

**Thermischer Dicumylperoxidzerfall in Ethylbenzol –  
Ringversuch einer Kalibrierungsreaktion für  
kalorimetrische Messmethoden**

Thermic decomposition of dicumyl peroxide in ethyl benzene –  
robin round of a calibration reaction for  
calorimetric measurement methods

Vorgelegt von  
Lisa Brinn

Fachbereich Technische Chemie an  
der Universität Hamburg eingereichte Dissertation

2023



1. Gutachter:

Prof. Dr. H.-U. Moritz

2. Gutachter:

PD Dr. Christoph Wutz

Prüfungskommissionsmitglieder:

Prof. Dr. H.-U. Moritz

Dr. Thomas Hackl

Prof. Dr. Claudia S. Leopold

Datum der Disputation: 15.03.2024

Die eigenen experimentellen Studien sowie die Bearbeitung und Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation wurden vom Januar 2017 bis März 2020 an der Universität Hamburg in Fachbereich Chemie, im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie unter Initiative und Betreuung von Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz ausgeführt.

## INHALTSVERZEICHNIS

1. Zusammenfassung.....	1
2. Abstract.....	5
3. Einleitung und Motivation.....	9
4. Stand des Wissens.....	12
5. Theorie.....	16
5.1 Kalibrierung und Kalibrierungsreaktionen.....	16
5.2 Reaktionskalorimetrie.....	24
5.3 Chemische Sicherheitstechnik.....	30
5.4 Kalorimetrische Messmethoden.....	43
5.4.1 Scanmessmethoden.....	43
5.4.2 Adiabatische Messmethoden.....	47
5.4.3 Isotherme Messmethoden.....	49
5.4.4 Isotherme Messmethoden.....	52
6. Ergebnisse und Diskussion.....	54
6.1 Planung des Ringversuchs.....	54
6.1.1 Vorgehensweisen und Parameterauswahl.....	57
I. Standardarbeitsweise des Teilnehmers.....	58
II. Für den Ringversuch vorgeschriebene Versuchsanleitung.....	59
II.1 Relevante Parameter für DSC/Scanmethoden.....	60
II.2 Relevante Parameter für adiabatische Fahrweisen.....	68
II.3 Relevante Parameter für isotherme Fahrweisen.....	71
III. Statistische Versuchsplanung (DoE).....	73
6.1.2 Für den Ringversuch aufgesetzte Auswertungsweise.....	76
I. Spezifische Auswertung für DSC/DTA-Versuchsmessungen.....	76
II. Spezifische Auswertung für adiabatische Versuchsmessungen.....	82
III. Spezifische Auswertung für isotherme Versuchsmessungen.....	83
6.2 DSC-DoE-Modell und DSC-Ergebnisse des Ringversuchs.....	85
6.2.1 DoE-Modell und Vergleich zum Ringversuch.....	85
6.2.2 Übertragung der DSC-Daten des Ringversuchs und des DoE-Modells auf weitere Parameter bei DSC-Messungen.....	101
I. Tiegelmaterialien.....	101
II. Atmosphäre: Luft.....	106
6.2.3 Ringversuch: DSC-Ergebnisse und Vergleich.....	109
6.3 Übertragung der DSC-Auswertung auf weitere kalorimetrische Fahrweisen.....	118
6.3.1 Langzeit-DTA.....	119
6.3.2 adiabatische Fahrweise.....	123
6.3.3 Isotherme Fahrweise.....	129
6.4 CALWIN und Problematiken der Reaktion.....	131
7. Ausblick.....	137
8. Durchführung und verwendete Geräte/Software.....	139
9. Literatur.....	142
10. Anhang.....	145
10.1 Sicherheit und Entsorgung.....	145
10.2 Ergebnisse des Versuchsplan.....	147
11. Danksagung.....	150
12. Eidesstaatliche Versicherung.....	151

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AA-RTSSP	Arbeitsausschuss für Reaktionstechnik sicherheitstechnisch schwieriger Prozesse
Abb.	Abbildung
AG	Arbeitsgruppe
AK	Anforderungsklasse
ANOVA	Varianzanalyse eng. <i>analysis of variance</i>
ARC	<i>accclerating rate calorimeter</i>
AZT24	adiabatische Zersetzungstemperatur für eine Induktionszeit von 24 h
ca.	circa
CHP	Cumylhydroperoxid
DCP	Dicumylperoxid
DMDPB	2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan
DSC	<i>differential screening calorimetry</i>
DTA	Differenzialthermoanalyse
DoE	<i>design of experiments</i>
EB	Ethylbenzol
ELISA	<i>enzyme-linked immunosorbat assay</i>
eng.	englisch
Gl.	Gleichung
h	Stunde
HPLC	<i>high-performance liquid chromatography</i>
HWS	<i>heat-wait-search</i>
IR	Infrarot
MPSR	<i>maximum pressure of the synthesis reaction</i>
MTSR	<i>maximum temperature of the synthesis reaction</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
PLT	Prozessleittechnik
SADT	<i>self-accelerating decomposition temperature</i>
SIL	<i>safety integrity level</i>
Tab.	Tabelle
TAM	<i>thermal activity monitor</i>
TG	Thermogravimetrie
TMR <sub>ad</sub>	<i>time to maximum rate under adiabitic conditions</i>
TRAS	Technische Regel für Anlagensicherheit

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

vgl.	vergleiche
VSP	<i>vent sizing package</i>



## 1. Zusammenfassung

Der thermische Zerfall von Dicumylperoxid ist über die letzten Jahrzehnte eine weitreichend untersuchte exotherme Reaktion. Bisherige Untersuchungen zeigen verschiedene Simultanreaktionen der primären radikalischen Zerfallsprodukte zu den finalen Produkten Cumylalkohol, Acetophenon und Methan (vgl. Abb. 6.1), untermauert mit spektrometrischen und chromatographischen Messmethoden, sowie Analysen von Abhängigkeiten von Temperatur, Verunreinigungen und Druck bis zu einer weitreichenden Untersuchung zur Auslegung einer Druckentlastungsvorrichtung für Reaktoren. Die Literatur spiegelt die wichtige Rolle der Wahl des Lösungsmittels und seiner Konzentration wider. Die Etablierung des Dicumylperoxid-Zerfalls als Kalibrierstandard kalorimetrischer Messungen im Bereich der chemischen Sicherheitstechnik erfordert eine umfangreiche, verlässliche Datenbasis. Für eine Lösung von DCP (Massenanteil 40 %) in Ethylbenzol liegen umfangreiche Daten insbesondere zur adiabatischen Kalorimetrie vor<sup>[1]</sup>. Trotz weitreichender Kenntnis der Reaktion reichen die vorliegenden Angaben zu Reaktions- und Messbedingungen (z.B. Parameterauswahl, Auswertung, Einflüsse bei Arbeitsbedingungen) nicht aus, um den Ansprüchen zur Einordnung als validierter Kalibrierstandard zu genügen, da es trotz einer Fülle an Ergebnissen keine Datenbasis mit übergreifenden und gleichbleibenden sowie langfristigem Ergebnisvergleich gibt (vgl. Kapitel 4). Insbesondere fehlt die Einschätzung der Robustheit als Kalibrierreaktion für kalorimetrische Messmethoden unter Berücksichtigung der Fahrweise des Kalorimeters. Deshalb wurde diese neuartige Datenbasis durch einen umfassenden Ringversuch zum thermischen Zerfall von Dicumylperoxid in Ethylbenzol für die vorliegende Arbeit erzeugt. Die Methodik eines Ringversuchs (eng. *robin round*) eignet sich zur kombinierten Analyse der Robustheit einer Reaktion über mehrere Laboratorien hinweg, da Probenmaterial und Parameterauswahl festgelegt werden und ein Vergleich unter gleichartigen Bedingungen möglich gemacht wird (vgl. Kapitel 3). Für die Koordinierung der Ringversuchs wurden drei Ansätze verfolgt:

1. Ein Vergleich der Standard-Arbeitsweisen der Teilnehmer, d.h. die Reaktion wird unter der Reaktionsbedingungen gefahren, die der Teilnehmer üblicherweise für Proben mit den gegebenen Eigenschaften (thermischer exothermer Zerfall von Peroxiden) wählen würde. Sie diente zur Analyse der Vielzahl der Vorgehensweisen, sowie dem Auffinden der gefundenen Einflüsse aus dem drittem noch folgendem Ansatz („statistischer Ansatz“). Für die Standardarbeitsweise des Teilnehmers waren alle Versuchsbedingungen erlaubt, solange ausgewählte Reaktions- und Anlagendaten verfügbar gemacht worden sind (vgl. Kapitel 6.1.II. ).
2. Eine „Ringversuch“-Arbeitsweise, deren Versuchsbedingungen aus einer umfangreichen Recherche aktueller Literatur als auch dem Beisteuern relevanter Informationen von teilneh-

menden Institutionen kondensiert wurden. Dieser Ansatz diente durch Schaffung einer übergreifenden und gleichbleibenden Datenbasis zur Robustheitsprüfung des gesamten Analyseverfahrens (vgl. Abb. 5.1) einschließlich der Charakteristika des Probematerials, Probenvorbereitung, Parameterwahl und eigens zusammengestelltem Vorgehen zur Auswertung (vgl. Kapitel 6.1.III. ). Für die verschiedenen Fahrweisen (Scan, adiabatisch und isotherm) wurden die Versuchsbedingungen aus folgenden Bereichen festgelegt:

**Tab. 1.1: Vorgegebene Versuchsbedingungen für die „Ringversuch“-Arbeitsweise (vgl. Kapitel 6.1.1).**

	Scanmethoden	adiabatisch	isotherm
$w_{\text{DCP}}$ [Massenanteil %]		40	
Atmosphäre		Argon	
Referenz		keine bzw. leer	
Füllgrad [%]		Mikro: 25 ; Makro: 50	
Homogenisierung		ungerührt	Mikro: ungerührt Makro: gerührt
Temperaturprofil	30-280 °C mit 5 K·min <sup>-1</sup>	$T_{\text{Start}}$ : 70 °C (HWS); 90 °C ( $\varphi$ ↓); 110 °C ( $\varphi$ ↑)	120 °C
Tiegel/Zelle/Reaktor	Edelstahl vergoldeter Stahl	Edelstahl	Edelstahl Glas

3. Ein Versuchsplan für DSC-Messungen, der mittels „statistischer Versuchsplanung“ (DoE) erstellt wurde. Dieser „statistische Ansatz“ dient zur Analyse relevanter Einflüsse der „Ringversuch“-Arbeitsweise d.h. die Spannweiten der Eingangsgrößen „Massenverhältnis des Dicumylperoxids/Ethylbenzols“, „Füllgrad des Tiegels“, „Heizraten und Endtemperatur der Messung“ wurde um die Bedingungen aus Tab. 1.1 variiert. Das Tiegelmateriale wurde auf vergoldete Stahltiegel festgelegt (vgl. [2]). Wenn die Parametervariation zu einer Veränderung der Ausgangsgrößen führte, wurde dies als Einfluss gewertet, der quantifizierbar ist.

Die gewünschte Zielgröße für alle drei Ansätze war die Bruttoreaktionsenthalpie pro Gramm Probe. Je nach Arbeitsansatz werden zusätzliche Informationen erhalten (z.B. Peaktemperatur, Onset-Temperatur, adiabatischer Temperaturanstieg, Druckerhöhung), die kinetische Daten zugänglich gemacht haben. Dabei ist das Ziel, gleiche Daten durch unterschiedliche Verfahren (Fahrweise, Auswertung) zu erhalten, um die Abweichungen, d.h. die spezifische Einflussnahme dieser Parameter, zu definieren (vgl. Kapitel 6.1).

Die Basis für die Bewertung des Ringversuchs bildete, neben der gängigen Literatur, der statistische Versuchsplan für DSC-Messungen mittels spezifischer Auswertungsvorgehensweise (dritter statistischer Ansatz). Um Schwachstellen der verschiedenen Messtechniken für diese Reaktion aufzuzeigen, wurden die Ergebnisse des Plans auf die Ergebnisse der Teilnehmer übertragen. Dabei wurden zunächst DSC-Messungen akribisch analysiert und die Trends und

Tendenzen aufgezeigt (vgl. Tab. 6.8) und danach auf andere DSC-Parameter z.B. Luftatmosphäre übertragen (vgl. Kapitel 6.2.2). Es wurde festgestellt, dass die Ergebnisse der Teilnehmer den Trends für Bruttoreaktionsenthalpie und Maximaltemperatur ausreichend stabil folgen, aber dass die Onset-Temperatur eine Schwachstelle des Kalibrierreaktion ist, die sich mit geeigneter Auswertung vermeiden lässt. Gängige Auswertungen ordnen die Onset-Temperatur visuell dem Beginn der von der Basislinie abweichenden DSC-Kurve zu. Für die eigene Auswertung wurde ihre Bestimmung an die erhaltene Bruttoreaktionsenthalpie gekoppelt und die Stabilität der Enthalpiebestimmung auf die Onset-Temperatur übertragen (vgl. Abb. 6.12). Es ergab sich, dass bei gängiger Auswertung des DoE-Plans aus dem statistischen Arbeitsansatz das Onset-Temperatur-Modell eine Genauigkeit von  $R^2 = 0.5460$  besitzt und mit der gekoppelten Auswertung auf  $R^2 = 0.9193$  verbessert werden konnte (vgl. Kapitel 6.2.1). Gleichzeitig könnten die erhaltenen Trends und Tendenzen wertvolle Informationen für eine sinnvolle Präparation liefern und bei der Parameterauswahl aufzeigen, welche Bedingungen veränderlich sind und welche gehalten werden müssen (vgl. Tab. 6.9). Es ergaben sich folgende Bedingungen für die Reaktionsführung: niedrige Heizraten ( $\leq 4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ), hohe DCP-Konzentrationen (Massenanteil  $\geq 35 \%$ ), Inertgasatmosphäre, gleiches Tiegel-/Zell-/Reaktormaterial. Die Daten der Teilnehmer wurden statistisch ausgewertet, zusammengefasst (vgl. Tab. 6.14) und in einer akribischen Analyse der Einzelwerte wurde für die verschiedenen Fahrweisen Langzeit-DTA, adiabatische und isotherme Messmethoden der Teilnehmer ein Zusammenhang zwischen der Streuung und den vermuteten Einflussfaktoren ermittelt. Beispielsweise wurde gefunden, dass innerhalb adiabatischer Methoden eine hohe Streuung erzeugt wird, da unterschiedlichste Bedingungen durch die Messgeräte vorgegeben werden. Weiterhin verdeutlicht der Vergleich zwischen DSC und weiteren Fahrweisen, dass der Druck ein wesentlicher Einflussfaktor für den Zerfall ist und nicht unberücksichtigt bleiben darf (vgl. Kapitel 6.3). Eine weitere kalorimetrische Fahrweise wurde zur Ergänzung der Daten herangezogen: die isoperibole Messmethode. Hierfür wurde mit Neuaufbau und ergänzenden Bauteilen der Reaktor „CalWin“ der „Ringversuch“-Arbeitsweise näher gebracht (vgl. Tab. 1.1). Dadurch wurden die Herstellung einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff) sowie die gleichmäßige Dosierung größerer Reaktandenvolumina (ca. 100 mL) während der Reaktion ermöglicht. Der Reaktor war aus Stahl und die Starttemperatur betrug  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Untersuchungen sind im Kapitel 6.4 zusammengefasst und zeigen mit einer Bruttoreaktionswärme von ca.  $250 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  eine ähnliche Größenordnung wie die Ergebnisse der anderen Fahrweisen. Zusätzlich wurden Proben während des Versuchs gezogen und chromatografisch analysiert. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bestätigen die Eignung des Dicumylperoxid-

## ZUSAMMENFASSUNG

Zerfalls in Ethylbenzol als Kalibrierreaktion für alle Fahrweisen der kalorimetrischen Messungen. Die Robustheit der Kalibrierung konnte durch eine gekoppelte Auswertung verbessert werden. Dennoch zeigt der Vergleich zwischen den kalorimetrischen Fahrweisen eine fehlende Komponente: den Druck. Es empfiehlt sich daher für weitere Versuche den Druckanstieg zu berücksichtigen, um seinen konkreten Einflussmechanismus zu verstehen. Ein weiterer Einfluss ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsprodukte. Bei niedrigen Temperaturen wird das Alkoholprodukt gegenüber dem Ketonprodukt bevorzugt gebildet (siehe Abb. 6.1), was Unterschiede in den verschiedenen Fahrweisen verursachen kann. Dafür ist eine chromatografische Trennung der Produkte weiterzuentwickeln, da für diese Arbeit zunächst nur verschiedene Lösungsmittelverhältnisse für die Rohprodukttrennung ohne quantitative Produktbestimmung ausprobiert worden sind. Grundsätzlich konnte aber konnte nachgewiesen werden, dass die Trennung (HPLC, GC) beider Zerfallsprodukte funktioniert und für die Produktanalyse geeignet ist. Für den Einfluss des Verhältnis der Zerfallsprodukte ist es empfehlenswert isotherme und isoperibole Reaktorführungen zu priorisieren, da diese eine Probennahme erlauben und präzisere kinetische Daten liefern, die sich auf industriell interessante adiabatische Reaktionsführungen übertragen lassen.

## 2. Abstract

The thermal decomposition of dicumyl peroxide has been a widely studied reaction over the past few decades. Past investigations demonstrate the following results: detailed reaction kinetics (with spectrometric and chromatographic analysis), influences of temperature, impurities and pressure as well as a huge investigation of a design of a reactor ventilation system. The examination of the influence for thermal and kinetic data of the thermal decomposition with calorimetric measurement methods, like calorimetric operation mode, crucible/reactor materials and temperature profiles are also well documented in literature. These reactions can potentially be used as calibration reactions of calorimetric measurement methods because of their simple reactions kinetic with precise defined final products. For a usable calibration reaction the sample must be homogenized. To match the criteria the solid dicumyl peroxide must be solved. Solved dicumyl peroxide has additional influential factors like quantities and solvent, which were also studied in different publications (see Chapter 4).

This reaction, as a solution in ethyl benzene with 40 % mass fraction, is used for calibration purposes of adiabatic calorimeter at “BASF”.<sup>[1]</sup> Because of this the establishment of this reaction as a calibration standard within the reactor safety sector is of great interest. The current literature, despite extensive knowledge, misses exact conditions (e.g. parameter selection, evaluation, influences under calibration conditions) to be used as a validated calibration standard. One important missing information is the assessment of the robustness as a calibration reaction for calorimetric measurement methods under different calorimetric operation modes. For this thesis a comprehensive Robin Round about the thermal decomposition of dicumyl peroxide solved in ethyl benzene was carried out. A Robin Round is a combined analytic methodology across different laboratories with defined parameter selection and sample material which allow a comparison under identical conditions. Additionally this method gets access to a diverse inventory of measurement instruments, operation modes and operators, which enabled data with statistical significance. This enables an inspection of the reaction robustness (see Chapter 3). The coordination of this robin round was performed by three different approaches: a comparison between the standard calibration method of the participants, a “Robin Round” Method with defined parameters from present literature/informations from participants and an experiment plan for DSC measurements which is based on DoE. These three methods cover three analytical sectors. The statistical method (DoE) searched influences within the calibration reaction under calibration conditions. The standard method analysed the quantity of different methodologies but also found the influences of the statistical method. The methodology with defined parameters serves as a robustness evaluation of the whole ana-

lytical process (see Fig. 5.1) including characteristics of the sample material, sample preparation, parameter selection as well as specially compiled evaluation method. As long as the specific data (device model, calorimetric operation mode, composition of the crucible/cell/reactor (material, open/closed, volume, weight, fill level, sample size), temperature profile, atmosphere and preparation of the DCP solution) was available the standard method of the participants allowed all experiment conditions. The parameters of the Round Robin method for the different operation methods (scan, adiabatic, isothermal) were defined as following:

**Tab. 2.1: Defined experiment parameters of the Round Robin method (see Chapter 6.1.1).**

parameter	scan methods	adiabatic	isothermal
$w_{\text{DCP}}$ [mass fraction %]		40	
atmosphere		Argon	
reference		none or empty	
fill level [%]		micro: 25 ; macro: 50	
homogenization		non stirred	micro: non stirred macro: stirred
temperature profile	30-280 °C mit 5 K·min <sup>-1</sup>	T <sub>start</sub> : 70 °C (HWS) 90 °C ( $\varphi$ ↓); 110 °C ( $\varphi$ ↑)	120 °C
crucible/cell/reactor	stainless steel gold plated steel	stainless steel	stainless steel glass

Common literature as well as feedback of the participants were taken into consideration when selecting the parameters of the different calorimetric operation modes. As an example: the reactions kinetic of the thermal decomposition changes when the reaction performed under an air atmosphere compared to an inert gas atmosphere. The experiment plan of the DSC measurement had an array of variables containing: concentration of the dicumyl peroxide/ethyl benzene, fill level of the crucible, heating rate and end temperature of the measurement. The experiments were taken out with gold plated steel as crucible material and argon as inert gas atmosphere (see [2]). The evaluation for the data was performed on a basis of the specially compiled method of this thesis. The needed target of all three methods was the reaction enthalpy per gram of sample. Furthermore, kinetic data was made accessible by gaining additional information (e.g. peak temperature, onset temperature, adiabatic temperature rise, pressure rise) by the three methods. The purpose there is to generate identical data through different processes (operation mode, evaluation) to receive the influences of these specific parameters (see Chapter 6.1). Beside common literature the evaluation of the Round Robin is founded by the statistical experiment plan for DSC measurements by a specific evaluation methodology. A DoE model, with improved evaluation, for DSC measurements with gold plated steel crucibles was set up. This model considers the influence of the filling level, heating rate as

well as DPC concentration for the thermal dicumyl peroxide decomposition solved in ethyl benzene. The gained model was transmitted to the participants' results to find weak points for different measurement methods with this reaction. DSC measurements were analysed to point out trends and tendencies for thermodynamic parameters and were projected for other parameters as air atmosphere. The results for the target variable reaction enthalpy and peak temperature of the participants follow those trends but the offset temperature is a weak point of this analytic process which can be minimized through suitable evaluation. The DoE model can point out this claim. Common evaluation methods determine the onset temperature when the decomposition curve starts to rise visually. The evaluation of this thesis links the determination of the onset temperature to the gained reaction enthalpy and the stability of the enthalpy determination was projected into the onset temperature (see Fig. 6.12). By linking this data the precision was raised to  $R^2 = 0.9193$ . In comparison by using the common evaluation method the precision was  $R^2 = 0.5460$  (see Chapter 6.2.1). These trends and tendencies contained valuable information, which can be useful for the preparation, as well as helped determine the parameter selection, to know which parameter can be changed and which one has to stay the same (see Tab. 6.9). The participants' data was statistically analysed and summarized (see Tab. 6.14). Furthermore, in a meticulous analysis of the individual values, a connection was established between the scatter and the suspected influencing factors for the participants' different operation modes: long-term DTA, adiabatic, isothermal and measurement methods. For example a high generation of the scattering within the adiabatic methods was found, since a wide variety of conditions are set by the measuring devices itself. By comparing the DSC method and other calorimetric operation modes it was pointed out, that the pressure has a significant influence on the thermal decomposition and must not be ignored (see Chapter 6.3). Those are: low heating rates ( $\leq 4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), high DCP concentration (mass fraction  $\geq 35 \%$ ), inert gas atmosphere, same crucible/cell/reactor material.

The isoperibolic measurement method was considered to complement the data. The reactor "CalWin" was rearranged and modified with supplementary parts to meet the parameters of the Robin Round method. This modification enabled to work under an inert gas atmosphere (nitrogen) as well as a steady dosage of a bigger reactant volume (approx. 100 mL). By connecting the "Zangbox" it was possible to add various evaluation modules and control modules for the following components: oil pump, heating element, multi meter. The used method for isoperibolic measurements is mostly equivalent to the parameters of a macroscopic isothermal operation mode used by the Round Robin method. The reactor was made out of stainless steel and the start temperature was  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (see Tab. 2.1). In Chapter 6.4 these investigations are

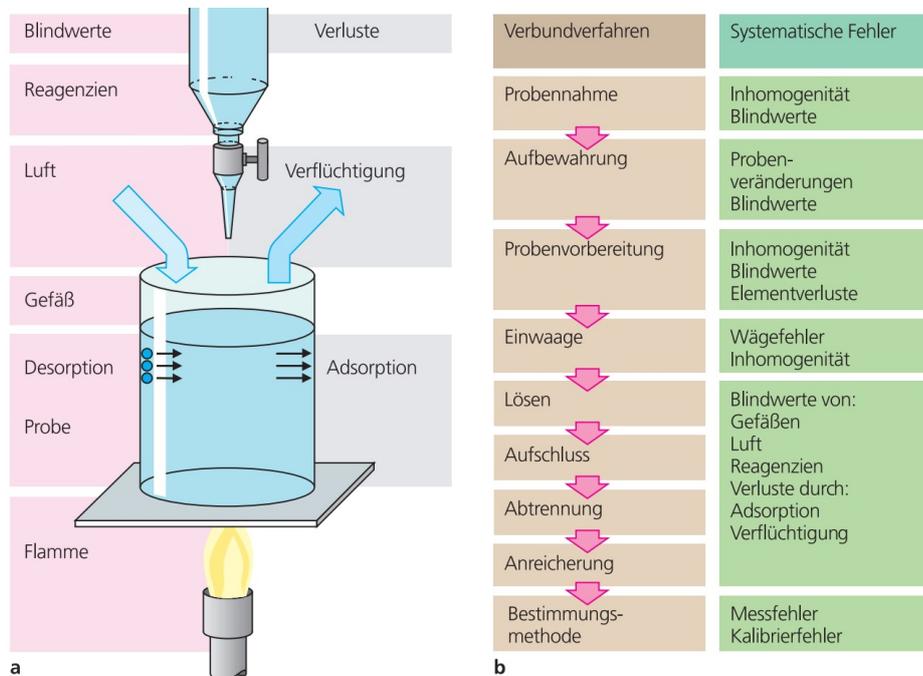
## ABSTRACT

summarized and with a result of approx.  $250 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  it demonstrates a similar magnitude as the results from the other calorimetric operation modes. Additionally sample were taken during the reaction and got analysed chromatographic. Because the peaks in the analysis were close to each other a quantitative outcome could not be determined, therefore different solvent ratios for raw product separation were tried and a product yield could not be specified. Fundamentally it could be shown that the separation of both decomposition product with chromatographic methods (HLPC, GC) with the suitable parameters worked and a product analysis could be made.

Finally, this investigation showed that the thermal decomposition of dicumyl peroxide in ethyl benzene calibration reaction is suitable for all operation modes of calorimetric measurements. The robustness of the calibration could be improved by the linked evaluation methodology, but the comparison between the operation modes point out on missing parameter: the pressure. For further investigation it is recommended to take the pressure into account. An additional influence is the dependence from the reaction products of the temperature. Instead of the carbonyl product the production of alcohol product is favoured at low temperatures (approx.  $80\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (see Fig. 6.1). This caused differences between the calorimetric operation modes. There should be further investigation for the chromatographic separation of the products. For this purpose it is recommended to prioritize isothermal and isoperibolic operation modes to gain more precise kinetic data. It should be possible to transfer this knowledge to adiabatic conditions, because of the industrial interest.

### 3. Einleitung und Motivation

Kalorimetrische Messmethoden werden in der industriellen Chemie oft in Sicherheitsauslegungen zu Rate gezogen. Sie dienen als Grundlage bei der Neuauslegung oder dem Umbau von Anlagen, bei Berechnungen zur Lager- und Transportsicherheit oder bei der Analyse von veränderten Reaktionsbedingungen. Für das Erkennen und Beherrschen exothermer Reaktionen – was in der industriellen Praxis auf ca. 85 % der durchgeführten Reaktionen zutrifft – sieht die Technische Regel für Anlagensicherheit (TRAS) 410 den Gebrauch von kalorimetrischen Messmethoden zur Ermittlung sicherheitstechnischer Kenngrößen explizit vor<sup>[3]</sup>. Kalorimetrische Methoden sind, wie auch andere Messmethoden, jedoch mit einem Fehler behaftet. Präziser stellt dieser „Fehler“ eine grundsätzliche Messunsicherheit dar, die jedem Messinstrument zu Grunde liegt. Diese Messunsicherheit ist die Abweichung des apparativen Aufbaus und Betriebs gegenüber eines Idealzustands, der mathematisch genau beschrieben ist, aber vom Realzustand abweicht. Wenn Ergebnisse aus kalorimetrischen Messmethoden als Basis für eine Reaktorauslegung dienen, muss daher aus Sicherheitsgründen ein Aufschlag auf die Werte gemacht werden, bevor die Ergebnisse für weitere Überlegungen genutzt werden. Mit einem Fehler von bis zu 20 %, muss bei konservativer Betrachtung ein recht hoher Sicherheitsaufschlag gemacht werden. Sicherheitsaufschläge können bei der Auslegung deutlich die Kosten vergrößern, da bei Sicherheitsaspekten nie gespart wird.



**Abb. 3.1: Beispiele systematischer Fehlerquellen bei einer Probenanalyse mittels Titration.<sup>[4]</sup>**

Zur Kostenreduktion ist daher die Genauigkeit und Präzision der kalorimetrischen Messung

selbst ein sinnvoller Ausgangspunkt. Ein möglicher Angriffspunkt, um eine solche Messung zu verbessern, ist die Etablierung einer stabilen Kalibrierung, die beispielsweise durch Ringversuche validiert werden kann.

Auch Kalibrierungsreaktionen werden, wie unbekannte Proben, von Fehlerquellen beeinflusst. Dabei können zwei Fehlertypen auftreten: systematische Fehler und Zufallsfehler. Systematische Fehler können unterschiedliche Ursachen haben. Eine typische Fehlerquelle bei chemischen Prozessen sind Verluste bei Mehrschrittverfahren z.B. beim Aufschluss einer Probe oder bei der Synthese eines Produkts mit anschließenden Trennungs- und Reinigungsschritten. Dies beeinflusst die Berechnung der Ausbeute systematisch, da bei jedem Überführungsschritt Probenmengen verloren gehen, aber auch die Bestimmungsmethode selbst (z.B. Titration, Kalorimeter) kann die enthaltene Probe nicht vollständig wiedergeben, bedingt durch z.B. Verflüchtigungs- oder Desorptionseffekte (vgl. Abb. 3.1). Systematische Fehlerquellen, die durch die Bestimmungsmethode ausgelöst werden, werden als apparative Fehler bezeichnet. Dies leitet sich dadurch ab, dass die erhaltenen Werte einen systematischen Offset vom realen Wert haben, der durch die Apparatur und den Aufbau bestimmt wird. Systematische Fehler treten aber auch durch den Benutzer selbst auf, z.B. beim Präparieren der Probe, Verunreinigungen während des Überführungsprozess in die Apparatur oder generell falsche Lagerung und Handhabung der Probe. Für systematische Fehlerquellen wird üblicherweise eine stabile Kalibrierung benötigt. Wie anfangs erwähnt, sind solche Reaktionen nicht von Fehlerquellen ausgeschlossen, aber haben validierte bekannte Werte, so dass ein abweichendes Ergebnis auf einen systematischen Fehler hindeutet. Bei chemischen Analysen wird z.B. eine Blindprobe mit festen Materialmengen angesetzt, die die gleiche Prozedur durchläuft wie die unbekannte Probe. Eine übliche Vorgehensweise bei photometrischen Messungen ist das Ansetzen einer Verdünnungsreihe mit bekannter Menge. Die Messung dieser verdünnten Proben führt zu einer Kalibrierungskurve, die mit den Messwerten unbekannter Proben verglichen werden und so ihr Konzentrationsgehalt bestimmt wird.<sup>[4]</sup>

Bei kalorimetrischen Messtechniken wird gewöhnlicherweise eine ausführlich untersuchte Reaktion kontrolliert gefahren, um den Wärmestrom auf die erhaltene Reaktionswärme zu stützen. Eine typische Kalibrierungsreaktion für Kalorimeter ist z.B. die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid. Diese Reaktion wird bei Raumtemperatur und in wässriger Lösung durchgeführt. Das sind nicht die typischen Bedingungen in einem industriellen Reaktor mit exothermer Reaktion. Daher nutzt z.B. die BASF den thermischen Zerfall in Ethylbenzol zur Messkontrolle ihrer adiabatischen Kalorimeter. Diese Reaktion ist, wie auch die Anhydridhydrolyse bei niedrigem pH-Wert, literaturbekannt und verläuft nach 1. Ordnung. Reaktionen mit ein-

facher Kinetik, die homogenisiert werden und mit einem externen Faktor, wie der Temperatur, aktiviert werden können, eignen sich besonders für die Kalibrierung geschlossener Systeme. Im AA-RTSSP\* wurde daher schon länger die Idee zu einem übergreifenden Vergleich diskutiert.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Validierung des thermischen Zerfall von Dicumylperoxid in Ethylbenzol als Kalibrierreaktion für kalorimetrische Messungen durch Vergleich umfangreichen Datenmaterials aus Literatur, einem Ringversuch sicherheitstechnischer Untersuchungslaboratorien verschiedener Institutionen und nicht zuletzt eigenen kalorimetrischen Messungen. Hierbei ist besonderes der Einfluss von Zufallsfehlern zu untersuchen (vgl. Kapitel 5.1). Zum Schluss soll eine Bewertung über die Reaktion als Kalibrierungsreaktion als auch die Anpassung der Präparation oder Parametern für ein reproduzierbares Ergebnis gemacht werden. Dabei soll neuartig das Projekt als Ringversuch angesetzt werden. Ringversuche (eng. *robin round*) können zur Qualitätssicherung dienen und beinhalten grundsätzlich, dass dieselben Proben in unterschiedlichen Institutionen untersucht werden. Dadurch lassen sich Messgenauigkeit und -qualität der einzelnen Teilnehmer beurteilen. Zusätzlich lässt sich die verwendete Reaktion selbst validieren und ihre Aussagekraft bestimmen. Generell ist innerhalb der Definition eines Ringversuchs keine Festlegung der Methode oder Prozedur für die Probenuntersuchung benannt, so dass nur eine oder aber auch verschiedene Untersuchungsverfahren gewählt werden können. Die Motivation dieser Arbeit bzw. die Handhabung als Ringversuch lag daher auch darin, die Rekalibrierfunktion nach interner Validierung ihrer Robustheit zwischen den Laboratorien zu untersuchen und weitreichender verschiedene kalorimetrische Fahrweisen miteinander zu vergleichen und systematische Abweichungen durch geeignete Wahl von Parametern, Präparation und Auswertung zu minimieren (vgl. Kapitel 5.1).

\*AA-RTSSP steht für den Arbeitsausschuss „Reaktionstechnik sicherheitstechnisch schwieriger Prozesse“ der DECHEMA e.V., Frankfurt/Main, in dem ca. 15 Experten aus dem Bereich der chemischen Sicherheitstechnik sicherheitstechnisch relevante Themen zum Ausschuss-Titel bearbeiten.

#### 4. Stand des Wissens

Der thermische Zerfall von Dicumylperoxid ist eine literaturbekannte Reaktion. Schon 1951 wurde die Reaktion von KHARASCH *et al.* auf ihre Zerfallsprodukte sowie ihre Lösungsmittelabhängigkeit untersucht. Dabei wurden verschiedene Cumylperoxide benutzt und die Angriffsfähigkeit der entstandenen radikalischen Reaktionsprodukte auf das Lösungsmittel ermittelt. Schon damals war klar, dass die Reaktion in verschiedene Reaktionsprodukte zerfällt. In dieser Arbeit wurde das Verhältnis von Alkohol- zum Ketonzerfallsprodukt bestimmt.<sup>[5]</sup>

Diese Bestimmung konnten BAILEY *et al.* 1956 bei verschiedenen Temperaturen, in Cumol, wiederholen. Diese erfolgte iodometrisch und mittels IR. Als Erstes konnte die Gruppe Abnahmekurven für DCP dokumentieren.<sup>[6]</sup>

Wenige Jahre später konnte DANNENBERG *et al.* nachweisen, dass der Zerfallsmechanismus unter basischen oder sauren Bedingungen unterschiedlich stattfindet. Hierfür wurde der Zerfall in Mineralöl bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne Ruß, der basische oder saure Eigenschaften hatte, beobachtet. Die entstandenen Zerfallskurven besaßen unterschiedlich Reaktionsordnungen, was zu der Schlussfolgerung führte, dass der Reaktionsmechanismus vom pH-Wert abhängt.<sup>[7]</sup>

1968 erweiterte HOWARD *et al.* das Verständnis für den Zerfall mit der H-Abstraktionsfähigkeit der radikalischen Zerfallsprodukte an verschiedenen Lösungsmitteln<sup>[8]</sup> und BAINÉE *et al.* 1983 mit dem Produktverhältnis bei verschiedenen Temperaturen in Chlorbenzol.<sup>[9]</sup>

Einer der ersten kalorimetrischen Untersuchungen führte UETAKE *et al.* 1979 mittels Aluminiumtiegel durch. Dabei wurden die Reaktionsprodukte bei der Pyrolyse von Dicumylperoxid untersucht. Da Aluminiumtiegel den Druckaufbau bei der Entstehung von Methan nicht standhalten, wurde für die experimentellen Untersuchungen ein Loch mittels Pin in den Deckel des Tiegels gedrückt. Es wurde festgestellt, dass die Größe des Lochs einen Einfluss auf die gemessenen Bruttoreaktionsenthalpie hat.<sup>[10]</sup> Dies sind erste Hinweise auf eine Druckabhängigkeit der Reaktion. Dies lässt sich durch die Tatsache ableiten, dass sich die gemessenen Bruttoreaktionsenthalpien bei immer größer werdendem Loch angleichen. Dies deutet darauf hin, dass der Druckablass eine relevante Rolle bei der Messung spielt.

Im Rahmen von Untersuchungen zu dem eigenen kommerziellen Kalorimeter VSP hatte FAUSKE *et al.* 1998 Druckaufbaukurven verschiedenster Reaktionen aufgenommen u.a. auch für den thermischen Zerfall von Dicumylperoxid. Dabei wurden druckabhängige Effekte beobachtet.<sup>[11]</sup> 2000 erweiterte FAUSKE *et al.* die Untersuchungen mit Ventildrücken beim Zerfall<sup>[12]</sup>. Auch HARE *et al.* hat sich 2001 mit Maximaldrücken beschäftigt. Der Schwerpunkt lag auf verschiedenen Gefäßformen.<sup>[13]</sup>

1998 wurden von NHLAPO *et al.* thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Hierfür wurde die Enthalpieänderung als Funktion des Dicumylperoxidanteils dargestellt. Weiterhin wurden Löslichkeitsversuche von Dicumylperoxid in Toluol bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.<sup>[14]</sup> Auch LUYT *et al.* beschäftigte sich mit der Untersuchung des thermischen Zerfalls mit Thermogravimetrie.<sup>[15]</sup>

Eine der ersten umfangreichen Untersuchungen unter adiabatischen Bedingungen des Dicumylperoxidzerfalls wurde 2000 von MARCO *et al.* veröffentlicht. Mittels des Kalorimeters ARSST wurde mit unterschiedlichen Heizraten eine Ampulle mit Dicumylperoxid erhitzt und in regelmäßigen Abständen Proben gezogen. Mit den Ergebnissen wurde ein Modell, das mit isothermen Zerfallskurven verglichen wurde, aufgebaut. Mit diesem Modell wurden kinetische Parameter, wie z.B. Reaktionsordnung, bestimmt. Das Modell wurde ohne Wärmeverlustterm bestimmt, so dass es die experimentellen Werte, besonders in hohen Temperaturbereichen, nur bedingt wiedergibt. Mit dem Modell wurden viele verschiedene thermodynamische Größen, z.B. die Onset-Temperatur, bestimmt. Die Abhängigkeit von diesen thermodynamischen Größen zu kinetischen Parametern oder der Reaktionswärme wurde untersucht. Trotz des nicht ganz korrekten Modells kann die Tendenz verschiedener Einflüsse auf thermodynamischen Größen sinnvoll wiedergegeben werden. Zum Beispiel hat, laut Modell, nur die Aktivierungsenergie der Reaktion einen Einfluss auf die Onset-Temperatur.<sup>[16]</sup>

Im Zuge von größeren Chemieunfällen, besonders im ostasiatischen Bereich, wurden viele Untersuchungen zu Peroxidzerfällen initiiert, insbesondere zum Einfluss bei längerer Lagerung sowie Verunreinigungen.

2006 untersuchte HOU *et al.* die Reaktion mittels DSC, dabei wurden verschiedene DSC-Geräte benutzt. Der Schwerpunkt der Untersuchung lag auf dem Einfluss von Verunreinigungen, die typischerweise bei der Synthese von Dicumylperoxid entstehen, auf den thermischen Zerfall. Hierfür wurden verschiedene Konzentrationen von Dicumylperoxid an der festen Gesamtprobe genutzt und weiterhin gezielt verunreinigt. Dies geschah unter Einbringung von Eisenoxid, Natriumhydroxid und Schwefelsäure in die Probe. Ihr Einfluss auf die thermodynamischen Daten wurde erfasst. Basische Zugaben zeigten keine Veränderung der Enthalpiekurve. Saure Zugaben führen zu einem verfrühten Zerfallsstart, aber einer weniger starken Wärmeabgabe. Allerdings führten sie im Laufe des Zerfalls zu exothermen Nebenprodukten. Eisenoxid zeigte auf den eigentlichen Zerfall keinen Einfluss, dafür aber auf nachgelagerte Prozesse.<sup>[17]</sup>

Weitere Untersuchungen folgten von WU,K. 2006<sup>[18]</sup>, DUH 2006<sup>[19]</sup>, 2014<sup>[20]</sup> und 2017<sup>[21]</sup>, SHEN 2010<sup>[22]</sup>, HSU 2012<sup>[23]</sup>, NA 2012<sup>[24]</sup>, YIN 2016<sup>[25]</sup>.

Eine Einschätzung zur thermischen Gefährdung von Dicumylperoxid wurde 2008/09 von WU,S. *et al.* mit der Scanmethode DSC und dem adiabatischen Kalorimeter VSP2 erbracht. Um den Einfluss von Verunreinigungen auszuschließen wurden DSC-Blindproben zu verschiedenen Verunreinigungen, wie Cumol oder Cumylhydroperoxid, aufgenommen. Dabei wurde klar, dass das Hydroperoxid einen erheblichen Eigenanteil am Zerfall hat. Weiterhin wurde ein Vergleich zwischen unterschiedlichen, sauren Verunreinigungen gemacht. Alle Säuren führen zu einem verfrühten Start des Zerfalls. Zusätzlich wurden adiabatische Kurven von niedrig konzentrierten Produktionsmischungen ermittelt und mit Modelldaten aus DSC-Messungen verglichen.<sup>[26][27]</sup>

LU,K. *et al.*<sup>[28]</sup> und TSAI<sup>[29]</sup> *et al.* führten 2010 bzw. 2012 die Untersuchung mit verschiedenen Tiegelmaterialien fort.

2011 veröffentlichte SOMMA *et al.* eine umfangreiche Untersuchung zu dem Zerfallsmechanismus. Dabei wurde der Zerfall unter Luft und unter Luftausschluss durchgeführt und umfassende Auf- und Abbaukurven von Edukten und Produkten, sowie relevanten Zwischenprodukten, aufgenommen. Dadurch konnte ein tieferes Verständnis für einzelne Reaktionsschritte in Cumol bei verschiedenen Reaktionstemperaturen gewonnen werden. Es wurden detaillierte Reaktionsmechanismen für beide Atmosphären aufgestellt. Im selben Jahr erschien eine weitere Publikation, wobei der Fokus auf den Abbaukurven des Keton-/Alkoholprodukts und den relevantesten Zwischenprodukten DMDPB und CHP lag. Die Konzentrationen wurden mittels HPLC bestimmt. Die Kurven wurden hier ebenfalls für beide Atmosphären aufgenommen. Bei den adiabatischen Messungen wurde eindeutig festgestellt, dass die Reaktion druck- und füllgradabhängig ist. Zu guter Letzt wurde aus den Daten ein genaues Modell erstellt und kinetische Daten für jede Einzelreaktion, mit Zuhilfenahme bekannter Literatur, bestimmt.<sup>[30][31]</sup>

[32]

TALOUBA *et al.* untersuchte 2011 die Zerfallsprodukte des Dicumylperoxides mittels Gaschromatografie und NMR-Messungen.<sup>[33]</sup>

In einem Ringversuch von 2011, unter der Leitung von VÉCHOT *et al.*, sollte die Auslegung eines Druckausgleichsventils für eine Dicumylperoxidmischung (Massenanteil 40 %) in 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol auf Basis von kalorimetrischen Daten durchgeführt werden. Die Teilnehmer waren verschiedene Institute sowie industrielle Partner. Die Wahl des genutzten Kalorimeters stand den Teilnehmern frei. Die resultierten Ergebnisse waren, trotz ähnlicher Ausgangsdaten, sehr unterschiedlich. Dies kam durch eine ungenügende Festlegung der experimentellen Konfigurationen zustande. Die Unterschiede kommen dadurch zustande, dass 1. offene und geschlossene Konfigurationen bei adiabatischen Tests genutzt werden durften, 2.

dass bei offenen Tests die Gastemperatur teilweise nicht gemessen wurde, sondern nur Annahmen dafür getroffen wurden sowie 3. unterschiedliche Korrekturen der adiabatischen Daten für die thermische Kapazität der Tiegel genutzt wurden. Die unterschiedlichen Vorgehensweisen führten zur Berechnung verschiedener Gasflüsse und dadurch zur Anwendung unterschiedlicher Massenflussmodelle, die entscheidend für die Auslegung eines Druckventils sind.  
[34]

2013 beschäftigte sich LV *et al.* mit dem sicheren Transport von Dicumylperoxid, dabei ist die wichtigste Größe die SADT. Es wurde eine Vorgehensweise zur Berechnung der SADT aus DSC-Daten etabliert. Hierfür wurde ein Modell über DSC-Daten aufgebaut und mit Hilfe von adiabatischen Daten verifiziert. Das Modell konnte die SADT für verschiedenste Paketgrößen in einem annehmbaren Bereich berechnen.<sup>[35]</sup>

SANCHIRICO konnte im selben Jahr nachweisen, dass DSC-Daten adiabatisches Zersetzungsverhalten bei Dicumylperoxid hinreichend genau darstellen können.<sup>[36]</sup>

VALDES *et al.* beschäftigte sich mit dem DCP-Zerfall in verschiedenen Lösungsmitteln, um durch Veränderungen der erhaltenen thermischen Daten eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel zu erhalten. Die Untersuchungen wurden unter adiabatischen Bedingungen mit Phi-TEC I und II durchgeführt. Es wurde gefunden, dass die Onset-Temperatur vom Siedepunkt des Lösungsmittels abhängt. Je höher der Siedepunkt desto höher die Onset-Temperatur. Des Weiteren wurden der Einfluss des  $\varphi$ -Faktors (siehe 5.4.2), sowie der Konzentrationen, auf die Temperaturverläufe untersucht. Es stellte sich raus, dass die Formation von Acetophenon (vgl. Abb. 6.1) absinkt, je höher der Füllgrad des Reaktionsgefäß war.<sup>[37]</sup>

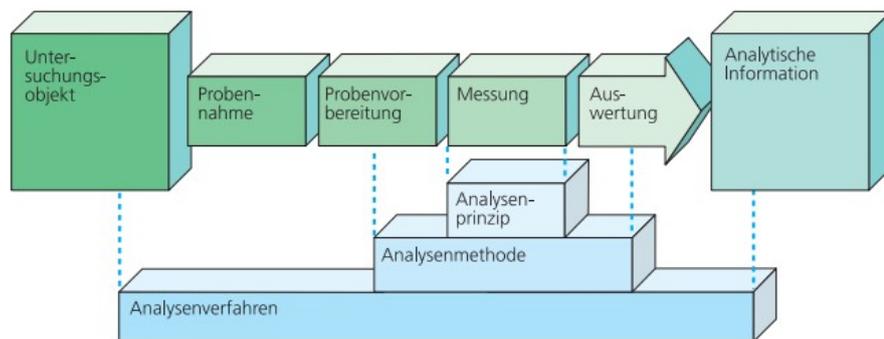
2016 wurden von GÖDDE *et al.* *large scale* Versuche durchgeführt. Hierfür wurde erst ein Modell mittels DSC-Daten und isothermen Daten aus ChemiSens Experimenten aufgestellt. Die erhaltenen Daten wurden auf eine groß angelegte Untersuchung in einem 216.5 Liter Stahlfass übertragen. Dies soll Transportbedingungen simulieren. Bei 85 °C wurde keine durchgehende Reaktion beobachtet. Bei 95 und 100 °C Lagertemperatur ist die Reaktion gestartet.<sup>[1]</sup> Das Verhalten von thermisch instabilen Materialien während des Transportes ist besonders in globalisierten Zeiten und dem Seetransport ein relevantes Thema, weswegen sich KIMPEL *et al.* 2016 mit den Transportregularien der UN zum selbstreaktiven Verhalten und deren Handhabung beschäftigt hat. Mittels Dewar-Test und adiabatischem Tracking sollte die Stabilität der Messung für die SADT, den Regularien entsprechend, ermittelt werden. Das adiabatische Tracking hatte keinen großen Einfluss die erhaltene Bruttoreaktionsenthalpie. Weiterhin wurden die ermittelten kinetischen Daten mittels SEMJONOW-Diagramm auf verschiedene Packungsgrößen übertragen und die SADT dadurch bestimmt.<sup>[38]</sup>

## 5. Theorie

### 5.1 Kalibrierung und Kalibrierungsreaktionen

Eine Kalibrierungsprozedur ist Teil eines Validierungs- bzw. eines Verifizierungsprozesses und gehört zum Ergebnis eines solchen Verfahrens.

Das Eingangssignal einer Messung liefert ein Ausgangssignal, das verknüpft zu einer interpretierbaren Information führt. Um diese Information korrekt zu analysieren, muss der Einfluss des Analyseverfahrens (z.B. Multimeter bei Messung von elektrischen Eigenschaften, Titration von Bodenproben, optische Messmethoden bei der Spurenanalyse) bekannt sein (Abb. 5.1), da idealisierte Modellbeschreibungen den Realzustand nur bedingt wiedergeben können.<sup>[39]</sup> Dieser Einfluss bei der Informationsgewinnung ist eine Fehlerbehaftung des Gesamtsystems, die durch eine Kalibrierung qualitativ und quantitativ definiert werden kann.



**Abb. 5.1: Schematische Darstellung eines Analyseverfahrens und seiner Bausteine.<sup>[4]</sup>**

Wenn bei diesen Verfahren eine bestimmte Prozedur als besonders stabil im Sinne der Statistik erachtet wird, kann die erhaltene Vorgehensweise als taugliche Kalibrierung benutzt werden. Dabei wird zwischen absoluten und relativen Methoden unterschieden.

Absolute Methoden besitzen zwischen den Eingangsgrößen als Beziehungsvariable (auch Empfindlichkeit genannt) Fundamentalkonstanten (z.B. Molmassen), dadurch wird eine Kalibrierung nicht mehr notwendig, da der Einfluss auf das Eingangssignal durch unumstößliche Parameter definiert ist. Relative Methoden dagegen nutzen Koeffizienten (z.B. Titer), um das Beziehungsverhältnisse zwischen den Variablen zu definieren. Dabei wird zwischen direkten Referenzmethoden, die durch ein Verhältnis der Variablen zueinander korrigiert werden (z.B. Probensignal/Referenzsignal), und indirekten Referenzmethoden, die über eine Analysefunktion dargestellt werden, unterschieden (Abb. 5.2). Grundsätzlich kann das „Kalibrieren“ definiert werden als der Vergleich einer bekannten Referenz zu einer unbekanntem Probe.<sup>[4][40][41]</sup>

Voraussetzung für eine geeignete Kalibrierung ist die regelmäßige Überprüfung ihrer Tauglichkeit. Bei bekannter Tauglichkeit sind die Voraussetzung und Bestandsbedingungen be-

kannt und lassen sich mit wenig Aufwand prüfen. Folglich macht ein „Nicht-Bestehen“ die Justierung des Analyseverfahrens notwendig.

ANALYSEMETHODEN			
	Relative Methoden		
Absolute Methoden	Definitive Methoden	Referenzmethoden	
		Direkte RM	Indirekte RM
$y = B x$			$y = f(x)$
$B = F$	$B = k F$	$B = \frac{y_R}{x_R}$	$y = a + b x$

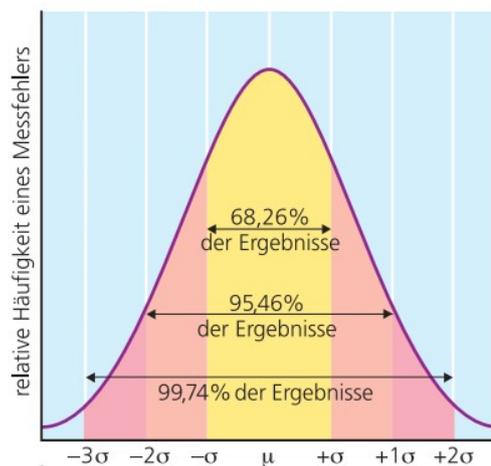
Abb. 5.2: Einteilung von Analysemethoden.<sup>[41]</sup>

Das Justieren einer bekannten Kalibrierung oder das Verifizieren einer neuen Kalibrierung ist mit der statistischen Analyse der Messergebnisse verbunden. Bei einer sauberen und fachgerechten Ausführung der Analyse werden zwei unterschiedliche Fehlerquellen beachtet: systematische Fehler und Zufallsfehler. Während systematische Fehler durch eine Kalibrierung idealerweise subtrahiert werden, definieren zufällige Fehler die Stabilität der Kalibrierung.

Die Begrifflichkeit der Validierung und Verifizierung werden im allgemeinen gleichwertig genutzt, aber beschreiben zwei unterschiedliche Verfahren. Eine Validierung bestätigt durch eine Messung, Untersuchung oder Prüfung und der nachfolgenden Bereitstellung des Ergebnisses die Anwendbarkeit eines Verfahren, das für einen spezifischen Gebrauch konzipiert ist. Während Verifizierung bedeutet, dass das Messmittel durch das individuelle Messergebnis anzeigt, dass es den Anforderungen eines Messprinzips genügt. Ein Validierungsprozess umfasst daher die Gesamtheit des Analyseverfahrens, während Verifizierung die Messbarkeit eines Untersuchungsgegenstand für ein spezifisches Verfahren belegt. Eine Validierung fußt auf statistischen Größen, die während des Prozesses ermittelt werden und ihn dadurch charakterisieren.<sup>[4][40]</sup>

Ein Kernbegriff bei der statistischen Validierung ist die Normalverteilung. Diese stellt die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Messwerts dar, bei einer Messung erhalten zu werden. Für einen Validierungsprozess wird hierfür ein Histogramm der Messreihe erstellt. Dabei werden Wertebereichsklassen („Balken“) für den Messwert festgelegt und die Häufigkeit der auftretenden Ergebnisse aufgetragen. Wenn angenommen wird, dass diese diskreten Messbalken übergangslos ineinander übergehen, wird von einer Verteilungsfunktion gesprochen. Es gibt unterschiedliche Verteilungsfunktionen, die typischste ist die glockenförmige GAUßver-

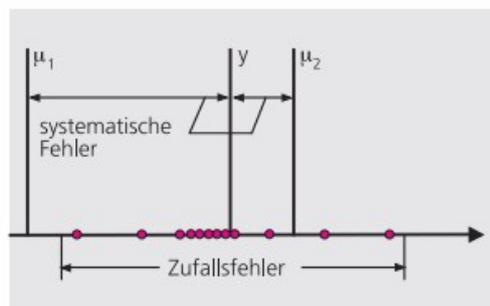
teilung, die auch Normalverteilung genannt wird. Für ein Histogramm müssen die Klassenintervalle gleich groß sein, lückenlos ineinander übergehen und jeder Wert muss eindeutig und nicht mehrmals eingeteilt werden. Aus einer Normalverteilung können zwei wichtige Größen erlangt werden: 1. der Erwartungswert der Messung ( $\mu$ ) und 2. die Streuung der Messung ( $\sigma$ ). Der Erwartungswert ist der Wert, der durch die Messung am häufigsten erhalten wird und definiert sich als Zielwert der Messung. Es wird angenommen, dass dieser Wert in Abwesenheit systematischer Fehler, dem absolut wirklichen Messwert („wahrer Wert“) einer Messung sehr nahe kommt. Die Streuung der Verteilungskurve, die oft auch als „Sigma“ bezeichnet wird, zeigt die Breite der Verteilungsfunktion an und wird durch den halben Abstand zum Wendepunkt der Kurve dargestellt. Je breiter eine Funktion ist, desto größer bzw. kleiner werden die anzunehmenden Werte der Messung, d.h. desto unpräziser wird eine Messung. Sie stellt den Zufallsfehler einer Messung dar. Welche Werte eine Messung annehmen kann, wird durch  $\pm 3 \cdot \sigma$  bestimmt (siehe Abb. 5.3).



**Abb. 5.3: GAUßverteilung mit Darstellung des Erwartungswerts und der Streuungsintervalle.<sup>[4]</sup>**

Der Messwert, der durch eine GAUßfunktion dargestellt wird, kann jeden möglichen Wert annehmen, da sich die Kurve asymptotisch der 0 nähert. Je nach Abstand zum Erwartungswert wird das Ergebnis aber immer unwahrscheinlicher. Daher werden „Vertrauensbereiche“ durch die Streuung der Kurve ( $\sigma$ ) definiert. Wenn das Integral unter der Verteilungsfunktion erstellt wird, fallen  $\sim 68\%$  aller möglichen Werte für einem Messwert in die Grenzen  $\pm \sigma$ ,  $\sim 95\%$  aller möglichen Werte in die Grenzen  $\pm 2 \cdot \sigma$  und  $\sim 99.7\%$  aller möglichen Werte in die Grenzen  $-3 \sigma$  und  $+3 \sigma$ . Für eine Messung bedeutet der Wert der Streuung  $\sigma$ , dass mit 99% Sicherheit vorausgesagt werden kann, wo der kleinste und größte anzunehmende Messwert liegen wird. Dadurch wird z.B. bei kalorimetrischen Messungen eine Abschätzung der Reaktorauslegung möglich.<sup>[4][41]</sup>

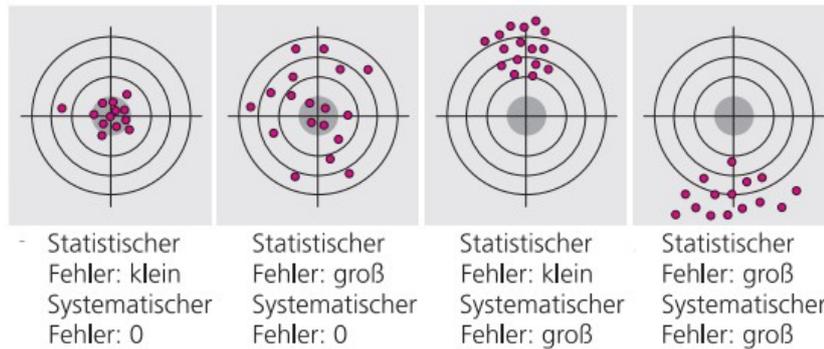
Das Wertepaar ( $\mu$  und  $\sigma$ ) spielt auch bei der Analyse und Interpretation des Messfehlers einer Messung eine wichtige Rolle. Bei der Analyse einer Messung werden, bei vorschriftsgemäßer Bestimmung und Abwesenheit grober Fehler, zwei Fehlertypen unterschieden: der systematische und der Zufallsfehler. Systematische Fehler sind gerichtete Messfehler. Dieser Fehlertyp stellt einen Offset zum wahren Wert dar und kann durch z.B. Bedienungsfehler (z.B. Ablesefehler) hervorgerufen werden. In Abb. 5.4 ist eine Verteilung einer Messung zu sehen mit dem absolut wahren Wert  $y$ . Durch einen systematischen Fehler kann der erhaltene Erwartungswert einen größeren Wert ( $\mu_2$ ) oder kleineren Wert ( $\mu_1$ ) annehmen. Je nach Einfluss des begangenen Fehlers kann die Veränderung des Erwartungswert gegenüber des absolut wahren Werts durch den systematischen Offset ( $y$ ) innerhalb der Streuung der Messung liegen ( $\mu_2$ ) oder auch so groß werden, dass der erhaltene Wert außerhalb der möglichen Werte für die Messung (wahrer Wert + Zufallsfehler) fallen ( $\mu_1$ ). Dieser Fehler führt daher zu einer erheblichen Verzerrung der Messergebnisse.



1. Systematische und Zufallsfehler

**Abb. 5.4: Darstellung systematischer und Zufallsfehler in Abhängigkeit vom „wahren Wert“.<sup>[4]</sup>**

Zufallsfehler sind von systematischen Fehlern unbeeinflusst und stellen eine Messunsicherheit, die jeder Messung inne wohnt, dar. Sie werden durch die Streuung einer Normalverteilungskurve dargestellt und daher auch „statistische Fehler“ genannt. In Abb. 5.4 wird dieser Fehlertyp durch eine Messwertestreuung um den absolut wahren Wert der Messung ( $y$ ) dargestellt. Anders als bei systematischen Fehler sind Zufallsfehler ungerichtet. Im Zusammenhang von systematischen Fehlern und Zufallsfehlern werden auch die Begriffe Richtigkeit und Präzision benutzt. Je weniger systematische Fehler vorliegen, desto richtiger ist eine Messung und je kleiner der Zufallsfehler einer Messung, desto präziser ist sie. Grundsätzlich lassen sich daher vier mögliche Fälle beim Zusammenspiel von systematischen und statistischen Fehler unterscheiden. Diese sind in Abb. 5.5 dargestellt.



**Abb. 5.5: Zusammenspiel von systematischen und statistischen Fehler bei einer Messreihe.<sup>[4]</sup>**

Eine richtige und präzise Messung findet den wahren Wert und hat eine kleine Streuung um diesen (Abb. 5.5, links). Eine Messung kann demnach richtig sein, aber unpräzise, d.h. der wahre Wert wird mit einer hohen Streuung der Messwerte gefunden (Abb. 5.5, Mitte links). Eine Messung kann aber auch nicht richtig sein, trotz kleiner Streuung der Messwerte: der statistische Fehler ist klein, der systematische Fehler dafür groß (Abb. 5.5, Mitte rechts). Der letzte Fall stellt beide Extreme da, beide Fehler haben einen hohen Einfluss: die Messung ist nicht richtig und unpräzise (Abb. 5.5, rechts).<sup>[4]</sup>

Für die Präzision eines Analyseverfahrens werden zwei Begriffe unterschieden. Die Wiederholbarkeit zeigt an, in welcher Präzision ein und derselbe Mitarbeiter mit ein und demselben Analyseverfahren und Messmittel die erhaltenen Werte reproduzieren kann. Wenn über die Vergleichbarkeit geredet wird, ist die Reproduzierbarkeit der Präzision eines Analyseverfahrens zwischen verschiedenen Durchführenden oder Laboratorien gemeint. Beide Begriffe beziehen sich bei der Reproduzierbarkeit auf den statistischen Fehler eines Verfahrens.

Ein wiederholbares bzw. vergleichbares Verfahren im Sinne der Kalibrierung ist zwangsläufig mit einem systematischen Fehler behaftet. Um ein Analyseverfahren auch gegen systematische Fehler zu kennzeichnen, wird der Begriff „Robustheit“ eingeführt.

Robuste Verfahren erheben nicht den Anspruch, dass sie für die benötigte Zielgröße optimal ausgelegt sind, sondern eine Unempfindlichkeit des Verfahrens gegenüber geringfügigen Veränderungen der Arbeitsweise aufweisen. Robustheit ist für Kalibrierungsreaktionen ein wichtiges Kriterium, da leichte Schwankungen im Prozessaufbau (Mensch, Maschine, Messmittel) signifikant das Ergebnis beeinflussen können. Solche systematischen Fehler, die ein Offset vom absolut wahren Wert erzeugen, sind für Kalibrierungen unerwünscht, und die Kalibrierung muss durch geeignete Wahl der Parameter strapazierfähiger gemacht werden. Das Maß der Robustheit stellt somit eine Leistungsfähigkeit der momentanen Kalibrierungsprozedur dar.

Für die Charakterisierung von Messreihen werden, neben der Normalverteilung, auch weitere statistische Hilfsmittel berechnet. Dazu zählt der arithmetische Mittelwert ( $\bar{x}$ ), der den Durchschnitt einer Stichprobe darstellt (vgl. Gl. (5.1)). Im Gegensatz dazu stellt der Erwartungswert den Durchschnittswert einer Gesamtheit dar. Das arithmetische Mittel gilt bei kleinen Stichproben ( $n < 8-15$ ) als aussagekräftiger als eine Normalverteilung. Dieser kann bei einer ungleichmäßigen Verteilung der Stichprobe oder signifikanten Ausreißern seine Aussagekraft verlieren, daher wird für solche Fälle der Median errechnet. Der Median stellt den genau mittleren Wert der nach Größe sortierten Messreihe dar. Durch dieses Verfahren verlieren Ausreißer an Wert und ungleiche Verteilungen können gewichteter wahrgenommen werden. Bei normalverteilten Werten sollten Median, arithmetisches Mittel und der Erwartungswert sehr nahe beieinander liegen. Das Maß der Streuung wird mittels Varianz ( $s^2$ ) angegeben. Die Varianz ist das Quadrat der Standardabweichung ( $s$ , vgl. Gl. (5.2)). Sie stellt die Wahrscheinlichkeit dar, einen gewissen Messwert um den Mittelwert zu finden und ist der Streuung „ $\sigma$ “ sehr ähnlich.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \tag{5.1}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{5.2}$$

Dabei steht  $x_i$  für den jeweiligen Messwert mit der Laufnummer  $i$  und  $n$  für die Gesamtanzahl der Messwerte.

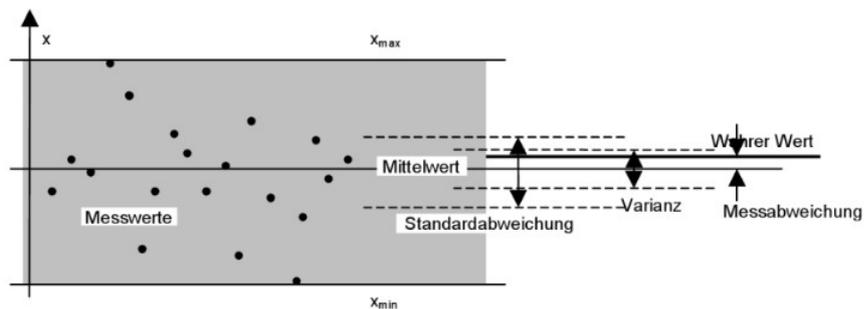


Abb. 5.6: Statistische Kenngrößen einer Messreihe.<sup>[40]</sup>

Die Standardabweichung ist an das arithmetische Mittel gebunden. Wenn eine Messreihe durch den Median charakterisiert wird, wird die Streuung der Verteilung durch prozentuale Abstände angeben. Es gilt: Wenn ein Wert unter  $x$  % liegt, ist der Grenzwert das  $x$ -te Perzentil. Üblicherweise werden die „Quartile“ herangezogen, die bei  $x = 25, 50$  und  $75$  % der Messreihe liegen. Durch die Standardabweichung bzw. Quartile wird die Präzision einer Analyse-methode angeben. In Abb. 5.6 sind die verschiedenen statistischen Größen schematisch darge-

stellt. Zu erkennen ist die Auftragung einer Messgröße  $x$  in Abhängigkeit von  $i$ .<sup>[4][41]</sup>

Im Rahmen von statistischen Verfahren kommen auch andere Begrifflichkeiten zum Tragen: prüfen, testen, justieren und eichen. Dabei stellt „prüfen“ Tätigkeiten dar, die feststellen sollen, ob ein Prüfgegenstand die vereinbarten oder vorgeschriebenen Bedingungen erfüllt. „Testen“ wiederum sagt aus, dass der Prüfgegenstand auf spezifische Eigenschaften unter festgelegten Bedingungen untersucht wird. Die Unterscheidung rührt von der Ansicht des Ergebnisses. Der Wert einer Prüfung ist erwartet, z.B. das Ergebnis eine Routinekalibrierung, und ist mit einer Funktionalitätsaussage verknüpft. Das Ergebnis beim „Testen“ hat einen offenen Wert, das auf seine statistische Robustheit überprüft werden kann. „Justieren“ beschreibt korrektive Maßnahmen eines Messmittels (z.B. durch Veränderung der Probenvorbereitung) oder des Messinstruments (z.B. durch Veränderung der Temperatur). Ziel eines Justierungsvorgangs kann z.B. die Anpassung einer Kalibriervorschrift sein, um eine robustere Verfahrensweise zu etablieren. Eine Eichung kommt einer Kalibrierung sehr nahe, nur wird dieser Begriff im Sinne gesetzlich festgelegter Messergebnisse angewendet. Diese Tätigkeiten können nur von staatlich anerkannten Prüfstellen durchgeführt werden.<sup>[40]</sup>

Kalibrierungen sind in der chemischen Industrie wie auch im chemischen Labor ein wichtiges Hilfsmittel für aussagekräftige Ergebnisse. Zum Beispiel werden für analytische Proben Verdünnungsreihen erstellt, die regelmäßig auf ihre Gültigkeit überprüft werden. Verdünnungsreihen werden oft in der optischen Spurenanalyse aber auch im biochemischen Bereich (z.B. ELISA-Test) verwendet und sind sehr spezifisch auf das Labor zugeschnitten. Das Ergebnis dieser Art der Kalibrierung ist eine Kalibrierfunktion, die Signalstärke mit Probengehalt verbindet. Der Analytgehalt unbekannter Proben kann so einfach und mit bekannter Präzision durch die Signalstärke der unbekannt Probe bestimmt werden. In der Galvanik werden Standardelektroden aus Platin verwendet, die als inertes Referenzsystem genutzt werden. Bei kalorimetrischen Messmethoden kann eine bekannte Referenz verbrannt werden. Der erhaltene Wärmestrom liefert durch Integration eine Enthalpie, die bekannt ist und bei Abweichung ein Offset in der Messung anzeigt. Für Ausbeuteberechnungen wird oft ein Blindwert mitgeführt. Dieser kann entweder eine bekannte Menge Referenzmaterial enthalten, so dass eine Verlustmenge eines Reinigungsverfahrens bestimmt werden kann, oder eine probenfreie Referenz sein, die den Einfluss von Störfaktoren auf das Analyseprinzip darstellt, und bei produkthaltigen Chargen als Offset genutzt wird. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass Kalibriervorschriften sehr spezifisch und anwendungsbezogen sind.<sup>[4]</sup>

Im Rahmen von Validierungsprozessen für Kalibriervorschriften können Ringversuche ein geeignetes Mittel zur Analyse sein. Ringversuche (eng. *robin round*) sind laborübergrei-

fende Versuchsstudien. Dabei werden den Teilnehmern bekannte Probenmaterialien zur Verfügung gestellt und mit einem vorgegebenen Analyseverfahren ein oder mehrere Merkmale der Probe bestimmt. Grundsätzlich wird eine Mehrfachbestimmung angedacht und eine konkrete Übergabeform (z.B. einheitliche Auswertung, Rohdaten etc.) festgelegt. Der Nutzen von Ringversuchen kann die Robustheitsprüfung für einen Kalibrierstandard sein, da bei unterschiedlichen Laboren immer zufällige Schwankungen vorliegen. Hierfür wird der Gesamtfehler des Verfahrens als Robustheit der Kalibrierung angesehen.<sup>[41]</sup> Andererseits kann auch ein Labor seine Leistungsfähigkeit nachweisen, wenn es enge Werte innerhalb des Messverfahrens nachweisen kann. Die Aussagekraft sollte aber bei punktuell aufgenommenen Werten vorsichtig betrachtet werden.<sup>[4][41]</sup>

Entscheidender Vorteil eines Ringversuchs ist die übergreifende Arbeit, die z.B. ein Hilfsmittel zum Aufdeckung systematischer Fehler sein kann, die bei nur interner Kalibrierung unentdeckt bleiben, oder Schwachstellen in einer gegebenen Kalibriervorschrift offenlegen. Die Studien sind meist solide Referenzwerte, die die Schätzung des absolut wahren Wertes erlauben oder verschiedene Methoden vergleichbar machen können. Es ist auch möglich Kalibriervorschriften zu erhalten, die die Lücke zwischen Idealzustand und Realzustand einer Messmethode durch klare Charakterisierung problematischer Parameter weitgehend schließen und so eine Übertragung auf ähnliche Messmethoden mit abweichenden Parametereinstellungen ermöglichen. Denkbar ist z.B. bei bekanntem Einfluss von Leckströmen die Übertragung auf größere oder kleinere Probenvolumina. Da interne Arbeiten auf eigene Messinstrumente, ähnliche Arbeitsweisen und -prinzipien des Personals und internen Standardvorgehensweisen beschränkt sind, können diese Vorteile nur durch unterschiedliche Versuchsgruppen erzielt werden.

Der Nachteil von Ringversuchen ist der hohe Organisationsaufwand und eine hohes Maß an Mitwirkung der Teilnehmer. Grundsätzlich muss ein Teilnehmer bereit sein die eigenen Arbeitsweisen und die Alltagsarbeit zu Gunsten des Ringversuchs anzupassen, wodurch ein zusätzlicher Arbeitsaufwand entsteht.<sup>[41]</sup>

## 5.2 Reaktionskalorimetrie

Kalorimetrische Methoden beschäftigen sich mit der Messung von Wärmeströmen und sind Teil der Energielehre. Diese Messmethoden können für verschiedenste Disziplinen wertvolle Daten liefern. Im medizinischen Bereich kommen sie für diagnostische Zwecke zum Einsatz. Hierbei wird der Sauerstoffverbrauch der Lunge über bestimmte Wärmeflüsse analysiert. Im Maschinenbau können elektrische Widerstände, optische Eigenschaften oder das Ausdehnungsverhalten von Werkstoffen untersucht werden. In der Lebensmittel- oder physikalischen Chemie kommen diese Methoden zur Brennwertuntersuchung zum Einsatz.<sup>[42][43]</sup> In der Sicherheitstechnik wird die Bruttoreaktionsenthalpie zur Analyse sicherheitsrelevanter Parameter zu Rate gezogen, besonders bei exothermen Reaktionen z.B. Polymerisation. Die Kalorimetrie kann nicht nur thermodynamische und kinetische Daten liefern sondern kann auch zur Reaktionsverfolgung dienen, was Hinweise zum Reaktionstyp, Nebenreaktionen oder Akkumulationen von reaktiven Nebenprodukten geben kann. Es werden auch weitere Messaufbauten verwendet, die Vor- und Nachteile haben. Diese sind im Kapitel 5.4 erläutert.

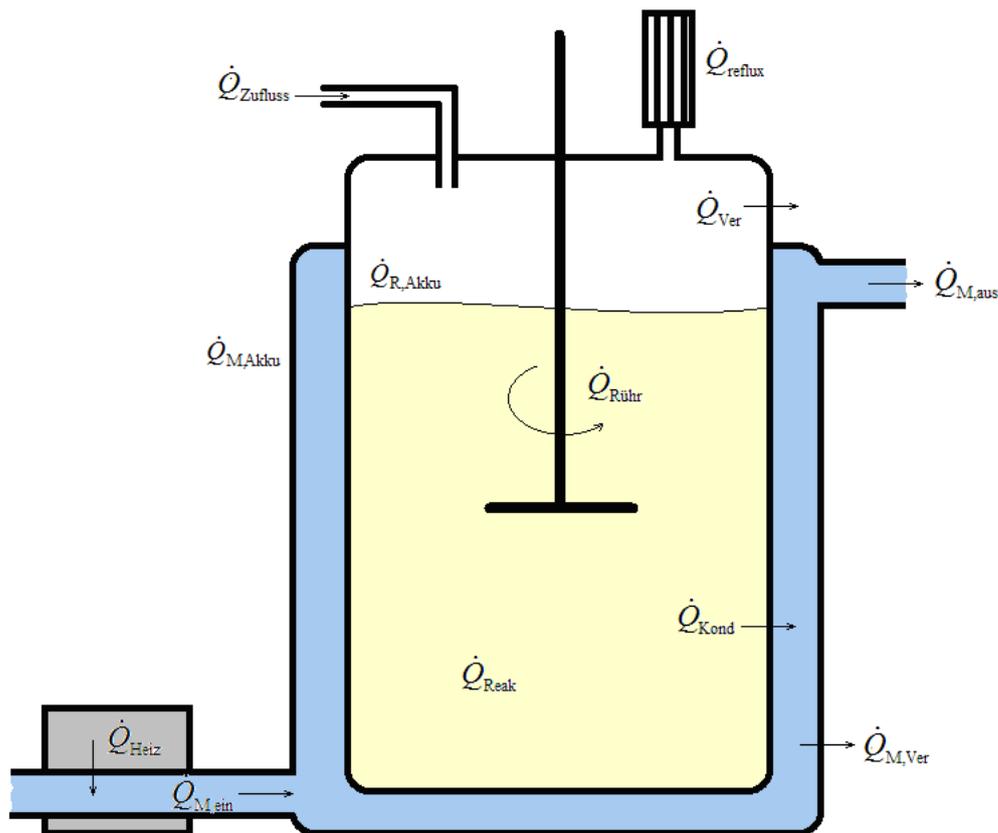


Abb. 5.7: Schematische Darstellung eines chemischen Reaktors mit möglichen Wärmeströmen.<sup>[44]</sup>

Die wichtigste Größe dabei ist immer der Wärmestrom. Diese Variable gibt an, wie viel Wärme in einer gegebenen Zeiteinheit fließt. Üblicherweise wird sie in Watt angegeben. Moderne

Kalorimeter haben als Messgröße den Wärmestrom. Der Wärmestrom wird indirekt über die Temperaturdifferenz gemessen. Je nach Aufbau und Fahrweise wird hierbei die von der Heizung zusätzliche Heiz-/Kühlleistung oder die Temperaturdifferenz von der Umgebung zum Reaktor genutzt. Die Berechnung erfolgt über eine Wärmebilanzierung des Systems z.B. des Reaktors. Ein möglicher Reaktoraufbau ist in Abb. 5.7 dargestellt. Dabei sind einige mögliche Wärmeströme des Systems eingezeichnet. Die Abbildung stellt bei weitem nicht alle Wärmeströme des Systems dar, sondern zeigt zum besseren Verständnis exemplarisch unterschiedliche Wärmeströme. Zur Vertiefung kann weiterführende Literatur herangezogen werden. Der Wert, der aus der Messung erhalten werden soll, ist der Wärmestrom der Reaktion ( $\dot{Q}_{\text{Reak}}$ ). In einer gewöhnlichen Messung wird dieser Wert durch andere Wärmeströme überdeckt. Der Reaktor weist Wärmeverluste über den Mantel oder Messinstrumente auf oder Wärme, die durch die Reaktion entsteht, wird bei der Aufheizung und Ausdehnung von Reaktorteilen aufgenommen. Ebenfalls können der Rührer oder andere Bauteile Wärme in das System einführen. So kann der gemessene Wärmestrom stark beeinflusst werden und die erhoffte Brutto-Reaktionswärme verfälscht sein.<sup>[39][45][46][47]</sup>

Mit einer geeigneten Kalibrierung lassen sich solche Effekte berechnen, da sie das System permanent beeinflussen. Grundlage bildet dabei die Gesamtwärmebilanz des Systems. Je nach Aufbau und Auswertungsweise kann dies Wärmeströme in den Mantel oder durch Verdampfung und Kondensation beinhalten. Die Wärmebilanz enthält alle ein- und ausfließenden Wärmeströme. Je mehr Terme in die Bilanz mitgenommen werden desto genauer wird die Bestimmung der Reaktionswärme, aber die Bilanz kann dadurch immer komplexer werden. Zunächst werden alle Ströme in einem Akkumulationsterm ( $\dot{Q}_{\text{Akku}}$ ) bzw. Speicherterm zusammengefasst. Er stellt die Summe aller Wärmeströme dar, die über einen Zeitraum  $dt$  in das spezifische System fließen.

$$\frac{d(C_{p,R}T_R)}{dt} = \dot{Q}_{\text{R,Akku}} = \dot{Q}_{\text{Reak}} + \dot{Q}_{\text{Zufluss}} - \dot{Q}_{\text{Kond}} + \dot{Q}_{\text{Rühr}} + \dot{Q}_{\text{Heiz}} - \dot{Q}_{\text{Ver}} - \dot{Q}_{\text{reflux}} \quad (5.3)$$

$$\frac{d(C_{p,M}T_M)}{dt} = \dot{Q}_{\text{M,Akku}} = \dot{Q}_{\text{M, rein}} - \dot{Q}_{\text{M, raus}} + \dot{Q}_{\text{Kond}} - \dot{Q}_{\text{M, Ver}} \quad (5.4)$$

Hierbei steht  $C_{p,R}$  für die Summe der Wärmekapazitäten der Reaktionsmasse, des Reaktors sowie seiner wirksamen Einbauten. Entsprechendes gilt für für den Mantel mit der Gesamtwärmekapazität  $C_{p,M}$ .  $T_R$  und  $T_M$  stehen für die Reaktortemperatur bzw. die mittlere Manteltemperatur. Die Wärmebilanz des Reaktors geht von einer idealen Vermischung der Reaktionsmasse aus. Das Modell für die Strömungsverhältnisse im Mantelraum orientiert sich an dessen Bauform.

Die einzelnen Term in der Gleichung stehen für:

1.  $\dot{Q}_{\text{Reak}}$  entspricht dem durch die chemische Reaktion freigesetzten Wärmestrom, dessen Integral zur Brutto-Reaktionswärme im Sinne der TRAS 410<sup>[3]</sup> führt. Sie kann näherungsweise durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\dot{Q}_{\text{Reak}} = V_R \sum_i r_i (-\Delta H_{r,i}) \quad (5.5)$$

Die errechnete Reaktionsenthalpie ist immer eine Bruttogesamtenthalpie aller im Reaktor stattfindenden Prozesse. Wenn die einzelnen Reaktionen nicht im Temperaturbereich getrennt sind, kann aus dem ermittelten Wärmestrom keine Bruttoreaktionsenthalpie einzelner Reaktionswege berechnet werden. Auch kann die Gleichung mit der Reaktion verbundene weitere Wärmestromveränderungen nicht darstellen z.B. Mischungswärme, Salzbildung, Lösung der Produkte. Sie stellt daher nur die Gesamtheit der Wärmestromentwicklung der Reaktion da. In der Gleichung steht  $V_R$  für das Volumen der Reaktormasse,  $r_i$  für spezifische Reaktionsgeschwindigkeit  $i$  und  $-\Delta H_{r,i}$  für die dabei freigesetzte Bruttoreaktionsenthalpie.

2.  $\dot{Q}_{\text{Zufluss}}$ ,  $\dot{Q}_{\text{reflux}}$  und  $(\dot{Q}_{\text{M,ein}} - \dot{Q}_{\text{M,aus}})$  stehen für konvektive Wärmeströme. Diese sind Wärmeströme, die mit Massenströmen verbunden sind. Dabei kann z.B. ein kaltes Edukt oder heißes Gas in ein Reaktionsgemisch gefördert werden. In diesem Fall steht die erste Variable für die Zugabe von Edukt, die zweite Variable für kaltes zurückfließendes Kondensat und die dritte Variable für das strömende Kühlmedium im Mantel. Es ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\dot{Q}_{\text{Zufluss}} = \sum_i \dot{m}_{F,i} c_{p,i} (T_{F,i} - T_R) \quad (5.6)$$

$$\dot{Q}_{\text{reflux}} = \dot{m}_K c_{p,K} (T_{K,\text{ein}} - T_{K,\text{aus}}) \quad (5.7)$$

$$\dot{Q}_{\text{M,ein}} - \dot{Q}_{\text{M,aus}} = \dot{m}_M c_{p,M} (T_{\text{M,ein}} - T_{\text{M,aus}}) \quad (5.8)$$

Dabei steht  $\dot{m}_{F,i/K/J}$  für den Massenstrom des jeweiligen Feeds bzw. des Kondensats bzw. des Kühlmediums,  $c_{p,i/K/M}$  für die Wärmekapazität des jeweiligen Feeds bzw. des Kondensats bzw. des Kühlmediums,  $T_{F,i/K,\text{ein}/M,\text{ein}}$  für die Temperatur des jeweiligen Feeds bzw. des eintretenden Dampfes bzw. des zugeführten Kühlmediums und  $T_{K,\text{aus}/M,\text{aus}}$  für die Temperatur des zurückfließenden Kondensats bzw. des abgeführten Kühlmediums. Diese Darstellung ist vereinfacht, da sie den Verdampfungs- und Phasenumwandlungswärmestrom nicht wiedergibt. Es ist möglich auch das Kühlbauteil, ähnlich dem Mantel, zu bilanzieren und diese Ströme zu berücksichtigen.

3. Es finden sich unterschiedliche konduktive Wärmeströme:  $\dot{Q}_{\text{Kond}}$ ,  $\dot{Q}_{\text{Ver}}$  und  $\dot{Q}_{\text{M,Ver}}$ . Kon-

duktive Wärmeströme geben ihre Wärme durch kinetische Bewegung ab (Gitterschwingungen). Diese entstehen durch den Temperaturgradienten zwischen Reaktor/Mantel und Mantel/Umgebung. Die folgenden Terme beschreiben diese Variablen:

$$\dot{Q}_{\text{Kond}} = U_{\text{R} \rightarrow \text{M}} \cdot A_{\text{R} \rightarrow \text{M}} (T_{\text{R}} - T_{\text{M}}) \quad (5.9)$$

$$\dot{Q}_{\text{Ver}} = U_{\text{R} \rightarrow \text{U}} \cdot A_{\text{R} \rightarrow \text{U}} (T_{\text{R}} - T_{\text{U}}) \quad (5.10)$$

$$\dot{Q}_{\text{M,Ver}} = U_{\text{M} \rightarrow \text{U}} \cdot A_{\text{M} \rightarrow \text{U}} (T_{\text{M}} - T_{\text{U}}) \quad (5.11)$$

Dabei steht  $U$  für die jeweiligen Wärmedurchgangskoeffizienten,  $A$  für die Größe der jeweiligen Durchgangsoberfläche und  $T_{\text{U/M}}$  für die Temperatur von Mantel bzw. Umgebung.

Verlustterme sind ein großes Problem für kalorimetrische Messungen, da sie schlecht kalkulierbar sind und je nach Temperatur variieren. Um möglichst niedrige Verlustterme zu bekommen, werden Reaktoren üblicherweise stark isoliert oder die Temperaturdifferenz zur Umgebung minimiert. Zu berücksichtigen ist, dass alle Wärmedurchgänge als gleichbleibend dargestellt werden, dass naturgemäß nur eine Vereinfachung des Realzustand ist. Gerade solche Modellreduktionen machen eine Kalibrierung notwendig.

4. Wärmeströme durch Einbauten: Rührwerk und Heizung. Je nach Zähigkeit der Reaktionsmasse und Größe des Reaktionsansatz kann das Rührwerk durch seine Bewegung zur Überwindung der Trägheitskräfte und die dadurch entstehende innere Reibung einen Wärmestrom einbringen. Auch die Heizung führt einen Wärmestrom durch Umwandlung elektrischer Energie in Wärme ins System. Mit folgenden Gleichungen können diese beiden Einbauten beschrieben werden:

$$\dot{Q}_{\text{Rühr}} = Ne \cdot N_{\text{Rühr}}^3 \cdot d_{\text{Rühr}}^5 \cdot \rho_{\text{RM}} \quad (5.12)$$

$$\dot{Q}_{\text{Heiz}} = U \cdot I \quad (5.13)$$

Dabei steht  $Ne$  für die dimensionslose Kennzahl NEWTON-Zahl,  $N_{\text{Rühr}}$  für die Rührgeschwindigkeit,  $d_{\text{Rü}}$  für den Durchmesser des Rührers,  $\rho_{\text{RM}}$  für die Dichte der Reaktionsmasse,  $U$  für die angelegte Spannung und  $I$  für die verwendete Stromstärke des Heizgeräts.<sup>[48][49][50]</sup>

Die akkurate Temperaturmessung ist Pflicht, um all diese Wärmeströme (und mehr) messen zu können. Je nach Fahrweise des Reaktors ist aber nicht jeder Term zu berücksichtigen. Die drei gängigsten Fahrweise bei der Reaktionskalorimetrie sind adiabatisch, isotherm und isoperibol (Abb. 5.8). Im Kapitel 5.4 werden die Methoden an praktischen Geräten verdeutlicht. Bei jeder Fahrweise ist es notwendig, dass sich das System in einem dynamischen Gleichgewicht befindet, da sonst Wärme durch Lösungsprozesse, Vermischung, Komplexierung etc. der Komponenten die Wärmebilanz verfälschen.

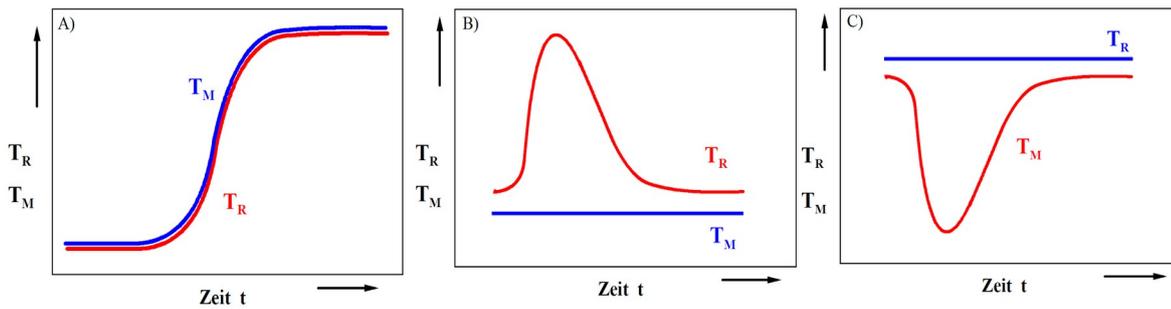


Abb. 5.8: Mantel und Reaktorverhalten bei A) adiabatischer, B) isoperiboler und C) isothermer Fahrweise.<sup>[51]</sup>

Bei der adiabatischen Fahrweise (A) des Reaktors wird das System von der Umgebung isoliert, so dass keine Wärmeströme in den Reaktor, aber auch keine aus dem Reaktor fließen. Die Wärme wird im Reaktor akkumuliert. Der Speicherterm ist somit gleich dem durch die Reaktion freigesetztem Wärmestrom, da alle anderen Terme gleich Null sind:

$$\dot{Q}_{R,Akku} = \dot{Q}_{Reak} \quad (5.14)$$

Diese Fahrweise eignet sich besonders gut für langsame Reaktionen, da die Isolierung zur Umgebung durch Nachführen der Manteltemperatur besonders leicht realisiert werden kann. Im Realzustand kann die Temperaturführung nur auf einen äußeren „Reiz“ reagieren, präziser auf eine Temperaturerhöhung. Zusätzlich kann auch das Nachführen der benötigten Wärme nicht unendlich schnell stattfinden, daher wird auch eine adiabatische Messung einen kleinen Beitrag in Form eines konduktiven Wärmestroms aufweisen.<sup>[48][52]</sup>

Bei isothermer Fahrweise des Reaktors (C) wird das System durch die Umgebung gekühlt. Praktisch bedeutet dies, dass der Mantel aktiv entgegen kühlen muss. Diese Fahrweise ist besonders für Forschungszwecke interessant, da die Kinetik von Reaktionen temperaturabhängig ist.<sup>[52]</sup> Strikte isotherme Reaktorführungen sind schwierig zu realisieren, da die Kühlung durch die Trägheit des Materials nur verzögert ins System fließen kann.<sup>[48]</sup> Für die Berechnung müssen konduktive Wärmeströme berücksichtigt werden:

$$\dot{Q}_{R,Akku} = \dot{Q}_{Reak} - \dot{Q}_{Kond} \quad (5.15)$$

Anders als bei isothermer oder adiabatischer Fahrweise des Systems, reagiert bei der isoperibolen Arbeitsweise die Kühlung nicht auf die Veränderung im Reaktorraum sondern im Mantel. Bei dieser Fahrweise wird die Manteltemperatur konstant gehalten (B).<sup>[52]</sup> Es gilt dieselbe Gleichung wie für den isothermen Betrieb (Gl. 5.15).

Zur Bestimmung des konduktiven Wärmestroms wird der Wärmedurchgangskoeffizient und die Durchgangsoberfläche sowie die Temperaturen im Mantel und im Reaktorraum benötigt. Die Temperaturen lassen sich leicht durch Thermoelemente erhalten. Die anderen beiden Va-

riablen sind während der Reaktion nicht konstant. Sie werden von verschiedenen Parametern beeinflusst, z.B. durch die Viskosität und Dichte der Reaktionsmischung, durch Belagsbildung an der Reaktorinnenwand aber auch durch die Rührgeschwindigkeit (durch Trombenbildung an der Oberfläche der Reaktionsmasse). Um diese Werte möglichst präzise zu erhalten, wird vor und nach der Reaktion eine Kalibrierung mit definiertem Wärmestrom durch eine Kalibrierheizung durchgeführt. Dies wird auch Zwei-Punkt-Kalibrierung genannt.

Eine elegantere Vorgehensweise zur Berechnung des konduktiven Anteils und der veränderlichen Variablen ist die Ausnutzung der Wärmebilanz des Mantels (Gl. 5.4). Wenn der Mantel ausreichend stark isoliert wird und der Massenstrom des Mantels bekannt ist oder errechnet wird, kann durch die Wärmebilanz des Mantels, der Wärmedurchgangskoeffizient eliminiert werden, da er vom Mantel zum Reaktor und vom Reaktor zum Mantel gleich groß ist. Der Vorteil ist das Wegfallen beider Kalibrierungsschritte, was eine erhebliche Zeitersparnis mit sich bringt.<sup>[48] [46]</sup>

### 5.3 Chemische Sicherheitstechnik

Die Sicherheitstechnik ist ein weites Feld, das sich mit vielen Anwendungen beschäftigt. Dabei werden nicht nur Reaktoren, die als Reaktionsgefäße dienen, betrachtet sondern auch allerlei andere Prozesse, z.B. Destillationen, Trocknungsprozesse, Mahl- und Schmelzvorgänge oder Lagerung. Jede Anwendung bringt ihre eigenen Herausforderungen und muss maßgeschneidert werden. Es werden zwei verschiedene Betriebskategorien eines Prozesses definiert. Zunächst der bestimmungsgemäße Betrieb, der den Betrieb der Anlage mit den gewünschten Parametern für den Prozess darstellt. Die gewünschten Parameter bergen bestimmte Risiken z.B. kann bekannt sein, dass ein Reaktant bei der gewünschten Prozesstemperatur instabil ist. Um den Betrieb zu gewährleisten müssen Überwachungseinrichtungen für verschiedene Prozessgrößen eingeführt werden. Für die Temperatur könnte dies ein Temperatursensor sein. Diese Überwachungseinrichtung schlägt an sobald die Prozessgröße in einen tolerierbaren, noch zu kontrollierbaren Fehlerbereich übergeht. Das Anschlagen einer Überwachungseinrichtung führt nicht zwangsläufig zu prozessbeendenden Maßnahmen, aber zur genaueren Kontrolle des Prozesses. Wenn sich eine Prozessgröße stark den Grenzen des erlaubten Fehlerbereiches nähert, werden ereignisverhindernde Schutzmaßnahmen ergriffen, welche üblicherweise zur Prozessbeendigung führen (Abb. 5.9).

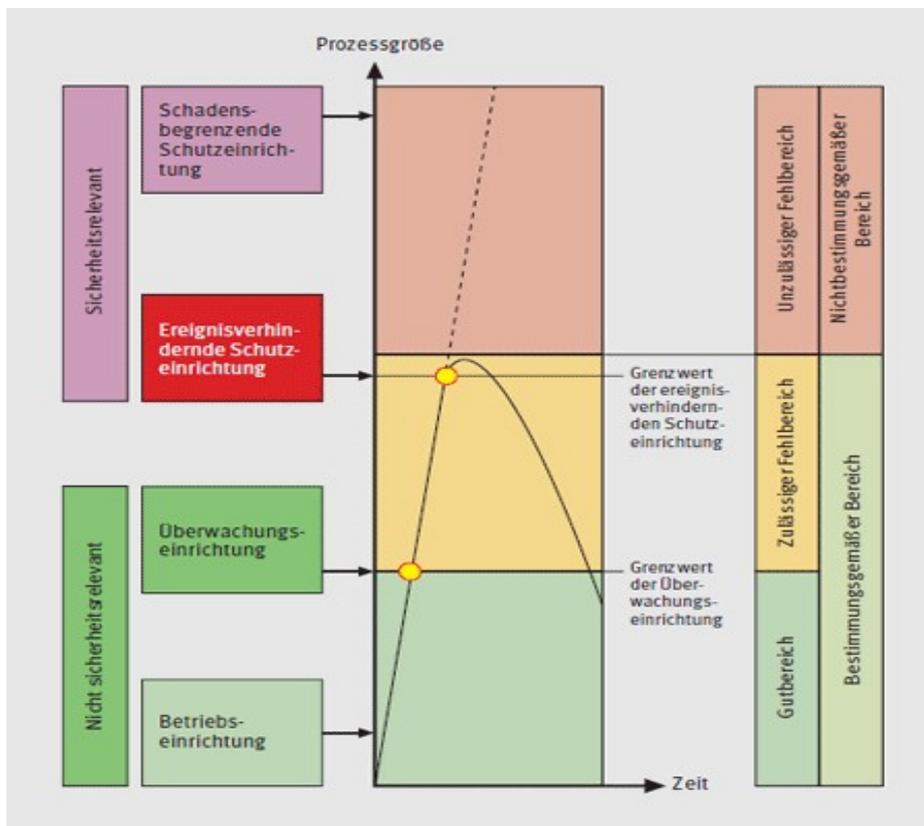


Abb. 5.9: Schematische Darstellung der Schutzmaßnahmen.<sup>[53]</sup>

Neben dem bestimmungsgemäßen Betrieb muss auch immer ein gestörter Betrieb betrachtet werden. Eine Betriebsstörung kann durch unterschiedliche Ursachen hervorgerufen werden., zum Beispiel der Ausfall der Kühlung, des Rührers. Ebenfalls könnte eine Zuleitung verstopft sein. Die Analyse der Betriebsstörung ist besonders wichtig, um auch einen geregelten bestimmungsgemäßen Betrieb fahren zu können. Nicht jede Störung ist gleich kritisch. Das Risiko definiert sich über das Schadenspotenzial und die Eintrittswahrscheinlichkeit.

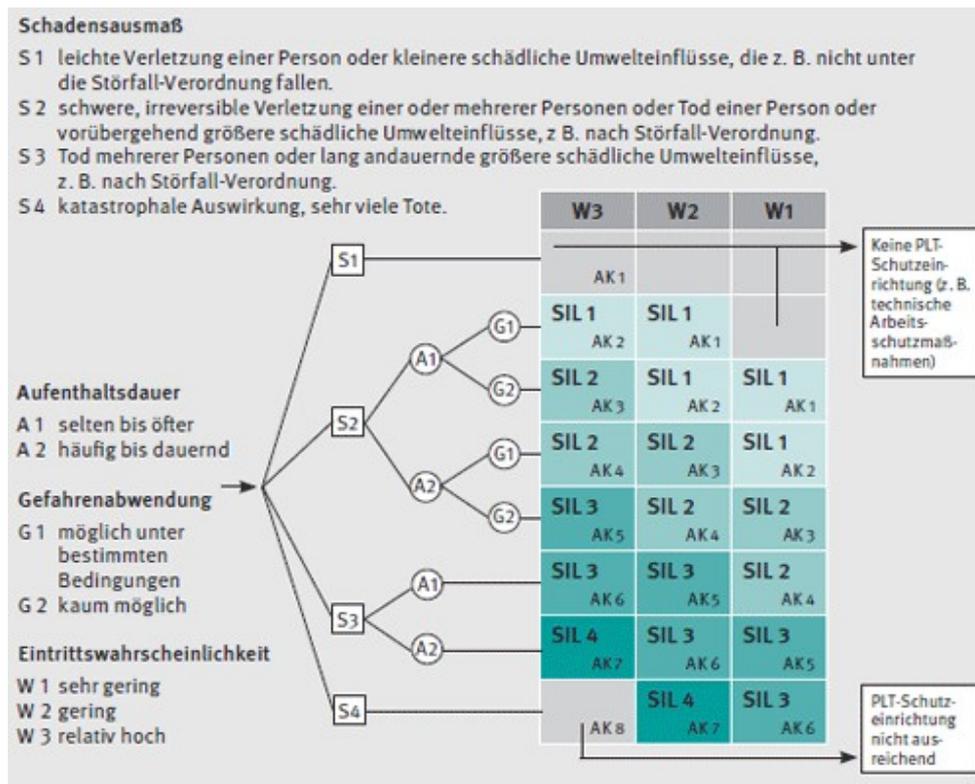


Abb. 5.10: Darstellung zur Bestimmung der Anforderungsklasse bzw. *Safety Integrity Levels* bei Risikobewertungen (VDI/VDE2180).<sup>[53]</sup>

Die Abb. 5.10 stellt die Risikobewertung dar. Dabei wird zunächst gefragt, wie hoch das Schadensausmaß der Störung ist. Wenn davon ausgegangen werden kann, dass eine schwerwiegende, irreversible Verletzung oder eine vorübergehende Veränderung der Umwelt statt findet, wird der Störfall in die Schadensausmaßklasse „S2“ eingeteilt. Zur Bewertung gehört ebenfalls, wie hoch die Exposition mit dem Risiko ist, und, ob sich die Gefahr durch die Störung abwenden lässt. Wenn ein Abwenden der Gefahr möglich ist, können Schutzeinrichtungen einer niedrigeren Anforderungsklasse zu Überprüfung des Prozesses eingesetzt werden. Risiken mit unterschiedlichen Eintrittswahrscheinlichkeiten, aber gleichem Schadenspotenzial können auch unterschiedlich klassifiziert werden. Für das Risiko ist daher nicht nur das Schadensausmaß von Relevanz.<sup>[53]</sup>

Zur Erstellung eines Sicherheitskonzeptes gibt es verschiedene Vorgehensweisen, die von rechtlichen Normen und Gesetzen abgeleitet sind. Der Umgang mit exothermen Reaktionen wird in der TRAS 410<sup>[3]</sup> behandelt. Diese technische Regel dient oft als Leitfaden für die Auslegung eines Reaktors mit exothermen Reaktionen.

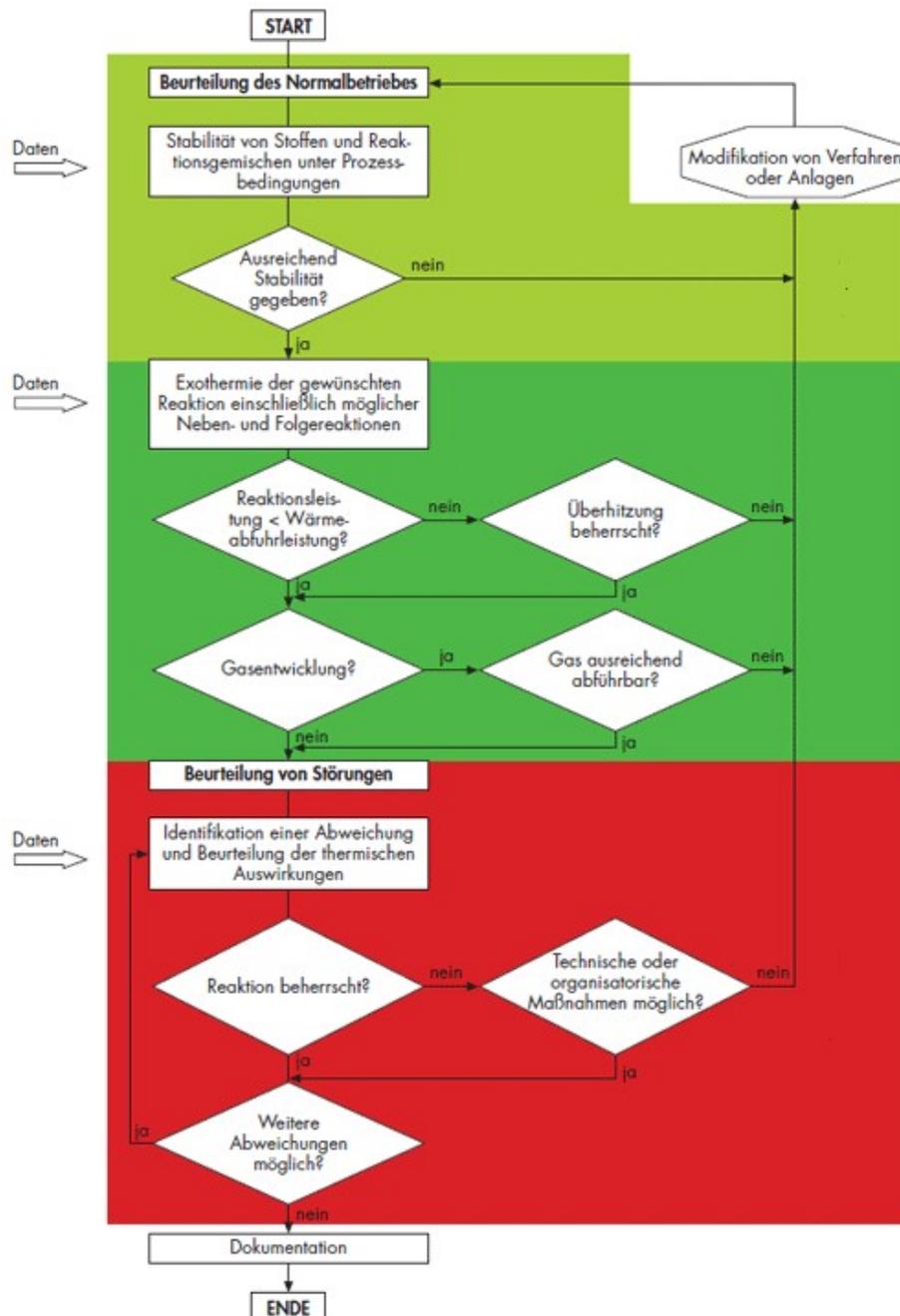


Abb. 5.11: Iteratives Bewertungs- und Bestimmungsverfahren für exotherme Reaktionen.<sup>[54]</sup>

Ein Sicherheitskonzept beinhaltet immer beide Betriebszustände (bestimmungsgemäßer Betrieb und gestörter Betrieb). Wenn ein Konzept einen bestimmten Punkt von Abb. Abb. 5.11 nicht besteht, muss die ganze Anlage neu verifiziert werden. Das gilt auch für schon durchlau-

fene Beurteilungsprozesse. Jeder Schritt benötigt Daten die als Grundlage der Bewertung dienen. Dabei können verschiedene Quellen z.B. vorhandene Literatur oder eigene Experimente benutzt werden. Kalorimetrische Messmethoden sind besonders zur Einschätzung von Kühl- und Wärmeleistung relevant. Je nach Versuchsaufbau können aber auch Gaszusammensetzungen und Druckinformation ermittelt werden. Die Wärmeleistung einer Reaktion ( $\dot{Q}_{\text{Reak}}$ ) kann mit folgender Gleichung errechnet werden:

$$\dot{Q}_{\text{Reak}} = r \cdot V \cdot (-\Delta H_R) \quad (5.16)$$

$r$  = Reaktionsgeschwindigkeit;  $V$  = Volumen des Reaktionsgemisches;  $H_R$  = molare Reaktionswärme

Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich über folgende Gleichung berechnen:

$$r = k \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{R T_{\text{RG}}}\right)} \cdot c_{A_0}^n \cdot (1 - X)^n \quad (5.17)$$

$k$  = Häufigkeitsfaktor;  $E_A$  = Aktivierungsenergie;  $R$  = universelle Gaskonstante;  $T_{\text{RG}}$  = Temperatur des Reaktionsgemisches;  $c_{A_0}$  = Anfangskonzentration;  $n$  = Reaktionsordnung;  $X$  = Umsatz

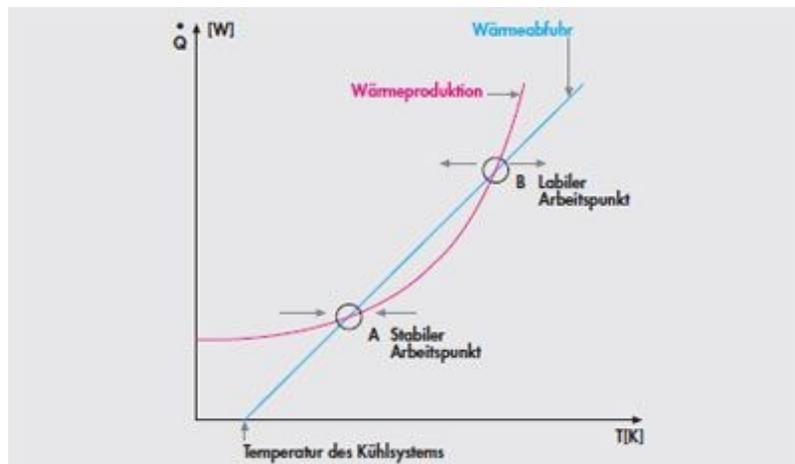


Abb. 5.12: SEMJONOW-Diagramm – Darstellung der Wärmeproduktionsrate eines Systems gegenüber der Kühlleistung.<sup>[54]</sup>

Um die Sicherheit eines Prozesses zu gewähren, muss das Kühlsystem mehr Wärme abführen als die Prozesse produzieren. SEMJONOW entwickelte hierfür ein Modell, das die Kühlleistung des Kühlsystems mit der Wärmeentwicklung des Prozesses zusammenbringt. Für die Kühlleistung ( $\dot{Q}_{\text{ex}}$ ) gilt folgende Formel:

$$\dot{Q}_{\text{ex}} = U \cdot A \cdot (T_{\text{RG}} - T_{\text{K}}) \quad (5.18)$$

$U$  = Wärmedurchgangskoeffizient;  $A$  = Wärmeaustauschfläche;  $T_{\text{K}}$  = Temperatur des Kühlsystems.

In Abb. 5.12 wird dargestellt, dass die Wärmeproduktion ein exponentielles Wachstum hat und die Wärmeabfuhr sich linear entwickelt. Wenn die Wärmeproduktion unterhalb der Wärmeabfuhr liegt ist der Wärmeabtrag größer als die -produktion. Die Schnittpunkte sind daher als Grenzen des Arbeitsbereiches definiert. Sie stellen den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts dar. Wenn die Temperatur des Systems steigt, so bewegt sich der untere Schnittpunkt in dem Bereich wo die Kühlleistung gegenüber der Wärmeproduktion dominiert. Dadurch pendelt sich das System zurück auf den stabilen Arbeitspunkt ein. Wenn die Temperatur sinkt, dominiert die Wärmeproduktion und pendelt sich ebenfalls wieder ein. Deshalb wird der untere Schnittpunkt als stabiler Arbeitspunkt bezeichnet. Das thermodynamische Gleichgewicht kann hier in beiden Fällen erhalten werden. Beim labilen Arbeitspunkt herrscht auch ein thermodynamisches Gleichgewicht, aber bei Temperaturerhöhung oder -erniedrigung kann der Arbeitspunkt nicht mehr erreicht werden. Niedrigere Temperaturen können durch den stabilen Arbeitspunkt abgefangen werden, aber höhere Temperaturen würden zu einer unkontrollierten Wärmeproduktion führen. Die obigen Darstellungen geht davon aus, dass Wärmeproduktion und Kühlleistung immer auf Temperatur gehalten werden können. Dies ist aber nicht immer der Fall. Dies wurde auch von SEMJONOW beschrieben (Abb. 5.13 und Abb. 5.14).

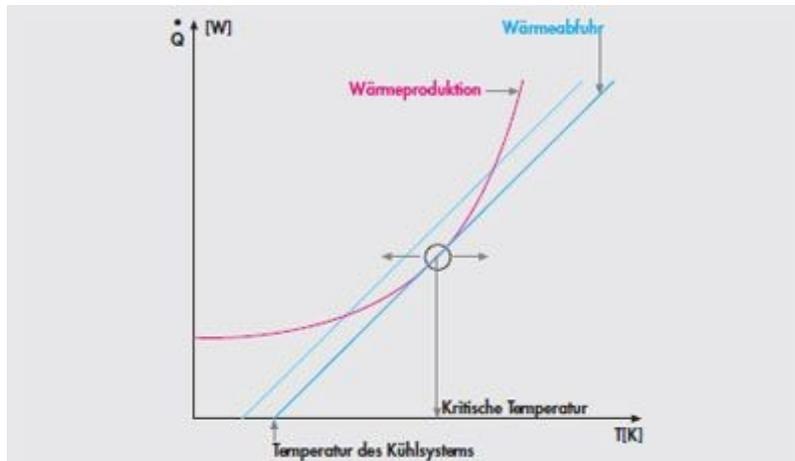


Abb. 5.13: SEMJONOW-Diagramm bei sinkender Kühlleistung des Systems.<sup>[54]</sup>

Als erster Fall kann sich die Temperatur des Kühlsystems verändern. Die Steigerung der Kühlsystemtemperatur führt zur einer verminderten Kühlleistung und zu einer Verschiebung der Wärmeabfuhrgeraden. Wenn sie nur tangential an der Wärmeproduktion liegt wird eine „Kritische Temperatur“ erreicht. An dieser Temperatur kann das System nicht mehr sicher geführt werden. Durch dieses Modell können die Temperaturgrenzen für das Kühlsystem ermittelt werden, um einen sicheren Betrieb des Systems zu gewährleisten. Als zweiter Fall kann sich

die Wärmeproduktion im System erhöhen. Die Erhöhung führt zur stärkeren Krümmung der Kurve und zum Angleichen der Schnittpunkte. Wenn nur noch ein Schnittpunkt vorhanden ist, wird ebenfalls eine „Kritische Temperatur“ erreicht. Durch dieses Modell lassen sich die zulässigen Systemtemperaturen ermitteln. Im Labormaßstab ist das Modell leicht anzuwenden, da sich erhöhte Wärmeproduktion durch ein geeignetes Wasserbad leicht abführen lässt.

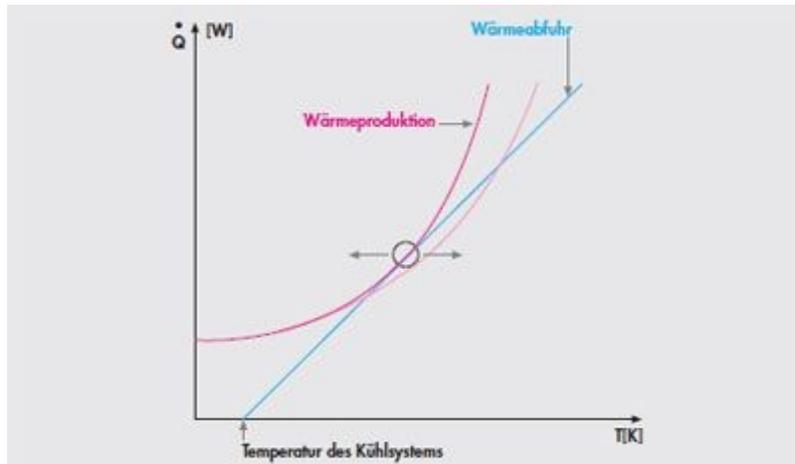


Abb. 5.14: SEMJONOW-Diagramm bei Erhöhung der Wärmeproduktionsrate eines Systems.<sup>[54]</sup>

Die mögliche Kühlleistung im Labor übersteigt die Wärmeproduktion einer Reaktion in einem gewöhnlichen Reaktionskolben um ein vielfaches.

Beim *Scale-up*, dem Überführen vom Labormaßstab in den technischen Maßstab, müssen Oberflächen/Volumen-Verhältnisse beachtet werden. Durch das Vergrößern des Reaktionsgefäßes kommt das *square-cube law* zum Einsatz. Das bedeutet, wenn eine Form ihrer Größe steigert, wächst das Volumen schneller an als die Oberfläche. Weniger Austauschfläche bedeutet weniger Kühlleistung.

Tab. 5.1: Beispiel für die Wärmeabfuhr beim *Scale-up* vom Labor in den Produktionsbetrieb.<sup>[54][39]</sup>

Reaktorgröße [m <sup>3</sup> ]	0,001	1
Kühlfläche [m <sup>2</sup> ]	0,046	4,4
Spezifische Kühlfläche [m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> ]	46	4,4
Spezifische Kühlleistung [kWm <sup>-2</sup> ]	15	15
Kühlleistung [kW]	0,69	66
Wärmeproduktionsrate bei 0 Minuten Dosierzeit [kW]	0,1	94
Wärmeproduktionsrate bei 100 Minuten Dosierzeit [kW]	0,06	60
Wärmeproduktionsrate bei 180 Minuten Dosierzeit [kW]	0,03	33

In Tab. 5.1 ist ein Beispiel für eine Reaktionsvergrößerung dargestellt von einem Liter auf

1000 Liter Reaktorgröße. Die spezifische Kühlfläche, die Kühlfläche, die pro Volumeneinheit zur Verfügung steht, nimmt um das 10-fache ab. Bei Annahme, dass das Kühlsystem immer die gleiche Wärme abführt, in diesem Fall  $15 \text{ kW m}^{-2}$ , wird bei einem 1-Liter-Reaktor bei vollständiger Zugabe des Reaktionsgemisches die Wärmeproduktion abfangen. Bei einem 1000-Liter-Reaktor würde die Kühlleistung bei vollständiger Zugabe nicht mehr ausreichen. Um die momentane Wärmeproduktionsrate zu verringern, kann eine gestaffelte Zugabe z.B. durch Dosierung implementiert werden. Bei 100 Minuten Zugabezeit verringert sich die momentane Wärmeproduktionsrate auf 60 kW, welche noch durch das Kühlsystem reguliert werden kann.

Wenn diese Dosierung bei einem 1-Liter-Reaktor verwendet wird, kann die momentane Wärmeproduktionsrate so niedrig sein, dass keine Kühlung, sondern sogar eine Heizung, erforderlich ist. Üblicherweise kann eine 1-Liter-Reaktor isotherm gefahren werden, da die Kühlleistung diesen Betrieb gewährleistet. Große Reaktoren reagieren dagegen nahezu adiabatisch, die spezifische Kühlfläche reicht üblicherweise für einen isothermen Betrieb nicht aus.<sup>[54][55][56]</sup>

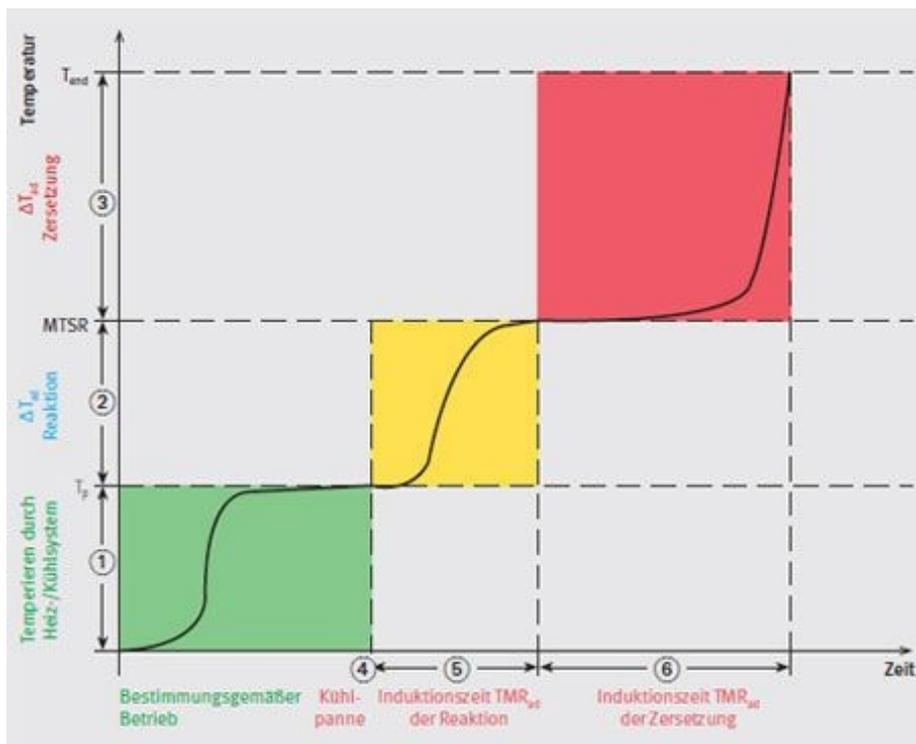


Abb. 5.15: Schematischer Temperaturverlauf eines Reaktionsgemisches mit Kühlausfall während der Reaktion. Es sind alle wesentlichen kalorimetrischen Kenngrößen markiert.<sup>[55]</sup>

Eine Kühlpanne lässt sich mit verschiedenen kalorimetrischen Kenngrößen beschreiben. In Abb. 5.15 ist der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit Kühlausfall dargestellt. Im bestimmungsgemäßen Betrieb wird die Reaktionsmischung auf die Pro-

zesstemperatur gebracht. Wenn während des Betriebs die Kühlung ausfällt, läuft die Reaktion weiter, was zum Temperaturanstieg des Reaktionsgemisches führt. Die Reaktion kann das Reaktionsgemisch nur auf eine bestimmte Maximaltemperatur bringen, die MTSR genannt wird. Um die Zeit zu charakterisieren, die benötigt wird, um auf eine Maximaltemperatur zu kommen, wird die Größe adiabatische Induktionszeit ( $TMR_{ad}$ , *time to maximum rate*) eingeführt. Üblicherweise wird mit dieser Zeit abgeschätzt, wie viel Zeit zum außer Kontrolle geraten der Reaktion verbleibt, die ggf. für Gegenmaßnahmen genutzt werden kann. Die Temperaturdifferenz zwischen Prozesstemperatur und MTSR wird als adiabatischer Temperaturanstieg der Reaktion bezeichnet ( $\Delta T_{ad}$ ). Dabei muss der beim Eintritt der Kühlpanne vorliegende Umsatz berücksichtigt werden.

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q_{\text{Reaktion}}}{C_p} \quad (5.19)$$

$C_p$  = spezifische Wärmekapazität des Reaktionsgemisches;  $Q_{\text{reaktion}}$  = Bruttoreaktionsenthalpie

$$TMR_{ad} = \frac{C_p \cdot R \cdot T_0^2}{\dot{Q}_0 \cdot E_A} \quad (5.20)$$

$T_0$  = Ausgangstemperatur zum Zeitpunkt der Kühlpanne;  $\dot{Q}_0$  = Wärmeleistung zum Zeitpunkt der Kühlpanne. Diese Gleichung gilt für eine Reaktion 0. Ordnung und ist deshalb als eine konservative Abschätzung anzusehen.

Die Prozesstemperatur muss so ausgelegt werden, dass die  $TMR_{ad}$  24 Stunden beträgt. Diese Temperatur wird *AZT24* genannt. In der TRAS 410<sup>[3]</sup> wird diese Temperatur-10 K als geeignete Prozesstemperatur genannt, da dies im Fall einer Panne dem Betrieb 24 Stunden Zeit lässt zu handeln, bevor die Reaktion durchgehen sollte und unkontrollierbar wird.

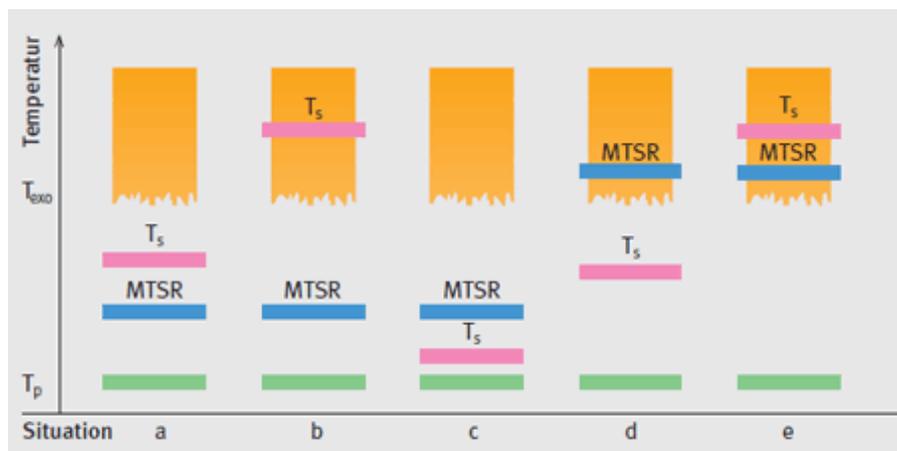


Abb. 5.16: Unterschiedliches Gefahrenpotenzial von unkontrollierten Reaktionen mit Berücksichtigung ihrer Eigenschaften und ihrer Umgebung.<sup>[55]</sup>

Die Temperaturerhöhung durch die gewünschte Reaktion, in Folge der wegfallenden Kühlung während einer Kühlpanne, kann zum Einsetzen weiterer Reaktionen führen, die das Reaktionsgemisch weiter erhitzen oder sich selbst zersetzen. Der weitere stetige Temperaturanstieg führt zwangsläufig zum Einsetzen von Zersetzungsreaktionen. Zersetzungsreaktionen sind gewöhnlicherweise sehr energiereich und führen zu kleinen Produktmolekülen, die einen entsprechend höheren Dampfdruck haben, so dass es in geschlossenen Reaktoren zu einem Druckanstieg kommt. Die Zersetzungsreaktionen werden äquivalent zu der Prozessreaktion mit den Größen des adiabatischen Temperaturanstieges und der adiabatischen Induktionszeit charakterisiert. Bei einer Kühlpanne kann die Verdampfungswärme beim Sieden der Reaktionskomponenten den Verlauf der Temperaturerhöhung mindern. In Abb. 5.16 ist dieser Sachverhalt verdeutlicht. In Situation a liegt die Siedetemperatur der Komponenten über der MTSR, aber unterhalb des Zersetzungstemperaturbereichs. Die Siedetemperatur wirkt hier als Schranke, da das Reaktionsgemisch den Zersetzungsbereich, vor der vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels bzw. der siedenden Reaktionskomponenten, nicht erreichen kann. Diese Situation ist besonders sicher. In Situation b kann das Reaktionsgemisch sich nicht so weit erwärmen, das es in den eigenen Zersetzungsbereich kommt. Die Siedetemperatur liegt aber im Zersetzungsbereich und kann daher nicht als Schranke fungieren, falls durch externe Einflüsse das Reaktionsgemisch heißer wird als die gewünschte Reaktion liefert. Daher ist dieser Fall weniger sicher als Situation a. Beim dritten Fall (Situation c) befindet sich die Siedetemperatur zwischen Prozesstemperatur und MTSR. Bei einem Kühlausfall fängt das Gemisch sehr schnell an zu verdampfen, da die produzierte Wärme den Siedepunkt überschreitet. Bei einem offenem Reaktor kann dies als Siedebarriere wirken, wenn ausreichend Lösemittel vorhanden ist. Die rasche Verdampfung führt zum Druckanstieg und ggf. zur Bildung eines festen Rückstandes der sehr reaktiv ist, sich schnell erwärmen kann, die Durchmischung behindert und dadurch die Reaktion unbemerkt außer Kontrolle gerät. Die Situation d ist wie die Situation c mit dem Unterschied, dass der MTSR schon im Zersetzungsbereich liegt. Dadurch setzen Zersetzungsreaktionen schon im flüssigen Zustand ein. Situation e ist die ungünstigste Zusammenstellung der Prozesskomponenten. Die MTSR erreicht den Zersetzungsbereich und die Siedetemperatur kann nicht als Siedebarriere dienen, da sie über der MTSR liegt.<sup>[53][54][55][56]</sup>

Üblicherweise werden stark exotherme Reaktionen portionsweise oder halbkontinuierlich durch eine Dosierung in den Reaktor gegeben, um ihre momentane Wärmeleistung zu verringern und einen sicheren Betrieb zu gewährleisten.<sup>[46]</sup> Diese Reaktionsführung wird *semibatch* genannt. Eine gängige Vorgehensweise ist das Vorlegen einer Komponente A und die Zudo-

sierung der Komponente B. Die Reaktionsführung ist in zwei Abschnitte geteilt, die Dosierungsphase und die Nachreaktion. Die Reaktionskomponente A wird auf eine konstante Manteltemperatur gebracht ( $T_C$ ). Die Komponente B wird üblicherweise mit konstantem Volumenstrom zudosiert. Die Dosierung stellt sicher, dass nur eine geringe Menge der Komponente B im Reaktionsgemisch vorhanden ist und für die Reaktion zur Verfügung steht (Vermeiden von Akkumulation). So lässt sich eine nahezu konstante Wärmeproduktion erzwingen. In Abb. 5.17 ist zu erkennen, dass die Konzentration von B während der gesamten Reaktion relativ niedrig bleibt und die Konzentration von A kontinuierlich abnimmt. Durch die starke Abnahme der Komponente A steigt der Anteil der Komponente B zum Dosierungsende an. Die Reaktionsgeschwindigkeit während des Prozesses ist näherungsweise gleichbleibend, welches als Quasi-Stationarität bezeichnet wird. Am Anfang der Dosierungsphase ist die Reaktionsgeschwindigkeit höher, da dort die Reaktion anläuft. Für manche Reaktionen ist dieses Überschnellen für den Reaktionsbeginn notwendig. Der Beginn der Zudosierung muss daher der Reaktion angepasst werden. Da die Reaktionsmedien üblicherweise kalt zugegeben werden tragen sie zur Abkühlung des Reaktionsgemisches bei.

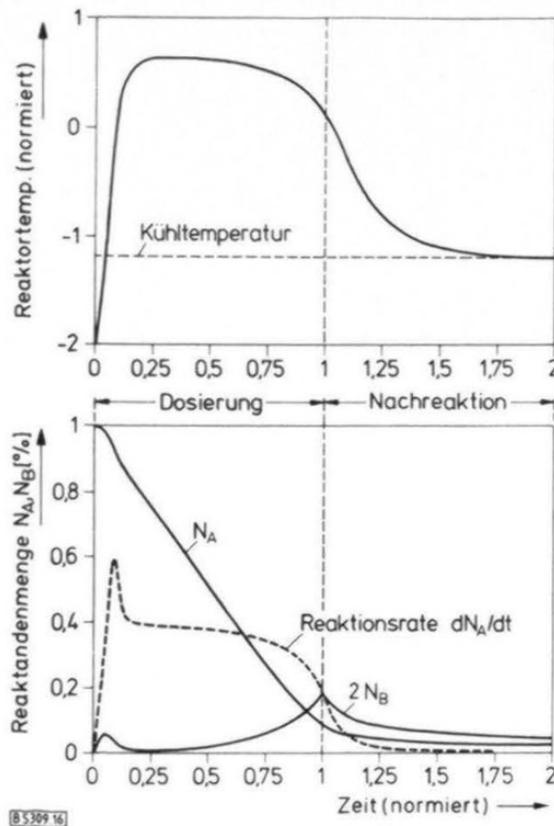


Abb. 5.17: Theoretischer Temperaturverlauf einer *semibatch*-Reaktion mit vorgelegter Komponente A mit Konzentrationsverläufen und Reaktionsrate von A.<sup>[57]</sup>

Wenn die Dosierungsrate richtig gewählt wird, kann die entstehende Wärme durch das kalte Medium abgefedert werden. Dadurch kann das Reaktionsgemisch nahezu isotherm gefahren werden. Wenn die Zudosierungsrate zu hoch ist, kühlt das Reaktionsgemisch aus, was zum Erliegen der Reaktion führt. Die Zudosierung muss ungefähr der Reaktionskonstante der Reaktion entsprechen. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit niedriger ist als die Zudosierungsrate, führt dies zur Akkumulation der Komponente B im Reaktor. In Abb. 5.18 wird dieser Sachverhalt dargestellt.

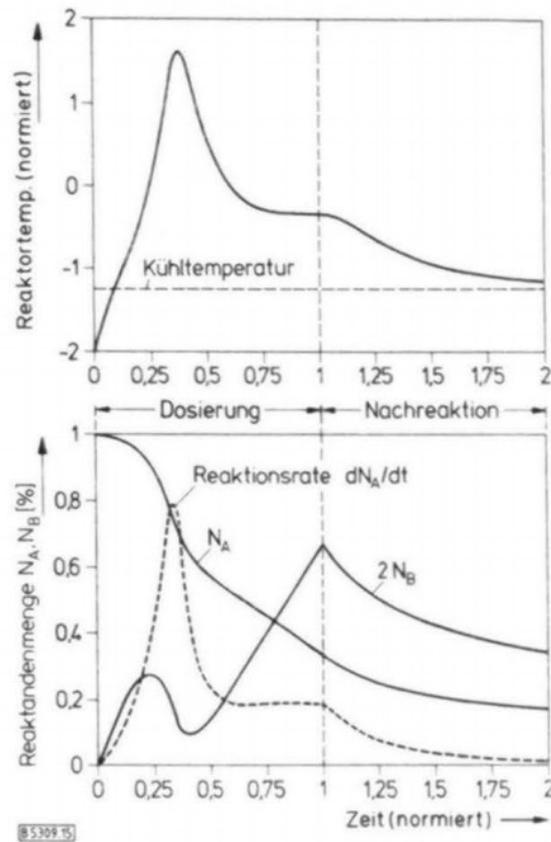


Abb. 5.18: *Semibatch*-Reaktion mit Startschwierigkeiten.<sup>[57]</sup>

Es ist zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst aufgrund des Überschusses an Komponente B und auch die Reaktortemperatur extrem ansteigt. Im weiteren Verlauf kühlt das zugeführte Medium das Reaktionsgemisch ab, was zu einer Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Die verlangsamte Reaktion führt zum Akkumulieren der Komponente B. In dem gezeigten Beispiel endet die Zudosierung und die beiden Komponenten reagieren in der Nachreaktion ab. Dies ist nicht immer der Fall. Wenn das Gemisch von außen geheizt wird, kann die Reaktion von A und B zum plötzlichen Temperaturanstieg im Reaktor führen, was bei hohen Mengen A und B zu einer instabilen Reaktionsmischung führt. Die Komponenten reagieren schlagartig mit hoher Wärmeproduktion ab. Dies führt zum Durchgehen der Re-

aktion. Zur Bestimmung von Dosiergeschwindigkeiten werden kinetische Daten benötigt, welche durch kalorimetrische Methoden erfasst werden können. Diese Betriebsweise muss während der Dosierphase gegen zu tiefe Reaktortemperaturen abgesichert werden.

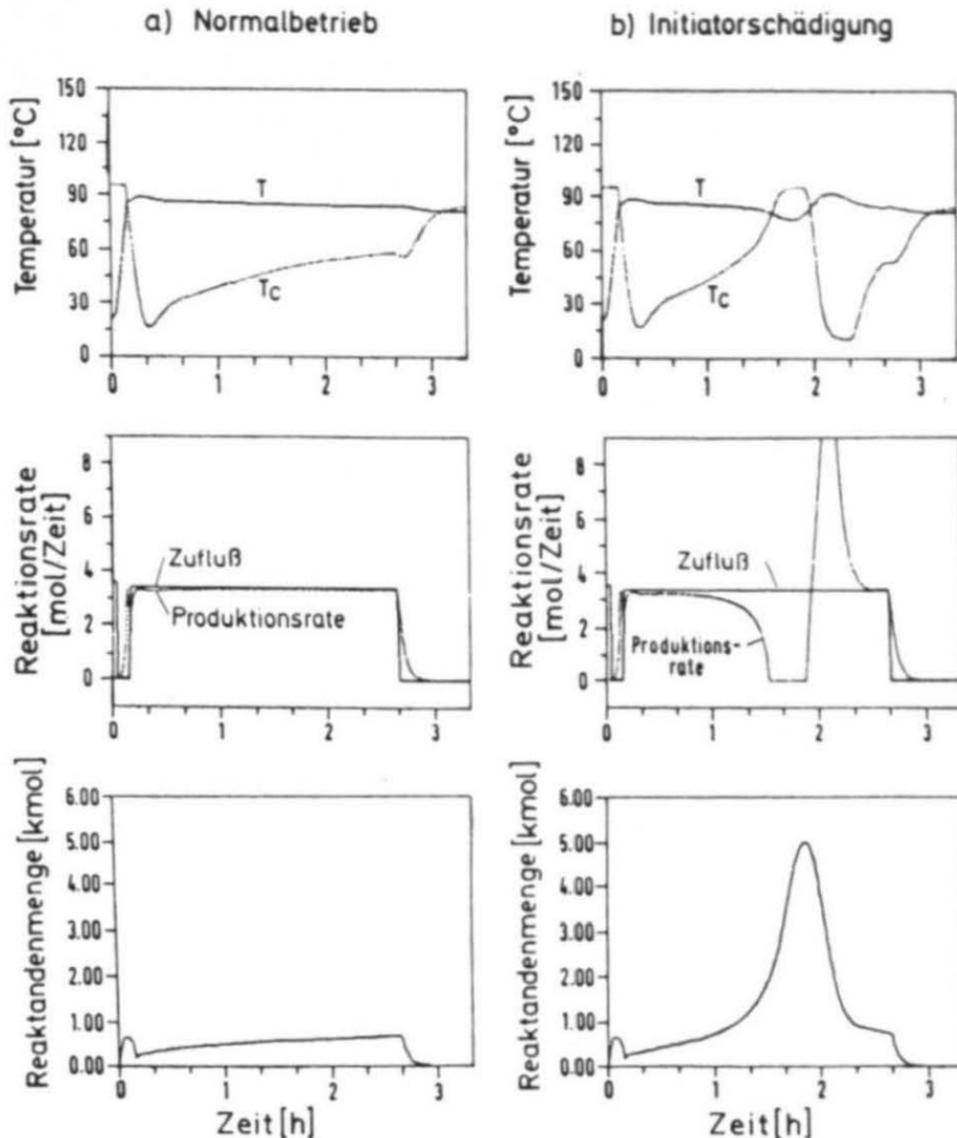


Abb. 5.19: Theoretische Temperatur-, Reaktionsraten- und Reaktandenmengenverläufe einer *semibatch*-Reaktion im a) Normalbetrieb und b) die Störung durch Initiatorschädigung.<sup>[57]</sup>

Auch wenn die Dosierrate richtig eingestellt ist, kann es zu Akkumulation von Reaktionskomponenten führen z.B. bei einem Katalysatorausfall (Abb. 5.19). Während des Prozesses sinkt bei dieser Störung die Produktionsrate stark ab, der Zufluss bleibt aber erhalten. Die externe Heizung wirkt dem Temperaturabfall entgegen, so dass die Reaktionstemperatur konstant bleibt. Die zusätzliche Wärmezufuhr führt zum schnellen „Anspringen“ der Reaktion und einer hohen Produktionsrate, welche sich in der Temperaturerhöhung des Reaktors nie-

derschlägt. Zur Kontrolle des Prozesses ist daher die Überwachung der Manteltemperatur sinnvoll. Diese Art von Störung kann lange unbemerkt bleiben, daher ist bei *semibatch* Reaktoren eine kritische Temperaturüberwachung wichtig.<sup>[56][57]</sup>

#### 5.4 Kalorimetrische Messmethoden

Mit kalorimetrische Messmethoden können verschiedene thermodynamische und kinetische Daten ermittelt werden, die zur Auslegung von Anlagen beitragen. Dabei hat jede Methode ihre eigenen Empfindlichkeiten und wird bevorzugt für die Messung bestimmter Kenngrößen eingesetzt.

Tab. 5.2: Üblich verwendete kalorimetrische Fahrweise zur Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Kenngrößen (x\* = spezieller Anlagenaufbau benötigt).<sup>[56]</sup>

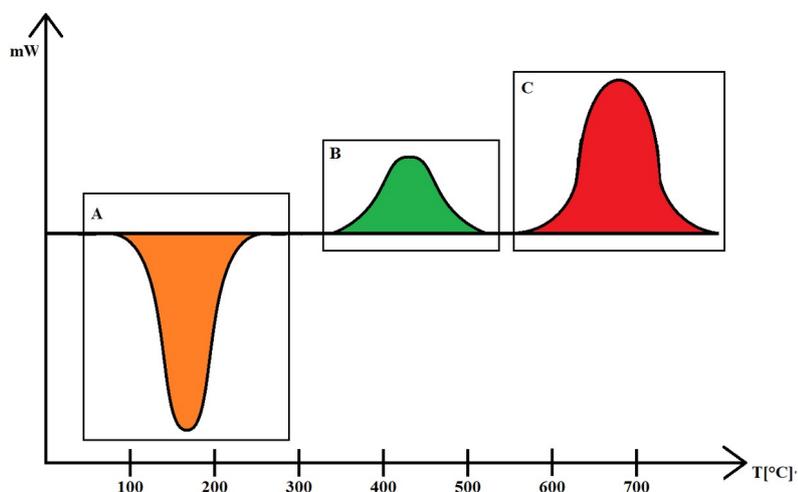
		Scan- methode	Adiabatisch	Reaktions- kalorimetrie
Thermodynamisch	Bruttoreaktionsenthalpie	x		x
	Adiabatischer Temperaturanstieg	x	x	x
	MTSR			x
	MPSR		x	
	spezifische Gasmenge			x*
Kinetisch	Reaktionsgeschwindigkeit	x	x	x
	Akkumulation chemischer Energie			x
	max. Wärmeproduktionsrate			x
	max. Druckanstiegsgeschwindigkeit		x	
	Adiabatische Induktionszeit	x	x	
	Onset-Temperatur	x	x	
	max. Gasentwicklungsgeschwindigkeit			x*

##### 5.4.1 Scanmessmethoden

Unter kalorimetrischen Scanmethoden werden Screeninganalysen zusammengefasst, die einem linearen Temperaturprofil unterworfen sind. Dies bedeutet, dass die Probe mit einer konstanten Heizrate erwärmt und ihre Wärmeproduktion als Temperaturdifferenz relativ zu einer Referenzsubstanz aufgenommen wird. Üblicherweise befinden sich die Probenmengen im Milligrammmaßstab. Die üblichste Scanmethode ist die Messung mit DSC. Weitere Scanmethoden bzw. -apparate sind TAM, DTA und C80.

Vorteile solcher Apparaturen sind der vergleichsweise geringe Zeitaufwand, kleine Probenmengen und ein einfacher Geräteaufbau. Mit der DSC können z.B. auch einzelne Reaktionsstufen bzw. Folgereaktionen der Probe nachverfolgt werden. Voraussetzung dafür ist, dass sie während unterschiedlicher Temperaturbereiche auftreten und so getrennt voneinander darstellbar sind. In Abb. 5.20 ist ein schematischer Graph, der dies verdeutlicht. In A kommt es zum Schmelzen der Probe, dies ist ein endothermer Prozess und wird im DSC mit negativen

Werten aufgenommen. B stellt einen erwünschten Prozess dar, C einen unerwünschten z.B. die Zersetzungsreaktion.



**Abb. 5.20:** Schematische Darstellung einer DSC-Messung mit basisliniengetretenen Reaktionsbereichen. A) Schmelzen der Probe (endothermer Prozess), B) gewünschte Reaktion (exotherm), C) Zersetzung (exotherm).<sup>angelehnt an [56]</sup>

Die Nachteile sind: die niedrige Probenmenge muss repräsentativ für die Gesamtprobe sein. Durch die kleine Probenmenge kommen Oberflächeneffekte zum Tragen, welche im größeren Maßstab keine Rolle mehr spielen und zur Fehlinterpretation der Ergebnisse führen können. Außerdem besitzt die Messmethode keine hohe Sensitivität, so dass sehr große Sicherheitszuschläge auf die Ergebnisse gemacht werden müssen, die oftmals mit einer Kostenerhöhung einhergehen. In der TRAS 410<sup>[3]</sup> werden für DSC Ergebnisse Temperaturzuschläge von 100 K empfohlen. DSC und DTA werden als Begriffe oft äquivalent benutzt, unterscheiden sich aber in ihrem Messprinzip.

Bei der DTA wird die Referenz und die Probe in einem Ofen kontinuierlich erhitzt. Wenn bei der Probe eine Reaktion einsetzt, verändert sich die Temperatur zur Referenz. Diese Temperaturdifferenz wird aufgezeichnet. In Abb. 5.21 wird der schematische Aufbau eines DTA Blocks dargestellt. Die Proben befinden sich in einem geheizten Raum, in manchen Aufbauten in einem vollständigen Ofen, und werden simultan geheizt. Die Heizung wird über ein Temperaturprofil gesteuert. Das Tiegelmaterial der Probe und der Referenz muss gleich sein. In der Referenzprobe darf es in dem abgefahrenen Temperaturbereich zu keiner Reaktion kommen. Die DSC wiederum funktioniert über die Aufnahme der Änderung der Wärmeflussrate zwischen Probe und Referenz. Hierfür gibt es zwei verschiedene Aufbauten: Leistungsdifferenzkalorimeter und Wärmestromdifferenzkalorimeter. Das Wärmestromdifferenzkalori-

meter (*heat flux* DSC) ähnelt im Aufbau der DTA-Messung (Abb. 5.22). Der einzige Unterschied liegt darin, dass eine Temperaturdifferenz in einen Wärmestrom überführt und die Differenz des Wärmestroms zwischen Proben und Referenz aufgezeichnet wird.

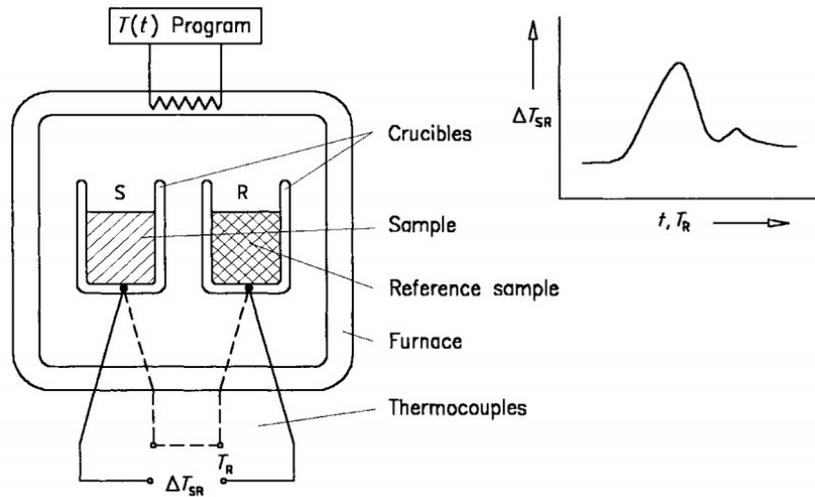


Abb. 5.21: Schematischer Aufbau eines DTA-Messblocks.<sup>[58]</sup>

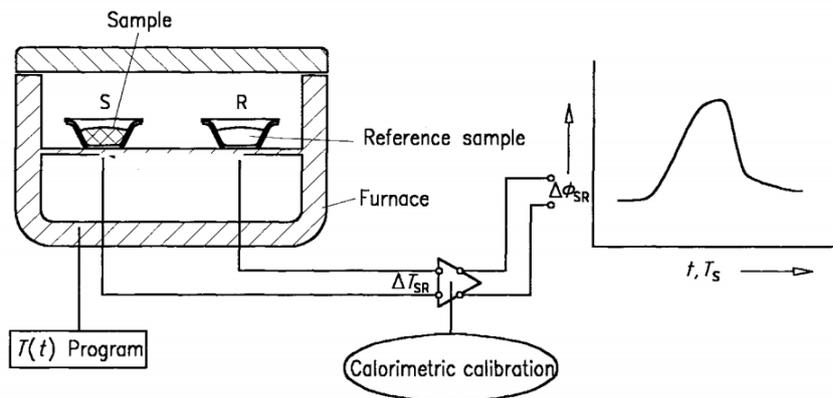


Abb. 5.22: Schematischer Aufbau eines DSC-Wärmestromdifferenzkalorimeters (*heat flux*).<sup>[58]</sup>

Der Aufbau des Leistungsdifferenzkalorimeters (*power compensating* DSC) ist in Abb. 5.23 dargestellt. Jede Probe hat ihren eigenen Ofen und wird separat geheizt. Das Messprinzip funktioniert über eine semi-isotherme Fahrweise. Dabei wird versucht, dass beide Proben immer die gleiche Temperatur behalten. Die Kontrolle der Temperatur wird über die Leistung der einzelnen Öfen gesteuert. Wenn bei beiden Proben keine Reaktion auftritt, sind die Leistungen der Öfen fast identisch. Der restliche Leistungsunterschied wird durch eine Temperaturdifferenz zwischen den Proben dargestellt und ist dabei die Basislinie der Messung. Beim Einsetzen einer Reaktion muss die Leistung des Probenofens gedrosselt oder erhöht werden.

Diese Leistungsdifferenz ist proportional zur Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Referenz.

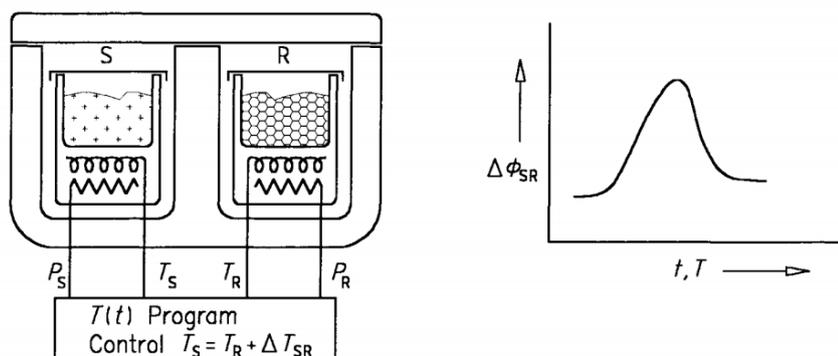


Abb. 5.23: Schematischer Aufbau eines DSC-Leistungsdifferenzkalorimeters (power compensating).<sup>[58]</sup>

DSC-Methoden kommen für verschiedenste Anwendung zum Einsatz. In der Kristallografie können Phasenübergänge aufgezeichnet und charakterisiert werden. In der Makromolekularen Chemie werden die Messungen zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen von Polymeren genutzt. Diese Größe ist entscheidend für den Härte- und Sprödhheitsgrad dieser Materialien. In der chemischen Sicherheitstechniken werden die Messungen für die Bestimmung der Bruttoreaktionsenthalpie, der Onset-Temperatur bei Zersetzung oder des adiabatischen Temperaturanstieges genutzt. Die Bruttoreaktionsenthalpie wird durch ein Integral über den Zeitbereich während der Reaktion bestimmt. Bei der Zersetzung wird die Onset-Temperatur als merklicher Anfang des Zersetzungsprozesses definiert. Hierfür gibt es unterschiedliche Bestimmungsverfahren: die gängigste Berechnung erfolgt durch die Tangentenlegung über die Maximaltemperatur, da diese Temperatur bei Phasenübergängen besonders genaue Ergebnisse hervorbringt. Für Zersetzungen ist diese Bestimmung ungenau, da Zersetzungen auch in niedrigeren Temperaturbereichen stattfinden und eine nicht wahrzunehmende Wärmeabgabe erzeugen. Erst wenn diese merklich vom Rauschen absteigt, kann sie von der DSC aufgenommen werden. Anders als Phasenübergänge sind sie daher nicht klar abgegrenzt. Üblicherweise wird daher der augenscheinliche Anfang der Zersetzung als Onset-Temperatur gewählt. Durch die Erfassung dieser Daten lassen sich weitere thermodynamische und kinetische Daten errechnen. Über die Bruttoreaktionsenthalpie kann der adiabatische Temperaturanstieg berechnet werden. Wenn mehrere DSC Kurven mit verschiedenen Heizraten aufgenommen werden, können mit einem ARRHENIUS-Plot kinetische Daten wie die Reaktionsgeschwindigkeit und die Aktivierungsenergie errechnet werden. Dies setzt voraus, dass die erhaltene Reaktionsenthalpie nur von einer Reaktion hervorgerufen wird. Da die Reaktionsenthalpie immer eine

Bruttogesamtenenthalpie ist, sind auch die erhaltenen kinetischen Daten immer als Bruttowert zu verstehen z.B. Bruttoaktivierungsenergie.<sup>[56][58][59]</sup>

#### 5.4.2 Adiabatische Messmethoden

Adiabatische Messmethoden definieren sich darüber, dass es bei der Messung keinen Wärmeaustausch mit der Umgebung gibt.<sup>[46]</sup> Für dieses Messprinzip kommen zwei verschiedene Techniken zum Einsatz. Als Erstes eine vollständige Isolierung zur Umgebung, sodass keine Wärmeabgabe möglich ist. Dies ist näherungsweise in einem Dewar-Gefäß möglich. Üblicherweise wird aber ein geregelter Mantel, der die Umgebungstemperatur der Proben-temperatur angleicht, genutzt. Hierfür gibt es verschiedene kommerzielle Kalorimeter: ARC, Phi-TEC (I&II), VSP, Autoklav oder Druckwärmestau. Adiabatische Messungen sind für industrielle Zwecke besonders interessant, da große Reaktoren bei *Runaway*-Ereignissen nahezu adiabatisch reagieren. Die Ergebnisse sind daher sehr realitätsnah. Der einfachste Aufbau ist über das ARC. In Abb. 5.24 ist der schematische Aufbau eines solchen Kalorimeters dargestellt.

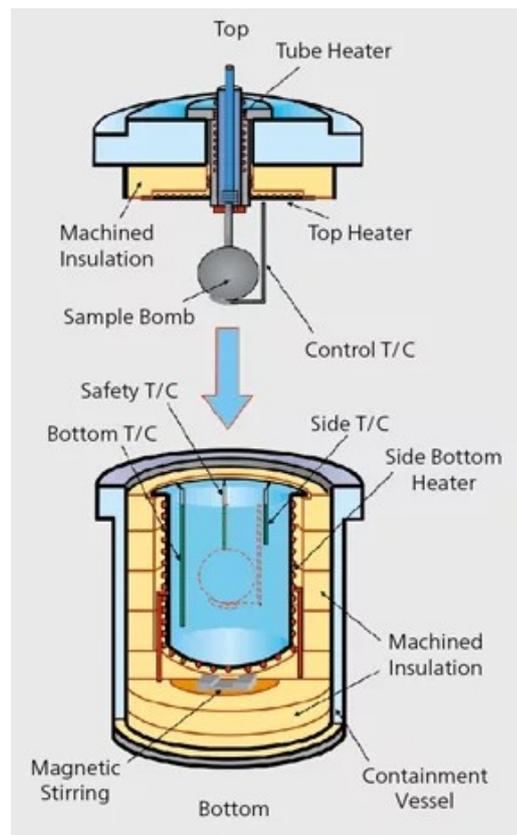


Abb. 5.24: Aufbau eines ARC-Kalorimeters

254.<sup>[60]</sup>

Das Probengefäß, das auch „Kirsche“, genannt wird, wird mit der Probe gefüllt und in ein Heizbad eingehängt. Das Heizbad wird durch einen umgebenen Ofen, der vollständig zur

Umgebung isoliert wird, geheizt. Das Probengefäß ist am Boden mit einem Temperatursensor und das Heizbad mit zwei weiteren Temperaturfühlern am Boden und an der Seite ausgestattet. Sie dienen alle zur richtigen Regulierung der Badtemperatur an die Probentemperatur. Neuere Modelle besitzen auch eine magnetische Rührvorrichtung. Das Messprinzip funktioniert über das elektrische Kontrollsystem, welches die Wärme nachreguliert. Die Probe kann entweder über eine konstante Heizrate oder über ein HWS-Profil (*Heat-Wait-Search*) gefahren werden. Die Probe reagiert ab einer bestimmten Temperatur (bei Zersetzung bei der Onset-Temperatur) auf die eingetragene Wärme. Ab diesen Zeitpunkt wird die Heizung ausgestellt und die Reaktion zum „Durchgehen“ gebracht und somit die unkontrollierte Wärmeabgabe aufgenommen. Aus dem Kurvenverlauf können die Onset-Temperatur und der adiabatische Temperaturanstieg abgelesen und die adiabatische Induktionszeit sowie die Reaktionsgeschwindigkeit errechnet werden. Üblicherweise sind in adiabatischen Kalorimetern Drucksensoren verbaut, so dass dieser auch getrackt wird. Um eine sichere Isolierung gegen die Umwelt zu haben, ist der runde Probentiegel meist aus Stahl. Die Wärmekapazität des Stahls ist im Gegensatz zur Probe relativ groß, sodass ein Korrelationsfaktor aus den Ergebnissen berechnet werden muss. Er wird als  $\varphi$ -Faktor bezeichnet und stellt das Verhältnis von der Gesamtwärmekapazität zur Wärmekapazität Probe dar.<sup>[56][60]</sup>

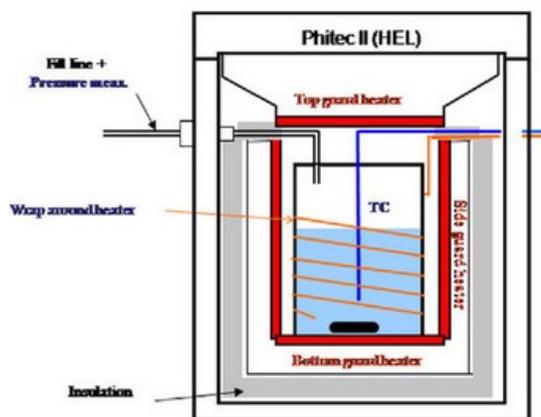


Abb. 5.25: Schematischer Aufbau eines Phi-Tec II von HEL.<sup>[61]</sup>

Einen etwas veränderten Aufbau besitzt das Phi-TEC II (Abb. 5.25). Auf ein Heizbad wird bei dieser Apparatur verzichtet. Das zylindrische Reaktionsgefäß wird in einen beheizten Reaktionsraum gesetzt, wo es von einer Heizspule umgeben ist. Das Reaktionsgefäß wird üblicherweise gerührt. Ein Vorteil gegenüber des ARC ist das dünnwandige Probengefäß. Es hat einen niedrigen  $\varphi$ -Faktor, so dass die Werte ohne eine zusätzliche Korrektur den realen Werten näher kommen. Da das dünnwandige Gefäß dem Reaktionsdruck nicht standhalten würde, wird der Reaktionsraum mit Stickstoff gefüllt und dem Probendruck nachgeführt. So lässt sich ein

weiter Temperatur- und Druckbereich abdecken. Die Messergebnisse sind ansonsten mit dem ARC vergleichbar.<sup>[56][61]</sup> In Abb. 5.26 ist die schematische Darstellung eines VSP2 Kalorimeters zu sehen. Dieses ähnelt von der Messart dem Phi-TEC II. Der Vorteil dieses Aufbaus ist, dass alle Sensoren außerhalb und geschützt vom Reaktionsgefäß liegen und weniger Schaden bei unkontrollierten Reaktion erleiden.<sup>[56][62]</sup>

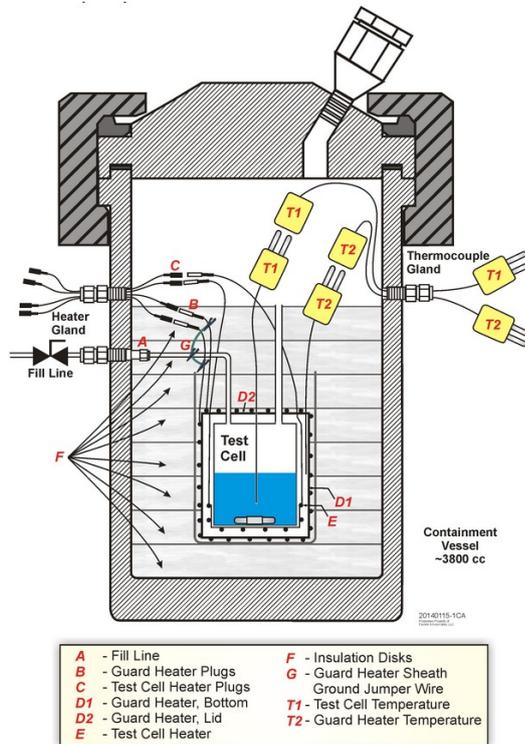


Abb. 5.26: Schematischer Aufbau eines VSP2-Kalorimeters.<sup>[62]</sup>

### 5.4.3 Isotherme Messmethoden

Wenn ein Prozess isotherm gefahren wird, bedeutet dies, dass die Temperatur im Reaktor konstant bleibt. Dies wird durch eine aktive Mantelkühlung bewerkstelligt. Da eine aktive Kühlung nur auf eine Temperaturveränderung reagieren kann, sind solche Fahrweisen nur näherungsweise isotherm. Zwei der klassischen Vertreter der isothermen Kalorimeter sind das MT RC1 und das ChemiSens. Auch mittels DSC lassen sich isotherme Messungen durchführen. Diese kommen besonders für katalytische Effekte zum Einsatz. Da Reaktionsgeschwindigkeiten temperaturabhängig sind, lassen sich diese mit einer dynamischen DSC-Messung (= im Scanmodus) nicht ermitteln. Dies ist aber mit dem isothermen Modus möglich. Für eine isotherme Messung in der DSC muss die Probe in relativ kurzer Zeit auf die Reaktionstemperatur gebracht werden. Die freigesetzte Wärmeleistung wird bei der Messung bei konstanter

Temperatur kontinuierlich abnehmen. Die maximale Wärmeleistung ist am Anfang der Kurve zu erkennen. Mit dieser Messung lässt sich die  $TMR_{ad}$  bestimmen (Abb. 5.27).

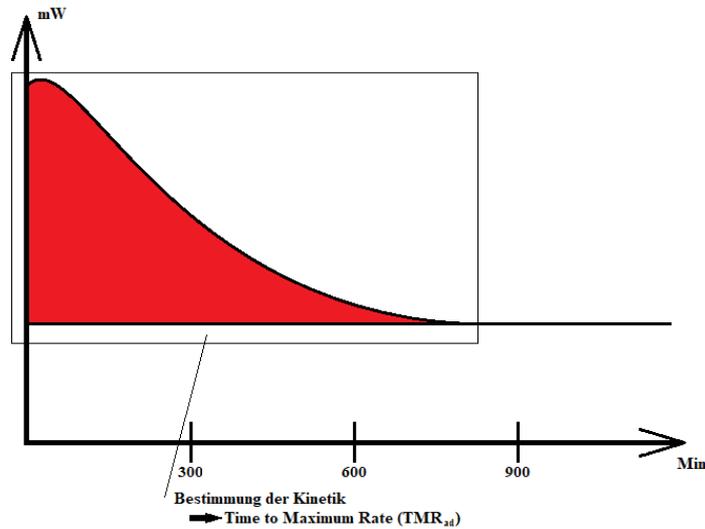


Abb. 5.27: Schematische Darstellung eines Kurvenverlauf bei einer isothermen DSC-Messung. angelehnt an [56]

Bei einer autokatalytischen Reaktion ist das Maximum der Messung verschoben und die Anfangswärmeleistung bei normalen autokatalytischen Zersetzungen ist nicht vernachlässigbar (Abb. 5.28).

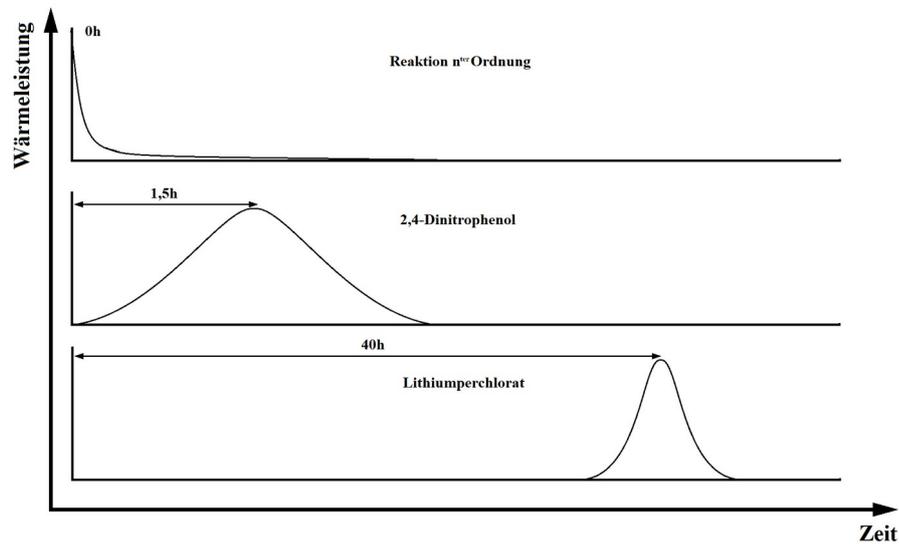


Abb. 5.28: Schematische Kurvenverläufe bei isothermen DSC-Messungen. Oben) normaler Reaktionsverlauf bei Reaktionen  $n^{ter}$ -Ordnung; Mitte) autokatalytische Reaktion von 2,4-Dinitrophenol; unten) autokatalytische Kettenreaktion von Lithiumperchlorat. angelehnt an [56]

Wie in Abb. 5.28 dargestellt, ist bei einer isothermen DSC-Messung schnell zu erkennen, dass eine Verbindung autokatalytisch reagiert. Es gibt aber auch Verbindungen die erst nach sehr langer Zeit das Maximum ihrer Reaktionsgeschwindigkeit haben und zu Anfang der Messung



größere Probenvolumen in Gegensatz zu DSC-Methoden. Größere Mengen erlauben empfindlichere Messungen, stehen aber nicht unbedingt zur Verfügung, z.B. bei Entwicklungsprojekten oder Spezialchemikalien mit wenig Produktionsumsatz. Weitere Nachteile sind der komplexe Aufbau und dass geschultes Personal benötigt wird.<sup>[56][63]</sup>

Das „ChemiSens“, das auch isotherm arbeitet, kann mit weniger Volumen auskommen als das RC1, aber es ist ein rein isothermes Kalorimeter (Abb. 5.30).

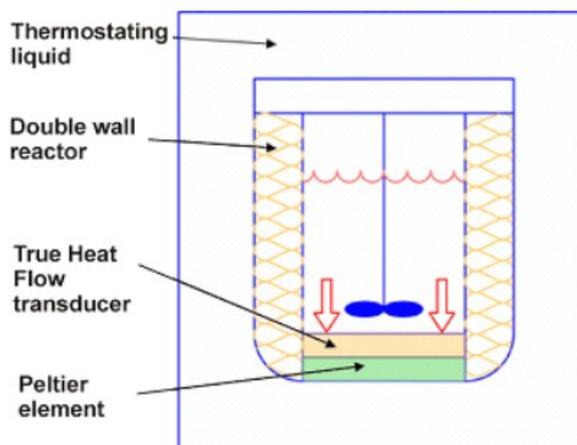


Abb. 5.30: Schematische Darstellung eines ChemiSens-Kalorimeters CPA202.<sup>[64]</sup>

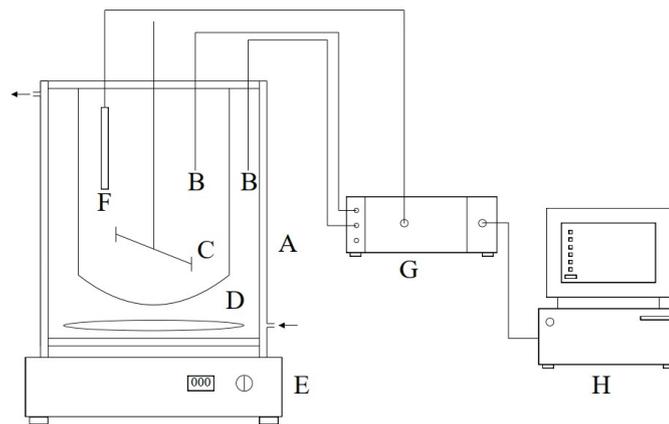
Das ChemiSens besitzt isolierte Wände, somit kann der Wärmedurchgang nur über den Boden stattfinden. Dadurch ist die Messung des Wärmestroms weitgehend unabhängig von der Füllhöhe des Reaktors. Der Boden wird als *True Heat Flow transducer* bezeichnet. Dieses Bauelement ist aus einem klar definierten Material und mit mehreren Thermoelementen ausgestattet. Da das Bodenstück besonders genau vorkalibriert ist, wodurch der Wärmedurchgangskoeffizient genau bekannt ist, ist keine Kalibrierung während der Reaktion notwendig. Das Peltier-Element ist für eine gesteuerte Kühlung zuständig, sodass die Isothermie der Reaktion erhalten bleibt. Dieser Aufbau ist besonders effektiv, daher lässt sich eine sehr saubere isotherme Messung durchführen.<sup>[56][64]</sup>

#### 5.4.4 Isoperibole Messmethoden

Isoperibole Messmethoden sind der isothermen Fahrweise relativ ähnlich, mit dem Unterschied, dass nicht eine aktive Kühlung des Reaktors sondern eine passive Kühlung über den Mantel vorhanden ist. Ein leistungskompensierendes DSC-Gerät kann als isoperiboles Kalorimeter angesehen werden, da durch die Leistungsrosslung/-erhöhung die Manteltemperatur um die Probe konstant gehalten wird. Isoperibole Reaktoren werden industriell weniger eingesetzt, obwohl sie entscheidende Vorteile haben. Zum einen ist der Aufbau deutlich einfacher

als für isotherme Kalorimeter, zum anderen besitzen solche Kalorimeter eine höhere Auflösung. Da bei isothermen Reaktoren eine aktive Wärmeregulierung stattfindet, benötigt sie eine Veränderung der Stellgröße um aktiv zu werden. Dies kann zu abrupten Änderungen im Wärmestrom, die nicht auf die Reaktion zurückzuführen sind, mit sich bringen und die Messdaten verfälschen. Da bei isoperiboler Fahrweise nur der Mantel gekühlt wird, kann der Wärmestrom des Reaktors ungestört gemessen werden. Grundsätzlich wird auch hier ein größeres Probenvolumen benötigt, was, wie beim isothermen Kalorimeter erwähnt, Vor- und Nachteil ist.

Das *CalWin* ist ein im AG Moritz entwickeltes passives Kalorimeter, welches isoperibol arbeitet. In Abb. 5.31 ist der schematische Aufbau zu sehen. Auch bei diesem Gerät wird geschultes Personal benötigt, aber der Aufbau der Anlage ist deutlich simpler im Gegensatz zu einem RC1. Auch lassen sich viele Sensoren und externe Steuerelemente integrieren, die eine sehr variable Arbeitsweise erlauben, was nahezu jede Reaktion messbar macht.



**Abb. 5.31: Schematischer Aufbau des CalWins: A) Reaktor, B) Thermoelemente, C) Rührwerk, D) Ballastgefäß, E) Rührplatte, F) Heizpatrone, G)+H) Auswertungseinheiten.** <sup>[49]</sup>

Die Besonderheit des Aufbaus ist ein zusätzlicher Bilanzraum zwischen Mantel und Reaktor: das Ballastgefäß, das den Temperaturanstieg der Reaktionstemperatur abmildern soll. Dieser kann auch bilanziert werden und kann dadurch eine besonders leichte Berechnung des Wärmestroms ermöglichen. Für das Kalorimeter ist für jede Reaktion eine Kalibrierung nötig. Diese wird analog zur isothermen Fahrweise durchgeführt, nämlich durch die definierte Aufwärmung zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten.<sup>[49][56][65]</sup> Der Nachteil des Aufbaus ist die hohe Wärmekapazität des Reaktor, die aber auch bei adiabatischen und isothermen Reaktoren eine Rolle spielt. Der Aufbau zum Zeitpunkt der Arbeit hatte leider nur bedingt hohe Temperaturen (ab ca. 80 °C) für einen längeren Betrieb zugelassen, aber dies konnte sich durch Abwandlungen von den Schlauchführungen verbessern lassen.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Planung des Ringversuchs

Ein Ringversuch wird unter verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführt. Zunächst wird eine Fragestellung benötigt, die dem Versuch zu Grunde liegt. In diesem Fall ist es die Bewertung von kalorimetrischen Messmethoden und ihre Eignung zur Analyse von kinetischen und thermodynamischen Daten sowie die Ermittlung sicherheitstechnischer Kenngrößen von Stoffen bzw. Stoffsystemen. Dabei soll auch der intrinsische Fehler dieser Messmethode ermittelt und ggf. Maßnahmen zur Minderung gefunden werden. Wie in Kapitel 3 erläutert wird die Fragestellung mit einem geeigneten Referenzsystem und einer Vermessung bei verschiedener unabhängiger Quellen sichergestellt. „Unabhängige“ Quellen sind z.B. Ringversuchsteilnehmer, deren Ergebnisse nur auf ihrer eigenen Arbeitsweise basieren. Diese Definition sieht daher auch die mögliche Kenntnis von Ergebnissen und Vorgehensweisen anderer Institutionen als des Teilnehmers selbst in Betracht, da zur eigenen Arbeitsweise z.B. eine Literaturrecherche gehört. Ein Referenzsystem muss, der Fragestellung entsprechend, bestimmte Eigenschaften haben, um als geeignet zu gelten. Für Gewichtsmessungen kann es eine normierte Kugel aus einer spezifischen Material sein. Das gewählte Referenzsystem für die obige Fragestellung ist eine Reaktion, die einer einfachen Reaktionskinetik folgt und unter den gewählten Bedingungen kaum Nebenprodukte bzw. definierte Nebenprodukte produzieren. Weiterhin muss die Reaktion eine Homogenität in der Verteilung aufweisen, was am einfachsten mit einer Flüssigkeit erreicht wird.

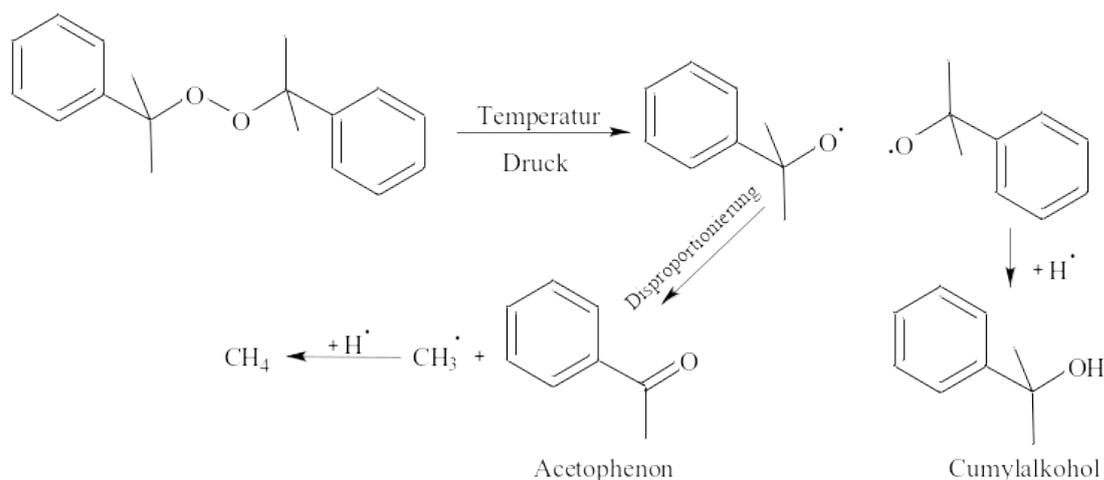


Abb. 6.1: Dicumylzerfall.

Der Ringversuch beschäftigt sich mit dem Zerfall von Dicumylperoxid in Ethylbenzol (Abb. 6.1). Diese Reaktion ist literaturbekannt, weitgehend gut untersucht, unterliegt einer einfachen Reaktionskinetik (Reaktionsordnung von 1) und erzeugt eine qualitativ gut messbare Reakti-

onswärme, sodass sie sich für weitere Untersuchungen zur Nutzung als Kalibrierungsreaktion eignet. Die Nutzung als Kalibrierungsreaktion erfordert eine vertiefte Analyse dieser Reaktion. Dabei soll nicht nur die oben definierte Fragestellung geklärt werden, sondern auch Probleme der Reaktion und ihre Grenzen aufgezeigt werden, ggf. auch wie diese z.B. durch geeignete Auswertung oder Präparation erweitert werden können. Die entstehenden radikalischen Bruchstücke können sich entweder sofort sättigen und zum Cumylalkohol reagieren oder das radikale Zwischenprodukt-Molekül disproportioniert zum Acetophenon und einem Methylradikal, das sich zum Methan absättigt. Um den Eignungskriterien zu entsprechen, muss dieser Stoff (DCP) gelöst werden, da er bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegt. Dies löst zwei Probleme mit der Reaktion. Erstens kann es so in ein homogenes System überführt werden und zweitens kann die entstehende Reaktionswärme homogener abgegeben werden. Das ausgewählte Lösungsmittel ist Ethylbenzol. Als Referenzsystem wurde ein DCP/EB-Gemisch schon literaturbekannt genutzt mit einem Massenanteil von 40 % DCP gelöst in EB. Dieser Massenanteil diente als Grundlage des Ringversuchs.

Im Rahmen des Ringversuchs sollen verschiedene kalorimetrisch messbare Größen auf ihre statistische Genauigkeit und Präzision untersucht werden. Darunter fallen thermodynamische Daten wie die Bruttoreaktionsenthalpie, Onset-Temperatur, Maximaltemperatur und kinetische Daten wie Bruttoaktivierungsenergie, Bruttoreaktionskonstanten, aber auch andere Daten wie Druckaufbau, Maximaldruck, Gasentwicklung etc. All diese Daten sind relevant um eine verlässliche Aussage über die Nutzbarkeit dieser Reaktion als Kalibrierungsreaktion zu machen, sowie gegebenenfalls ihre Grenzen zu finden. Um ihre Eignung zu prüfen, werden aussagekräftige Daten benötigt, die kontrolliert, nachvollziehbar und vergleichbar aufgenommen wurden. Hierfür wurden drei verschiedene Versuchsansätze geplant.

Der erste Ansatz bündelt die Standardarbeitsweise der einzelnen Teilnehmer. Eine DCP-Lösung in Ethylbenzol (Massenanteil 40 %) soll hierbei mit den Standardparametern des Teilnehmers vermessen werden. Dabei kann jedes Gerät und jede Methode (Wärmestau, adiabatisch, DSC etc.) genutzt werden. Dieser Ansatz wird unter dem Namen „Standardarbeitsweise des Teilnehmers“ geführt. Der Zweite ist ein gleichartiger Ansatz, bei dem jeder Teilnehmer gleiche Bedingungen nutzt, um als einzigen Störfaktor den Bediener selbst zu haben. Jeder Versuch wird dreimal durchgeführt, um eine gute Standardabweichung zu bekommen. Dieser Ansatz wird unter dem Namen „Für den Ringversuch vorgeschriebene Versuchsanleitung“ oder „Ringversuch-Arbeitsweise“ geführt. Der dritte Ansatz ist die statistische Versuchsplanung. Dieser Ansatz wird unter dem Namen „DoE“ oder „statistischer Versuchsplan(ung)“ geführt. Hierbei wird ein Versuchsraum aufgespannt, so dass festgelegte Versuche, mit defi-

nierten Abweichungen, durchgeführt werden müssen. Wenn der Versuchsraum festgelegt ist, können Einflussfaktoren und ihre Gewichtung für verschiedenste Ausgangsgrößen abhängig von den Eingangsgrößen erhalten werden.<sup>[66]</sup>

Für eine realistische Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden die benötigten Chemikalien aus einer Quelle gekauft. Dabei sollten mögliche Verunreinigungen im Produkt z.B. durch verschiedene Herstellungsprozesse oder Transporte, als ungefähr gleichwertig angesehen werden. Die Chemikalien waren im Eigenkauf bei der Firma „Sigma Aldrich“ bzw. jetzt „Merck“ zu beschaffen. Die benötigten Produkte hatten folgende Spezifikationen:

*Dicumylperoxid*: CAS 80433; Reinheit: 98 %; Gebinde: 500 g

Sigma Aldrich Bestellnummer: 329541

*Ethylbenzol*: CAS 100414; Reinheit: 99 %; Gebinde: 1 L

Merck Millipore Bestellnummer: 8013720100

Neben gleichwertiger Chemikalien ist die Präparation und Lagerung einer über lange Zeitspannen nicht stabilen Lösung von größter Relevanz. Dabei wurde folgende Präparation vorgeschlagen und ihre Stabilität für eine sechsmonatige Lagerung von den Teilnehmern bestätigt nachgewiesen:

Die DCP-Lösung (min. 100 mL) vorher ansetzen und bei niedrigen Temperaturen und Lichtausschluss lösen (dunkle Flasche reicht aus). Das Lösungsmittel Ethylbenzol wird in einer dunklen Flasche vorgelegt und das Dicumylperoxid dann zugeben. Die Lösung wird ca. 1 h gerührt bis eine homogene Lösung entstanden ist.

Die Einwaage von Ethylbenzol wird über die gewünschte Ansatzgröße (min. 100 mL) ( $\bar{V}_{EB}$ ) und seine Dichte ( $\rho = 0.87 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) berechnet:

$$\bar{m}_{EB} = \rho_{EB} \cdot \bar{V}_{EB} \quad (6.1)$$

Die Einwaage von Dicumylperoxid wird über den gewählten Massenanteil von Dicumylperoxid ( $w_{DCP}$ ) und Ethylbenzol ( $w_{EB}$ ), sowie die gewünschte Ansatzgröße ( $\bar{V}_{EB}$ ) berechnet:

$$\bar{m}_{DCP} = \frac{w_{DCP}}{w_{EB}} \cdot \bar{m}_{EB} = \frac{w_{DCP}}{w_{EB}} \cdot \rho_{EB} \cdot \bar{V}_{EB} \quad (6.2)$$

Test auf richtigen Massenanteil:  $w_{DCP} = \frac{\bar{m}_{DCP}}{\bar{m}_{DCP} + \bar{m}_{EB}} = \frac{58 \text{ g}}{58 \text{ g} + 87 \text{ g}} = 0.4$

Die Lösung soll kühl und unter Lichtausschluss (dunkle Flasche reicht aus) gelagert werden und ist bei einer Lagertemperatur von 5 °C ohne nennenswerten Peroxidzerfall sechs Monate haltbar.

**6.1.1 Vorgehensweisen und Parameterauswahl**

Für die „Ringversuch-Arbeitsweise“ werden klare Parameter für relevante Einflussgrößen benötigt, die literaturbekannt sind, aber auch den Arbeitsbereich der Teilnehmer abdecken. Für die Parameterauswahl wurde daher eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt, um vorhandene Daten zu kategorisieren und für die Auswahl relevanter Parameter zu bewerten. Dafür haben alle Teilnehmer eine tabellarische Zusammenfassung erhalten, in der eine Vielzahl an Informationen aus Literaturdaten zusammengefasst wurden. Die Zusammenfassung bestand aus 13 individuellen Tabellenformaten.

Das erste Tabellenformat beinhaltet die Zusammenfassung der Literaturdaten in Form von Mittelwerten und deren Streuung. Es gliedert sich in ein Inhaltsverzeichnis und drei Messmethoden: DSC, adiabatisch und isotherm. Die einzelnen Messmethoden wurden in verschiedene Konzentrationsgruppen aufgeteilt. Diese sind in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Für die DSC hat jede Konzentrationsgruppe im ersten Tabellenformat eine eigene Zusammenfassung, während die adiabatische Zusammenfassung nur zwei Tabellen besaß. Dies liegt daran, dass bei den adiabatischen Konzentrationsgruppe II-IV verschiedene Lösungsmittel und Konzentrationen genutzt wurden. In der Zusammenfassung sind daher so besser Lösungsmittel- und Konzentrationseffekte zu erkennen, wenn diese gemeinsam zusammengefasst werden.

**Tab. 6.1: Konzentrationsgruppen, die in der Literaturrecherche für die verschiedenen Messmethoden verwendet wurden.**

Konzentrationsgruppe	adia-		
	DSC	ba-	isotherm
		tisch	
höchst konzentrierte Produktionsmischung 100–98 Massenanteil in %	I.	I.	
hochkonzentrierte Produktionsmischung 94–90 Massenanteil in %	II.	-	Keine Konzentrationseinteilung wegen mangelnder Daten
niedrig konzentrierte Produktionsmischung <90 Massenanteil in %	III.	-	
gelöst in Cumol	IV. 80 Massenanteil in %	II.	
gelöst in Ethylbenzol (40 Massenanteil in %)	V.	III.	
gelöst in DIB	-	IV.	

Für jede Konzentrationsgruppe der verschiedenen Messmethoden sind thermodynamische (Onset-Temperatur, Maximaltemperatur, Bruttoreaktionsenthalpie ggf. extrapolierte Onset-Temperatur und SADT) und kinetische Daten (Aktivierungsenergie, ARRHENIUS-Faktor, Re-

aktionsordnung) mit Angabe der unabhängigen Literaturquellen und vermutetem Problem aufgezählt. Die Zusammenfassung für die I. und V. Konzentrationsgruppe für DSC-Messungen waren nach der Heizrate während die II-IV nach der Konzentration/Literatur sortiert waren. Dies liegt dran, dass jene Konzentrationsgruppen entweder bei nur einer einzigen Heizrate vermessen wurde oder keine Angabe über die verwendete Heizrate mitgeteilt wurde. Des Weiteren wurde eine Angabe zur „Anzahl der unabhängigen Quellen“ gemacht, aus wie vielen Einzelwerten der angegebene Mittelwert und seine Streuung zusammengesetzt sind, um die Aussagestärke der Werte zu beleuchten. Weiterhin wurden auch Daten zu gezielten Verunreinigungen der DCP-Probe hinzugefügt, um deren Einfluss auf die Reaktion zu erfassen. Dabei wurden in der Literatur folgende Verunreinigungen gefunden: Säuren, Basen und Eisenoxid. Dies sind typische Verunreinigungen beim Herstellungsprozess von DCP. Diese Werte sind nicht in der Berechnung der Mittelwerte enthalten, sondern dienen zur Angabe der möglichen Robustheit als Kalibrierungsreaktion. Auch wurden Simulationsdaten in die Literaturrecherche eingefügt sowie gängige Theorien zum Zerfallsmechanismus und anfallende Nebenprodukte.

Die Datensammlung erfolgte über das vom RRZ zur Verfügung gestellte Serversystem der Universität Hamburg „UHH Share“. Jeder Teilnehmer erhielt einen eigenen Ordner, beschriftet mit der Teilnehmernummer, und einen öffentlichen Ordner zur Kommunikation mit dem Koordinator und anderen Teilnehmern.

## **I. Standardarbeitsweise des Teilnehmers**

Zunächst wird eine Basis von Versuchsergebnissen der Teilnehmer benötigt. Hierfür soll eine DCP-Lösung in Ethylbenzol (Massenanteil 40 %) mit der Standardarbeitsweise des jeweiligen Teilnehmers vermessen werden. Die Versuchsvorbereitung, -durchführung und -auswertung soll daher so wie beim Teilnehmer üblich vorgenommen werden. Dabei ist jedes Gerät und jede Fahrweise (adiabatisch, isotherm, isoperibol, Wärmestau, C80, TAM, DSC etc.) erlaubt und auch gewünscht. Die Versuchsergebnisse können dabei Druckverläufe, Gasentwicklung, thermische sowie kinetische Daten umfassen. Diese Ergebnisse sollen dazu dienen, einen soliden Überblick über die Arbeitsweisen der Teilnehmer zu erhalten und einen Einblick in die Reaktion selbst zu gewährleisten.

Relevante Daten waren daher:

1. Einwaagen und Ansatzgröße der DCP-Lösung
2. Gerätemodell
3. Methode (isotherm, adiabatisch, Scan etc.)

4. Geschlossener/offener Tiegel/Reaktor/Zelle?
5. Tiegel-/Reaktorbeschaffenheit (Material, Fassungsvermögen, Gewicht etc.)
6. Füllgrad
7. Atmosphäre (Argon, Stickstoff, Luft etc.)
8. Temperaturprofil (Starttemperatur, Temperaturmessbereich, Heizrate etc.)
9. ggf. genutzte Referenz
10. Messwiederholungen
11. Auswertungssoftware
12. Probenmasse

Zu den möglichen Ergebnissen dieser Untersuchung zählen folgende Messgrößen (Tab. 6.2):

**Tab. 6.2: Mögliche Messgrößen.**

DSC	LZ-DTA	adiabatisch			isotherm	
- $\Delta H$	- $\Delta H$	- $\varphi$ -Faktor	- TMR <sub>ad</sub> (90 °C)	- AZT24	- $\Delta H$	- $t_{50}$ % Umsatz
- $T_{\text{Onset}}$	- $T_{\text{Onset}}$	- $\Delta H$	- $E_A$	- $\Delta p/p_{A/E}$	- $\dot{Q}_{\text{Max}}$	- $t_{100}$ % Umsatz
- $T_{\text{Max}}$	- $T_{\text{Max}}$	- $T_{\text{Onset}}$	- $k$	- SADT	- $\Delta T_{\text{ad}}$	- $\Delta p/p_{A/E}$
	- $\Delta p/p_{A/E}$	- $\Delta T_{\text{ad}}$	- $A$		- $c_p$	- Gas

## II. Für den Ringversuch vorgeschriebene Versuchsanleitung

Um sinnvolle Präparationen der Messungen zu gewährleisten, stützt sich dieser Ansatz auf die persönliche Interpretation der Autorin von Literaturdaten. Dieser Ansatz setzt relevante Parameter, die die Kalibrierungsreaktion beeinflussen, auf konkrete Werte (absolut oder relativ) fest. Um relevante Parameter aus bekannter Literatur herauszufiltern, wurden Literaturdaten für drei typische Kalorimeterfahrweisen analysiert. Dazu wurden die Mittelwerte auf ihre Einzelwerte untersucht, Ausreißer näher beleuchtet und aus der genauen Literatur die Ursache herausgefunden um ggf. als relevanter Parameter gesetzt zu werden. Die Setzung verschiedener Parameter für unterschiedliche Fahrweisen dient der Minimierung spezifischer Fehler, die an die Arbeitsweise des Kalorimeters geknüpft sind und dadurch Unterschiede der Messergebnisse hervorrufen. So kann eine Basis für die Reaktion mit den Fahrweisen analysiert werden, aber der gerätespezifischen optimalen Arbeitsbereiche vernachlässigt werden. Diese Unterschiede werden mit der Standardarbeitsweise der Teilnehmer (1. Ansatz) aufgefangen und können so Einblick in das dynamische Verhalten der Reaktion zulassen. Zunächst wurde die gängigste Messmethode, die DSC, analysiert. Dies ist eine dynamische Screeningmethode, die auf dem langsamen Aufheizen der Probe und einer Referenz basiert. Dabei wird er Temperaturunterschied zwischen den Beiden aufgezeichnet und so die entstehende Reaktionswärme errechnet, da die Referenz keine Reaktion beim Aufheizen aufweist.

II.1 Relevante Parameter für DSC/Scanmethoden

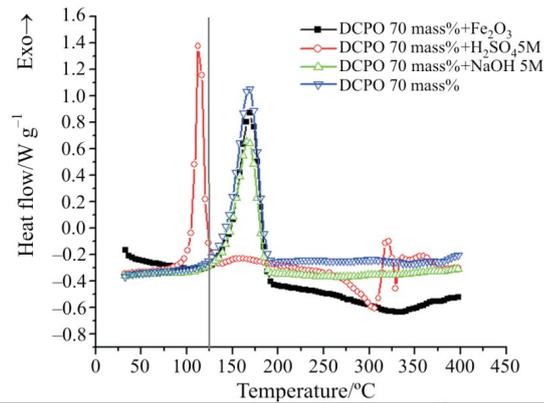
Zunächst wird, was aus einschlägiger Literatur zu entnehmen ist, vorausgesetzt, dass die Konzentration und die Heizrate bei DSC-Messungen einen wesentlichen Einfluss auf die thermodynamischen und kinetischen Ergebnisse haben, weswegen die Literaturdaten auch danach sortiert wurden. Daher muss die Konzentration und die Heizrate als Parameter festgelegt und gleich sein.

Zur Analyse weiterer Parameter wurden die Mittelwerte mit den meisten Einzelwerte angeschaut. Die folgenden Werte für die Onset-Temperatur  $T_{\text{Onset}} = (115 \pm 15)^\circ\text{C}$  beziehen sich auf eine Produktionsmischung von Dicumylperoxid mit 100-98 % Massenanteil an der Gesamtmischung bei einer Heizrate von  $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Eine Produktionsmischung ist das Gemisch, das bei der Produktion von DCP erhalten wird. Je nach Reinigung und Aufkonzentrierung können sich daher unterschiedliche Produktionsmischung ergeben. Die größten Abweichungen entstehen bei unterschiedlichen Tiegelmaterialien. Unter Berücksichtigung des Tiegelmaterials wird eine  $T_{\text{Onset}}$  von  $(112 \pm 3)^\circ\text{C}$  erreicht. D.h. für die definierte Versuchsanleitung des Ringversuchs ist es relevant für DSC-Messungen, dass das ein einheitliches Tiegelmaterial verwendet wird.

**Tab. 6.3: Literaturstellen (Lit.) mit Angabe des verwendeten Tiegelmaterials, auf denen die Berechnung der Onset-Temperatur ( $T_{\text{Onset}}$ ) basiert.**

Lit.	Hou 2006 [17]	Wu,K. 2006 [18]	Duh 2008 [19]	Duh 2008 [19]	Wu,S. 2008 [26]	Wu,S. 2009 [27]	Lu,K. 2010 [28]	Shen 2010 [22]	Lu,Y. 2011 [67]	Hsu 2012 [23]	Hou 2012 [29]	Lv 2013 [35]
$T_{\text{Onset}}$ [°C]	119	123.47	110	110	112	112	80.01	112	140.8	110	113	139
Tie- gel- mat- erial	Stahl mit Gold folie	un- be- kann t	Stahl mit Gold folie	Stahl mit Gold folie	Stahl mit Gold folie	Stahl mit Gold folie	Stahl	Stahl mit Gold folie	Stahl mit O- Ring	Stahl mit Gold folie	Stahl mit Gold folie	Stahl

Einzigste Ausnahme bildet dabei der Wert aus der Spalte: Hou2006.<sup>[17]</sup> Dieser weist dasselbe Material, aber eine deutlich höhere Onset-Temperatur auf. In der Publikation sind die zugrundeliegenden DSC-Kurven abgebildet: als Beispiel wurde Fig. 2, die Kurve für eine Produktionsmischung mit 70 % Massenanteil (Abb. 6.2) ausgewählt. Die blaue Kurve stellt die DSC-Kurve für eine DCP-Lösung mit 70 % Massenanteil dar. Laut Angabe in der Publikation besitzt diese Kurve eine Onset-Temperatur von  $T_0 = 125^\circ\text{C}$ . Um den Wert zu vergleichen, wurde dieser Wert mit einer grauen senkrechten Linie in der Abb. 6.2 eingezeichnet. Dabei ist zu erkennen, dass die Onset-Temperatur auf der Grundlage einer extrapolierten Auswertung erfasst wurde und daher mit den anderen Daten nicht vergleichbar ist.



Sample		Incompatibilities		Curve data (for one peak)		
Mass%	Dosage/mg	Substance	Dosage/mg	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J g}^{-1}$
70	7.3	–	–	125	168	814
	5.0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	121	169	772
	4.4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.3	105	115	692
	9.8	NaOH	1.1	109	168	625

Abb. 6.2 : DSC-Messung (4 K.min-1) für einer DCP-Produktionsmischung ( $w = 70 \%$ ) ([17]: Fig. 2; Table 3). In der Abbildung wird „mass%“ als Einheit für den Massenanteil angegeben, was nicht normgerecht ist.

Für den Ringversuch bedeutet dies, dass die Auswertung auf gleiche Weise erfolgen muss, da sonst Streuungen nur durch die Auswertung und nicht durch die Messdaten selbst entstehen. Diese Vorgehensweise zur Analyse kann auch auf weitere Größen übertragen werden z.B. auf die Maximal-Temperatur: Der Wert für  $T_{\text{max}} = (175 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$  setzt sich aus folgenden Werten zusammen:

Tab. 6.4: Literaturstellen (Lit.) mit Angabe des verwendeten Tiegelmaterials, auf denen die Berechnung der Maximaltemperatur ( $T_{\text{max}}$ ) beruht.

Lit.	Hou 2006 [17]	Wu,K. 2006 [18]	Wu,S. 2008 [26]	Wu,S. 2009 [27]	Lu,K. 2010 [28]	Hou 2012 [29]	Lv 2013 [35]
$T_{\text{max}}$ [°C]	169	169.78	169	170	184.61	169	196
Tie- gel- mate- rial	Stahl mit Goldfolie	unbe- kannt	Stahl mit Goldfolie	Stahl mit Goldfolie	Stahl	Stahl mit Goldfolie	Stahl

Die größten Abweichungen entstehen ähnlich wie bei  $T_{\text{Onset}}$  wegen des unterschiedlichen Tiegelmaterials (bei Berücksichtigung dessen ergibt sich:  $T_{\text{max}} = (169 \pm 0.4) \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die einzige Ausnahme hier ist Wu,K.2006<sup>[18]</sup>. Trotz unbekanntem Tiegelmaterial passt der Wert gut zu den anderen. Fehlende Angaben sind unbedingt zu vermeiden.

Der Wert für  $\Delta H = (861 \pm 96) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  setzt sich aus folgenden Werten zusammen:

**Tab. 6.5: Literaturstellen (Lit.) mit Angabe des verwendeten Geräts und der Probenmenge, auf denen die Berechnung der Bruttoreaktionsenthalpie ( $\Delta H$ ) beruht.**

<b>Lit.</b>	Hou 2006 [17]	Wu,K. 2006 [18]	Duh 2008 [19]	Duh 2008 [19]	Wu,S. 2008 [26]	Wu,S. 2009 [27]	Lu,K. 2010 [28]	Shen 2010 [22]	Lu,Y. 2011 [67]	Hsu 2012 [23]	Hou 2012 [29]	Lv 2013 [35]	Duh 2017 [21]
<b><math>\Delta H</math> [J·g<sup>-1</sup>]</b>	762	741.15	993	942	737	741	744.85	741	828.1	942	911	837	967.5
<b>Gerät</b>	MT TA80 00 + DSC8 21e	MT TA80 00 + DSC8 21e	MT TA40 00 + DSC2 5	MT TA40 00 + DSC2 5	MT TA80 00 + DSC8 21e	MT TA80 00 + DSC8 21e	MT DSC8 22e	MT TA80 00 + DSC8 21e	PE Py- sis 1 DSC	MT TA40 00 + DSC2 5	MT TA80 00 + DSC8 21e	MT DSC1	MT TA40 00 + DSC8 22e
<b><math>m_{\text{Probe}}</math> [mg]</b>	7.2	-	2.1	2.82	5.47	6.02	ca. 5	6.02	-	2.82	5.13	ca. 2	-

Hier sind mehrere Interpretationen der Ergebnisse möglich:

1. Die Ergebnisse sind bei Einwaagen von ca. 2 – 3 mg deutlich höher als bei größeren Einwaagen. Da der Enthalpiewert auf die Grammzahl normiert ist (der Wert wird in Joule pro Gramm angegeben), könnte diese Abweichung ein rechnerischer Fehler sein. Um solche Fehler zu vermeiden, sollte die gleiche Menge oder zumindest eine größere Menge eingewogen werden, um den statistischen Fehler besser zu verteilen.
2. Eine weitere Möglichkeit ist, dass eines der Geräte veraltet ist und dadurch abweichende Werte erzeugt. Da dies nur Spekulation ist, wird dieser Parameter nicht berücksichtigt, da eine Vermeidung älterer Geräte nicht möglich ist.
3. Es wäre möglich, dass unterschiedliche Integrationsgrenzen von den genutzten Geräten und Nutzern gesetzt wurden. Dies ist keine untypische Interpretation, da unterschiedliche Geräte andere Software, von automatisierter Auswertung bis zur händischen Extraktion der Daten und Auswertung, nutzen. Ähnlich wie für die Onset-Temperatur ist eine Festlegung der Auswertung daher sinnvoll.

Bei adiabatischen Messungen des DCP-Zerfalls ist eine Abhängigkeit vom Füllvolumen zu erkennen, weil vermutlich Methan als nicht kondensierbares Gas entsteht (vgl. [34]). Auch wenn die DCP-Messung mit deutlich niedrigeren Probenmengen umgeht, kann ein hoher Füllgrad Abweichungen erzeugen, da aus der Literatur nicht ersichtlich wird, welche Tiegelgrößen verwendet werden. Es ist daher sinnvoll ein hohes freies Volumen im Tiegel zu gewährleisten. Dieser wurde auf ca. 25 % festgelegt.

Wegen der Gasbildung muss ein Hochdrucktiegel oder ein Pin im Deckel den Druckaufbau kontrollieren, da der interne Druckaufbau Einfluss auf die Exothermie hat. Eine Untersuchung

zeigte (vgl. [10]), dass der Enthalpiewert bei der Messung von DCP von kleinsten Abweichungen in der Pingröße beeinflusst wird, was möglicherweise dem nicht kondensierbaren Methan zuzuschreiben ist. Metalltiegel aus Edelmetallen im Gegensatz zu anderen Materialien haben zusätzlich einen hohen  $\varphi$ -Faktor, der zur Dämpfung der Bruttoreaktionsenthalpie führen könnte. Die Nutzung von geschlossenen druckfesten Tiegeln, um exakte, reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, ist demnach verpflichtend.

Die verwendeten Referenzen können durch ihre unterschiedlichen Wärmekapazitäten und Aufheizverhalten Unterschiede in den Ergebnissen erzeugen. Es wird angenommen, dass sich dieser Effekt bevorzugt auf die Basislinie und das Rauschen der Messung auswirkt. Trotzdem wird empfohlen die gleiche Referenz zu nutzen. Für die DSC-Messung wird ein leerer Tiegel festgelegt.

Die Reaktion ist sauerstoffempfindlich und unterliegt, unter Luftatmosphäre, einer anderen Zersetzungskinetik (vgl. [31]). Somit ist das Einwiegen unter Inertgasstrom oder -atmosphäre durchzuführen.

Die in der Literaturrecherche ermittelten kinetischen Daten, und auch generell über die Methode „DSC“ hinweg, weisen keine größeren Streuungen auf. Daher lassen sich für diese Kenngrößen keine Parameterbeeinflussung aus der Literatur ableiten.

➤ Einbeziehen der Teilnehmer des Ringversuchs in die Auswahl der DSC-Parameter

Die Teilnehmer des Ringversuchs wurden zu ihren üblichen Versuchsbedingungen für DSC-Messungen hinsichtlich der Tiegelbeschaffenheit, des Temperaturprofils und der Probenmenge befragt. Die Umfrage hatte den Nutzen die Parameter so zu wählen, dass sie den Teilnehmern „leicht von der Hand gehen“, da sie dort schon Geräteprofile besitzen z.B. wurden bei einer Heizrate von  $4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  die meisten Literaturdaten zur Bruttoreaktionsenthalpie gefunden, aber dies ist keine bevorzugte Heizrate der Teilnehmer, daher wurde eine Anpassung gewünscht. Das Bestreben hierbei ist es, so wenig wie möglich Parameter festlegen zu müssen, gleichzeitig aber aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, die nicht nur ähnliche Aussagen zur Reaktion liefern, die die Literaturrecherche in Vorfeld erbracht hat (z.B. die Steigerung der Onset-Temperatur mit der Heizrate). Grundsätzlich haben sich nicht alle Teilnehmer zu der Fragestellung geäußert, so dass die folgenden Abbildungen und Daten sich nur auf den Teil der Teilnehmer beziehen, die sich auch rückgemeldet haben. Daher wurde nur auf diese Teilnehmer Rücksicht genommen.

Tiegelvolumen und Probenmenge: Durch das Nutzen eines bestimmten Füllvolumens des Tiegels ist ein Festlegen dieser beiden Parameter auf konkrete Werte (z.B. 15 mg und 40  $\mu$ L Tiegel) nicht erforderlich, da die Probenmenge an das Tiegelvolumen angepasst wird.

Messbereich: In Abb. 6.3 I sind die Ergebnisse der DSC-Umfrage für den Temperaturmessbereich dargestellt. Der thermische Zerfall von DCP fängt merklich bei ca. 100 °C an. Die vollständige Zersetzung ist bei ca. 250 °C erreicht (Abb. 6.3 II). Daher wird der Messbereich, angelehnt an die Umfrage auf 30 – 280 °C festgelegt, um auch hier eine vollständige aber rasche Messung zu gewährleisten.

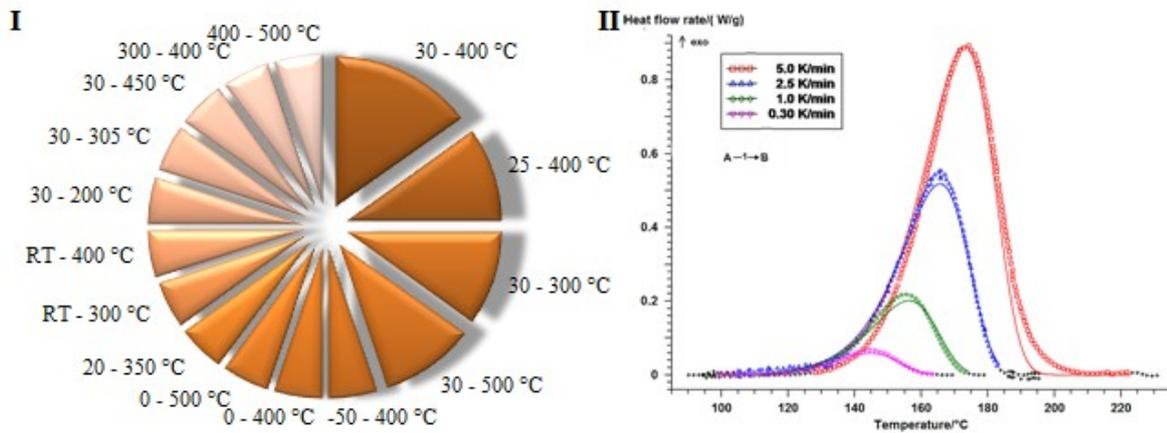


Abb. 6.3: I. Typisch genutzter Temperaturmessbereich der Teilnehmer, die an der Umfrage gemacht haben; II. DSC-Messungen für den DCP-Zerfall aus [1].

Heizrate: In Abb. 6.4 sind die Ergebnisse der Umfrage zu typischerweise genutzten Heizraten zusammengefasst. Es wird deutlich, dass je nach Problemstellung und Tiegelmaterial unterschiedliche Heizarten genutzt werden.

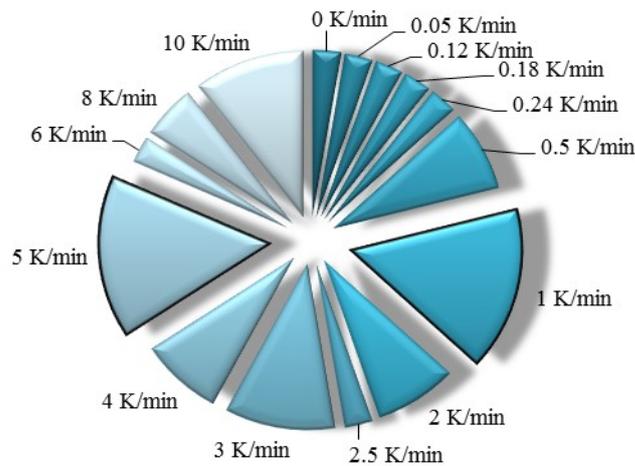


Abb. 6.4: Typisch genutzte Heizraten der Teilnehmer, die an der Umfrage mitgemacht haben.

Die Heizraten  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  werden am häufigsten genutzt. Um den Zeitaufwand pro Messung zu reduzieren, wurde die zu nutzende Heizrate auf  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  festgelegt.

Tiegelmaterial: In Abb. 6.5 ist ein Überblick über die verwendeten Tiegelmaterialien der Teilnehmer, die sich rückgemeldet haben, dargestellt.

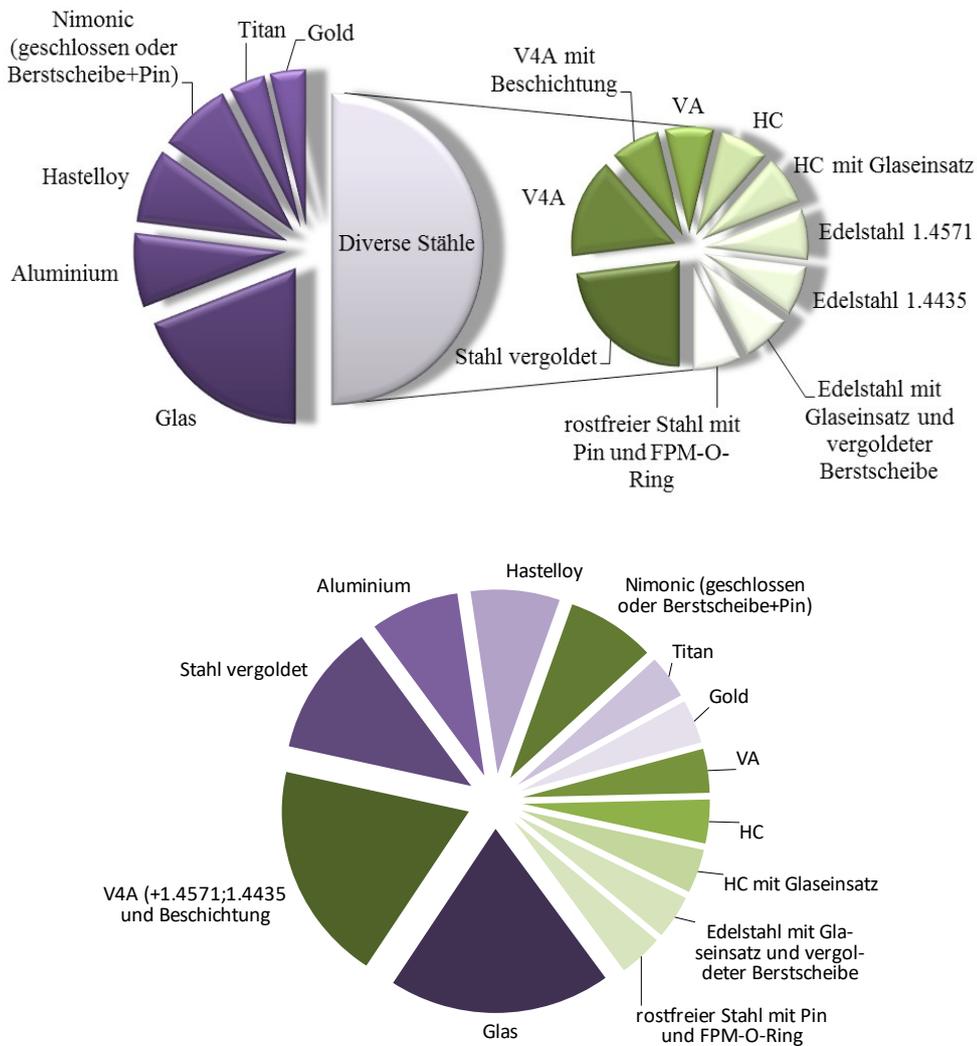


Abb. 6.5: Typisch genutzte Tiegelmaterialien der rückgemeldeten Teilnehmer in zwei verschiedenen Darstellungsformen; oben: Stähle getrennt; unten: alle Materialien in einem (Stähle sind grün markiert).

Druckempfindliche Materialien, wie Aluminium, oder Tiegelmaterial mit speziellen Einsätzen und Beschichtungen sind nicht für den Ringversuch geeignet, da die Teilnehmer Geräte von unterschiedlichen Firmen besitzen und nicht sichergestellt werden kann, dass die Tiegel annähernd ähnlich sind. Weiterhin ist ein Pin im Deckel unerwünscht, da die Exothermie durch den Druckaufbau beeinflusst und so nicht nachvollziehbar wird. Gleiches gilt für Messungen, bei denen die Berstscheibe gebrochen wird. Bei den drei Wiederholungsmessungen sollen daher nur die Messungen einbezogen werden, bei denen kein Stoffaustritt stattfindet.

Das zumeist verwendete Tiegelmaterial ist Stahl. Es ist zu erkennen, dass unterschiedlichste Stahlsorten verwendet werden, die leicht abweichende Zusammensetzungen, Wärmekapazitäten und Aufheizverhalten aufweisen. Wie schon in Abschnitt II.1 z.B. Tab. 6.3 zu erkennen, hat das Tiegelmaterial Einfluss auf die thermischen Ergebnisse. Es wird ein katalytischer Effekt vermutet. Über Werkstoffdatenblätter können die Zusammensetzungen der verschiedenen Stähle eingesehen werden (vgl. [68]). Es wird ersichtlich, dass die Zusammensetzungen sehr unterschiedlich sind und auch Spurenelemente enthalten sein können, die keine Erwähnung finden. Der meist verwendete Stahl aus der DSC-Umfrage (Abb. 6.5 oben) ist vergoldeter Stahl. Dieses Tiegelmaterial ist kostenintensiv. Als günstiger Alternative kann eine spezielle Stahlsorte genommen werden, bei der ein ähnlicher katalytischer Effekt sichergestellt werden kann. Grundsätzlich wurden V4A-Stähle leicht häufiger genutzt als vergoldeter Stahl. Da unter V4A-Stählen aber unterschiedliche Stahlsorten zusammengefasst sind, wurde eine Sorte ausgewählt, die bei den Ringversuchsteilnehmer besonders beliebt war: Edelstahl 1.4571.

In der Gesamtansicht zu den Tiegelmaterialien (Abb. 6.5 unten) führt „Glas“ die Liste an. Glas ist inert und kostengünstig. Zum Verschließen der Tiegel wird der Tiegelkopf geschmolzen. Dies geschieht auch beim Referenztiegel. Dieser relativ grobe Prozess führt dazu, dass Referenz- und Messtiegel unterschiedliche Gewichte besitzen, so dass schon von vornherein ein Fehler die Messung beeinflusst. Es wird angenommen, dass dieser Effekt sich auf die Basislinie auswirkt. Da Glas aber häufig von den Teilnehmern genutzt wird, sind auch diese Ergebnisse interessant.

Zusammenfassung: Die DSC-Präparation basierend auf den interpretierten Werten:

- Massenanteil der Dicumylperoxid-Lösung in Ethylbenzol: 40 %.
- Heizrate: 5 K·min<sup>-1</sup>.
- Temperaturbereich: 30 – 280 °C
- Tiegelmaterial: druckfester Tiegel ohne Pin aus
  - vergoldeten Stahl oder/und
  - Edelstahl 1.457Eins von beiden, Pflicht, aber bei Interesse:
  - optional zusätzlich: Glas
- Referenz: leerer Tiegel.
- Inertgasstrom/-atmosphäre bei der Einwaage und dem Verschließen.
- Füllvolumen im Tiegel soll ca. 25 % (ca. 2.25 mg Probenmenge pro 10 µL Tiegelvolumen) betragen.

$$\left( \frac{F}{100\%} = \frac{25\%}{100\%} \right) \rightarrow \frac{1}{4} = \frac{V_{\text{Tiegel}}}{V_{\text{Probe}}} = \frac{m_{\text{Probe}}}{\rho_{\text{Probe}} \cdot V_{\text{Tiegel}}} \quad | \text{ umstellen nach } m_{\text{Probe}} \quad (6.3)$$

$$m_{\text{Probe}} = \frac{\rho_{\text{Probe}} \cdot V_{\text{Tiegel}}}{4} \quad \rho_{\text{Probe}} = 0.9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \text{ für eine } w=40\% \text{ Lösung}$$

*Beispiel:* Es wird ein Tiegel mit einem Volumen von  $V_{\text{Tiegel}} = 40 \mu\text{L}$  benutzt und ein 100 mL-Ansatz Dicumylperoxidlösung mit 40 % Massenanteil verwendet:

$$m_{\text{Probe}} = \frac{V_{\text{Tiegel}} \cdot \rho_{\text{Probe}}}{4} = \frac{40 \mu\text{L} \cdot 9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\mu\text{L}}}{4} = 0.0009 \text{ g} = 9 \text{ mg} \quad \text{Maßeinheiten beachten!}$$

- Definition

$T_{\text{Onset}}$ : Die Onset-Temperatur soll als „Abheben“ von der Basislinie definiert werden.

$\Delta H$ : Die Bruttozersetzungsenthalpie wird definiert als die Wärmemenge, die pro Gramm Einwaage an Probe freigesetzt wird. Die Grammanzahl wird aus der Einwaage erhalten.

$T_{\text{max}}$ : Die Maximaltemperatur wird definiert als die höchste erreichte Temperatur der Zersetzung, somit der Hochpunkt der entstehenden Kurve.

$\Delta p/p_{A/E}$ : Druckverhältnis vor und nach der Reaktion (Anfangsdruck zu Enddruck)

- Benötigte Angaben des Teilnehmers:

Einwaagen und Ansatzgröße der DCP-Lösung

Gerätemodell

Geschlossener Reaktor/Zelle?

Tiegelmaterial

Tiegelvolumen

Atmosphäre (Argon, Stickstoff etc.)

Heizrate

Temperaturbereich

Referenz

Messwiederholungen

Auswertemethode

Einwaage der Probe (im Tiegel)

Tiegelleergewicht

$\Delta H$

$T_{\text{Onset}}$

$T_{\text{Max}}$

*Bei LZ-DTA auch:*

$\Delta p/p_{A/E}$

- Die Messung soll an jedem teilnehmenden Gerät dreimal wiederholt werden. Die drei Wiederholungsmessungen sollten nicht am selben Tag vermessen werden, um tagesbedingte Schwankungen zu vermeiden.

## II.2 Relevante Parameter für adiabatische Fahrweisen

Zunächst wird von literaturbekannten Einflussfaktoren ausgegangen, die die thermodynamischen und kinetischen Ergebnisse beeinflussen. Diese ist:

1. Das Zellmaterial, da jedes Material eine spezifische Wärmekapazität hat;
2. Die Dicumylperoxidkonzentration bzw. der -massenanteil, die maßgeblich für entstehende Wärme verantwortlich sind und

3. Die Durchmischung. Da jedes adiabatische Gerät ein spezifisches Reaktionsgefäß besitzt, dass je nach Anforderung des Geräts gebaut ist, kann das Zellmaterial nicht vorgegeben werden. Es wird aber darum gebeten, wenn möglich Edelstahl zu nutzen. Da nicht jedes Gerät eine Durchmischung der Probe erlaubt, wird eine ungerührte Messung empfohlen (vgl. Kapitel 5.4.2). Die thermodynamischen Ergebnisse sind vom Füllvolumen abhängig (vgl. [37]), somit ist eine Vereinbarung über die Füllung der Zelle sinnvoll. Für eine mögliche visuelle Kontrolle des Füllvolumens wurde sich auf 50 % Füllvolumen geeinigt. In Dewaruntersuchungen wurde kein Einfluss von HWS oder rein adiabatischen Messungen auf thermodynamische Ergebnisse gefunden (vgl. [38]), weswegen beide Arbeitsweisen genutzt werden können. Die Temperaturprofile sind durch die verschiedenen Arbeitsweisen dennoch unterschiedlich. Bei HWS-Messungen müssen die gleichen Starttemperaturen sowie Aufheiz- und Wartephasen genutzt werden. Bei rein adiabatischen Messungen hängt die Starttemperatur von der Zelle, bei gleichem Zellmaterial, hauptsächlich von ihrer Masse ab, somit vom  $\varphi$ -Faktor. Die Starttemperatur ist für hohe und niedrige  $\varphi$ -Faktoren unterschiedlich. Die benötigten Temperaturprofile sind in der Zusammenfassung angegeben. Die unterschiedlichen Starttemperaturen dienen auf Wunsch der Teilnehmer nur der Zeitersparnis der Messung. Begründet liegt diese Entscheidung darin, dass bei einer Starttemperatur von 90 °C und einem niedrigem  $\varphi$ -Faktor des Reaktorgefäß ein schon messbarer Wärmestrom aufgenommen wird, aber bei hohen  $\varphi$ -Faktoren ein messbarer Wärmestrom deutlich später auftritt, da das Reaktionsgefäß länger für die eigene Aufheizung braucht.

Die Reaktion ist sauerstoffempfindlich und unterliegt einer anderen Zersetzungskinetik unter Luftatmosphäre (vgl. [37]). Somit ist das Einwiegen unter Inertgasstrom oder -atmosphäre durchzuführen.

Der entstehende Dampfdruck im Reaktor ist ausschlaggebend für die Exothermie der Reaktion, da dieser über die ANTOINE-Gleichung mit der Temperatur verknüpft ist. In den verschie-

denen Reaktoren muss der gleiche Druck herrschen. Dies kann durch vollständige Abfuhr des entstehenden Gases, Arbeiten in einer geschlossenen Apparatur oder durch kontrollierten Druckaufbau und -abbau erreicht werden, je nach dem was die Bauweise des Kalorimeters zulässt.

Zusammenfassung: Die Präparation einer adiabatischen Messung basierend auf den interpretierten Literaturkenntnissen.

- Massenanteil der Dicumylperoxid-Lösung in Ethylbenzol: 40 %.
- Temperaturprofil:

1. HWS

Starttemperatur: 70 °C

Heizrate: 2 K heizen, 10 min warten

Signifikanz: 0.2 K min<sup>-1</sup> oder Signifikanz angeben

2. Adiabatisch, niedrige Empfindlichkeit

Starttemperatur: 110 °C

3. Adiabatisch, hohe Empfindlichkeit

Starttemperatur: 90 °C

- Zellmaterial: Edelstahl
- Inertgasstrom/-atmosphäre bei der Einwaage und dem Verschließen ggf. bei der Reaktion.
- Das Füllvolumen soll ca. 50 % (ca. 45 g Probenmenge auf je 100 mL Reaktorvolumen) betragen.

$$\left( \frac{F}{100\%} = \frac{50\%}{100\%} \right) \rightarrow \frac{1}{2} = \frac{V_{\text{Probe}}}{V_{\text{Reaktor}}} = \frac{m_{\text{Probe}}}{\rho_{\text{Probe}} \cdot V_{\text{Reaktor}}} \quad | \text{ umstellen nach } m_{\text{Pro}} \quad (6.4)$$

$$m_{\text{Probe}} = \frac{\rho_{\text{Probe}} \cdot V_{\text{Tiegel}}}{2} \quad \rho_{\text{Probe}} = 0.9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \text{ für eine } w=40\% \text{ Lösung}$$

*Beispiel:* Es wird ein Reaktor mit einem Volumen von  $V_{\text{Reaktor}} = 120 \text{ mL}$  benutzt und eine 100 mL Ansatz an einer Dicumylperoxidlösung (Massenanteil 40 %) verwendet.

$$m_{\text{Probe}} = \frac{V_{\text{Reaktor}} \cdot \rho_{\text{Probe}}}{2} = \frac{120 \text{ mL} \cdot 0.9 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{2} = 54 \text{ g}$$

- Definitionen

$T_{\text{Onset}}$ : Die Onset-Temperatur wurde als „Abheben“ von der Basislinie definiert. Bei einem rein adiabatischen Temperaturprofil ist sie die Starttemperatur. Beim HWS-Temperaturprofil ist es die Temperatur, bei der die festgelegte Signifikanz überschritten wird.

$\Delta H$ : Die Bruttozersetzungsenthalpie wurde definiert als die Wärmemenge die pro Gramm Einwaage an Probe freigesetzt wird. Die Grammanzahl wird aus der Einwaage erhalten.

$\varphi$ -Faktor: Der Faktor stellt das Verhältnis der Summe aus Gesamtwärmekapazität des Reaktors/Zelle und der Probe zur Gesamtwärmekapazität der Probe (spezifische Wärmekapazität für eine DCP-Lösung mit 40 %igem Massenanteil:  $\sim 2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) dar.

$\Delta T_{\text{ad}}$ : Der adiabatische Wärmeanstieg stellt die maximale Temperaturerhöhung bei adiabatischen Bedingungen da, die durch die freiwerdende Energie des Zerfalls erreicht wurde. Sie erstreckt sich von der Onset-Temperatur bis zum Punkt der höchsten Temperatur der Messung.

$TMR_{\text{ad}} 90 \text{ }^\circ\text{C}$ : Die Zeit, die benötigt wird, um von  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer spezifischen Wärmeproduktion bis zur Endtemperatur der Messung zu gelangen. Dies kann nur berechnet werden, wenn bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  ein reeller Wert für den Wärmefluss bei der Regression der Wärmeproduktion gegen die Temperatur erhalten wird.

$AZT_{24}$ : Die Temperatur, bei der zum Erreichen des adiabatischen Temperaturanstiegs 24 h Zeit verbleibt. Sie wird durch Umformung der Gleichung von  $TMR_{\text{ad}}$  errechnet.

$E_A$  und  $A$ : Die Bruttoaktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor, werden mit einem ARRENTHIUS-Plot von  $\ln(Q)$  gegen die reziproke Temperatur erhalten.

$\Delta p/p_{AE}$ : Druckverhältnis vor und nach der Reaktion (Anfangsdruck zu Enddruck)

SADT: Der Schnittpunkt der Wärmeverlustgerade und der Messkurve ist die SADT. Für diese Angabe muss der Wärmeverlust der eigenen Apparatur bekannt sein.

- Benötigte Angaben des Teilnehmers:

Einwaagen und Ansatzgröße der DCP-Lösung

Gerätemodell

Geschlossener Reaktor/Zelle?

Zellmaterial

Reaktorvolumen

Füllgrad

Atmosphäre

Gewähltes Temperaturprofil

Rührdaten

Messwiederholungen

Auswertemethode

Gewicht der Zelle

Einwaage der Probe

$\varphi$ -Faktor

$C_{\text{Reaktor/Zelle}}$

$\Delta H (\varphi = 1)$

$T_{\text{Onset}}$

$\Delta T_{\text{ad}} (\varphi = 1)$

$TMR_{\text{ad}} (90 \text{ }^\circ\text{C}; \varphi = 1)$ , wenn möglich

$AZT24 (\varphi = 1)$ , wenn möglich

$\Delta p/p_{A/E}$

SADT, wenn möglich

$E_A$

$A$

- Die Messung soll dreimal wiederholt werden. Die drei Wiederholungsmessungen sollten nicht am selben Tag vermessen werden, um tagesbedingte Schwankungen zu vermeiden.

### II.3 Relevante Parameter für isotherme Fahrweisen

Die literaturbekannten Daten zu isothermen Messungen sind wenig vorhanden. Die Basis bildet die Publikation [1] sowie die folgende theoretische Berechnung.

Der theoretisch entstehende Wärmestrom kann mit den Einwaagen der Probe und der Annahme, dass es sich beim DCP-Zerfall um eine Reaktion 1. Ordnung handelt, errechnet werden :

Annahmen:  $V_{\text{Reaktor}} = 1 \text{ L}$ ;  $m_{\text{DCP}} = 437.30 \text{ g}$ ;  $m_{\text{EB}} = 655.94 \text{ g}$

$$\dot{Q}_Z = r \cdot V_{\text{Reaktor}} \cdot (-\Delta H_Z) \text{ mit } r = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot c_{\text{DCP}_0} \quad \text{Gl. (5.16) mit Gl. (5.17)} \quad (6.5)$$

In Tab. 6.6 sind die errechneten Werte für den Wärmestrom für einen Temperaturbereich von 100 – 140 °C aufgezählt.

**Tab. 6.6: Errechneter ungefährender Wärmestrom ( $\dot{Q}$ ) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ( $T_{\text{Reaktion}}$ ).**

$T_{\text{Reaktion}} [^\circ\text{C}]$	100	110	120	130	140
$\dot{Q} [\text{W}]$	ca. 5	ca. 16	ca. 54	ca. 167	ca. 490

Der optimale Temperaturbereich (ausreichend messbarer Reaktionswärmestrom, der noch kontrolliert abzuführen ist) wäre 110 – 130 °C. Literaturbekannt wurde die Reaktion bei 120 °C und 130 °C durchgeführt (vgl. [1]). Die sinnvollste Reaktionstemperatur liegt daher bei 120 °C, da hier Praxiserfahrung vorliegt und die Reaktion einen hinreichenden Wärmestrom produzieren sollte. Es ist anzunehmen, dass die Füllgradabhängigkeit sowie die Änderung des Zersetzungsmechanismus ohne Inertgasatmosphäre auch bei isothermen Messungen

zu Tage treten sowie die Durchmischung relevant für den entstehenden Wärmestrom ist. Die Festsetzung der Versuchsbedingungen erfolgte wie für adiabatischen Messungen.

Zusammenfassung: Die Präparation einer isothermen Messung basiert auf den interpretierten Literaturkenntnissen und theoretischen Berechnung.

- Massenanteil der Dicumylperoxid-Lösung in Ethylbenzol: 40 %.
- Temperaturprofil:

1. Mikro-Maßstab (isotherme DSC etc.)

Aufheizen auf 120 °C (mit max. möglicher Heizrate) und 48 h halten

2. Makro-Maßstab (Reaktionskalorimeter)

Falls nötig; Kalibrierung vor der Reaktion bei 25 – 28 °C

120 °C in 10 min erreichen

Falls nötig, Kalibrierung nach der Reaktion bei 25 – 28 °C

- Zellmaterial: Edelstahl oder Glas (Druckfestigkeit beachten!)
- Inertgasstrom/-atmosphäre bei der Einwaage und ggf. Reaktion.
- Das Füllvolumen soll ca. 50 % (ca. 45 g Probenmenge auf je 100 mL Reaktorvolumen) betragen.

- Berechnung: vgl. Gl. (6.4)

- Rührdaten

1. Mikro-Maßstab: ungerührt

2. Makro-Maßstab: Homogenisierung sicherstellen

- Kalibrierung

1. Mikro: Mit Referenz

2. Makro: Kalibrierung (bei 25 – 28 °C)

- Definitionen

$\Delta H$ : Die Bruttozersetzungsenthalpie wird definiert als die Wärmemenge die pro Gramm Einwaage an Probe freigesetzt wird. Die Grammanzahl wird aus der Einwaage erhalten. Die Basislinie wird bei 120 °C (Starttemperatur) angesetzt.

$\Delta T_{ad}$ : Der adiabatische Wärmeanstieg stellt die maximale Temperaturerhöhung bei adiabatischen Bedingungen da, die durch die freiwerdende Energie des Zerfalls erreicht wird.

$\dot{Q}_{Max}$ : Der maximal erreichbare Wärmestrom der Reaktion.

$t_{Reaktion}$ : Zeit, bei der annähernd 100 % des Umsatzes erreicht sind.

$\Delta p/p_{A/E}$ : Druckverhältnis vor und nach der Reaktion (Anfangsdruck zu Enddruck)

$c_p$ : Wärmekapazität der Probenlösung aus der Kalibrierung (vor der Reaktion) des Geräts lässt sich  $C_K$  berechnen. Bei Kenntnis von Zellgewicht sowie ggf. Volumen des Mantels lässt sich  $C_p$  der Lösung bestimmen.

Gasdaten: qualitative wie auch quantitative Daten wie Konzentration, Zusammensetzung, Inhaltsstoffe etc.

- Benötigte Angaben des Teilnehmers:

Einwaagen und Ansatzgröße der DCP-Lösung

Gerätemodell

offener Reaktor/Zelle?

Zellmaterial

Reaktorvolumen

Füllgrad

Atmosphäre

Temperaturprofil

Rührdaten

Messwiederholungen

Auswertemethode

Einwaage der Probe

$\Delta H$

$\dot{Q}_{\text{Max}}$

$\Delta T_{\text{ad}}$

$t_{100\% \text{ Umsatz}}$

$\Delta p/p_{A/E}$

$c_p$

Gasdaten

- Die Messung soll dreimal wiederholt werden. Die drei Wiederholungsmessungen sollten nicht am selben Tag vermessen werden, um tagesbedingte Schwankungen zu vermeiden.

### III. Statistische Versuchsplanung (DoE)

Der letzte Ansatz des Ringversuchs ist die Untersuchung der Reaktion mittels eines statistischen Versuchsplans (*Design of Experiments*). Bei der statistischen Versuchsplanung werden Eingangsgrößen simultan verändert, um die Abweichung im System relevanter einzelnen Variablen zueinander unabhängig von den Einstellungen zu erzeugen.

Hierfür ein Beispiel: Es soll eine Copolymer aus den Komponenten A und B mit hoher Zugfestigkeit hergestellt werden. Hierfür wird A auf eine beim Hersteller typische Konzentration festgelegt ( $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und B verändert. Die entstehenden Copolymere werden auf ihre Zugfestigkeit untersucht und eine Konzentration für B aus der ersten Versuchsreihe erhalten ( $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), bei der das Copolymer die beste Zugfestigkeit aufwies (vgl. Abb. 6.6 I)). Bei dieser Konzentration von B wird nun in einer zweiten Versuchsreihe A variiert. Diese Polymere werden wieder auf ihre Zugfestigkeit untersucht und die Konzentration von A bestimmt, bei der die Zugfestigkeit am besten ist ( $7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; vgl. Abb. 6.6 II)). Im Beispiel wären die besten Konzentrationen  $B = 4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  und  $A = 7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Bei Anblick der vollständigen Wirkungsfläche wird aber klar, dass die beste Zugfestigkeit bei  $A = B = 8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  liegt (Abb. 6.7). Die Zugfestigkeit in diesem Beispiel hängt sowohl von A wie auch B ab. Das Festhalten einer Variablen unterdrückt ihren Einfluss, sodass nur ein lokales Maximum gefunden wird. Um diese Wirkungsfläche über einen statischen Ansatz zu generieren, wären ca. 150 Versuche durchzuführen. Bei der statistischen Versuchsplanung werden nur die Eckpunkte sowie Zentralpunkte bestimmt, um einen Versuchsraum aufzuspannen und eine Wirkungsfläche zu erzeugen. Bei zwei Variablen würden nur vier Eckpunktversuche und die Zentralpunkte benötigt (bei kleinen Plänen typischerweise drei).

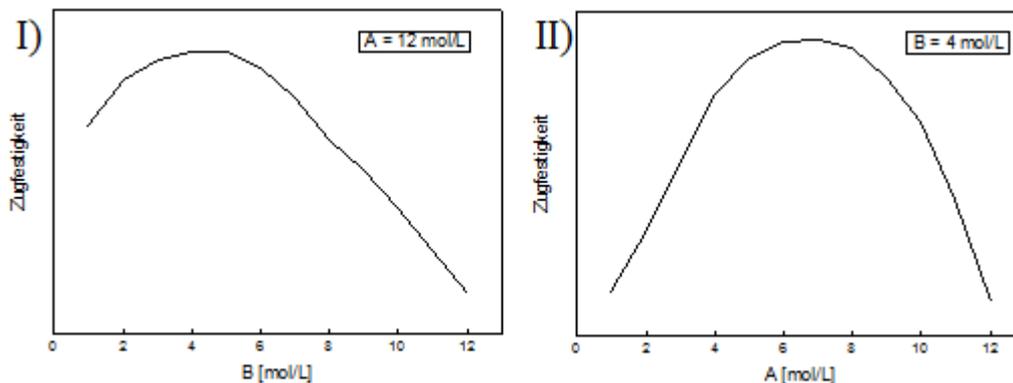


Abb. 6.6: Zugfestigkeitskurven eines Copolymers in Abhängigkeit von den Konzentrationen von I) B, bei willkürlich festgelegter Konzentration von A, II) A bei bester Zugfestigkeitskonzentration von B.

Je mehr Variablen in den Plan eingehen, desto mehr Versuche werden benötigt, da gilt  $2^n$ , wobei  $n$  für die Anzahl der Eingangsgrößen steht. Wenn eine ähnliche Wirkungsfläche mit einer statischen Bearbeitungsweise erzeugt wird, werden eine deutlich höhere Anzahl Versuche benötigt, als mit der statistischen Versuchsplanung, daher ist Arbeitsaufwand im Gegensatz zu statischen Vorgehensweise deutlich geringer. Nachteilig ist, dass der Versuchsplan alle Punkte benötigt. Mit einem Teilsystem lässt sich keine Auswertung betrieben. Weiterhin müssen

die Versuche auch in einer festgelegten Reihenfolge gemacht werden, da sonst das Zufallsprinzip des Fehlers nicht mehr gegeben ist.

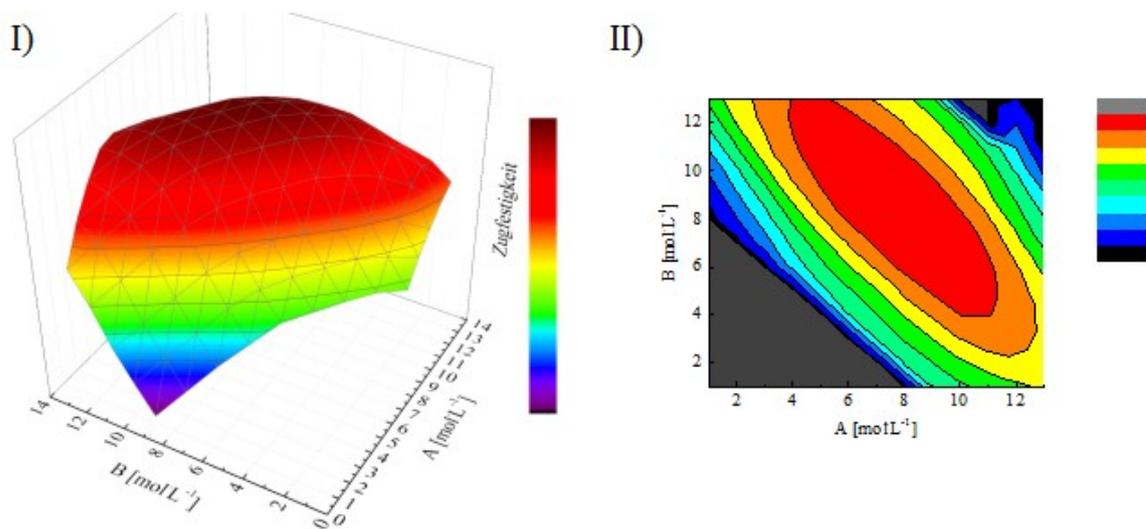


Abb. 6.7: I) Wirkungsfläche im relevanten Konzentrationsbereich II) und das dazugehörige Konturenprofil.

Wie dem Namen schon zu entnehmen ist, handelt es sich nur um reine Statistik. Wenn sich eine Eingangsgröße signifikant vom Rauschen (somit der Zufallsschwankung) unterscheidet, ist ein Nachweis für einen Einfluss auf eine Ausgangsgröße anzunehmen. Weiterhin ist der Ausschlag quantifizierbar und kann mit anderen Eingangsgrößen und ihrer Wirkung verglichen werden. Auf Basis des Plans kann eine Optimierung der Arbeitsvorschrift oder Arbeitsweise erfolgen sowie Hinweise zur Ursache von starken Schwankungen gefunden werden.<sup>[66]</sup>

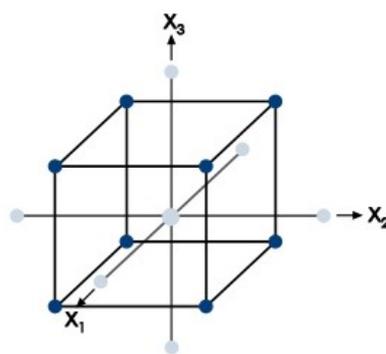


Abb. 6.8: DoE-Versuchsraum mit drei Variablen;  $2^3 = 8$  Eckpunktversuche + 1 Zentralpunktversuch. Zur Erweiterung können auch Flächenpunktversuch gemacht werden.<sup>[69]</sup>

Es wurde ein DSC-basierter Versuchsplan mit folgenden Variablen/Eingangsgrößen und Spannweiten als flächenzentrierter Eckplan mit einer Mischungsvariable angelegt.

- Massenanteil von Dicumylperoxid und Ethylbenzol (als Mischungsplan d.h.

$$w_{\text{DCP}} + w_{\text{EB}} = 1 \text{ )}$$

$$w_{\text{DCP}} \quad 10 - 40 \%$$

$$w_{\text{EB}} \quad 60 - 90 \%$$

- Das Füllvolumen

$$F \quad 15 - 35 \%$$

- Die Heizrate

$$\beta \quad 3 - 7 \text{ Kmin}^{-1}$$

- Endtemperatur

$$T_{\text{Ende}} \quad 220 - 260 \text{ }^\circ\text{C}$$

Als Ausgangsgrößen wurden folgende Variablen ausgewählt:  $T_{\text{Onset}}$  [ $^\circ\text{C}$ ] (gängige Auswertung und über eine gekoppelte Auswertung vgl. Kapitel 6.1.2),  $T_{\text{max}}$  [ $^\circ\text{C}$ ],  $\Delta H$  [ $\text{Jg}^{-1}$ ].

### 6.1.2 Für den Ringversuch aufgesetzte Auswertungsweise

Zunächst soll gesagt werden, dass diese Auswertungsprozedur nicht den Anspruch erhebt optimal für kalorimetrische Methoden zu sein. In erster Linie sollen die Werte nicht durch verschiedene Auswertungsansätze verfälscht sein. In dem Paper [34] kann nachlesen werden, wie verschiedene Auswertungsweisen ähnliche Ausgangswerte unterschiedlich verändern und dadurch sehr gestreute Ergebnisse hervorbringen. In der Veröffentlichung wird deutlich wie jeder Ringversuch scheitern kann, wenn die Auswertung beliebig gestaltet ist. Auch die Auswertung muss dem Kriterium der Robustheit entsprechen.

#### I. Spezifische Auswertung für DSC/DTA-Versuchsmessungen

Um die Auswertung möglich zu machen, werden aus dem Messprogramm diese Messreihen entnommen: 1. Zeit ( $t$ ), 2. momentaner Wärmestrom ( $\dot{Q}$ ), 3. Temperatur der Probe ( $T_s$ ) und ggf. 4. Temperatur der Referenz ( $T_R$ ).

Die Messreihe muss zunächst von Messartefakten befreit werden (z.B. Aufwärmeeffekte, Lösungs- und Mischeffekte, Schmelzen, Neben- und Folgereaktionen). Dafür sollen alle Werte unterhalb von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  und über ca.  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  entfernt werden. Messartefakte verfälschen die Ergebnisse. Da nachweislich der Zerfall von ca.  $90$  bis ca.  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  stattfindet, werden hierbei nur irrelevante Effekte entfernt. Des Weiteren soll die Messkurve auf die Probenmasse normiert werden d.h. der Wärmestrom soll in Watt pro Gramm aufgetragen werden (siehe Abb. 6.9). Wenn die Messkurve einen kleinen Messausschlag vor dem eigentlichen Zerfall hat, deutet

dies auf Restsauerstoff in der Probe hin. Der Zerfallsmechanismus mit Sauerstoff<sup>ff[31][32]</sup> beginnt bei etwas niedrigeren Temperaturen und ist nicht wünschenswert.

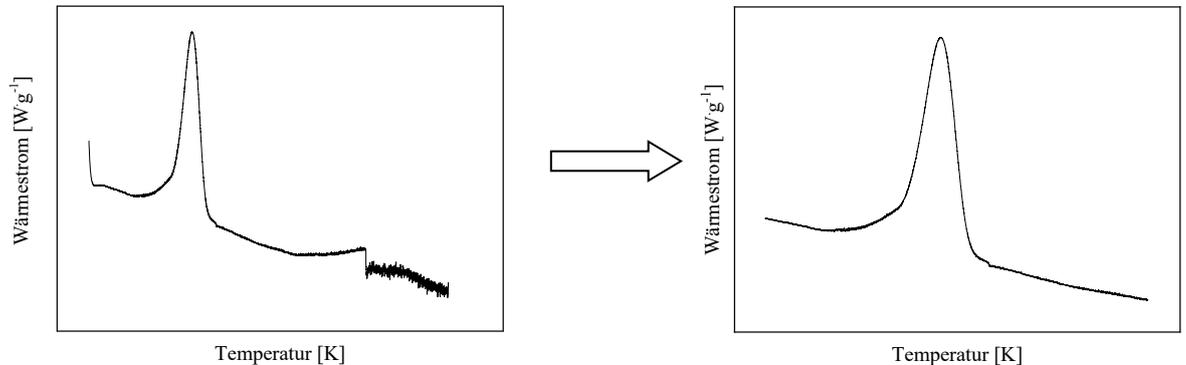


Abb. 6.9: Normierte Messkurve mit (links) und ohne (rechts) Messartefakte.

Definitionsgemäß ist die Bruttozersetzungsenthalpie die Wärmemenge, die pro Gramm Substanz freigegeben wird. Um diese aus den Messwerten zu erhalten, muss die Messkurve über den Zerfall integriert werden. Zu Beginn des Zerfalls steigt der Kurvenverlauf exponentiell an. Wie bei jeder exponentiellen Kurve, ist der Effekt zunächst klein und steigt erst nach gewisser Zeit an. Dadurch besteht die Gefahr, dass der Anfang im steilen Anstieg untergeht. Besonders bei flachen Kurven kann der Beginn nur schlecht visuell wahrgenommen werden. Um ein zu frühes oder zu spätes Setzen der unteren Integrationsgrenze zu vermeiden, soll die Differentialkurve der Kurve  $\dot{Q}(t)$  (Messkurve des Wärmestrom) gebildet werden ( $\dot{q}(t)$ ) (zeitliche Änderung der Messkurve).

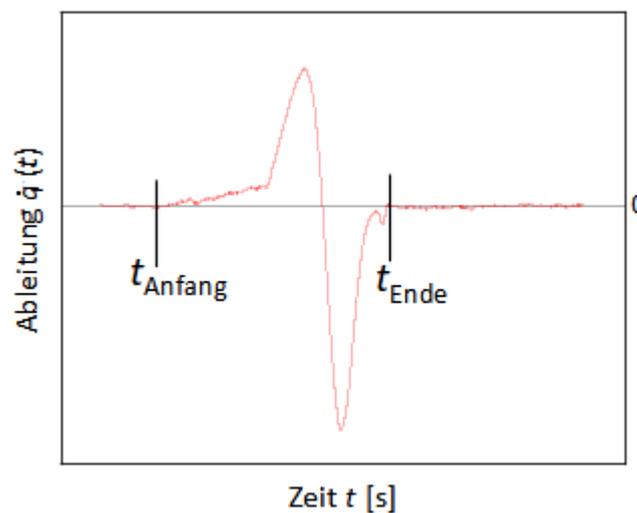


Abb. 6.10: Bestimmung der Integrationsgrenzen mittels Ableitung.

Sie gibt die Steigung der Messkurve wieder. Die Steigung der Messkurve beginnt mit dem Zerfall ungleich null zu sein. Wenn eine Gerade mit  $y = 0$  in dasselbe Diagramm gelegt wird,

kann so deutlich der Anstieg erfasst werden ohne Korrektur der Kurve, z.B. durch Glättung oder Offset-Korrektur (Abb. 6.10). So kann mit einfacher Differenzierung und Geradenlegung visuell leichter handhabbare Auswertungskurve für die Integrationsgrenzen generiert werden ohne eine Basislinie erzeugen zu müssen. Der Verlauf der Energiefreisetzung wird mit der ersten Ableitung der Messkurve viel deutlicher, da die Steigung der ersten Ableitung unabhängig vom genauen Verlauf der Messkurve selbst ist. Anders gesagt stellt die erste Ableitung der Messkurve des Wärmestroms, die zweite Ableitung der Kurve der Bruttoreaktionswärme da. Da aber bei der Messung der Dreh- und Angelpunkt die Messkurve des Wärmestroms ist, wird in dieser Arbeit vom Integral und Differenzial des Wärmestroms geredet.

$t_{\text{Anfang}}$  und  $t_{\text{Ende}}$  stellen die Integrationsgrenzen dar und werden visuell aus der Ableitungskurve bestimmt. Wenn die Integrationsgrenzen so erhalten worden sind, kann die eigentliche Messkurve über diese Grenzen integriert werden.

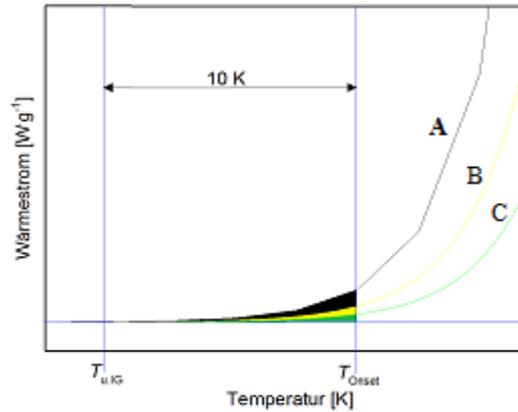
Es ist notwendig, dass der Wärmestrom gegen die Zeit aufgetragen wird, da die Maßeinheit des Wärmestroms Watt (W), somit  $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$ , ist. Beim Integrieren über die Zeit ergibt sich  $(\text{J}\cdot\text{s})\cdot\text{s}^{-1}$ . Durch die Kürzung der Sekunde wird eine Variable mit der Maßeinheit Joule erhalten, die Energie.

$$\int_{t_{\text{Anfang}}}^{t_{\text{Ende}}} \dot{Q}(t) dt = \Delta H_Z \quad (6.6)$$

Die Onset-Temperatur ist bei Zersetzungsreaktionen definiert als das erste merkliche Anheben der Messkurve von der Basislinie. Wann der Anstieg beginnt, kann aus der Differenzialkurve eingesehen werden (untere Integrationsgrenze). Es gilt folgende Formel für die Onset-Temperatur:

$$T_{\text{Anfang}}(t_{\text{Anfang}}) = T_{\text{Onset}} - 10 \text{ K} \rightarrow T_{\text{Onset}} = T_{\text{Anfang}}(t_{\text{Anfang}}) + 10 \text{ K} \quad (6.7)$$

Dabei ist  $T_{\text{Anfang}}$  die zugehörige Temperatur zur unteren Zeitintegrationsgrenze  $t_{\text{Anfang}}$ . Die Kopplung von Enthalpie- und Onset-Temperaturbestimmung soll das willkürliche Schieben der Integrationsgrenzen verhindern, da dabei auch die Onset-Temperatur verschoben wird. Da die untere Integrationsgrenze der Integration aber zeitlich etwas früher gesetzt ist als beim merklichen Abheben von der Messkurve, wird die Onset-Temperatur zeitlich etwas später erreicht. Diese Vorgehensweise birgt eine Problematik, wenn sie auf Daten angewendet wird, die nicht unter denselben Bedingungen aufgenommen sind. Bei Vergleich von langsamen und schnellen Zerfällen, von verschiedenen Heizraten oder aber auch bei höheren oder niedrigeren Konzentrationen ist der Zeitpunkt nicht einheitlich gesetzt. Abb. 6.11 verdeutlicht die Problematik.



**Abb. 6.11: Problematik bei der 10 K-Regel bei Anwendungen auf Messkurven, die unter verschiedenen Messbedingungen aufgenommen worden sind.**

$$\int_{t_{T_{u.G.}}}^{t_{T_{Onset}}} \dot{Q}_{\text{schwarz}}(t) dt > \int_{t_{T_{u.G.}}}^{t_{T_{Onset}}} \dot{Q}_{\text{gelb}}(t) dt > \int_{t_{T_{u.G.}}}^{t_{T_{Onset}}} \dot{Q}_{\text{grün}}(t) dt$$

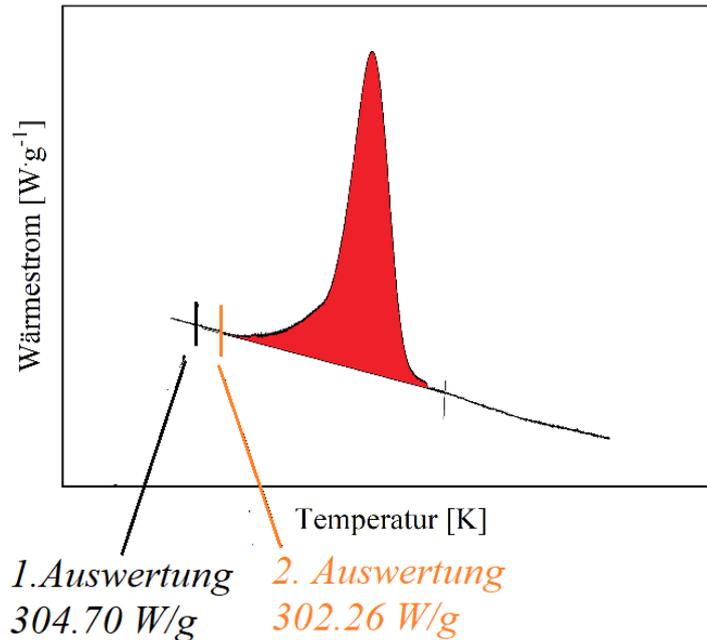
Es wird angenommen, dass die schwarze Kurve, eine hohe (A), die gelbe eine mittlere (B) und die grüne Kurve eine niedrige (C) Konzentration darstellt. Die Fläche unter der schwarzen Kurve (in W·g<sup>-1</sup>), die von der unteren Integrationsgrenze bis zur Onset-Temperatur eingenommen wird, ist größer als die Flächen der beiden anderen Kurven. Dadurch ist der Zerfall beim Zeitpunkt der Onset-Temperatur weiter fortgeschritten als bei den niedrigeren Konzentrationen. Da der Ringversuch aber auf gleichen Bedingungen ausgelegt ist, ist die 10 K-Rechnung für vergleichbare Werte nutzbar, da für unterschiedliche Konzentration durch Normierung der Wärmestromkurve pro Gramm dieser Fehler vermieden werden kann. Für alle anderen Einflüsse, die nicht normierbar sind, da eine Rechengrundlage fehlt, z.B. Druck oder Tiegelmaterial, eignet sich die Vorgehensweise nicht.

Eine weitere Möglichkeit ist eine prozentuale Bestimmung. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Onset-Temperatur erreicht wird, wenn 1 % der Bruttozersetzungsenthalpie freigeworden ist.

$$\int_{t_{T_{u.G.}}}^{t_{T_{Onset}}} \dot{Q}(t) dt = \frac{1}{100} \int_{t_{T_{u.G.}}}^{t_{\text{Ende}}} \dot{Q}(t) dt \rightarrow Q(t_{T_{Onset}}) = \frac{\Delta H}{100} \quad (6.8)$$

Zur Berechnung wird die Bruttoenthalpie benötigt, sowie die Messreihe der Stammfunktion. In der Messreihe wird der errechnete Wert aus Gl. (6.8) (1 %-Bruttozersetzungsenthalpie) ge-

sucht und die korrespondierende Temperatur ausgelesen.



**Abb. 6.12: Visuelle Veranschaulichung der 1 %-Regel zur Bestimmung der Onset-Temperatur.**

Hierbei kann die erwähnte Problematik bei schnellen und langsamen Zerfällen, verschiedenen Heizraten und Konzentrationen angenähert werden und trotzdem eine Verbindung zwischen der Onset-Temperatur und der Enthalpiebestimmung erreicht werden. Die erhaltenen Onset-Temperaturwerte für 1 %-Bruttoreaktionsenthalpie sind zwar relativ groß, sollen aber zunächst nur die Brauchbarkeit der Auswertungsweise untersuchen, da die Auswertung dadurch erleichtert ist (für eine Anwendung kann der Prozentsatz abgesenkt werden). Die 1 %-Regel ist robuster als andere Auswertungsweisen, da die Schwankung bei der Bestimmung der Bruttoreaktionsenthalpie bei ein und derselben Kurve sehr klein ist. So kann die Streuung der Onset-Temperatur durch visuelle Legung verkleinert werden (Abb. 6.12). Wenn die untere Integrationsgrenze als Onset-Temperatur genommen wird, unterscheiden sich beide Auswertungen erheblich. Die erhaltenen Bruttoreaktionsenthalpie sind aber sehr ähnlich, da nicht viel Fläche unberücksichtigt bleibt. Wenn nur 1 % der Bruttozersetzungsenthalpie gebildet wird, werden die Zahlen 3.0226 und 3.0470 W·g<sup>-1</sup> erhalten. Im Wärmestrom ist dies ein minimaler Unterschied und die korrespondierenden Temperaturen zu diesen momentanen Wärmeströmen sind sehr ähnlich. Leider kann diese Auswertungsweise genau wie andere Auswertungen nur schwierig mit einer sehr ungleichmäßigen Basislinie arbeiten (Abb. 6.13). Ein Trick zur visuellen Findung der Integrationsgrenzen, auch bei schwierigen Basislinien, ist die Nutzung einer Glättungsfunktion beim Ableiten. Da die Integrationsgrenzen im ersten Schritt nur visuell gefunden werden sollen und erst dann die reale Messkurve integriert wird, beeinflusst dies

nicht die Berechnung selbst (die mit der unbeeinflussten Messkurve stattfindet).

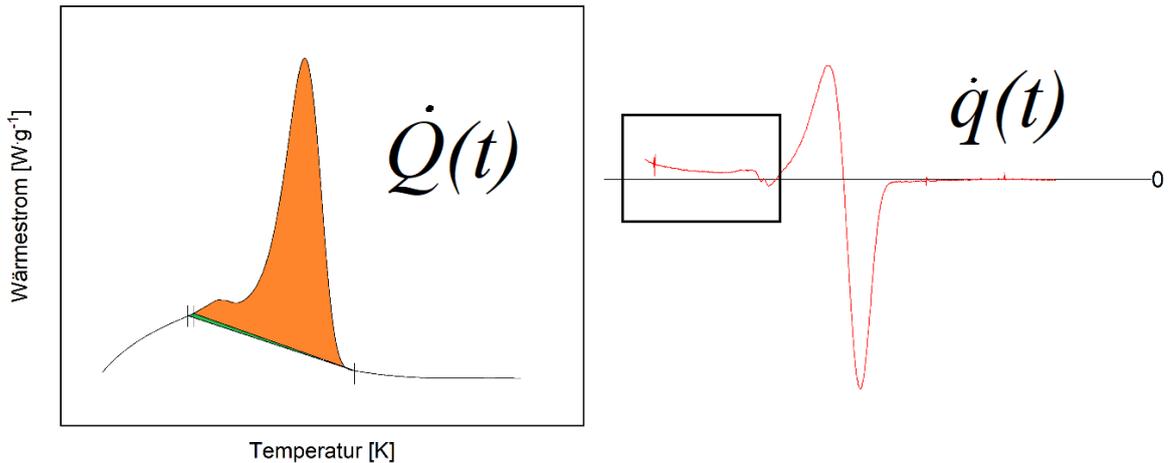


Abb. 6.13: Schwierige Basislinie führt zu unterschiedlichen Onset-Temperaturen.

Die Peaktemperatur wird als die maximal zu erreichbare Temperatur des Zerfalls definiert.<sup>[70]</sup> Um diese zu errechnen, soll die Messkurve differenziert werden. Der Nulldurchgang definiert den Zeitpunkt, an dem die Steigung einer Tangente, die an den Messpunkt der Messkurve gesetzt wird, null ist. Es wird definiert:

$$\dot{q}(t_{T_{\text{Max}}})=0 \quad (6.9)$$

Die Differentialmethode ist dabei unerheblich, da bei der Auswertung nur der Nulldurchgang relevant ist, der bei jeder Ableitungsvariation beim Hochpunkt liegt, da nur hier die Steigung null ist. Pragmatisch gesehen, muss nun auch die zweite Ableitung gebildet werden um die klare Abgrenzung von Maximum und Minimum zu gewährleisten, da die Auswertung für die Arbeit händisch gemacht worden ist, bleibt die Teil einer zukünftigen Eingliederung in eine Messprogramm vorbehalten.

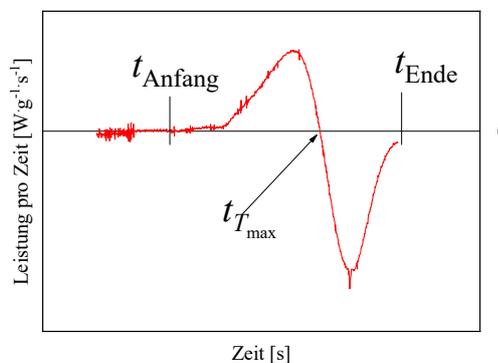


Abb. 6.14: Visuelle Bestimmung der Maximaltemperatur über den Nullpunkt der Ableitung.

Diese Prozedur wird durchgeführt, damit Abweichler in der Nähe des Maximums nicht als Peaktemperatur erfasst werden. Die Glättung der tatsächlichen Messkurve kann hingegen die Messergebnisse verfälschen, daher wird die Auswertung über die eigentliche Messkurve vollzogen (Abb. 6.14).

Bei DTA-Messungen kann zusätzlich der Druck während der Reaktion verfolgt werden. Für die Auswertung wird der Druckaufbau errechnet:

$$\Delta p = p_{\text{Ende}} - p_{\text{Anfang}} \quad (6.10)$$

## II. Spezifische Auswertung für adiabatische Versuchsmessungen

Für adiabatische Messungen wird der momentane Wärmestrom, die Zeit und die Proben-temperatur benötigt. Die Onset-Temperatur lässt sich sehr leicht aus der Messkurve ablesen. Bei rein adiabatischer Reaktorführung ist dies die Starttemperatur. Bei HWS-Temperaturprofilen ist sie dann erreicht, wenn die eingestellte Signifikanz überschritten ist.

Zur Bestimmung der Bruttoreaktionsenthalpie wird folgende Gleichung genutzt:

$$\Delta T_{\text{ad}}(\varphi = 1) = \frac{-\Delta H_{\text{Reaktion}}}{C_p} \quad (6.11)$$

Dabei steht  $\Delta T_{\text{ad}}$  für den adiabatischen Temperaturanstieg,  $C_p$  für die Wärmekapazität der massenanteiligen 40 %-DCP-Lösung (spezifische Wärmekapazität:  $2.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) und  $\varphi$  für den „Phi-Faktor“, der thermische Inertheitsgrad.

Der adiabatische Temperaturanstieg lässt sich aus einer Auftragung von Temperatur in Abhängigkeit von der Messzeit sehr einfach errechnen. Dafür wird die Onset-Temperatur und die Endtemperatur, die höchste Temperatur, der Messung benötigt.

$$\Delta T_{\text{ad}} = T_{\text{Ende}} - T_{\text{Onset}} \quad (6.12)$$

Der sich ergebende Temperaturanstieg muss mit dem  $\varphi$ -Faktor korrigiert werden. Dieser stellt das Verhältnis der Summe aus Gesamtwärmekapazität des Reaktors/Zelle mit der Probe zur Gesamtwärmekapazität der Probe (spezifische Wärmekapazität für eine massenanteiligen 40 %-DCP-Lösung:  $\sim 2.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) dar.

$$\varphi = \frac{\sum c_i \cdot m_i}{C_{\text{Probe}} \cdot m_{\text{Probe}}} \quad (6.13)$$

$$\Delta T_{\text{ad}}(\varphi = 1) = \varphi \cdot \Delta T_{\text{ad}} \quad (6.14)$$

Die Druckdifferenz wird analog zur DTA-Messung ermittelt (vgl. Gl. (6.10)). Für die adiabatische Induktionszeit ( $TMR_{\text{ad}}$ ) gilt folgende Gleichung:

$$TMR_{ad} = \frac{C_p \cdot R \cdot T_0^2}{\dot{Q}_0 \cdot E_A} \quad (6.15)$$

Dabei steht  $R$  für die universelle Gaskonstante,  $E_A$  für die Bruttoaktivierungsenergie und  $T_0$  und  $\dot{Q}_0$  für ein korrespondierendes Temperatur-Wärmestrom-Paar aus einer adiabatischen Messkurve.

Die Bruttoaktivierungsenergie wird durch einen Plot des Wärmestroms pro Gramm gegen die reziproke Temperatur erhalten. Die Grundlage für diese Rechnung ist die Gl. (6.5). Dabei kann aus der Steigung der erhaltenen Regressionsgeraden die Bruttoaktivierungsenergie erhalten werden:

$$E_A = \frac{R \cdot \ln \frac{\dot{Q}_1}{\dot{Q}_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (6.16)$$

$T_{1/2}$  und  $\dot{Q}_{1/2}$  stehen für zwei korrespondierende Paare von Temperatur und Wärmestrom aus der adiabatischen Messkurve.

Auch der Wert für die  $TMR_{ad}$  muss, wie der adiabatische Temperaturanstieg, mit dem  $\varphi$ -Faktor korrigiert werden:

$$TMR_{ad}(\varphi = 1) = \frac{TMR}{\varphi} \quad (6.17)$$

Die Gl. (6.15) lässt sich nach der Temperatur auflösen und für die Variable „ $TMR_{ad}$ “ 24 h einsetzen. Dadurch kann die Temperatur „AZT24“ errechnet werden, vorausgesetzt, dass die Messkurve bei der erhaltenen Temperatur einen reellen Wärmestrom aufweist. Bei Fahrweise mit hohem  $\varphi$ -Faktor lassen sich daher meistens keine AZT24 errechnen.<sup>[56]</sup>

### III. Spezifische Auswertung für isotherme Versuchsmessungen

Die Bruttoreaktionsenthalpie wird bei isothermen Messungen analog zur DSC-Messung ausgewertet. Als Anfang der Basislinie wird die Prozesstemperatur von 120 °C vorgegeben.

$$\int_{t_{120\text{ °C}}}^{t_{\text{Ende}}} \dot{Q}(t) dt = \Delta H_Z \quad (6.18)$$

Dabei steht  $t_{\text{Ende}}$  für die Zeit, bei der kein Wärmestrom mehr gemessen wird. Dies ist auch die Zeit, an der näherungsweise 100 % des Umsatz erreicht wird.

$$t_{\text{Ende}} = t_{\text{Reaktion}} \quad (6.19)$$

Der adiabatische Temperaturanstieg wird über die Gl. (6.11) bestimmt. Hierfür wird die Wärmekapazität der Lösung über die Kalibrierung errechnet. Bei der Kalibrierung wird die Lösung vor und nach der Reaktion um einem festgelegten Temperaturbetrag erwärmt hier: von 25 °C auf 28 °C. In Anlehnung an Gl. (6.11) ergibt sich die Gleichung:

$$C_p = \frac{-\Delta H_{\text{Kal}}}{\Delta T_{\text{Kal}}} \quad (6.20)$$

Der maximale Wärmestrom ( $\dot{Q}_{\text{max}}$ ) der isothermen Messung ist der Hochpunkt der Messkurve. Abhängig von der Starttemperatur kann die Wärme sehr schnell abgegeben werden, was zu einem hohen maximalen Wärmestrom führt. Bei niedrigen Starttemperatur wird die Messkurve recht flach und der maximal mögliche Wärmestrom wird auch niedriger. Zweckmäßig kann er über den Nullpunkt der ersten Ableitung bestimmt werden oder durch visuelle Betrachtung des Hochpunkts der Messkurve.

$$\dot{Q}_{\text{max}} = \dot{q} = 0 \quad (6.21)$$

Die Druckdifferenz wird analog zur DTA- und adiabatischen Messung durchgeführt (vgl. Gl. (6.10)).<sup>[56]</sup>

**6.2 DSC-DoE-Modell und DSC-Ergebnisse des Ringversuchs**

Für den Ringversuch haben zwölf Teilnehmer Daten für Scanmethoden sowie teilweise adiabatische und isotherme Messungen eingereicht. Diese wurden zunächst in die verschiedenen Vorgehensweisen aus Kapitel 6.1.1 und die verwendete Messart/Gerät/Fahrweise kategorisiert. Danach wurden weitere Daten mit den gegebenen Werten errechnet (z.B.  $\varphi$ -Faktor, adiabatische Temperaturanstieg etc.) sowie, bei vorhandenen Rohdaten, die eigene Auswertungsweise aus Kapitel 6.1.2 angewandt.

Zunächst wird das DoE-Modell für DSC-Messungen mit der eigenen Auswertungsweise ausgewertet und mit experimentellen Daten aus dem Ringversuch verglichen sowie der Einfluss weiterer Parameter bei DSC-Messungen diskutiert, die nicht im DoE-Modell auftauchen, aber bei den Messungen der Teilnehmern als Versuchsparameter vorhanden sind. Danach werden die Ergebnisse des Ringversuchs der verschiedenen Teilnehmern gegenüber gestellt.

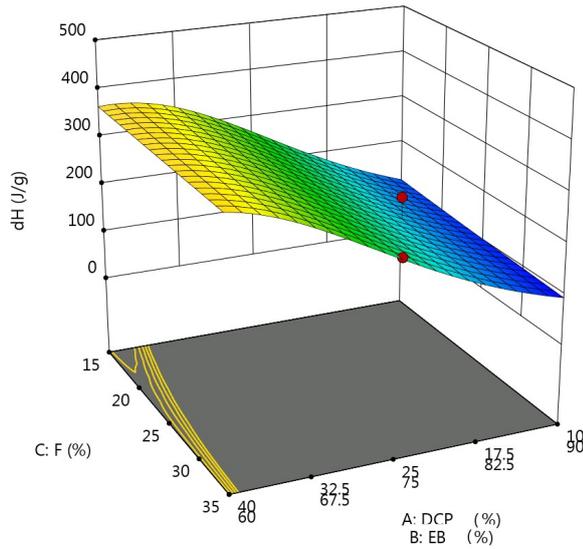
Bei den Modelldaten werden die kodierten Faktoren angegeben. Die Spannweiten aus Kapitel 6.1.1III. werden dafür zweckmäßig von -1 bis 1 kodiert. Gleichzeitig gilt für die Variablen A:  $w_{DCP}$  und B:  $w_{EB}$  der Grundsatz  $A+B = 1$ , da das Modell als Mischungsplan, *linear mixture*, aufgesetzt ist, so dass eingesetzte Werte für A und B von 0 bis 1 gehen, während sie für die kodierten Faktoren C, D und E Werte von -1 bis +1 annehmen können. Rechenbeispiele werden in den entsprechenden Abschnitten zu den jeweiligen Ausgangsgrößen errechnet.

**Tab. 6.7: Kodierung für die Eingangsfaktoren des DoE-Plans. A und B werden durch das Gleichungssystem  $A+B=1$  dargestellt und bewegen sich von 0-1, während sich C, D und E zwischen -1 (niedrigster Wert der Spannweite) und +1 (höchster Wert der Spannweite) bewegen.**

<b>Kodierter Wertebereich</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>
C – F [%]	15	35
D – $\beta$ [Kmin <sup>-1</sup> ]	3	7
E – $T_{End}$ [°C]	220	260
<b>Kodierter Wertebereich (A+B=1)</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
A – $w_{DCP}$ [%]	10	40
B – $w_{EB}$ [%]	60	90

**6.2.1 DoE-Modell und Vergleich zum Ringversuch**

Das DoE-Modell fußt auf den in Kapitel 6.1.1III. erläuterten Parametern. Die Durchführung und Erstinterpretation erfolgt mithilfe von Nguyen Phung.<sup>[2]</sup> Die Daten aus dem Modell wurden bereinigt und aufgearbeitet sowie mit der eigenen Auswertungsweise verfeinert, aus den in Kapitel 6.1.2I. erläuterten Gründen. Folgendes Modell wurde für die Bruttozersetzungsenthalpie pro Gramm Probenmenge gefunden:



Kodierter Faktor	Wert	1σ
<b>A</b>	<b>0.0527</b>	<b>±0.0010</b>
<b>B</b>	<b>0.0978</b>	<b>±0.0009</b>
<b>AB</b>	<b>-0.0438</b>	<b>±0.0041</b>
<b>BC</b>	<b>0.0052</b>	<b>±0.0010</b>

A = DCP Massenanteil in %

B = EB Massenanteil in %

C = Füllgrad in %

D = Heizrate in  $K \min^{-1}$  (hier:  $\beta = 7 K \min^{-1}$ )

E = Endtemperatur der DSC-Messung in  $^{\circ}C$

(hier:  $T_{End} = 240 ^{\circ}C$ )

Transformation: reziproke Wurzel

$R^2 = 0.9659$

$$\frac{1}{\sqrt{dH_{Zer}}} = 0.0527 A + 0.0978 B - 0.0438 AB + 0.0052 BC \quad (6.22)$$

Abb. 6.15: DoE-Modell der Bruttozersetzungsenthalpie für DSC-Messungen pro Gramm Probe.

In Abb. 6.15 ist die Bruttoreaktionsenthalpie in Abhängigkeit vom Füllgrad und des Massenanteils DCP zu erkennen. Die Variablen Heizrate und Endtemperatur wurden festgelegt. Das Modell zeigt ein  $R^2 = 0.9659$ , was dafür spricht, dass es das Verhalten der Bruttozersetzungsenthalpie ausreichend genau wiedergegeben kann. Aus den Variablen wird klar, dass die Heizrate keinen Einfluss auf die Bruttoreaktionsenthalpie hat. Dies ist logisch, da sich die Bruttoreaktionsenthalpie nicht mit der Schnelligkeit der Probenaufheizung ändern kann. Solange bis zum vollständigem Zerfall geheizt wird, bleibt dieser Wert unverändert. Es kann mit diesem Ergebnis daher auch geschlussfolgert werden, dass innerhalb des gewählten Parameterbereichs für die Endtemperatur der Messung ( $220 - 260 ^{\circ}C$ ) der Zerfall zu ca. 100 % abgeschlossen war, da das Modell unabhängig von  $T_{Ende}$  ist. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Füllgrad bei gleichem DCP-Massenanteil keinen Einfluss auf die Bruttoreaktionsenthalpie pro Gramm Probe hat. Dieser nicht-vorhandene Einfluss kann für die Probenpräparation ausgenutzt werden. Die niedrige Füllgradabhängigkeit bei DSC-Messungen kann mit einem vorgegebenen Massenanteil von DCP minimiert werden. Verwunderlich ist, dass bei sinkendem DCP-Massenanteil die Bruttoreaktionsenthalpie auch sinkt, obwohl diese auf pro Gramm normiert ist. Dies lässt sich dadurch begründen, dass es zur Zunahme an Lösungsmittel pro Probengramm kommt, welches die entstehende Reaktionswärme für den Siedevorgang aufnimmt und dadurch insgesamt abfedert.

Es folgt ein Rechenbeispiel für die Bruttozersetzungsenthalpie (Gl. 6.22) mit kodierten Faktoren aus Tab. 6.7 für eine 32.5 % DCP-Lösung bei einem Füllvolumen von 30 %. Laut Kodie-

nungstabelle wird 32.5 % durch  $A = 0.75$  und das korrespondierende  $B = 0.25$  dargestellt. Des Weiteren gilt für  $C = 0.5$ .

$$\frac{1}{\sqrt{dH_{\text{zer}}}} = 0.0527 A + 0.0978 B - 0.0438 AB + 0.0052 BC$$

$$dH_{\text{zer}} = \left( \frac{1}{0.0527 A + 0.0978 B - 0.0438 AB + 0.0052 BC} \right)^2$$

$$dH_{\text{zer}} = \left( \frac{1}{0.0527 \cdot 0.75 + 0.0978 \cdot 0.25 - 0.0438 \cdot 0.75 \cdot 0.25 + 0.0052 \cdot 0.25 \cdot 0.5} \right)^2 = 314.2 \frac{\text{J}}{\text{g}}$$

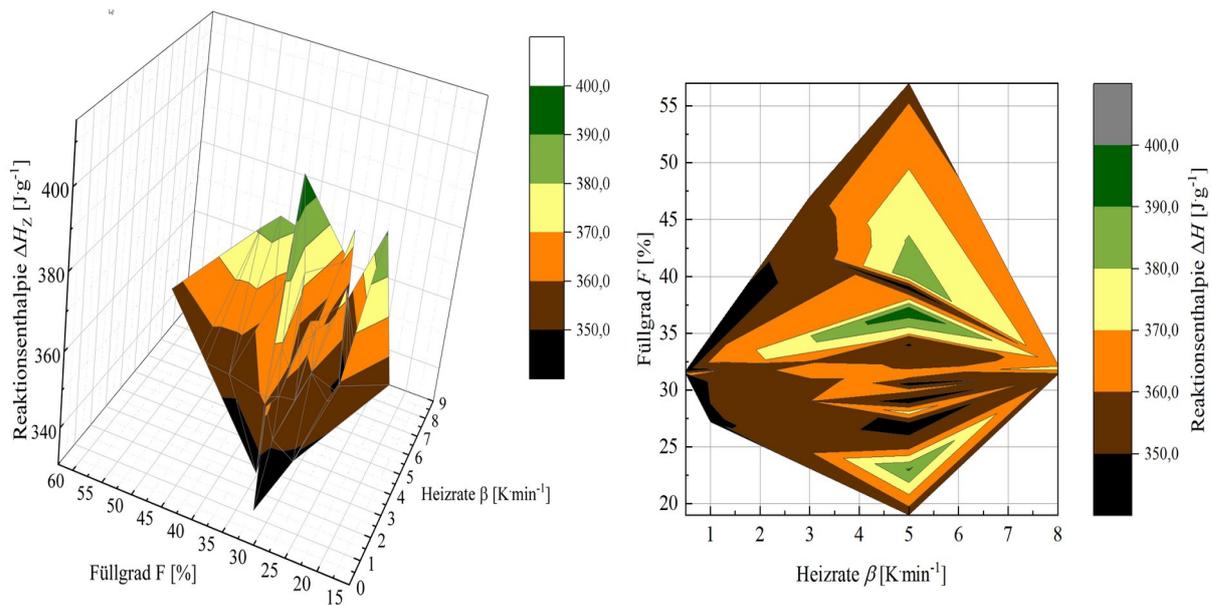
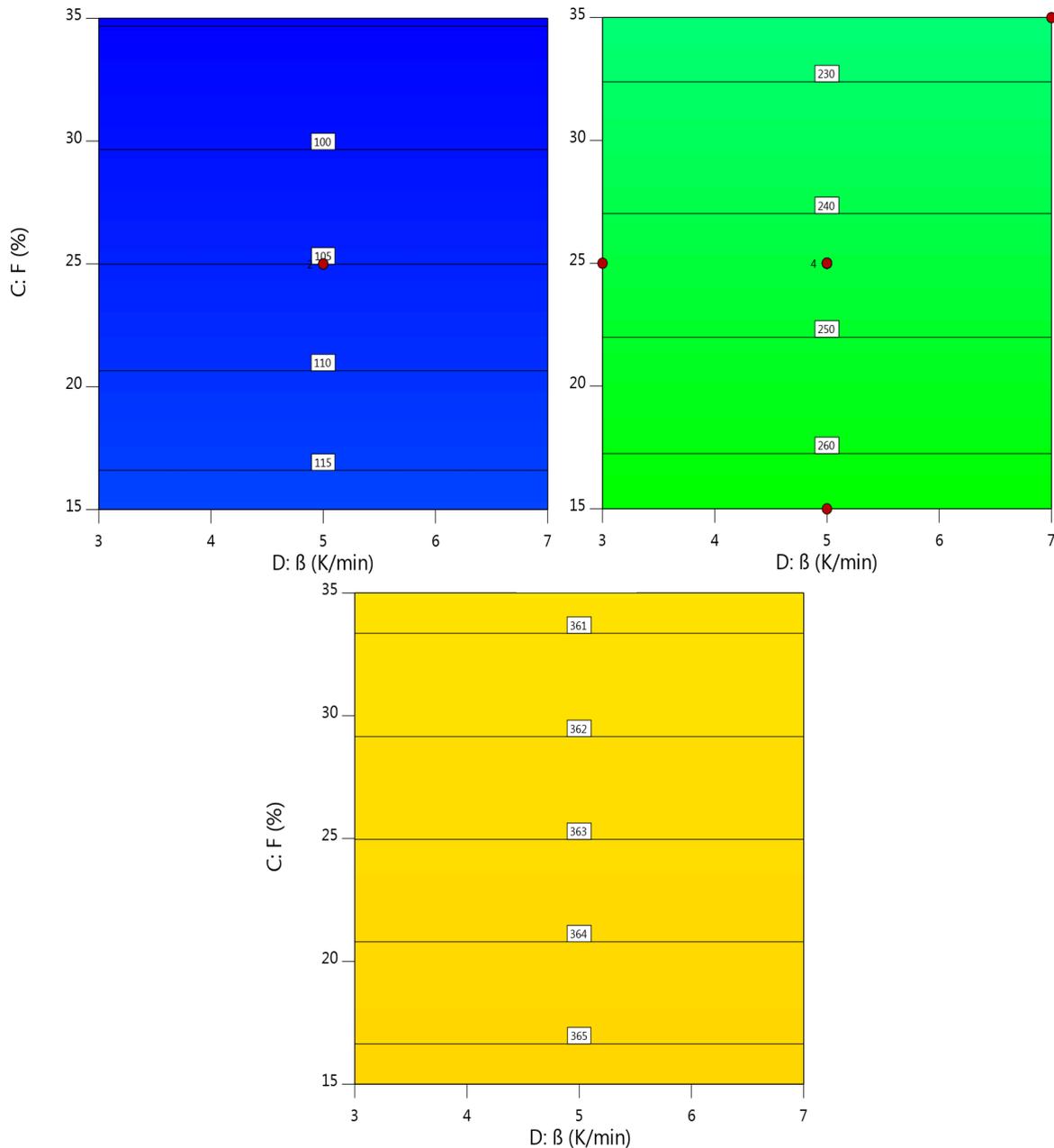


Abb. 6.16: Werte der Teilnehmer für die Bruttozersetzungsenthalpie in Abhängigkeit von Füllgrad und Heizrate. Links) 3D-Modell, rechts) Konturenmodell.

In Abb. 6.16 sind die Bruttoreaktionsenthalpie der Teilnehmer zu sehen. Trotz leichter Streuungen kann erkannt werden, dass es keinen Trend zwischen Füllgrad oder Heizrate gibt. Die Ergebnisse der Teilnehmer sind nur bei 40 %-Massenanteil-DCP, unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und in goldbeschichteten Stahlriegel aufgenommen worden und bestätigen damit die Ergebnisse des DoE-Versuchsplans. Der Großteil der Ergebnisse schwankt im Bereich von  $350\text{-}370 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Es ergibt sich für die Bruttoreaktionsenthalpie:  $(358 \pm 13) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Dies entspricht etwa dem aus dem Modell vorhergesagtem Wert ( $360.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) für die genutzten Parameter:  $F = 25 \%$ ;  $\beta = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $w_{\text{DCP}} = 40 \%$ .

Wie schon bei Abb. 6.15 angeschnitten, wird die die Bruttoreaktionsenthalpie bei Abnahme des Füllgrads größer. Der Effekt wird kleiner, je höherer der Massenanteil an DCP ist und wird in Abb. 6.17 näher beleuchtet. In Abb. 6.17 sind sind drei Veranschaulichungen der Bruttoreaktionsenthalpie in Abhängigkeit von Füllgrad und Heizrate zu erkennen. Die Heizra-

te hat keinen Einfluss auf die Bruttoenthalpie. Bei hohem DCP-Massenanteil (Abb. 6.17, unten) ist zwischen den Enthalpiewerten kaum Streuung und sie sind, entlang der unterschiedlichen Füllungen, sehr ähnlich.

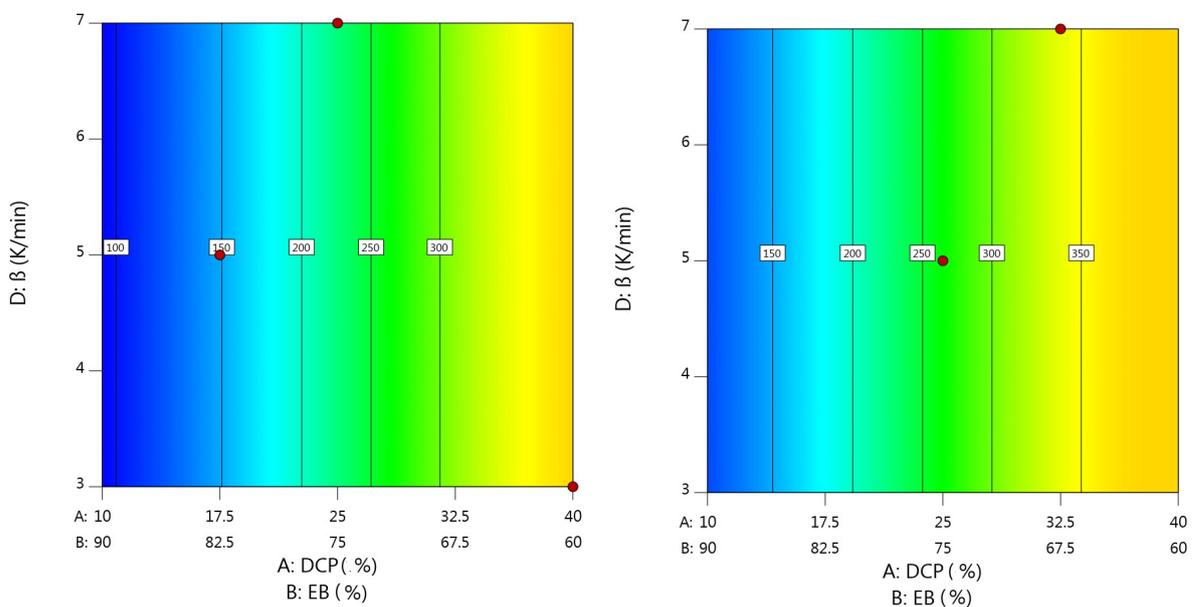


**Abb. 6.17: Modell der Bruttozersetzungsenthalpie in Abhängigkeit von Füllgrad und Heizrate im Vergleich zum DCP-Massenanteil. Massenanteil DCP oben links) 10 %; oben rechts) 25 %; unten) 40 %.**

Wenn nun der Massenanteil DCP absinkt, wird ein Effekt zwischen Bruttoreaktionsenthalpie und Füllgrad sichtbar. Die Werte für die Bruttoreaktionsenthalpie weiten sich und unterscheiden sich stärker (vgl. Abb. 6.17 oben mit unten). So hat bei hohem DCP-Massenanteil (40 %) die Bruttoreaktionsenthalpie bei  $F = 25 \%$  und  $F = 20 \%$  einen Wert von  $\Delta H = \text{ca. } 360.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , während bei niedrigem DCP-Massenanteil (10 %), bei gleichen Füllgraden die Bruttoenthal-

pie folgende Werte annimmt:  $104.5$  bzw.  $110.3 \text{ Jg}^{-1}$ . Die höhere Streuung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein rechnerischer Fehler. Eine Annahme ist, dass bei hohen DCP-Konzentrationen der Fehler pro Gramm Probe auf eine höhere Probenmasse verteilt wird und sich daher besser rausmittelt. Bei genauerer Betrachtung kann erkannt werden, dass dieser Einfluss durch den Term BC (vgl. Gl. 6.22) hervorgerufen wird. Diese verdeutlicht eine Wechselwirkung der Heizrate auf die Bruttozersetzungsenthalpie in Abhängigkeit des Lösungsmittelgehalts, der nur bei merklichen Anteil zum Tragen kommt (z.B. 90 % Massenanteil EB).

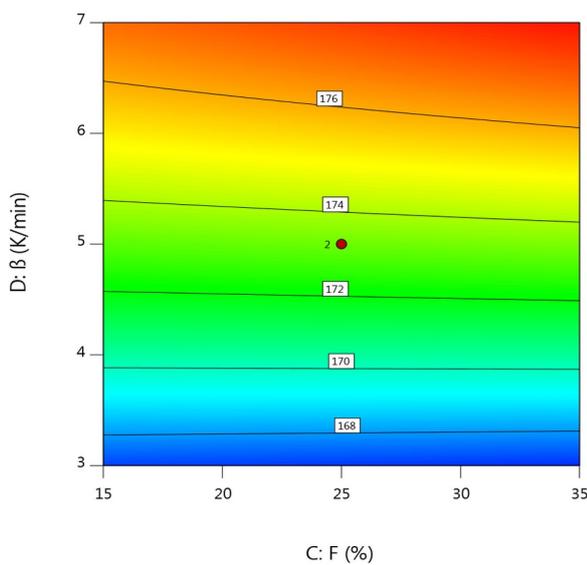
In Abb. 6.18 ist eine weitere Darstellungsform des Modells für die Bruttoreaktionsenthalpie mit der Heizrate gegen die Konzentration von DCP zu sehen.



**Abb. 6.18: DoE-Modell der Bruttozersetzungsenthalpie in Abhängigkeit vom DCP-Massenanteil und Heizrate. Links)  $F = 35 \%$ ; rechts)  $F = 15 \%$ .**

Es sind die gleichen Effekte auf die Bruttoreaktionsenthalpie zu erkennen, die bei Abb. 6.15 erläutert wurden. Wesentlich bei dieser Darstellung ist, dass die Bruttoreaktionswärme ansatzweise linear um  $50 \text{ Jg}^{-1}$  pro ca. 5 % Massenanteil mehr DCP in der Probe ansteigt. Der lineare Bereich erstreckt sich von ca. 15 % bis ca. 30 -35% Massenanteil je nach Füllvolumen (bei niedrigerem Füllvolumen bis ca. 30 %, bei höherem bis ca. 35 %). Als Referenzreaktion ist es daher sinnvoll die Probenmasse außerhalb des linearen Bereiches zu verwenden, da ober- und unterhalb ein Plateau erreicht wird. In diesem Plateau wirken Schwankungen beim Einwiegen weniger stark auf die Bruttoreaktionswärme ein. Dies kann Schwankungen zwischen verschiedenen Messungen und Laboratorien mindern. Es ist auch möglich die Einwaage im linearen Bereich zu wählen und die Bruttoenthalpie mit einer Gradengleichung zu korrigieren. Eine weitere Beobachtung ist, dass beim Erhöhen des Füllgrades (Abb. 6.18, von rechts nach links) die Bruttoreaktionswärme bei gleicher Heizrate und Massenanteil DCP einen niedrige-

ren Wert erreicht. Das ARRHENIUS-Gesetz könnte eine mögliche Erklärung liefern: Bei hohen Füllgraden, gleichem DCP-Massenanteil und gleichem Aufheizverhalten befindet sich im Tiegel weniger freies Volumen für das Methan, das als Nebenprodukt beim Zerfall entsteht. Dadurch wird das dynamische Gleichgewicht auf die Eduktseite verschoben, das zu einem langsameren Zerfall oder möglicherweise zu einem anderen Verhältnis der Zerfallsprodukte führt. Da sich das Alkoholprodukt ohne Gasabgabe bildet, bleibt dieses Gleichgewicht unberührt und wird eventuell begünstigt. Dieser Reaktionspfad würde bei dieser Schlussfolgerung weniger Reaktionswärme abgeben, welches die niedrige Bruttoreaktionswärme bei hohen Füllgraden erklärt, besonders weil dieser Effekt bei hohen DCP-Massenanteil ausgeprägter ist. Auch das Modell für die Maximaltemperatur der Messkurven wurde mit der neu aufgesetzten Auswertung neu interpretiert. Die Abb. 6.19 stellt die Maximaltemperatur in Abhängigkeit der beiden Variablen Füllgrad und Heizrate dar.



Transformation: keine

$$R^2 = 0.9936$$

Kodierter Faktor	Wert	1σ
A	173.33	±0.1316
B	173.28	±0.1235
AD	4.69	±0.1053
BC	0.1910	±0.1029
BD	5.15	±0.1049
BCD	0.2996	±0.1303
AD <sup>2</sup>	-0.6628	±0.1694
BD <sup>2</sup>	-1.22	±0.1684

A = DCP-Massenanteil in % (hier:  $w_{DCP} = 10\%$ )

B = EB-Massenanteil in % (hier:  $w_{EB} = 90\%$ )

C = Füllgrad in %

D = Heizrate in  $K \cdot min^{-1}$

E = Endtemperatur der DSC-Messung in  $^{\circ}C$   
(hier:  $T_{End} = 240\ ^{\circ}C$ )

$$T_{Max} = 173.33 A + 173.28 B + 4.69 AD + 0.1910 BC + 5.15 BD + 0.2996 BCD - 0.6628 AD^2 - 1.22 BD^2 \quad (6.23)$$

Abb. 6.19: DoE-Modell der Maximaltemperatur für DSC-Messungen.

Es ist zu erkennen, dass die Heizrate einen großen Einfluss auf die erreichbare Maximaltemperatur hat. Je höher die Heizrate, desto höher die Maximaltemperatur. Dieses Ergebnis ist zu erwarten und deckt sich mit literaturbekannten Daten. Der Effekt ist dadurch zu erklären, dass bei unterschiedlichen Heizraten in dem gleichem Zeitabschnitt unterschiedlich viel Energie abgegeben wird. Die Proben temperatur bei niedrigen Heizraten erreicht in einem festem Zeit-

intervall einen geringeren Wert als bei höheren Heizraten im selben Intervall, deshalb ist der Zerfall bei höheren Heizraten weiter fortgeschritten. Daher wird bei hohen Heizraten in kürzerer Zeit mehr Reaktionswärme an die Probe abgegeben, welches sich in höheren Proben-temperaturen niederschlägt. Bei gleichbleibendem Füllgrad ist eine annähernd lineare Erhöhung festzustellen. Das Modell zeigt aber weiterhin, dass der Füllgrad einen minimalen Einfluss auf die erreichbare Maximaltemperatur hat. Bei konservativer Datenauslegung wird normalerweise erwartet, dass bei gleicher Heizrate und unterschiedlichen Füllgraden die gleiche Maximaltemperatur erreicht wird, da die gleiche Reaktionswärme pro Intervall abgegeben wird.

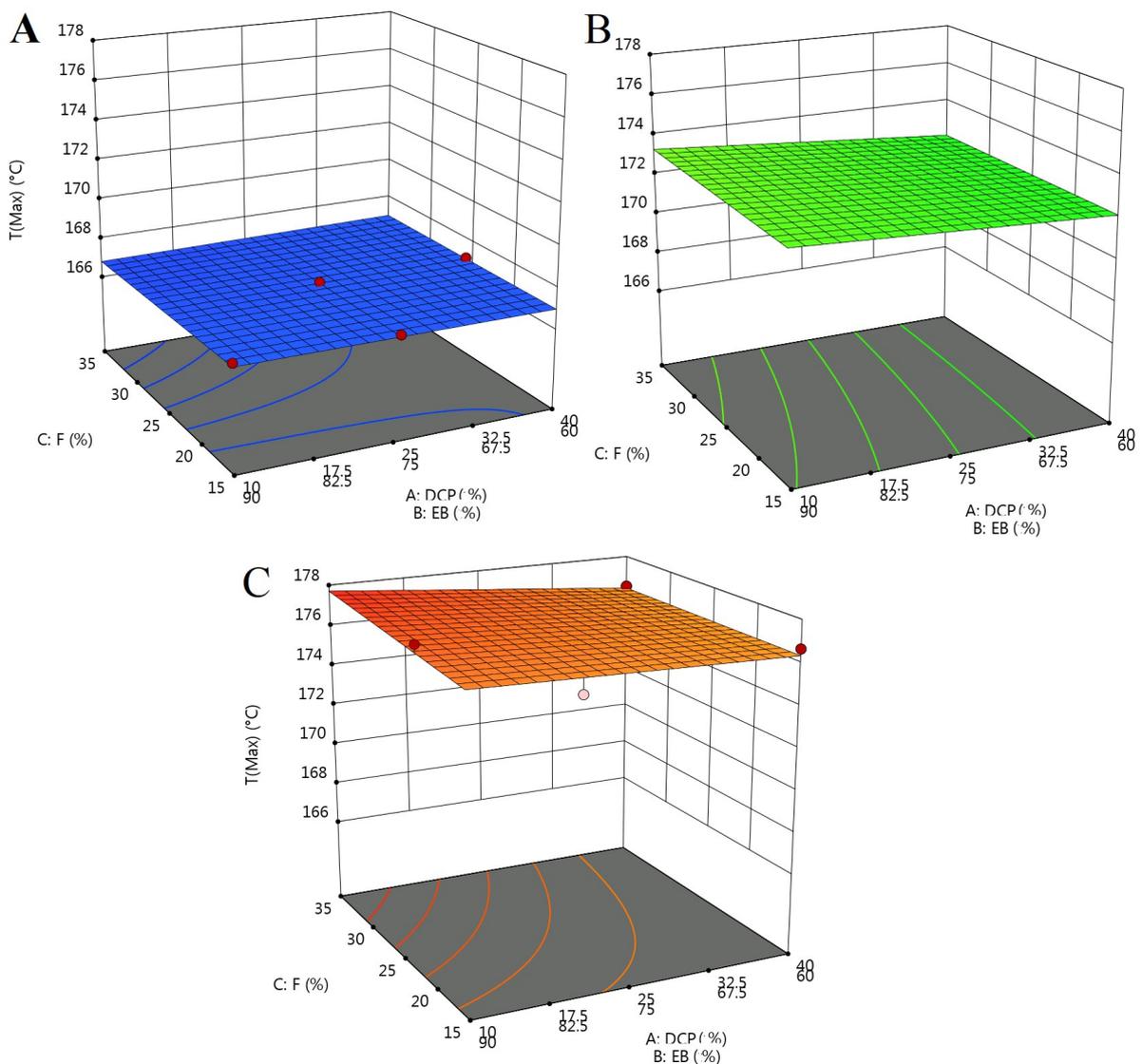
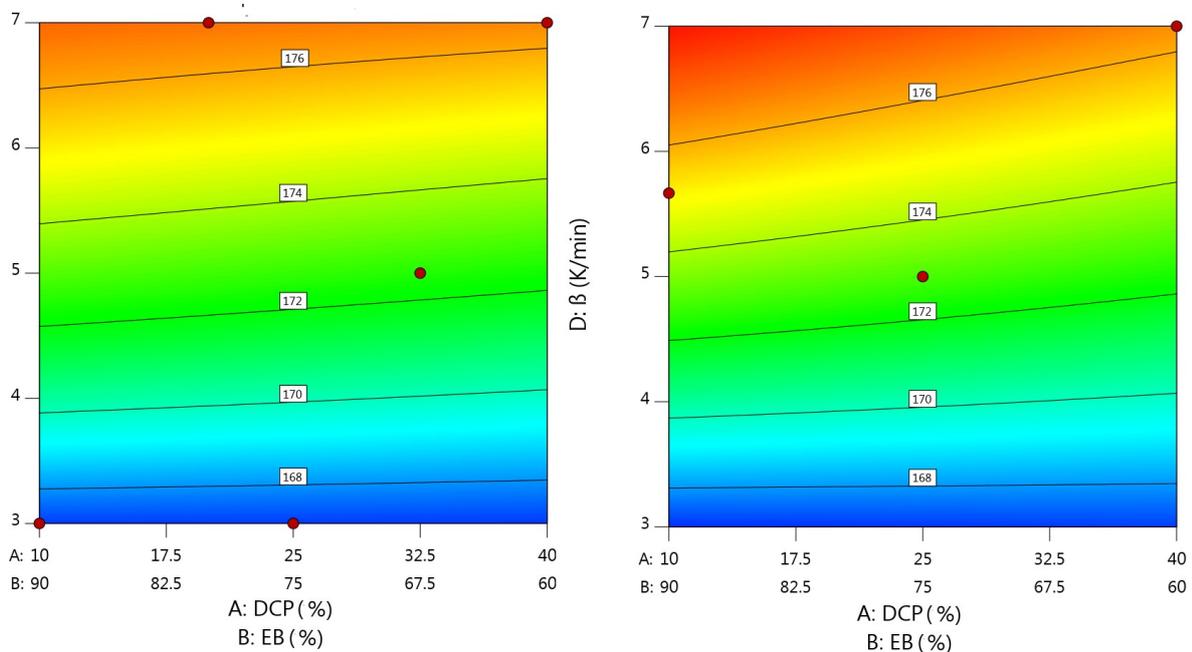


Abb. 6.20: 3D-Modelle für die Veränderung der Maximaltemperatur bei Erhöhung der Heizrate. A) 3  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ; B) 5  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ; C) 7  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Das Modell zeigt jedoch, dass bei hohen Füllgraden eine etwas höhere Maximaltemperatur er-

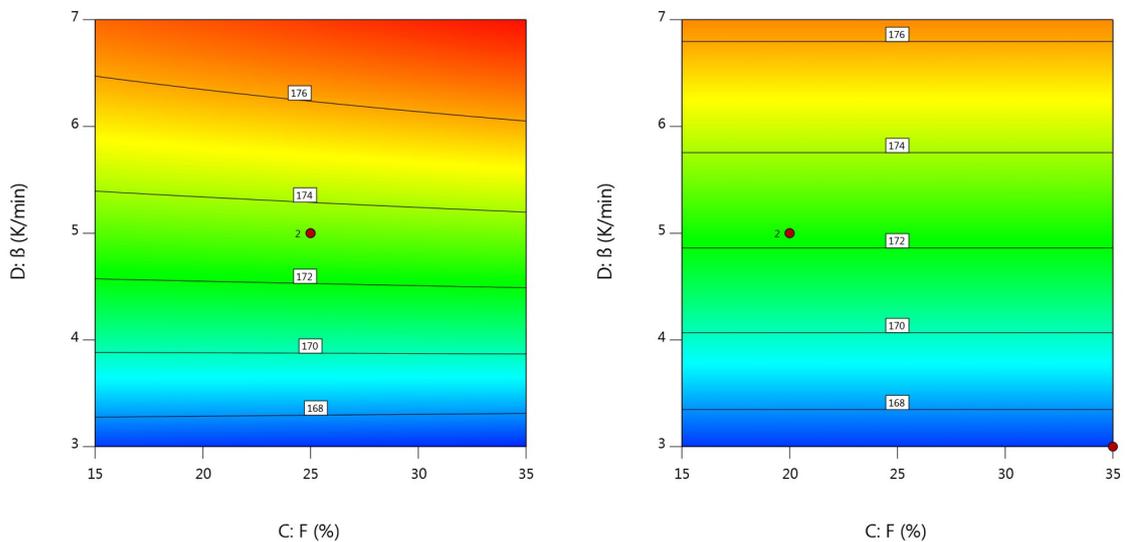
reicht wird als bei niedrigeren Füllgraden. Dies kann folgende mögliche Ursache haben: Die Probe nimmt bei hohen Füllgraden ein größeres Volumen ein (bei gleichem DCP-Massenanteil). Dies führt dazu, dass die Probe bei schneller Aufheizung langsamer vollständig bis zum Probenkern erwärmt wird. Dadurch generiert die Reaktion, sobald die kälteren Regionen erreicht werden, schlagartig Wärme, welche sich in einer minimal höheren Maximaltemperatur widerspiegeln müsste. Diese Hypothese kann durch ein geringes Auftreten des Effektes bei niedrigen Heizraten bestätigt werden. Dafür sind in Abb. 6.20 drei Abbildungen bei unterschiedlichen Heizraten zu sehen ( $A = 3, B = 5, C = 7 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Bei niedrigen Heizraten ist die Ebene flach. Der Füllgrad des Tiegels hat keinen Einfluss. Bei Erhöhung der Heizrate lässt sich ein minimaler Effekt sehen. Bei einer Heizrate von  $7 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  ist der Effekt, insbesondere für niedrig konzentrierte Proben, noch stärker wahrnehmbar. Wenn die Modellgleichung genau betrachtet wird, fällt auf, dass der Effekt durch die Terme  $BC$  und  $BCD$  hervorgerufen werden muss. Die höhere Maximaltemperatur wird daher durch ein Zusammenspiel von Lösungsmittelgehalt, Füllvolumen und Heizrate ausgelöst. Die schlagartige Wärmeentwicklung kann daher möglicherweise dadurch erklärt werden, dass bei der schnellen Aufheizung eines vollen Tiegels das Lösungsmittel rasch siedet und die zugeführte Wärme dadurch für die Reaktion abfedert. Erst ab Erreichen eines gewissen Wärmeaustauschs wird die Probe durchgeheizt und die leicht erhöhte Wärmeentwicklung setzt ein.



**Abb. 6.21: DoE-Modell der Maximaltemperatur in Abhängigkeit von Heizrate und DCP-Massenanteils bei einem Füllvolumen von 15 % (links) und 35 % (rechts).**

In Abb. 6.21 ist die Maximaltemperatur in Abhängigkeit von Heizrate und DCP-Massenanteil dargestellt. Dabei ist der Füllgrad auf 35 % eingestellt (rechts). Bei niedriger Heizrate ist der

Effekt nicht wahrnehmbar. Es kann erkannt werden, dass bei hohen Heizraten, niedrigem DCP-Massenanteil und hohem Füllgrad die höchste Maximaltemperaturen erreicht werden. Die Senkung des Füllgrads oder Erhöhung des DCP-Gehalts hat die Absenkung der Maximaltemperatur zur Folge. D.h. bei schnellerem Aufheizen einer niedrig konzentrierten Probe, die den Tiegel gut ausfüllt, ist die Akkumulation der entstandenen Bruttoreaktionsenthalpie am höchsten. Überraschend ist, dass die Akkumulation der freigesetzten Wärme innerhalb der Probe bei niedrig konzentrierten Proben etwas größer ist als bei hoch konzentrierten Proben. Ein kleiner Zusatzeffekt ist bei niedrig konzentrierten Proben mit hohem Füllvolumen zu erkennen, da die Maximaltemperatur bei hohen Massenanteil DCP unabhängig vom Füllgrad wird (vgl. Abb. 6.22).

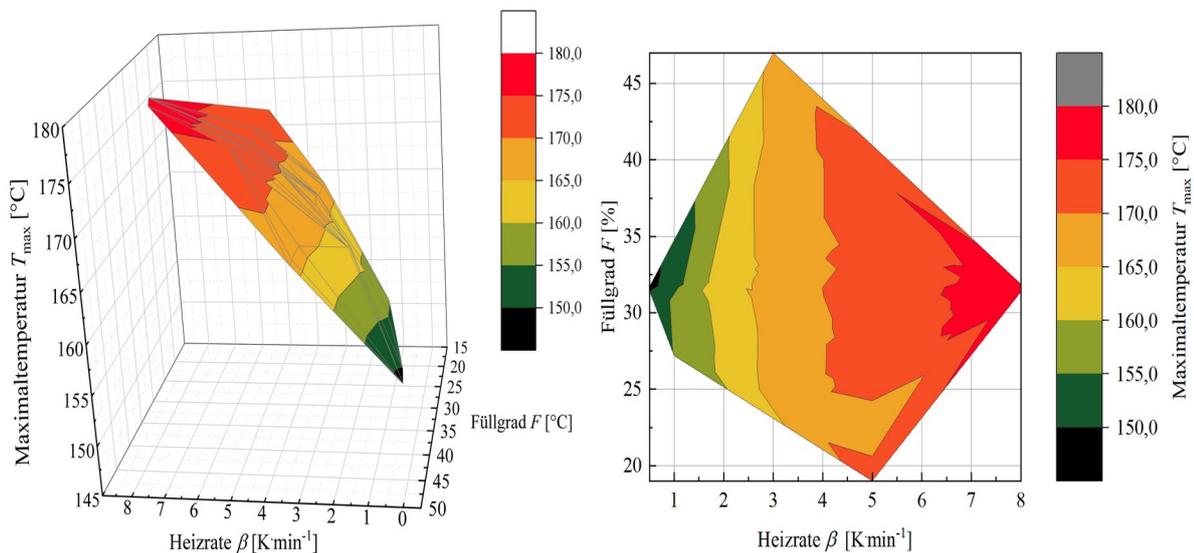


**Abb. 6.22: DoE-Modell der Maximaltemperatur bei Erhöhung des DCP-Massenanteils. Links) 10 %; rechts) 40 %.**

Beide Effekte können mehrere Ursachen haben:

1. Es treten bei hohen Konzentrationen endotherme Lösungseffekte auf, z.B. durch das Methan.
2. Ein Teil der durch Reaktion erzeugte Wärmemenge wird in Verdampfungswärme des Lösungsmittels umgewandelt und steht nicht für den Temperaturanstieg zur Verfügung. Bei niedrig konzentrierten Proben wäre zu wenig Wärme für das Sieden vorhanden. Durch die beobachteten Effekte bei der Bruttoreaktionsenthalpie kann diese Aussage gestützt werden.
3. In Abb. 6.22 ist die Maximaltemperatur in Abhängigkeit der Heizrate und des Füllgrades aufgetragen. Bei hohem DCP-Massenanteil kann die Füllgradabhängigkeit nicht mehr beobachtet werden. Bei hohem Massenanteil DCP entsteht schnell viel Methan in dem hermetisch verschlossenen Tiegel. Dieser baut sich so schnell auf, dass ein konstanter Druck entsteht und

die Exothermie der Reaktion durch seine Konstantheit nicht mehr stark beeinflusst (quasi-dynamisches Gleichgewicht). Bei niedrigen Massenanteil DCP ändert sich der Druck stetig. Bei hohen Heizraten kann sich noch weniger ein quasi-dynamisches Gleichgewicht einstellen, weswegen die Unabhängigkeit des Modells vom Füllvolumen bei gleicher Heizrate und Massenanteil DCP gebrochen wird. Dies erklärt auch warum der Effekt bei den Werten der Teilnehmer nur schwach ausgeprägt ist, da nur ein Massenanteil von 40 % wurde. In Abb. 6.23 sind die Ergebnisse der Teilnehmer für die Maximaltemperatur zu sehen. Pro  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  Heizrate steigt die Maximaltemperatur um 5 K. Dieses Verhalten ist auch im statistischen Versuchsplan zu finden. Dieser Trend setzt sich bis zu  $\beta = 4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  fort. Bei hohen Heizraten steigt die Maximaltemperatur langsamer als zuvor. Es werden 5 K pro  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  geschafft. Die leichtere Verbreiterung der Kurve ist auch in den DoE-Ergebnissen zu erkennen.



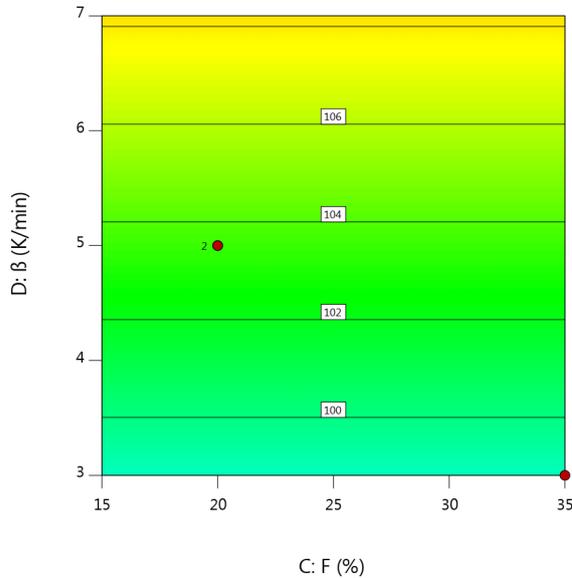
**Abb. 6.23: Werte der Teilnehmer für die Maximaltemperatur in Abhängigkeit von Füllgrad und Heizrate. Links) 3D-Modell, rechts) Konturenmodell.**

So werden bei niedrigen Heizraten  $2 \text{ K}$  Maximaltemperaturerhöhung ein Anstieg von zusätzlichen  $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  erreicht, während bei hohen Heizraten  $2 \text{ K}$  erst mit einer Steigerung von  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  geschafft wird. Der Füllgradeffekt (höhere  $T_{\max}$  bei höheren Füllgraden, wenn die Heizrate hoch ist) tritt auch schwach bei den Ergebnissen der Teilnehmer auf. Bei einem höheren Füllvolumen (35 bis 40 %) ist eine höhere Maximaltemperatur bei einer Heizrate von  $6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  zu erkennen.

Es folgt ein Rechenbeispiel für die Maximaltemperatur (Gl. 6.23) mit kodierten Faktoren aus Tab. 6.7 für eine 32.5 % DCP-Lösung bei einem Füllvolumen von 30 % und einer Heizrate von  $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Laut Kodierungstabelle wird 32.5 % durch  $A = 0.75$  und das korrespondierende  $B = 0.25$  dargestellt. Des Weiteren gilt für  $C = 0.5$  und für  $D = -0.5$ .

$$T_{\text{Max}} = 173.33 A + 173.28 B + 4.69 AD + 0.1910 BC + 5.15 BD + 0.2996 BCD - 0.6628 AD^2 - 1.22 BD^2$$

$$T_{\text{Max}} = 173.33 \cdot 0.75 + 173.28 \cdot 0.25 + 4.69 \cdot 0.75 \cdot (-0.5) + 0.1910 \cdot 0.25 \cdot 0.5 + 5.15 \cdot 0.25 \cdot (-0.5) + 0.2996 \cdot 0.25 \cdot 0.5 \cdot (-0.5) - 0.6628 \cdot 0.75 \cdot (-0.5)^2 - 1.22 \cdot 0.25 \cdot (-0.5)^2 = 170.72 \text{ } ^\circ\text{C}$$



Kodierter Faktor	Wert	1σ
<b>A</b>	<b>103.52</b>	<b>±0.8097</b>
<b>B</b>	<b>103.39</b>	<b>±0.7645</b>
<b>AD</b>	<b>4.70</b>	<b>±1.03</b>
<b>BD</b>	<b>4.41</b>	<b>±1.01</b>

A = DCP-Massenanteil in % (hier:  $w_{\text{DCP}} = 40 \%$ )

B = EB-Massenanteil in % (hier:  $w_{\text{EB}} = 60 \%$ )

C = Füllgrad in %

D = Heizrate in  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$

E = Endtemperatur der DSC-Messung in  $^\circ\text{C}$  (hier:  $T_{\text{End}} = 240 \text{ } ^\circ\text{C}$ )

Transformation: keine

$R^2 = 0.5460$

$$T_{\text{Onset}_{10\text{K}}} = 103.52 A + 103.39 B + 4.70 AD + 4.41 BD \quad (6.24)$$

Abb. 6.24: DoE-Modell der Onset-Temperatur nach der Auswertungsweise 10 K-Regel für DSC-Messungen.

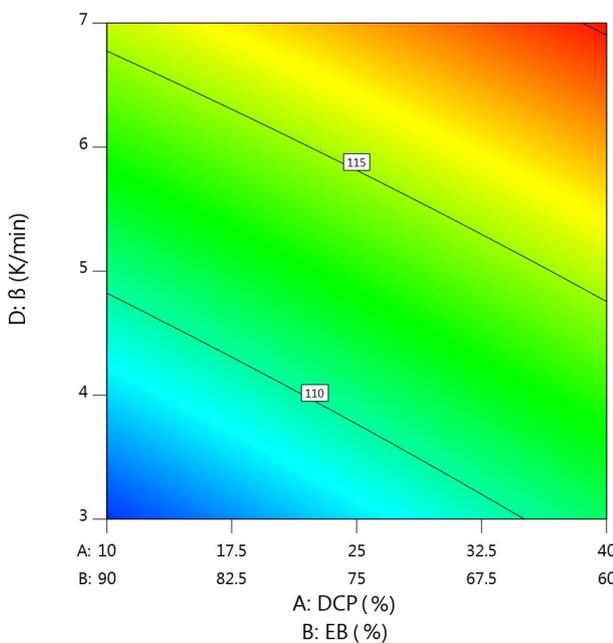
Die größte Abhängigkeit des Modells wird durch die DCP-Konzentration ausgelöst: je höher der Massenanteil desto höher die Onset-Temperatur, d.h. desto später startet die Reaktion. Eine mögliche Ursache kann die Rekombination der Radikale sein. Je höher die Konzentration in der Probe, desto eher treffen sich die Reaktionsbestandteile selbst. Dadurch wird der Reaktionsstart verzögert. Das Modell zur Onset-Temperatur zeigt keinen Einfluss des Füllgrades auf ihre Bestimmung. Da beim Beginn der Zersetzung keine nennenswerten Effekte durch die Reaktion selbst aufgelöst werden, kann der Füllgrad keinen Unterschied machen (z.B. bedingt durch Druck oder Lösungseffekte von Nebenprodukten). Es ist eine Abhängigkeit der Heizrate zu erkennen. Bei einer Erhöhung von  $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  erhöht sich die Onset-Temperatur um ca. 2.5 K. Dies ist ein literaturbekannter Effekt.<sup>[59]</sup> Die Trägheit des Materials führt dazu, dass die Wärmeübertragung durch das Tiegelmaterial nur begrenzt schnell stattfinden kann, daher wird die Umgebungstemperatur bei hohen Heizraten verzögert an die Probe weiter gegeben und der Start der Zersetzung wird erst bei höheren Temperaturen wahrgenommen. Der  $R^2$ -Wert

des Modells ist niedrig. Dies lässt sich auf eine starke Streuung der Werte zurückführen. Diese Auswertungsweise, die angelehnt an die gängige Auswertung (Bestimmung am Punkt des visuellen Abhebens der Messkurve) ist, ist für eine robuste Auswertung nicht ausreichend. Es folgt ein Rechenbeispiel für die die Onset-Temperatur mit der 10 K-Regel (Gl. 6.24) mit kodierten Faktoren aus Tab. 6.7 für eine 32.5 % DCP-Lösung und einer Heizrate von 4 K·min<sup>-1</sup>. Laut Kodierungstabelle wird 32.5 % durch A = 0.75 und das korrespondierende B = 0.25 dargestellt. Des Weiteren gilt für D = -0.5.

$$T_{\text{Onset}_{10\text{K}}} = 103.52 A + 103.39 B + 4.70 AD + 4.41 BD$$

$$T_{\text{Onset}_{10\text{K}}} = 103.52 \cdot 0.75 + 103.39 \cdot 0.25 + 4.70 \cdot 0.75 \cdot (-0.5) + 4.41 \cdot 0.25 \cdot (-0.5) = 101.17 \text{ °C}$$

Die Werte des Modells wurden zusätzlich mit der 1 %-Regel (vgl. Kapitel 6.1.2I.) ausgewertet. Dabei entstand folgendes Modell:



Kodierter Faktor	Wert	1σ
<b>A</b>	<b>115.57</b>	<b>±0.3088</b>
<b>B</b>	<b>110.46</b>	<b>±0.2915</b>
<b>AD</b>	<b>4.65</b>	<b>±0.3933</b>
<b>BD</b>	<b>5.12</b>	<b>±0.3847</b>

A = DCP-Massenanteil in %

B = EB-Massenanteil in %

C = Füllgrad in % (hier: F = 24.5 %)

D = Heizrate in K/min

E = Endtemperatur der DSC-Messung in °C  
(hier: T<sub>ende</sub> = 240 °C)

Transformation: keine

R<sup>2</sup> = 0.9193

---

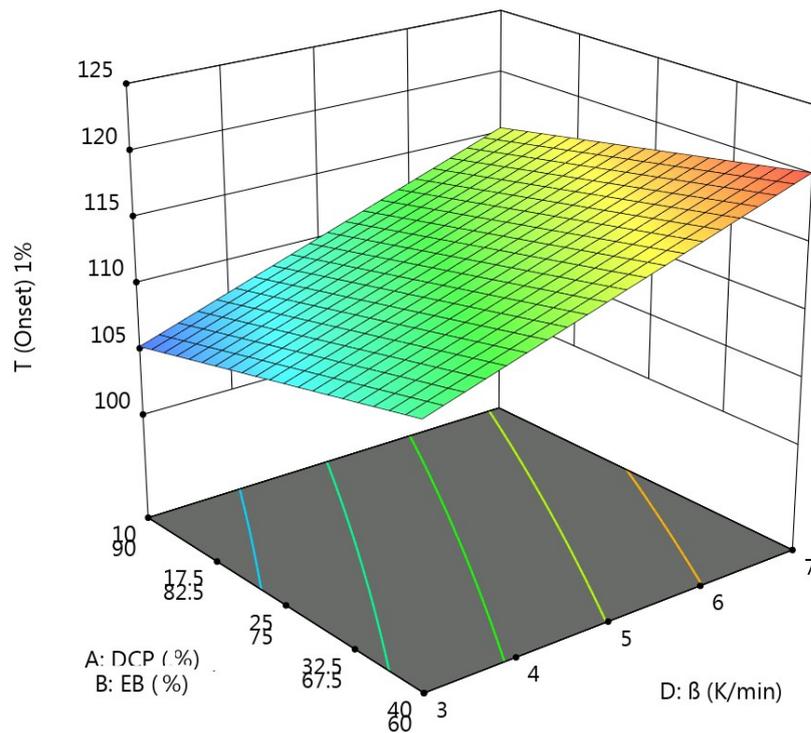

$$T_{\text{Onset}_{1\%}} = 115.57 A + 110.46 B + 4.65 AD + 5.12 BD \tag{6.25}$$


---

**Abb. 6.25: DoE-Modell der Onset-Temperatur nach der Auswertungsweise 1 %-Regel für DSC-Messungen.**

Dieses Modell zeigt genau die gleichen Einflussfaktoren wie das erste Modell (10 K-Regel), nur mit einer deutlich besseren Präzision (R<sup>2</sup> = 0.9193). Dies verdeutlicht, dass eine geregelte Auswertung die Genauigkeit der Bestimmung der Onset-Temperatur deutlich steigern kann. Wie im vorherigen Modell steigt die Onset-Temperatur mit dem Massenanteil DCP und ist füllgradunabhängig. Bei einer Erhöhung von 6 % Massenteil DCP steigt die Onset-Temperatur um 1 °C. Bei hohem DCP-Massenanteil und hohen Heizraten wird eine Onset-Temperatur

von 120 °C erreicht. Bei niedrigen Massenanteilen und Heizraten wird eine Onset-Temperatur von unter 110 °C erreicht. Diese Tendenz ist wie beim vorherigen Modell auf die Trägheit des Tiegelmaterials für die Wärmeübertragung zurückzuführen. Für einen sinnvollen Vergleich muss Konzentration bzw. Massenanteil und Heizraten festgelegt werden. In Abb. 6.26 ist ein 3D-Modell dargestellt. Dies verdeutlicht die Linearität der Onset-Temperatur von dem Massenanteil DCP und Heizrate.



**Abb. 6.26: DoE-Modell der Onset-Temperatur (Auswertung über 1 %-Regel) für den Füllgrad = 24.5 %.**

Es folgt ein Rechenbeispiel für die Onset-Temperatur mit der 1 %-Regel (Gl. 6.25) mit koordinierten Faktoren aus Tab. 6.7 für eine 32.5 % DCP-Lösung und einer Heizrate von 4 K·min<sup>-1</sup>. Laut Kodierungstabelle wird 32.5 % durch A = 0.75 und das korrespondierende B = 0.25 dargestellt. Des Weiteren gilt für D = -0.5.

$$T_{\text{Onset}_{1\%}} = 115.57 A + 110.46 B + 4.65 AD + 5.12 BD$$

$$T_{\text{Onset}_{1\%}} = 115.57 \cdot 0.75 + 110.46 \cdot 0.25 + 4.65 \cdot 0.75 \cdot (-0.5) + 5.12 \cdot 0.25 \cdot (-0.5) = 111.91 \text{ °C}$$

In Abb. 6.27 ist die Auswertungsweise an den Messungen der Teilnehmer, die Rohdaten geliefert haben, verdeutlicht. In A ist die normale Auswertung der Teilnehmer zu sehen. Diese sind alle bei einer Heizrate von 5 K·min<sup>-1</sup> aufgenommen. In den Werten findet sich keine Sys-

tematik. Aufgrund mangelnder Daten sind keine niedrigen Füllgrade vertreten, da niedrige Füllgrade nur als Rohdaten vorlagen. Die Werte streuen von 93 °C bis 121 °C ( $\Delta T = 28$  K). Die Streuung liegt bei  $(107 \pm 9)$  °C. Bei einer definierten Auswertung nach der 10 K-Regel (B) streuen die Werte zwischen 103 °C und 124 °C ( $\Delta T = 21$  K). Die Streuung liegt bei  $(114 \pm 7)$  °C. Laut Modell liegt die Onset-Temperatur bei ca. 116 °C für die Parameter aus der „Ringversuch-Arbeitsweise“. Dieser Wert deckt sich ausreichend genau mit den Werten, die bei den Teilnehmer erhalten wurden. Die Streuung konnte mit dieser definierten Auswertung deutlich gebessert werden. Bei einer Auswertung über die 1 %-Regel (C) werden relativ hohe Werte von 111 °C bis 137 °C ( $\Delta T = 26$  K) erhalten. Die Streuung liegt bei  $(126 \pm 8.5)$  °C.

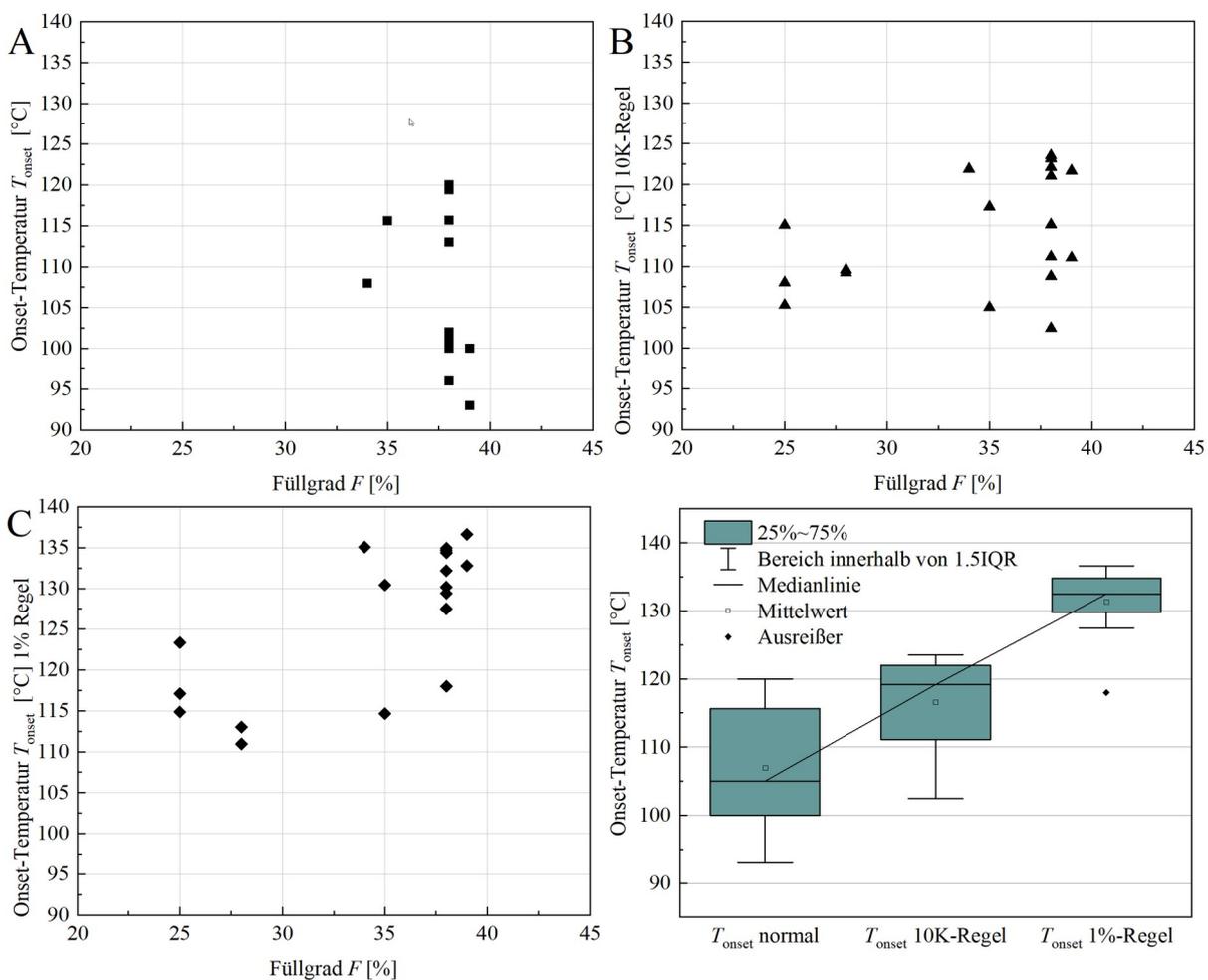
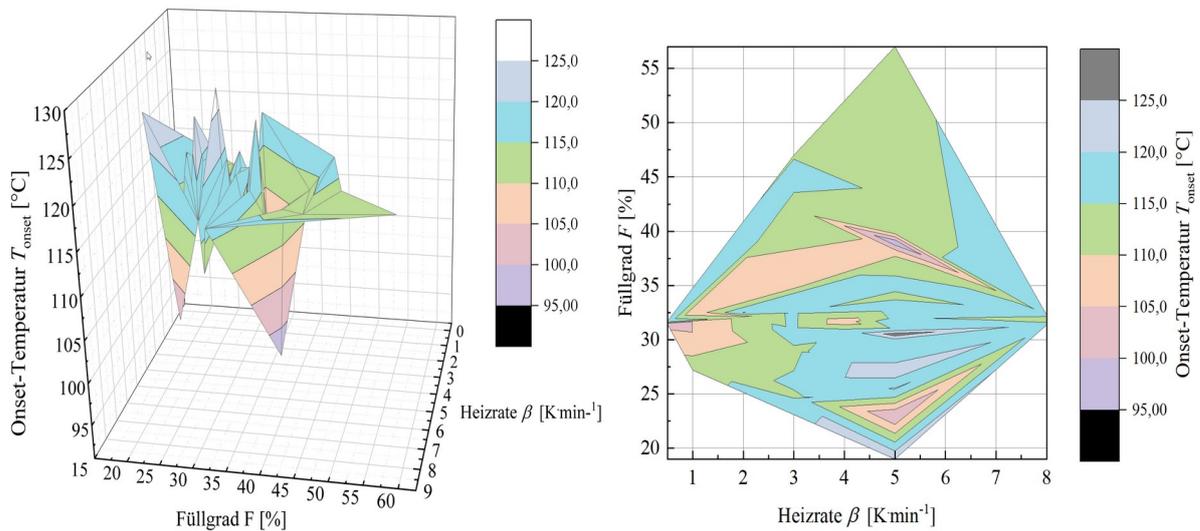


Abb. 6.27: Darstellung von verschiedenen Auswertungsweisen für die Onset-Temperatur.

Diese Streuung von C (1 %-Regel) ähnelt der normalen Auswertung, aber bei A wurden keine niedrigen Füllgrade ausgewertet, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Streuung mit diesen Werten größer wäre. Im dazugehörigem Box-Plot sind die niedrigen Füllgrade aus der Berechnung herausgenommen worden um den Vergleich zu sichern. Es ist zu erkennen, dass die Werte der beiden Auswertungen weniger Streuung im Gegensatz zu Werten mit nor-

maler Auswertungsweise aufweisen. Besonders die Wertestreuung der Auswertung C ist sehr präzise, daher wird die Auswertungsweise als geeignet betrachtet. Dies verdeutlicht, dass die momentane Auswertung der Onset-Temperatur stärker reguliert werden muss, um vergleichbare Ergebnisse zwischen verschiedenen Laboren zu liefern. Den Werten, die mit der Auswertungsweise der 1 %-Regel erhalten worden sind, fehlt es dennoch an Genauigkeit d.h. sie ist üblicherweise ca. 20 °C höher als die gängige Auswertung. Um den „wahren Wert“ zu treffen, wird eine Herabsetzung des Prozentsatzes für die Bestimmung empfohlen. Für die vorgelegte Arbeit wurde 1% der Bruttoreaktionsenthalpie als Wärmestrom der Onset-Temperatur aus zweckmäßigen Gründen (eine schnellere Auswertung) gewählt und ist keinesfalls ein Muss. Wenn ein kleinerer Prozentsatz gewählt wird, können auch niedrigere Werte für die Onset-Temperatur erhalten werden.

In Abb. 6.28 sind die Ergebnisse der Teilnehmer für die Onset-Temperatur dargestellt.



**Abb. 6.28:** Werte der Teilnehmer für die Onset-Temperatur in Abhängigkeit von Füllgrad und Heizrate. Links) 3D-Modell, rechts) Konturenmodell.

Die Ergebnisse der Teilnehmer weisen keine Systematik für die Onset-Temperatur auf. Dies bestätigt die in Abb. 6.27 erläuterten Auswertungen. Die gefundene Systematik (Erhöhung von 5 K pro 1 K·min<sup>-1</sup>) konnte nicht gefunden werden, da die Auswertung keiner definierten Vorgehensweise folgt, trotz Ansage zur Nutzung der vorgeschriebenen Auswertungsweise. Bei einer Heizrate von 5 K·min<sup>-1</sup> wird bei den verschiedenen Teilnehmer ein Wert von 95-125 °C gefunden, trotz Nutzung gleicher Tiegel, Atmosphäre und DCP-Massenanteil. Der Mittelwert beträgt  $(115 \pm 6)$  °C. Die durchschnittliche Onset-Temperatur entspricht etwa dem Modell für die 10 K-Regel, welches die Aussage stützt, dass die Auswertung „Normal“ und nicht nach festgelegter Vorgehensweise stattfand. Alle Modelldaten sind im Kapitel 10.2 zusammengefasst (Modelldatengrundlage, Eingangsgrößen, Ausgangsgrößen, Modelldaten für

die Bruttozersetzungsenthalpie, Maximaltemperatur, Onset-Temperatur mit 10 K-Regel und Onset-Temperatur mit 1 %-Regel).

In folgender Tab. 6.8 sind zusammengefasst die Parameter (Massenanteil DCP/EB, Heizrate, Füllgrad und Endtemperatur der Messung) aufgelistet mit allen ihren gefundenen Einflüssen auf die errechneten thermodynamischen Werte (Bruttozersetzungsenthalpie, Maximaltemperatur, Onset-Temperatur) bezogen auf das gesamte Kapitel 6.2.1.

**Tab. 6.8: Genutzte Parameter aus dem DoE-Modell mit ihrem Einfluss auf die Ausgangsgrößen Bruttoreaktionsenthalpie, Maximaltemperatur und Onset-Temperatur.**

Variable	A: $w_{\text{DCP}}$ [%]	C: $\beta$ [ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	D: $F$ [%]	E: $T_{\text{Ende}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$\Delta H_{\text{Zersetzung}}$	↑ wenn ↑	-	↓ wenn ↑ (bei $w\downarrow$ )	-
$T_{\text{max}}$	↓ wenn ↑ (bei $\beta\uparrow$ )	↑ wenn ↑	↑ wenn ↑ (bei $\beta\uparrow$ , bei $w\downarrow$ )	-
$T_{\text{onset}}$	↑ wenn ↑	↑ wenn ↑	-	-

Die Tab. 6.8 wird folgendermaßen gelesen: Der blaue (Spalten-)Wert steigt/sinkt, wenn der orangene Wert stieg/sinkt. Manche der erwähnten Einflüsse werden nur durch bestimmte Bedingungen erfüllt, die in Klammern erwähnt werden. Beispielsweise sinkt die Maximaltemperatur, wenn der Massenanteil von DCP steigt, was aber nur bei hohen Heizraten der Fall ist. Grundsätzlich verändert sich die Maximaltemperatur mit dem Massenanteil von DCP nicht. Mit den Einflüssen aus Tab. 6.8 lässt sich eine Parameterfestlegung erstellen um gleichbleibende Werte bei jeder Messung zu erhalten. Diese sieht wie folgt aus:

**Tab. 6.9: Genutzte Parameter aus dem DoE-Modell mit ihrem Einfluss auf die Stabilität der Ausgangsgrößen Bruttoreaktionsenthalpie, Maximaltemperatur und Onset-Temperatur (↑ sollte einen hohen Wert haben; = sollte festgehalten werden; ↓ sollte einen niedrigen Wert haben; - kein (signifikanter) Einfluss).**

Variable	A: $w_{\text{DCP}}$ [%]	C: $\beta$ [ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	D: $F$ [%]	E: $T_{\text{Ende}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$\Delta H_{\text{Zersetzung}}$	= aber ↑	-	-	-
$T_{\text{max}}$	↑	= aber ↓	-	-
$T_{\text{onset}}$	=	=	-	-
	↑ (= und solange $\beta\downarrow$ )	↓ (=)	- (solange $w\uparrow$ und $\beta\downarrow$ )	-

Die Tab. 6.9 wertet die Einflüsse der Tab. 6.8 mit der Fragestellung „wann wird die Bestimmung der Ausgangsgrößen (Bruttoreaktionsenthalpie, Maximaltemperatur und Onset-Temperatur) besonders robust“ aus. Grundsätzlich bedeutet dies: welche Rahmenbedingungen müssen herrschen, damit die Ausgangsgrößen größtmöglich unabhängig von den verschiedenen Einflüssen werden. Beispielsweise steigt die Bruttoreaktionsenthalpie pro Gramm mit dem Massenanteil (vgl. Abb. 6.15). Um gleichbleibende Ergebnisse zu erhalten, muss der Massen-

anteil an DCP, daher konstant gehalten werden. Zusätzlich kann erkannt werden, dass eine Füllvolumenabhängigkeit der Bruttozersetzungsenthalpie bei niedrigen Massenanteilen von DCP zu tragen kommt, daher muss der Massenanteil von DCP für eine robuste Arbeitsweise nicht nur konstant sondern auch hoch gewählt werden.

Analog kann diese Überlegungen auf die Maximaltemperatur und Onset-Temperatur angewendet werden. Schlussendlich werden aber Werte für die Eingangsgrößen benötigt, die alle drei Ausgangsgrößen robuster machen, daher werden die drei Bedingungen zu den jeweiligen Eingangsgrößen zu einer Gesamteinschätzung zusammengefasst. Beispielweise benötigt die Maximaltemperatur durch die leicht auftretende Abhängigkeit vom Füllvolumens bei niedrigen Massenanteilen von DCP einen hohen Massenanteil, während die Onset-Temperatur durch die lineare Abhängigkeit einen konstanten Wert braucht (vgl. Abb. 6.26). Wenn diese drei Bedingungen zusammengefasst werden, ergibt sich eine hoher aber konstanter Massenanteil für eine robuste Auswertung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für eine sinnvolle Parameterauswahl einer robusten Kalibriervorschrift zwei Festlegungen berücksichtigt werden müssen:

1. eine niedrige aber konkrete Heizrate ( $\leq 4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) und
2. ein hoher aber konkreter Massenanteil an DCP ( $\geq 35 \%$ ).

Die meisten nebensächlichen Effekte werden bei diesen Einstellungen minimiert und erhöhen somit die Robustheit der Kalibrierungsvorschrift gegenüber Einwaage- und Füllvolumenschwankungen.

## **6.2.2 Übertragung der DSC-Daten des Ringversuchs und des DoE-Modells auf weitere Parameter bei DSC-Messungen**

### **I. Tiegelmaterialien**

Die Teilnehmer haben mit verschiedenen Tiegelmaterialien gearbeitet. Neben dem vergoldeten Stahl wurden verschiedene Edelstahlarten und Glas verwendet. In Abb. 6.29 sind die Ergebnisse für Edelstahltiegel dargestellt. Die Datengrundlage für die Graphen in Abb. 6.29 beschränkt sich auf eine Untergruppe von sechs Teilnehmer. Die Ergebnisse zeigen eine größere Systematik als für vergoldete Stahltiegel. Mit kleinen Ausreißern ist folgende Tendenz zu erkennen: höhere Heizraten und niedrigere Füllgrade führen zu einer höheren Bruttoreaktionsenthalpie. Dies verwundert, da die schnellere Erhitzung der Probe zu keiner höheren Bruttoreaktionsenthalpie pro Gramm führen kann. Laut vorherigem DoE-Modell für vergoldete Stahltiegel sollte die Heizrate sowie der Füllgrad keine Rolle spielen. Eine mögliche Erklärung für die Abhängigkeit von der Heizrate wäre die Verwendung von nicht hermetisch abgeschlosse-

nen Tiegeln. Durch einen Stoffaustritt bei zu schneller Erhitzung geht Material verloren, welches nicht mehr detektiert werden kann. Eine andere Möglichkeit wäre, dass die schnelle Erhitzung zur Dominanz von Nebenreaktionen führt, welche eine höhere Aktivierungsenergie, aber eine niedrige Reaktionsenthalpie haben.

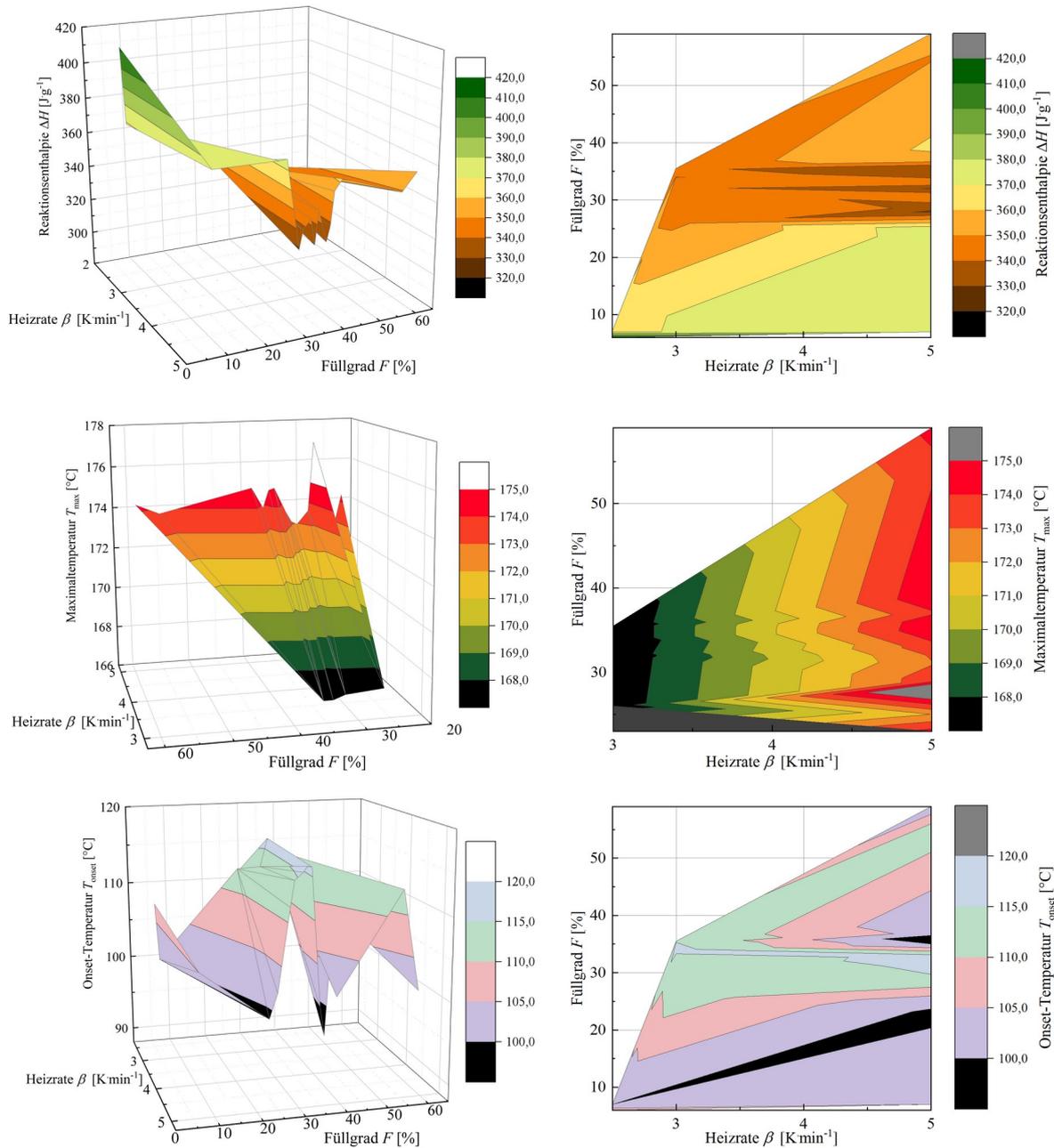


Abb. 6.29: DSC-Ergebnisse der Teilnehmer für Edelstahlriegel als 3D-Modell (links) und Konturenmodell (rechts). Oben) Bruttozersetzungsenthalpie, Mitte) Maximaltemperatur, Unten) Onset-Temperatur.

Bei sehr niedrigen Füllgraden wird die höchste Bruttoreaktionsenthalpie gemessen. Es wird davon ausgegangen, dass dies ein rechnerischer Fehler ist, da die Reaktionsenthalpie pro Gramm Probe angegeben wird und bei höherem Probenvolumen der Fehler besser kompensiert wird. Bei hohen Füllgraden ist die Ebene deutlich flacher, welches dieser Hypothese ent-

gegenkommt. Für die Maximaltemperatur haben nur vier Teilnehmer einen Wert eingereicht. Die Maximaltemperatur folgt dem Trend des DoE-Modells für vergoldete Stahlriegel. Sie erhöht sich pro Kelvin pro Minute Heizrate um 4 K. Das DoE-Modell sagt voraus, dass bei hohen Heizraten die Erhöhung abnimmt. Diese Heizraten werden aber mit den vorhandenen Daten nicht erreicht (5-7 K·min<sup>-1</sup>). Für Edelstahlriegel gibt es einen Trend für die Onset-Temperatur, der wie folgt aussieht: Die Onset-Temperatur steigt mit höherem Füllgrad und erreicht ein Maximum bei 35 % und nimmt für höhere Füllgrade wieder ab. Die Heizrate spielt eine untergeordnete Rolle. Dies entspricht nicht dem DoE-Modell für vergoldete Stahlriegel. Die  $T_{\text{Onset}}$  war nur abhängig von der Heizrate und vom Massenanteil DCP und unabhängig vom Füllgrad. Da die Werte für die Edelstahlriegel bei konstantem DCP-Massenanteil (40%) aufgenommen worden sind, ist der konzentrationsabhängige Effekt nicht zu ermitteln. Eine mögliche Erklärung kann die undefinierte Auswertung der Onset-Temperatur, wie in Abb. 6.27 schon erwähnt, sein.

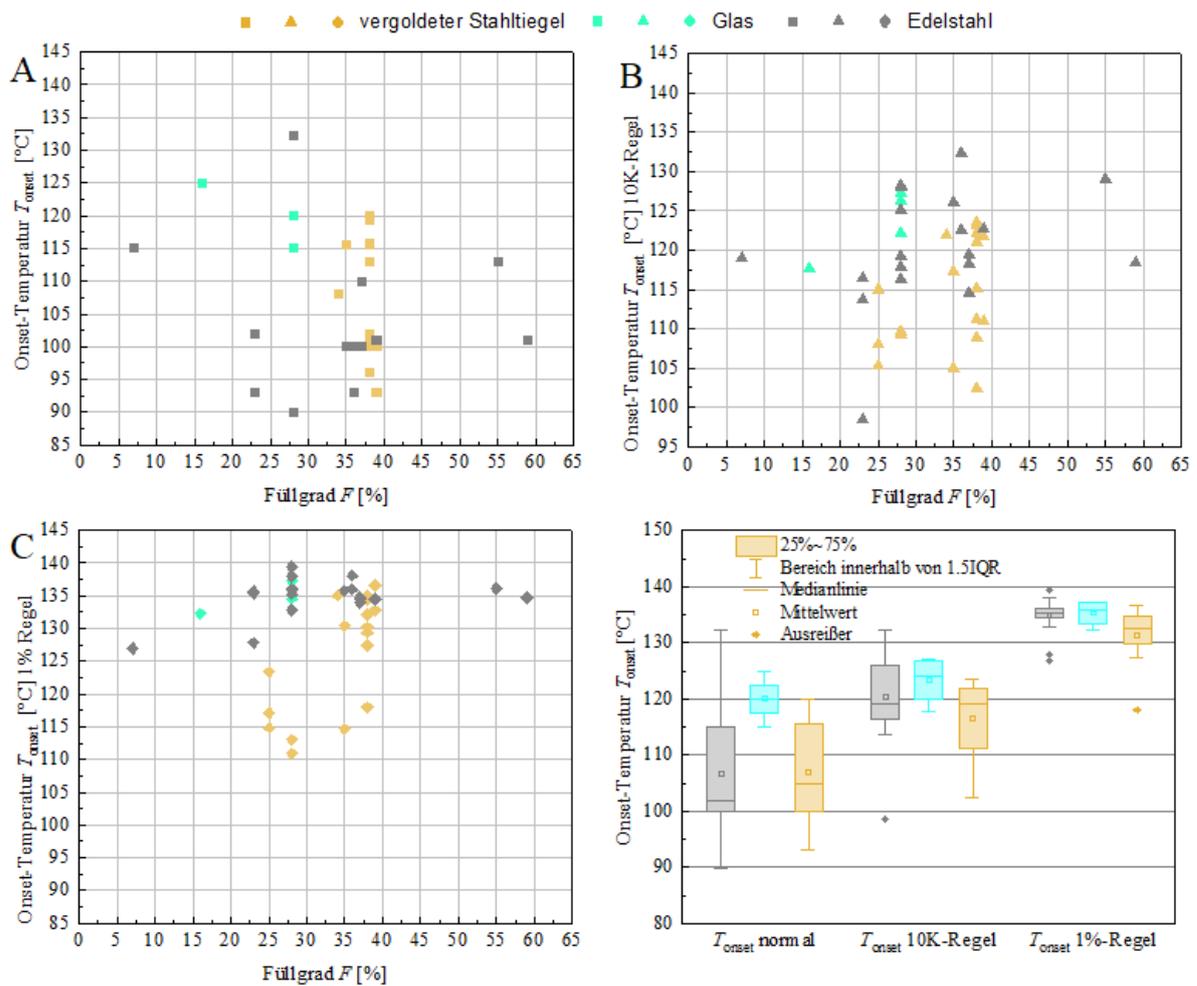


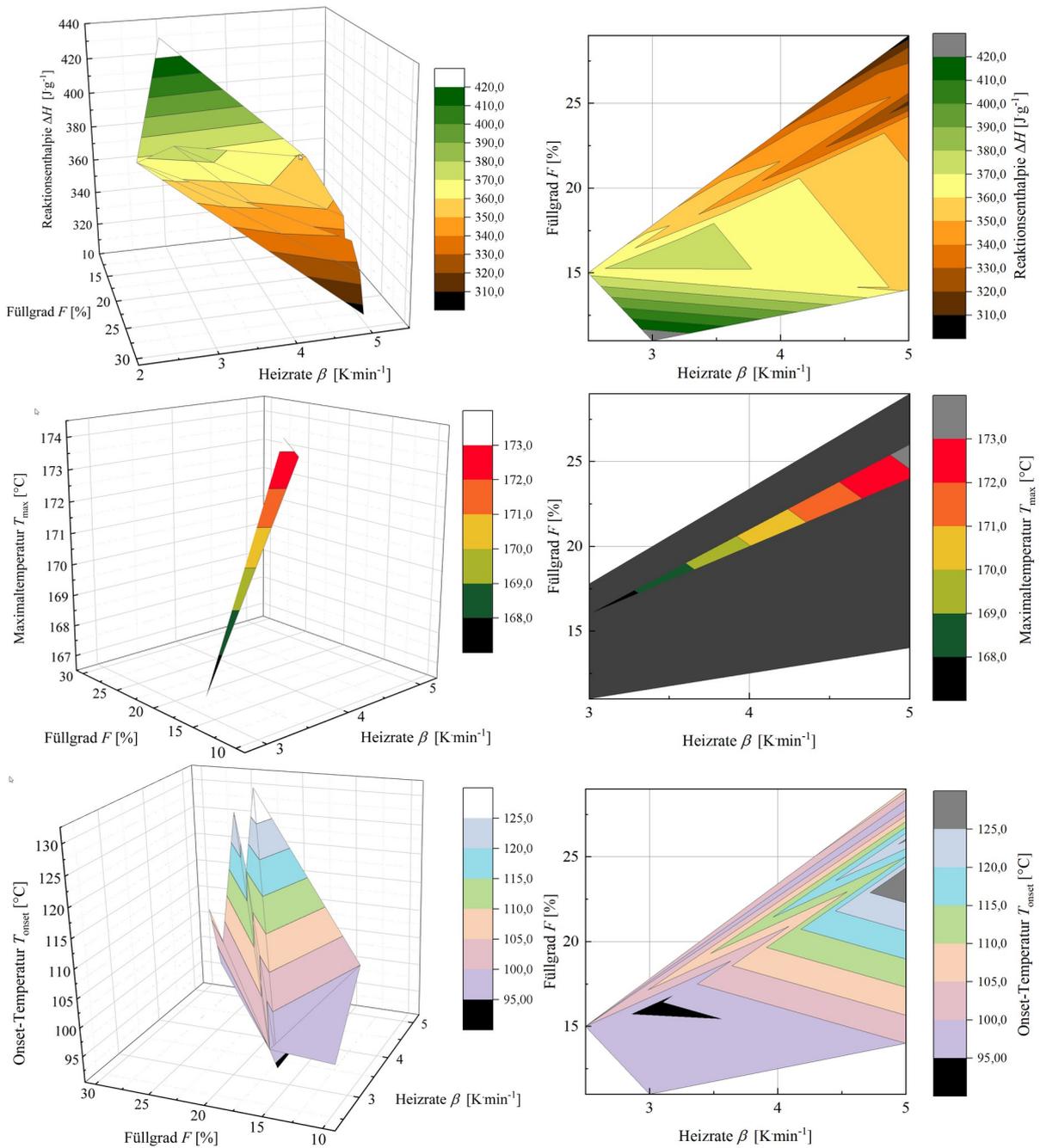
Abb. 6.30: Ergebnisse der Teilnehmer für die Onset-Temperatur aus verschiedenen Auswertungsweisen.

In Abb. 6.30 wurden verschiedene Onset-Temperatur-Auswertungen für die unterschiedlichen Tiegelmateriale (vergoldete Stahltiegel, Edelstahl und Glas) analog wie beim DoE-Plan/Ringversuch-Vergleich (vgl. Abb. 6.27) abgebildet. Die Datenbasis ist für Glas und Edelstahl etwas geringer, da nur begrenzt Rohdaten für die eigene Auswertungsweise zur Verfügung standen. Die Werte aus Abb. 6.30 wurden alle bei einer Heizrate von  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und einem DCP-Massenanteil von 40 % in EB sowie unter Inertgasatmosphäre aufgenommen. Wie für vergoldete Stahltiegel findet sich bei normaler Auswertung (A) keine Systematik und eine hohe Streuung der Werten. Die Streuung für Edelstahltiegel beträgt:  $(107 \pm 11) \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Streuung für Glastiegel liegt bei:  $(120 \pm 3.5) \text{ }^\circ\text{C}$ . Es ist zu beachten, dass nur drei Werte in die Analyse für Glastiegel fallen, da nur wenige Werte der Teilnehmer mit den speziellen Parametern (Tiegelmaterial, Heizrate, Massenanteil DCP, Atmosphäre, Rohdaten vorhanden) zur Verfügung standen. Die Auswertung mit der 10 K-Regel (B) erreicht etwas höhere Werte von  $(120 \pm 7) \text{ }^\circ\text{C}$  aber eine verbesserte Streuung der Werte. Für Glastiegel ergibt sich bei dieser Auswertung keine Verbesserung:  $(123 \pm 4) \text{ }^\circ\text{C}$ . Es ist zu beachten, dass nur drei Werte mit den speziellen Parametern zur Verfügung standen. Bei der Auswertung mittels 1 %-Regel (C) werden sehr hohe Werte für die Onset-Temperatur erhalten, aber die Streuung ist deutlich vermindert. Für Edelstahltiegel ergibt sich:  $(135 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$  und für Glastiegel:  $(135 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Gesamtheit der Daten, mit und ohne Rohdaten, die von den Teilnehmern eingereicht wurden, erreicht eine Onset-Temperatur von  $(107 \pm 9.5) \text{ }^\circ\text{C}$  für Edelstahltiegel (vgl. Abb. 6.29) und für Glastiegel:  $(108 \pm 12.5) \text{ }^\circ\text{C}$  (vgl. Abb. 6.31). Die definierten Auswertungsweisen haben eine bessere Streuung, aber liegen nicht beim wahren Wert. Die Auswertungsweise benötigen daher eine Feinjustierung und erhöht die Robustheit der Bestimmung der Onset-Temperatur.

**Tab. 6.10: Zusammenfassung der errechneten Onset-Temperaturen nach Material und Auswertung.**

Auswertungsweise	Vergoldeter Stahl [ $^\circ\text{C}$ ]	Edelstahl [ $^\circ\text{C}$ ]	Glas [ $^\circ\text{C}$ ]
Normal	$107 \pm 9$	$107 \pm 11$	$120 \pm 3.5$
10 K-Regel	$114 \pm 7$	$120 \pm 7$	$123 \pm 4$
1 %-Regel	$126 \pm 8.5$	$135 \pm 3$	$135 \pm 2$
DoE-Modell	116	-	-
Auswertung (Teilnehmer)	$115 \pm 6$	$107 \pm 9.5$	$108 \pm 12.5$

In Abb. 6.31 ist analog zu Glastiegeln die Bruttoreaktionsenthalpie, Maximaltemperatur und Onset-Temperatur dargestellt. Die Grundlage der Berechnungen bilden die Daten von vier Teilnehmern, für die Maximaltemperatur nur zwei Teilnehmer. Die Ergebnisse müssen, wegen der begrenzten Datenlage, mit Vorsicht interpretiert werden.



**Abb. 6.31: DSC-Ergebnisse der Teilnehmer für Glastiegel als links) 3D-Modell und rechts) Konturenmodell. Oben) Bruttozersetzungsenthalpie, Mitte) Maximaltemperatur, Unten) Onset-Temperatur.**

Mit kleinen Ausreißern ist folgende Tendenz zu erkennen: höhere Heizraten und höhere Füllgrade führen zu einer niedrigeren Bruttoreaktionsenthalpie. Die Heizrate sowie der Füllgrad sollten, laut Modell für vergoldete Stahltiegel, keine Rolle spielen. Der Einfluss des Füllgrades ist relativ niedrig, besonders bei Verringerung des Füllgrades. Der Effekt der Heizrate ist stärker ausgeprägt. Dies verwundert, da die schnellere Erhitzung der Probe zu keiner höheren Bruttoreaktionsenthalpie pro Gramm führen kann. Eine Interpretation kann wie folgt aussehen: Bei Glastiegeln variiert das Gewicht der Referenz und des Probtiegels dadurch, dass die Kappe zum Verschließen verschmolzen wird. Diese Prozedur kann zur höheren Streuung

der Werte führen und einen Heizrateneffekt auslösen, welcher nicht vorhanden ist. Da die Datengrundlage der Graphen auf sechs Teilnehmer beschränkt ist, können nicht alle Wertebereiche gut dargestellt werden. Wie bei den Edelmetalltiegel ist es auch möglich, dass die schnelle Erhitzung zur Dominanz von Nebenreaktionen führt, welche eine höhere Aktivierungsenergie, aber eine niedrige Reaktionsenthalpie haben. Die Maximaltemperatur setzt sich aus den Ergebnissen von zwei Teilnehmern zusammen. In den Ergebnissen ist eine kontinuierliche Linearität zu erkennen. Die Maximaltemperatur steigt mit dem Füllgrad und der Heizrate. Diese Tendenz wurde schon bei vergoldeten Stahlziegeln gefunden. Die unterste Darstellung ist die Onset-Temperatur der Teilnehmer für Glastiegel. Es ist zu erkennen, dass die Onset-Temperatur ein Maximum bei einem Füllgrad von 23 % und einer Heizrate von  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  hat. Auch hier ist eine Heizratenabhängigkeit zu erkennen, welche nicht dem Modell entspricht. Dies wird ebenfalls auf die undefinierte Auswertung zurückgeführt.

## II. Atmosphäre: Luft

Die Abhängigkeit des Mechanismus von der Atmosphäre wurde von SOMMA *et. al.*<sup>[30][31][32]</sup> ausführlich beschrieben. Die folgenden Abb. 6.32 veranschaulichen wie sich die Mechanismusänderung beim Zerfall auf die Bestimmung der thermodynamischen Größen auswirkt. In Abb. 6.32 ist die Bruttozersetzungsenthalpie für Luft und Inertgasatmosphäre (Stickstoff, Argon etc.) bei Nutzung von Stahlziegeln (links, grau) und Glastiegeln (rechts, blau) dargestellt. Für vergoldete Stahlziegel sind keine Daten mit Luftatmosphäre vorhanden.

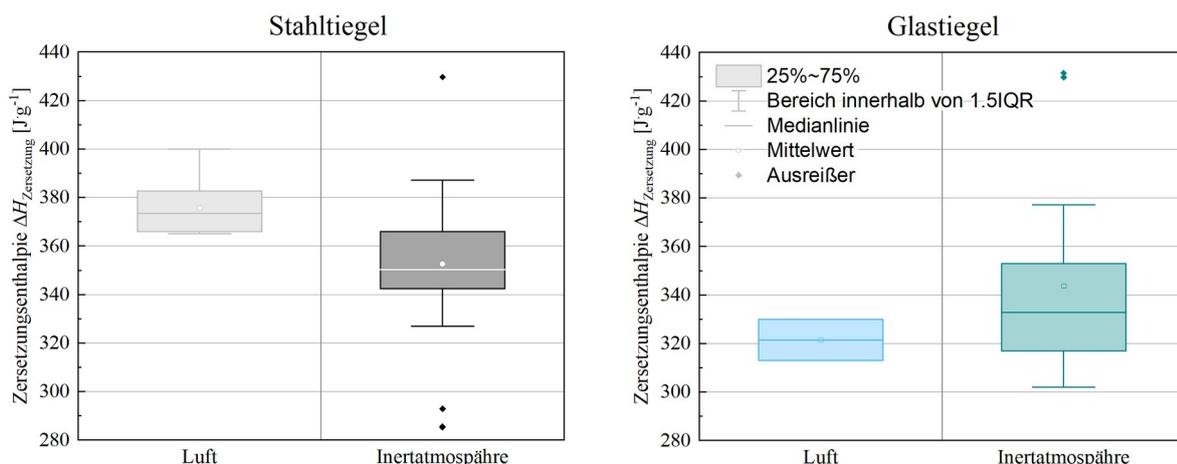


Abb. 6.32: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Bruttozersetzungsenthalpie bei Luft- oder Inertgasatmosphäre. Links) Stahlziegel; rechts) Glastiegel.

Die Berechnung für die Luftatmosphäre für Stahlziegel setzt sich aus Daten von vier Teilnehmern, für Glastiegel aus zwei Teilnehmern zusammen. Für Stahlziegel wird bei Luftatmosphäre

re eine höhere Bruttozersetzungsenthalpie bestimmt. Es ist bekannt, dass bei Luftatmosphäre eine vorgelagerte Reaktion stattfindet<sup>[31][32]</sup>, welche bei der Auswertung zusätzlich integriert wird. Der Peak der vorgelagerten Reaktion ist für niedrige Heizraten basisliniengetrennt, aber bei 5 K·min<sup>-1</sup> verschmelzen beide Peaks. Diese zusätzliche Bruttoreaktionsenthalpie findet sich in den Ergebnissen der Teilnehmer wieder. Dies führt beim Vergleich ohne Berücksichtigung der Atmosphäre zu einer sehr hohen Streuung. Für eine Kalibrierung mit DCP muss die Atmosphäre festgelegt werden. Die Mittelwerte für Stahlriegel sind: (375 ± 11) J·g<sup>-1</sup> (Luft) und (352 ± 26) J·g<sup>-1</sup> (inert). Für Glastiegel wird dieser Trend nicht beobachtet. Möglicherweise ist der zusätzliche Peak unter Luftatmosphäre ein katalytischer Effekt mit Spurenelementen bei Stahlriegeln, da dies auch bei vergoldeten Stahlriegeln beobachtet wird, aber nicht bei Glastiegeln. Die Datenlage für Luftatmosphäre bei Glastiegeln ist sehr klein, daher kann die Unabhängigkeit von der mangelnden Datenlage herrühren. Für Glastiegel ergibt sich: (321 ± 8) J·g<sup>-1</sup> (Luft) und (344 ± 38) J·g<sup>-1</sup> (inert). Für vergoldete Stahlriegel wurde folgender Wert errechnet: (358 ± 13) J·g<sup>-1</sup> (inert).

**Tab. 6.11: Vergleich der Bruttozersetzungsenthalpie bei Luft- oder Inertgasatmosphäre mit verschiedenen Tiegelmaterialien.**

$\Delta H_{\text{Zersetzung}} [\text{J}\cdot\text{g}^{-1}]$	Vergoldete Stahlriegel	Stahlriegel	Glastiegel
Luft	-	375 ± 11	321 ± 8
Inert	358 ± 13	352 ± 26	344 ± 38

Für Stickstoffatmosphäre ergibt sich bei allen drei Tiegelmaterialien eine ungefähre Bruttoreaktionsenthalpie von ca. 350 J·g<sup>-1</sup>. Die Streuung der Werte ist besonders für Glastiegel hoch. Für vergoldete Stahlriegel beträgt diese ca. 4 %. Für Stahl beträgt sie 7 % und für Glas 11 %. Die hohe Streuung für Glas ist annehmbar, da die Tiegelgröße der Probe und Referenz durch das Abschmelzen variiert.

In Abb. 6.33 ist die Maximaltemperatur für Stahl- und Glastiegel bei verschiedenen Atmosphären dargestellt. Für die Maximaltemperatur ergeben sich folgende Werte:

**Tab. 6.12: Vergleich der Maximaltemperatur bei Luft- oder Inertgasatmosphäre mit verschiedenen Tiegelmaterialien.**

$T_{\text{max}} [^{\circ}\text{C}]$	Vergoldete Stahlriegel	Stahlriegel	Glastiegel
Luft	-	173.2 ± 2.2	169
Inert	171 ± 5	172.9 ± 3.1	170 ± 3

Die Maximaltemperatur ist bei Stahlriegel unter Luftatmosphäre etwas niedriger, aber befindet sich in der Standardabweichung von Messungen unter Inertgasatmosphäre.

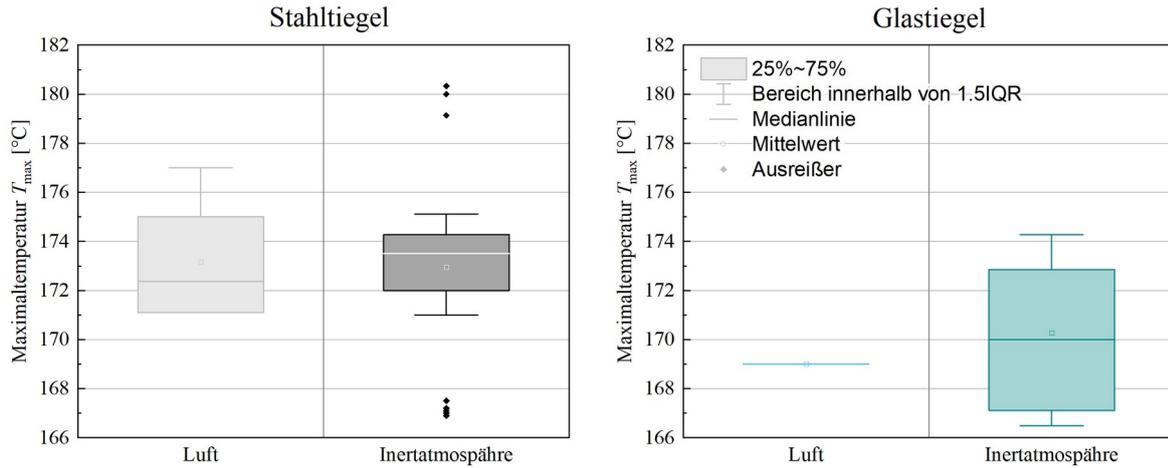


Abb. 6.33: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Maximaltemperatur bei Luft- oder Inertgasatmosphäre. Links) Stahliegel; rechts) Glastiegel.

Die Standardabweichungen sind etwas höher, da alle Heizraten gemittelt wurden. Da die Maximaltemperatur von der Heizrate abhängig ist, ergibt sich dadurch eine höhere Abweichung, aber die Verrechnung war für eine größere Datengrundlage notwendig. Generell kann ein Wert von ca. 172 °C als Maximaltemperatur ermittelt werden. Die Atmosphäre spielt für die Bestimmung keine Rolle. Für eine Kalibrierung müssen die Heizraten trotzdem vorgegeben werden, da die Heizrate einen Einfluss auf die Maximaltemperatur hat. Die prozentuale Streuung beträgt: 3 % (vergoldeter Stahl, inert), 1.3 % (Stahl, Luft), 1.7 % (Stahl, inert), 1.8 % (Glas, inert).

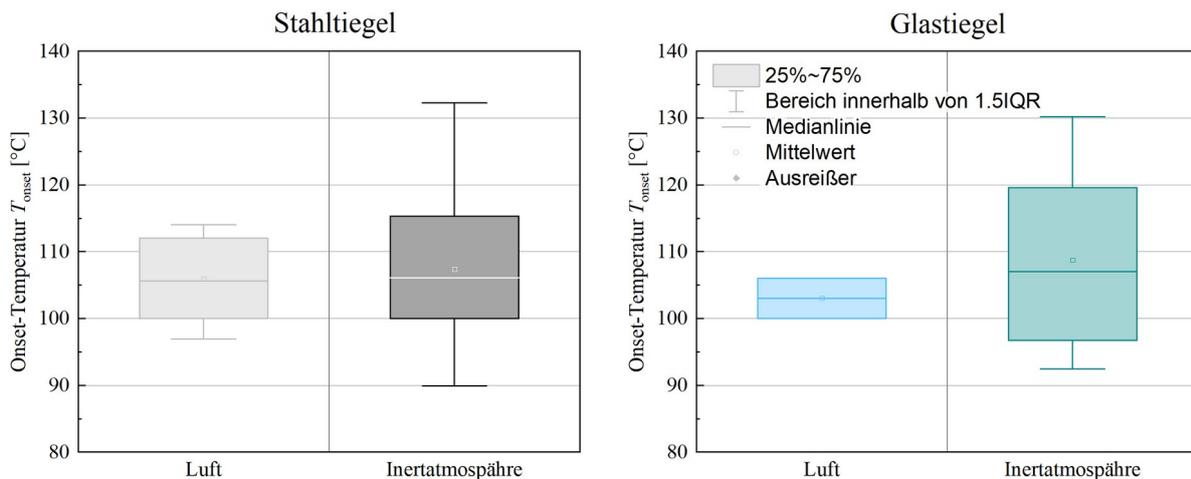


Abb. 6.34: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Onset-Temperatur bei Luft- oder Inertgasatmosphäre. Links) Stahliegel; rechts) Glastiegel.

In Abb. 6.34 ist die Onset-Temperatur für Stahl und Glastiegel bei verschiedenen Atmosphären analog zu den vorherigen Ausgangsgrößen dargestellt. Zunächst ist zu erkennen, dass die

Standardabweichungen für beide Tiegelmaterialien für eine inerte Atmosphäre deutlich größer sind. Dies ist auf die größere Datenlage, auf die Verwendung von allen Heizraten bei der Berechnung sowie auf die undefinierte Auswertung der Onset-Temperatur zurückzuführen.

Die Mittelwerte für die Onset-Temperatur bei beiden Tiegelmaterialien sind ungefähr gleich. Alle Daten sind in der folgenden Tabelle zusammen gefasst:

**Tab. 6.13: Vergleich der Maximaltemperatur bei Luft- oder Inertgasatmosphäre mit verschiedenen Tiegelmaterialien.**

$T_{\text{onset}}$ [°C]	Vergoldete Stahltiegel	Stahltiegel	Glastiegel
Luft	-	105 ± 6	103 ± 3
Inert	115 ± 6	107 ± 10	109 ± 13

Der Mittelwert ist für Messungen unter Luftatmosphäre tendenziell etwas kleiner als unter einer inerten Atmosphäre. Dies verwundert nicht, da bei Luftatmosphäre eine vorgelagerte Reaktion<sup>[31][32]</sup> stattfindet, die die Onset-Temperatur zu kleineren Werten verschieben sollte. Dieser Auswertungseffekt wurde bei einzelnen Auswertungen der Kurven festgestellt und lässt sich auch hier wiederfinden. Die Onset-Temperatur für vergoldete Tiegel ist deutlich höher als für die anderen beiden Tiegelmaterialien. Es wird angenommen, dass dieser Effekt aus der undefinierten Auswertung kommt. Die Grundlage der Berechnungen bilden die Daten von wenigen Teilnehmer. Daher ähneln sich viele Werte, da die gleiche Auswertung genutzt wurde. Für vergoldete Stahltiegel liegen Daten von jedem Teilnehmer vor, so dass viele unterschiedliche Auswertungsprogramme und Vorgehensweisen miteinander verrechnet sind.

Die prozentuale Abweichung der Onset-Temperatur beträgt: 5 % (vergoldeter Stahl, inert), 6 % (Stahl, Luft), 9 % (Stahl, inert), 3 % (Glas, Luft) und 12 % (Glas, inert). Ob für die Bestimmung der Onset-Temperatur eine Luftatmosphäre nachteilig ist oder vorteilhaft wirkt, kann nur bedingt geschlussfolgert werden. Durch die vorgelagerte Reaktion<sup>[31][32]</sup> wird angenommen, dass die Bestimmung zu niedrigeren Werten beeinflusst wird. Weitere Analysen zum Thema der Luftatmosphäre beim DCP-Zerfall sind in der Diplomarbeit von Nguyen Phung<sup>[2]</sup> nachzulesen.

### 6.2.3 Ringversuch: DSC-Ergebnisse und Vergleich

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Ergebnissen aus DSC-Messungen. Langzeit-DTA-Messungen werden im Kapitel 6.3 thematisiert. Für diese Messmethode wurden von jedem Teilnehmer Werte eingereicht. Die Durchführung sollte nach der „Ringversuch-Arbeitsweise“ stattfinden (6.1.III.1). Aus Kapitel 6.2.1 wurden folgende Abhängigkeiten bei der Bestimmung der Bruttoreaktionsenthalpie gefunden:

1. Zunahme durch Steigerung des DCP-Massenanteil und
2. Senkung bei hohen Füllgraden, wenn der Massenanteil von DCP niedrig ist.

Da nur bei einem Massenanteil von 40 % DCP in EB gearbeitet wurde und beide Effekte konzentrations/ bzw. massenanteilabhängig sind, sollte aufgrund der Reaktion selbst keine Unterschiede gemessen werden. Eine Gesamtübersicht der von den Teilnehmern übermittelten Brutto-Reaktionswärmern des DCP-Zerfalls, aufgeschlüsselt nach Tiegelmaterial, ist in Abb. 6.35 zu erkennen.

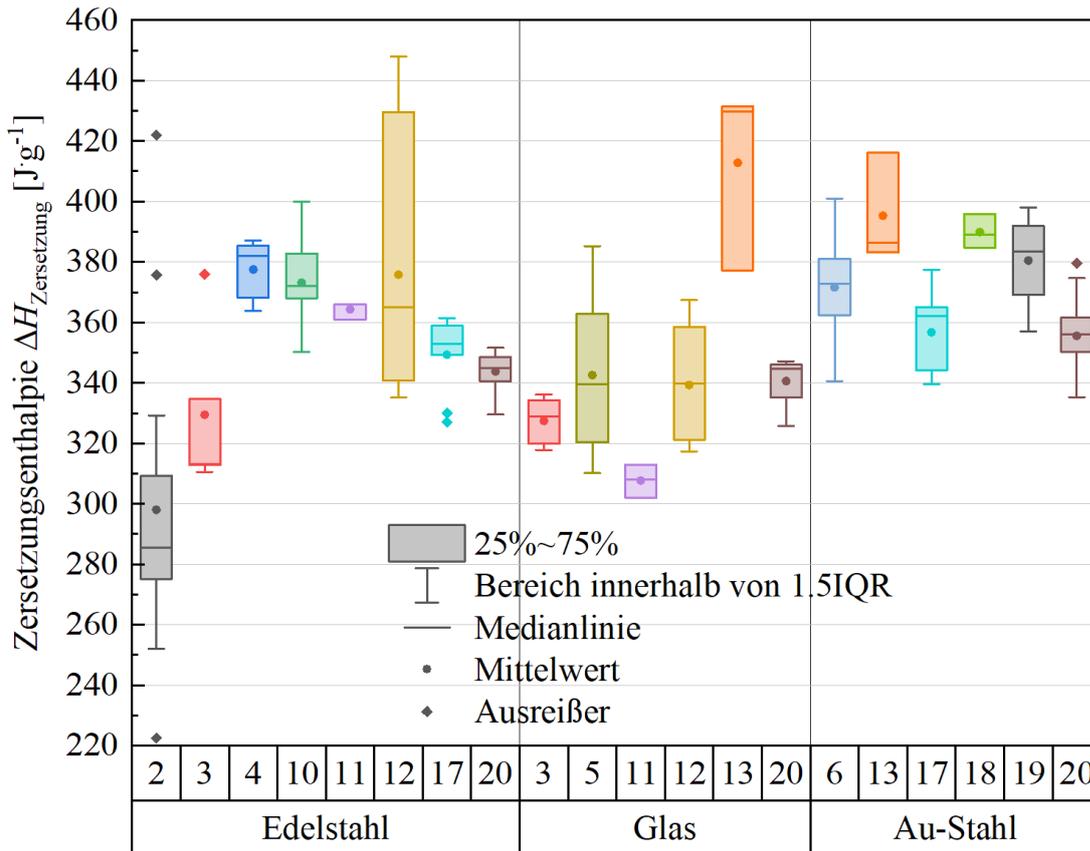
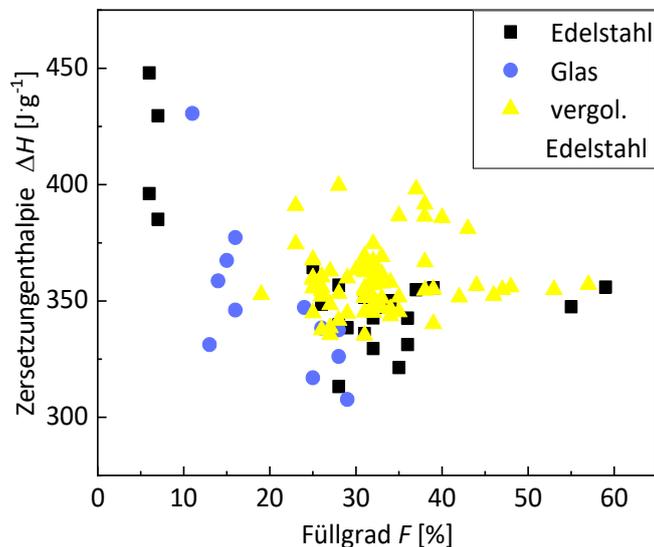


Abb. 6.35: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Bruttozersetzungsenthalpie getrennt nach Tiegelmaterial.

Bei Edelstahltiegeln lässt sich eine große Bandbreite an Werten für die Bruttozersetzungsenthalpie finden. Von Teilnehmer 2 wurden besonders niedrige Werte gefunden. Dies lässt sich auf die Nutzung sehr schwerer Tiegeln zurück führen. Die Wärmekapazität der Tiegeln verminderte die gemessene Bruttoreaktionsenthalpie. Generell wird bei Edelstahltiegeln innerhalb des Datensatzes eines Teilnehmers eine niedrige Streuung gefunden. Dies begründet sich durch gleiche Präparation der Probe und Auswertung der Messergebnisse. Teilnehmer 10 und 12 haben bei Edelstahltiegel, Teilnehmer 12 auch bei Glastiegeln, mit Luft- und Inertgasatmosphäre gearbeitet. Aus Kapitel 6.2.2II. geht hervor, dass Luftatmosphäre zu höheren Bruttoreaktionsenthalpien führt. Dies erklärt die höhere Streuung bei den Bruttoreaktionswärmern die-

ser beiden Teilnehmer. Die meisten Werte finden sich im Bereich  $340\text{-}380\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Messungen in Glastiegeln weisen generell eine hohe Abweichung vom Mittelwert auf. Bei Glastiegeln wurde eine Abhängigkeit vom Füllgrad gefunden (siehe Kapitel 6.2.2I. ). Dies ist höchstwahrscheinlich auf das Schließen des Tiegels mittels Abschmelzen zurückzuführen. So variiert der angegebene Füllgrad vom tatsächlichen Füllgrad, was zu einer scheinbaren Abhängigkeit führt. Des Weiteren kann nicht sichergestellt werden, dass die genutzte Referenz genau gleichartig geschlossen wird, was bei Milligramm-Messungen zu einem anderen Aufheizverhalten von Probe und Referenz führt. Bei Teilnehmer 13 war in der Messkurve eine vorgelagerte Reaktion zu erkennen. Dies deutet auf Sauerstoffeintrag hin. Wie in Kapitel 6.2.2II. erläutert, ergeben sich dadurch höhere Bruttozersetzungsenthalpien, weswegen Messung mit vergoldeten Stahltiegeln eine höhere Spannweite aufweist. Die Ergebnisse ballen sich im Bereich  $340\text{-}400\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Im Vergleich wurde bei vergoldeten Stahltiegeln die niedrigste Streuung gefunden, insbesondere im Hinblick auf die Medianwerte. Dieser Wert charakterisiert den Vergleich zwischen den Messungen der Teilnehmer deutlicher, da Ausreißer nicht ins Gewicht fallen. Im Vergleich kann gesagt werden, dass Glastiegel niedrigere Bruttoreaktionsenthalpien als Stahltiegel hervorrufen, da ihre Eigenwärmekapazität deutlich niedriger als bei Stahl und vergoldetem Stahl ist.



**Abb. 6.36: Werte der Teilnehmer für die Bruttozersetzungsenthalpie für DSC-Messungen in Abhängigkeit vom Füllgrad und Tiegelmaterial.**

In Abb. 6.36 ist noch einmal die Gesamtheit aller Bruttoenthalpiedaten in Abhängigkeit des verwendeten Tiegelmaterials aufgezeichnet. Es ist zu erkennen, dass Messungen mit wenig Füllvolumen zu höheren Bruttozersetzungsenthalpien tendieren. Dies lässt sich möglicherwei-

se durch einen rechnerischen Fehler begründen, da sich bei größeren Einwaagen die Enthalpie pro Gramm besser kompensieren lässt. Es folgt ein Histogramm mit allen Werten nach dem Tiegelmaterial sortiert: Alle Verteilungen sind normalverteilt. Die meisten Werte befinden sich im Bereich 340-380 J/g. Vergoldete Stahltiegel haben die engste Streuung. Für die Erwartungswerte und Streuung ergibt sich ( $\mu \pm 1\sigma$ ):  $359 \pm 14 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  (Au-Stahl);  $346 \pm 40 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  (Stahl);  $343 \pm 32 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  (Glas).

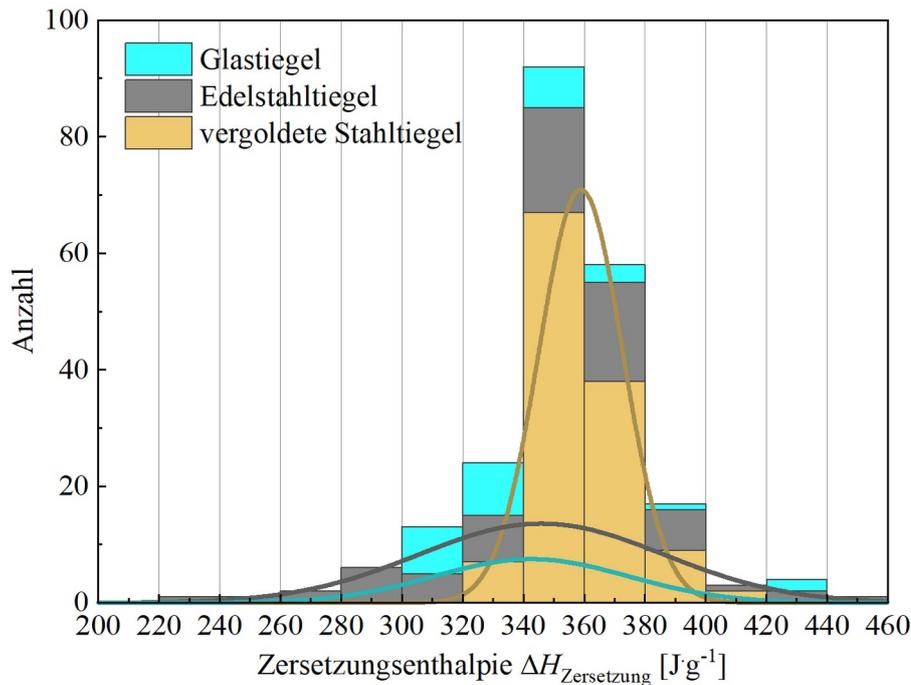


Abb. 6.37: Histogramm der Ergebnisse der Teilnehmer für die Bruttozersetzungsenthalpie.

Aus Kapitel 6.2.1 wurden folgende Abhängigkeiten bei der Bestimmung der Maximaltemperatur gefunden:

1. Steigerung durch Heizratenerhöhung und
2. Steigerung bei höheren Füllgraden, wenn der Massenanteil niedrig und die Heizrate hoch ist.

Da nur bei einem Massenanteil von 40 % gearbeitet worden ist, fällt der zweite Effekt nur bei hohen Heizraten (ab  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ins Gewicht. Stahl- und Glastiegel folgten dem Trend des DoE-Plans. Die Luftatmosphäre hat keinen Einfluss auf die Bestimmung der Maximaltemperatur. In der folgenden Abbildung Abb. 6.38 ist eine Gesamtübersicht der Ergebnisse der Teilnehmer für die Werte der Maximaltemperatur dargestellt. Alle Heizraten sind zunächst aufgetragen. Zwischen den Werten ist die Varianz nicht hoch. Die meisten Werte streuen im Bereich  $170\text{-}180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Werte für Glas streuen stärker als für Stahl oder vergoldeten Stahl. Dies wurde im Kapitel 6.2.2I. erläutert.

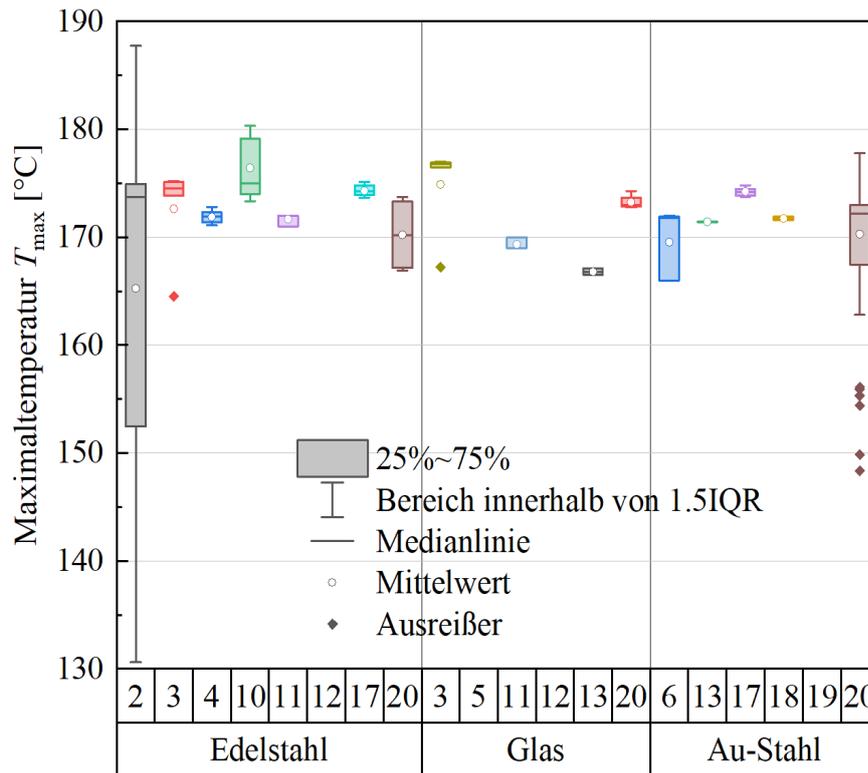


Abb. 6.38: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Maximaltemperatur getrennt nach Tiegelmaterail.

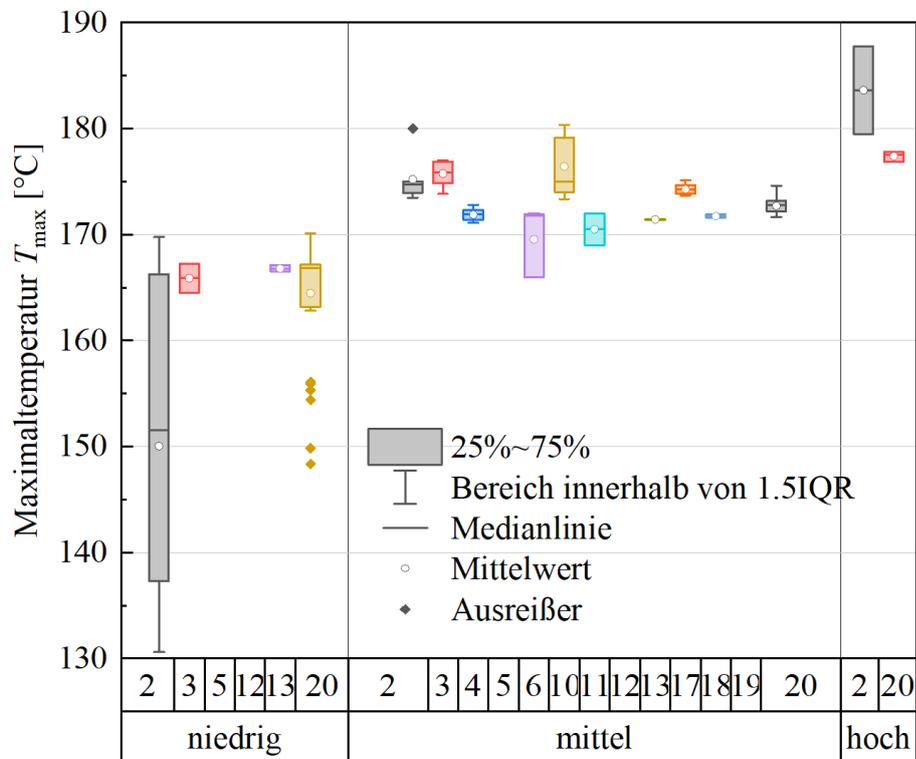
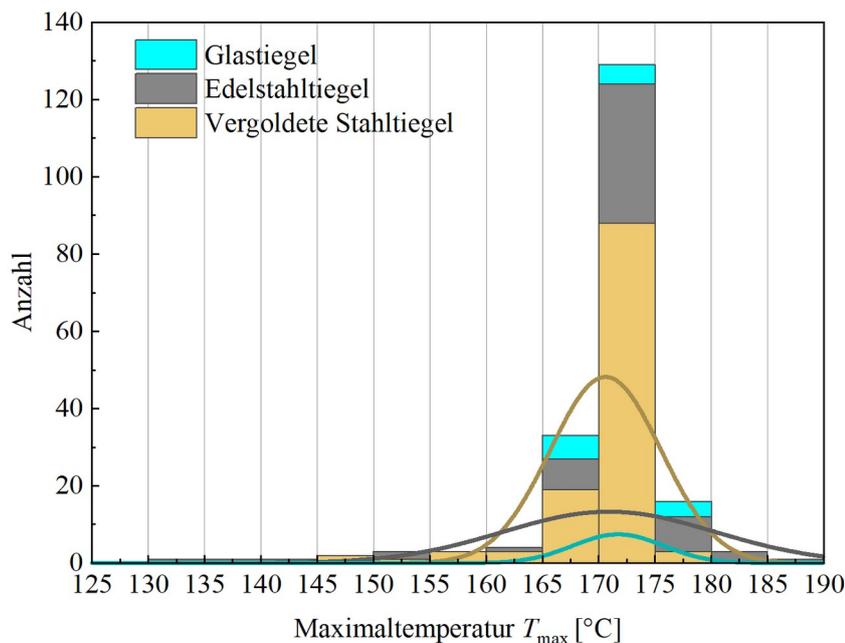


Abb. 6.39: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Maximaltemperatur getrennt nach Heizratenbereich.

Die Streuung innerhalb der Messungen eines Teilnehmers ist gering. Die Maximaltemperatur konnte mit hoher Präzision gefunden werden, aber die Ergebnisse des Teilnehmer 2 haben eine sehr hohe Streuung. Dies liegt daran, dass zur Bestimmung sehr schwere Tiegel, mit hoher Eigenwärmekapazität, verwendet wurden. Die Werte wurden nicht korrigiert. Wie schon erwähnt, wurde eine Füllgradabhängigkeit der Maximaltemperatur bei hohen Heizraten gefunden. Um dies aus den Ergebnissen der Teilnehmer zu eliminieren, wurden in Abb. 6.39 hohe und niedrige Heizraten getrennt. Es ist zu erkennen, dass bei hohen Heizraten besonders hohe Werte erhalten wurden, bei niedrigen Heizraten niedrigere Werte. Daten die bei mittleren Heizraten aufgenommen wurden ähneln sich alle sehr stark. Bei niedrigen Heizraten ist die Streuung der der Werte höher. Die Wertestreuung von Teilnehmer 2 wurde schon erläutert. Bei Teilnehmer 20 wurden viele unterschiedliche Geräte mit eigener Softwareauswertung genutzt, so dass sich unterschiedliche Werte ergeben haben. Es folgt ein Histogramm mit allen Werten nach dem Tiegelmateriale sortiert (Abb. 6.40):



**Abb. 6.40: Histogramm der Ergebnisse der Teilnehmer für die Maximaltemperatur.**

Alle Verteilungen sind normalverteilt. Die meisten Werte befinden sich im Bereich 170-175 °C. Maximaltemperaturen, die in vergoldeten Stahltiegeln und Glastiegeln durchgeführt wurden, haben eine geringe Streuung. Für die Erwartungswerte und Streuung ergibt sich ( $\mu \pm 1\sigma$ ): 171  $\pm$  5 °C (Au-Stahl); 171  $\pm$  9 °C (Stahl); 172  $\pm$  4 °C (Glas).

Aus Kapitel 6.2.1 wurden folgende Abhängigkeiten bei der Bestimmung der Onset-Temperatur gefunden:

1. Steigerung durch Erhöhung des DCP-Massenanteils und

2. Steigerung bei Heizratenerhöhung.

Da nur bei einem Massenanteil von 40 % DCP gearbeitet wurde, ist der Einfluss nicht messbar, weil die Einflussgröße nicht variiert wurde. Innerhalb der Daten der Teilnehmer (jedes Tiegelmateriale) wurde keine Systematik wie im DoE-Plan für die Onset-Temperatur gefunden. Die Luftatmosphäre führt zu einer vorgelagerten Reaktion<sup>[31][32]</sup>, welche die Onset-Temperatur zu niedrigen Werten verschiebt. Dies ist umso stärker je weniger die beiden Reaktionen basisliniengetrennt sind. In der folgenden Abbildung Abb. 6.41 ist eine Gesamtübersicht der Werte der Teilnehmer für die Onset-Temperatur dargestellt. Alle Heizraten sind verrechnet.

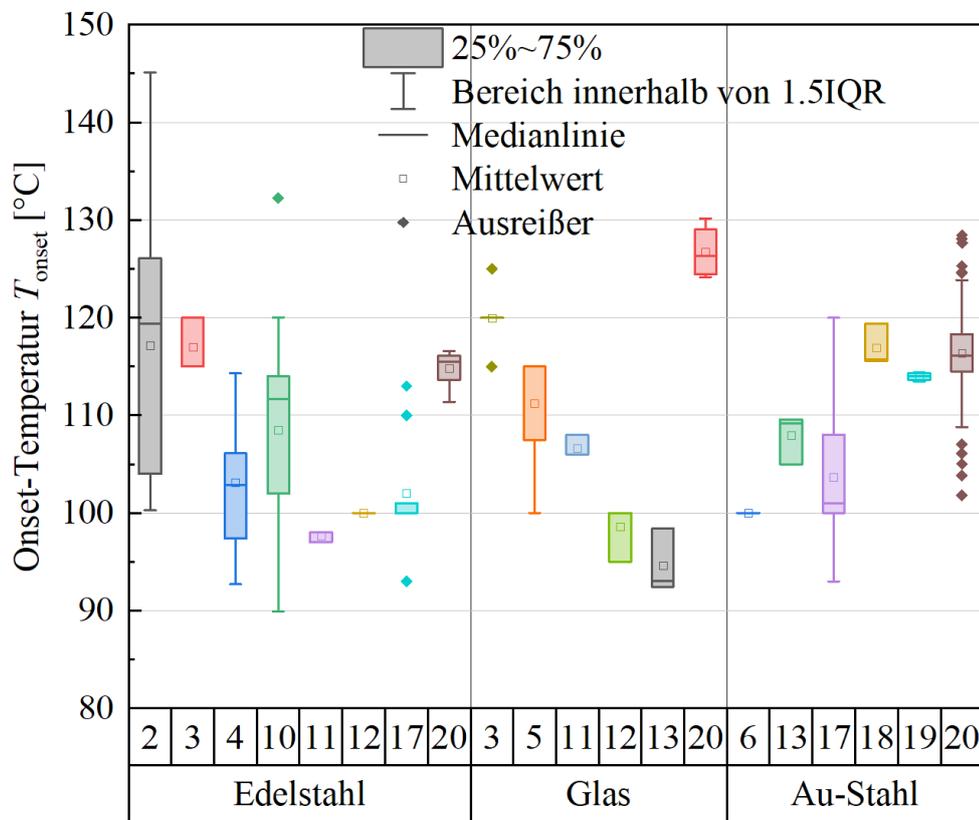


Abb. 6.41: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Onset-Temperatur getrennt nach Tiegelmateriale.

In den Ergebnissen der Teilnehmer findet sich eine große Bandbreite an Onset-Temperaturen. Dabei gibt es keinen Zusammenhang mit den verwendeten Tiegeln. Es wird vermutet, dass die hohen Abweichungen durch eine undefinierte Auswertung zustande kommen (siehe Kapitel 6.2.2I.). Die Ergebnisse von Teilnehmer 2, 10, 17 und 20 weisen besonders hohe Abweichungen innerhalb der eigenen Werte auf. Teilnehmer 2 nutzte teilweise Tiegel mit hoher Eigenwärmekapazität, deren Einfluss aus den Ergebnissen nicht korrigiert wurde. Teilnehmer 17 und 20 nutzten viele verschiedene Geräte/Module mit eigener Auswertungssoftware. Bei

Teilnehmer 10 wurde teilweise unter Luftatmosphäre gearbeitet, was zur Erniedrigung der Onset-Temperatur führt (vgl. Kapitel 6.2.2II. ).

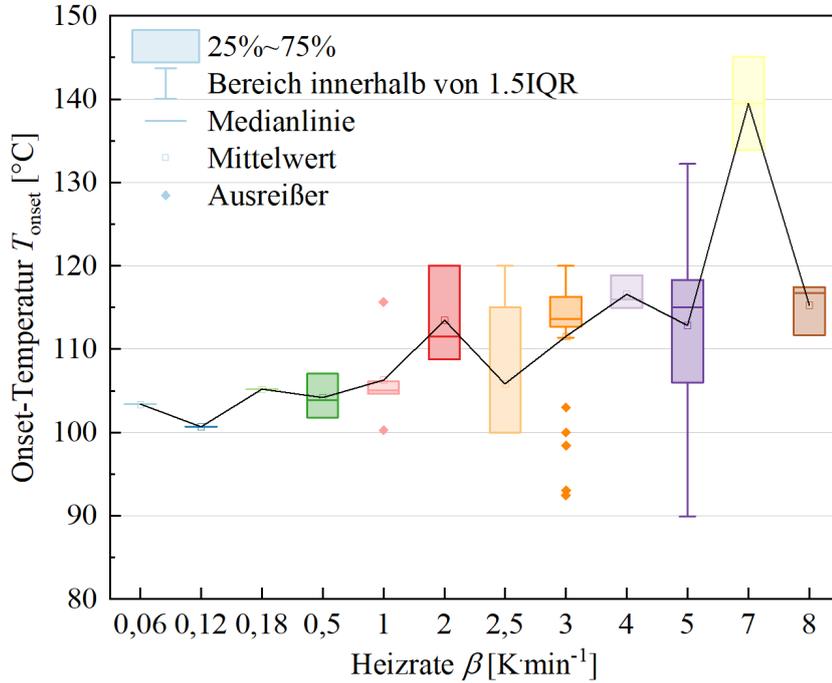


Abb. 6.42: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Onset-Temperatur getrennt nach Heizraten.

Da aus dem DoE-Modell festgestellt wurde, dass die Onset-Temperatur mit steigender Heizrate erhöht wird, wurden die Ergebnisse der Teilnehmer nach identischer Heizrate sortiert (Abb. 6.42). Der aufsteigende Trend bei höheren Heizraten ist in den Ergebnissen ebenfalls zu erkennen. Bei Heizraten von  $\leq 1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  befindet sich der Wert zwischen 100 und 105 °C.

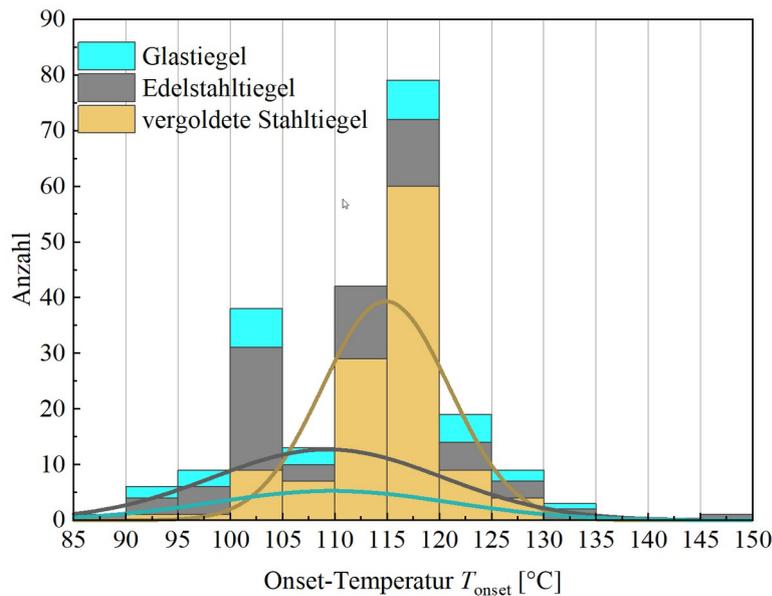


Abb. 6.43: Histogramm der Ergebnisse der Teilnehmer für die Onset-Temperatur.

Mit steigender Heizrate verlagert sich die Onset-Temperatur in der Bereich von 110-120 °C. Es folgt ein Histogramm mit allen Werten nach dem Tiegelmaterial sortiert (Abb. 6.43). Es finden sich drei große Verteilungen, bei 100-105 °C, 110-115 °C sowie 115-120 °C. Dies ist die Heizratenverteilung aus Abb. 6.42. Dies spiegelt deutlich wieder, dass bei der Bestimmung der Onset-Temperatur die Heizrate eine entscheidende Rolle hat. Vergoldete Stahliegel haben die engste Streuung. Für die Erwartungswerte und Streuung ergibt sich ( $\mu \pm 1\sigma$ ): 115  $\pm$  6 °C (Au-Stahl); 109  $\pm$  11 °C (Stahl); 110  $\pm$  11 °C (Glas).

**6.3 Übertragung der DSC-Auswertung auf weitere kalorimetrische Fahrweisen**

In Tab. 6.14 sind alle relevanten Einflüsse, die in Kapitel 6.2 analysiert worden sind zusammengefasst. Sie dienen als Grundlage für den weiteren Vergleich.

**Tab. 6.14: Relevante Einflüsse für DSC-Messungen, abgeleitet aus dem DSC-DoE-Modell und der DSC-Daten aus dem Ringversuch ( $w_{DCP} = 40 \%$ ).**

Einfluss auf von	$\Delta H_Z/\Delta T_{ad}$	$T_{Onset}$	$T_{max}$
$\beta$	Kein Einfluss	$\beta \uparrow \rightarrow T_{Onset} \uparrow$	$\beta \uparrow \rightarrow T_{max} \uparrow$
$F$	Kein Einfluss	Kein Einfluss	$F \uparrow \rightarrow T_{max} \uparrow$ wenn $\beta \uparrow$ (ab $5 \text{ K min}^{-1}$ )
Tiegelmaterial	Edelstahl: $\beta \uparrow$ und $F \downarrow \rightarrow \Delta H_Z \uparrow$ Glas: $\beta \uparrow \rightarrow \Delta H_Z \uparrow$	Edelstahl: Hochpunkt bei $F = 35 \%$ Glas: Hochpunkt bei $F = 23 \%$	Kein Einfluss
Luft	höhere Werte	niedrigere Werte	Kein Einfluss

In Tab. 6.15 sind alle Daten aus dem vorherigen Kapitel 6.2 und den nachverfolgenden Kapitel 6.3.1, 6.3.2, 6.3.3 zusammengefasst. Weitere Details sind den jeweiligen Kapitel zu entnehmen.

**Tab. 6.15: Vergleich der thermischen und kinetischen Daten aus dem DoE-Modell und aus den Ergebnisse des Ringversuchs ( $w_{DCP} = 40 \%$ ,  $\beta_{DSC} = 5 \text{ K min}^{-1}$ ,  $\beta_{DTA} < 1 \text{ K min}^{-1}$ ,  $c_p = 2.4 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\varphi = 1$ , Inertgasatmosphäre,  $F \sim 7\text{-}74 \%$ ).**

	DoE-Plan	Ringversuch					
	DSC	DSC			LZ-DTA	adiabatisch	isotherm
	vergol. Stahl	vergol. Stahl	Edelstahl	Glas			
$\Delta H_Z [\text{J g}^{-1}]$	360	$359 \pm 15$	$350 \pm 32$	$329 \pm 15$	$346 \pm 35$	$375 \pm 54$	$355 \pm 11$
$\Delta T_{ad} [\text{K}]$	150	$150 \pm 6$	$146 \pm 13$	$137 \pm 6$	$144 \pm 14$	$157 \pm 22$	$177 \pm 6$
$T_{max} [^\circ\text{C}]$	173	$173 \pm 1$	$174 \pm 2$	$173 \pm 3$	$146 \pm 6$	$255 \pm 23$	$297 \pm 6$
$T_{Onset} [^\circ\text{C}]$	116	$115 \pm 6$	$108 \pm 11$	$113 \pm 10$	$98 \pm 5$	$99 \pm 9$	-
$\text{TMR}_{ad} [\text{h}]$	-	-	-	-	-	$18 \pm 3$	-
AZT24 [°C]	-	-	-	-	-	$87 \pm 2$	-
$E_A [\text{kJ mol}^{-1}]$	-	-	-	-	-	$141 \pm 7$	-
$\Delta p [\text{bar}]$	-	-	-	-	$24 \pm 3$	$31 \pm 10$	-
$\dot{Q}_{max} [\text{W}]$	-	-	-	-	-	-	$40 \pm 2$
$t_{\text{Reaktion}} [\text{h}] 120^\circ\text{C}$	-	-	-	-	-	-	$31 \pm 3$
$c_p [\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	-	-	-	-	-	-	$2.37 \pm 0.05$

### 6.3.1 Langzeit-DTA

Für die Langzeit-DTA haben fünf Teilnehmer Ergebnisse abgegeben. Die Langzeit-DTA ähnelt der DSC-Messung, aber das System wird mit einer sehr niedrigen Heizrate aufgeheizt. Die Teilnehmer nutzten vorzugsweise das Gerät C80 von „Setaram“. Dies sollte zu sehr akkuraten Onset-Temperaturen führen. In Abb. 6.44 sind die Ergebnisse für die Bruttozersetzungsenthalpie dargestellt.

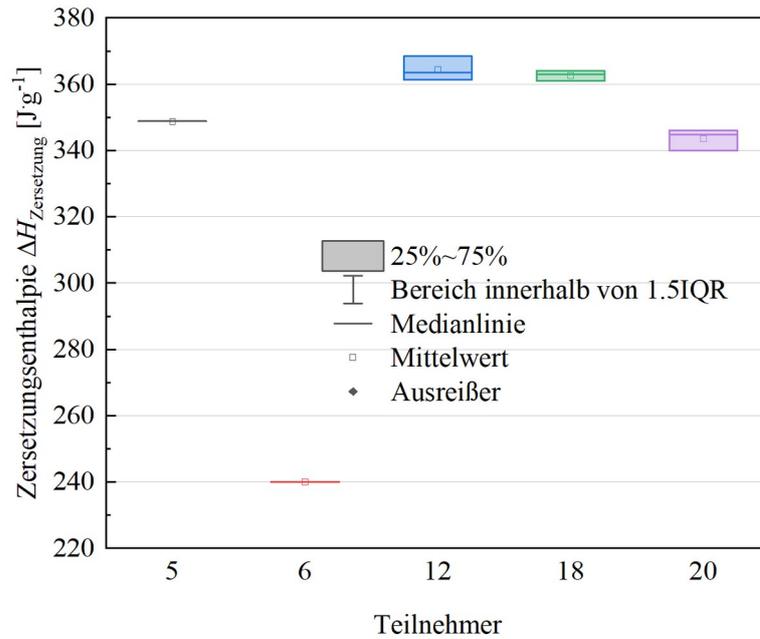


Abb. 6.44: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Bruttozersetzungsenthalpie bei Langzeit-DTA Messungen.

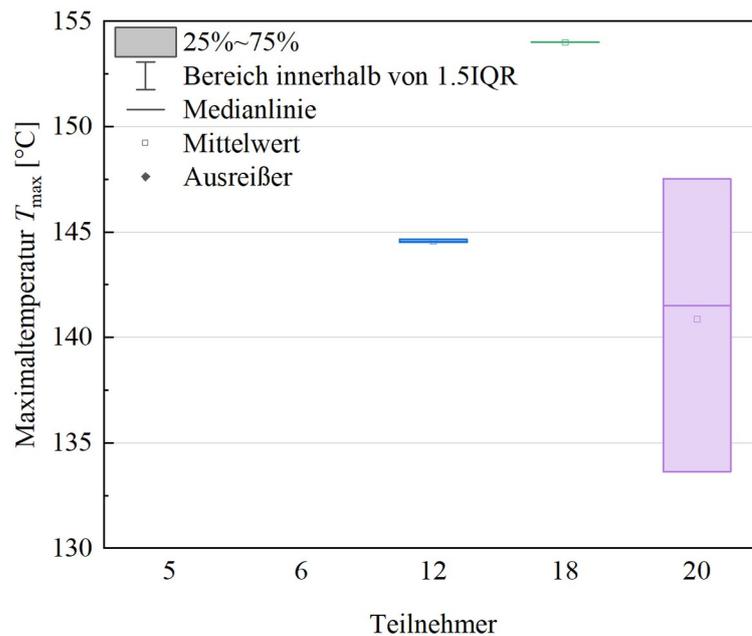


Abb. 6.45: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Maximaltemperatur bei Langzeit-DTA Messungen.

Die Werte sind größtenteils bei 340-370 J·g<sup>-1</sup> zu finden. Nur das Ergebnis des Teilnehmer 6 ist sehr niedrig. Dies liegt daran, dass Teilnehmer 6 das Gerät „Radex“ benutzt hat. Diese Ausführung besitzt keine Referenzmessung. Die Referenzmessung wird durch Abkühlen der Probe aufgenommen. In Abb. 6.45 sind die Ergebnisse der Teilnehmer für die Maximaltemperatur zu erkennen. Für diese Berechnung hatten nur drei Teilnehmer Ergebnisse eingereicht. Die Werte vom Teilnehmer 20 haben dabei eine hohe Streuung für die Maximaltemperatur. Dies lässt sich durch die Verwendung verschiedener Heizraten begründen. Die Maximaltemperatur ist von der Heizrate abhängig (vgl. Tab. 6.14). Die Werte zeigen den erwarteten Verlauf den das DoE-Modell vorhergesagt hat. In Abb. 6.46 ist die Onset-Temperatur aufgetragen. Es wurden von fünf Teilnehmern Ergebnisse eingereicht. Die Onset-Temperatur schwankt von 90-105 °C. Es wurden unterschiedliche Heizraten zwischen 0.05-0.75 K·min<sup>-1</sup> und Füllgrade von 20-40 % verwendet. Beide Variablen haben auf die Bestimmung der Onset-Temperatur Einfluss. Bei Edelmetalltiegeln wurde bei 35 % Füllgrad ein Hochpunkt in der Onset-Temperatur gefunden, bei Glastiegeln bei 23 % Füllvolumen (vgl. Tab. 6.14). Dies entspricht dem Werten der Teilnehmer, da Glas(-einsatz) und Edelmetalltiegel bei den Messungen genutzt wurden. Die hohe Streuung kann durch Nutzung verschiedener Parameter erklärt werden. Weiterhin wurde verschiedene Auswertungssoftware benutzt.

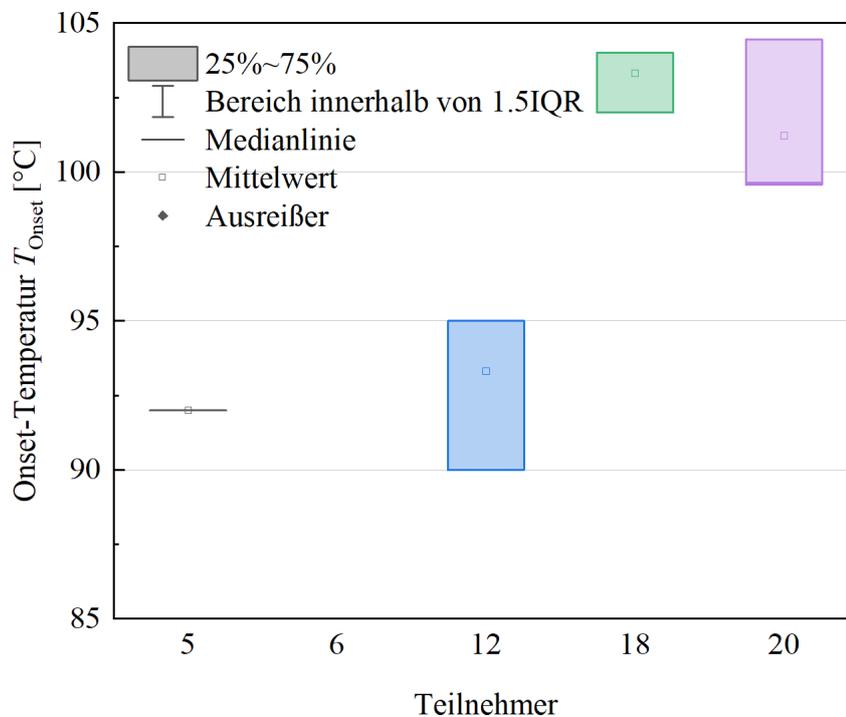


Abb. 6.46: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Onset-Temperatur bei Langzeit-DTA Messungen.

Ein Vorteil der Langzeit-DTA Messung im Gegensatz zur DSC-Messung ist die Aufnahme des Drucks während der Reaktion. In Abb. 6.47 sind die Ergebnisse der Teilnehmer für die

Druckdifferenz, welche bei der Reaktion entsteht, aufgetragen. Hierfür haben drei Teilnehmer Ergebnisse eingereicht. Es ist zu erkennen, dass die „Radex“ Messung besonders niedrige Werte erbracht hat. Dies verwundert nicht, da der Druckanstieg von der freigesetzten Bruttoenthalpie beeinflusst wird. Je schneller die Reaktionsmasse aufheizt, desto mehr Lösungsmittel verdampft und erzeugt so einen Siededruck im Tiegel. Zusätzlich entsteht Methan beim DCP-Zerfall, welches beim schnelleren Erhitzen einen höheren Druck im Tiegel erzeugt, da es nicht kondensierbar ist. Teilnehmer 18 nutzte relativ kleine Hochdrucktiegel mit hohem Füllvolumen der Probe, daher wurde eine höhere Druckdifferenz gefunden.

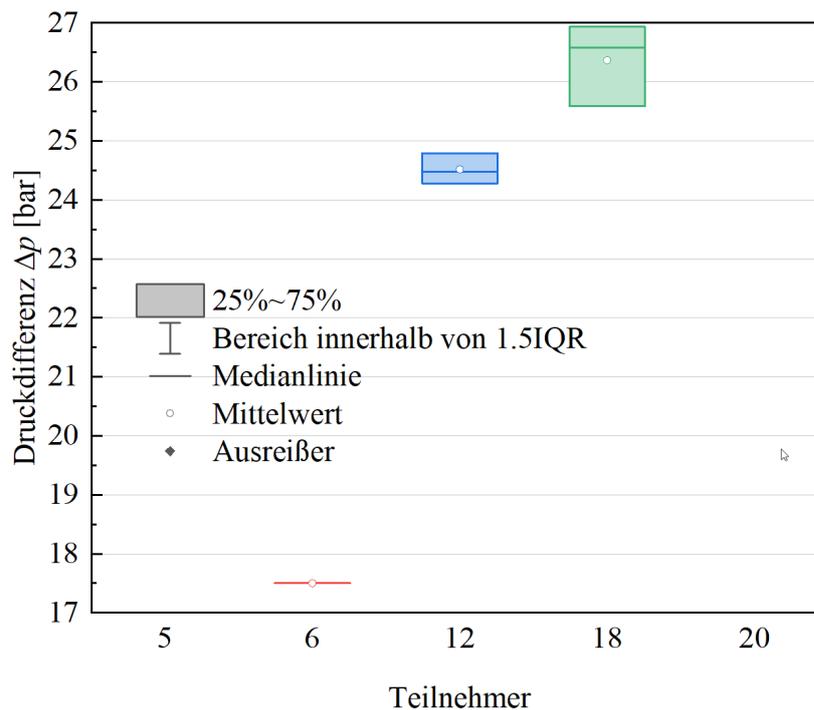


Abb. 6.47: Vergleich der Werte der Teilnehmer für die Druckdifferenz bei Langzeit-DTA Messungen.

In den folgenden Abbildungen sind DTA-Ergebnisse gegen Heizrate und Füllgrade aufgetragen um ihren Einfluss auf die verschiedenen thermodynamischen Variablen zu analysieren. In Abb. 6.48 ist das Konturenmodell für die Bruttozersetzungsenthalpie und die Onset-Temperatur in Abhängigkeit des Füllgrades und der Heizrate dargestellt. Sie basieren auf den Ergebnissen der Teilnehmer. Es ist zu erkennen, dass die Bruttozersetzungsenthalpie bei steigender Heizrate und steigendem Füllgrad größer wird. Dies sollte nicht passieren, da die Bruttozersetzungsenthalpie pro Gramm Probe mit schnellerem Aufheizen unverändert bleiben sollte. Die langsame Aufheizung führt zu einem sich stetig änderndem Druck im Tiegel. Es wird kein dynamisches Gleichgewicht während der Messung erreicht, außer wenn das freie Volumen vollständig gefüllt ist und der Druck in die Sättigung geht. Bis zu diesem Punkt wird eine Füllgradabhängigkeit gemessen. Es ist in Abb. 6.48 zu erkennen, dass bei schnellerem Auf-

heizen das dynamische Gleichgewicht später erreicht wird. Beim langsameren Aufheizen wird dieser Zustand schon bei 35 % Füllgrad erreicht.

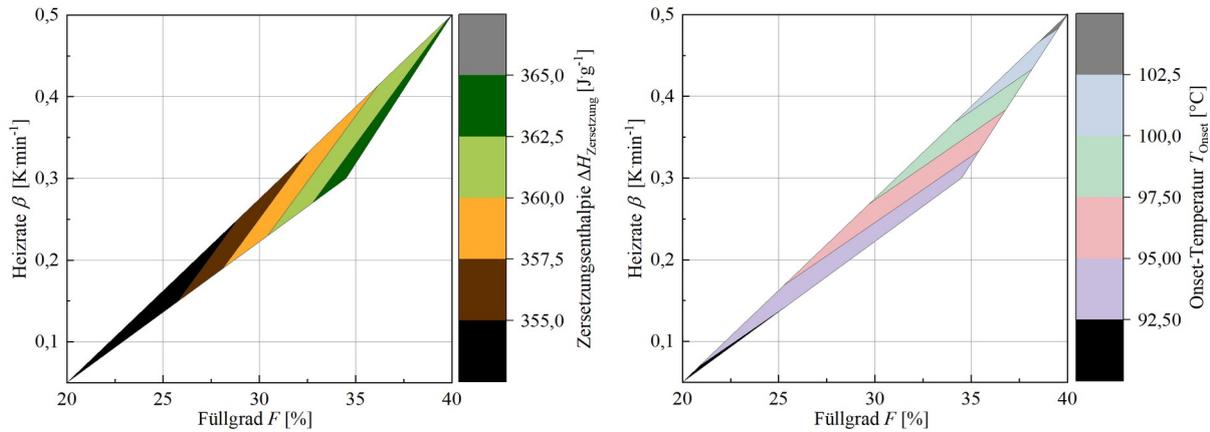


Abb. 6.48: Konturenmodelle der Ergebnisse der Teilnehmer für die Bruttozersetzungsenthalpie und Onset-Temperatur bei Langzeit-DTA Messungen.

Die Onset-Temperatur zeigt folgende Tendenz: mit steigender Heizrate wird die Onset-Temperatur erhöht, mit steigendem Füllgrade sinkt die Onset-Temperatur. Die Heizratenabhängigkeit wurde schon im DoE-Modell erkannt. Der Füllgrade sollte keinen Einfluss auf die Onset-Temperatur haben. Es wurde gefunden, dass verschiedene Tiegelmaterialien verschiedene Hochpunkte für die Onset-Temperatur hatten: Der Einfluss des Füllgrades ist für die Onset-Temperatur nur minimal und ist höchstwahrscheinlich ein Oberflächeneffekt bei kleinen Tiegeln. Eine zweite Möglichkeit ist die undefiniert Auswertung für die Onset-Temperatur.

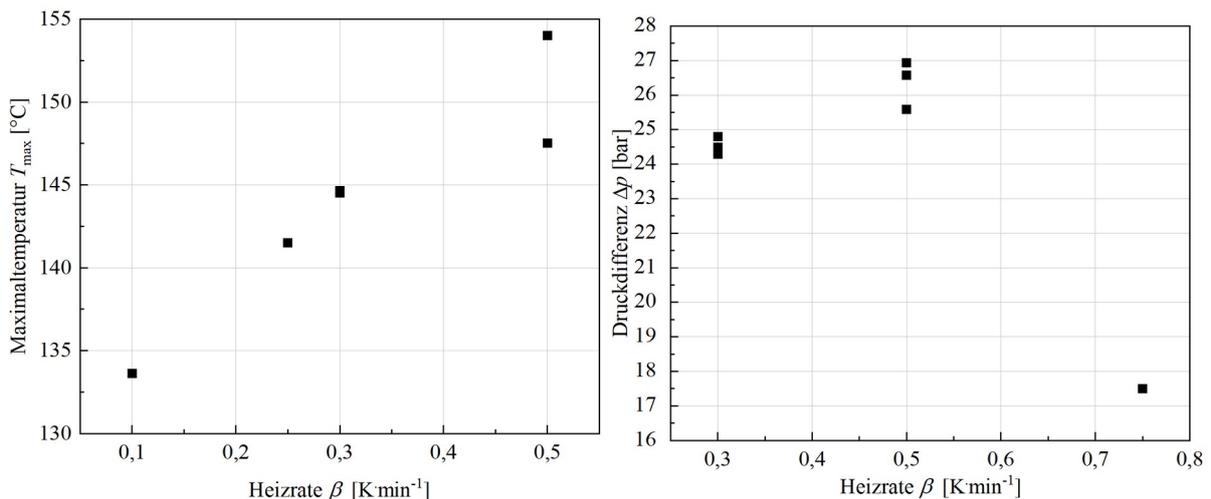


Abb. 6.49: Maximaltemperatur und Druckdifferenz in Abhängigkeit der Heizrate bei Langzeit-DTA Messungen aus den Ergebnissen des Ringversuchs.

Für die Maximaltemperatur und die Druckdifferenz waren nicht genug Daten für Konturenmodelle verfügbar. In Abb. 6.49 sind diese beiden Größen in Abhängigkeit der Heizrate dar-

gestellt. Die Füllvolumen ähneln sich sehr stark. Bei der Maximaltemperatur findet sich folgende Tendenz: mit steigender Heizrate steigt die Maximaltemperatur. Dies wurde schon im DoE-Modell erkannt. Die Ergebnisse der Teilnehmer folgen dem Modell. Die Druckdifferenz zeigt einen Ausreißer, der auf die „Radex“ Messung zurück zu führen ist. Ansonsten sind die Ergebnisse für die Druckdifferenz relativ stabil bei ca. 26 bar. Eine leichte Tendenz von höherer Heizrate zu höherer Druckdifferenz ist erkennbar. Höhere Heizraten führen zu einer schnelleren Zersetzung, da höhere Temperaturen früher erreicht werden. Dadurch ist möglicherweise schneller ein höherer Druck erreicht, was sich in den Ergebnissen niederschlägt.

### 6.3.2 adiabatische Fahrweise

Adiabatische Messmethoden unterscheiden sich stark von DSC-Messungen (vgl. Kapitel 5.2 und 5.4.2). Es gibt kommerzielle Kalorimeter die sehr gut isoliert sind, z.B. ARC. VSP sowie Kalorimeter, die mit äußeren Druckangleich arbeiten und daher Reaktionsgefäße mit niedrigem  $\phi$ -Faktor besitzen, z.B. PHI-TEC II. Zusätzlich können adiabatische Messungen über Wärmestaumethoden produziert werden. All diese Methoden unterscheiden sich stark beim Versuchsaufbau. Es wurden von sieben Teilnehmern Ergebnisse zu adiabatischen Fahrweisen eingereicht. In Abb. 6.50 ist der adiabatische Temperaturanstieg aus den Ergebnissen dargestellt. Dieser ist immer  $\phi$ -korrigiert.

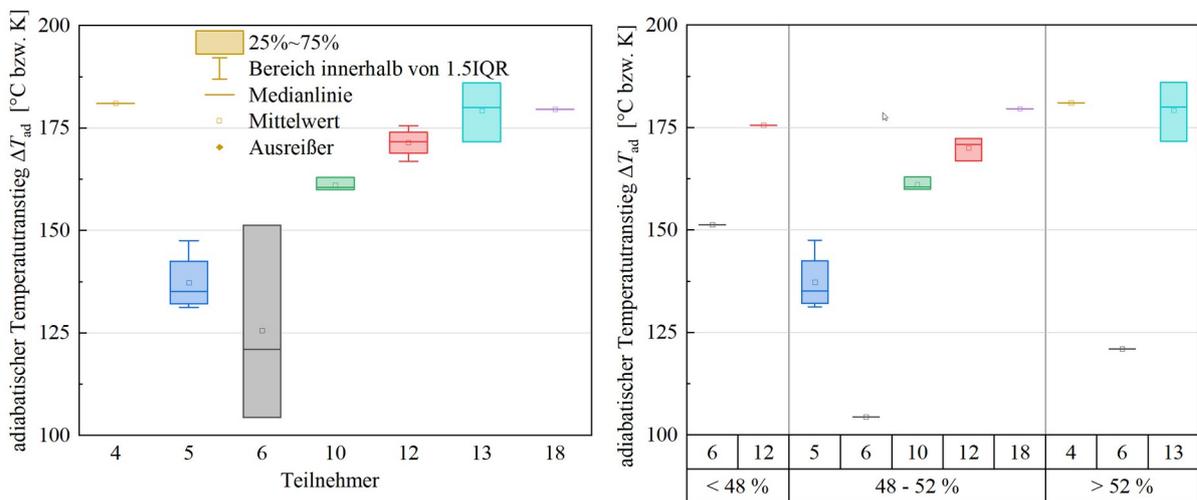
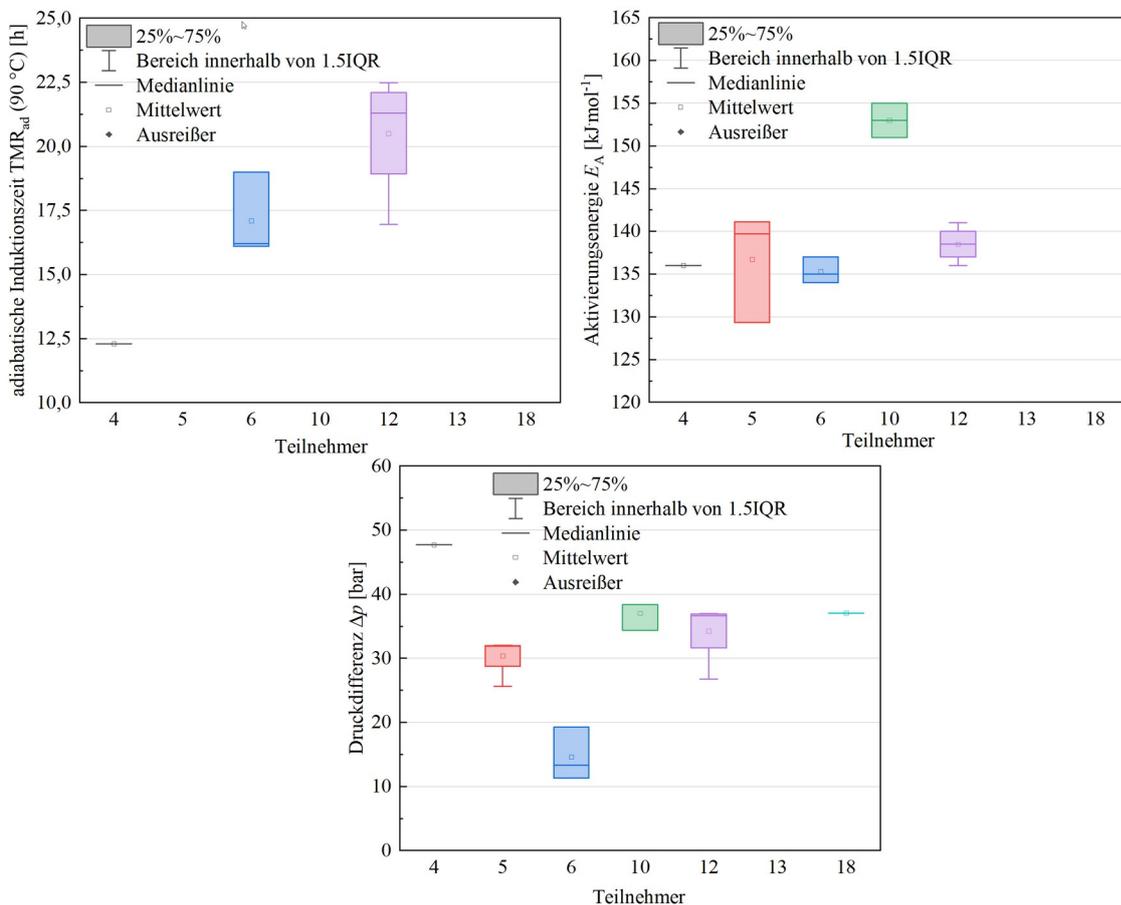


Abb. 6.50: Vergleich der Werte der Teilnehmer für den adiabatischen Temperaturanstieg bei adiabatischen Messmethoden.

Der adiabatische Temperaturanstieg repräsentiert die Bruttozersetzungsenthalpie (vgl. Gl. (6.11)). Die Ergebnisse für den adiabatischen Temperaturanstieg befinden sich größtenteils bei 175 K. Die Werte von Teilnehmer 5 und 6 sind niedriger. Teilnehmer 5 nutzte ein Gerät das keine genaue Wärmebestimmung erlaubt. Auch war es nicht auszuschließen, dass zusätz-

liche endotherme Verdampfungseffekte bei der Messung auftraten. Diese verringern das Ergebnis der Bruttozersetzungsenthalpie. Teilnehmer 6 nutzte die Methode des Wärmestaus. Wärmestau bedeutet, dass die adiabatischen Bedingungen dadurch erreicht werden, dass die Apparatur durch Vakuumisolierung von der Umgebung abgeschnitten ist. Diese hat vergleichsweise niedrige Bruttozersetzungsenthalpien ergeben. Möglicherweise sind auch hier zusätzliche endotherme Verdampfungseffekte aufgetreten. Eine weitere, weniger wahrscheinliche, Möglichkeit ist, dass das erzeugte Vakuum lückenhaft ist und ein konduktiver Wärmestrom zur Umgebung existierte, welcher die Akkumulation der Zersetzungswärme mindert. Ein wesentlicher Faktor bei adiabatischen Messungen ist der Füllgrad in der Zelle (vgl. [34]). Daher wurden die Ergebnisse für den  $\varphi$ -korrigierten, adiabatischen Temperaturanstieg im Füllgrad getrennt (Abb. 6.50, rechts). Die Trennung der Ergebnisse im Füllgrad erzeugt keine Verbesserung der Streuung oder ließ einen Trend erkennen.



**Abb. 6.51:** Vergleich relevanter adiabatischer Messgrößen. Oben links) adiabatische Induktionszeit bei 90 °C; oben rechts) Bruttoaktivierungsenergie; unten) Druckdifferenz.

In Abb. 6.51 sind die Ergebnisse aus dem Ringversuch für die Messgrößen adiabatische Induktionszeit bei 90 °C Starttemperatur, Bruttoaktivierungsenergie und die erzeugte Druckdifferenz der Reaktion dargestellt. Alle Werte sind  $\varphi$ -korrigiert. Für die adiabatische Induktions-

zeit haben drei Teilnehmer Ergebnisse abgegeben. Sie variiert von 12.5-22.5 h. Die Unterschiede ergeben sich aus der Berechnung. Beispielsweise zeigen die Werte der Teilnehmer 6 und 12 für den adiabatischen Temperaturanstieg eine Differenz von ca. 40 K. Die Messkurve von Teilnehmer 12 ist daher steiler, weswegen wurden höhere Endtemperaturen erreicht. Um die adiabatische Induktionszeit zu berechnen, wird der Wärmestrom zum Zeitpunkt der Temperatur von 90 °C benötigt (vgl. Gl. (6.15)). Der eingesetzte Wert ist auch stark von der Basislinie der Apparatur abhängig. Die adiabatische Induktionszeit sinkt bei höherem Wärmestrom zum Zeitpunkt der Temperatur 90 °C. Der Wärmestrom wird aus den Messdaten errechnet und gegen die reziproke Temperatur aufgetragen und eine Regression des linearen Bereichs durchgeführt. Dabei ergibt sich bei steileren Kurven ein niedrigerer Wert für den Wärmestrom bei (ggf.) Extrapolation auf 90 °C. Der Trend, dass höhere Temperaturanstiege zu niedrigeren adiabatischen Induktionszeiten führen, kann in den Ergebnissen der Teilnehmer wiedergefunden werden. Weiterhin spielt bei der Bestimmung der adiabatischen Induktionszeit die Bruttoaktivierungsenergie eine große Rolle. In Abb. 6.51 (oben rechts) sind die bestimmten Bruttoaktivierungsenergien der Teilnehmer dargestellt. Diese Werte sind relativ ähnlich, nämlich bei ca.  $137 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Bruttoaktivierungsenergie ist ein Indikator für die Steigung der Wärmeproduktionsrate gegen die reziproke Temperatur. Teilnehmer 10 hat relativ hohe Werte für die Bruttoaktivierungsenergie erhalten. Dies ist ein Indikator für eine sehr schnelle Wärmeproduktionsrate der Reaktion. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die apparativen Unterschiede zwischen den Geräten einen deutlichen Einfluss auf den Verlauf der Zersetzung haben. Dies führt zu unterschiedlichen Bestimmungen der Kenngrößen. Ein weiterer Indikator für den unterschiedlichen Reaktionsverlauf während der Messung sind die Druckaufbaukurven. In Abb. 6.51 (unten) ist die erzeugte Druckdifferenz der Reaktion bei der Messungen der verschiedenen Teilnehmern dargestellt. Während die Werte des Teilnehmers 6 Druckunterschiede von ca. 15 bar erzeugten, hat Teilnehmer 4 eine Druckdifferenz von fast 50 bar aus seinen Messdaten erhalten. Der erzeugte Druck im Reaktionsgefäß kann die Exothermie der Reaktion beeinflussen. Je nach apparativem Aufbau konnte der Druck besser oder schlechter im System gehalten werden. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Messungen innerhalb des Datensatz eines Teilnehmers entspricht ca. 5-7 bar. Dieser Unterschied zwischen den Messungen eines Teilnehmers beeinflusst den Reaktionsverlauf und die erhaltenen thermischen Kenngrößen. Höherer Druck führt zu höherer Exothermie aber vermindertem Sieden des Lösungsmittels, was endotherme Verdampfungseffekte unterdrückt. Der Einfluss des Druckes auf die erhaltenen Werte bei DCP-Zerfall ist daher nicht trivial oder vernachlässigbar, besonderes für adiabatische Messungen (siehe [71]). In Abb. 6.52 zeigt sich wie unterschied-

lich die Druckkurven bei adiabatischen Messungen im Gegensatz zur Langzeit-DTA sind. Da bei der Langzeit-DTA das dynamische Gleichgewicht des Druckes durch langsames Aufheizen sehr gut gepuffert werden kann, werden sehr ähnliche Druckdifferenzen erhalten. Die Bruttozersetzungsenthalpie bei Langzeit-DTA Messungen ergab sehr ähnliche Wert (vgl. Abb. 6.44).

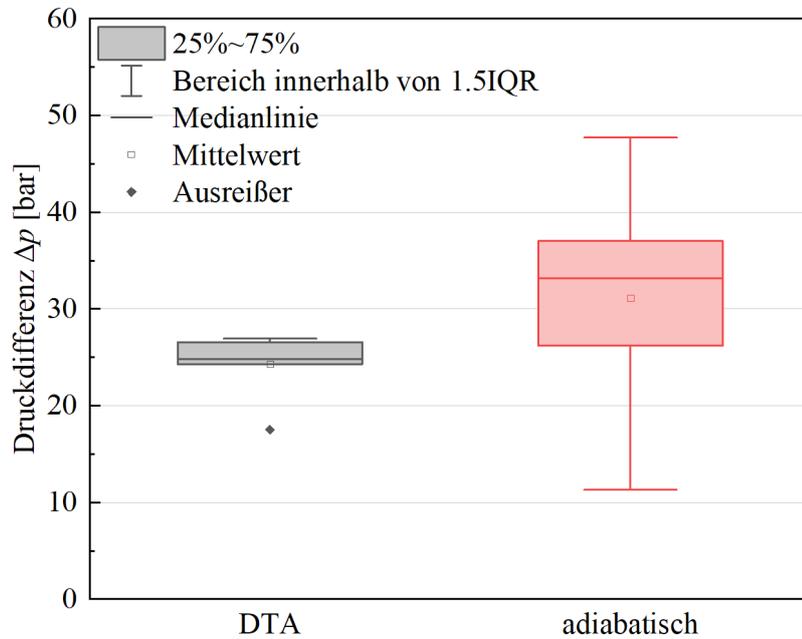


Abb. 6.52: Vergleich der Ergebnisse der Teilnehmer für die erzeugte Druckdifferenz bei Langzeit-DTA und adiabatischen Messungen.

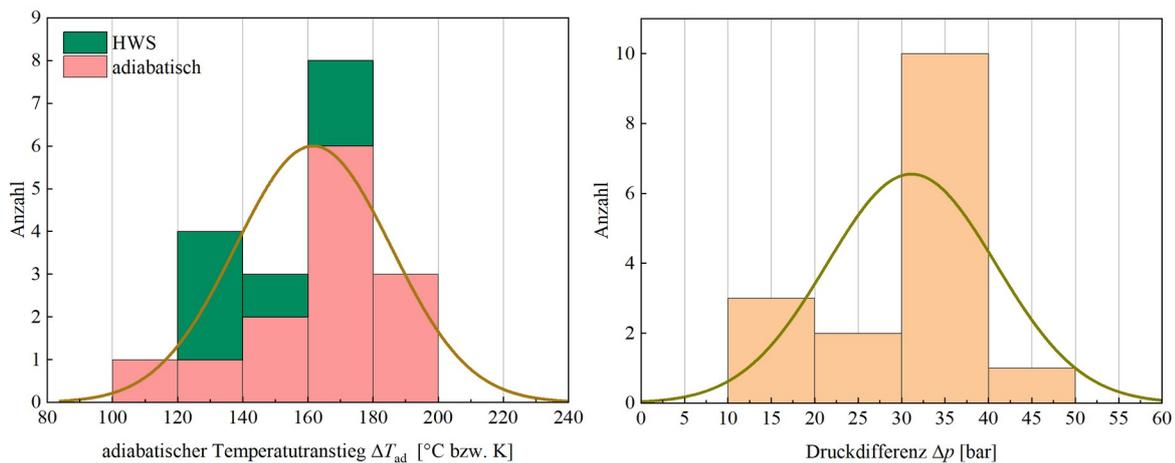


Abb. 6.53: Histogramme für den adiabatischen Temperaturanstieg und die erzeugte Druckdifferenz der Ergebnisse der Teilnehmer bei adiabatischen Messungen.

In Abb. 6.53 ist die Ergebnisverteilung für adiabatische Messungen, präziser für den adiabatischen Temperaturanstieg und die erzeugte Druckdifferenz in Form von Histogrammen dargestellt. In Abb. 6.53 (links) ist der adiabatische Temperaturanstieg zu sehen. Die meisten Werte

befinden sich zwischen 160-180 K. Der DoE-Plan sagt einen adiabatischen Temperaturanstieg von 150 K voraus. Der durchschnittliche Wert für adiabatische Messungen beträgt  $157 \pm 22$  K. Der vorhergesagt Wert kann auf adiabatische Messungen übertragen werden. Die Darstellung trennt die zwei Temperaturprofile HWS und rein adiabatisch. In Abb. 6.54 sind die Werte in die zwei Temperaturmodi getrennt. Laut der Publikation [38] spielt bei der Bestimmung der Onset-Temperatur der Temperaturmodus keine Rolle. Die Onset-Temperatur ist für die Bestimmung des adiabatischen Temperaturanstiegs von Relevanz. Es kann erkannt werden, dass die beiden Modi im Streubereich des anderen liegen. Tendenziell erzeugt das HWS-Temperaturprofil niedrigere adiabatische Temperaturanstiege. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Anfangstemperatur beim rein adiabatischem System immer die Starttemperatur der Messung ist, auch wenn bis zum Start der Reaktion mehrere Stunden vergehen würden. Das HWS-Temperaturprofil sucht die Onset-Temperatur über eine Signifikanz, d.h. eine Wärmestromdifferenz die als signifikante Änderung des Wärmestroms wahrgenommen wird. Die Anfangstemperatur ist daher auch stark davon abhängig welche Signifikanz ausgewählt wird und wie gut die Basislinie erzeugt wird. Es ist ersichtlich, dass diese Suchmethode zu höheren Anfangstemperaturen und dadurch niedrigeren adiabatischen Temperaturanstiegen, bei ungünstigen Parametern, führen kann.

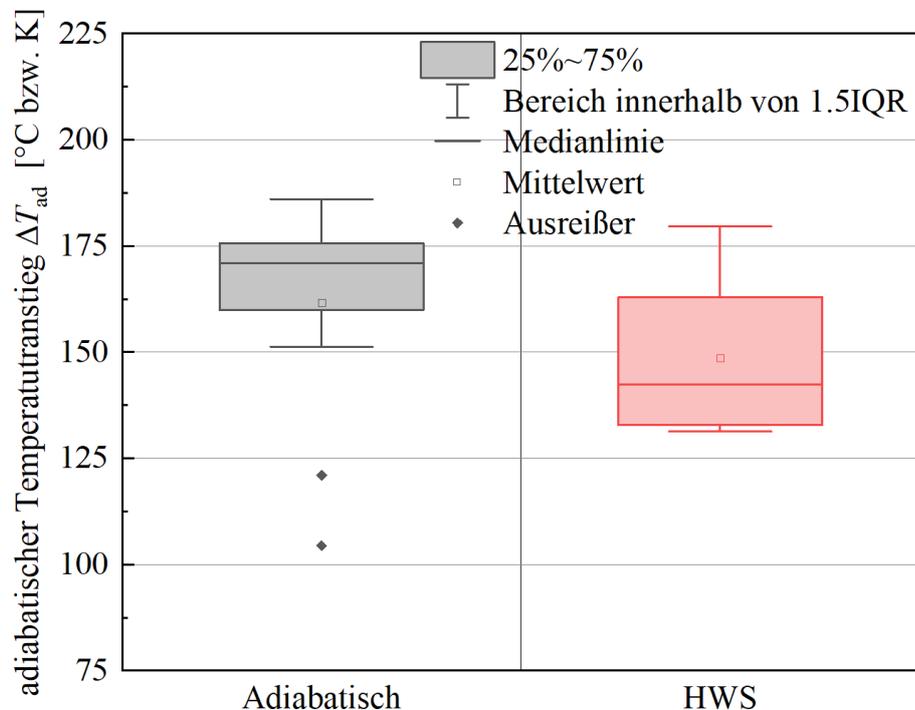
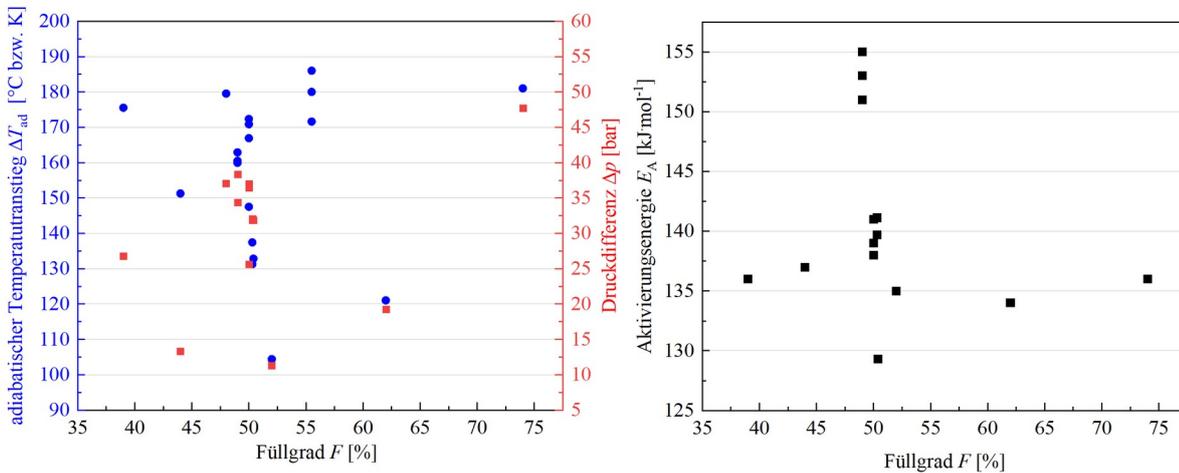


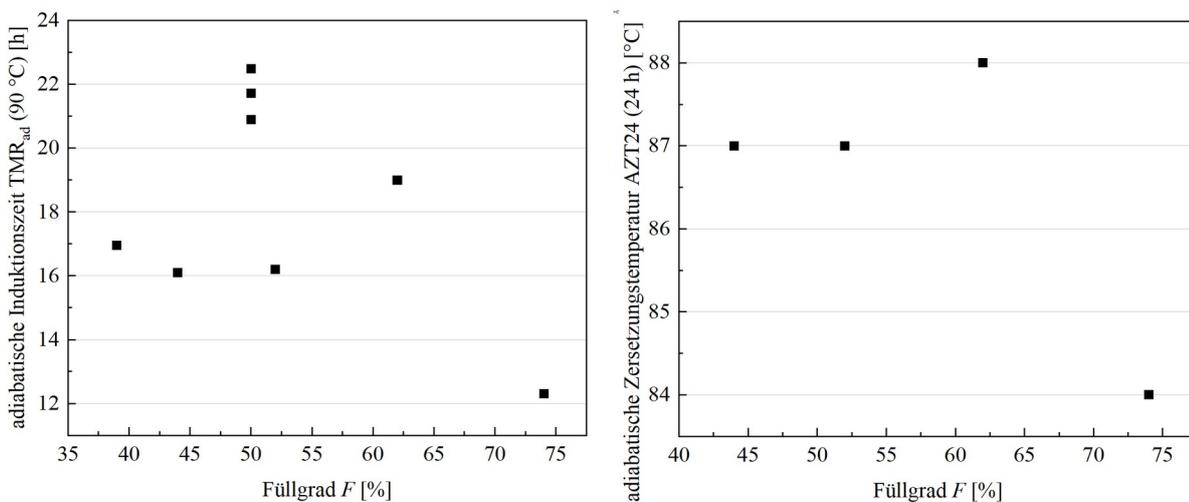
Abb. 6.54: Teilnehmerergebnisse für den adiabatischen Temperaturanstieg getrennt in das verwendete Temperaturprofil.

In Abb. 6.55 sind die Ergebnisse der Teilnehmer für verschiedene Variablen in Abhängigkeit des Füllgrades dargestellt. Die linke Abbildung stellt den adiabatischen Temperaturanstieg (blau) und die Druckdifferenz (rot) aufgetragen gegen den Füllgrad dar. Es findet sich keine Korrelation zwischen Füllgrad und adiabatischem Temperaturanstieg sowie Druckdifferenz.



**Abb. 6.55: Adiabatischer Temperaturanstieg, Druckdifferenz (links) und Bruttoaktivierungsenergie (rechts) in Abhängigkeit des Füllgrades.**

Es findet sich aber eine Systematik zwischen Druckdifferenz und adiabatischem Temperaturanstieg. Niedrige adiabatischen Temperaturanstiege zeigen niedrige Druckdifferenzen, hohe Anstiege zeigen hohe Druckdifferenzen. Dies lässt sich dadurch begründen, dass bei hohen adiabatischen Temperaturanstiegen hohe Endtemperaturen erreicht werden, das stärkere Sieden des Lösungsmittels hervorruft, das wiederum zu hohem Druck in der Zelle führt. Die rechte Abbildung stellt die Bruttoaktivierungsenergie dar.



**Abb. 6.56: Ergebnisse der Teilnehmer für die adiabatische Induktionszeit und die adiabatische Zersetzungstemperatur in Abhängigkeit vom Füllgrad.**

Sie zeigt keine Füllgradabhängigkeit. Trotz Füllgraderhöhung ballen sich die Werte zwischen ca. 135-140 kJ mol<sup>-1</sup>, mit einigen Ausreißern. Die Ausreißer wurden in Abb. 6.51 erläutert. In Abb. 6.56 sind die Ergebnisse der Teilnehmer für die adiabatische Induktionszeit und die adiabatische Zersetzungstemperatur für 24 Stunden dargestellt. Die linke Abbildung zeigt die Abhängigkeit der adiabatischen Induktionszeit in Abhängigkeit vom Füllgrad. Augenscheinlich führen höhere Füllgrade zu niedrigeren adiabatischen Induktionszeiten. Möglicherweise führen hohe Füllgrade zu schnellerer Zersetzung und daher zu weniger Induktionszeit. Durch den Mangel an Daten für hohe Füllgrade bleibt dies aber eine Vermutung. Analog sinkt die adiabatische Zersetzungstemperatur für 24 Stunden mit dem Füllgrad. Alle anderen Werte zeigen keine Tendenz mit dem Füllgrad. Es wird vermutet, dass der Wert für den hohen Füllgrad ein Ausreißer ist.

### 6.3.3 Isotherme Fahrweise

Für die isotherme Fahrweise liegen zwei Ergebnisse vor. Für den adiabatischen Temperaturanstieg sind die Daten in Abb. 6.57 dargestellt.

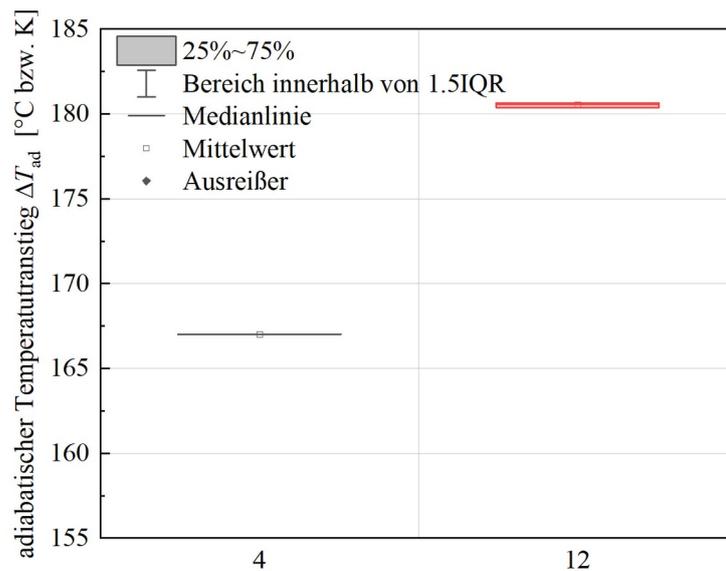
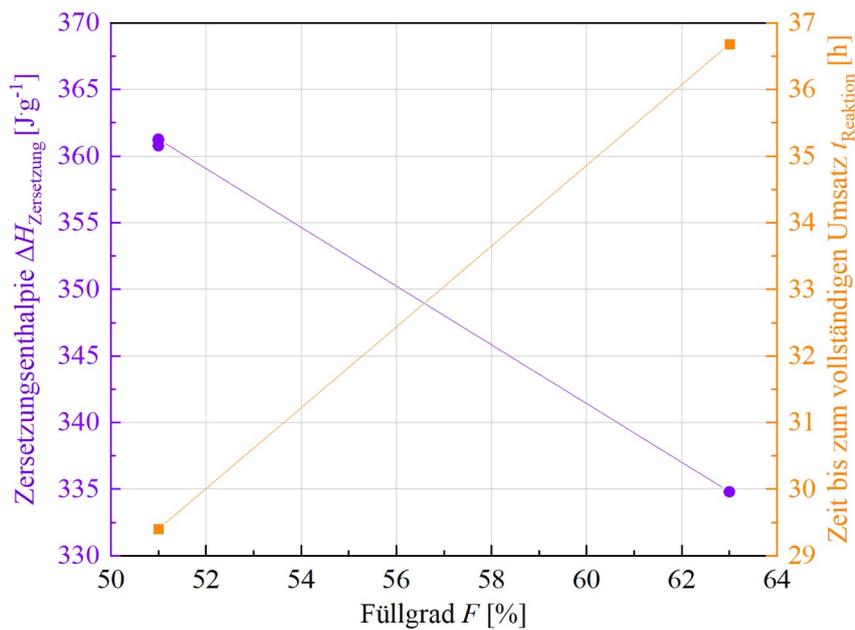


Abb. 6.57: Vergleich der Werte der Teilnehmer für den adiabatischen Temperaturanstieg für isotherme Messungen.

Die Ergebnisse unterscheiden sich um ca. 15 K. Dies liegt daran, dass der Teilnehmer 4 eine offene Konfiguration des Reaktors gewählt hat. Dabei wurde das entstehende Gas abgeleitet und die Menge ermittelt. Während der Reaktion entstand 6.6 L Gas. Der Unterschied von 15 K ist bei verschiedenen Konfigurationen vertretbar. Im Vergleich zu adiabatischen Messungen ist der Anstieg um ca. 20 K größer, aber die Streuung der adiabatischen Messung liegt bei ± 22 K womit der Wert sich noch innerhalb der Streuung bewegt.

In Abb. 6.58 ist die Bruttozersetzungsenthalpie und die Zeit bis zum vollständigen Umsatz gegen den Füllgrad aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass beide Größen gegenläufig sind. Bei höherem Füllgrad sinkt die Bruttozersetzungsenthalpie, aber steigt die Zeit bis zum vollständigen Umsatz. Da bei einer isothermen Messung pro Zeiteinheit gleich viel Wärme entsteht dauert eine Reaktion mit höherer Bruttozersetzungsenthalpie länger. Beim DSC-DoE-Modell war die Bruttozersetzungsenthalpie größtenteils unabhängig vom Füllgrad. Diese Aussage ist aber nur eine Vermutung, da nicht genug Daten zur Verfügung stehen.

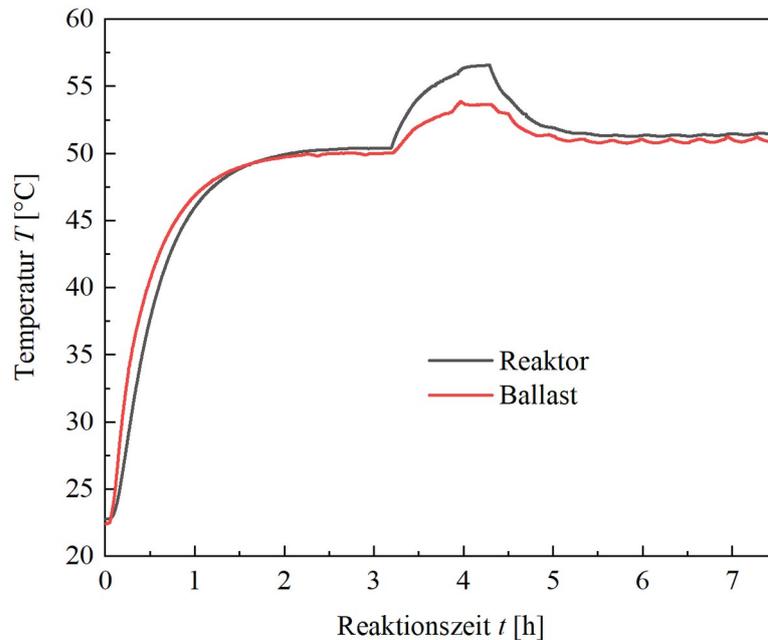


**Abb. 6.58:** Teilnehmerergebnisse der Bruttozersetzungsenthalpie und der Zeit bis zum vollständigen Umsatz bei isothermen Messung in Abhängigkeit vom Füllgrad.

**6.4 CALWIN und Problematiken der Reaktion**

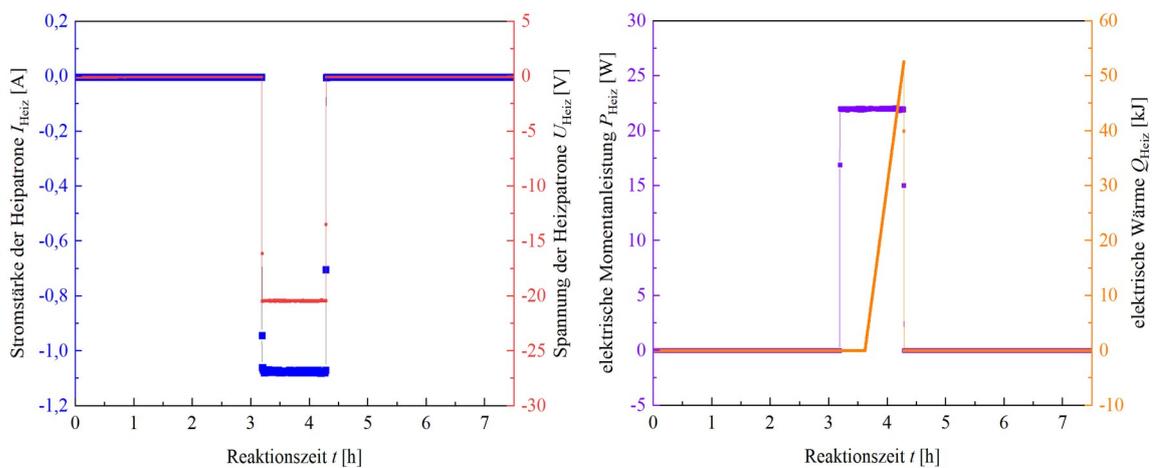
Zur Analyse von isoperibolen Messmethoden wurde das *CALWIN* herangezogen. Dieses Kalorimeter wurde in der AG Moritz gebaut. Die theoretischen Grundlagen finden sich in den Kapiteln 5.2, 5.4.4 und in der Dissertation von L. Lewschin<sup>[65]</sup>.

Für die Errechnung der Eigenwärmekapazität des Reaktors wurden sogenannte Wasserfahrten durchgeführt. Die Durchführung wird in Kapitel 8 erläutert.



**Abb. 6.59:** Exemplarische Darstellung einer „Wasserfahrt“ mit dem isoperibolen Kalorimeter *CALWIN*.

In Abb. 6.59 sind exemplarisch die Temperaturverläufe für den Reaktor und für das Ballastgefäß für eine „Wasserfahrt“ dargestellt.



**Abb. 6.60:** Stromstärke, Spannung, Leistung der Heizpatrone und errechnete elektrische Wärmemenge zur Kalibrierung des Systems.

Als sich die Temperatur stabilisiert hat (ca. 50 °C), wurde eine definierte Wärmemenge in den

Reaktor mit einer Heizpatrone gegeben. Die elektrische Leistung der Heizpatrone wird in Form von Wärme in das System gegeben (Abb. 6.60). Nach einer gewissen Zeit wird die Heizpatrone ausgeschaltet und der Reaktor wird bis zur Rückkehr zur Basislinie frei abgekühlt (d.h. dem NEWTONSchen Abkühlungsgesetz folgend). Die Berechnung des Wärmestroms ist angelehnt an die Berechnung aus [65].

$$(\alpha \cdot A)_{R \rightarrow B} = \frac{\dot{Q}_{EI} - C_R \cdot \dot{T}_R}{T_R - T_B} \quad (6.26)$$

Für den Reaktor wird der Wert  $C_{p,R} = 422 \text{ JK}^{-1}$  genutzt. Es wurde 698 g Wasser eingewogen. Daraus ergibt sich der Wert  $C_{p,W} = 2916 \text{ JK}^{-1}$ .

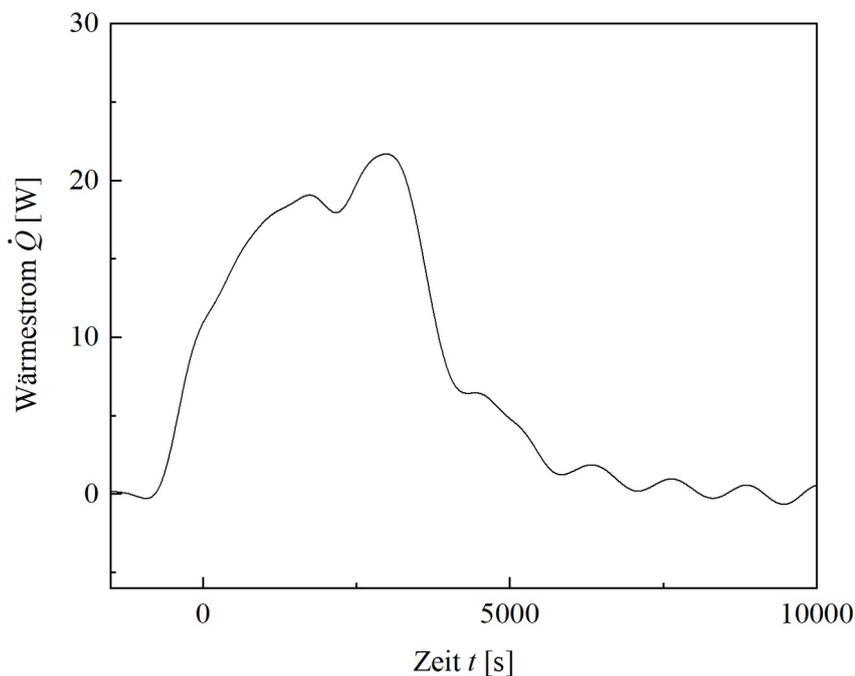


Abb. 6.61: Errechneter Wärmestrom für eine „Wasserfahrt“ aus Abb. 6.59.

Es wurden verschiedene Massenanteil DCP in eine vorgelegte, erwärmte EB-Lösung gegeben (ca. 100 °C). DCP hat eine ungefähre Löslichkeit von 3 g auf 1 mL EB, daher ist die zugegebene Menge relativ groß. In Abb. 6.62 wurde der relevante Zugabebereich von drei Kurven aufgezeigt. Für die Bilanzierung wird ein weiterer Term für die Zudosierung benötigt:

$$\dot{Q}_{R,Akku} = \dot{Q}_{Reak} - \dot{Q}_{Kond} - \dot{Q}_{dos} \quad (6.27)$$

Dieser Term ist ein konvektiver Wärmestrom, der durch die Zudosierung einer kälteren Flüssigkeit ins System kommt. Mit der Zudosierungsrate und der Wärmekapazität der Flüssigkeit, lässt sich dieser Term ausrechnen. In Tab. 6.16 sind die Parameter der drei Reaktionen dargestellt. Zur Lösung des DCPs wurde EB aus der Vorlage entnommen.

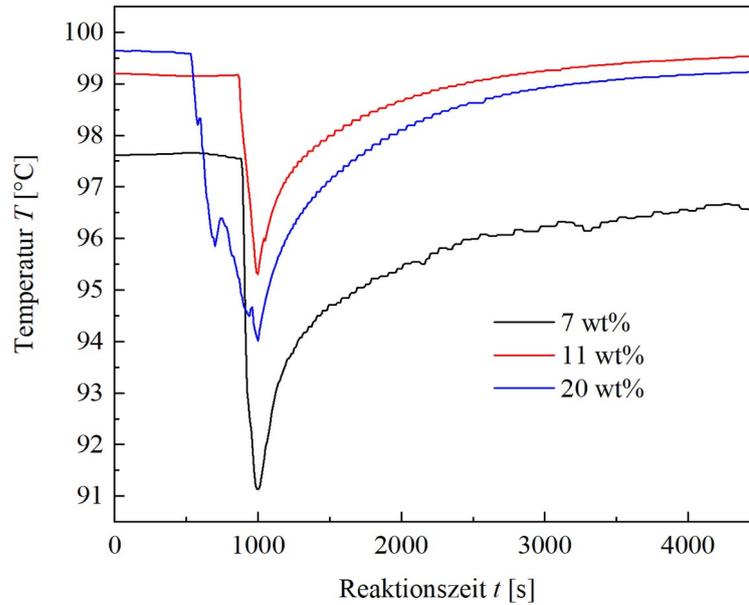


Abb. 6.62: Temperaturverläufe des Reaktors von drei DCP-Reaktionen in EB mit Zudosierung.

Tab. 6.16: Dosierzeit und Dosiergeschwindigkeit der drei Reaktionen aus Abb. 6.62.  $c_p = 2.0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Massenanteil DCP	7 %	11 %	20 %
EB-Vorlage im Reaktor [g]	600	435	435
Injizierte DCP-Lösung	59	64	145
$c = 3 \text{ g mL}^{-1}$ [g]	(44 g DCP auf 15 g EB)	(48.33 g DCP auf 16.11 g EB)	(108.85 g DCP auf 36.28 EB)
Dosierzeit [s]	420	140	470
Dosierrate [ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	0.14	0.46	0.31

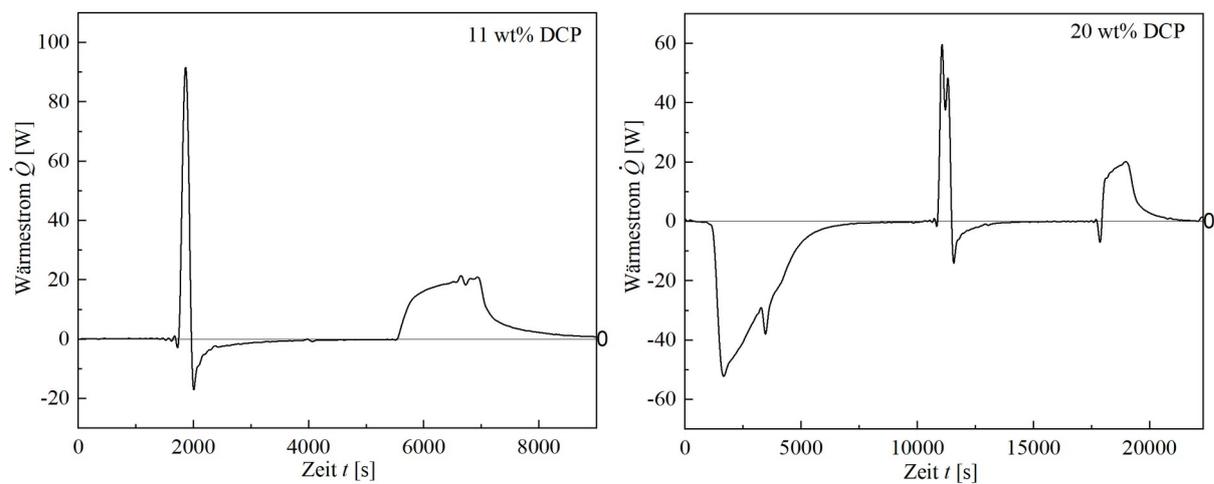


Abb. 6.63: Korrigierter Wärmestrom für die isoperibolen Messungen im CALWIN.

In Abb. 6.63 sind die Wärmestrom für die Reaktionen mit 20 % DCP und 11 % DCP dargestellt. Diese wurden mit einem konvektiven Wärmestromterm mit den Angaben aus Tab. 6.16

korrigiert. Für die Reaktion mit 7 % konnte keine elektrische Kalibrierung mittels Heizpatrone gemacht werden, da die Pumpe zur Mantelkühlung plötzlich Kühlmedium (Öl) verlor und der Versuch abgebrochen werden musste.

Aus den Wärmestromkurven ergeben sich folgende Werte für die Bruttoreaktionsenthalpie pro Gramm:  $\Delta H_{Z,11 \text{ wt\%}} = 292.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$   $\Delta H_{Z,20 \text{ wt\%}} = 218.0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  .

Ohne Einberechnung der Eigenwärmekapazität und mit Annahme von endotherme Lösungs- und Verdampfungseffekten (Reaktor hatte eine offene Gasableitung), liegen dieser Werte in einem annehmbaren Bereich.

Die Reaktion besitzt als Kalibrierungsreaktion auch Nachteile:

#### 1. Bildung eines nicht kondensierbaren Gases während der Reaktion (Methan)

Methan ist ein Gas, das bei der Zersetzung von DCP zu Acetophenon als Nebenprodukt entsteht (vgl. Abb. 6.1). Seine Bildung ist daher von der Reaktionskonstante des Zerfalls und somit auch von der herrschenden Temperatur im System abhängig. Da ein Gas bei der Reaktion entsteht, wirkt sich das Prinzip von LE CHATELIER auf diese Reaktion aus. Die Gasbildung in einem (hermetisch) geschlossenem Reaktor/Tiegel führt zu einer Begünstigung der Reaktionsseite, die mit weniger Gasteilchen (hier: Eduktseite) verbunden ist, da bei diesem Zerfall aus einem DCP-Molekül zwei Mol radikalische Bruchstücke entstehen. Zusätzlich hat der Druck ( $p$ ) sowie die Temperatur ( $T$ ) Auswirkungen auf das Sieden des Lösungsmittels (CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{\Delta_{\text{vap}} V \cdot T} \quad (6.28)$$

$\Delta_{\text{vap}} H$  - molare Verdampfungsenthalpie;  $\Delta_{\text{vap}} V$  - Änderung des molaren Volumens zwischen der Gas- und Flüssigphase.

Je nach erzeugtem Druck wirkt sich dies auf den Verlauf der exothermen Reaktion aus und kann Nebenreaktionen begünstigen oder hemmen. Da die Bruttoreaktionsenthalpie gemessen wird, gehen all diese Effekte in ihren Gesamtwert ein. Zur Nutzung als Kalibrierung muss ein gleicher Druckaufbau gewährleistet werden, um einen ähnlichen Verlauf der einsetzenden Effekte zu gewährleisten. Dies ist bei unterschiedlichen kommerziellen und nicht-kommerziellen Kalorimetern nicht ohne weiteres möglich.<sup>[45][46]</sup>

#### 2. Zweiter temperaturabhängige Absättigungsmechanismus

Der Zerfall besitzt zwei Absättigungsmechanismen (vgl. Abb. 6.1). Die Absättigung zum Cumylalkohol spielt bei der Zersetzung eine untergeordnete Rolle und tritt nur bei niedrigeren

Temperaturen auf (S. Neuenfeld, persönliche Kommunikation, 08.03.2017): es wurden kleinere Versuche mit Aufnahme der Gasmenge bei näherungsweise gleichen Versuchsbedingungen mit schrittweiser Erhöhung der Reaktionstemperatur durchgeführt. Dabei wurde beobachtet, dass bei hohen Reaktionstemperaturen ungefähr so viel Methan gebildet wurde, wie die eingesetzte Stoffmenge DCP es zulässt. Bei niedrigeren Temperaturen wurde hingegen weniger Gasmenge aufgefangen als theoretisch möglich. Daher war die Schlussfolgerung dieser Versuche, dass der Cumylalkohol-Reaktionspfad, der, anders als der Reaktionspfad über Acetophenon, ohne Gasentwicklung stattfindet, bei niedrigen Temperaturen begünstigt wird.

Bei Scanmethoden und adiabatischen Messungen wird die Probe über einen Temperaturbereich ggf. mit unterschiedlichen Heizraten oder Starttemperaturen aufgewärmt, was zu einem unterschiedlichen Auftreten der beiden Absättigungsmechanismen führt. Zusätzlich gilt Punkt 1 (Methanbildung), was bei Verbrauch des DCPs ohne Methanbildung zu einem anderem Druck und anderem Reaktionsverlauf führen kann. Neben dem Fehler der kalorimetrischen Messmethode, kommt eine Schwankung in der Reaktion hinzu. D.h. da beide Absättigungsmechanismen mit hoher Wahrscheinlichkeit unterschiedliche Zersetzungsenthalpie und eigene Lösungseffekte ausüben, wird eine Schwankung der Bruttoreaktionsenthalpie je nach Anteil der verschiedenen Reaktionspfade verursacht. Es wird trotzdem angenommen, dass dieser Effekt eine untergeordnete Rolle spielt, aber es bei der Interpretationen der eigenen Daten nötig ist, auch den Versuchsaufbau zu berücksichtigen und, sich Gedanken zu machen, ob diese Effekte begünstigt werden.

3. Zerfall wird über die Temperatur geregelt und ist ggf. nicht für alle Kalorimeter (isotherm, isoperibol) geeignet.

Da die Reaktion durch die Temperatur geregelt wird, kann das vollständige Gemisch nicht erst auf Prozesstemperatur gebracht werden, weil der Zerfall bereits während des Aufheizens einsetzt. Die Nutzung einer Dosierung, wenn die Prozesstemperatur erreicht wird, ist eine bedingte Alternative, da durch die Zugabe einer kälteren, hochkonzentrierten Vormischung an DCP-Lösung einen konvektiver Wärmestrom ins System einbringt. Die Dosierung müsste sehr langsam stattfinden, um die zwangsläufig stattfindende Abkühlung durch die kalte Dosierkomponente mithilfe der Bruttoreaktionsenthalpie zu puffern. Bei zu hoher Dosierungsrate kann ein zusätzlicher konduktiven Wärmestrom zwischen Reaktor und Mantel erzeugt werden, wodurch eine Korrektur mit einem konvektiver Wärmestrom (als Dosierungsterm) nicht mehr gewährleistet werden kann. Diese Herausforderung lässt sich durch geschickte Reaktionsführung beseitigen. Eine Möglichkeit ist es die dosierte Mischung zu erwärmen z.B. auf

50 °C, um den Temperaturabfall zu verringern. Anstatt die Dosierkomponente zu erwärmen, kann alternativ die EB-Vorlage deutlich heißer vorgelegt werden, z.B. bei 150 °C, um bei der einmaligen Zugabe der DCP-Vormischung eine Mischtemperatur zu erzeugen, die im gewünschten Zersetzungsbereich liegt. Beides könnte auch kombiniert werden. Möglich wäre auch die Nutzung eines Lösungsmittels, in dem DCP eine höhere Löslichkeit aufweist, um die Dosiermenge zu verringern. Eine weitere Möglichkeit ist eine geregelte, portionierte Dosierung.

## 7. Ausblick

Ein Faktor der bisher quantitativ unberücksichtigt blieb, ist der Einfluss des Drucks auf die Zersetzung und die thermodynamischen und kinetischen Größen. Zur Etablierung dieses Faktors eignet sich ein statistischer Versuchsplan für adiabatische Kalorimeter. Es wird angenommen, dass der Druck besonders bei solchen Messungen einen Einfluss hat. Dadurch könnte eine Druckgleichung errechnet werden, welche zur Korrektur der thermodynamischen Daten dienen könnte.

Des Weiteren müsste die Präparation für verschiedene Kalorimeter festgelegt werden. Für isotherme oder isoperibole Kalorimeter wäre das die geeignete Zudosierung zum Reaktorinhalt zur Erzeugung gleichbleibender Ergebnisse.

Eine weiteres Problem der Reaktion sind die beiden Absättigungsmechanismen. Hierfür wurden HPLC-Analysen gestartet um die Retentionszeiten beider Produkte in der Basislinie zu trennen. Es wurden annehmbare Ergebnisse erhalten, die in einem unfertigen DoE-Plan flossen. Der DoE-Plan beinhaltete Flussraten, Lösungsmittelverhältnisse und Konzentrationsunterschiede beider Produkte in der Probe. Die Beendigung und Auswertung dieses Planes sollte zukünftig gemacht werden. Sowie die Ergebnisse mit der GC verglichen werden. Die Integration dieser Produkte in den eigenen Gaschromatografen wurde schon durchgeführt. Durch die Möglichkeit die Proben chromatographisch zu analysieren, kann das Produktverhältnis bestimmt, sowie sein Einfluss quantifiziert werden.

Zur weiteren Analyse isoperiboler Messungen benötigt das *CalWin* den Wiederaufbau der Gasableitung, des Stickstoffzuflusses sowie der Dosiereinheiten, die beim Umzug verloren gingen. Des Weiteren sind eine Erneuerung der Kühlungseinheit und die weitere Implementierung der angeschlossenen Geräte in die Steuereinheit „Zangbox“ erforderlich. Es wurde schon die Aufnahme der Heizpatrone (Stromstärke, Spannung, Status an oder aus) sowie die Temperaturverfolgung des Thermostats integriert.

Des Weiteren besteht zwei Möglichkeiten isotherme Messungen durchzuführen: mit dem ChemiSens-Kalorimeter, wenn die Pumpeneinheit repariert wird, oder mit dem Mettler RC1e-Kalorimeter, wenn die Dosierungsfunktion wiederhergestellt wird und eine Gasableitung eingebaut wird. Wenn bei der Gasableitung auch ein Durchflussmessgerät verbaut wird, kann auch die erhaltene Gasmenge analysiert werden. Dafür muss das Steuermodul des RC1s mit dem Messgerät verbunden werden.

Neben der apparativen Verbesserungen müssen die Werte aus verschiedenen Messtechniken durch die hier erhaltenen Erkenntnisse neu aufgenommen werden um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu bestätigen.

Grundlegend ist die Weiterführung DSC-basierter Messungen für die Errechnung komplexerer kalorimetrischer Größen (z.B. SADT) sinnvoll. Solche Bemühungen sind schon literaturbekannt<sup>[72][73][74][75]</sup> und eine Eingliederung mithilfe eines nachfolgendem Ringversuchs ist ein interessante Möglichkeit, die Kalibrierungsreaktion für eine erleichterte Arbeitsführung implementieren zu können. Um dieses Unterfangen weiter zu bearbeiten, müssen die Kalibrierungsreaktion noch stärker im adiabatischen Bereich untersucht und die bestehenden DSC-Kenntnisse als Vergleich herangezogen werden. Dadurch ist es möglich grundlegende Schwäche der DSC-Berechnungen in Hinblick auf komplexe kalorimetrische Größen zu finden und ein Modell zu etablieren, das diese minimiert. Dieses Modell könnte bei unbekanntem Proben angewandt werden, um seine Gültigkeit zu bestätigen. Weiterführend könnte das Modell als eine Erleichterung zum Erhalt komplexerer kalorimetrischer Daten genutzt werden.

Eine weitere Möglichkeit ist der Vergleich mit weiteren gängigen Kalibrierungsreaktionen in der chemischen Analyse z.B. die Imidazol-katalysierte Hydrolyse von Triacetin.<sup>[76][77]</sup>

## 8. Durchführung und verwendete Geräte/Software

Die statistische Versuchsplanung (DoE) wurde mit dem Programm „Design Expert 11“ gestaltet, ausgewertet und dargestellt. Alle Modelle sind mit der internen ANOVA und Modellrechnungen erstellt worden. Hierfür wurde der speziell designte „Mischungsplan“ verwendet, der die Komponenten DCP (A) und EB (B) in folgende Beziehung  $A+B=1$  zueinander setzt. Die erhaltenden Daten aus der HPLC, aus den Kalorimetern und die Temperaturaufnahme aus den DoE-Versuchen wurden mit der Software „Origin 9.1“ sowie „Excel 2003“ und „Excel 2007“ ausgewertet. Die Strukturformeln wurden mit der Software „ChemDraw 12.0“ erstellt.

### Mettler Toledo DSC 1:

Temperaturbereich -150 bis 500 °C

Temperaturgenauigkeit:  $\pm 0.2$  K

Heizrate:  $0.02 - 300$  K $\cdot$ min $^{-1}$

Sensormaterial: Keramik (HSS7)

Referenz: vergoldeter Stahltiegel (leer)

Software: STAR<sub>e</sub> System

### ChemiSens:

Material: Glas

Druck: 20 bar

Temperaturbereich: -50 – 200 °C

Auflösung bis: 10 mW

Reaktorvolumen: 250 mL (10-180 mL)

Software: ChemiCall

### CalWin:

Material: Edelstahl XCrNiTi18-10 (1.4541)

Volumen: 1.1 L

Rührwerk: Schrägblatt

Temperaturfühler: Pt100(DIN EN60751)

Software: HiTec Zang LabBox 2

HPLC:

Detektor: UV

narrow reversed Phase Säule (RP)

Eluent: Acetonitril/Wasser (+Methanol/Hexan je nach Bedingung)

GC:

Chrompack CP-9003

Splitinjektor und FID-Detektor

Trennsäule: WCOT Fused Silica CP 7778 (50 cm x 320 µm)

Trägergas: Wasserstoff (500 mbar)

interner Standard: Toluol

Software: Maitre Chromatography Data System

DSC-Präparation:

Die DSC-Präparation wurde durch Testversuche und Anleitung von Mitarbeitern der BASF ermittelt. Zur Herstellung der Probenlösung wurde das Ethylbenzol in einer dunklen Flasche vorgelegt und das Dicumylperoxid als Feststoff zur Lösung gegeben. Das entstandene Gemisch wurde 1 h bis zur vollständigen Lösung gerührt. Die Probenlösung wurde im Kühlschrank bei 5 °C gelagert. Die geeignete Probenpräparation wurde von N. Phung unter Anleitung durchgeführt.

Es ergab sich folgende Präparation: Der vergoldete Stahltiegel wurde auf eine Analysenwaage gelegt und die Waagentüren geschlossen. Von oben wurde ein Schlauch mit Argon gelegt, der den Waagenraum mit Inertgas füllt. Die Probenlösung wurde aus dem Kühlschrank geholt und eingewogen. Die Einwaage entsprach einem Füllvolumen von 25 %. Der Tiegel wurde aufgenommen und mit einer Kniehebelpresse (12 kN) hermetisch verschlossen. Die Probe wurde mittels Mettler Toledo DSC1 vermessen.

CalWin-Präparation:

Der Aufbau aus Abb. 5.31 wurde um eine Gaszuleitung (Stickstoff) und eine Gasableitung erweitert. Des Weiteren wurde eine kleine Kreispumpe zur kontrollierten Dosierung an den Probeninjektionszugang gelegt.

Das Lösungsmittel Ethylbenzol wurde auf 100 °C mittels elektrische Heizung unter Rühren (400 rpm) erwärmt, dabei wurde der Reaktorinhalt mit Stickstoff gespült. Die Temperaturverfolgung von Reaktorinhalt, Mantel und Ballastgefäß wurde gestartet. Währenddessen wurde Dicumylperoxid abgewogen und in Ethylbenzol gelöst (ca. 3 g pro mL Ethylbenzol). Dieses

wurde vorher aus der Vorlage entnommen. Die Lösung wurde in einer dunklen Flasche 1 h gerührt und bis zur Nutzung im Kühlschrank verwahrt.

Nach Erreichen der Basislinie wurde die Dicumylperoxidlösung an die Kreispumpe gelegt und in das heiße Lösungsmittel gefördert. Nach Dosierungsende wurde die Pumpe entfernt und die Reaktion bis zum Wiedererreichen der Basislinie weitergeführt. Danach wurde eine Kalibrierung mittels Heizpatrone durchgeführt. Hierbei wurde die Stromstärke und Spannung der Heizpatrone aufgenommen. Nach Abkühlen des Gemisches wurden Proben entnommen und für die Analyse mittels HPLC in einem Kühlschrank aufbewahrt.

## 9. Literatur

- [1] Duerrstein S. H., Kappler C., Neuhaus I., Malow M. Michael-Schulz H., Gödde M., *Al-DIC*, **2016**, 48, 475-480.
- [2] Phung N., *Zerfall von Dicumylperoxid*, **2019**, Diplomarbeit, Universität Hamburg.
- [3] *TRAS 410*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, *Technische Regel für Anlagensicherheit – Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen – Ermittlung der Gefahren, Bewertung und zusätzliche Maßnahmen –*, Bundesministerium der Justiz und Verbraucherschutz, **Dez 2020**.
- [4] Schwedt G., Schmidt T.C., Schmitz O.J., *Analytische Chemie*, 3. Auflage, **2017**, Wiley-VCH, Kapitel 1, S. 12-15; 28-41.
- [5] Kharasch, M.S., Fono, Andrew., Nudenberg, W., *J. Org. Chem.*, **1951**, 16 (1), 105-112.
- [6] Bailey, H. C., Godwin, G. W., *Trans. Fara. Soc.*, **1956**, 52, 68-73.
- [7] Dannenberg, E.M., Jordan M. E., Cole H. M., *Trans. Fara. Soc.*, **1958**, XXXI, 127-153.
- [8] Howard J. A., Schwalm W. J., Ingold K. U., *Ox. Org. Com.*, **1968**, 75 (2), 6-23.
- [9] Baignée A., Howard J. A., Scaiano J. C., Stewart L. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6120-6123.
- [10] Uetake K., Ueda K., Sakikawa N., *Bul. Chem. Soc. Jap.*, **1979**, 52 (7), 2136-2140.
- [11] Fauske H. K., *Pro. Saf. Prog.*, **1998**, 17 (3), 190-195.
- [12] Fauske H. K., *Chem. Eng. Prog.*, **2000**, Feb., 17-29.
- [13] Hare J. A., Adams W. D., *ICHEME*, **2001**, 148, 133-143.
- [14] Nhlapo N. S., Luyt A. S., Vosloo H. C. M., *Com. Cur. Ag.*, **1998**, 1, 1551-1558.
- [15] Luyt A. S., Ishripersadh K., *Therm. Acta*, **1999**, 333, 155-161.
- [16] Marco E., Cuartielles S., Peña J. A., Santamaria J., *Thermo. Acta*, **2000**, 362, 49-58.
- [17] Hou H. Y., Liao T. S., Duh Y. S., Shu C. M., *J. Therm. Ana. Cal.*, **2006**, 83 (1), 167-171.
- [18] Wu K. W., Hou H. Y., Shu C. M., *J. Therm. Ana. Cal.*, **2006**, 83 (1), 41-44.
- [19] Duh Y. S., Wu X. H., Kao C. S., *Proc. Saf. Prog.*, **2008**, 27 (2), 89-99.
- [20] Duh Y. S., Yo J. M., Lee W. L., Kao C. S. Hsu J. M., *J. Therm. Ana. Cal.*, **2014**, 118, 339-347.
- [21] Duh Y.S., Kao C.S. Lee W. L. W., *J. Therm Ana. Cal.*, **2017**, 127, 1089-1098.
- [22] Shen S. J., Wu S. H., Chi J. H., Wang Y. W., Shu C. M., *J. Therm. Ana. Cal.*, **2010**, 102, 569-577.
- [23] Hsu J.M., Su M. S., Huang C. Y., Duh Y. S., *J. Haz. Mat.*, **2012**, 217-218, 19-28.
- [24] Na Z., *Adv. Con. Comm.*, **2012**, LNEE 137, 279-286.
- [25] Yin R. L., Chen L. P., Chen W. H., Wu K., Zhang C. X., Li H., Yu C., *Acta. Phy. - Chim. Sin.*, **2016**, 32 (2), 391-398.
- [26] Wu S.H., Wang Y. W., Wu T. C., Hu W. N., Shu C. M., *J. Therm. Ana. Cal.*, **2008**, 93, 189-194.
- [27] Wu S. H., Shyu M. L., I Y. P., Chi J. H., Shu C. M., *J. Loss Prev. Proc. Indu.*, **2009**, 22, 721-727.
- [28] Lu K. T., Chu Y. C., Chen T. C., Hu K. H., *Proc. Saf. Env. Prot.*, **2010**, 88, 356-365.
- [29] Tsai L. C., Chen J. W., Hou H. Y., Liu S. H. Shu C. M., *J. Therm. Ana. Cal.*, **2012**, 109, 1303-1309.
- [30] Di Somma I., Marotta R., Andreozzi R., Caprio V., *J. Ital. Assoc. Chem. Eng.*, **2011**, 24, -.
- [31] Di Somma I., Marotta R., Andreozzi R., Caprio V., *J. Haz. Mat.*, **2011**, 187, 157-163.
- [32] Di Somma I., Marotta R., Andreozzi R., Caprio V., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 51, 7493-7499.
- [33] Ben Talouba I., Balland L., Mouhab N., Abdelghani-Idrissi M. A., *J. Loss Prev. Proc. Ind.*, **2011**, 24, 391-396.
- [34] Véchet L., Kay J., Wilday J., Carson D., Bigot J. P., *Symposium Series*, **2011**, 156 (XXII), 278-286.

- [35] Lv J., Chen L., Chen W., Gao H., Peng M., *Therm. Acta*, **2013**, 571, 60-63.
- [36] Sanchirico R., *AlChE*, **2013**, 59 (10), 3806-3815.
- [37] Reyes Valdes O. J., Casson Moreno V., Wandram S. P. Véchet L. N., Sam Mannan M., *Therm. Acta*, **2015**, 617, 28-37.
- [38] Kimpel S., Hernandez C., *AIDIC*, **2016**, 48, 139-144.
- [39] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*, 1. Auflage, **2010**, Spektrum (Springer), Heidelberg, S.17-74.
- [40] B. Pesch, *Messen, Kalibrieren, Prüfen: Messungen planen, durchführen, bewerten, optimieren und dokumentieren*, 1. Auflage, **2009**, Books on Demand GmbH, Zülpich, S.39-42; 49.
- [41] K. Danzer, H. Hobert, C. Fischbacher, K.-U. Jagemann, *Chemometrik: Grundlagen und Anwendungen*, 1. Auflage, **2001**, Springer, Heidelberg, Berlin, New York, S.14-25; 29-33; 45-47; 156-168; 243-258; 289-295; 368f; 379-383.
- [42] Grote K. H., Feldhusen J., *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau*, 21. Auflage, **2005**, Springer, Berlin, Heidelberg, W20.
- [43] van Aken H., Reinhart K., Welte T., Weigang M., *Intensivmedizin*, 3. vollständig überarbeitete Auflage, **2014**, Thieme, Stuttgart, 197.
- [44] Brinn L., *Herstellung einer feinteiligen Polymersaat zur Anwendung in der Saatquellungspolymerisation*, **2016**, Masterarbeit, Universität Hamburg.
- [45] K. Stierstadt, *Thermodynamik*, 1. Auflage, **2010**, Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, S.11-35;117;395;415-430;556.
- [46] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie*, 5. Auflage, **2005**, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, S.33-93;107-171.
- [47] C. Claus, H. Seeman, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, 4., aktualisierte Auflage, **2010**, Vieweg+Teuber, Wiesbaden, S.169-184;41-116;267-279.
- [48] Reed W. F., Alb A. M., *MONITORING POLYMERIZATION REACTIONS From Fundamentals to Applications*, 1. Auflage, **2014**, Wiley-VCH, Hoboken, 3, 7, 61-66, 135-140.
- [49] Pauer W., *Versuch 4: Radikalische Polymerisation; Kalorimetrie*, **2014**, CHE23B Technische Chemie – Praktikumsmodul, unveröffentlicht, Universität Hamburg.
- [50] Kirchner, Patat, *Praktikum der Technischen Chemie*, 4. Auflage, **1986**, De Gruyter, Berlin, New York, S.1-15.
- [51] Finkendrei J., *Online-Wärmebilanzierung chemischer Reaktoren im Technikum-Maßstab mit Hilfe der Temperaturschwingungsanalyse*, **2001**, Dissertation, Universität Hamburg.
- [52] Schulz, K., *Das isoperibole Reaktionskalorimeter CALWIN*, 4. Workshop Reaktionskalorimetrie Dechema-Haus, **1999**, Tagungshandbuch Poster 14, Frankfurt am Main, 11.05.1999, .
- [53] BG RCI, *R 002 Maßnahmen der Prozesssicherheit in verfahrenstechnischen Anlagen*, BG RCI, **2015**, .
- [54] BG RCI, *R 001 Exotherme chemische Reaktionen - Grundlagen*, BG RCI, **2014**, .
- [55] BG RCI, *R 004 Thermische Sicherheit chemischer Prozesse*, BG RCI, **2015**, .
- [56] Wehrstedt, Dien, Neuenfeld, Moritz, Acikalin, *Sicherheit chemischer Reaktionen*, DE-CHEMA-Kurs, **2017**, DECHEMA, 20.-22.03.2017, -.
- [57] Eigenberger G., Schuler H., *Fortschritte der Sicherheitstechnik*, Dechema-Monographien, 107, **1987**, Wiley-VCH, Weinheim, 85-116.
- [58] Gallagher P. K., Brown M. E., *Handbook of thermal analysis and calorimetry - Volume 1 principles and practice*, Second impression, **2003**, Elsevier, Amsterdam, Boston, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, 7-19.
- [59] Steinbach J., *Chemische Sicherheitstechnik*, 1. Aufl., **1995**, Wiley-VCH, Weinheim, S.45-49.
- [60] <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte-loesungen/accelerating-rate-calorimetry/arc-254/>, Zugriff am **29.07.2021**.

- [61] Saha N., Al-Muhannadi R., Al-Mohannadi A., Véchet L. N., Castier M., *Proc. Saf. Env. Prot.*, **2018**, *113*, 193-203.
- [62] <https://www.fauske.com/blog/vent-sizing-vsp2-user-forum-optimizing-temperature-measurement>, Zugriff am **29.07.2021**.
- [63] Mettler Toledo, *RC1e mit Wärmefluss-Option*, Bedienungsanleitung, **2007**, Mettler Toledo, Schwerzenbach, 4-14.
- [64] Burelbach J. P. , *Proc. Saf. News Fauske.com*, **2010**, *ChemiSens CPA202 -An Overview*, 6-9.
- [65] Lewschin L., *Experimentelle Optimierung eines isoperibolen Reaktionskalorimeters und statistische Validierung der kalorimetrischen Messung*, **2017**, Dissertation, Universität Hamburg.
- [66] Kulig B. Hoffmeister S., Schäfer B., *Statistische Versuchsplanung mit Design Expert 10 - Grundkonzepte von Screening Designs*, Schulung STATCON, **2017**, STATCON, 07.-09.02.2017, .
- [67] Y. Lu, D. Ng, M. S. Mannan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, *50*, 1515-1522.
- [68] <https://www.dew-stahl.com/service/technische-bibliothekbroschueren/werkstoffdatenblaetter/>, Zugriff am **29.07.2021**.
- [69] <http://www.jhp-beratung.de/de/methoden/design-of-experiments/index.html>, Zugriff am **29.07.2021**.
- [70] J. Schawe, *Auswertung und Interpretation von Peaktemperaturen bei DSC-Kurven: Grundlagen*, Mettler Toledo UserCom, **1/2006**, 6-9.
- [71] J. Etchells, J. Wilday, *Workbook for chemical reaktor relief system sizing*, 1. Auflage, **1998**, HSE Bppks, Colegate, S. 49f.
- [72] K. Jyotsna G, S. Srikanth, V. Ratnaparkhi, R. Bandichora, *Inorg. Chem. Ind. J.*, **2017**, *12 (1)*, 1-14.
- [73] J. Sun, Y. Li, K. Hasegawa, *J. Loss Prev. Proc. Ind.*, **2001**, *14*, 331-336.
- [74] M. Malow, K. D. Wehrstedt, *J. Haz. Mat.*, **2005**, *A120*, 21-24.
- [75] W. H. Lin, S. H. Wu, G. Y. Shiu, S. S. Shieh, C. M. Shu, *J. Therm. Ana. Cal.*, **2009**, *95 (2)*, 645-651.
- [76] A. E. Beezer, A. K. Hills, A. A. O'Neill, A. C. Morris, K. T. E. Kierstan, R. M. Deal, L. J. Waters, J. Hadgraft, J. C. Mitchell, J. A. Conner, J. E. Orchard, R. J. Willson, T. C. Hofelich, J. Beaudin, G. Wolf, F. Baitalow, S. Gaisford, R. A. Lane, G. Buckton, M. A. Phipps, R. A. Winnecke, E. A. Schmitt, L. D. Hansen, D. O'Sullivan, M. K. Parmar, *Therm. Acta.*, **2001**, *380*, 13-17.
- [77] A. K. Hills, A. E. Beezer, J. A. Connor, J. C. Mitchell, G. Wolf, F. Baitalow, *Therm. Acta.*, **2002**, *386*, 139-142.
- [78] <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de>, Zugriff am **01.08.2021**.

**10. Anhang**

**10.1 Sicherheit und Entsorgung**

Alle verwendeten Chemikalien mit H- und P-Sätzen, und ihrer Entsorgung sind in Tab. 10.1 zusammengefasst.

**Tab. 10.1: Verwendete Chemikalien.**<sup>178)</sup>

	Gefahrensym- bolen	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung <sup>(a)</sup>
Aceton		H225-319-336	P210-233-240-242-305+351+338	(1)
Acetonitril		H225-302+312+332	P210-280-301+312-303+361+353-304+340+312-305+351+338	(1)
Acetophenon		H302-319	P301+312+330-305+351+338	(1)
Dichlormethan		H315-319-336-351	P201-202-261-302+352-305+351+338-308+313	(2)
Cumylalkohol		H302-315	P301+312+330	(1)
Dicumylperoxid		H242-315-319-411	P210-235-273-280-370+378-410	(1)
Ethanol		H225-319	P210-233-240-241-242-305+351+338	(1)
Ethylbenzol		H225-304-332-373-412	P210-273-301+310-304+340+312-314-331	(1)
Hexan		H225-304-315-336-361f-373-411	P201-210-273-301+310-303+361+353-331	(1)
Methanol		H225-301+311+331-370	P210-233-280-301+310-303+361+353-304+340+311	(1)
Siliconöl	Kein gefährlicher Stoff laut GHS			(3)
Toluol		H225-304-315-336-361d-412	P202-210-273-301+310-303+361+353-331	(1)

(a) Entsorgungsschlüssel

- (1) In den Knister für halogenfreie Lösungsmittel.
- (2) In den Kanister für halogenhaltige Lösungsmittel.
- (3) In den Kanister für Altöl.

Die verwendeten KMR-Stoffe sind mit CAS-Nummer, Anwendung und Menge sowie der Einstufung der KMR-Kategorien nach GHS in Tab. 10.2 zusammengefasst.

**Tab. 10.2: Verwendete KMR-Stoffe.**

<b>CAS- Nummer</b>	<b>IUPAC-Name</b>	<b>Anwendung und Menge</b>	<b>Kategorie</b>
75-09-2	Dichlormethan	HPLC, ca. 1 L	K: 2
110-54-3	Hexan	HPLC, ca. 1 L	R: 2
108-88-3	Toluol	GC, ca. 300 mL	R: 2

10.2 *Ergebnisse des Versuchsplan*

Tab. 10.3: Bruttoreaktionsenthalpie für die Probe ( $\Delta H_Z$ ), Maximaltemperatur der Reaktionskurve ( $T_{\max}$ ) und beide Onset-Temperaturen aus 10 K-Berechnung ( $T_{\text{Onset},10\text{K}}$ ) und 1 %-Berechnung ( $T_{\text{Onset},1\%}$ ) für den DSC-DoE-Plan-Parametern aus Abschnitt 6.1.III.

$w(\text{DCP})$	$w(\text{EB})$	$F$	$\beta$	$T_{\text{Ende}}$	$\Delta H_Z$	$T_{\max}$	$T_{\text{Onset},10\text{K}}$	$T_{\text{Onset},1\%}$
[%]	[%]	[%]	[K·min <sup>-1</sup> ]	[°C]	[J·g <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[°C]
25.0	75.0	35	5.7	220	194.3	174.2	109.6	115.6
17.5	82.05	35	5.0	240	138.3	172.7	103.3	112.1
32.5	67.5	15	5.0	220	299.2	172.0	108.8	115.7
10.0	90.0	35	4.3	220	104.3	171.3	103.4	110.0
40.0	60.0	30	5.0	250	336.6	172.3	100.8	115.7
25.0	75.0	28	7.0	260	265.4	176.8	108.1	117.1
40.0	60.0	35	5.0	220	386.5	172.2	105.5	116.4
10.0	90.0	15	7.0	233	123.7	177.0	112.3	115.7
25.0	75.0	15	7.0	220	221.1	175.7	110.8	118.3
20.0	80.0	15	7.0	260	200.6	175.9	112.7	117.9
17.5	82.5	25	7.0	240	209.2	177.3	110.2	117.3
10.0	90.0	28	3.0	233	93.70	166.4	100.6	104.7
25.0	75.0	25	5.0	240	279.1	173.0	95.85	112.6
25.0	75.0	25	3.0	260	333.3	167.0	96.50	107.6
10.0	90.0	15	3.0	220	111.7	166.3	101.0	106.3
32.5	67.5	15	5.0	260	320.8	172.7	103.3	113.4
40.0	60.0	25	3.0	260	380.9	167.0	99.41	109.7
40.0	60.0	15	7.0	220	435.4	176.4	107.6	118.9
40.0	60.0	15	3.0	247	381.6	167.0	104.3	111.9
25.0	75.0	15	5.0	240	251.2	172.9	102.2	113.0
25.0	75.0	35	3.0	220	216.0	167.1	101.6	108.6
10.0	90.0	25	5.0	240	93.66	173.8	108.4	113.6
40.0	60.0	35	3.0	240	342.4	166.8	99.65	109.8
25.0	75.0	35	3.0	247	220.3	167.2	97.91	107.2
10.0	90.0	35	7.0	233	94.33	177.9	106.7	115.0
40.0	60.0	25	3.0	220	361.7	166.8	92.25	110.2
25.0	75.0	15	3.0	220	257.9	166.9	100.1	107.8
25.0	75.0	25	5.0	240	233.9	173.0	98.69	112.8
40.0	60.0	35	7.0	260	344.5	176.4	110.8	120.5
25.0	75.0	15	3.0	260	254.8	167.1	95.57	108.3
32.5	67.5	15	7.0	240	299.3	176.7	104.0	117.7
40.0	60.0	20	5.0	240	377.4	172.5	102.1	115.6
10.0	90.0	15	4.3	247	128.7	171.8	97.42	104.5
40.0	60.0	15	7.0	260	423.3	176.7	108.2	120.2
10.0	90.0	28	3.0	233	95.63	167.4	99.96	105.3
40.0	60.0	28	3.0	233	328.0	166.8	103.2	112.4
40.0	60.0	20	5.0	240	306.5	172.4	103.8	115.2
25.0	75.0	35	7.0	240	229.1	177.1	111.0	118.9
10.0	90.0	22	5.7	220	109.4	174.5	106.8	112.0
10.0	90.0	35	5.7	260	95.14	174.8	101.9	112.8
25.0	75.0	35	5.0	260	222.1	172.9	101.4	114.0
17.5	82.5	28	7.0	220	150.0	177.1	102.9	115.7
17.5	82.5	25	5.0	260	186.3	172.9	103.0	111.7

w(DCP)	w(EB)	F	$\beta$	$T_{\text{Ende}}$	$\Delta H_Z$	$T_{\text{max}}$	$T_{\text{Onset,10K}}$	$T_{\text{Onset,1\%}}$
[%]	[%]	[%]	[K·min <sup>-1</sup> ]	[°C]	[J·g <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[°C]
25.0	75.0	25	3.0	240	234.5	167.2	99.16	107.4
10.0	90.0	15	3.0	260	115.6	167.2	99.84	105.0
10.0	90.0	25	5.0	240	98.26	173.3	102.5	110.6
25.0	75.0	25	5.0	220	239.7	172.9	102.3	112.2
25.0	75.0	25	5.0	240	240.9	172.8	98.62	113.6
25.0	75.0	25	5.0	240	235.7	173.0	104.6	116.6
10.0	90.0	22	7.0	260	109.4	177.4	104.2	113.7

Tab. 10.4: Relevante Einflüsse auf die Bruttozersetzungsenthalpie.

Kodierte Faktoren				Modellqualität	
				<i>p</i> -Wert	VIF
	0.0527	± 0.0010	A		1.47
	0.0978	± 0.0009	B		1.49
			Linear Mixture	< 0.0001	
	-0.0483	± 0.0041	AB	< 0.0001	1.98
	0.0052	± 0.0010	BC	< 0.0001	1.00
Modell	reduced quadratic x linear				
Transformation	Reziproke Wurzel				
Anpassungsgüte	$R^2 = 0.9659$				
Faktoren und Modellgrenzen	A = DCP-Massenanteil in % (10 – 40 %)				
	B = EB-Massenanteil in % (60 – 90 %)				
	C = Füllgrad in % (15 – 35 %)				

Tab. 10.5: Relevante Einflüsse auf die Maximaltemperatur.

Kodierte Faktoren				Modellqualität	
				<i>p</i> -Wert	VIF
	173.33	±0.1316	A		2.90
	173.28	±0.1235	B		2.81
			Linear Mixture	< 0.0001	
	4.69	±0.1053	AD	< 0.0001	1.12
	0.1910	±0.1029	BC	0.0703	1.06
	5.15	±0.1049	BD	< 0.0001	1.14
	0.2996	±0.1303	BCD	0.0266	1.06
	-0.6628	±0.1694	AD <sup>2</sup>	0.0003	2.90
	1.22	±0.1684	BD <sup>2</sup>	< 0.0001	2.84
Modell	reduced linear x quadratic				
Transformation	keine				
Anpassungsgüte	$R^2 = 0.9936$				
Faktoren und Modellgrenzen	A = DCP-Massenanteil in % (10 – 40 %)				
	B = EB-Massenanteil in % (60 – 90 %)				
	C = Füllgrad in % (15 – 35 %)				
	D = Heizrate in K·min <sup>-1</sup> (3 – 7 K·min <sup>-1</sup> )				

**Tab. 10.6: Relevante Einflüsse auf die Onset-Temperatur nach der 10K-Auswertung.**

Kodierte Faktoren			Modellqualität	
			<i>p</i> -Wert	VIF
103.52	±0.8097	A		1.12
103.39	±0.7645	B		1.10
		Linear Mixture	0.6702	
4.70	±1.03	AD	< 0.0001	1.10
4.41	±1.01	DB	< 0.0001	1.08
Modell	reduced linear x linear			
Transformation	keine			
Anpassungsgüte	$R^2 = 0.5460$			
Faktoren und Modellgrenzen	A = DCP-Massenanteil in % (10 – 40 %)			
	B = EB-Massenanteil in % (60 – 90 %)			
	D = Heizrate in K·min <sup>-1</sup> (3 – 7 K·min <sup>-1</sup> )			

**Tab. 10.7: Relevante Einflüsse auf relevante Einflüsse auf die Onset-Temperatur nach der 1%-Auswertung.**

Kodierte Faktoren			Modellqualität	
			<i>p</i> -Wert	VIF
115.57	±0.3088	A		1.12
110.46	±0.2915	B		1.10
		Linear Mixture	< 0.0001	
4.65	±0.3933	AD	< 0.0001	1.10
5.12	±0.3847	BD	< 0.0001	1.08
Modell	reduced linear x linear			
Transformation	keine			
Anpassungsgüte	$R^2 = 0.9193$			
Faktoren und Modellgrenzen	A = DCP-Massenanteil in % (10 – 40 %)			
	B = EB-Massenanteil in % (60 – 90 %)			
	D = Heizrate in K·min <sup>-1</sup> (3 – 7 K·min <sup>-1</sup> )			

**11. Danksagung**

Hiermit möchte ich mich bei Prof. Moritz und Dr. Pauer für die Vergabe eines interessanten Arbeitsthemas und die kompetente Beratung zur Vorgehensweise bedanken.

Für die freundliche Aufnahme und Zusammenarbeit danke ich den Arbeitskreismitgliedern, die mich unterstützt und begleitet haben. Ich möchte auch allen Servicemitarbeiter der Arbeitsgruppe und der Universität für ihre unermüdliche Arbeit und hilfreiche Beteiligung bei Reparatur, Aufbau oder Aufnahmen von Daten danken.

Meinem Paul danke ich für die moralische Unterstützung, besonders an den schlechten Tagen.

**12. Eidesstaatliche Versicherung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben.

Ich bin damit einverstanden, dass die Dissertation veröffentlicht wird.

Hamburg, 25.11.2023, Lisa Brinn

Datum, Unterschrift