

Die Reaktionskalorimetrie zur Prozesskontrolle bei unterschiedlicher Prozessführung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

an der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Felix Kandelhard

Hamburg

2019

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von April 2016 bis August 2019 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-U. MORITZ und Dr. W. PAUER angefertigt. Teile der Arbeiten an dieser Dissertation wurden in einer Kooperation mit der BASF SE in Ludwigshafen durchgeführt. Die Disputation fand am 27.09.2019 statt und die Dissertation wurde am 27.09.2019 zur Veröffentlichung freigegeben.

Erstgutachter: Prof. Dr. HANS-ULRICH MORITZ

Zweitgutachter: Prof. Dr. GERRIT A. LUINSTR

Danksagung

Zunächst möchte ich Prof. Dr. HANS-ULLRICH MORITZ herzlichst, für die Möglichkeit meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu dürfen, danken. Prof. Dr. G. LUINSTRA danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Dr. WERNER PAUER danke ich für die stetige Betreuung während meiner Promotionszeit.

Nahezu alle in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse sind in verschiedenen Kooperationen sowohl innerhalb des Instituts als auch mit externen Projektpartnern erarbeitet worden. Mein Dank geht an TORBEN SIEBENEICHER sowie MARKUS GÖDDE, CHRISTIAN RIEMANN und den Rest der Arbeitsgruppe für die stets gute Zusammenarbeit an der Bilanzierung und Modellierung des Druck-Wärmestau-Kalorimeters und die immer Hilf- und Ideenreichen Projekttreffen. Die Untersuchung und Modellierung des Rückflusskalorimeters wurde gemeinsam mit ADRIAN KETELSEN und MIRKO DÜVELL hier am Institut durchgeführt. Auch an euch vielen Dank für die hervorragende und konstruktive Zusammenarbeit in dieser sehr herausfordernden Thematik.

Das dritte große Projekt der Bilanzierung des 3D-gedruckten Rohrreaktors wurde zusammen mit SVEN BETTERMANN durchgeführt. Im Zuge der Arbeit an diesem Projekt ist auch eine gemeinsame Veröffentlichung entstanden. Vielen Dank für die immer fruchtbaren fachlichen Diskussion und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Ein großer Dank geht an alle Kollegen, Freunde und Familienmitglieder, die sich erbarnt haben, diese Arbeit Korrektur zu lesen. Das sind MALTE, KAI, SVETLANA, SVEN, NATHALIE, LASSE, LAURENCE, MAREIKE, KRISTINA, MIRKO, MARKUS, WALDEMAR und meine Mutter DORIS.

Besonders meiner gesamten Familie aber auch meinen Freunden, meiner Dartmannschaft sowie den Rest des NUTS danke ich für die Unterstützung und Ablenkung während des Studiums und der Promotionszeit.

Als letztes möchte ich noch auf die wohl beste (meine) Arbeitsgruppe und weitere Kollegen hier am Institut eingehen. Danke für die tollen letzten dreieinhalb Jahre! Neben der fachlichen Unterstützung durch stets ideen- und geistreiche Gespräche, möchte ich hier besonders alle gemeinsamen privaten Momente, Unternehmungen, Feiern, Mittagessen und -pausen sowie Reisen in Form von Seminarfahrten, Konferenzen, Workshops, Messeauftritten und anderen Dienstreise in den Vordergrund stellen. Hierbei möchte ich meine längsten Begleiter MAREIKE, LASSE, MIRKO und MALTE stellvertretend für den Rest von euch nennen. Es war eine unglaublich intensive und tolle Zeit mit euch. Vielen Dank! Einen besonderen Dank möchte ich noch unseren Laboranten SUSANNE und MICHAEL zugekommen lassen. CHRISTOPH danke ich für den stetigen Rätselspaß und die Gespräche über neue Küchenkreationen.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IV
Symbolverzeichnis	V
1. Zusammenfassung	1
2. Summary	6
3. Einleitung	10
4. Motivation und Fragestellung	13
5. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens	14
5.1. Durchführung chemischer Reaktionen und Reaktortypen	14
5.2. Kalorimetrie	15
5.3. Bilanzierung chemischer Reaktoren	19
5.3.1. Stofftransport	20
5.3.2. Impulstransport und Strömungen	21
5.3.3. Wärmetransport	23
5.3.4. Dimensionslose Kennzahlen	26
5.4. Modellierung chemischer chemischer Prozesse	28
5.4.1. Modellierung in der Chemie	28
5.4.2. Modellierung chemischer Reaktionen und Kinetik	28
5.5. Dynamische Strömungsmechanik	30
6. Bilanzierung und Modellierung eines Rückflusskalorimeters	32
6.1. Einführung	32
6.2. Aufbau der Apparatur	33
6.3. Modellaufbau	34
6.4. Modellvalidierung und Ergebnisse	41
6.4.1. Durchgeführte Experimente	41
6.4.2. Verhalten der Apparatur und des Modells bei reiner Lösungsmittelbe- füllung	42
6.4.3. Verhalten der Apparatur und des Modells während einer Polymerisation	55
6.5. Fazit und Ausblick	61

7. Bilanzierung und Modellierung eines Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeters . . .	63
7.1. Einführung	63
7.2. Modellaufbau	64
7.2.1. Aufbau der Apparatur und Modellentwurf	64
7.2.2. Aufbau des dreidimensionalen Modells (CAD-Modell)	67
7.2.3. Erstellung des Netzes für die Finite Elemente Simulationen	69
7.2.4. Physikalische Randbedingungen	69
7.3. Simulierte Experimente	76
7.4. Aufheizverhalten des Autoklavs bei Öl-Befüllung	79
7.4.1. Modellvalidierung und Einflüsse auf das Temperaturverhalten	79
7.4.2. Einfluss des Emissionskoeffizienten:	82
7.5. Wärme- und Stoffströme innerhalb des Kalorimeters	86
7.6. Erweiterung des Modells zur Beschreibung der Ofenströmung	94
7.6.1. Strömungs-, Wärmetransport- und Temperaturverhalten	94
7.6.2. Einflussfaktoren auf die Ofenströmung	109
7.7. Anwendung des Modells auf das Aufheizverhalten anhand eines weiteren Datensatzes	111
7.8. Analyse des Sensitivitätsverhaltens des Kalorimeters	113
7.9. Untersuchung eines Heizversuchs	116
7.10. Untersuchung verschiedener Anpassungen und Variationen im Aufbau	121
7.11. Fazit und Ausblick	127
8. Bilanzierung und Modellierung eines luftgekühlten 3D-gedruckten Rohrreaktors	129
8.1. Einführung und Hintergrund	129
8.2. Aufbau des Reaktionssystems	130
8.3. Modellaufbau	131
8.3.1. Strömung und Wärmetransport im Reaktorinnenraum	131
8.3.2. Wärmetransport im Reaktormantel und an der Reaktoroberfläche	133
8.4. Ergebnisse	137
8.4.1. Strömungsfeld	138
8.4.2. Innentemperatur	139
8.4.3. Oberflächentemperatur	142
8.4.4. Wärmeströme und Wärmedurchgang	145
8.5. Fazit und Ausblick	147
9. Methodik und verwendete Software	148
9.1. Verwendete Software	148
9.2. Apparaturen und Geräte	148
9.3. Rezepturen der Polymerisation zur Charakterisierung des Rückflusskalorimeters	148
9.4. Berechnung der Abweichung zwischen Experiment und Modell	149

10. Ausblick	150
11. Literatur	151
A. Anhang	163
A.1. Bilanzierung und Modellierung eines Rückflusskalorimeters	163
A.1.1. Abmessung und charakteristische Längen	163
A.1.2. Wärmekapazitäten	163
A.1.3. Verdampfungsenthalpie	164
A.1.4. Dichte	164
A.1.5. Wärmeleitfähigkeiten	165
A.1.6. Dynamische Viskositäten	165
A.1.7. Predici Skripte	165
A.2. Bilanzierung und Modellierung eines Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeters	170
A.2.1. Abmessungen und Materialien der Bauteile	170
A.2.2. In den Simulationen verwendete Stoffwerte	170
A.2.3. Verwendete Netzgrößen	173
B. Chemikalienverzeichnis: Sicherheit und Entsorgung	175

Abkürzungsverzeichnis

ARC *Accelerating Rate Calorimetry*

ASC *Adiabatic Scanning Calorimetry*

CAD *Computer-Aided Design* (Rechnerunterstütztes Konstruieren)

CFD *Computational Fluid Dynamics* (Numerische Strömungsmechanik)

CSTR *continious stirred tank reactor* (Kontinuierlicher Rührkessel)

DSC *differential scanning calorimetry* (Dynamische Differenzkalorimetrie)

DWS Druck-Wärmestau-Kalorimetrie

FDM Finite-Differenzen-Methode

FEM Finite-Elemente-Methode

FVM Finite-Volumen-Methode

HDWS Hochdruck-Wärmestau-Kalorimetrie

MZ Messzelle

PE Polyethylen

PLA *Poly Lactic Acid* (Poly-Milchsäure)

PP Polypropylen

TRAS Technische Regeln für Anlagensicherheit

2D Zweidimensional

3D Dreidimensional

Symbolverzeichnis

Die in der Arbeit verwendeten Symbole sind dem Kapitel zugeordnet in dem sie das erste mal auftauchen.

Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens (Kapitel 5)

Symbol	Größe	Einheit
A	Fläche	$[m^2]$
a	Temperaturleitfähigkeit	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
b	Volumenkräfte pro Masseneinheit	$[Pa]$
C_G	Wärmekapazität des Gerätes	$[J \cdot K^{-1}]$
C_P	Wärmekapazität der Probe	$[J \cdot K^{-1}]$
c_i	Konzentration der Spezies i	$[mol]$
$\frac{dc_i}{dz}$	Konzentrationsgradient in z-Richtung	$[mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-4}]$
$c_{Produkt}$	Produktkonzentration	$[mol]$
c_p	Spezifische isobare Wärmekapazität	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
c_s	Schallgeschwindigkeit	$[m \cdot s^{-1}]$
$D_{i,j}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
d_W	Wanddurchmesser	$[m]$
Gr	GRASHOF-Zahl	$[-]$
g	Erdbeschleunigung	$[m \cdot s^{-2}]$
I	Identitätsmatrix	$[-]$
J_i	Diffusionsstromdichte der Komponente i	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
k_r	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion	$[mol^x \cdot L^{-x} \cdot s^{-1}]$
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$
L	Charakteristische Länge	$[m]$
M_o	Molare Masse des Monomers	$[kg \cdot mol^{-1}]$
M_n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung	$[kg \cdot mol^{-1}]$
M_w	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung	$[kg \cdot mol^{-1}]$
Ma	MACH-Zahl	$[-]$
Nu	NUSSELT-Zahl	$[-]$
$\dot{n}_j$	Stoffmengenstrom der Komponente j	$[mol \cdot s^{-1}]$
n_j	Stoffmenge der Komponente j	$[mol]$
Pe	PÉCLET-Zahl	$[-]$
Pr	PRANDTL-Zahl	$[-]$
P_n	Konzentration der toten Polymerkette der Kettenlänge n	$[mol]$
p	Druck	$[Pa]$
Q	Wärmemenge	$[W]$

Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens (Kapitel 5)

Symbol	Größe	Einheit
$\dot{Q}$	Wärmestrom	$[\text{W} \cdot \text{s}^{-1}]$
$\dot{Q}_{\text{Akku}}$	Akkumulierter Wärmestrom	$[\text{W}]$
$\dot{Q}_{\text{kond.}}$	Konduktiver Wärmestrom	$[\text{W}]$
$\dot{Q}_{\text{c}}$	Konvektiver Wärmestrom	$[\text{W}]$
$\dot{Q}_{\text{R}}$	Wärmestrom der Reaktion	$[\text{W}]$
$\dot{q}$	Wärmestromdichte	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-2}]$
$\dot{q}_n$	Wärmestromdichte in Normalenrichtung	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-2}]$
R_n	Konzentration der lebenden Polymerkette der Kettenlänge n	$[\text{mol}]$
Ra	RAYLEIGH-Zahl	$[-]$
Re	REYNOLDS-Zahl	$[-]$
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
$\mathbf{T}$	Spannungstensor	$[\text{Pa}]$
T	Temperatur	$[\text{K}]$
T_{M}	Manteltemperatur	$[\text{K}]$
T_{R}	Reaktortemperatur	$[\text{K}]$
t	Zeit	$[\text{s}]$
v	Strömungsgeschwindigkeit	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
$\vec{v}$	Geschwindigkeitsvektor	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
z_i	Reaktionsordnung bezüglich der Komponente i	$[-]$
Griechische Symbole		
α	Wärmeübergangskoeffizient	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}]$
β	Isobarer thermischer Wärmeausdehnungskoeffizient	$[\text{K}^{-1}]$
ΔT	Temperaturdifferenz	$[\text{K}]$
δ_{T}	Schichtdicke der Temperaturgrenzschicht	$[\text{m}]$
ε	Emissionskoeffizient	$[-]$
η	Dynamische Viskosität	$[\text{Pa} \cdot \text{s}]$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
λ_{f}	Wärmeleitfähigkeit des Fluids	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
λ_{W}	Wärmeleitfähigkeit der Wand	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
$\mu_{\text{k}}^{\text{l}}$	k -tes Moment der lebenden Polymerkette	$[-]$
$\mu_{\text{k}}^{\text{t}}$	k -tes Moment der toten Polymerkette	$[-]$
ν	Kinematische Viskosität	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
$v_{i,j}$	Stöchiometriefaktor der Reaktion zwischen den Komponenten i und j	$[-]$
ρ	Dichte	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$

Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens (Kapitel 5)

Symbol	Größe	Einheit
∇	Nabla-Operator	

Bilanzierung und Modellierung eines Rückflusskalorimeters (Kapitel 6)

Symbol	Größe	Einheit
A_R	Reaktorfläche	[*]
c_M	Konzentration des Monomers	[mol · m ⁻³]
$c_{p,\text{Aceton}}$	Spezifische isobare Wärmekapazität des Acetons	[J · kg ⁻¹ · K ⁻¹]
$c_{p,\text{Wasser}}$	Spezifische isobare Wärmekapazität des Wassers	[J · kg ⁻¹ · K ⁻¹]
$c_{p,\text{Wasser}}$	Mittlere spezifische Wärmekapazität im Reaktor	[J · kg ⁻¹ · K ⁻¹]
d_{Glas}	Durchmesser des Glases	[m]
$d_{\text{Rührer}}$	Rührerdurchmesser	[m]
f (Initiator)	Initiatoreffizienz	[-]
f_{rot}	Rührerdrehzahl	[s ⁻¹]
K_{Verlust}	Verlustfaktor	[-]
k_c	Geschwindigkeitskonstante der Kombination	[m ³ · mol ⁻¹ · s]
k_d	Geschwindigkeitskonstante der Disproportionierung	[m ³ · mol ⁻¹ · s]
k_p	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation	[m ³ · mol ⁻¹ · s]
k_z	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls	[s ⁻¹]
k_∞	Präexponentieller Faktor	[*]
k_R	Wärmedurchgangskoeffizient des Reaktors	[W · m ⁻² · K]
L_s	Spaltbreite	[m]
M_i	Molare Masse der Spezies i	[kg · mol ⁻¹]
m_{A_K}	Masse des Acetons im Kondensator	[kg]
m_K	Gesamtmasse im Kondensator	[kg]
m_R	Gesamtmasse im Reaktor	[kg]
$m_{i,\text{Reaktor}}$	Masse der Spezies i im Reaktor	[kg · s ⁻¹]
$\dot{m}_{\text{Mantel}}$	Massenfluss im Reaktormantel	[kg · s ⁻¹]
$\dot{m}_{\text{Kühler}}$	Massenfluss des Kühlwassers	[kg · s ⁻¹]
$\dot{m}_{i,\text{Dosierung}}$	Dosierstrom der Spezies i	[kg · s ⁻¹]
$\dot{m}_{RL}$	Gesamter Rücklaufstrom	[kg · s ⁻¹]
$\dot{m}_{i,RL}$	Rücklaufstrom der Spezies i	[kg · s ⁻¹]
$\dot{m}_S$	Gesamter Siedestrom	[kg · s ⁻¹]
$\dot{m}_{i,S}$	Siedestrom der Spezies i	[kg · s ⁻¹]
Nu_R	NUSSELT-Zahl des Reaktors	[-]
Nu_{RM}	NUSSELT-Zahl des Reaktormantels	[-]

Bilanzierung und Modellierung eines Rückflusskalorimeters (Kapitel 6)

Symbol	Größe	Einheit
Pr_{Wand}	PRADTL-Zahl in Wandnähe	[-]
$\dot{Q}_{\text{Input}}$	Wärmeeintrag durch die Kalibrierheizung	[W]
$\dot{Q}_{\text{Konv.,SB}}$	Konvektiver Wärmeeintrag durch die <i>semi-batch</i> -Dosierung	[W]
$\dot{Q}_{\text{r,Kond.}}$	Konduktiver Wärmestrom am Reaktor	[W]
$\dot{Q}_{\text{RL}}$	Wärmestrom durch das rücklaufenden Medium	[W]
$\dot{Q}_{\text{Rührwerk}}$	Wärmeeintrag durch das Rührwerk	[W]
$\dot{Q}_{\text{S}}$	Wärmestrom des siedenden Mediums	[W]
Re_{R}	REYNOLDS-Zahl des Reaktors	[-]
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies i	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$
$T_{\text{Mantel,ein}}$	Manteleingangstemperatur	[K]
$T_{\text{Mantel,aus}}$	Mantelausgangstemperatur	[K]
$T_{\text{Kühler,ein}}$	Kühlereingangstemperatur	[K]
$T_{\text{Kühler,aus}}$	Kühlerausgangstemperatur	[K]
T_{K}	Temperatur im Innenraum des Kühlers	[K]
$\bar{T}_{\text{RM}}$	Mittlere Temperatur im Reaktormantel	[K]
T_{S}	Siedetemperatur	[K]
V_{R}	Volumen des Reaktorinhalts	$[\text{m}^3]$
$\dot{V}_{\text{RM,ein}}$	Volumenstrom im Reaktormantel	$[\text{m}^3]$
v_{S}	Eingangsgeschwindigkeit	$[\text{m}^3]$
v_{h}	Hydraulische Geschwindigkeit	$[\text{m}^3]$
v_{S}	Strömungsgeschwindigkeit im Spalt	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
Griechische Symbole		
α_{R}	Wärmeübergangskoeffizient des Reaktors	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}]$
α_{RM}	Wärmeübergangskoeffizient des Reaktormantels	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}]$
β_{Polymer}	Massenkonzentration des Polymers	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
ΔH_{v}	Verdampfungsenthalpie	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$
ΔH_{p}	Reaktionsenthalpie der Polymerisation	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$\Delta T_{\text{Kühler}}$	Temperaturdifferenz zwischen Zu- und Ablauf des Kühlers	[K]
$\Delta T_{\text{ln,KM}}$	Logarithmische Temperaturdifferenz des Kühlers	[K]
ΔT_{hyp}	Hypothetische Temperaturerhöhung	[K]
η_{Aceton}	Viskosität des Acetons	$[\text{Pa} \cdot \text{s}]$
η_{Polymer}	Viskosität des Polymers	$[\text{Pa} \cdot \text{s}]$
ρ_i	Dichte der Spezies i	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
τ_{K}	Verweilzeit im Kondensator	[s]

* Einheit ist abhängig von der untersuchten Reaktionsordnung.

Bilanzierung und Modellierung eines Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeters (Kapitel 7)

Symbol	Größe	Einheit
d	Durchmesser	[m]
F	Externe Kraft	[N]
f	Relative Abweichung zwischen Simulation und Experiment	[%]
Nu_1	NUSSELT-Zahl in Flussrichtung	[-]
$Nu_{1,lam}$	Laminarer Anteil der NUSSELT-Zahl in Flussrichtung	[-]
$Nu_{1,turb}$	Turbulenter Anteil der NUSSELT-Zahl in Flussrichtung	[-]
$\dot{Q}_{MZ \rightarrow Rohr}$	Wärmestrom aus den Mantel der Messzelle in die Zulaufrohre	[W]
$\dot{Q}_{MZ \rightarrow MZI}$	Wärmestrom aus den Mantel der Messzelle in das Innere	[W]
$\dot{Q}_{Strahlung}$	Wärmestrom durch Wärmestrahlung	[W]
$\dot{Q}_{U \rightarrow MZ}$	Wärmestrom aus der Umgebung in die Messzelle	[W]
Ra_{crit}	Kritische RAYLEIGH-Zahl	[-]
Re_{eq}	Äquivalente REYNOLDS-Zahl	[-]
Re_{OFEN}	REYNOLDS-Zahl des Ofens	[-]
Re_1	REYNOLDS-Zahl in Flussrichtung	[-]
x (Sim)	Simulierte Daten	[*]
x (Exp)	Experimentelle Daten	[*]

* Einheit ist abhängig von der untersuchten Größe.

Bilanzierung und Modellierung kontinuierlicher Prozesse (Kapitel 8)

Symbol	Größe	Einheit
d_{in}	Durchmesser des Reaktorkanals	[m]
$d_{Reaktorwand}$	Durchmesser des Reaktorwand	[m]
$L_{Reaktor}$	Reaktorlänge	[m]
$\dot{m}_R$	Massenstrom im Reaktor	[kg · s ⁻¹]
$Nu_{Reaktor,in}$	NUSSELT-Zahl im Reaktorkanal	[-]
$Nu_{Vertikal}$	NUSSELT-Zahl der Vertikalen Wand	[-]
Nu_{Oben}	NUSSELT-Zahl der Reaktoroberfläche	[-]
Nu_{Unten}	NUSSELT-Zahl der Reaktorunterseite	[-]
$T_{R,A}$	Temperatur am Reaktorausgang	[K]
$T_{R,E}$	Temperatur am Reaktoreingangs	[K]

Bilanzierung und Modellierung kontinuierlicher Prozesse (Kapitel 8)

Symbol	Größe	Einheit
T_g	Glasübergangstemperatur	[°C]
V_{Reaktor}	Reaktorvolumen	[m ³]
v_{Eingang}	Reaktoreingangsgeschwindigkeit	[m · s ⁻¹]
Griechische Symbole		
α_{in}	Innerer Wärmeübergangskoeffizient	[W · m ⁻² · K ⁻¹]
α_{out}	Äußerer Wärmeübergangskoeffizient	[W · m ⁻² · K ⁻¹]
$\Delta\vartheta$	Temperaturdifferenz in Grad Celsius	[°C]
λ_{PLA}	Wärmeleitfähigkeit des PLAs	[W · m ⁻¹ · K ⁻¹]

1. Zusammenfassung

Die Chemie als Wissenschafts- und Industriezweig weist aufgrund der von ihr verwendeten Stoffe und durchgeführten Prozesse ein besonderes Gefährdungspotential auf. In der Vergangenheit gab es einige Unfälle mit teilweise beträchtlichen Folgen. Eine der wichtigsten Zielsetzungen ist demnach die für Mensch und Umwelt sichere Prozessführung. Diese umfasst den gesamten Zyklus eines chemischen Prozesses von der Lagerung der Edukte, über deren Transport, die Durchführung der Reaktion bis hin zur Weiterverwendung der Produkte. Es bedarf der Kenntnis aller für den Prozess wichtigen Größen und eines ausgearbeiteten technischen und rechtlichen Regelwerks, um eine sichere Prozessführung zu gewährleisten.

In diesem Zusammenhang ist die Verhinderung thermischer Explosionen, die das wohl größte Risiko in der Durchführung exothermer Prozesse darstellen, eine zentrale Herausforderung. Thermische Explosionen, ausgelöst durch eine sich selbst beschleunigende exotherme Reaktion, gehen mit einem starken Temperatur- und Druckanstieg einher. Ihre Ursachen lassen sich oft in einer fehlerhaften Prozessauslegung oder -führung finden. Besonders häufig gehen Mischungs- und Dosierprobleme, in deren Folge zu hohe (lokale) Konzentrationen der Reaktanden auftreten, einem thermischen Durchgehen der Reaktion voraus. Zur thermisch sicheren Reaktionsführung ist ein detailliertes Wissen über das Reaktionssystem und die wichtigen Prozessgrößen unerlässlich. Die Kalorimetrie ermöglicht den Zugang zu vielen dieser Prozessgrößen und eignet sich als Modellsystem für den Betriebsmaßstab. Neben experimentellen Untersuchungen kann auch die modellgestützte Bilanzierung einen entscheidenden Beitrag zur Erhöhung der Prozesssicherheit liefern. Die Zukunft liegt in der Kombination experimenteller und computergestützter Methoden, die nicht nur divers redundante Informationsquellen darstellen, sondern auch zur gegenseitigen Optimierung beitragen können.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein vertieftes Verständnis der innerhalb eines Kalorimeters ablaufenden physikalischen Transportphänomene zu erreichen. Das methodische Vorgehen soll mit drei exemplarisch ausgewählten Beispielen demonstriert werden, die sich in ihren Aufbau und der genauen Fragestellung unterscheiden:

- Reaktionskalorimeter mit Rückflussskühlung
- adiabatisches Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeter
- kalorimeterische Bilanzierung eines luftgekühlten gedruckten Rohrreaktors

Die drei Projekte sollen in verschiedenen teilweise hausinternen (Rückflussskalorimeter, gedruckter Rohrreaktor) und externen (Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeter) Kooperationen durchgeführt werden. Im Verlauf der Arbeit sollen verschiedene Modellierungskonzepte eingesetzt und deren Eignung evaluiert werden.

Diese reichen von der Bilanzierung auf Basis dimensionsloser Kennzahlen über die Modellierung mittels gekoppelter gewöhnlicher Differentialgleichungen bis zu komplexeren dreidimensionalen Ansätzen unter Verwendung einer Kombination aus CFD- (*computational fluid dynamics*) und Wärmetransportmodellen. Die Wärmetransport- und Wärmeverlustwege sollen dabei im Vordergrund der Untersuchungen stehen.

Bilanzierung und Modellierung eines Rückflusskalorimeters:

Das Rückflusskalorimeter wurde speziell zur Untersuchung bei Siedetemperatur durchgeführter Lösungspolymerisationen entwickelt. Die Modellierung wurde parallel zum Aufbau des Kalorimeters durchgeführt und das Modell direkt anhand der Ergebnisse der zur Charakterisierung durchgeführten Messungen validiert. Ziel der Modellierung war eine vollständige Beschreibung aller wichtigen im Kalorimeter auftretenden Stoff- und Wärmeströme mit einem besonderen Augenmerk auf die Siede- und Rücklaufströme. Das Modell wurde basierend auf gewöhnlichen Differentialgleichungen in der Software Predici[®] realisiert. Es umfasst die vollständige Stoff- und Wärmebilanzierung des Reaktor- und Kondensatorinnenraumes. Die zwischen diesen beiden Bilanzräumen auftretenden Siede- und Rücklaufströme werden explizit modelliert. Zusätzlich erfolgt die Wärmebilanzierung der jeweiligen Heiz- bzw. Kühlkreisläufe.

Zur Validierung des Modells wurden die Daten aus verschiedenen Experimenten verwendet. Zunächst wurde das Kalorimeter ausschließlich mit Lösungsmittel betrieben und verschiedene Wärmeströme über den Reaktormantel und eine innen liegende Heizung eingebracht. Das Modell zeigte bei der Beschreibung der im Reaktor auftretenden Temperaturen und Wärmeströmen mit mittleren relativen Abweichungen zwischen Simulation und Experiment von etwa 3 % eine gute Übereinstimmung. Größere relative Abweichungen von 17 % traten in der Beschreibung der Temperaturen am Kondensator auf. Die auftretenden Siede- und Wärmeströme (Abweichungen von im Mittel 80 W) werden vom Modell um etwa 34 % unterschätzt. Auch während der dynamischen Aufheiz- und Abkühlungsphasen kann das Modell das Experiment nicht vollständig beschreiben. Das beobachtete Verhalten des Modells wurde auf die fehlende Beschreibung des Raumes zwischen Reaktor und Kondensator (Brüdenrohr) zurückgeführt.

Modellerweiterungen führten unter Berücksichtigung der dynamischen Änderung des Wärmedurchgangskoeffizienten, der aktiven Kühloberfläche und der Wärmeverluste zu einer Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Abweichungen der Wärmeströme am Kondensator konnte auf etwa 20 W (8 %) reduziert werden.

In Kombination mit einem einfachen kinetischen Modell der Polymerisation von n-Butylacrylat konnte das Gesamtmodell erfolgreich zur Simulation einer kalorimetrisch verfolgten Polymerisation eingesetzt werden. Das Modell erfüllt alle zu Beginn des Projektes formulierten Ansprüche und beschreibt alle Prozesstemperaturen und Wärmeströme mit relativen Abweichungen zwischen Simulation und Experiment im einstelligen Prozentbereich.

Die explizite Berechnung der Siede- und Rücklaufströme kann zur sicherheitstechnischen Auslegung eines Kondensators genutzt werden. Verschiedene Ansatzpunkte zur Erweiterung des Modells sind eine explizite Beschreibung des Brüden- und Rücklaufrohres sowie eine Erweiterung des kinetischen Modells.

Bilanzierung und Modellierung eines Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeters:

Das Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeter (HDWS) wurde in einer Kooperation zwischen der Universität Hamburg und der BASF SE als Weiterentwicklung der ebenfalls von der BASF entwickelten Druck-Wärmestau-Kalorimeters (DWS) aufgebaut. Der Aufbau erweitert die Standard-DWS mit dem Ziel der Untersuchung spezieller Havariefälle in denen es beispielsweise infolge von ausfallenden Pumpen zu einem Übergang von isothermer kontinuierlicher und adiabatischer diskontinuierlicher Betriebsführung kommt. Das untersuchte Kalorimeter besteht aus einer innerhalb eines Hochdruckautoklaven platzierten Messzelle. Der Innenraum des Autoklavs ist mit einem Schutzgas gefüllt, das über eine Innenheizung temperiert wird. Der gesamte Aufbau steht innerhalb eines Umluftofens, welcher den Autoklav von außen beheizt. Während der Entwicklung fielen einige Schwachstellen am ursprünglichen Aufbau auf, welche Wärmeverlustströme zur Folge hatten und die Herstellung adiabatischer Bedingungen erschwerten. Aus diesem Grund wurde ein Modell erstellt, um die Entwicklung des Kalorimeters zu unterstützen und schnell sowie kostengünstig Anpassungen am Kalorimeter zu untersuchen. Aufgrund des komplexen Aufbaus und des zu untersuchenden dynamischen Aufheizverhaltens, ist dreidimensionale und transiente Modellierung notwendig. Dazu wurde ein kombiniertes CFD- und Wärmetransportmodell erstellt, mit der Zielsetzung ein tieferes Verständnis des Wärmetransportverhaltens im Kalorimeter zu erlangen. Als Software wurde COMSOL *Multiphysics*® verwendet.

Die Validierung des Modells erfolgte anhand zweier am Kalorimeter aufgenommenen Aufheizkurven. Als wichtige Größen wurden die Temperatur innerhalb der Messzelle und des Autoklavendeckels ausgewählt. Das Modell beschreibt Temperaturverläufe mit einer relativen Abweichung von unter 2.0 % innerhalb der Messzelle und 0.2 % für die Deckeltemperatur. Durch Analyse der Teilwärmeströme konnte der konvektive Wärmetransport sowie die Wärmestrahlung als dominante Transportwege identifiziert werden. Innerhalb des Autoklavs treten durch natürliche Konvektion induzierten Strömung auf, die zu Wärmeverlustströmen an der Messzelle führen.

Eine Erweiterung des Modells um den Umluftofen ermöglichte eine Analyse des Strömungsfeldes der Ofenluft und des Wärmeübergangs auf den Autoklav. Die nur unvollständige Umströmung des Autoklavs konnte als ein Grund für dessen thermische Trägheit gefunden werden. Aufgrund der hohen Komplexität und eines Mangels der zur Validierung des Modells notwendigen experimentellen Daten beschreiben die erweiterten Modelle das Aufheizverhalten des Kalorimeters mit 3.8 % Abweichung für die Messzellentemperatur und 7.2 % für die Deckeltemperatur etwas schlechter.

Für eine Verbesserung muss der experimentelle Aufbau sowohl noch genauer im 3D-Modell abgebildet als auch eine tiefergreifende Studie des eingesetzten turbulenten Strömungsmodells durchgeführt werden.

Mit dem Modell konnten ebenfalls am Kalorimeter durchgeführte Sensitivitätsmessungen erfolgreich simuliert werden. Das Modell zeigte ein idealisiertes Verhalten (zu geringe Wärmeverluste) im Vergleich zum realen Kalorimeter. Die Analyse der Teilwärmeströme zeigte, dass die Verlustwärmeströme zu etwa gleichen Teilen auf konvektiven Wärmetransport und Wärmestrahlung zurückzuführen sind.

Abschließend wurde eine Kalibrierungsmessung, in der mit einer Heizpatrone ein definierter Wärmestrom in die mit Thermoöl gefüllte Messzelle eingebracht wurde, erfolgreich simuliert. Auch in diesem Fall brachte die Analyse der Teilwärmeströme weitere Erkenntnisse. Durch die hohen Heizraten und die resultierenden großen Temperaturdifferenzen zwischen Messzelle und Autoklavendeckel (in der Spitze bis zu 36 °C) spielt in diesem Fall neben den bereits erwähnten konvektive und strahlungsbedingten Wärmeströmen auch die Wärmeleitung durch die Zulaufrohre eine Rolle für die auftretenden Wärmeverluste. Die gewonnenen Informationen wurden anschließend als Ansatzpunkte für verschiedene Anpassungen genutzt, die direkt am Modell getestet wurden. Eine vielversprechende Verbesserung stellte dabei eine an der Außenfläche des Deckels angebrachte Heizung dar.

Bilanzierung und Modellierung 3D-gedruckten Rohrreaktors:

Das dritte exemplarische Projekt war die Bilanzierung eines luftgekühlten 3D-gedruckten Rohrreaktors ebenfalls unter Verwendung eines mit der Software COMSOL *Multiphysics*® erstellten kombinierten CFD- und Wärmetransportmodells. Der Wärmeübergang zwischen Reaktor und Umgebungsluft wurde auf Basis verschiedener NUSSELT-Korrelationen modelliert. Mit Wasser unterschiedlicher Eingangstemperaturen als Reaktormedium aufgenommene Temperaturkurven konnten vom Modell erfolgreich mit nur kleinen relativen Abweichungen von unter 5 % simuliert werden. Das Modell bestätigte außerdem eine aus den experimentellen Daten bereits vermutete sowohl axiale als auch radiale homogene Temperaturverteilung innerhalb des Reaktorkanals. Die aus den experimentellen Daten, den Simulationen und basierend auf dimensionslosen Kennzahlen bestimmten Wärmedurchgangskoeffizienten lagen in einem Bereich von 4 bis 14 W · m⁻² · K⁻¹. Das entwickelte Modell kann in weiteren Verlauf genutzt werden, um die Effekte von Variationen am Reaktordesign bereits vor der 3D-drucktechnischen Herstellung zu testen und auf diese Weise eine beschleunigte iterative Prozessentwicklung zu ermöglichen.

Die innerhalb der vorliegenden Arbeit durchgeführten exemplarischen Studien zeigen das Potential der begleitend zum tatsächlichen Experiment durchgeführten computergestützten Modellierung am Beispiel der Wärmebilanzierung. Die Kombination verschiedener Modellierungskonzepte mit Experimenten konnten erfolgreich eingesetzt werden, um sich ergänzende und experimentell schwer zugängliche Informationen über die untersuchten Systeme zu erhalten. Die explizite Modellierung der während siedegekühlter Prozesse auftretenden Stoff- und Wärmeströme sowie die Untersuchung eines adiabatischen Kalorimeters basierend auf einem dreidimensionalen und transienten Modell stellen einen in dieser Kombination in der Literatur noch nicht beschriebenen Ansatz dar. Aufbauend auf den in dieser Arbeit etablierten Modellen und der weiterführenden Kombination verschiedener Methoden wie der CFD-Simulation mit kinetischen Modellen können die jeweiligen Stärken noch effizienter eingesetzt werden und Prozesse in Zukunft noch genauer beschrieben werden. Diese können im Kontext der Prozesssicherheit oder Methodenentwicklung einen wichtigen Beitrag leisten, sind aber auch in weiteren Anwendungsfeldern einsetzbar. Die Kombination der Prozessmodellierung mit modernen Fertigungstechniken, wie der 3D-Druck-Technologie, eröffnet ein neues und weites Feld, welches Gegenstand vieler aktueller (zum Zeitpunkt dieser Arbeit) Publikationen und Arbeiten ist.

2. Summary

Chemistry as a scientific and industrial branch has an unique intrinsic risk potential to be considered due to the substances it uses and the processes it carries out. In the past, there have been several accidents with sometimes considerable consequences. One central challenge is therefore a safe and controlled process management for man and the environment. This covers the entire life cycle of a chemical process from the storage of the educts, their transport, the actual execution of the reaction up to the further use of their products. A precise knowledge of all parameters important for the process and an elaborated technical and legal framework are required in order to guarantee safe process control.

In this context, the prevention of thermal explosions, which probably represent the greatest risk in the implementation of exothermic processes, is an important task. Thermal explosions, triggered by a self-accelerating exothermic reaction, are accompanied by a sharp rise in temperature and pressure. Their causes can often be found in incorrect process design or process management. Mixing and dosing problems, which result in excessively high (local) concentrations of the reactants, often precede a thermal explosion. Detailed knowledge of the reaction system and the important process variables is essential for thermally safe reaction control. Calorimetry offers the potential to provide access to many of these process variables and is suitable as a model system for large-scale chemical processes. In addition to experimental investigations, model-based mass- and heat balancing can also make a decisive contribution to increasing process reliability. The future lies in the combination of experimental and computer-aided methods, which not only represent diverse redundant sources of information, but can also contribute to mutual optimisation.

The aim of this thesis is to achieve a deeper understanding of the physical transport phenomena occurring within a calorimeter. The methodical approach will be demonstrated based on three different experimental cases, which differ in their structure and the exact question:

- A reflux reaction calorimeter
- A high-pressure adiabatic storage calorimeter
- An air-cooled 3D-printed tubular reactor

All projects were carried out in different partly in-house (reflux calorimeter, 3D-printed reactor) and external (high-pressure adiabatic storage calorimeter) cooperations. In the course of this study different modelling concepts were used and their suitability for the respected task were evaluated.

These methods range from mass- and heat balancing on the basis of dimensionless parameters to modelling using coupled ordinary differential equations to more complex three-dimensional approaches using a combination of CFD (computational fluid dynamics) and heat transfer models.

Reflux Calorimeter:

The studied reflux calorimeter has been specially developed for the investigation of solution polymerisations carried out at boiling temperature. The modelling was carried out parallel to the construction of the calorimeter and the model was validated directly on the basis of the results of the characterisation experiments. The aim of the modelling was a complete description of all important mass and heat flows occurring in the calorimeter with a special focus on boiling and reflux flows. The model was realized based on ordinary differential equations in the software Predici[®]. It includes the complete mass and heat balance of the reactor and condenser interior. The boiling and return flows occurring between these two balance spaces are explicitly modeled. In addition, the heat balance of the respective heating and cooling circuits was implemented.

Data from various experiments were used to validate the model. Initially, the calorimeter was operated exclusively loaded with solvents and various heat flows were introduced via the reactor jacket and an internal heating system. The model showed a good performance in describing the temperatures and heat flows occurring in the reactor with mean relative deviations between simulation and experiments of about 3 %. Larger relative deviations up to 17 % were found in the description of the temperatures at the condenser. The boiling and heat flows occurring (average deviations of 80 W) are underestimated by the model by about 34 %. Especially during the dynamic heating and cooling phases, the model cannot fully describe the experiment. The observed behaviour of the model was attributed to the missing explicit modelling of the space between reactor and condenser (vapour tube).

Model extensions were carried out taking into account the dynamic change of the heat transfer coefficient, the active cooling surface and the heat losses in order to improve the correspondence with the experiment. Deviations of the heat flows at the condensor could be reduced to about 20 W (8 %).

In combination with a simple kinetic model of the polymerization of n-butyl acrylate, the model could be successfully used to simulate a calorimetric followed polymerization. The model meets all requirements formulated at the beginning of the project and describes all process temperatures and heat flows with high accuracy (diviations between simulation and experiment are in the low percentage range). The explicit calculation of the boiling and reflux flows can be used for the safety-related design of a condenser. Different starting points for the extension of the model are an explicit description of the vapour and reflux pipe as well as an extension of the kinetic model.

High-Pressure Adiabatic Storage Calorimeter:

The High-Pressure Heat Storage Calorimeter (HDWS) was developed in cooperation between the University of Hamburg and BASF SE as an improvement of their conventional Heat Storage Calorimeter (DWS). The design extends the standard DWS with the aim of investigating special accidents in which, for example, a transition between continuous and discontinuous operation occurs as a result of failing pumps. The calorimeter that was studied consists of a measuring cell placed inside a high-pressure autoclave. The interior of the autoclave is filled with a protective gas which is tempered by an internal heater. The entire structure is located inside a circulating air furnace, which heats the autoclave from the outside. During the development some weak points of the original design were noticed, which caused heat losses and made the establishment of real adiabatic conditions not possible. For this reason, a model was established to support the development of the calorimeter and to investigate fast and cost-effective adjustments to the calorimeter. Due to the complex structure and the dynamic heating behaviour to be investigated, three-dimensional and transient modelling is necessary. A combined CFD and heat transfer model was developed (using the software COMSOL Multiphysics®) with the aim of gaining a deeper understanding of the heat transport behaviour occurring in the calorimeter. The model was validated based on two heating curves recorded on the calorimeter. The temperature inside the measuring cell and the autoclave lid were selected as important parameters. The model describes temperature curves with a relative deviation of less than 2.0 % within the measuring cell and 0.2 % for the lid temperature. Through analysis of the partial heat flows, the convective heat transport and the thermal radiation could be identified as dominant transport routes. Inside the autoclave natural convection induced a flow field, which leads to heat losses at the measuring cell.

An extension of the model by the circulating air furnace enabled an analysis of the flow field of the furnace air and the heat transfer to the autoclave. The only incomplete flow around the autoclave could be found as a reason for its thermal inertia. Due to the high complexity and a lack of experimental data necessary for the validation of the model, the extended models describe the heating behaviour of the calorimeter with 3.8 % deviation for the measuring cell temperature and 7.2 % for the lid temperature somewhat worse. For an improvement, the experimental setup must be mapped even more precisely in the 3D model and a more in-depth study of the turbulent flow model used has to be performed.

Sensitivity measurements carried out on the calorimeter could also be successfully simulated with the model, showing an idealized behavior (heat losses are too low) compared to the real calorimeter. The analysis of the partial heat flows indicates that convective heat transport and heat radiation contribute to the leakage heat flow in approximately equal parts.

Finally, a calibration measurement was successfully simulated in which a defined heat flow was introduced into the measuring cell filled with thermal oil using a heating cartridge. In this case, the analysis of the partial heat flows provided further insights. Due to the high heating rates and the resulting large temperature differences between the measuring cell and the autoclave lid (up to 36 °C at the peak), heat conduction via the feed pipes plays a role in the heat losses in addition to the convective and radiation-related heat flows already mentioned. The information obtained was then used as a starting point for various adjustments, which were tested directly with the model. The most promising approach was a heater attached to the outer surface of the lid.

Air-cooled 3D-printed Tubular Reactor:

The third project was the mass and heat balancing of an air-cooled 3D-printed tubular reactor also using a combined CFD and heat transport model created with the COMSOL® software. The heat transfer between reactor and ambient air was modelled on the basis of different Nusselt correlations. Temperature curves recorded with water of varying inlet temperatures as reactor medium could be successfully simulated by the model with only small deviations of less than 5 %. The model also confirmed a homogeneous temperature distribution within the reactor channel, both axial and radial, already assumed from the experimental data. The heat transfer coefficients determined from the experimental data, the simulations and based on dimensionless parameters are in the range of $4\text{--}14 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. The developed model can be used in the further course to test the effects of variations in the reactor design already prior to the actual production and in this way to enable an iterative process development.

All studies carried out within this thesis show the potential of the computer-aided modelling carried out in parallel to the actual experiments using the example of heat balancing. The combination of different modelling concepts with experiments could be successfully applied to obtain complementary and experimentally difficult to access information about the investigated systems. The explicit modelling of the material and heat flows occurring during reflux-cooled processes and the investigation of an adiabatic calorimeter based on a three-dimensional and transient model represent an approach not yet described in this combination in the literature. Based on the models established in this thesis and the further combination of different methods such as CFD with kinetic models, their respective strengths can be used more efficiently resulting in a more precise description of the investigated processes. These can make an important contribution in the context of process safety or method development, but can also be used in other fields of application. The combination of process modelling with modern manufacturing techniques, such as 3D printing technology, opens up a new and broad field, which is the subject of many current (at the time of this work) publications and work.

3. Einleitung

Die Chemie als Wissenschaft und die chemische Industrie haben seit jeher einen nicht ganz einfachen Stand in der Gesellschaft und der öffentlichen Wahrnehmung. Eine wichtige Rolle hierfür spielt das in ihren Rohstoffen, Produkten und Prozessen vorhandene intrinsische Gefährdungspotential. Viele der verwendeten Stoffe weisen toxische oder physische Gefahren (leichte Entflammbarkeit, oxidative Eigenschaften oder Explosionsfähigkeit) für Mensch und Umwelt auf. Die zentrale Thematik der Chemie, die Stoffumwandlung, geht einher mit weiteren Gefahrenquellen wie großen Wärmemengen und starken Druckänderungen. Zwischenfälle und Unfälle begleiten die Geschichte der Chemie wie die jeder andere produzierenden Industrie. Vor diesem Hintergrund ist es besonders für die chemische Industrie von entscheidender Bedeutung umfassende Planungen und Regelungen zur Verbesserung der Sicherheit aufzustellen und stetig weiterzuentwickeln.^[1]

In der Geschichte der chemischen Industrie gab es einige große Unfälle, die eine weite öffentliche Beachtung fanden.^[1] Die Ursachen dieser Ereignisse sind vielfältig und in den meisten Fällen die Folge einer Reihe menschlicher und technischer Fehlerketten. So sind sowohl die Lagerung der Rohstoffe und Produkte als auch der eigentliche chemische Prozess potentielle Orte und Prozessschritte, in denen es zu Unfällen kommen kann. Auch die Folgen solcher Unfälle sind von verschiedener Gestalt und teilweise gravierenden Ausmaßes. Es treten einerseits direkte Konsequenzen des Unfalls, wie ausgelöste Brände oder Explosionen in der Produktions- und Lagerstätte, auf. Diese können teilweise große lokale Zerstörungen zur Folge haben und eine Bedrohung für die am Unfallort anwesenden Menschen darstellen. Ein sehr bekanntes Beispiel eines solchen Unfalls, ist die Explosion des Stickstoffwerkes der BASF in Oppau-Ludwigshafen am 21. September im Jahre 1921, die 561 Menschen das Leben kostete, mehr als 2000 weitere verletzte zur Folge hatte und große Schäden in der Umgebung hinterließ.^[2] Ein ähnliche Explosion ereignete sich auf den Tag genau 80 Jahre später in Toulouse.^[3] Auch das folgenreiche Unglück in Schweizerhalle nahe Basel am 1. November 1986 begann als örtlicher Brand.^[4] Häufig noch größere Konsequenzen für Menschen und Umwelt können allerdings die während des Unfalls freigesetzten Substanzen verursachen. Eins der wohl tragischsten Unglücke dieser Art ereignete sich in Bhopal, Indien am 3. Dezember 1984 bei der infolge einer durch Wasser ausgelösten exothermen Reaktion eine große Menge Methylisocyanat aus einem Lagertank freigesetzt wurde. Fast 20 000 Menschen starben an direkten und Spätfolgen der Vergiftung. Hinzu kommen nach Schätzungen insgesamt 200 000 weitere Verletzte die teilweise mit Langzeitfolgen zu kämpfen hatten.^[5] Das eine solche Katastrophe auch in hochentwickelten Regionen wie Europa oder Nordamerika möglich ist, zeigt der bereits angesprochene Brand in Schweizerhalle^[4] sowie die das Unglück in Seveso am 10. Juli 1976, dessen Name stellvertretend für derartige Unfälle in der Benennung europäischen Gesetzen, den Seveso-Richtlinien, fortbesteht.^[6]

Das Unglück von Seveso, in dessen Folge vor allem viele Nutz- und Wildtiere starben, ist ein Beispiel für eine sogenannte thermische Explosion^[6], die eine der häufigsten Ursachen für Unfälle in der chemischen Industrie darstellt.^[7,8] Eine thermische Explosion ist die Folge einer außer Kontrolle geratenen exothermen Reaktion und wird auch als thermisches Durchgehen bezeichnet. Infolge einer exothermen Reaktion entsteht Wärme, die, wenn nicht ausreichend abgeführt, zu einem Temperaturanstieg führt. Durch die steigende Temperatur wird die Reaktion unkontrollierbar beschleunigt. Überschreitet die Reaktortemperatur ein bestimmtes Kriterium kann der Prozess nicht mehr aufgehalten werden und es kommt zu einer thermischen Explosion (siehe Abbildung 3.1). Dabei können ungewollte Nebenprozesse wie Zerfallsreaktion oder das Sieden des Reaktionsgemisches auftreten, die zusätzlich zum Temperaturanstieg zu einem großen Druckanstieg innerhalb des Reaktionssystems führen.^[9]

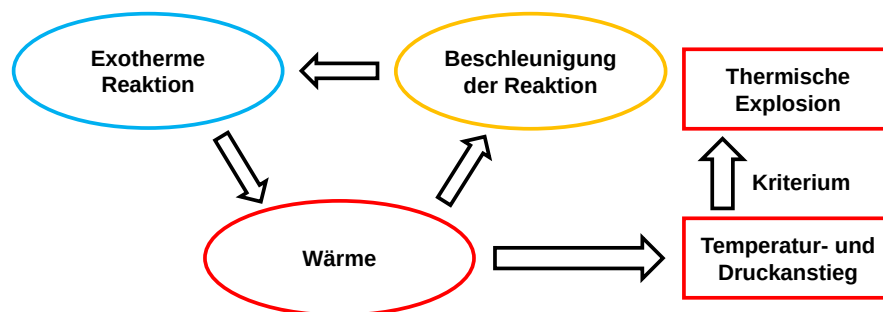


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des thermischen Durchgehens einer exothermen Reaktion.

Die häufigsten Ursachen für ein thermisches Durchgehen sind nicht ausreichend vorhandene Kühlkapazitäten, Mischungsprobleme oder zu hohe (lokale) Konzentrationen der Reaktanden. Dies kann sowohl Folge einer fehlerhaften Auslegung des Reaktionssystems und des Prozesses oder technischen Problemen, wie ausfallende Pumpen, Rührer oder Kühlkreisläufe sein.^[7–9] Um die falsche Auslegung zu verhindern, ist es notwendig geeignete Kriterien festzulegen, in denen ein thermisches Durchgehen stattfindet.^[7] Eine Reihe von Arbeiten beschäftigten sich mit der Erstellung und Untersuchung verschiedener Kriterien.^[7] Als Beispiel kann das SEMENOV-Kriterium genannt werden, welches das Auftreten eines thermischen Durchgehens mit der Wärmeerzeugungsrate und -abfuhrate verknüpft.^[7] Es ist zudem notwendig, dass ein solches Wissen zur sicheren Reaktionsführung auch in Form von Gesetzen, Richtlinien und technischen Regeln umgesetzt wird. Ein Beispiel sind die Technischen Regeln für Anlagensicherheit (TRAS) und im speziellen die TRAS410 (Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen).^[10]

Zur Verhinderung solcher Unfälle und sicherer Reaktionsführung ist ein detailliertes Wissen über das vorliegende Reaktionssystem unabdinglich.^[9] Dies umfasst die Chemie der durchgeführten Reaktion inklusive ihrer Kinetik, thermischen Stabilität sowie die physikalischen Eigenschaften aller beteiligten Spezies.^[9] Dazu bedarf es der kombinierten Nutzung vieler verschiedener Informationsquellen wie Literaturdaten, Sicherheitsdatenblätter, praktischer Methoden und den Einsatz computergestützter Modellierung.^[9]

Eine der in diesem Zusammenhang wichtigsten praktischen Methode ist die (Reaktions)-Kalorimetrie.^[8,9] Das gilt besonders für die adiabate Kalorimetrie, die einen direkten Zugang zu vielen der zuvor genannten wichtigen Informationen bietet und als Modellsystem dem Verhalten einer großtechnischen Industrieanlage sehr nahe kommt.^[9] Aufgrund der vielseitigen Prozessführungen in der chemischen Industrie ist eine stetige Weiter- und Neuentwicklung kalorimetrischer Methoden unerlässlich. Dabei kann besonders die Kombination mit weiteren *in-* und *offline*-Analysetechniken, wie verschiedenen Prozesssonden, den Zugang zu weiteren Prozessparametern (beispielsweise pH-Wert, Druckverläufe oder chemische Zusammensetzung) ermöglichen.^[8] Die Kalorimetrie kann aus den genannten Gründen wichtige Informationen zur Entwicklung und Validierung mathematischer Modelle liefern. Aber auch umgekehrt können solche Modelle zur weiteren Verbesserung eines Kalorimeters beitragen.

4. Motivation und Fragestellung

Die kontrollierte Durchführung chemischer Reaktionen ist im Hinblick auf eine sichere Prozessführung eine der zentralen Herausforderung der technischen Chemie und Verfahrenstechnik. Aus diesem Grund ist eine möglichst vollständige Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der an der Reaktion beteiligten Substanzen als auch des Übertragungsverhaltens der eingesetzten Reaktionstechnik zur Auslegung chemischer Prozesse unerlässlich.

Die Kalorimetrie, als die Methode der Wahl zur Messung von Wärmemengen, kann hierzu einen entscheidenden Beitrag leisten. Aufgrund der vielfältigen Gestalt der eingesetzten Prozesse ist es notwendig individuell angepasste Methoden zu deren Untersuchung zu entwickeln. Neben der praktischen Messung von Wärmeströmen nimmt auch die Bedeutung modellbasierter Simulation zur Prozessentwicklung und -optimierung in den letzten Jahren zu. Auch in der Entwicklung neuartiger kalorimetrischer Methoden können Modelle eingesetzt werden, um diese weiter zu verbessern und gezielt auf die jeweilige Aufgabenstellung zuzuschneiden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll eine Reihe verschiedener kalorimetrischer Methoden in Hinblick auf Wärmetransportwege, -verluste und -akkumulation untersucht und modelliert werden. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Modellierungskonzepte und Tools angewendet. Ziel dabei war es mittels der erfolgreichen Modellierung Aussagen über das Wärmeübertragungsverhalten sowie mögliche apparative Schwachstellen der betrachteten Kalorimeter zu erhalten. Auf diese Weise kann das Verhalten der untersuchten Apparaturen besser verstanden, Wege zur Optimierung gefunden und mögliche Lösungen anhand des Modells schnell auf ihre Eignung untersucht werden. Des Weiteren soll evaluiert werden welche der zur Verfügung stehenden Modellierungskonzepte und -tools zur Beantwortung der betrachteten Fragestellung erfolversprechend eingesetzt werden können.

Diese Arbeit umfasst die Untersuchung und Modellierung eines Rückfluss-, eines Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeters sowie die Wärmetransport- und Strömungsanalyse eines 3D-gedruckten Rohrreaktors. In allen untersuchten Systemen ist neben der Beschreibung des Wärmetransportes auch der Massen- und Impulstransport von Bedeutung, um das jeweilige System korrekt beschreiben zu können. Dazu wurden neben der Modellierung auf Basis gewöhnlicher Differentialgleichungen mit dem Programm PREDICI® auch die numerische Strömungsmechanik (*computational fluid dynamics*, kurz CFD) verwendet. Für den Einsatz der CFD in Kombination mit Wärmetransportmodellen wurde das Programm COMSOL *Multiphysics*® eingesetzt.

5. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

5.1. Durchführung chemischer Reaktionen und Reaktortypen

Neben den grundlegenden Eigenschaften chemischer Reaktionen, wie ihrer Kinetik oder Thermodynamik, ist auch die Art der Prozessführung von großer Bedeutung für eine sichere und kontrollierte Durchführung, hohe Umsätze und Selektivität sowie die resultierenden Produkteigenschaften. Die sowohl in der universitären Forschung als auch in der Industrie am häufigsten angewandte Form der Prozessführung ist der Satzbetrieb (*batch*-Fahrweise) in der alle Bestandteile der Rezeptur bereits zu Beginn im Reaktor vorliegen. *Batch*-Prozesse werden im Labormaßstab meist in Glaskolben beziehungsweise -reaktoren und im Industriemaßstab in stählernen Rührkesseln verschiedener Größen durchgeführt. Vorteile liegen in der hohen Flexibilität und des im Bezug auf Regel- und Steuerungstechnik relativ einfachen Aufbaus eines Rührkessels. Nachteile der *batch*-Fahrweise sind die zwischen den Reaktionen durch Entleerung und Reinigung auftretenden Ausfallzeiten sowie die hohen initialen Konzentrationen der Reaktanden, die bei exothermen Reaktionen ein großes Gefahrenpotential darstellen.^[11–14]

Eine Erweiterung der *batch*-Fahrweise ist die halbkontinuierliche (*semi-batch*) Reaktionsführung, die ebenfalls in Rührkesseln durchgeführt werden kann. In dieser werden zu Beginn der Reaktion nur ein Teil der Reaktionsmischung im Reaktor vorgelegt und der Rest im Verlauf der Reaktion hinzu dosiert. *Semi-batch*-Prozesse teilen sich die Vor- und Nachteile der hohen Flexibilität aber auch Ausfallzeiten mit den *batch*-Prozessen. Durch die Dosierung der Reaktionskomponenten kann eine höhere Kontrolle sowohl über die Gefahrenpotentiale als auch die Produkteigenschaften erreicht werden. Dies geht allerdings mit einem im Vergleich zur *batch*-Fahrweise höheren Kontroll- und Regelaufwand einher. Abbildung 5.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines in *batch* und halbkontinuierlicher Fahrweise verwendeten Rührkessels.^[11–14]

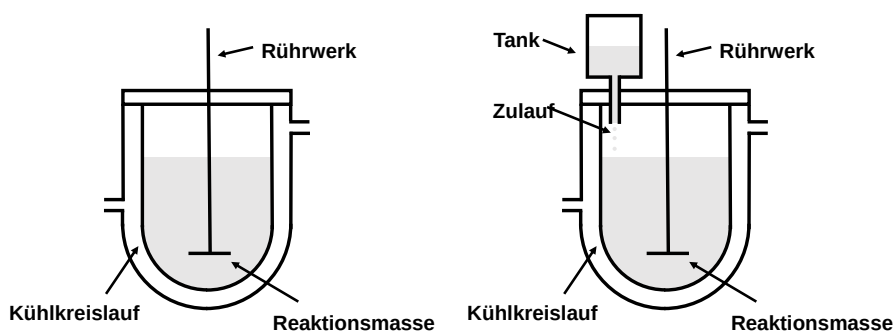


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des *batch*- (links) und *semi-batch*-Reaktors (rechts).

Zur Herstellung großvolumiger Produkte, wie Polyethylen (PE) oder -propylen (PP), wird häufig auf eine kontinuierliche Fahrweise zurückgegriffen. Kontinuierliche Prozesse sind im Vergleich zu *batch*- oder *semi-batch*-Prozessen mit einem deutlich größeren Kontroll- und Re-

gelaufwand verbunden, ermöglichen jedoch die durchgängige Produktion eines Produktes mit gleichbleibender Qualität und weisen nur wenige Ausfallzeiten bei Produktwechseln oder technischen Problemen auf. Die Durchführung kontinuierlicher Prozesse ist grundsätzlich mit vielen verschiedenen Aufbauten möglich. Die in der Industrie am häufigsten verwendeten, sind der kontinuierliche Rührkessel (*continuous stirred tank reactor*, kurz CSTR), die aus mehreren CSTR's bestehende Rührkesselkaskade, Rohrreaktoren sowie Schlaufenreaktoren. Die genannten Reaktortypen sind in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt.^[11–14]

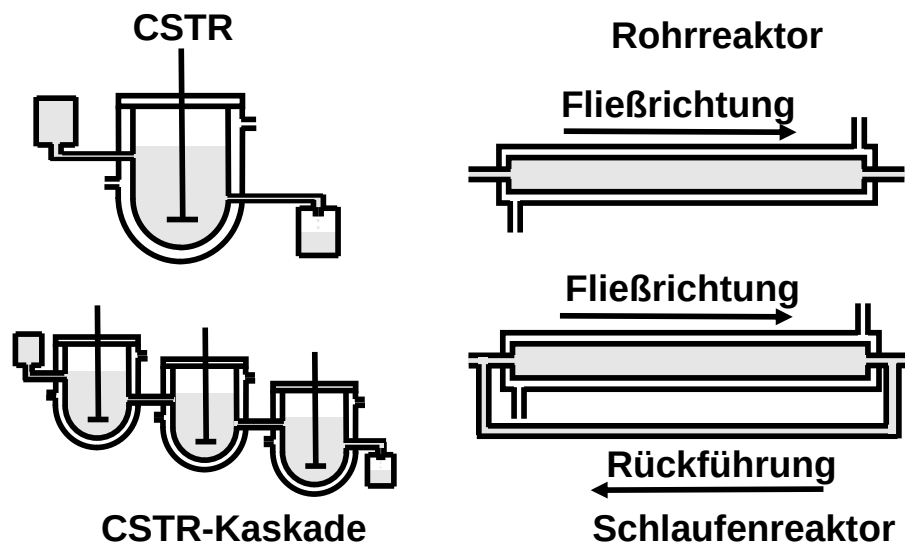


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der kontinuierlichen Reaktortypen CSTR, CSTR-Kaskade, Rohrreaktor und Schlaufenreaktor.

Alle vorgestellten Reaktor- beziehungsweise Prozessstypen sind bereits seit langer Zeit Gegenstand der Forschung in der Verfahrenstechnik und technischen Chemie, sodass mathematische Modelle und Beziehungen für alle wichtigen Prozessgrößen der idealen Reaktoren vorhanden sind. Daneben gibt es aufgrund ihrer immensen Bedeutung für die chemische Industrie und Verfahrenstechnik auch viele Modelle und Studien, die sich mit dem Verhalten realer Reaktoren und Prozessen beschäftigen.^[11–14]

5.2. Kalorimetrie

Die Kalorimetrie, als Methode zur Messung von Wärmemengen und -strömen, findet bereits seit einigen Jahrhunderten Verwendung. Als erstes funktionierendes Kalorimeter wird das von LAVOISIER und LAPLACE im Jahr 1780 entworfene Eiskalorimeter angesehen.^[15] LAVOISIER gab der Methode, beziehungsweise dem Messgerät, auch ihren Namen nach den lateinischen Begriffen *calor* (Wärme) und *metari* (Abmessen).^[16] Das Funktionsprinzip des Eiskalorimeters basiert auf der Messung der Wärmemenge des Phasenwechsels von Eis zu Wasser.

Die Kalorimetrie wird heutzutage in vielen Bereichen der Wissenschaft und Industrie erfolgreich angewendet. Dies umfasst die Physik^[17], Materialwissenschaften^[18–20], Chemie- und Verfahrenstechnik^[15,21–36], Pharmazie^[37], Biologie^[38] und Biochemie^[39], sowie der Lebensmittelwissenschaft^[40]. Häufige Einsatzgebiete bilden dabei Fragestellungen in der Qualitätskontrolle und Sicherheitstechnik.^[15]

Kalorimetrische Experimente lassen sich in verschiedenen Betriebsmodi durchführen. Die Einteilung erfolgt anhand der Regelung der Umgebungstemperatur, wobei zwischen isoperiboler, isothermer, adiabatischer und dynamischer Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (*scanning calorimetry*) unterschieden wird.^[15,31] Die Benennung der Methoden erfolgt dabei in Anlehnung an die idealen thermodynamischen Grundprinzipien. In der Realität sollte aufgrund von apparativen Randbedingungen jedoch von quasi-isothermen oder quasi-adiabaten Kalorimetern gesprochen werden.^[15] Eine weitere Einteilung ist anhand der angewendeten Bilanzierungsmethode möglich. In diesem Fall werden die Kalorimeter in Wärmefluss-, Wärmebilanz- und adiabatische unterteilt.^[31] In Abbildung 5.3 ist die zuvor geschilderte Einteilung der kalorimetrischen Methoden schematisch dargestellt.

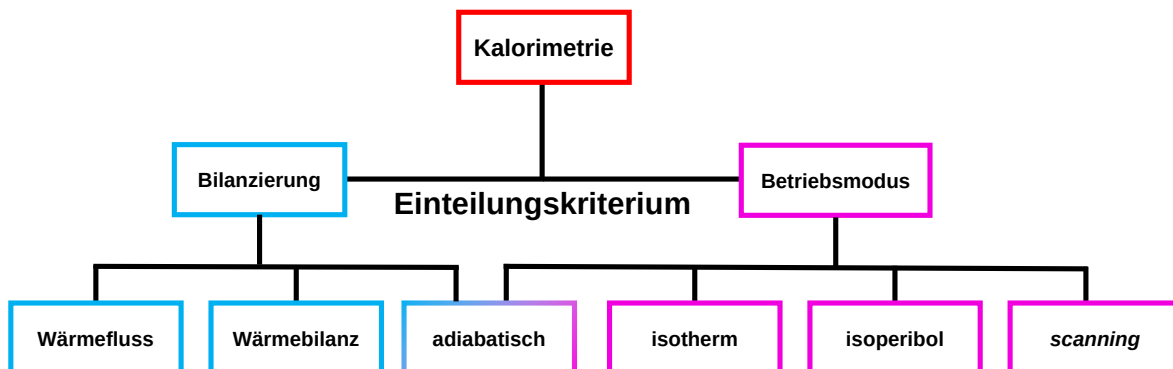


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Einteilung kalorimetrischer Methoden nach Bilanzierung und Betriebsmodus.

Im idealen isothermen Betriebsmodus wird die Temperatur des Messsystems (T_M) konstant gehalten. Dies wird erreicht, indem die im Messsystem entstehende Wärme durch das Umgebungsmedium abgeführt wird. Die Bilanzierung kann sowohl in Form der Wärmefluss- als auch durch Wärmebilanzkalorimetrie durchgeführt werden. In der Praxis entstehen vor allem bei schnellen Reaktion mit einer hohen Reaktionsenthalpie Temperaturdifferenzen zwischen Messsystem und Umgebung, sodass eine Gegenkühlung notwendig ist. Die über den Mantel abgeführte Wärme entspricht der im Reaktionsmedium erzeugten Wärmeleistung.^[15,31]

Der isoperibole Betriebsmodus ist gekennzeichnet durch eine konstante Umgebungstemperatur. Die im Messsystem entstehende Wärme wird zunächst sowohl in das Umgebungsmedium abgeführt als auch in Form von Temperaturerhöhungen innerhalb des Messsystems gespeichert.

Der Wärmefluss in das umgebende Medium ist dabei abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen dem Messsystem und der Umgebung sowie vom effektiven Wärmewiderstand. Können Wärmeverluste verhindert werden, wird die Reaktionswärme komplett in das Umgebungsmedium abgeführt. Eine Bilanzierung ist ebenfalls in Form der Wärmefluss- und Wärmebilanzkalorimetrie möglich.^[15,32,33]

Zur Verfolgung chemischer Reaktionen (der Reaktionskalorimetrie) werden hauptsächlich die beiden zuvor erläuterten Betriebsmodi in Form der Flüssigkalorimetrie eingesetzt.^[15,31] Die Reaktionskalorimetrie ermöglicht beispielsweise die Untersuchung eines chemischen Systems im Hinblick auf sicherheitsrelevante Fragestellungen^[32,34,35] sowie der kinetischen Charakterisierung.^[31,41] Die mittels Reaktionskalorimetrie untersuchten Reaktionen umfassen dabei klassische organische Reaktionen, wie Veresterungen^[36], bis hin zu Polymerisationen^[33,42–44]. Neben der Anwendung im *batch* beziehungsweise *semi-batch* Betriebsmodus konnten kalorimetrische Untersuchungen auch in einem kontinuierlichen Mikroreaktor durchgeführt werden.^[45] Ein Sonderfall stellt die Rückflusskalorimetrie dar, in der die Bilanzierung über den Kühler durchgeführt wird. Auf diese Weise lassen sich am Siedepunkt durchgeführte Reaktionen kalorimetrisch untersuchen.^[34,46–49]

Die Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (*scanning calorimetry*) zeichnet sich durch eine Veränderung der Umgebungstemperatur und damit des Wärmestroms anhand eines vordefinierten Programms (*Scans*) aus. Die Temperatur des Mediums folgt dabei der Umgebungstemperatur mit einem bestimmten Zeitversatz (Zeitkonstante). Die Messung wird vergleichend zu einer Referenzprobe durchgeführt.^[15] Die bedeutendste Methode dieser Art ist die dynamische Differenzkalorimetrie (im Englischen als *differential scanning calorimetry*, kurz DSC) bezeichnet.^[15,21,22] Der Vorteil der DSC liegt in der relativ zu anderen Methoden schnellen und kostengünstigen Durchführbarkeit (es werden nur Mengen im mg-Maßstab benötigt) vieler Experimente, sodass sie sich als *screening*-Methode für sicherheitsrelevante Parameter, wie das thermische Zersetzungsverhalten, eignet.^[21–30] Neben der Beantwortung sicherheitstechnischer Fragestellungen konnte die DSC auch erfolgreich zur Untersuchung thermodynamischer Eigenschaften von Polymeren verwendet werden.^[50]

In der adiabaten Kalorimetrie wird die im Messsystem entstehende Wärme vollständig in Form von Temperaturerhöhung gespeichert. Dies ist nur dann möglich, wenn es keinen Wärmestrom zwischen Messsystem und Umgebung gibt. Um diese Bedingung zu erreichen, muss die Temperatur des Umgebungsmediums der des Messsystems mit einer möglichst geringen Abweichung nachgeführt werden. Aus dieser Randbedingung ergibt sich ein sehr hoher Regelaufwand.^[15] Außerdem ist es notwendig, die Wärmekapazität des Materials ebenfalls mit in die Bilanzierung einzubeziehen.

Das Verhältnis der Wärmekapazität des gesamten aufgeheizten Systems, bestehend aus Probe und Gerät ($C_P + C_G$), im Bezug auf die der Probe (C_P), wird als ϕ -Faktor bezeichnet (Gleichung 5.1)^[51].

$$\phi\text{-Faktor} = \frac{C_P + C_G}{C_P} \quad (5.1)$$

Adiabatische Kalorimetrie wird häufig zur Untersuchung sicherheitstechnischer Fragestellungen, wie sie bei der exothermen Zersetzung von Stoffen auftreten, angewendet.^[23,27] Zielgrößen umfassen beispielsweise Wärmekapazitäten, Aktivierungsenergien oder Zersetzungstemperaturen. Zu diesem Zweck wurden eine Reihe verschiedener Methoden entwickelt. Beispiele für adiabatische Methoden sind die Dewar-Kalorimetrie^[23], die *acceleratic-rate*-Kalorimetrie (ARC)^[52,53], die *adiabate scanning* Kalorimetrie (ASC)^[15,54,55] oder die Druck-Wärmestau-Kalorimetrie^[28]. Alle Methoden ähneln sich im prinzipiellen Aufbau (Abbildung 5.4): Die zu untersuchende Reaktionsmasse wird in einem Probengefäß innerhalb des Kalorimeters platziert, die Umgebung (häufig Luft oder ein Schutzgas) wird durch eine Heizquelle beheizt, sodass adiabate Bedingungen eingehalten werden können. Unterschiede liegen in dem Aufbau des Probengefäßes und der zugrundeliegenden Messtechnik.

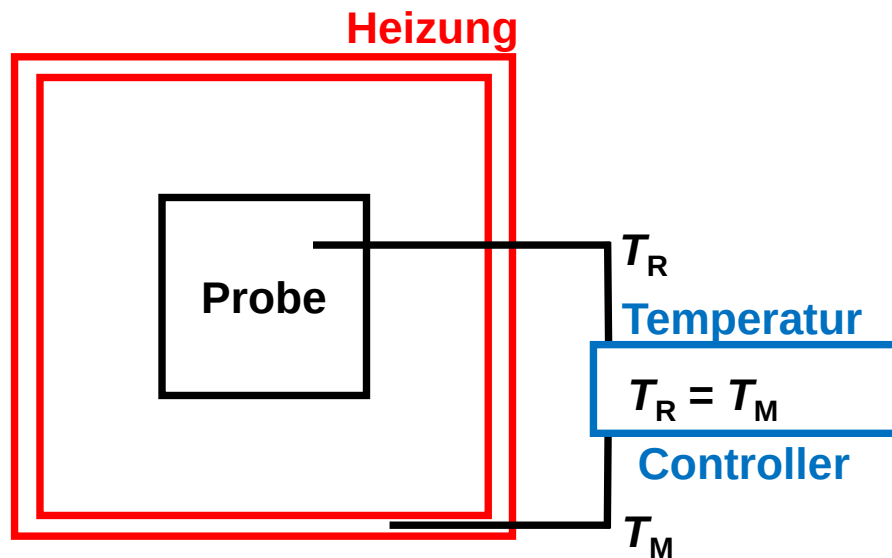


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung eines adiabaten Kalorimeters mit der Reaktionstemperatur (T_R) und der Manteltemperatur (T_M).

Die ASC, in der die Probe mit einer bestimmten Heizrate direkt aufgeheizt wird, wurde bereits in den dreißiger Jahren des letzten Jahrhundert erfolgreich zur Bestimmung der Wärmekapazität verschiedener Materialien eingesetzt.^[15,54,55] In der Dewar-Kalorimetrie wird als Probengefäß ein Dewar-Gefäß aus Glas oder Stahl, welches innerhalb eines Ofen platziert ist, verwendet.^[14,56]

Diese Methode eignet sich zur Untersuchung exothermer Prozesse, da Dewar ein ähnliches Wärmeübergangsverhalten wie großskalige Industrieanlagen aufweisen.^[14] Die ARC ist eine Anfang der 1980er-Jahre zur Untersuchung sicherheitsrelevanter kinetischer Daten entwickelte adiabate Methode.^[52,53] Diese Methode ist in kommerziell erhältlichen Geräten umgesetzt und wurde in vielen Studien erfolgreich zur Untersuchung der Zersetzung von Peroxiden eingesetzt.^[24,27,57] Neben den ARC gibt es weitere kommerziell erhältliche adiabate Kalorimeter zur Ermittlung thermischer Daten, wie das PHI-TEC^[58] oder das *vent-sizing-package*^[57]. Eine weitere Alternative stellt die von der BASF entwickelte Druck-Wärmestau-Kalorimetrie dar.^[28]

5.3. Bilanzierung chemischer Reaktoren

Die Bilanzierung eines chemischen Reaktionssystems umfasst die Berechnung des Temperatur-, Druck- und Konzentrationsverlaufs aller am Prozess beteiligten Stoffe sowie der auftretenden Geschwindigkeitsfelder. Dazu müssen die zugrundeliegenden Stoff- (Massen-), Energie- und Impulsbilanzgleichungen, welche auf den Erhaltungssätzen der Masse, Energie und Impuls basieren, gelöst werden. Die Bilanzgleichungen sind über verschiedene Terme miteinander gekoppelt. Die Stoff- und Energiebilanz, die in den meisten Fällen lediglich eine Wärmebilanz ist, sind direkt über die Reaktionsgeschwindigkeit miteinander gekoppelt. In die Impulsbilanz geht die Reaktionsgeschwindigkeit zwar nicht direkt ein, diese ist aber indirekt über die Temperaturänderung oder Dichteänderung beziehungsweise Druckänderung bei nicht volumenbeständigen Reaktionen gekoppelt. Treten keine oder kaum Druckdifferenzen im Reaktionssystem auf, kann die Impulsbilanz vernachlässigt werden.^[13]

Die Stoffbilanz eines chemischen Reaktionssystems basiert auf der Kontinuitätsgleichung für die Stoffmenge jeder im Bilanzraum enthaltenen Komponente (n_j). Die Änderung der Stoffmenge innerhalb des Bilanzraumes folgt Gleichung 5.2 und enthält den Zulauf ($\dot{n}_{j,\text{in}}$) und Ablauf ($\dot{n}_{j,\text{aus}}$) der Komponente i sowie die Umsatzgeschwindigkeit ($\sum_i v_{i,j} r_i$) der Komponente i innerhalb des Bilanzraumes. Die Umsatzgeschwindigkeit ist abhängig von der Stöchiometrie der Reaktion ($v_{i,j}$) und der Reaktionsgeschwindigkeit (r_i).^[11,12]

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = \dot{n}_{j,\text{in}} - \dot{n}_{j,\text{aus}} + \sum_i v_{i,j} r_i \quad (5.2)$$

Für die Zu- und Ablaufströme der Komponenten spielen mit der Diffusion (abgekürzt als diff.) und Konvektion (abgekürzt als konv.) zwei verschiedene Stofftransportphänomene eine Rolle. Werden diese getrennt von einander betrachtet, erweitert sich Gleichung 5.2 auf fünf Terme zu Gleichung 5.3.^[13]

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = (\dot{n}_{j,\text{konv.},\text{in}} + \dot{n}_{j,\text{diff.},\text{in}}) - (\dot{n}_{j,\text{konv.},\text{aus}} + \dot{n}_{j,\text{diff.},\text{aus}}) + \sum_i v_{i,j} r_i \quad (5.3)$$

Die Wärmebilanz eines chemischen Reaktors (Gleichung 5.4) kann analog zur Stoffbilanz aufgestellt werden. Die Änderung der Wärmemenge pro Zeit ($\frac{dQ}{dt}$) wird häufig auch als Akkumulation ($\dot{Q}_{\text{Akku}}$) bezeichnet und ist abhängig von den durch Konvektion eintretenden beziehungsweise austretenden Wärmeströmen, der mittels Wärmeleitung ausgetauschten Wärmemenge sowie der durch Reaktion erzeugten oder verbrauchten Wärmemengen.^[12]

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}_{\text{Akku}} = \dot{Q}_{\text{c,in}} - \dot{Q}_{\text{c,aus}} + \dot{Q}_{\text{kond.}} + \dot{Q}_{\text{R}} \quad (5.4)$$

Die akkumulierte Wärme ($\dot{Q}_{\text{Akku}}$) wird in Form einer Temperaturerhöhung im Reaktionssystem gespeichert. Ausschlaggebend für deren Ausmaß ist die Wärmekapazität des Reaktionssystems (C_{R}).

5.3.1. Stofftransport

Wie im Kapitel 5.3 gezeigt, spielen für den Stofftransport zwei verschiedene Transportphänomene eine Rolle. Als Diffusion (auch konduktiver Stofftransport genannt) wird der molekulare Stofftransport, der meist in Richtung eines Konzentrationsgefälles verläuft, bezeichnet. Die Diffusion eines binären Gemisches für den eindimensionalen Fall kann über das erste FICK'sche Gesetz beschrieben werden.^[11]

$$J_i = D_{i,j} \cdot \frac{dc_i}{dz} \quad (5.5)$$

J_i : Diffusionsstromdichte [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

$D_{i,j}$: Binärer Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

$\frac{dc_i}{dz}$: Konzentrationsgradient in z-Richtung [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-4}$]

Liegen Multi-Komponenten-Systeme vor, kann die Diffusion mittels der STEFAN-MAXWELL-Diffusionsgleichung beschrieben werden. Diese ist sowohl für verdünnte als auch konzentrierte Lösungen, aber auch für verdichtete Gase, Polymere und Elektrolytlösungen anwendbar. In Multi-Komponenten-Systemen können neben der Diffusion entlang eines abnehmenden Konzentrationsgradienten auch Phänomene wie die umgekehrte sowie osmotische Diffusion und die Ausbildung von Diffusionsbarrieren auftreten. Aus der Diffusionsstromdichte kann der in der Stoffbilanz auftretende Stoffmengen- beziehungsweise Massenstrom berechnet werden.^[11]

Neben der molekularen Diffusion kann der Stofftransport auch durch Strömung (konvektiver Stofftransport) erfolgen. Dieser ist direkt an die Impulsbilanz gekoppelt und findet in Richtung des Geschwindigkeitsfeldes $\vec{v}$ statt.^[13]

5.3.2. Impulstransport und Strömungen

Als Strömung wird die Bewegung eines Fluides bezeichnet. Diese wird durch äußere Kräfte, die beispielsweise in Folge von Druckunterschieden, der Gravitation, Scherung, Rotation oder Oberflächenspannung auftreten, hervorgerufen. Die auf Fluide wirkenden Kräfte werden häufig in Oberflächenkräfte und Volumenkräfte unterteilt. Für die Bewegung des Fluides bedeutende Stoffeigenschaften sind die Dichte und Viskosität. Eine weiterer in diesem Zusammenhang sehr wichtiger Faktor ist die Geschwindigkeit der zugrundeliegenden Bewegung, welche die Art und Eigenschaften der Strömung bestimmt. Treten sehr kleine Geschwindigkeiten auf, kann die Trägheit des Fluides vernachlässigt werden. Daraus resultiert eine als schleichende Strömung bezeichnete Bewegung, die beispielsweise in Suspensionen oder durchströmten porösen Medien auftritt. Sind die Geschwindigkeiten des Fluides größer, gewinnt dessen Trägheit an Bedeutung und es entsteht eine laminare Strömung. In laminar durchströmten Rohren tritt ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil auf, in dem die einzelnen Fluidelemente in geordneten Bahnen nebeneinander fließen (siehe Abbildung 5.5). Noch größere Geschwindigkeiten führen zu einer turbulenten Strömung, die eine ungeordnete Bewegung des Fluides aufweist (siehe Abbildung 5.5). Welche Art der Strömung in einem System auftritt, lässt sich anhand der REYNOLDS-Zahl (siehe Kapitel 5.3.4) bestimmen. So existieren für verschiedene Systeme sogenannte kritische REYNOLDS-Zahlen, die den Übergang zwischen laminarer und turbulenter Strömung markieren.^[59]

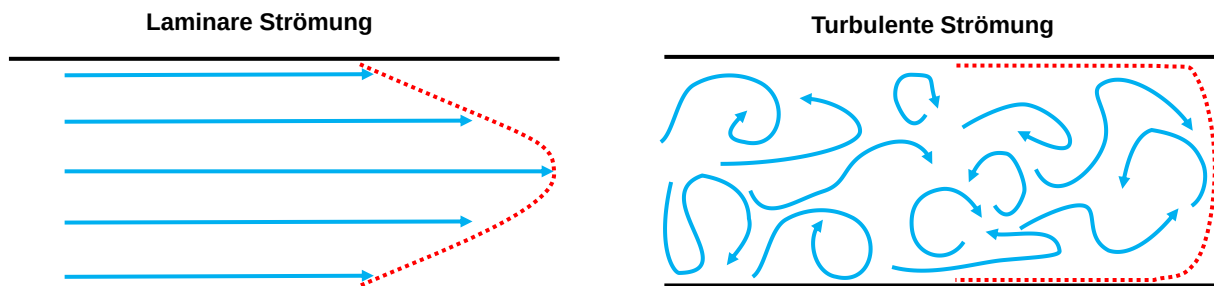


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung einer laminaren (links) und turbulenten (rechts) Rohrströmung. In blau sind die Vektoren des Strömungsfeldes dargestellt. Das resultierende Geschwindigkeitsprofil ist in rot gezeigt (gestrichelt).

Neben der Art der auftretenden Strömung spielt vor allem bei Gasen auch die Kompressibilität des Fluides eine wichtige Rolle. Ein Maß für die Kompressibilität eines Fluides stellt die dimensionslose MACH-Zahl (Ma) dar. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Strömungs- (v) zur Schallgeschwindigkeit (c_s) und kann nach Gleichung 5.6 berechnet werden. Ist die MACH-Zahl kleiner als 0.3 treten inkompressible Strömungen auf.^[59]

$$Ma = \frac{v}{c_S} \quad (5.6)$$

Zusätzlich gibt es noch einige weitere Einflussfaktoren auf das Strömungsverhalten innerhalb eines Systems. Effekte der Viskosität sind vor allem in Wandnähe häufig von Bedeutung. Auch Temperatur- und Konzentrationsgradienten können einen großen Einfluss auf das Strömungsverhalten haben oder sogar dessen Ursache darstellen. Dazu kommen physikalische Vorgänge wie Phasenübergänge, die zu Mehrphasenströmungen führen können.^[59]

Grundlage für das Auftreten der Strömung sind die Erhaltungsgesetze der Masse und des Impulses. Die Erhaltungsgleichung der Masse, die auch Kontinuitätsgleichung in ihrer Differentialform (Gleichung 5.7) enthält die zeitliche Änderung der Dichte ($\frac{\partial \rho}{\partial t}$) sowie die räumliche Änderung des Geschwindigkeitsfeldes mit den Vektor des Geschwindigkeitsfeldes ($\mathbf{v}$).^[59]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot \mathbf{v}) = 0 \quad (5.7)$$

Die Gleichung der Impulserhaltung (Gleichung 5.8) in ihrer koordinatenfreien Vektorform gilt für NEWTON'sche Fluide. Auf der linken Seite der Gleichung ist der instationäre Term ($\frac{\partial(\rho \cdot \mathbf{v})}{\partial t}$) und der konvektive Term ($\nabla \cdot (\rho \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{v})$) enthalten. Die rechte Seite der Gleichung enthält die auf das Fluid wirkenden Kräfte. Diese können in Oberflächen-, wie Druck, Spannung oder Scherung, und Volumenkräfte, wie der Gravitation, Zentrifugal und Corioliskraft, unterteilt werden. Der Spannungstensor $\mathbf{T}$ beschreibt die molekulare Transportrate (Gleichung 5.9) des Impulses und enthält die Oberflächenkräfte. Die Volumenkräfte werden durch den Term $\rho \cdot \mathbf{b}$ repräsentiert.^[59]

$$\frac{\partial(\rho \cdot \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) = \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \cdot \mathbf{b} \quad (5.8)$$

$$\mathbf{T} = -(p + \frac{2}{3} \cdot \eta \cdot \nabla \cdot \mathbf{v}) \cdot \mathbf{I} + \eta \cdot [\nabla \cdot \mathbf{v} + (\nabla \cdot \mathbf{v})^T] \quad (5.9)$$

In den Gleichungen 5.8 und 5.9 sind:

ρ : Dichte des Fluids [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]

t : Zeit [s]

$\mathbf{v}$: Vektor des Geschwindigkeitsfeldes [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

$\mathbf{T}$: Spannungstensor [Pa]

$\mathbf{b}$: Volumenkräfte pro Masseneinheit [Pa]

p : Druck im Fluid [Pa]

$\mathbf{I}$: Identitätsmatrix [-]

η : Dynamische Viskosität [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]

Die Erhaltungsgleichungen der Masse und des Impulses, die gemeinsam als NAVIER-STOKES-Gleichungen bezeichnet werden, müssen zur Berechnung eines Strömungsfeldes gelöst werden. Diese sind jedoch als nichtlineares und gekoppeltes Gleichungssystem nur in sehr wenigen Spezialfällen analytisch lösbar, sodass in den meisten Fällen auf numerische Lösungsverfahren zurückgegriffen werden muss. Außerdem ist es möglich, die NAVIER-STOKES-Gleichungen für bestimmte Strömungsarten weiter zu vereinfachen. Die numerische Lösung der NAVIER-STOKES-Gleichungen wird als numerische Strömungsmechanik (*computational fluid dynamics*, kurz *CFD*) bezeichnet. Die zugrundeliegenden Prinzipien und die Anwendung der CFD in Praxis und Forschung wird im Kapitel 5.5 näher beschrieben.^[59]

Eine Näherung, die verwendet werden kann, um Strömungen mit gleichzeitigem Wärmetransport, wie er beispielsweise in der natürlichen Konvektion auftritt, zu beschreiben, ist die BOUSSINESQ-Approximation. Durch die aus dem Wärmetransport resultierenden Temperaturunterschiede innerhalb des Fluides treten lokale Dichteänderungen auf. Ist diese Dichteänderung klein, kann die Dichte im instationären und konvektiven Term als konstant betrachtet werden. Die Änderung der Dichte mit der Temperatur tritt dann nur im Gravitationsterm auf.^[59]

5.3.3. Wärmetransport

Der Wärmetransport spielt besonders in Hinblick auf sicherheitsrelevante Fragestellung eine zentrale Rolle für die technische Umsetzung chemischer Prozesse. Neben ihrer sicherheits- sowie reaktionstechnischen Bedeutung ist die Beherrschung des Wärmetransportes außerdem ein wichtiger Kostenfaktor in der Auslegung chemischer Prozesse. So beträgt der Anteil der Erzeugung und des Transports von Wärme an den laufenden Energiekosten häufig zwischen 50 und 80 %.^[14] Der Transport thermischer Energie läuft stets entlang eines Temperaturgradienten vom Gebiet tieferer zur höherer Temperatur. In der Beschreibung des Wärmeübertragung wird zwischen den drei verschiedenen Mechanismen Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung unterschieden. Wichtige Größen zur Beschreibung des Wärmetransport sind der Wärmestrom ($\dot{Q}$) und die auf eine Fläche (A) bezogene Wärmestromdichte ($\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{A}$).^[14,60]

Die als Wärmeleitung und Konvektion bezeichneten Transportmechanismen beruhen nach NUSSELT auf den gleichen physikalischen Grundlagen.^[61] Abbildung 5.6 zeigt eine schematische Darstellung der zuvor genannten Mechanismen.

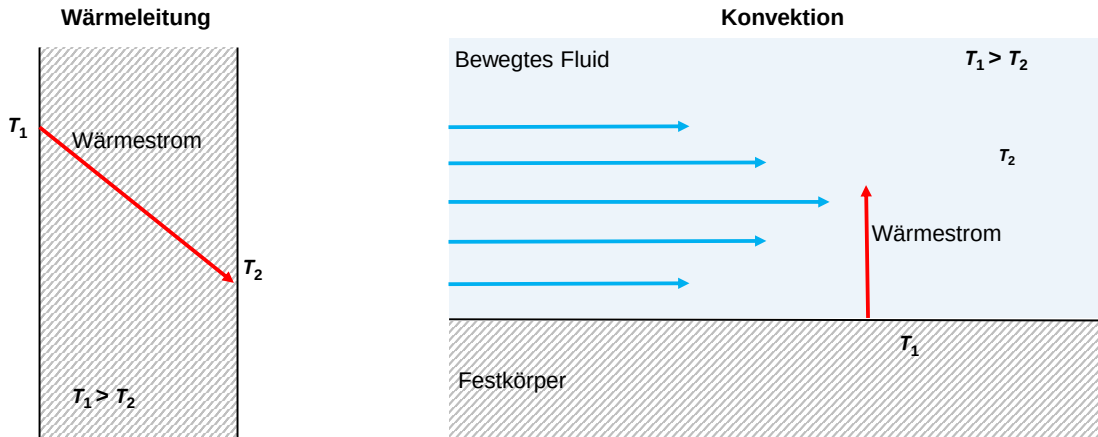


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des Wärmetransports durch Wärmeleitung (links) und Konvektion (rechts).

Für den Wärmetransport in ruhenden Stoffen, der oft als Wärmeleitung (λ) bezeichnet wird, sind ausschließlich der Temperaturgradient (dT) und die Stoffeigenschaften in Form der Wärmeleitfähigkeit bestimmend und lässt sich durch das Gesetz von FOURIER beschreiben (siehe Gleichung 5.10).^[60]

$$\dot{q}_n = -\lambda \cdot \frac{dT}{dn} \quad (5.10)$$

Aus der Wärmestromdichte ($\dot{q}_n$) in Normalenrichtung (n) kann der auftretende Wärmestrom durch eine Querschnittsfläche (A) nach Gleichung 5.11 berechnet werden.

$$\dot{Q} = \int_A \dot{q}_n \cdot dA \quad (5.11)$$

Tritt der Wärmetransport zwischen einer festen Wand und einem strömenden Fluid auf (siehe Abbildung 5.6) wird von konvektivem Wärmetransport gesprochen. Dieser ist neben der Wärmeleitfähigkeit auch von der Temperaturgrenzschicht des Fluids, welche von der auftretenden Strömung beeinflusst wird, abhängig. Je nach Ursache der zugrundeliegenden Strömung wird zwischen natürlicher oder erzwungener Konvektion unterschieden. Freie Konvektion entsteht durch im Fluid vorherrschende Dichteunterschiede aufgrund lokaler Temperaturunterschiede. Im Gegensatz dazu liegt der erzwungenen Konvektion ein äußerer Druckunterschiede zugrunde.^[60]

In der chemischen Verfahrenstechnik ist der Wärmeübergang zwischen zwei, durch eine Wand getrennte Fluide, wie er beispielsweise bei einem wassergekühlten Rührkessel auftritt, von großer Bedeutung. In einem solchen Fall treten sowohl Wärmeleitung als auch Konvektion auf. Abbildung 5.7 zeigt eine schematische Darstellung des Wärmeübergangs durch eine ebene Wand.

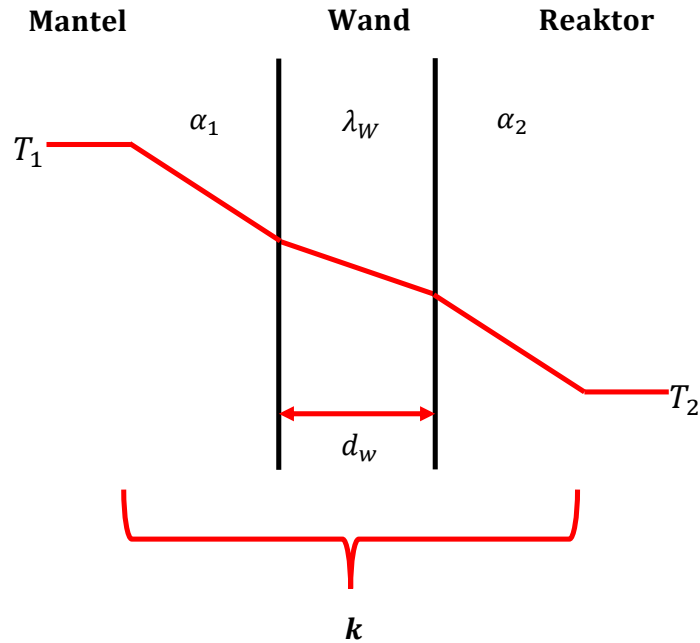


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des Wärmetransports durch eine ebene Wand. Mit T_1 und T_2 , dem Wandedurchmesser d_W , der Wärmeleitfähigkeit der Wand λ_W , den Wärmeübergangskoeffizienten α_1 und α_2 sowie der Wärmedurchgangskoeffizient k .

Zwei in diesem Zusammenhang wichtige Größen sind der Wärmeübergangskoeffizient (α) und der Wärmedurchgangskoeffizient (k). Der Wärmeübergangskoeffizient geht dabei aus der NEWTON'schen Wärmeübergangsgleichung (Gleichung 5.12) hervor und entspricht dem Quotient ($\frac{\lambda}{\delta_T}$) aus Wärmeleitfähigkeit und Schichtdicke der Temperaturgrenzschicht (δ_T).^[14]

$$\dot{Q} = -\alpha \cdot A \cdot \Delta T \quad (5.12)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient beschreibt analog zum Wärmeübergangskoeffizient den gesamten Wärmeübergang zwischen den beiden Fluiden. Dieser setzt sich, wie in Abbildung 5.7 gezeigt, aus drei Wärmeübergängen (Fluid $\rightarrow$ Wand, Leitung innerhalb der Wand und Wand $\rightarrow$ Fluid) zusammen und kann anhand von Gleichung 5.13 berechnet werden.^[14]

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{d_W}{\lambda_W} + \frac{1}{\alpha_2} \quad (5.13)$$

Der letzte Wärmetransportmechanismus ist die vor allem bei hohen Temperaturen bedeutende Wärmestrahlung. Im Unterschied zu den zuvor beschriebenen Transportwegen erfolgt die Übertragung der Wärme nicht gekoppelt an einen stofflichen Träger, sondern in Form von elektromagnetischer Strahlung zwischen zwei Oberflächen. Der Wärmestrom durch Wärmestrahlung lässt sich anhand des STEFAN-BOLTZMANN-Gesetzes (Gleichung 5.14) berechnen.^[60]

$$\dot{Q} = \varepsilon \cdot A \cdot T^4 \quad (5.14)$$

Der Emissionsgrad (ϵ) gibt das Verhältnis der Strahlungsintensität eines Körpers verglichen mit der eines schwarzen Körpers an und nimmt Werte zwischen null und eins an.

5.3.4. Dimensionslose Kennzahlen

In der Beschreibung von Fragestellung bezüglich des Stoff-, Impuls- und Wärmetransport wird häufig auf dimensionslose Kennzahlen zurückgegriffen, die es ermöglichen, wichtige Kenngrößen eines Prozesses unabhängig von der Geometrie und Abmessung zu vergleichen. Diese Vorgehensweise geht auf das Π -Theorem von BUCKINGHAM zurück, welches besagt, dass jeder physikalische Vorgang durch den Zusammenhang einer endlichen Anzahl dimensionsloser Kennzahlen beschrieben werden kann. Dimensionslose Kennzahlen beschreiben häufig das Verhältnis verschiedener am Prozess beteiligter physikalischer Größen wie beispielsweise Kräfte, Energie- oder Stoffströme sowie wichtiger Stoffkenngrößen. Ein Beispiel für eine solche dimensionslose Kennzahl ist die bereits im Kapitel 5.3.2 genannte MACH-Zahl. In der Bilanzierung chemischer Reaktoren nimmt die REYNOLDS-Zahl (Gleichung 5.15), die das Verhältnis der Trägheits- zur Reibungskraft angibt, eine besonders wichtige Stellung zur Charakterisierung des Strömungsverhalten ein.^[62]

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} = \frac{v L}{\nu} \quad (5.15)$$

in Gleichung 5.15 sind:

Re : REYNOLDS-Zahl [-]

ρ : Dichte des Fluids [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]

v : Strömungsgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

L : Charakteristische Länge [m]

η : Dynamische Viskosität [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]

ν : Kinematische Viskosität [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

Zwei weitere wichtige Kennzahlen sind die SHERWOOD- und NUSSELT-Zahl, welche zur Beschreibung des Stoffübergangs- beziehungsweise Wärmeübergangsverhaltens verwendet werden. Die SHERWOOD-Zahl entspricht dabei dem Verhältnis des konvektiven zum diffusiven Stofftransports. Die NUSSELT-Zahl (Gleichung 5.16) stellt das Äquivalent zur SHERWOOD-Zahl in der Charakterisierung des Wärmetransportes dar und ergibt sich aus dem Verhältnis des konvektiven und konduktiven Wärmetransportes.^[14]

$$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda_f} \quad (5.16)$$

in Gleichung 5.16 sind:

Nu : NUSSELT-Zahl [-]

α : Wärmeübergangskoeffizient [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]

L : Charakteristische Länge [m]

λ_f : Wärmeleitfähigkeit des Fluids [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

Diese beiden Kennzahlen stehen in enger Beziehung zu zwei weiteren dimensionslosen Kenngrößen, der SCHMIDT- und der PRANDTL-Zahl, welche alle für den Stoff- beziehungsweise Wärmetransport relevanten Stoffkenngrößen enthalten. Die PRANDTL-Zahl (Gleichung 5.17) stellt dabei die Verknüpfung des Geschwindigkeits- und des Temperaturfeldes dar. Auf diese Weise lässt sich die NUSSELT-Zahl über für viele standardisierte Problemstellungen empirisch gefundenen Korrelation mit der REYNOLDS-Zahl verknüpfen. Auf diese Weise wird eine Abschätzung des Wärmeübergangsverhaltens in Abhängigkeit des Strömungsverhaltens ermöglicht. Das in diesen Korrelationen häufig auftretende Produkt der REYNOLDS- und PRANDTL-Zahl wird als PÉCLET-Zahl (Pe) bezeichnet (Gleichung 5.18).^[14,62]

$$Pr = \frac{v}{a} = \frac{\eta c_p}{\lambda} \quad (5.17)$$

in Gleichung 5.17 sind:

Pr : PRANDTL-Zahl [-]

a : Temperaturleitfähigkeit [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

c_p : Spezifische Wärmekapazität [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

λ : Wärmeleitfähigkeit [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

$$Pe = Re \cdot Pr \quad (5.18)$$

In der Beschreibung freier Konvektion wird anstelle der REYNOLDS-Zahl häufig die GRASHOF-Zahl (Gleichung 5.19) verwendet, welche dem Verhältnis des statistischen Auftriebs zur Viskosität entspricht.^[62]

$$Gr = \frac{g L^3 \beta \Delta T}{\nu^2} \quad (5.19)$$

in Gleichung 5.17 sind:

Gr : GRASHOF-Zahl [-]

g : Erdbeschleunigung [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]

β : Isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient [K^{-1}]

ΔT : Temperaturdifferenz [K]

Analog zur PÉCLET-Zahl kann im Falle der freien Konvektion die RAYLEIGH-Zahl (Ra) als Produkt der GRASHOF- und PRADTL-Zahl definiert werden (Gleichung 5.20).^[62]

$$Ra = Gr \cdot Pr \quad (5.20)$$

Die RAYLEIGH-Zahl gibt Rückschlüsse auf den primären Wärmetransportweg. Oberhalb eines kritischen Wertes tritt primär Konvektion, unterhalb dieses Wertes Wärmeleitung auf.^[62]

5.4. Modellierung chemischer Prozesse

5.4.1. Modellierung in der Chemie

Die theoretische Beschreibung verschiedener in der Natur ablaufenden Prozesse und Vorgänge in Form von Modellen ist genau wie in anderen Naturwissenschaften ein wesentlicher Aspekt der Chemie als Wissenschaft. Dies umfasst qualitative Modelle, die den Ablauf eines solchen Prozesses zu erklären versuchen. Als Beispiele können hierfür die verschiedenen Atom- und Molekül-(orbital)-Modelle, die Reaktionsmechanismen der organischen Chemie oder auch die HARKINS-Theorie^[63] zur Beschreibung der Emulsionspolymerisation genannt werden.

Der Versuch der Vorhersage verschiedener Vorgänge durch quantitative beziehungsweise mathematische Modelle ist ebenfalls ein wichtiger Teil der Chemie seit ihrem Beginn als unabhängige Wissenschaft. Solche Modelle reichen von einfachen algebraischen Gleichungen, über gewöhnliche und partielle Differentialgleichungen bis hin zu komplexen Systemen bestehend aus einer großen Anzahl gekoppelter partieller Differentialgleichungen oder die Beschreibung über stochastische Ansätze. Mit der sich stetig weiterentwickelten Computertechnologie und dem Zugriff auf höhere Rechenleistung ist es möglich, immer komplexere Modelle zu lösen. Die computergestützte Modellierung und Simulation kommt dabei in vielen Bereichen der Chemie zum Einsatz. Auf der molekularen Skala können Energielevel, Strukturen oder Anregungsvorgänge von Molekülen über verschiedene *ab-initio* Methoden, wie HATREE-FOCK, Dichte-Funktional-Theorie oder *Post*-HATREE-FOCK-Methoden, berechnet werden.^[64] Größere Moleküle können abhängig von ihrer Größe über semi-emprische Methoden^[65] oder molekülmechanischen Ansätzen^[66] beschrieben werden. Das sogenannte *molecular modelling* ist dabei eine wichtige Methode im Verständnis biochemischer Vorgänge und der Wirkstoffentwicklung.^[66] Die Kinetik chemischer Reaktionen ist ein weiteres wichtiges Gebiet in denen Modellierung und Simulationen eingesetzt werden (siehe Kapitel 5.4.2). Aber auch wichtige makroskopische Eigenschaften wie Partikelgrößenverteilungen^[67], mechanische und Stoffeigenschaften sind über Modelle beschreibbar. Das Ende stellen verfahrenstechnische Fragestellungen dar, in denen Stoff-, Wärme- und Impulsbilanzen über verschiedene Methoden modelliert und simuliert werden.

5.4.2. Modellierung chemischer Reaktionen und Kinetik

Die Beschreibung und Modellierung der Kinetik chemischer Reaktion spielt eine wichtige Rolle für die Auslegung und Bilanzierung eines chemischen Prozesses. Grundsätzlich lässt sich die Kinetik chemischer Reaktionen deterministisch, basierend auf Differentialgleichungen, oder mittels stochastischen Modellen beschreiben. Die deterministische Beschreibung stellt hierbei den am häufigsten verwendeten Ansatz dar.

Die Reaktionsgeschwindigkeit (r) als Änderung der Produktkonzentration mit der Zeit ($\frac{dc_{\text{Produkt}}}{dt}$) ergibt sich dabei je nach zugrundeliegender Reaktionsordnung (z_i) aus dem Produkt der Konzentrationen (c_i) der an der Reaktion beteiligten Spezies.^[13]

$$r = \frac{dc_{\text{Produkt}}}{dt} = k_r \cdot \prod_i c_i^{z_i} \quad (5.21)$$

Im Falle komplexerer Prozesse, in dem viele parallel laufende Reaktionen beteiligt sind, ergeben sich Differentialgleichungssysteme, bestehend aus vielen gekoppelten Differentialgleichungen. Beispiele für solche komplexen Reaktionssysteme können katalysierte Reaktionen oder Polyreaktionen sein. Im Falle der Polyreaktionen besteht die Schwierigkeit in der Beschreibung der wachsenden und toten Polymerketten. Für eine vollständige Beschreibung eines solchen Systems müssten jede mögliche Kettenlänge und Zusammensetzung als separate Spezies modelliert werden, sodass sich eine schwer zu handhabende Menge an Differentialgleichung ergibt. Ein möglicher Ansatz ist die Beschreibung der Polymerketten anhand ihrer statistischen Momente.^[68,69]

$$\mu_k^l = \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \quad (5.22)$$

$$\mu_k^d = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (5.23)$$

Die Momente der wachsenden Ketten werden als μ_k^l , die der toten Ketten als μ_k^d abgekürzt. Dabei entspricht das nullte Moment der Konzentration der jeweiligen Spezies. Die wichtigen Kenngrößen eines Polymers, das Zahlen- (M_n) und Massenmittel (M_w) der Molmassenverteilung, lassen sich ebenfalls aus den Momenten der Verteilung und der molaren Masse des Monomers (M_0) berechnen.^[69]

$$M_n = M_0 \cdot \frac{\mu_1^l + \mu_1^d}{\mu_0^l + \mu_0^d} \quad (5.24)$$

$$M_w = M_0 \cdot \frac{\mu_2^l + \mu_2^d}{\mu_1^l + \mu_1^d} \quad (5.25)$$

Ein weiterer und genauerer Ansatz ist die Beschreibung der Polymerketten als gewichtete statistische Verteilungen. Ein solcher Ansatz wurde von M. WULKOW und P. DEUFLHARD entwickelt und nutzt die gewichtete diskrete GALERKIN-Methode^[70], die im zur Modellierung von Polyreaktionen optimierten Softwarepaket Predici[®] implementiert ist.^[71–73] Neben der Modellierung kinetischer Systeme in Form deterministischer Differentialgleichungen, stellt die Verwendung stochastischer Modelle eine alternative beziehungsweise Ergänzung dar.^[74,75] Auch zur Beschreibung von Polyreaktionen wurden stochastische Modelle bereits erfolgreich eingesetzt.^[76,77] Mit der Hybrid-Monte-Carlo-Methode enthält auch Predici[®] die Möglichkeit, die Vorteile eines stochastischen Modellansatzes zu nutzen, um Zugriff auf Eigenschaften, wie die räumliche Struktur der Polymerketten oder genauere Information über den Einbau von Co-Monomeren, zu erhalten.^[77–79]

5.5. Dynamische Strömungsmechanik

Zur Modellierung und Simulation von Systemen, in denen eine Beschreibung des Strömungsfeldes notwendig ist, müssen die im Kapitel 5.3.2 gezeigten NAVIER-STOKES-Gleichungen gelöst werden. Da dies nur für einige einfache Fälle analytisch möglich ist, wird auf eine numerische Methode (die numerische Strömungsmechanik) zurückgegriffen werden. Dazu werden die zugrundeliegenden Differentialgleichungen diskreditiert. Das bedeutet, dass diese in ein System algebraischer Gleichungen genähert und für kleine Gebiete in Raum und Zeit gelöst werden. Zur Lösung strömungsmechanischer Fragestellungen sind verschiedene Diskreditierungsmethoden anwendbar. Die wichtigsten sind die Finite-Differenzen-Methode (FDM), die Finite-Volumen-Methode (FVM) und die Finite-Elemente-Methode (FEM). Allen Methoden ist gemeinsam, dass zur Lösung ein numerisches Gitter (häufig mit dem englischen Begriff *mesh* bezeichnet) notwendig ist. Diese Gitter stellen diskreditierte Darstellungen der untersuchten Geometrie dar und unterteilen das Lösungsgebiet in eine endliche Anzahl kleiner Teilgebiete. Für zweidimensionale Geometrien werden dabei häufig Drei- oder Vierecke, für dreidimensionale Geometrien Tetraeder oder Hexaeder verwendet. Die Gitter müssen engmaschig genug sein, um die untersuchten physikalischen Phänomene ausreichend genau zu beschreiben. Beispiele für verschiedene Gittertypen sind in Abbildung 5.8 gezeigt.^[59]

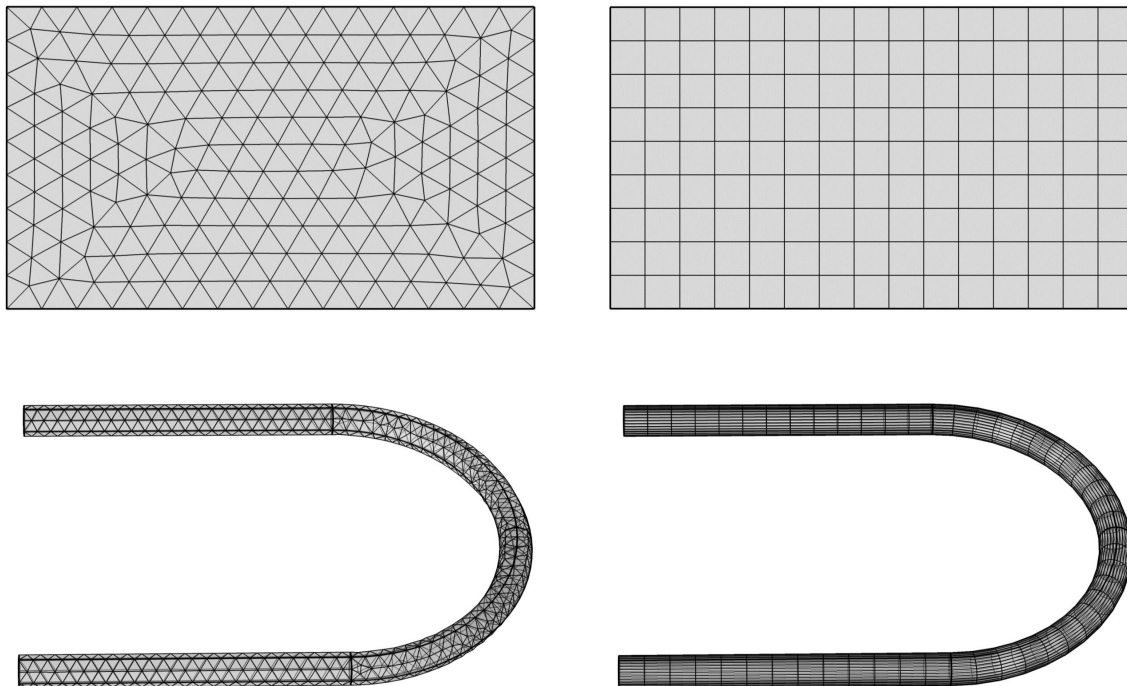


Abbildung 5.8: Beispiele für verschiedene Gittertypen. Oben links ist ein zweidimensionales trigonales Gitter, rechts daneben ein zweidimensionales Viereckgitter gezeigt. Unten sind dreidimensionale Gitter, in Form eines tetraedrischen und eines strukturierten Rechteckgitters, dargestellt.

Die CFD wird in vielen Bereichen der Wissenschaft und Technik erfolgreich angewendet. Dazu gehören verschiedene Ingenieurdisziplinen, wie Maschinenbau^[80], Verfahrenstechnik^[81], Bauwesen^[82], Luft-^[83], Raumfahrt-^[84] oder Schifffahrtstechnik^[85], Medizin^[86] und Geo-^[87] und Ozeanwissenschaften^[88]. Auch in der Chemie hat die CFD in den letzten Jahren verstärkt Einzug erhalten.^[89–92] Ein weiteres Anwendungsgebiet sind die Computergrafik und Animationstechnik. Hier wird die numerische Lösung der NAVIER-STOKES-Gleichungen zur Animation realistischer Fluidbewegungen beispielsweise von Nebel, Rauch oder Wasser, eingesetzt.^[93]

Zur Anwendung der CFD gibt es eine ganze Reihe verschiedener Tools und Softwarepakete, die in Industrie und Forschung unterschiedlich stark eingesetzt werden. Als Beispiele für CFD-Programme können ANSYS®^[94] und *COMSOL Multiphysics*®^[95] genannt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm *COMSOL Multiphysics*® verwendet, welches als Multiphysik-Tool neben der Lösung strömungsmechanischer Problemstellungen auch für viele weitere Prozesse wie Wärme-^[96] und Stofftransport^[97], chemische Reaktionen^[98,99], Strahlung^[100], Elektrodynamik^[101] und -magnetik^[102], Plasmaphysik^[103] oder akustische Felder^[104] eingesetzt werden kann.

Auch zur Verbesserung des Verständnisses des thermischen Verhaltens chemischer Reaktionen kann die CFD einen entscheidenden Beitrag liefern. So wurde das thermische Verhalten im Reaktor während einer Polystyrol-Synthese in mehreren Studien mittels einer Kombination eines CFD- mit einem kinetischen Modell untersucht. In der Veröffentlichung von CUI *et. al.* wird dabei das Wärmeübertragungsverhalten einer thermisch außer Kontrolle geratenen (durchgehenden) Polystyrolsynthese in einem Rc1-Kalorimeter simuliert und Einflussfaktoren wie die Rührgeschwindigkeit oder der Kühlmittelstrom näher untersucht.^[92] Die Einflüsse der Viskosität auf das Temperaturfeld wurden zuvor von JIANG *et. al.* ebenfalls durch CFD analysiert.^[91] Zwei weitere Studien von MILEWSKA *et. al.* beschäftigen sich mit einem thermischen Durchgehen ausgelöst durch einen Ausfall des Rührwerkes.^[89,90] Auch die Übertragung der komplexen Kinetiken von Polyreaktionen für den Einsatz in der CFD wird mit neuen Ansätzen weiter vorangetrieben.^[105]

Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Entwicklung neuartiger Reaktionssysteme, in der CFD-Simulationen einen entscheidenden Beitrag liefern. Diese Reaktionssysteme werden häufig im Milli- und Mikroreaktor-Maßstab ausgelegt und nutzen neue Fertigungsmethoden wie die 3D-Druck-Technologie.^[106–108] So beschäftigen sich viele aktuelle Studien mit der Entwicklung und Charakterisierung der Mischgüte und Leistungsfähigkeit von Mikromixern und nutzen dazu CFD-Simulation.^[109–111] In Kombination mit der 3D-Druck-Technologie können Reaktoren^[112] und *Equipment*, wie Rührer^[113] oder Messkammern, am Computer entwickelt, optimiert und für spezifische Aufgabenfelder maßgeschneidert werden.^[114]

6. Bilanzierung und Modellierung eines Rückflusskalorimeters

6.1. Einführung

Aufgrund des in vielen Polymerisationen, besonders den radikalischen Prozessen, stark ausgeprägten exothermen Charakters, ist eine effektive Kühlung zur sicheren und kontrollierten Durchführung dieser Reaktionen von entscheidender Bedeutung. Eine weitere Limitierung, die eine effektive Kühlung vieler Polymerisationsprozesse erschwert, entsteht durch die starke Zunahme der Viskosität im Verlauf der Polymerisation. Dieser, besonders in Massen- und Lösungsmittelpolymerisationen ausgeprägte Effekt, führt zu einer deutlichen Verlangsamung der Wärmeübertragung, sodass die herkömmliche Kühlung über den Reaktormantel an Effektivität verliert. Ein attraktiver und häufig verwendeter Ansatz, um die effektive Kühlung solcher Reaktionen zu ermöglichen, stellt die Ausnutzung der Siedekühlung dar.^[115]

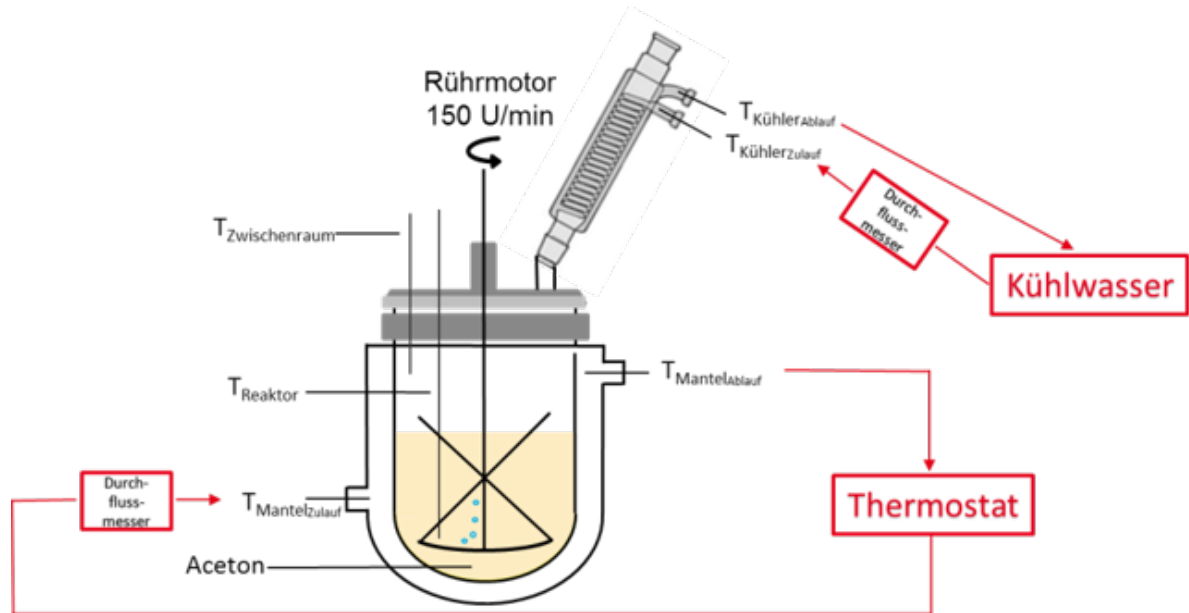
Obwohl viele auch industriell durchgeführte Polymerisationen die Siedekühlung nutzen, gibt es nur wenige Ansätze zur Modellierung eines solchen Prozesses. C. VILLA *et al.*^[115] untersuchten das dynamische Verhalten einer in einem siede- und wandgekühlten kontinuierlichen Rührkessel durchgeführten Polymerisation von Styrol. Dazu wurde ein Modell erstellt, welches basierend auf einem kinetischen Modell die gekoppelte Lösung der Stoff- und Wärmebilanz ermöglicht. Dieses Modell konnte erfolgreich eingesetzt werden, um den Effekt einiger Prozessgrößen, wie der Verweilzeit, sowohl auf andere Prozessgrößen, wie den Temperatur- oder Umsatzverlauf, als auch Produkteigenschaften wie der mittleren Molmasse zu untersuchen.

Eine weitere Studie von N. HVALA *et al.*^[116] beschäftigte sich mit der Regelung eines siedegekühlten halbkontinuierlichen Polymerisationsreaktors über die kontrollierte Dosierung der Reaktanten. Dazu wurde ebenfalls ein mit einem kinetischen Modell gekoppeltes Reaktortemperaturmodell verwendet. Die Siede- und Rücklaufströme werden hier allerdings nicht direkt modelliert, stattdessen wird von einer ausschließlichen Kühlung über die Siedekühlung ausgegangen, sodass der resultierende Wärmestrom unterhalb der Kondensatorkapazität genau der Reaktionswärme entspricht. Dieser Ansatz wurde gewählt, da keine direkten Informationen über die auftretenden Ströme vorhanden sind.

Die Rückflusskalorimetrie ermöglicht es einen siedegekühlten Prozess genauer zu untersuchen.^[34,46–49] In dieser Arbeit wurde ein Modell eines siedegekühlten (*semi*-)-*Batch*-Reaktors in Predici® erstellt und in enger Zusammenarbeit mit A. KETELSEN^[117] und M. DÜVELL^[118] mittels eines im Rahmen einer Masterarbeit aufgebauten Rückflusskalorimeters zur Untersuchung von Lösungspolymerisationen validiert.

6.2. Aufbau der Apparatur

Das in dieser Arbeit untersuchte Rückflusskalorimeter wurde von M. DÜVELL im Rahmen seiner Masterarbeit aufgebaut (siehe Abbildung 6.1).^[118] Es wurde zur Untersuchung von am Siedepunkt durchgeführter Lösungsmittelpolymerisation entworfen.



Zeichnung von Mirko Düvell

Abbildung 6.1: Aufbau des verwendeten Rückflusskalorimeters.^[118]

Der eingebaute Reaktor ist ein 2 L Doppelmantel Glasreaktor von RETTBERG. Es wurden sowohl Glas- (ebenfalls von der Firma RETTBERG) als auch ein Edelstahldeckel verwendet. Als Rührwerk wurde ein Paravisc-Rührer der Firma EKATO eingesetzt. Bei dem verwendeten Rückflusskühler handelte es sich um einen vom Glasbaumeister P. HARRY gefertigten Doppelhelix Intensivkühler mit einer Kühlfläche von 1163 cm³. Der Mantelkreislauf des Reaktors wird mit einem JULABO F30-C-Thermostaten versorgt. Der Kühlwasserkreislauf des Rückflusskühlers wurde über die Kühlwasserleitung des Instituts versorgt. Der Aufbau enthält sechs Temperatursensoren an denen die Temperatur durch Pt-100 Sensoren gemessen wird. Diese sind an Zu- und Ablauf des Reaktormantels ($T_{\text{Mantel,Ein}}$ und $T_{\text{Mantel,Aus}}$) beziehungsweise des Rückflusskühlers ($T_{\text{Kühler,Ein}}$ und $T_{\text{Kühler,Aus}}$), in der Reaktionslösung (T_{Reaktor}) sowie oberhalb der Reaktionslösung ($T_{\text{Zwischenraum}}$) platziert. Zur Messung der in dem Reaktor- und Kondensatorkreisläufen auftretenden Massenströme wurden zwei *RS Pro mass flow controller* verbaut. Zur Messung der Rückflussrate wurde der Aufbau um ein Rücklaufgefäß, mit einem Ablaufvolumen von 31.38 mL erweitert, das direkt unterhalb des Kühlers eingehängt wurde. Über die Messung der Zeit zwischen zwei Entleerungen des Gefäßes, kann auf diese Weise der Rücklaufstrom bestimmt werden. Die Bilanzierung des Kalorimeters erfolgt über den Kühlwasserkreislauf nach der Methode der Wärmebilanzkalorimetrie (siehe Gleichung 6.1).

$$\dot{Q} = \dot{m}_{\text{Kühler}} \cdot c_{p,\text{Wasser}} \cdot \Delta T_{\text{Kühler}} \quad (6.1)$$

in Gleichung 6.1 sind:

$\dot{Q}$: Wärmestrom [W]

$\dot{m}_{\text{Kühler}}$: Massenfluss des Kühlwassers [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]

$c_{p,\text{Wasser}}$: Spezifische Wärmekapazität des Kühlwassers [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

$\Delta T_{\text{Kühler}}$: Temperaturdifferenz zwischen Zu- und Ablauf ($T_{\text{Kühler,Aus}} - T_{\text{Kühler,Ein}}$) [K]

6.3. Modellaufbau

Das in Kapitel 6.2 beschriebene Rückflusskalorimeter wurde in Predici[®] modelliert. Ziel der Modellierung ist der Aufbau eines Modells, das sowohl die im Reaktor stattfindende Reaktionskinetik, als auch die Wärmebilanzen des Reaktors, Rückflusskühlers und aller im Kalorimeter enthaltenen Regelkreisläufen möglichst akkurat beschreibt. Des Weiteren soll der im Kondensator auftretende Rückflussstrom berechnet werden. Das Grundgerüst des Modells besteht aus vier separaten Bilanzräumen, die in Predici[®] als *Reaktoren* umgesetzt sind. Für den Reaktor und Rückflusskühler werden Stoff- und Wärmebilanz gekoppelt gelöst. Die Regelkreisläufe des Reaktors und Kühlers werden als reine Wärmebilanzräume behandelt. Der Aufbau des Modells ist in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt. Sie enthält die vier Bilanzräume und alle zur Modellierung wichtigen Größen. Die vom Modell berechneten Bilanzgrößen (Ausgangstemperaturen des Kühlers und Reaktormantels) sind dabei Fett dargestellt.

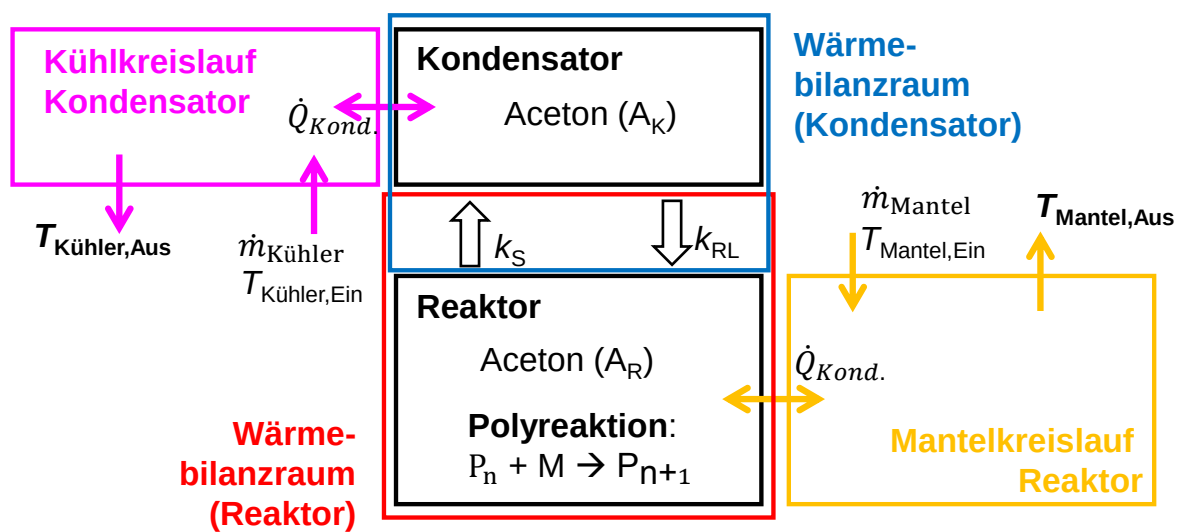


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Modellaufbaus inklusive aller Bilanzräume, wichtigen Größen sowie Stoff- und Wärmeströmen.

Der erste und wichtigste betrachtete Bilanzraum ist der Reaktor. Er enthält alle an der Reaktion beteiligten Spezies (Monomer, wachsende, tote Polymerketten und Initiatoren) sowie das Lösungsmittel, welches in den untersuchten Versuchen Aceton war. Die Massenbilanz entspricht der allgemeinen Massenbilanz eines *semi-Batch*-Reaktors. Zusätzlich treten weitere Massenströme in Form des Siede- und Rücklaufstroms auf. Die sich ergebende Massenbilanz einer Spezies i ist in Gleichung 6.2 gezeigt und enthält die Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies r_i (mit der molaren Masse M_i und der Dichte ρ_i der Spezies).

$$\frac{dm_{i,\text{Reaktor}}}{dt} = \frac{r_i \cdot M_i}{\rho_i} + \dot{m}_{i,\text{RL}} - \dot{m}_{i,\text{S}} + \dot{m}_{i,\text{Dosierung}} \quad (6.2)$$

Nicht alle möglichen Stoffströme treten dabei für alle im Reaktor enthaltenen Spezies auf. Es wird die Vereinfachung getroffen, dass nur das Lösungsmittel siedet und den Reaktor in Richtung des Kondensators verlässt. Gleichzeitig ist das Lösungsmittel nicht an der stattfindenden Reaktion beteiligt. Es werden alle Übertragungsreaktion auf das Lösungsmittel vernachlässigt. Der Übergang des Lösungsmittels vom Reaktor (A_R) in den Kondensator (A_K) und zurück ist in Predici[®] mit Hilfe des Moduls *Reactor Transfer* umgesetzt. Das der Berechnung der Polymerisation zugrundeliegende kinetische Modell entspricht einer vereinfachten Form des von A. KETELSEN im Rahmen seiner Doktorarbeit entwickelten Modells einer Lösungspolymerisation des Butylacrylats.^[117] Das hier verwendete Modell ist auf die wichtigsten Schritte der radikalischen Polymerisation den Initiatorzerfall, Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch beschränkt (siehe Gleichung 6.3-6.7).

Initiatorzerfall:



Kettenstart:



Kettenwachstum:



Kettenabbruch:



In den Gleichungen 6.3-6.7 sind I der Initiator, $I\cdot$ das Initiatorradikal, M das Monomer, $P_m\cdot$ und $P_n\cdot$ das lebende Polymeradikal mit m beziehungsweise n Monomereinheiten. $P_{m+n,tot}$ ein totes Polymer der Länge $m+n$, $P_{m,tot,g}$ ein totes Polymer mit gesättigten Ende und $P_{m,tot,u}$ ein totes Polymer mit ungesättigten Ende. Im weiteren Verlauf werden alle toten Polymere als P_{tot} zusammengefasst. Die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten des Initiatorzerfalls (k_z), Kettenstarts (k_p), Kettenwachstums (k_p), der Kombination (k_c) und Disproportionierung (k_d) sowie die Reaktionsenthalpie des Kettenwachstums (ΔH_p) sind der Literatur^[117,119-121] entnommen und in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Implementierung in Predici[®] erfolgt über die Module *Kinetic* (Initiatorzerfall), *Initiation(anion)* (Kettenstart), *Propagation* (Kettenwachstum) und *Combination* (Kettenabbruch). Als Initiator wurde V-70 (2,2-Azobis[4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril]) verwendet. Dieser wird im weiteren Verlauf als „Initiator“ bezeichnet.

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der im Polymerisationsmodell verwendeten kinetischen Konstanten (in Form ihrer Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren (k_∞) sowie des Radikalausbeutefaktors (f) und der Reaktionsenthalpie der Polymerisation (ΔH_p).

Reaktionsschritt	Aktivierungsenergie [$J \cdot mol^{-1}$]	k_∞ [verschiedene Einheiten]
Initiatorzerfall ^[117]	$1.29 \cdot 10^5$	$1.38 \cdot 10^{13} [s^{-1}]$
Kettenstart/-wachstum ^[119]	$1.79 \cdot 10^4$	$2.21 \cdot 10^4 [L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$
Kettenabbruch (Kombination) ^[120]	$1.19 \cdot 10^4$	$5.30 \cdot 10^9 [L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$
Kettenabbruch (Disprop.) ^[120]	-	-
Parameter	Wert [verschiedene Einheiten]	
f (Initiator)	0.5	
ΔH_p ^[121]	$78.00 \cdot 10^1 [kJ \cdot mol^{-1}]$	

Die Massenbilanz des Reaktors ist durch den Übergang des Lösungsmittel in den Kondensator und den resultierenden Rücklaufstrom mit der des Kondensator gekoppelt. Da im Kondensator nur eine Spezies (A_K) enthalten ist, entspricht die Massenbilanz des Kondensators der des Acetons und setzt sich aus dem Siedestrom ($\dot{m}_S$) und des Rücklaufstroms ($\dot{m}_{RL}$) zusammen (siehe Gleichung 6.8).

$$\frac{dm_{A_K}}{dt} = \dot{m}_S - \dot{m}_{RL} \quad (6.8)$$

Die Massenbilanz des Reaktors ist außerdem über alle enthaltenen Terme direkt oder indirekt mit der Wärmebilanz gekoppelt. Die Wärmebilanz des Reaktors, als Produkt der zeitlichen Änderung der Reaktortemperatur ($\frac{dT_R}{dt}$), der im Reaktor enthaltenen Masse ($\frac{dm_R}{dt}$) und der spezifischen Wärmekapazität des Reaktors ($c_{p,R}$), ist in Gleichung 6.9 gezeigt. Sie enthält den durch die Verdampfung des Lösungsmittel entzogenen Wärmestrom ($\dot{Q}_S$), den durch das zurücklaufende Lösungsmittel eingetragenen konvektiven Wärmestrom ($\dot{Q}_{RL}$), die Reaktionswärme ($\dot{Q}_R$) und den konduktiven Wärmestrom aus den Reaktormantel in den Reaktor.

Zusätzlich treten je nach Betriebsmodus weitere Wärmeströme, wie der konvektive Wärmestrom durch die Dosierung im *semi-Batch*-Betriebsmodus, Wärmeeintrag durch eine interne Heizquelle ($\dot{Q}_{\text{Input}}$) oder Wärmeeinträge durch das Rührwerk ($\dot{Q}_{\text{Rührwerk}}$) auf.

$$\dot{Q}_{\text{Akku}} = c_{p,R} \cdot \frac{dm_R}{dt} \cdot \frac{dT_R}{dt} = \dot{Q}_S + \dot{Q}_{\text{RL}} + \dot{Q}_R + \dot{Q}_{\text{R,Kond.}} + (\dot{Q}_{\text{Konv.,SB}} + \dot{Q}_{\text{Input}} + \dot{Q}_{\text{Rührwerk}}) \quad (6.9)$$

Die spezifische Wärmekapazität des Bilanzraums ergibt sich aus der Zusammensetzung der im Reaktor enthaltenen Spezies sowie des Reaktormaterials und wird von Predici[®] auf Basis der Massenbilanz berechnet. Im Anhang A.1.2 sind die im Modell verwendeten spezifischen Wärmekapazitäten der verschiedenen Spezies (entnommen aus der Literatur)^[122–124] zusammengefasst. Der durch die Verdampfung des Lösungsmittels entstehende Wärmestrom (siehe Gleichung 6.10) ergibt sich aus dem Produkt der Verdampfungsenthalpie des Acetons (ΔH_v) (siehe Anhang A.1.3) und dem Massenstrom der Verdampfung im folgenden als Siedestrom bezeichnet ($\dot{m}_s$).

$$\dot{Q}_S = \dot{m}_s \cdot \Delta H_v \quad (6.10)$$

Die Berechnung des Siedestroms stellt das Herzstück des Modells dar (siehe Gleichung 6.11) und basiert auf der Wärmebilanz des Reaktors. Dazu wird diese zunächst ohne den Anteil des Siedestroms berechnet. Liegt die resultierende Temperatur unterhalb der Siedetemperatur wird der Siedestrom auf null gesetzt. Wenn die Reaktortemperatur die Siedetemperatur erreicht beziehungsweise überschreitet, wird die gesamte Energie, die zu einer Erhöhung der Temperatur (ΔT_{hyp}) über die Siedetemperatur (T_S) hinaus führen würde, zur Verdampfung des Lösungsmittels genutzt.

$$\dot{m}_S = \begin{cases} 0 & T_R \leq T_S \\ \frac{c_{p,R} \cdot \dot{m}_R \cdot \Delta T_{\text{hyp}}}{\Delta H_v} & T_R > T_S \end{cases} \quad (6.11)$$

Der durch das zurücklaufende Lösungsmittel entstehende konvektive Wärmestrom (siehe Gleichung 6.12) ergibt sich aus der Wärmekapazität des Acetons ($c_{p,\text{Aceton}}$), dem zurücklaufenden Massenstrom ($\dot{m}_{\text{RL}}$) und der Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Reaktor ($(T_K - T_R)$).

$$\dot{Q}_{\text{RL}} = c_{p,\text{Aceton}} \cdot \dot{m}_{\text{RL}} \cdot (T_K - T_R) \quad (6.12)$$

Zur Berechnung des Rücklaufstroms wird die im Kondensator enthaltene Masse (m_K) durch die Verweilzeit im Kondensator (τ_K) geteilt (siehe Gleichung 6.13). Im Falle des untersuchten Kalorimeters mit einem Rückflusskühler wurde die Verweilzeit gleich der Zeitschrittlänge (1 Sekunde) der Simulation gesetzt, sodass die Menge des zurücklaufenden Lösungsmittels der verdampfenden entspricht. Diese Annahme wurde getroffen, da aufgrund des experimentellen Aufbaus das gesamte verdampfende Lösungsmittels bereits im unteren Bereich des Rückflusskühlers kondensiert und direkt zurückläuft.

Bei der Übertragung auf größere Kondensatorsysteme, wie sie in Produktionsanlagen eingesetzt werden, kann die Verweilzeit angepasst werden.

$$\dot{m}_{\text{RL}} = \frac{m_{\text{K}}}{\tau_{\text{K}}} \quad (6.13)$$

Die Reaktionswärme wird basierend auf dem jeweiligen kinetischen Modell aus der Reaktionsgeschwindigkeit (r), dem Reaktorvolumen V_{R} und der Reaktionsenthalpie berechnet (Gleichung 6.14). Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und den Konzentrationen der beteiligten Spezies (siehe Gleichung 5.21). In der untersuchten Polymerisation ist die Kettenwachstumsreaktion mit der Reaktionsenthalpie (ΔH_{p}) die für die Wärmeerzeugung bestimmende Teilreaktion. Deren Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Wachstumskonstante (k_{p}), der Konzentration des Monomers (c_{M}) und dem nullten Moment der wachsenden Polymerkette (μ_0^1).

$$\dot{Q}_{\text{R}} = r \cdot V_{\text{R}} \cdot \Delta H_{\text{p}} \quad (6.14)$$

mit:

$$r = k_{\text{p}} \cdot c_{\text{M}} \cdot \mu_0^1$$

Der konduktive Wärmestrom zwischen Reaktorinnenraum und Mantel (Gleichung 6.15) ergibt sich aus dem Wärmedurchgangskoeffizienten (k_{R}), der Reaktorfläche (A_{R}) und der Temperaturdifferenz zwischen der Reaktortemperatur (T_{R}) und der mittleren Reaktormanteltemperatur ($\bar{T}_{\text{RM}}$).

$$\dot{Q}_{\text{R,Kond.}} = k_{\text{R}} \cdot A_{\text{R}} \cdot (T_{\text{R}} - \bar{T}_{\text{RM}}) \quad (6.15)$$

Im Modell können verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Wärmedurchgangskoeffizienten gewählt werden. So können entweder feste Werte, eine Änderung über den Simulationsverlauf basierend auf experimentellen Daten oder eine vollständige Modellierung über eine NUSSELT-Korrelation eingesetzt werden. Der Wärmedurchgangskoeffizient ergibt sich wie im Kapitel 5.3.3 beschrieben aus den inneren (α_{R}) und äußeren (α_{RM}) Wärmeübergangskoeffizienten sowie der Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwand (siehe Gleichung 5.13). Die Wärmeübergangskoeffizienten können aus der NUSSELT-Zahl nach Gleichung 5.16 berechnet werden. Zur Berechnung des äußeren und inneren Wärmeabgangskoeffizienten werden zwei verschiedene NUSSELT-Korrelationen verwendet. Gleichung 6.16 beschreibt den inneren Wärmeübergang und enthält die REYNOLDS- und PRANDTL-Zahl des Reaktormantels, die nach Gleichung 5.15 und 5.17 berechnet werden. Die charakteristische Länge in der REYNOLDS- und NUSSELT-Zahl beträgt $L = 1.633 \cdot L_{\text{s}}$ wobei L_{s} der Spaltbreite entspricht. Als Strömungsgeschwindigkeit in der REYNOLDS-Zahl wird die hydraulische Geschwindigkeit ($v_{\text{h}} = \sqrt{v_{\text{s}} \cdot v_{\text{ein}}}$) mit Eintrittsgeschwindigkeit (v_{ein}) und der Geschwindigkeit im Spalt (v_{s}) verwendet.

Die einzelnen Geschwindigkeiten können aus dem gemessenen Volumenstrom ($\dot{V}_{M, \text{ein}}$) und den jeweiligen Flächen im Eintritts- und Mantelbereich berechnet werden. Der Faktor $\left(\frac{Pr}{Pr_{\text{Wand}}}\right)^{0.14}$ wird im Falle der Rohrströmung als 1 angenommen.^[14] Die verwendeten temperaturabhängigen Stoffeigenschaften des Wassers sind aus der Literatur entnommen und im Anhang A.1.2 bis A.1.6 zusammengefasst.^[122]

$$Nu_{\text{RM}} = \left\{ \frac{0.03 \cdot Re^{3/4} \cdot Pr}{1 + \frac{1.74 \cdot (Pr-1)}{Re^{1/8}}} \right\} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_{\text{Wand}}} \right)^{0.14} \quad (6.16)$$

Für den inneren Wärmeübergangskoeffizient wird die NUSSELT-Korrelation eines ideal durchmischten Rührkessels verwendet (Gleichung 6.17). Der Koeffizient K ist abhängig vom Typ des verwendeten Rührwerks. Im Falle eines Paravisc-Rührers beträgt sie 0.49 (siehe VDI-Wärmeatlas).^[122] Für die REYNOLDSZAHL wird Gleichung 6.18 mit der Rührerdrehzahl (f_{rot}), dem Rührerdurchmesser ($d_{\text{Rührer}}^2$) und der kinematischen Viskosität (ν) verwendet. Als Wandtemperatur zur Berechnung von Pr_{Wand} wird die mittlere Manteltemperatur angenommen.^[14]

$$Nu_{\text{R}} = K \cdot Re_{\text{R}}^{2/3} \cdot Pr^{1/3} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_{\text{Wand}}} \right)^{0.14} \quad (6.17)$$

$$Re_{\text{R}} = \frac{f_{\text{rot}} \cdot d_{\text{Rührer}}^2}{\nu} \quad (6.18)$$

Alle zur Berechnung der NUSSELT-Zahlen verwendeten Parameter und Stoffwerte sind im Anhang A.1.2 bis A.1.6 zusammengefasst. Für die Stoffwerte wurden der Literatur entnommene temperaturabhängige Korrelationen verwendet.^[122–125] Die Dichte und spezifische Wärmekapazität der Reaktionsmischung wird durch Predici[®] aus den einzelnen Stoffwerten berechnet. Als Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsmischung wird die des Acetons angenommen. Die Oberfläche des Reaktors wird in Abhängigkeit der Füllmenge durch ein Skript berechnet (siehe Anhang A.1.7).

Die Wärmebilanz des Kondensatorinnenraumes basiert ebenfalls auf Gleichung 6.9. Im Kondensator fallen allerdings ausschließlich die Terme für den Siedestrom, Rücklaufstrom und der konduktive Wärmeübergang an. Es wird die Näherung verwendet, dass das gesamte verdampfte Lösungsmittel kondensiert. Die Wärmedurchgangszahl ($k \cdot A$) wird so gewählt, dass das der gesamte durch die Kondensation freiwerdende Wärmestrom durch das Kühlwasser abgeführt wird. Diese Näherung kann verwendet werden, da ein deutlich überdimensionierter Rückflusskühler verbaut ist. Die Kühlkapazität des verwendeten Kühlers wurde von A. KETELSEN^[117] auf 2120 W bestimmt.

Die in den hier durchgeführten Versuchen auftretenden Siedeströmen liegen alle im Bereich von 10 bis 400 W und damit deutlich unterhalb der Kühlerkapazität. Bei einer Anpassung des Modells für größere Anlagen, in der die Kapazität des Kühler erreicht über überschritten werden kann, ist es notwendig dies genauer zu modellieren. Die Wärmedurchgangszahl (Gleichung 6.19) entspricht dem Quotient des Produktes aus Verdampfungsenthalpie und Siedeströms und der logarithmischen Temperaturdifferenz (Gleichung 6.20).

$$k \cdot A \text{ (Kondensator)} = \frac{\Delta H_v \cdot \dot{m}_V}{\Delta T_{ln,KM}} \quad (6.19)$$

mit:

$$\Delta T_{ln,KM} = \frac{(T_S - T_{KM,in}) - (T_S - T_{KM,aus})}{\ln \left(\frac{T_S - T_{KM,in}}{T_S - T_{KM,aus}} \right)} \quad (6.20)$$

Der letzte Teil des Modells umfasst die Wärmebilanzen der jeweilige Kühl- beziehungsweise Heizströme im Reaktor- (RM) beziehungsweise Kondensatormantel (KM). Für beide Bilanzräume wurde die Ausgangstemperatur als Bilanzgröße gewählt. Diese ergibt sich aus der über den gesamten Mantel akkumulierten Wärmemenge und kann nach Gleichung 6.21 berechnet werden.

$$\frac{dT_{RM,aus}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{konv.,ein} - \dot{Q}_{konv.,aus} + \dot{Q}_{kond.}}{\dot{m}_{RM} \cdot c_{p,Wasser}} \quad (6.21)$$

In Gleichung 6.21 ist $\dot{Q}_{konv.,ein}$ der konvektive Wärmestrom durch das einströmende Kühl- und Heizmedium Wasser. Er ergibt sich aus dem Produkt des einströmenden Massenstromes ($\dot{m}_{RM}$) und der Eingangstemperatur ($T_{RM,ein}$). Der Massenstrom und die Eingangstemperatur werden direkt aus den experimentellen Daten übernommen. Die temperaturabhängige Wärmekapazität des Wasser ist (siehe Anhang A.1) aus dem VDI-Wärmeatlas^[122] entnommen. Der ausgehende konvektive Wärmestrom ergibt sich analog aus dem Produkt des Massenstroms und der Wärmekapazität des Wassers. Der konduktive Wärmestrom zwischen Reaktor/Kondensator und Mantel wird nach Gleichung 6.15 berechnet. Dabei werden die in den jeweiligen Wärmebilanzen des Reaktors/Kondensators eingesetzten Wärmedurchgangskoeffizienten verwendet.

Die Implementierung des Modells in Predici® benötigt einige miteinander interagierende Skripte und Reaktionsschritte (Module). Abbildung 6.3 zeigt eine schematische Darstellung der Implementierung mit allen wichtigen Reaktionsschritten und Skripten.

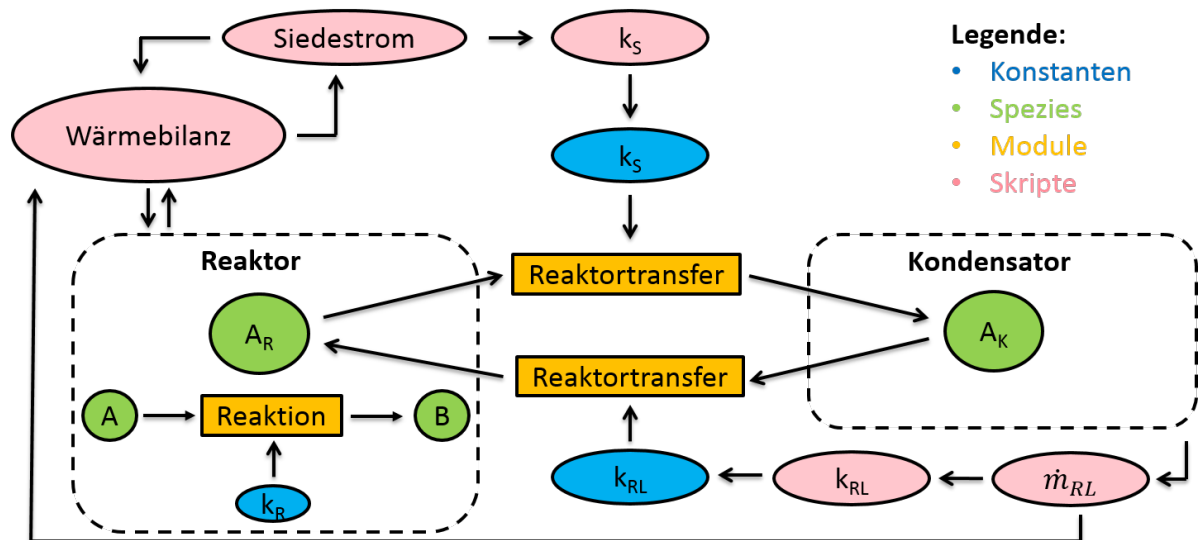


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Modellimplementierung in Predici®. Gezeigt sind die wichtigsten Reaktionsschritte (Module) und zur Berechnung verwendeten Skripte.

Im Zentrum steht der Transfer des Lösungsmittels zwischen Reaktor und Kondensator. Dieses wird über den Reaktortransferschritt gesteuert. Dieser entspricht formal einer Reaktion erster Ordnung. Der im Skript „Siedestrom“ nach Gleichung 6.11 berechnete Massenstrom wird dafür durch das Skript „ k_S “ in eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung mit der Einheit s^{-1} umgerechnet werden. Dies wird analog für den Rücklaufstrom durch die jeweiligen Skripte („ $\dot{m}_{RL}$ “ und „ k_{RL} “) durchgeführt. Alle wichtigen Skripte sind im Anhang A.1.7 zusammengefasst.

6.4. Modellvalidierung und Ergebnisse

6.4.1. Durchgeführte Experimente

Zur Charakterisierung des Kalorimeters und Validierung des in Kapitel 6.3 beschriebenen Modells wurden eine Reihe verschiedener Experimente durchgeführt und anschließend simuliert. Diese umfassen einige Versuche mit reiner Lösungsmittelbefüllung sowie eine Acrylat-Lösungsmittelpolymerisation. In den Versuchen mit reinem Lösungsmittel wurden verschiedene Manteltemperaturen verwendet sowie mittels einer internen Heizquelle gezielt Wärmeströme in das Kalorimeter eingebracht. Außerdem wurden die Einflüsse der Manteltemperatur und Rührgeschwindigkeit auf die Rücklaufströme untersucht.

6.4.2. Verhalten der Apparatur und des Modells bei reiner Lösungsmittelbefüllung

Konstanter Wärmestrom über den Reaktormantel: Im ersten durchgeführten Versuch wurde das Kalorimeter mit 1.0 kg Aceton befüllt, anschließend in 20 Minuten langsam auf die Siedetemperatur des Acetons erhitzt und über 100 Minuten konstant auf dieser Temperatur betrieben. Innerhalb dieses Zeitraum wurden über die Innenheizung zusätzlich unterschiedlich lange (2 bis 10 Minuten) und starke (12 bis 45 W) Heizimpulse eingebracht (siehe Abbildung 6.4).

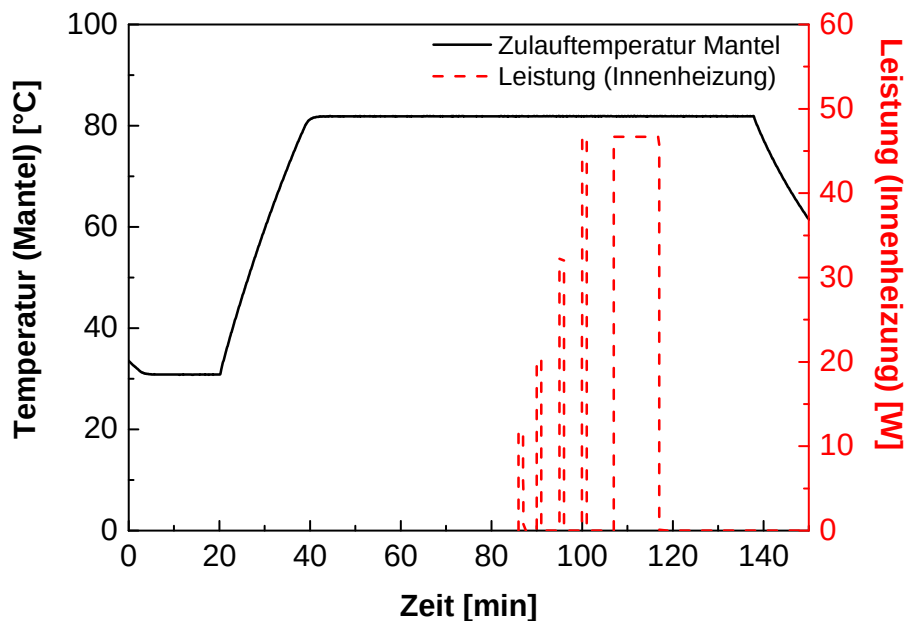


Abbildung 6.4: Experimentelle Zulauftemperatur des Reaktormantels (linke Achse) und Leistungseintrag durch die Innenheizung (rechte Achse).

Für die Simulation wurden die Zulauftemperaturen des Reaktor- und Kondensatormantels, die jeweiligen Volumenströme, die experimentell beobachtete Siedetemperatur und die eingebrachten Leistungen als Input in Form einer *Predici-Procedure* an das Modell übergeben. Für Kondensator und Reaktor ($k \cdot A = 11.3 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$) wurden feste Wärmedurchgangszahlen verwendet. Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit des Modells werden zunächst die simulierten Temperaturverläufe im Reaktorinnenraum und -mantel mit den experimentell beobachteten Temperaturen verglichen (siehe Abbildung 6.5).

Die simulierten Temperaturverläufe im Reaktorinnenraum und -mantel stimmen sehr gut mit den experimentellen überein. Das Modell bildet das Temperaturverhalten des Reaktors in einem einfachen Fall ohne Änderung der Rührergeschwindigkeit oder der Manteltemperatur sehr gut ab. Dies stellt die Basis dar, um das Siedeverhalten richtig beschreiben zu können. Aufgrund der Siedetemperatur als maximale erreichbare Temperatur im Reaktor kann dieses anhand der Reaktordaten nicht analysiert werden. Dazu sind in Abbildung 6.6 die Manteltemperaturen des Kondensators und der simulierte Rücklaufstrom aufgetragen.

Im Fall der Temperaturverläufe können diese mit den experimentellen Daten verglichen werden. Im hier durchgeführten Experiment wurde der Rücklaufstrom nicht aufgezeichnet, sodass ein Vergleich mit den experimentellen Daten nicht möglich ist.

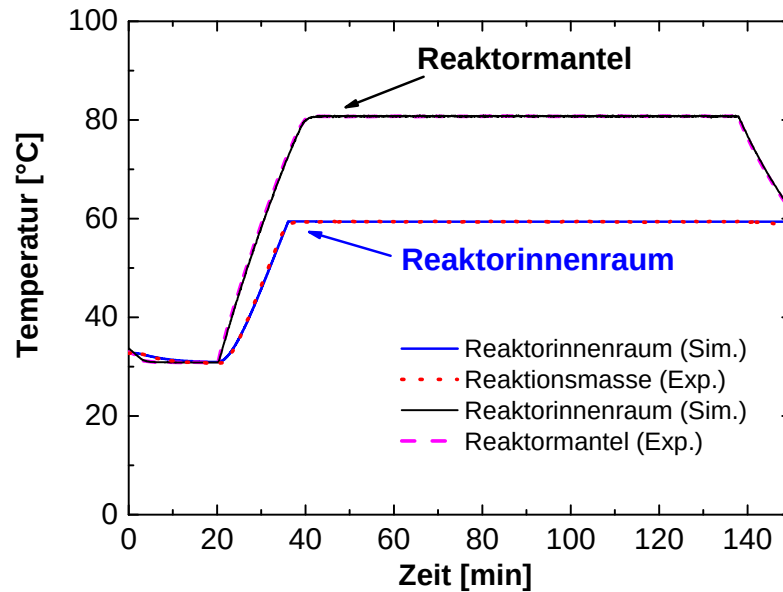


Abbildung 6.5: Simulierte und experimentelle Temperaturverläufe des Reaktorinnenraumes und -mantels.

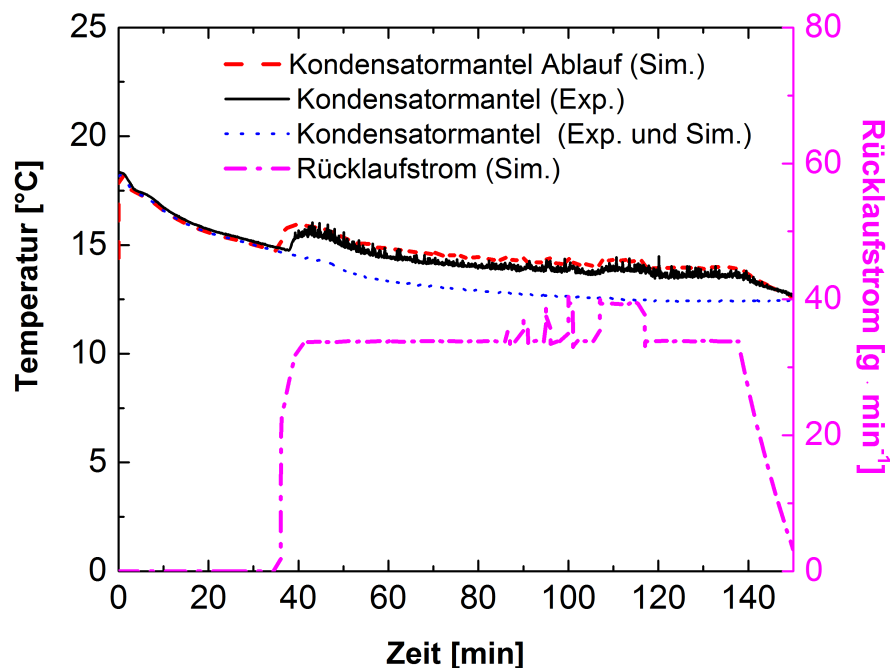


Abbildung 6.6: Simulierte und experimentelle Temperaturverläufe der Manteltemperaturen am Kühler (linke Achse) und Verlauf des simulierten Rücklaufstroms (rechte Achse).

Auch die simulierten und experimentellen Temperaturverläufe am Ausgang des Kondensatormantels stimmen gut überein. Der simulierte Rücklaufstrom liegt in der, anhand der eingetragenen Wärmemengen zu erwartenden Größenordnung. Der Einfluss der im Zeitraum zwischen der 90. und 120. Minute durch die Innenheizung zusätzlichen eingetragenen Wärmemenge auf den Siedestrom ist deutlich zu erkennen und entspricht in ihrer Form den eingetragenen Wärmeströmen. Im Vergleich zum Verhalten bezüglich der Reaktortemperaturen sind aber größere Abweichungen zu erkennen. Die Simulation überschätzt die experimentelle im Mittel um $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, dies entspricht einer mittleren Abweichung von etwa 3 %. Auch reagiert das System in der Simulation deutlich (zwei Minuten) schneller auf den einsetzenden Siedestrom.

Dieses Verhalten, gemeinsam mit der Überschätzung der resultierenden Manteltemperatur, deutet darauf hin, dass das Modell im realen Kalorimeter auftretende Wärmeverluste nicht oder nicht vollständig abbildet. Aufgrund der vereinfachten Modellierung des gesamten Systems als zwei von einander getrennte Bilanzräume zwischen denen Stoffströme auftreten, wird der zwischen der „Reaktionsmasse“ und Kondensator liegende Raum vernachlässigt. So kondensiert besonders zu Beginn ein Großteil des siedenden Lösungsmittels am Deckel und erreicht den Kondensator nicht. Auf diese Weise kann auch das im Vergleich zum Modell trägere Verhalten des realen Kalorimeters erklärt werden, da die Oberflächen am Deckel zunächst aufgeheizt werden müssen, bevor der Siedestrom den Kondensator erreichen kann, sodass das dieser erst mit einer Verzögerung im Kondensator detektiert werden kann. Ein genaueres Bild über Unterschiede zwischen Modell und Experiment kann anhand der auftretenden konduktiven Wärmeströme erhalten werden (Abbildung 6.7). Der in den Reaktor eingetragene Wärmestrom ist mit einem negativen Vorzeichen dargestellt. Der am Kondensator gemessene mit einem positiven Vorzeichen. Die experimentellen Wärmeströme sind aus den Änderungen der Manteltemperaturen nach Gleichung 6.1 berechnet.

Auch im Bereich der Wärmeströme gibt das Modell den experimentell beobachteten Verlauf qualitativ mit kleinen Abweichungen wieder. Es fällt auf, dass die größten Abweichungen zwischen Simulation und Experiment während der Aufheiz- und Abkühlphasen auftreten. Neben der fehlenden Modellierung des Gasraumes spielen hier weitere Effekte eine Rolle. In der durchgeführten Simulation wurde ein fester Wärmedurchgangskoeffizient zwischen Reaktorenraum und -mantel verwendet. Bei einer Temperaturänderung kommt es aufgrund der temperaturabhängigen Stoffeigenschaften auch zu einer Änderung des Wärmeübergangsverhaltens. Dies wird in einer späteren Simulation durch die eingebaute NUSSELT-Korrelation (Gleichungen 6.16 und 6.17) beschrieben. Zusätzlich tritt durch den Übergang zu einer siedenden Flüssigkeit eine weitere Änderung des Wärmeübergangsverhaltens durch, sich innerhalb der Flüssigkeit bildende Blasen, auf. Um dieses Verhalten abbilden zu können, müsste das Modell weiter angepasst werden.

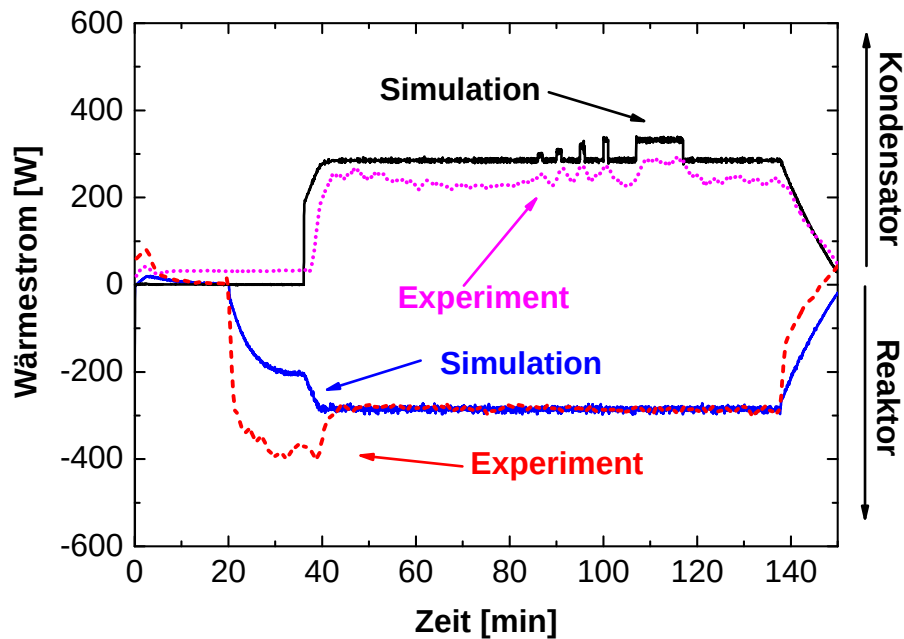


Abbildung 6.7: Vergleich der simulierten und experimentellen konduktiven Wärmeströme im Reaktor (negative Wärmeströme) und im Kondensator (positive Wärmeströme).

Aufgrund des verwendeten Aufbaus mit einem durchmischten Rührkessels kann dies aber im Vergleich zum Wärmewiderstandes der Rührkesselwand in erster Näherung vernachlässigt werden.^[14]

Die in den Temperaturverläufen beobachtete Überschätzung des Siedestroms ist auch in den Wärmeströmen sichtbar. Der Unterschied liegt hier im Mittel bei 40 W, was einer mittleren Abweichung von 17 % entspricht. Die durch die Innenheizung eingebrachten Wärmeströme sind in den simulierten Verläufen deutlich ausgeprägter als im Experiment und entsprechen genau den eingebrachten Rechteckpulsen. Auch dieses Verhalten ist auf die fehlende Beschreibung des Gasraumes zurückzuführen, da das Modell Wärmeverluste und zeitliche Verzögerungen im Messsignals nicht wiedergibt.

Das Modell liefert in der Beschreibung des durchgeführten Experiments qualitativ sehr gute Ergebnisse und ist fähig den Prozess der Verdampfung eines Lösungsmittels abbilden. Die größten Abweichungen treten während Aufheiz- und Abkühlphasen, das heißt bei schnellen Temperaturänderungen, und durch die fehlende Beschreibung von Wärmeverlusten auf. Im weiteren Verlauf werden verschiedene Anpassungen des Modells anhand einiger Experimente mit dem Ziel einer weiteren Verbesserung der Übereinstimmung zu erhalten.

Stufenweise Erhöhung der Manteltemperatur: Im zweiten untersuchten Experiment wurde die Temperatur des Reaktormantels und damit die in den Reaktor eingebrachten Wärmeströme stufenweise erhöht. Anhand dieses Experiments wurde der Effekt, der in Gleichung 6.16 und 6.17 gezeigten NUSSELT-Korrelationen im Vergleich zur Simulation mit einem festen Wärmedurchgangskoeffizienten getestet. Das Experiment wurde mit einer Rührgeschwindigkeit von 200 min^{-1} durchgeführt. Für die Simulation wurde nur ein Teilabschnitt des Experiments verwendet (siehe Abbildung 6.9).

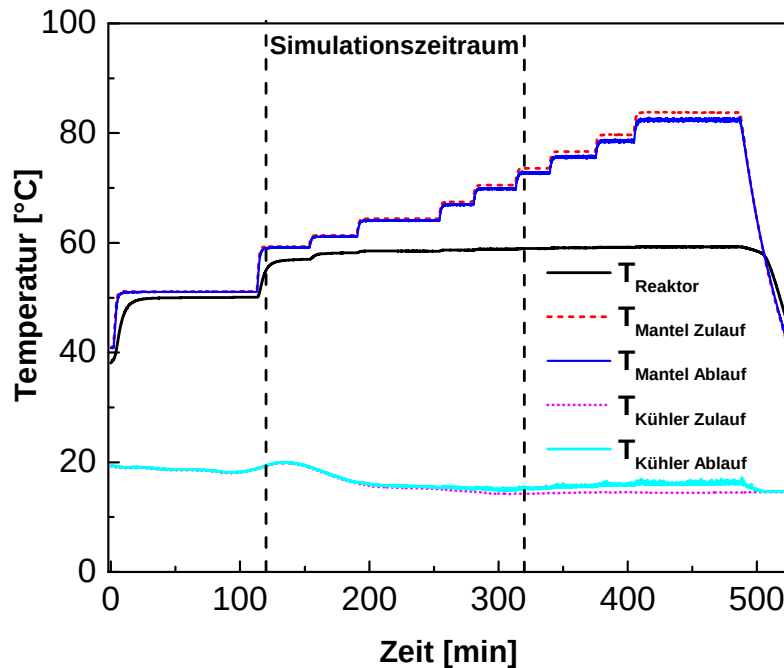


Abbildung 6.8: Experimentell gemessene Temperaturverläufe. Der Zeitabschnitt zwischen den gestrichelten Linien wird für die Simulation verwendet.

Es fällt auf, dass die Reaktortemperatur im betrachteten Zeitraum von $56.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $57.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt. Um diese Änderung im Siedepunkt im Modell korrekt wiedergeben zu können, wurde der experimentell beobachtete Verlauf der Siedetemperatur an das Modell übergeben. Abbildung 6.9 zeigt einen Vergleich der simulierten und experimentellen Temperaturverläufe. Die gezeigten simulierten Daten verwenden die NUSSELT-Korrelation zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten.

Wie schon im ersten untersuchten Experiment stimmen die simulierten Temperaturverläufe sehr gut mit den experimentellen überein. Die mittleren Abweichungen zwischen Experiment und Simulation liegen im Fall der Reaktormantel und -innenraum Temperatur bei unter $0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Analog treten die größten Abweichungen in der Temperatur des Kondensatormantels auf. Die simulierte Temperatur liegt hier im Mittel bei $0.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ oberhalb der experimentell beobachteten Temperaturen.

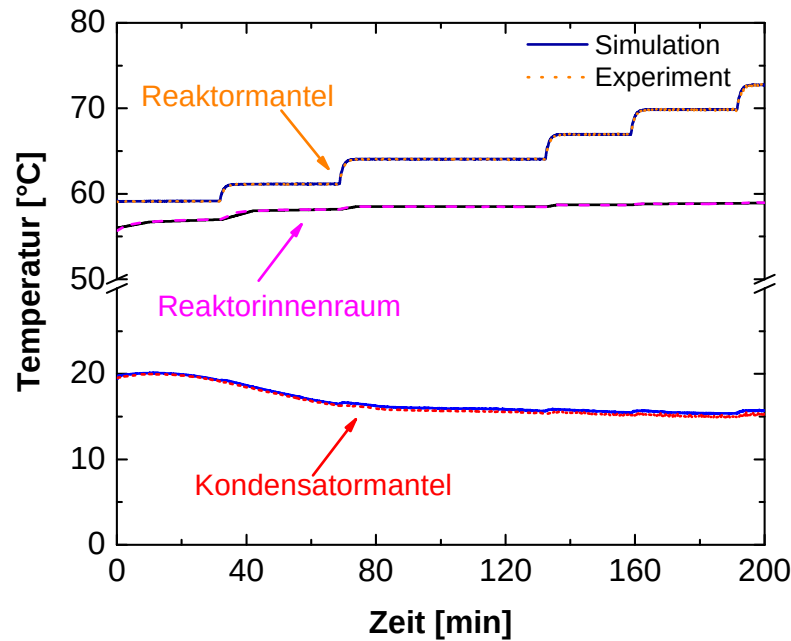


Abbildung 6.9: Vergleich der simulierten (durchgezogene Linien) und experimentellen (gestrichelt/gepunktete Linien) Temperaturverläufe.

Die mittlere Abweichung ist dementsprechend ähnlich groß wie bereits im ersten Experiment. Eine Verbesserung der Übereinstimmung durch die NUSSELT-Korrelation kann in den Temperaturverläufen nicht beobachtet werden. Um den Einfluss der Korrelation genauer zu untersuchen, wurde eine weitere Simulation mit einem festen Wärmeübergangskoeffizienten basierend auf den gleichen Datensatz durchgeführt. Die Unterschiede zwischen den beiden Simulationen werden anhand des Wärmestroms zwischen Reaktormantel und -innenraum untersucht (siehe Abbildung 6.10).

Beide durchgeführten Simulationen beschreiben den im Reaktor auftretenden Wärmestrom mit nur kleinen Abweichungen. Der Wärmestrom am Kondensator wird von beiden Modellen, wie bereits beim ersten Datensatz, unterschätzt. Es ist kein signifikanter Unterschied zwischen dem Modell mit einem festen Wärmedurchgangskoeffizienten und dem NUSSELT-Modell zu erkennen. Dies spricht dafür, dass über den Simulationszeitraum keine oder nur sehr kleine Änderungen des Wärmedurchgangskoeffizienten auftreten. Zur Untersuchung dieses Verhaltens wird der Verlauf des Wärmedurchgangskoeffizienten ($k(\text{Gesamt})$) gegen den Simulationszeitraum aufgetragen (siehe Abbildung 6.11). Der Wärmedurchgangskoeffizient wird vom NUSSELT-Modell aus den einzelnen Wärmeübergangskoeffizienten sowie der Temperaturübertragung innerhalb der Glaswand berechnet. Die Verläufe der einzelnen Beiträge sind ebenfalls in Abbildung 6.11 gezeigt.

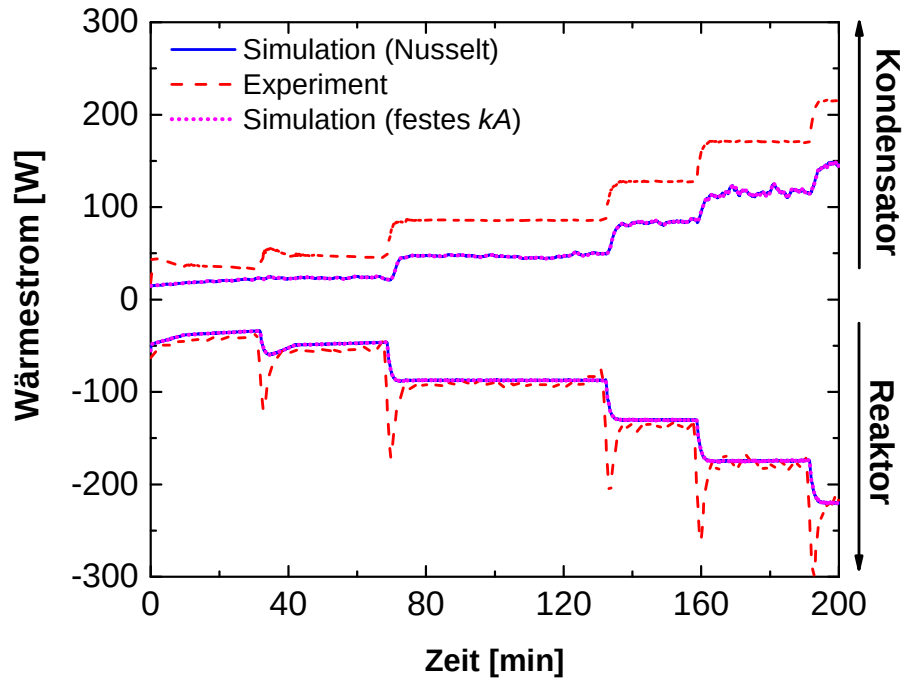


Abbildung 6.10: Vergleich der simulierten und experimentellen Wärmeströme am Kondensator und Reaktor.

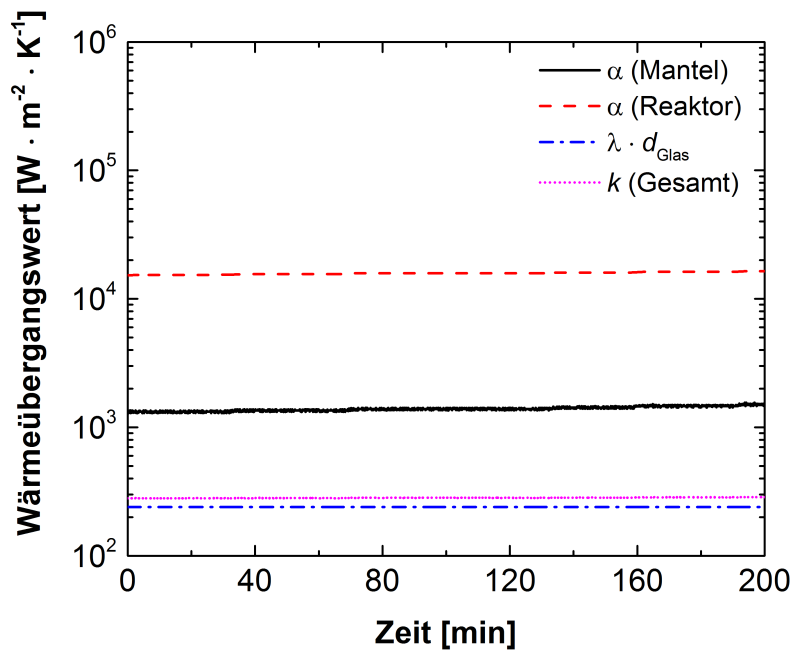


Abbildung 6.11: Vergleich der simulierten Wärmeübergangskoeffizienten (α) für Mantel und Reaktor, der Wärmedurchgangswertes des Glases ($\alpha \cdot d_{\text{Glas}}$) und des Wärmedurchgangskoeffizienten ($k(\text{Gesamt})$).

Aus den Verläufen der Einzelbeiträge zum Wärmedurchgangskoeffizienten ist zu erkennen, dass sich die Wärmeübergangskoeffizienten des Mantels und Reaktors im Verlauf der Reaktion zwar leicht erhöhen, der größte Wärmewiderstand tritt allerdings in der Glaswand auf.

Der Wärmedurchgangskoeffizient nimmt dementsprechend ebenfalls nur minimal zu, sodass die Verwendung des NUSSELT-Modells zwar nicht zu einer Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment führt, aber das Wärmeübertragungsverhalten richtig beschreibt. Auf diese Weise ermöglicht das NUSSELT-Modell bei einer Anpassung der Rührgeschwindigkeit oder anderer Prozessparameter die direkte Verwendung des Modells ohne eine neue Anpassung des Wärmeübergangskoeffizienten.

Quantifizierung der Rücklaufströme und empirische Korrektur des Modells: Für eine weitere Optimierung des Modells ist es notwendig die auftretenden Abweichungen im Siedestroms beziehungsweise dem Wärmestrom am Kondensator zu minimieren. Zu diesem Zweck wurde die Apparatur erweitert, um die Messung des Rücklaufstromes zu ermöglichen. Der dazu verwendete Versuchsaufbau ist im Kapitel 6.2 genauer beschrieben. Die Apparatur wurde mit 760 g Aceton befüllt und die Rührgeschwindigkeit im Bereich von 10 bis 200 min^{-1} variiert. Die verwendete Manteltemperatur betrug 75 °C. Für jede getestete Rührgeschwindigkeit wurde der Rücklaufstrom jeweils zehnmal gemessen und anschließend der Mittelwert bestimmt. Der Ablauf des Experiments mit den Verläufen der Reaktor-, Mantel- und Kühler Temperatur ist in Abbildung 6.12 gezeigt. Die gestrichelten Linien markieren die Zeiträume (1-10) mit verschiedenen Rührerdrehzahlen, in denen die Messungen des Rücklaufstromes durchgeführt wurden. Die jeweils verwendeten Rührgeschwindigkeiten und gemessenen Rücklaufströme sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Übersicht der untersuchten Rührgeschwindigkeiten, zeitlichen Bereiche (siehe Abbildung 6.12) und gemessenen Rücklaufströme.

Bereich	Rührgeschwindigkeit [min^{-1}]	Rücklaufstrom [$\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$]
1	150	0.271 ± 0.015
2	130	0.247 ± 0.008
3	110	0.245 ± 0.009
4	100	0.247 ± 0.008
5	90	0.244 ± 0.014
6	70	0.235 ± 0.009
7	50	0.211 ± 0.012
8	30	0.183 ± 0.003
9	10	0.172 ± 0.001
10	200	0.294 ± 0.023

Alle experimentell gemessenen Eingangstemperaturen, Einstromgeschwindigkeiten und die verwendeten Rührerdrehzahlen wurden analog zu den zuvor gezeigten Experimenten als Eingangswerte für die Predici-Simulation verwendet. Aus dem simulierten Rücklaufstrom wurde in den jeweiligen Zeitabschnitten der Mittelwert gebildet. Abbildung 6.13 zeigt den experimentellen

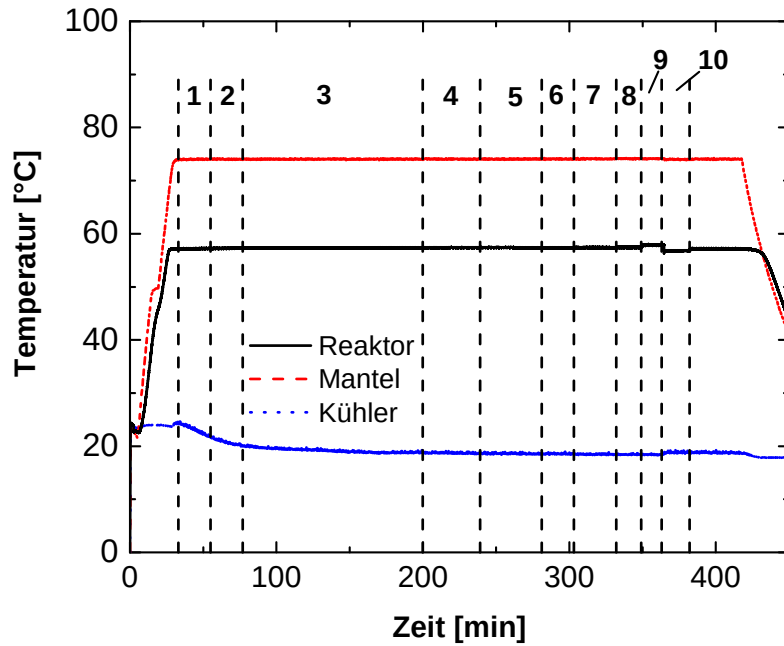


Abbildung 6.12: Zeitliche Verläufe der Reaktor- (schwarz), Mantelausgangs- (rot) und Kühlerausgangstemperatur (blau). In den nummerierten (1-10) durch gestrichelte Linien getrennten Zeitabschnitten wurden die Rührerdrehzahl im Bereich von $10\text{--}200\text{ min}^{-1}$ variiert (siehe Abbildung 6.2).

und simulierten Rücklaufstrom. Außerdem ist die relative Abweichung zwischen Experiment und Simulation (siehe Gleichung 9.1) gezeigt.

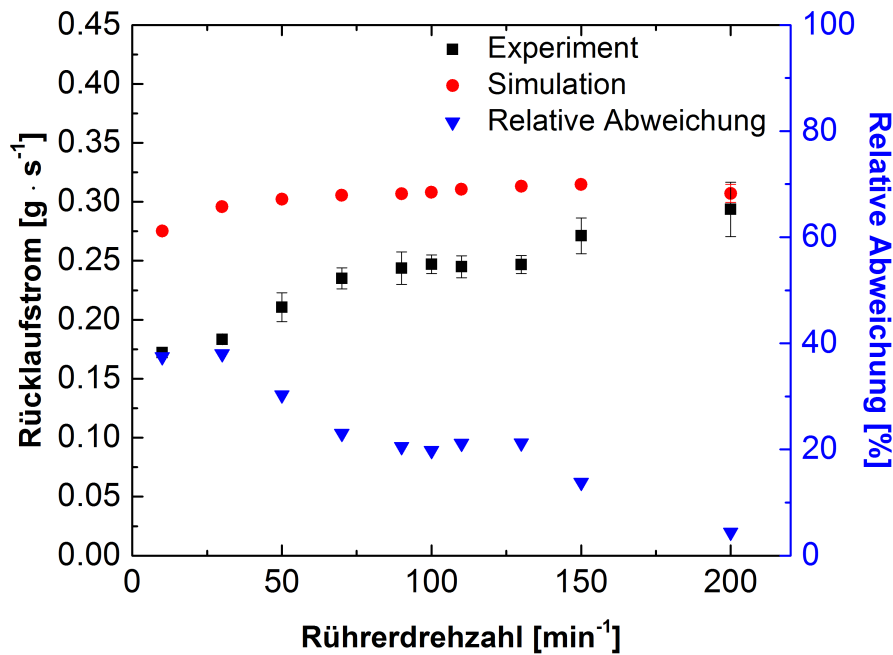


Abbildung 6.13: Experimentelle (schwarz) und simulierte (rot) Rücklaufströme sowie die relative Abweichung (blau, rechte Achse) zwischen Experiment und Simulation.

Der experimentell gemessene Rücklaufstrom nimmt mit zunehmender Rührerdrehzahl und besserer Durchmischung von $0.17 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ bei 10 min^{-1} auf $0.29 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ bei 200 min^{-1} zu. Dies entspricht dem zu erwartenden Verhalten, da die bessere Durchmischung sowohl den Wärmeübergang zwischen Reaktormantel und -innenraum verbessert, als auch zu einem homogeneren Temperaturfeld innerhalb des Reaktors führt. Durch die gleichmäßigere Temperaturverteilung kommt es zu einem stabileren Siedeverhalten. Die simulierten Rücklaufströme zeigen ebenfalls eine leichte Erhöhung von $0.27 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $0.30 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ mit steigender Drehzahl. Die relative Abweichung zwischen den simulierten und experimentellen Rücklaufströmen nimmt mit steigender Rührerdrehzahl von 40 % bei 10 min^{-1} auf 5 % bei 200 min^{-1} ab. In allen Fällen überschätzt die Simulation das Experiment. Der unterschiedlich starke Anstieg des Rücklaufstroms lässt sich mit dem Aufbau des Modells erklären. Durch die NUSSELT-Korrelation wird ausschließlich der Effekt des verbesserten Wärmeübergangs zwischen Reaktormantel und -innenraum mit einbezogen. Alle Durchmischungseffekte werden hingegen vom Modell vernachlässigt. Diese sind besonders bei niedrigen Drehzahlen von Bedeutung, sodass hier größere Abweichungen zwischen Modell und Experiment auftreten. Um Durchmischungseffekte vollständig beschreiben zu können, müsste neben der Massen- und Wärmebilanz auch die Impulsbilanz modelliert werden. Eine Methode, um dies zu erreichen, wäre eine Kombination, beziehungsweise Erweiterung des bisherigen Modells mit einem dreidimensionalen oder rotationssymmetrischen zweidimensionalen CFD-Modell.

Eine einfachere Variante ist es einen empirischen Korrekturfaktor (K_{Verlust}) für den in den Kondensator eintretenden Lösungsmittelstrom aus den Verhältnis der simulierten und experimentellen Rücklaufströme zu bestimmen. Neben der Rührerdrehzahl könnte auch die Manteltemperatur einen Einfluss auf das Verhalten des Modells zeigen. Zur Untersuchung dieses Effektes wurde der Rücklaufstrom für zwei verschiedenen Rührerdrehzahlen (100 und 150 min^{-1}) und variierender Manteltemperatur (65 bis 85 °C) gemessen (siehe Abbildung 6.14).

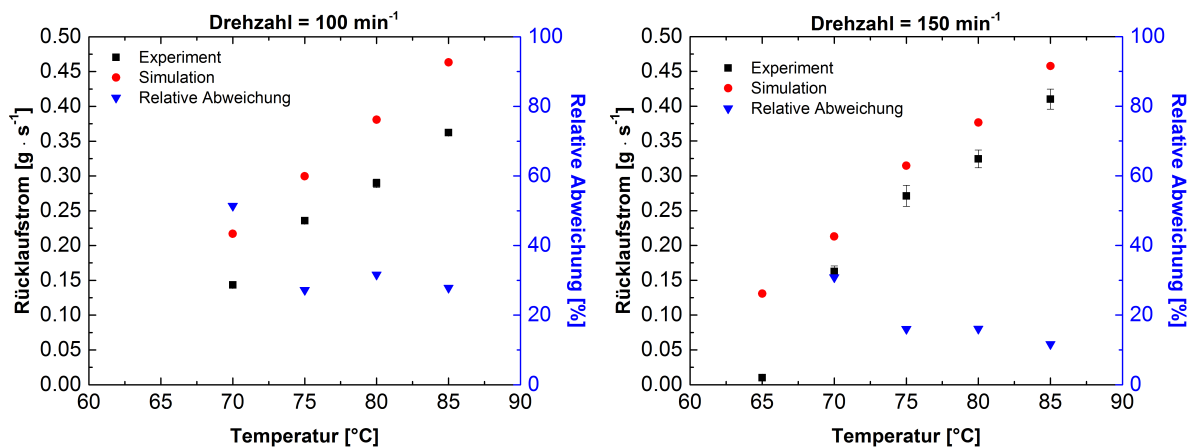


Abbildung 6.14: Experimentelle (schwarz) und simulierte (rot) Rücklaufströme sowie die relative Abweichung (blau, rechte Achse) zwischen Experiment und Simulation für zwei verschiedene Rührerdrehzahlen 100 min^{-1} (linkes Diagramm) und 150 min^{-1} (rechtes Diagramm).

Unabhängig von der gewählten Rührerdrehzahl konnten bei einer Manteltemperatur von 65 °C nur minimale Rücklaufströme gemessen werden, da die Manteltemperatur nur minimal oberhalb der Siedetemperatur des Acetons liegt. Die relative Abweichung lag damit bei über 1100 %. Aus diesem Grund und weil im realen Betrieb des Kalorimeters größere Temperaturdifferenzen zum Einsatz kommen, werden diese Datenpunkte für die Bestimmung des Korrekturfaktors nicht mit einbezogen. Während bei höheren Temperaturen von 75 °C bis 85 °C kaum ein Einfluss der Manteltemperatur zu erkennen ist, tritt bei 70 °C eine im Vergleich deutlich höhere relative Abweichung auf. So sinkt die relative Abweichung bei einer Drehzahl von 100 min⁻¹ von 52 % (bei 70 °C) auf im Mittel 30 % (bei 75-85 °C) ab. Etwas weniger stark ausgeprägt ist dieser Effekt bei einer Drehzahl von 150 min⁻¹ (von 30 % bei 70 °C auf 15 % für die höheren Temperaturen). Aus dem Verhältnis der experimentellen zu den simulierten Rücklaufströmen kann nun nach Gleichung 6.22 ein Verlustfaktor (K_{Verlust}) berechnet werden.

$$K_{\text{Verlust}} = \frac{\dot{m}_{\text{RL,Ex}}}{\dot{m}_{\text{RL,Sim}}} \quad (6.22)$$

Aus den in Abbildung 6.13 gezeigten Daten wurden die jeweiligen Verlustfaktoren mit Gleichung 6.22 berechnet. Diese sind in Abbildung 6.15 in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl gezeigt. Die Abhängigkeit von der Manteltemperatur wird dazu zunächst vernachlässigt. Der Verlauf der Verlustfaktoren weist ein Plateau zwischen 75 und 125 min⁻¹ auf. Um den Verlauf zu beschreiben, wurden sowohl eine lineare, als auch eine Anpassung mit einem Polynom vierten Grades getestet.

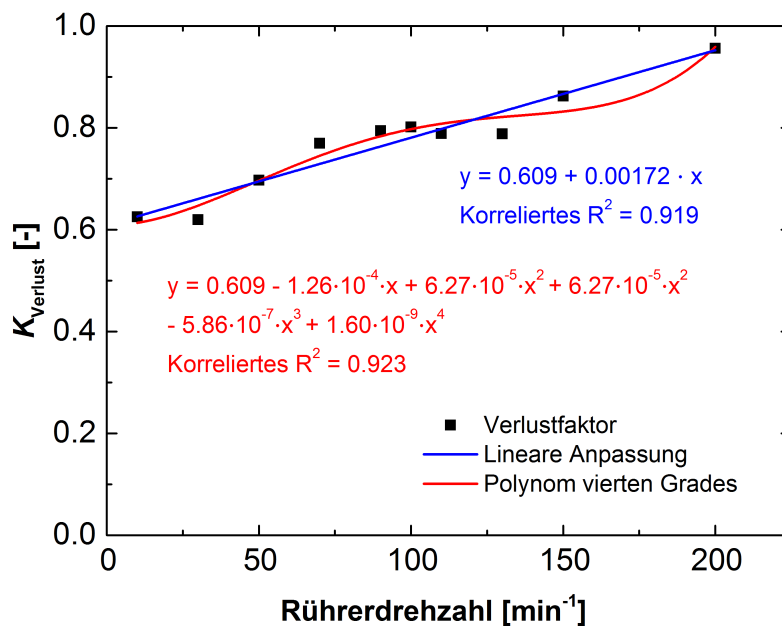


Abbildung 6.15: Aus dem Verhältnis des experimentellen und simulierten Rücklaufströme berechneter Verlustfaktor (K_{Verlust}) für verschiedene Rührerdrehzahlen. Die Abhängigkeit des Verlustfaktors von der Rührerdrehzahl wurde mit einer linearen Gleichung (blau) und mit einem Polynom vierten Grades (rot) angepasst.

Wie anhand der korrelierten R^2 -Werte zu erkennen, liefert das Polynom vierten Grades keine signifikant bessere Anpassung der Daten im Vergleich zum linearen Ansatz. Aus diesem Grund wird für das Modell die lineare Korrelation verwendet. Der auf diesem Weg berechnete Verlustfaktor wurde im Modell im Reaktortransferschritt zwischen Reaktor und Kondensator implementiert. Anschließend wurde eine erneute Simulation des untersuchten Datensatzes mit dem korrigierten Modell durchgeführt. Die erhaltenen Rücklaufströme werden in Abbildung 6.16 mit den auf Basis des unkorrigierten Modells simulierten und den experimentellen Daten verglichen.

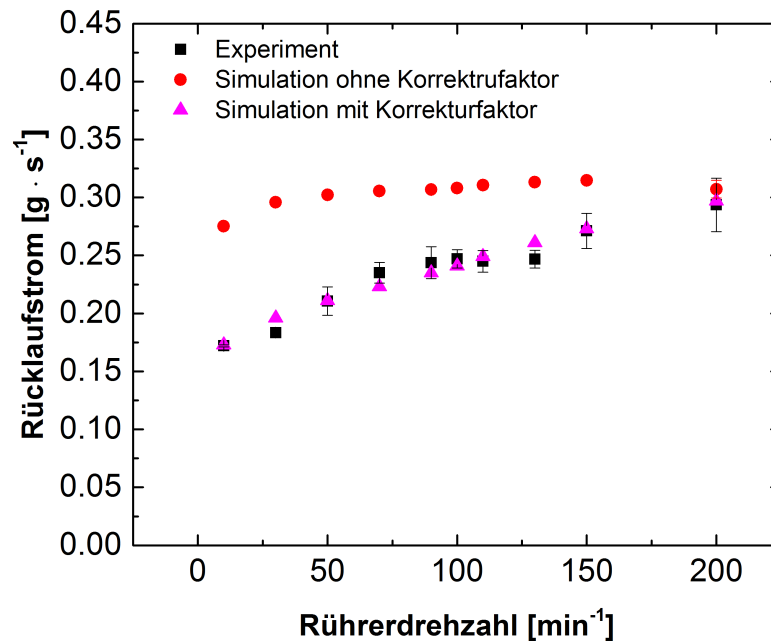


Abbildung 6.16: Vergleich der mit oder ohne Korrekturfaktor simulierten Rücklaufströmen mit dem Experiment.

Die Einführung des Korrekturfaktors ermöglicht eine im Vergleich zum unkorrigierten Modell deutlich verbesserte Vorhersage des Rücklaufstroms. Das erweiterte Modell kann nicht nur den qualitativen Verlauf des Rücklaufstroms wiedergeben, sondern ermöglicht auch eine quantitative Abschätzung. Der Korrekturfaktor wurde basierend auf den hier untersuchten Datensatz bestimmt, sodass bei der Übertragung auf andere Datensätze mit etwas höheren Abweichungen zu rechnen ist. Aufgrund der in den zuvor untersuchten Datensätzen nicht aufgezeichneten experimentellen Rücklaufströmen kann dies nicht untersucht werden.

Neben dem direkten Einfluss des Korrekturfaktors auf den simulierten Rücklaufstrom wird auch der am Kondensator auftretende Wärmestrom korrigiert. Die während des Versuchs gemessenen Wärmeströme wiesen ein sehr starkes Rauschen auf. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit der Simulation herzustellen, wurden die experimentellen Daten geglättet. Dazu wurde das LOESS Verfahren angewendet. Ein Vergleich der Roh- sowie geglätteten Daten mit den experimentellen Daten ist in Abbildung 6.17 gezeigt.

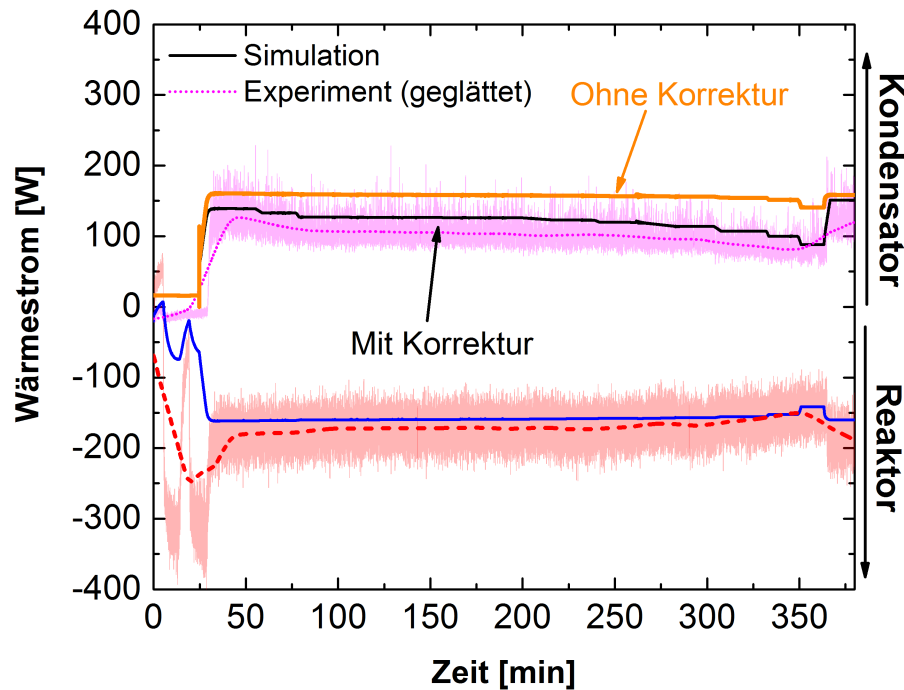


Abbildung 6.17: Simulierte und experimentelle Wärmeströme am Reaktor und Kondensator. Die experimentellen Wärmeströme (transparent) weisen ein starkes Rauschen auf, sodass eine Glättung vorgenommen wurde (gestrichelt und gepunktet).

Auch die Wärmeströme können durch Einführung des Korrekturfaktors deutlich besser vorhergesagt werden. Die Simulation überschätzt den mittleren experimentellen Wärmestrom leicht um im Mittel 20 W, liegt aber innerhalb des experimentellen Rauschens. Ein Vergleich der Wärmeströme ermöglicht es die Eignung des Korrekturfaktors anhand des zuvor untersuchten Datensatzes mit konstanter Manteltemperatur (Datensatz 1) genauer zu testen. Es wurde eine Rührerdrehzahl von 100 min^{-1} verwendet, was einem Korrekturfaktor von 0.79 entspricht (siehe Abbildung 6.18).

Durch Einführung des Korrekturfaktors kann die Übereinstimmung der simulierten Wärmeströme mit dem Experiment stark verbessert werden. Die Abweichung kann von 80 W (34 %) auf 20 W (8 %) verringert werden. Der zweite untersuchte Datensatz (stufenweise Erhöhung der Manteltemperatur) eignet sich nur bedingt, da die dort verwendeten Manteltemperaturen zum größten Teil unterhalb von 75 °C liegen und damit außerhalb des für die Erstellung des Korrekturfaktors genutzten Temperaturbereichs sind.

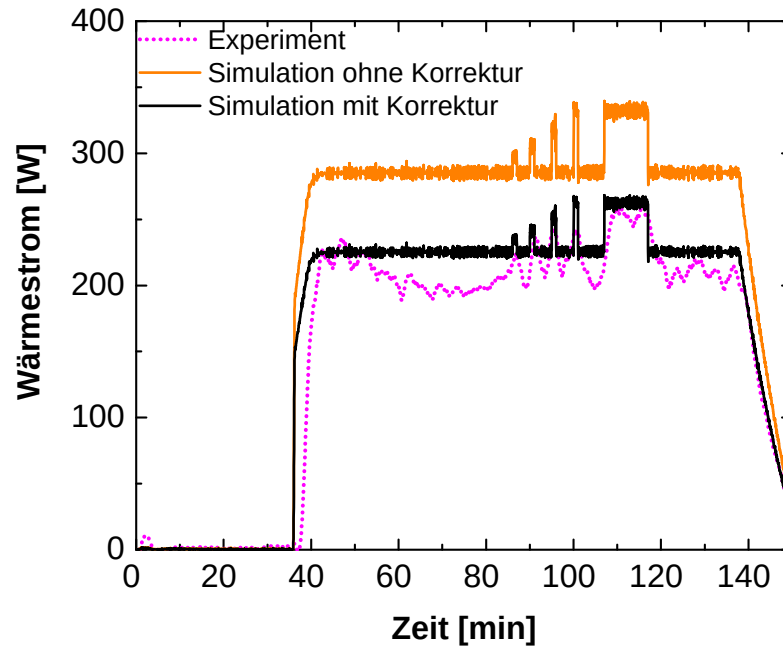


Abbildung 6.18: Vergleich der korrigierten Wärmeströme mit den experimentellen basierend auf den Datensatz mit konstanter Manteltemperatur.

Fazit: Das Modell ist fähig das im Kalorimeter beobachtete Siedeverhalten inklusive der auftretenden Massen- und Wärmeströme des Lösungsmittels qualitativ gut wiederzugeben. Auch die im Reaktor auftretenden Wärmeströme können sowohl unter Verwendung eines festen Wärmedurchgangskoeffizienten als auch durch Einsatz einer NUSSELT-Korrelation mit ausreichender Präzision modelliert werden. Alle für den Prozess bedeutenden Temperaturverläufe (Reaktor-Kondensator- und Manteltemperaturen) können ebenfalls berechnet werden. Durch die Einführung eines empirischen Korrekturfaktors konnte die im Kondensator auftretenden Abweichungen zwischen Modell und Experiment erfolgreich verringert werden, sodass eine quantitative Abschätzung der Wärmeströme ermöglicht wird.

6.4.3. Verhalten der Apparatur und des Modells während einer Polymerisation

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ist das Modell im Stande den Siedeprozess im untersuchten Rückflusskalorimeter bei reiner Lösungsmittelbefüllung zu beschreiben. Eine häufig in Siedehitze durchgeführte Prozessklasse stellen die Lösungsmittelpolymerisationen dar. Aufgrund der starken Exothermie der meisten Polymerisationen bietet sich die Ausnutzung der Siedekühlung zur sicheren und effektiven Abführung der Reaktionswärme an. Das zentrale Ziel des hier aufgebauten Modells ist es demnach einen solche Polymerisationsprozess akkurat beschreiben zu können. Der Übergang von der reinen Lösungsmittelbefüllung zu der Beschreibung einer Polymerisation erhöht die Komplexität des Modells deutlich. Zusätzlich zu der in Kapitel 6.3 eingeführten Polymerisationkinetik und der Wachstumsreaktion als Hauptwärmequelle, ist vor allem die laufe des Prozesses auftretende Änderung der Viskosität und deren Einfluss auf das Wärmetransport- und Siedeverhalten ein wichtiger Unterschied zu den bisherigen Versuchen.

Die Leistungsfähigkeit des Modells in der Beschreibung eines solchen Prozesses wurde Anhand einer ausgewählten Polymerisation untersucht. Dazu wurde eine Polymerisation mit einem Massenanteil von 50 % Monomer im *Batch*-Verfahren durchgeführt. Die dazu verwendete Rezeptur und Prozessführung orientiert sich an der von A. KETELSEN^[117] und wurde von M. DÜVELL im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt.^[118] Die Rührerdrehzahl während des Versuchs betrug 70 min^{-1} . Alle im Modell verwendeten Stoffwerte sind im Anhang A.1.1 bis A.1.6 zusammengefasst. Analog zu den in Kapitel 6.4.2 untersuchten Datensätzen wurden die Eingangsmassenströme und -temperaturen als Input-Daten an das Modell übergeben. Außerdem wurde die verwendete Rezeptur (siehe Kapitel 9) in Predici® importiert. Abbildung 6.19 zeigt die zeitlichen Verläufe der Prozesstemperaturen während der Polymerisation. Die Simulation beschränkt sich auf den Zeitraum der tatsächlichen Polymerisationsreaktion, gekennzeichnet durch die gestrichelten Linien. In diesem Zeitraum finden zwei Separate Initiatorzugaben (rote Pfeile) nach drei und 68 Minuten statt.

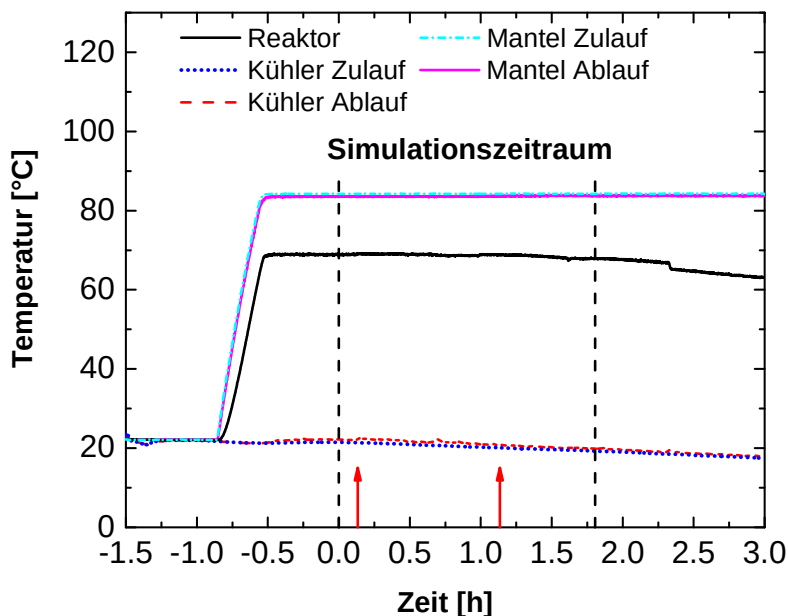


Abbildung 6.19: Zeitlicher Verlauf aller Prozesstemperaturen während der Polymerisation. Die gestrichelten schwarzen Linien kennzeichnen den Simulationszeitraum die roten Pfeile die Zeitpunkte der Initiatorzugaben.

Die durchgeführte Polymerisation wurde zunächst basierend auf dem Modell mit der NUSSELT-Korrelation zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten und mit den in Kapitel 6.4.2 berechneten Verlustfaktor von 0.76 bei einer Rührerdrehzahl von 70 min^{-1} simuliert. Um die Fähigkeit des Modells in der Beschreibung der Polymerisation zu bewerten, werden die auf diese Weise simulierten Wärmeströme im Reaktor und am Kondensator mit den experimentellen verglichen (siehe Abbildung 6.20).

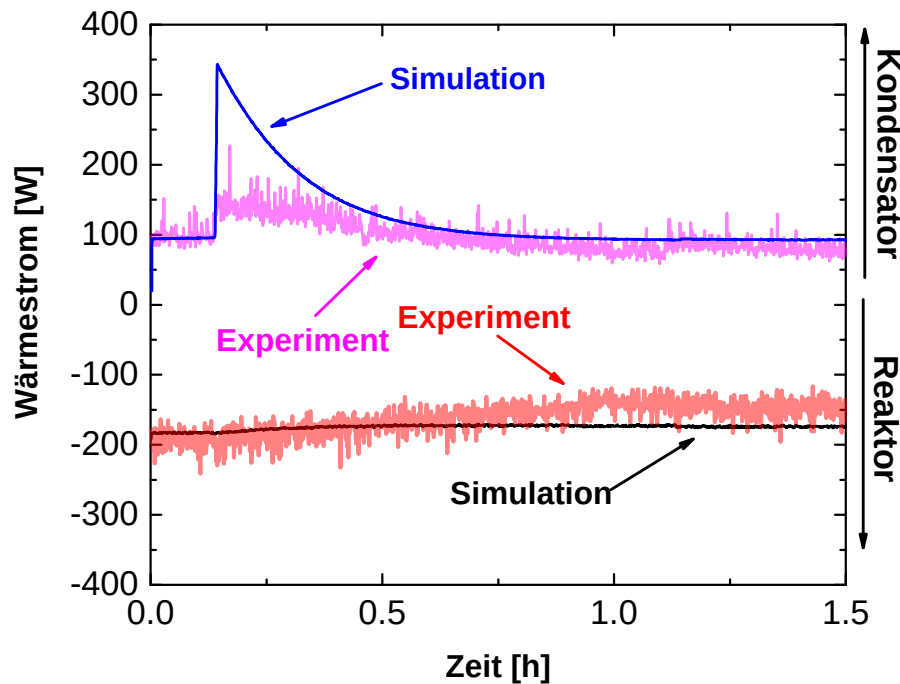


Abbildung 6.20: Am Reaktor und Kondensator auftretende simulierte und experimentelle Wärmeströme.

Sowohl der simulierte Wärmestrom am Reaktor, als auch am Kondensator weichen vom experimentell gemessenen ab. Im Falle des am Kondensator auftretenden Wärmestroms entspricht der Verlauf grob den experimentell beobachteten. In den absoluten Werten überschätzt dieser besonders zu Beginn der Reaktion den experimentellen Wärmestrom. Der am Reaktor auftretende experimentelle Wärmestrom nimmt im Verlauf der Reaktion ab. Der Grund hierfür liegt in der Änderung der Zusammensetzung des Reaktorinhaltes, die vor allem mit einer Erhöhung der Viskosität aber auch anderer Stoffeigenschaften wie der Wärmekapazität und der daraus folgenden Änderung der Wärmeübertragungseigenschaften einhergeht. Die Änderung der Viskosität über den Reaktionsverlauf wird vom Modell nicht vollständig richtig beschrieben, sodass die Abnahme des Wärmedurchgangskoeffizienten nicht abgebildet werden kann. Der daraus resultierend, zu hohe, über den Mantel in die Reaktionslösung eingebrachte, Wärmestrom kann auch am Kondensator beobachtet werden. Es ist außerdem zu beobachten, dass der basierend auf den Experimenten mit reinem Lösungsmittel bestimmte Verlustfaktor für eine Polymerisation nicht direkt übernommen werden kann. Die auftretenden Verluste sind ebenfalls aufgrund der zunehmenden Viskosität im Vergleich zur reinen Lösungsmittelbefüllung größer. Außerdem kann aus dem gleichen Grund kein stationärer Verlustfaktor verwendet werden. Der erste Schritt der Anpassung des Modells, die zur Beschreibung der untersuchten Polymerisation notwendig ist, beginnt mit einer Verbesserung der Beschreibung des Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Reaktorinnenraum und -mantel. Dazu wird zunächst der Wärmedurchgangskoeffizient variiert, sodass der Wärmestrom dem experimentellen entspricht.

Anschließend wird der auf diese Weise bestimmte Verlauf des Wärmedurchgangskoeffizienten mit dem vom Modell über die NUSSELT-Korrelation berechneten verglichen. Dazu werden ebenfalls die dazu verwendeten Einzelbeiträge (Wärmeübergangskoeffizienten und Wärmeleitfähigkeit im Glas) untersucht.

Zur Anpassung des Wärmedurchgangskoeffizienten wurde die Wärmedurchgangszahl ($k \cdot A$) in Form einer zeitabhängigen Tabelle in Predici® implementiert. Ausgehend von der bisherigen Wärmedurchgangszahl ($12.3 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$) wurde diese zu verschiedenen Zeitpunkten variiert bis eine gute Übereinstimmung des simulierten mit den experimentellen Wärmestrom erreicht wurde. Der Quotient der erhaltenen Wärmedurchgangszahlen und der vom Modell berechneten aktiven Oberfläche ergibt den Wärmedurchgangskoeffizienten k . Die Anpassung ergab eine Änderung des Wärmedurchgangskoeffizienten von $242 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ zu Beginn auf $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ am Ende der Reaktionszeit (siehe Abbildung 6.21).

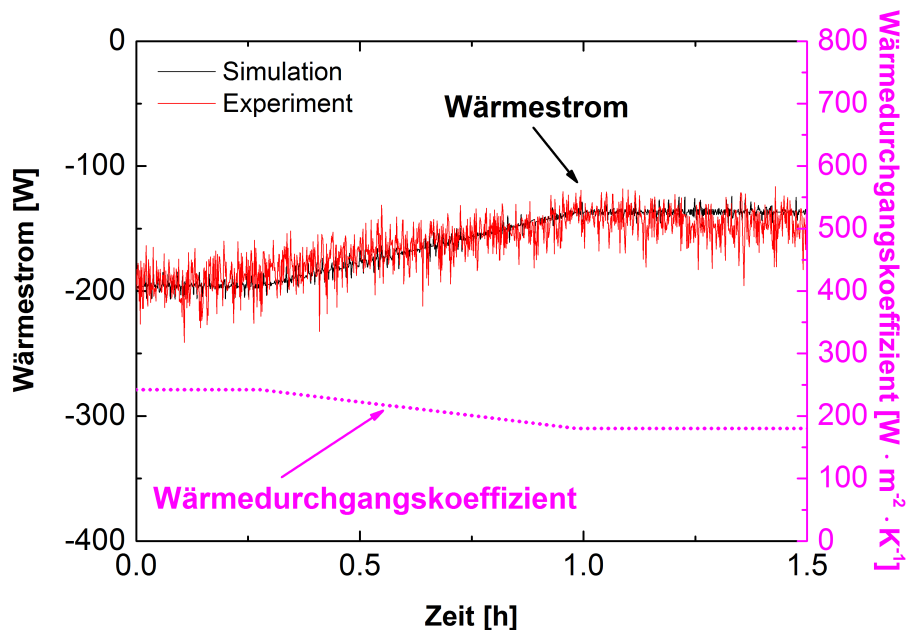


Abbildung 6.21: Anpassung des Wärmedurchgangskoeffizienten zur Modellierung des experimentellen Wärmestromes.

Durch die implementierte Abnahme des Wärmedurchgangskoeffizienten kann der experimentelle Wärmestrom von der Simulation sehr genau modelliert werden. Die durch die NUSSELT-Korrelation berechnete Wärmedurchgangszahl weist, wie in Abbildung 6.20 zu erkennen, ebenfalls eine leichte Erhöhung über den Simulationszeitraum auf. Dieser ist allerdings im Vergleich zur Anpassung nicht so stark ausgeprägt. Für die Änderung der Wärmedurchgangszahl spielen mehrere Faktoren eine Rolle. Neben der bereits angesprochenen Änderung durch die zunehmende Viskosität, ändert sich auch die Dichte der Reaktionsmischung, was einen Effekt auf NUSSELT-Zahl sowie durch die resultierende Änderung des Reaktorfüllstandes auch auf die zur Wärmeübertragung aktive Fläche hat. Zur Beschreibung der Viskositätsänderung ist eine genauere Kenntnis der Eigenschaften der Polymerlösung notwendig. Die Viskosität der Reak-

tionsmischung ist dabei nicht wie bisher ausschließlich abhängig von der Temperatur sondern auch von der Menge des enthaltenen Polymers, dessen Kettenlänge und der durch den Rührer eingebrachten Scherung. Die Menge des Polymers ist dabei direkt abhängig vom Umsatz der Reaktion. Um ein genaues Bild dieser Parameter zu erhalten, wäre eine umfassende rheologische Studie der Polymerlösung notwendig. Eine einfachere Variante ist die Einführung einer empirischen Korrelation basierend auf einer häufig verwendeten Abhängigkeit^[126] zur Berechnung der Viskosität (siehe Gleichung 6.23), das die Viskosität der Polymerlösung (η_{Polymer}) mit der gewichtsmittleren Molmasse des Polymers (M_w), dessen Massenkonzentration (β_{Polymer}) und der Viskosität des Lösungsmittels (η_{Aceton}) verknüpft.

$$\eta_{\text{Polymer}} = \eta_{\text{Aceton}} + 1.2 \cdot 10^{-22} \frac{\text{mol}^{3.5} \cdot \text{m}^{2.5}}{\text{kg}^6 \cdot \text{s}} \cdot \left(M_w^{3.5} \cdot \beta_{\text{Polymer}}^{3.5} \right) \quad (6.23)$$

In einer weiteren Simulation wurde die gezeigte empirische Gleichung im Skript zur Berechnung der Viskosität der Reaktionsmasse eingesetzt. Zur Analyse des Modellverhaltens sind die Änderung aller Einzelbeiträge zum Wärmedurchgangskoeffizienten sowie die der aktiven Reaktorfläche über den Simulationszeitraum in Abbildung 6.22 aufgetragen.

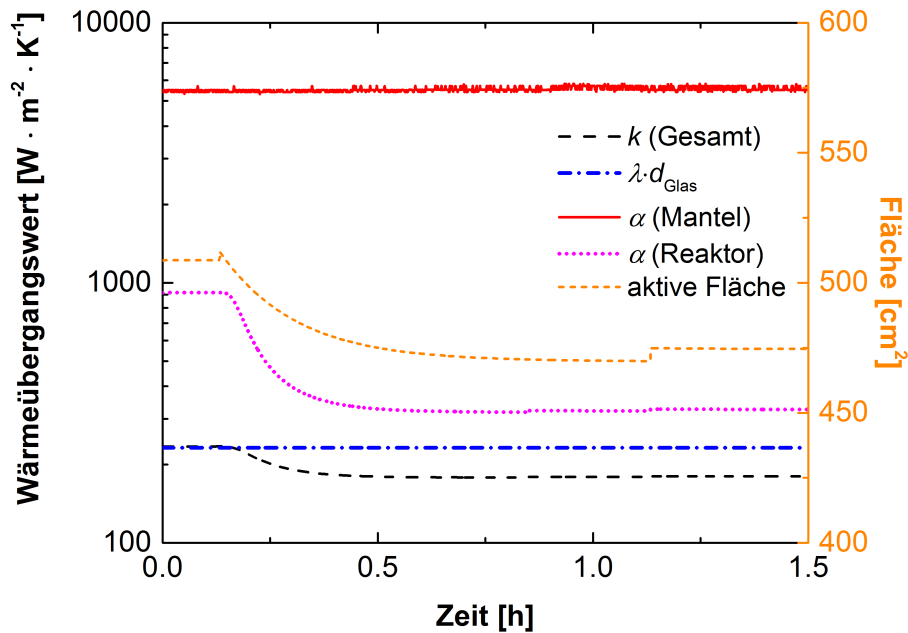


Abbildung 6.22: Verlauf der simulierten Wärmeübergangskoeffizienten (α) im Reaktormantel und -innenraum, des Wärmedurchgangswertes des Glases ($\lambda \cdot d_{\text{Glas}}$), des gesamten Wärmedurchgangskoeffizienten (k) und der aktiven Reaktorfläche (orange gestrichelte Linie, rechte Achse).

In den Verläufen der Einzelbeiträge zum Wärmedurchgangskoeffizienten (k) ist der Einfluss des modellierten Reaktionsverlauf deutlich zu erkennen. Der Wärmedurchgang vom Reaktormantel zum Innenraum nimmt mit Beginn der Reaktion ($233 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) sowohl durch die steigende Viskosität (α (Reaktor)) als auch durch die kleiner werdende aktive Fläche ab ($178 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$). Wie bereits in Kapitel 6.4.2 gezeigt, stellt der Wärmedurchgang durch die

Reaktorwand den größten Widerstand dar. In der hier betrachteten Reaktion ist der innere verglichen mit den äußeren Wärmeübergang allerdings deutlich kleiner (vergleiche Abbildung 6.11) und nimmt über den Reaktionsverlauf von $906 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ auf $328 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ab. Die aktive Fläche verringert sich durch die reaktionsbedingte Volumenkontraktion von zunächst 508 cm^2 auf 470 cm^2 nimmt am Ende durch die zweite Initiatorzugabe wieder auf 474 cm^2 zu.

Die Eignung des angepassten Modells zur Beschreibung der Polymerisation kann am Einfluss des angepassten Wärmedurchgangskoeffizienten auf den simulierten Wärmestrom abgeschätzt werden. Dazu sind in Abbildung 6.23 die simulierten und experimentellen Wärmeströme am Kondensator und im Reaktor gezeigt.

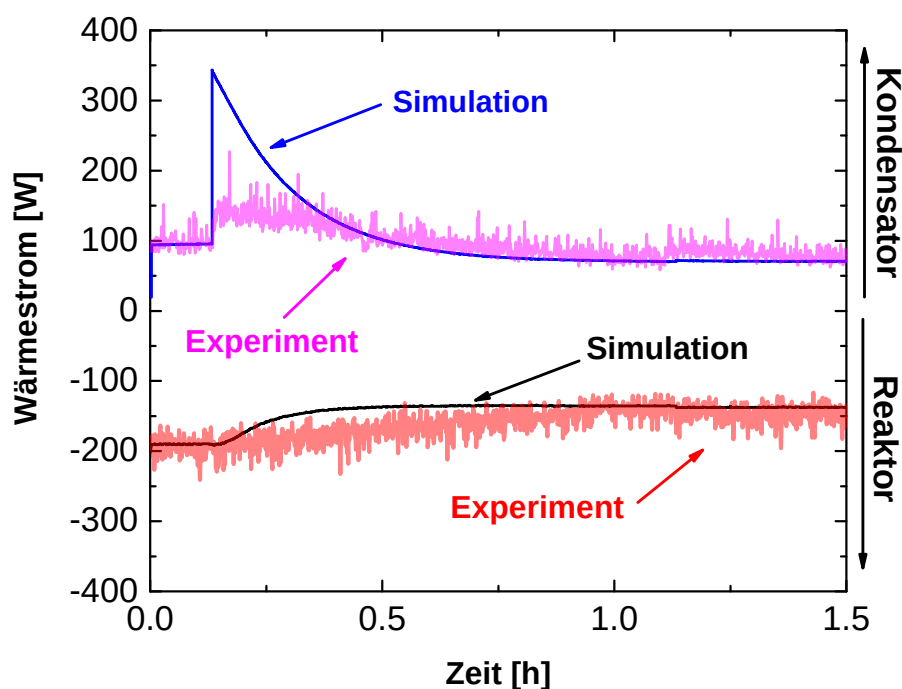


Abbildung 6.23: Vergleich der mit dem angepassten Modell simulierten Wärmeströme mit dem experimentellen.

Der im Reaktor auftretende Wärmestrom zeigt die Effekte des angepassten Modells. Die Verringerung des Wärmestroms über den Reaktionsverlauf wird vom angepassten Modell im Vergleich zum ursprünglichen besser abgebildet. Dies trifft besonders auf den Wärmestrom am Ende der Reaktion (nach circa einer Stunde) zu, wodurch gezeigt ist, dass die absolute Zunahme der Viskosität über den Reaktionsverlauf vom Modell gut beschrieben werden kann. Am Beginn der Reaktion überschätzt das Modell die Geschwindigkeit mit der die Änderung der Wärmeübertragungseigenschaften eintritt. Wie schon im ursprünglichen Modell wird der zu Beginn der Reaktion am Kondensator auftretende Wärmestrom deutlich überschätzt. Dieses Verhalten spricht dafür, dass das der Beschreibung der Polymerisation zugrundeliegende Modell den Reaktionsverlauf nicht vollständig richtig beschreibt. Die am Kondensator auftretende sehr große absolute Abweichung (im Spitzenwert bis zu 150 W) ist sehr wahrscheinlich einer

Kombination der nicht vollständig beschriebenen Kinetik und dem vernachlässigten Wärmeverlust geschuldet. Das im experimentellen Signal stark auftretende Rauschen ist ein weiterer Unsicherheitsfaktor. Die gute Übereinstimmung der Basislinien von Experiment und Simulation zeigt, dass der eingesetzte Verlustfaktor den Prozess mit ausreichender Genauigkeit beschreibt. Das implementierte angepasste Viskositätsmodell bietet im Vergleich zur direkten Anpassung des Wärmedurchgangskoeffizienten an die experimentellen Daten eine größere Flexibilität und sollte bei einer Änderung der Versuchsbedingungen eine bessere Beschreibung liefern. Dies muss aber anhand weiterer Polymerisationen (siehe Kapitel 6.5) genauer untersucht werden.

Fazit: Das Modell ist im Stande, die während einer Polymerisation auftretenden Wärmeströme qualitativ zu beschreiben. Durch Anpassungen des Wärmedurchgangskoeffizienten am Experiment kann der Wärmestrom im Reaktor sehr genau modelliert werden. Eine Anpassung des Viskositätsmodells ermöglicht es das Wärmeübertragungsverhalten im Reaktor qualitativ gut zu beschreiben und zeigt den Einfluss der verschiedenen Teilbeiträge zum Wärmedurchgangskoeffizienten. Der Grad der Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist stark von der Qualität des zugrundeliegenden kinetischen Modells abhängig.

6.5. Fazit und Ausblick

Das im Rahmen dieses Projektes entwickelte Modell ist fähig einen siedegekühlten Prozess und alle auftretenden Wärmeströme sehr gut zu beschreiben. Es weist allerdings noch einige Schwächen auf. So können die zwischen Reaktionsmasse und Kondensator auftretenden Wärmeverluste nur durch empirische Korrekturfaktoren beschrieben werden. Außerdem kann das dynamische Verhalten, wie es im nicht-stationären Betrieb zu Beginn und Ende des Siedevorgangs oder bei starken Änderungen der eingehenden Wärmeströme auftritt, nicht korrekt abgebildet werden. Zur genaueren Modellierung beider Effekte, ist eine explizite Beschreibung des Raumes zwischen Reaktor und Kondensator (Brüdenrohr) notwendig. Das Modell wurde basierend auf einen Rückflusskalorimeter aufgebaut in den Siede- und Rücklaufstrom über den gleichen Raum ablaufen. In industriellen Anlagen sind beiden Ströme allerdings häufig räumlich getrennt. Zur Beschreibung eines solchen Aufbaus müsste das Modell um zwei weitere Bilanzräume (Brüden- und Rücklaufrohr) erweitert werden (siehe Abbildung 6.24).

Verschiedene Möglichkeiten eine solche Erweiterung durchzuführen wurden im Rahmen der Arbeit am Modell bereits getestet. Das Rücklaufrohr lässt sich beispielsweise als Rohrreaktor mittels partieller Differentialgleichungen in Predici[®] integrieren. Auf diese Weise ist es möglich, den Abkühlprozess im Rücklaufrohr genauer zu modellieren. Das Brüdenrohr könnte als weiterer Bilanzraum mit gekoppelter Wärmebilanz integriert werden. Die in diesem Bilanzraum auftretenden Wärmeverluste führen zu der Kondensation eines Teil des Dampfes.

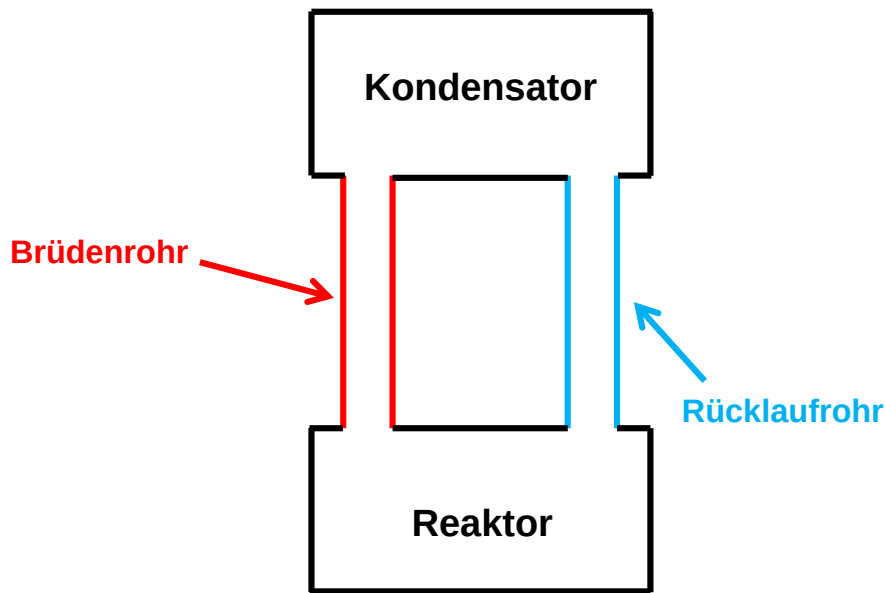


Abbildung 6.24: Schematische Darstellung des Modellaufbaus inklusive aller Bilanzräume und wichtigen Größen sowie Stoff- und Wärmeströmen.

Ein weiterer Punkt, den das Modell nicht vollständig abbilden kann, betrifft, wie bereits in Kapitel 6.4.2 gezeigt, alle Fragestellung und Effekte, die von der Mischungsgüte im Reaktor abhängen. Eine genauere Beschreibung dieser Effekte bedarf einer Übertragung oder Kombination mit einem CFD-Modell, wie es zum Beispiel für das Reaktionskalorimeter RC1 in einer Reihe von Studien für eine Styrolpolymerisation eingesetzt wurde.^[91,92] Besonders im Fall der untersuchten Polymerisation sind weitere Daten zur genaueren Validierung des Modells notwendig. Ein solcher Datensatz sollte neben Reaktionsparametern (Umsatz-, Temperaturprofile und Wärmeströme) auch Polymereigenschaften in Form der mittleren Molmassen umfassen. Besonders wichtig wäre in diesem Zusammenhang eine genaue Untersuchung der Viskositätsänderung während des Prozesses. Dies könnte über Probenentnahme und einer Aufzeichnung des Drehmoments am Rührer durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang könnte auch das verwendete kinetische Modell erweitert werden oder mit einem bestehenden Modell kombiniert werden.

Als Tool zur Abschätzung sicherheitsrelevanter Parameter sollte das Modell um eine Abschätzung der Kühlerkapazität erweitert werden. Auch eine Druckabhängigkeit könnte genauer betrachtet werden. Ein weiterer wichtiger Punkt betrifft die Zusammensetzung des verdampfenden Stoffstromes. Im jetzigen Modell wird ausschließlich die Verdampfung des Lösungsmittels betrachtet. Eine Betrachtung der Zusammensetzung des Dampfes ist besonders im Hinblick auf giftige Stoffe oder Stoffe mit einem hohen physischen Gefahrenpotential interessant.

7. Bilanzierung und Modellierung eines Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeters

7.1. Einführung

Die Druck-Wärmestau-Kalorimetrie (DWS) ist eine adiabatische Methode zur gleichzeitigen Untersuchung des Druck- und Wärmeverhaltens chemischer Reaktionen. Die DWS ist mit dem Ziel entwickelt worden einen Havariefall, zu charakterisieren und sicherheitsrelevante Kenngrößen zu bestimmen. Zu diesen zählen die Aktivierungsenergien der Synthese-, Neben- und möglicher Zersetzungsreaktionen, adiabatische Induktionszeiten sowie Temperatur- und Druckanstiegsgeschwindigkeiten. Ein Beispiel für einen solchen Havariefall ist ein Ausfall der Kühlung oder des Rührers eines chemischen Reaktors in dessen Folge die Kontrolle über die Reaktion verloren geht. Die DWS lässt sich in die Gruppe der Kalorimeter mit geregeltem adiabatischem Mantel einordnen und ist vergleichbar mit anderen auf dem Markt erhältlichen Apparaturen wie die *accelerating rate calorimeter*, PHI-TEC oder *vent sizing package*, auf die bereits im Kapitel 5.2 kurz eingegangen wurde.^[29,30] Der Standardaufbau eines DWS-Kalorimeters ist in Abbildung 7.1 gezeigt.

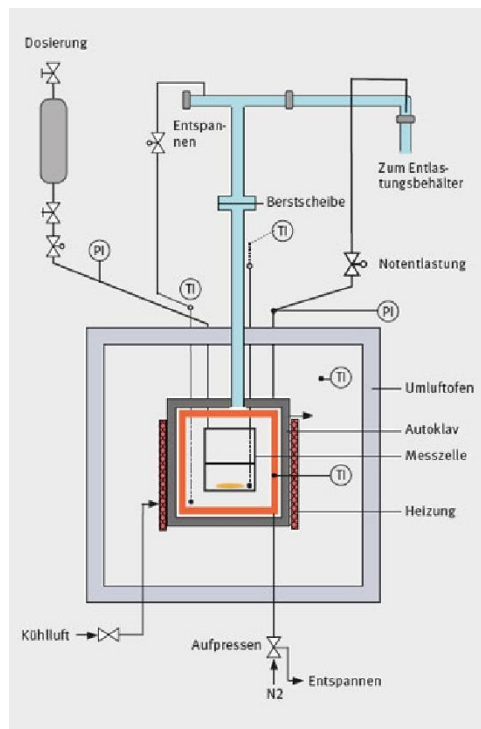


Abbildung 7.1: Standardaufbau eines Druck-Wärmestau-Kalorimeters.^[29]

Zur Untersuchung einiger spezieller chemischer Reaktionen kann der Standardaufbau der DWS nicht eingesetzt werden. Dies betrifft beispielsweise Reaktionen mit einem größeren Druckbereich sowie kontinuierliche Prozesse.

Aus diesem Grund wurde in einem gemeinsamen Projekt der Universität Hamburg mit der BASF SE ein adiabatisches Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeter zur Charakterisierung eben solcher Prozesse entwickelt und aufgebaut.^[127]

7.2. Modellaufbau

7.2.1. Aufbau der Apparatur und Modellentwurf

Die im Rahmen dieses Abschnittes untersuchte Apparatur ist ein adiabatisches Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeter (HDWS), welches zur Untersuchung kontinuierlicher Mehrphasenreaktionen erweitert wurde. Der hier gezeigte Aufbau wurde gewählt, um spezielle Pannenszenarien zu untersuchen. Dabei handelt es sich um Pannenszenarios in denen ein Wechsel von kontinuierlichen auf den Batchbetrieb stattfindet. Dies kann beispielsweise auftreten, wenn es zu einen Ausfall der Dosierpumpen kommt. Aus der für die Untersuchung des beschriebenen Szenarios notwendigen Rahmenbedingungen und den während der Reaktion herrschenden hohen Drücken ist ein sehr komplexer Aufbau notwendig, der in Abbildung 7.2 gezeigt ist. Das gezeigte Kalorimeter wurde von T. SIEBENEICHER im Rahmen seiner Promotion aufgebaut und charakterisiert.^[127]

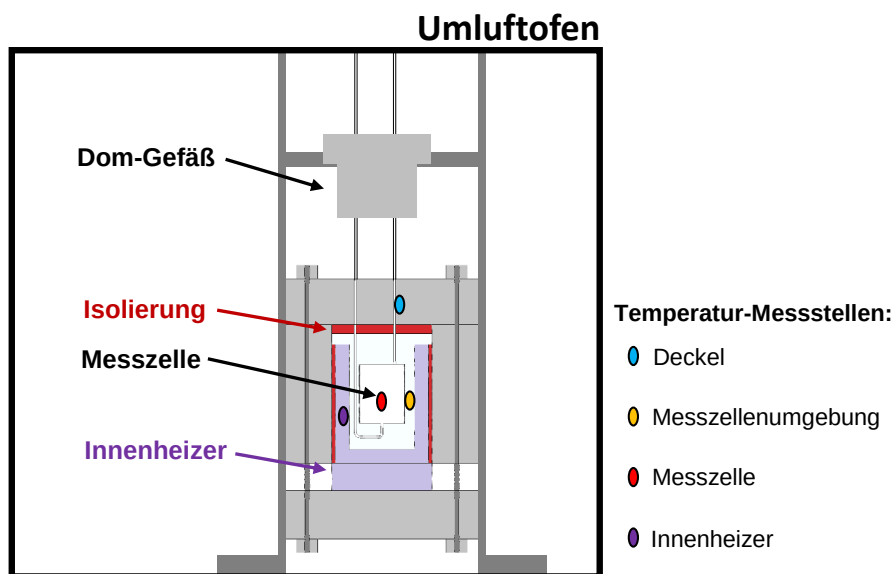


Abbildung 7.2: Schematische Zeichnung des Druck-Wärmestau-Kalorimeters inklusive aller Einbauten und Temperaturmessstellen erstellt von T. SIEBENEICHER.

Die eigentliche Reaktion findet innerhalb der mit einem Festbettkatalysator gefüllten Messzelle statt, die über Rohrleitungen mit den außerhalb liegenden Vorratsgefäßen und Pumpen verbunden ist. Die Messzelle ist innerhalb eines Hochdruck-Autoklavs platziert. Der Innenraum des Autoklavs wird während der Reaktion mit einem Schutzgas (Stickstoff) gefüllt, um den während der Reaktion entstehenden Druck auszugleichen. Dieser Zwischenraum wird mittels einer

ringförmigen Innenheizung temperiert. Die Wand des Autoklavs und der Deckel sind zusätzlich durch Mineralwolle isoliert. Oberhalb des Autoklavs liegen weitere Einbauten wie das Domgefäß und verschiedene weitere Zuleitungen und Ventile. Der gesamte Aufbau wird mittels eines Umluftofens temperiert. Die Temperatur des Innenheizers und Umluftofens werden während eines Versuches der Messzellentemperatur mit einer Genauigkeit von 0.1 K nachgeführt, sodass adiabatische Bedingungen realisiert werden können.

Während der von T. SIEBENEICHER durchgeführten Charakterisierung des Kalorimeters fielen mehrere potentielle Schwachpunkte an der Apparatur auf. Es traten Verlustwärmeströme an der Messzelle auf, die das Erreichen tatsächlicher adiabatischer Bedingungen erschweren. Die genaue Ursache der Verlustströme blieb zunächst unbekannt. Als mögliche Wärmetransportwege stehen der Wärmetransport durch Wärmeleitung über die mit den thermisch sehr trägen Autoklavendeckel verbundenen Zulaufrohre, der konvektive Wärmetransport über das umliegende Gas sowie Wärmestrahlung zur Verfügung. Der konvektive Wärmetransport könnte ebenfalls durch die Ausbildung eines durch natürliche Konvektion induzierten Strömungsfeldes innerhalb des mit Gas gefüllten Innenraumes des Kalorimeters verstärkt werden. Eine theoretische Modellierung eröffnet die Möglichkeit die im laufenden Betrieb nur schwer zu untersuchenden Stoff- und Wärmeströme genauer zu charakterisieren. Durch die auf diese Weise erlangte Erkenntnisse können mögliche Ansatzpunkte zur Verbesserung des Kalorimeters identifiziert werden und deren Nutzen direkt am Modell evaluiert werden.

Als Vorbereitung der Modellerstellung wurde anhand des realen Aufbaus ein (an einer elektrischen Schaltung orientiertes) „Schaltendiagramm“ der in der Apparatur enthaltenen Bauteile erstellt (siehe Abbildung 7.3). Dieses zeigt neben den tatsächlichen Bauteilen, auch die im System enthaltenen mit Fluid (Schutzgas, Luft oder Füllung der Messzelle) gefüllten Räume sowie die thermischen Kontakte zwischen den Bauteilen. Die Bauteile werden analog zu einer elektrischen Schaltung in thermische Widerstände, Kondensatoren und Energiequellen unterteilt. Thermischen Kontakte lassen sich außerdem anhand der auftretenden Transportmechanismen kategorisieren.

Für den ersten Ansatz wurde zunächst nur ein Teil der Apparatur (roter Rahmen) modelliert, um die Komplexität der Apparatur zu reduzieren. Dieser umfasst den Hochdruck-Autoklaven mit allen enthaltenen Bauteilen (Innenheizer, Messzelle, Deckelisolierung und die Zuleitungen) sowie den mit Schutzgas gefüllten Innenraum des Autoklavs und die Reaktionsmasse. Der thermische Kontakt durch Wärmestrahlung und konvektiver Wärmeübertragung zwischen der Ofenluft und Autoklav wird anhand fester Randbedingungen modelliert. Auf die verwendeten Randbedingungen wird im Kapitel 7.2.4 genauer eingegangen.

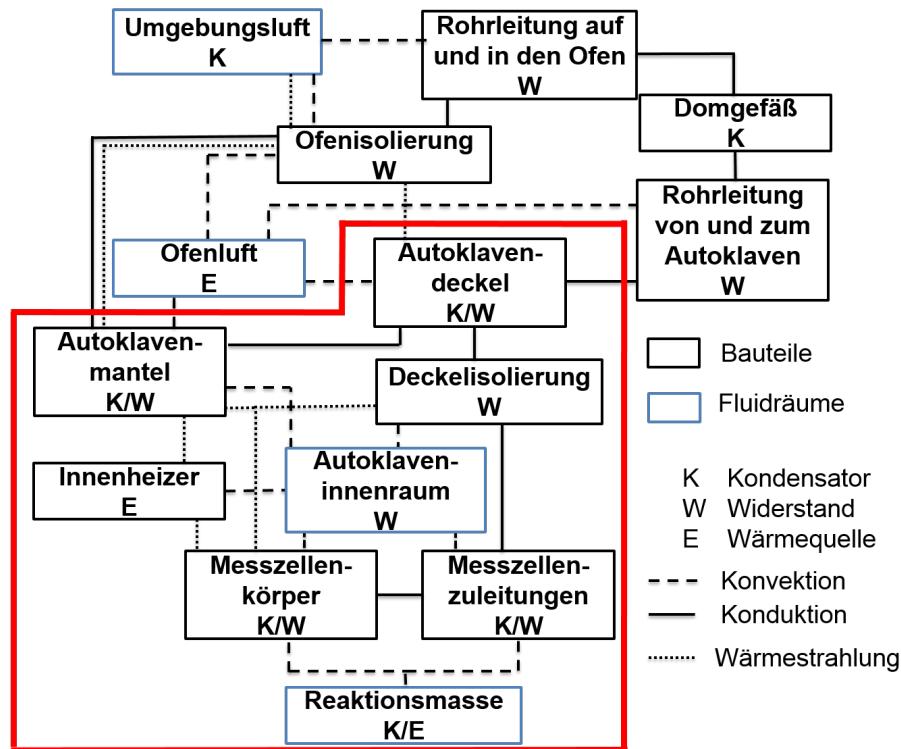


Abbildung 7.3: Aufbau des Modells analog zu einer elektrischen Schaltzeichnung. Der rote Rahmen markiert den Umfang des ersten Modellansatzes.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das Modell um den Ofen erweitert, sodass eine genauere Untersuchung der Strömungsverhältnisse innerhalb des Ofens und das daraus resultierende Wärmeübergangsverhalten möglich wird. Wie aus dem oben gezeigten Diagramm zu entnehmen ist, sind zur Beschreibung des Wärmetransports innerhalb des Modellraumes alle drei Wärmetransportmechanismen von Bedeutung. Es findet Wärmeleitung innerhalb des Autoklavenmantels und -deckels sowie über die Rohrleitung zwischen Messzelle und Autoklav statt. Ein konvektiver Wärmetransport tritt innerhalb der Reaktionsmasse und im Innenraum des Autoklavs auf. Des Weiteren spielt auch die Wärmeübertragung in Form von Wärmestrahlung zwischen Innenheizer, Autoklavenmantel und der Messzelle eine Rolle.

7.2.2. Aufbau des dreidimensionalen Modells (CAD-Modell)

Für den Aufbau des Modells wurde das in COMSOL[®] enthaltene CAD-Tool verwendet. Anhand der realen Abmessungen wurde ein parametrisiertes Modell aufgebaut. Begonnen wurde, wie im Kapitel 7.2.1 beschrieben, mit einem Modell des Hochdruck Autoklaven und dessen inneren Einbauten. Abbildung 7.4 zeigt das beschriebene erste Modell, welches im weiteren Verlauf als Modell 1 bezeichnet wird. Im Anhang A.2.1 sind die verwendeten Maße der Apparatur gezeigt.

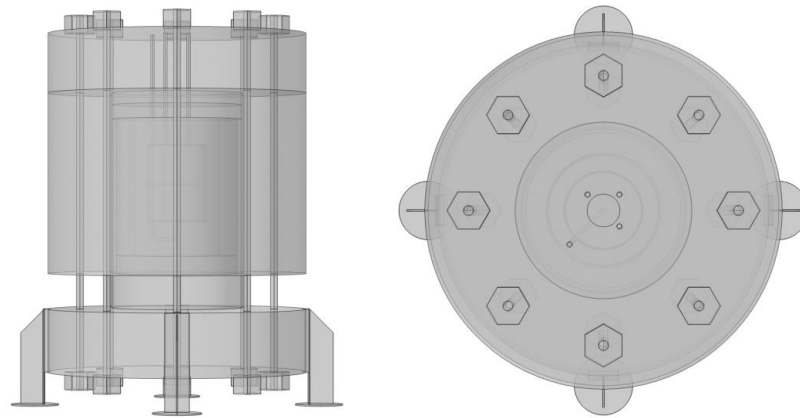


Abbildung 7.4: Dreidimensionales CAD-Modell der ersten Modellausbaustufe in Seitenansicht (linkes Bild) und in der Draufsicht (rechtes Bild).

Im weiteren Verlauf wurde das gezeigte Modell, wie im Abschnitt 7.2.1 beschrieben, um den Umluftofen erweitert. Dazu wurden die Halterung der Füße stärker an den realen Aufbau angepasst und ein Modell des Umluftofen hinzugefügt. Dieser hat die in Tabelle (siehe Anhang A.2.1) zusammengefassten Maße. Das erweiterte Modell enthält ausschließlich den Innenraum des Ofens, dessen Wände, Boden und Decke werden hingegen genau so wie die dort auftretenden Wärmeströme vernachlässigt. Dieses erweiterte Modell (Modell 2) ist in der folgenden Abbildung 7.5 aus verschiedenen Perspektiven gezeigt. Die innerhalb des Ofens enthaltenen Einbauten sind noch nicht im Modell enthalten. Der Autoklav ist, wie in Abbildung 7.5 zu sehen nicht mittig platziert, sondern etwas zu rechten Seiten versetzt.

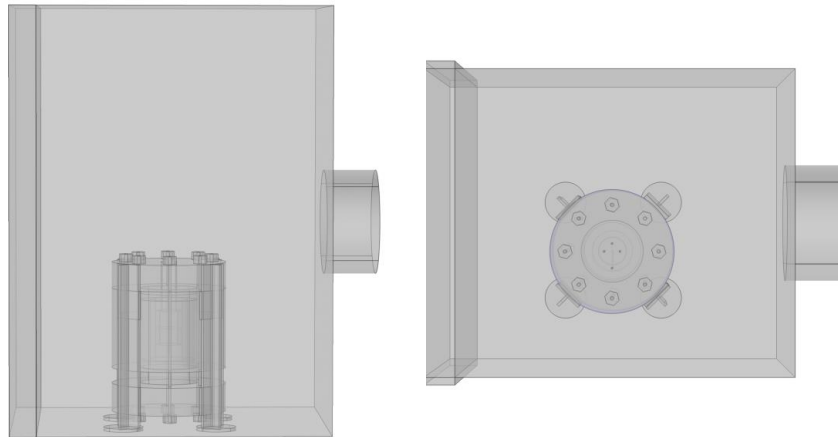


Abbildung 7.5: Dreidimensionales CAD-Modell der zweiten Modellausbaustufe inklusive Umluftofen in Seitenansicht (linkes Bild) und in der Draufsicht (rechtes Bild).

In der dritten Ausbaustufe (Modell 3) wird das Modell um alle innerhalb des Ofens enthaltenen Einbauten erweitert. Dies sind die oberhalb des Autoklavs platzierte Dombox sowie alle Zuläufe und die nach oben erweiterte Halterung. Dieses Modell ist in Abbildung 7.6 aus der Seiten- und Frontansicht gezeigt.

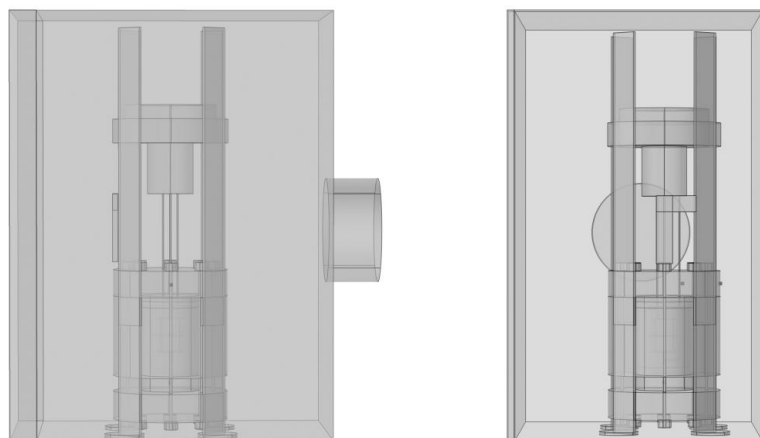


Abbildung 7.6: Dreidimensionales CAD-Modell der dritten Modellausbaustufe inklusive Umluftofen und dessen Einbauten in Seitenansicht (rechtes Bild) und in der Draufsicht (linkes Bild).

7.2.3. Erstellung des Netzes für die Finite Elemente Simulationen

Aus den in Kapitel 7.2.2 gezeigten CAD-Modellen wurden mittels der in COMSOL® enthaltenen *Meshing*-Funktion die Netze (*Mesh*) für die anschließenden Simulationen erstellt. Dabei wurden abhängig von der durchgeführten Simulation die physikalisch kontrollierten Netze mit den vordefinierten Einstellungen „grob“, „normal“ und „fein“ verwendet. Ein solches Netz der Netzgröße „fein“ des Modell 1 ist in der folgenden Abbildung 7.7 gezeigt.

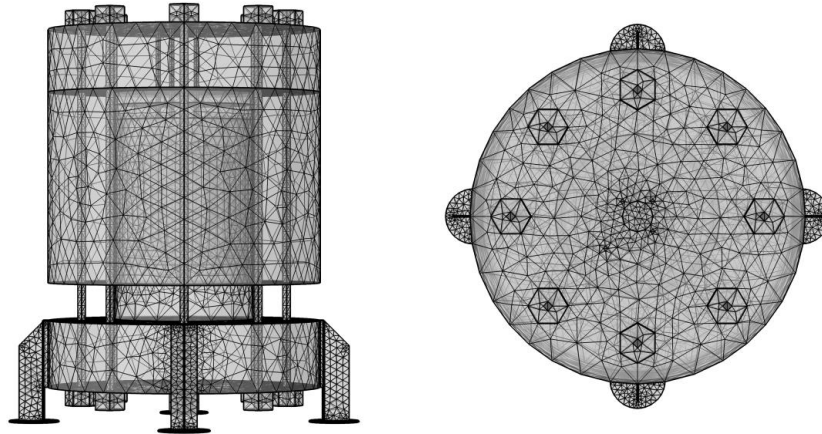


Abbildung 7.7: Basierend auf Modell 1 erstelltes Netz (*Mesh*) der Netzstufe „fein“ in Seitenansicht (linkes Bild) und in der Draufsicht (rechtes Bild).

Die für die durchgeführten Simulationen verwendeten Einstellungen, Netzweiten und Anzahl der Elemente sind im Anhang A.2 im Abschnitt A.2.3 in Tabellenform zusammengefasst.

7.2.4. Physikalische Randbedingungen

Die für die Simulationen verwendeten Randbedingungen unterscheiden sich abhängig vom simulierten Experiment. Es wurden außerdem verschiedene Einstellungen getestet, in denen Teilaspekte wie die Wärmestrahlung vernachlässigt wurden, um deren Bedeutung für das System zu untersuchen. Die Standardrandbedingungen sind in Abbildung 7.8 schematisch dargestellt. Aufgrund des mit einem Gas gefüllten Innenraums des Autoklavs und der daraus resultierenden Möglichkeit zur konvektiven Wärmeübertragung, muss neben der Wärmeübertragung auch die Strömung in diesem Raum simuliert werden. Das verwendete Modell besteht dementsprechend aus zwei Teilmodellen, die über das *Multiphysics-Interface* von COMSOL® gekoppelt werden. Für die Simulationen der Aufheizexperimente wurden die in Abbildung gezeigten Randbedingungen verwendet. Der Innenraum der Messzelle wurde je nach experimentellem Füllgrad bestehend aus zwei Teilabschnitten modelliert. Die thermische Ausdehnung, des sich innerhalb der Messzelle befindenden Wärmeträgers, wurde zunächst vernachlässigt.

Der jeweilige Wärmeträger (Wasser oder Öl) befindet sich im unteren Bereich der Messzelle. Das übrige Volumen wird durch ein Schutzgas ausgefüllt.

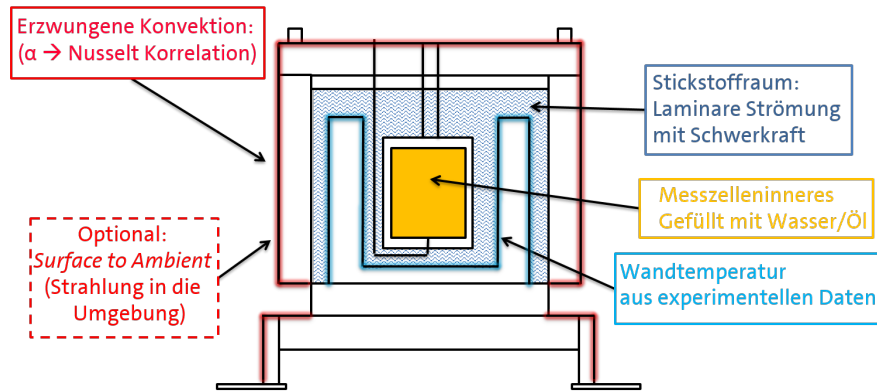


Abbildung 7.8: Schematische Darstellung der für die Simulation der Aufheizexperimente verwendeten Randbedingungen.

Im mit Schutzgas (Stickstoff) gefülltem Innenraum des Autoklavs kann es während des Aufheizvorganges zur Ausbildung eines durch natürliche Konvektion induzierten Strömungsfeldes kommen. Zur Abschätzung des Strömungsfeldes kann die GRASHOF-Zahl (Gleichung 5.19) verwendet werden. Aus dieser wird anschließend eine äquivalente REYNOLDS-Zahl (Re_{eq}) nach Gleichung 7.1 berechnet, um die auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten nach Gleichung 5.15 abzuschätzen.

$$Re_{eq} = \sqrt{0.4 \cdot Gr} \quad (7.1)$$

Im Experiment wurde eine mittlere Temperaturdifferenz von 30 °C beobachtet. Die eingesetzten temperaturabhängigen Stoffwerte der Luft wurden dem VDI-Wärmeatlas entnommen.^[122] Die Anströmlänge zur Berechnung der GRASHOF-Zahl der zylinderförmigen Messzelle ergibt sich aus deren Durchmesser ($\frac{\pi \cdot d}{2}$). Als charakteristische Länge in der REYNOLDS-Zahl wurde der Abstand zwischen Messzelle und Deckelisolierung (84 mm) verwendet. Die GRASHOF-, RAYLEIGH- (siehe Gleichung 5.20) und REYNOLDS-Zahlen sowie Strömungsgeschwindigkeiten wurden für vier verschiedene Temperaturen (50 °C, 100 °C, 160 °C und 200 °C) berechnet und in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Tabelle 7.1: GRASHOF- (Gr), REYNOLDS-Zahlen (Re), Strömungsgeschwindigkeit (v) und MACH-Zahl (Ma) im inneren des Autoklavs für verschiedene Temperaturen (T).

T [°C]	Gr [-]	Re [-]	Ra [-]	v [m/s]	Ma [10^{-2}]
50	$1.5 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^6$	764	0.17	3.7
100	$6.9 \cdot 10^5$	$4.9 \cdot 10^5$	527	0.15	2.3
160	$3.6 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^5$	378	0.14	1.7
200	$2.4 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^5$	310	0.13	1.5

Für die RAYLEIGH-Zahl wird ein kritischer Wert von $Ra_{crit} \geq 10^8$ als Übergangsbereich zur turbulenten Strömung angegeben (siehe VDI-Wärmeatlas).^[122] Dieser wird nicht erreicht, sodass ein laminares Strömungsmodell zur Beschreibung des Gasraumes verwendet werden kann. Es ergeben sich Strömungsgeschwindigkeiten von 0.13 bis 0.17 m · s⁻¹ und MACH-Zahlen von $1.5 \cdot 10^{-2}$ bis $3.7 \cdot 10^{-2}$. Wie im Kapitel 5.5 erläutert kann unter diesen Bedingungen und bei Normaldruck, wie es in den simulierten Experimenten der Fall war, die inkompressible NAVIER-STOKES-Gleichung eingesetzt werden. Die Stoffeigenschaften des Gases werden anhand der simulierten Temperatur- und Druckverläufe evaluiert. Die zugrundeliegenden Korrelationen für Luft bzw. Stickstoff wurden aus der in COMSOL[®] enthaltenen Materialdatenbank entnommen.^[95] Der Einfluss der Gravitation wurde ebenfalls im Modell berücksichtigt. Zu Beginn der Simulation wurde von einem ruhenden Strömungsfeld (Geschwindigkeit in x, y und z Richtung beträgt jeweils 0 m · s⁻¹) ausgegangen. Aus diesen Einstellungen ergibt sich die der Simulation zugrundeliegende Form der NAVIER-STOKES-Gleichung, die in Gleichung 7.2 gezeigt ist.

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla[-p\mathbf{I} + \eta(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F + \rho g \quad (7.2)$$

in Gleichung 7.2 sind:

- ρ : Dichte des Fluids [m³ · kg⁻¹]
- t : Zeit [s]
- v : Vektor des Geschwindigkeitsfeldes [m · s⁻¹]
- p : Druck im Fluid [Pa]
- $\mathbf{I}$: Identitätsmatrix [-]
- η : Dynamische Viskosität [Pa · s]
- F : Externe Kraft [N]
- g : Erdbeschleunigung [m · s⁻²]

Die Simulation des Wärmetransports erfolgte mittels des COMSOL[®]-Moduls *Heat-Transfer in Solids*. Der Gasraum wurde dabei als Fluidbereich definiert und das über das Strömungsfeld an das laminare Strömungsmodell gekoppelt (Modul: *Multiphysics, Non-Isothermal Flow*). Die den simulierten Aufheizkurven zugrundeliegenden Experimente wurden mit einer mit Wasser oder Thermoöl Baysilone PN 200 gefüllten Messzelle durchgeführt. Der Wärmeträger in der Messzelle und die darüber liegende Luft wurden dementsprechend ebenfalls als Fluidbereich definiert. Für den mit Luft gefüllten Bereich wurde analog zum Innenraum des Autoklavs ein inkompressibles laminares Strömungsmodell verwendet und mit Wärmetransportmodul gekoppelt. Im Experiment wurde zur Mischung des jeweiligen Wärmeträgers ein Magnetrührstäbchen der Größe (20x5 mm) mit einer Drehzahl von 250 min⁻¹ verwendet. Um den durch die Mischung des Wärmeträgers erhöhten (konvektiven) Wärmetransport zu berücksichtigen ohne ein weiteres Strömungsmodell hinzufügen zu müssen, wurde die Wärmeleitfähigkeit des Fluids in Abhängigkeit der NUSSELT-Zahl erhöht.

Die dazu verwendeten NUSSELT-Zahl wurde nach Gleichung 5.16, die PRADTL-Zahl nach Gleichung 5.17 und die REYNOLDS-Zahl nach Gleichung 5.15 berechnet. Die zugrundeliegenden Stoffdaten des Wassers wurden aus der in COMSOL[®] enthaltenen Stoffdatenbank^[95] beziehungsweise für das Thermoöl aus dem zugehörigen Datenblatt^[128] entnommen. Im Falle des Thermoöls wurden aus den in den Datenblättern enthaltenen Stoffdaten temperaturabhängige Funktionen erstellt, die im Anhang A.2.2 (Abbildung A.1) zusammengefasst sind. Alle weiteren Stoffdaten sind ebenfalls im Anhang A.2.2 gezeigt. Es ergibt sich eine mittlere NUSSELT-Zahl von 136.

Der Aufheizprozess des Kalorimeters erfolgt parallel über die interne Heizung sowie von außen durch den das Kalorimeter umgebenden Umluftofen. Im Falle der internen Heizung wurde eine Temperaturrandbedingung an der Oberfläche des Heizers eingesetzt. Die Temperaturrampe wurde direkt aus den experimentellen Daten übernommen, wobei zwischen den Messpunkten linear interpoliert wurde. Zur Modellierung des Wärmeüberganges von der Ofenluft auf den Autoklaven wurde die in Gleichung 7.3 gezeigte NUSSELT-Korrelation für einen querangeströmten Zylinder bei erzwungener Konvektion (siehe VDI-Wämeatlas)^[122] verwendet.

$$Nu_{1,0} = 0.3 + \sqrt{Nu_{1,\text{lam.}}^2 + Nu_{1,\text{turb.}}^2} \quad (7.3)$$

in Gleichung 7.3 sind:

$Nu_{1,0}$: NUSSELT-Zahl in Flussrichtung [-]

$Nu_{1,\text{lam.}}$: Laminarer Anteil der NUSSELT-Zahl in Flussrichtung [-]

$Nu_{1,\text{turb.}}$: Turbulenter Anteil der NUSSELT-Zahl in Flussrichtung [-]

Der laminare Anteil der NUSSELT-Zahl ergibt sich dabei aus Gleichung 7.4 und der turbulente Anteil der NUSSELT-Zahl aus Gleichung 7.5.

$$Nu_{1,\text{lam.}} = 0.644 \sqrt{Re_1} \sqrt[3]{Pr} \quad (7.4)$$

$$Nu_{1,\text{turb.}} = \frac{0.037 Re_1^{0.8} Pr}{1 + 2.433 Re_1^{-1} (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad (7.5)$$

in Gleichung 7.4 und 7.5 sind:

Re_1 : REYNOLDS-Zahl in Flussrichtung [-]

Pr : PRANDTL-Zahl [-]

Die in den Gleichungen 7.4 und 7.5 enthaltenen REYNOLDS- und PRANDTL-Zahlen wurden nach Gleichung 5.15 und 5.17 in Kapitel 5.3.4 berechnet. Die charakterliche Länge entspricht dabei dem halben Umfang des umströmten Zylinders.

Aus der mit Gleichung 7.3 erhaltenen NUSSELT-Zahl lässt sich der Wärmeübergangskoeffizient nach Gleichung 5.16 berechnen. Ausgehend von den zuvor gezeigten Gleichungen wurde der Wärmeübergangskoeffizient für den Temperaturbereich von 273.15 K bis 673.15 K berechnet. Die dazu verwendeten Stoffdaten (Viskosität, Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und Dichte) der Luft wurden den im VDI-Wärmeatlas entnommen.^[122] Die charakteristische Länge (halber Umfang des Autoklavs) entspricht dabei 0.342 m. Für die Strömungsgeschwindigkeit wurden zunächst $3.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ angenommen. Die auf diese Weise berechneten Wärmeübergangskoeffizienten wurden mit einem Polynom zweiten Grades angepasst und die erhaltene temperaturabhängige Funktion als Randbedingung verwendet. Die berechneten Wärmeübergangskoeffizienten aufgetragen gegen die Temperatur sowie die zuvor genannte Anpassung mit einem Polynom zweiten Grades sind in Abbildung 7.9 gezeigt.

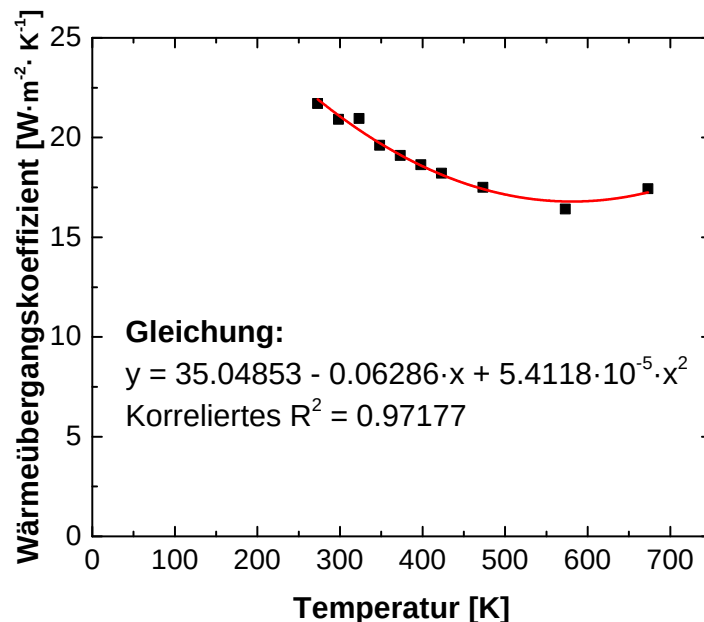


Abbildung 7.9: Aus der NUSSELT-Korrelation berechnete temperaturabhängige Wärmeübergangskoeffizienten angepasst durch eine Polynomfunktion zweiten Grades. Außerdem sind die zugehörige Funktionsgleichung sowie das korrelierte R^2 gezeigt.

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Randbedingungen wurde für einen Großteil der Simulationen der Wärmefluss durch Wärmestrahlung modelliert. Dazu wurden weitere Randbedingungen hinzugefügt. Diese umfassen die Strahlung an der äußeren Hülle des Autoklavs, die im weiteren Verlauf auch als *Surface to Ambient*-Strahlung bezeichnet wird, sowie die Strahlung im inneren des Autoklavs (*Surface to Surface*-Strahlung). Im Falle der *Surface to Ambient*-Strahlung wurde die Ofentemperatur als Umgebungstemperatur angenommen. Die für die Modellierung der Strahlung verwendeten Emissionsgrade (ϵ), wurden aus den VDI-Wärmeatlas^[122] entnommen.

Für den verbauten Edelstahl der Werkstoffnummer 1.4404 wurde standardmäßig ein Emissionsgrad von 0.74 und für die aus Aluminium bestehende Innenheizung ein Emissionsgrade von 0.46 verwendet. Ein Teil der Studie umfasste die Variation der Emissionsgrade, um deren Einfluss auf die Ergebnisse der Simulation zu untersuchen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das Modell wie in Kapitel 7.2.2 beschrieben in zwei Ausbaustufen erweitert und einige Randbedingungen angepasst beziehungsweise aufgrund der Vergrößerung des Modellraumes hinzugefügt. Modell 2 umfasst den Innenraum des Umluftofens. In Abbildung 7.10 ist eine schematische Darstellung des Ofens mit den verwendeten Randbedingungen in der Draufsicht gezeigt.

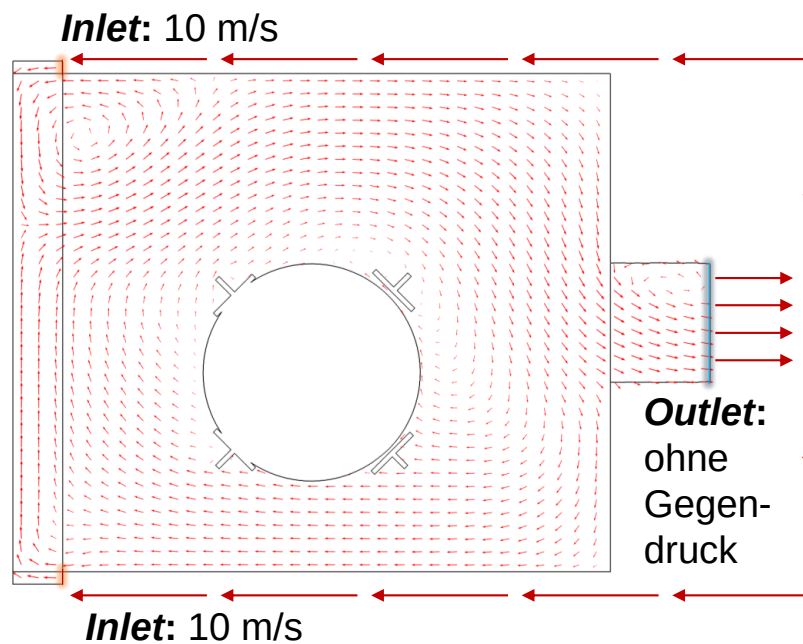


Abbildung 7.10: Schematische Darstellung der Randbedingungen des Modell 2 und 3.

In der realen Apparatur wird die Luft von einem Rotor in der Rückwand des Ofens eingesaugt und über den Rand des Ofens wieder in den vorderen Teil transportiert und währenddessen auf die eingestellte Temperatur erwärmt. Anschließend wird sie mit einer mittleren Geschwindigkeit von $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ in den Ofen zurückgeführt und direkt auf die Ofentür geleitet. Anhand dieser Randbedingung kann nach Gleichung 5.15 eine REYNOLDS-Zahl (Re_{Ofen}) berechnet werden. Die charakteristische Länge (L) ist dabei die Breite des Spalts (1.25 cm) über die die Ofenluft zurückgeführt wird.

$$Re_{\text{Ofen}} = \frac{10.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0.0125 \text{ m}}{1.35 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}} = 9260 \quad (7.6)$$

Die REYNOLDS-Zahl im Einlaufbereich liegt mit 9260 deutlich im turbulenten Bereich. Zur Modellierung der Strömung innerhalb des Ofens wurde dazu zunächst ein turbulentes k- ϵ Strömungsmodell verwendet. Das Strömungsfeld wurde dabei mittels einer stationären Simulation berechnet und die erhaltene Lösung in der daran anschließenden zeitabhängigen Simulation als Input verwendet (siehe Abbildung 7.11). Dieses Vorgehen ist möglich, da aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten Effekte durch Temperaturdifferenzen vernachlässigbar klein sind.

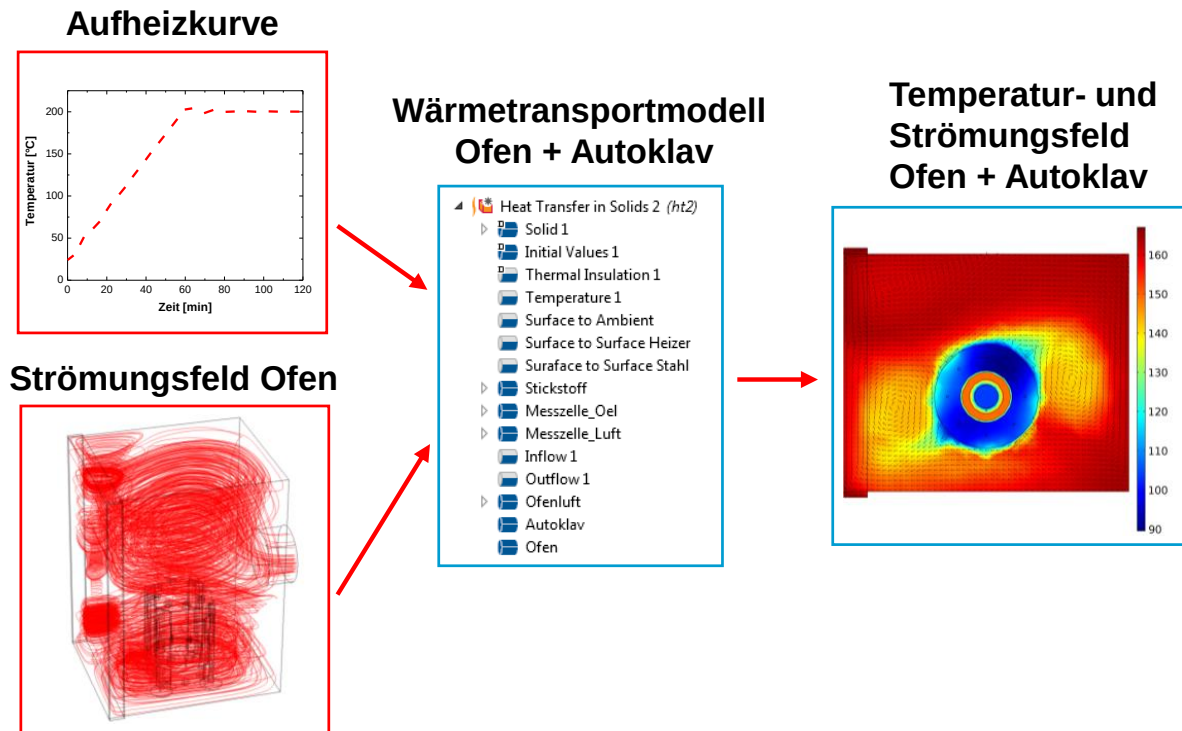


Abbildung 7.11: Schematische Darstellung der Vorgehensweise für die Simulation basierend auf Modell 2 und 3.

Zur Simulation der Versuche zur Sensitivitätsanalyse und einem Heizexperiment müssen weitere Randbedingungen dem Modell hinzugefügt werden. Die Simulation der Heizexperimente wurde unter Verwendung zweier verschiedener Sets von Randbedingungen durchgeführt. Zunächst wurde die während des Versuches beobachtete Temperaturerhöhung mit Hilfe einer Temperaturrandbedingungen (siehe Abbildung 7.12) an der inneren Messzellenwand modelliert. Dabei wurde der Messzelleninhalt vom Modell vernachlässigt. Diese Randbedingung diente zur Analyse der auftretenden Verlustwärmeströme. Um auch das Temperaturverhalten des Messzelleninnenraumes richtig beschreiben zu können, wurde ein weiteres Set von Randbedingungen verwendet. Dazu wurde eine Heizquelle im Messzelleninnenraum platziert (siehe Abbildung 7.12) und die während des Versuchs eingebrachte Heizleistung an das Modell übergeben.

Die Heizquelle wurde sowohl in Form einer Punktheizquelle ohne räumliche Ausdehnung als auch in Form einer zylindrischen Volumenheizquelle mit einem Radius von 0.25 cm und einer Höhe von 0.50 cm modelliert.

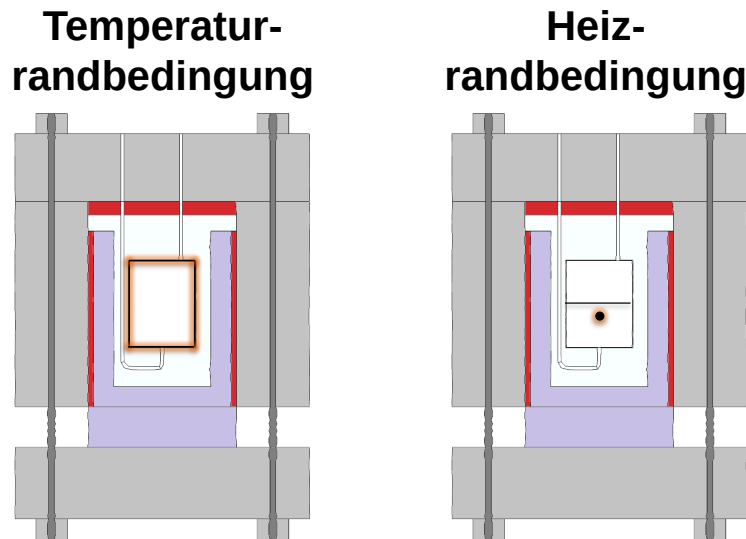


Abbildung 7.12: Darstellung der erweiterten Randbedingungen zur Simulation der Sensitivitätsanalyse und den Heizexperimenten. Links ist die Simulation mit einer Temperaturrandbedingungen gezeigt. Im rechten Bild wird eine Heizquelle verwendet.

Die Heizrandbedingung mit einer Punktheizquelle wurde ebenfalls für die Simulation der Versuche zur Sensitivitätsanalysen verwendet.

7.3. Simulierte Experimente

Zur Validierung des Modells wurden zunächst Aufheizexperimente simuliert. Die zugrundeliegenden experimentellen Daten wurden von T. SIEBENEICHER im Rahmen seines Promotionsvorhabens aufgenommen.^[127] Im ersten Schritt wurden Simulationen auf Basis zweier Datensätze durchgeführt. Der erste Aufheizversuch wurde mit einer mit Thermoöl gefüllten Messzelle durchgeführt (Abbildung 7.13 a). Im zweiten Experiment wurde eine mit Wasser gefüllte Messzelle verwendet (Abbildung 7.13 b). In den folgenden Abbildungen sind die zeitlichen Temperaturkurven, aufgenommen an verschiedenen Positionen innerhalb der Apparatur, gezeigt. Die Temperaturmessungen erfolgten im Umluftofen, im Innenheizer, im Zwischenraum, in der Messzelle und im Deckel des Autoklavs.

Des Weiteren soll das Modell die innerhalb des Kalorimeters ablaufenden Wärmeströme richtig abbilden. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der korrekten Simulation der in die und aus der Messzelle strömenden Wärme. Diese bestimmt die Sensitivität des Kalorimeters. Die Sensitivität entspricht der Energiemenge, die in Form einer Temperaturerhöhung messbar ist, und

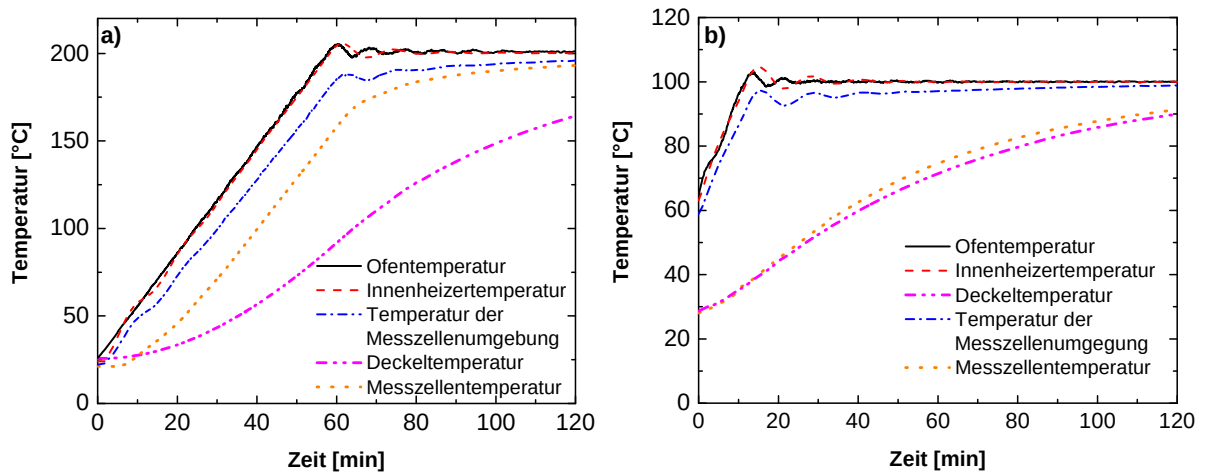


Abbildung 7.13: An verschiedenen Bauteilen gemessene zeitlichen Temperaturverläufe aufgenommen während des Aufheizprozesses des Kalorimeters. Die Versuche wurden für verschiedene Befüllungen, Thermoöl (a) bzw. Wasser (b), der Messzelle durchgeführt.

ist dementsprechend abhängig von den auftretenden Verlustströmen. Die Sensitivität des Kalorimeters wurde von T. SIEBENEICHER über eine Reihe von Messungen bestimmt, indem sehr kleine Wärmeströme (im Mikrowatt Bereich) innerhalb der mit Thermoöl gefüllten Messzelle mittels eines Pt-100 Fühlers eingebracht und die resultierenden Temperaturerhöhungen ermittelt wurden. Für die Messung wurde die Apparatur zunächst auf eine Temperatur von 200 °C aufgeheizt. Die Sensitivitätsgrenze entspricht dabei der Wärmemenge, die zu einer Temperaturerhöhung führt, welche das definierten Nachführkriterium von mindestens 0.1 K überschreitet. Zur Simulation dieses Experimentes wurden sowohl Modell 1 als auch Modell 3 verwendet. Als Energiequelle wurde eine Punktwärmequelle in der Mitte der Messzelle platziert und die im Experiment verwendeten Leistungen eingebracht. Als Starttemperatur für die Simulation wurde entsprechend des Experiments 200 °C gewählt.

Das dritte simulierte Szenario entspricht einer kalorimetrischen Messung. Die Messzelle wurde analog zu den vorherigen Szenarien mit Thermoöl gefüllt und auf eine konstante Temperatur geheizt. Anschließend wurden per integrierter Heizquelle eine bestimmte Wärmemenge über einen definierten Zeitraum eingebracht. Der während dieses Experiment beobachtete Temperaturverlauf ist in Abbildung 7.14 gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass der gesamte Verlauf des Experiments abgebildet ist. Es unterteilt sich (wie in Abbildung 7.14 gezeigt) in eine Aufheizphase, eine Plateauphase und dem tatsächlichen Heizexperiment inklusive abschließender Abkühlung des Kalorimeters. Die Heizphase diente als Grundlage für die Simulation des Heizexperiments. Die Daten wurden ebenfalls von T. SIEBENEICHER aufgenommen.^[127] Zur Simulation dieses Szenarios wurden, wie im Kapitel 7.2.4 beschrieben, verschiedene Randbedingungen getestet.

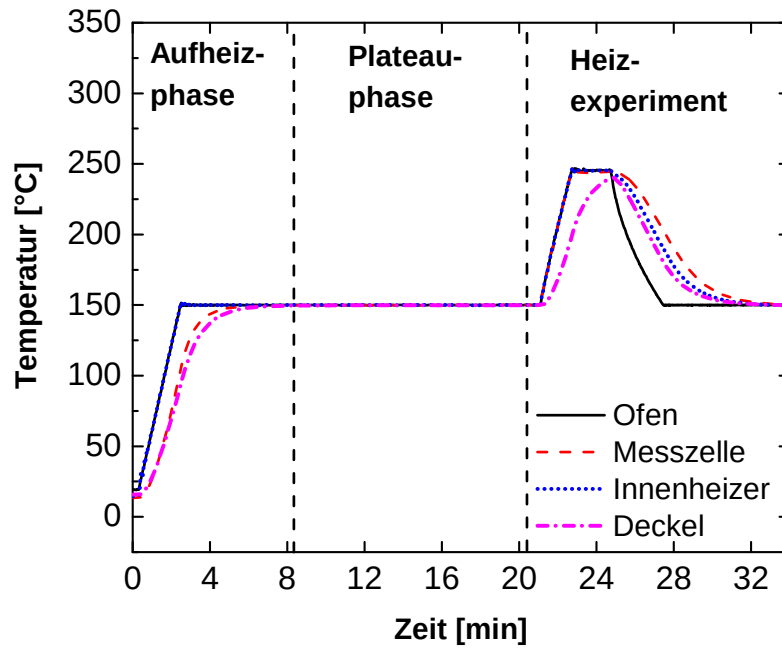


Abbildung 7.14: An den verschiedenen Bauteilen gemessenen zeitlichen Temperaturverläufe, aufgenommen während eines Heizexperiments.

In den folgenden Kapiteln 7.4 bis 7.10 werden die aus den Simulationen der drei zugrundeliegenden Szenarien erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Dabei wird die Qualität der simulierten Temperaturverläufe bezüglich der Abweichungen zu den experimentell gemessenen Daten analysiert. Des Weiteren werden die aus den Simulationen erhaltenen Temperatur- und Strömungsfelder hinsichtlich möglicher *Hot-Spots* sowie ihrer Plausibilität diskutiert. Ein weiterer wichtiger Punkt kommt der Analyse der im Kalorimeter auftretenden Wärmetransportwege zu. Dabei stehen die Wärmeströme an der Messzelle im Fokus der Untersuchung.

7.4. Aufheizverhalten des Autoklavs bei Öl-Befüllung

7.4.1. Modellvalidierung und Einflüsse auf das Temperaturverhalten

Wie in Abschnitt 7.2.4 beschrieben wurden die experimentell gemessenen Verläufe der Ofen- und Innenheizertemperatur als Randbedingungen für die durchgeführten Simulationen verwendet. Der Simulationszeitraum umfasst 120 Minuten. Basierend auf den Simulationen zum ersten Aufheizversuch wurde eine Reihe von verschiedenen Einstellungen getestet. Zum einen eine Simulation ohne Strahlungsmodell, zum anderen die Einbeziehung der Strahlung an der Autoklavenoberfläche (*Surface to Ambient*-Strahlung) sowie die vollständige Beschreibung der Strahlung außer- und innerhalb des Autoklavs (im Folgenden als *Surface to Surface* bezeichnet). Abbildung 7.15 zeigt die experimentellen und simulierten Temperaturverläufe der Messzellen-temperatur und Deckeltemperatur.

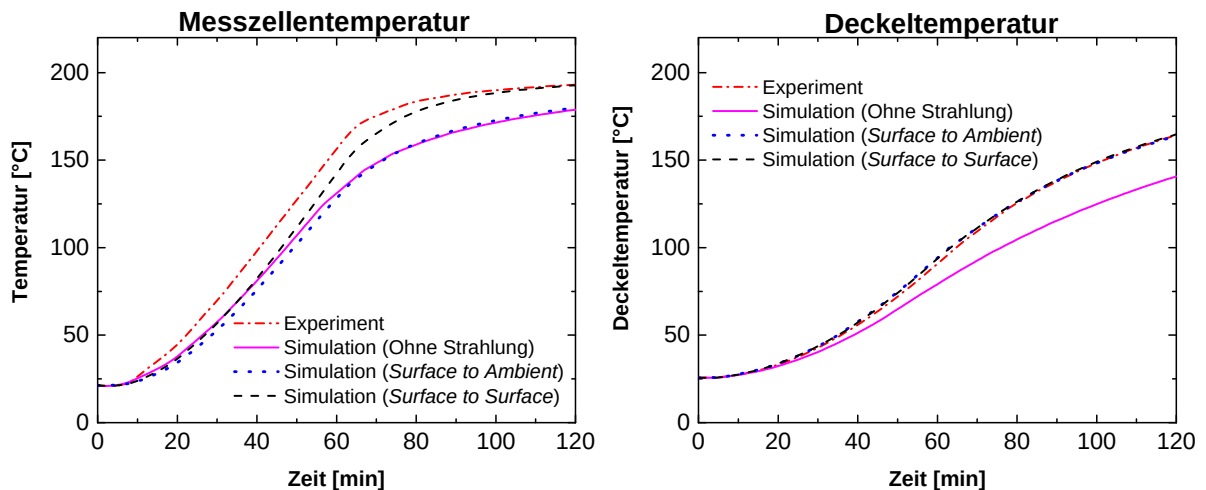


Abbildung 7.15: Experimentelle und simulierte Temperaturverläufe innerhalb der Messzelle (linke Seite) und der Deckeltemperatur (rechte Seite). Es wurden verschiedene Strahlungsrandbedingungen verwendet.

Einfluss des Strahlungsmodells: Aus den Verläufen der simulierten Temperaturen geht hervor, dass der Einsatz eines Strahlungsmodells zur korrekten Beschreibung der Apparatur notwendig ist. Die Simulation ohne Strahlungsmodell unterschätzt, wie zu erwarten, die Messzellen- und Deckeltemperatur im Vergleich zur gemessenen. Bereits die Implementierung der *Surface to Ambient*-Strahlung führt zu einer Verbesserung der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für die beiden untersuchten Bauteile. Die Deckeltemperatur wird nun vom Modell leicht überschätzt. Im Falle der Messzellentemperatur kann eine leichte Verbesserung der Übereinstimmung erreicht werden. Während die *Surface to Surface*-Strahlung kaum Effekt auf die simulierte Deckeltemperatur (leichte Verbesserung) hat, kann die Übereinstimmung im Fall der Messzellentemperatur weiter verbessert werden, wird nun allerdings von der Simulation leicht

überschätzt. Die im Simulationszeitraum erreichte Maximaltemperatur überschreitet die gemessene um 4 °C. Dies spricht dafür, dass das Modell den Wärmeübergang innerhalb des Kalorimeters im Vergleich zum Experiment idealisiert wiedergibt also mögliche in der realen Apparatur vorhandene Verlustströme nicht komplett abbildet. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die verwendeten Emissionskoeffizienten den realen Aufbau nicht richtig beschreiben. Dies wird im folgenden Kapitel näher untersucht. Die hier beobachteten Effekte bezüglich des Einflusses der Wärmestrahlung auf die verschiedenen Bauteile entsprechen dem zu erwartenden Verhalten. Der Deckel ist in Richtung des Innenraumes vollständig isoliert, sodass kein signifikanter Einfluss der Wärmestrahlung zu erwarten ist. Für das Aufheizverhalten der Messzelle spielt das Strahlungsgleichgewicht zwischen der Messzelle und dem Innenheizer im Gegensatz dazu vor allem bei höheren Temperaturen eine entscheidende Rolle.

Zur genaueren Quantifizierung der Einflüsse des Strahlungsmodells auf die Qualität der Simulation wurde aus den erhaltenen Daten die relative Abweichung (f) zwischen den experimentellen ($x(Exp.)$) und simulierten ($x(Sim.)$) Daten nach Gleichung 9.1 (siehe Kapitel 9) berechnet. Die auf diesen Weg erhaltenen relativen Abweichungen aufgetragen über den Simulationszeitraum sowie ihre Mittelwerte mit ihren Standardabweichung sind in Abbildung 7.16 zusammengefasst.

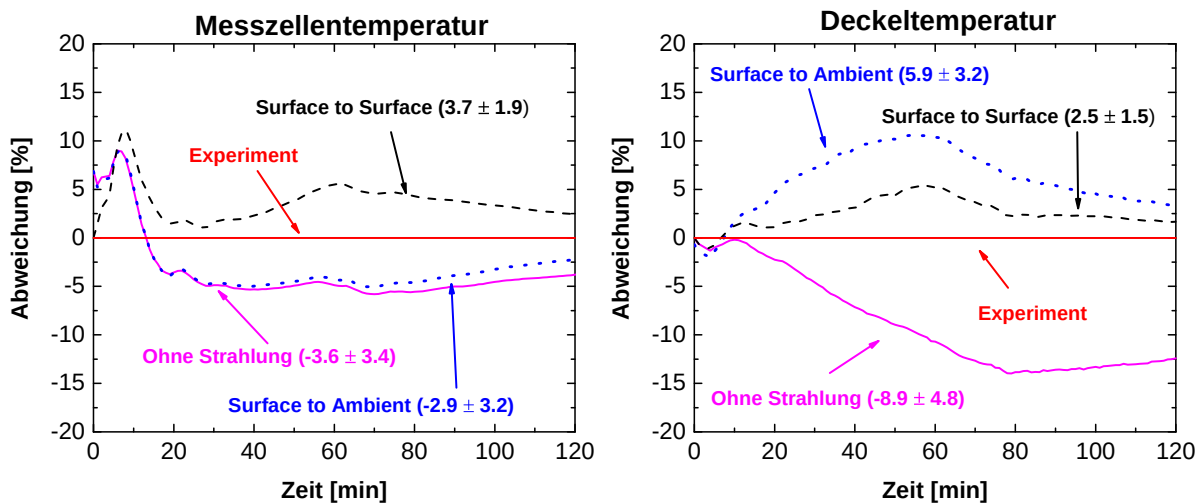


Abbildung 7.16: Abweichungen zwischen den experimentellen und simulierten Temperaturverläufen innerhalb der Messzelle (linke Seite) und der Deckeltemperatur (rechte Seite). Es wurden verschiedene Strahlungsrandbedingungen verwendet.

Die simulierten Verläufe beider untersuchter Temperaturen weichen im Zeitraum von 10-80 Minuten unterschiedlich stark vom experimentellem Verlauf ab. Im Bereich bis zehn Minuten findet noch keine Aufheizung statt, die hier beobachteten Abweichungen sind deshalb als numerische Fehler zu interpretieren.

Die relativen Abweichungen aller Simulationen liegen in einem Bereich von $\pm 10 \%$ für die Messzellentemperatur und von unter $\pm 15 \%$ für die Deckeltemperatur.

Die Messzellentemperatur wird sowohl vom Modell ohne Strahlung als auch vom *Surface-to-Ambient*-Modell unterschätzt. Die relative Abweichung im Bereich von 25-30 Minuten bis 80 Minuten liegt für alle Einstellungen bei ungefähr 5% . In diesem Abschnitt steigt die Messzellentemperatur von 20°C auf 70°C an. Nach 80 Minuten ist der Aufheizvorgang der Messzelle fast vollständig abgeschlossen (die Messzelle hat 184°C erreicht), sodass die relative Abweichung der simulierten Temperaturen unabhängig von der verwendeten Einstellung weiter abnimmt. Die Simulation mit vollständigem Strahlungsmodell beziehungsweise *Surface-to-Ambient*-Strahlungsmodell nähern sich in diesem Bereich bis auf 2.5% an die experimentellen Temperaturverläufe an.

Der Verlauf der Deckeltemperatur wird im Vergleich zur Messzellentemperatur von beiden Simulationen, die ein Strahlungsmodell enthalten, mit deutlich geringeren relativen Abweichungen (*Surface-to-Ambient*: 5.9% und *Surface-to-Surface*: 2.5%) im Vergleich zum Modell ohne Strahlung wiedergegeben. Die Temperatur wird in beiden Fälle leicht überschätzt. Die Simulation ohne Strahlungsmodell zeigt eine im Zeitraum bis 80 Minuten stark zunehmende negative relative Abweichung. Aus diesem Verhalten ist zu entnehmen, dass die Wärmestrahlung für die Aufheizung des Deckels, wie zu erwarten, vor allem im höheren Temperaturbereich eine entscheidende Bedeutung hat und aus diesem Grund ein Strahlungsmodell zur korrekten Beschreibung notwendig ist.

Die Modelle mit Strahlungsmodell zeigen sowohl im Bezug auf die Mittelwerte und besonders im höheren Temperaturbereich ab circa 100°C eine im Vergleich zum Modell ohne Strahlungsmodell bessere Leistung. Die verbesserte Beschreibung durch das *Surface-to-Surface*-Modell kann sowohl an den mittleren relativen Abweichungen als auch deren Standardabweichungen beobachtet werden. Da im untersuchten Kalorimeter hauptsächlich Experimente bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, ist das hier beobachtete Verhalten der abnehmenden Abweichung bei steigender Temperatur vorteilhaft.

Fazit: Das Modell ist fähig das Aufheizverhalten des Kalorimeters qualitativ richtig zu beschreiben. Die Verbesserung der Beschreibung geht mit einer Erhöhung der Rechenzeit von 11 Minuten (ohne Strahlung), über 15 Minuten (*Surface-to-Ambient*) auf 3 Stunden und 18 Minuten einher. Aus den beobachteten quantitativen Abweichungen von bis zu $\pm 10 \%$ für die Messzellentemperatur ist zu entnehmen, dass ein Teil des in der realen Apparatur auftretenden Wärmetransportverhaltens vom Modell noch nicht vollständig richtig abgebildet wird. Zur weiteren Untersuchung des Modellverhaltens und seiner Verbesserung werden im folgenden Kapitel 7.4.2 die im Strahlungsmodell eingesetzten Emissionskoeffizienten variiert und deren Einfluss auf die simulierten Temperaturverläufe evaluiert.

7.4.2. Einfluss des Emissionskoeffizienten:

Aufgrund der in den durchgeführten Simulationen beobachteten deutlichen Einflusses des Strahlungsmodells, werden im nächsten Schritt einflussreiche Parameter untersucht. Im Falle des Strahlungsmodells ist vor allem der für die in der Apparatur verbauten Materialien angenommene Emissionskoeffizient von Bedeutung. Zur Einschätzung des Einflusses des Emissionskoeffizienten wird dieser sowohl für den verbauten Edelstahl (Autoklav und Messzelle) als auch für das Aluminium (Innenheizung) unabhängig von einander variiert. Aus der Literatur sind für beide Materialien ein breiter Bereich von Emissionskoeffizienten in Abhängigkeit der Oberflächenbeschaffenheit bekannt.^[122,129]

Zunächst wird der Einfluss des Emissionskoeffizienten der Stahlbauteile untersucht. Dazu wurden Emissionskoeffizienten von 0.25 (polierter Stahl), 0.54 (geschliffener Stahl), der Standardwert 0.79 (heiß gewalzter Stahl) und 0.95 (stark oxidierte Stahl) für die Simulation verwendet.^[122,129] Es wurde das gleiche Experiment wie in den zuvor gezeigten Ergebnissen basierend auf den vollständigen Strahlungsmodell mit den gleichen Parametern simuliert und keine weitere Änderung an den Randbedingungen vorgenommen. Zur Validierung wurden ebenfalls die Temperaturverläufe der Messzellen- und Deckeltemperatur verwendet. Die aus diesen Simulationen erhaltenen Verläufe für beide Temperaturen und alle verwendeten Emissionskoeffizienten sind in Abbildung 7.17 gezeigt.

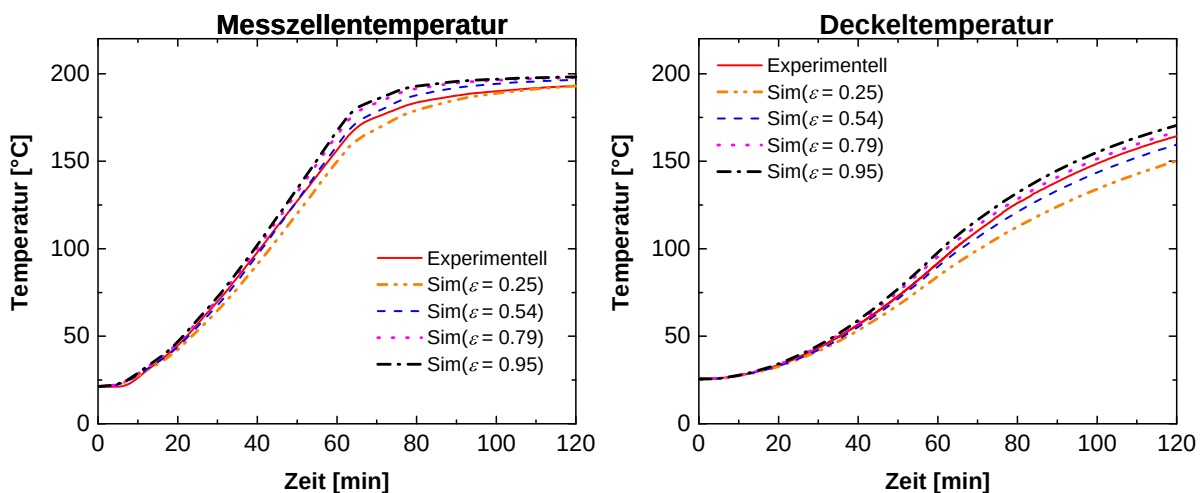


Abbildung 7.17: Experimentelle und simulierte Temperaturverläufe innerhalb der Messzelle und des Deckels. Der angenommene Emissionskoeffizient (ϵ) für die aus Edelstahl bestehenden Bauteile (Autoklav und Messzelle) wurde variiert.

Aus den simulierten Verläufen beider untersuchter Temperaturen ist zu entnehmen, dass durch Variation des Emissionskoeffizienten eine Verkleinerung der mittleren Abweichung zwischen Experiment und Simulation erreicht werden kann.

Der Emissionskoeffizient des Edelstahls hat wie zu erwarten einen erkennbaren Einfluss auf beide Temperaturverläufe, da sowohl die Messzelle als auch der Autoklavenmantel und -deckel aus diesem Material bestehen. Im Falle der Deckeltemperatur führt die Verwendung des Emissionskoeffizienten von oxidiertem Stahl (0.95) zu einer Überschätzung der Aufheizrate. Der optimale Emissionskoeffizient zur Beschreibung des Temperaturverhaltens des Deckels scheint zwischen 0.54 und 0.79 zu liegen. Zur Quantifizierung des Einflusses sind in Tabelle 7.2 die resultierenden mittleren relativen Abweichungen und ihrer Standardabweichung zusammengefasst. Die mittleren Abweichungen zwischen simulierten und experimentellen Werten wurden nach Gleichung 9.1 berechnet.

Tabelle 7.2: Mittlere relative Abweichungen mit Standardabweichung zwischen simulierter und experimenteller Messzellen- (MZ) sowie Deckeltemperatur in Abhängigkeit verschiedener Emissionskoeffizienten des Stahls.

Emissionskoeffizient [-]	Mittlere relative Abweichung [%]	
	MZ	Deckel
0.25	-2.7 ± 3.5	-6.2 ± 3.6
0.54	1.1 ± 2.4	-1.9 ± 1.3
0.79	3.8 ± 1.8	2.7 ± 1.5
0.95	4.9 ± 1.9	4.7 ± 2.1

Die mittleren relativen Abweichungen bestätigen die bereits aus den Temperaturverläufen abgeleiteten qualitativen Trends. Die Simulation mit einem Emissionskoeffizient von 0.54 weist im Falle der Messzellentemperatur mit einer mittleren Abweichung von 1.1 % eine im Vergleich zum standardmäßig verwendeten Emissionskoeffizienten von 0.79 (Abweichung: 3.8 %) eine verbesserte Übereinstimmung mit dem Experiment auf. Es ist allerdings unklar, ob diese Verbesserung tatsächlich aus einer verbesserten Beschreibung der Apparatur herrührt oder nur auf einen positiven Fehlerkompensationseffekt zurückzuführen ist, da die Aufheizrate der Messzelle vom Modell systematisch überschätzt wird. Es ist aber auch möglich, dass die Oberflächenbeschaffenheit der Messzelle und des Autoklavenmantels- beziehungsweise -deckels unterschiedlich ist, sodass der Einsatz verschiedener Emissionskoeffizienten trotz des identischen Materials sinnvoll ist. Wie bereits aus den Temperaturverläufen erkennbar, ändert sich die Abweichung der Deckeltemperatur von einer leichten Überschätzung 2.7 % (Standardeinstellung) zu einer leichten Unterschätzung -1.9 % ($\epsilon = 0.54$).

Neben den aus Edelstahl bestehenden Bauteilen ist auch eine aus Aluminium bestehende Innenheizung im Kalorimeter verbaut. Der Einfluss des hier verwendeten Emissionskoeffizienten auf die simulierten Temperaturverläufe wurde analog zum Vorgehen bei den Edelstahlbauteilen untersucht. Dazu wurden vier verschiedene Emissionskoeffizienten von 0.05 (poliertes Aluminium), 0.20 (oxidiertes Aluminium), der Standardwert von 0.46 (gegossenes Aluminium) und 0.97 (eloxiertes hellgraues Aluminium).^[122,129]

Die aus diesen Simulationen erhaltenen Temperaturverläufe sind in Abbildung 7.18 zusammengefasst.

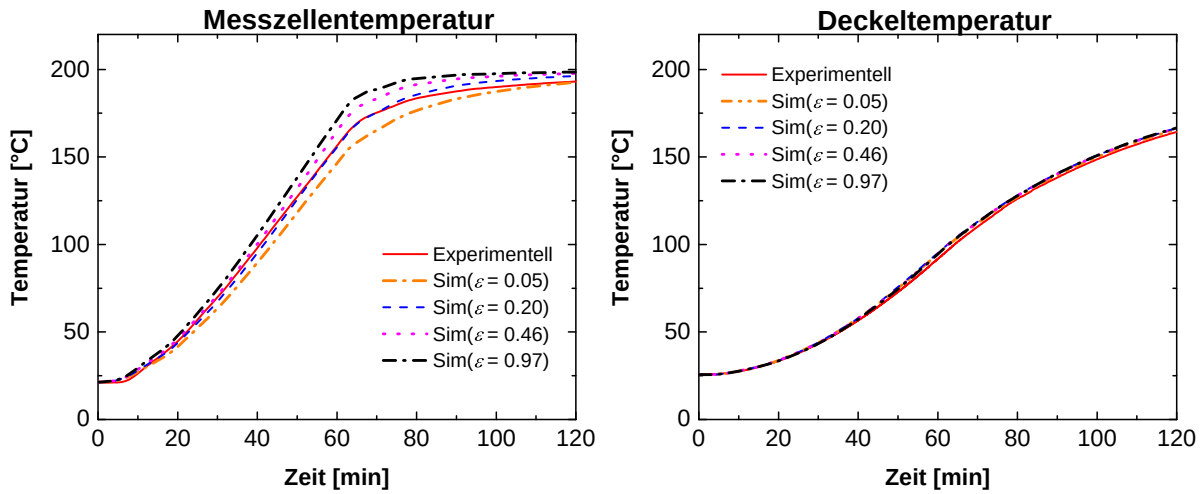


Abbildung 7.18: Experimentelle und simulierte Temperaturverläufe innerhalb der Messzelle und des Deckels. Der angenommene Emissionskoeffizient (ϵ) für die Aluminium bestehende Innenheizung wurde variiert.

Wie zu erwarten zeigt der Emissionskoeffizient des Aluminiums keinen Einfluss auf die Deckeltemperatur, da nur die innerhalb der Apparatur verbaute Innenheizung aus Aluminium besteht. Der Verlauf der Messzellentemperatur hingegeben wird aufgrund des Strahlungsgleichgewichts zwischen Messzelle und Innenheizer vom Emissionskoeffizient des Aluminiums beeinflusst. Eine Verringerung des Emissionskoeffizienten von 0.46 auf 0.20 führt zu einer Verbesserung der Übereinstimmung. Wie schon in der Beschreibung der Variation des Emissionskoeffizienten der Stahlbauteile angemerkt, könnte diese Verbesserung auf eine positive Fehlerkompensation zurückzuführen sein. Analog zur Untersuchung des Stahls wurde nach Gleichung 9.1 die Abweichung zwischen den experimentellen und simulierten Temperaturverläufen berechnet. Die mittleren relativen Abweichungen so wie die zugehörigen Standardabweichungen sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Tabelle 7.3: Mittlere relative Abweichungen mit Standardabweichung zwischen simulierter und experimenteller Messzellen- (MZ) sowie Deckeltemperatur für verschiedene Emissionskoeffizienten des Aluminiums.

Emissionskoeffizient [-]	Mittlere relative Abweichung [%]	
	MZ	Deckel
0.05	-4.0 ± 3.8	2.1 ± 1.3
0.20	0.3 ± 2.7	2.5 ± 1.5
0.46	3.8 ± 1.8	2.3 ± 1.3
0.97	6.5 ± 2.5	1.9 ± 1.2

Die mittleren relativen Abweichungen bestätigen die bereits aus der Untersuchung der Temperaturverläufen gewonnenen qualitativen Erkenntnisse. Die Variation hat nur einen geringen Einfluss auf die Deckeltemperaturen (Abweichungen zwischen 1.9 und 2.5 %). Die Verringerung des Emissionskoeffizienten von 0.46 auf 0.20 führt zu einer deutlich kleineren Abweichung von 0.3 % im Vergleich zu 3.8 %. Aus der Untersuchung des Einflusses der Emissionskoeffizienten lässt sich erkennen, dass eine Kombination der Emissionskoeffizienten von 0.54 für die Stahlbauteile und 0.20 für die Innenheizung wahrscheinlich zu der geringsten Abweichung führen wird. Ebenfalls ist die Verwendung verschiedener Emissionskoeffizienten für die verschiedenen Bauteile eine mögliche Variante. Im folgenden Schritt wurde eine Rechnung mit den Einstellungen ($\varepsilon(\text{MZ}) = 0.54$, $\varepsilon(\text{Mantel}) = 0.64$ und $\varepsilon(\text{Alu}) = 0.20$) durchgeführt. Die erhaltenen Temperaturverläufe im Vergleich zur Standardeinstellung und den experimentellen Daten sowie die mittleren relativen Abweichungen mit ihren Standardabweichungen (berechnet nach Gleichung 9.1) sind in Abbildung 7.19 gezeigt.

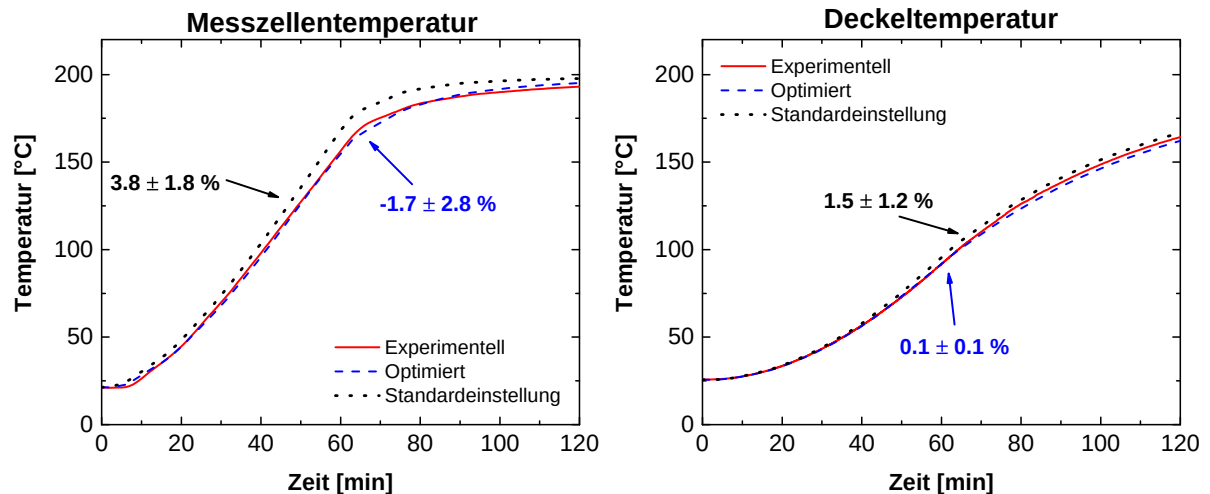


Abbildung 7.19: Experimentelle und simulierte Temperaturverläufe innerhalb der Messzelle und des Deckels. Der angenommene Emissionskoeffizient (ε) für die aus Aluminium bestehende Innenheizung wurde variiert.

Aus den mit den optimierten Emissionskoeffizienten simulierten Temperaturverläufen lässt sich eine weitere Verbesserung der Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erkennen. Die mittlere relative Abweichung für die Messzellentemperatur konnte von 3.8 % (Standardeinstellung) auf -1.7 % (optimierte Einstellung) verringert werden. Eine kleinere Abweichung konnte in der Simulation mit einem Emissionskoeffizienten von 0.3 für das Aluminium und 0.79 für die Stahlbauteile, die eine mittlere Abweichung von 0.3 % aufwies, erreicht werden. Die optimierte Simulation liefert vor allem im höheren Temperaturbereich nahe der Maximaltemperatur eine bessere Übereinstimmung als die Standardsimulation.

So liegt die Maximaltemperatur der optimierten Simulation nur 2 °C (4 °C Standardparameter) über der experimentell bestimmten. Gleichzeitig verbessert sich die Übereinstimmung der simulierten Deckeltemperatur weiter (Standardeinstellung: 1.5 %; optimierte Einstellung: 0.1 %). Im weiteren Verlauf werden aufgrund der insgesamt besten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten die optimierten Emissionskoeffizienten verwendet.

Fazit: Die Variation der Emissionskoeffizienten zeigte einen (vom jeweiligen Bauteil abhängigen) unterschiedlichen Einfluss die untersuchten Temperaturverläufe. Durch die Verwendung optimierter Emissionskoeffizienten kann die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment weiter verbessert werden, auch wenn dies teilweise auf Fehlerkompensationseffekte zurückführbar ist.

7.5. Wärme- und Stoffströme innerhalb des Kalorimeters

Ein weiterer Vorteil der Modellierung einer komplexen Apparatur, wie dem untersuchten Kalorimeter, liegt in der Analyse der innerhalb des Kalorimeters stattfindenden Wärmeübertragungswege. Ein wichtiger Wärmetransportweg ist der konvektive Wärmetransport über den mit Schutzgas gefüllten Zwischenraum. Dieser ist direkt mit den zugrundeliegenden Strömungsfeld gekoppelt. Da keine Umwälzung des Schutzgases stattfindet, ist ausschließlich die durch Temperaturdifferenzen innerhalb des Kalorimeters ausgelöste natürliche Konvektion ursächlich für die Entstehung eines Strömungsfeldes. Anhand der im Kapitel 7.4.1 untersuchten Temperaturverläufe ist zu erkennen, dass während des Aufheizvorganges Temperaturdifferenzen auftreten, die groß genug sind (bis zu 70 °C zwischen MZ und Deckel), um einen signifikanten Effekt der natürlichen Konvektion zur Folge zu haben.

Strömungsfeld im Autoklav: Zur Charakterisierung des im mit Stickstoff gefüllten Raum entstehenden Strömungsfeldes, werden zunächst die mittlere und maximale Strömungsgeschwindigkeit über den Simulationszeitraum näher betrachtet. Die hier untersuchten Daten entstammen der Simulation basierend auf den im Kapitel 7.4.1 optimierten Emissionskoeffizienten. Abbildung 7.20 zeigt den Verlauf der mittleren und maximalen Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des gesamten Gasraumes aufgetragen gegen den Simulationszeitraum (linkes Diagramm). Basierend auf den beobachteten Verlauf wurden vier Zeitpunkte (gestrichelte Linien 1-4) ausgewählt an denen das Strömungsfeld detaillierter untersucht wird.

Die Verläufe der mittleren und maximalen Strömungsgeschwindigkeiten weisen ein ähnliches Verhalten über den Simulationszeitraum auf. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit liegt dabei ungefähr eine Zehnerpotenz höher als die mittlere. Auffällig ist der zunächst starke Anstieg gefolgt vom Abfall der Strömungsgeschwindigkeit in den ersten fünf Minuten des Simulationszeitraumes.

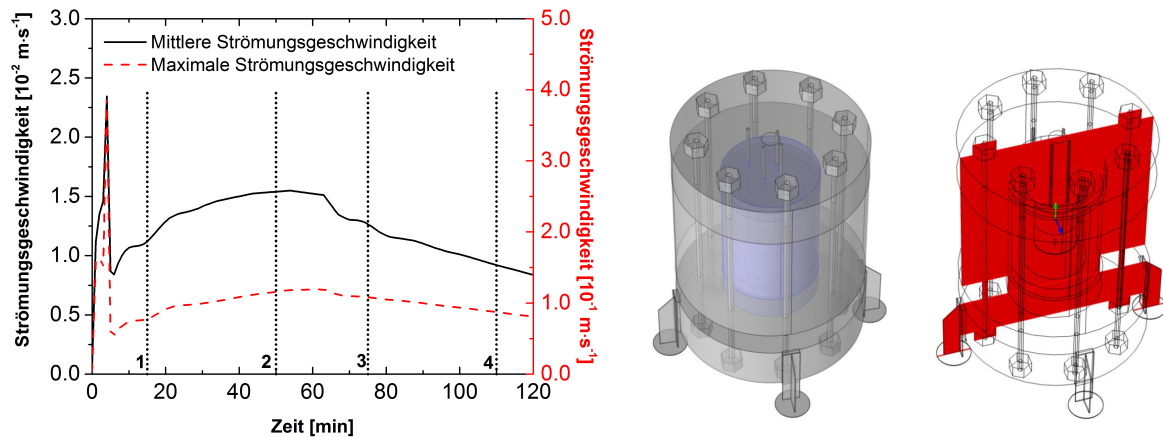


Abbildung 7.20: Verlauf der mittleren und maximalen Strömungsgeschwindigkeit (linke Seite) innerhalb des Kalorimeters. Gestrichelt sind vier Zeitpunkte (1-4) markiert an denen eine detaillierte Untersuchung des Strömungsfeldes in Form einer dreidimensionalen Darstellung und einer Schnittebene (rechte Seite) durchgeführt wird.

In diesem Zeitraum beginnt der Aufheizvorgang des Innenheizers, der Rest der Apparatur hat zunächst ein trägeres Aufheizverhalten, sodass eine hohe Temperaturdifferenz und damit große Dichteunterschiede zustande kommen. Ab der sechsten Minute bis zur 50. Minute verdoppelt sich die mittlere Strömungsgeschwindigkeit von $0.8 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ auf $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit steigt auf bis zu $1.2 \cdot 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ an und liegt damit nahe an den im Kapitel 7.2.4 auf Basis der GRASHOF-Zahl berechneten theoretischen Wert ($1.4 \cdot 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 160°C). Dieser Anstieg geht mit einer gleichzeitigen Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen Innenheizer, Deckel und Messzelle einher. Ab diesem Zeitpunkt sinken die auftretenden Temperaturdifferenzen und die gekoppelte Bewegung des Fluides nimmt ab. Dieses Verhalten wird sowohl dreidimensional als auch in Form einer Schnittebene dargestellt. Die gewählten dreidimensionalen Räume und die Schnittebene sind in Abbildung 7.20 auf der rechten Seite gezeigt. Die Untersuchungszeitpunkte befinden sich in der Phase steigender mittlerer Strömungsgeschwindigkeiten (Phase 1, 15 min), der maximalen mittleren Geschwindigkeit (Phase 2, 50 min), der Phase abnehmender Geschwindigkeit (Phase 3, 75 min) und kurz vor Ende des Simulationszeitraumes, nachdem die Messzelle ihre höchste Temperatur erreicht hat (Phase 4, 110 min). In Abbildung 7.21 sind zunächst die dreidimensionalen Strömungsfelder in Form von Strömungslinien sowie das Strömungsfeld in der Schnittebene als Vektorplot an den Zeitpunkten 1 und 2 gezeigt. Die dreidimensionale und Schnittebenen-Darstellung umfasst nur den Innenraum des Kalorimeters ohne Mantel und Deckel.

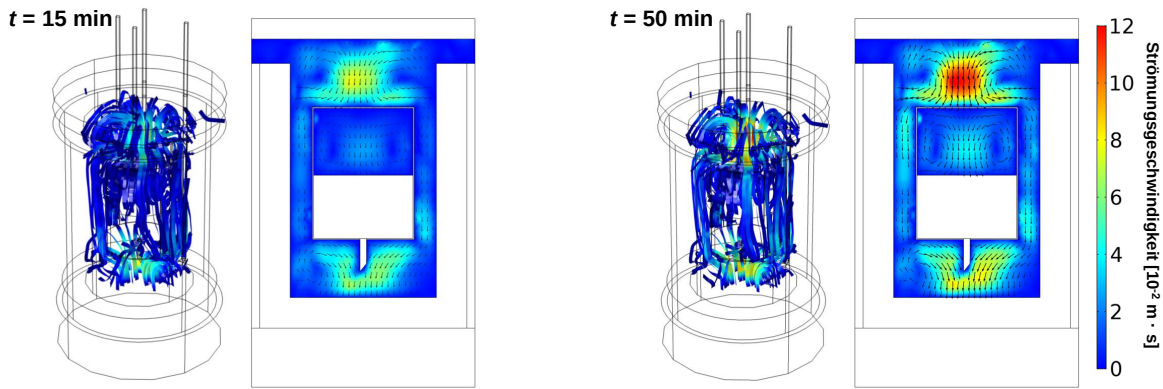


Abbildung 7.21: Zwei- und dreidimensionale Darstellungen der Strömungsfelder im Innenraum des Kalorimeters zu den Zeitpunkten 1 (links) und 2 (rechts).

Das im Zwischenraum auftretende Strömungsfeld weist oberhalb der Messzelle eine Region mit der höchsten Strömungsgeschwindigkeit auf. Es bildet sich ein Wirbel in dem die maximale Strömungsgeschwindigkeit auf bis zu $1.2 \cdot 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ansteigt (50 Minuten). Dieser resultiert aus der hohen Temperaturdifferenz zwischen Messzelle und Deckel. Ein weiterer kleinerer Wirbel mit maximale Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu $8.0 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ tritt unterhalb der Messzelle auf. Seitlich der Messzelle findet eine nach unten gerichtete Bewegung des Fluides statt. Diese weist im Vergleich zu den zwei auftretenden Wirbeln deutlich kleinere mittlere Strömungsgeschwindigkeiten von $2 - 4 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ auf. Innerhalb der mit Gas gefüllten oberen Hälfte der Messzelle entstehen zwei gegenläufige Wirbel, welche mit maximalen Strömungsgeschwindigkeiten von $4.0 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ schwächer als der Wirbel oberhalb der Messzelle sind. Die Zeitpunkte 3 und 4 liegen im Bereich sinkender mittlerer Strömungsgeschwindigkeiten. Die resultierenden Strömungsfelder sind analog zu den Zeitpunkten 1 und 2 in Abbildung 7.22 dargestellt.

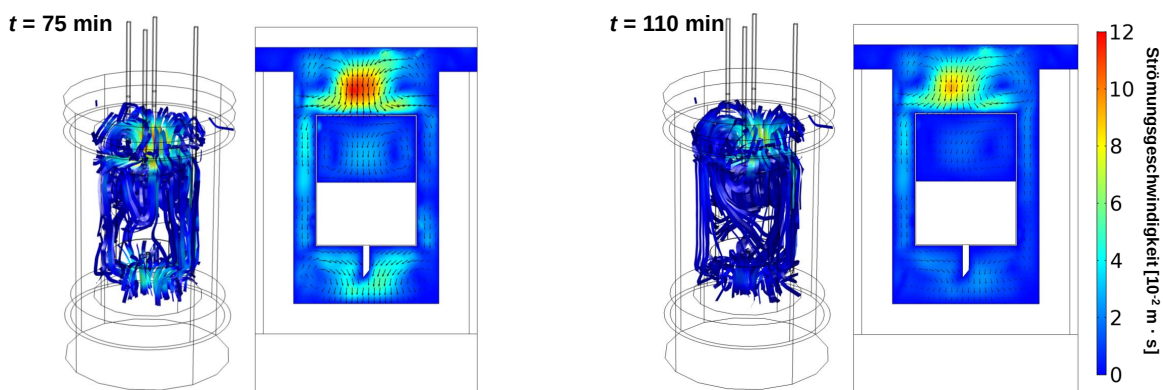


Abbildung 7.22: Zwei- und dreidimensionale Darstellungen der Strömungsfelder im Innenraum des Kalorimeters zu den Zeitpunkten 3 (links) und 4 (rechts).

Zum Zeitpunkt 3 haben sich im Vergleich zu den ersten beiden Zeitpunkten nur die auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten nicht aber die Struktur des Strömungsfeldes geändert. Dies trifft größtenteils ebenfalls auf den Zeitpunkt 4 zu.

Das Strömungsfeld im oberen Teil der Messzelle verändert sich von zwei symmetrisch gegenläufigen Wirbeln hin zu einer asymmetrischen Wirbelverteilung. Grund für diese Änderung des Strömungsfeldes sind die in der Endphase des Aufheizvorganges kleineren Temperaturdifferenzen innerhalb des Kalorimeters.

Temperaturfelder im Autoklav: Ausgehend von den beobachteten Strömungsfeldern werden im nächsten Schritt die zugehörigen Temperaturfelder näher untersucht. Aufgrund der nur geringfügigen Änderungen des Strömungsfeldes zwischen den Untersuchungszeitpunkten erfolgt die Untersuchung an den Zeitpunkten 2 und 4, da zwischen diesen die größten Änderungen auftraten. Es werden analog zur Analyse der Strömungsfelder die in Abbildung 7.20 gezeigte Schnittebene verwendet. Abbildung 7.23 zeigt die untersuchten Schnittebenen zu den genannten Zeitpunkten nach 50 und 110 Minuten.

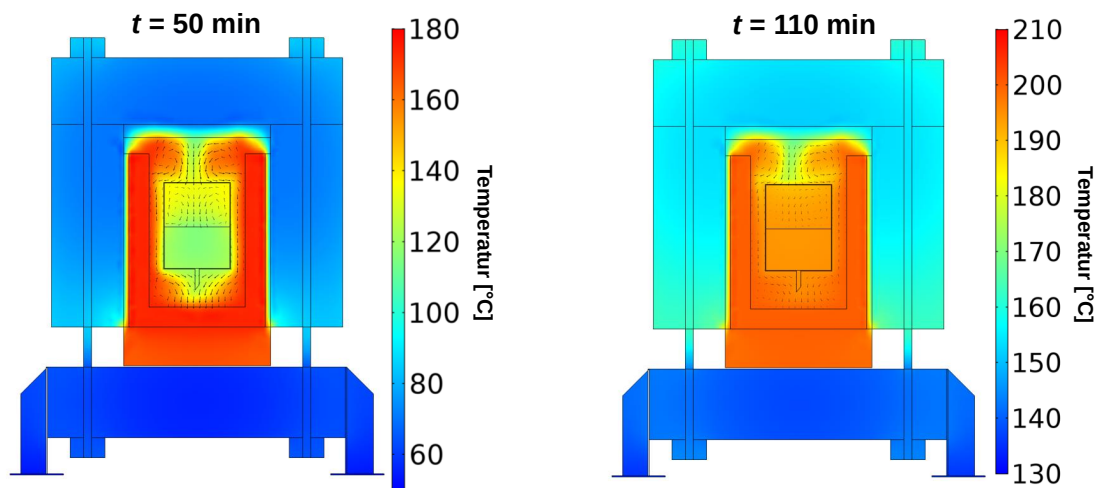


Abbildung 7.23: Darstellung des Temperaturfeldes im Kalorimeter in Form von Schnittebenen nach 50 und 110 Minuten.

Die simulierten Temperaturfelder zeigen, dass der Sockel des Kalorimeters die geringste Temperatur aufweist. Innerhalb des Mantels nimmt die Temperatur in Richtung des Deckels im Mittel zu. Die Temperatur in der Innenheizung ist, homogen verteilt. Die Temperaturverteilung innerhalb des Autoklavs entspricht der anhand der Strömungsfelder zu erwartenden. In der Mitte oberhalb der Messzelle befindet sich die kälteste Region innerhalb des Autoklavs. Diese Temperaturverteilung ist der Grund für die Bildung des in den Strömungsfelder beobachteten Wirbel. Nach 50 Minuten tritt in der Messzelle ein nach oben hin abnehmender Temperaturgradient auf. Nach 110 Minuten ist dieser Temperaturgradient im Vergleich deutlich schwächer ausgeprägt. Zur genaueren Analyse der Temperaturverteilung werden die simulierten mittleren Temperaturdifferenzen zwischen der Messzelle und verschiedenen anderen Bauteilen (Deckel, Innenheizung und Umgebung) sowie die Temperaturverteilung entlang einer Schnittlinie in der Mitte des Kalorimeters in zehn Minuten Schritten untersucht (Abbildung 7.24).

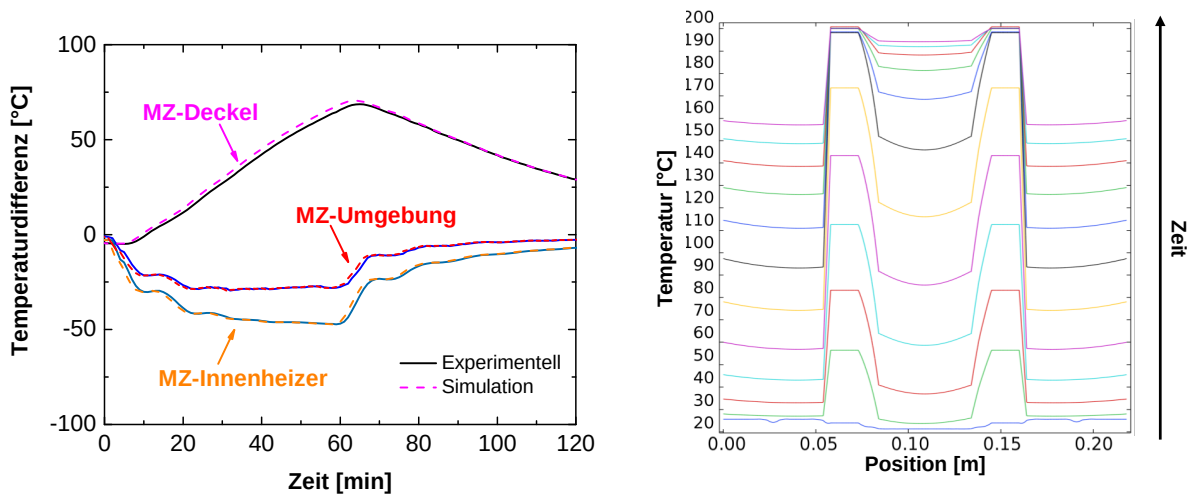


Abbildung 7.24: Experimentelle (durchgezogene Linien) und simulierte (gestrichelte Linien) Temperaturdifferenzen zwischen der Messzelle (MZ) und verschiedenen anderen Bauteilen innerhalb des Autoklavs während des Aufheizvorganges (linke Seite). Simulierter Temperaturverlauf entlang einer Schnittlinie durch die Mitte des Kalorimeters zu verschiedenen Zeitpunkten der Simulation (rechte Seite).

Die simulierten und experimentellen Temperaturdifferenzen stimmen qualitativ gut überein. Es ist aber zu erkennen, dass die jeweiligen Temperaturdifferenzen im Gegensatz zum Experiment etwas schneller erreicht werden. Die Temperaturverteilung entlang des Querschnitts zeigt das zu erwartende Verhalten. Die Temperatur innerhalb des Mantels nimmt nach innen hin ab. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Stahls ist diese Temperaturdifferenz allerdings sehr klein. Die Temperatur in der Messzelle nimmt zur Mitte hin ab. Alle in den Schnittebenen (Abbildung 7.23) gemachten Beobachtungen können anhand der Temperaturverläufe entlang der Schnittlinien bestätigt werden.

Wärmeströme: Neben dem Temperaturfeld innerhalb des Autoklavs ist auch eine genaue Kenntnis der auftretenden Wärmeströme notwendig, um ein besseres Verständnis der Apparatur zu erreichen und mögliche Schwachstellen beziehungsweise Ansatzpunkte für Verbesserungen zu erkennen. Im Zentrum des Interesses stehen dabei die rund um die Messzelle auftretenden Wärmeströme. Die untersuchten Wärmeströme umfassen dabei den Wärmeübergang von der Umgebung auf die Messzellenhülle, von der Messzelle auf die Zulaufrohre, der Wärmeübergang von der Messzellenhülle auf das Fluid innerhalb der Messzelle sowie die Wärmestrahlung der Messzellenhülle (Abbildung 7.25 linke Seite). Die simulierten Verläufe der betrachteten Wärmeströme sind in Abbildung 7.25 (rechts) gezeigt.

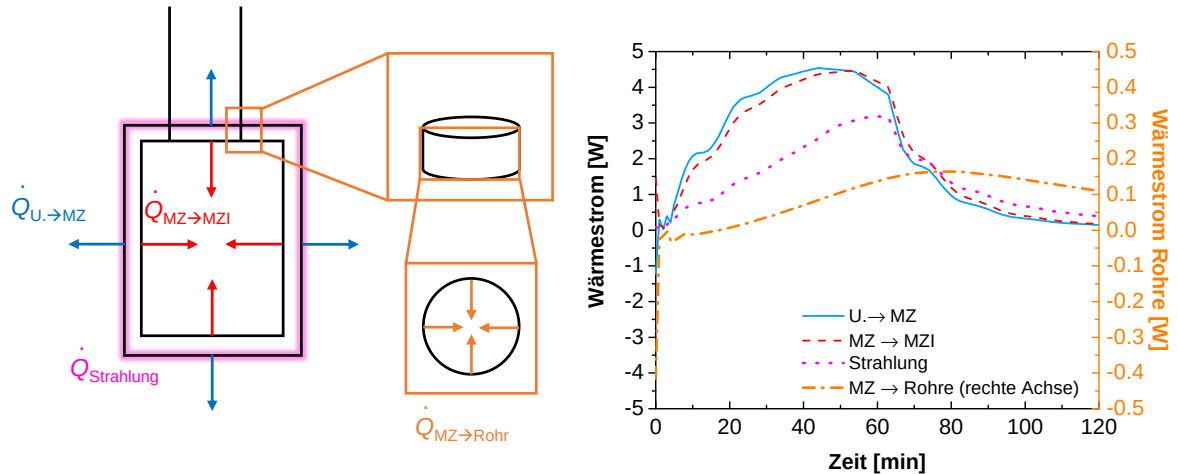


Abbildung 7.25: Schematische Darstellung der untersuchten Wärmeströme in und aus der Messzelle (linke Seite). Simulierter Verlauf der untersuchten Wärmeströme über den Simulationszeitraum (rechte Seite).

Die simulierten Wärmeströme zeigen, dass die Aufheizung der Messzelle primär über den Mantel durch das umgebene Fluid stattfindet ($\dot{Q}_{U \rightarrow MZ}$). Der konvektive Wärmestrom steigt bis zu einem Maximum von 4.5 W nach 45 Minuten an. Im Verlauf des Aufheizprozesses nimmt die Bedeutung der Wärmestrahlung ($\dot{Q}_{Strahlung}$) zu. Sie erreicht nach 61 Minuten einen Maximalwert von 3.1 W und ist zu diesem Zeitpunkt genauso groß wie der konvektive Wärmestrom. Der Verlauf der Wärmeströme entspricht dem zu erwartenden Verhalten, da zu diesem Zeitpunkt die größte Temperaturdifferenz zwischen der Innenheizung und der Messzelle herrscht (siehe Abbildung 7.24). Der Wärmetransport durch Wärmeleitung entlang der Rohre ($\dot{Q}_{MZ \rightarrow Rohr}$) ist hingegen zu vernachlässigen. Es wird zwar Wärme aus der Messzelle abtransportiert, der Wärmestrom ist aber im Vergleich zum konvektiven und Strahlungstransport circa um den Faktor 15 kleiner. Der Wärmetransport nach innen ($\dot{Q}_{MZ \rightarrow MZI}$) ist zunächst (bis circa 45 Minuten) im Vergleich zum äußeren Wärmestrom etwas kleiner. Die Differenz in den Wärmemengen wird zur Aufheizung des Messzellenmantels genutzt. Ab diesem Zeitpunkt übertrifft der innere konvektive Wärmestrom den äußeren. Dies geht auch mit einer starken Abnahme der Temperaturdifferenzen zwischen Messzelle und der Umgebung beziehungsweise der Innenheizung einher (siehe Abbildung 7.24).

Aus den simulierten Wärmeströmen, den Temperaturdifferenzen (Abbildung 7.24) und den betrachteten Oberflächen (MZ Außen: 0.014059 m^2 ; MZ Innen: 0.013547 m^2) lassen sich Wärmeübergangskoeffizienten für die konvektiven Wärmeströme nach Gleichung 5.12 berechnen. Diese können mit den, basierend auf NUSSELT-Korrelationen, theoretisch berechneten Wärmeübergangskoeffizienten, verglichen werden. Im Falle des Wärmeüberganges von der Umgebung auf die Messzelle wird zu diesem Zweck die bereits im Kapitel 7.2.4 verwendete Betrachtung über die GRASHOF-Zahl genutzt. Zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten wird die aus dem VDI-Wärmeatlas^[122] entnommene NUSSELT-Korrelation für einen frei umströmten

Zylinder (Gleichung 7.7) verwendet. Die Berechnung erfolgt anhand der simulierten Verläufe der Fluidtemperatur und Temperaturdifferenz. Die notwendigen Stoffdaten für verschiedene Temperaturen wurden ebenfalls dem VDI-Wärmeatlas^[122] entnommen. Die Anströmlänge für die Berechnung der GRASHOF- und NUSSELT-Zahl ergibt sich aus den äußeren Durchmesser der Messzelle ($d \cdot \frac{\pi}{2}$).

$$Nu = (0.752 + 0.387[Ra \cdot f_3(Pr)]^{\frac{1}{6}})^2 \quad (7.7)$$

mit:

$$f_3(Pr) = \left[1 + \left(\frac{0.559}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{-\frac{16}{9}} \quad (7.8)$$

Für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten innerhalb der Messzelle wird eine Kombination aus zwei Ansätzen genutzt. In der oberen mit Gas gefüllten Hälfte werden die Korrelationen analog zum äußeren Wärmeübergangskoeffizienten genutzt. Für das gerührte Thermoöl wird die im Kapitel 7.2.4 berechnete innere NUSSELT-Zahl verwendet. Die beiden Wärmeübergangskoeffizienten werden anschließend anhand der jeweiligen Oberflächenverhältnisse gewichtet. Der zeitliche Verlauf der resultierenden theoretischen sowie simulierten Wärmeübergangskoeffizienten sind in Abbildung 7.26 aufgetragen.

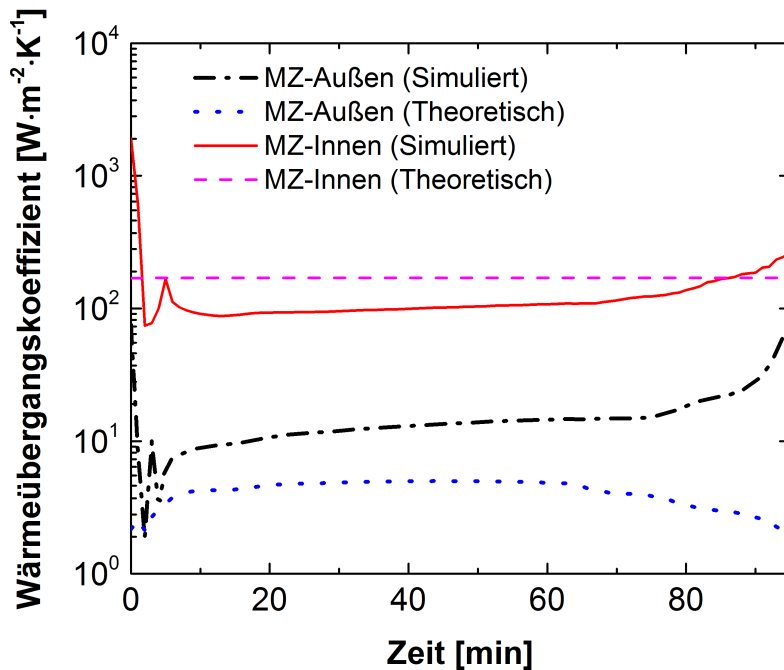


Abbildung 7.26: Aus den simulierten Wärmeströmen und mittels NUSSELT-Korrelation theoretisch berechnete Wärmeübergangskoeffizienten außen und innerhalb der Messzelle.

Die simulierten und theoretischen Wärmeübergangskoeffizienten liegen für beide betrachteten Fälle in derselben Größenordnung. Die beobachteten Abweichungen sind zu erwarten, da die Berechnung über NUSSELT-Korrelation von einer idealisierten Geometrie sowie homogenen Temperaturfeldern ausgeht, die, wie in Abbildung 7.21 zu sehen, nicht zu erwarten sind. Aus diesem Grund ist die Abweichung im Falle des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten größer, da die gemachten Vereinfachungen noch stärker von der realen Situation abweichen. Der innere Wärmeübergangskoeffizient (Mittelwert: $247 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) ist im Vergleich zum äußeren (Mittelwert: $42 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) um circa eine Größenordnung höher. Dies entspricht aufgrund des deutlich besseren Wärmeüberganges einer gerührten Flüssigkeit im Vergleich zu einem Gas dem zu erwartenden Verhalten. Ein weiterer Unterschied tritt im Verhalten der Verläufe nach 100 Minuten Simulationszeit auf. In den aus der Simulation ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten ist ein starker Anstieg zu beobachten. Dieser ist auf die Abnahme der Temperaturdifferenz auf unter $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zurückzuführen (siehe Abbildung 7.24), sodass auf Basis der verwendeten Annahmen keine sinnvolle Auswertung mehr möglich ist.

Fazit: Der Autoklavenmantel und der Deckel wurden, wie zuvor vermutet, als kälteste Teile der Apparatur identifiziert. Innerhalb des mit Gas gefüllten Innenraumes tritt die kälteste Temperatur dementsprechend in der Mitte direkt unterhalb des Deckels auf. Aufgrund der hohen Temperaturdifferenzen kommt es zur Ausbildung einer Strömung. Das Strömungsfeld im Gasraum weist eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ auf. Die größten Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb der Apparatur treten zwischen der Messzellenoberseite und dem Autoklavendeckel auf. Die entstehenden Wirbel leiten das kältere Gas direkt (mit Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) auf die Oberseite der Messzelle und führen auf diesen Weg zu einer Kühlung. Der Aufheizprozess der Messzelle findet hauptsächlich über konvektivem Wärmetransport durch den Gasraum und im höheren Temperaturbereich zusätzlich durch Wärmestrahlung statt. Die Wärmeübergangskoeffizienten der Messzelle liegen im Mittel bei $42 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (Gas $\rightarrow$ Mantel) und $247 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (Mantel $\rightarrow$ Innenraum).

7.6. Erweiterung des Modells zur Beschreibung der Ofenströmung

7.6.1. Strömungs-, Wärmetransport- und Temperaturverhalten

Wie im Kapitel 7.2 aufgezeigt, wurde das Modell zur genaueren Beschreibung der im Umluftofen auftretenden Strömung und dem daraus resultierenden Wärmeübergangsverhalten auf den Autoklav in zwei aufeinander aufbauenden Schritten erweitert. Dazu wurde zunächst nur der umliegende Ofen dem Modell hinzugefügt (Modell 2) und im zweiten Schritt um weitere Einbauten ergänzt (Modell 3). Die Simulationen basierend auf den erweiterten Modellen wurden nach den in Abbildung 7.11 beschriebenen Vorgehen durchgeführt. Zunächst wird das simulierte Strömungsfeld charakterisiert und die Einflüsse der Erweiterungsschritte auf dieses genauer untersucht. Dazu werden die mit Modell 2 und Modell 3 simulierten Strömungsfelder dreidimensional in Form von Strömungslinien aus zwei verschiedenen Perspektiven (Draufsicht und Seitenansicht) dargestellt (siehe Abbildung 7.27). Die Strömungsgeschwindigkeiten sind durch eine Farbskala aufgelöst.

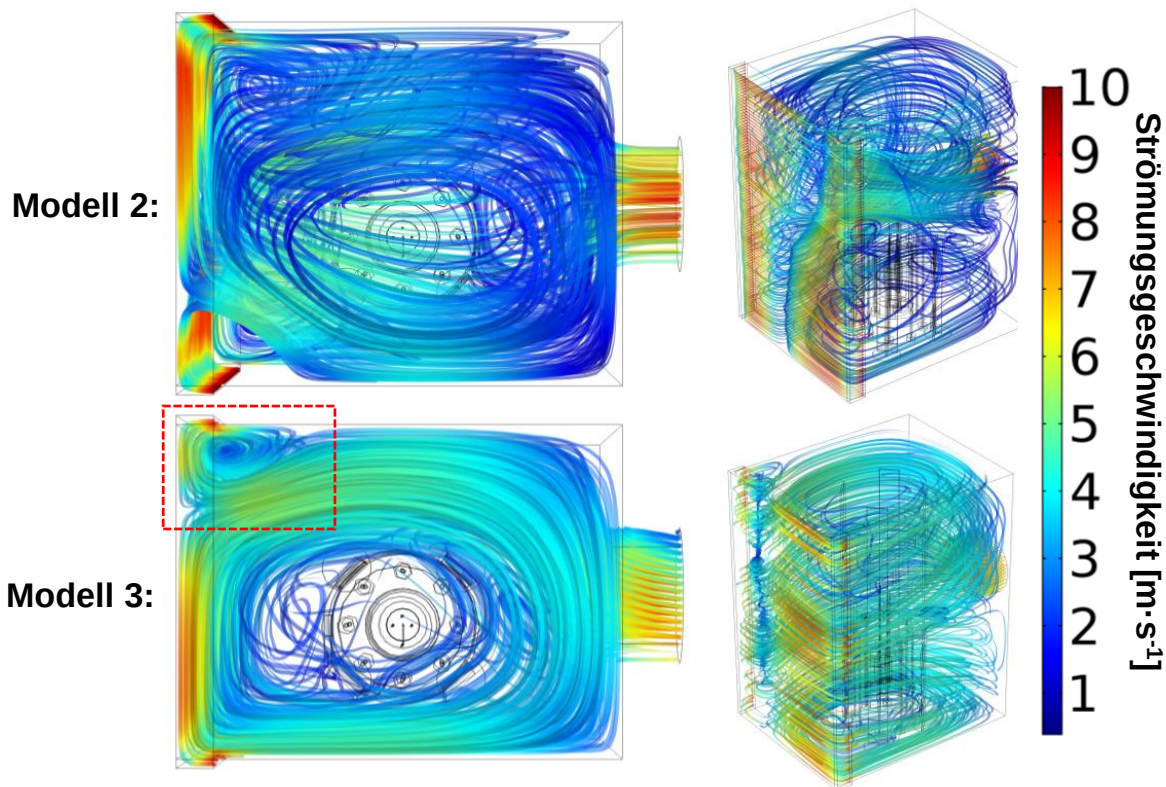


Abbildung 7.27: Basierend auf Modell 2 und 3 simulierte Strömungsfelder innerhalb des Umluftofens. Dargestellt in Form von Strömungslinien in der Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts). Die Strömungsgeschwindigkeiten sind durch eine Farbskala aufgelöst.

Strömungsfeld im Ofen: Wie den Strömungslinien zu entnehmen ist, hat der Detailgrad der Übertragung des experimentellen Aufbaus einen entscheidenden Einfluss auf das resultierende Strömungsfeld. So bildet sich in der auf Modell 2 basierenden Simulation oberhalb des Autoklavs ein turbulenter Wirbel. Dieser ist in Modell 3 aufgrund der zusätzlichen Einbauten nicht vorhanden. Die gesamte Apparatur ist stattdessen sehr viel stärker umströmt. Dies ist auch anhand der am Rand des Ofens auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten zu erkennen. In beiden Fällen trifft einströmende Luft direkt auf die Ofentür und strömt zunächst parallel zu dieser. Der Ort an den die beiden Ströme aufeinandertreffen unterscheidet sich zwischen Modell 2 und 3. Im Modell 3 bildet sich ein zweiter kleinerer Wirbel direkt neben dem Einströmpunkt des Gases (siehe Abbildung 7.27 roter Kasten). Die Position der „Kante“ an denen die Ströme aufeinander treffen ist im Modell 3 unabhängig von der Höhe. Im Modell 2 hingegen ändert sich diese aufgrund des stark verwirbelten Strömungsfeldes im oberen Bereich des Ofens. Um eine genauere Analyse der Strömungsfelder zu ermöglichen, werden drei verschiedene Schnittebenen durch den Ofen gelegt. Diese sind in der Mitte des Autoklavs, oberhalb des Deckels und im oberen Drittel des Ofens auf Höhe des Domgefäßes platziert. Abbildung 7.28 zeigt die Platzierung der Schnittebenen (linke Seite) sowie die oberste Schnittebene für beide Modelle.

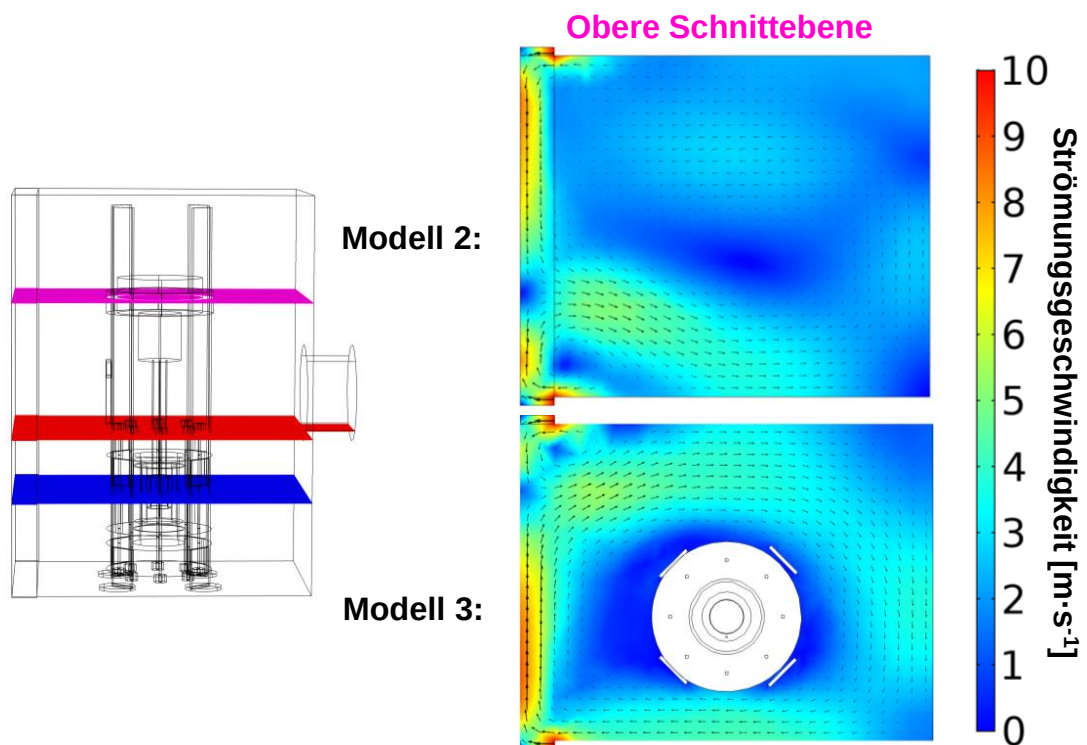


Abbildung 7.28: Lage der zur Analyse der im Ofen auftretenden Strömungsfelder verwendeten Schnittebenen (linke Seite). Oberste Schnittebene für Modell 2 und Modell 3 (rechte Seite).

Die Schnittebenenendarstellung bestätigt die bereits in der dreidimensionalen Darstellung beobachteten Unterschiede in den Strömungsfeldern. Während im Modell 2 eine ungeordnete Strömung mit niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten (mittlere Strömungsgeschwindigkeit:

$2.55 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) resultiert, ist die Strömung im Modell 3 durch die in der Mitte platzierte Struktur (Domgefäß) sehr viel geordneter und weist eine höhere mittlere Strömungsgeschwindigkeit von $3.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ auf. In direkter Umgebung der Apparatur ist eine Zone mit sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten vorhanden. Abbildung 7.29 zeigt die mittlere (linke Seite) und untere Schnittebene (rechte Seite) für beide Modelle.

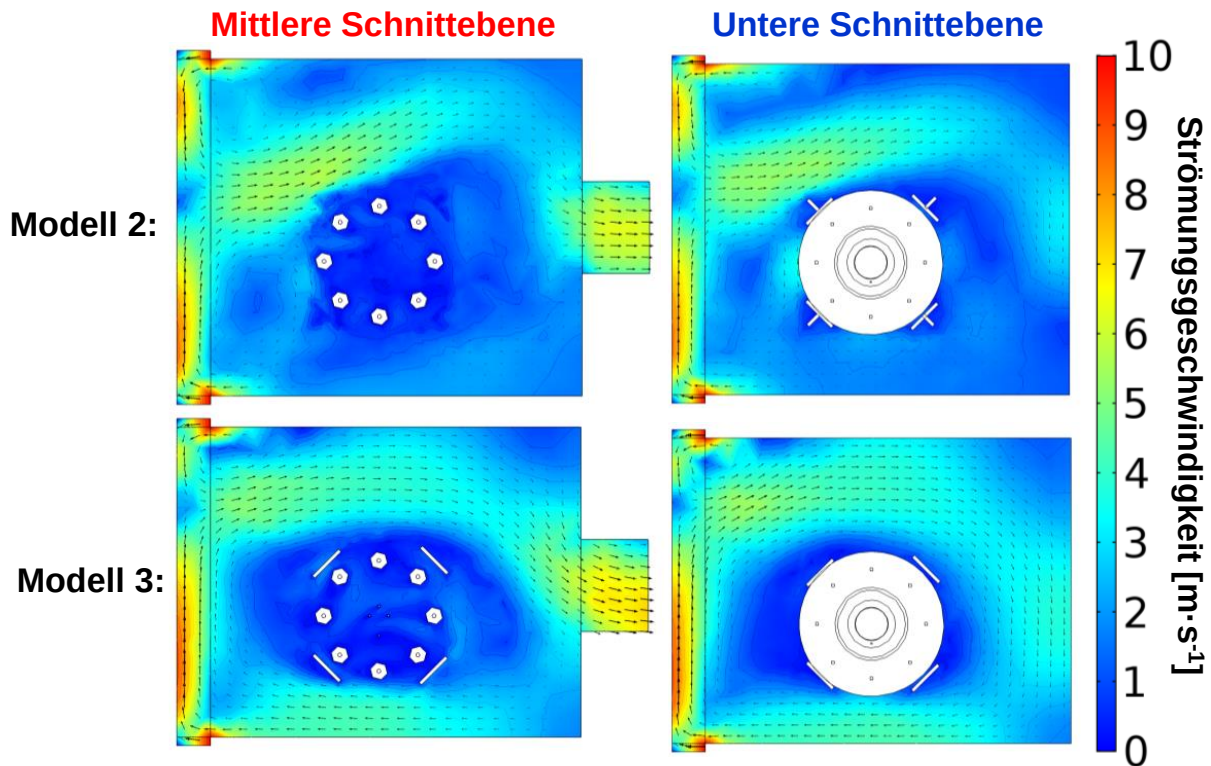


Abbildung 7.29: Darstellung der Strömungsfelder in der mittleren (linke Seite) und unteren Schnittebene (rechte Seite) für beide Modelle.

In allen Schnittebenen ist ein ähnliches Strömungsverhalten zu beobachten. Die mittlere Schnittebene liegt kurz oberhalb des Autoklavendeckels und auf Höhe des Auslasses. Die simulierten Strömungsgeschwindigkeiten oberhalb des Deckels sind in beiden Modellen klein. Im Modell 3 aber mit einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von $1.54 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ im Vergleich zum Modell 2 doppelt so groß ($0.75 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Der Deckel ist also deutlich besser überströmt und müsste ein besseres Wärmeübergangsverhalten aufweisen. Durch den auf dieser Höhe liegenden Auslass ist die Umströmung der Apparatur in der unteren rechten Ecke etwas weniger stark, als in den anderen Ebenen. In der unteren Schnittebene wird der Autoklavs hingegen wieder vollständiger umströmt.

Die Simulation des Ofenströmungsfeldes wird stationär vor der Berechnung des Wärmeüberganges durchgeführt, da durch die hohen Eingangsgeschwindigkeiten der Einfluss der natürlichen Konvektion sehr gering sein sollte.

Damit die Verwendung dieses Ansatzes möglich ist, muss das simulierte Strömungsfeld zeitlich stabil sein. Zur Untersuchung der zeitlichen Stabilität des Strömungsfeldes wurde eine zeitabhängige Simulation des Strömungsfeldes über einen Zeitraum von 10 Minuten durchgeführt. Die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit im Ofen bleibt über den gesamten Simulationszeitraum konstant bei $2.87 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Abbildung 7.30 zeigt das Strömungsfeld in der untersten Schnittebenen und im gesamten Ofen nach drei beziehungsweise sechs Minuten.

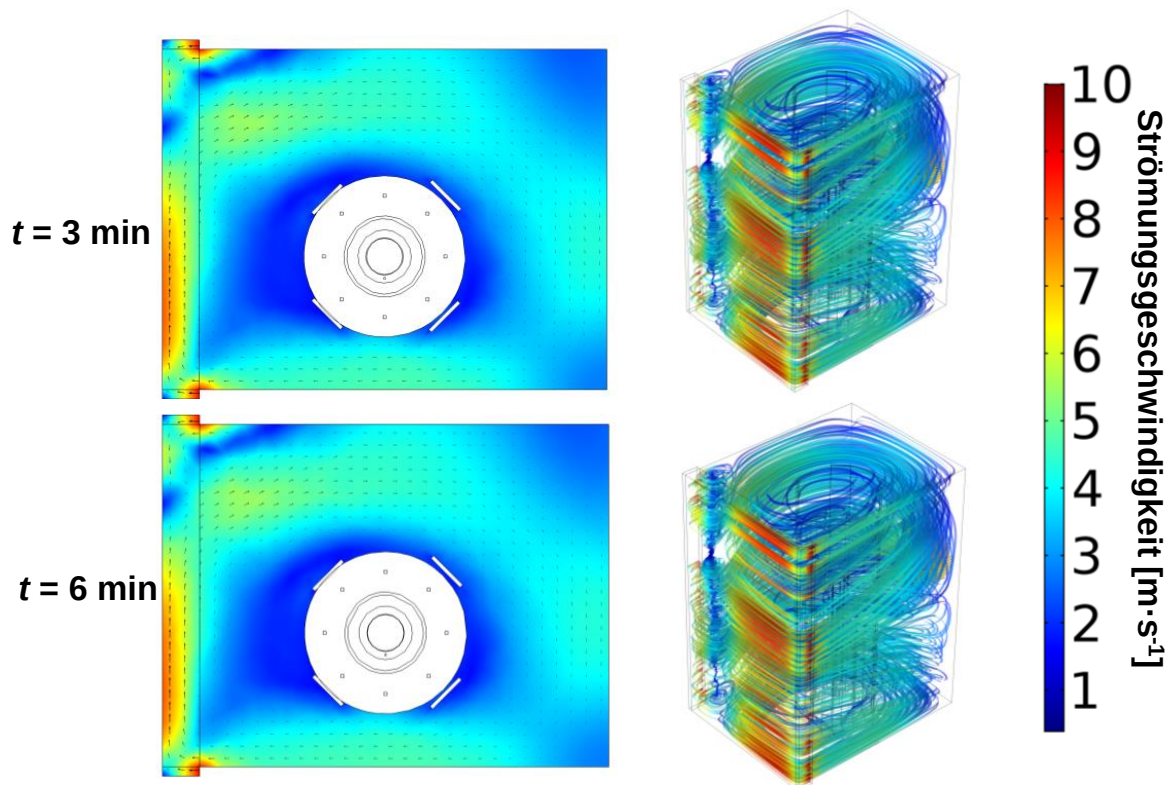


Abbildung 7.30: Strömungsfelder in der untersten Schnittebene (linke Seite) und im gesamten Ofen (rechte Seite) nach 3 und 6 Minuten Simulationszeit.

Sowohl in der Schnittebene als auch in der Gesamtdarstellung der Strömungsfelder kann, wie exemplarisch zu den in Abbildung 7.30 gezeigten Zeitpunkten (3 und 6 Minuten), über den Simulationszeitraum keine signifikante Änderung beobachtet werden. Dies erlaubt den Rückschluss, dass der gewählte Ansatz der aufeinanderfolgenden Berechnung des Strömungs- und Temperaturfeldes möglich und valide ist.

Die Plausibilität des simulierten Strömungsfeldes kann experimentell nur schwer verifiziert werden, da der Ofen während der Messung geschlossen ist. Um das Strömungsfeld im Ofen experimentell abzuschätzen, wurden von T. SIEBENEICHER Messung der Strömungsgeschwindigkeiten an verschiedenen Orten des innerhalb des Ofens bei offener Tür durchgeführt. Die Messpositionen lagen vor, hinter, rechts und links des Autoklav (aus Sicht der Ofentür) sowie oberhalb des Deckels (siehe Abbildung 7.31).

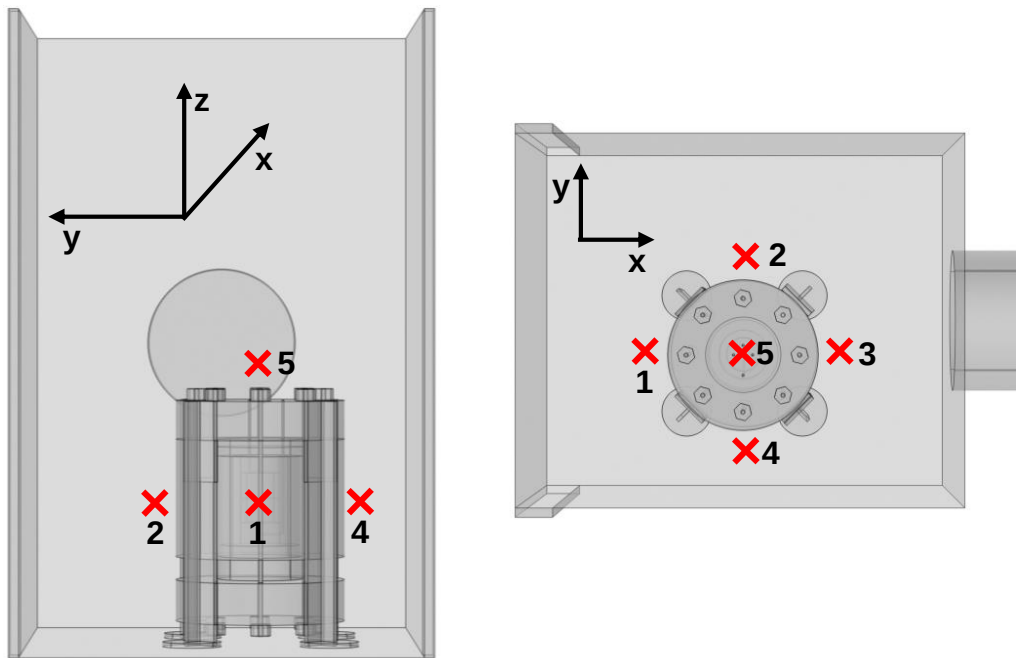


Abbildung 7.31: Messposition der Strömungsgeschwindigkeit im Ofen aus der Frontalansicht (links) und Draufsicht (rechts).

In Abbildung 7.32 sind die an den in Abbildung 7.31 gezeigten Positionen gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten mit den unter Verwendung beider Modelle simulierten Geschwindigkeiten verglichen. Das für die Messung verwendete Flügelrad-Anemometer hatte einem Durchmesser von 100 mm. Um vergleichbare Werte aus den Simulationsdaten zu erhalten, wurden an den untersuchten Positionen parametrisierte Oberflächen mit dem gleichen Durchmesser platziert und ein Mittelwert der Strömungsgeschwindigkeiten gebildet. Neben der Gesamtgeschwindigkeit sind auch die Teilgeschwindigkeiten in den drei Raumrichtungen x , y und z aufgetragen. Die Raumrichtungen sind wie im Koordinatensystems (Abbildung 7.31) gezeigt definiert. Die x -Richtung stellt die Tiefe, die y -Richtung die Breite und die z -Richtung die Höhe des Autoklavs dar.

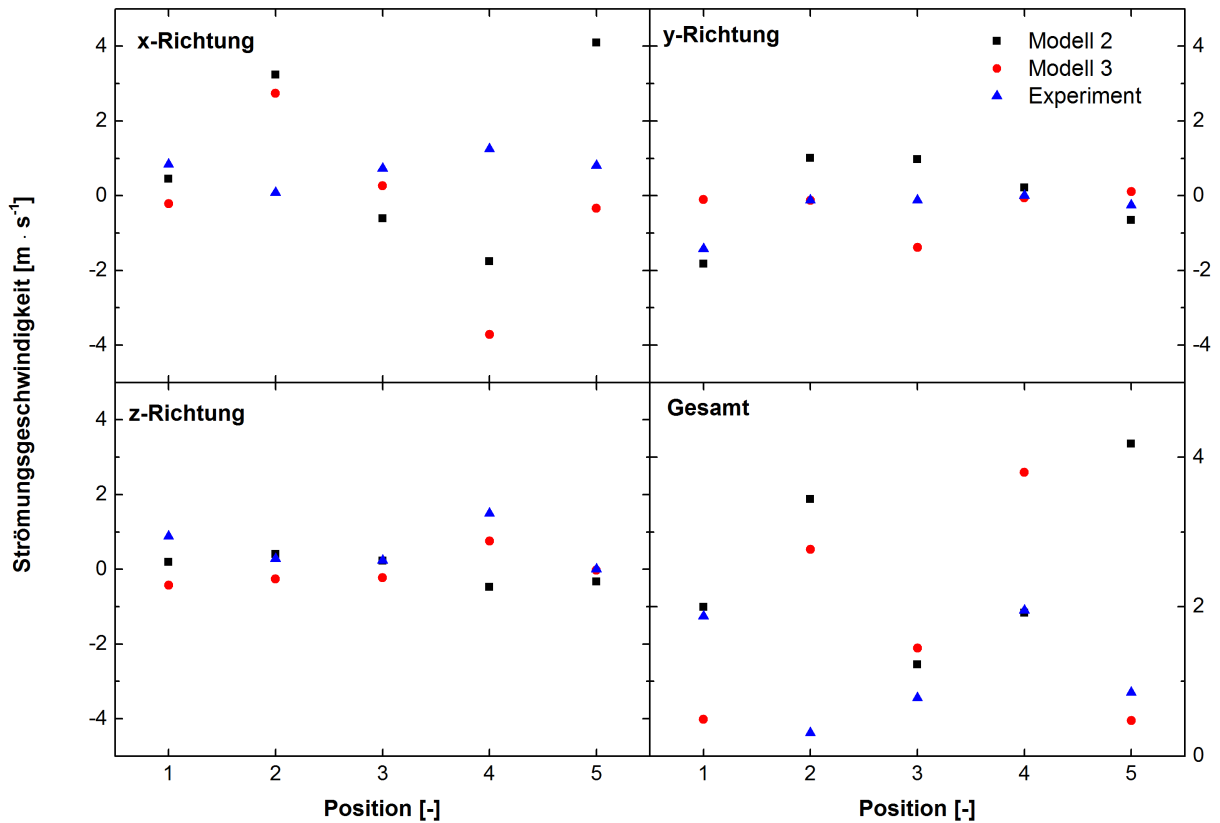


Abbildung 7.32: Experimentelle und simulierte Teilgeschwindigkeiten in x-, y-, und z-Richtung sowie Gesamtgeschwindigkeiten an den verschiedenen Messpunkten.

Die experimentellen und simulierten Strömungsgeschwindigkeiten unterscheiden sich sowohl in den Teil- als auch in den Gesamtgeschwindigkeiten. Es ergibt sich kein klarer Trend in den Abweichungen. Diese sind je nach Position und betrachteter Raumrichtung für beide Modelle unterschiedlich. Die beste Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment tritt in z-Richtung, die größten Abweichung in x-Richtung, auf. Die Messung wurde bei offener Ofentür durchgeführt, sodass ein Vergleich der simulierten und experimentell ermittelten Strömungsfelder nur schwer möglich ist. Neben der Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von der Position rund um dem Autoklav ist auch deren Änderung entlang der Höhe des Autoklav von Interesse. Dazu werden an den Positionen 1 bis 4 Schnittlinien in 2 cm Entfernung vom Autoklav entlang dessen Höhe platziert und die Geschwindigkeiten in Abbildung 7.33 aufgetragen.

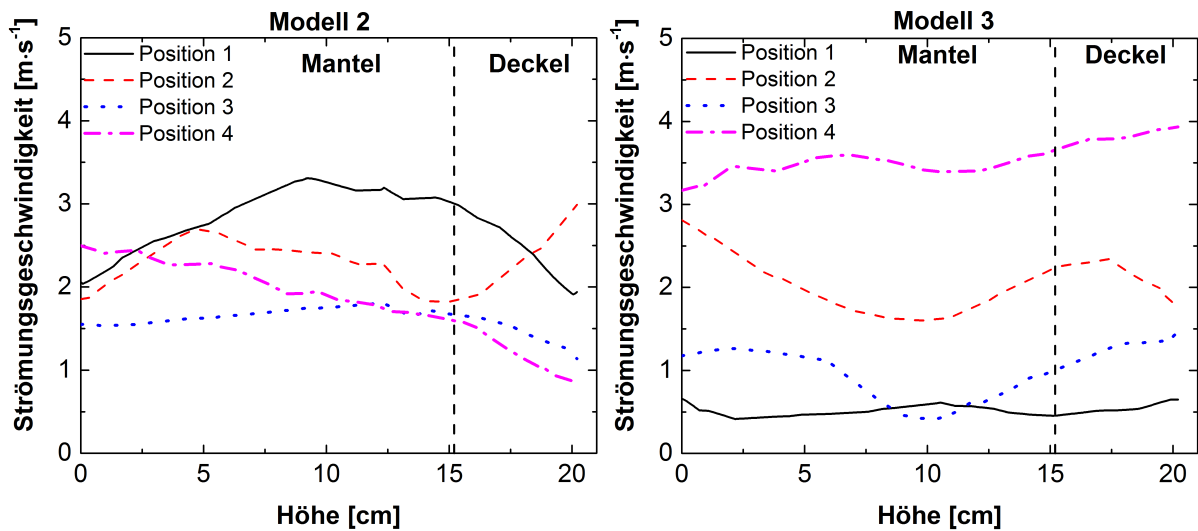


Abbildung 7.33: Mit Modell 2 (linke Seite) und Modell 3 (rechte Seite) simulierte Strömungsgeschwindigkeit entlang der Höhe des Autoklavs an den Positionen 1-4.

Die bereits in Abbildung 7.32 gezeigte starke Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von der Position, ist auch an den Verläufen entlang der Schnittlinien zu erkennen. Diese Abhängigkeit ist im Modell 2 schwächer ausgeprägt als im Modell 3, da der Autoklav ist gleichmäßiger umströmt ist. Während im Modell 2 die höchste Strömungsgeschwindigkeit vor dem Autoklav (an Position 1) auftritt, ist dies im Modell 3 an den Seiten besonders der rechten Seite (an Position 4) der Fall. Des Weiteren zeigt sich eine Abhängigkeit entlang der Höhe des Autoklavs. Diese tritt bei beiden Modellen auf und weist in Verlauf und Stärke der Abhängigkeit keine klare Systematik bezüglich der Position und des Modells auf. So nimmt die Strömungsgeschwindigkeit an Position 1 beispielsweise im Modell 2 zur Mitte des Mantels hin zu und anschließend wieder ab, während sie in Modell 3 über die gesamte Höhe relativ konstant bleibt. Wie die horizontale Änderung der Strömungsgeschwindigkeit ist auch der Verlauf der Geschwindigkeit in vertikaler Richtung von Interesse. Um Informationen über das Strömungsfeld in direkter Umgebung des Autoklavs zu erlangen, werden eine Reihe verschiedener parametrisierte Oberflächen in Form von Kreisringen (mit zunehmenden Radien und in verschiedenen Höhen) erstellt und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit innerhalb dieser ermittelt. Die verwendeten Oberflächen sind in Abbildung 7.34 gezeigt.

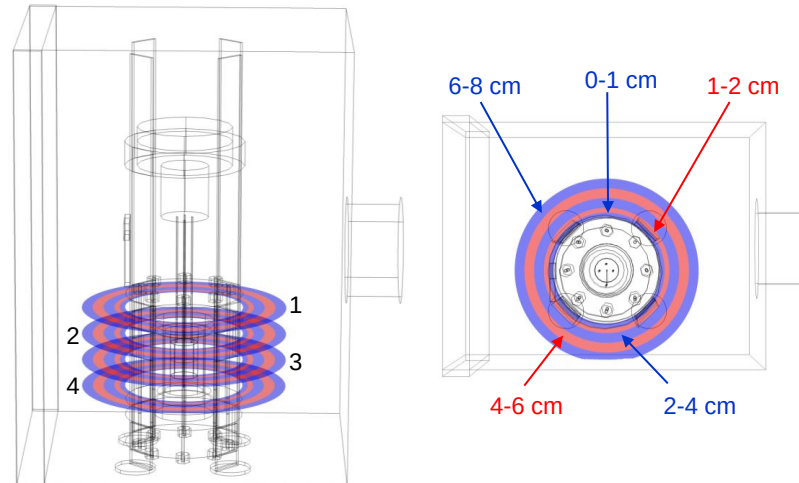


Abbildung 7.34: Horizontale (linke Seite) und vertikale (rechte Seite) Positionen der Ringförmige parametrisierten Oberflächen.

Wie in Abbildung 7.34 zu erkennen, sind die parametrisierten Oberflächen in vier verschiedenen Höhen (Mantel: untere Hälfte, Mitte und obere Hälfte sowie am Deckel) platziert. In jeder Höhe wurden ringförmige Oberflächen mit den Radien 0-1, 1-2, 2-4 und 5-6 cm gewählt. Abbildung 7.35 zeigt die mittleren Strömungsgeschwindigkeiten in diesen Bereichen für die verschiedenen Höhen. Zum Vergleich ist die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im gesamten Ofen in Form einer gestrichelten Linien markiert.

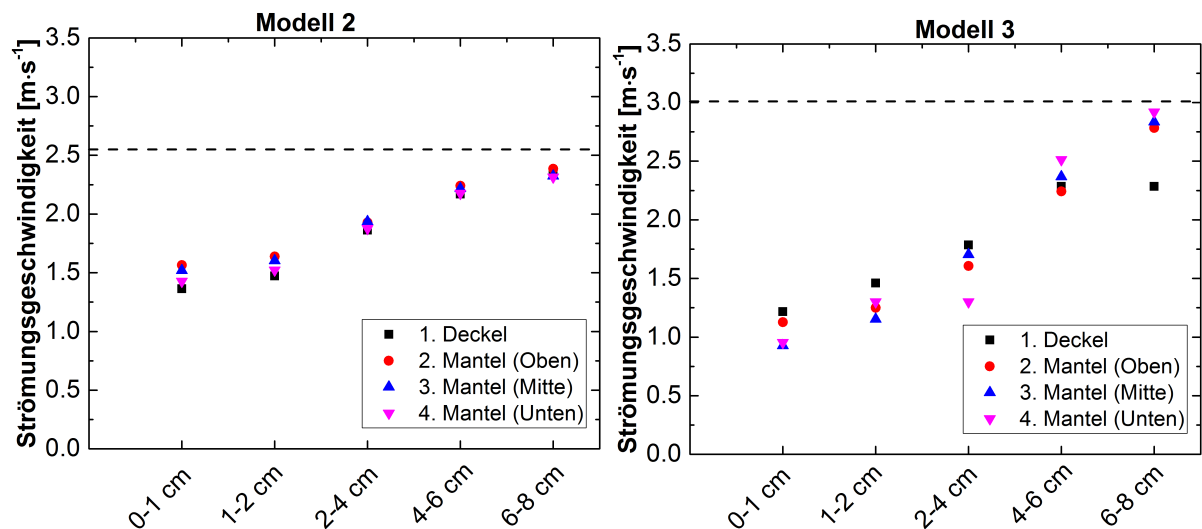


Abbildung 7.35: Änderung der Strömungsgeschwindigkeit mit zunehmenden Abstand zum Autoklaven für Modell 2 und 3 in verschiedenen vertikalen Positionen. Die gestrichelte Linie markiert die mittlere Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des Ofens.

Die Strömungsgeschwindigkeit nimmt wie zu erwarten mit zunehmendem Abstand vom Autoklav zu und liegt in allen untersuchten Oberflächen unterhalb der mittleren Geschwindigkeit im gesamten Ofeninnenraum. Der Effekt ist, wie schon an den kompletten Strömungsfeldern zu erkennen, im Modell 3 stärker ausgeprägt. Dieses Verhalten ist durch die geordnete Umströmung des Autoklavs im Modell 3 erklärbar.

Temperaturverhalten und Wärmeströme: Zur Validierung der Leistungsfähigkeit der erweiterten Modelle wird ein analoges Vorgehen wie beim ersten Modell (siehe Kapitel 7.4.1) verwendet. Die durch Modell 2 und 3 simulierten Temperaturverläufe innerhalb der Messzelle und des Deckels werden dazu mit den experimentellen sowie den mit Modell 1 simulierten Verläufen verglichen. In Abbildung 7.36 ist auf der linken Seite der Verlauf der Messzellen- und auf der rechten Seite der Deckeltemperatur dargestellt.

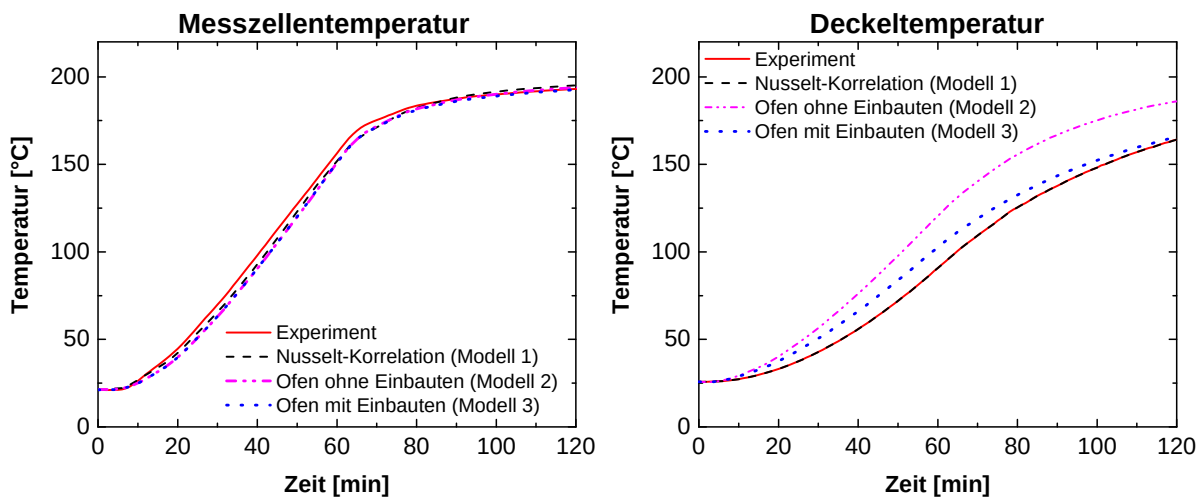


Abbildung 7.36: Vergleich der experimentellen und mit verschiedenen Modellen simulierten Verläufe der Messzellen- (linke Seite) und Deckeltemperatur (rechte Seite).

Im Falle der Messzelle zeigen alle drei Modelle, wie zu erwarten, ähnlich gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten, da alle Randbedingungen im inneren des Autoklavs identisch sind und die Deckeltemperatur, wie im Kapitel 7.5 beschrieben, nur einen kleinen Einfluss auf die Wärmetransporteigenschaften zur Messzelle hat. Im Vergleich der Deckeltemperaturen sind größere Unterschiede und ein deutlicherer Einfluss des Modells zu erkennen. Während beide erweiterten Modelle (2 und 3) die Ofentemperatur überschätzen, kann diese durch Modell 1 sehr genau simuliert werden. Auch der Vergleich der beiden erweiterten Modelle zeigt ein stark unterschiedliches Verhalten. Modell 2 überschätzt die Deckeltemperatur deutlich stärker und erreicht am Ende des Simulationszeitraums eine um 22 °C zu hohe Endtemperatur. Der mit Modell 3 simulierte Temperaturverlauf nähert sich hingegen über den Simulationszeitraum dem experimentellen Verlauf an und überschätzt die Endtemperatur nur um 1,5 °C.

Zur Quantifizierung der Abweichungen werden, wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, die relativen Abweichungen nach Gleichung 9.1 berechnet. Die Änderung der relativen Abweichungen über den Simulationsverlauf sowie deren Mittelwerte und Standardabweichung für beide untersuchten Temperaturverläufe sind in Abbildung 7.37 gezeigt.

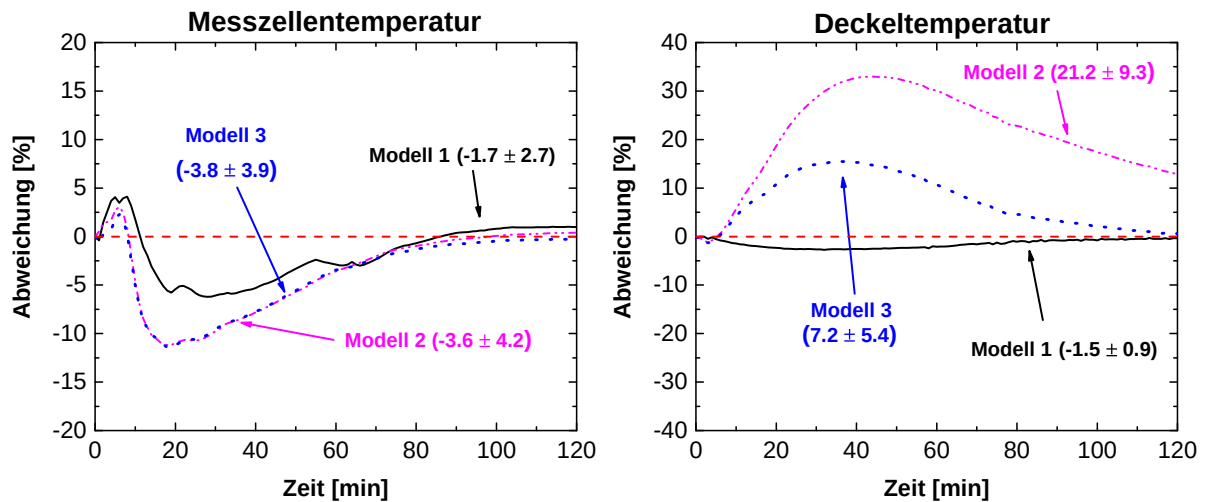


Abbildung 7.37: Relative Abweichungen zwischen simulierten und experimentellen Verläufen der Messzellen- (linke Seite) und Deckeltemperatur (rechte Seite) über den Simulationszeitraum sowie deren Mittelwerte und Standardabweichungen.

Die Verlauf der relativen Abweichungen der Messzellentemperatur verhalten sich ähnlich zu denen in Kapitel 7.4.1 gezeigten. Die Abweichung nimmt über den Simulationszeitraum in allen Modellen ab. Zu Beginn der Simulation (im Zeitraum von 0-60 Minuten) ist die Abweichung der erweiterten Modelle im Vergleich zum Modell 1 größer. Im weiteren Verlauf der Simulation verhalten sich alle Modelle ähnlich. Die Endtemperatur wird von den erweiterten Modellen etwas besser beschrieben. Die bereits qualitativ beobachtete Überschätzung der Deckeltemperatur durch beide erweiterten Modelle ist im Verlauf der relativen Abweichungen sehr gut zu erkennen. So überschätzt Modell 2 die experimentell gemessene Deckeltemperatur teilweise um über 30 %, während Modell 3 mit maximal 15 % das Experiment deutlich besser wiedergibt. Der Verlauf der relativen Abweichungen beider erweiterten Modelle über den Simulationszeitraum zeigt ein ähnliches Verhalten. Die größten Abweichungen treten zu Beginn der Simulation, das heißt bei niedrigeren Temperaturen, auf. Die maximale Abweichung wird im Modell 3 allerdings etwas früher (nach 36 Minuten) als im Modell 2 (45 Minuten) erreicht. Die stärkeren Abweichungen zu Beginn der Simulation sprechen dafür, dass die Stärke des konvektiven Wärmeübergangs von den erweiterten Modellen überschätzt wird. Im höheren Temperaturbereich nimmt der Einfluss der Wärmestrahlung zu, die von allen Modellen gleich gut beschrieben wird.

Um das Wärmeübergangsverhalten genauer zu charakterisieren, sind die über den Simulationszeitraum auftretenden Wärmeströme am Deckel und Mantel des Autoklavs aufgetragen (Abbildung 7.38 linke Seite). Aus den Wärmeströmen wurden die jeweiligen Wärmeübergangskoeffizienten (α) nach Gleichung 5.12 berechnet und sind in Abbildung 7.38 auf der rechten Seite gegen die Temperatur aufgetragen. Die dazu angenommen Oberflächen des Deckels (679.8 cm^2) und Mantels (937.5 cm^2) wurden aus der, der Simulation zugrundeliegenden CAD-Zeichnung, entnommen. Die Temperaturdifferenz bildet sich aus der gemittelten Oberflächentemperatur und der der gemittelten Ofentemperatur ($\Delta T = T_{\text{Oberfläche}} - T_{\text{Ofen}}$).

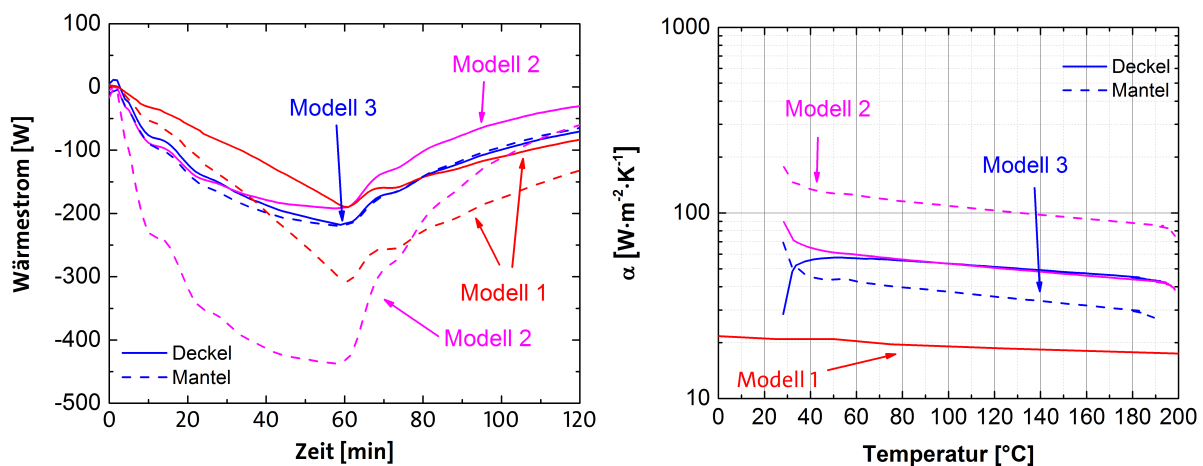


Abbildung 7.38: Vergleich der durch die verschiedenen Modelle simulierten Wärmeströme aus der Ofenluft in den Deckel und Mantel des Autoklavs (linke Seite) und aus den Wärmeströmen berechnete Wärmeübergangskoeffizienten α (rechte Seite) aufgetragen gegen die Temperatur.

Wie bereits anhand der Temperaturkurven erkennbar, weisen die drei Modelle ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der am Autoklav auftretenden Wärmeströme auf. Der Wärmestrom über dem Mantel ist sowohl bei Modell 1 als auch 2 im Vergleich zum Deckel höher. Im Modell 1 entspricht der Unterschied genau dem Verhältnis der Oberflächen, da hier ein fester (temperaturabhängiger) Wärmeübergangskoeffizient am gesamten Autoklav angenommen wird. Im Modell 2 ist der Unterschied zwischen den Wärmeströmen deutlich ausgeprägter, was auch anhand der Wärmeübergangskoeffizienten erkennbar ist. Der Wärmeübergangskoeffizient am Mantel liegt hier im Bereich zwischen 80 und $150 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, während dieser am Deckel zwischen 40 und $90 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ liegen. Beide aus den simulierten Daten berechneten Wärmeübergangskoeffizienten sind im Vergleich zum im Modell 1 angenommenen deutlich höher.

Im Kontrast dazu zeigt Modell 3 ein anderes Wärmeübergangsverhalten. Die am Deckel beziehungsweise Mantel auftretenden Wärmeströme sind fast über den gesamten Simulationszeitraum annähernd gleich groß. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Wärmeübergangskoeffizienten wieder.

Der Wärmeübergangskoeffizient am Deckel ist verglichen zum Mantel höher, wobei der Unterschied im Vergleich zum Modell 2 deutlich kleiner ist. Beide sind aber ebenfalls etwas größer als der im Modell 1 angenommene Wärmeübergangskoeffizient. Im Vergleich der Modelle 2 und 3 fällt auf, dass die Wärmeübergangskoeffizienten am Deckel in beiden Modellen etwa gleich groß sind, während am Mantel ein Unterschied von $50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ auftritt. Dieses Verhalten kann durch die in den Strömungsfeldern (siehe Abbildung 7.21 und 7.22) und der Auswertung basierend auf den ringförmigen Oberflächen (siehe Abbildung 7.35) erkennbaren kleinen Strömungsgeschwindigkeit in der direkten Umgebung des Autoklavenmantels erklärt werden. Aufgrund der besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten kann davon ausgegangen werden, dass das mit Modell 3 simulierte Strömungs- und Wärmeübergangsverhalten näher am realen Verhalten liegt. Die noch vorhandenen Unterschiede zeigen aber, dass das Strömungsfeld noch nicht vollständig akkurat beschrieben ist. Dies ist aufgrund der Komplexität der Apparatur und den auch im erweiterten Modell enthaltenen Vereinfachung und Näherungen zu erwarten. In welchem Bereich weitere Verbesserung des Modells notwendig sind, ist durch das experimentell nur schwer zu validierenden Strömungsfeld nicht vollständig zu identifizieren.

Neben den Strömungsfeldern ist auch das Temperaturfeld im Ofen zur Analyse des thermischen Verhaltens des Kalorimeters von Bedeutung. So ist es von Bedeutung inwieweit ortsabhängige Temperaturunterschiede rund um den Autoklav auftreten und auf diese Weise das Wärmeübergangsverhalten beeinflussen. Das Temperaturfeld wird dafür analog zum Strömungsfeld mit den gleichen Schnittebenen untersucht. Außerdem wird die mittlere Temperatur in der direkten Umgebung des Autoklavs durch eine ringförmige parametrisierte Fläche analysiert und anschließend mit der mittleren Temperatur des Ofens verglichen. Es ist zu beachten, dass sich das Temperaturfeld im Gegensatz zum Strömungsfeld über den Simulationszeitraum verändert. Um die Übersichtlichkeit zu bewahren, wird der Temperaturverlauf jeder zweiten Ebene gezeigt. Dabei werden zunächst die Mitte des Autoklavs und Deckel für beide untersuchten Modelle verglichen (siehe Abbildung 7.39).

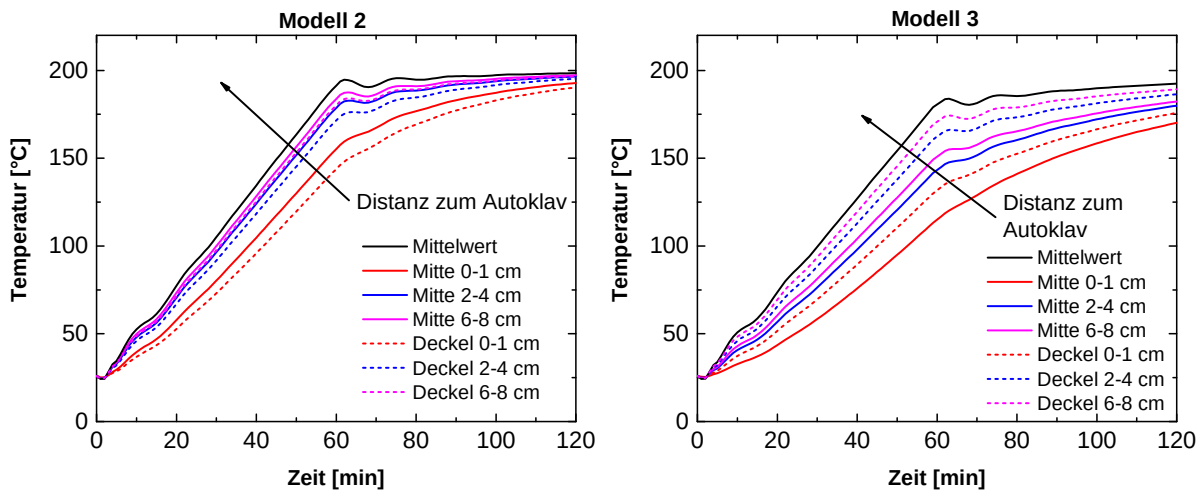


Abbildung 7.39: Mit Modell 2 und 3 simulierte zeitliche Temperaturverläufe. Gemessen in verschiedener Entfernung in Höhe des Deckels (gestrichelte Linie) und in der Mitte des Autoklavs (durchgezogene Linie) im Vergleich zur Durchschnittstemperatur im Ofen.

Die Temperatur steigt mit zunehmender Entfernung vom Autoklav und nähert sich der mittleren Ofentemperatur an. Im Vergleich der beiden Modelle zeigt sich ein stark unterschiedliches Verhalten entlang der Höhe des Autoklavs. Während bei Verwendung von Modell 2 die Temperatur am Deckel stets niedriger als die in der Mitte des Autoklavs ist, verhält es sich für Modell 3 andersherum. Dieses Verhalten entspricht genau den bereits in der Strömungsgeschwindigkeit beobachteten Trends (siehe Abbildung 7.35). Es fällt außerdem auf, dass besonders in der Mitte des Autoklavs die Abhängigkeit der Temperatur von der Entfernung zum Autoklav im Modell 3 deutlich stärker ausfällt. So steigt die Temperaturdifferenz in dieser Position in der auf Modell 3 basierten Simulation auf bis zu 70 °C, während sie in Modell 2 maximal 36 °C erreicht. Die beiden nicht betrachteten Ebenen unten am Autoklav und im oberen Bereich des Mantels verhalten sich ebenfalls, wie aus den Strömungsgeschwindigkeiten zu erwarten, für beide Modelle unterschiedlich. Auch in der Betrachtung des Temperaturfeldes kann eine Darstellung in Form von Schnittebenen zur Untersuchung des Modellverhaltens hilfreich sein. Dazu wird der Zeitpunkt in der Mitte des Aufheizvorganges (nach 60 Minuten), an denen die größten Temperaturdifferenzen beobachtet auftreten, ausgewählt. Die Schnittebenen werden ebenfalls in Höhe des Deckels (siehe Abbildung 7.40) und in der Mitte des Autoklavs (siehe Abbildung 7.41) platziert.

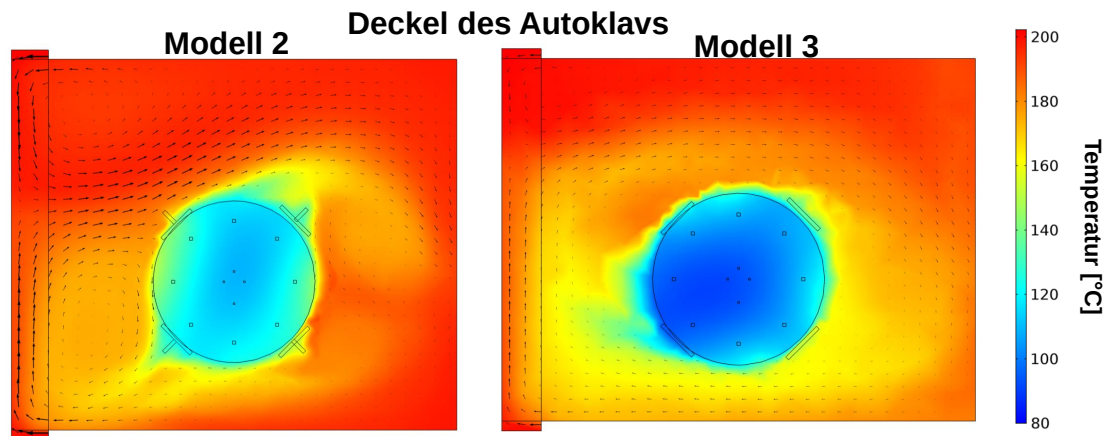


Abbildung 7.40: Mit Modell 2 (linke Seite) und 3 (rechte Seite) simuliertes Temperaturfeld in Höhe des Autoklavendeckels nach 60 Minuten Simulationszeit.

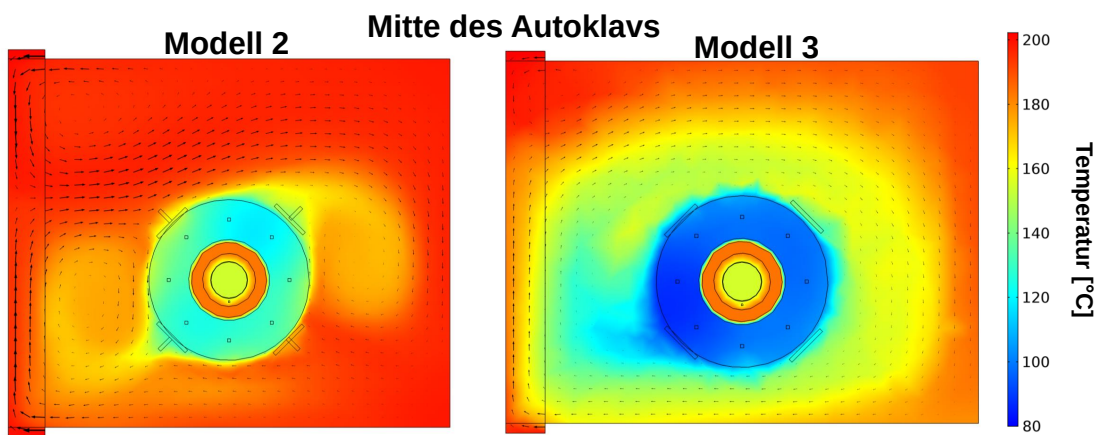


Abbildung 7.41: Mit Modell 2 (linke Seite) und 3 (rechte Seite) simuliertes Temperaturfeld in der Mitte des Autoklavs nach 60 Minuten Simulationszeit.

Das in den Temperaturkurven beobachtete Verhalten ist auch in den Temperaturfeldern erkennbar. Aufgrund des in Modell 3 schlechter umströmten Autoklavs ist die Ofenluft in der Nähe des Autoklavs deutlich kälter als in Modell 2. Dieser Effekt ist auf mittlerer Höhe noch stärker ausgeprägt als am Deckel. Die Temperaturfelder zeigen außerdem, dass die Temperaturverteilungen in der Umgebung des Autoklavs nicht nur in Richtung der Höhe und der Entfernung zum Autoklav variieren, sondern auch von der Position am Autoklav abhängig ist. So sind die kälteren Zonen im „Strömungsschatten“ deutlich weiter in den Innenraum des Ofens ausgebreitet.

Aus den Vergleich der simulierten Temperaturkurven mit dem Experiment konnte gezeigt werden, dass Modell 3 das beobachtete Verhalten des Kalorimeters besser als Modell 2 beschreibt. Wie bereits im Bezug auf die Strömungsfelder besprochen, sind die simulierten Temperaturfelder experimentell sehr schwer zu validieren und können aus diesem Grund nur qualitative Trends liefern.

Die großen ortsabhängigen Unterschiede zeigen den starken Einfluss der Ofenströmung auf das thermische Verhalten beziehungsweise können als eine Quelle der hohen thermischen Trägheit des Autoklavs identifiziert werden. Die Modellierung des Wärmeübergangs über eine NUSSELT-Korrelation (Modell 1) stellt dementsprechend eine starke Vereinfachung der Realität dar. Die vollständige Modellierung inklusive des Ofens ist demgegenüber wegen der nur schwer zugänglichen experimentellen Daten und starken Einflüssen vieler Parameter schwieriger zu validieren, bietet aber das Potential zusätzliche Informationen über das System zu erhalten.

Fazit: Die ausführliche Analyse der Einflüsse der Ofenströmung und Modellkomplexität auf den Wärmetransport und das Temperaturfeld zeigt einen hohen Grad der gegenseitigen Abhängigkeit dieser Größen. Der einfache Ansatz über eine NUSSELT-Korrelation liefert die besten Übereinstimmungen mit dem Experiment, ist aber höchstwahrscheinlich nicht gut auf andere Szenarien übertragbar. Für ein realitätsnahes Modell des Ofen muss dessen Innenraum sowohl bezüglich der Prozessparameter (wie die Einströmgeschwindigkeit, siehe Kapitel 7.6.2) als auch des räumlichen Aufbaus möglichst genau modelliert werden. Es konnte gezeigt werden, dass ein Grund für das thermisch sehr träge Verhalten des Autoklav dessen sehr unvollständige und ortsabhängige Umströmung ist. Dieser Faktor hat einen großen Einfluss auf das Temperaturfeld und damit den Wärmesstransport zwischen Ofenluft und Autoklav.

7.6.2. Einflussfaktoren auf die Ofenströmung

Im vorherigen Kapitel 7.6 konnte eine starke Abhängigkeit des Temperatur- und Wärmetransportverhaltens vom Strömungsfeld innerhalb des Ofens festgestellt werden. Aus diesem Grund ist eine genauere Charakterisierung der Einflussfaktoren auf das Strömungsfeld ebenfalls von Interesse. Als erster Parameter wurde die Einströmgeschwindigkeit zwischen 8 und $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ variiert und der Einfluss auf das Aufheizverhalten am Deckel untersucht, als Basis diente Modell 3 (siehe Abbildung 7.42).

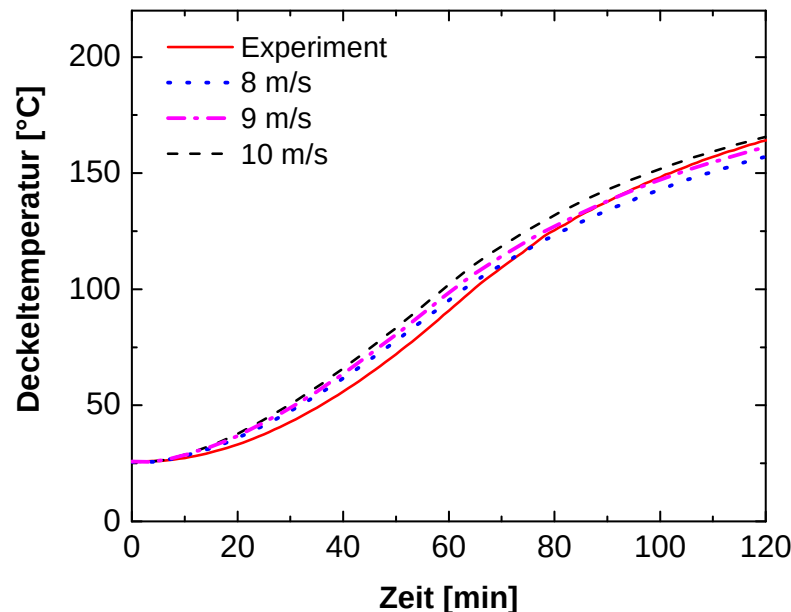


Abbildung 7.42: Simulierte zeitliche Verläufe der Deckeltemperatur bei unterschiedlichen Einströmgeschwindigkeiten.

Wie zu erwarten führt eine Erhöhung der Einströmgeschwindigkeit zu einer schnelleren Aufheizgeschwindigkeit des Autoklavendeckels. Das Modell ist fähig dieses Verhalten abzubilden. Die Einströmgeschwindigkeit ist also ein möglicher Hebel zur Verbesserung des Wärmetransportes zwischen Ofenluft und Autoklav und könnte in weiteren Experimenten verwendet werden.

Neben der Einströmgeschwindigkeit könnte auch das verwendete Strömungsmodell einen Einfluss auf die simulierten Geschwindigkeitsfelder zeigen. Wie in Kapitel 7.2.4 beschrieben wurden neben dem standardmäßig verwendeten k - ε -Modell erste Simulationen mit dem *Low-Re*- k - ε -Modell durchgeführt. Während das k - ε Modell Wandfunktionen zur Beschreibung der Grenzschicht verwendet, wird diese durch das *Low-Re* Modell abhängig von der lokalen Dichte des zugrundeliegenden Netzes explizit oder mittels Wandfunktionen beschrieben. Für diese Simulation ist dementsprechend eine Anpassung des verwendeten Netzes notwendig, da besonders in Wandnähe ein feineres Netz benötigt wird. Dabei wurden ausschließliche Simulationen des Strömungsfeldes ohne die anschließende Simulation des Temperaturfeldes durchgeführt.

Es konnten keine signifikanten Änderungen am Strömungsfeld oder den durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeiten festgestellt werden. Da der größte Einfluss des Strömungsmodells in den Wärmetransporteigenschaften in Wandnähe zu erwarten ist, sind weitere Simulationen und eine detaillierte Untersuchung notwendig, um ein genaueres Bild zu erhalten. Neben den getesteten *Low-Re-k- ϵ* -Modell sollten auch weitere turbulente Strömungsmodelle wie das *k- ω* -Modell eingesetzt werden.

7.7. Anwendung des Modells auf das Aufheizverhalten anhand eines weiteren Datensatzes

Die in den Kapiteln 7.4.1, 7.5 und 7.6 gezeigten Ergebnisse basierten alle auf einem im Kapitel 7.3 gezeigten Datensatz. Um die breitere Anwendbarkeit des Modells zu zeigen, wurde ein weiterer Datensatz untersucht. Dabei handelt es sich um Aufheizkurven aufgenommen mit einer mit 100 g Wasser gefüllten Messzelle. Die zugrundeliegenden Temperaturkurven sind in Abbildung 7.13 in Kapitel 7.3 gezeigt. Wie in der Simulation des ersten Datensatzes wurden die Verläufe der Ofen- und Innenheizertemperatur an das Modell übergeben. Die Stoffwerte des Wassers wurden der in COMSOL[®] enthaltenen Stoffdatenbank entnommen.^[95] Für die Simulation wurden Modell 1 und Modell 3 verwendet. Die resultierenden Verläufe der Messzellen- und Deckeltemperatur sind in Abbildung 7.43 mit den experimentellen Daten verglichen.

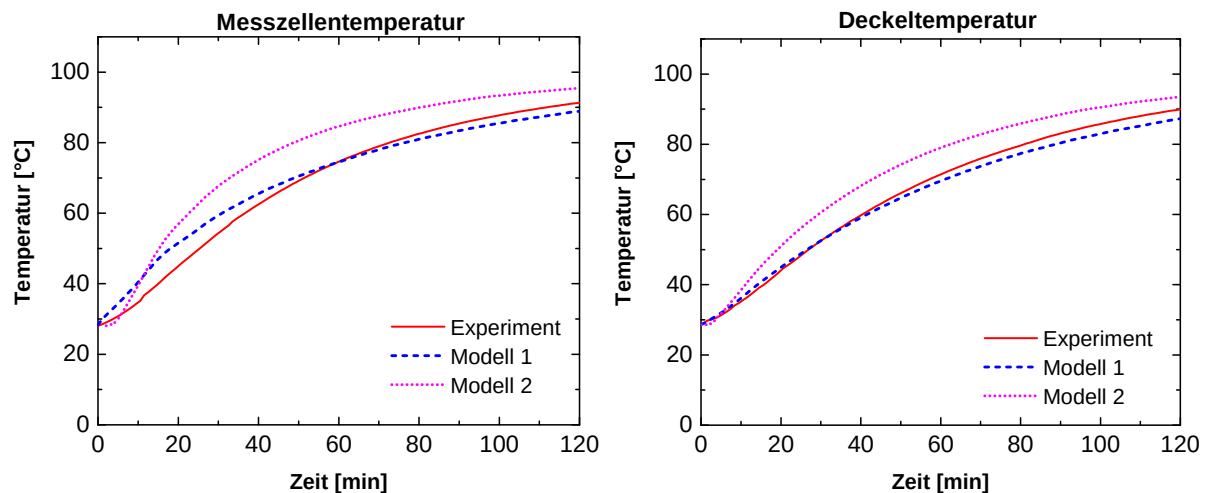


Abbildung 7.43: Experimentelle und simulierte Temperaturverläufe innerhalb der Messzelle (linke Seite) und der Deckeltemperatur (rechte Seite).

Im Vergleich zum mit Thermoöl aufgenommenen Datensatz (siehe Kapitel 7.4.1) zeigen die hier durchgeführten Simulationen unabhängig vom verwendeten Modell eine etwas größere Abweichung vom Experiment für Messzellentemperatur. Im Falle der Deckeltemperatur sind die Abweichungen hingegen ähnlich groß. Zur Quantifizierung der Abweichungen wird analog zu den bisherigen Simulationen die relative Abweichung zwischen Simulation und Experiment mittels Gleichung 9.1 berechnet und gemeinsam mit den mittleren Abweichungen in Abbildung 7.44 dargestellt.

Die relativen Abweichung bestätigen den qualitativen Eindruck der größeren Abweichungen zwischen Simulation und Experiment. Die mit Modell 3 simulierten Temperaturverläufe zeigen im Vergleich noch deutlich größere Abweichungen vom Experiment. So steigt die relative Abweichung der Messzellen zu Beginn auf fast 50 % und weicht im Mittel immerhin 20.1 % vom Experiment ab. Die großen Abweichungen lassen sich über das bereits beobachtete Modellverhalten erklären. Die Genauigkeit des Modells steigt zu höheren Temperaturen, die in den

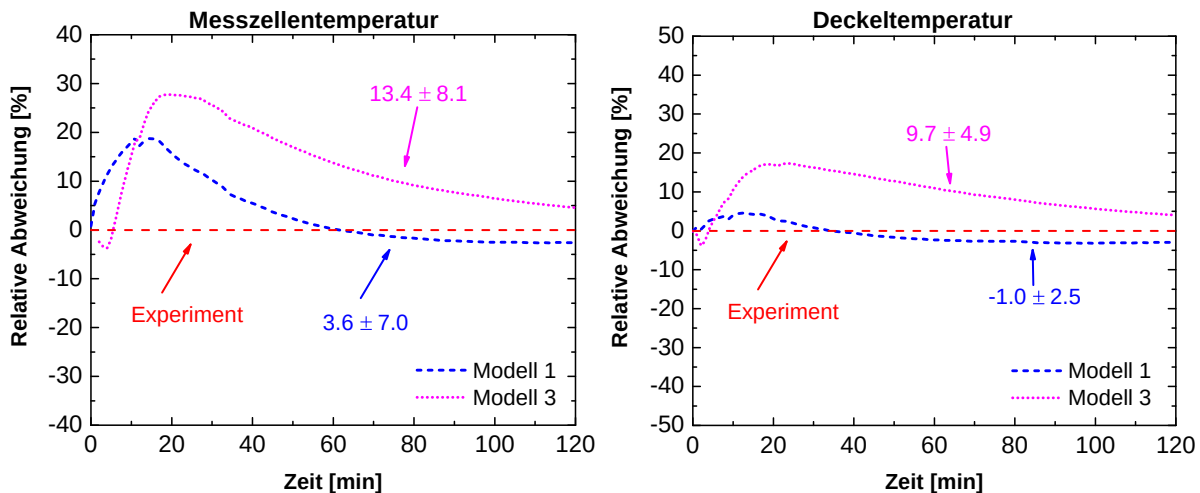


Abbildung 7.44: Abweichungen zwischen den experimentellen und simulierten Temperaturverläufen innerhalb der Messzelle (linke Seite) und der Deckeltemperatur (rechte Seite).

hier durchgeführten Experiment aufgrund der Wasserfüllung nicht erreicht werden. Diese zunehmende Genauigkeit des Modells ist auch hier in den Verläufen der relativen Abweichungen zu beobachten. Ein weiterer Grund für die im Vergleich höheren Abweichung ist das vom Modell vernachlässigte Phasengleichgewichts des Wasser. Die Genauigkeit des Modells im Bezug auf die Deckeltemperaturen ist mit den bisherigen Ergebnisse vergleichbar. Auch hier liefert Modell 1 die kleineren Abweichungen und Modell 3 überschätzt den Wärmestrom zwischen Ofenluft und Autoklav über den gesamten Simulationsverlauf (Mittlere relative Abweichung: 9.7 %). Die größeren Abweichungen des erweiterten Modells bestätigen den in Kapitel 7.6 aufgezeigte Notwendigkeit die Genauigkeit der Modellierung des Umluftofens besonders im Bezug auf die Einstromungsbedingungen zu erhöhen. Da für die verschiedenen Experimente keine experimentell Daten bezüglich des Strömungs- und Temperaturfeld im Ofen zugänglich sind, ist die Validierung eines solchen Modells nur sehr schwer möglich.

Fazit: Trotz der im Vergleich zum mit Thermoöl Befüllung aufgenommenen Datensatz schlechteren Übereinstimmung mit dem Experiment, zeigen die hier gezeigten Ergebnisse, dass das Modell grundsätzlich auch für weitere Datensätze einsetzbar ist, und das Aufheizverhalten des Kalorimeters qualitativ gut Beschreiben kann. Besonders das erweiterte Modell 3 muss für eine Anwendbarkeit noch weiter verbessert werden und benötigt für das Experiment individuellen Input-Daten bezüglich der Strömungssituation im Ofen. Das auf einer NUSSELT-Korrelation beruhende Modell 1 zeigt auch im Bezug auf diesen Datensatz die beste Leistung.

7.8. Analyse des Sensitivitätsverhaltens des Kalorimeters

Ein wichtiges Kriterium, das die Nutzbarkeit eines Kalorimeters bestimmt, ist die Sensitivität. Sie beschreibt die minimale Wärmemenge, die vom Gerät aufgezeichnet werden kann. Im hier untersuchten Kalorimeter wurde eine Temperaturänderung von 0.1 K als Kriterium für den Start der Temperaturnachführung festgelegt. Das bedeutet ein Wärmestrom, der eine Temperaturerhöhung von 0.1 K zur Folge hat, kann vom Kalorimeter detektiert werden. Zur Untersuchung des Sensitivitätsverhaltens wurde mit einem Thermoelement kleine Leistung im Bereich von 10 bis 70 mW in die Messzelle eingebracht und die resultierende Temperaturerhöhung aufgezeichnet. Wie in den vorherigen Versuchen fand die Messung mit einer Befüllung der Messzelle mit 60 g des Thermoöls statt. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 250 °C durchgeführt. Das Kalorimeter wurde dementsprechend zunächst auf diese Temperatur geheizt und anschließend gewartet bis eine stationäre Temperatur herrschte. Die gezeigten Messungen wurden von T. SIEBENEICHER durchgeführt.^[127]

Für die Simulation wurden die in Kapitel 7.2.4 gezeigten Randbedingungen verwendet. Es wurden sowohl Modell 1 (NUSSELT-Korrelation) als auch Modell 3 (vollständiger Ofen mit Einbauten) eingesetzt. Die Simulation der verschiedenen Leistungen wurden mittels einer Parameter Variation durchgeführt. Die Temperaturerhöhung ergibt sich aus der Differenz der simulierten Maximal- und Starttemperatur. In Abbildung 7.45 sind die auf diese Weise simulierten Temperaturerhöhungen mit den experimentell bestimmten verglichen worden. Darüber hinaus sind lineare Anpassungen der Daten inklusive ihrer Steigung b gezeigt.

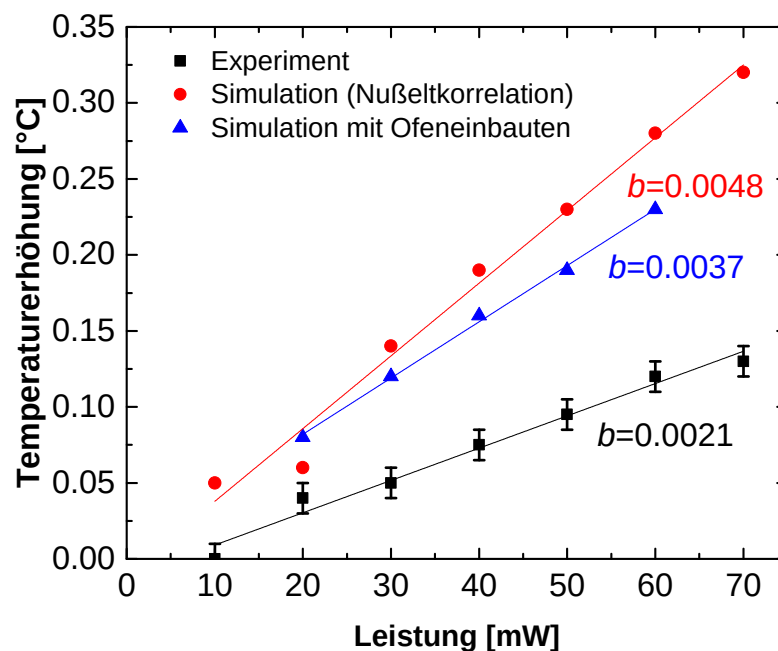


Abbildung 7.45: Simulierte und gemessene Temperaturerhöhung bei Einbringung kleiner Wärmeströme.

Sowohl die simulierten als auch die experimentellen Temperaturerhöhungen zeigen ein lineares Verhalten bezüglich der eingebrachten Wärmeleistung. Beide Modelle sind in der Lage die aus den Leistungen resultierenden Temperaturerhöhungen qualitativ in der richtigen Größenordnung wiederzugeben. Die simulierten Werte liegen unabhängig vom verwendeten Modell oberhalb der experimentell gemessenen. Dies spricht dafür, dass das Modell nicht alle im Experiment auftretenden Wärmeverluste korrekt abbildet. Auch die im Vergleich zum Experiment höhere Steigung der linearen Anpassung bestätigt dies. Auffällig ist, dass die mit Modell 3 simulierten Werte im Vergleich zum Modell 1 sowohl absolut kleiner sind, als auch die Steigung flacher ist. Ein Teil der Wärmeverluste kann also von diesem Modell besser wiedergegeben werden.

Wie bereits im Kapitel 7.4 gezeigt bietet die Simulation Zugriff auf weitere interessante Größen. In dem hier durchgeführten Experiment sind beispielsweise die auftretenden Wärmeströme von Interesse. Abbildung 7.46 zeigt die mit den beiden Modellen simulierten Teilverlustwärmeströme durch Strahlung, Konvektion über das Gas und Wärmeleitung über die Zulaufrohre. Die hier aufgeführten Daten sind der Simulation mit einer eingetragenen Leistung von 70 mW entnommen.

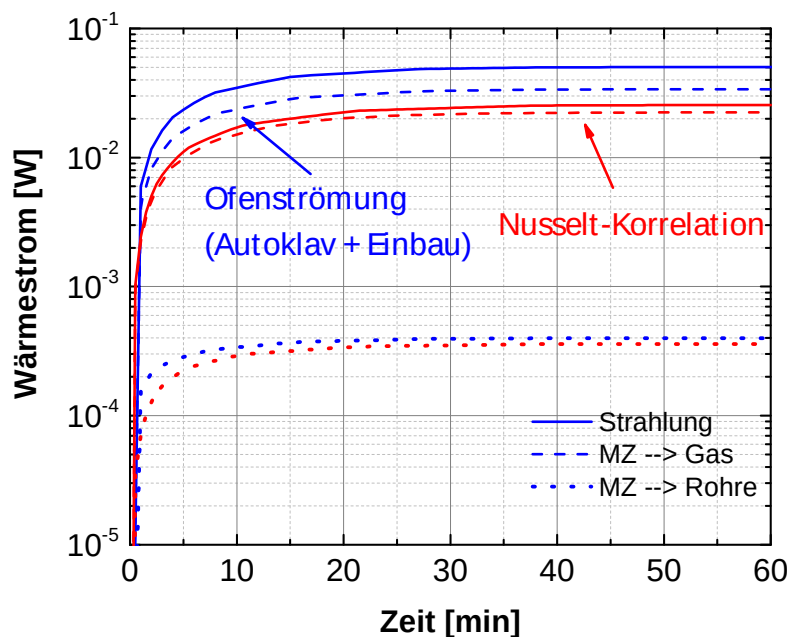


Abbildung 7.46: Mit Modell 1 und 3 simulierte Teilwärmeströme während der Sensitivitätssimulation.

Wie bereits anhand der Aufheizversuche (siehe Kapitel 7.5) zu erkennen, sind vor allem die Verlustwärmeströme über dem Gasraum und durch die Wärmestrahlung von Bedeutung. Im Vergleich ist der über die Zulaufrohre auftretende konduktive Wärmestrom um zwei Größenordnungen schwächer. Auffällig ist weiterhin, dass die simulierten Verlustwärmeströme nach Erreichen der maximalen Temperaturerhöhung (20 Minuten) größer als die eingetragene Leistung sind. Alle drei betrachteten Wärmeströme sind in der mit Modell 3 durchgeführten Simulation im Vergleich etwas größer.

Fazit: Das Modell ist fähig die praktisch durchgeführten Sensitivitätsuntersuchungen qualitativ in der richtigen Größenordnung nachzustellen. Auch der Trend konnte vom Modell gut wiedergegeben werden. Das Modell zeigte, wie bereits in den vorherigen Kapiteln erkannt, ein etwas zu idealisiertes Verhalten. Die simulierten Temperaturerhöhungen sind mit bis zu $0.30\text{ }^{\circ}\text{C}$ etwa doppelt so groß wie die experimentellen ($0.12\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die auftretenden Verlustströme sind zu etwa gleichen teilen auf den konvektiven Wärmeübergang und die Wärmestrahlung zurückzuführen (jeweils etwa $0.02\text{--}0.04\text{ W}$). Die Wärmeleitung spielt demgegenüber mit $5 \cdot 10^{-4}\text{ W}$ nur eine untergeordnete Rolle.

7.9. Untersuchung eines Heizversuchs

Während eines kalorimetrischen Experiments findet ein Heizvorgang innerhalb der Messzelle ausgelöst durch eine chemische Reaktion statt. Als Modellsystem für eine solche Reaktion wurde in die mit Thermoöl gefüllte Messzelle ein Wärmestrom über eine elektrische Heizung (Heizpatrone) eine definierte Leistung von 4 W über einen Zeitraum von 100 Minuten (Minute: 1260 bis 1360) eingebracht. Das zugrundeliegende Experiment mit den zeitlichen Temperaturverläufen ist im Kapitel 7.3 in Abbildung 7.14 gezeigt. Zur Simulation dieses Experiments wurden, wie in Kapitel 7.2.4 beschrieben, verschiedene Randbedingungen zur Modellierung eingesetzt. Die Basis der Simulation bildet das Modell ohne explizite Beschreibung des Ofens (Modell 1).

Modellierung über Temperaturrandbedingungen: Zunächst gezeigt ist eine Simulation, in der alle experimentell gemessenen Temperaturverläufe in Form von Temperaturrandbedingungen an das Modell übergeben wurden, um nähere Informationen über das Wärmetransportverhalten an der Messzelle zu erhalten. Der Messzelleninnenraum wird dabei vernachlässigt. Abbildung 7.47 zeigt die aus der Simulation erhaltenen Temperaturverläufe und Wärmeströme.

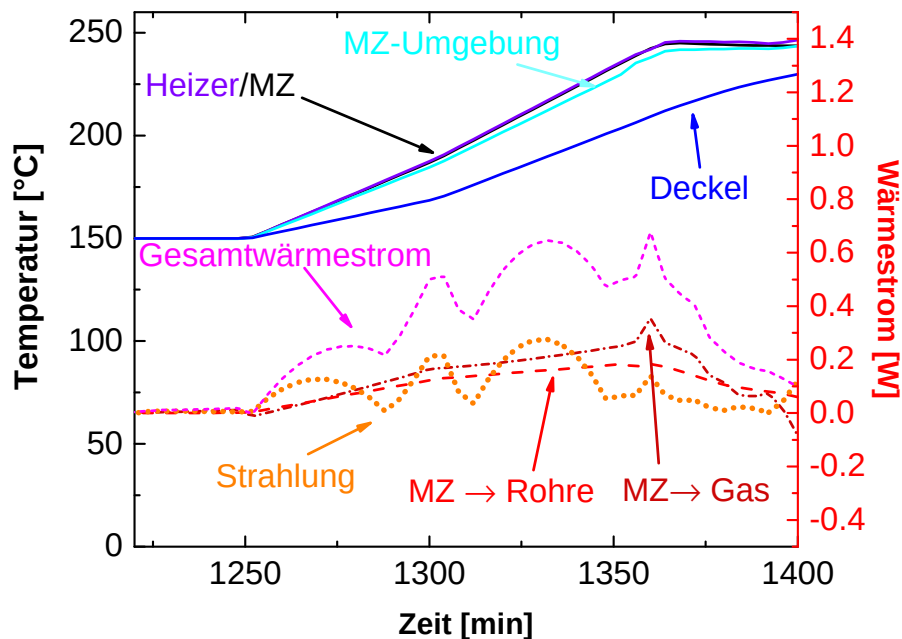


Abbildung 7.47: Simulierte zeitliche Temperaturverläufe (durchgezogene Linien, linke Achse) und Wärmeströme (rechte Achse).

Im Vergleich zu den bisherigen untersuchten Experimenten (Aufheizverhalten und Sensitivitätsanalyse) sind die Teilwärmeströme aller Wärmetransportwege hier in einer ähnlichen Größenordnung. Der konvektive Wärmestrom über das Gas ist im Vergleich zum Wärmestrom über die Rohre etwas größer. Im Vergleich der Maximalwerte tritt zwischen 0.34 W (konvektiv) zu 0.17 W (konduktiv) nur der Faktor zwei auf, während in den anderen untersuchten Experi-

menten mehrere Größenordnungen zwischen den beiden Beiträgen zu beobachteten waren. Die Begründung hierfür ist in den unterschiedlich großen Temperaturdifferenzen zu finden (siehe Abbildung 7.48).

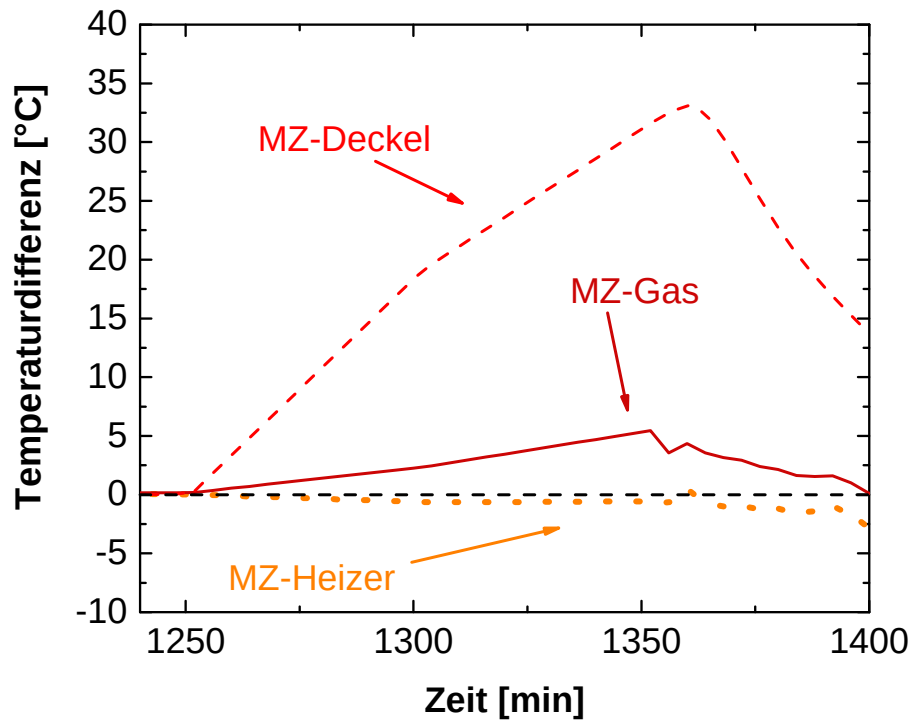


Abbildung 7.48: Simulierte Temperaturdifferenzen zwischen den relevanten Bauteilen des Kalorimeters.

Durch den thermisch sehr trägen Deckel steigt die Temperaturdifferenz zwischen der Messzelle und dem Deckel bis zu einem Maximum von 33 °C an. Die Temperatur der Messzellenumgebung (Gas) hingegen folgt der Messzelle deutlich schneller (maximale Temperaturdifferenz: 5 °C). Der größeren Übertragungsfläche des konvektiven Wärmeübergangs steht die deutlich größere Temperaturdifferenz zwischen Deckel und Messzelle gegenüber, sodass die Verlustströme über das Gas und die Rohre eine ähnliche Größenordnung annehmen.

Die Bedeutung der Wärmestrahlung im untersuchten Temperaturbereich ist dabei nicht überraschend. Der Strahlungsbeitrag weist allerdings ein oszillierendes Verhalten auf, dass sehr wahrscheinlich auf eine fehlerhafte Beschreibung der Strahlung durch das Modell zurückzuführen ist. Die simulierten Gesamtwärmeverluste liegen mit einem Maximalwert von 0.67 W unterhalb des von T. SIEBENEICHER gemessenen Maximalwertes von 1.00 W.^[127] Wie bereits in den vorherigen Untersuchungen gezeigt, unterschätzt das Modell die Wärmeverluste der realen Apparatur leicht (siehe Kapitel 7.5 und 7.8).

Modellierung über eine Heizquelle: Um das Temperaturverhalten des Kalorimeters simulieren und das Verhalten des Modells genauer analysieren zu können, ist es notwendig Randbedingungen zu verwenden, die näher am eigentlichen Experiment liegen. Dazu wurde, wie in Kapitel 7.2.4 beschrieben, die Heizquelle über eine Randbedingung modelliert. Diese sind sowohl in Form einer Punkt- als auch einer Volumenheizquelle implementiert. Die experimentell eingebrachten Leistungen wurden direkt ans Modell übergeben. Die Temperaturregelung der Innenheizung und des Ofens wurden zunächst vernachlässigt und die experimentellen Temperaturverläufe wie in den anderen Simulationen in Form einer Temperaturrandbedingung verwendet. Die aus den Simulationen erhaltenen Verläufe der Messzellen- und Deckeltemperaturen sind in Abbildung 7.49 und die relativen Abweichungen in Abbildung 7.49 gezeigt.

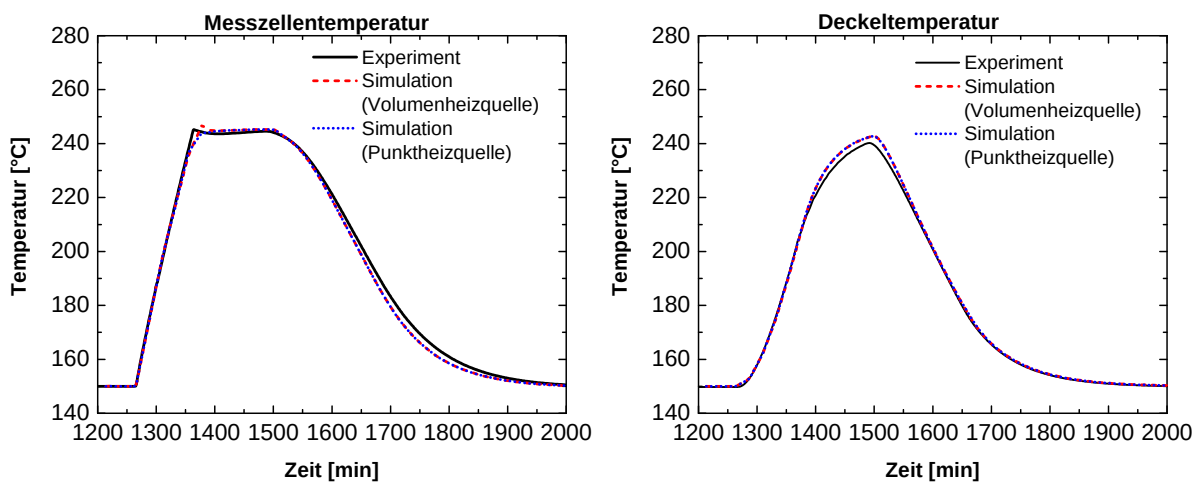


Abbildung 7.49: Vergleich der experimentellen und simulierten zeitlichen Temperaturverläufe in der Messzelle (linke Seite) und Autoklavendeckel (rechte Seite) während des Heizversuches. Es wurden sowohl eine Punkt- als auch eine Volumenheizquelle verwendet.

Das Modell bildet das Temperaturverhalten des Kalorimeters qualitativ gut ab. Beide verwendeten Randbedingungen zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Der Zeitpunkt des Erreichens der Maximaltemperatur in der Messzelle unterscheidet sich vom experimentell beobachteten um etwa 9 Minuten. Die erreichte Maximaltemperatur unterscheidet sich allerdings nur um 1 °C. Die simulierte Deckeltemperatur liegt nach etwa der Hälfte des Aufheizprozesses (Minute 1384) oberhalb der experimentellen. Die in der Simulation maximal erreichte Temperatur liegt etwa 4 °C höher als im Experiment. Dies entspricht der bisher beobachteten Tendenz, dass das Modell im Vergleich zur realen Apparatur ein etwas schnelleres Aufheizverhalten aufweist. Zur Quantifizierung der Abweichung wurden die relativen Abweichungen zwischen Simulation und Experiment (siehe Gleichung 9.1) berechnet. Die zeitlichen Verläufe der relativen Abweichungen über den Simulationszeitraum für beide betrachteten Bauteile sind in Abbildung 7.50 gezeigt.

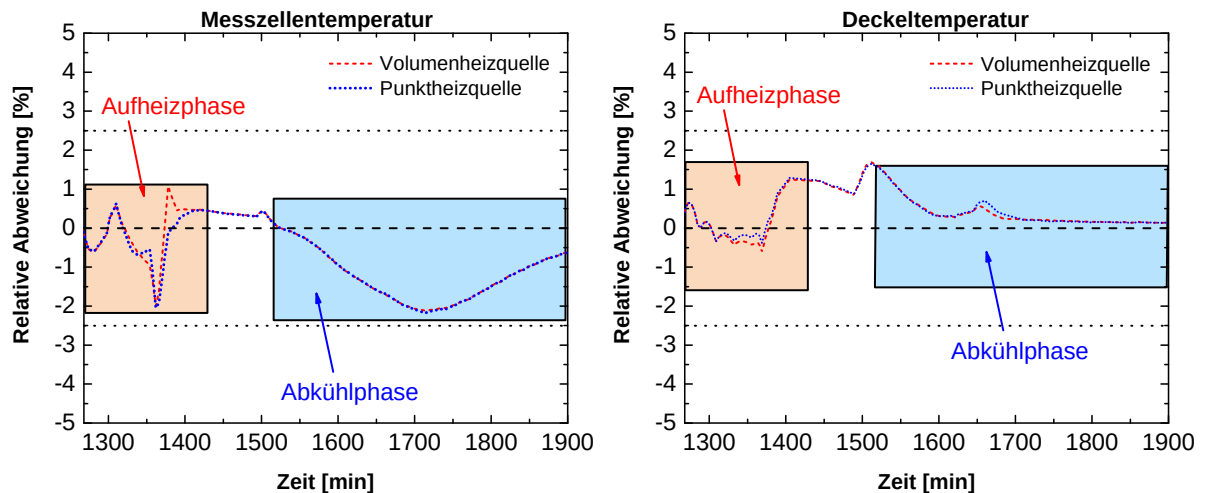


Abbildung 7.50: Abweichungen zwischen den experimentellen und simulierten Temperaturverläufen innerhalb der Messzelle (rechte Seite) und der Deckeltemperatur (linke Seite).

Anhand der relativen Abweichungen zwischen Simulation und Experiment bestätigt sich das bereits qualitativ zu beobachtende Bild. Die simulierte Messzellentemperatur weicht innerhalb der Aufheizphase zwischen -2 und 1 % und in der Abkühlphase bis maximal -2 % vom Experiment ab. Die Deckeltemperatur kann ebenfalls mit einer hohen Genauigkeit (-1 bis 2 %) simuliert werden. Das Modell ist somit imstande das Aufheizverhalten der untersuchten Bauteile mit einer maximalen Abweichung von ± 2 % zu simulieren. Die Simulationen können ebenfalls Informationen zum Temperaturfeld innerhalb des Gases während des Heizvorganges liefern. Dies wird anhand zweier Schnittebenen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten der Simulation durchgeführt (siehe Abbildung 7.51). Dazu wurde ein Zeitpunkt in der Mitte des Aufheizvorganges (Minute: 1325) und kurz vor Erreichen der Maximaltemperatur (Minute: 1374) ausgewählt.

Das Temperaturfeld hat eine etwas andere Gestalt als es in den im Kapitel 7.5 untersuchten Aufheizversuch beobachtet wurde. Seitlich zwischen der Messzelle und den Innenheizer tritt nur eine sehr kleine Temperaturdifferenz auf. Der kälteste Punkt im Gas liegt seitlich oberhalb (etwas links) der Messzelle nah am Deckel. Aus den Temperaturdifferenzen resultieren sowohl ein Wirbel oberhalb der Messzelle als auch eine nach unten laufende Strömung links der Messzelle. Während des Aufheizversuchs wurde hingegen eine symmetrische Strömung beobachtet (siehe Abbildung 7.23). Die hier auftretende Strömung fördert das kältere Gas auf die Oberseite der Messzelle und ist somit eine mögliche Quelle für Wärmeverluste. Über den Aufheizzeitraum ist eine leichte Änderung der Strömung sowohl in ihrer Stärke als auch in ihrer Gestalt zu beobachten. Der Wirbel oberhalb der Messzelle bleibt allerdings stabil.

Zur Verbesserung des Kalorimeters können anhand der in der Simulation gemachten Beobachtungen eine Reihe verschiedener Maßnahmen ergriffen werden. Eine Möglichkeit besteht in der Unterbindung der in Abbildung 7.51 gezeigten Strömung an der Messzellenoberseite. Ein

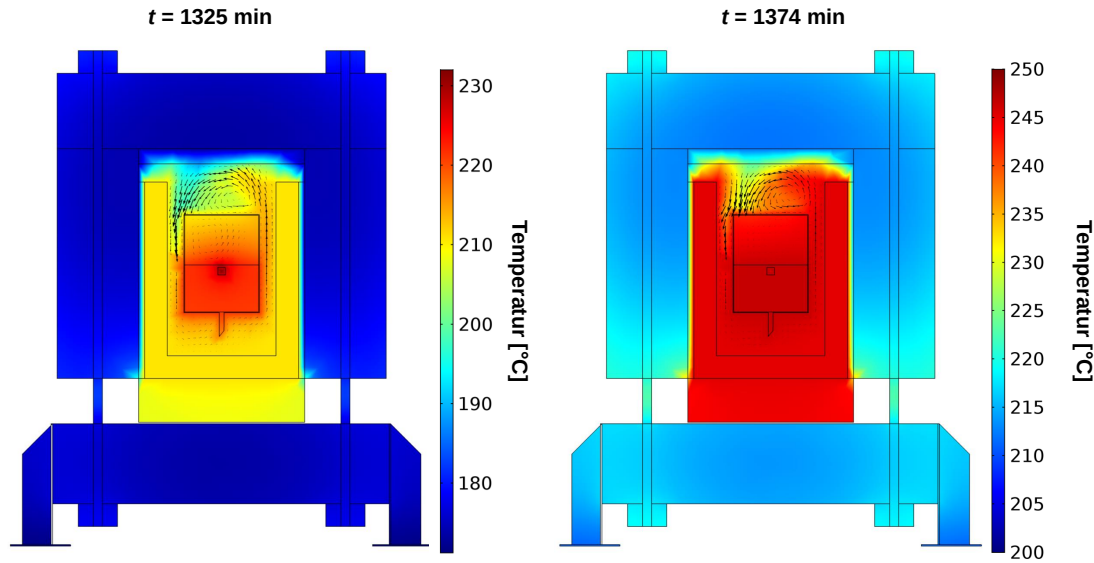


Abbildung 7.51: Temperatur- (Farbverlauf) und Strömungsfeld (Pfeile) in einer Schnittebene des Kalorimeters zu zwei verschiedenen Simulationszeitpunkten.

weiterer Angriffspunkt ist die sehr hohe Temperaturdifferenz zwischen Messzelle und den thermisch trägen Autoklavendeckel. Im folgenden Kapitel 7.10 werden verschiedene Strategien zur Verbesserung des Kalorimeters in diesen Punkten getestet.

Fazit: Das Modell konnte erfolgreich eingesetzt werden, um einen innerhalb der Messzelle induzierten Aufheizprozess zu simulieren. Durch Verwendung verschiedener Randbedingungen konnten verschiedene Informationen bezüglich des thermischen Verhaltens gewonnen werden. Die Simulation des Experiments mittels Temperaturrandbedingungen ermöglichte eine Untersuchung der auftretenden Verlustwärmeströme. Zu den Verlustwärmeströmen tragen zu etwa gleichen Anteilen die Wärmeleitung über die Zulaufrohre, Konvektion über das Gas und Wärmestrahlung bei. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von dem in den Simulationen der Aufheizkurven und der Sensitivitätsversuche gefundenem Verhalten, in denen die Wärmeleitung nur eine untergeordnete Rolle spielte. Der Unterschied in den Ergebnissen wurde anhand des Vergleiches der auftretenden Temperaturdifferenzen zwischen Gas und Messzelle beziehungsweise Deckel und Messzelle erklärt. Die Temperaturdifferenz zwischen Gas und Messzelle ist dabei deutlich größer. Durch die Verwendung verschiedener Heizquellen konnte auch das Temperatur- und Strömungsfeld während des Aufheizvorganges näher beleuchtet werden. Es bildet sich eine durch freie Konvektion entstehende Strömung oberhalb der Messzelle aus. Basierend auf diesen Beobachtungen konnten verschiedene Ansatzpunkte zu einer Verbesserung der Apparatur identifiziert werden.

7.10. Untersuchung verschiedener Anpassungen und Variationen im Aufbau

Die in Kapitel 7.9 durchgeführten Untersuchungen des Kalorimeters zeigten zwei wesentliche Ansatzpunkte zur Verringerung der auftretenden Verlustwärmeströme. Der erste ist die große Temperaturdifferenz zwischen Messzelle und Autoklavendeckel, die durch das thermisch sehr träge Verhalten des Deckels ausgelöst wird. Die Temperaturdifferenz ist ursächlich für den konduktiven Wärmetransport über die Zulaufrohre. Infolge der großen Temperaturdifferenz entsteht eine Strömung innerhalb des Gases (natürliche Konvektion). Diese stellt den zweiten Ansatzpunkt dar. Möglichkeiten zur Verbesserung der Apparatur bilden dementsprechend die Verringerung der besagten Temperaturdifferenz beziehungsweise eine weitere thermische Entkopplung des Innenraumes vom Autoklaven oder die Verringerung der resultierenden Wärmeströme.

Der Einbau einer zusätzlichen Deckelheizung würde das thermische Verhalten des Autoklavendeckels Beschleunigungen und zu einer schnelleren Aufheizrate führen. Zur Evaluation der Wirksamkeit einer solchen Maßnahme wurden sowohl Simulationen mit einer innen als auch mit einer außen liegenden Deckelheizung (siehe Abbildung 7.52, linke Seite) durchgeführt. Zur Verringerung der Wärmeströme wurden ebenfalls zwei verschiedene Ansätze getestet. Der erste betrifft den konvektiven Wärmetransport über das Gas. Dazu wurde der Innenheizer mittels einer aus Silber bestehenden Platte kurzgeschlossen (siehe Abbildung 7.52, zweite von rechts), sodass die Messzelle vollständig umschlossen ist. Der zweite Ansatz ist der Einbau weiterer Isolierungen der Zulaufrohre im Bereich des Deckels, um diese thermisch stärker vom Autoklaven zu entkoppeln (siehe Abbildung 7.52, rechte Seite).

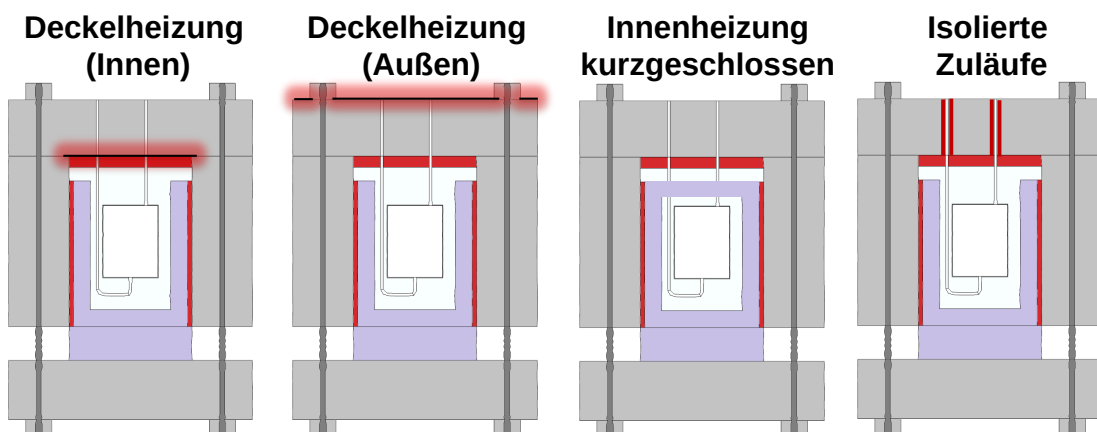


Abbildung 7.52: Getestete Anpassungen am Kalorimeter zur Verringerung der Verlustwärmeströme in der Messzelle.

Alle gezeigten Anpassungen und ihre Einflüsse auf das Verhalten des Kalorimeters wurden mittels Simulationen untersucht. Als grundlegender Datensatz wurde der im Kapitel 7.9 untersuchte Heizversuch verwendet. Die Deckelheizungen wurden in Form von weiteren Tempe-

raturrandbedingungen an den jeweiligen Oberfläche (Deckeloberfläche und Innenseite des Deckels) implementiert. Für die beiden anderen Anpassungen wurden die jeweiligen Anpassungen am CAD-Modell durchgeführt und anschließend ein neues Netz erstellt. Die aus diesen Simulationen erhaltenen Temperaturverläufe in der Messzelle sind in Abbildung 7.53 gezeigt. Der zeitliche Bereich rund um die Maximaltemperatur ist in Abbildung 7.54 vergrößert dargestellt.

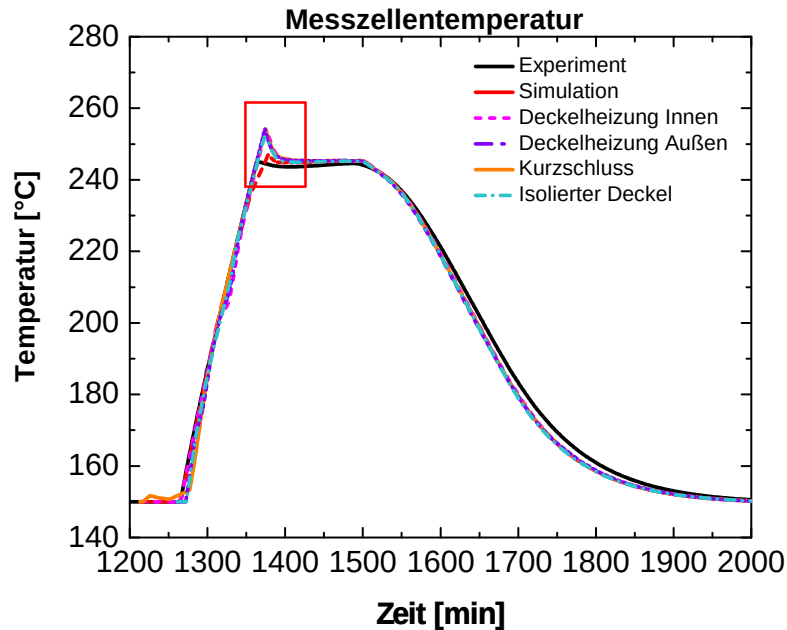


Abbildung 7.53: Zeitlicher Verlauf der Messzellentemperatur für alle getesteten Anpassungen am Kalorimeter. Der rote Kasten markiert den in Abbildung 7.54 vergrößert dargestellten Bereich.

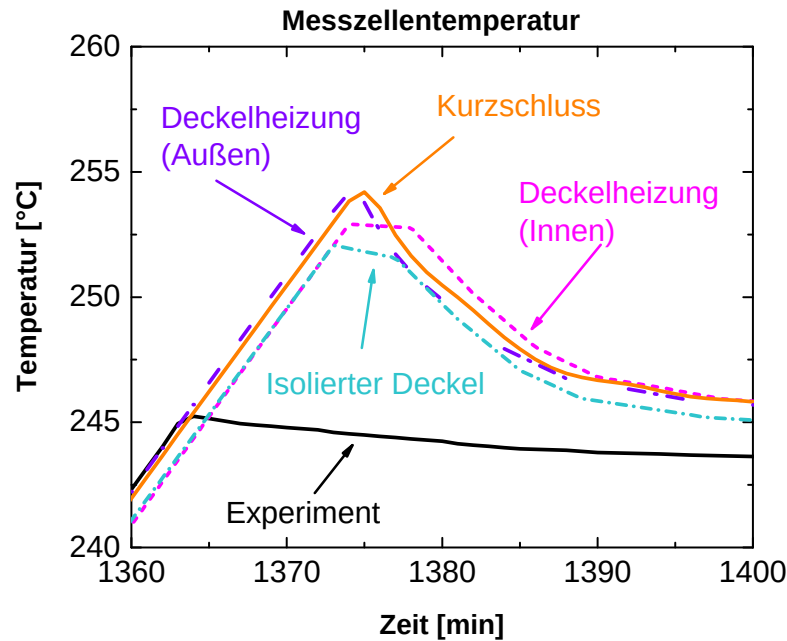


Abbildung 7.54: Vergrößert dargestellte Verläufe der Messzellentemperatur (siehe roten Kästen in Abbildung 7.53).

In Abbildung 7.53) ist zu erkennen, dass die angepassten Kalorimeter sowohl in der Aufheiz- als auch in der Abkühlphase ein ähnliches thermisches Verhalten zum Standardaufbau zeigen. Die während des Aufheizvorganges erreichte Maximaltemperatur erhöht sich durch die Anpassungen um bis zu 10 °C (siehe Abbildung 7.54). Alle getesteten Anpassungen zeigen den gewünschten Effekt und führen zu einer Verringerung der Verlustwärmeströme. Der größte Effekt ist durch die an der Außenseite angebrachte Deckelheizung und den kurzgeschlossenen Innenheizer zu erkennen. Die auf der Innenseite platzierte Deckelheizung und die Isolierung der Zulaufrohre haben einen etwas schwächeren Effekt auf die Maximaltemperatur. In diesem Zusammenhang sind die Änderungen im Temperatur- und Strömungsfeld im Vergleich zum nicht modifiziertem Kalorimeter von Interesse. Zur Untersuchung der Felder werden die bereits in Kapitel 7.9 gewählten Zeitpunkte und Schnittebenen gewählt (siehe Abbildung 7.51). Zunächst werden die Anpassungen mit der äußeren (siehe Abbildung 7.55) und inneren Deckelheizung (siehe Abbildung 7.56) verglichen.

Im Vergleich der Temperaturfelder ist zu erkennen, dass die Platzierung der Deckelheizung zu unterschiedlichen Effekten führt. Während die außen platzierte Heizung zu einer schneller ansteigenden Durchschnittstemperatur im Deckel führt, sind die Effekte der inneren Deckelheizung lokaler begrenzt. Dies liegt vor allem an der deutlich kleineren Fläche der innen liegenden Deckelheizung. Das Strömungsfeld im Gasraum wird von der innen liegenden Heizung allerdings stärker beeinflusst, da die Temperaturdifferenz im Gas oberhalb der Messzelle im Vergleich noch kleiner ist. In der Simulation mit der äußeren Deckelheizung sind noch die in Richtung der Messzellenoberseite fördernden Wirbel zu erkennen. Die Richtung der Wirbel dreht sich bei einem Wechsel auf eine innere Deckelheizung hingegen um. Auf diesem Weg wird die Kühlung

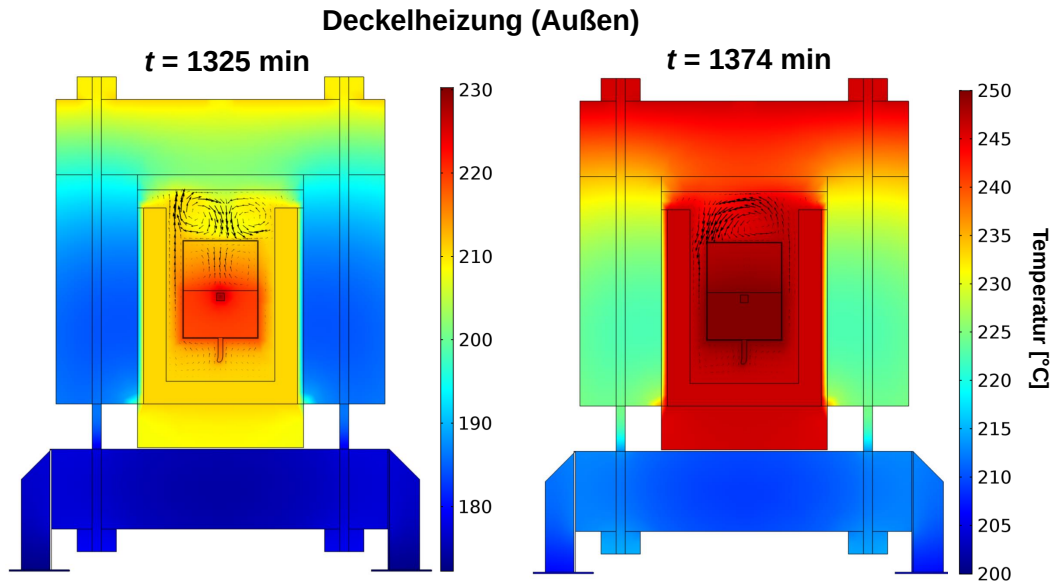


Abbildung 7.55: Temperatur- (Farbverlauf) und Strömungsfeld (Pfeile) in einer Schnittebene des Kalorimeters zu zwei verschiedenen Zeitpunkten der Simulation des mit einer äußeren Deckelheizung modifizierten Kalorimeters.

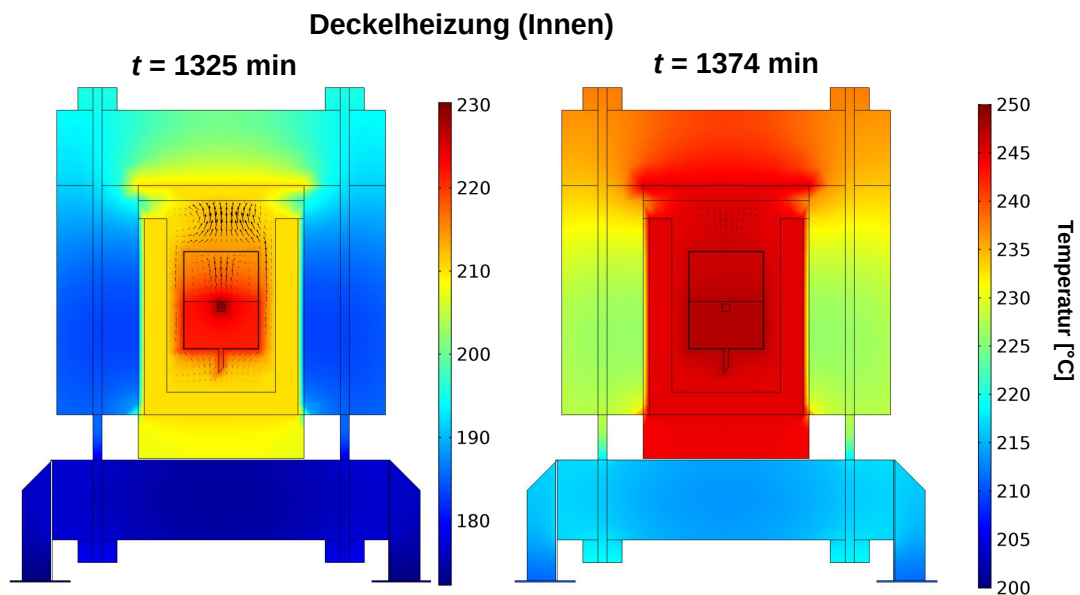


Abbildung 7.56: Temperatur- (Farbverlauf) und Strömungsfeld (Pfeile) in einer Schnittebene des Kalorimeters zu zwei verschiedenen Zeitpunkten der Simulation des mit einer inneren Deckelheizung modifizierten Kalorimeters.

der Deckeloberfläche über Konvektion verhindert. Der konduktive Wärmetransport über die Zulaufrohre kann aber durch die kleinere Temperaturdifferenz zwischen Deckel und Messzelle von der außen platzierten Deckelheizung stärker verringert werden. Der nächste untersuchte Ansatz ist der kurzgeschlossene Innenheizer (siehe Abbildung 7.57).

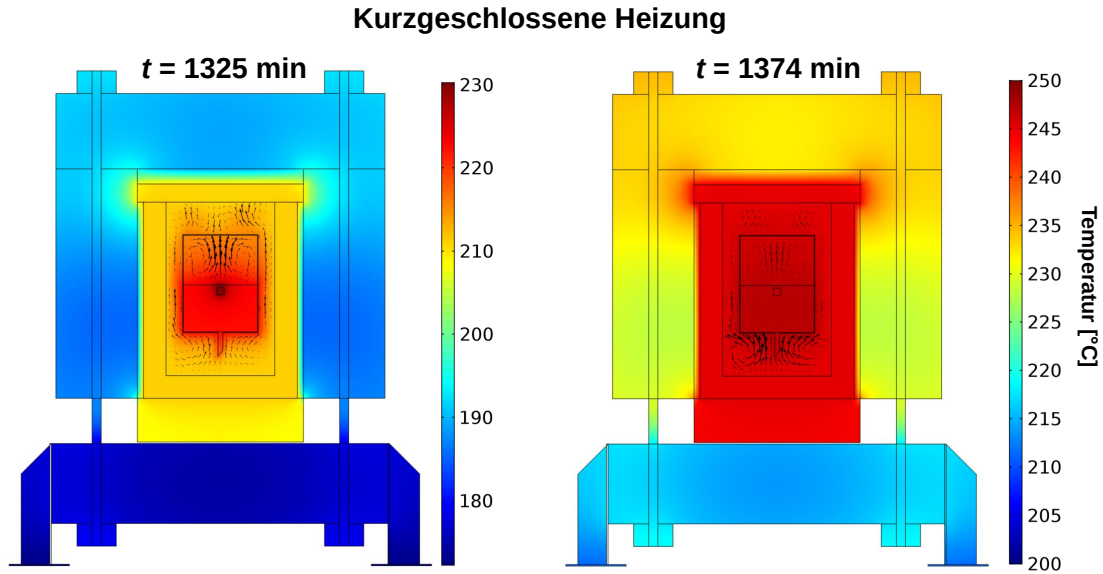


Abbildung 7.57: Temperatur- (Farbverlauf) und Strömungsfeld (Pfeile) in einer Schnittebene zu zwei verschiedenen Zeitpunkten der Simulation des Kalorimeters mit kurzgeschlossener Heizung.

Das Temperaturfeld in direkter Umgebung der Messzelle wird durch den Einbau einer kurzgeschlossenen Heizung im Vergleich zu dem nicht modifizierten Kalorimeter und den Deckelheizungen sehr viel homogener. Der Innenraum wird dabei thermisch vollständig vom Autoklaven entkoppelt. Das Strömungsfeld oberhalb der Messzelle ist aus diesem Grund ebenfalls deutlich schwächer ausgeprägt. Dieser Ansatz stellt die effektivsten Anpassungen zur Verringerung der Verlustwärmeströme dar. In der Simulation wurde allerdings aufgrund der niedrigeren Komplexität des Modells eine bis auf die Rohrdurchführungen geschlossene Platte genutzt, um den Kurzschluss durchzuführen. Aufgrund des bei einer Reaktion notwendigen Druckausgleichs ist dies im Kalorimeter nicht möglich. Als Alternative müsste stattdessen eine Art feine Netzstruktur zu diesem Zweck verwendet werden. Außerdem wäre es dann notwendig, weitere Abschätzungen zum Druckverhalten der Apparatur durchzuführen.

Im letzten Ansatz wurden die Zulaufrohre durch zusätzliche Isolation stärker vom Deckel entkoppelt. Da keine Änderungen am eigentlichen Aufbau stattfand, entsprechen die Temperatur- und Strömungsfelder denen des nicht modifizierten Kalorimeters (siehe Abbildung 7.51). Aus diesem Grund werden zur Untersuchung des Effektes der Anpassung der konduktiven Wärmeströmung über die Rohre mit den des nicht modifizierten Kalorimeters verglichen (siehe Abbildung 7.58).

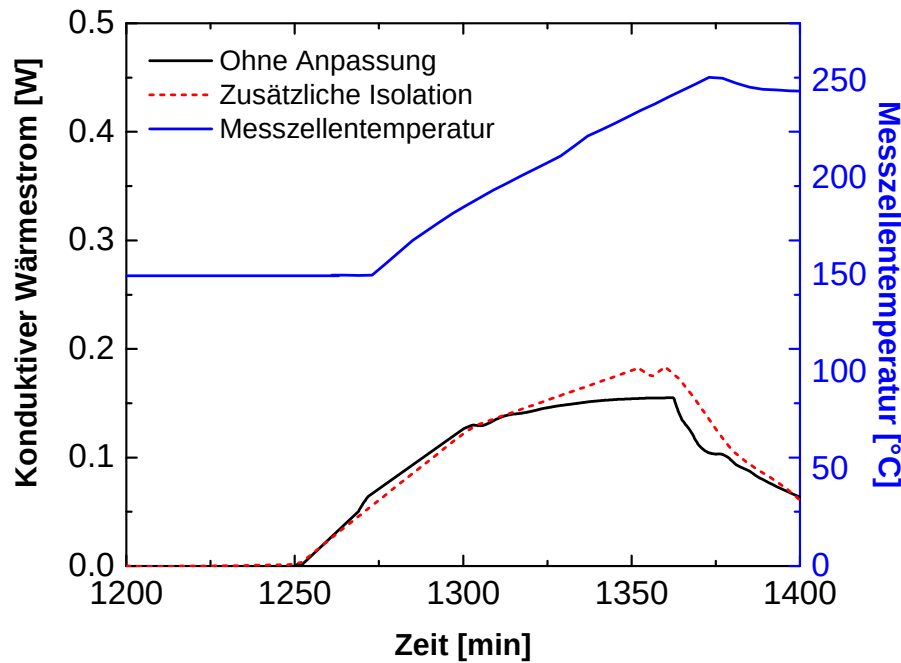


Abbildung 7.58: Vergleich des konduktiven Wärmestromes aus der Messzelle über die Zulaufrohre zwischen der Simulation des nicht modifizierten Kalorimeters und den zusätzlich isolierten Zulaufrohren. In blau ist die Messzellentemperatur gezeigt (rechte Achse).

Der Einbau zusätzlicher Isolation zwischen den Zulaufrohren und dem Autoklavendeckel verringert den konduktiven Wärmestrom um bis zu 0.2 W (von 0.177 W auf 0.154 W). Zu Beginn des Aufheizprozesses ist der mittels des Modells mit zusätzlicher Isolation berechnete Wärmestrom etwas höher. Dies kann durch numerische Schwankungen der Simulation erklärt werden und deutet darauf hin, dass die gewählten Zeitschritte etwas zu lang sind.

Fazit: Das Modell wurde erfolgreich genutzt, um verschiedene Anpassungen mit dem Ziel der Verringerung der Verlustwärmeströme am Kalorimeter zu untersuchen. Alle untersuchten Anpassungen zeigten einen positiven Effekt. So erhöhte sich die maximale erreichte Temperatur in der Messzelle um bis zu 10 °C. Als effektivsten Anpassungen stellten sich der Einbau einer an der äußeren Oberfläche platzierten Deckelheizung sowie der Kurzschluss der Innenheizung heraus. Aber auch durch den Einbau einer innen liegenden Deckelheizung oder weiterer Isolationen können Verbesserungen erzielt werden.

7.11. Fazit und Ausblick

Ein Modell zur Beschreibung eines Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeters konnte erfolgreich aufgebaut und in mehreren Schritten erweitert werden. Die Validierung des Modells erfolgte basierend auf verschiedenen experimentellen Datensätzen eines Aufheizvorganges, Sensitivitätsanalysen sowie einem Heizexperiment mit einer Heizpatrone innerhalb der Messzelle. Die Messzellen- und Deckeltemperatur konnte dabei mit hoher Genauigkeit (Abweichungen von teilweise unter 2 %) simuliert werden. Anhand der simulierten Daten konnten verschiedene Informationen zum Strömungsfeld innerhalb des Kalorimeters sowie den auftretenden Wärmeströmen gesammelt werden. Dabei wurde die Wärmestrahlung als ein wichtiger und nicht vernachlässigbarer Faktor erkannt. Über die Variation der Emissionskoeffizienten konnte die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment weiter optimiert werden. Des Weiteren wurde der konvektive Wärmestrom über das die Messzelle umgebene Gas als wichtigster Wärmestrom zur Aufheizung des Kalorimeters identifiziert. Das Modell bestätigte die These, dass ein durch natürliche Konvektion induziertes Strömungsfeld teilweise zur Kühlung der Messzelle beiträgt.

Die schrittweise Erweiterung des Modells um den Umluftofen und die in ihm enthaltenen Einbauten ermöglicht den Zugang zu weiteren und tiefgreifenderen Information bezüglich des Wärmeüberganges zwischen der Ofenluft und dem Autoklav. Im Verlauf der Charakterisierung konnte die in Abschnitten unvollständige Umströmung des Autoklav als eine Ursache für dessen thermische Trägheit identifiziert werden. Außerdem wurde eine starke Abhängigkeit der Simulationsergebnisse vom Detailgrad des CAD-Modells und den verwendeten Eingangsbedingungen gefunden. Die mit den erweiterten Modellen simulierten Aufheizkurven wiesen eine höhere Abweichung zum Experiment auf als es bei der Verwendung des vereinfachten Modells der Fall war. Das Modell sollte dementsprechend noch weiter an das tatsächliche experimentelle Set-Up angepasst werden, sowie verschiedene turbulente Strömungsmodelle mit einer höheren Genauigkeit in Wandnähe (zum Beispiel ein $k-\omega$ -Modell) verwendet werden.

Neben den Aufheizkurven konnten auch zur Sensitivitätsanalyse durchgeführte Versuche und ein Heizvorgang innerhalb der Messzelle erfolgreich simuliert werden. Während des Heizvorganges konnte der Wärmetransport durch Wärmeleitung als weiterer Verlustweg aufgezeigt werden. In diesem Zusammenhang wurden auch eine Reihe verschiedener Anpassungen am Aufbau des Kalorimeters getestet. Dies umfasste zusätzliche Deckelheizungen an der Innen- und Außenseite sowie den Einbau einer (kurz-)geschlossenen Innenheizung. Alle getesteten Anpassungen hatten einen positiven Einfluss auf das Aufheizverhalten, wobei die äußere Deckelheizung zur stärksten Verbesserung führte.

Das in dieser Arbeit aufgebaute und etablierte Modell konnte bereits erfolgreich zur Gewinnung qualitativer Informationen über das untersuchte Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeter genutzt werden. Die Genauigkeit des Modells ist jedoch noch nicht hoch genug, um verlässliche quantitative Messungen durchführen zu können. Basierend auf den Ergebnissen der Simulationen wurden bereits einige Ansatzpunkte zur Verbesserung des Modells aufgezeigt. Ein wichtiger Punkt ist eine detailliertere Anpassung des Modells an den tatsächlichen experimentellen Aufbau. Dies ist besonders für das erweiterte Modell der Fall. Dazu müssen insbesondere die Strömungsverhältnisse noch genauer modelliert werden, wozu weitere experimentelle Daten zur Validierung unerlässlich sind.

Hat das Modell eine ausreichende Genauigkeit erreicht, ist der nächste Schritt die Erweiterung beziehungsweise Kombination des Modells mit einem kinetischen Modell, das im realen Kalorimeter untersuchte chemische Systeme abbilden kann. Auf diese Weise können tatsächliche kalorimetrische Experimente und das Verhalten der Apparatur genauer studiert werden. Für die vollständige Simulation eines solchen Experiments ist außerdem die Übertragung der im Kalorimeter eingesetzten Temperaturregelung auf das Modell notwendig. Eine dementsprechende Erweiterung würde es ermöglichen, Experimente zunächst am Modell durchzuführen, um anschließend zu entscheiden inwieweit eine praktische Durchführung sinnvoll wäre. Dieser Weg ermöglicht den Wandel von einem ausschließlich zur nachträglichen Simulation und Informationsgewinnung einsetzbaren Modell hin zu einer tatsächlichen Vorhersagefähigkeit.

Der letzte Schritt wäre die Erweiterung der Beschreibung im Messzelleninnenraum. Dabei könnte es sich bei einer Füllung mit einer Flüssigkeit, um das Strömungsfeld des verwendeten Rührers handeln. Eine andere Möglichkeit betrifft die vorhergesehene Verwendung als kontinuierliches Kalorimeter in das sowohl die Stoffströme als auch das Verhalten des Katalysatorbettes genauer modelliert werden können. Für ein solches Szenario sind in der Literatur bereits einige Ansätze bekannt und verschiedene Studien durchgeführt worden.^[130–132]

8. Bilanzierung und Modellierung eines luftgekühlten 3D-gedruckten Rohrreaktors

8.1. Einführung und Hintergrund

In den vorherigen Kapiteln wurden Prozesse untersucht, die im *batch*- beziehungsweise *semi-batch* Reaktoren durchgeführt wurden. Das in Kapitel 7 untersuchte Druck-Wärmestau Kalorimeter ist speziell zur Untersuchung von Szenarien entwickelt worden, in denen zwischen kontinuierlichem Regelbetrieb und *batch*-Betrieb gewechselt wird. Daneben gibt es, wie in Kapitel 5.1 gezeigt, noch weitere mögliche Reaktorkonzepte zur Durchführung chemischer Reaktionen. Eine dieser Möglichkeiten ist der Einsatz von Rohrreaktoren. Diese werden besonders bei großvolumigen Produkten eingesetzt.

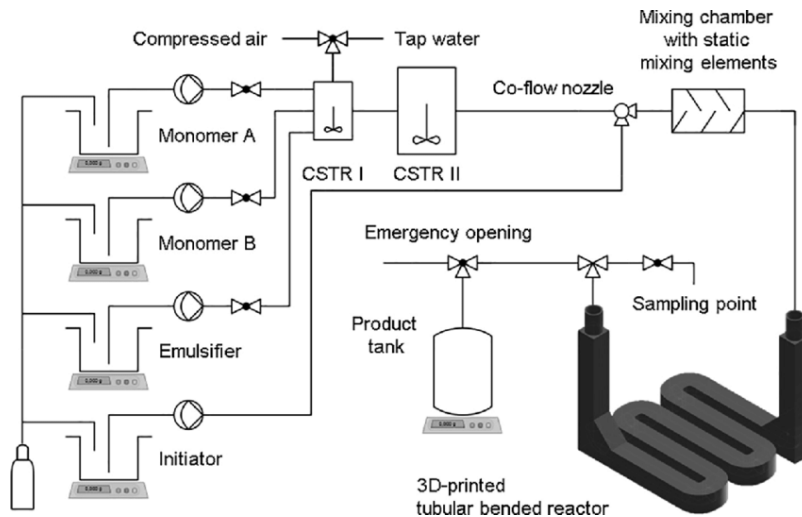
Der Nachteil von Rohrreaktorsystemen für kleinvolumige Produkte liegen, in ihrer im Vergleich zu *batch*- und *semi-batch*, fehlenden Flexibilität. Ein Produktwechsel am selben Reaktor ist nur mit einer zwischengeschalteten Reinigungsphase, die einen hohen Zeitverlust und Schwankung in der Produktqualität hervorrufen. Außerdem sind aufwendige Pumpen- und Steuerungssysteme notwendig. Ein weiteres, abhängig vom hergestellten Produkt auftretende, Problem kann die Verstopfung des Reaktors zum Beispiel ausgelöst durch Belagsbildung an der Reaktorwand (*fouling*).

Mit der sich aktuell rapide entwickelnden 3D-Druck-Technologie ist es möglich, speziell auf bestimmte Prozesse und Produkte zugeschnittene Reaktorgeometrien am Computer zu entwickeln und anschließend schnell sowie kostengünstig vor Ort herzustellen. Durch die vielfältigen Technologien ist dies auch unter Verwendung verschiedener Materialien möglich. Solche 3D-gedruckten Reaktoren lassen sich in ein flexibles Reaktionssystem integrieren. Die kostengünstigen Reaktoren können dann bei auftreten einer Verstopfung leicht ausgetauscht werden. In 3D-gedruckten Reaktoren lassen sich auf diese Weise unterschiedliche Reaktionen von anorganischen Nanopartikelsynthesen^[133], über metallorganische Reaktionen^[112] bis hin zu Emulsionspolymerisationen^[108] durchführen.

Die Entwicklung eines Reaktordesigns durchläuft auf dem Weg von der Idee zum fertigen Reaktor eine Reihe von aufeinanderfolgenden Schritten. Das eigentliche Design wird dabei mit Hilfe eines *computer aided modelling*-Programms (kurz CAD) am Computer erstellt. An dieser Stelle der Entwicklung bietet sich eine direkte Schnittstelle mit der numerischen Strömungsmechanik. Neu entwickelte Designs können direkt auf ihre Strömungs-, Verweilzeit- oder Wärmetransportigenschaften hin untersucht und anschließend weiterentwickelt werden. Die vielversprechende Kombination von 3D-Druck-Technologie und CFD-Modellierung wurde schon in einigen Studien erfolgreich eingesetzt.^[108,112]

8.2. Aufbau des Reaktionssystems

Das verwendete Reaktionssystem wurde von S. BETTERMANN aufgebaut und in einem Fachartikel ausführlich charakterisiert.^[108] Abbildung 8.1 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage.



Reprinted from *Chemical Engineering Journal*, 338, Sven Bettermann, Baldur Schroeter, Hans-Ulrich Moritz, Werner Pauer, Marcel Fassbender, Gerrit A. Luinstra, 311-322, Copyright (2018), with permission from Elsevier.

Abbildung 8.1: Schematischer Aufbau des verwendeten Reaktionssystems.^[108]

Das Zentrum des Reaktionssystems stellt der aus Polymilchsäure (PLA) gedruckte gekrümmte Rohrreaktor (*tubular bended reactor*) dar. Die Anlage ist für die Durchführung von Emulsionscopolymerisationen ausgelegt und verfügt aus diesem Grund über vier Dosierlinien. Die drei Linien Monomer A, Monomer B und *Emulsifier* werden in zwei vorgeschalteten Durchflussrührkesseln (CSTR 1 und 2) vermischt anschließend mit der Initiator-Linie vereint und über eine Mischkammer in den Reaktor geführt. Am Ende des Reaktor befindet sich eine Probeentnahmestelle und der Produkttank. Das Reaktionssystem wird über das Programm LabVision® der Firma HiTec Zang gesteuert.

Für diese Arbeit wurde das Reaktionssystem zur Charakterisierung der Wärmetransporteigenschaften mit Wasser betrieben und dafür ausschließlich die Linie Monomer A verwendet. Zusätzlich wurden in jeder der fünf Geraden des Reaktor sowie am Ein- und Ausgang Pt-100 Temperatursensoren von S. BETTERMANN installiert.

8.3. Modellaufbau

Wie bereits in den vorherigen Kapitel beschrieben, soll ein Modell aufgebaut werden, dass im Stande ist die Wärmetransporteigenschaften des untersuchten Reaktors abbilden zu können. Ein solches Modell kann anschließend genutzt werden, um mögliche Anpassungen am Reaktordesign und deren Einflüsse auf das Wärmetransportverhalten zu untersuchen.

Zur Modellierung des Wärmetransportverhaltens des Reaktors wurde ein kombiniertes CFD- und Wärmetransportmodell mit der Software COMSOL *Multiphysics*® in der Version 5.3a aufgebaut. Dazu wurden die Module *Heat Transfer in Fluids* und *Laminar Flow* verwendet, die über das *Multiphysics*-Modul *Non-Isothermal Flow* gekoppelt wurde. Zur praktischen Untersuchung des Wärmeüberganges wurde Wasser mit verschiedenen Eingangstemperaturen (Raumtemperatur bis 60 °C) durch den Reaktor gefördert und die Abkühlung durch die im Reaktor eingebauten Pt-100 Temperatursensoren (siehe Kapitel 8.2) untersucht. Die Oberflächentemperatur wurde mittels *thermal imaging* mit der Infrarotkamera IC080 LV der Firma Trotec gemessen. Für die Untersuchungen wurden Verweilzeiten von 5 und 15 Minuten gewählt. Die dreidimensionale Struktur des Reaktor wurde aus der CAD-Software in COMSOL® importiert und das Netz mit der in COMSOL® enthaltenen Netzfunktion erstellt. Dabei wurde ein Netz der Qualitätsstufe „fein“ mit 605 613 Netzelementen verwendet.

Der Wärmetransport findet, wie im Kapitel 5.3.3 gezeigt, aus dem Fluid (Wasser) durch die Reaktorwand in die umliegende Luft statt. Der Wärmedurchgangskoeffizient k_{Gesamt} kann dementsprechend aus den inneren α_{in} und äußeren Wärmeübergangskoeffizienten α_{out} und den Wärmetransporteigenschaften des PLAs berechnet werden. Die verwendeten Stoffwerte des PLAs wurden aus der Literatur entnommen.^[134]

8.3.1. Strömung und Wärmetransport im Reaktorinnenraum

Der innere Wärmeübergangskoeffizient wird hauptsächlich vom Strömungsverhalten des Wassers beeinflusst. Die REYNOLDS-Zahl liefert Informationen über die Charakteristiken der Strömung. Zur Berechnung wurde die in Kapitel 5.3.4 gezeigte Gleichung 5.15 verwendet. Die charakteristische Länge entspricht dem inneren Durchmesser des Reaktors ($d_{\text{in}}=1.80$ cm). Die Strömungsgeschwindigkeit am Reaktoreingang ($v_{\text{Eingang}} = 0.0043 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) ergibt sich aus der Verweilzeit ($\tau = 5$ Minuten), dem Reaktorvolumen ($V_{\text{Reaktor}} = 3.30 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$) und der Querschnittsfläche des Reaktors ($A_{\text{Reaktor}} = 2.54 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$). Die REYNOLDS-Zahlen wurden für verschiedene Temperaturen im untersuchten Temperaturbereich (20-60 °C) in Schritten von 5 °C berechnet (siehe Tabelle 8.1).

Aus den REYNOLDS- und PRANDTL-Zahlen (siehe Kapitel 5.3.4, Gleichung 5.17) sowie dem Quotienten aus Reaktordurchmesser und -länge (L_{Reaktor}) lässt sich über eine Korrelation bei konstanter Wandtemperatur (VDI-Wärmeatlas)^[122] die NUSSELT-Zahl ($Nu_{\text{Reaktor,in}}$) berechnen.

$$Nu_{\text{Reaktor,in}} = \left[3.66^3 + 0.7^3 + \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d_{\text{in}}}{L_{\text{Reaktor}}} - 0.7 \right)^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (8.1)$$

Anschließend ergibt sich aus der NUSSELT-Zahl mit der charakteristischen Länge d_{in} nach Gleichung 5.16 der innere Wärmeübergangskoeffizient. Die zur Berechnung verwendeten temperaturabhängigen Stoffeigenschaften des Wassers wurden aus dem VDI-Wärmeatlas^[122] entnommen.

Tabelle 8.1: REYNOLDS- (Re), PRANDTL- (Pr) und innere NUSSELT-Zahlen ($Nu_{\text{Reaktor,in}}$) sowie der innere Wärmeübergangskoeffizient (α_{in}) für verschiedene Wassertemperaturen T .

T [°C]	Re [-]	Pr [-]	$Nu_{\text{Reaktor,in}}$ [-]	α_{in} [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]
20	78	6.99	3.99	133
25	87	6.13	3.99	134
30	97	5.42	3.98	136
35	108	4.83	3.98	137
40	118	4.34	3.97	138
45	129	3.92	3.97	140
50	141	3.57	3.97	141
55	152	3.26	3.96	142
60	164	3.00	3.96	143

Die REYNOLDS-Zahlen liegen im Bereich zwischen 78 und 164 und weit unterhalb der kritischen REYNOLDS-Zahl von 2300, die den Übergang zwischen laminarer und turbulenter Strömung markiert. Es kann also von einer laminaren Strömung ausgegangen werden, sodass das Modul *Laminar Flow* zur Simulation verwendet werden kann. Die mit der NUSSELT-Korrelation berechneten Wärmeübergangskoeffizienten werden in den folgenden Kapiteln 8.4 mit denen aus der Simulation verglichen. Zum Aufbau des Modells werden zunächst die Randbedingungen für das laminare Strömungsmodell definiert. Diese sind in Abbildung 8.2 schematisch dargestellt.

Das Strömungsmodell umfasst den in Abbildung 8.2 farbig markierten Bereich. Die Stoffeigenschaften des Wassers wurden der in COMSOL[®] enthaltenen Stoffdatenbank entnommen.^[95] Am Reaktoreinlass (rote Fläche) strömt das Wasser mit einer von der jeweiligen Verweilzeit abhängigen Geschwindigkeit v_{Eingang} ein. Für den Auslass (blaue Fläche) wurde eine Druckrandbedingung mit einem Druckunterschied zur Umgebung von $p_{\text{Ausgang}} = 0$ Pa und unterdrücktem Rückfluss verwendet. Für die Reaktorwand wurde eine *no-slip* Randbedingung verwendet.

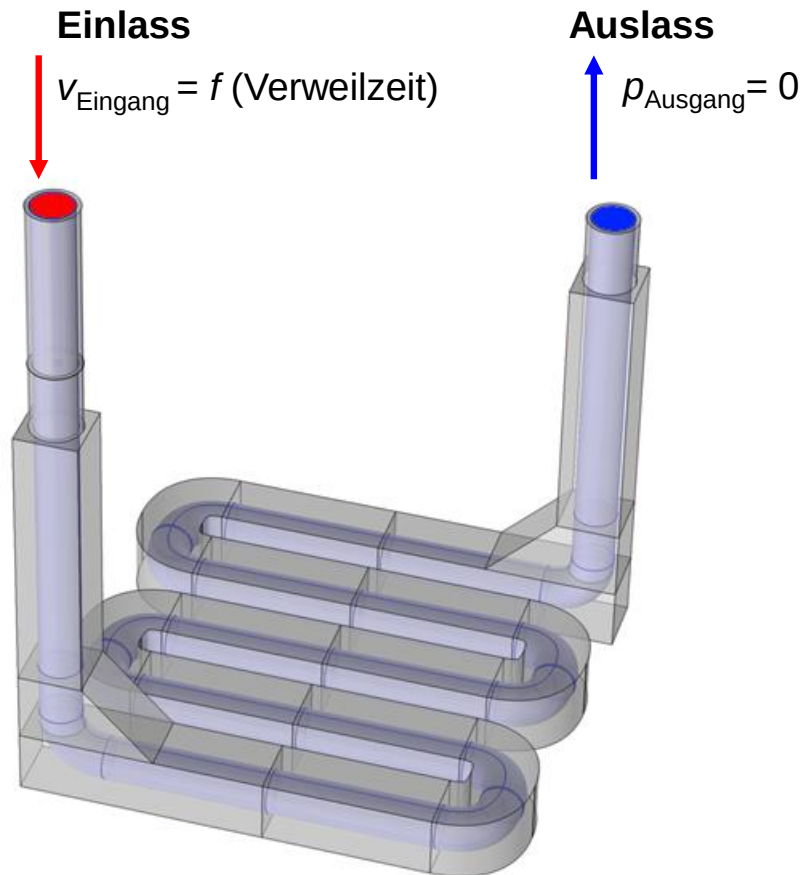


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der Randbedingungen für das laminare Strömungsmodell.

8.3.2. Wärmetransport im Reaktormantel und an der Reaktoroberfläche

Der Wärmeübergang vom Reaktormantel auf die umliegende Luft wurde in Form einer Wärmestrom Randbedingung modelliert. Dazu wurden Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz berechnet. Der Wärmeabtransport an der Reaktoroberfläche findet durch natürliche Konvektion statt, für die eine Reihe verschiedener NUSSELT-Korrelationen abhängig von der vorliegenden Geometrie und Richtung der Anströmung bekannt sind.^[122] Abbildung 8.3 zeigt die Teile der Reaktoroberfläche, die durch verschiedene Randbedingungen beschrieben werden.

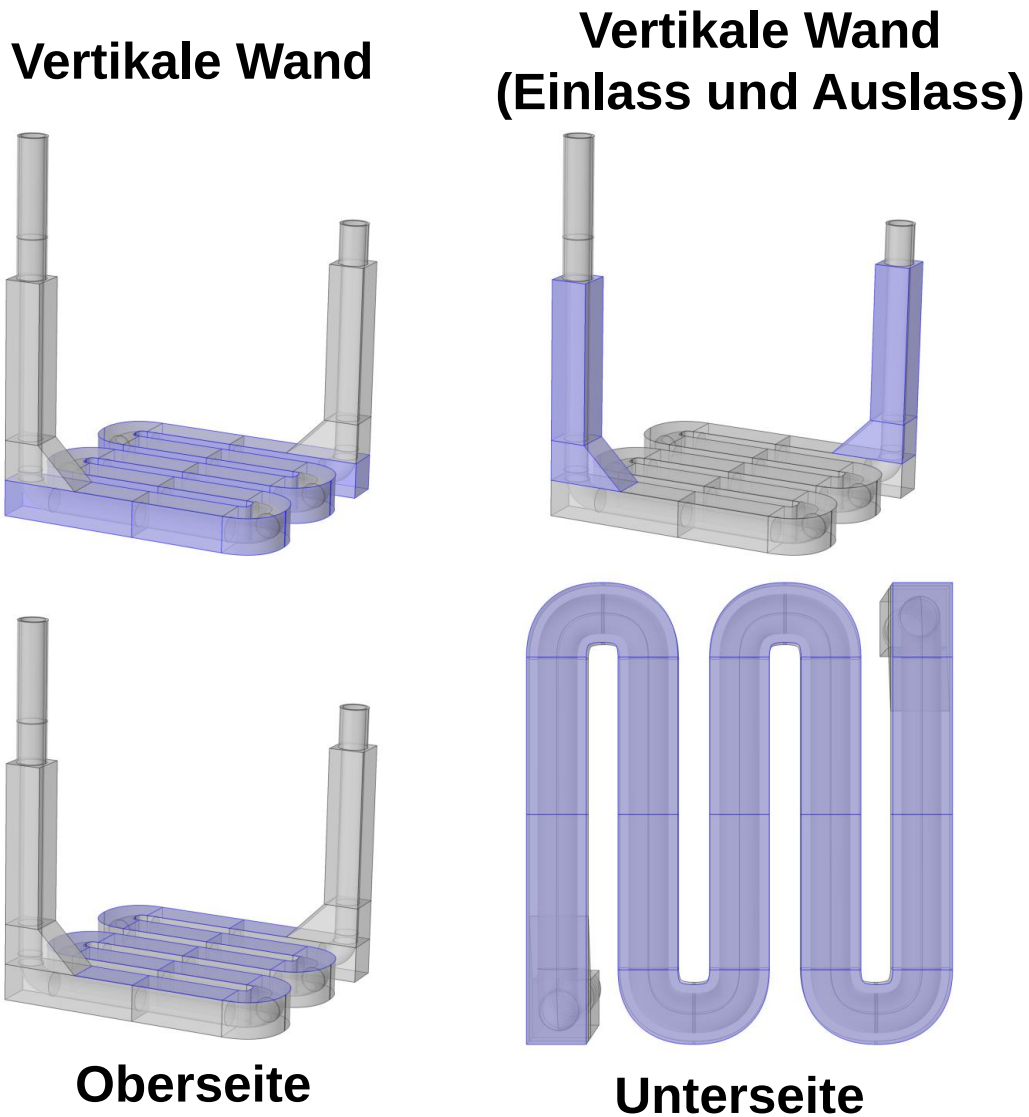


Abbildung 8.3: Darstellung der verschiedenen Wärmestrom Randbedingungen und ihrer Anwendung im Modell.

Die NUSSELT-Zahlen, an den in Abbildung 8.3 gezeigten Oberflächen, wurden mit verschiedenen Korrelationen aus der RAYLEIGH-Zahl und einer Funktion der PRADTL-Zahl berechnet werden. Für die vertikalen Flächen wurde die in Gleichung 8.2 gezeigte Korrelation für die Oberseite Gleichung 8.3 und für die Unterseite Gleichung 8.4 verwendet. Die Funktionen der PRADTL-Zahl sind über Gleichung 8.5 und 8.6 berechnet worden. Die verwendeten Korrelationen und Stoffwerte der Luft sind aus dem VDI-Wärmeatlas^[122] entnommen.

Vertikale Flächen:

$$Nu_{\text{Vertikal}} = \left\{ 0.825 + 0.387 \cdot [Ra \cdot f_1(Pr)]^{\frac{1}{6}} \right\}^2 \quad (8.2)$$

Oberseite:

$$Nu_{\text{Oben}} = 0.6 \cdot [Ra \cdot f_1(Pr)]^{\frac{1}{5}} \quad (8.3)$$

Unterseite:

$$Nu_{\text{Unten}} = 0.766 \cdot [Ra \cdot f_2(Pr)]^{\frac{1}{5}} \quad (8.4)$$

mit:

$$f_1(Pr) = \left[1 + \left(\frac{0.492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{-\frac{16}{9}} \quad (8.5)$$

$$f_2(Pr) = \left[1 + \left(\frac{0.322}{Pr} \right)^{\frac{11}{20}} \right]^{-\frac{20}{11}} \quad (8.6)$$

Für die Berechnungen wurden verschiedene Temperaturdifferenzen ($\Delta\vartheta$) im Bereich von 5 °C bis 40 °C angenommen. Die resultierenden Wärmeübergangskoeffizienten sind in Abbildung 8.4 zusammengefasst. Die einzelnen Datenpunkte wurden jeweils mit einer Polynomfunktion zweiten Grades ($\alpha(\Delta\vartheta) = a \cdot \Delta\vartheta^2 + b \cdot \Delta\vartheta + c$) angepasst.

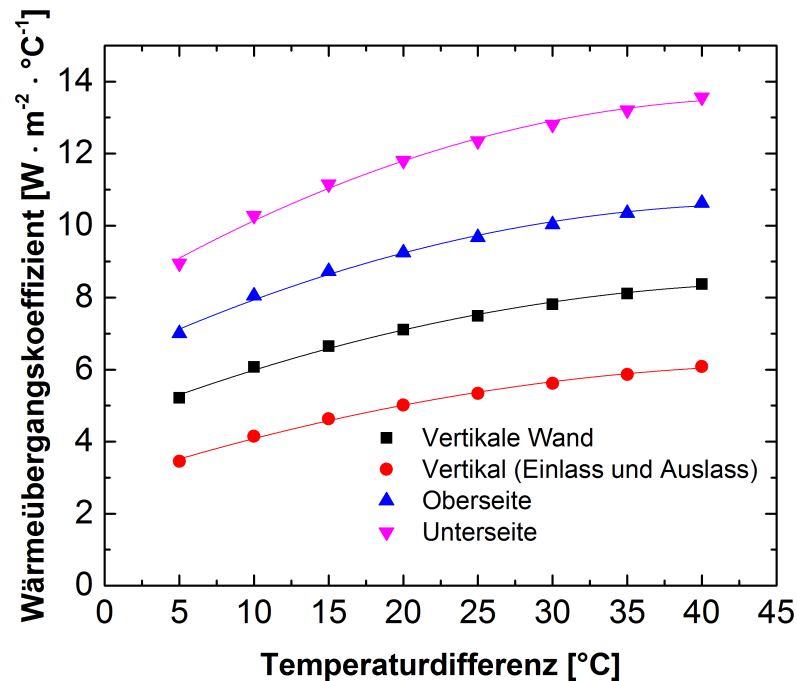


Abbildung 8.4: Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Luft für verschiedene Anströmrichtungen.

Über die Anpassung der Polynomfunktionen zweiten Grades ergeben sich verschiedene von der Temperaturdifferenz abhängige Funktionen, die in COMSOL® als Randbedingungen verwendet worden. Diese sind im Folgenden (Gleichungen 8.7 bis 8.10) mit ihren korrelierten R^2 Werten gezeigt:

Vertikale Wand: Korr. $R^2 = 0.995$

$$\alpha_{\text{Vertikal}}(\Delta\vartheta) = -0.00169 \cdot \Delta\vartheta^2 + 0.16239 \cdot \Delta\vartheta + 4.53125 \quad (8.7)$$

Vertikale Wand (Einlass und Auslass): Korr. $R^2 = 0.996$

$$\alpha_{\text{Einlass}}(\Delta\vartheta) = -0.00137 \cdot \Delta\vartheta^2 + 0.13385 \cdot \Delta\vartheta + 2.88384 \quad (8.8)$$

Oberseite: Korr. $R^2 = 0.993$

$$\alpha_{\text{Oben}}(\Delta\vartheta) = -0.00216 \cdot \Delta\vartheta^2 + 0.19484 \cdot \Delta\vartheta + 6.2047 \quad (8.9)$$

Unterseite: Korr. $R^2 = 0.993$

$$\alpha_{\text{Unten}}(\Delta\vartheta) = -0.00275 \cdot \Delta\vartheta^2 + 0.24875 \cdot \Delta\vartheta + 7.92134 \quad (8.10)$$

in den gezeigten Gleichungen haben die Faktoren:

a die Einheit $[\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-3}]$

b die Einheit $[\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-2}]$

c die Einheit $[\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}]$

Der konvektive Wärmeeintrag und -abfuhr über das durch den Reaktor strömende Wasser sind jeweils in Form von *In-* und *Outflow* Randbedingungen modelliert. Diese sind analog zu den jeweiligen Randbedingungen im Strömungsmodell positioniert (siehe Abbildung 8.2). Der aus PLA gefertigte Mantel ist als feste Region mit den aus der Literatur entnommenen Stoffdaten definiert. Aus der Wärmeleitfähigkeit und der Wanddicke lassen sich Wärmetransport über Wärmeleitung durch den Mantel abschätzen (Gleichung 8.11).

$$\frac{\lambda_{\text{PLA}}}{d_{\text{Reaktorwand}}} = 97.72 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \quad (8.11)$$

Aus den Einzelbeiträgen (innerer und äußerer Wärmeübergangskoeffizient und Wärmeleitung) kann nun nach Gleichung 5.13 (Kapitel 5.3.3) ein mittlerer Wärmedurchgangskoeffizient des Reaktors berechnet werden. Dazu werden die einzelnen äußeren Wärmeübergangskoeffizienten mit ihren jeweiligen Flächenanteilen gewichtet. Es ergeben sich nur schwach von der Temperatur abhängige Wärmedurchgangskoeffizienten im Bereich von $5.49\text{-}5.51 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

8.4. Ergebnisse

Zur Validierung der Simulationsergebnisse wurde Wasser bei einer Verweilzeit von 5 Minuten ($v_{\text{Eingang}} = 0.0043 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) durch das Reaktionssystem gefördert und dessen Temperaturänderung durch eingebaute Sensoren verfolgt. Anschließend wurde die in den Messungen beobachtete Eingangstemperatur an das Modell übergeben und stationäre Simulationen mit den in Kapitel 8.3 dargestellten Randbedingungen durchgeführt. Die Auswertung der Simulationsergebnisse bezüglich der Temperaturen erfolgte an den in Abbildung 8.5 gezeigten Punkten. Dabei stellen die roten Punkte die Messstellen der Oberflächen- und die blauen Quadrate die der Innentemperatur dar. Die Messpunkte befinden sich jeweils in der Mitte jeder Gerade des Reaktors sowie auf halber Höhe des Zu- und Ablaufes.

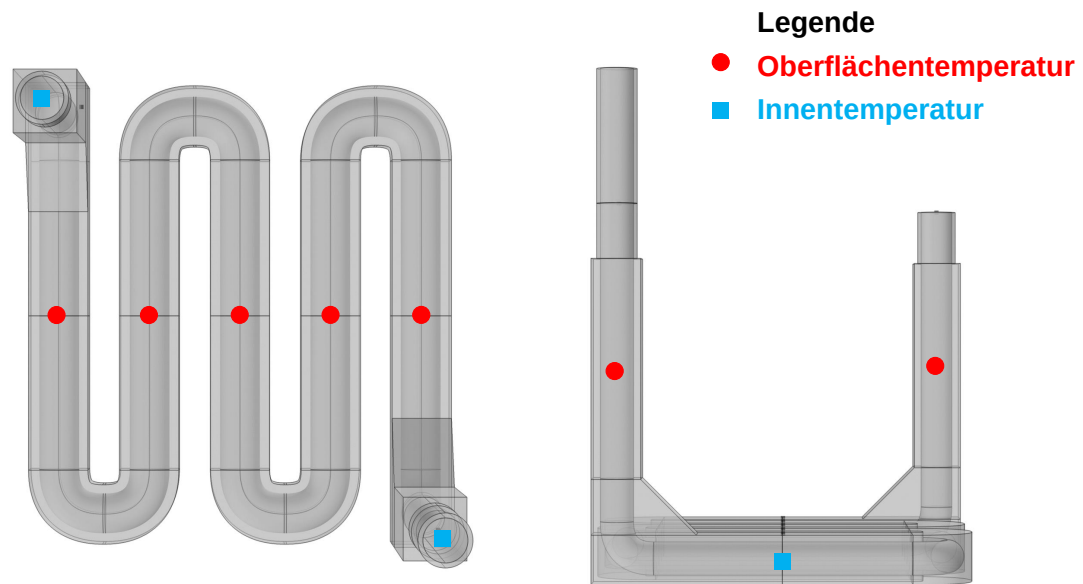


Abbildung 8.5: Platzierung der Punkte zur Auswertung der simulierten Oberflächen- und Innentemperatur.

Neben den orts aufgelösten Temperaturen werden auch das Strömungs- und Temperaturfeld näher untersucht. Abschließend wird der Wärmetransport aus dem Fluid durch den Reaktormantel betrachtet. Dazu wurde das CAD-Modell des Reaktors in mehrere Abschnitte, die jeweils eine halbe Gerade beziehungsweise Kurve umfassen, aufgeteilt. In den jeweiligen Abschnitten werden die Mittelwerte der Fluid-, inneren und äußeren Wandtemperatur sowie die integrierten Wärmeströme durch die Reaktorinnenwand zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten genutzt. Dieser wird anschließend mit dem in Kapitel 8.3 theoretisch auf Basis dimensionsloser Kennzahlen und dem praktisch gemessenen Wärmedurchgangskoeffizienten verglichen.

8.4.1. Strömungsfeld

Für die Simulation des Strömungsfeldes wurde ein laminares Strömungsmodell verwendet. In Abbildung 8.6 ist das resultierende Feld durch dreidimensionale Strömungslinien und einer Schnittebene in mittlerer Höhe des Reaktors dargestellt. Die auftretenden Geschwindigkeiten sind farblich visualisiert.

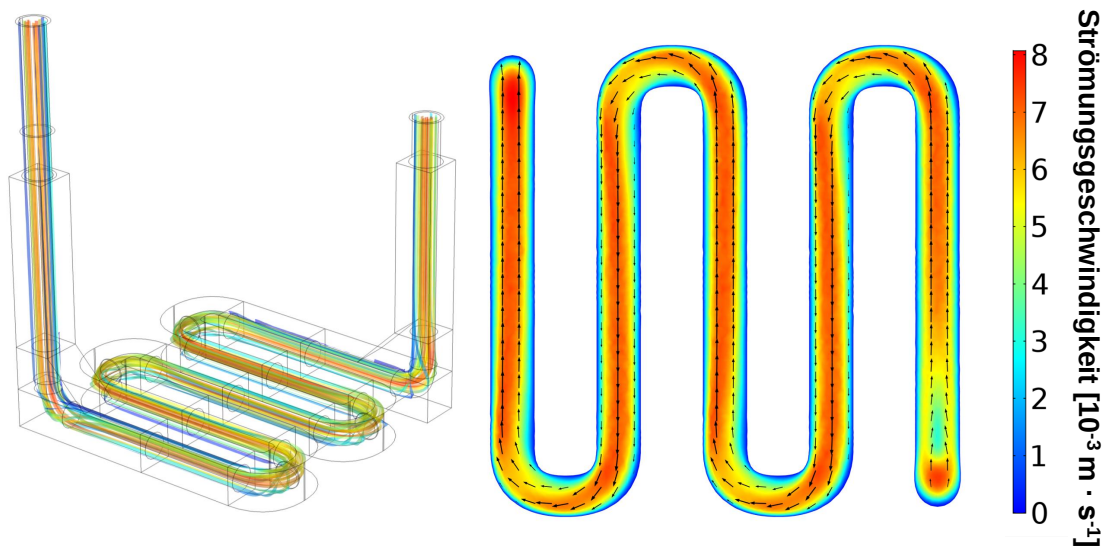


Abbildung 8.6: Darstellung des Strömungsfeldes im Reaktor in Form von Strömungslinien (linke Seite) und einer Schnittebene in mittlerer Höhe des Reaktors (rechte Seite).

Die Strömungslinien verlaufen deutlich laminar durch den Reaktor. Sowohl in den Linien als anhand auch der zweidimensionalen Darstellung ist das parabolische Geschwindigkeitsprofil der laminaren Strömung zu erkennen. Eine detaillierte Analyse der Strömungsverhältnisse innerhalb des Reaktors mit einem besonderen Augenmerk auf die Kurven und Totvolumen wurde in einer Studie von S. BETTERMANN und F. KANDELHARD durchgeführt, die zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit innerhalb des Veröffentlichungsprozess ist.^[114] Thema der Studie ist außerdem die Optimierung des Reaktors im Hinblick auf die Minimierung der Totvolumina und Optimierung der Durchmischung.

8.4.2. Innentemperatur

Das Modell wurde aufgebaut, um das Temperatur- und Wärmetransportverhalten des Reaktors zu untersuchen. Zunächst wird die Reaktorinnentemperatur betrachtet. Dazu werden in Abbildung 8.7 die experimentell gemessenen Temperaturen mit denen aus der Simulation verglichen. Die Auswertung fand an den in Abbildung 8.5 gezeigten Punkten statt. Die experimentellen Werte sind jeweils aus den über 20 Minuten ausgewerteten Mittelwerten der gemessenen Temperaturkurven gebildet worden.

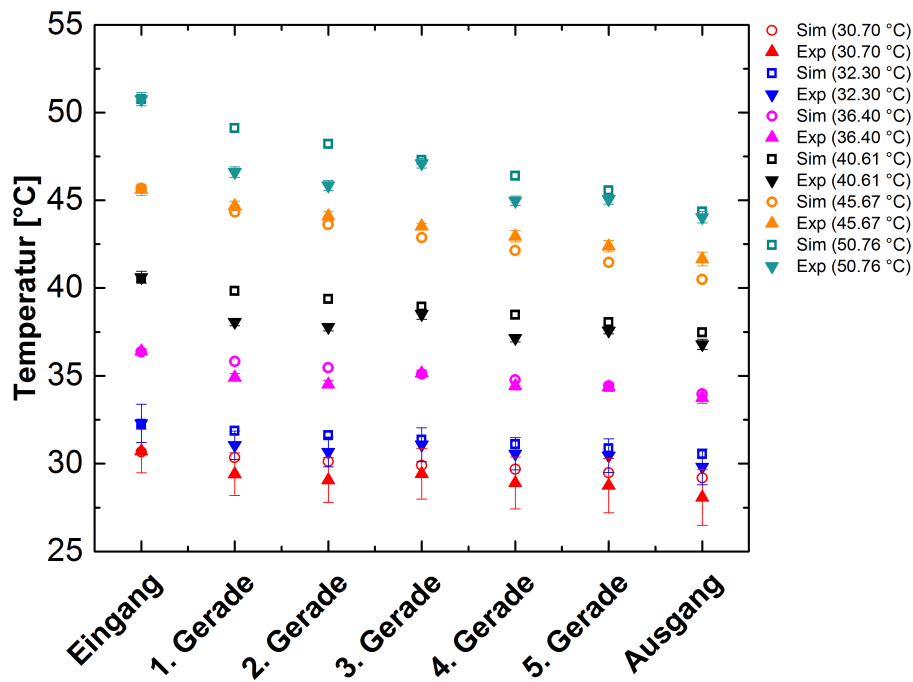


Abbildung 8.7: Vergleich der am Eingang, der 1. bis 5. Gerade und dem Ausgang gemessenen Temperaturen mit den an den identischen Positionen ausgewerteten simulierten Werten.

Unabhängig von der Eingangstemperatur liegen die simulierten Temperaturen nahe an den experimentellen Werten. Das Modell bildet deren Trend über die volle Reaktorlänge gut ab. In den experimentellen Werten kann ein auffälliges Verhalten in den Messpunkten der ersten beiden beziehungsweise der dritten Gerade beobachtet werden. Die in den ersten beiden Geraden gemessenen Temperaturen liegen im Vergleich zur dritten etwas niedriger. Die Temperatur des Fluides müsste allerdings, wie die Simulation es voraussagt, über die Reaktorlänge stetig abnehmen, da keine zusätzliche Wärme eingetragen wird. Aus diesem Grund kann von Messfehlern an den besagten Messpunkten ausgegangen werden. Diese sind möglicherweise die Folge einer fehlerhaften Kalibrierung der Temperatursensoren. Zur Quantifizierung wird, wie bereits in den vorherigen Kapiteln 6 und 7 beschrieben, die relative Abweichung zwischen Simulation und Experiment nach Gleichung 9.1 berechnet und gegen die Reaktorlänge aufgetragen (siehe Abbildung 8.8).

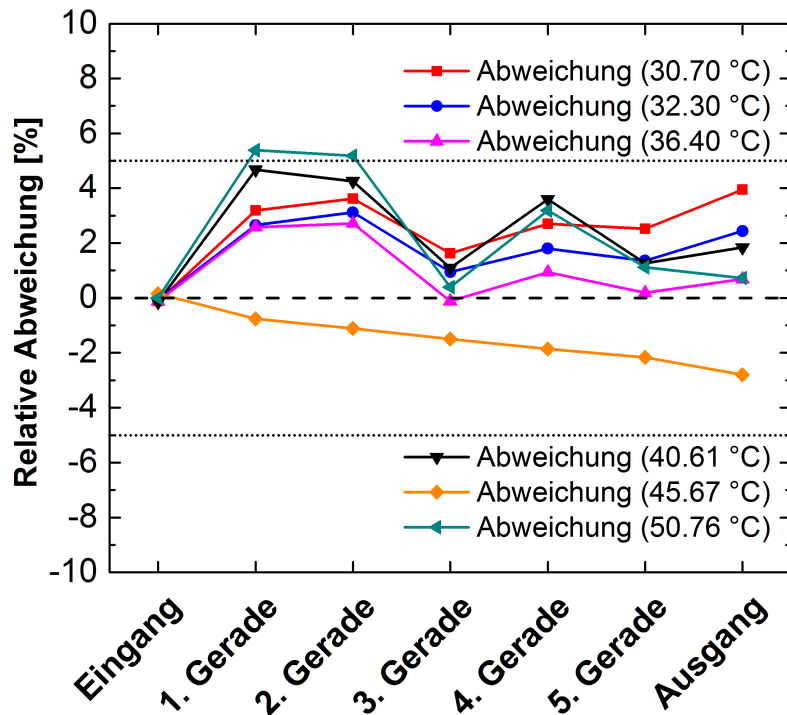


Abbildung 8.8: Abweichungen zwischen den simulierten und experimentell gemessenen Temperaturen für die verschiedenen Eingangstemperaturen aufgetragen über die Länge des Reaktor.

Bis auf einzelne Datenpunkte liegen die relativen Abweichungen der simulierten Werte unterhalb von 5 % und damit, wie bereits qualitativ in Abbildung 8.7 erkennbar, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Der Verlauf der relativen Abweichungen der untersuchten Eingangstemperaturen ähnelt sich für alle Fälle mit Ausnahme der Messung mit einer Starttemperatur von 45.67 °C. Hier liegen die simulierten Temperaturen stets unterhalb der experimentellen und die absoluten Werte der Abweichungen nehmen über die Reaktorlänge stetig zu. Im Gegensatz dazu werden die Temperaturen in den anderen Messungen vom Modell überschätzt. Auch der Verlauf der Abweichungen über die Reaktorlänge unterscheidet sich. Diese ist an den Messpunkten in den ersten beiden Geraden am größten, nimmt zum dritten Messpunkt ab und anschließend wieder leicht zu. Das abweichende Verhalten der Messung bei 45.67 °C lässt sich durch eine während der Messung aufgetretene kurze Fehlfunktion in der Pumpe, die zu einem Temperaturabfall geführt hat, erklären.

Neben Temperaturen an den jeweiligen Messpunkten erlaubt die Simulation auch den Zugriff auf Größen, die im verwendeten Aufbau nur sehr schwer zugänglich sind. Eine interessante Größe ist die radiale Temperaturverteilung innerhalb des Reaktorkanals. Für diese Darstellung werden Schnittebenen jeweils in der Mitte der fünf Geraden und vier Kurvensegmente platziert. Abbildung 8.9 zeigt stellvertretend die Schnittebenen in der ersten Gerade (linke Seite) und Kurve (rechte Seite) für den Datensatz mit einer Eingangstemperatur von 36.4 °C.

Außerdem wurden die Differenzen der simulierten durchschnittlichen Fluid- und Wandtemperatur für die verschiedenen Abschnitte des Reaktors berechnet und in Abbildung 8.10 aufgetragen.

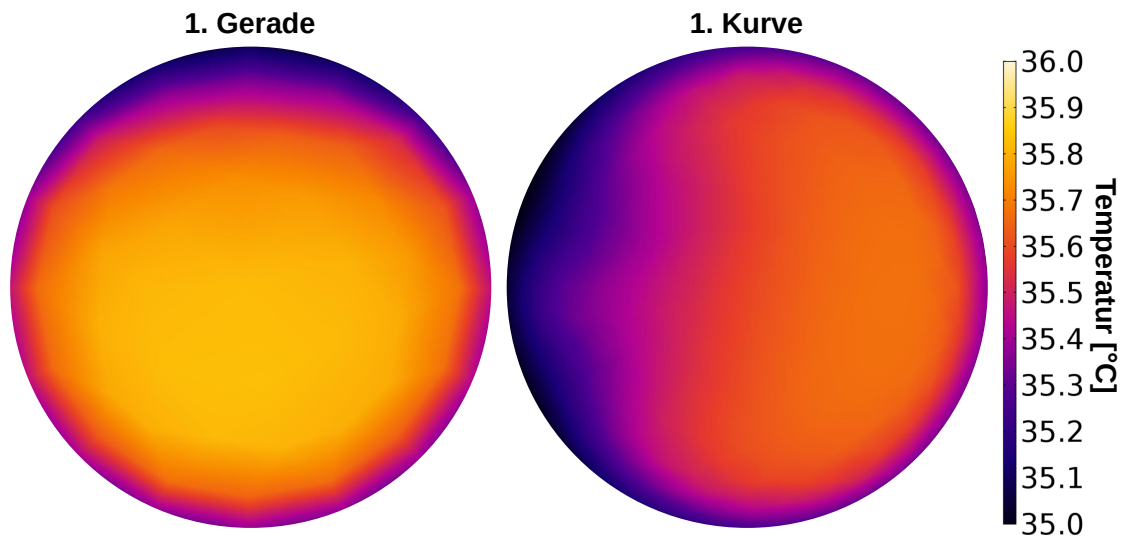


Abbildung 8.9: Darstellung des radialen Temperaturfeldes zweier Schnittebenen in der ersten Gerade (linke Seite) und ersten Kurve (rechte Seite) des Datensatzes mit einer Eingangstemperatur von 36.4 °C.

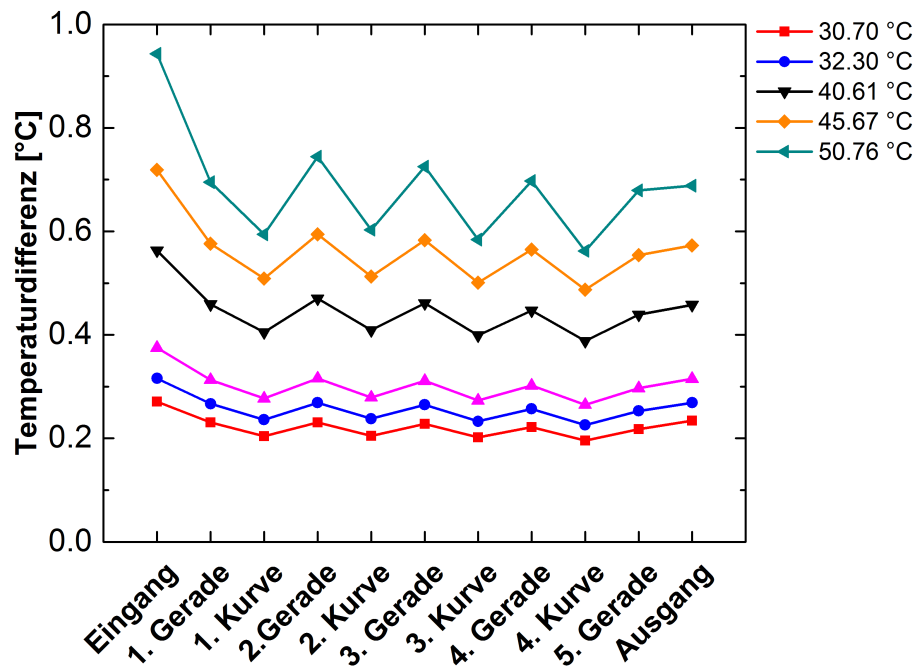


Abbildung 8.10: Verlauf der Temperaturdifferenz zwischen Fluid und Wand über die Reaktorlänge für die verschiedenen Eingangstemperaturen.

Die Temperaturdifferenzen zwischen Fluid und Wand sinken im Verlauf des Reaktors von Gerade zu Gerade leicht ab. Es fällt auf, dass die Temperaturdifferenz in allen Kurven niedriger als in den geraden ist. Wie zu erwarten steigen die Differenzen mit größer werdender Eingangstemperaturen an. Die Felder in den Schnittebenen zeigen, dass sich die Temperaturverteilung innerhalb der Gerade und Kurven von einander unterscheidet. Die Temperatur ist in der Gerade relativ homogen verteilt. Nur am oberen Rand des Kanals ist eine kältere Zone sichtbar. Diese tritt nur in der ersten Gerade auf, da das einlaufende Fluid nach unten gedrückt wird, und sich aus diesem Grund ein Totvolumen im oberen Bereich des Kanals bildet. Ein ähnlicher Effekt tritt auch in den Kurven auf, hier wird das Fluid nach außen in Richtung der Kurve gedrückt. Durch das hier deutlich ausgeprägtere Totvolumen kann auch die kleinere Temperaturdifferenz zwischen Fluid und Wand erklärt werden. Die sehr homogene Temperaturverteilung im Reaktor ist für die spätere Durchführung von Reaktionen sehr positiv, da so nicht mit großen Unterschieden in der Reaktionsgeschwindigkeit gerechnet werden kann.

8.4.3. Oberflächentemperatur

Besonders für die materielle Stabilität des Reaktors ist die an der Oberfläche beziehungsweise innerhalb des Reaktormantels auftretende Temperatur von großer Bedeutung. Die Glasübergangstemperatur (T_g) des PLAs liegt bei 55 °C ^[134], sodass diese Temperatur nicht überschritten werden sollte. Die Temperaturverteilung an der Außenseite des Reaktors ist beispielhaft für den Datensatz mit einer Eingangstemperatur von 36.4 °C in Form eines Oberflächen-Plots (siehe Abbildung 8.11) gezeigt. Diese können mit Wärmebildaufnahme des Reaktors in Abbildung 8.12 qualitativ verglichen werden.

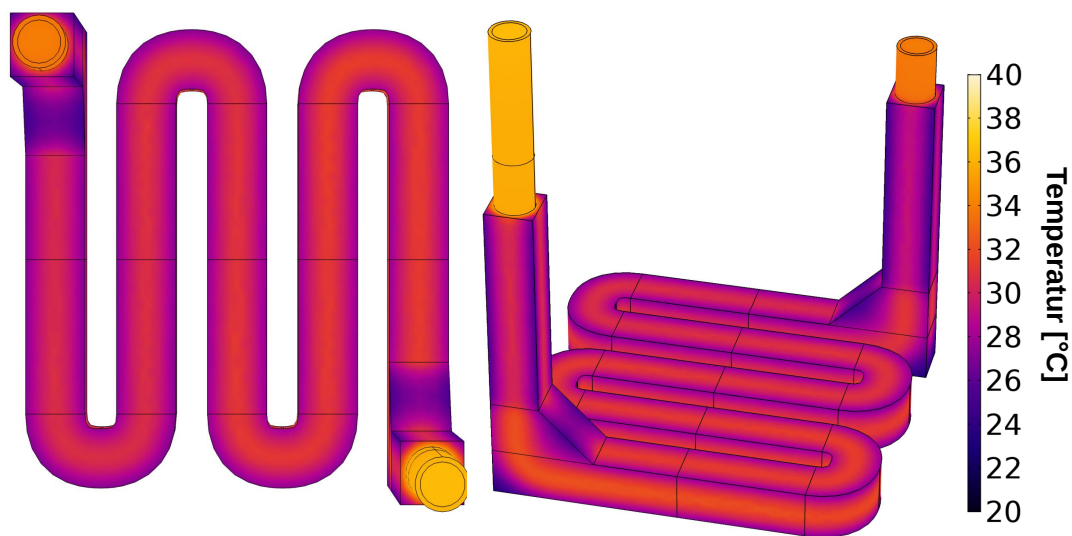


Abbildung 8.11: Simulierte Oberflächentemperatur des Reaktors für den Datensatz mit einer Eingangstemperatur von 36.4 °C .

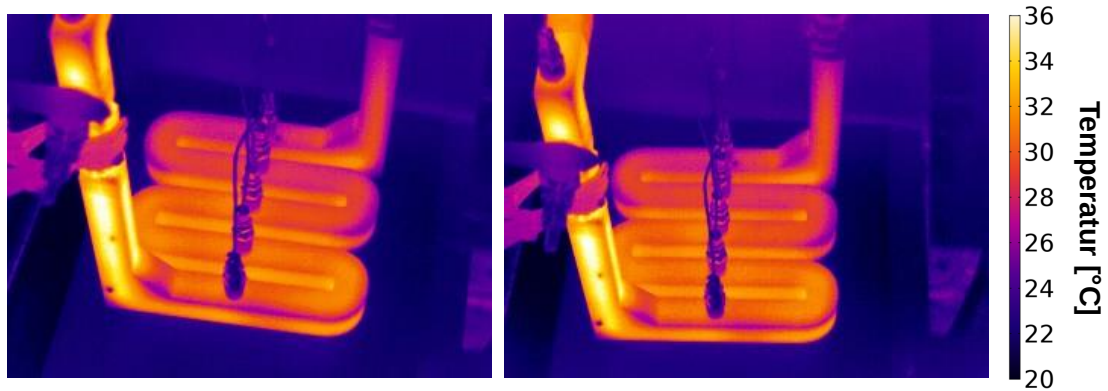


Abbildung 8.12: Aufnahmen des Reaktors mit einer Wärmebildkamera.

Die Temperatur auf der Oberfläche des Reaktors nimmt von der Mitte der Flächen in Richtung der Kanten aufgrund deren größerer Distanz zum Reaktorkanal ab. Dieses Verhalten ist auch in den Wärmebildaufnahmen zu erkennen. Ein Unterschied besteht im Zulauf, der in den Aufnahmen der Abschnitt mit der höchsten Temperatur ist. Während hier in den Simulationen die gleiche Temperatur wie an der Oberseite der Kurvenabschnitte auftritt. Die Seitenflächen sind sowohl in der Simulation (etwa $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) als auch im Wärmebild etwas wärmer als die Oberseite. Um ein genaueres Bild der Temperaturverläufe entlang des Reaktors zu erhalten, wurden die simulierten Temperaturen an den in Abbildung 8.5 gezeigten Punkten ausgewertet. Die auf diese Weise erstellten Temperaturverläufe sind in Abbildung 8.13 aufgetragen.

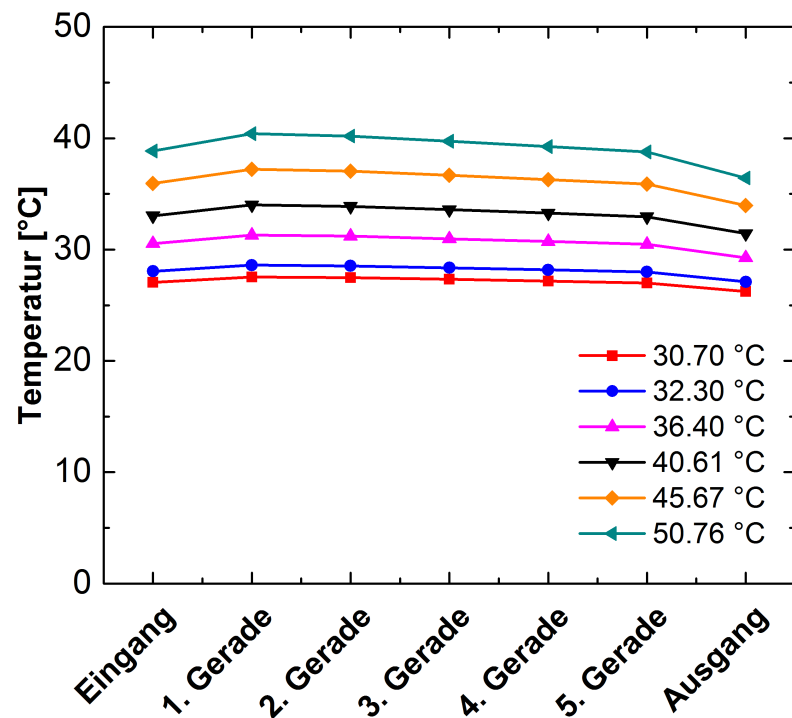


Abbildung 8.13: Verlauf der Oberflächentemperaturen des Reaktors ausgewertet an den in Abbildung 8.5 gezeigten Punkten und aufgetragen gegen die Reaktorlänge.

In den Temperaturverläufen ist erkennbar, dass die Oberflächentemperatur entlang des Reaktors leicht abnimmt. Die Temperatur nimmt dabei abhängig von der Eingangstemperatur um 0.8 bis 1.6 °C ab. Ein kleine Änderung in diesem Trend ist an Wänden nahe des Ein- und Ablaufes erkennbar. Hier liegen die Temperaturen etwas niedriger. Wie schon anhand des Oberflächenplots zu erkennen, unterscheiden sich die Ergebnisse der Simulation an diesem Punkt von den Wärmebildaufnahmen. Die Oberflächentemperatur nimmt mit zunehmender Innentemperatur wie zu erwarten zu, wobei in keiner Simulation eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur des PLA's erreicht wurde. Neben den absoluten Werten der Oberflächentemperatur ist auch die Differenz zur Kanaltemperatur von Interesse, um die Isolationseigenschaften des Reaktors zu bestimmen. Die Temperaturdifferenzen sind in Abbildung 8.14 gezeigt.

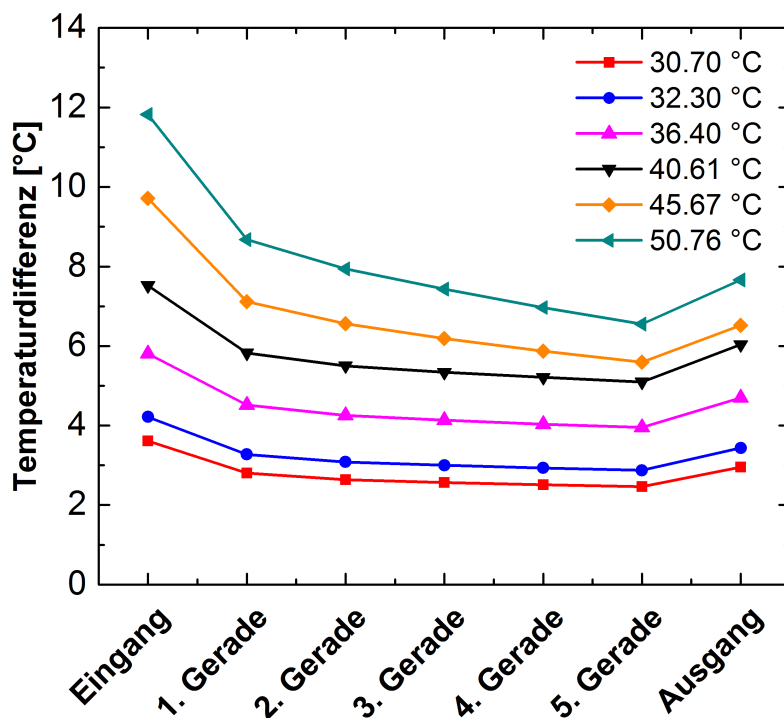


Abbildung 8.14: Differenzen zwischen den simulierten Temperaturen an den in Abbildung 8.5 gezeigten Punkten und aufgetragen gegen die Reaktorlänge.

Wie zu erwarten entspricht der Trend innerhalb der Temperaturdifferenzen den bereits in absoluten Werten beobachteten. Die Steigung der einzelnen Verläufe nimmt aber mit steigender Eingangstemperatur zu. Dieser Effekt ist in den Datensätzen der beiden höchsten Eingangstemperaturen am stärksten ausgeprägt. Das als Reaktormaterial ausgewählte PLA wirkt aufgrund seiner kleinen Wärmeleitfähigkeit von $0.111 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [134] als thermischer Isolator. Die Reaktionswärme bleibt auf diese Weise im Reaktionssystem, sodass ein linearer Reaktionsverlauf über den Reaktor möglich ist. Dieses Verhalten wurde in einer Veröffentlichung von S. BETTERMANN *et. al.* während einer Emulsionspolymerisation von Vinyl-Acetat und VeoVa10 erfolgreich ausgenutzt. [108]

8.4.4. Wärmeströme und Wärmedurchgang

Neben dem Temperaturfeld wurden auch die auftretenden Wärmeströme und die Wärmedurchgangseigenschaften des Reaktors untersucht. Die Berechnung des experimentellen aus dem Reaktorkanal in den -mantel übergehenden Wärmestromes ($\dot{Q}_{\text{kond.}}$) wurde nach Gleichung 8.12 durchgeführt. Dabei ist $\dot{m}_R$ der Massenstrom des Wassers, dessen spezifische Wärmekapazität $c_{p,\text{Wasser}}$ und $(T_{R,E} - T_{R,A})$ die Differenz der Reaktorinnentemperatur zwischen Eingang und Ausgang.

$$\dot{Q}_{\text{kond.}} = \dot{m}_R \cdot c_{p,\text{Wasser}} \cdot (T_{R,E} - T_{R,A}) \quad (8.12)$$

Der simulierte Wärmestrom wurde aus den Simulationsdaten durch eine Integration über die gesamte Reaktorkanalfläche berechnet. In Abbildung 8.15 sind die experimentellen und simulierten Wärmeströme für die verschiedenen Eingangstemperaturen aufgetragen.

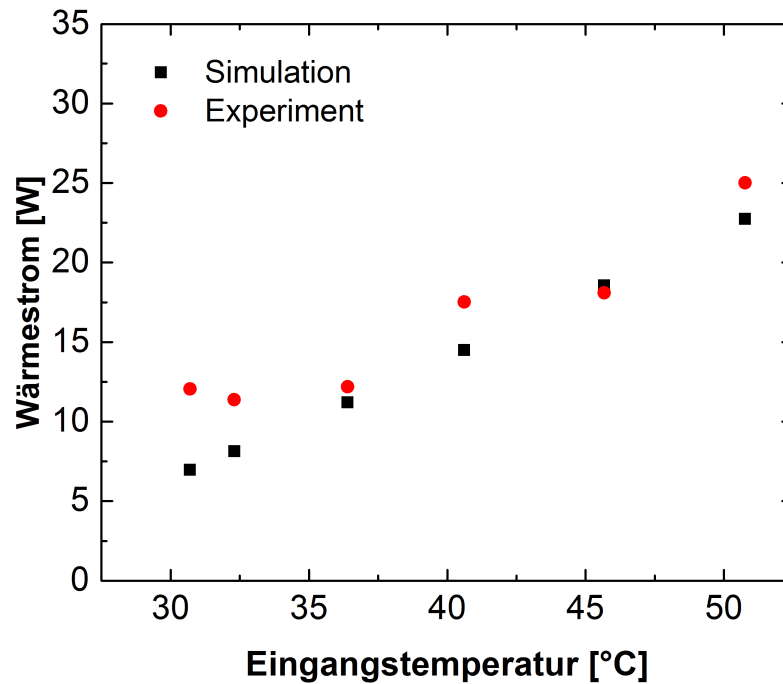


Abbildung 8.15: Vergleich des experimentellen und simulierten über die gesamte Reaktorlänge abgegebenen Wärmestromes für die verschiedenen Eingangstemperaturen.

Die experimentell ermittelten Wärmeströme liegen mit Ausnahme der des Datensatzes bei 45.67 °C oberhalb der simulierten. Die Werte der Simulation verhalten sich wie zu erwarten linear mit steigenden Eingangstemperaturen während die experimentellen ebenfalls ansteigen aber aufgrund von Messungenauigkeiten etwas streuen. Aus den Wärmeströmen lassen sich über Gleichung 5.12 der innere Wärmeübergangskoeffizient sowie der Wärmedurchgangskoeffizient berechnen. Als Fläche wird dabei die Reaktorkanalfläche (0.082 m²) verwendet. Abhängig von der eingesetzten Temperaturdifferenz ergibt sich entweder der innere Wärmeübergangskoeffizient (aus der Temperaturdifferenz zwischen Fluid und Kanalwand) oder der

Wärmedurchgangskoeffizient (Temperaturdifferenz zwischen Fluid und der Raumtemperatur). Zur Berechnung des experimentellen Wärmedurchgangskoeffizienten wurde die mittlere Reaktorinnentemperatur (berechnet aus den sieben gemessenen Temperaturen) verwendet. Die Wärmeübergangszahlen aus den Simulationsdaten wurden abschnittsweise ausgewertet. Abbildung 8.16 zeigt den inneren Wärmeübergangskoeffizienten (aus der Simulation), die Wärmedurchgangskoeffizienten bestimmt aus Simulation und Experiment sowie den äußeren Wärmeübergangskoeffizient (siehe Kapitel 8.3) für die verschiedenen Eingangstemperaturen.

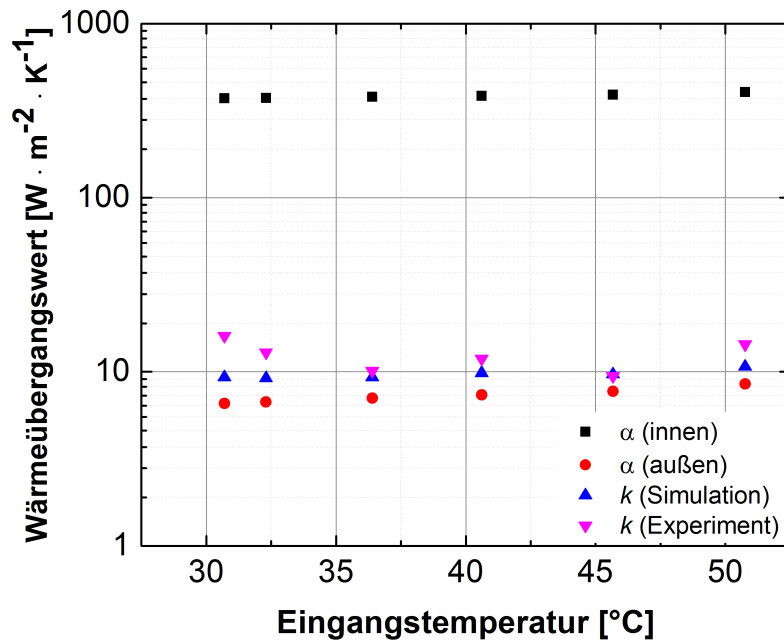


Abbildung 8.16: Auftragung des experimentellen k (Experiment) und simulierten Wärmedurchgangskoeffizienten k (Simulation) sowie den aus der Simulation entnommenen Teilbeiträgen der inneren α (innen) und äußeren Wärmeübergangskoeffizienten α (außen) .

Die experimentell bestimmten Wärmedurchgangskoeffizienten liegen im Bereich zwischen 9 und $16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Wohingegen die simulierten Werte in den meisten Fällen mit 9 bis $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ leicht unterhalb liegen. Beide sind im Vergleich mit dem auf Basis der dimensionslosen Kennzahlen berechneten Wärmedurchgangskoeffizienten von 4 bis $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ etwa doppelt so groß. Es ist außerdem zu erkennen, dass der äußere Wärmeübergangskoeffizient die limitierende Größe für den Wärmetransport darstellt. Der innere Wärmeübergang ist hingegen mit 370 bis $400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ über eine Größenordnung größer. Auch hier liegt der aus den Simulationen berechnete Wärmeübergangskoeffizient circa um etwa den Faktor drei oberhalb des auf Basis der NUSSELT-Korrelation berechneten Werte (125 - $135 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$). Die verwendete Korrelation geht von einem geraden Strömungsrohr aus. Der Wärmeübergang im untersuchten Reaktor ist allerdings aufgrund der in den Kurven entstehenden DEAN-Wirbel größer als in einem geraden Rohr.

8.5. Fazit und Ausblick

Die Modellierung des Strömungs- und Wärmetransportverhaltens des 3D-gedruckten Reaktors wurde erfolgreich mit dem Programm COMSOL *Multiphysics*® durchgeführt. Dazu wurde die bereits für den 3D-Druck vorhandene CAD-Datei importiert und ein Netz zur Durchführung der Simulationen erstellt. Für die Modellierung des Wärmeüberganges zwischen der Raumluft und dem Reaktor wurden insgesamt vier verschiedene NUSSELT-Korrelationen auf Basis der RAYLEIGH-Zahl erstellt. Es ergaben sich Wärmeübergangskoeffizienten im Bereich von 3 bis $14 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Die experimentelle Charakterisierung des Wärmeübergangsverhaltens wurde mit Wasser als Fördermedium durchgeführt. Dabei wurden Temperaturverläufe entlang des Reaktors mit unterschiedlichen Eingangstemperaturen und einer Verweilzeit von fünf Minuten aufgenommen. Diese wurden anschließend auch mit dem Modell simuliert.

Der Reaktor weist ein laminares Strömungsverhalten auf. In den geraden Abschnitten wurde innerhalb des Reaktorkanals eine radial und axial annähernd homogene Temperaturverteilung gefunden. Das Temperaturfeld in den Kurven unterscheidet sich bedingt durch die Ausbildung der DEAN-Wirbeln von dem in den geraden Abschnitten. Die Abweichung zwischen experimentellen und simulierten Temperaturverläufe betrug weniger als 6 %. Neben der Kanaltemperatur wurde auch die Oberflächentemperatur erfolgreich simuliert. Die erhaltene Temperaturverteilung stimmt qualitativ mit der in Wärmebildaufnahmen erkennbaren überein. Abschließend wurden die im Reaktor auftretenden Wärmeströme untersucht. Die simulierten Gesamtwärmeströme stehen dabei in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Es ergaben sich Wärmedurchgangskoeffizienten im Bereich von 9 bis $16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$ wobei die experimentell bestimmten etwas oberhalb der simulierten lagen. Aus den Simulationdaten konnte ebenfalls der innere Wärmeübergangskoeffizient (zwischen Reaktorkanal und -mantel) bestimmt werden. Dieser lag in einem Bereich um $400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$ und damit oberhalb des auf Basis einer NUSSELT-Korrelation berechneten (circa $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$).

Das Modell konnte erfolgreich zur Untersuchung des Strömungs-, Temperatur- und Wärmeübertragungsverhalten des 3D-gedruckten Reaktors eingesetzt werden und zeigt auf diese Weise die Vorteile der Kombination zwischen computergestützten Reaktordesign (CAD), numerischer Strömungsmechanik (CFD) und der 3D-Druck-Technologie. Das Verhalten neuer Reaktordesigns kann schnell und kostengünstig untersucht werden und in einem iterativen Prozess durch kleine Anpassungen gezielt auf das Einsatzgebiet zugeschnitten werden. Eine Kombination des Modells mit einem kinetischen Modell der durchgeführten chemischen Reaktion würde dieses Vorgehen um eine zusätzliche Informationsebenen erweitern, sodass eine digitale Entwicklung eines optimierten und sicheren Reaktorsystems ermöglicht wird.

9. Methodik und verwendete Software

9.1. Verwendete Software

Für die Modellierung und Simulation des Rückflusskalorimeters wurde die Software PREDICI 11[®].^[135]

Die Modellierung und Simulation des Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeters (Kapitel 7) und des gedruckten Rohrreaktors (Kapitel 8) wurde die Software COMSOL *Multiphysics*[®] in der Version 5.3a verwendet.^[95]

Die Datenverarbeitung und Darstellung erfolgte mit den Programmen Excel 2016 von Microsoft, OriginPro 2016G^[136] und Notepad++.

Die Erstellung und Bearbeitung von Abbildungen erfolgte im Programm PowerPoint 2016 von Microsoft.

Die vorliegende Arbeit wurde in Latex verfasst als Editor wurde TeXstudio in der Version 2.12.14 verwendet.^[137]

Die Literaturverwaltung und Erstellung des Literaturverzeichnisses erfolgte mit Mendeley Desktop.

9.2. Apparaturen und Geräte

Die verwendeten Apparaturen und Geräte sind in den jeweiligen Kapiteln genauer beschrieben. Dies sind die Kapitel 6.2 für das Rückflusskalorimeter, Kapitel 7.2.1 für das Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeter und Kapitel 8.2 für den 3D-gedruckten Rohrreaktor.

9.3. Rezepturen der Polymerisation zur Charakterisierung des Rückflusskalorimeters

Die in Kapitel 6.4.3 beschriebene Polymerisation wurde mit der folgenden Rezeptur von MIRKO DÜVELL im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt.^[118]

Tabelle 9.1: Maße der Bauteile und Zwischenräume sowie deren Materialien im Kalorimeter.

Substanz	Masse [gg]	Stoffmenge [mol]
Aceton	0.450	7.746
Isopropanol	0.050	0.832
Butylacrylat	0.500	3.901
V-70	0.010	0.032

9.4. Berechnung der Abweichung zwischen Experiment und Modell

Soweit nicht anders angegeben, erfolgte die Berechnung der relativen Abweichung f zwischen experimentellen $x(Exp.)$ und simulierten Werten $x(Sim.)$ nach der folgenden Gleichung:

$$f = \frac{x(Sim.) - x(Exp.)}{x(Exp.)} \quad (9.1)$$

10. Ausblick

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden drei Studien an verschiedenen Fragestellung durchgeführt, die sich mit der Bilanzierung und Modellierung des Wärmetransportverhaltens der jeweiligen Kalorimeter oder Reaktoren beschäftigten. Dabei wurden für die individuellen Modelle in den Kapiteln 6.5, 5.3 und 8.5 Ansatzpunkte zu einer weiteren Verbesserung beziehungsweise Erweiterung der Modelle gefunden und diskutiert.

Alle innerhalb der vorliegenden Arbeit durchgeführten Studien zeigen das Potential der begleitend zum tatsächlichen Experiment durchgeführten computergestützten Modellierung am Beispiel der Wärmebilanzierung. Dabei liegt die Formel zum Erfolg nicht in der Verwendung einer speziellen sondern in der Kombination unterschiedlicher Modellierungskonzepte mit verschiedenen experimentellen Analysemethoden. Die verwendeten Konzepte konnten erfolgreich eingesetzt werden, um ergänzende und experimentell schwer zugängliche Informationen, wie Teilwärmeströme oder Strömungen, über die untersuchten Systeme zu erhalten. Aufbauend auf den in dieser Arbeit etablierten Modellen und der weiterführenden Kombination verschiedener Methoden, wie beispielsweise der CFD mit kinetischen Modellen, können die jeweiligen Stärken effizienter eingesetzt und Prozesse in Zukunft noch genauer beschrieben werden. Auch der Einsatz weiterer analytischer Methoden wie beispielsweise die *on-* oder *inline*-Spektroskopie zur Erzeugung ergänzender für die Validierung notwendiger Datensätze kann vielversprechend sein.

Besonders die synergistischen Effekte zwischen computergestützter Modellierung und digitalen Design eröffnen neue Möglichkeiten in der chemischen Reaktionstechnik. Reaktorsysteme können gezielt für individuelle Aufgabenbereiche maßgeschneidert und optimiert werden. Im Zusammenspiel mit neuen Fertigungstechniken wie der 3D-Druck-Technologie können diese Reaktoren schnell und kostengünstig vor Ort hergestellt werden.

Im Kontext der Prozesssicherheit können Modelle sowohl bei der Aufklärung des Herganges und der Ursachen von Zwischenfällen als auch zur Erhöhung der Anlagensicherheit einen wichtigen Beitrag liefern. Auch Methoden wie die Kalorimetrie können von Modellen profitieren und weiter verbessert werden.

11. Literatur

- [1] M. D. WEITZE, J. SCHUMMER, UND T. GEELHAAR. *Zwischen Faszination und Ver-teufelung: Chemie in der Gesellschaft*. Springer Berlin Heidelberg, **2017**.
- [2] B. D. WRINCH. Monthly Notices RAS. 33(1921), **1923**.
- [3] N. DECHY, S. DESCOURRIÈRE, UND O. SALVI. The 21st september 2001 disaster in Toulouse : An historical overview of the Land Use Planning. *ESReDA 28th Seminar*, (June):18, **2005**.
- [4] W. GIGER. Der Rhein rot, die Fische tot: Brandkatastrophe in Schweizerhalle 1986 - Rückblick und Bilanz. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 19(SUPPL. 1):11–23, **2007**.
- [5] R. VARMA UND D. R. VARMA. The Bhopal disaster of 1984. *Bulletin of Science, Technology and Society*, 25(1):37–45, **2005**.
- [6] P. J. HAKKINEN. Seveso Disaster, and the Seveso and Seveso II Directives. *Encyclope-dia of Toxicology*, 1–4, **2005**.
- [7] V. CASSON M., D. G. LISTER, M.F. MILAZZO, UND G. MASCHIO. Comparison of criteria for prediction of runaway reactions in the sulphuric acid catalyzed esterification of acetic anhydride and methanol. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 25(1):209–217, **2012**.
- [8] K. R. WESTERTERP UND E. J. MOLGA. Safety and runaway prevention in batch and semibatch reactors - A review. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(7 A): 543–552, **2006**.
- [9] R. SAADA, D. PATEL, UND B. SAHA. Causes and consequences of thermal runaway incidents - Will they ever be avoided? *Process Safety and Environmental Protection*, 97: 109–115, **2015**.
- [10] Bekanntmachung einer sicherheitstechnischen Regel der Kommission für Anlagensicher-heit (TRAS 410 – Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen). *Bau Stadtentwicklung*, (September):1–26, **2012**.
- [11] W. KEIM. *Einführung in die Technische Chemie*, volume 82. Spektrum Akademischer Verlag, **2010**.
- [12] M. BAERNS, A. BEHR, A. BREHM, J. GMEHLING, K. O. HINRICHSSEN, H. HOF-MANN, U. ONKEN, R. PALKOVITS, UND A. RENKEN. *Technische Chemie*. Wiley, **2014**.

- [13] G. EMIG UND E. KLEMM. *Technische Chemie*. Springer-Lehrbuch., Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
- [14] D. S. CHRISTEN. *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Chemische Technik / Verfahrenstechnik., Springer Berlin Heidelberg, **2010**.
- [15] S. M. SARGE, G. W. H. HÖHNE, UND W. HEMMINGER. *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*. Wiley, **2014**.
- [16] A L LAVOISIER UND W CREECH. *Elements of Chemistry,: In a New Systematic Order, Containing All the Modern Discoveries. Illustrated with Thirteen Copperplates*. William Creech, and sold in London, **1790**.
- [17] V. E. VIOLA UND R. BOUGAULT. Calorimetry. *The European Physical Journal A*, 30 (1):215–226, **2006**.
- [18] M. DOROGOVA, F. HELLMAN, B. LANG, A. NAVROTSKY, C. E. LESHER, D. W. COOKE, J. BOERIO-GOATES, B. F. WOODFIELD, UND B. L. ZINK. Application of calorimetry on a chip to high-pressure materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(22):9187–9191, **2007**.
- [19] M. J. O’NEILL. Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry. *Analytical Chemistry*, 38(10):1331–1336, **1966**.
- [20] XIN LIU, JIPENG LUO, NAN YIN, ZHI-CHENG TAN, UND QUAN SHI. Applications of low temperature calorimetry in material research. *Chinese Chemical Letters*, 29(5): 664–670, **2018**.
- [21] C. SANDU UND R. K. SINGH. MODELING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY *. *Thermochimica Acta*, 159:267–298, **1990**.
- [22] K. V. KODRE, S. R. ATTARDE, P. R. YENDHE, R. Y. PATIL, UND V. U. BARGE. Differential scanning calorimetry: a review. *Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis*, 3(3):11–22, **2004**.
- [23] V. CASSON, E. BATTAGLIA, UND G. MASCHIO. Hydrogen Peroxide Decomposition Analysis by Screening Calorimetry Technique. *Chemical Engineering Transactions*, 26 (January):27–32, **2012**.
- [24] R.-L. YIN, L.-P. CHEN, W.-H. CHEN, K. WU, C.-X. ZHANG, H. LI, UND C. YU. Kinetic Compensation Effect under Two Different Calorimetric Modes for Thermal Decomposition. *Acta Physico-Chimica Sinic*, 32(2):391–398, **2016**.

- [25] Y. S. DUH, J. M. YO, W. L. LEE, C. S. KAO, UND J. M. HSU. Thermal decompositions of dialkyl peroxides studied by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(1):339–347, **2014**.
- [26] Y. S. DUH, C. S. KAO, UND W. L. W. LEE. Chemical kinetics on thermal decompositions of dicumyl peroxide studied by calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127(1):1089–1098, **2016**.
- [27] Y. S. DUH, C. S. KAO, UND W. L. W. LEE. Chemical kinetics on thermal decompositions of di-tert-butyl peroxide studied by calorimetry: An overview. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127(1):1071–1087, **2017**.
- [28] S. H. DUERRSTEIN, C. KAPPLER, I. NEUHAUS, M. MALOW, H. MICHAEL-SCHULZ, UND M. GÖDDE. Model-based prediction of the adiabatic induction period and SADT of dicumyl peroxide solution and comparison to large-scale experiments performed using 216.5-liter steel drums in the UN-Test H.1. *Chemical Engineering Transactions*, 48: 475–480, **2016**.
- [29] BG RCI Merkblatt R003: Sicherheitstechnische Kenngrößen Ermitteln und bewerten. BG RCI, **2005**.
- [30] BG RCI Merkblatt R003: Sicherheitstechnische Kenngrößen Ermitteln und bewerten. BG RCI, **2016**.
- [31] A. ZOGG, F. STOESSEL, U. FISCHER, UND K. HUNGERBÜHLER. Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis. *Thermochimica Acta*, 419(1-2):1–17, **2004**.
- [32] S. WINKLER, M. LADE, UND H. VOGEL. Isoperibole Kalorimetrie in der sicherheitstechnischen Praxis. *Chemie Ingenieur Technik*, 78(8):1116–1120, **2006**.
- [33] H. Y. WEI, Z. C. GUO, L. HAO, W. S. BAI, R. WANG, UND S. LI. Identification of the Kinetic Parameters and Autocatalytic Behavior in Esterification via Isoperibolic Reaction Calorimetry. *Organic Process Research and Development*, 20(8):1416–1423, **2016**.
- [34] R. NOMEN, J. SEMPERE, UND R. L. CUNHA. Dynamic evaluation of heat flow reaction calorimeters under reflux conditions. *Thermochimica Acta*, 289(2):311–325, **1996**.
- [35] K. BANERT, F. RICHTER, UND M. HAGEDORN. Chemical Safety Note: Explosion Hazard during the Distillation of Propargyl Thiocyanate. *Organic Process Research & Development*, 19(8):1068–1070, **2015**.

- [36] F. D. RINCÓN, M. ESPOSITO, P. H. H. DE ARAÚJO, F. V. LIMA, UND G. A.C. LE ROUX. Robust calorimetric estimation of semi-continuous and batch emulsion polymerization systems with covariance estimation. *Macromolecular Reaction Engineering*, 8(6):456–466, **2014**.
- [37] D. E. JOINER, J. BILLETER, M. E. P. McNALLY, R. M. HOFFMAN, UND P. J. GEMPERLINE. Comprehensive kinetic model for the dissolution, reaction, and crystallization processes involved in the synthesis of aspirin. *Journal of Chemometrics*, 28(5):420–428, **2014**.
- [38] THOMAS MASKOW UND SVEN PAUFLER. What does calorimetry and thermodynamics of living cells tell us? *Methods*, 76:3–10, **2015**.
- [39] I. WADSÖ. Analytical calorimetry in biochemical and clinical applications. *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 9(1):1–54, **1980**.
- [40] B. L. COHEN UND C. A. SCHILKEN. Calorie Content of Foods: A Laboratory Experiment Introducing Measuring by Calorimeter. *Journal of Chemical Education*, 71(4):342, **2009**.
- [41] O LEVENSPIEL. *Chemical reaction engineering*. Wiley, **1999**.
- [42] B. HENNINGER, M. REHFELD, W. PAUER, UND H.-U. MORITZ. Analysis of mass transport limitation during emulsion polymerization using reaction calorimetry and conductivity measurement. *Macromolecular Symposia*, 206:191–200, **2004**.
- [43] A. L. GAULKE, W. PAUER, UND H.-U. MORITZ. Using the transfer function of an isoperibolic reaction calorimeter for thermo-kinetic analysis. *Macromolecular Symposia*, 236:134–144, **2006**.
- [44] A. L. GAULKE, W. PAUER, UND H.-U. MORITZ. Comparing methods for calculating the heat flow rate of reactions in different bench-scale calorimeters. *Macromolecular Symposia*, 259:381–389, **2007**.
- [45] G. GLOTZ, D. J. KNOECHEL, P. PODMORE, H. GRUBER-WOELFLER, UND C. O. KAPPE. Reaction Calorimetry in Microreactor Environments—Measuring Heat of Reaction by Isothermal Heat Flux Calorimetry. *Organic Process Research & Development*, 21(5):763–770, **2017**.
- [46] R. NOMEN, J. SEMPERE, UND P. LERENA. Heat flow reaction calorimetry under reflux conditions. *Thermochimica Acta*, 225(2):263–276, **1993**.
- [47] R. NOMEN, J. SEMPERE, UND E. SERRA. A comparison of calorimetric measurements by using different reaction calorimeters. *Journal of thermal analysis*, 49(3):1707–1713, **2005**.

- [48] J. WISS, F. STOESSEL, UND G. KILLÉ. A systematic procedure for the assessment of the thermal safety and for design of chemical processes at the boiling point. *Chimia*, 47: 417–423, **1993**.
- [49] J. WISS, F. STOESSEL, UND G. KILLE. ChemInform Abstract: Determination of Heats of Reaction Under Refluxing Conditions. *ChemInform*, 22(14):no–no, **2007**.
- [50] E. J. PRENNER UND M. H. CHIU. Differential scanning calorimetry: An invaluable tool for a detailed thermodynamic characterization of macromolecules and their interactions. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, 3(1):39, **2011**.
- [51] SRIDHAR VETHATHIRI PAKKIRISAMY, S. MAHADEVAN, S. SUTHANGATHAN PARAMASHIVAN, UND M. ASIT BARAN. Water induced thermal decomposition of pyrotechnic mixtures - Thermo kinetics and explosion pathway. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 30(1):275–281, **2014**.
- [52] D. I. TOWNSEND UND J. C. TOU. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter. *Thermochimica Acta*, 37(1):1–30, **1980**.
- [53] J. C. TOU UND L. F. WHITING. The thermokinetic performance of an accelerating rate calorimeter. *Thermochimica Acta*, 48(1-2):21–42, **1981**.
- [54] C. SYKES. Methods for investigating thermal changes occurring during transformations in a solid solution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 148(864):422–446, **1935**.
- [55] H. MOSER. Messung der wahren spezifischen Wärme von Silber, Nickel, beta-Messing, Quarzkristall und Quarzglas zwischen 50 und 700°C nach verfeinerten Methode. *Physikalische Zeitschrift*, 37:737–753, **1936**.
- [56] R. L. ROGERS. Advantages and limitations of Adiabatic Dewar Calorimetry in chemical hazard testing. *Plant/operations progress*, 8(2):109–112, **1989**.
- [57] Y. S. DUH, X. HUI WU, UND C. S. KAO. Hazard ratings for organic peroxides. *Process Safety Progress*, 27(2):89–99, **2008**.
- [58] O. J. R. VALDES, V. CASSON MORENO, S. P. WALDRAM, L. N. VÉCHOT, UND M. S. MANNAN. Experimental sensitivity analysis of the runaway severity of Dicumyl peroxide decomposition using adiabatic calorimetry. *Thermochimica Acta*, 617:28–37, **2015**.
- [59] J. H. FERZIGER UND M. PERIC. *Numerische Strömungsmechanik*. Springer Berlin Heidelberg, **2008**.
- [60] P. BÖCKH. *Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis*. Springer Berlin Heidelberg, **2006**.

- [61] H. MARTIN. Wilhelm Nußelts Grundgesetz des Wärmeüberganges von 1915 - so oft zitiert, und doch kaum wirklich gelesen? *Chemie Ingenieur Technik*, 80(9):1313–1314, **2008**.
- [62] H. HERWIG UND A. MOSCHALLSKI. *Wärmeübertragung: Physikalische Grundlagen - Illustrierende Beispiele - Übungsaufgaben mit Musterlösungen*. Springer Fachmedien Wiesbaden, **2014**.
- [63] HARKINS, W. D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 69(6):1428–1444, **1947**.
- [64] A. DREUW UND M. HEAD-GORDON. Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chemical Reviews*, 105(11):4009–4037, **2005**.
- [65] W. THIEL. Semiempirical quantum-chemical methods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 4(2):145–157, **2014**.
- [66] S. A. HOLLINGSWORTH UND R. O. DROR. Molecular Dynamics Simulation for All. *Neuron*, 99(6):1129–1143, **2018**.
- [67] H. BAYAT, M. RASTGO, M. MANSOURI Z., UND H. VEREECKEN. Particle size distribution models, their characteristics and fitting capability. *Journal of Hydrology*, 529: 872–889, **2015**.
- [68] C. E. WYMAN. Polymer moment equations for distributed parameter systems. *AIChE Journal*, 21(2):404–406, **1975**.
- [69] T. J. CROWLEY UND K. Y. CHOI. Calculation of Molecular Weight Distribution from Molecular Weight Moments in Free Radical Polymerization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(5):1419–1423, **1997**.
- [70] P. DEUFLHARD UND M. WULKOW. Computational treatment of polyreaction kinetics by orthogonal polynomials of a discrete variable. *IMPACT of Computing in Science and Engineering*, 1(3):269–301, **1989**.
- [71] M. WULKOW. The simulation of molecular weight distributions in polyreaction kinetics by discrete Galerkin methods. *Macromolecular Theory and Simulations*, 5:393–416, **1996**.
- [72] M. WULKOW. Computer aided modeling of polymer reaction engineering-The status of predici, 1 - simulation. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2(6):461–494, **2008**.

- [73] J. E. S. SCHIER, M. ZHANG, M. C. GRADY, UND R. A. HUTCHINSON. Modeling of Semibatch Solution Radical Copolymerization of Butyl Methacrylate and 2-Hydroxyethyl Acrylate. *Macromolecular Reaction Engineering*, 12(4):1–10, **2018**.
- [74] E. W. Montroll und K. E. Shuler. The Application of the Theory of Stochastic Processes to Chemical Kinetics. 361–399., 2007.
- [75] DANIEL T. GILLESPIE. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. *Journal of Physical Chemistry*, 81(25):2340–2361, **1977**.
- [76] S. HAMZEHLLOU, Y. REYES, UND J. R. LEIZA. Detailed Microstructure Investigation of Acrylate/Methacrylate Functional Copolymers by Kinetic Monte Carlo Simulation. *Macromolecular Reaction Engineering*, 6(8):319–329, **2012**.
- [77] M. ALI PARSA, I. KOZHAN, M. WULKOW, UND R. A. HUTCHINSON. Modeling of functional group distribution in copolymerization: A comparison of deterministic and stochastic approaches. *Macromolecular Theory and Simulations*, 23(3):207–217, **2014**.
- [78] C. SCHÜTTE UND M. WULKOW. A Hybrid galerkin-monte-carlo approach to higher-dimensional population balances in polymerization kinetics. *Macromolecular Reaction Engineering*, 4(9-10):562–577, **2010**.
- [79] P. PEIKERT, K. M. PFLUG, UND M. BUSCH. Modeling of High-Pressure Ethene Homo- and Copolymerization. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 91(5):673–677, **2019**.
- [80] R. N. PINTO, A. AFZAL, L. VI. D’SOUZA, Z. ANSARI, UND A. D. MOHAMMED SAMEE. Computational Fluid Dynamics in Turbomachinery: A Review of State of the Art. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 24(3):467–479, **2017**.
- [81] J. AUBIN UND C. XUEREBO. Design of multiple impeller stirred tanks for the mixing of highly viscous fluids using CFD. *Chemical Engineering Science*, 61(9):2913–2920, **2006**.
- [82] S. J. JO, J. JONES, UND E. GRANT. Trends in the application of CFD for architectural design. *ARCC conference repository*, **2014**.
- [83] M. SEREEZ, N. B. ABRAMOV, UND M. G. GOMAN. Computational Ground Effect Aerodynamics and Airplane Stability Analysis During Take-off and Landing. *7th European Conferences for Aeronautics and Aerospace Sciences (EUCASS)*, 10, **2017**.
- [84] M. ANYOJI, M. OKAMOTO, K. FUJITA, H. NAGAI, UND A. OYAMA. Evaluation of Aerodynamic Performance of Mars Airplane in Scientific Balloon Experiment. *Fluid Mechanics Research International Journal*, 1(3):6–12, **2018**.

- [85] F. STERN, Z. WANG, J. YANG, H. SADAT-HOSSEINI, M. MOUSAVIRAAD, S. BHUSHAN, M. DIEZ, S. H. YOON, P. C. WU, S. M. YEON, TI. DOGAN, D. H. KIM, S. VOLPI, M. CONGER, T. MICHAEL, T. XING, R. S. THODAL, UND J. L. GRENSTEDT. Recent progress in CFD for naval architecture and ocean engineering. *Journal of Hydrodynamics*, 27(1):1–23, **2015**.
- [86] J. D. MARTIN. CFD Analysis Comparing Steady Flow and Pulsatile Flow Through. *Imece2016-67155*, 1–6, **2016**.
- [87] M. J. GARCÍA, P. BOULANGER, J. DUQUE, UND S. GIRALDO. CFD Analysis of the Effect on Buoyancy Due to Terrain Temperature Based on an Integrated DEM and Landsat Infrared Imagery. *Ingeniería y Ciencia - ing.cienc.*, 4(8):65–84, **2008**.
- [88] N. SUZUKI, T. WASEDA, T. MICHIOKA, K. TATSUMI, UND T. TAKEMOTO. Effect of Observation Tower on Wind Flow over the Ocean — First Assessment of the Applicability of Numerical Simulation Using CFD —. *Journal of Advanced Science and Technology Society*, 23(1):11–19, **2017**.
- [89] A. MILEWSKA, L. RUDNIAK, UND E. MOLGA. CFD modelling and divergence criterion for safety of chemical reactors. *Computer Aided Chemical Engineering*, 20(C): 259–264, **2005**.
- [90] A. MILEWSKA UND E. J. MOLGA. CFD simulation of accidents in industrial batch stirred tank reactors. *Chemical Engineering Science*, 62(18-20):4920–4925, **2007**.
- [91] J. JIANG, J. YANG, J. JIANG, Y. PAN, Y. YU, UND D. ZHOU. Numerical simulation of thermal runaway and inhibition process on the thermal polymerization of styrene. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 44:465–473, **2016**.
- [92] J. CUI, L. NI, J. JIANG, Y. PAN, H. WU, UND Q. CHEN. Computational Fluid Dynamics Simulation of Thermal Runaway Reaction of Styrene Polymerization. *Organic Process Research and Development*, 23:389–396, **2019**.
- [93] J. STAM. Real-Time Fluid Dynamics for Games. *Game Developer Conference Vol. 18*, 25, **2003**.
- [94] ANSYS® Academic Research Mechanical, Release 18.1.
- [95] Comsol Multiphysics® v. 5.3a, www.comsol.de, COMSOL AB, Stockholm, Schweden.
- [96] D. SALVI, D. BOLDOR, J. ORTEGO, G. M. AITA, UND C. M. SABLIOV. Numerical modeling of continuous flow microwave heating: A critical Comparison of COMSOL and ANSYS. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 44(4):187–197, **2010**.

- [97] V. J. AZAD, C. LI, C. VERBA, J. H. IDEKER, UND O. B. ISGOR. A COMSOL–GEMS interface for modeling coupled reactive-transport geochemical processes. *Computers & Geosciences*, 92:79–89, **2016**.
- [98] S. MONJEZI, M. B. PALANIAPPAN, J. D. JONES, B. BEHDANI, UND J. PARK. Dynamic Simulation of a Polymer Molecule Using COMSOL Multiphysics : DNA Separation in a Microchannel. *Excerpt from the Proceedings of the 2017 COMSOL Conference in Boston*, **2017**.
- [99] S. MAZLOUM, S. AWAD, Y. ABOU MSALLEM, N. ALLAM, K. LOUBAR, UND M. TAZEROUT. Modeling of a pyrolysis batch reactor using COMSOL Multiphysics. *MATEC Web of Conferences*, 261:04003, **2019**.
- [100] Q. SONG, S. CAMPIONE, O. BOYRAZ, UND F. CAPOLINO. Silicon-based optical leaky wave antenna with narrow beam radiation. *Optics Express*, 19(9):8735, **2011**.
- [101] M. CIFRA. Electrodynamic eigenmodes in cellular morphology. *BioSystems*, 109(3): 356–366, **2012**.
- [102] S. L. BUTLER UND Z. ZHANG. Forward modeling of geophysical electromagnetic methods using Comsol. *Computers and Geosciences*, 87:1–10, **2016**.
- [103] A. O. BREZMES UND C. BREITKOPF. Fast and reliable simulations of argon inductively coupled plasma using COMSOL. *Vacuum*, 116:65–72, **2015**.
- [104] Z. WEI UND L. K. WEAVERS. Combining COMSOL modeling with acoustic pressure maps to design sono-reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31:490–498, **2016**.
- [105] D. K. GARG, C. A. SERRA, Y. HOARAU, D. PARIDA, M. BOUQUEY, UND R. MULLER. New transformation proposed for improving CFD simulation of free radical polymerization reactions in microreactors. *Microfluidics and Nanofluidics*, 18(5-6):1287–1297, **2015**.
- [106] P. J. KITSON, M. D. SYMES, V. DRAGONE, UND L. CRONIN. Combining 3D printing and liquid handling to produce user-friendly reactionware for chemical synthesis and purification. *Chemical Science*, 4(8):3099–3103, **2013**.
- [107] P. J. KITSON, S. GLATZEL, W. CHEN, C. G. LIN, Y. F. SONG, UND L. CRONIN. 3D printing of versatile reactionware for chemical synthesis. *Nature Protocols*, 11(5): 920–936, **2016**.
- [108] S. BETTERMANN, B. SCHROETER, H.-U. MORITZ, W. PAUER, M. FASSBENDER, UND G. A. LUINSTR. Continuous emulsion copolymerization processes at mild conditions in a 3D-printed tubular bended reactor. *Chemical Engineering Journal*, 338 (September 2017):311–322, **2018**.

- [109] J. ORTEGA-CASANOVA. Application of CFD on the optimization by response surface methodology of a micromixing unit and its use as a chemical microreactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 117:18–26, **2017**.
- [110] J. ORTEGA-CASANOVA UND C.-H. LAI. CFD study about the effect of using multiple inlets on the efficiency of a micromixer. Assessment of the optimal inlet configuration working as a microreactor. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 125:163–172, **2018**.
- [111] L. YANG, M. J. NIEVES-REMACHA, UND K. F. JENSEN. Simulations and analysis of multiphase transport and reaction in segmented flow microreactors. *Chemical Engineering Science*, 169:106–116, **2017**.
- [112] M. C. MAIER, R. LEBL, P. SULZER, J. LECHNER, T. MAYR, M. ZADRAVEC, E. SLAMMA, S. PFANNER, C. SCHMÖLZER, P. PÖCHLAUER, C. O. KAPPE, UND H. GRUBER-WOELFLER. Development of customized 3D printed stainless steel reactors with inline oxygen sensors for aerobic oxidation of Grignard reagents in continuous flow. *Reaction Chemistry & Engineering*, 4(2):393–401, **2019**.
- [113] S. BETTERMANN, R. STUHR, H.U. MORITZ, UND W. PAUER. Customizable 3D-printed stirrers for investigation, optimization and scale-up processes of batch emulsion copolymerizations. *Chemical Engineering Science*, 206:50–62, **2019**.
- [114] S. BETTERMANN, F. KANDELHARD, H.-U. MORITZ, UND W. PAUER. Digital and Lean Development Method for 3D-printed Reactors Based on CAD Modeling and CFD Simulation, paper submitted and under review. *Engineering Research and Design*, **2019**.
- [115] CARLOS M. VILLA, BRETT L. VAN HORN, UND W. HARMON RAY. Dynamics of Polymerization Reactors with Evaporative Cooling and Wall Heat Transfer. *Polymer Reaction Engineering*, 7(2):151–194, **1999**.
- [116] N. HVALA UND D. KUKANJA. Modelling and simulation of semi-batch polymerisation reactor for improved reactants dosing control. *Simulation Modelling Practice and Theory*, 33:102–114, **2013**.
- [117] A. KETELSEN. *Einsatz der in-line Nahinfrarot-Spektroskopie zur Modellbasierten Inprozesskontrolle bei der technischen Polyacrylatherstellung*. Doktorarbeit, Universität Hamburg, **2019**.
- [118] M. DÜVELL. Reaktionskalorimetrie unter Rückflussbedingungen - Aufbau und Evaluierung eines Rückflusskalorimeters. Masterarbeit, Universität Hamburg, **2018**.
- [119] J. M. ASUA, S. BEUERMANN, M. BUBACK, P. CASTIGNOLLES, B. CHARLEUX, R. G. GILBERT, R. A. HUTCHINSON, J. R. LEIZA, A. N. NIKITIN, J.-P. VAIRON, UND

- A. M. VAN HERK. Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization, 5,. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(16):2151–2160, **2004**.
- [120] A. N. NIKITIN, R. A. HUTCHINSON, W. WANG, G. A. KALFAS, J. R. RICHARDS, UND C. BRUNI. Effect of Intramolecular Transfer to Polymer on Stationary Free-Radical Polymerization of Alkyl Acrylates, 5 - Consideration of Solution Polymerization up to High Temperatures. *Macromolecular Reaction Engineering*, 4(11-12):691–706, **2010**.
- [121] L. L. DE ARBINA, M. J. BARANDIARAN, L. M. GUGLIOTTA, UND J. M. ASUA. Kinetics of the emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate. *Polymer*, 38(1): 143–148, **1997**.
- [122] V D I GESELLSCHAFT. *VDI-Wärmeatlas* -. Springer Berlin Heidelberg, Wiesbaden, 10. aufl. edition, **2005**.
- [123] Datenblatt Butylacrylat, zu finden unter <https://cameochemicals.noaa.gov/chris/BTC.pdf>.
- [124] J. WEN. Heat Capacities of Polymers. *Physical Properties of Polymers Handbook*, 145–154, **2007**.
- [125] Polymerdatabase, zu finden unter: <http://polymerdatabase.com/polymer physics/Polymer Density.html>, 08.08.2019.
- [126] M. DOI. Explanation for the 3.4-power law for viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21(5): 667–684, **1983**.
- [127] T. SIEBEREICH. Abschlussbericht: Untersuchung zur thermischen Prozesssicherheit mehrphasiger Aminierungsreaktoren (Interner Bericht). **2018**.
- [128] Broschüre Baysilone Fluids, zu finden unter: https://www.obermeier.de/fileadmin/content/produkte/Silikone/Brochure_P_Fluids.pdf, 14.07.2019. .
- [129] Tabelle Emissionsgrade, zu finden unter: <https://www.thermografie-xtra.de/tipps-tricks/emissionsgrad-tabelle>, 08.08.2019.
- [130] M. KUROKI, S. OOKAWARA, UND K. OGAWA. A high-fidelity CFD model of methane steam reforming in a packed bed reactor. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42 (SUPPL. 1):73–78, **2009**.
- [131] G. D. WEHINGER, M. KRAUME, V. BERG, O. KORUP, K. METTE, R. SCHLÖGL, M. BEHRENS, UND R. HORN. Investigating dry reforming of methane with spatial reactor profiles and particle-resolved CFD simulations. *AIChE Journal*, 62(12):4436–4452, **2016**.

- [132] Y. DONG, B. SOSNA, O. KORUP, F. ROSOWSKI, UND R. HORN. Investigation of radial heat transfer in a fixed-bed reactor: CFD simulations and profile measurements. *Chemical Engineering Journal*, 317:204–214, **2017**.
- [133] OBINNA OKAFOR, ANDREAS WEILHARD, JESUM A. FERNANDES, ERNO KARJALAINEN, RUTH GOODRIDGE, UND VICTOR SANS. Advanced reactor engineering with 3D printing for the continuous-flow synthesis of silver nanoparticles. *Reaction Chemistry and Engineering*, 2(2):129–136, **2017**.
- [134] S. FARAH, D. G. ANDERSON, UND R. LANGER. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107:367–392, **2016**.
- [135] M. Wulkow. Predici® v11, CiT GmbH, Harry-Wilters-Ring 27, Rastede, Deutschland.
- [136] Origin(Pro), Version 2016, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
- [137] TeXstudio, Version 2.12.14, Benito van der Zander.
- [138] Datenblatt Stahl 1.4404, zu finden unter: https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4404_de.pdf, 08.08.2019, .
- [139] Datenblatt Stahl - 1.7709, zu finden unter: <https://www.steel-grades.com/Steel-Grades/High-Alloy/1-7709.html>, 08.08.2019, .
- [140] Gestis Stoffdatenbank, zu finden unter: <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, 08.08.2019.
- [141] Datenblatt: V-70 Initiator, zu finden unter: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/{\}/2_2_-Azobis_4-methoxy-2_4-dimethylvaleronitrile#datasheet=LCSS§ion=GHS-Classification, 08.08.2019.
- [142] Broschüre Process Additives Baysilone FluidsP, zu finden unter https://www.obermeier.de/fileadmin/content/produkte/Silikone/Brochure_P_Fluids.pdf 08.07.2019, .

A. Anhang

A.1. Bilanzierung und Modellierung eines Rückflusskalorimeters

A.1.1. Abmessung und charakteristische Längen

Im folgenden sind alle wichtigen Maße des verwendeten Reaktorsystems zusammengefasst.

Reaktordurchmesser: 0.120 m

Reaktorhöhe: 0.140 m

Rührerdurchmesser/Paravisc: 0.115 m

Wandstärke Glas: 0.005 m

Charakteristische Länge des Mantel/Durchmesser des Mantels: 0.01 m

Einlauffläche: $7.85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$

A.1.2. Wärmekapazitäten

Im folgenden sind alle für die Modellierung des Rückflusskalorimeters verwendeten Stoffe und ihre Stoffdaten inklusive der Quellen zusammengefasst.

Aceton, Flüssig [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]:^[122]

$$c_{p,\text{Aceton,Flüssig}} = 2.3006 - 2.6300 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3.2120 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 1.4060 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \quad (\text{A.1})$$

Aceton, Gasförmig [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]:^[122]

$$c_{p,\text{Aceton,Gas}} = 358.6 + 3.515 \cdot T - 0.001074 \cdot T^2 \quad (\text{A.2})$$

Wasser, Flüssig [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]:^[122]

$$c_{p,\text{Wasser,Flüssig}} = 4217 - 3.4 \cdot T + 0.11 \cdot T^2 - 1.8 \cdot 10^{-3} \cdot T^3 + 1 \cdot 10^{-5} \cdot T^4 + 5 \cdot 10^{-8} \cdot T^5 \quad (\text{A.3})$$

Butylacrylat [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]:^[123]

$$c_{p,\text{Butylacrylat}} = 1370.73 - 3.66 \cdot T + 2.57 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 2.80 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (\text{A.4})$$

Poly-Butylacrylat [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]:^[124]

$$c_{p,\text{Poly-Butylacrylat}} = 482.27 - 1.64 \cdot T + 3.71 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 5.59 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (\text{A.5})$$

A.1.3. Verdampfungsenthalpie**Aceton:**^[122]

$$\Delta H_{v, \text{Aceton}} = 726524 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot (1 - T_r)^{0.34430 - 0.007167 \cdot T_r + 0.001877 \cdot T_r^2 + 0.001354 \cdot T_r^3} \quad (\text{A.6})$$

mit:

$$T_r = \frac{T_s}{T_{\text{crit}}}$$

in Gleichung A.6 sind:

 ΔH_v : Verdampfungsenthalpie des Acetons [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$] T_r : Reduzierte Temperatur [-] T_s : Siedetemperatur des Acetons [K] T_{crit} : Kritische Temperatur des Acetons [508.3 K]^[122]**A.1.4. Dichte****Aceton** [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]:^[122]

$$\rho_{\text{Aceton}} = \frac{1.4098 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}{0.0367^A} \quad (\text{A.7})$$

mit:

$$A = 1 + \left(1 - \frac{T}{528.993}\right)^{0.1087}$$

Wasser [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]:^[122]

$$\rho_{\text{Wasser}} = 1000 \cdot \left(1.00 + 8.20 \cdot 10^{-6} \cdot t_{\text{°C}} - 5.79 \cdot 10^{-6} \cdot t_{\text{°C}}^2 + 1.52 \cdot 10^{-8} \cdot t_{\text{°C}}^3\right) \quad (\text{A.8})$$

in Gleichung A.8 sind:

 $t_{\text{°C}}$: Celsiustemperatur [°C]**Butylacrylat** [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]:^[123]

$$\rho_{\text{Butylacrylat}} = 9.18 \cdot 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} - 9.50 \cdot 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1} \cdot T \quad (\text{A.9})$$

Poly-Butylacrylat [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]:^[125]

$$\rho_{\text{Poly-Butylacrylat}} = 1080 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{A.10})$$

A.1.5. Wärmeleitfähigkeiten

Glas [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]:

$$\lambda_{\text{Glas}} = 1.16 \quad (\text{A.11})$$

Für den Reaktorinhalt wurde die Wärmeleitfähigkeit des Acetons angenommen.

Aceton [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]:^[122]

$$\lambda_{\text{Aceton}} = 0.2871 - 0.04233 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0.00019 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (\text{A.12})$$

Wasser [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]:^[122]

$$\lambda_{\text{Wasser}} = 0.3623 + 0.5066 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0.0581 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (\text{A.13})$$

A.1.6. Dynamische Viskositäten

Aceton [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]:^[122]

$$\eta_{\text{Aceton}} = e^{11.026 + \frac{875.34}{T}} \quad (\text{A.14})$$

Wasser [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]:^[122]

$$\eta_{\text{Wasser}} = e^{22.968 + \frac{3275.890}{T} + 0.017 \cdot T} \quad (\text{A.15})$$

A.1.7. Predici Skripte

Wärmebilanz_Reaktor:

```

Arguments 5
Batch:Vol value
Batch:Mass value
Batch:Temp value
Kondensator:Temp value
Mantel_Reaktor:Temp value

result1=0
//Assignment als lokale Variable
V_Reaktor=arg1 //Volumen des Reaktorinhalts [m3]
m_Reaktor=arg2 //Masse des Reaktorinhalts [kg]
T_Reaktor=arg3+273.15 //Reaktorinnentemperatur [K]
T_Kondensator=arg4+273.15 //Temperatur des Kondensatorinhalts [K]
T_Mantel_out=arg5+273.15 //Manteleinlauftemperatur (Reaktor) [K]
T_Ref=getkp("T_ref")+273.15 //Referenztemperatur [K]
T_Sdp_rein=getkp("Siedepunkt")+273.15 //Siedepunkt des Acetons [K]
b=eval("Molality",eval("Stoffmenge",getco("BA")+getco("IPA"),V_Reaktor),
eval("Masse",eval("Stoffmenge",getco("Afr"),V_Reaktor),getmmlow("Afr")))
dhv=eval("Verdampfungsenthalpie_Aceton",T_Reaktor,0) //Verdampfungsenthalpie des Acetons [J/kg]
Siedepunkt=eval4("Siedepunkt",T_Sdp_rein,dhv,getmmlow("Afr"),b)
//T_Mantel_in=getkp("T_Mantel_Reaktor")+273.15 //Mantelausgangstemperatur [K]
T_Mantel_in=eval("data_mantel_zulauf_temp",acttime(),0)+273.15 //Mantelausgangstemperatur [K]
TM=(T_Mantel_in+T_Mantel_out)/2 //Mittelwert der Manteltemperatur [K]
TRL=T_Sdp_rein //Ruecklauftemperatur = Siedetemperatur
cp_Reaktor=getcp_reac("Batch")*1000 //Waermekapazitaet der Reaktionsmischung [J/kg*K]

//Waermebilanzterm Heizung/Kuehlung ueber Mantel
kw=getkp("kw_Reaktor") //Waermedurchgangskoeffizient der Reaktorwand [W/m2*K]
//A_Reaktor=getkp("A_Reaktor") //Mantelflaeche des Reaktors [m2]
A_Reaktor=eval("Mantelflaeche",V_Reaktor,0) //Berechnung der Mantelflaeche [m2]
//kA=getkp("kA_Reaktor") //Produkt der Mantelflaeche und der Waermedurchgangskoeffizient [W/K]
//kA=eval("data_kA",acttime(),0)

```

A Anhang

```
kA=eval("k_wert_1",0,0)
q_Heiz=A_Reaktor*kA*(TM-T_Reaktor) //Heiz-/Kuehlleistung [W]
//q_Heiz=0

//Waermebilanzterm Reaktionswaerme
q_Reaktion=eval4("Reactionheat",eval4("Reaktionsgeschwindigkeit",1,getco("A"),0,getkp("kr")),
getkp("dhr"),V_Reaktor,0)//Reaktionswaerme [W]
q_Polyreaktion=eval4("Reactionheat",eval4("Reaktionsgeschwindigkeit",2,getco("BA"),
getmy("P_Radikal",0),getkp("k_p_BA_s")),getkp("dhr_BA"),V_Reaktor,0)
q_Reaktion=q_Reaktion+q_Polyreaktion

//Waermebilanzterm Verdampfung
dhv=eval("Verdampfungsenthalpie_Aceton",T_Reaktor,0) //Verdampfungsenthalpie des Acetons [J/kg]
m_Verdampfung=getkp("m_Verdampfung") //Massenstrom der Verdampfung [kg/s]
q_Verdampfung=-(dhv*m_Verdampfung) //Waermestrom des Phasenwechsels [W] = [J/kg] * [kg/s]

//Waermebilanzterm des konvektiven Waermestroms aus dem Kondensator in den Reaktor
cp_Aceton=eval("HC_Aceton",T_Reaktor,0) //Waermekapazitaet des fluessigen Acetons [J/kg*K]
m_Kondensat=getkp("m_Kondensat") //Massenstrom des Kondensats in [kg/s]
q_Kondensat=cp_Aceton*m_Kondensat*(TRL-T_Reaktor) //Konvektiver Waermestrom des Kondensats [W]
//q_Kondensat=cp_Aceton*m_Kondensat*(T_Kondensator-T_Reaktor)
//Konvektiver Waermestrom des Kondensats [W] bei aktivierter Kondensatorbilanz

//Leistung des Innenheizers
//q_input=getkp("q_input") //Leistung des Innenheizers [W]
q_input=eval("data_q_input",acttime(),0)

//Akkumulierter Warmîstrom [W]
q_Gesamt=q_Heiz+q_Reaktion+q_Verdampfung+q_Kondensat+q_input

//Temperaturveraenderung in K/s
dT=q_Gesamt/(cp_Reaktor*m_Reaktor)
result1=dT
```

Siedestrom:

```
Arguments 5
Batch:Vol value
Batch:Mass value
Batch:Temp value
Kondensator:Temp value
Mantel_Reaktor:Temp value

result1=0
result2=0

//Reset des Verdampfungsstrom zu Beginn der Simulation
if (acttime()==0){
m_Verdampfung=0
result1=m_Verdampfung
result2=setkp("m_Verdampfung",m_Verdampfung)}

//Assignment als lokale Variable
V_Reaktor=arg1 //Volumen des Reaktorsinhalts [m3]
m_Reaktor=arg2 //Masse des Reaktorinhalts [kg]
T_Reaktor=arg3+273.15 //Reaktorinnentemperatur [K]
T_Kondensator=arg4+273.15 //Temperatur des Kondensatorinhalts [K]
T_Mantel_out=arg5+273.15 //Mantelablauftemperatur (Reaktor) [K]
T_Ref=getkp("T_ref")+273.15 //Referenztemperatur [K]
T_Sdp_rein=getkp("Siedepunkt")+273.15 //Siedepunkt des Acetons [K]
dhv=eval("Verdampfungsenthalpie_Aceton",T_Reaktor,0) //Verdampfungsenthalpie des Acetons [J/kg]
Siedepunkt=68+273.15
//Siedepunkt=eval("data_siedepunkt",acttime(),0)+273.15
T_Mantel_in=eval("data_mantel_zulauf_temp",acttime(),0)+273.15 //Manteleinlauftemperatur (Reaktor) [K]
T_MantelM=(T_Mantel_out+T_Mantel_in)/2 //Mittlere Temperatur des Reaktormantels [K]
TRL=T_Sdp_rein //Ruecklauftemperatur [K]
cp_Reaktor=getcpreatc("Batch")*1000 //Waermekapazitaetder Reaktionsmischung [J/kg*K]

//Waermebilanzterm Reaktionswaerme
q_Reaktion=eval4("Reactionheat",eval4("Reaktionsgeschwindigkeit",1,
getco("A"),0,getkp("kr")),getkp("dhr"),V_Reaktor,0)//Reaktionswaerme [W]
q_Polyreaktion=eval4("Reactionheat",eval4("Reaktionsgeschwindigkeit",
2,getco("BA"),getmy("P_Radikal",0),getkp("k_p_BA_s")),getkp("dhr_BA"),V_Reaktor,0)
q_Reaktion=q_Reaktion+q_Polyreaktion

//Waermebilanzterm des Waermestroms aus/in den Reaktormantel
kw=getkp("kw_Reaktor") //Waermedurchgangskoeffizient der Reaktorwand [W/m2*K]
A_Reaktor=getkp("A_Reaktor") //Mantelflaeche des Reaktors [m2]
kA=getkp("kA_Reaktor") //Produkt aus Mantelflaeche und Waermedurchgangskoeffizient [W/K] = [W/m2*K] * [m2]
q_Heiz=kA*(T_MantelM-T_Reaktor) //Heiz-/Kuehlleistung [W] = [W/K] * ([T]-[T])
```

```
//q_Heiz=0

//Waermebilanzterm des konvektiven Waermestroms aus den Kondensator in den Reaktor
cp_Aceton=eval("HC_Aceton",T_Reaktor,0) //WaermeWkapazitaetdes fluessigen Acetons [J/kg*K]
m_Kondensat=eval("m_Kondensat",0,0) //Massenstrom des Kondesats [kg/s]
q_Kondensat=cp_Aceton*m_Kondensat*(TRL-T_Reaktor) //Konvektiver Waermestrom des Kondensats [W]
//q_Kondensat=cp_Aceton*m_Kondensat*(T_Kondensator-T_Reaktor)
//Konvektiver Waermestrom des Kondensats [W] bei aktivierter Kondensatorbilanz

//Waermebilanzterm Innenheizung
//q_input=getkp("q_input") //Leistung der Innenheizung [W]
q_input=eval("data_q_input",acttime(),0)

//Akkumulierter Waermestrom [W]
q_Gesamt=q_Reaktion+q_Kondensat+q_Heiz+q_input

//Berechnung der hypothetischen Temperaturveraenderung
dT=q_Gesamt/(cp_Reaktor*m_Reaktor) //Hypothetische Temperaturveraenderung [K/s]
timestep=gettimestep()
hypT=(T_Reaktor+dT) //Hypothetische Temperatur nach der Temperaturveraenderung [K] = [K] + [K/s] * [s]
diff=hypT-Siedepunkt //Differenz zwischen der hypothetischen Temperatur und der Siedetemperatur [K]

//Abfrage ob die berechnete Differenz groesser als 0 ist, falls ja wird der resultierende Siedestrom berechnet.
if (diff > 0){
//Siedestrom [kg/s] = ([K] * [J/kg*K] * [kg] / [J/kg] + [J/kg*K] * ([K] - [K])) * [1/s]
m_Verdampfung=(diff*cp_Reaktor*m_Reaktor)/(dhv)}
else //wenn nicht, wird der resultierende Siedestrom = 0 gesetzt
{m_Verdampfung=0}

result1=m_Verdampfung
result2=setkp("m_Verdampfung",m_Verdampfung)
```

k_S:

```
result1=0
k=arg1 //Geschwindigkeitskonstante der Verdampfung [1/s]
M=getmmlow("Afr") //Molare Masse des Acetons [g/mol]
Verlust=getkp("Verlustfaktor") //[-]
m_Verdampfung=Verlust*eval("Siedestrom_1",0,0)
//Massenstrom der Verdampfung [kg/s]
n_Verdampfung=m_Verdampfung/M //Stoffmengenstrom der Verdampfung [mol/s]
//Modifizierte Geschwindigkeitskonstante
kv=n_Verdampfung/(getco("Afr")*getvol("Batch"))
result1=kv*k
```

m_{RL}:

```
Arguments 1
Kondensator:Mass value

result1=0
result2=0

if (acttime()==0){
m=0
result1 = m
result2 = setkp("m_Kondensat",m)}

mass_reactor=arg1 //Masse im Reaktor [kg]

if (mass_reactor > 1e-9){
tau=getkp("tau") //Verweilzeit Ruecklaufrohr [s]
m=mass_reactor*(1/tau)} //Massenstrom [kg/s]
else{
m=0}

result1 = m
result2 = setkp("m_Kondensat",m)
```

k_{RL}:

```
result1=0
k=arg1 //Geschwindigkeitskonstante des Ruecklaufs [1/s]
m=eval("m_Kondensat",0,0) //Massenstrom des Kondensats [kg/s]
if (m==0){
result1=k*0}
```

```
else{
M=getmmolw("Afk") //Molare Masse des Acetons [kg/mol]
n=m/M //Stoffmengenstrom des Kondensats [mol/s]
n2=getco("Afk")*getvol("Kondensator")
k_Kondensat=n/n2 //Modifizierte Geschwindigkeitskonstante [1/s]
result1=k_Kondensat*k}
```

k-Wert:

```
Arguments 2
Batch:Temp value
Mantel_Reaktor:Temp value

T_Reaktor=arg1+273.15
T_Mantel_out=arg2+273.15
T_Mantel_in=eval("data_mantel_zulauf_temp",acttime(),0)+273.15
TM=(T_Mantel_out+T_Mantel_in)/2

//Waermedurchgang Mantelseitig
visco_wasser=eval("visco_wasser",TM,0) //Dynamische Viskositaet des Wassers [Pa*s]
rho_wasser=eval("Dichte_Wasser",TM,0) //Dichte des Wassers [kg/m3]
lamda_wasser=eval("Waermeleitfaehigkeit_Wasser",TM,0) //Waermeleitfaehigkeit Wasser [W/m*K]
cp_wasser=eval("HC_Wasser",TM,0) //Spezifische Waernekapazitaet [J/kg*K]
L_Mantel=0.01 //Charakteristische Laenge Mantel [m]
ls=L_Mantel*1.633
A_Mantel=pow(L_Mantel/2,2)*getkp("pi") //Flaechе Einlauf [m2]
volumenstrom_Mantel=eval("data_mantel_volumenstrom",acttime(),0)*1.66e-5 //Volumenstrom im Mantel [m3/s]
v_Mantel=volumenstrom_Mantel/A_Mantel //Stroemungsgeschwindigkeit Mantel [m/s]
vs=volumenstrom_Mantel/(ls*0.0135)
vh=pow(vs*v_Mantel,0.5)
Re_Mantel=eval4("Reynoldszahl",vh,ls,rho_wasser,visco_wasser) //Reynoldszahl Mantel [-]
Pr_Mantel=eval4("Prandtlzahl",visco_wasser,cp_wasser,lamda_wasser,0) //Prandtlzahl Mantel [-]
Nu_Mantel=eval("Nusselt_Kuehlseitig",Re_Mantel,Pr_Mantel) //Nusseltzahl im Mantel [-]
alpha_mantel=eval4("Heat_Transfer_Koeffizient",Nu_Mantel,lamda_wasser,L_Mantel,0) //Waermeuebergangskoeffizient Mantel [W/m2*K]

//Waermedurchgang Glas
lamda_Glas=1.16 //Waermeleitfaehigkeit [W/K*m]
d_Glas=0.005 //Wandstaerke Glas [m]
alpha_glas=lamda_Glas/d_Glas //Waermeuebergangskoeffizient Glas [W/m2*K]

//Waermedurchgang Reaktorseitig
visco_aceton=eval("visco_aceton",T_Reaktor,0) //Dynamische Viskoesitaet Reaktor [Pa*s]
rho_aceton=getdensity("Batch") //Dichte im Reaktor [kg/m3]
lamda_aceton=eval("Waermeleitfaehigkeit_Aceton",T_Reaktor,0) //Waermeleitfaehigkeit im Reaktor [W/m*K]
cp_aceton=getcpreac("Batch")//eval("HC_Aceton",T_Reaktor,0) //Waernekapazitaet im Reaktor [J/kg*K]
L_ruehrer=0.115 //Durchmesser des Ruehrers [m]
d_Reaktor=0.120 //Durchmesser des Reaktors [m]
N=1.16 //Ruehrerdrehzahl [U/s]
v_Batch=L_ruehrer*N //Ruehrergeschwindigkeit [m/s]
Re_Reaktor=eval4("Reynoldszahl",v_Batch,L_ruehrer,rho_aceton,visco_aceton) //Reynoldszahl Reaktor [-]
Pr_Reaktor=eval4("Prandtlzahl",visco_aceton,cp_aceton,lamda_aceton,0) //Prandtlzahl Reaktor [-]
A_Reaktor=0.49 //Koeffizient fuer Nusseltzahl (Ruehrerabhaengig)
Nu_Reaktor=eval4("Nusselt_Reaktorseitig",Re_Reaktor,Pr_Reaktor,A_Reaktor,0) //Nusseltzahlreaktor [-]
alpha_reaktor=eval4("Heat_Transfer_Koeffizient",Nu_Reaktor,lamda_aceton,d_Reaktor,0) //Waermeuebergangskoeffizient [W/m2*K]

k1=(1/alpha_mantel)+(1/alpha_glas)+(1/alpha_reaktor) //Waermedurchgangswiderstand [m2*K/W]
k=1/k1 //Waermedurchgangskoeffizient [W/m2*K]
Heizflaeche=eval("Mantelflaeche",0,0) //Aktive Mantelflaeche [m2]

result1 = k*Heizflaeche
```

Mantelfläche:

```
Arguments 1
Batch:Vol value

V_Reaktor=arg1 //Volumen der Reaktionsloesung [m3]
result1 = 0
pi=getkp("pi") //Zahl Pi
r_Reaktor=0.06 //Radius des Reaktors [m]
h_Reaktor=0.12 //Hoehe des Reaktors [m]
h_Kugel_Segment=0.02 //Hoehe des Kugelsegments [m]

//Volumen des Kugelsegmentes [m3]
V_Kugel_Segment=((pi*h_Kugel_Segment)/6)*(3*pow(r_Reaktor,2)+pow(h_Kugel_Segment,2))

//Berechnung des Volumens im Zylindersegment [m3]
V_aktiv=V_Reaktor-V_Kugel_Segment
```

```
//Berechnung der aktiven Hoehe [m]
h_aktiv=V_aktiv/(pi*pow(r_Reaktor,2))

//Berechnung der aktiven Mantelflaeche [m2]
A_aktiv=2*pi*r_Reaktor*h_aktiv+pi*(pow(r_Reaktor,2)+pow(h_Kugel_Segment,2))

result1=A_aktiv
```

A.2. Bilanzierung und Modellierung eines Hochdruck-Wärmestau-Kalorimeters

A.2.1. Abmessungen und Materialien der Bauteile

In der folgenden Tabelle A.1 sind die Maße und Materialien der einzelnen Bauteile des Druck-Wärmestau-Kalorimeters zusammengefasst.

Tabelle A.1: Maße der Bauteile und Zwischenräume sowie deren Materialien im Kalorimeter.

Bauteil	Größe	Länge	Material
Messzelle	Durchmesser	50 mm	Stahl 1.4404
	Höhe	65 mm	
	Wandstärke	0.5 mm	
Zulaufrohre	Durchmesser	3.175 mm	Stahl 1.4571
Autoklav	Durchmesser	50 mm	Stahl 1.4404
	Höhe ¹	227 mm	
	Wandstärke	54 mm	
Deckel	Höhe	54 mm	Stahl 1.4404
Deckelisolierung	Höhe	10 mm	Glasfaser
Heizung	Durchmesser/Außen	102 mm	Aluminium
	Durchmesser/Innen	72 mm	
	Wandstärke	15 mm	
	Höhe	131 mm	
Bodenhalterung	Höhe	53 mm	Stahl 1.4404
Schrauben	Durchmesser	15 mm	Stahl 1.7709
Muttern	Kantenlänge	32 mm	

*1: Die Höhe des Autoklav setzt sich zusammen aus: 152 mm + 30 mm (Halterung der Innenheizung) + 53 mm (Bodenhalterung) - 2 · 4 mm (Überlappung bei Dichtringen).

A.2.2. In den Simulationen verwendete Stoffwerte

Im folgenden werden alle für die Modellierung des Druck-Wärmestau-Kalorimeters verwendeten Stoffe mit ihren jeweiligen Stoffdaten und Quellen zusammengefasst.

Aluminium:

Die Stoffwerte wurden der Stoffdatenbank von COMSOL entnommen.^[95]

Wärmekapazität:

$$c_p = 904 \text{ [J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Dichte:

$$\rho = 2700 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda = 237 \text{ [W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Thermischer Ausdehnungskoeffizient:

$$\alpha_{\text{iso}} = 23.1 \cdot 10^{-6} [\text{K}^{-1}]$$

Basilon PN 200:

Die Stoffwerte wurden den zugehörigen Datenblatt entnommen. Für die Dichte und dynamische Viskosität wurden aus den Daten temperaturabhängige Korrelationen erstellt. [128]

Wärmekapazität:

$$c_p = 1560 [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Dichte:

$$\rho = 1261 [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] - 0.77709 [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \cdot T$$

Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda = 0.131 [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Isentropenexponent:

$$\kappa = 1 [-]$$

Dynamische Viskosität:

$$\eta = 2698.48 [\text{Pa} \cdot \text{s}] \cdot e^{-\frac{T}{31.11[\text{K}]} + 0.020 [\text{Pa} \cdot \text{s}]}$$

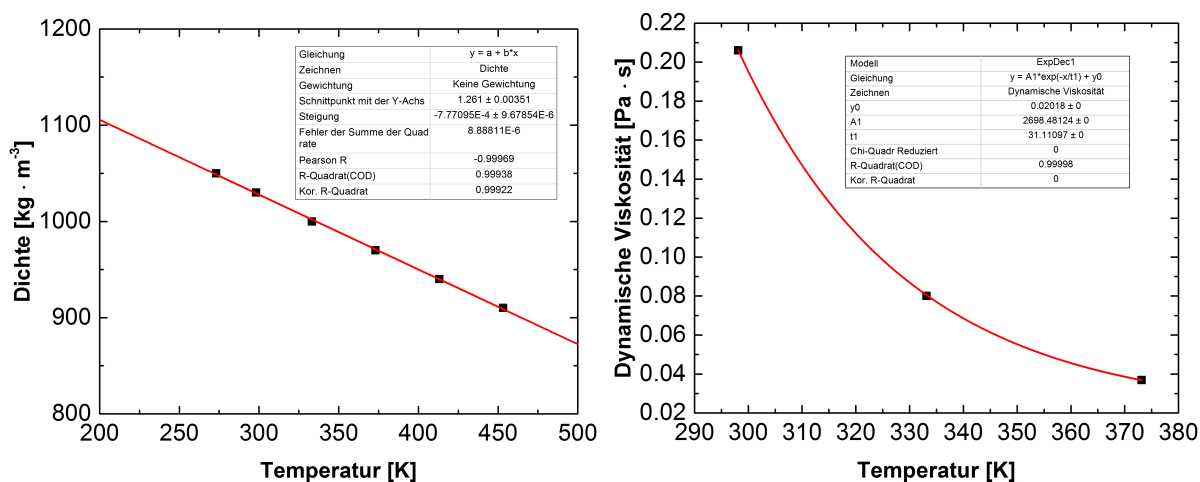


Abbildung A.1: Temperaturabhängige Korrelationen für die Dichte (linke Seite) und dynamische Viskosität (rechte Seite).

Luft:

Die Stoffwerte wurden der Stoffdatenbank von COMSOL in Form verschiedener temperaturabhängiger (und druckabhängiger) Korrelationen entnommen. [95]

Isentropenexponent:

$$\kappa = 1.4 [-]$$

Mineralwolle:

Die Stoffwerte wurden der Stoffdatenbank von COMSOL entnommen. [95]

Wärmekapazität:

$$c_p = 840 \text{ [J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Dichte:

$$\rho = 100 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda = 0.04 \text{ [W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Isentropenexponent:

$$\kappa = 1.0 \text{ [-]}$$

Mineralwolle:

Die Stoffwerte der Mineralwolle wurde den Wärmeetlas entnommen.^[122]

Wärmekapazität:

$$c_p = 840 \text{ [J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Dichte:

$$\rho = 100 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda = 0.04 \text{ [W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Isentropenexponent:

$$\kappa = 1.0 \text{ [-]}$$

Stickstoff:

Die Stoffwerte wurden der Stoffdatenbank von COMSOL in Form verschiedener temperaturabhängiger (und druckabhängiger) Korrelationen entnommen.^[95]

Isentropenexponent:

$$\kappa = 1.4 \text{ [-]}$$

Stahl 1.4404, 1.4571:

Die Stoffwerte wurden den zugehörigen Datenblatt entnommen.^[138]

Wärmekapazität:

$$c_p = 500 \text{ [J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Dichte:

$$\rho = 8000 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda = 15 \text{ [W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Isentropenexponent:

$$\kappa = 1.0 [-]$$

Stahl 1.7709:

Die Stoffwerte wurden den zugehörigen Datenblatt entnommen.^[139]

Wärmekapazität:

$$c_p = 342 [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Dichte:

$$\rho = 2310 [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda = 11.2 [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Isentropenexponent:

$$\kappa = 1.0 [-]$$

Wasser:

Die Stoffwerte wurden der Stoffdatenbank von COMSOL in Form verschiedener temperaturabhängiger Korrelationen entnommen.^[95]

Isentropenexponent:

$$\kappa = 1.0 [-]$$

A.2.3. Verwendete Netzgrößen

Modell 1: General Physics Mesh Fine

Element Size Parameter:

Maximum element size: 0.262 m

Minimum element size: 0.00328 m

Maximum element growth rate: 1.45

Curvature factor: 0.5

Resolution grow rate: 0.6

Mesh Elements:

Number of elements: 114 411

Minimum element quality: 0.01904

Average element quality: 0.5908

Element volume ration: $5.32 \cdot 10^{-7}$

Mesh volume: 0.009895 m³

Modell 2: General Physics Mesh Finer

Element Size Parameter:

Maximum element size: 0.044 m

Minimum element size: 0.0032 m

Maximum element growth rate: 1.4

Curvature factor: 0.4

Resolution grow rate: 0.7

Mesh Elements:

Number of elements: 205 271

Minimum element quality: 0.001335

Average element quality: 0.585

Element volume ration: $3.255 \cdot 10^{-7}$

Mesh volume: 0.2441 m³

Modell 3: General Physics Mesh Finer

Element Size Parameter:

Maximum element size: 0.044 m

Minimum element size: 0.0032 m

Maximum element growth rate: 1.4

Curvature factor: 0.4

Resolution grow rate: 0.7

Mesh Elements:

Number of elements: 227 370

Minimum element quality: 0.005557

Average element quality: 0.5867

Element volume ration: $2.233 \cdot 10^{-7}$

Mesh volume: 0.249 m³

B. Chemikalienverzeichnis: Sicherheit und Entsorgung

In der folgenden Tabelle B.1 sind die im Rahmen der Forschung zu dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Gefahrstoffe inklusive der zugehörigen Sicherheitsbestimmungen und Informationen zur Entsorgung aufgelistet.

Tabelle B.1: Informationen zur Sicherheit und Entsorgung der eingesetzten Chemikalien.

Substanz	GHS-Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung*
Aceton ^[140] CAS-Nummer: 67-64-1	 	H225, H319, H336, EUH066	P210, P240, P305+P351+P338, P403+P233	1
Butylacrylat ^[140] CAS-Nummer: 141-32-2	 	H226, H302+H312+H332, H315, H317, H319, H335, H412	P261, P273 P280 P305+P351+P338	2
2-Propanol ^[140] CAS-Nummer: 67-63-0	 	H225, H319, H336	P210, P233, P240 P305+P351+P338 P403+P235	1
VA-70 ^{I [141]} CAS-Nummer: 15545-97-8		H242, H412	P210, P220, P234, P273 P280, P370+P378, P411 P403+P235, P420, P501	3
Basilone PN 200 ^[142] CAS-Nummer: 68083-14-7	Kein Gefahrstoff	-	-	1

(¹): 2,2'-Azobis[4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril]

*Informationen zur Entsorgung:

- (1) Im Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel entsorgen.
- (2) Als Reinstoff im Gebinde oder stark verdünnt im Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel entsorgen.
- (3) Lösen in Aceton und anschließend im Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel entsorgen.

