

*Experimentelle Optimierung eines
isoperibolen
Reaktionskalorimeters und
statistische Validierung der
kalorimetrischen Messung*

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
am Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Leonid Lewschin

Hamburg, 2017

Meiner Familie gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz in der Zeit vom 1. Mai 2013 bis 31. März 2017 im Fachbereich Chemie am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg angefertigt. Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben.

Hamburg, den. 20.10.2017

Leonid Lewschin

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz, Universität Hamburg

2. Gutachter: Prof. Dr. G. A. Luinstra, Universität Hamburg

Tag der Disputation: 14.11.2017

Danksagung

Vor allem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz für die spannende Themenstellung, fachliche Betreuung, finanzielle Unterstützung der Promotion und Endkorrektur der vorliegenden Arbeit herzlich bedanken. Ich bin ihm für sein Verständnis und Vertrauen sehr verbunden.

Herrn Prof. Dr. Gerrit Luinstra danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Einen großen Dank richte ich auch an Herrn Dr. Werner Pauer als Quelle vieler interessanter Ideen und vernünftiger Ratschläge sowie für zahlreiche Diskussionen zu verschiedensten Themen und Korrekturen von geschriebenem Material.

Meinem Kollegen Sebastian Leitzbach danke ich für die stetige Unterstützung, regen Diskussionen und Zusammenarbeit im Bereich der Reaktionskalorimetrie.

Ein spezieller Dank gilt dem Mitarbeiter des Instituts Michael Gröger für seine Unterstützung bei technischen Fragen und die Hilfe bei Korrektur der vorliegenden Arbeit.

Meiner Kollegin Doris Wong danke ich für die Hilfe bei der Übersetzung der Zusammenfassung ins Englische, aber auch für die Korrektur der Arbeit.

Dem ganzen Arbeitskreis Moritz danke ich für die Hilfsbereitschaft aller Mitglieder und die freundliche Atmosphäre, die meine Integration und erfolgreiche Arbeit ermöglichte. Kollegen wie Dr. Dennis Meister, Dr. Danny Antes, Dr. Christian Nörnberg, Dr. Christian Bernstein, Dr. Matthias Griesing, Dr. Annelie Halfar, Sergej Diez, Eugen Fomenko, Adrian Kettelsen, Baldur Schröter, Nicole Monien, Julian Koch, Kristina Rossow, Mario Quade, Steven Rüscher, Franziska Griesing, Alexandra Baljak, Patrick Thiele und die Mitarbeiterin Susanne Grieser möchte ich unbedingt erwähnen.

Die vorliegende Arbeit wäre ohne Unterstützung von Mitarbeitern des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg nicht möglich gewesen. Deswegen möchte ich Cornelia Zhu, Holger Stockhusen, Peter Harry, Kathleen Pruntsch, Matthias Oswald und Ansgar Weidner herzlich danken. Extra sage ich danke Siegfried Uselis aus dem Institut für Physikalische Chemie für seine nette Hilfe beim Aufbau von Reaktoren zum Kalorimeter.

Einen besonderen Dank richte ich an meine ganze Familie, insbesondere aber meine Frau Alina, die mich immer motiviert hat und deren Unterstützung ich jeden Tag gespürt habe.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Summary	2
3	Einleitende Publikationsanalyse und Zielsetzung	5
3.1	Publikationsanalyse zu Kalorimetrie und Validierung	5
3.2	Zielsetzung	8
4	Theoretischer Teil	10
4.1	Definition der Kalorimetrie.....	10
4.2	Betriebsweisen der Kalorimeter.....	10
4.2.1	Adiabatische Betriebsweise	13
4.2.2	Isotherme Betriebsweise.....	15
4.2.1	Isoperibole Betriebsweise.....	19
4.3	Validierungsprozess der kalorimetrischen Daten	22
4.3.1	Bestimmungsgrenze in einer kalorimetrischen Methode	26
4.3.2	Präzision und Richtigkeit in einer kalorimetrischen Methode	35
4.3.3	Robustheit in einer kalorimetrischen Methode.....	43
4.4	Definition der Zeitkonstante	45
4.4.1	Die Zeitkonstante eines isoperibolen Kalorimeters.....	49
4.4.2	Graphische Methoden zur Bestimmung der Zeitkonstante	54
5	Experimenteller Teil	59
5.1	Das isoperibole Kalorimeter CalWin.....	59
5.1.1	Aufbau und Funktion.....	60
5.1.2	Messdatenauswertung.....	64
6	Ergebnisse und Diskussion	74
6.1	Optimierung des Kalorimeters.....	74
6.1.1	Auswahl des Magnetrührstabes für das Ballastgefäß	75
6.1.2	Auswahl des Rührers für den Reaktor	82
6.1.3	Auswahl des Reaktors	89
6.1.1	Einsatz des Strombrechers in den Reaktor und in das Ballastgefäß.....	92
6.1.2	Auswahl der Heizpatrone	95
6.1.3	Bestimmung der Zeitkonstante unter optimierten Bedingungen.....	99
6.2	Statistische Validierung der kalorimetrischen Messung.....	103
6.2.1	Ermittlung der Bestimmungsgrenze der kalorimetrischen Messung.....	103
6.2.2	Ermittlung der Präzision der kalorimetrischen Messung	112
6.2.3	Ermittlung der Richtigkeit der kalorimetrischen Messung.....	115
6.2.4	Ermittlung der Robustheit der kalorimetrischen Messung	119
6.3	Kalorimetrische Untersuchung von Testreaktionen	123

Inhaltsverzeichnis

6.3.1	Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	123
6.3.2	Lösungspolymerisation von MMA in Toluol	127
7	Anhang	133
7.1	Geräteverzeichnis.....	133
7.1.1	Isoperiboles Reaktionskalorimeter CalWin.....	133
7.1.2	Reaktionskalorimeter RC1	136
7.1.3	Reaktionskalorimeter CPA102.....	136
7.2	Verwendete Software.....	137
7.3	Verwendete Chemikalien.....	137
7.4	Wissenschaftlicher Werdegang.....	139
7.5	Literaturverzeichnis	140

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: <i>k</i> -Faktoren zur Berechnung der Bestimmungsgrenze	26
Tab. 2: Konstante und variierte Parameter bei Auswahl des Magnetrührstabes	77
Tab. 3: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem 50mm-Rührstab	78
Tab. 4: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem 60mm-Rührstab	78
Tab. 5: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem 70mm-Rührstab	79
Tab. 6: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem 80mm-Rührstab	79
Tab. 7: Konstante und variierte Parameter bei Auswahl des Rührers	84
Tab. 8: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem Blattrührer	85
Tab. 9: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem Ankerrührer	85
Tab. 10: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem Inter-MIG-Rührer	86
Tab. 11: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem Impellerrührer	86
Tab. 12: Charakteristika der untersuchten Reaktoren	90
Tab. 13: Konstante und variierte Parameter bei Auswahl des Reaktors	91
Tab. 14: Erhaltene Parameter bei der Untersuchung von Reaktoren	91
Tab. 15: Erhaltene Parameter bei der Untersuchung von Strombrechern: 1) ohne Strombrecher; 2) im Reaktor; 3) im Reaktor und Ballastgefäß.	93
Tab. 16: Ergebnistabelle bei der Untersuchung von Heizpatronen	97
Tab. 17: Experimentelle Daten zum Aufbau von WILSON-Plots	101
Tab. 18: Die Zeitkonstanten des Systems im Reaktor und Ballastgefäß nach zwei Methoden ...	103
Tab. 19: Blindwerte der Reaktortemperatur und berechnete Kenngrößen zur Ermittlung des kritischen Messwertes nach der direkten Methode	104
Tab. 20: Blindwerte der Ballastgefäßtemperatur und berechnete Kenngrößen zur Ermittlung des kritischen Messwertes nach der direkten Methode	105
Tab. 21: Maximale Temperatur je nach der mittleren Leistungsgröße zum Aufbau der Kalibriergeraden nach der direkten Methode	106
Tab. 22: Eingetragene Leistung und berechnete maximale Temperaturdifferenzen	107
Tab. 23: Quadrat der eingetragenen Leistung und berechneten maximalen Temperaturdifferenzen	109
Tab. 24: Berechnete Kenngrößen bei Ermittlung der Quadratsumme Q_{xx} für jede Messreihe .	110
Tab. 25: Berechnete Kenngrößen bei Ermittlung der Quadratsumme Q_{yy} für jede Messreihe .	110
Tab. 26: Übrige berechnete Kenngrößen bei Ermittlung des kritischen Messwertes	110
Tab. 27: Ausgangs- und Berechnungsdaten im Laufe der Ermittlung der Präzision der kalorimetrischen Ergebnisse	113
Tab. 28: Ausgangs- und Berechnungsdaten zur Ermittlung der Messpräzision	114
Tab. 29: Ausgangs- und Berechnungsdaten zur Ermittlung der Auswertpräzision	115
Tab. 30: Ausgangs- und Berechnungsdaten zur Ermittlung der Richtigkeit der ausgewerteten gesamten Wärme	116
Tab. 31: Daten zur Ermittlung von Wiederfindungsfunktion	117
Tab. 32: Daten zur Ermittlung der Robustheit bei der veränderten Manteltemperatur des isoperibolen Kalorimeters und Ergebnisse	120
Tab. 33: Daten zur Ermittlung der Robustheit beim veränderten Befüllungs-niveau des Reaktors und Ergebnisse	121
Tab. 34: Daten zur Prüfung auf Verfahrens-stabilität und Ergebnisse	122
Tab. 35: Reaktionsenthalpie der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid an verschiedenen Kalorimetern bei 25 °C	124
Tab. 36: Kalorimetrische Ergebnisse für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid vor und nach der Optimierung des Kalorimeters	125
Tab. 37: Relative Fehler der Kalibrierphasen bei der Lösungspolymerisation von MMA	128
Tab. 38: Kalorimetrische Ergebnisse für die Lösungspolymerisation von MMA bei 70 und	

Tabellenverzeichnis

80 °C.....	129
Tab. 39: GC- und GPC-Ergebnisse der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol.....	131

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Suchergebnisse des Begriffes „Calorimetry“ in SciFinder.....	5
Abb. 2: Suchergebnisse des Begriffes „Reaction calorimetry“ in SciFinder	6
Abb. 3: Suchergebnisse des Begriffes „Validation“ in SciFinder	7
Abb. 4: Suchergebnisse des Begriffes „Statistical validation“ in SciFinder	7
Abb. 5: Schematische Darstellung eines Kalorimeters	11
Abb. 6: Bilanzierung eines Kalorimeters	12
Abb. 7: Reaktor- und Manteltemperatur bei adiabatischer Betriebsweise	14
Abb. 8: Reaktor- und Manteltemperatur bei isothermer Betriebsweise.....	15
Abb. 9: Wirkungsprinzip eines Wärmeflusskalorimeters	16
Abb. 10: Wirkungsprinzip eines Wärmebilanzkalorimeters.....	18
Abb. 11: Reaktor- und Manteltemperatur bei isoperiboler Betriebsweise	19
Abb. 12: Aufbau eines isoperibolen Kalorimeters mit einem zusätzlichen Bilanzraum	20
Abb. 13: Messung (a) und Berechnung (b) in der HPLC-Methode	23
Abb. 14: Messung (a) und Berechnung (b) in der isoperibolen Kalorimetrie	24
Abb. 15: Überlappung der Blind- und Temperaturwertverteilung an der Nachweisgrenze	28
Abb. 16: Überlappung der Blind- und Temperaturwertverteilung an der Erfassungsgrenze	28
Abb. 17: Überlappung der Blind- und Temperaturwertverteilung an der Bestimmungsgrenze	29
Abb. 18: Vorgehensweise bei der Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach zwei Methoden	29
Abb. 19: Leerwertmethode zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze	32
Abb. 20: Kalibriermethode zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze	32
Abb. 21: Schematische Darstellung der Präzision, Richtigkeit und Genauigkeit.....	36
Abb. 22: Höhe Präzision und hohe Richtigkeit	37
Abb. 23: Kleine Präzision und kleine Richtigkeit	37
Abb. 24: Höhe Präzision und geringe Richtigkeit.....	38
Abb. 25: Geringe Präzision und hohe Richtigkeit.....	38
Abb. 26: Systematische Abweichungen (Geraden b und c) und Idealfall der Wiederfindungsgerade (a).....	42
Abb. 27: Berechnungsalgorithmus der Prüfung auf Robustheit der kalorimetrischen Methode ..	44
Abb. 28: Radioaktiver Zerfall von Uranium-238	46
Abb. 29: Entladen des Kondensators	47
Abb. 30: Verlauf einer Reaktion erster Ordnung	48
Abb. 31: Abkühlung von Wasser	49
Abb. 32: Abhängigkeit der Zeitkonstante des Kalorimeters.....	54
Abb. 33: Tangentenmethode zur Bestimmung der Zeitkonstante des Kalorimeters	55
Abb. 34: 2-Punkt-Methode zur Bestimmung der Zeitkonstante des Kalorimeters	56
Abb. 35: Tangenten- und Punkt-Methode zur Bestimmung der Zeitkonstante des Kalorimeters ..	57
Abb. 36: Fit-Methode zur Bestimmung der Zeitkonstante des Kalorimeters	57
Abb. 37: Das isoperibole Reaktionskalorimeter CalWin	59
Abb. 38: Aufbau des isoperibolen Kalorimeters CalWin	60
Abb. 39: Schema des Versuchsaufbaus	62
Abb. 40: LabVIEW-Anwendung für kalorimetrische Messungen	63
Abb. 41: LabVision-Anwendung für kalorimetrische Messungen.....	64
Abb. 42: Hauptschritte von Mathematica-Sheet für Datenauswertung	65
Abb. 43: Typischer Wärmestrom mit der Verschiebung	69
Abb. 44: Ermittlung der Verschiebung des berechneten Wärmestromes.....	69
Abb. 45: Automatische Anpassung bei der Auswertung von kalorimetrischen Daten	70
Abb. 46: Wärmestrom der Reaktionsphase ohne und mit Anpassung.....	71
Abb. 47: Einsetzen von Integrationsgrenzen bei der Datenauswertung:	73
Abb. 48: Die in der Arbeit verwendeten Magnetrührstäbe	77

Abbildungsverzeichnis

Abb. 49: Wärmedurchgangswert vom Ballastgefäß zum Mantel beim Einsatz verschiedener Rührstäbe.....	80
Abb. 50: Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Ballastgefäß beim Einsatz verschiedener Rührstäbe.....	80
Abb. 51: Mittlere Kühlkonstante des Kalorimeters beim Einsatz verschiedener Rührstäbe	81
Abb. 52: Zeitkonstante des Systems beim Einsatz verschiedener Rührstäbe: a) Reaktor; b) Ballastgefäß.....	81
Abb. 53: Die in der Arbeit verwendeten Rührer	83
Abb. 54: Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Ballastgefäß beim Einsatz verschiedener Rührer.....	87
Abb. 55: Wärmedurchgangswert vom Ballastgefäß zum Mantel beim Einsatz verschiedener Rührer.....	87
Abb. 56: Mittlere Kühlkonstante beim Einsatz verschiedener Rührer	88
Abb. 57: Zeitkonstante des Systems beim Einsatz verschiedener Rührer: a) Reaktor; b) Ballastgefäß.....	88
Abb. 58: Die in der Arbeit verwendeten Reaktoren	89
Abb. 59: Geometrieform der verwendeten Reaktoren.....	90
Abb. 60: Wärmeströme bei der Auswertung über den Reaktor: 1) Stahl; 2) Bronze; 3) Kupfer; 4) Aluminium.	92
Abb. 61: Die verwendeten Strombrecher	93
Abb. 62: Wärmestrom bei der Auswertung über den Reaktor: 1) ohne Strombrecher; 2) im Reaktor; 3) im Reaktor und Ballastgefäß.....	94
Abb. 63: Wärmestrom bei der Auswertung über das Ballastgefäß: 1) ohne Strombrecher; 2) im Reaktor; 3) im Reaktor und Ballastgefäß.....	95
Abb. 64: Die in der Arbeit verwendeten Heizpatronen	96
Abb. 65: Leistungsverteilung in den untersuchten Heizpatronen nach 3 Minuten vom Start des Wärmeeintrags: 1) Niggeloh, 5.0 mm; 2) Niggeloh, 6.5 mm; 3) Niggeloh, 8.0 mm; 4) Watlow, 8.0 mm.	97
Abb. 66: Temperaturverlauf in den Heizpatronen der Firma Niggeloh während eines Wärmeeintrages.....	98
Abb. 67: Wärmeströme beim Einsatz der 8mm-Heizpatrone von der Firma Watlow.....	99
Abb. 68: Wärmeströme beim Einsatz der 5mm-Heizpatrone von der Firma Niggeloh	99
Abb. 69: Wilson-Plot für die Ermittlung der Wärmeübergangszahlen α_R und α_B	101
Abb. 70: Wilson-Plot für die Ermittlung der Wärmeübergangszahlen α_B und α_M	102
Abb. 71: Kalibriergeraden zur Ermittlung von Steigung nach der direkten Methode.....	106
Abb. 72: Kalibriergeraden zur Ermittlung der Steigung und des Achsenabschnittes nach der indirekten Methode.....	111
Abb. 73: Grafische Ermittlung von Wiederfindungsfunktion aus den über den Reaktor erhaltenen Ergebnissen	118
Abb. 74: Grafische Ermittlung von Wiederfindungsfunktion aus den über das Ballastgefäß erhaltenen Ergebnissen	118
Abb. 75: Chemische Gleichung für die Reaktion Hydrolyse von Essigsäureanhydrid.....	123
Abb. 76: Temperaturverläufe im Reaktor und Ballastgefäß während des Versuches Hydrolyse von Essigsäureanhydrid vor und nach der Optimierung des Kalorimeters.....	125
Abb. 77: Vergleich der erhaltenen Wärmeströme und Wärmemengen der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid vor und nach der Optimierung des Kalorimeters.....	126
Abb. 78: Chemische Gleichung für die Polymerisation von MMA	127
Abb. 79: Strukturformel von ADVN und Perkadox 16	127
Abb. 80: Wärmeströme der Kalibrierphase bei der Lösungspolymerisation von MMA im Vergleich	129
Abb. 81: Vergleich der erhaltenen Wärmeströme und Wärmemengen der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol bei der Auswertung über den Reaktor	131

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	$[m^2]$	Fläche
A_{B+M}	$[m^2]$	mittlere Fläche der gesamten Ballastgefäß-Mantelwand
$A_{B+M, \text{äußer}}$	$[m^2]$	äußere Oberfläche der Ballastgefäß-Mantelwand
$A_{B+M, \text{inner}}$	$[m^2]$	innere Oberfläche der Ballastgefäß-Mantelwand
A_R	$[m^2]$	mittlere Fläche der Reaktorwand
$A_{R, \text{inner}}$	$[m^2]$	innere Oberfläche der Reaktorwand
$A_{R, \text{äußer}}$	$[m^2]$	äußere Oberfläche der Reaktorwand
$[A]$	$[mol/L]$	Konzentration des Stoffes A
$[A_0]$	$[mol/L]$	Ausgangskonzentration des Stoffes A
b	$[^\circ C \text{ oder } J]$	Achsenabschnitt
b	$[J]$	Klassenbreite
C	$[F]$	Kapazität des Kondensators
C_B	$[J/K]$	Wärmekapazität des Ballastgefäßes
$C_{B, \text{bauteile}}$	$[J/K]$	Wärmekapazität der Bauteile des Ballastgefäßes
$C_{B, \text{heizpatron}}$	$[J/K]$	Wärmekapazität der Heizpatrone des Ballastgefäßes
$C_{B, \text{inh}}$	$[J/K]$	Wärmekapazität des Inhaltes im Ballastgefäß
$C_{B, \text{rühr}}$	$[J/K]$	Wärmekapazität des Rührers im Ballastgefäß
$C_{B+M, w}$	$[J/K]$	Wärmekapazität der Ballastgefäß-Mantelwand
C_M	$[J/K]$	Wärmekapazität des Mantels
C_R	$[J/K]$	Wärmekapazität des Reaktors
$C_{R, \text{bauteile}}$	$[J/K]$	Wärmekapazität der Bauteile des Reaktors
$C_{R, \text{heizpatron}}$	$[J/K]$	Wärmekapazität der Heizpatrone des Reaktors
$C_{R, \text{rm}}$	$[J/K]$	Wärmekapazität der Reaktionsmasse im Reaktor
$C_{R, \text{rühr}}$	$[J/K]$	Wärmekapazität des Rührers im Reaktor
$C_{R, w}$	$[J/K]$	Wärmekapazität der Reaktorwand
c	$[mol/L]$	Konzentration
c	$[-]$	Konstante im WILSON-Plot
c	$[-]$	tabellarischer Exponent
$c_{p, \text{Dos}}$	$[J/(kg \cdot K)]$	spezifische Wärmekapazität der zu dosierenden Komponente
$c_{p, B, \text{inh}}$	$[J/(kg \cdot K)]$	spezifische Wärmekapazität des Inhaltes im Ballastgefäß
$c_{p, B+M, w}$	$[J/(kg \cdot K)]$	spezifische Wärmekapazität der gesamten Ballastgefäß-Mantelwand
$c_{p, R, \text{bauteil}}$	$[J/(kg \cdot K)]$	spezifische Wärmekapazität des Reaktorbauteils

Symbolverzeichnis

$c_{p,R,rm}$	[J/(kg·K)]	spezifische Wärmekapazität der Reaktionsmasse im Reaktor
$c_{p,R,w}$	[J/(kg·K)]	spezifische Wärmekapazität der Reaktorwand
c_x	[mol/L]	unbekannte Konzentration des Analyten in der Probe
c_0	[mol/L]	Anfangskonzentration einer Komponente der Reaktionsmasse
D	[-]	Polydispersität
\bar{D}	[-]	mittlere Polydispersität
$D_{a,R,äußer}$	[m]	äußerer Durchmesser des Reaktors
$D_{a,R,inner}$	[m]	innerer Durchmesser des Reaktors
$d_{B,rühr}$	[m]	Rührerdurchmesser im Ballastgefäß
$d_{B+M,w}$	[m]	Ballastgefäß-Mantelwanddicke
$d_{Heizpatrone}$	[m]	Durchmesser der Heizpatrone
$d_{R,rühr}$	[m]	Rührerdurchmesser im Reaktor
$d_{R,w}$	[m]	Reaktorwanddicke
$d_{rühr}$	[m]	Rührerdurchmesser
e	[-]	tabellarischer Exponent
F	[-]	Peakfläche des Analyten
F	[J]	Messergebnis
ΔF	[J]	absolute Messunsicherheit des Kalorimeters
F_{rel}	[-]	relative Messunsicherheit des Kalorimeters
f	[-]	Freiheitsgrade
f	[kK]	Fläche unter der Temperaturkurve
f_{rel}	[%]	relativer Fehler
$f_{rel,B}$	[%]	relativer Fehler bei der Auswertung über das Ballastgefäß
$f_{rel,R}$	[%]	relativer Fehler bei der Auswertung über den Reaktor
f_1	[-]	1. Freiheitsgrade in der F-Tabelle
f_2	[-]	2. Freiheitsgrade in der F-Tabelle
ΔH	[J]	Enthalpie
ΔH_R	[J/mol]	Reaktionsenthalpie
$\bar{\Delta H}_R$	[J/mol]	mittlere Reaktionsenthalpie
ΔH_x	[J]	unbekannte Enthalpie
h	[m]	Höhe
I	[A]	Strom
i	[-]	Laufindex
k	[-]	Faktor für die Berechnung der Bestimmungsgrenze
k	[-]	Klassenzahl
k	[s ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung

Symbolverzeichnis

k	[-]	Verhältnis von gesamter Wärme und der Fläche unter der Temperaturkurve
\bar{k}	[-]	Mittelwert des Verhältnisses von gesamter Wärme und der Fläche unter der Temperaturkurve einer Messserie
k	[-]	Anzahl der Häufigkeitsklassen
k_w	[W/(m ² ·K)]	Wärmedurchgangskoeffizient
$k_{w, B \rightarrow M}$	[W/(m ² ·K)]	Wärmedurchgangskoeffizient vom Ballastgefäß zum Mantel
$k_{w, R \rightarrow B}$	[W/(m ² ·K)]	Wärmedurchgangskoeffizient vom Reaktor zum Ballastgefäß
$k_w \cdot A$	[W/K]	Wärmedurchgangswert
$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$	[W/K]	Wärmedurchgangswert vom Ballastgefäß zum Mantel
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$	[W/K]	Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Ballastgefäß
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$	[W/K]	Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Mantel
$l_{Rühr}$	[m]	Rührstablänge
M_d	[N·cm ²]	Drehmoment
M_n	[g/mol]	Zahlenmittel
\bar{M}_n	[g/mol]	mittlere Zahlenmittel
M_w	[g/mol]	Massenmittel
\bar{M}_w	[g/mol]	mittlere Massenmittel
m	[kg]	Masse
m	[-]	Steigung der Geraden
m	[-]	Potenz der Messgröße y
m	[-]	tabellarischer Exponent
m_R	[kg]	Reaktormasse
$m_{R, bauteil}$	[kg]	Masse des Reaktorbauteils
$m_{R, rm}$	[kg]	Masse des Reaktanden
$m_{Wasser, B}$	[kg]	Masse von Wasser im Ballastgefäß
$m_{Wasser, R}$	[kg]	Masse von Wasser im Reaktor
m_0	[kg]	Ausgangsmasse
\dot{m}_{Dos}	[g/min]	Massenstrom der zu dosierenden Komponente
N	[s ⁻¹]	Rührerdrehzahl
N	[-]	Anzahl der Kalibrierlösungen/Messungen
N_B	[s ⁻¹]	Rührerdrehzahl im Ballastgefäß
N_L	[-]	Anzahl der Werte bei linearer Anpassung
N_R	[s ⁻¹]	Rührerdrehzahl im Reaktor
N_Q	[-]	Anzahl der Werte bei quadratischer Anpassung

Symbolverzeichnis

\hat{N}	[-]	Anzahl der Parallelmessungen
Nu	[-]	NUSSELT-Zahl
Nu_B	[-]	NUSSELT-Zahl für Wärmeübergang im Ballastgefäß
Nu_M	[-]	NUSSELT-Zahl für Wärmeübergang im Mantel
Nu_R	[-]	NUSSELT-Zahl für Wärmeübergang im Reaktor
n	[mol]	Stoffmenge
n	[-]	quadratische Steigung
n	[-]	Potenz der Messgröße x
n	[-]	tabellarischer Exponent
OSG	[W]	obere Spezifikationsgrenze
P	[%]	statistische Sicherheit
PG	[-]	Prüfgröße
P_{Heiz}	[W]	Heizleistung
$P_{Heiz, R}$	[W]	Heizleistung im Reaktor
$P_{Rühr}$	[W]	Rührleistung
$P_{Rühr, B}$	[W]	Rührleistung im Ballastgefäß
$P_{Rühr, R}$	[W]	Rührleistung im Reaktor
Pr	[-]	PRANDTL-Zahl
Pr_B	[-]	PRANDTL-Zahl für das Ballastgefäß
Pr_R	[-]	PRANDTL-Zahl für den Reaktor
R	[-]	Spannweite
R	[J oder J/mol]	Vergleichspräzision
R	[Ohm]	Widerstand des Kondensators
Re_B	[-]	REYNOLDS-Zahl für das Ballastgefäß
Re_R	[-]	REYNOLDS-Zahl für den Reaktor
Re_M	[-]	REYNOLDS-Zahl für den Mantel
r	[mol/(L·s)]	Reaktionsgeschwindigkeit
r	[-]	Wiederholpräzision
Q	[J]	Wärmemenge
\bar{Q}	[J]	mittlere Wärmemenge
Q_{El}	[J]	Kalibrierwärme
Q_{Ist}	[J]	Istwert der gesamten Wärme
Q_{Soll}	[J]	Sollwert der gesamten Wärme
δQ	[J]	Wärmeänderung
Q_{xx}	[W ²]	Summe der Abweichungsquadrate
Q_{yy}	[W ²]	Summe der Abweichungsquadrate
Q_{xy}	[W ²]	Summe der Abweichungsquadrate
Q_{x^2y}	[W ²]	Summe der Abweichungsquadrate
Q_{x^3}	[W ²]	Summe der Abweichungsquadrate
Q_{x^4}	[W ²]	Summe der Abweichungsquadrate

Symbolverzeichnis

\dot{Q}_{Akku}	[W]	Akkumulationsterm
$\dot{Q}_{Akku, B}$	[W]	Akkumulationsterm im Ballastgefäß
$\dot{Q}_{Akku, M}$	[W]	Akkumulationsterm im Mantel
$\dot{Q}_{Akku, R}$	[W]	Akkumulationsterm im Reaktor
\dot{Q}_{Dos}	[W]	Konvektionsterm bei Dosierung
\dot{Q}_{El}	[W]	elektrischer Wärmestrom
$\dot{Q}_{El, i}$	[W]	elektrische Leistung bei der Kalibrierung i
\dot{Q}_{Kond}	[W]	konduktiver Wärmestrom
$\dot{Q}_{Kond, B}$	[W]	konduktiver Wärmestrom vom Ballastgefäß
$\dot{Q}_{Kond, R}$	[W]	konduktiver Wärmestrom vom Reaktor
\dot{Q}_{Konv}	[W]	konvektiver Wärmestrom
$\dot{Q}_{Konv, M}$	[W]	konvektiver Wärmestrom im Mantel
\dot{Q}_{Proz}	[W]	Wärmestrom durch den chemischen oder physikalischen Prozess
\dot{Q}_{Reakt}	[W]	Wärmestrom durch chemische Reaktion
\dot{Q}_{Verl}	[W]	Verlustwärmestrom
$\dot{Q}_{Verl, B}$	[W]	Verlustwärmestrom im Ballastgefäß
$\dot{Q}_{Verl, M}$	[W]	Verlustwärmestrom im Mantel
$\dot{Q}_{Verl, R}$	[W]	Verlustwärmestrom im Reaktor
s	[-]	Standardabweichung
s_L	[-]	Standardabweichung bei linearer Anpassung
s_{OSG}	[-]	Standardabweichung an der Spezifikationsgrenze
s_Q	[-]	Standardabweichung bei quadratischer Anpassung
s_{rel}	[-]	relative Standardabweichung
s_y	[-]	Reststandardabweichung
s_{x0}	[-]	Verfahrensstandardabweichung
s_1^2	[-]	Größere Varianz der Reihe
s_2^2	[-]	kleinere Varianz der Reihe
Δs^2	[-]	Varianzendifferenz
s_Q^2	[-]	Varianz der quadratischen Anpassung
T	[K]	Temperatur
T_B	[°C]	Temperatur im Ballastgefäß
T_{Basis}	[°C]	Basislinientemperatur
T_{Dos}	[°C]	Temperatur der zu dosierenden Komponente
T_k	[°C]	kritischer Messwert der Temperatur
T_M	[°C]	Temperatur im Mantel
$T_{M, Aus}$	[°C]	Temperatur im Mantelausgang
$T_{M, Ein}$	[°C]	Temperatur im Manteleingang
T_R	[°C]	Temperatur im Reaktor
T_U	[°C]	Umgebungstemperatur

Symbolverzeichnis

ΔT	[K]	Temperaturgradient
$\Delta T_{\max, k}$	[°C]	kritischer Messwert der maximalen Temperaturdifferenz
$\Delta T_{\max, i}$	[°C]	maximale Temperaturdifferenz bei der Kalibrierung i
$\overline{\Delta T}_{\max}$	[°C]	mittlere maximale Temperaturdifferenz
T_0	[°C]	Ausgangstemperatur
\overline{T}_0	[°C]	mittlere Temperaturblindwert
$T_{0, i}$	[°C]	mittlerer Temperaturblindwert der Messung i
$\overline{T}_{0, i}$	[°C]	mittlerer Temperaturblindwert der Messserie i
t	[s]	Zeit
t	[-]	Quantil der t-Verteilung
t_{end}	[s]	endlicher Zeitpunkt
$t_{f, \alpha}$	[-]	Quantil der t-Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art
$t_{f, \alpha/2}$	[-]	Quantil der t-Verteilung bei zweiseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art
t_{Kal}	[s]	Kalibrierdauer
$t_{1/2}$	[Mrd. Jahre]	Halbwertszeit des radioaktiven Zerfalles
t_{28}	[s]	Zeitpunkt, in dem der exponentielle Prozess 28.3 % des Endwertes erreicht hat
t_{63}	[s]	Zeitpunkt, in dem der exponentielle Prozess 63.2 % des Endwertes erreicht hat
U	[V]	Spannung
U	[J]	innere Energie
dU	[J]	Änderung der inneren Energie
USG	[W]	untere Spezifikationsgrenze
U_0	[V]	Ausgangsspannung
u	[% oder kJ]	Unsicherheit des Ergebnisses
V	[L]	Volumen
V_R	[L]	Reaktionsvolumen
VB_b	[J/mol]	Vertrauensbereich des Achsenabschnittes der Wiederfindungsfunktion
VB_m	[J/mol]	Vertrauensbereich der Steigung der Wiederfindungsfunktion
W	[J]	Arbeit
δW	[J]	Änderung der Arbeit
WFR	[%]	Wiederfindungsrate
x	[K oder V oder A]	absolute Messunsicherheit einer Messgröße
Δx	[K oder V oder A]	einzelne Messgröße

Symbolverzeichnis

x_{BG}	[W]	Bestimmungsgrenze
x_{EG}	[W]	Erfassungsgrenze
x_{NG}	[W]	Nachweisgrenze
x_i	[W]	Leistung im Kalibrierpunkt i
x_{\max}	[W]	maximaler Wert
x_{\min}	[W]	minimaler Wert
x_{rel}	[-]	relative Messunsicherheit einer Messgröße
x_1	[W]	ausreißerverdächtiger Wert für DIXON-Test
x_2	[W]	benachbarter Wert für DIXON-Test
\bar{x}	[W]	Mittelwert des Arbeitsbereiches
x^*	[J]	Klassenmitte
y	[K oder V oder A]	absolute Messunsicherheit einer Messgröße
Δy	[K oder V oder A]	einzelne Messgröße
y_i	[W]	maximale Messtemperatur im Kalibrierpunkt i
y_k	[°C]	kritische Größe des Messwertes
y_{rel}	[-]	relative Messunsicherheit einer Messgröße
y_0	[°C]	Blindwert
\bar{y}	[°C]	Mittelwert der gemessenen Temperatur
\bar{y}	[-]	Mittelwert des Verhältnisses von Ist- und Sollwert der gesamten Wärme einer Messserie
α_B	[W/(m ² ·K)]	Wärmeübergangszahl im Ballastgefäß
α_M	[W/(m ² ·K)]	Wärmeübergangszahl im Mantel
α_R	[W/(m ² ·K)]	Wärmeübergangszahl im Reaktor
Φ	[-]	Faktor für die Schnellschätzung in der Statistik
Φ	[-]	drehunabhängiger Parameter im WILSON-Plot
$\Phi_{N, \alpha/2}$	[-]	Faktor für die Schnellschätzung in der Statistik bei zweiseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art
γ	[K ⁻¹]	Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeit
$\eta_{B, inh}$	[Pa·s]	dynamische Viskosität des Inhaltes im Ballastgefäß
$\eta_{B, inh, w}$	[Pa·s]	dynamische Viskosität des Films auf der Ballastgefäßwand
$\eta_{R, rm}$	[Pa·s]	dynamische Viskosität der Reaktionsmasse im Reaktor
$\eta_{R, rm, w}$	[Pa·s]	dynamische Viskosität des Films auf der Reaktorwand
λ	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{B, inh}$	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit des Inhaltes im Ballastgefäß
$\lambda_{B, w}$	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit der Ballastgefäßwand
$\lambda_{B+M, w}$	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit der Ballastgefäß-Mantelwand

Symbolverzeichnis

$\lambda_{R, rm}$	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsmasse im Reaktor
$\lambda_{R, w}$	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwand
$\rho_{B, inh}$	[kg/m ³]	Dichte des Inhaltes im Ballastgefäß
$\rho_{R, rm}$	[kg/m ³]	Dichte der Reaktionsmasse im Reaktor
τ	[s]	Zeitkonstante
τ_B	[s]	Zeitkonstante des Ballastgefäßes
$\tau_{Bauteile}$	[s]	Zeitkonstante der Reaktorbauteile
τ_{Kal}	[s]	Zeitkonstante des Kalorimeters
$\tau_{Kühl}$	[s]	Kühlkonstante des Kalorimeters
$\tau_{Kühl, Heizpatrone}$	[s]	Kühlkonstante der Heizpatrone
τ_R	[s]	Zeitkonstante des Reaktors
$\tau_{R, w}$	[s]	Wandzeitkonstante des Reaktors
τ_{Sys}	[s]	Zeitkonstante des Systems
$\tau_{Sys, B}$	[s]	Zeitkonstante des Systems im Ballastgefäß
$\tau_{Sys, R}$	[s]	Zeitkonstante des Systems im Reaktor
τ'	[s]	konstanter Geräteterm bei der Berechnung der Zeitkonstante des Kalorimeters

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erfolgreich die Optimierung eines isoperibolen Kalorimeters mit einem zusätzlichen Bilanzraum bezüglich des Wärmeüberganges bzw. der Zeitkonstante für ein wässriges System bei 25 °C realisiert. Zur Untersuchung kamen einige Gerätekomponenten verschiedener Typen und mit unterschiedlichen Charakteristika wie Magnetrührstäbe (Länge: 50-80 mm), Rührer (Blatt, Anker, Inter-MIG, Impeller), Strombrecher, Reaktoren (Material: Stahl, Bronze, Kupfer und Aluminium) und Heizpatronen (Dicke: 5.0-8.0 mm; verschiedene Leistungsverteilung). In der Arbeit wurden einige Besonderheiten bei der Auswahl von Gerätekomponenten betrachtet. Unter optimierten Bedingungen wurden die Zeitkonstanten des Systems nicht nur aus der berechneten Wärmekapazität und dem gefundenen Wärmedurchgangswert ermittelt (Reaktor: 103 s, Ballastgefäß: 234 s), sondern auch unter Berücksichtigung der Wanddynamik mittels WILSON-Ansatzes (Reaktor: 97 s, Ballastgefäß: 238 s) bestimmt. Bei der Optimierung des isoperibolen Kalorimeters konnten die Schlüsselgrößen wie der Wärmeübergangswert und die Zeitkonstante des Kalorimeters sowie die Zeitkonstanten des Systems im Reaktor und Ballastgefäß verbessert werden (bis ca. 6 Mal bezüglich der Werte aus der Auswertung über das Ballastgefäß).

Im Rahmen der gegebenen Arbeit wurde ausprobiert, die Kalorimetrie mit der Statistik dadurch zu koppeln, dass eine statistische Validierung der wiederholten kalorimetrischen Messung bei Versuchen mit einem Wärmeeintrag ins Wasser bei 25 °C zum Einsatz kam. Die statistische Validierung bestand darin, dass einige Validierungsparameter wie die Bestimmungsgrenze, Präzision und Richtigkeit der Messung sowie die Robustheit der kalorimetrischen Methode beim Involvieren der Messdaten und Ergebnisse aus mehreren Versuchen ermittelt wurden. Die Bestimmungsgrenze wurde nach zwei Methoden (direkte und indirekte Methode) ermittelt. Die Werte der Bestimmungsgrenze, die aus den im Reaktor abgegriffenen Temperaturwerten berechnet wurden, passen gut zusammen (0.23 und 0.24 W). Ebenso wie die Präzision der kalorimetrischen Methode (1.4 %) wurden die Messpräzision (< 1 %) und Auswertpräzision (< 1 %) berechnet. Die Untersuchung der Richtigkeit kalorimetrischer Ergebnisse ließ einen konstant-systematischen Fehler rausfinden (0.31 % bei der Auswertung über den Reaktor und 0.57 % bei der Auswertung über das Ballastgefäß). Die Methodenrobustheit wurde unter einigen geänderten kritischen Parametern wie der Temperatur (25-50 °C) und dem Reaktorbefüllungsniveau (600-800 mL) abgeschätzt. Die kalorimetrische Methode zeigte eine Empfindlichkeit zur Temperatur- und Volumenänderung. Die Verfahrensstabilität konnte für die kalorimetrischen Ergebnisse über eine bestimmte Zeit (7 Tage) der Untersuchung geprüft werden. Die statistische Untersuchung von kalorimetrischen Messungen ermöglichte es eine Aussage zu treffen, wie präzise und richtig bzw. genau und robust die kalorimetrische Methode war.

Die statistisch validierte kalorimetrische Messung am optimierten Kalorimeter wurde auf den praktischen Fall untersucht. Als Testreaktionen konnten eine einfache Reaktion pseudo-erster Ordnung bei Wasserüberschuss, die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid bei 25 °C, und eine Reaktion mit einem komplexeren System, die Lösungspolymerisation von Methylmethacrylat in Toluol bei Zugabe des Initiators Perkadox 16 bei 70 und 80 °C, ausgewählt werden. Die erhaltenen kalorimetrischen Ergebnisse der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid bestätigten die Effektivität des optimierten Kalorimeters mit der statistisch validierten Messung (kleinere Differenz der Ergebnisse bei der Auswertung über den Reaktor und das Ballastgefäß, reduzierte relative Fehler bei der Kalibrierung insbesondere für die Auswertung über den Reaktor, Zeitgewinn ca. 46 % für die Reaktionsphase). Bei der Untersuchung der Lösungspolymerisation von Methylmethacrylat in Toluol bei 70 und 80 °C wurden Ergebnisse mit einer niedrigeren Präzision und Richtigkeit erhalten, was durch die Empfindlichkeit der Methode bei höheren Temperaturen, aber auch den Einfluss der anderen Faktoren im neuen System bestätigt wird.

Eine wesentliche Rolle spielte die Auswertung von kalorimetrischen Daten in der Arbeit. Dafür wurde ein jeweiliger Berechnungsalgorithmus mittels des bei technischen Berechnungen weltweit bekanntesten Programms Wolfram Mathematica® weiterentwickelt und erweitert. Die operatorunabhängige Anpassung von den bei einer Kalibrierung erhaltenen Koeffizienten, der Wärmekapazität und dem Wärmedurchgangswert, und die folgende Basislinienkorrektur ermöglichten maximale Übereinstimmung vom berechneten und elektrischen Wärmestrom. Im Vergleich zu einer üblichen manuellen Korrektur der Koeffizienten schließt der Einsatz der automatischen Anpassung einen menschlichen Faktor aus. Als Folge konnten wiederholbare Ergebnisse mit kleinen systematischen Fehlern gewonnen werden.

2 Summary

The optimization of an isoperibol calorimeter was successfully realized with additional system boundaries with regard to the heat transfer or the time constant for an aqueous system at 25 °C. A number of device components of different types and different characteristics, such as magnetic stirring rods (length: 50-80 mm), stirrers (blade, anchor, inter-MIG, impeller), current refractor, reactors (material: steel, bronze, copper and aluminum) and heating cartridges (thick: 5.0-8.0 mm; different power distribution), were used during the investigation. A few special features were examined regarding the selection of device components. In optimized conditions, the times constant was determined by considering the calculated heat capacity and the ascertained thermal transmittance (reactor: 103 s, ballast vessel: 234 s) as well as by taking into account the wall dynamics by the means of the WILSON approach (reactor: 97 s, ballast vessel: 238 s). In the optimization of the isoperibolic calorimeter, the key variables, such as the heat transfer value and the time constant as well as the system time constants in reactor and ballast vessel, were improved (up to about 6 times in relation to the values from the evaluation on the ballast vessel).

Within the scope of the work, a linkage between calorimetry and statistics was tried to be formed in order to utilize a statistical validation of the repeated calorimetric measurements in experiments with a heat input into the water at 25 °C. During the statistical validation, some validation parameters, e.g., the determination limit, precision and correctness of the measurement, and the robustness of the calorimetric method, were determined using the measurement data and results from several experiments. The determination limit was determined according to two methods (direct and indirect method). The values of the determination limit, which were calculated from reactor temperature data, fit together well (0.23 and 0.24 W). As well as the precision of the calorimetric method (1.4 %) the measurement precision (< 1 %) and the evaluation precision (< 1 %) were determined. The investigation of the correctness of the calorimetric results let find a constant-systematic error (0.31 % using the evaluation on the reactor and 0.57 % using the evaluation on the ballast vessel). The robustness of the method was estimated by varying some modified critical parameters, such as temperature (25-50 °C) and fill level of the reactor (600-800 mL). The calorimetric method showed a sensitivity to temperature and volume change. The stability of the process was tested for the calorimetric results over a certain period of time (7 days). By examining the calorimetric measurements statistically, a statement of preciseness and correctness, or rather of accuracy and robustness, regarding the calorimetric method could be made.

The statistically validated calorimetric measurement was analyzed at the optimized calorimeter empirically. A simple reaction of pseudo-first order operating with water excess, the hydrolysis of acetic anhydride at 25 °C, and a more complicated reaction, which is a solution polymerization of methyl methacrylate in toluene with the addition of the initiator perkadox 16 at 70 and 80 °C, was selected as test reactions. The obtained calorimetric results for the hydrolysis of acetic anhydride confirmed the effectiveness of the optimized calorimeter and corresponded to the statistically validated measurement (the smaller difference of the results of the evaluation on the reactor and ballast vessel, the reduced relative error in the calibration especially for the evaluation on the reactor, time saving about 46 % for reaction phase). In the investigation of the solution polymerization of methyl methacrylate in toluene at 70 and 80 °C the results were obtained with a lower precision and correctness, what is confirmed through the sensitivity of the method at higher temperatures, but also through the influence of the other factors in the new System.

The analysis of calorimetric data was essential. Here, a certain calculation algorithm, which was designed by the program Wolfram Mathematica® for technical calculations, was enhanced and extended. The adjustment, which is independent from the operator, of the obtained coefficients during calibration, of the heat capacity and of the heat transition, and the following baseline correction enabled a maximum agreement between the calculated and electrical heat currents. Compared to a conventional manual correction of the coefficients, the use of automatic

adjustment excludes a human factor. Consequently, repeatable results with small systematic errors were obtained.

3 Einleitende Publikationsanalyse und Zielsetzung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Publikationsanalyse (das Unterkapitel 3.1) soll eine Vorstellung von der Entwicklung und Aktualität der Schlüsselbegriffe „Kalorimetrie“, „Reaktionskalorimetrie“, „Validierung“ und „statistische Validierung“ in letzten Jahren geben. Ergebnisse der Publikationsanalyse haben auf eine Idee gebracht, die Kopplung der Reaktionskalorimetrie und der statistischen Validierung zu realisieren. Ziele der vorliegenden Arbeit werden ausführlicher im Unterkapitel 3.2 vorgestellt.

3.1 Publikationsanalyse zu Kalorimetrie und Validierung

Über SciFinder, eine der bekanntesten chemischen Online-Datenbanken, wurde in den Literaturquellen nach dem Stichwort „Calorimetry“ für den Zeitraum von 2000 bis 2016 recherchiert. Die Suche lieferte 234971 Literaturstellen, unter denen 170397 einen direkten Zusammenhang mit der Kalorimetrie hatten (Abfrage vom 01.12.2016). Die ausführlichen Ergebnisse stellt Abb. 1 dar.

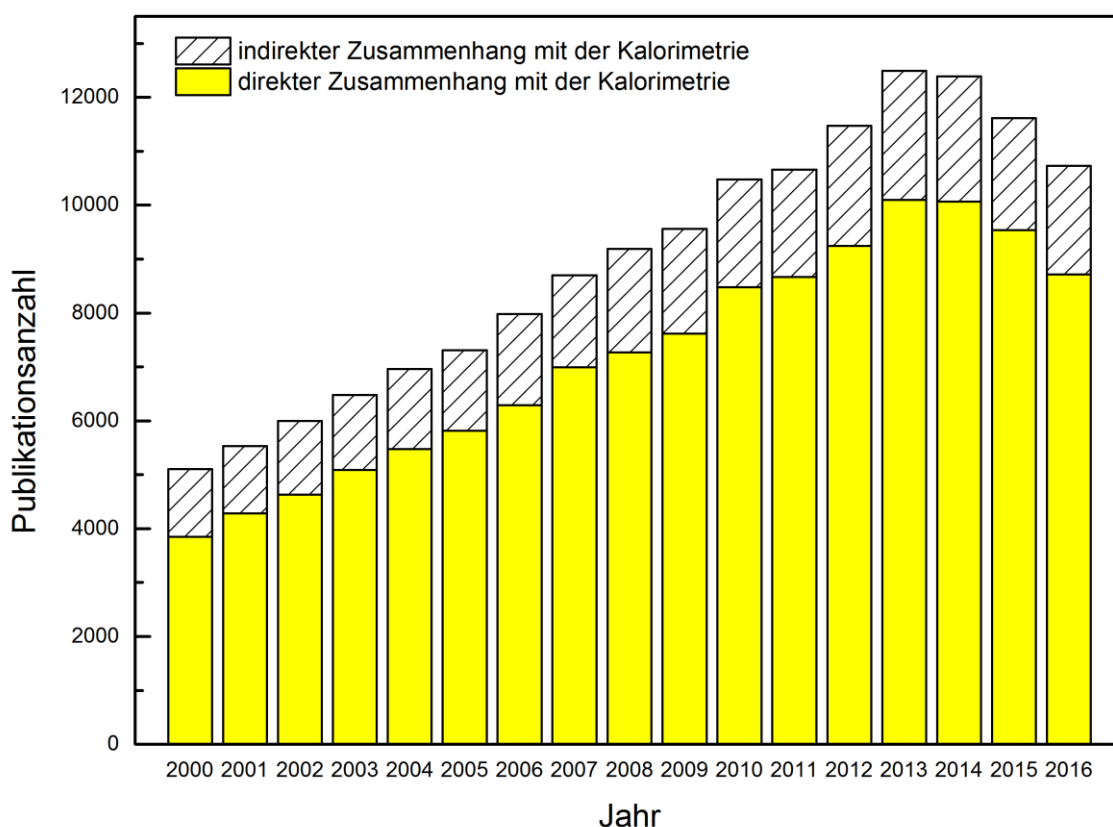


Abb. 1: Suchergebnisse des Begriffes „Calorimetry“ in SciFinder

Es ist zu bemerken, dass bis 2013 ein linearer Anstieg der Publikationsanzahl sowohl mit dem Fokus auf Kalorimetrie als auch mit dem Enthalten der Kalorimetrie als Methode beobachtet wurde. Innerhalb dieser Zeit erfolgten wesentliche Fortschritte in der Entwicklung von Messgeräten, spektroskopischen Methoden zum Integrieren in die Kalorimetrie sowie neuen Materialien und Techniken zum Aufbau der Kalorimeter. Immer mehr Kalorimeter unterstützten

verschiedene Betriebsweisen [1, 2, 3], wodurch ihre Funktionalität erweitert und die Anwendung universell wurde, weil solche Kalorimeter verschiedenen Zwecken dienen konnten. Besonders aktiv kam die *Mikrokalorimetrie* voran, ein rasches und leistungsstarkes Analyseverfahren für den Milligramm-Bereich, das sehr hohe Genauigkeit bei der Temperatur- und Leistungsmessung verspricht [4, 5, 6]. Seitdem fällt die jährliche Anzahl der jeweiligen wissenschaftlichen Veröffentlichungen, was mit der Abnahme des Interesses zu Untersuchungen auf diesem Gebiet verbunden, aber auch eine Folge des bereits hohen Entwicklungsstands sein kann.

Eine ähnliche Situation mit der Tendenz zur Abnahme der Publikationsanzahl in den vergangenen letzten Jahren wurde bei der Suche nach dem Stichwort „Reaction calorimetry“ vorgefunden (Abb. 2). Von 12187 Literaturstellen, die etwa 5.2 % vom Ergebnis für den Suchbegriff „Calorimetry“ betragen, beziehen sich 911 direkt auf Reaktionskalorimetrie, die wichtigste Methode zur Messung der Reaktionswärme, die in der Regel mit Stoffmengen im Gramm- bis Kilogramm-Bereich arbeitet.

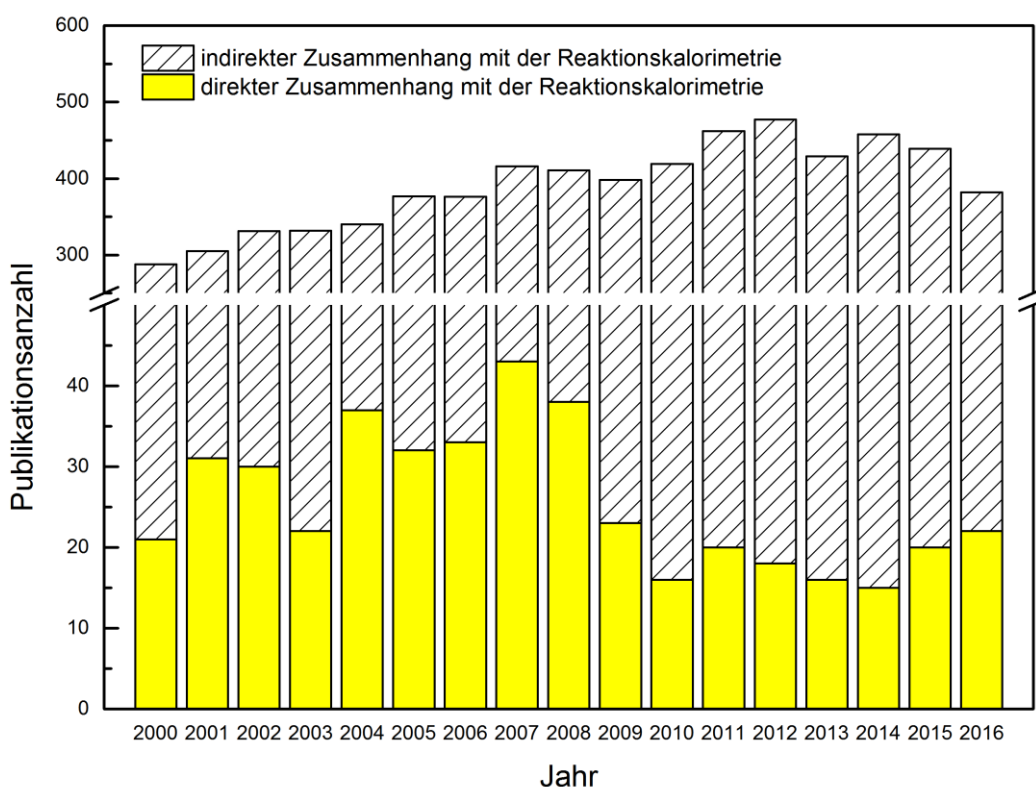


Abb. 2: Suchergebnisse des Begriffes „Reaction calorimetry“ in SciFinder

Ausschließlich steigende Wachstumstendenz der Publikationsanzahl für den definierten Zeitraum wurde bei der Suche nach dem Stichwort „Validation“ festgestellt (Abb. 3). Das betrifft nicht nur die Publikationen, die unmittelbar einen direkten Zusammenhang mit der Validierung enthalten, sondern auch die Veröffentlichungen, in denen die Validierung als Methode verwendet wird. Ein sehr ähnlich positives Bild stellen die Suchergebnisse für den Begriff „Statistical validation“ dar (Abb. 4). Das kontinuierlich wachsende Interesse zur

Validierung und statistischen Validierung hauptsächlich in der chemischen Analytik ist offensichtlich.

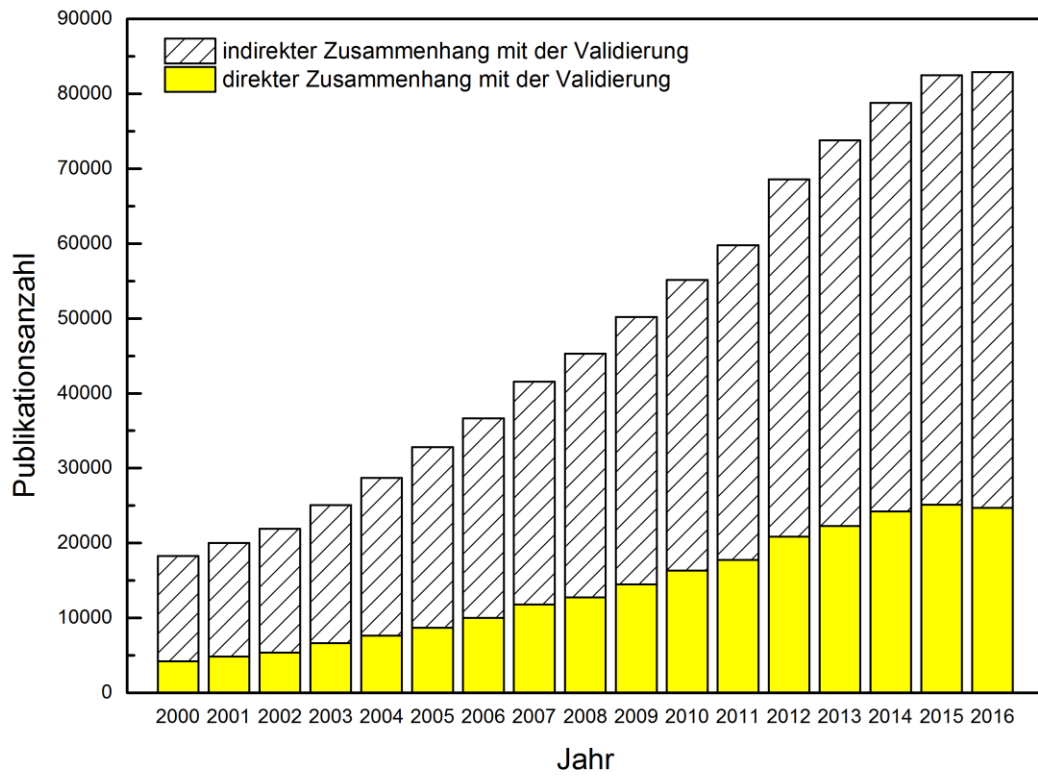


Abb. 3: Suchergebnisse des Begriffes „Validation“ in SciFinder

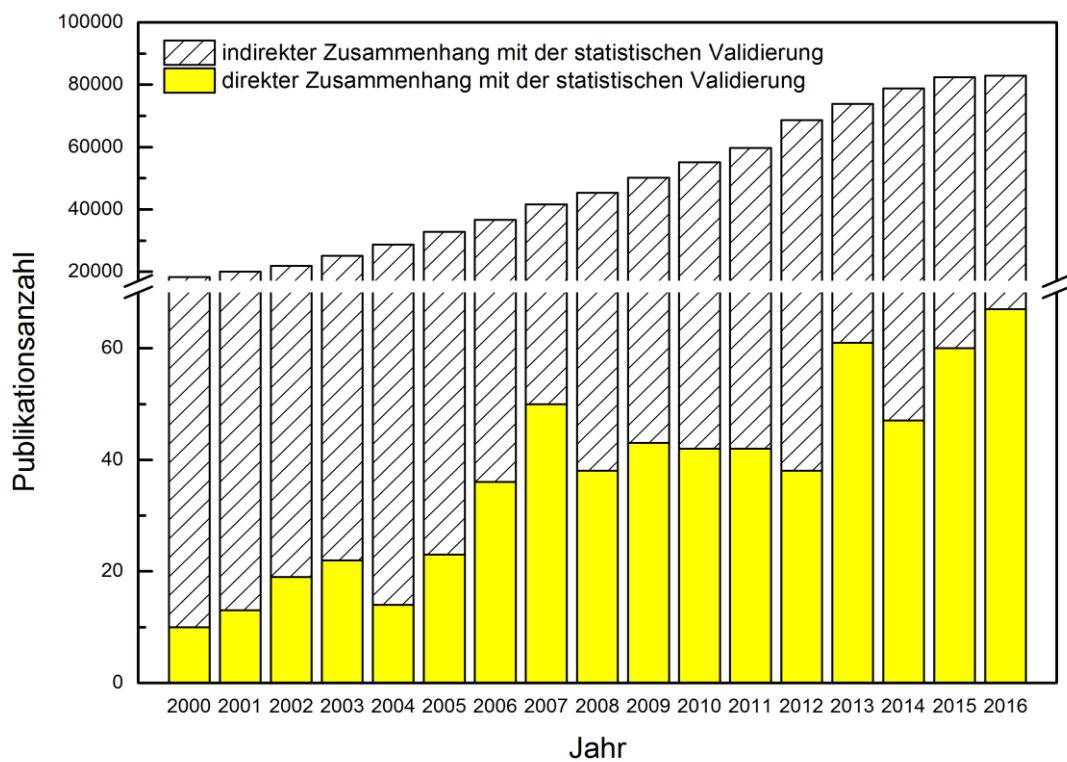


Abb. 4: Suchergebnisse des Begriffes „Statistical validation“ in SciFinder

Ausgehend von Ergebnissen der Publikationsanalyse wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Aufgabe gestellt, mittels Einsatzes der statistischen Validierung bei kalorimetrischen Untersuchungen die Fehlergrenzen von Messergebnissen, die in Reaktionskalorimetern erzielt werden, zu ermitteln und damit diese Analysemethode insgesamt zuverlässiger zu machen.

3.2 Zielsetzung

In der chemischen Industrie sind bei der Durchführung von Polyreaktionen, die ausschließlich exotherm sind, in der Regel große Reaktionsenthalpien haben und deren Verlauf oft von einer großen Viskositätsänderung begleitet ist [7], *Sicherheit des Betriebs*, *Qualität des Produktes* und *Kostenaufwand* drei Schlüsselfaktoren [8, 9].

Für die Sicherheit des Betriebes und die Qualität des Produktes sind genaue kalorimetrische Messungen zum Erhalt zuverlässiger Daten von grundlegendem Interesse. Sie können zum einen durch den Einsatz präziserer Geräte gewonnen werden. Zum anderen kann eine Bewertung der gewonnenen Daten mit Hilfe einer *statistischen Validierung* der kalorimetrischen Methode gesichert werden. Mittels Validierung wird ermittelt, inwiefern die angewendete Methode der Reaktionskalorimetrie präzise, richtig und robust arbeitet. Obwohl die Validierung der kalorimetrischen Messung zeitlich aufwändig ist, ist die Validierung effektiv und preislich günstiger als das Heranziehen teurerer Apparaturen, die ebenfalls kalibriert werden müssen.

Das Erreichen der Betriebstemperatur in industriellen Reaktoren und ihre Kühlung sind Bestandteile des gesamten Produktionsprozesses, die Zeit in Anspruch nehmen und folglich zu den Kosten beitragen. Das Verkürzen solcher sogenannter Totzeiten reduziert die Reaktorbetriebszeit, die sich aus der eigentlichen Reaktionszeit und den Tot- bzw. Rüstzeiten zusammensetzt und steigert damit die Effizienz des Herstellungsprozesses. In diesem Zusammenhang spielt die *Optimierung des Reaktors* bezüglich der Zeitkonstante als eine der wichtigsten charakteristischen Kenngrößen des Reaktors, die mit den Prozessen der Wärmeakkumulation und -konduktion verbunden ist, eine wesentliche Rolle.

Das in der vorliegenden Arbeit zu verwendende isoperibole Kalorimeter besteht infolge seines Aufbaus nicht nur aus einem Reaktor und einem Doppelmantel, sondern auch aus einem Ballastgefäß als zusätzlichem Bilanzraum und zwischenzeitlichem Wärmespeicher. Gegenüber anderen bekannten kommerziellen Kalorimetern und insbesondere dem Reaktionskalorimeter RC1 von der Firma Mettler Toledo stellt es damit ein komplizierteres Beispiel dar.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das isoperibole Reaktionskalorimeter bezüglich der Zeitkonstante zu optimieren. Außerdem soll die Korrelation zwischen der Zeitkonstante und Fehlern der kalorimetrischen Messung untersucht werden, was zu einer Verbesserung der Betriebssicherheit bei technischen Polyreaktionen beitragen soll.

Ein weiteres Ziel der Arbeit ist es, einen klar definierten Validierungsprozess für die mittels Wärmeflussmethode zu erhaltenden kalorimetrischen Daten erfolgreich abzuleiten, zu validieren

und in der Praxis einzusetzen. Mit der vorliegenden Arbeit soll die Kopplung von Reaktionskalorimetrie und Statistik analog der bekannten Kopplung von Analytik und Statistik zu einem Schwerpunkt der Untersuchungen werden. Dabei soll der Einfluss der Zeitkonstante eines isoperibolen Kalorimeters auf die kalorimetrische Messung unter Berücksichtigung der Wanddynamik untersucht, im Hinblick auf den Wärmeübergang optimiert und in ein bestehendes kalorimetrisches System implementiert werden.

Im isoperibolen Kalorimeter sind unter den optimierten Bedingungen und mittels der validierten Methode bekannte Modellreaktionen, die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid sowie die Lösungspolymerisation von Methylmethacrylat in Toluol, durchzuführen. Die Effektivität der Optimierung des isoperibolen Kalorimeters und die Validierung der Methode sollen abschließend qualitativ und quantitativ bewertet werden.

4 Theoretischer Teil

4.1 Definition der Kalorimetrie

Der Begriff *Kalorimetrie* (abgeleitet vom lateinischen „calor“ = *Wärme*, vom griechischen „metry“ = *Messung*) wird wörtlich als *Wärmemessung* übersetzt und *Reaktionskalorimetrie* ist in diesem Zusammenhang die *Reaktionswärmemessung* [10, 11]. Die Wärme stellt eine besondere Form der Energie dar und kann nicht direkt wie z.B. die Masse mit einer Waage gemessen, sondern durch die Messung des entstandenen exothermen oder endothermen Effektes bestimmt werden. Beim Auftreten des thermischen Effektes infolge eines chemischen oder physikalischen Vorganges in jeweiligen Geräten zur Wärmemessung – Kalorimetern, die unter realen Bedingungen keine absolut abgeschlossenen Systeme darstellen, erfolgt laut 1. Hauptsatz der Thermodynamik der Energieaustausch zwischen dem Kalorimeterinhalt und der Umgebung (Gl. 4.1) [12, 13].

$$dU = \delta Q + \delta W \qquad \text{Gl. 4.1}$$

Als Folge sind die zeitlichen Temperaturänderungen des Inhaltes und der Umgebung, welche mit *Wärmeströmen* (freiwerdende Wärme pro Zeiteinheit, J/s = W) und *Wärmemengen* (integrierte freiwerdende Wärme, J) verknüpft sind. Nach HEMMINGER und HÖHNE bezeichnet Wärme also die Energiemenge, die in einer gewissen Zeit als Wärmestrom ausgetauscht wird [10]. Die Kalorimetrie ist daher eine effektive experimentelle Technik zur Gewinnung zeitaufgelöster Wärmestromprofile aus einem chemischen Reaktor [14], eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Wärmeströmen und Wärmemengen mit dem Ziel, thermodynamische und kinetische Eigenschaften von Stoffen, das dynamische Reaktorverhalten [9, 11, 15] und dementsprechend das thermische Gefahrenpotential [16] zu ermitteln. Die Reaktionskalorimetrie gewinnt zurzeit als thermokinetisches Messverfahren im industriellen Umfeld der Prozessoptimierung chemischer Reaktionen in Hinblick auf Wirtschaftlichkeit, thermische Betriebssicherheit der Prozesse und Produktqualität immer mehr an Bedeutung [17, 18, 19, 20, 21].

4.2 Betriebsweisen der Kalorimeter

Ein typisches Kalorimeter besteht aus einem Reaktor (Messsystem) und einem von der umgebenden Außenwelt abgegrenzten Mantel (Umgebung) (Abb. 5).

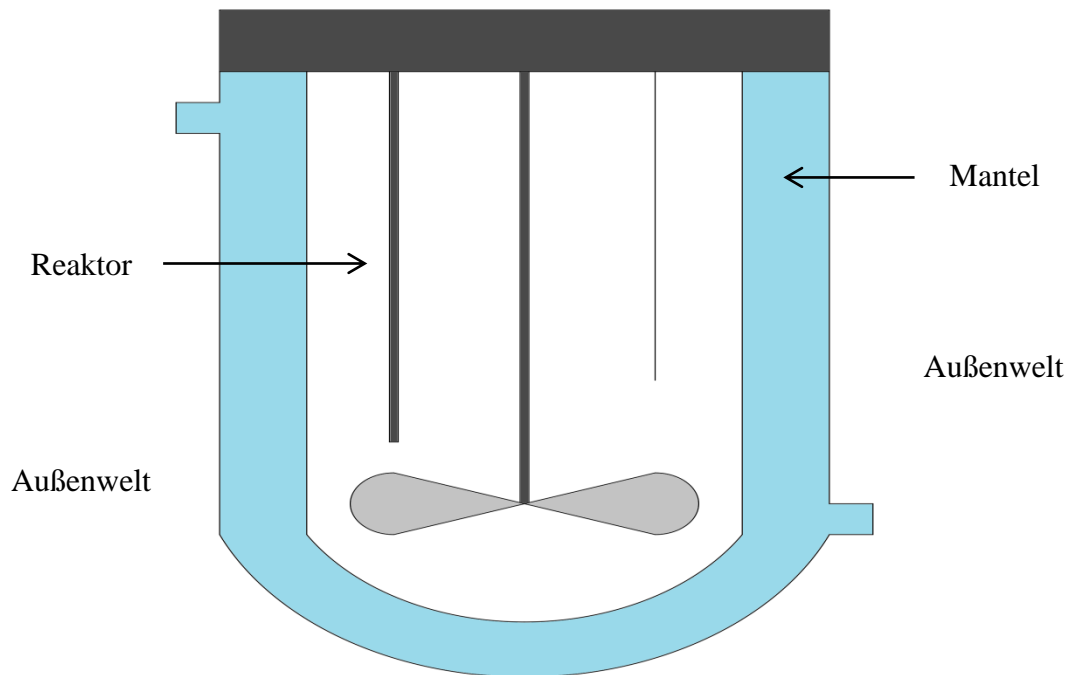


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Kalorimeters

Die Klassifizierung der Kalorimeter kann nach verschiedenen Kriterien durchgeführt werden [9, 20, 22, 23, 24]. Je nachdem, wie sich der Wärmeaustausch zwischen dem Reaktor und dem Mantel realisieren lässt, können grundsätzlich drei Betriebsarten genannt werden [9, 22]:

- *Adiabatische Betriebsweise* (vom griechischen „adiabatos“ = *undurchlässig*): unendlich kleiner Wärmedurchgang und unendlich großer Widerstand (kein Wärmeaustausch);
- *Isotherme Betriebsweise* (vom griechischen „isos“ = *gleich* und „thermos“ = *warm*): unendlich großer Wärmedurchgang und unendlich kleiner Widerstand (sofortiger Wärmeaustausch);
- *Isoperibole Betriebsweise* (vom griechischen „isos“ = *gleich* und „peribolos“ = *umgebend*): endlich großer Wärmedurchgang und endlich kleiner Widerstand (realer Wärmeaustausch).

Da die genannten Betriebsarten des Kalorimeters Idealfälle darstellen, hat man faktisch in der Praxis infolge der Trägheit von Kalorimeterkomponenten mit quasi-adiabatischen oder quasi-isothermen Bedingungen zu tun [22, 25, 26].

Um eine Klassifizierung der Kalorimeter nach Betriebsart durchzuführen und die jeweiligen Betriebsarten ausführlicher diskutieren zu können, sollte vor allem die allgemeine Wärmebilanzgleichung (Gl. 4.2), die die Grundlage für die Bilanzierung der Kalorimeter ist, betrachtet werden [8, 9, 11, 22]. Typische Wärmeströme eines Kalorimeters sind in Abb. 6 veranschaulicht.

$$\dot{Q}_{\text{Proz}} = \dot{Q}_{\text{Akku}} + \dot{Q}_{\text{Konv}} + \dot{Q}_{\text{Kond}} + \dot{Q}_{\text{Verl}} - P_{\text{Heiz}} - P_{\text{Rühr}} \quad \text{Gl. 4.2}$$

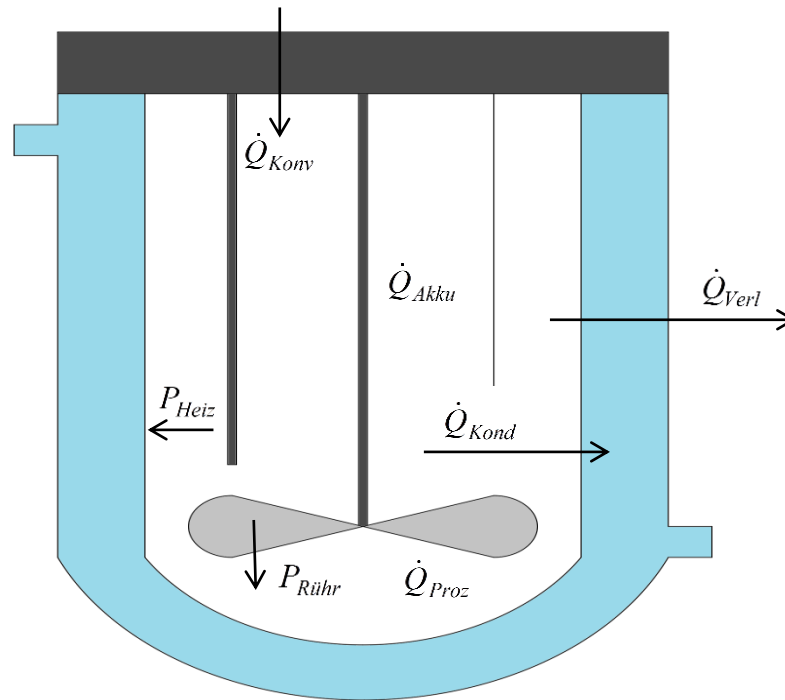


Abb. 6: Bilanzierung eines Kalorimeters

In der Abbildung ist zu sehen, dass die sich infolge eines Prozesses entwickelte bzw. freigesetzte / bei der Umgebung entnommene Wärme \dot{Q}_{Proz} in der Form verschiedener Terme \dot{Q}_{Akku} , \dot{Q}_{Konv} , \dot{Q}_{Kond} und \dot{Q}_{Verl} verteilt wird. Dabei müssen die anderen Prozesse wie Wärmeentwicklung durch Reibung beim mechanischen Rühren des Reaktorinhaltes P_{Ruehr} und Wärmeeintrag über die Heizpatrone P_{Heiz} berücksichtigt werden.

Die in die allgemeine Bilanzgleichung eingehenden Parameter:

- \dot{Q}_{Proz} ist der Term für erzeugte oder verbrauchte Energiemenge, der durch kalorimetrische Messung bestimmt werden soll. Falls der Prozess eine chemische Reaktion darstellt, geht es um den \dot{Q}_{Reakt} -Term (Gl. 4.3);

$$\dot{Q}_{Reakt} = V_R \cdot \sum r_i \cdot (-\Delta H_R)_i \quad \text{Gl. 4.3}$$

- \dot{Q}_{Akku} ist der Akkumulationsterm, der für die Wärmespeicherung verantwortlich ist, das Produkt des Reaktortemperaturgradienten mit der gesamten Wärmekapazität des Systems (Gl. 4.4), einschließlich aller einzelnen Reaktanden und Bauteile des Reaktors (Gl. 4.5);

$$\dot{Q}_{Akku} = C_R \cdot \dot{T}_R \quad \text{Gl. 4.4}$$

$$C_R = \sum m_{R,rm,i} \cdot c_{p,R,rm,i} + \sum m_{R,bauteil,i} \cdot c_{p,R,bauteil,i} \quad \text{Gl. 4.5}$$

- \dot{Q}_{Konv} ist der Konvektionsterm, der z.B. bei Dosierung im Semibatch-Betrieb entsteht (Gl. 4.6);

$$\dot{Q}_{Konv} = \dot{Q}_{Dos} = \dot{m}_{Dos} \cdot c_{p, Dos} \cdot (T_R - T_{Dos}) \quad \text{Gl. 4.6}$$

- \dot{Q}_{Kond} ist ein konduktiver Term infolge des Wärmedurchgangs vom Reaktor durch die Reaktorwand zum Mantel (Gl. 4.7);

$$\dot{Q}_{Kond} = (k_W \cdot A)_{R \rightarrow M} \cdot (T_R - T_M) \quad \text{Gl. 4.7}$$

- \dot{Q}_{Verl} ist der Wärmeverlustterm an die Umgebung;
- $P_{Rühr}$ ist die Rührleistung (Gl. 4.8), die die Rührerdrehzahl N und das Rührerdrehmoment M_d berücksichtigt;

$$P_{Rühr} = 2\pi \cdot N \cdot M_d \quad \text{Gl. 4.8}$$

- P_{Heiz} ist die elektrische Heizleistung (Gl. 4.9).

$$P_{Heiz} = U \cdot I \quad \text{Gl. 4.9}$$

Angesichts der Besonderheiten jeder Betriebsart des Kalorimeters muss die allgemeine Wärmebilanzgleichung individuell angepasst werden.

4.2.1 Adiabatische Betriebsweise

Wenn zwischen dem Reaktor eines Kalorimeters und seinem Mantel kein Wärmeaustausch erfolgt, liegen adiabatische Bedingungen vor [9, 22, 27]. Es setzt drei Möglichkeiten voraus, die diese Forderung erfüllen:

- Eine Reaktion im Reaktor soll so schnell ablaufen, so dass keine Wärme über den Mantel während des Zeitintervalls der Messung ab- oder zugeführt wird;
- Dadurch, dass der Reaktor von der Umgebung sehr gut thermisch isoliert wird, entsteht ein unendlich großer Wärmewiderstand;
- Die Manteltemperatur wird durch die Regelung der Reaktortemperatur angepasst, wobei $T_R = T_M$ gilt (Abb. 7).

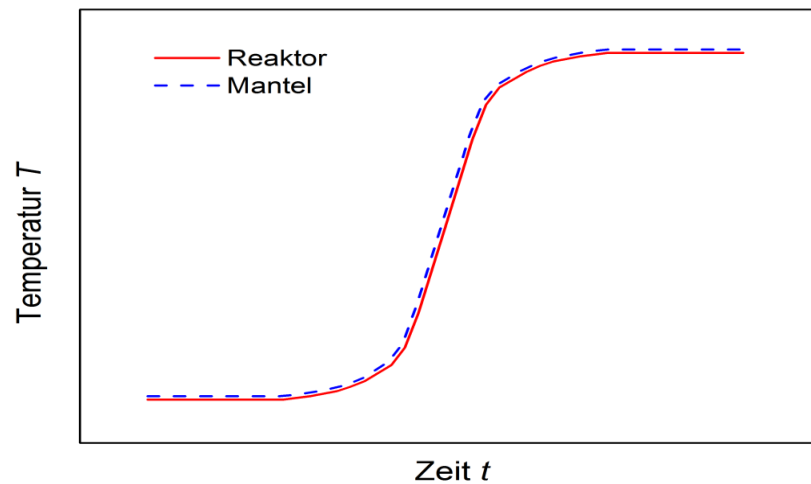


Abb. 7: Reaktor- und Manteltemperatur bei adiabatischer Betriebsweise

Heutzutage wird im Grunde das dritte Prinzip realisiert und die anderen sind nur noch historisch von Bedeutung.

Da bei adiabatischer Fahrweise kein Wärmeaustausch stattfindet, wird auf der einen Seite die ganze durch eine exotherme Reaktion entwickelte Wärme im Reaktor gespeichert, was zu einem dem Umsatz proportionalen Temperaturanstieg führt. Auf der anderen Seite entfällt in der allgemeinen Wärmebilanzgleichung (Gl. 4.2) der konduktive Term und beim Batch-Verfahren reduziert sie sich zu:

$$\dot{Q}_{\text{Reakt}} = \dot{Q}_{\text{Akku}} + \dot{Q}_{\text{Verl}} - P_{\text{Heiz}} - P_{\text{Rühr}} \quad \text{Gl. 4.10}$$

Einerseits wird die adiabatische Art des Betriebs für die kalorische Untersuchung langsamer Reaktionen verwendet, da in diesem Fall das Problem der zeitlichen Verzögerung bei der Anpassung der Temperatur des Meßsystems an die Umgebungstemperatur nahezu zu vernachlässigen ist. Sollten in einem adiabatischen Kalorimeter schnelle Reaktionen ablaufen, entsteht ein Trägheitsproblem der Temperaturfühler, Mantelsubstanz und der Kühlelemente, das die Möglichkeiten der adiabatischen Führung begrenzt [10, 28].

Andererseits spielt die adiabatische Betriebsweise eine ausschlaggebende Rolle für die Bestimmung einiger sicherheitstechnischer Daten bzw. Kenngrößen [29, 30, 31, 32] wie der Onset-Temperatur, bei der die Reaktion startet, der MTSR (Maximum Temperature Attainable by the Synthesis Reaction) – der maximalen Temperatur der erwünschten (Synthese-) Reaktion, der adiabatischen Temperaturerhöhung, d.h. der Differenz zwischen der Onset-Temperatur und der MTSR, der TMR_{ad} (Time to Maximum Rate under Adiabatic Condition) – der adiabatischen Induktionszeit, die den Zeitraum vom Start der Zersetzungsreaktion bis zu ihrer maximalen Geschwindigkeit beschreibt.

Die meisten Reaktionen in der chemischen Industrie werden nicht adiabatisch, sondern mit ständiger Wärmeabfuhr geführt. In großen Reaktoren ist die Wärmeabfuhr bei einer Panne

(Ausfall der Kühlung) sehr klein und solche Systeme können dann annähernd als adiabatisch betrachtet werden [33]. Somit eignen sich adiabatische Kalorimeter zur Simulation des Verhaltens von einigen industriellen Reaktionssystemen ohne funktionierende Kühlung. Dadurch, dass sich die Temperaturänderungen bei dieser Betriebsart stark auf die Reaktionskinetik auswirken, weshalb ein kinetisches Modell für die Auswertung nötig ist, macht das die adiabatische Betriebsweise für die Untersuchung der Kinetik nachteilig [9, 22].

4.2.2 Isotherme Betriebsweise

Falls zwischen dem Reaktor des Kalorimeters und seinem Mantel der Wärmeaustausch auf solche Weise stattfindet, dass die Reaktortemperatur immer konstant bleibt, handelt es sich um isotherme Bedingungen [9, 22, 34]. Analog zu adiabatischen Bedingungen lassen sich hier auch drei Möglichkeiten hervorheben:

- Eine Reaktion im Reaktor soll so langsam ablaufen, so dass keine Temperaturänderungen im Reaktor fixiert werden können;
- Durch den jeweiligen Aufbau des Mantels entsteht zwischen dem Meßsystem und der Umgebung ein unendlich kleiner Wärmewiderstand;
- Die Reaktortemperatur wird durch die sofortige Regelung der Manteltemperatur konstant gehalten (aktive Kalorimetrie), d.h. $T_R = \text{const}$ (Abb. 8).

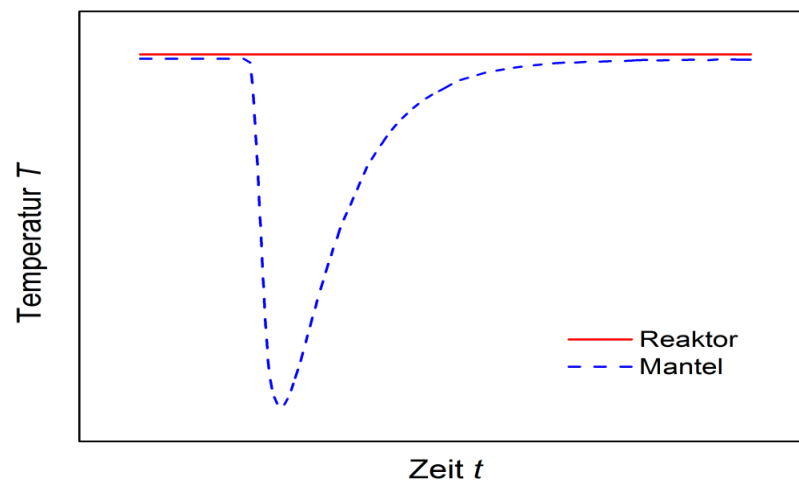


Abb. 8: Reaktor- und Manteltemperatur bei isothermer Betriebsweise

Die ersten zwei Punkte sind praktisch kaum realisierbar, deswegen werden heute hauptsächlich isotherme Kalorimeter mit dem Prinzip der Mantelregelung durch elektrische Kompensation im Betrieb eingesetzt [35].

Unter Berücksichtigung, dass die Reaktortemperatur während des Reaktionsverlaufes bei isothermen Bedingungen konstant bleiben soll, soll der Akkumulationsterm aufgrund des Fehlens der Wärmespeicherung vernachlässigt werden. Die Wärmebilanzgleichung beim Batch-Verfahren würde dann vereinfacht aussehen:

$$\dot{Q}_{Reakt} = \dot{Q}_{Kond} + \dot{Q}_{Verl} - P_{Heiz} - P_{Rühr} \quad \text{Gl. 4.11}$$

In der Praxis wird der Idealzustand der isothermen Betriebsart nur näherungsweise erreicht. Erstens muss eine Sollwertabweichung zum Aktivieren der Regelung auftreten. Und zweitens lässt die Trägheit überwiegend des Mantelraums die Regelung nicht momentan durchführen. Daher wird der Akkumulationsterm jedoch berücksichtigt (Gl. 4.12, 4.13) und die Bedingungen der experimentellen Durchführung gelten als quasi-isotherm.

$$\dot{Q}_{Reakt} = \dot{Q}_{Akku} + \dot{Q}_{Kond} + \dot{Q}_{Verl} - P_{Heiz} - P_{Rühr} \quad \text{Gl. 4.12}$$

$$\dot{Q}_{Reakt} = C_R \cdot \dot{T}_R + (k_W \cdot A)_{R \rightarrow M} \cdot (T_R - T_M) + \dot{Q}_{Verl, R} - P_{Heiz, R} - P_{Rühr, R} \quad \text{Gl. 4.13}$$

Nach dem Auswertprinzip der isothermen Experimente unterscheidet man *aktive Wärmefluss-* und *aktive Wärmebilanzkalorimeter*. Verwendet man für die Ermittlung des Wärmestromes die Wärmebilanzgleichung bezogen auf den Reaktorraum (Gl. 4.12), wird die Wärmeflusskalorimetrie in Betracht gezogen. Dabei spielt der konduktive Wärmefluss durch die Reaktorwand (Gl. 4.7) eine zentrale Rolle, weswegen für die Auswertung die Temperaturdifferenz zwischen dem Reaktor und Mantel herangezogen wird. Für die Anschaulichkeit ist in Abb. 9 ein Wärmeflusskalorimeter schematisch dargestellt.

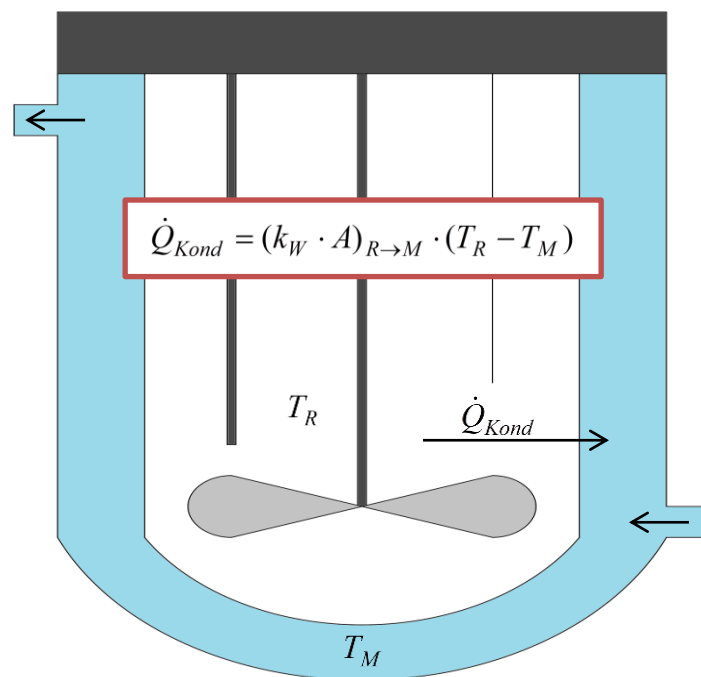


Abb. 9: Wirkungsprinzip eines Wärmeflusskalorimeters

Der Hauptnachteil der *Wärmeflussmethode* liegt darin, dass sie mit der Annahme der Konstanz des Wärmedurchgangswertes $(k_W \cdot A)_{R \rightarrow M}$ innerhalb der Reaktionsdauer verbunden ist. Der Wärmedurchgangswert besteht aus dem Wärmedurchgangskoeffizienten k_W und der

Wärmeaustauschfläche A , die von mehreren Betriebskenngrößen und Stoffwerten abhängen (Wandbelagsbildung, Phasenumwandlung, Volumenänderung infolge der Zudosierung bei der halbkontinuierlichen Betriebsweise, Viskositätsänderung) und werden dadurch bei der Reaktionsdurchführung beeinflusst. So z.B. wirkt die Viskositätszunahme der Reaktionsmasse, von der die meisten Polyreaktionen begleitet sind, sowohl auf den Wärmedurchgangskoeffizienten infolge veränderter Stoffeigenschaften und somit veränderter Wärmedurchgangsfähigkeit als auch auf die Wärmeaustauschfläche in Form der Abnahme des Volumens sowie der Änderung der Trombenform. Die Ermittlung des Wärmedurchgangswertes vor und nach der Reaktion durch die Kalibrierung mittels des Eintrages elektrischer Heizleistung in die Reaktionsmasse sowie die Bestimmung seines zeitlichen Verlaufes durch eine lineare Approximation bringt daher fehlerhafte Ergebnisse [8].

Das Problem der Wärmedurchgangsänderung während des Reaktionsverlaufes kann dagegen mit der *Wärmebilanzkalorimetrie* gelöst werden, die auf dem Einsatz der Bilanzierung des Mantelraumes basiert (Gl. 4.14, 4.15 und 4.16) und die Auswertung des chemischen Wärmestromes vom Wärmedurchgangswert unabhängig macht [9, 22, 36, 37, 38]. In einem solchen Fall kann zusätzlich die zeitliche Wärmedurchgangsänderung mit Gl. 4.17 separat bestimmt werden, wodurch die wichtige Information für die Reaktorauslegung und Betriebssicherheit geliefert wird. Das Funktionsprinzip der Wärmebilanzmethode wird in Abb. 10 gezeigt, wobei hier nur der zusätzliche konvektive Wärmestrom durch den Reaktormantel hervorgehoben ist.

$$\dot{Q}_{Kond.,R} = \dot{Q}_{Akku,M} + \dot{Q}_{Konv,M} + \dot{Q}_{Verl,M} \quad \text{Gl. 4.14}$$

$$(k_W \cdot A)_{R \rightarrow M} \cdot (T_R - T_M) = C_M \cdot \dot{T}_M + \dot{m}_M \cdot c_{p,M} \cdot (T_{M,Aus} - T_{M,Ein}) + \dot{Q}_{Verl,M} \quad \text{Gl. 4.15}$$

$$\dot{Q}_{Reakt} = C_R \cdot \dot{T}_R + C_M \cdot \dot{T}_M + \dot{m}_M \cdot c_{p,M} \cdot (T_{M,Aus} - T_{M,Ein}) + \dot{Q}_{Verl,M} - P_{Heiz} - P_{Rühr} \quad \text{Gl. 4.16}$$

$$(k_W \cdot A)_{R \rightarrow M} = \frac{C_M \cdot \dot{T}_M + \dot{m}_M \cdot c_{p,M} \cdot (T_{M,Aus} - T_{M,Ein}) + \dot{Q}_{Verl,M}}{T_R - T_M} \quad \text{Gl. 4.17}$$

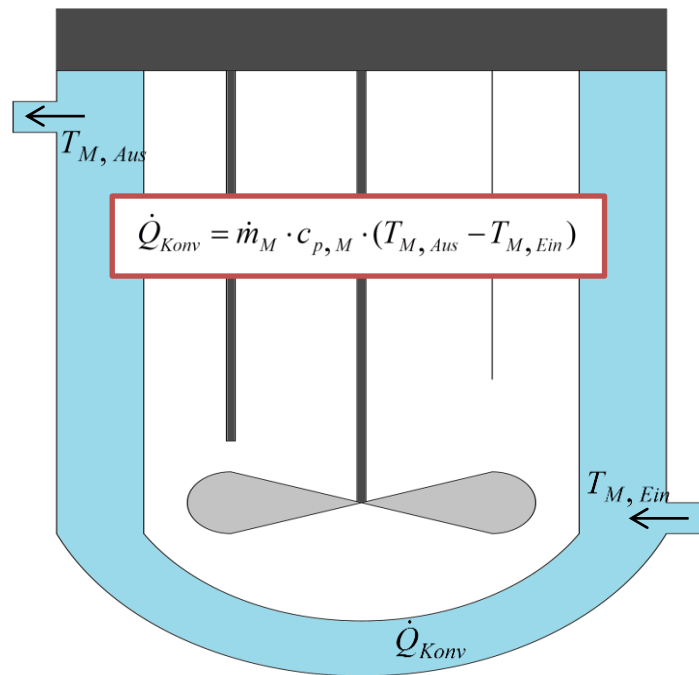


Abb. 10: Wirkungsprinzip eines Wärmebilanzkalorimeters

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen sein, dass der Begriff „Wärmebilanzkalorimetrie“ einer Systematik entbehrt, denn selbstverständlich basiert die Wärmeflusskalorimetrie gleichfalls auf einer Wärmebilanz. Gleichwohl hat sich diese etwas unglückliche Begrifflichkeit in der Fachwelt etabliert und wird deshalb auch hier in der üblichen Weise verwendet.

Trotz der Effizienz der Wärmebilanzmethode bei der Lösung des Problems der Wärmedurchgangsänderung erfordert sie einen enormen operativen und technischen Aufwand, der für die genaue Bestimmung der ausschließlich kleinen Temperaturdifferenz des Temperierfluides zwischen dem Mantelausgang und Manteleingang notwendig ist. Andererseits ermöglicht erst die geringe Temperaturdifferenz ($T_{M,Aus} - T_{M,Ein}$) das vereinfachende Ansetzen eines arithmetischen Mittels zwischen $T_{M,Ein}$ und $T_{M,Aus}$ (Gl. 4.18) für die treibende Temperaturdifferenz in Gl. 4.13, 4.15 und 4.17 für den konduktiven Wärmestrom durch die Reaktorwand. Würde diese Temperaturdifferenz größer werden, müsste der logarithmische Mittelwert verwendet werden (Gl. 4.19)

$$\frac{\dot{Q}_{Kond,R}}{(k_W \cdot A)_{R \rightarrow M}} \cong T_R - \frac{T_{M,Aus} + T_{M,Ein}}{2} \cong T_R - T_M \quad \text{Gl. 4.18}$$

$$\frac{\dot{Q}_{Kond,R}}{(k_W \cdot A)_{R \rightarrow M}} = \frac{T_{M,Aus} - T_{M,Ein}}{\ln \left(\frac{T_R - T_{M,Ein}}{T_R - T_{M,Aus}} \right)} = (\Delta T_{\log})_{R \rightarrow M} \quad \text{Gl. 4.19}$$

Im Gegensatz zur Wärmeflusskalorimetrie, die mit einer viel größeren Temperaturdifferenz arbeitet und daher ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis hat, können hier die geringen

Temperaturfehler wesentlich den zu berechnenden Wärmestrom verfälschen. Aus diesem Grund lohnt sich die Wärmebilanzmethode in Laborreaktoren und –kalorimetern, in denen der Volumenstrom des zu temperierenden Fluides sehr hoch ist und $T_{M, Ein}$ dementsprechend nach $T_{M, Aus}$ strebt, zumeist nicht [39].

Die isotherme Betriebsweise hat im Allgemeinen gegenüber der adiabatischen und isoperibolen einen bedeutenden Vorteil. Die Temperaturkonstanz der Reaktionsmasse schließt den Einfluss der Temperaturänderungen auf die Kinetik des Reaktionsgeschehens aus, dabei erhält man einen der Reaktionsgeschwindigkeit proportionalen Wärmestrom und einen höheren Umsatz als bei anderen Betriebsweisen [40]. Deshalb eignet sich diese Fahrweise optimal für die kinetische Untersuchung der Reaktionen. Außerdem könnten isotherme Bedingungen in der chemischen Industrie bessere Produktqualität und Sicherheit gewährleisten [7]. Isotherm arbeitende Geräte sind aber aufgrund des großen apparativen Aufwandes und der hohen Kosten insbesondere in technischem Maßstab schwer realisierbar.

4.2.1 Isoperibole Betriebsweise

Wird die Manteltemperatur eines Kalorimeters konstant gehalten, während die Reaktortemperatur infolge einer Wärmeentwicklung oder eines Wärmeverbrauchs verändert wird, treten isoperibole Bedingungen auf (Abb. 11). Im Vergleich zur adiabatischen Betriebsweise, die zwischen dem Reaktor und Mantel eines Kalorimeters einen unendlich großen Widerstand voraussetzt, und zur isothermen Betriebsart, die beim Wärmeaustausch einen unendlich kleinen Widerstand hat, befindet sich isoperibole Fahrweise mit ihrem endlich kleinen Widerstand dazwischen. Es handelt sich dabei um eine besondere Form der polytropen Reaktionsführung, die in der Praxis häufig realisiert ist (z.B. in der Laborpraxis, wenn Reaktionsgefäße in Wasser- oder Ölbädern großer Wärmekapazität temperiert werden und die Badtemperatur geregelt wird).

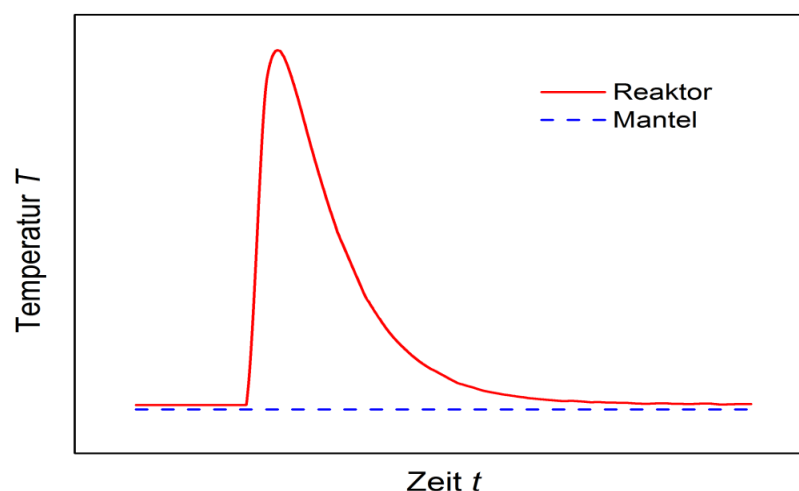


Abb. 11: Reaktor- und Manteltemperatur bei isoperiboler Betriebsweise

Die Wärmebilanzgleichung beim Batch-Verfahren für die isoperibole Betriebsart stimmt mit derjenigen für die quasi-isotherme (Gl. 4.12, 4.13) überein. Insofern kein aktives Anpassen der Manteltemperatur stattfindet, geht es in diesem Fall um *passive Reaktionskalorimetrie*. Nach dem Auswertprinzip isoperiboler Messungen werden ähnlich den Isothermen *passive Wärmefluss-* und *passive Wärmebilanzkalorimeter* unterschieden. Beides verbindet das von MORITZ et al. entwickelte isoperibole Kalorimeter CalWin [41, 42], dessen Aufbauprinzip in Abb. 12 skizziert ist und dessen Wärmebilanzgleichung bezogen auf den Reaktor, d.h. die Gleichung für die Wärmeflussmethode, in Gl. 4.20 gezeigt wird.

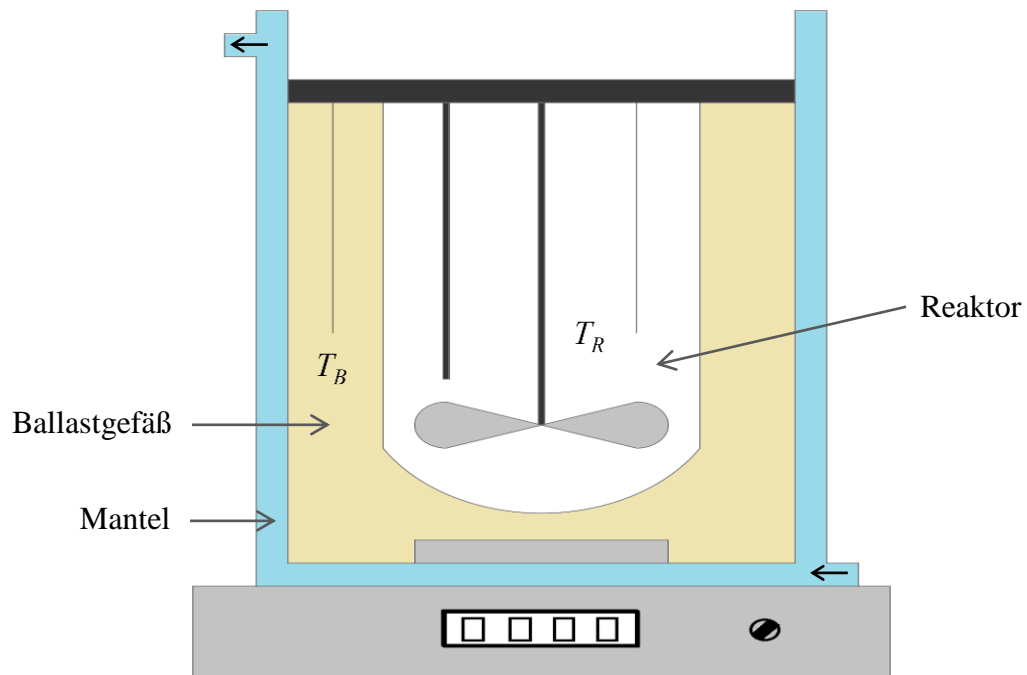


Abb. 12: Aufbau eines isoperibolen Kalorimeters mit einem zusätzlichen Bilanzraum

$$\dot{Q}_{\text{Reakt}} = \dot{Q}_{\text{Akk},R} + \dot{Q}_{\text{Kond},R} + \dot{Q}_{\text{Verl},R} - P_{\text{Heiz},R} - P_{\text{Rühr},R} \quad \text{Gl. 4.20}$$

Eine relevante Konstruktionsbesonderheit dieses Kalorimeters ist neben Reaktor und Mantel das Vorhandensein eines mit Temperiermittel befüllten Ballastgefäßes, dessen Temperaturgradient \dot{T}_B dem Temperaturgradienten im Reaktor \dot{T}_R nahezu gleich sein soll. Das Ballastgefäß ist als zusätzlicher Speicherraum konzipiert und lässt die in Form des konduktiven Wärmedurchganges dissipierte Reaktionswärme durch zusätzliche Bilanzierung zerlegen (Gl. 4.21, 4.22).

$$\dot{Q}_{\text{Kond},R} = \dot{Q}_{\text{Akk},B} + \dot{Q}_{\text{Kond},B} + \dot{Q}_{\text{Verl},B} - P_{\text{Rühr},B} \quad \text{Gl. 4.21}$$

$$(k_W \cdot A)_{R \rightarrow B} \cdot (T_R - T_B) = C_B \cdot \dot{T}_B + (k_W \cdot A)_{B \rightarrow M} \cdot (T_B - T_M) + \dot{Q}_{\text{Verl},B} - P_{\text{Rühr},B} \quad \text{Gl. 4.22}$$

Auf solche Weise kann man das aktuelle Problem der Änderung des Wärmedurchgangswerts, das insbesondere bei der Durchführung von Polyreaktionen entsteht, im Rahmen der Wärmeflussmethode beseitigen. Der zu ermittelnde chemische Wärmestrom wird dann nicht durch den Wärmedurchgangswert vom Reaktor ins Ballastgefäß beeinflusst (Gl. 4.23).

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{Reakt} = & C_R \cdot \dot{T}_R + C_B \cdot \dot{T}_B + (k_W \cdot A)_{B \rightarrow M} \cdot (T_B - T_M) + \dot{Q}_{Verl, R} + \quad \text{Gl. 4.23} \\ & + \dot{Q}_{Verl, B} - P_{Heiz, R} - P_{Rühr, R} - P_{Rühr, B} \end{aligned}$$

Da im Ballastgefäß nur das Ballastfluid (z.B. Wasser) durchmischt wird und keine Reaktion stattfindet, kann der Wärmedurchgangswert vom Ballastgefäß zum Mantel durch den Einsatz einer Heizpatrone ins Ballastgefäß mit folgender Vorkalibrierung durch das Eintragen einer bekannten elektrischen Heizleistung bestimmt werden. Der zeitliche Verlauf des Wärmedurchgangswertes $(k_W \cdot A)_{R \rightarrow B}$ kann dann laut Gl. 4.24 verfolgt werden:

$$(k_W \cdot A)_{R \rightarrow B} = \frac{C_B \cdot \dot{T}_B + (k_W \cdot A)_{B \rightarrow M} \cdot (T_B - T_M) + \dot{Q}_{Verl, B} - P_{Rühr, B}}{T_R - T_B} \quad \text{Gl. 4.24}$$

Darüber hinaus ist im CalWin die *passive Wärmebilanzmethode* dadurch zu implementieren, dass die Temperatursensoren in den Manteleingang und -ausgang eingesetzt werden [22] und der Wärmedurchgangswert vom Ballastgefäß in den Mantel bilanziert wird (Gl. 4.25). Gl. 4.23 und Gl. 4.24 lassen sich jeweils durch Gl. 4.26 und Gl. 4.27 ersetzen:

$$\begin{aligned} (k_W \cdot A)_{B \rightarrow M} \cdot (T_B - T_M) = & C_M \cdot \dot{T}_M + \dot{m}_M \cdot c_{p, M} \cdot (T_{M, Aus} - T_{M, Ein}) + \quad \text{Gl. 4.25} \\ & + \dot{Q}_{Verl, M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{Reakt} = & C_R \cdot \dot{T}_R + C_B \cdot \dot{T}_B + C_M \cdot \dot{T}_M + \dot{m}_M \cdot c_{p, M} \cdot (T_{M, Aus} - T_{M, Ein}) + \quad \text{Gl. 4.26} \\ & + \dot{Q}_{Verl, R} + \dot{Q}_{Verl, B} + \dot{Q}_{Verl, M} - P_{Heiz, R} - P_{Rühr, R} - P_{Rühr, B} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (k_W \cdot A)_{R \rightarrow B} = & \quad \text{Gl. 4.27} \\ = & \frac{C_B \cdot \dot{T}_B + C_M \cdot \dot{T}_M + \dot{m}_M \cdot c_{p, M} \cdot (T_{M, Aus} - T_{M, Ein}) + \dot{Q}_{Verl, M} + \dot{Q}_{Verl, B} - P_{Rühr, B}}{T_R - T_B} \end{aligned}$$

Aufgrund des existierenden Problems der Kurzschlussströmung innerhalb des Doppelmantels [22] scheint die Verwendung der Wärmeflussmethode bezogen auf das Ballastgefäß bei der Auswertung kalorimetrischer Daten am CalWin effektiver als die Wärmebilanzmethode zu sein.

Ein großer Vorteil der isoperibolen Betriebsweise besteht darin, dass sie apparativ sowie preislich nicht aufwendig und einfach zu handhaben ist. Ein weiterer Vorteil ist in der häufig höheren Auflösung der Wärmestrommessung im Vergleich zu der bei isothermem Betrieb zu

sehen. Der isotherme Betrieb erfordert – wie bereits oben ausgeführt – eine Regelabweichung, um dann aktiv korrigierend eingreifen zu können. Da die Wärmeübergangswerte und Wärmekapazitäten endlich sind, kommt es zwangsläufig zu einer zeitlich verschobenen Wirkung auf die Regelgröße, die Reaktionstemperatur. Dies führt bei einem dynamischen Reaktionsgeschehen durch die Regelaktivität zu Schwankungen der Wärmestrommessungen, die nicht auf die chemische Reaktion, sondern auf das aktive „Gegensteuern“ der Manteltemperatur zurückzuführen sind. Bei isoperiboler Fahrweise bleibt das Kalorimeter „passiv“ und die Manteltemperatur konstant, so dass der Wärmestromverlauf „ungestört“ gemessen werden kann. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist deshalb im isoperibolen Betrieb zumeist größer. Das erklärt, warum sich isoperibole Kalorimeter und Reaktoren in der Praxis so großer Beliebtheit erfreuen.

4.3 Validierungsprozess der kalorimetrischen Daten

Die Kalorimetrie wurde im Kapitel 4.1 prinzipiell als eine quantitative Methode zur Bestimmung der Wärmeströme und Wärmemengen mit dem Ziel der Ermittlung thermodynamischer und kinetischer Größen von Reaktionen und von Stoffen definiert. Dabei gelten einige kalorimetrische Methoden eindeutig als analytische Methoden. So gehört DSC (Differential Scanning Calorimetry) zu einer Reihe thermoanalytischer Verfahren, mit denen temperaturbedingte Veränderungen einer Probe untersucht werden, und wird praktisch ausschließlich für analytische Zwecke eingesetzt. Hierzu sind Untersuchung der thermischen Stabilität der Stoffe und Gemische, Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität, des Schmelz- und Siedepunktes, der Kristallisationswärme unbedingt zu erwähnen. Die Bombenkalorimetrie ist auch eine analytische Methode, die Bestimmung des Brennwertes verschiedener Substanzen ermöglicht [4, 5, 6].

Die Reaktionskalorimetrie wird im Labor- und Technikumsmaßstab häufig nicht als eine analytische Methode, sondern als ein „reaktionstechnisches Werkzeug“ zur kontrollierten Reaktionsführung unter praxisnahen Bedingungen, zum Scale-up und Scale-down, zur thermischen Reaktorauslegung u.v.a.m. betrachtet. Zu den kalorimetrischen Messungen liefert häufig die instrumentelle *Analytik* zusätzliche Informationen und wird grundsätzlich für die quantitative Ermittlung physikalischer Kenngrößen von Komponenten des Reaktorinhaltes zu einem gewissen Zeitpunkt des Reaktionsverlaufes entweder online (FTIR-, RAMAN-, UV/VIS-Spektroskopie) [11, 34, 43, 44] oder offline (GPC, GC, HPLC, Massenspektrometrie, Titrimetrie) [18, 19, 45, 46] verwendet. Im Allgemeinen impliziert moderne Analytik heutzutage immer öfter die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung einer Probe, basierend auf der Identifizierung physikalischer Eigenschaften des Probenmaterials, und wird häufig durch die *Statistik*, ein mathematisches Hilfsmittel und Instrument in der *Qualitätssicherung*, bei der *Methodenvalidierung* gestützt [47, 48, 49].

Im Folgenden werden solche entscheidenden Operationen wie die Messung und die Berechnung in der instrumentellen Analytik am Beispiel der HPLC-Methode mit einem UV/VIS-Detektor

(Abb. 13) sowie in der Reaktionskalorimetrie am Beispiel der im Kalorimeter CalWin realisierten isoperibolen Fahrweise (Abb. 14) verglichen.

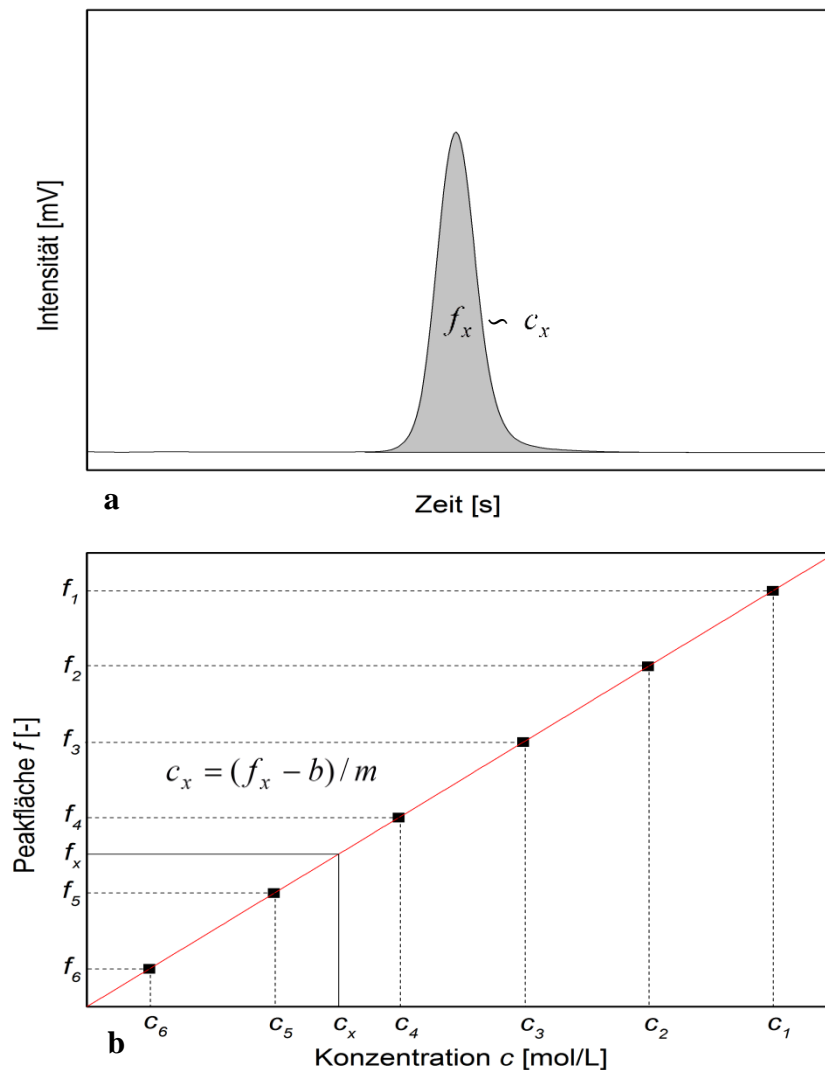


Abb. 13: Messung (a) und Berechnung (b) in der HPLC-Methode

Die Messgröße in dem analytischen HPLC-Verfahren unter Einsatz eines UV/VIS-Detektors ist die Intensität der Absorption der UV/VIS-Strahlung durch eine Verbindung, die mit einem elektrischen Signal in der Form eines Peaks detektiert wird. Der Peak verfügt über eine Fläche f_x , die der unbekanntem Konzentration der Verbindung in der Probe c_x proportional ist (Abb. 13: a). Um diese Konzentration bestimmen zu können, wird aus den Kalibrierpunkten im jeweiligen Arbeitsbereich (Gültigkeitsbereich des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes) eine Kalibrierlinie aufgebaut und daraus die benötigten Parameter, die Steigung m und der Achsenabschnitt b , berechnet (Abb. 13: b) [50, 51].

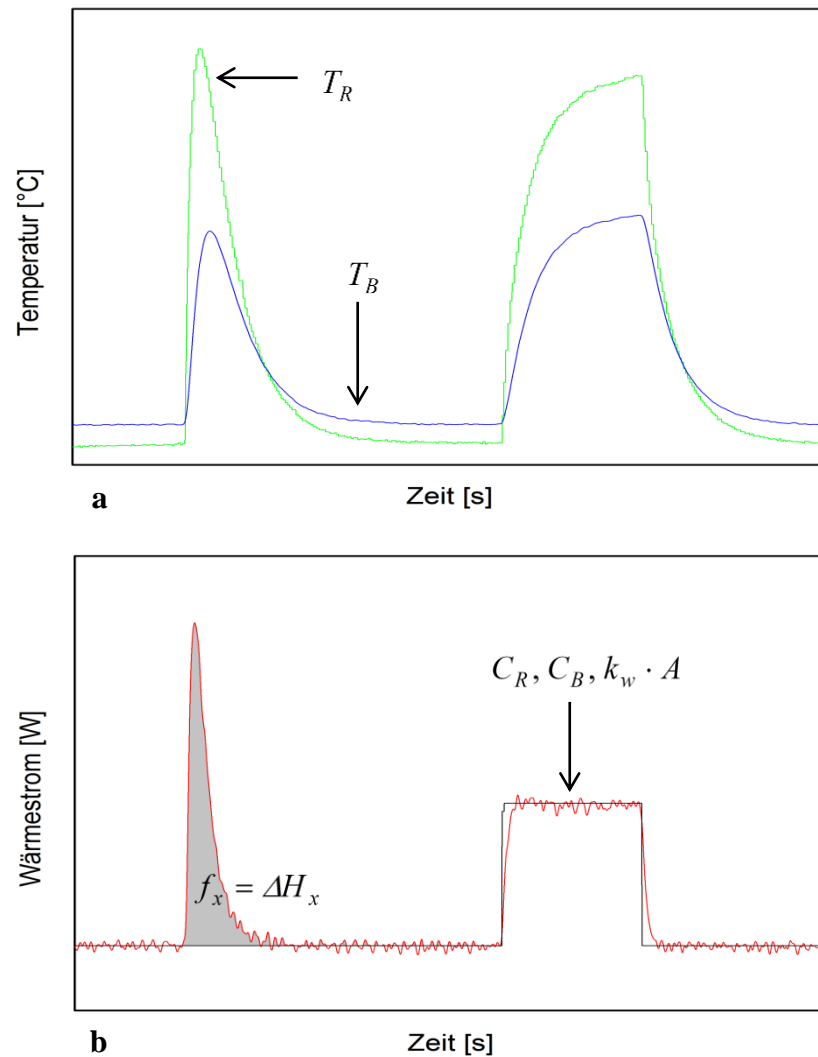


Abb. 14: Messung (a) und Berechnung (b) in der isoperibolen Kalorimetrie

Bei einer kalorimetrischen Methode wird die Temperatur unmittelbar gemessen. Im Falle der Wärmeflusskalorimetrie am isoperibolen Reaktionskalorimeter CalWin erfolgt die Messung der Reaktor- T_R und der Ballastgefäßtemperatur T_B innerhalb der Reaktions- sowie Kalibrierphase (Abb. 14: a). Die Kalibrierung in der Reaktionskalorimetrie läuft in demselben System mit der Reaktionsmasse, in dem die Reaktion stattfindet, während die Kalibrierproben in der Analytik separat von der Probe vorbereitet werden und dementsprechend unabhängig von dem zu untersuchenden Analyten mit der Konzentration c_x in der zu bestimmenden Probe gemessen werden. Noch ein Unterschied der Reaktionskalorimetrie zur Analytik besteht darin, dass die während der kalorimetrischen Untersuchungen gemessene Temperatur kein absolut proportionales Verhältnis zur zu berechnenden Wärme hat. Der Zusammenhang ist komplizierter und kann durch die Bilanzgleichung ausgedrückt werden, in der der Konduktionsterm und die konvektiven Terme die Koeffizienten $k_w \cdot A$ und jeweils C_R sowie C_B einschließen. Da während der Kalibrierung keine Reaktion abläuft, wird der Einfluss auf diese wichtigsten Kenngrößen minimal sein, weswegen sie eben mittels der Kalibrierung ermittelt werden. Danach

wird der Wärmestrom für die ganze Messung berechnet sowie durch die Übereinstimmung mit dem elektrischen Wärmestrom im Kalibrierbereich kontrolliert und bei Notwendigkeit korrigiert. Die Peakfläche f_x unter der Temperaturkurve während der Reaktionsphase wird durch das Integrieren erhalten und fällt zahlenmäßig mit der unbekanntem ΔH_x Reaktionswärme zusammen (Abb. 14: b). Hierfür wird häufig auch der Begriff der Brutto-Reaktionswärme benutzt, denn die Reaktionskalorimetrie kann grundsätzlich nicht zwischen verschiedenen Ursachen der Wärmefreisetzung unterscheiden, sondern erfasst die Summe aller enthalpischen bzw. Wärme freisetzenden oder verbrauchenden Prozesse, so dass beispielsweise die Summe aller mit dem Reaktionsgeschehen verbundenen Mischungs-, Lösungs-, Phasenänderungs-, Reaktionswärmen usw. bestimmt wird. In technischen Prozessen werden häufig keine Reinstoffe eingesetzt, und die Verunreinigungen können an Nebenreaktionen beteiligt sein. Auch in diesem Fall kann die Reaktionskalorimetrie nicht zwischen Haupt- und Nebenreaktionen differenzieren. Deshalb umfasst die sogenannte Brutto-Reaktionswärme alle mit dem Reaktionsgeschehen verbundenen Wärmetönungen; sie wird zumeist in der Einheit kJ/kg und nicht als molare Größe (kJ/mol) angegeben. Für die thermische Reaktorauslegung technischer Prozesse ist die Brutto-Reaktionswärme maßgeblich, nicht die molare Reaktionsenthalpie der Reinstoffe.

Beim Vergleich der Reaktionskalorimetrie mit der instrumentellen Analytik lässt sich hervorheben, dass beide Methoden für die quantitative Bestimmung einiger physikalischer Kenngrößen geeignet sind, dadurch dass die Peakfläche des Messsignals zur zu bestimmenden Größe proportional ist, und die Daten zur weiteren Analyse, Darstellung und Interpretation liefern. Deshalb können dabei gewonnene kalorimetrische Daten auch statistisch validiert werden.

Unter Validierung in der Reaktionskalorimetrie wie in der chemischen Analytik sollte man die Prüfung einer Methode auf die Eignung für ihren Einsatzzweck, den Nachweis und die Dokumentation der Zuverlässigkeit der Methode verstehen [52]. Die Validierung einer kalorimetrischen Methode ermöglicht es, eine Aussage darüber zu treffen, wo die Grenzen der Messung liegen und wie präzise, richtig und robust die Methode selbst ist. Außerdem kann die Methodvalidierung zum Vergleich der analogen kalorimetrischen Daten von verschiedenen Instituten, Forschungsgruppen und Laboren (sogenannte Round-Robin-Experimente oder Ringversuche) eingesetzt werden und zur Verbesserung der Vergleichbarkeit und Bewertung der Qualität kalorimetrischer Messungen beitragen, denn sie hat bestimmte festgelegte Parameter. Durch einen Vergleich der validierten Daten sollen die Unterschiede nicht nur herausgefunden, sondern auch erklärt werden. Die wichtigsten statistischen Parameter zur Validierung kalorimetrischer Daten, die im Rahmen dieser Arbeit herangezogen werden, sind die *Bestimmungsgrenze*, *Richtigkeit*, *Präzision* und *Robustheit* der Methode. Sie sollen in den Unterabschnitten 4.3.1 – 4.3.3 definiert und ausführlicher erörtert werden.

4.3.1 Bestimmungsgrenze in einer kalorimetrischen Methode

Eine anfängliche Aufgabe der Methodvalidierung besteht in der Feststellung der Grenzen, im Rahmen derer die Methode statistisch sicher arbeitet. Die Messsignale der analytischen Proben in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen und die der *Leerproben*, d.h. der analytfreien Proben, werden voneinander kaum unterschieden [52]. Genauso problematisch sieht es häufig bei kalorimetrischen Messungen insbesondere in kleinen Wärmemengenbereichen aus. Es fällt schwer, die Temperaturmesssignale bei der Wärmeentwicklung oder Wärmeaufnahme von *Blindwerten* zu differenzieren, den Temperaturwerten des Systems, die sich idealerweise ohne zu untersuchende Wärmen einstellen. Die Präzision der Messwerte in niedrigen Wärmemengenbereichen ist daher klein. In diesem Zusammenhang spielt die *Bestimmungsgrenze* x_{BG} als Validierungsparameter der kalorimetrischen Methode eine besondere Rolle.

Analog zur instrumentellen Analytik, in der die Bestimmungsgrenze vor allem die minimale Konzentration des Analyten für seine Quantifizierung in einer Probe bezeichnet [53], kann die Bestimmungsgrenze in der Reaktionskalorimetrie auf die kleinste quantifizierbare Wärmemenge hinweisen. Die Bestimmungsgrenze soll als ein relevanter Punkt betrachtet werden, bei dessen Überschreiten die Wärme im System mit einer Fehlerunsicherheit von weniger als 5 % nachgewiesen und je nach verwendetem *k-Faktor* (s. Seite 31, Gl. 4.40) mit einer Fehlerunsicherheit von weniger oder gleich 50 % quantifiziert werden kann. Die *k-Faktoren* zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze sind in Tab. 1 gelistet [52].

Tab. 1: *k-Faktoren zur Berechnung der Bestimmungsgrenze*

Fehlerunsicherheit [%]	50.0	33.3	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0
k-Faktor [-]	2.0	3.0	4.0	5.0	6.7	10.0	20.0

Um den Begriff der Bestimmungsgrenze weiter zu präzisieren und zur Betrachtung ihrer Ermittlung überzugehen, werden nun noch die Begriffe der *Nachweis-* und *Erfassungsgrenze* eingeführt. Die Nachweisgrenze x_{NG} bezeichnet im Ganzen den kritischen Wert eines Messverfahrens, an dem die Messgröße in durchschnittlich 50 % der Fälle erfolgreich nachgewiesen werden kann. Das ist die kleinste nachweisbare Konzentrationsmenge in analytischen Messungen und jeweils die minimalste nachweisbare Wärmemenge in kalorimetrischen Messungen. Die Erfassungsgrenze x_{EG} entspricht dem kleinsten Gehalt des Analyten in der Probe oder dem niedrigsten Wärmegehalt im Falle kalorimetrischer Untersuchungen, der mit der hohen vorgegebenen Wahrscheinlichkeit (95 %) nachgewiesen werden kann [54]. Zum Vergleich mit der Bestimmungsgrenze, mittels derer nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Prüfung der zu messenden Größe zustande kommt, dienen sowohl die Nachweis- als auch die Erfassungsgrenze nur zu einem qualitativen Nachweis.

Alle drei Begriffe, also Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze und Bestimmungsgrenze, werden für die chemische Analytik durch DIN 32645 festgelegt, können aber ebenso bei der Reaktionskalorimetrie gelten, was in der vorliegenden Arbeit angewendet wird.

Falls es sich um eine sehr geringe Menge der Wärme im Kalorimeter handelt, lassen sich insgesamt sechs Fälle betrachten [47]:

- Ein Wärmegehalt liegt unter der Nachweisgrenze – die Wahrscheinlichkeit des erfolgreichen Nachweises ist $< 50\%$;
- Ein Gehalt befindet sich an der Nachweisgrenze – die Wahrscheinlichkeit des positiven Nachweises ist ca. 50% ;
- Ein Gehalt ist zwischen der Nachweis- und Erfassungsgrenze – die Wahrscheinlichkeit, dass die Wärme qualitativ erfolgreich nachgewiesen wird, beträgt $50\text{-}95\%$;
- Ein Wärmegehalt liegt an der Erfassungsgrenze – die Wahrscheinlichkeit des Nachweises mit Erfolg ist ca. 95% ;
- Eine Menge liegt zwischen der Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – mögliche, aber unsichere Quantifizierung;
- Eine Wärmemenge zeigt sich an der Bestimmungsgrenze – mögliche Quantifizierung mit Fehlerunsicherheit je nach k -Faktor (s. o.).

Die Wahrscheinlichkeit des positiven oder negativen Ergebnisses ist in allen betrachteten Fällen durch die Streuung der Blindwerte bzw. der mittleren Temperaturwerte während der Gleichgewichtsphase und der maximalen Temperaturwerte beim Wärmeeintrag mit einer definierten Leistungsgröße ins System innerhalb einer bestimmten Zeit sowie ihre Überlappung mit der Bildung von sogenannten Irrtumzonen zu deuten. Die erste Irrtumzone umfasst den α -Fehler (oder Fehler erster Art, auch falsch-positive Entscheidung), der relevant ist, wenn es um einen Blindwert geht, und so zur Identifizierung einer Wärme führt, obwohl sie im System nicht vorliegt. Im zweiten Irrtumsbereich findet der β -Fehler (oder Fehler zweiter Art, auch falsch-negative Entscheidung) Platz. Wenn das System eine kleine Menge der Wärme enthält, bedeutet der β -Fehler, dass die Wärme nicht nachgewiesen wurde, obwohl sie im System vorhanden ist. So beträgt der β -Fehler an der Nachweisgrenze 50% (Abb. 15), an der Erfassungsgrenze 5% (Abb. 16) und an der Bestimmungsgrenze $< 5\%$ (Abb. 17).

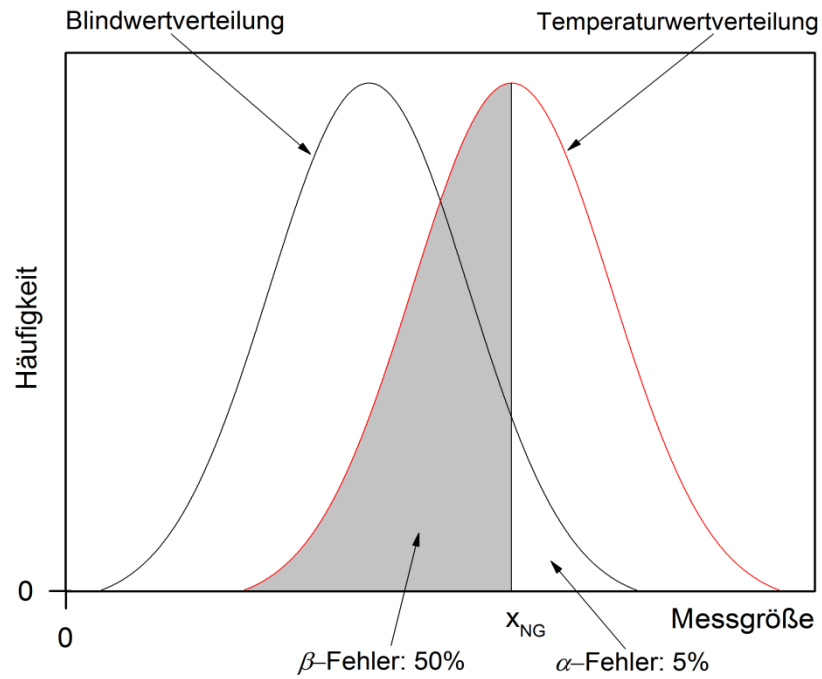


Abb. 15: Überlappung der Blind- und Temperaturwertverteilung an der Nachweisgrenze

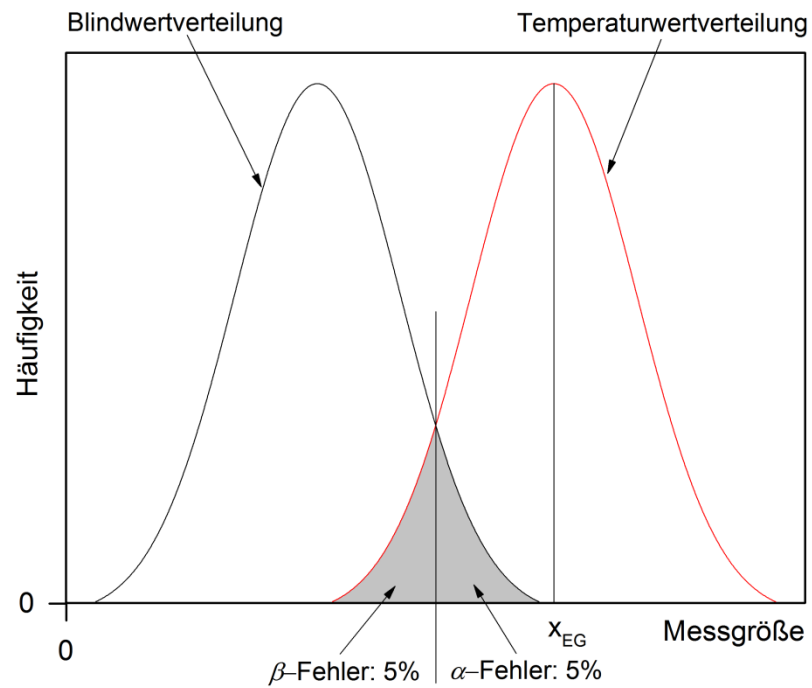


Abb. 16: Überlappung der Blind- und Temperaturwertverteilung an der Erfassungsgrenze

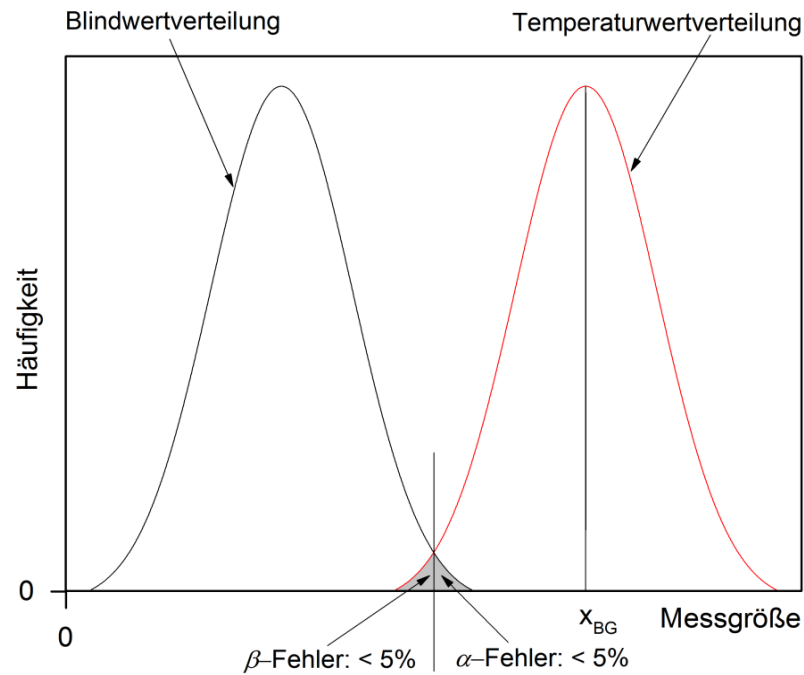


Abb. 17: Überlappung der Blind- und Temperaturwertverteilung an der Bestimmungsgrenze

Es gibt prinzipiell zwei Methoden zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze: die *direkte* (Blindwert-, auch Leerwert-) Methode und die *indirekte* (Kalibriergeraden- oder einfach Kalibrier-) Methode [47, 52, 53, 54]. Abb. 18 fasst den Algorithmus bei der Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach zwei Methoden und die Hauptunterschiede der Methoden zusammen.

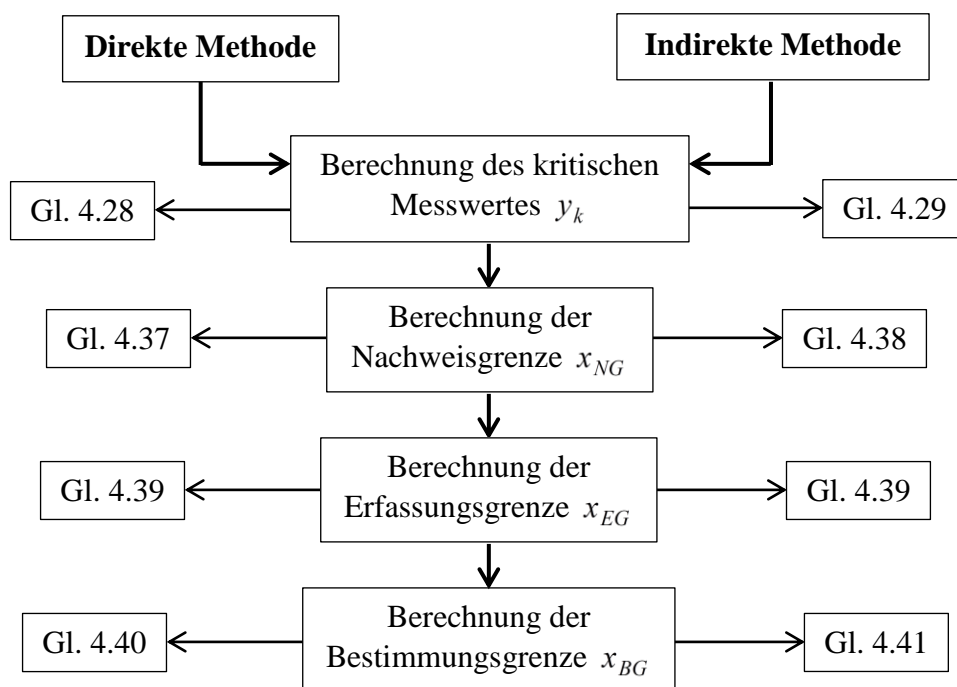


Abb. 18: Vorgehensweise bei der Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach zwei Methoden

Ein prinzipiell unterschiedlicher Punkt von beiden Methoden ist die Berechnung der *kritischen Größe des Messwertes y_k* . Wenn im Falle der Leerwertmethode zur Ermittlung der

Bestimmungsgrenze eines Kalorimeters der mittlere Wert der Blindwertmessungen y_0 , d.h. der Temperatur beim thermischen Gleichgewicht, mit dem einseitigen Prognoseintervall für die zukünftigen Blindwerte addiert wird (Gl. 4.28), dann besteht die kritische Größe des Messwertes während der Kalibriermethode aus dem Achsenabschnitt b der linearen Abhängigkeit der maximalen Temperatur bzw. der maximalen Temperaturdifferenz von der innerhalb einer gewissen Zeit eingetragenen Leistung und dem einseitigen Prognosebereich des Achsenabschnittes (Gl. 4.29). Quantils der t -Verteilung für den Fehler erster Art $t_{f,\alpha}$ werden aus der Tabelle mit der einseitigen Fragestellung, statistischer Sicherheit 95 % und der Freiheitsgrade $f = N - 1$ entnommen [47], die Anzahl der Messwerte N und der Parallelmessungen \hat{N} sowohl des Temperaturblindwertes als auch des Wertes der maximalen Temperatur bzw. der maximalen Temperaturdifferenz während der Kalibrierung sind bekannt. Die für die Leerwertmethode relevante *Standardabweichung* s der Temperaturblindwerte berechnet man mit Hilfe von Gl. 4.30 und die in der Kalibriermethode vorhandene *Reststandardabweichung* s_y für eine lineare Regression mit dem Ordinatenabschnitt b und der Steigung m , die aus den experimentellen Daten x_i (die Leistung innerhalb einer Zeitspanne) und den Messdaten y_i (die maximale Temperatur bzw. die maximale Temperaturdifferenz) aufgebaut wurde, ist durch Gl. 4.31 unter Berücksichtigung von Gl. 4.32-4.36 bewertet, wobei Q_{xx} , Q_{xy} und Q_{yy} die *Quadratsummen* sind.

$$y_k = y_0 + s \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N}} \quad \text{Gl. 4.28}$$

$$y_k = b + s_y \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 4.29}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}} \quad \text{Gl. 4.30}$$

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum [y_i - (m \cdot x_i + b)]^2}{N - 2}} = \sqrt{\frac{Q_{yy} - \frac{Q_{xy}^2}{Q_{xx}}}{N - 2}} \quad \text{Gl. 4.31}$$

$$b = \bar{y} - m \cdot \bar{x} \quad \text{Gl. 4.32}$$

$$m = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}} \quad \text{Gl. 4.33}$$

$$Q_{yy} = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} \quad \text{Gl. 4.34}$$

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad \text{Gl. 4.35}$$

$$Q_{xy} = \sum (x_i \cdot y_i) - \frac{\sum y_i \cdot \sum x_i}{N} \quad \text{Gl. 4.36}$$

Mit Hilfe von Gl. 4.37 und 4.38 kann die Nachweisgrenze von kalorimetrischen Messungen durch die direkte und jeweils indirekte Methode errechnet werden. Die Erfassungsgrenze nach beiden Methoden ist der doppelte Wert der Nachweisgrenze (Gl. 4.39). Die Bestimmungsgrenze ist laut der Leerwertmethode um den k -Faktor größer als die Nachweisgrenze (Gl. 4.40). Für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze mittels der Kalibriermethode (Gl. 4.41) kommt die zweiseitige Fragestellung in Betracht, d.h. um eine Wärmemenge mit einer gewissen Sicherheit quantifizieren zu können, ist das Betrachten zweier Grenzen und der Wahrscheinlichkeit, mit der ein Ereignis innerhalb oder außerhalb der Grenzen liegt, sehr wichtig. Dafür wird das *Quantil* der t -Verteilung der Wärmewerte für den Fehler erster Art $t_{f,\alpha/2}$ aus der t -Tabelle mit zweiseitiger Fragestellung, $f = N - 2$ und $P = 95\%$ entnommen. Der k -Faktor, mit dessen Hilfe die Fehlerunsicherheit der Bestimmungsgrenze der kalorimetrischen Methode definiert wird, ist, wie oben erwähnt, in der Tab. 1 abzulesen. Die anderen Kenngrößen in Gl. 4.41 wurden in früheren Schritten berechnet.

$$x_{NG} = \frac{y_k - y_0}{m} = \frac{s}{m} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N}} \quad \text{Gl. 4.37}$$

$$x_{NG} = \frac{y_k - b}{m} = \frac{s_y}{m} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 4.38}$$

$$x_{EG} = 2 \cdot x_{NG} \quad \text{Gl. 4.39}$$

$$x_{BG} \approx k \cdot x_{NG} \quad \text{Gl. 4.40}$$

$$x_{BG} = k \cdot \Delta x_{BG} = k \cdot \frac{s_y}{m} \cdot t_{f,\alpha/2} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N} + \frac{(k \cdot x_{NG} - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 4.41}$$

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze mittels der Leerwertmethode und Kalibriermethode am Beispiel, wenn $k = 3$ (die empfohlene relative Fehlerunsicherheit 33.3 % bei vorgegebener statistischer Sicherheit 95 %) ist, veranschaulichen Abb. 19 und jeweils Abb. 20.

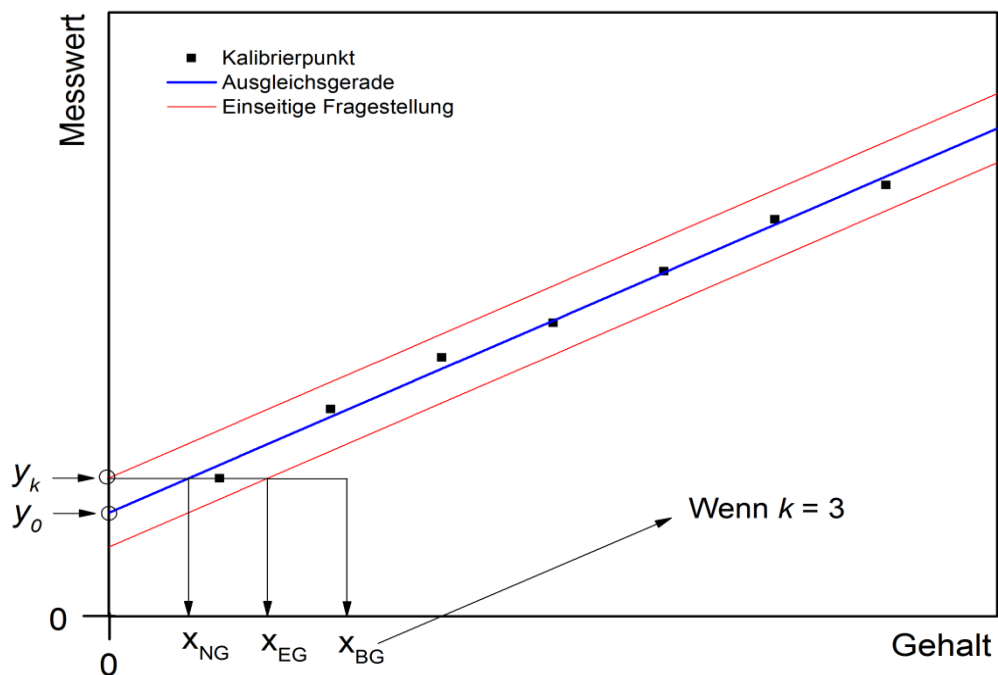


Abb. 19: Leerwertmethode zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze

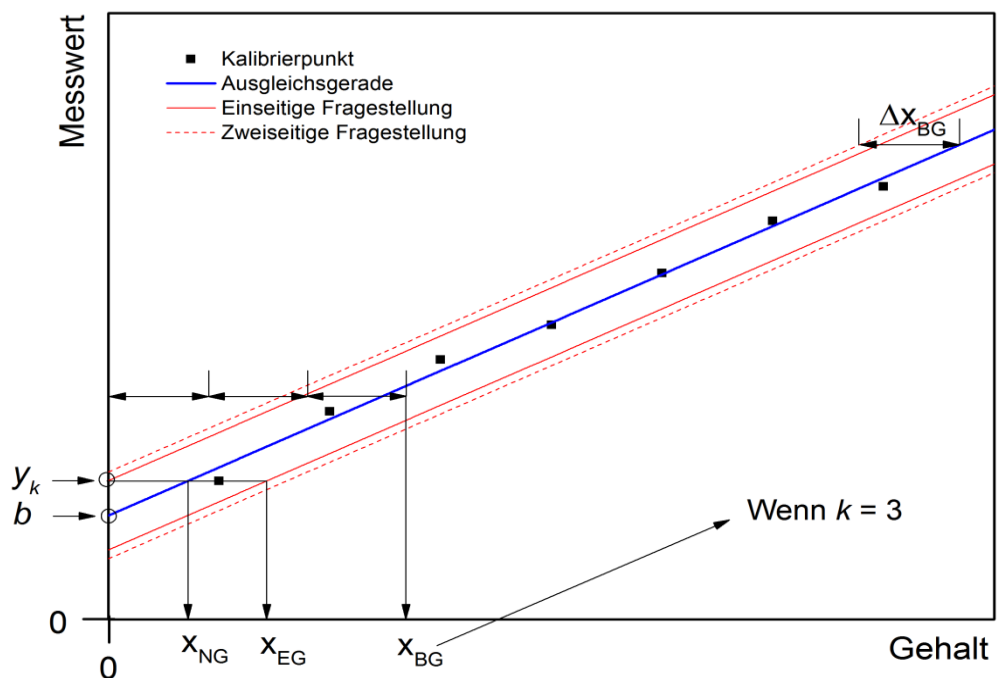


Abb. 20: Kalibriermethode zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze

Häufig verwendet man einige Schnellschätzungen der oben beschriebenen Methoden zur Erleichterung des Berechnungsaufwandes. Die Schnellschätzung nimmt eine Vereinfachung an

und alle charakteristischen Grenzen werden durch das Einsetzen von einem Φ -Faktor (Gl. 4.42), der aus der jeweiligen Tabelle entnommen werden kann, als Vielfaches der Verfahrensstandardabweichung s_{x0} (Gl. 4.43) aufgefasst [54]. Die Gleichungen für die Abschätzung der Bestimmungsgrenze nach der Leerwertmethode (Gl. 4.44) und der Kalibriermethode (Gl. 4.45) unterscheiden sich durch den Term \bar{x}^2/Q_{xx} , der normalerweise mit 10 – 20 % zur Erhöhung der Nachweis-, Erfassungs- und jeweils Bestimmungsgrenze beiträgt.

$$\Phi = t \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{N}} \quad \text{Gl. 4.42}$$

$$s_{x0} = \frac{s_y}{m} \quad \text{Gl. 4.43}$$

$$x_{BG} = k \cdot x_{NG} \approx \Phi_{N, \alpha/2} \cdot s_{x0} \quad \text{Gl. 4.44}$$

$$x_{BG} = k \cdot x_{NG} \approx 1.2 \cdot \Phi_{N, \alpha/2} \cdot s_{x0} \quad \text{Gl. 4.45}$$

Im Rahmen der direkten Methode zur Berechnung der Bestimmungsgrenze von kalorimetrischen Messungen wird angenommen, dass sich die Verteilungen des Temperaturblindwertes und die des Wertes der maximalen Temperatur bzw. der maximalen Temperaturdifferenz beim Wärmeeintrag einer bestimmten Leistungsgröße innerhalb eines definierten Zeitintervalls nicht unterscheiden. Tatsächlich geben die Blindwertuntersuchungen ziemlich kleine Signalwerte, die fehlerbehaftet und nur teilweise normalverteilt sind [47, 54]. Deshalb sollte die direkte Methode weniger genaue Werte als die indirekte Methode liefern, was in der vorliegenden Arbeit geprüft werden soll.

Die wichtigsten zu erfüllenden Kriterien zur indirekten Methode sind die Varianzenhomogenität und die Linearität der Kalibrierfunktion, deren Prüfung mit Hilfe *des Varianzen-F-Testes* und jeweils *des Anpassungstestes nach MANDEL* erfolgt. Dabei muss der Arbeitsbereich die Bestimmungsgrenze einschließen und idealerweise den höchsten Leistungswert haben, der das Zehnfache der erwarteten Nachweisgrenze nicht überschreitet, weil sich der Mittelwert sonst verschieben kann [53] und die Varianzen nicht mehr als homogen angesehen werden können [47]. Darum werden in der Praxis oft zwei Kalibrierbereiche betrachtet: der erste – für die Prüfung der Linearität, der zweite – für die Berechnung der Bestimmungsgrenze [52].

Die Prozedur der beiden Tests ist gleich und wird durch die Berechnung der Prüfgröße PG (Gl. 4.46 – F -Test, Gl. 4.47 – Test nach MANDEL) und ihrem folgenden Vergleich mit dem F -Wert aus der F -Tabelle ($P = 99\%$, f_1 , f_2) beschränkt. Damit die Kalibrierfunktion linear und varianzhomogen ist, müssen die jeweiligen Prüfwerte kleiner als die tabellarischen F -Werte sein. Zum Verwirklichen des Varianzen- F -Testes sind die Standardabweichungen der maximalen

Temperatur bzw. der maximalen Temperaturdifferenz mit den unterschiedlichen Größen s_1 und s_2 sowie ihre Varianzen s_1^2 und s_2^2 nötig. Beim Durchführen des Testes nach MANDEL werden die Varianzendifferenz Δs^2 (Gl. 4.48) und die Varianz der quadratischen Anpassung s_Q^2 der gemessenen maximalen Temperaturen bzw. maximalen Temperaturdifferenzen (Gl. 4.49) berechnet. Die Symbole N_L und N_Q bezeichnen die Anzahl der Temperatur- bzw. Temperaturdifferenzwerte bei der linearen und jeweils quadratischen Anpassung, s_L - die Standardabweichung der maximalen Temperatur bzw. der maximalen Temperaturdifferenz bei der linearen Anpassung. Außerdem enthält die Standardabweichung der quadratischen Anpassung einige zusammengesetzte Parameter b , m , n und die Quadratsummen Q_{xx} , Q_{xy} , Q_{x^2y} , Q_{x^3} , Q_{x^4} , deren Definitionen in Gl. 4.50-4.55 sowie in den oben betrachteten Gl. 4.34 und 4.35 erklärt sind.

$$PG = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad \text{Gl. 4.46}$$

$$PG = \frac{\Delta s^2}{s_Q^2} \quad \text{Gl. 4.47}$$

$$\Delta s^2 = s_L^2 \cdot (N_L - 2) - s_Q^2 \cdot (N_Q - 3) \quad \text{Gl. 4.48}$$

$$s_Q = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - b \cdot \sum y_i - m \cdot \sum (x_i \cdot y_i) - n \cdot \sum (x_i^2 \cdot y_i)}{N - 3}} \quad \text{Gl. 4.49}$$

$$b = \frac{\sum y_i - m \cdot \sum x_i - n \cdot \sum x_i^2}{N} \quad \text{Gl. 4.50}$$

$$m = \frac{Q_{xy} - n \cdot Q_{x^3}}{Q_{xx}} \quad \text{Gl. 4.51}$$

$$n = \frac{Q_{xy} \cdot Q_{x^3} - Q_{x^2y} \cdot Q_{xx}}{(Q_{x^3})^2 - Q_{xx} \cdot Q_{x^4}} \quad \text{Gl. 4.52}$$

$$Q_{x^3} = \sum x_i^3 - \frac{\sum x_i \cdot \sum x_i^2}{N} \quad \text{Gl. 4.53}$$

$$Q_{x^4} = \sum x_i^4 - \frac{(\sum x_i^2)^2}{N} \quad \text{Gl. 4.54}$$

$$Q_{x^2y} = \sum (x_i^2 \cdot y_i) - \frac{\sum y_i \cdot \sum x_i^2}{N} \quad \text{Gl. 4.55}$$

4.3.2 Präzision und Richtigkeit in einer kalorimetrischen Methode

Die *Genauigkeit* der im Laufe der Bearbeitung experimenteller kalorimetrischer Daten erhaltenen Ergebnisse hängt sowohl von der *Messunsicherheit der* für die Rohdaten signifikanten *Geräte* (der Temperaturfühler Pt-100, der Messbox bzw. des Multimeters, des Netzteils, der Heizpatrone usw.) ab, die durch das Fortpflanzungsgesetz (Gl. 4.56) sowie durch die vereinfachten Gleichungen in der absoluten (Gl. 4.57) und relativen Form (Gl. 4.58) abgeschätzt werden kann [55], als auch von der *Genauigkeit der verwendeten Methode*. In der Qualitätssicherung und Messtechnik stellt die Genauigkeit einen zusammengesetzten Begriff dar, dessen Verständnis untrennbar mit der *Präzision* und der *Richtigkeit* gekoppelt ist [56, 57]. Prinzipielle Unterschiede zwischen diesen Begriffen vermittelt Abb. 21.

$$\Delta F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \Delta y\right)^2 + \dots} \quad \text{Gl. 4.56}$$

$$\Delta F = \left|\frac{\partial F}{\partial x}\right| \Delta x + \left|\frac{\partial F}{\partial y}\right| \Delta y + \dots \quad \text{Gl. 4.57}$$

$$F_{rel} = \frac{\Delta F}{F} = |n| \frac{\Delta x}{x} + |m| \frac{\Delta y}{y} + \dots = |n| \cdot x_{rel} + |m| \cdot y_{rel} + \dots \quad \text{Gl. 4.58}$$

Dabei bedeuten:

ΔF	=	die absolute Messunsicherheit des Kalorimeters [J]
F	=	das Messergebnis [J]
F_{rel}	=	die relative Messunsicherheit des Kalorimeters [-]
$\frac{\partial F}{\partial x}, \frac{\partial F}{\partial y}$	=	die partiellen Ableitungen [J/K oder J/V oder J/A]
$\Delta x, \Delta y$	=	die einzelnen Messgrößen [K oder V oder A]
x, y	=	die absolute Messunsicherheiten der einzelnen Messgrößen [K oder V oder A]
n, m	=	die Potenzen der Messgrößen x und y [-]
x_{rel}, y_{rel}	=	die relativen Messunsicherheiten der einzelnen Messgrößen [-]

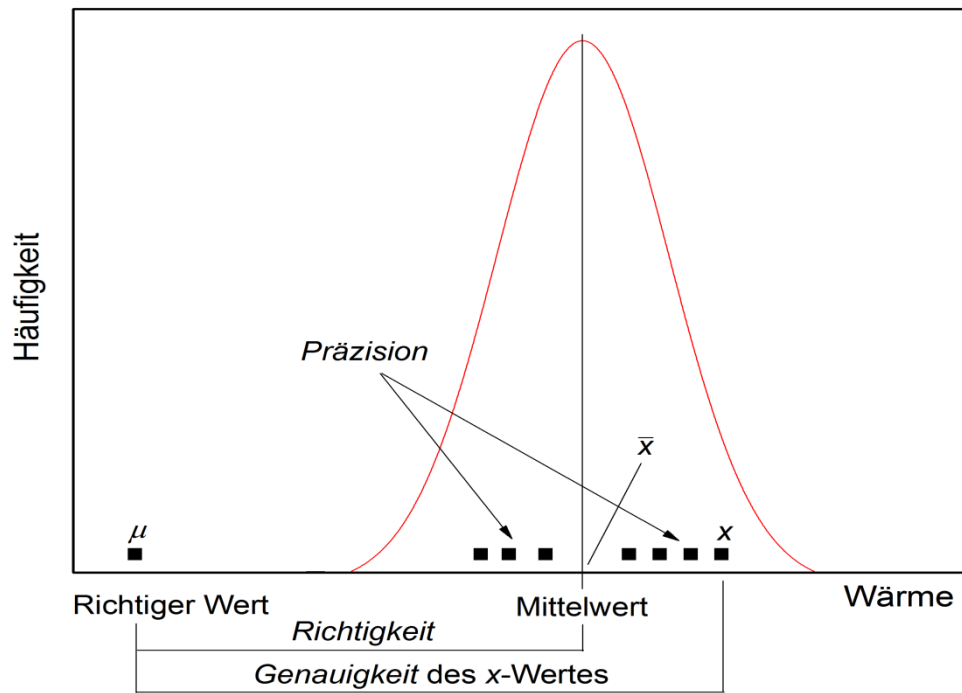


Abb. 21: Schematische Darstellung der Präzision, Richtigkeit und Genauigkeit

In dieser Abbildung wird die Verteilung der Wärme als kalorimetrische Messgröße mit streuenden einzelnen Messwerten sowie der richtige Wert gezeigt. Dabei kann die Präzision als der Streuparameter beschrieben werden, der für die Streuung einzelner Wärmewerte um den Mittelwert verantwortlich ist und durch einen statistischen Fehler verursacht wird. Die Richtigkeit repräsentiert den Lageparameter, der den Abstand zwischen dem richtigen Wärmewert und dem Mittelwert identifiziert und durch einen systematischen Fehler erklärt werden kann. Die Genauigkeit wird durch die Kombination der Präzision und der Richtigkeit gebildet und durch den Abstand zwischen dem richtigen Wert μ und dem einzelnen Wert x bestimmt. Die Differenz $|\bar{x} - \mu|$ heißt auch oft die Messunsicherheit u (Gl. 4.59) und wird als Maß für die systematische Abweichung betrachtet [58]. Verschiedene Messwerteverteilungen je nachdem, wie präzise und richtig die Wärmewerte sind [59], werden in Abb. 22-25 veranschaulicht.

$$u = |\bar{x} - \mu| \quad \text{Gl. 4.59}$$

Wenn eine hohe Präzision und eine hohe Richtigkeit der gemessenen Wärme kombiniert sind, dann liegen alle Messwerte innerhalb der Spezifikationsgrenzen (Abb. 22). Die drei anderen Varianten setzen in unterschiedlichem Maß eine Überschreitung dieser Grenzen voraus. Besonders deutlich wird dies, wenn die kalorimetrischen Ergebnisse eine kleine Präzision und eine kleine Richtigkeit haben (Abb. 23). Obwohl die zwei letzten Fälle mehr oder weniger vergleichbare Grenzüberschreitung aufweisen, wäre die Variante mit hoher Präzision und kleiner Richtigkeit (Abb. 24) gegenüber der mit kleiner Präzision und hoher Richtigkeit (Abb. 25) aus

dem Grund zu bevorzugen, dass der statistische Fehler, der durch die Präzision bestimmt wird, minimal wäre und man den systematischen Fehler leicht finden könnte. Eben deswegen werden die kalorimetrischen Messungen gewöhnlich mit dem Anspruch einer hohen Präzision und einer ausreichenden Richtigkeit durchgeführt.

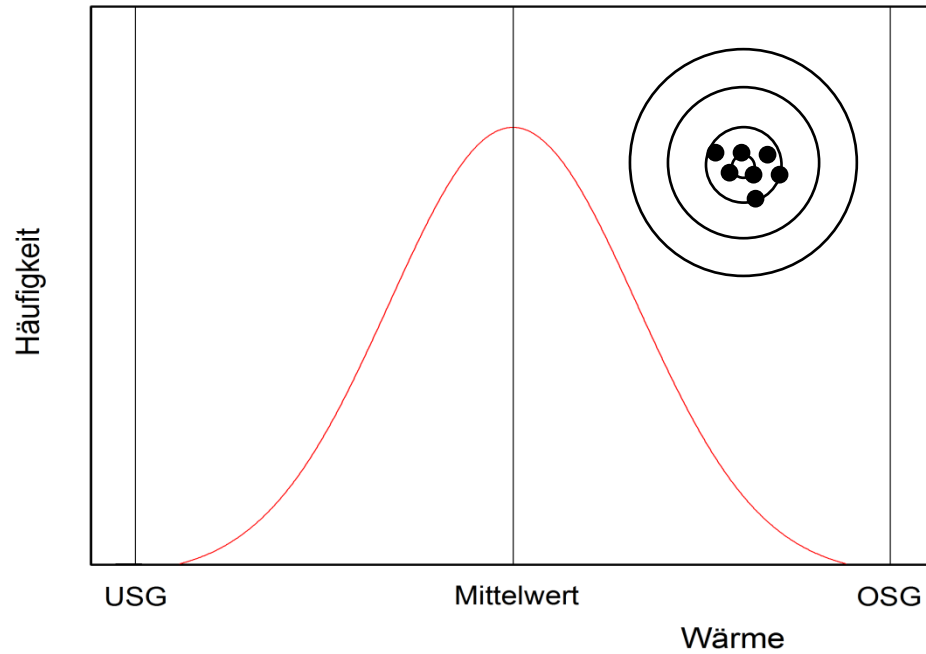


Abb. 22: *Höhe Präzision und hohe Richtigkeit*

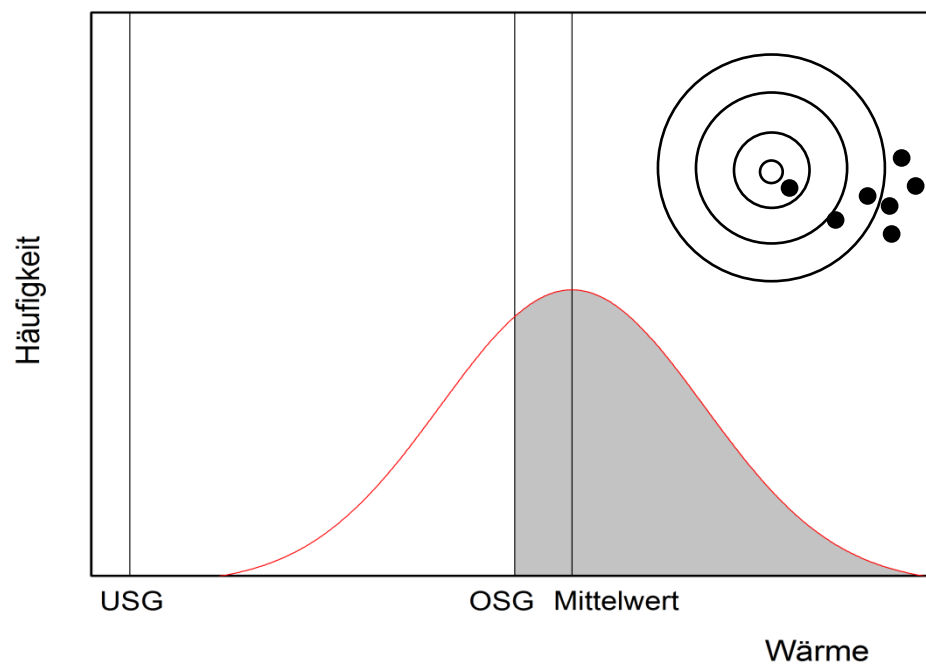


Abb. 23: *Kleine Präzision und kleine Richtigkeit*

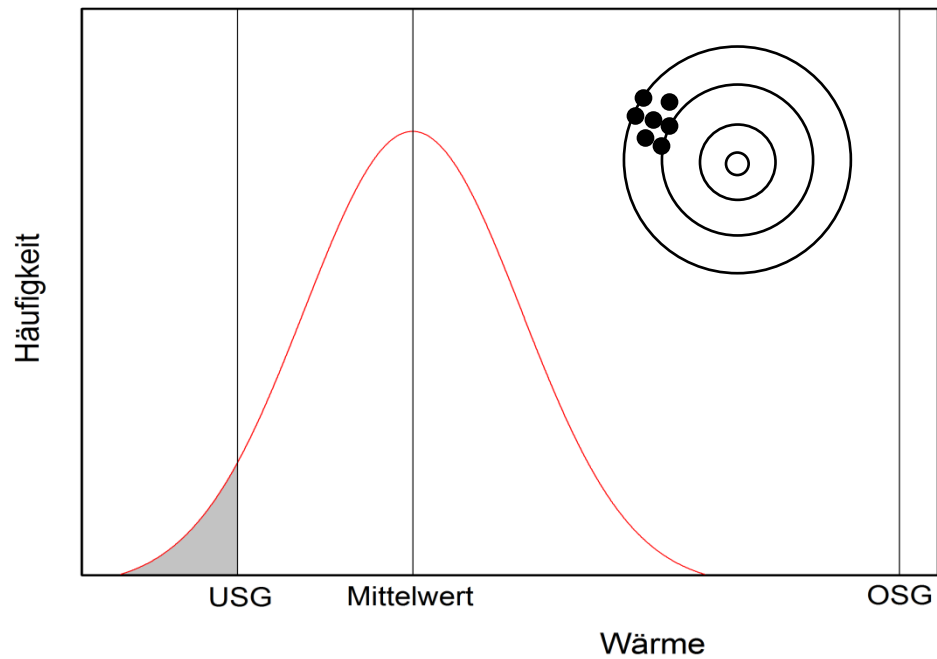


Abb. 24: *Hohe Präzision und geringe Richtigkeit*

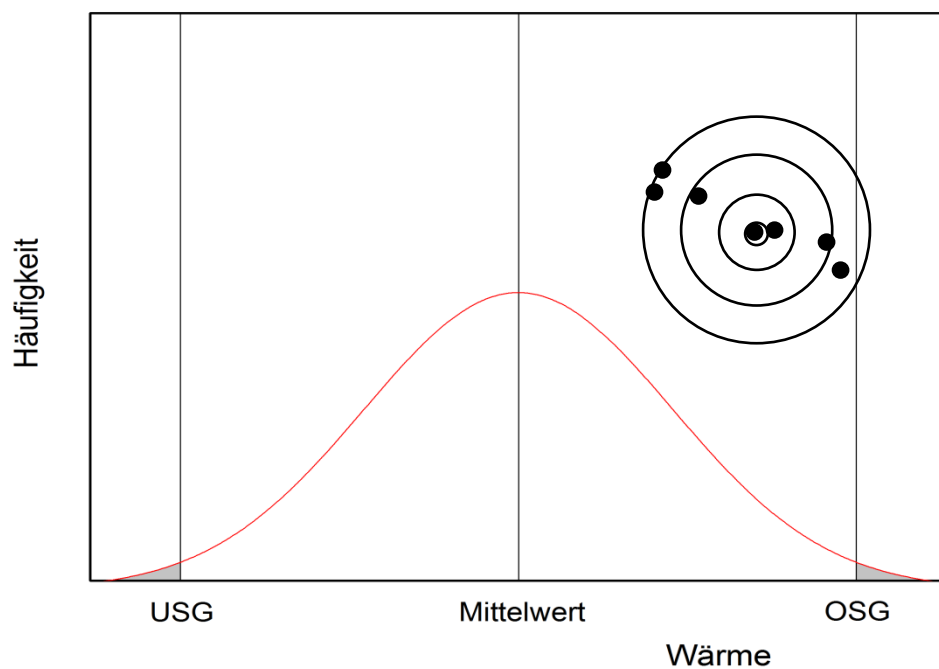


Abb. 25: *Geringe Präzision und hohe Richtigkeit*

Im Rahmen der kalorimetrischen Messungen kann man die Verteilung der durch die Auswertung für eine Messreihe erhaltenen Ergebnisse betrachten und als Präzisionsmaß die Standardabweichung s (Gl. 4.60), die relative Standardabweichung s_{rel} (Gl. 4.61) und Varianz s^2 verwenden. Als das Richtigkeitsmaß dient der Mittelwert einer Reihe \bar{x} – ein Näherungswert des wahren Wertes μ (Gl. 4.62), der auch oft, falls einzelne Werte x_i nach Häufigkeitsklassen mit der Anzahl k (Gl. 4.63) und der Breite b (Gl. 4.64), die als Differenz zwischen dem

maximalen x_{\max} und minimalen x_{\min} Wert ist, verteilt sind, als das Verhältnis der Summe der gewichteten Klassenmitten $x_i^* \cdot N_i$ und der Anzahl aller Werte N anzusehen ist (Gl. 4.65).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad \text{Gl. 4.60}$$

$$s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 4.61}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad \text{Gl. 4.62}$$

$$k = \sqrt{N} \quad (N < 1000) \quad \text{Gl. 4.63}$$

$$b = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{k} \quad \text{Gl. 4.64}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i^* \cdot N_i}{N} \quad \text{Gl. 4.65}$$

Das Kriterium für die Gültigkeit der oben genannten Kenngrößen, dessen Prüfung mit Hilfe des *Schnelltests nach DAVID* durchgeführt wird, ist die Normalverteilung der Datenreihen. Dieser Test eignet sich für eine kleine Stichprobe ($N < 10$), weshalb er sehr praktisch für die zeitlich aufwendigen kalorimetrischen Messungen sein kann. Der Test nach DAVID besteht im Ermitteln des Quotienten aus der *Spannweite R* (die Differenz des maximalen und des minimalen Wertes) und der Standardabweichung s (Gl. 4.66) und dessen Vergleich mit dem Grenzwert aus der Tabelle nach DAVID. Falls die Prüfgröße PG kleiner als der jeweilige Grenzwert ist, bedeutet das eine Normalverteilung der Messwerte mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit $P = 99\%$.

$$PG = \frac{R}{s} \quad \text{Gl. 4.66}$$

Die Messdaten sollen auch auf Ausreißer geprüft werden. Optimal für diesen Zweck bei der Validierung kalorimetrischer Daten wäre der *DIXON-Test*, der laut DIN 53804 empfohlen wird, wenn die Messungszahl $N < 30$ ist [47]. Die als die Differenz des ausreißerverdächtigen x_1 und benachbarten x_2 Wertes bezogen auf die Spannweite R bestimmte Prüfgröße PG (Gl. 4.67) wird mit dem jeweiligen Wert aus der DIXON-Tabelle bei einem Signifikanzniveau von $P = 99\%$ verglichen und soll kleiner sein, um nicht als Ausreißer zu gelten [52]. In jenem Fall, in dem jedoch ein Ausreißer gefunden wurde, muss er im Idealfall durch einen neuen Messwert ersetzt werden, der wiederholt getestet wird.

$$PG = \frac{|x_1 - x_2|}{R} \quad \text{Gl. 4.67}$$

Die Präzision kalorimetrischer Ergebnisse, die ihre Streuung vorbestimmt, kann je nach der Ursache der Streuung in zwei Arten aufgeteilt werden: in die *Mess-* und die *Methodenpräzision*. Wird die Werteschwankung durch die Komplexität und das Messprinzip der Geräte verursacht, spricht man von Messpräzision (Geräte-, Systempräzision). Sollen die Schwankungen der Ergebnisse durch die getrennten Methodenschritte wie z.B. das Wägen, die Zudosierung oder die Auswertung verursacht werden, geht es um die Methodenpräzision. In der Praxis treten die beiden Präzisionsarten in Erscheinung und können separat untersucht werden. Im Falle des in dieser Arbeit vorliegenden isoperibolen Kalorimeters CalWin ist die Abschätzung der Messpräzision dadurch zu implementieren, dass mindestens sechs Kalibrierungen [60] mittels des Wärmeeintrags in den Reaktor durch die Heizpatrone durchgeführt werden und die relative Standardabweichung (der Variationskoeffizient) des Verhältnisses der Peakfläche unter der Reaktor- und Ballastgefäßtemperaturkurve zur integrierten eingetragenen Wärme berechnet wird. Um die Auswertpräzision abzuschätzen, wird die Auswertung der Rohdaten von einer der Kalibrierungsphasen mindestens sechs Mal ausgeführt und die relative Standardabweichung über die Peakflächen des berechneten Wärmestromes bestimmt.

In der Validierung einer kalorimetrischen Methode spielen die *Wiederholpräzision* r (Wiederholbarkeit, Wiederholgenauigkeit, Präzision unter Wiederholbedingungen) und die *Vergleichspräzision* R (Vergleichbarkeit, Reproduzierbarkeit, Übertragbarkeit, Präzision unter Vergleichsbedingungen) eine relevante Rolle. Die Wiederholpräzision wird durch die voneinander unabhängig ermittelten Ergebnisse in kurzer Zeitspanne bei allen absolut gleichen Bedingungen abgeschätzt (Gl. 4.68), während die Vergleichspräzision durch die Ermittlungsergebnisse mit derselben Methode, an derselben Reaktionsmasse, aber in verschiedenen Laboren, mit verschiedenen Gerätekomponenten und von verschiedenen Bearbeitern erhalten wird (Gl. 4.69) [52].

$$r = f \cdot \sqrt{N} \cdot s \quad \text{Gl. 4.68}$$

$$R = f \cdot \sqrt{N} \cdot s \quad \text{Gl. 4.69}$$

Dabei bedeuten:

- | | | |
|-----|---|---|
| r | = | die Wiederholbarkeit der kalorimetrischen Ergebnisse [J/mol oder J] |
| R | = | die Vergleichbarkeit der kalorimetrischen Ergebnisse [J/mol oder J] |
| f | = | der empirisch ermittelte Zahlenwert (abhängig von dem Signifikanzniveau P und der Verteilung der Werte) [-] |

s = die Standardabweichung der Ergebnisse [J/mol oder J]

N = die Anzahl der Ergebnisse [-]

Zur Prüfung auf Richtigkeit einer kalorimetrischen Methode wird der *t-Test* (Soll/Ist-Vergleich, auch Sollwert-*t-Test*) durchgeführt. An der Prüfung sind mindestens die sechs bei Wiederholbedingungen erhaltenen Ergebnisse beteiligt. Für die Berechnung der Prüfgröße PG (Gl. 4.70) sind die Standardabweichung s , der Mittelwert \bar{x} , der Sollwert μ und die Anzahl der Ergebnisse N zu errechnen. Als Sollwert kann entweder ein Literaturwert der Reaktionsenthalpie für eine durchzuführende Reaktion verwendet werden oder eine definierte Wärmemenge beim Eintrag in den Reaktor mittels der Heizpatrone.

$$PG = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \cdot \sqrt{N} \quad \text{Gl. 4.70}$$

Die Prüfgröße PG wird mit dem Wert aus der *t*-Tabelle verglichen. Falls es einen nachweisbaren Unterschied des Mittelwertes vom Sollwert gibt, bedeutet dies einen systematischen Fehler. Möglich sind dabei vier Varianten:

- $PG < t\text{-Wert}$ ($P = 95\%$, $f = N - 1$): kein nachweisbarer Unterschied zwischen dem Mittelwert und Sollwert;
- $t\text{-Wert}$ ($P = 95\%$, $f = N - 1$) $< PG < t\text{-Wert}$ ($P = 99\%$, $f = N - 1$): der Unterschied zwischen dem Mittelwert und Sollwert ist wahrscheinlich, aber nicht signifikant;
- $t\text{-Wert}$ ($P = 99\%$, $f = N - 1$) $< PG < t\text{-Wert}$ ($P = 99.9\%$, $f = N - 1$): signifikanter Unterschied;
- $PG > t\text{-Wert}$ ($P = 99.9\%$, $f = N - 1$): der Unterschied ist hochsignifikant.

Um die mögliche Verfälschung des kalorimetrischen Ergebnisses aufzudecken und demnach die Richtigkeit der Methode abzuschätzen, müssen die *Wiederfindungsfunktion* und die *Wiederfindungsrate* bestimmt werden. Die Vorgehensweise für die Bestimmung der Wiederfindungsfunktion in der Analytik mit dem Ziel der Feststellung des Einflusses einzelner Verfahrensstufen bei der Probenvorbereitung heißt das Aufstockexperiment und schließt drei Schritte ein [61]: den Aufbau der Kalibrierfunktion ohne Probenvorbereitung, das Erhalten der Analysenergebnisse bei der Probenvorbereitung mit der Kalibrierfunktion und unmittelbar die Berechnung der Wiederfindungsfunktion.

Extra für die Validierung kalorimetrischer Messungen, in der die für die Analytik relevante Phase der Probenvorbereitung nicht vorhanden ist und die Verfälschung der Ergebnisse in erster Linie durch eine während des Experimentes wirkende Reihe von Faktoren (Messunsicherheit der Geräte, Konzentration des Reaktanden, Leistungsgröße, Verlustursachen, Störfelder), aber auch durch die abschließende zusammengesetzte Auswertung verursacht wird, kann die Wiederfindungsfunktion direkt aus einem linearen Zusammenhang sowohl zwischen der

berechneten Reaktionsenthalpie $\Delta H_{R, Ist}$ und der Reaktionsenthalpie aus den Literaturdaten $\Delta H_{R, Soll}$ beim Variieren (wenigstens sechs Mal) der Konzentration von einer der Komponenten in der Reaktionsmasse c_0 (Gl. 4.71), die dementsprechend an der Reaktion beteiligt ist, als auch zwischen der ausgewerteten Enthalpie Q_{Ist} und der eingetragenen Heizleistung Q_{Soll} beim Variieren (ab sechs Variationen) der Leistungsgröße oder der Dauer des Wärmeeintrages (Gl. 4.72) erhalten werden. Bei der Durchführung kalorimetrischer Untersuchungen einer Reaktion kann die Richtigkeit des Endergebnisses gegenüber dem Literaturwert herausgefunden werden und auch die Richtigkeit der dabei implementierten Kalibrierung. Da die Kalibrierung den für die Datenauswertung entscheidenden Schritt enthält, können ein Zusammenhang zwischen beiden Richtigkeiten und der Einfluss des erhaltenen systematischen Fehlers bei der durchgeführten Kalibrierung auf das Resultat festgestellt werden.

$$\Delta H_{R, Ist} = m \cdot \Delta H_{R, Soll} + b \quad \text{Gl. 4.71}$$

$$Q_{Ist} = m \cdot Q_{Soll} + b \quad \text{Gl. 4.72}$$

Die Wiederfindungsgerade soll im Idealfall so, wie es Abb. 26: a darstellt, aussehen.

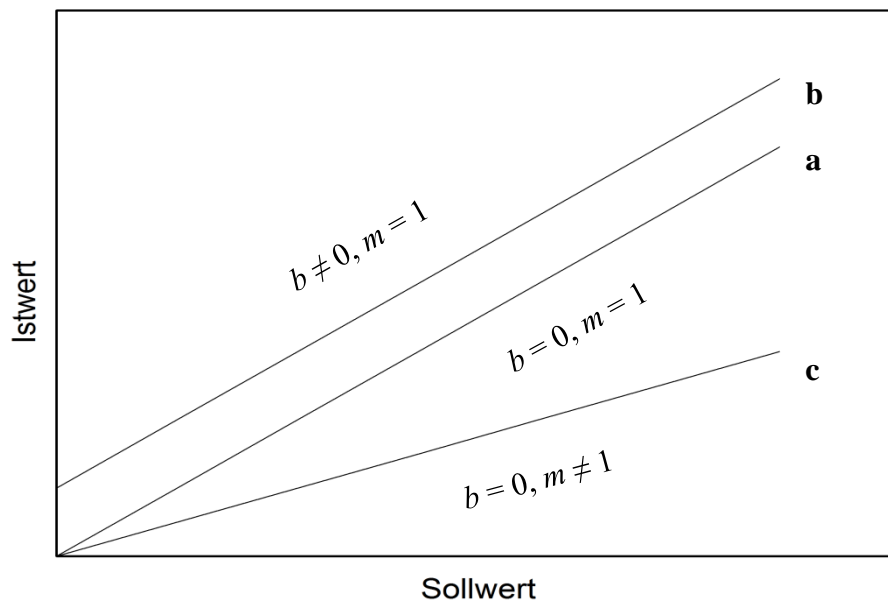


Abb. 26: Systematische Abweichungen (Geraden b und c) und Idealfall der Wiederfindungsgerade (a)

In diesem Fall ist zu sehen, dass der Achsenabschnitt $b = 0$ ist und die Steigung $m = 1$ beträgt, insofern entweder die eingetragene und die ausgewertete Wärme oder die Reaktionsenthalpie laut Literatur und die berechnete Reaktionsenthalpie identisch sind. Tatsächlich gibt es immer eine Abweichung vom Sollwert, die entweder zu einem *konstant-systematischen Fehler* beim Achsenabschnitt $b \neq 0$ (Abb. 26: b) oder zu einem *proportional-systematischen Fehler* bei der Steigung $m \neq 1$ (Abb. 26: c) führt.

Die Wiederfindungsrate kann laut Gl. 4.73 und Gl. 4.74 berechnet werden. Falls die Wiederfindungsrate 100 % beträgt, werden der Istwert $\Delta H_{R,Ist}/Q_{Ist}$ und Sollwert $\Delta H_{R,Soll}/Q_{Soll}$ gleichgesetzt und dann enthält die Methode keinen erkennbaren systematischen Fehler.

$$WFR = \frac{\Delta H_{R,Ist}}{\Delta H_{R,Soll}} = \left(\frac{b}{\Delta H_{R,Soll}} + m \right) \cdot 100\% \quad \text{Gl. 4.73}$$

$$WFR = \frac{Q_{Ist}}{Q_{Soll}} = \left(\frac{b}{Q_{Soll}} + m \right) \cdot 100\% \quad \text{Gl. 4.74}$$

Um den systematischen Fehler genauer abzuschätzen, berechnet man die Standardabweichung der Steigung s_m (Gl. 4.75) und die des Achsenabschnittes s_b (Gl. 4.76) in der Wiederfindungsfunktion und danach werden die Vertrauensbereiche des Achsenabschnittes VB_b (Gl. 4.77) und der Steigung VB_m (Gl. 4.78) der Wiederfindungsfunktion ermittelt.

$$s_m = \frac{s_y}{\sqrt{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 4.75}$$

$$s_b = s_y \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 4.76}$$

$$VB_b = b \pm t \cdot s_b \quad \text{Gl. 4.77}$$

$$VB_m = m \pm t \cdot s_m \quad \text{Gl. 4.78}$$

Ausgehend vom Intervall der Vertrauenswerte kann eine Folgerung gezogen werden. Wenn der Vertrauensbereich des Ordinatenabschnittes der Wiederfindungsfunktion den Wert 0 nicht einschließt, liegt ein konstant-systematischer Fehler vor. Umfasst der Vertrauensbereich der Steigung der Wiederfindungsfunktion den Wert 1 nicht, so kann mit einer proportional-systematischen Abweichung gerechnet werden, wobei Gl. 4.79 gilt:

$$WFR = m \cdot 100\% \quad \text{Gl. 4.79}$$

4.3.3 Robustheit in einer kalorimetrischen Methode

Die Robustheit einer Methode ist die Stabilitätseigenschaft der Methode gegen die veränderten realen Bedingungen, die Unabhängigkeit der zu liefernden Ergebnisse von Änderungen aller bedeutenden Einflussparameter [51]. Zur Prüfung auf Robustheit der kalorimetrischen Methode können verschiedene variierende Parameter mit unterschiedlicher Natur je nach der Methode

gestellten Aufgaben ausgewählt werden. Es ist ratsam, die Überprüfung der Robustheit in drei Schritte einzuteilen [52]:

- Prüfung der *Methodenrobustheit* beim Variieren einiger kritischer Parameter;
- Prüfung der *Verfahrensstabilität*, d.h. der Stabilität der Ergebniswerte über eine bestimmte Zeit der Untersuchung;
- Prüfung der *Anwendbarkeit* der Methode vor dem Routineeinsatz.

In dieser Arbeit wurde ein Berechnungsalgorithmus für die Prüfung der Robustheit der kalorimetrischen Methode entwickelt (Abb. 27) und auf jeden von drei Schritten übertragen.

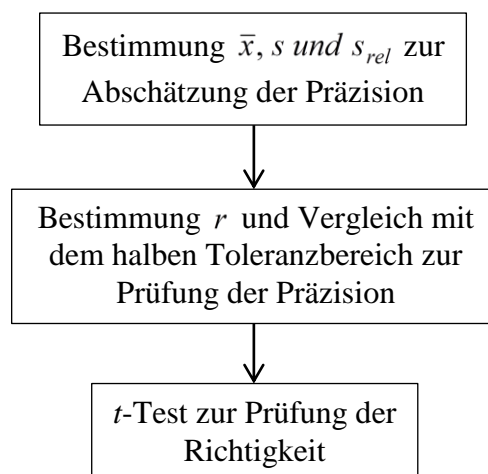


Abb. 27: Berechnungsalgorithmus der Prüfung auf Robustheit der kalorimetrischen Methode

Laut dieses Algorithmus werden zuerst mindestens für sechs Ergebnisse der kalorimetrischen Messung der Mittelwert \bar{x} (Gl. 4.62), die Standardabweichung s (Gl. 4.60) und die relative Standardabweichung s_{rel} (Gl. 4.61) als Präzisionsmaß der Methode berechnet. Danach, um die Frage zu beantworten, ob die Präzision der Methode für den Bereich mit der bekannten Spezifikationsgrenze akzeptabel ist, werden die Standardabweichung an der 2%-Spezifikationsgrenze (Gl. 4.80) [29] und anschließend die Wiederholbarkeit r (maximale Differenz oder auch kritische Wiederholdifferenz) (Gl. 4.68) bei einer Doppelbestimmung ($N = 2$), d.h. ein Wert, unterhalb dessen die Datenstreuung bei Wiederholbedingungen mit der Wahrscheinlichkeit 95 % erwartet wird, bestimmt. Hiernach wird ein Vergleich der letztgenannten mit dem halben Toleranzbereich aus den vorliegenden Spezifikationsgrenzen OSG (2 %) und USG (−2 %) (Gl. 4.81) [46] verwirklicht, wobei die Wiederholdifferenz kleiner sein soll, damit die Präzision der kalorimetrischen Methode für diesen Bereich akzeptabel ist. Zur Prüfung der Richtigkeit wird abschließend der t -Test durchgeführt (Gl. 4.70).

$$s = \frac{s_{rel} \cdot \bar{x}}{100} \quad \text{Gl. 4.80}$$

$$u < \frac{OSG - USG}{2} \quad \text{Gl. 4.81}$$

Am ersten Schritt der Prüfung der Robustheit wird das oben beschriebene Schema beim Variieren jedes dieser kritischen Parameter wie der Reaktortemperatur, Rührerdrehzahl, Gerätekomponente und Befüllungsniveau des Reaktors realisiert. Für die Prüfung der Stabilität der kalorimetrischen Methode innerhalb eines gewissen Zeitraumes und entsprechend der Zuverlässigkeit der gelieferten Daten wird die ausreichende Anzahl der Ergebniswerte am Anfang und am Ende dieses Zeitabstandes erhalten und separat analysiert. Die einzigen Unterschiede des zweiten Schrittes der Robustheitsuntersuchung bestehen darin, dass ein F -Test (Gl. 4.46) zur Prüfung des signifikanten Unterschiedes der Standardabweichungen zwischen den zwei Meßserien durchgeführt wird, und der t -Test zur Prüfung der Richtigkeit zweier Meßserien transformiert wird (Gl. 4.82).

$$PG = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \cdot \sqrt{N} \quad \text{Gl. 4.82}$$

Dabei bedeuten:

PG	=	die Prüfgröße, die mit dem Wert aus der t -Tabelle verglichen wird [kJ/mol]
\bar{x}_1	=	der Mittelwert 1. Serie der Ergebnisse [J/mol]
\bar{x}_2	=	der Mittelwert 2. Serie der Ergebnisse [J/mol]
s_1	=	die Standardabweichung 1. Serie der Ergebnisse [J/mol]
s_2	=	die Standardabweichung 2. Serie der Ergebnisse [J/mol]
N	=	die Anzahl der Ergebnisse jeder Serie [-]

Der finale Schritt der Überprüfung der Robustheit sollte idealerweise nicht nur in einem Labor bei variierenden Bedingungen wie verschiedene Bearbeiter, einige Kalorimeter, unterschiedliche Jahreszeiten usw., sondern auch in anderen Laboren bei Wiederholbedingungen verwirklicht werden.

4.4 Definition der Zeitkonstante

Die *Zeitkonstante* beschreibt allgemein einen exponentiell abnehmenden Prozess, der bis zum τ -Punkt auf 1/EULER'sche Zahl (etwa 36.8 %) seines Anfangswertes absinkt [62] oder einen ansteigenden Vorgang, der bis zum τ -Punkt auf 1/EULER'sche Zahl (etwa 63.2 %) seines Anfangswertes zunimmt [63]. Viele dynamische Prozesse verlaufen exponentiell. Als einige Beispiele sind unten der radioaktive Zerfall von Uranium-238 [64, 65, 66], das Entladen eines

Kondensators [67, 68], der Verlauf einer Reaktion erster Ordnung [69] und die Abkühlung von Wasser (NEWTON'sches Abkühlungsgesetz) [70, 71, 72] angeführt. In jedem Beispiel sinkt die Messgröße exponentiell ab, sodass eine gewöhnliche Differentialgleichung 1. Ordnung mit einer Lösung entsprechend Gl. 4.83, 4.84, 4.86 und 4.88 zur quantitativen Beschreibung des jeweiligen Prozesses verwendet werden kann.

Beim Betrachten des radioaktiven Zerfalls von Uranium-238 (Abb. 28) sollte man den Begriff der Halbwertzeit nicht mit dem der Zeitkonstante verwechseln, weil sie bestimmte Unterschiede haben. Die Halbwertzeit $t_{1/2}$ entspricht einem Zeitpunkt, in dem die Hälfte der Ausgangsmasse von Uranium-238 zerfallen ist, und die Zeitkonstante τ stimmt mit dem Zeitpunkt überein, in dem der $(1 - e^{-1})$ -te Teil (etwa 63.2 %) der Ausgangsmasse zerfallen ist.

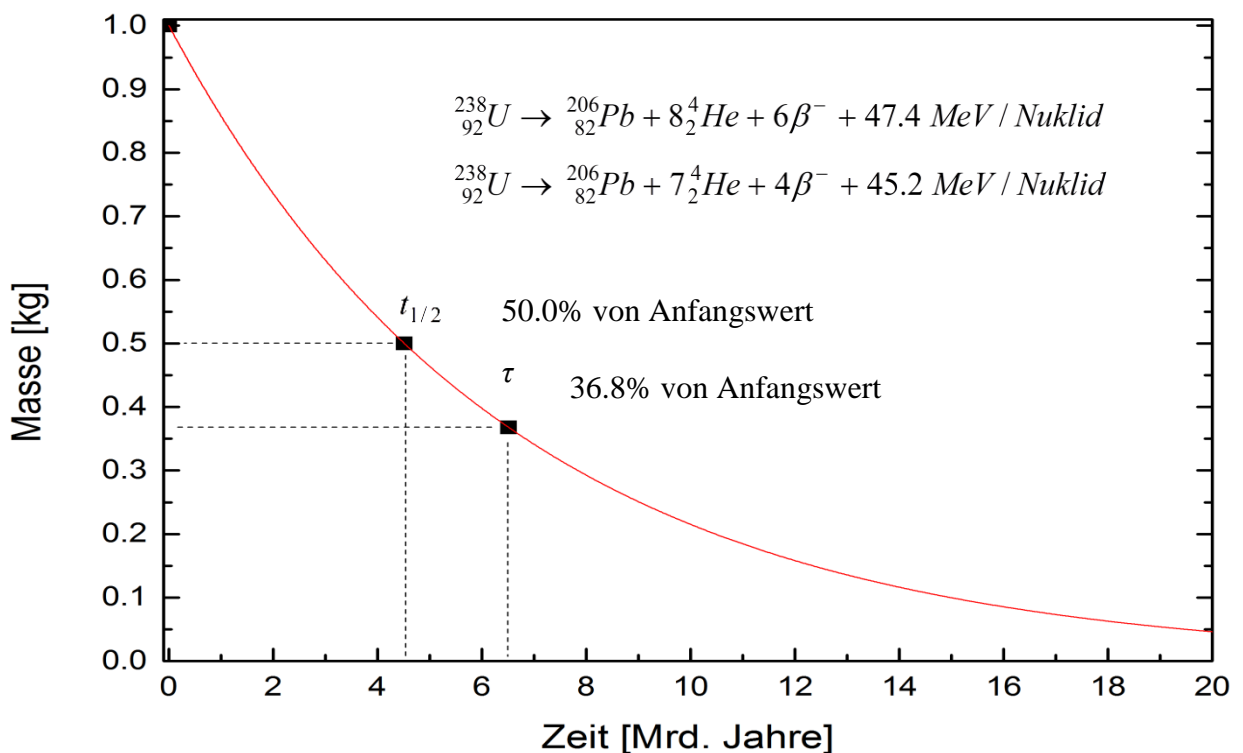


Abb. 28: Radioaktiver Zerfall von Uranium-238

$$m = m_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Gl. 4.83}$$

Dabei bedeuten:

- m_0 = die Ausgangsmasse von Uranium-238 [kg]
- m = die Masse von Uranium-238 zum Zeitpunkt t [kg]
- t = der beliebige Zeitpunkt [Mrd. Jahre]
- $t_{1/2}$ = die Halbwertzeit des radioaktiven Zerfalles [Mrd. Jahre]
- τ = die Zeitkonstante des radioaktiven Zerfalles [Mrd. Jahre]

Die Zeitkonstante des Entladens (genauso wie des Aufladens) eines Kondensators (Abb. 29) stellt ein Produkt aus dem Widerstand R und der Kapazität C (Gl. 4.85) dar. Um die ganze Energie des Kondensators zu verbrauchen, wird dabei die etwa fünf Zeitkonstanten äquivalente Zeit benötigt.

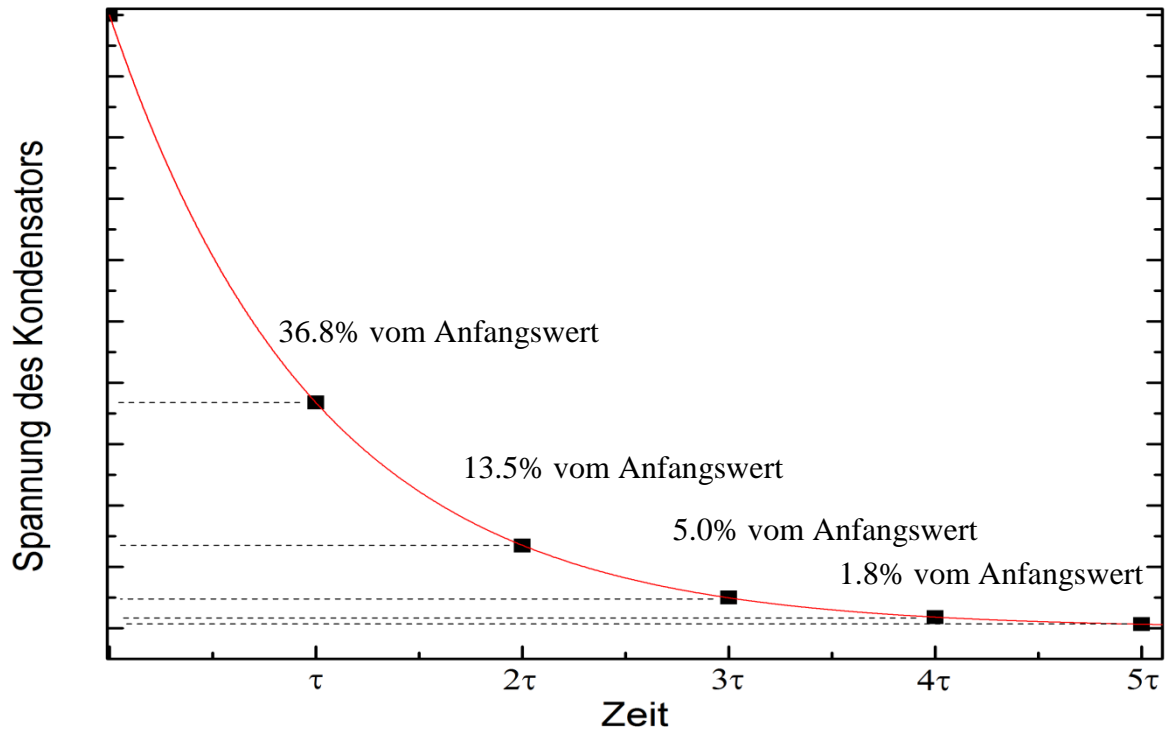


Abb. 29: Entladen des Kondensators

$$U = U_0 \cdot e^{-\frac{t}{RC}} \quad \text{Gl. 4.84}$$

$$\tau = RC \quad \text{Gl. 4.85}$$

Dabei bedeuten:

- U_0 = die Ausgangsspannung des Kondensators [V]
- U = die Spannung des Kondensators zum Zeitpunkt t [V]
- t = der beliebige Zeitpunkt [s]
- R = der Widerstand des Kondensators [Ohm]
- C = die Kapazität des Kondensators [F]
- τ = die Zeitkonstante des Entladens eines Kondensators [s]

Bei der Charakterisierung einer Reaktion 1. Ordnung (Abb. 30) ist die Zeitkonstante τ zur Geschwindigkeitskonstante k umgekehrt proportional (Gl. 4.87) und bestimmt die Reaktionsdauer.

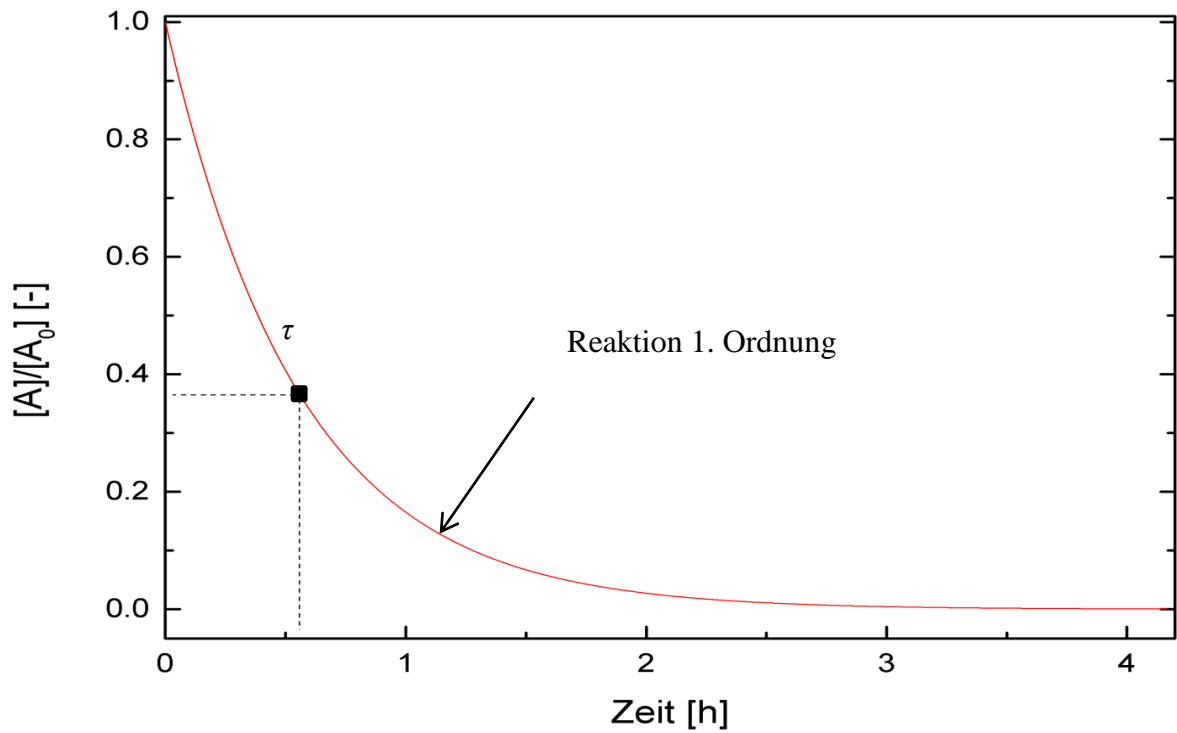


Abb. 30: Verlauf einer Reaktion erster Ordnung

$$[A] = [A_0] \cdot e^{-kt} \quad \text{Gl. 4.86}$$

$$\tau = \frac{1}{k} \quad \text{Gl. 4.87}$$

Dabei bedeuten:

$[A_0]$ = die Ausgangskonzentration des Stoffes A [mol/L]

$[A]$ = die Konzentration des Stoffes A zum Zeitpunkt t [mol/L]

t = der beliebige Zeitpunkt [s]

k = die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung [s^{-1}]

τ = die Zeitkonstante der Reaktion 1. Ordnung [s]

In Abb. 31 wird die Abkühlung von einer Wasserausgangstemperatur von 50 °C bis zur Umgebungstemperatur 4 °C skizziert. Die Abkühlung ist dem NEWTON'schen Abkühlungsgesetz unterworfen, das die zeitliche Temperaturänderung eines Körpers mit einer im Vergleich zur Umgebungstemperatur höheren Temperatur definiert.

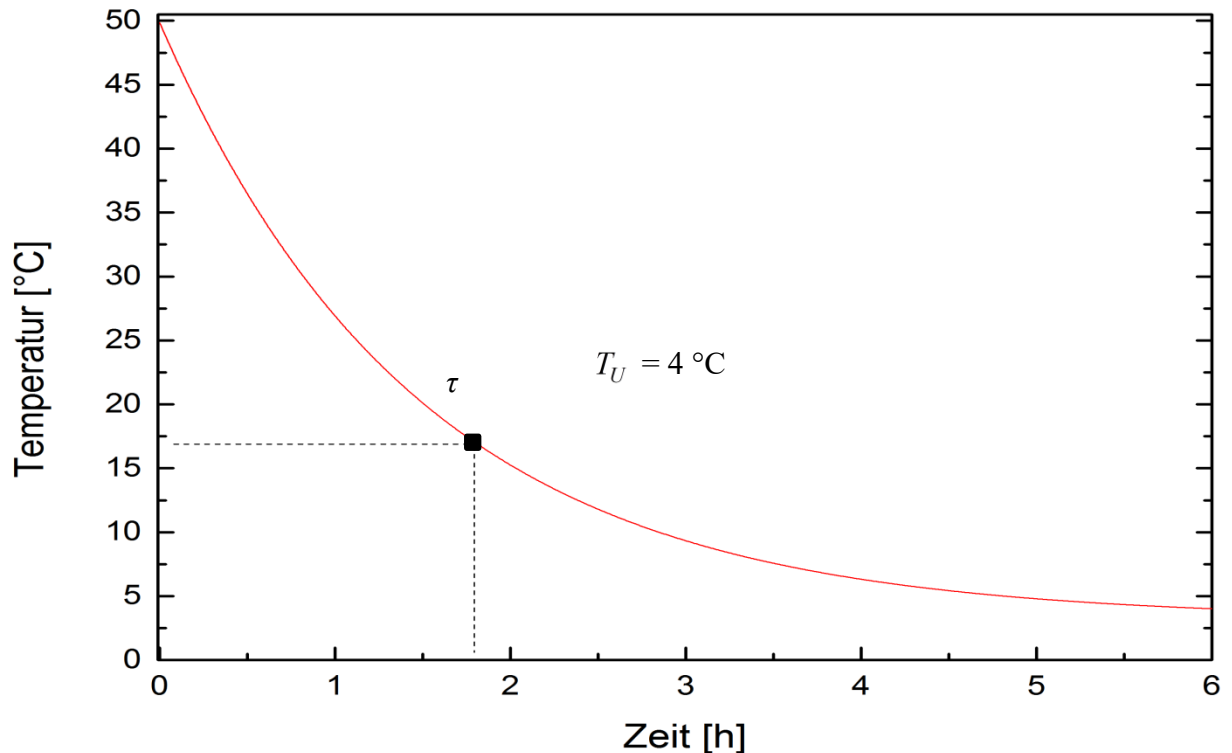


Abb. 31: Abkühlung von Wasser

$$T = T_U + (T_0 - T_U) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Gl. 3.88}$$

Dabei bedeuten:

- T_0 = die Ausgangstemperatur von Wasser [°C]
- T_U = die Umgebungstemperatur [°C]
- T = die Temperatur von Wasser zum Zeitpunkt t [°C]
- t = der beliebige Zeitpunkt [s]
- τ = die Kühlkonstante [s]

Also die Zeitkonstante spielt in vielen physikalischen und chemischen Prozessen eine wesentliche Rolle, insofern die Abklingfunktion durch sie bestimmt werden kann.

4.4.1 Die Zeitkonstante eines isoperibolen Kalorimeters

Der in einem isoperibolen Kalorimeter verlaufende exo- oder endothermische Vorgang ist laut dem NEWTON'schen Abkühlungsgesetz [70] durch einen exponentiellen Gradienten der

Reaktortemperatur charakterisiert und strebt nach langen Zeiten dem Temperaturgleichgewicht zu. Die Zeit vom Anfang bis zum Ende des Vorgangs, d.h. bis zum Erreichen des Gleichgewichtes, wird durch die *Zeitkonstante des Kalorimeters* τ_{Kal} bedingt, die den Zeitabstand mit dem zu 63.2 % abgeschlossenen Prozess sowie das Temperaturverhalten des Kalorimeters im Ganzen charakterisiert. Die Zeitkonstante des Kalorimeters benennt man auch annäherungsweise die *Kühlkonstante* $\tau_{Kühl}$, die mittels der graphischen Methoden in Bezug auf die gemessene Temperaturkurve während der Abkühlung bestimmt wird. Die graphischen Methoden zur Bestimmung der Zeitkonstante des isoperibolen Kalorimeters sollen im Unterabschnitt 4.4.2 ausführlich diskutiert werden.

Die Zeitkonstante des Kalorimeters ist eine zusammengesetzte, additive Größe, die je nach dem Kalorimeteraufbau, den Materialien und der Wärmebilanzierung aus den einzelnen, den Prozesskomponenten erster Ordnung entsprechenden Teilen besteht [73] und die thermischen Eigenschaften des kalorimetrischen Systems beschreibt [11]. Deshalb spielt die Ermittlung der Zeitkonstante zur Charakterisierung jedes Kalorimeters eine ausschlaggebende Rolle [74].

Die *Zeitkonstante des Reaktorinhaltes* τ_R , deren Bestimmung über die Gl. 4.89 möglich ist [8], trägt gewöhnlich den größten Teil zur Zeitkonstante des ganzen Kalorimeters bei und zeigt sich infolge der Akkumulation der Wärme durch die Reaktionsmasse sowie des Wärmedurchganges vom Reaktor zum Mantel. Diese Zeitkonstante hängt sowohl von den Geräteparametern als auch von den Eigenschaften der Reaktionsmasse ab.

$$\tau_R = \frac{C_{R,rm}}{(k_w A)_{R \rightarrow M}} = \frac{\sum_i c_{p,R,rm,i} \cdot m_{R,rm,i}}{(k_w A)_{R \rightarrow M}} \quad \text{Gl. 4.89}$$

Dabei bedeuten:

τ_R	=	die Zeitkonstante des Reaktorinhaltes [s]
$C_{R,rm}$	=	die Wärmekapazität der Reaktionsmasse [J/(K)]
$c_{p,R,rm,i}$	=	die spezifische Wärmekapazität des Reaktanden i [J/(kg·K)]
$m_{R,rm,i}$	=	die Masse des Reaktanden i [kg]
$(k_w A)_{R \rightarrow M}$	=	der Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Mantel [W/K]

Die *Zeitkonstante der Reaktorbauteile* $\tau_{Bauteile}$ tritt in Folge der Akkumulation der Wärme durch die getrennten Einbauten und des Wärmedurchganges auf und kann mittels Gl. 4.90 bestimmt werden. Die Summe aus der Zeitkonstante des Reaktorinhaltes und der Zeitkonstante der Reaktorbauteile heißt *die Zeitkonstante des Systems* und deutet die für die Abkühlung oder Heizung der Reaktionsmischung in einem vorliegenden Reaktor benötigte Zeit an (Gl. 4.91) [8, 75].

$$\tau_{Bauteile} = \frac{C_{R,bauteile}}{(k_w A)_{R \rightarrow M}} = \frac{\sum_i c_{p,R,bauteil,i} \cdot m_{R,bauteil,i}}{(k_w A)_{R \rightarrow M}} \quad \text{Gl. 4.90}$$

$$\tau_{Sys} = \tau_R + \tau_{Bauteile} \quad \text{Gl. 4.91}$$

Dabei bedeuten:

- τ_{Sys} = die Zeitkonstante des Systems [s]
- $\tau_{Bauteile}$ = die Zeitkonstante der Reaktorbauteile [s]
- $C_{R,bauteile}$ = die Wärmekapazität der Reaktorbauteile [J/(K)]
- $c_{p,R,bauteil,i}$ = die spezifische Wärmekapazität des Bauteils i [J/(kg·K)]
- $m_{R,bauteil,i}$ = die Masse des Bauteils i [kg]
- $(k_w A)_{R \rightarrow M}$ = der Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Mantel [W/K]

Die *Wandzeitkonstante des Reaktors* $\tau_{R,w}$ lässt sich mit Hilfe von Gl. 4.92 berechnen [76] und entspricht der Zeit, die die Wärmeleitung laut dem 1. FOURIER'schen Gesetz (Gl. 4.93) [77, 78] braucht, um die Wärme vom Reaktor zum Mantel durch die Wand zu transportieren. Diese Zeitkonstante erweist sich als ein Maß für die zeitliche Begrenzung der Aufnahme von Wärmestromänderungen [8]. Es ergibt sich daraus eine Schlussfolgerung: die zeitliche Änderungen des Wärmestromes im Reaktor über einen kleineren Zeitraum als der der Wandzeitkonstante $\tau_{R,w}$ entsprechenden können nicht detektiert werden. Bei solchen schnellen Änderungen muss eine Apparatfunktion für die Entzerrung des Wärmestromes aufgenommen werden [10]. Die Wandzeitkonstante eines Reaktors sollte eine Ansprechzeit der Manteltemperatur auf Reaktortemperaturänderungen von 3.5 s nicht überschreiten, weil im Gegenfall die Verzerrung des Wärmestromes erfolgt [8].

$$\tau_{R,w} = \frac{d_{R,w}^2 \cdot \rho_{R,w} \cdot c_{p,R,w}}{\lambda_{R,w}} \quad \text{Gl. 4.92}$$

$$\dot{Q} = -\lambda_{R,w} \cdot \bar{A}_R \cdot \frac{T_{R,w,inner} - T_{R,w,äußer}}{d_{R,w}} \quad \text{Gl. 4.93}$$

Dabei bedeuten:

- $\tau_{R,w}$ = die Wandzeitkonstante des Reaktors [s]
- $d_{R,w}$ = die Reaktorwanddicke [m]
- $\rho_{R,w}$ = die Dichte der Reaktorwand [kg/m³]

$c_{p,R,w}$	=	die spezifische Wärmekapazität der Reaktorwand [J/(kg·K)]
$\lambda_{R,w}$	=	die Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwand [W/(m·K)]
\dot{Q}	=	der Wärmestrom durch die Wärmeleitung [W]
\bar{A}_R	=	die mittlere Austauschfläche des Reaktors [m ²]
$T_{R,w,inner}$	=	die Reaktorwandtemperatur auf der Reaktorseite [°C]
$T_{R,w,äußer}$	=	die Reaktorwandtemperatur auf der Mantelseite [°C]

Gerade nach Zustandekommen der Wärmeleitung wird die Wärme in den Mantel transportiert und mit einem Temperaturfühler sofort gemessen. Die *Zeitkonstante des Mantels* τ_M wird dabei vernachlässigt, weil sie meistens wegen der unbedeutenden Akkumulation der Wärme und der ausreichend großen Strömung des momentan im Mantel befindenden Fluides verschwindend klein ist.

Da die Wärme vom Reaktor zum Mantel durch die Reaktorwand abgeleitet wird, finden an der Wand dynamische Prozesse mit dem Einfluss der Wärmekapazität der Reaktorwand auf den Wärmedurchgang statt, die auch berücksichtigt werden müssen [8, 75]. Die Zeitkonstante des gesamten Systems mit der Berücksichtigung der Wanddynamik ist die reale Zeitkonstante des Kalorimeters. Sie erweitert die Zeitkonstante des Systems τ_{sys} , die laut vorliegender Arbeit nicht nur die Zeitkonstante des Reaktorinhaltes τ_R , sondern auch die Zeitkonstante der Bauteile $\tau_{Bauteile}$ einschließt, und dementsprechend aus einem die Wärmekapazität der Reaktionsmasse $C_{R,rm}$ sowie der Reaktoreinbauten $C_{R,bauteile}$ berücksichtigenden variablen Term und einem konstanten Geräteterm τ' besteht, der die Wärmekapazität der Reaktorwand $C_{R,w}$ in Betracht zieht (Gl. 4.94). Der konstante Geräteterm stellt somit einen Wandkorrekturterm dar und ersetzt die Wandzeitkonstante. Die Verzögerung des Manteltemperaturanstieges gegenüber dem Reaktortemperaturanstieg bei isoperiboler Betriebsweise wird durch die dynamischen Prozesse an der Wand verursacht, entspricht dem Term τ' und kann auch aus experimentellen Daten errechnet werden. Bei den Fahrweisen, die mit einer programmierten Regelung zu tun haben, wird diese Verzögerung kompensiert [79].

$$\tau_{Kal} = \tau_R + \tau' = \tau_R + \frac{C_{R,w}}{\bar{A}_R} \left(\frac{1}{\alpha_M} + \frac{d_{R,w}}{2\lambda_{R,w}} \right) \quad \text{Gl. 4.94}$$

Der konstante Geräteterm, ein die Wanddynamik beachtender Teil der Gleichung, wird durch den Einsatz der Übertragungsfunktionen hergeleitet [75, 80]. Die anderen Kenngrößen, die für die Ermittlung der Zeitkonstante des Kalorimeters bekannt sein müssen, sind die mittlere Austauschfläche des Reaktors \bar{A}_R , die mittels Gl. 4.95 zu berechnen ist, die Reaktorwanddicke $d_{R,w}$ und die Wärmeleitfähigkeit der Wand $\lambda_{R,w}$, die sich normalerweise aus den technischen Daten des Kalorimeters ermitteln lassen, und der Wärmeübergangskoeffizient des Mantels α_M .

Der Letztgenannte trägt in der PECLET'schen Gleichung [81, 82] in der Form des Wärmeübergangswiderstandes auf der Außenseite des Reaktors in Verbindung mit dem Wärmeübergangswiderstand auf der Innenseite des Reaktors und dem Wärmeleitwiderstand zu einem gesamten Widerstand, einer dem Wärmedurchgangswert umgekehrten Größe, bei (Gl. 4.96).

$$\overline{A}_R = \frac{A_{R,inner} - A_{R,äußer}}{\ln \frac{A_{R,inner}}{A_{R,äußer}}} = \frac{\pi \cdot h \cdot (D_{a,R,inner} - D_{a,R,äußer})}{\ln \frac{D_{a,R,inner}}{D_{a,R,äußer}}} \quad \text{Gl. 4.95}$$

$$\frac{1}{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}} = \frac{1}{\alpha_R \cdot A_{R,inner}} + \frac{d_{R,w}}{\lambda_{R,w} \cdot A_R} + \frac{1}{\alpha_M \cdot A_{R,äußer}} \quad \text{Gl. 4.96}$$

Dabei bedeuten:

\overline{A}_R	=	die mittlere Austauschfläche des Reaktors [m ²]
$A_{R,inner}$	=	die innere Austauschfläche des Reaktors [m ²]
$A_{R,äußer}$	=	die äußere Austauschfläche des Reaktors [m ²]
h	=	die Füllhöhe des Reaktors [m]
$D_{a,R,inner}$	=	der innere Durchmesser des Reaktors [m]
$D_{a,R,äußer}$	=	der äußere Durchmesser des Reaktors [m]
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$	=	der Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Mantel [W/K]
α_R	=	der Wärmeübergangskoeffizient des Reaktors [W/(m ² ·K)]
$d_{R,w}$	=	die Reaktorwanddicke [m]
$\lambda_{R,w}$	=	die Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwand [W/(m·K)]
α_M	=	der Wärmeübergangskoeffizient des Mantels [W/(m ² ·K)]

Die bedeutsamen Annahmen für die Gültigkeit der PECLET'schen Gleichung sind eine ebene Wand ohne Belagsbildung [7, 83] und ein optimaler Wärmeaustausch, d.h. eine ideale Durchmischung im Mantel [84], was allerdings in der Praxis manchmal schwer realisierbar ist.

Die PECLET'sche Gleichung kann in die Form ohne Austauschflächen transformiert und durch den Einsatz des konstanten Parameters Φ sowie der drehzahlabhängigen Charakteristik, der Multiplikation der Konstante c und N_R mit der Potenz $-2/3$, vorgestellt werden. Solches Umformen der PECLET'schen Gleichung heißt der Ansatz nach WILSON [8, 75, 85] (Gl. 4.97).

$$\frac{1}{k_{w,R \rightarrow M}} = \frac{1}{\alpha_R} + \frac{d_{R,w}}{\lambda_{R,w}} + \frac{1}{\alpha_M} = \Phi + c \cdot N_R^{-\frac{2}{3}} \quad \text{Gl. 4.97}$$

Um α_M zu bestimmen, werden einige kalorimetrische Messungen bei gleichen Bedingungen mit Variieren der Drehzahl im Reaktor N_R durchgeführt und dann wird eine lineare Abhängigkeit des gesamten Wärmewiderstandes von der Reaktordrehzahl mit der Potenz $-2/3$ (WILSON-Plot) ermittelt. Die Steigung der Linie auf der Graphik entspricht der Konstante c , ihr Achsenabschnitt bestimmt Φ .

In Abb. 32 wird ein zusammenfassendes Schema der Abhängigkeit der Zeitkonstante des Kalorimeters von den in ihm verlaufenden Prozessen veranschaulicht. Es enthält die Wärmeakkumulation an der Reaktionsmasse, den Bauteilen und der Wand sowie den durch die Wärmeübergänge an der Innen- und Außenseite und die Wärmeleitung ausgemachten Wärmedurchgang. Die Wärmeakkumulation und die Wärmeleitung an der Wand bilden die Wanddynamik.

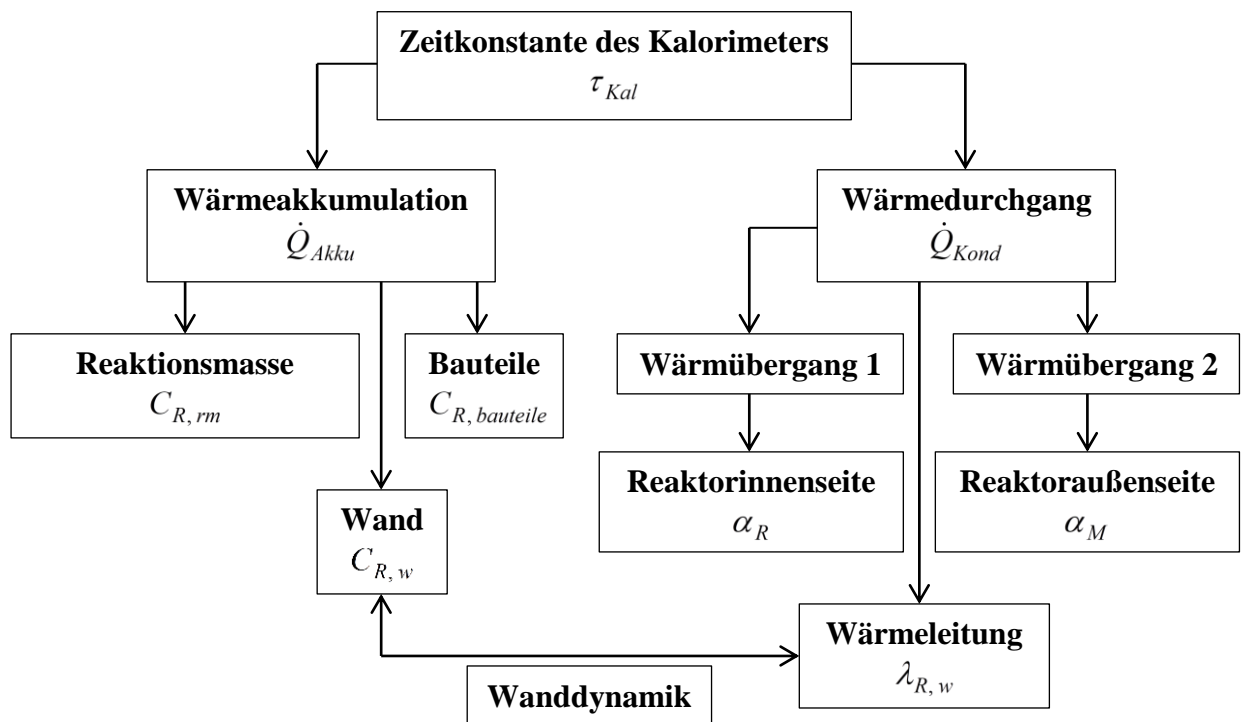


Abb. 32: Abhängigkeit der Zeitkonstante des Kalorimeters

4.4.2 Graphische Methoden zur Bestimmung der Zeitkonstante

Die Zeitkonstante eines isoperibolen Kalorimeters kann auch angenähert mittels graphischen Methoden bestimmt werden. Es gibt mindestens vier Methoden, die sich hervorheben lassen: *Tangenten-*, *2-Punkt-*, *Tangenten-* und *Punkt-* sowie *Fit-Methode*. Die wesentliche Annahme ist aber, dass das System, in dem sich die Zeitkonstante zeigt, als ein System erster Ordnung (Gl. 4.98) verhält [86, 87, 88].

$$c(t) = K \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad \text{Gl. 4.98}$$

In der Tangentenmethode wird die Tangente zur Reaktortemperaturkurve im Punkt maximaler Steigung (auch der maximalen Änderung) verwendet. Dabei muss der Punkt, in dem die Tangente die Normale des stationären Zustandes (steady-state line) überquert, fixiert werden. In diesem Zusammenhang ist die Zeitkonstante des Prozesses (Kühlung oder Heizung) die Zeit zwischen den Schnittpunkten der Tangente mit der originalen Messkurve und der Tangente mit der Normale des stationären Zustandes [67] oder der Tangente mit dem ursprünglichen und der mit dem neuen stationären Zustand [83, 84]. Die Methode ist in Abb. 33 skizziert.

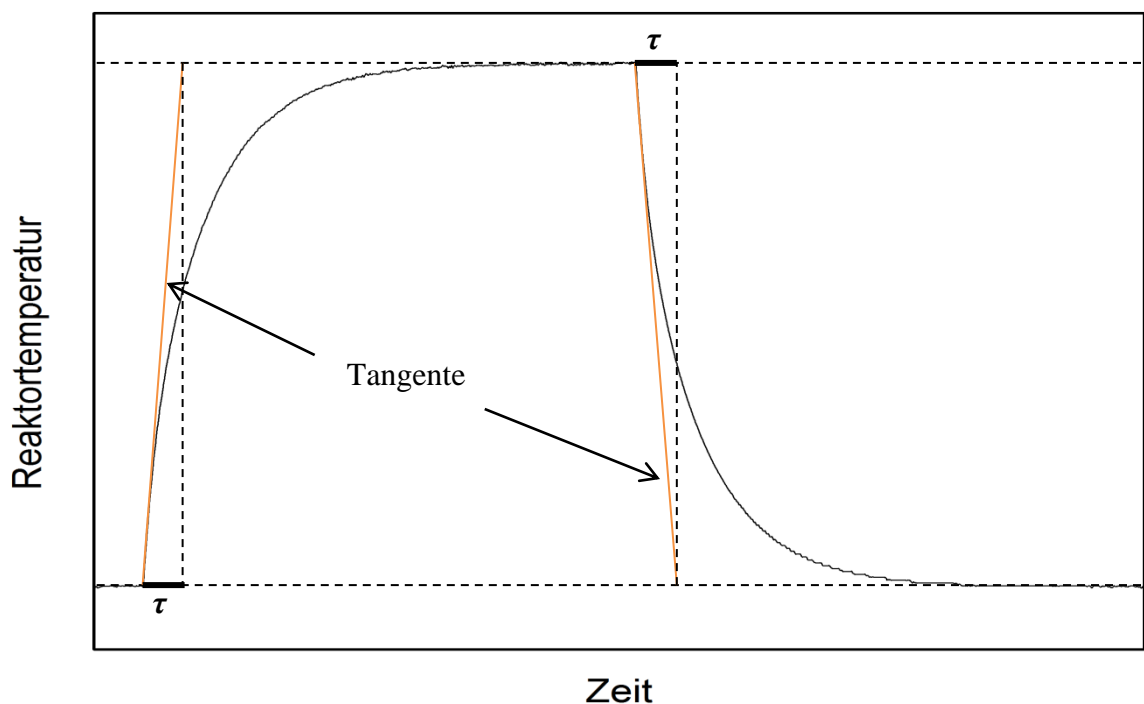


Abb. 33: Tangentenmethode zur Bestimmung der Zeitkonstante des Kalorimeters

Die zweite Methode, die 2-Punkt-Methode, benötigt keinen Aufbau der Tangente. Dieser Ansatz nimmt an, dass der Wert der Zeitkonstante des isoperibolen Kalorimeters so ausgewählt ist, dass das Modell mit der Ansprechzeit in zwei Punkten übereinstimmt. Auf der Zeitskala entsprechen diese zwei Punkte 28.3 % ($t = \tau/3$) und 63.2 % ($t = \tau$) der absoluten Differenz der Reaktortemperatur zwischen den Werten am Ende und am Anfang der Messung $\Delta T(t)$ (Abb. 34). Somit kann die Zeitkonstante aus Gl. 4.99 berechnet werden.

$$\tau = \frac{3}{2} \cdot (t_{63} - t_{28}) \quad \text{Gl. 4.99}$$

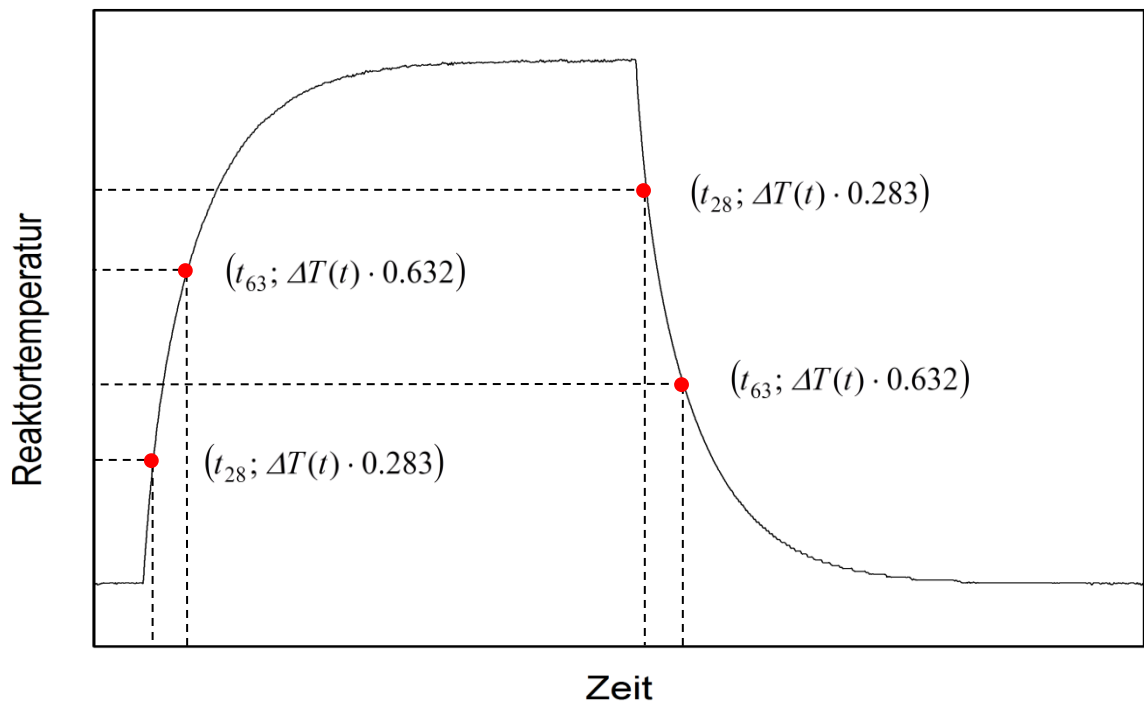


Abb. 34: 2-Punkt-Methode zur Bestimmung der Zeitkonstante des Kalorimeters

Die zweite Methode liefert normalerweise Ergebnisse mit besserer Approximation als die erste. Eine Begrenzung der ersten Methode besteht darin, dass die Darstellung der Tangente im Punkt der maximalen Steigung keine triviale Aufgabe ist, weil die Tangente weit genug hinter dem Punkt der Beugung platziert werden muss, um einen stabilen Wert für die Zeitkonstante zu bekommen [73, 91]. Der andere Grund, warum die zweite Methode genauer sein soll, ist die Gegenüberstellung der Messlinie mit zwei Punkten im Gebiet der maximalen Steigung und nicht nur mit einem [73].

Die dritte Methode, die Tangenten- und Punkt-Methode, kombiniert Elemente der zwei ersten Methoden und ergibt einen kleineren Wert gegenüber der ersten Methode. Die Zeitkonstante gleicht der Differenz zwischen dem Punkt t_{63} und dem Zeitabschnitt vom Kreuzpunkt der Tangente sowie dem anfänglichen stationären Zustand der Reaktortemperaturkurve (Abb. 35).

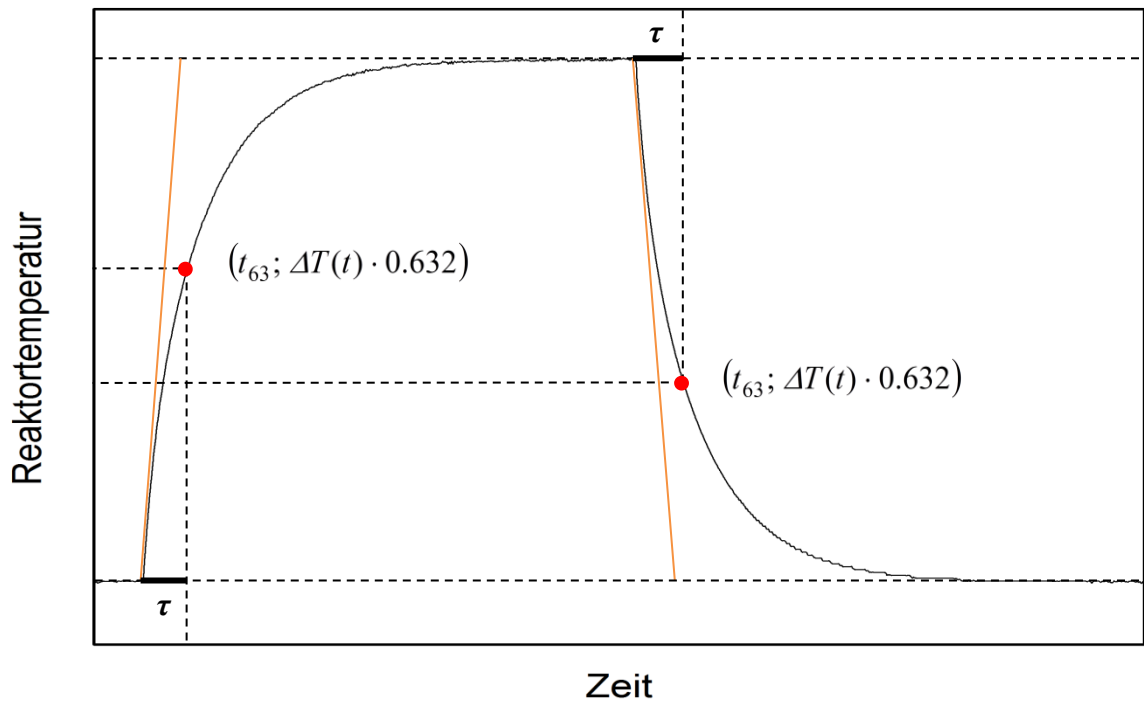


Abb. 35: Tangenten- und Punkt-Methode zur Bestimmung der Zeitkonstante des Kalorimeters

Die vierte grafische Methode, die Fit-Methode (oder auch Anpassungsmethode), wurde erfolgreich von KÖHN in seiner Dissertationsarbeit bei der Auswertung isoperiboler kalorimetrischer Daten für die Ermittlung der theoretischen adiabatischen Temperaturerhöhung verwendet [22]. Diese Methode sagt aus, dass die exponentielle Funktion in der Form aus dem NEWTON'schen Abkühlungsgesetz der Reaktortemperaturlinie bei der Abkühlung angepasst wird, wobei die thermische Trägheit der Heizpatrone berücksichtigt wird (Abb. 36).

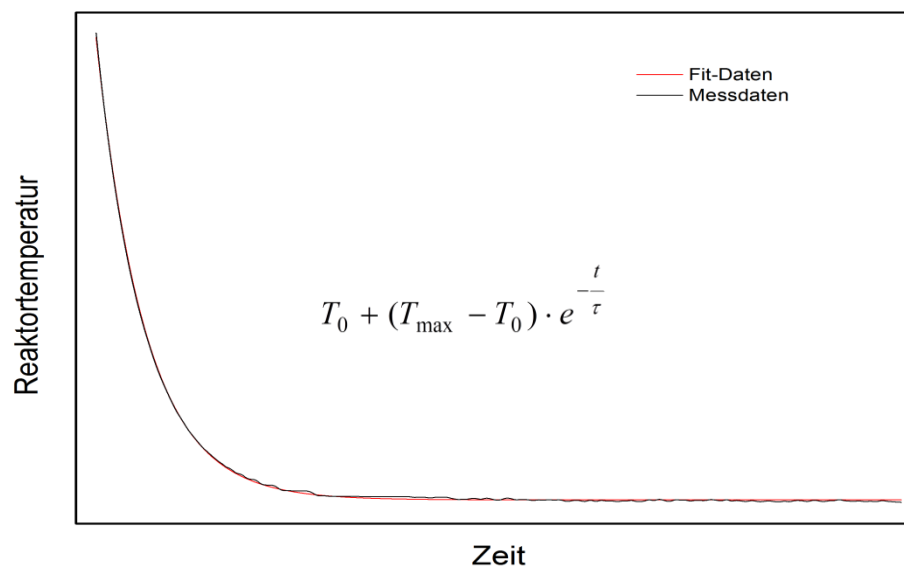


Abb. 36: Fit-Methode zur Bestimmung der Zeitkonstante des Kalorimeters

Da die graphischen Methoden zur Bestimmung der Zeitkonstante für ein System erster Ordnung gelten und ein isoperiboles Kalorimeter in der Regel ein zusammengesetztes Modell darstellt,

allerdings von Komponenten erster Ordnung mit einer gewissen Trägheit der Geräteteile, können diese Methoden nur die angenäherte Zeitkonstante ermitteln. Je nachdem, welche Ziele in der Arbeit gestellt werden, wird entschieden, ob eine der graphischen Methoden oder die rechnerische Weise herangezogen wird.

5 Experimenteller Teil

5.1 Das isoperibole Kalorimeter CalWin



Abb. 37: *Das isoperibole Reaktionskalorimeter CalWin*

Wie schon im Unterabschnitt 4.2.1 erwähnt wurde, ermöglicht das isoperibole Reaktionskalorimeter CalWin (Abb. 37) passive Wärmefluss- und Wärmebilanzkalorimetrie. Die Letztere ist insbesondere bei kalorimetrischen Untersuchungen von Polyreaktionen tauglich, weil das Problem der Änderung des Wärmedurchgangswertes umgangen wird. Darüber hinaus kann dieses Problem im Falle des vorliegenden Kalorimeters mittels Wärmeflussmethode über einen zusätzlichen Bilanzraum, das Ballastgefäß, gelöst werden.

Der Aufbau des isoperibolen Kalorimeters CalWin basiert auf Arbeiten von REICHERT, SCHMIDT [92] und STOCKHAUSEN [41, 93]. Außerdem wurde das isoperibole Kalorimeter CalWin seither von MORITZ et al. konsequent weiterentwickelt. Die im Rahmen dieser Arbeit ausgewählte Variante des Kalorimeters verfügt über einen TÜV-geprüften Reaktor mit einem Volumen von etwa 1.1 L, einem zulässigen Betriebsdruck bis 50 bar und der maximalen Arbeitstemperatur von 200 °C [7, 83, 96, 97, 98]. Die Auswertung der kalorimetrischen Messungen, die sich auf die Arbeiten von KÜSSNER [94, 95] stützt und von KÖHN [22] weiterentwickelt wurde, hat im Rahmen der aktuellen Arbeit ein anderes Prinzip der

Bestimmung von relevanten Koeffizienten in der Bilanzgleichung, der Wärmekapazität des Bilanzraumes und dem Wärmedurchgangswert von diesem Raum zum Kühlraum. Das Prinzip der automatischen Anpassung der jeweiligen Koeffizienten ermöglicht eine operatorunabhängige Korrektur des vorberechneten Wärmestromes und jeweils wiederholbare Ergebnisse (s. Unterabschnitt 5.1.2), während die vorherige Auswertung eine manuelle Korrektur zur Verfügung stellte.

5.1.1 Aufbau und Funktion

Die Konstruktion des isoperibolen Reaktionskalorimeters CalWin ist in Abb. 38 skizziert.

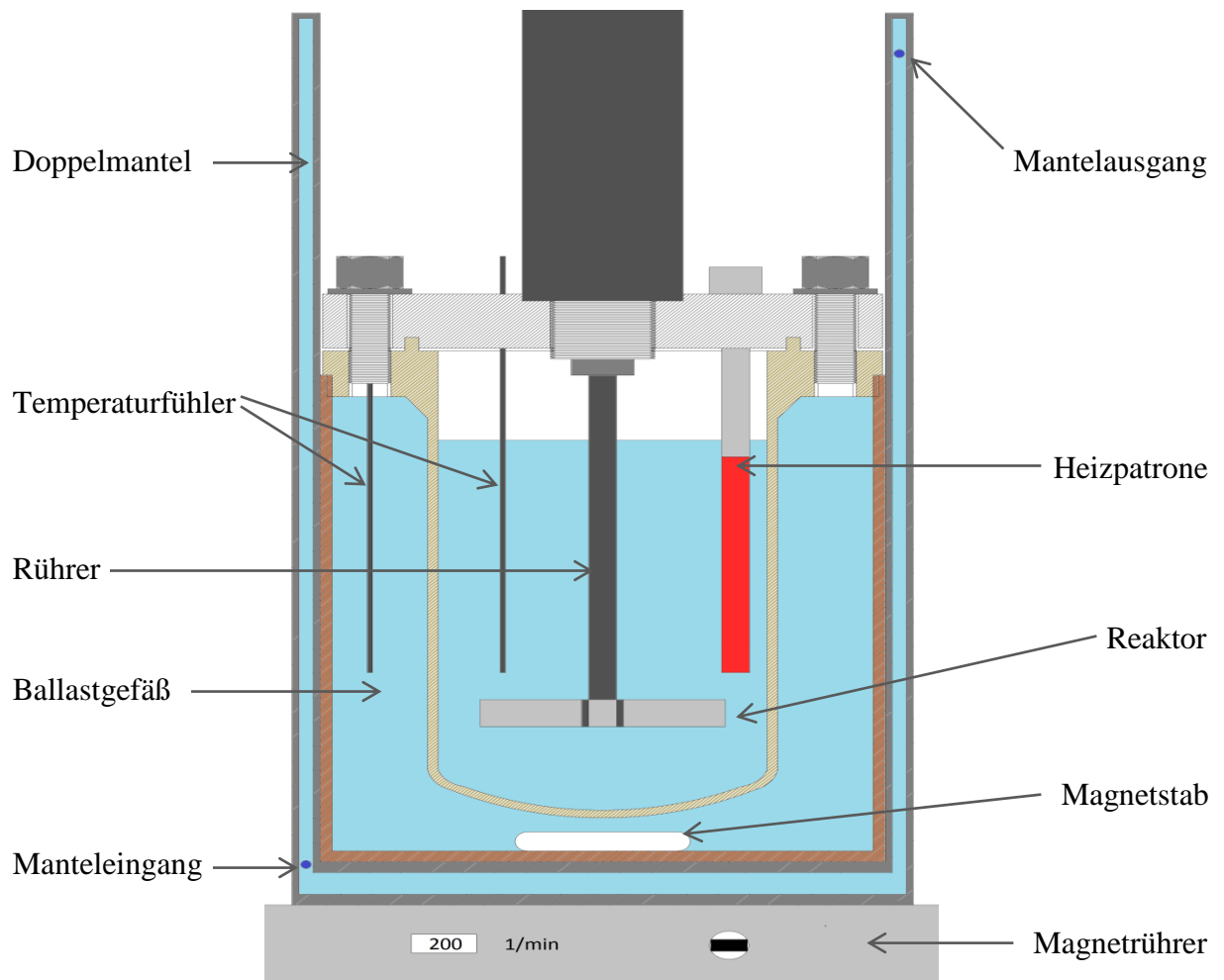


Abb. 38: Aufbau des isoperibolen Kalorimeters CalWin

Es besteht im Grunde aus drei Stahlteilen (Werkstoff 1.4541, XCrNiTi18-10), nämlich aus einem Reaktor, einem Ballastgefäß und einem Doppelmantel. Der Reaktor hat einen gewölbten Boden in Klöpperbodenform und ist zentrisch ins Ballastgefäß eingeschraubt. Er wird bei der Durchführung der Experimente mit der Reaktionsmasse befüllt und mit einem Flansch dicht verschlossen. Für die Durchmischung der Reaktionsmasse und somit eine gleichmäßige Verteilung der Temperatur im Reaktorraum, die durch einen Pt100-Temperaturfühler gemessen wird, steht ein Rührer zur Verfügung. Der Rührer wird dadurch bewegt, dass er mit Hilfe einer

Magnetkupplung an ein Rührwerk angeschlossen ist, das die Drehzahleinstellung und –regelung implementieren lässt. Um eine Kalibrierung durchführen zu können, wird eine Heizpatrone verwendet. Die ganze im Reaktorraum freigesetzte Wärme wird letztendlich durch die Konduktion in den zusätzlichen Speicherraum, das Ballastgefäß, übertragen.

Das Ballastgefäß enthält Flüssigkeit mit einem Volumen von etwa 1.95 L für die Übertragung der Wärme und einen Magnetührstab, der in Verbindung mit einem Magnetührer, auf dem das Kalorimeter steht, die Durchmischung mit einer definierten Drehzahl gewährleistet. Die Temperaturänderungen im Ballastgefäßraum werden auch mittels eines Pt100-Temperaturfühler abgegriffen. Zudem kann im Ballastgefäß eine Heizpatrone platziert werden, wenn es nötig ist, den Wärmedurchgangswert vom Ballastgefäß zum Mantel direkt zu bestimmen.

Das Ballastgefäß befindet sich im Doppelmantel. Beide Bestandteile des Kalorimeters passen genau zueinander, damit der Einfluss der Konvektion von der Wand des Ballastgefäßes durch die Luft beim Wärmedurchgang minimal ist. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Einfluss durch Einsatz zwischen dem Ballastgefäß und Mantel einer dünnen Schicht Glycerin ausgeschlossen. Um isoperibole Bedingungen realisieren zu können, wird der Doppelmantel an einen Thermostaten angeschlossen und gewährleistet eine konstante Umgebungstemperatur. Für die Ermittlung des Temperaturgradienten zwischen dem Manteleingang und –ausgang werden im Rahmen der Wärmebilanzmethode zwei Pt100-Widerstandsthermometer eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit dienen allerdings die Temperatursensoren im Mantel zur Ermittlung der mittleren Manteltemperatur bei der Wärmefluss-Auswertung über das Ballastgefäß. Je nachdem, in welchem Temperaturbereich die Experimente durchgeführt werden, können der Doppelmantel und das Ballastgefäß entweder mit Wasser (bis etwa 90 °C) oder Mineral-/ Silikonölen (höher als 90 °C) befüllt werden.

Weitere wichtige Gerätekomponenten, die an einem Versuch beteiligt sind, sind in Verbindung mit dem Kalorimeter in Abb. 39 dargestellt.

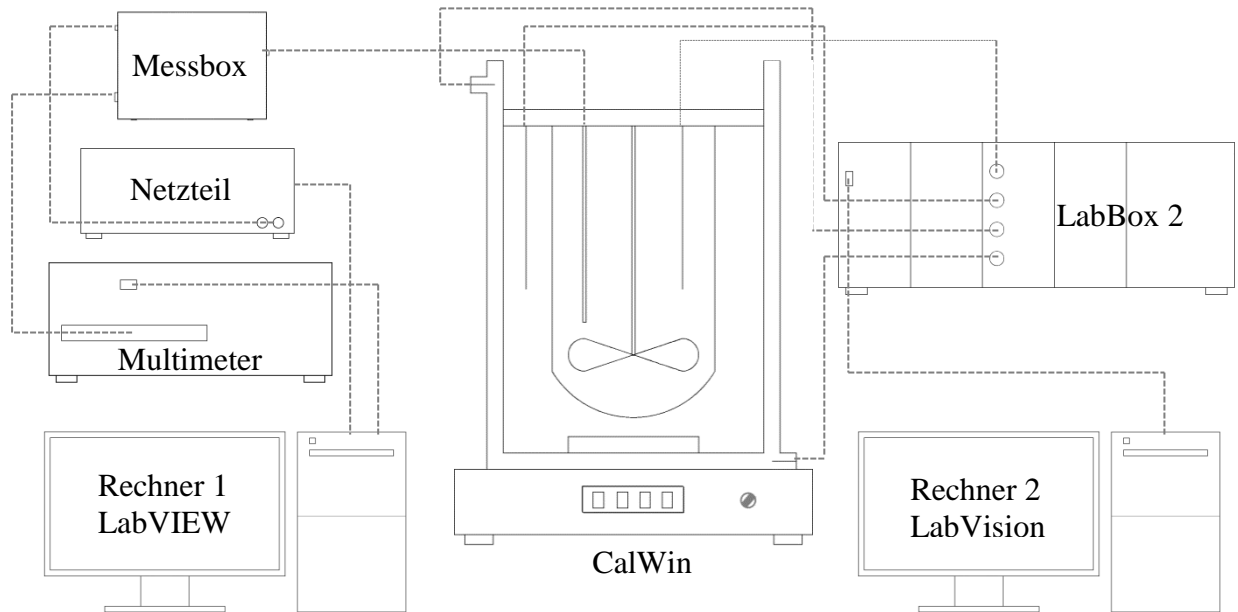


Abb. 39: Schema des Versuchsaufbaus

Eine relevante Rolle bei der Arbeit am Kalorimeter spielt die Kalibrierung. Um eine Wärmemenge innerhalb einer bestimmten Zeit ins Kalorimeter eintragen zu können, wird die Heizpatrone über eine selbstgebaute Messbox an das programmierbare Labornetzteil Voltcraft PPS-11360 [99] angeschlossen. Das Multimeter Modell 2700 mit einem Differenzial-Multiplexer-Modul Modell 7700 von der Firma Keithley übernimmt dabei die Funktion der Spannungsmessung. Die Messunsicherheit des Gerätes beträgt 0.5 mV [100], wodurch die Kalibrierung des Kalorimeters ziemlich präzise durchgeführt wird. Der Strom wird über einen in der Messbox eingebauten Shunt gemessen. Eine von LEITZBACH erstellte LabVIEW-Anwendung lässt die Eingangsdatei mit einem eingestellten Wärmeprofil eingeben, die Messung starten und die jeweiligen Spannungs-, Strom- und Leistungswerte verfolgen (Abb. 40).

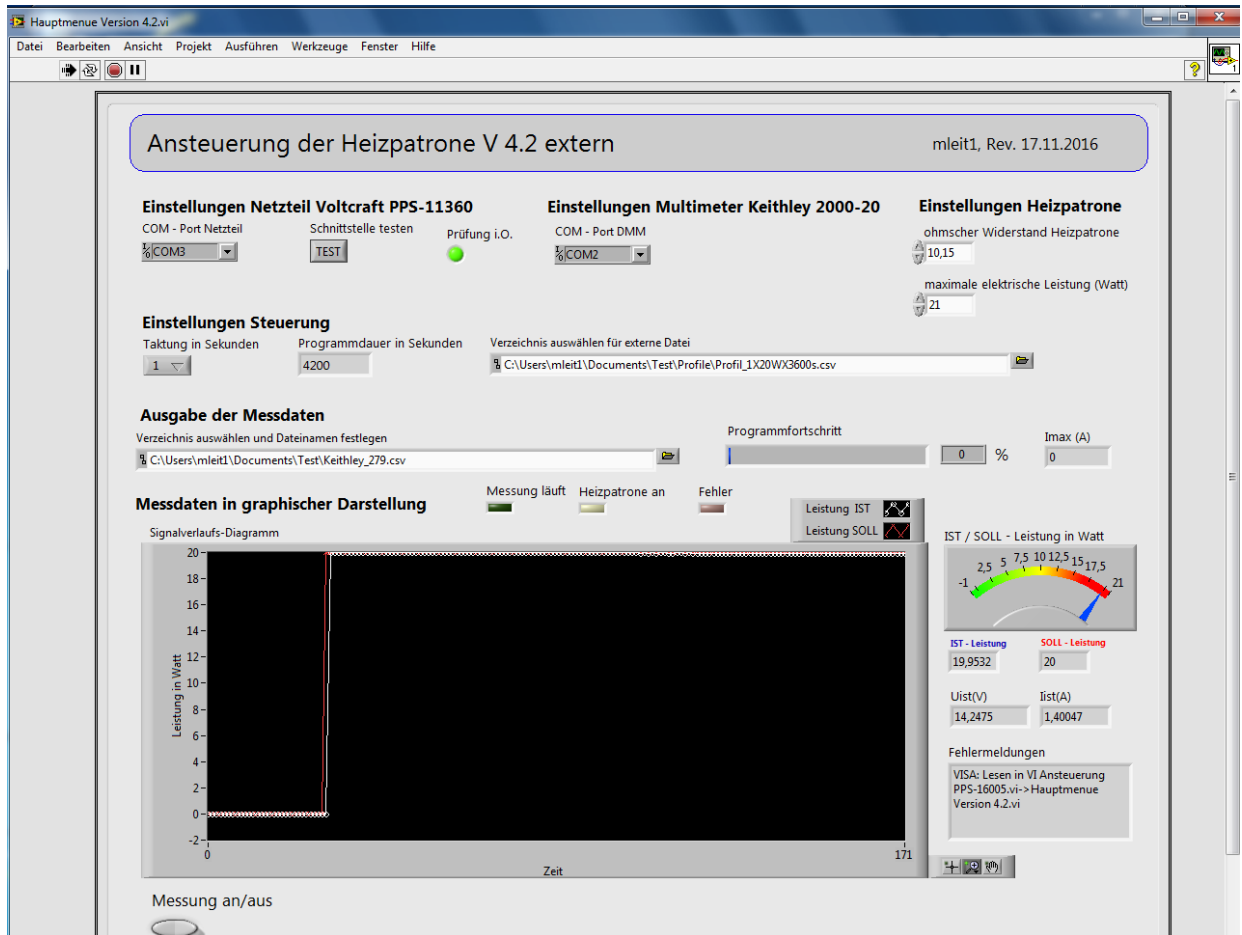


Abb. 40: LabVIEW-Anwendung für kalorimetrische Messungen

Die Erfassung der aktuellen Temperaturwerte ist dadurch möglich, dass die jeweiligen Temperaturfühler an eine LabBox2 Standardgerät von der Firma HiTec Zang angeschlossen sind. Die Widerstandssignale von den Pt100-Widerstandsthermometern [101] werden in die Temperatursignale umgewandelt, die ihrerseits mit einer Auflösung von 0.001 °C ausgegeben werden [102]. Mit Hilfe des Programms LabVision lassen sich die Messdaten online verfolgen (Abb. 41).

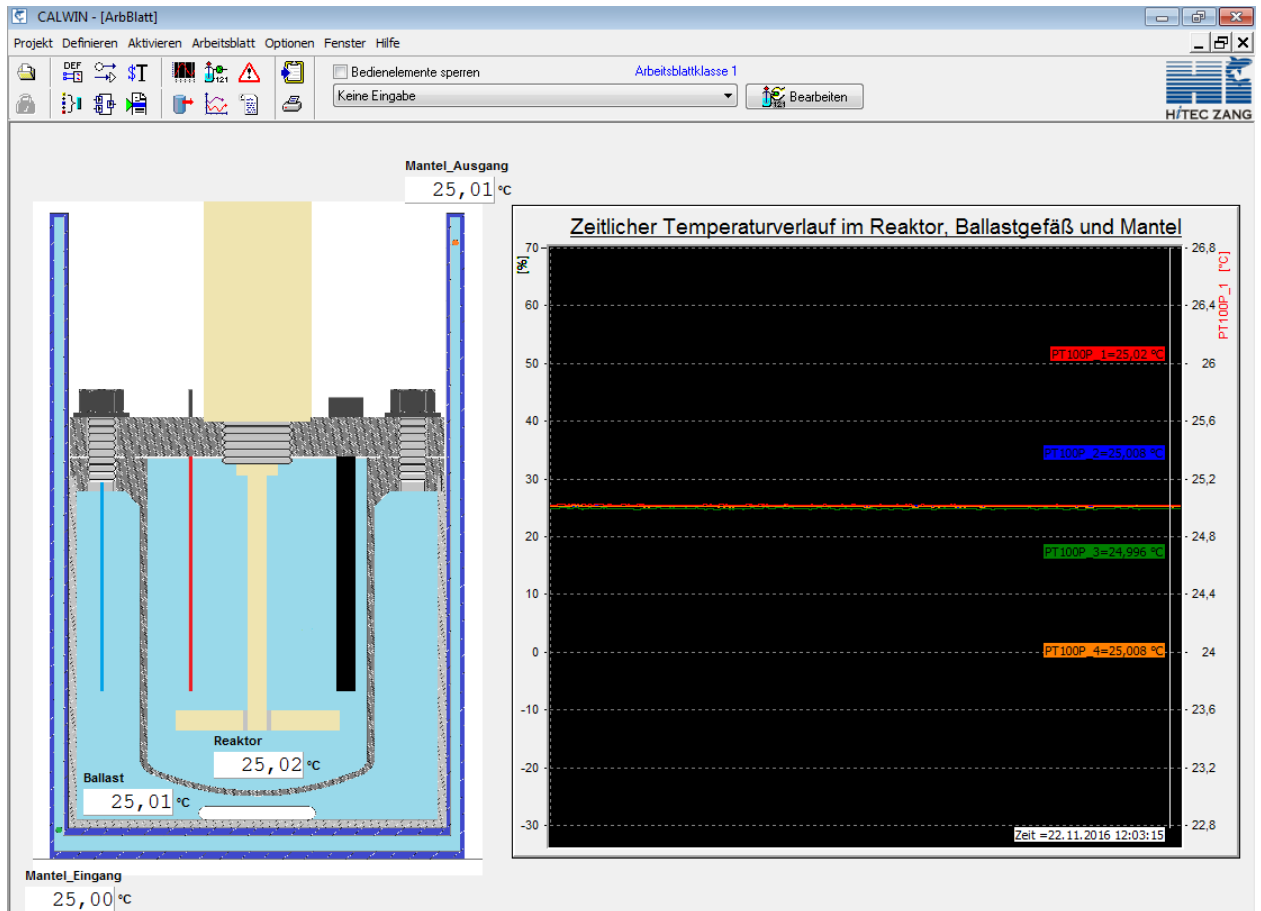


Abb. 41: LabVision-Anwendung für kalorimetrische Messungen

5.1.2 Messdatenauswertung

Für die Auswertung der im Laufe eines Versuchs erhaltenen Rohdaten wurde das von KÖHN entwickelte Mathematica-Sheet [22] extra angepasst, erweitert und automatisiert. Im Gegensatz zu älteren Versionen des Programms (Wolfram Mathematica 5 und 7), anhand deren das als Grundlage genommene Sheet erstellt worden war, wurde die in dieser Arbeit verwendete Applikation mittels der neuen verbesserten Version aufgebaut (Wolfram Mathematica 10) [103, 104].

Die Auswertungsprozedur schließt einige Schritte ein, die in Abb. 42 skizziert sind.

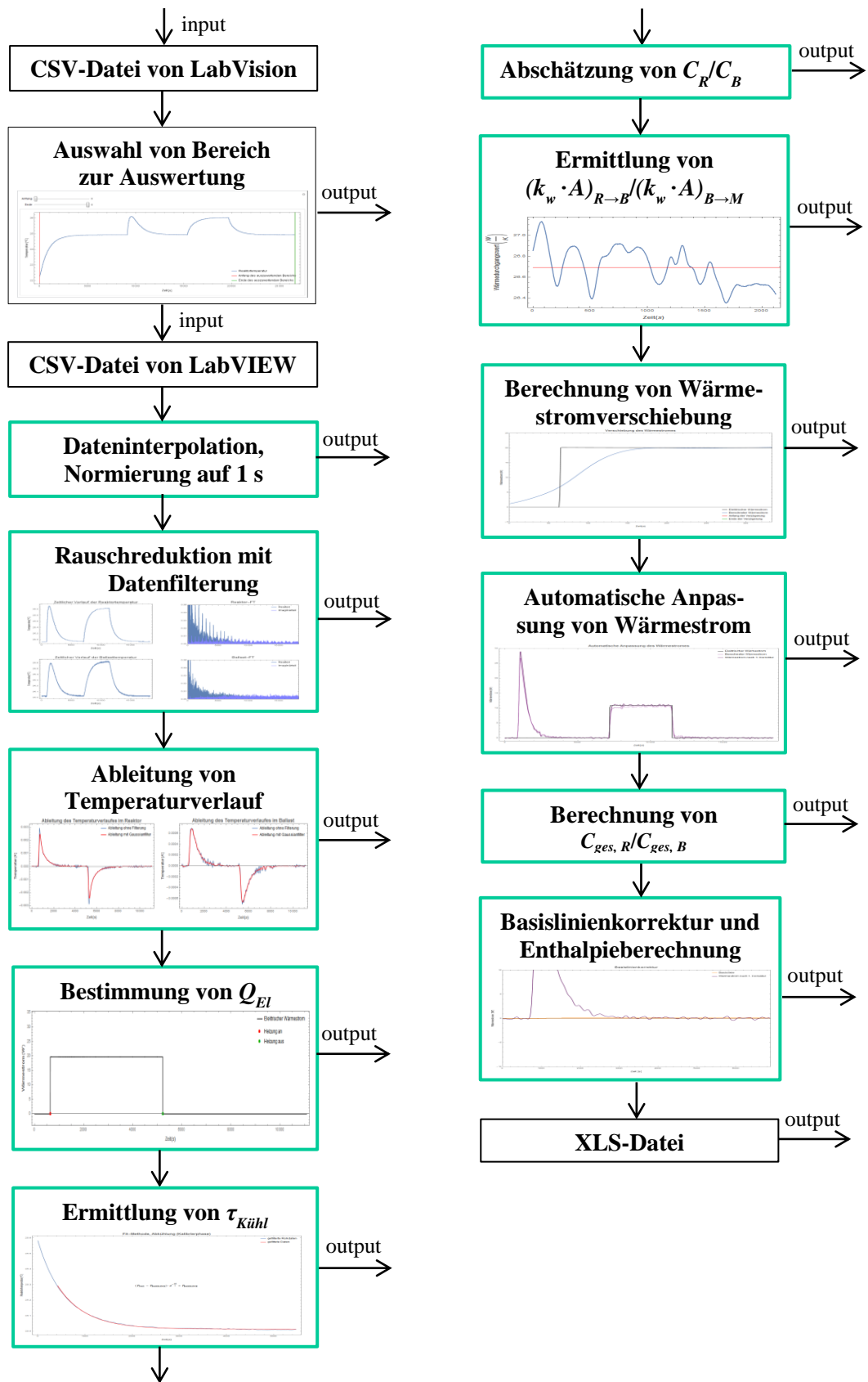


Abb. 42: Hauptschritte von Mathematica-Sheet für Datenauswertung

Im Anfangsschritt müssen die Rohdaten zur unmittelbaren Auswertung vorbereitet werden. Die während einer Messung in LabVision gespeicherten Temperaturdaten und die mit Hilfe von LabVIEW abgegriffenen Spannungs- und Stromwerte werden zuerst nacheinander in Form von CSV-Dateien ins Mathematica-Sheet importiert. Bevor die Daten interpoliert und auf 1 s standardisiert werden, kann bei Notwendigkeit der zeitlich begrenzte Bereich zur Auswertung verengt werden. Ein wichtiger Punkt im Schritt der Datenvorbereitung ist die Datenfilterung. Als ein effektives Filterungsmittel wird hier die FOURIER-Transformation eingesetzt. Die Datenfilterung ist ein zusammengesetzter Prozess, der aus einigen Operationen besteht. Zu diesen gehören die Datenspiegelung, die FOURIER-Transformation der gespiegelten Daten mit der Trennung des Real- und Imaginärteils, die Erzeugung der Fensterfunktion und der Liste aus der Fensterfunktion, die Multiplikation der Datenliste aus der Fensterfunktion und der transformierten Daten, die Rücktransformation und die Entfernung der Spiegelung. Nachdem die Daten gefiltert sind, werden der Temperaturgradient im Reaktor \dot{T}_R und Ballastgefäß \dot{T}_B für jeden zeitlichen Punkt (Gl. 5.1) und die gesamte Wärme Q_{El} , die während der Kalibrierung ins kalorimetrische System eingetragen wurde (Gl. 5.2), berechnet.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{2}, 2 \leq i \leq t_{end} - 1 \quad \text{Gl. 5.1}$$

$$Q_{El} = \int U \cdot I \cdot dt \quad \text{Gl. 5.2}$$

Die Wärmefluss-Auswertung ergibt sich aus der allgemeinen Wärmebilanzgleichung (Gl. 4.18) und kann sowohl über den Reaktor als auch über das Ballastgefäß implementiert werden. Die Temperaturdifferenzen sind bei der Auswertung über den Reaktor (Gl. 5.3) auf das Ballastgefäß und sondern nicht auf Mantel (Gl. 5.4) bezogen und haben keinen Akkumulationsterm für den Ballastgefäßraum, wie es früher war [22]. Das heißt, bei der Auswertung über den Reaktor in dieser Arbeit handelt es sich nur um die „aktive“ Reaktorwärmekapazität, die im Prozess der Wärmeakkumulation beteiligt ist, und nicht die gesamte Wärmekapazität.

$$\dot{Q}_{Reakt} = (k_w \cdot A)_{R \rightarrow B} \cdot (T_R - T_B) + C_R \cdot \dot{T}_R \quad \text{Gl. 5.3}$$

$$\dot{Q}_{Reakt} = (k_w \cdot A)_{R \rightarrow M} \cdot (T_R - T_{M, Ein}) + C_R \cdot \dot{T}_R + C_B \cdot \dot{T}_B \quad \text{Gl. 5.4}$$

Falls die Auswertung über das Ballastgefäß (Gl. 5.5) durchgeführt wird, werden die Differenzen zwischen der Ballastgefäßtemperatur und der mittleren Temperatur im Mantel (Gl. 5.6) betrachtet. Eine solche Vorgehensweise ähnelt der Vorherigen (Gl. 5.7), bei der die Temperaturdifferenz zwischen dem Ballastgefäß und dem Mantelzulauf in Frage kommt.

$$\dot{Q}_{Reakt} = (k_w \cdot A)_{B \rightarrow M} \cdot (T_B - \bar{T}_M) + C_R \cdot \dot{T}_R + C_B \cdot \dot{T}_B \quad \text{Gl. 5.5}$$

$$\bar{T}_M = \frac{T_{M,Aus} - T_{M,Ein}}{\ln\left(\frac{T_{M,Aus}}{T_{M,Ein}}\right)} \quad \text{Gl. 5.6}$$

$$\dot{Q}_{Reakt} = (k_w \cdot A)_{B \rightarrow M} \cdot (T_B - T_{M,Ein}) + C_R \cdot \dot{T}_R + C_B \cdot \dot{T}_B \quad \text{Gl. 5.7}$$

In beiden Fällen, bei der Auswertung über den Reaktor und über das Ballastgefäß, wird die Kühlkonstante aus der jeweiligen abfallenden Reaktor- oder Ballastgefäßtemperaturkurve mittels Fit-Methode bestimmt (s. Unterabschnitt 4.4.2), um die Kalorimeterzeitkonstante abzuschätzen. Dafür ist die Kühlkonstante gegenüber der Heizkonstante von Vorteil, weil das Temperaturgleichgewicht bei der Kühlung stabiler als bei der Heizung ist und dementsprechend zu genaueren Ergebnissen führt. Die Fit-Methode wurde in der vorliegenden Arbeit automatisiert.

Die Bestimmung der Wärmekapazität und des Wärmedurchgangswertes bei der in dieser Arbeit verwendeten Wärmefluss-Auswertung, basiert nicht auf der Integrationsmethode von REGNAULT und PFAUNDLER [105], die KÖHN in seiner Arbeit angewendet hat [22], sondern auf der automatischen Anpassung des berechneten Wärmestromes an den Elektrischen während der Kalibrierungsphase mit dem Variieren der vorher abgeschätzten Wärmekapazität und des berechneten Wärmedurchgangswertes. Die Idee der Anpassung wurde aus der Auswertungsprozedur für das Kalorimeter ChemiSens CPA 102 herangezogen [2].

Die Abschätzung von Wärmekapazitäten des Reaktor- und Ballastgefäßraumes wird weiter dargelegt, wobei die Ergebnisse auf volle Tausender aufgerundet wurden.

- Für die Stahlreaktorwand:

$$c_{p,R,w} = 500 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{kg})$$

$$\rho_{R,w} = 7900 \text{ kg}/\text{m}^3$$

$$d_{R,w} = 0.003 \text{ m}$$

$$\bar{A}_{R,w} = 0.03564 \text{ m}^2 \text{ (ausgehend von der Geometrieform des Reaktors ohne Berücksichtigung der Rührertrombe bei der Durchmischung von Reaktionsmasse berechnet)}$$

$$C_{p,R,w} = c_{p,R,w} \cdot \rho_{R,w} \cdot d_{R,w} \cdot \bar{A}_{R,w} = 500 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{kg}) \cdot 7900 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot 0.003 \text{ m} \cdot 0.03564 \text{ m}^2 \approx 422 \text{ J}/\text{K}$$

- Für Wasser als Inhalt des Reaktors:

$$c_{p,R,rm} = 4180 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{kg})$$

$$m_{R,rm} = 0.800 \text{ kg}$$

$$C_{p,R,rm} = c_{p,R,rm} \cdot m_{R,rm} = 4180 \text{ J}/(K \cdot \text{kg}) \cdot 0.800 \text{ kg} = 3344 \text{ J}/K$$

Aus Gl. 4.5 folgt $C_R \approx 3800 \text{ J}/K$

- Für das Ballastgefäß:

$$c_{p,B, \text{Ballastgefäß}} = 500 \text{ J}/(K \cdot \text{kg})$$

$$\rho_{B+M,w} = 7900 \text{ kg}/\text{m}^3$$

$$d_{B+M,w} = 0.0055 \text{ m}$$

$\bar{A}_{B+M,w} = 0.10647 \text{ m}^2$ (ausgehend von der Geometrieform des Ballastgefäßes ohne Berücksichtigung der Rührertrombe bei der Durchmischung des Inhalts berechnet)

$$\begin{aligned} C_{p,B+M,w} &= c_{p,B+M,w} \cdot \rho_{B+M,w} \cdot d_{B+M,w} \cdot \bar{A}_{B+M,w} = \\ &= 500 \text{ J}/(K \cdot \text{kg}) \cdot 7900 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot 0.0055 \text{ m} \cdot 0.10647 \text{ m}^2 \approx 2313 \text{ J}/K \end{aligned}$$

- Für Wasser als Inhalt des Ballastgefäßes:

$$c_{p,B,rm} = 4180 \text{ J}/(K \cdot \text{kg})$$

$$m_{B,rm} = 1.950 \text{ kg}$$

$$C_{p,B,rm} = c_{p,B,rm} \cdot m_{B,rm} = 4180 \text{ J}/(K \cdot \text{kg}) \cdot 1.950 \text{ kg} = 8151 \text{ J}/K$$

$$C_B = C_{B,bauteile} + C_{B,inh} = \sum c_{p,B,bauteil,i} \cdot m_{B,bauteil,i} + c_{p,B,inh} \cdot m_{B,inh} \quad \text{Gl. 5.8}$$

Aus Gl. 5.8 folgt $C_B \approx 10500 \text{ J}/K$

Je nachdem, ob die Auswertung über den Reaktor oder das Ballastgefäß implementiert wird, verwendet man jeweils Gl. 4.9 oder 4.10, um den Wärmedurchgangswert zu berechnen:

$$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B} = \frac{\dot{Q}_{El} - C_R \cdot \dot{T}_R}{T_R - T_B} \quad \text{Gl. 4.9}$$

$$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M} = \frac{\dot{Q}_{El} - C_R \cdot \dot{T}_R - C_B \cdot \dot{T}_B}{T_B - T_M} \quad \text{Gl. 4.10}$$

Nachdem der Wärmedurchgangswert ermittelt wurde, wird der Wärmestrom berechnet. Da die Koeffizienten aus der Bilanzgleichung nun abgeschätzte Größen darstellen, sieht der berechnete Wärmestrom meistens auch nicht optimal gegenüber dem Elektrischen aus. Das ist ein typisches Problem bei der Auswertung von kalorimetrischen Daten. Um den Wärmestrom zu erhalten, der mit dem elektrischen Wärmeprofil übereinstimmt, kommt die Anpassung des Wärmestromes im Kalibrierbereich zustande. Für das erfolgreiche Implementieren des jeweiligen Algorithmus wird erst die zeitliche Verschiebung des Wärmestromes aufgrund der Filterung am Anfang und Ende der Kalibrierung (Abb. 43) vorberechnet.

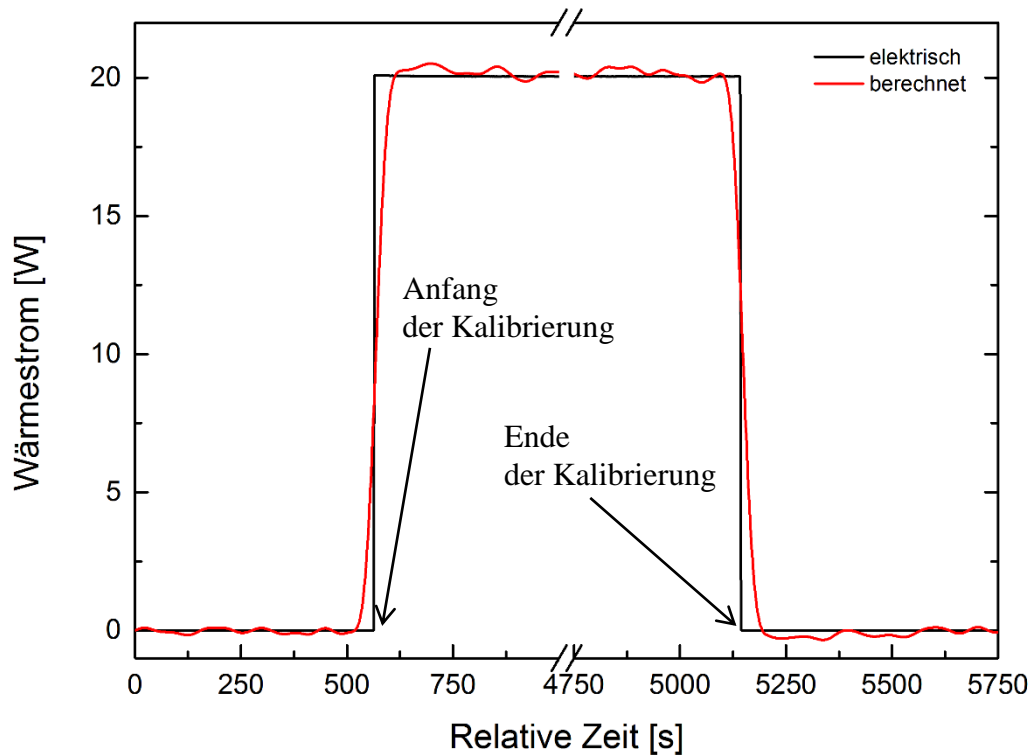


Abb. 43: Typischer Wärmestrom mit der Verschiebung

Abb. 44 zeigt das Prinzip der Berechnung von der Verschiebung des Wärmestromes am Anfang der Kalibrierphase. Die Verschiebung fällt mit dem Abstand zwischen dem Anfangspunkt der Steigerung (Abb. 44, 1) des berechneten Wärmestromes und dem Punkt des tatsächlichen Heizungsstartes (Abb. 44, 2) zusammen. Die Verschiebung des Wärmestromes am Ende der Kalibrierung stellt dementsprechend den Abstand zwischen dem Endpunkt der Kalibrierung und dem Anfangspunkt des stationären Zustandes der Kurve dar.

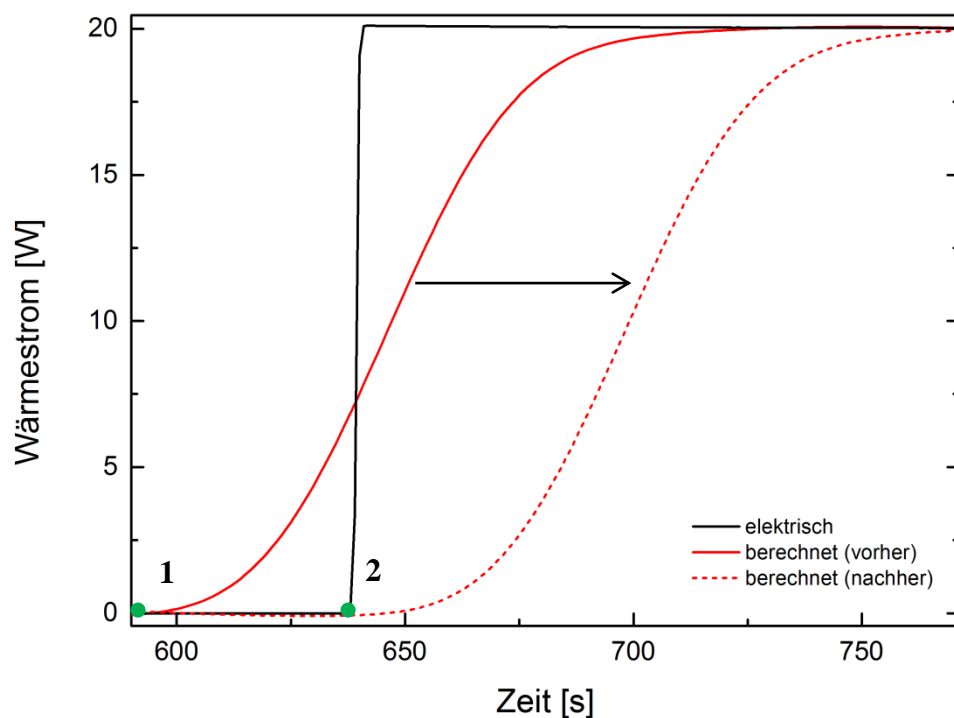


Abb. 44: Ermittlung der Verschiebung des berechneten Wärmestromes

Abb.45 zeigt den Wärmestrom für eine Kalibrierphase vor (rote punktierte Linie) und nach der Anpassung (grüne durchgehende Linie).

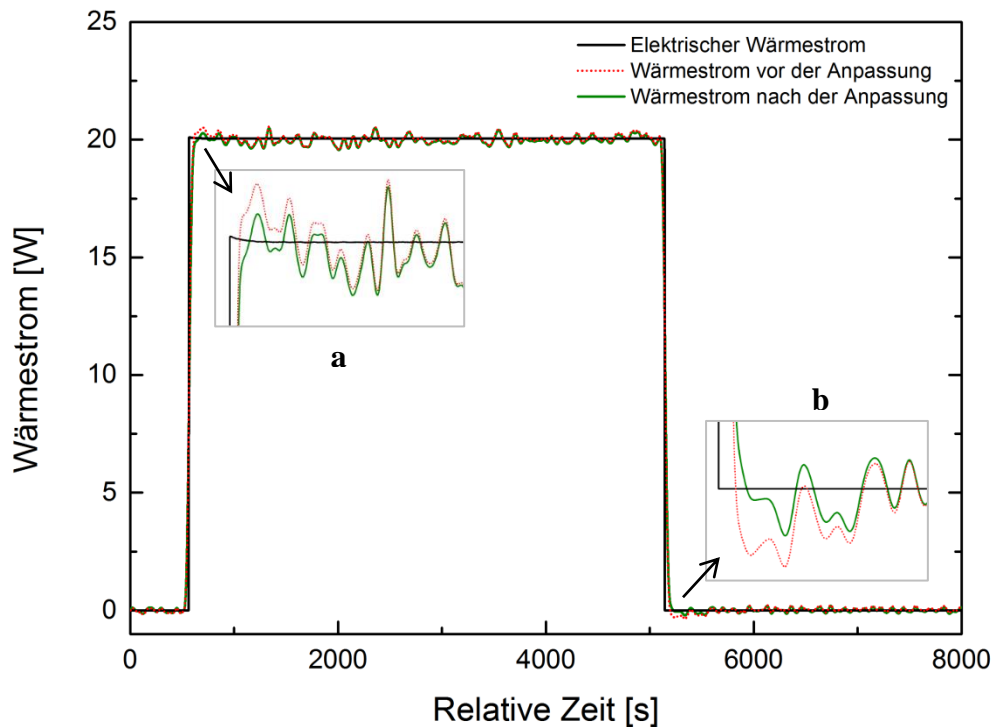


Abb. 45: Automatische Anpassung bei der Auswertung von kalorimetrischen Daten

Während der zuerst berechnete Wärmestrom im linken oberen (Abb. 45, a) und rechten unteren (Abb. 45, b) Teil der Kalibrierphase je einen Peak hat, sind diese Teile im angepassten Wärmestrom dadurch ausgeglichen, dass die Wärmekapazität nun den richtigen Wert annimmt. Die Änderungen betreffen auch den Wärmedurchgangswert, der die Höhe des oberen Bereichs vom Wärmestrom bestimmt, und sind allerdings normalerweise nicht so stark ausgeprägt. Falls die Basislinie in Folge der Berechnung des Wärmestroms verschoben wurde, wird sie auch automatisch angepasst.

Der Algorithmus der automatischen Anpassung vom berechneten Wärmestrom schließt also einige parallel laufende Schritte ein:

- Vertikale Verschiebung des Wärmestromes, damit der Mittelwert der Basislinie vor der Kalibrierphase gleich 0 ist;
- Änderung der Wärmedurchgangsgröße zum Ausgleich vom Mittelwert des berechneten Wärmestromes in der zweiten Hälfte der Kalibrierphase mit dem Mittelwert des elektrischen Wärmestromes in demselben Bereich;
- Manipulation der gesamten Wärmekapazität des Reaktors bzw. Ballastgefäßes mit dem Ziel den Mittelwert des berechneten Wärmestromes in der ersten Hälfte der Kalibrierphase mit dem Elektrischen auszugleichen.

Die Anpassung des Wärmestromes spielt bei der Auswertung von kalorimetrischen Daten eine ausschlaggebende Rolle. Vor allem führt sie zum Gewinn von sicheren Ergebnissen, weil die

Koeffizienten für die Bilanzgleichung richtig ermittelt werden. In Abb. 46 sind die Wärmeströme der Reaktionsphase für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid dargestellt, die ohne (rote punktierte Linie) und mit der Anpassung (grüne durchgehende Linie) des Wärmestromes erhalten wurden. Der Unterschied in der Reaktionsenthalpie ist offensichtlich.

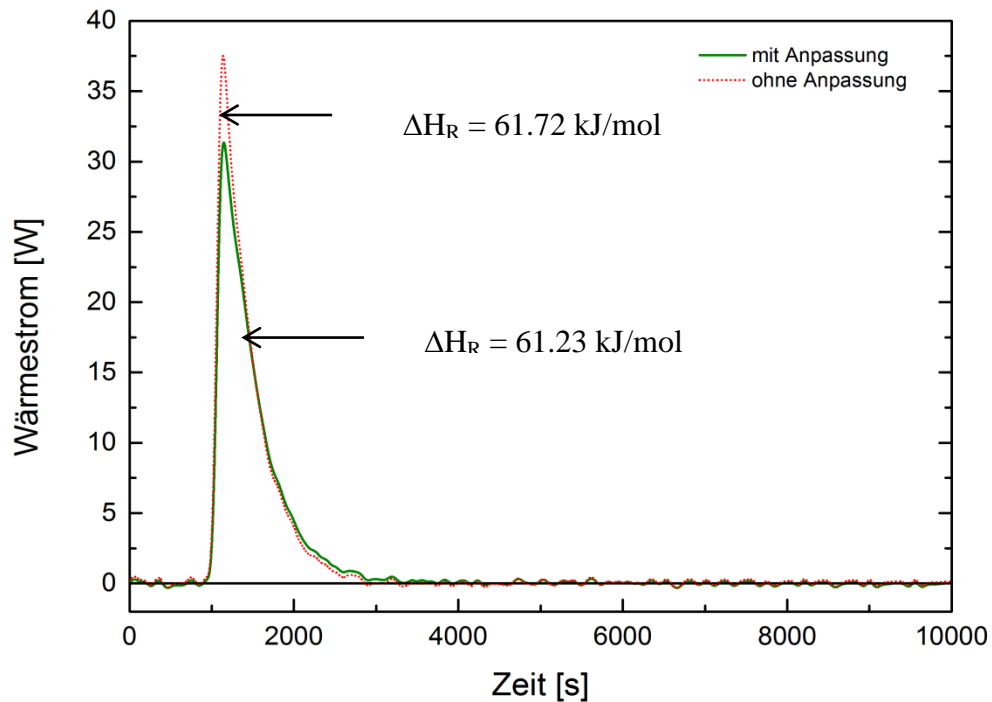


Abb. 46: Wärmestrom der Reaktionsphase ohne und mit Anpassung

Außerdem schließt die automatische Anpassung den eventuellen menschlichen Faktor bei einer manuellen Korrektur des Wärmestromes [22] aus, was zu wiederholbaren Ergebnissen führen soll und wird hinter geprüft setzen.

Nach der Anpassung des Wärmestromes sind die genauen Werte der Wärmekapazität und des Wärmedurchgangswertes bekannt. Je nachdem, über welchen Bilanzraum die Auswertung ausgeführt wurde, kann die Zeitkonstante des Systems entweder für den Reaktor $\tau_{\text{Sys}, R}$ oder für das Ballastgefäß $\tau_{\text{Sys}, B}$ bestimmt werden:

$$\tau_{\text{Sys}, R} = \frac{C_R}{(k_w A)_{R \rightarrow B}} \quad \text{Gl. 5.11}$$

$$\tau_{\text{Sys}, B} = \frac{C_B}{(k_w A)_{B \rightarrow M}} \quad \text{Gl. 5.12}$$

Um die Enthalpie des zu untersuchenden Prozesses zu bestimmen, wird die Fläche unter dem angepassten Wärmestrom unter Berücksichtigung von endlicher Basislinienkorrektur integriert. Die Basislinienkorrektur bei kalorimetrischer Auswertung ist von äußerst großer Bedeutung, weil sich die Basislinie vor und nach der Reaktion infolge der Änderung von Eigenschaften der

Reaktionsmasse häufig unterscheiden kann [22, 106]. Davon, wie die Grenzen der Basislinie eingesetzt werden, hängen die Ergebnisse der ganzen Auswertung von kalorimetrischen Daten ab. Dabei kann der Basislinienbereich vor und nach der Reaktionsphase hervorgehoben werden. Falls die Reaktion nicht zu langsam ist, ist ihr Startpunkt deutlich zu definieren, denn ein thermisches Gleichgewicht muss vorher festgestellt werden. Somit gibt es gewöhnlich kein Problem mit dem Einsetzen von Integrationsgrenzen vor der Reaktionsphase. Ganz anders sieht es mit der Auswahl von Grenzen nach der Reaktionsphase, weil es aus dem Wärmestrom visuell nicht immer klar ist, ob die Reaktion schon abgelaufen bzw. ein Gleichgewicht eingetreten ist [29]. In Abb. 47 sind drei Fälle mit dem Einsetzen von Integrationsgrenzen bei der Auswertung dargestellt.

Der erste Fall (Abb. 47 a) zeigt ein komplett falsches Einsetzen von Grenzen nach der Reaktionsphase. Die Anfangsgrenze liegt nicht weit genug vom Temperaturpeak und schließt dementsprechend noch die Reaktionsphase ein. Die Endgrenze muss auch weiter rechts platziert werden, bis das Gleichgewicht endet und eine Kalibrierphase startet. Im zweiten Fall (Abb. 47 b) wurde die Endgrenze der Basislinie nach der Reaktion richtig eingesetzt. Und im letzten Beispiel (Abb. 47 c) sind die beiden Grenzen richtig ausgewählt, damit das Gleichgewichtskriterium erfüllt ist [106, 107]. Die Reaktionsenthalpie steigt dabei gesetzmäßig. Der Unterschied zwischen den Ergebniswerten bei der falschen Einstellung von Grenzen und der richtigen Vorgehensweise beträgt 3.1 und jeweils 2.1 %, was natürlich wesentlich ist.

Das Temperaturgleichgewicht kann aber nicht immer 100%-Umsatz gewährleisten. Deswegen soll der Umsatz nach dem Erreichen eines voraussichtlichen Endpunktes der Reaktion analytisch zur Kontrolle bestimmt werden.

Um die Basislinienkorrektur des Wärmestromes und die Integration der Fläche unter dem Wärmestrom zur Ermittlung der gesamten entwickelten Wärme zu automatisieren, wurde ein jeweiliger Algorithmus ins Mathematica-Sheet eingesetzt. Das Sheet ermöglicht die Ergebnisse in Form einer XLS-Tabelle zu speichern.

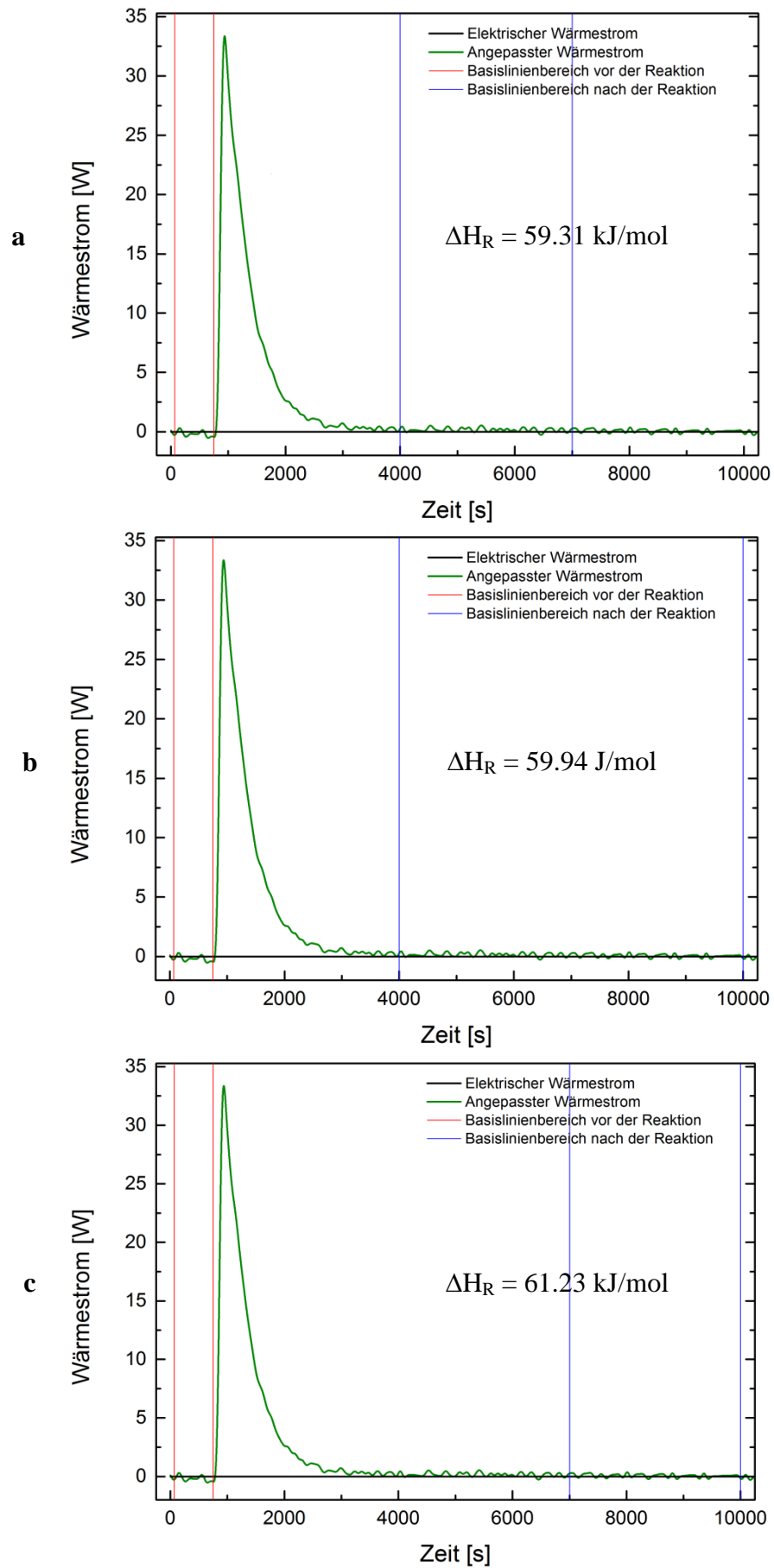


Abb. 47: Einsetzen von Integrationsgrenzen bei der Datenauswertung:
a) falsch; b) falsch; c) richtig.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Optimierung des Kalorimeters

Bei der Optimierung des Kalorimeters bezüglich seiner Zeitkonstante sind die Wärmekapazität des Kalorimeters und der Wärmedurchgangswert die entscheidenden Parameter. Je kleiner die Wärmekapazität des Systems und größer der Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Kühlraum ist, desto weniger Zeit wird benötigt, um das System abzukühlen, und desto kleiner ist dementsprechend die Zeitkonstante (Gl. 4.89). Es gibt einige Varianten zur Optimierung des Kalorimeters:

- Austausch von Gerätekomponenten gegen andere mit kleinerer Wärmekapazität aufgrund anderen Materials/anderer Masse (z.B. Reaktor, Rührer, Heizpatrone, Reaktionsmasse);
- Änderung der aktiven Austauschfläche durch das Variieren der Leistungsverteilung in der Heizpatrone;
- Austausch von Gerätekomponenten gegen andere mit unterschiedlicher Geometrieform oder/und Abmessung, um bessere Bedingungen für den Prozess des Wärmeüberganges zu gewährleisten (z.B. Reaktor, Rührer, Heizpatrone);
- Intensivieren der Durchmischung der Reaktionsmasse durch die Erhöhung der Rührerdrehzahl;

In der vorliegenden Arbeit wurden die Optimierungsmöglichkeiten des isoperibolen Kalorimeters CalWin untersucht. Da die Wärmekapazität des Reaktors und um so mehr der Einbauten viel kleiner als die Wärmekapazität der Reaktionsmasse bzw. des Inhaltes ist, konnte die Zeitkonstante des Kalorimeters bevorzugt durch die Erhöhung des Wärmeübergangs verkürzt werden. Um die Zeitkonstante des isoperibolen Kalorimeters CalWin untersuchen zu können, wurden die Messungen beim Einsatz von verschiedenen Gerätekomponenten durchgeführt, durch die die Zeitkonstante beeinflusst wird. Bei der Auswahl von Rührern und Rührstäben wurde auch die Rührerdrehzahl variiert.

Nach der PECKET'schen Gleichung (Gl. 4.95) in Bezug auf den Fall des isoperibolen Kalorimeters CalWin kommt der Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Ballastgefäß durch die Reaktorwand und vom Ballastgefäß zum Mantel durch die gesamte Ballastgefäß-Mantelwand (der Spalt zwischen dem Ballastgefäß und Mantel ist zu vernachlässigen) nicht nur auf die Wärmeleiteigenschaften der Wand, sondern auch auf die Wärmeübertragung zur inneren und von der äußeren Wand an (Gl. 6.1, 6.2).

$$\frac{1}{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}} = \frac{1}{\alpha_R \cdot A_{R, inner}} + \frac{d_{R, w}}{\lambda_{R, w} \cdot A_R} + \frac{1}{\alpha_B \cdot A_{R, \text{äußer}}} \quad \text{Gl. 6.1}$$

$$\frac{1}{(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}} = \frac{1}{\alpha_B \cdot A_{B+M, inner}} + \frac{d_{B+M, w}}{\lambda_{B+M, w} \cdot \overline{A_{B+M}}} + \frac{1}{\alpha_M \cdot A_{B+M, \text{äußer}}} \quad \text{Gl. 6.2}$$

Dabei bedeuten:

$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$	=	der Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Ballastgefäß [W/K]
α_R	=	der Wärmeübergangskoeffizient des Reaktors [W/(m ² ·K)]
$A_{R, inner}$	=	die innere Austauschfläche des Reaktors [m ²]
$A_{R, \text{äußer}}$	=	die äußere Austauschfläche des Reaktors [m ²]
$d_{R, w}$	=	die Reaktorwanddicke [m]
$\lambda_{R, w}$	=	die Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwand [W/(m·K)]
$\overline{A_R}$	=	die mittlere Austauschfläche des Reaktors [m ²]
α_B	=	der Wärmeübergangskoeffizient des Ballastgefäßes [W/(m ² ·K)]
$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$	=	der Wärmedurchgangswert vom Ballastgefäß zum Mantel [W/K]
$A_{B+M, inner}$	=	die innere Austauschfläche der gesamten Ballastgefäß-Mantelwand [m ²]
$A_{B+M, \text{äußer}}$	=	die äußere Austauschfläche der gesamten Ballastgefäß-Mantelwand [m ²]
$d_{B+M, w}$	=	die Ballastgefäß-Mantelwanddicke [m]
$\lambda_{B+M, w}$	=	die Wärmeleitfähigkeit der Ballastgefäß-Mantelwand [W/(m·K)]
$\overline{A_{B+M}}$	=	die mittlere Austauschfläche der Ballastgefäß-Mantelwand [m ²]
α_M	=	der Wärmeübergangskoeffizient des Mantels [W/(m ² ·K)]

6.1.1 Auswahl des Magnetrührstabes für das Ballastgefäß

Die Wärmeübertragung von der äußeren Reaktorwand in das Ballastgefäß wird durch die jeweilige *NUSSELT-Zahl* ausgedrückt, die ein dimensionsloser Wärmeübergangskoeffizient ist (Gl. 6.3) [103].

$$Nu_B = \frac{\alpha_B \cdot d_{B, rühr}}{\lambda_{B+M, w}} \quad \text{Gl. 6.3}$$

Dabei bedeuten:

Nu_B	=	die NUSSELT-Zahl im Ballastgefäß [-]
α_B	=	der Wärmeübergangskoeffizient des Ballastgefäßes [W/(m ² ·K)]
$d_{B, rühr}$	=	Rührerdurchmesser im Ballastgefäß [m]
$\lambda_{B+M, w}$	=	die Wärmeleitfähigkeit der Ballastgefäß-Mantelwand [W/(m·K)]

Die mittlere NUSSELT-Zahl für das Ballastgefäß des Kalorimeters CalWin hängt von seiner Größe und mindestens von zwei Kennzahlen, von der PRANDTL- und REYNOLDS-Zahl, ab (Gl. 6.4). Die wichtige Annahme ist, dass die dynamische Viskosität des Inhaltes vom Ballastgefäß im Flüssigkeitskern $\eta_{B, inh}$ der dynamischen Viskosität des Films auf der Wand $\eta_{B, inh, w}$ gleich ist [8]. Die Exponenten c , m , n und e können für verschiedene spezielle Fälle aus jeweiligen Tabellen genommen werden [108, 109, 110].

$$Nu_B = c \cdot Re_B^m \cdot Pr_B^n \cdot \left(\frac{\eta_{B, inh}}{\eta_{B, inh, w}} \right)^e \quad \text{Gl. 6.4}$$

Während die PRANDTL-Zahl die Stoffgrößen des Inhaltes vom Ballastgefäß charakterisiert (Gl. 6.5), bestimmt die REYNOLDS-Zahl die Strömungsform im Ballastgefäß und schließt unter anderem den Durchmesser des Rührstabes sowie die Rührerdrehzahl ein (Gl. 6.6). Deshalb spielt die Auswahl des Magnetrührstabes für das Ballastgefäß beim Optimieren des Kalorimeters bezüglich seiner Zeitkonstante eine wichtige Rolle.

$$Pr_B = \frac{\eta_{B, inh} \cdot c_{p, inh, B}}{\lambda_{B, inh}} \quad \text{Gl. 6.5}$$

$$Re_B = \frac{\rho_{B, inh} \cdot N_B \cdot (d_{B, rühr})^2}{\eta_{B, inh}} \quad \text{Gl. 6.6}$$

Dabei bedeuten:

$\eta_{B, inh}$	=	die dynamische Viskosität des Inhaltes vom Ballastgefäß [Pa·s]
Pr_B	=	die PRANDTL-Zahl für das Ballastgefäß [W/(m·K)]
$c_{p, inh, B}$	=	die spezifische Wärmekapazität des Inhaltes vom Ballastgefäß [W/(m·K)]
$\lambda_{B, inh}$	=	die Wärmeleitfähigkeit des Inhaltes vom Ballastgefäß [W/(m·K)]
Re_B	=	die REYNOLDS-Zahl für das Ballastgefäß [-]
$\rho_{B, inh}$	=	die Dichte des Inhaltes vom Ballastgefäß [kg/m ³]
N_B	=	die Rührerdrehzahl im Ballastgefäß [min ⁻¹]
$d_{B, rühr}$	=	der Rührerdurchmesser im Ballastgefäß [m]

Mit der Aufgabe einen Magnetrührstab mit der für die Durchmischung des Inhaltes im Ballastgefäß optimalen Länge festzustellen, wurden vier Rührstäbe mit unterschiedlichen Längen von 50, 60, 70, 80 mm (Abb. 48) herangezogen.

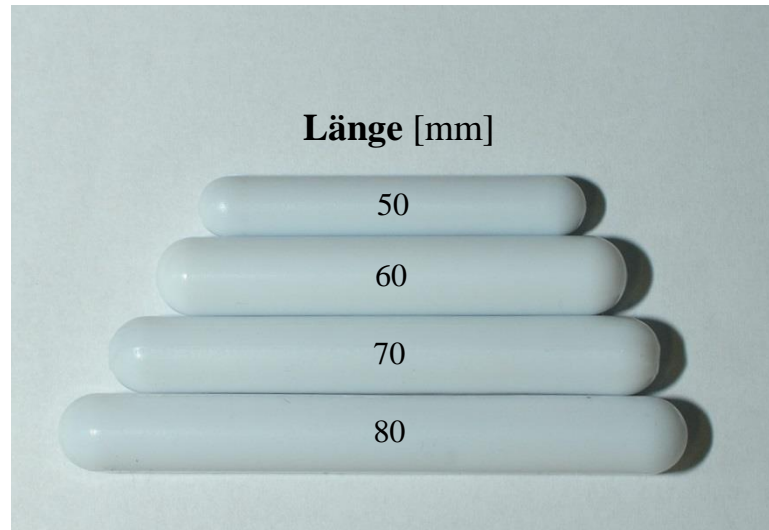


Abb. 48: Die in der Arbeit verwendeten Magnetrührstäbe

Die Experimente bestanden in dem Wärmeeintrag in Form eines Impulses mittels einer Heizpatrone ins mit Wasser befüllte Kalorimeter innerhalb einer Stunde. Alle konstanten und variierten Parameter der Messreihe enthält Tab. 2.

Tab. 2: Konstante und variierte Parameter bei Auswahl des Magnetrührstabes

Konstante Parameter	Reaktor	Stahl
	Rührer	Blatt
	Rührerdrehzahl N_R [min⁻¹]	200
	Dicke der Heizpatrone $d_{\text{Heizpatrone}}$ [mm]	8.0
	Masse von Wasser im Reaktor $m_{\text{Wasser, R}}$ [kg]	0.800
	Masse von Wasser im Ballastgefäß $m_{\text{Wasser, B}}$ [kg]	1.950
	Manteltemperatur T_M [°C]	25
	Leistungsgröße \dot{Q}_{El} [W]	15
	Kalibrierdauer t_{Kal} [h]	1
Varierte Parameter	Rührstablänge $l_{Rühr}$ [mm]	50; 60; 70; 80
	Rührstabdrehzahl N_B [min⁻¹]	150; 200; 250; 300

Die Ergebniswerte von Wärmekapazitäten, Wärmedurchgangswerten, Kühlkonstanten, Zeitkonstanten des Systems und relativen Fehlern der ausgewerteten Wärme gegenüber der Eingetragenen setzen Tab. 3-6 zusammen.

Tab. 3: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem 50mm-Rührstab

N_B [min ⁻¹]	150	200	250	300
C_R [kJ/K]	3.75	3.89	3.85	3.82
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ [W/K]	17.62	19.05	20.40	21.74
$\tau_{Kühl,R}$ [s]	522	510	503	475
$\tau_{Sys,R}$ [s]	213	204	189	176
$f_{rel,R}$ [%]	-0.27	-0.94	0.28	0.29
C_B [kJ/K]	8.78	8.71	8.59	8.65
$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$ [W/K]	29.07	29.23	29.42	31.15
$\tau_{Kühl,B}$ [s]	552	542	534	493
$\tau_{Sys,B}$ [s]	302	298	292	278
$f_{rel,B}$ [%]	0.48	-0.55	-1.01	-0.75

Tab. 4: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem 60mm-Rührstab

N_B [min ⁻¹]	150	200	250	300
C_R [kJ/K]	3.76	3.78	3.83	3.74
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ [W/K]	20.02	21.47	23.74	25.71
$\tau_{Kühl,R}$ [s]	514	478	451	382
$\tau_{Sys,R}$ [s]	188	176	161	145
$f_{rel,R}$ [%]	-0.15	-0.36	-0.21	-0.42
C_B [kJ/K]	9.07	8.72	8.62	8.91
$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$ [W/K]	30.75	32.42	34.01	35.98
$\tau_{Kühl,B}$ [s]	513	500	461	444
$\tau_{Sys,B}$ [s]	297	269	253	248
$f_{rel,B}$ [%]	-0.17	-0.91	-1.41	-0.40

Tab. 5: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem 70mm-Rührstab

N_B [min ⁻¹]	150	200	250	300
C_R [kJ/K]	3.67	3.66	3.69	3.75
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ [W/K]	21.56	25.00	26.65	28.99
$\tau_{Kühl,R}$ [s]	450	430	402	376
$\tau_{Sys,R}$ [s]	170	146	138	129
$f_{rel,R}$ [%]	-0.03	-0.46	-0.41	0.34
C_B [kJ/K]	8.59	8.99	8.93	8.72
$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$ [W/K]	33.71	36.36	37.63	38.86
$\tau_{Kühl,B}$ [s]	471	428	424	407
$\tau_{Sys,B}$ [s]	255	247	237	224
$f_{rel,B}$ [%]	-1.11	0.27	-0.55	-0.82

Tab. 6: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem 80mm-Rührstab

N_B [min ⁻¹]	150	200	250	300
C_R [kJ/K]	3.78	3.68	3.70	3.66
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ [W/K]	25.86	28.13	31.06	33.73
$\tau_{Kühl,R}$ [s]	412	386	367	353
$\tau_{Sys,R}$ [s]	146	131	119	108
$f_{rel,R}$ [%]	0.55	-0.77	-0.03	-0.13
C_B [kJ/K]	8.65	8.98	8.99	9.11
$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$ [W/K]	37.01	38.75	39.23	40.65
$\tau_{Kühl,B}$ [s]	426	404	393	378
$\tau_{Sys,B}$ [s]	234	232	229	224
$f_{rel,B}$ [%]	-0.10	-0.05	-0.14	-0.40

Aus den gegebenen Tabellen ist zu sehen, dass die am Prozess beteiligte Wärmekapazität sowohl im Reaktor als auch im Ballastgefäß praktisch konstant blieb. Beim Einsatz von jedem Rührstab wurde der Wärmedurchgang vom Ballastgefäß zum Mantel $(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$ mit der zunehmenden Rührstabdrehzahl N_B und der jeweiligen Wärmeübergangszahl α_B gesetzmäßig erhöht (Gl.

6.2). Der Wärmedurchgang vom Reaktor zum Ballastgefäß $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ wurde bei höherer Rührstabdrehzahl N_B und konstanter Rührerdrehzahl im Reaktor N_R auch dadurch vergrößert, dass sich die Wärmeübergangszahl im Ballastgefäß α_B steigerte (Gl. 6.1). Die Abhängigkeit der Wärmedurchgangswerte von der Rührstabdrehzahl ist in Abb. 49 und 50 dargestellt.

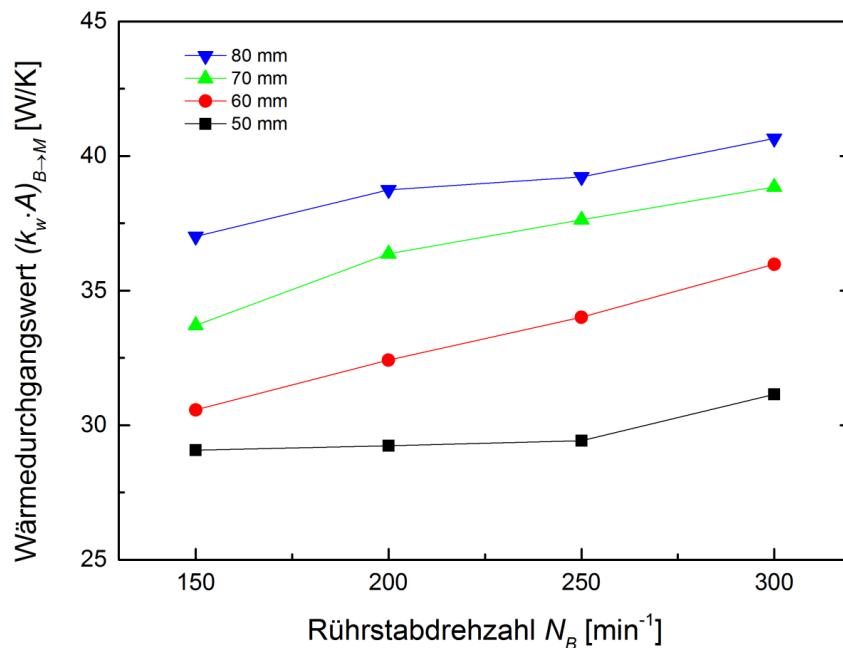


Abb. 49: Wärmedurchgangswert vom Ballastgefäß zum Mantel beim Einsatz verschiedener Rührstäbe

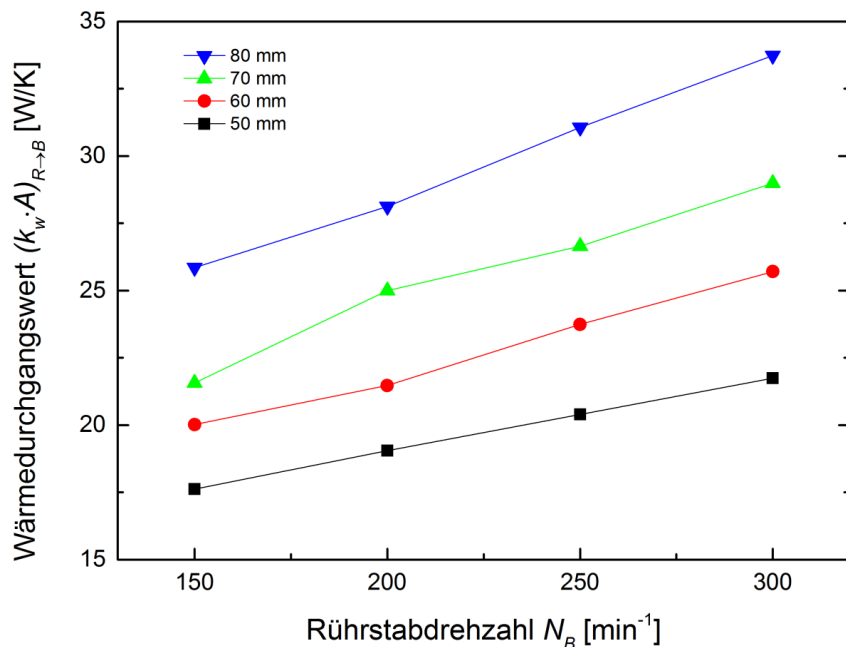


Abb. 50: Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Ballastgefäß beim Einsatz verschiedener Rührstäbe

Die längeren Stäbe waren effektiver und die Versuche mit dem 80mm-Rührstab bei 250 und 300 min^{-1} zeigten einen Wärmedurchgang von mehr als 39 W/K zum Mantel und einen von mehr als 30 W/K zum Ballastgefäß. Da die Wärmekapazitätswerte konstant waren und die

Wärmedurchgänge verbessert wurden, konnte auch die Verkürzung von Kühlkonstanten (Abb. 51) und Systemzeitkonstanten im Reaktor sowie Ballastgefäß (Abb. 52 a und b) beobachtet werden. Relative Fehler der berechneten gesamten Wärme für alle Experimente überschritten den Wert 1.5 % nicht und waren bevorzugt kleiner bei der Auswertung über den Reaktor.

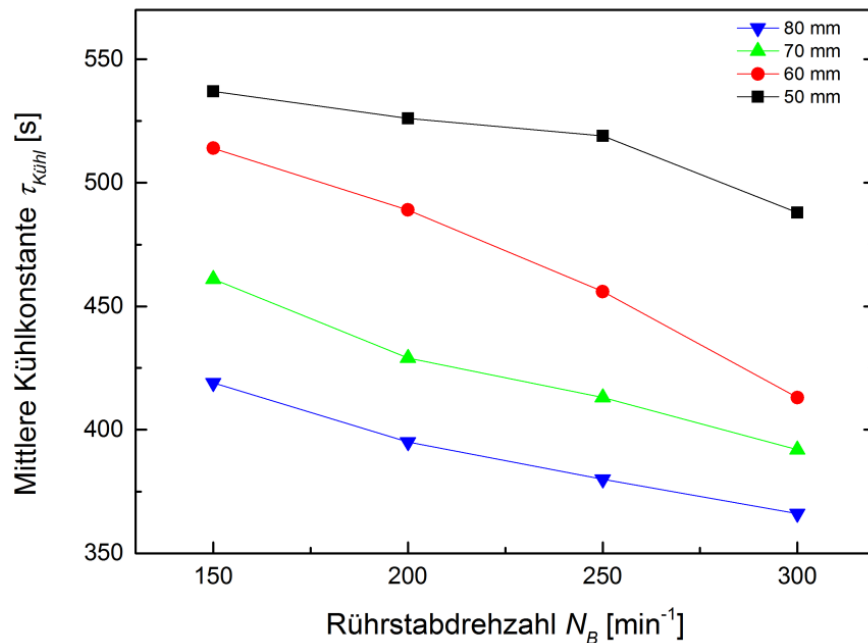


Abb. 51: Mittlere Kühlkonstante des Kalorimeters beim Einsatz verschiedener Rührstäbe

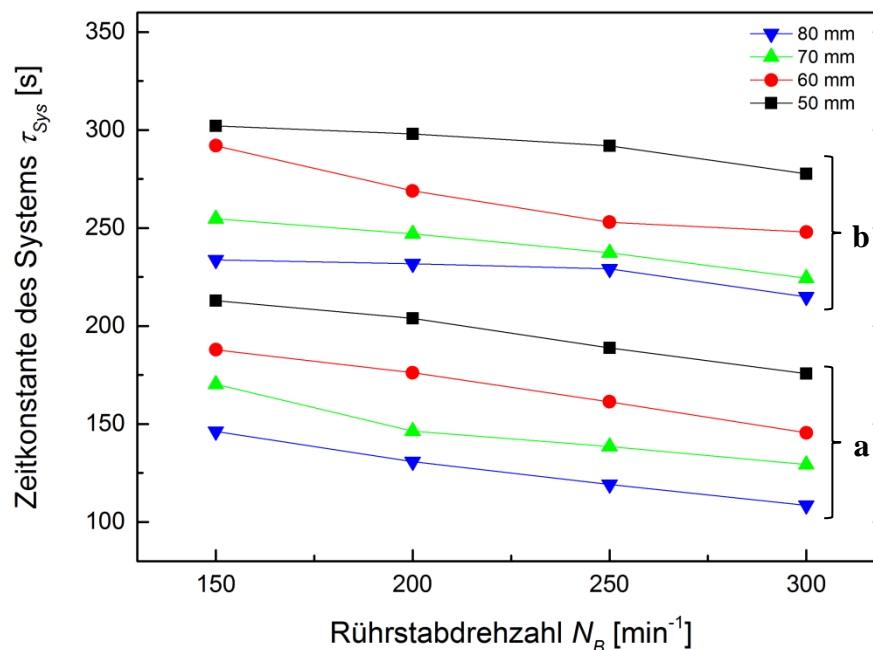


Abb. 52: Zeitkonstante des Systems beim Einsatz verschiedener Rührstäbe: a) Reaktor; b) Ballastgefäß

Für weitere Versuche passte somit der Magnetrührstab mit der Länge 80 mm optimal. Obwohl die Drehzahl von 300 min⁻¹ zur kleinsten Zeitkonstante des Kalorimeters führte, wurde entschieden, zur Vermeidung einer zu intensiven Vermischung im Ballastgefäß mit der Drehzahl

250 min⁻¹ zu arbeiten. Die zu intensive Vermischung verursacht gewöhnlich unerwünschte Rührleistung. Darüber hinaus kann das Wasser im Ballastgefäß mit dem Deckelteil einen zusätzlichen Kontakt haben, was zur Zunahme der Wärmekapazität und der jeweiligen Zeitkonstante hätte führen können.

6.1.2 Auswahl des Rührers für den Reaktor

Die Wärmeübertragung zur inneren Reaktorwand kann analog der Wärmeübertragung zur äußeren Reaktorwand durch eine *NUSSELT-Zahl* charakterisiert werden:

$$Nu_R = \frac{\alpha_R \cdot d_{R, rühr}}{\lambda_{R, w}} \quad \text{Gl. 6.7}$$

Dabei bedeuten:

Nu_R	=	die NUSSELT-Zahl für den Reaktor [-]
α_R	=	der Wärmeübergangskoeffizient des Reaktors [W/(m ² ·K)]
$d_{R, rühr}$	=	Rührerdurchmesser im Reaktor [m]
$\lambda_{R, w}$	=	die Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwand [W/(m·K)]

Solche Faktoren wie die Strömungsform im Reaktor, die Geometrieform und Größe des Rührers sowie die Stoffgrößen der Reaktionsmasse bzw. des Reaktorinhaltes beeinflussen die mittlere NUSSELT-Zahl und können durch die REYNOLDS- und die PRANDTL-Zahl dargestellt werden (Gl. 6.8, 6.9 und 6.10).

$$Nu_R = c \cdot Re_R^m \cdot Pr_R^n \cdot \left(\frac{\eta_{R, rm}}{\eta_{R, rm, w}} \right)^e \quad \text{Gl. 6.8}$$

$$Re_R = \frac{\rho_{R, rm} \cdot N_R \cdot (d_{R, rühr})^2}{\eta_{R, rm}} \quad \text{Gl. 6.9}$$

$$Pr_R = \frac{\eta_{R, rm} \cdot c_{p, rm, R}}{\lambda_{R, rm}} \quad \text{Gl. 6.10}$$

Dabei bedeuten:

Nu_R	=	die NUSSELT-Zahl für den Reaktor [-]
$\eta_{R, rm}$	=	die dynamische Viskosität der Reaktionsmasse im Flüssigkeitskern [Pa·s]
$\eta_{R, rm, w}$	=	die dynamische Viskosität des Films auf der Reaktorwand [Pa·s]
c, m, n, e	=	tabellarische dimensionslose Exponenten [-]
Re_R	=	die REYNOLDS-Zahl für den Reaktor [-]

Pr_R	=	die PRANDTL-Zahl für den Reaktor [W/(m·K)]
$c_{p, rm, R}$	=	die spezifische Wärmekapazität der Reaktionsmasse im Reaktor [W/(m·K)]
$\lambda_{R, rm}$	=	die Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsmasse im Reaktor [W/(m·K)]
$\rho_{R, rm}$	=	die Dichte der Reaktionsmasse im Reaktor [kg/m ³]
N_R	=	die Rührerdrehzahl im Reaktor [min ⁻¹]
$d_{R, rühr}$	=	der Rührerdurchmesser im Reaktor [m]

Die REYNOLDS-Zahl für den Reaktor hängt wie die PRANDTL-Zahl von den Stoffeigenschaften der Reaktionsmasse, aber auch von der Rührerdrehzahl und dem Durchmesser des Rührers ab. Um den Einfluss des Reaktorührers auf den Wärmedurchgang und dementsprechend auf die Zeitkonstante des Kalorimeters zu untersuchen, wurden vier verschiedene Rührer, langsam (Blatt, Anker und Inter-MIG) und schnell laufende (Impeller), eingesetzt (Abb. 53).

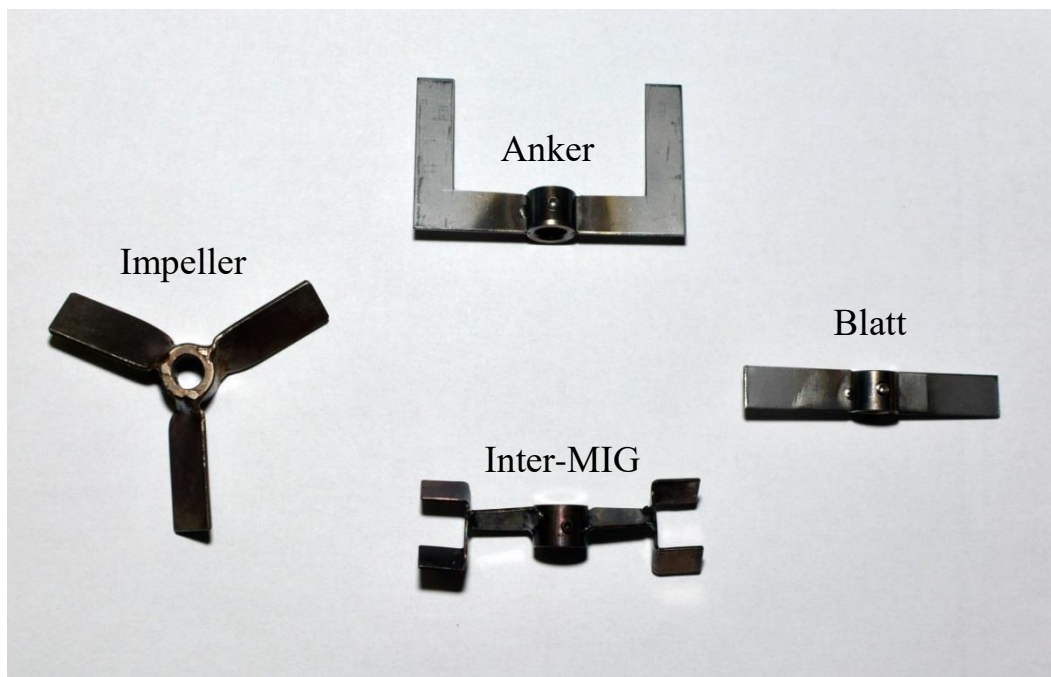


Abb. 53: Die in der Arbeit verwendeten Rührer

Wie beim Einsatz verschiedener Rührstäbe wurde der Wärmeeintrag in Form eines Impulses mittels der Heizpatrone ins mit Wasser befüllte Kalorimeter innerhalb einer Stunde realisiert. Alle konstanten und variierten Parameter der Messreihe enthält Tab. 7.

Tab. 7: Konstante und variierte Parameter bei Auswahl des Rührers

Konstante Parameter	Reaktor	Stahl
	Rührstablänge $l_{Rühr}$ [mm]	80
	Rührerdrehzahl N_B [min^{-1}]	250
	Dicke der Heizpatrone $d_{Heizpatrone}$ [mm]	8.0
	Masse von Wasser im Reaktor $m_{Wasser, R}$ [kg]	0.800
	Masse von Wasser im Ballastgefäß $m_{Wasser, B}$ [kg]	1.950
	Manteltemperatur T_M [$^{\circ}\text{C}$]	25
	Leistungsgröße \dot{Q}_{El} [W]	15
	Kalibrierdauer t_{Kal} [h]	1
Varierte Parameter	Rührer	Blatt; Anker; Inter-MIG; Impeller
	Rührerdrehzahl N_R [min^{-1}]	150; 200; 250; 300

In Tab. 8-11 sind die Ergebniswerte von Wärmekapazitäten, Wärmedurchgangswerten, Kühlkonstanten, Zeitkonstanten des Systems und relativen Fehlern der ausgewerteten Wärme gegenüber der Eingetragenen dargestellt

Tab. 8: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem Blattrührer

N_R [min ⁻¹]	150	200	250	300
C_R [kJ/K]	3.80	3.70	3.63	3.60
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ [W/K]	31.15	31.98	32.36	34.47
$\tau_{Kühl,R}$ [s]	369	367	348	341
$\tau_{Sys,R}$ [s]	122	116	112	104
$f_{rel,R}$ [%]	0.30	-0.03	0.13	-0.65
C_B [kJ/K]	8.86	8.99	8.61	8.20
$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$ [W/K]	40.72	39.23	39.99	40.04
$\tau_{Kühl,B}$ [s]	396	392	369	365
$\tau_{Sys,B}$ [s]	218	229	215	205
$f_{rel,B}$ [%]	-0.40	-0.14	-0.34	0.31

Tab. 9: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem Ankerrührer

N_R [min ⁻¹]	150	200	250	300
C_R [kJ/K]	3.77	3.68	3.48	3.40
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ [W/K]	32.12	33.10	34.56	35.71
$\tau_{Kühl,R}$ [s]	370	360	346	341
$\tau_{Sys,R}$ [s]	117	111	101	95
$f_{rel,R}$ [%]	0.87	-0.02	-0.19	-0.14
C_B [kJ/K]	8.68	8.78	8.55	8.23
$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$ [W/K]	40.29	39.55	38.89	38.07
$\tau_{Kühl,B}$ [s]	385	381	365	362
$\tau_{Sys,B}$ [s]	215	222	220	216
$f_{rel,B}$ [%]	-0.42	-0.41	-0.47	-0.96

Tab. 10: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem Inter-MIG-Rührer

N_R [min ⁻¹]	150	200	250	300
C_R [kJ/K]	3.78	3.79	3.80	3.69
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ [W/K]	27.74	30.01	31.66	32.41
$\tau_{Kühl,R}$ [s]	361	360	358	356
$\tau_{Sys,R}$ [s]	136	126	120	114
$f_{rel,R}$ [%]	-0.02	0.03	0.10	0.03
C_B [kJ/K]	9.10	8.77	8.76	8.74
$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$ [W/K]	41.34	41.03	41.00	40.54
$\tau_{Kühl,B}$ [s]	396	387	385	375
$\tau_{Sys,B}$ [s]	220	214	214	216
$f_{rel,B}$ [%]	-0.13	-0.61	-0.17	-0.17

Tab. 11: Ergebnistabelle für die Experimente mit dem Impellerrührer

N_R [min ⁻¹]	150	200	250	300
C_R [kJ/K]	3.71	3.72	3.57	3.46
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ [W/K]	31.96	32.73	33.34	33.71
$\tau_{Kühl,R}$ [s]	361	352	349	344
$\tau_{Sys,R}$ [s]	116	114	107	103
$f_{rel,R}$ [%]	0.93	-0.12	-0.07	-0.27
C_B [kJ/K]	8.93	8.76	8.59	8.44
$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$ [W/K]	40.53	40.54	39.86	39.23
$\tau_{Kühl,B}$ [s]	386	382	373	363
$\tau_{Sys,B}$ [s]	220	216	215	215
$f_{rel,B}$ [%]	-1.19	-0.32	-0.14	-0.18

Die Wärmekapazität sowohl im Reaktor als auch im Ballastgefäß nahm ähnliche Werte an, was auf ihre Konstanz hingewiesen hat. Beim Einsatz von jedem Rührer wurde der Wärmedurchgang vom Reaktor zum Ballastgefäß $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ mit der zunehmenden Rührerdrehzahl N_R und der

jeweiligen Wärmeübergangszahl α_R gesetzmäßig erhöht (Gl. 6.1). Der Wärmedurchgang vom Ballastgefäß zum Mantel $(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$ wurde bei höherer Rührerdrehzahl im Reaktor N_R und konstanter Rührstabdrehzahl N_B grundsätzlich verkleinert. Das kann dadurch erklärt werden, dass die Wärmeübergangszahl im Mantel α_M aufgrund des Problems der Kurzschlussströmung [22] nicht immer gleich war. Als Folge erhält man keinen konstanten Wärmedurchgangswert vom Ballastgefäß zum Mantel (Gl. 6.2). Die graphischen Abhängigkeiten der Wärmedurchgangswerte von der Rührerdrehzahl sind in Abb. 54 und 55 dargestellt.

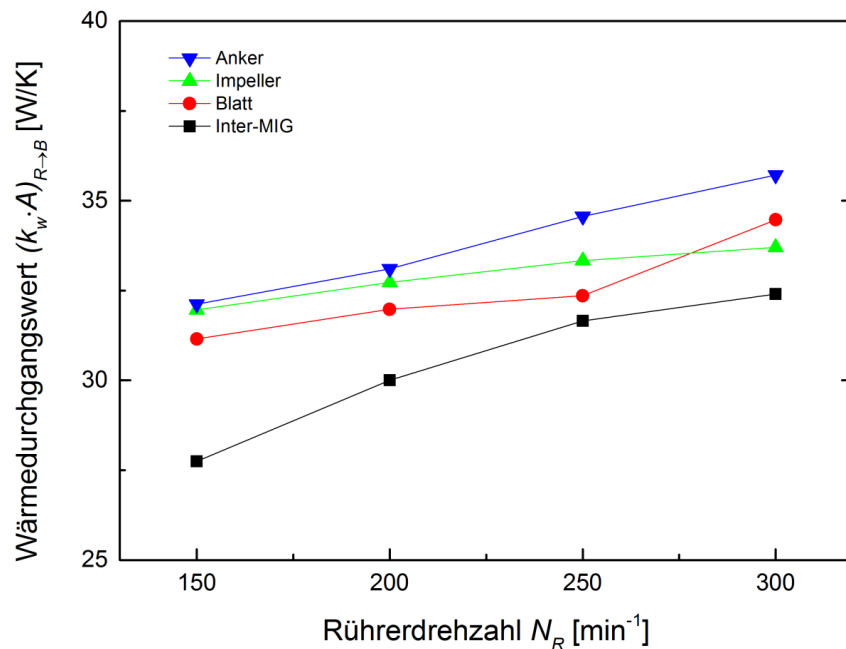


Abb. 54: Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Ballastgefäß beim Einsatz verschiedener Rührer

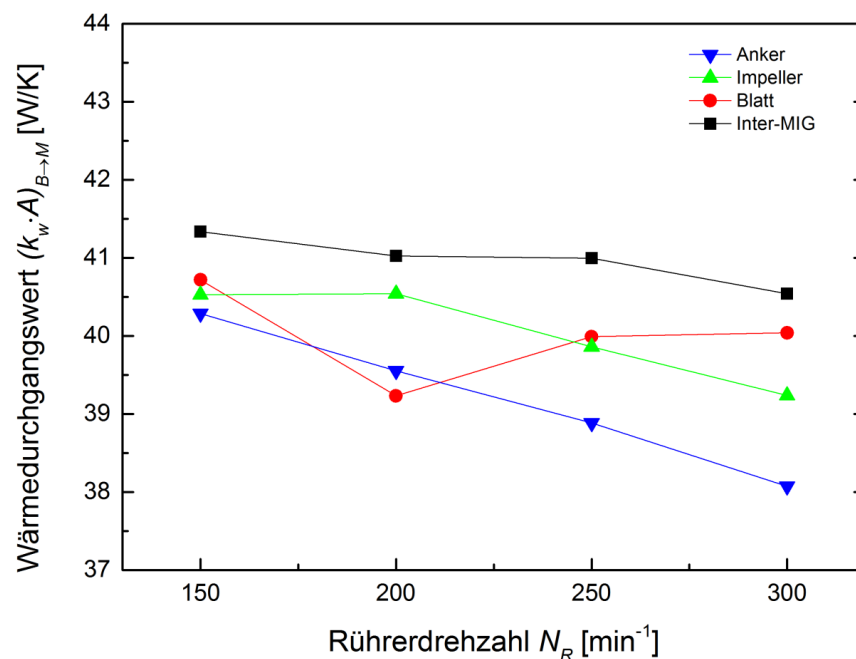


Abb. 55: Wärmedurchgangswert vom Ballastgefäß zum Mantel beim Einsatz verschiedener Rührer

Die Versuche mit dem Ankerrührer bei 250 und 300 min^{-1} zeigten den größten Wärmedurchgang vom Reaktor zum Ballastgefäß. Da die Wärmekapazitätswerte konstant waren, konnte auch die Verkürzung von Kühlkonstanten (Abb. 56) und Systemzeitkonstanten im Reaktor (Abb. 57 a) beobachtet werden. Die Systemzeitkonstanten im Ballastgefäß haben sich tatsächlich nicht geändert (Abb. 57 b). Der relative Fehler der ausgewerteten Wärme bei allen Versuchen überschritt den Wert 1.5 % nicht und war bevorzugt kleiner bei der Auswertung über den Reaktor. Für eine weitere Optimierung wurde den Ankerrührer mit der Drehzahl 250 min^{-1} ausgewählt.

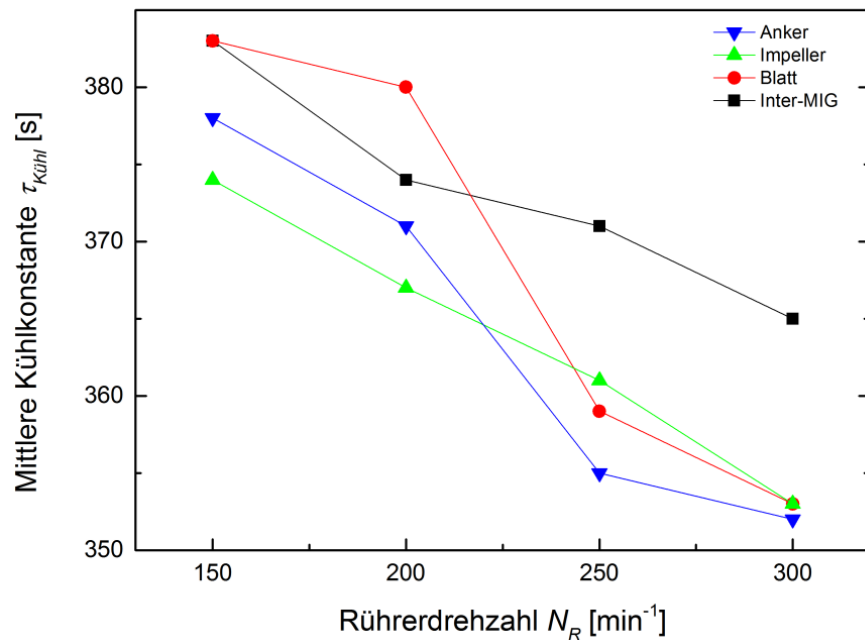


Abb. 56: Mittlere Kühlkonstante beim Einsatz verschiedener Rührer

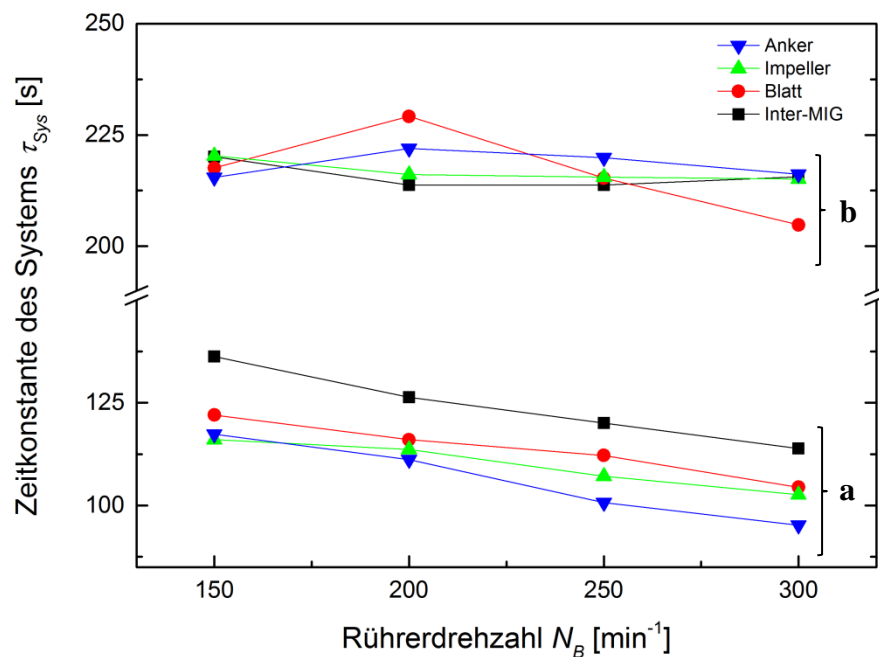


Abb. 57: Zeitkonstante des Systems beim Einsatz verschiedener Rührer: a) Reaktor; b) Ballastgefäß

6.1.3 Auswahl des Reaktors

Auswahl des Reaktors beim Optimieren der Zeitkonstante des Kalorimeters ist einer der wichtigsten Punkten. Erstens verfügt der ausgewählte Reaktor, ausgehend von dem Material, seiner Geometrieform und Wanddicke, über eine Wandzeitkonstante (Gl. 4.90), die die Grenzen für das mögliche Fixieren der zeitlichen Änderungen der im System vorhandenen Wärme setzt. Das heißt, alle Wärmestromänderungen, die schneller als die aus der Wandzeitkonstante berechnete Zeitdauer für die Wärmeleitung sind, können nicht betrachtet werden. Außerdem wird für die Wandzeitkonstante eines Reaktors empfohlen, einen definierten Wert von 3.5 s nicht zu überschreiten, damit sich der Wärmestrom nicht verzerren könnte [8]. Zweitens erfolgt die Akkumulation einer Wärmemenge an jeder Reaktorwand während der Reaktions- oder Kalibrierungsphase. Die Prozesse der Wärmeleitung und -akkumulation an der Reaktorwand bestimmen die Wanddynamik des Reaktors und tragen wesentlich zur Trägheit des Systems sowie zum Antwortverhalten auf Temperaturänderungen des Kalorimeters bei.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vier Reaktoren aus unterschiedlichen Materialien Bronze [111], Kupfer [112], Aluminium [113] und Stahl [114] (Abb. 58) und mit verschiedenen Geometrieformen (Abb. 59) untersucht.

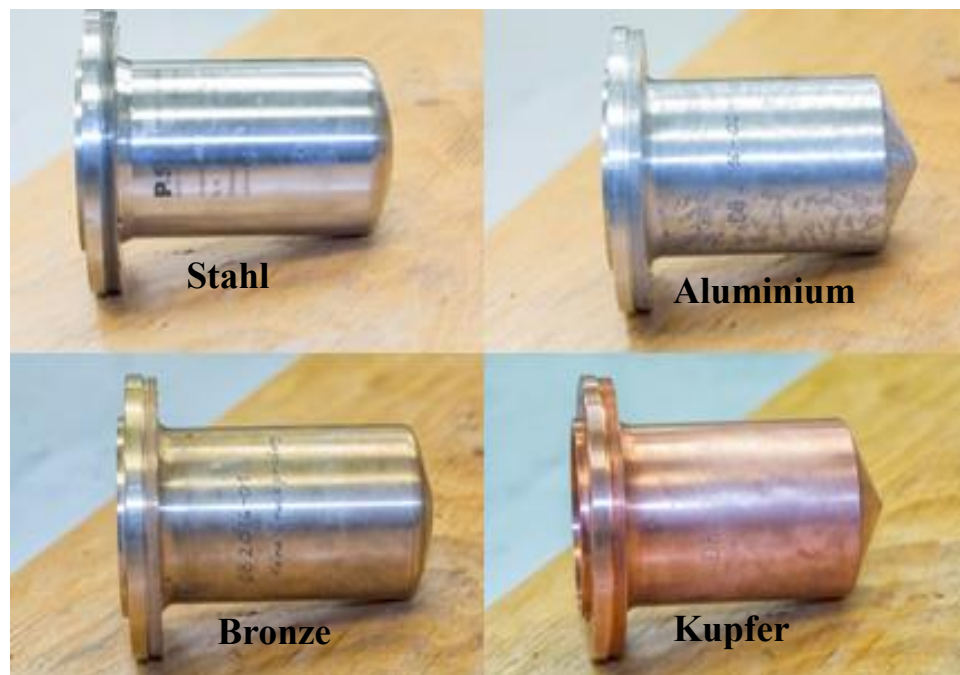


Abb. 58: Die in der Arbeit verwendeten Reaktoren

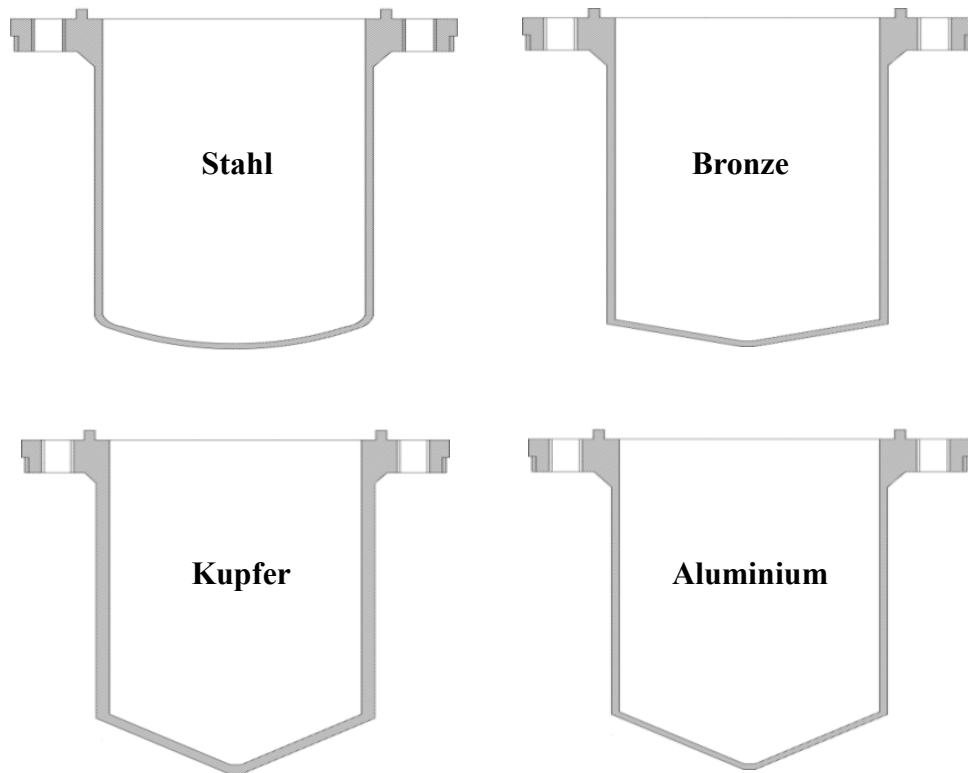


Abb. 59: Geometrieform der verwendeten Reaktoren

In Tab. 12 sind einige relevante Charakteristika der untersuchten Reaktoren dargestellt. Nebst Tabellenwerten wie spezifische Wärmekapazität c_p , Dichte ρ und Wärmeleitfähigkeit λ enthält die Tabelle die Reaktormasse m_R , die Wärmekapazität $C_{p,R}$, die mittlere aktive Austauschfläche \bar{A}_R (ausgehend von 800 mL der Reaktionsmasse) (Gl. 4.93) und die Wandzeitkonstante $\tau_{R,w}$ (Gl. 4.90).

Tab. 12: Charakteristika der untersuchten Reaktoren

Charakteristika	Reaktormaterial			
	Stahl	Bronze	Kupfer	Aluminium
m_R [kg]	2.87	3.68	4.33	1.00
c_p [J/(kg · K)]	500	380	380	900
$C_{p,R}$ [J/K]	1425	1399	1647	900
\bar{A}_R [m ²]	0.03564	0.04194	0.04220	0.04106
ρ [kg/m ³]	7900	8800	8900	2700
λ [W/(K · m)]	15	64	383	110-140
$\tau_{R,w}$ [s]	2.37	0.20	0.47	0.22

In jedem mit dem Wasser befüllten Reaktor wurde eine definierte Wärmeleistung mittels der Heizpatrone innerhalb einer Stunde eingetragen. Die konstanten und variierten Parameter bei Auswahl des Reaktors sind in Tab. 13 zusammengefasst.

Tab. 13: Konstante und variierte Parameter bei Auswahl des Reaktors

Konstante Parameter	Rührstablänge $l_{Rühr}$ [mm]	80
	Rührerdrehzahl N_B [min^{-1}]	250
	Rührer	Anker
	Rührerdrehzahl N_R [min^{-1}]	250
	Dicke der Heizpatrone $d_{Heizpatrone}$ [mm]	8.0
	Masse von Wasser im Reaktor $m_{Wasser, R}$ [kg]	0.800
	Masse von Wasser im Ballastgefäß $m_{Wasser, B}$ [kg]	1.950
	Manteltemperatur T_M [$^{\circ}\text{C}$]	25
	Leistungsgröße \dot{Q}_{El} [W]	15
	Kalibrierdauer t_{Kal} [h]	1
Varierte Parameter	Reaktor	Bronze; Kupfer; Aluminium; Stahl

Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Tab. 14 eingetragen. Die kleinsten Systemzeitkonstanten im Reaktor haben sich beim Einsatz von Kupfer- und Aluminiumreaktor ergeben. Kupfer hat eine noch höhere Wärmeleitfähigkeit als Aluminium, wodurch der Wärmedurchgangswert $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ im Kupferreaktor besser ist (Gl. 6.1). Aber die Masse und die jeweilige Wärmekapazität des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kupferreaktors sind wesentlich größer. Die Systemzeitkonstante im Reaktor betrug für beiden Reaktoren 95 s. Nicht viel größer war die Systemzeitkonstante im Stahlreaktor (101 s). Die größte Zeitkonstante wurde im Bronzereaktor erhalten (111 s).

Tab. 14: Erhaltene Parameter bei der Untersuchung von Reaktoren

Parameter	Reaktormaterial			
	Stahl	Bronze	Kupfer	Aluminium
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ [W / K]	34.56	30.18	39.37	33.61
C_R [kJ / K]	3.48	3.34	3.73	3.19
τ_R [s]	101	111	95	95

Abb. 60 präsentiert die jeweiligen Wärmeströme bei der Auswertung über den Reaktor im Vergleich.

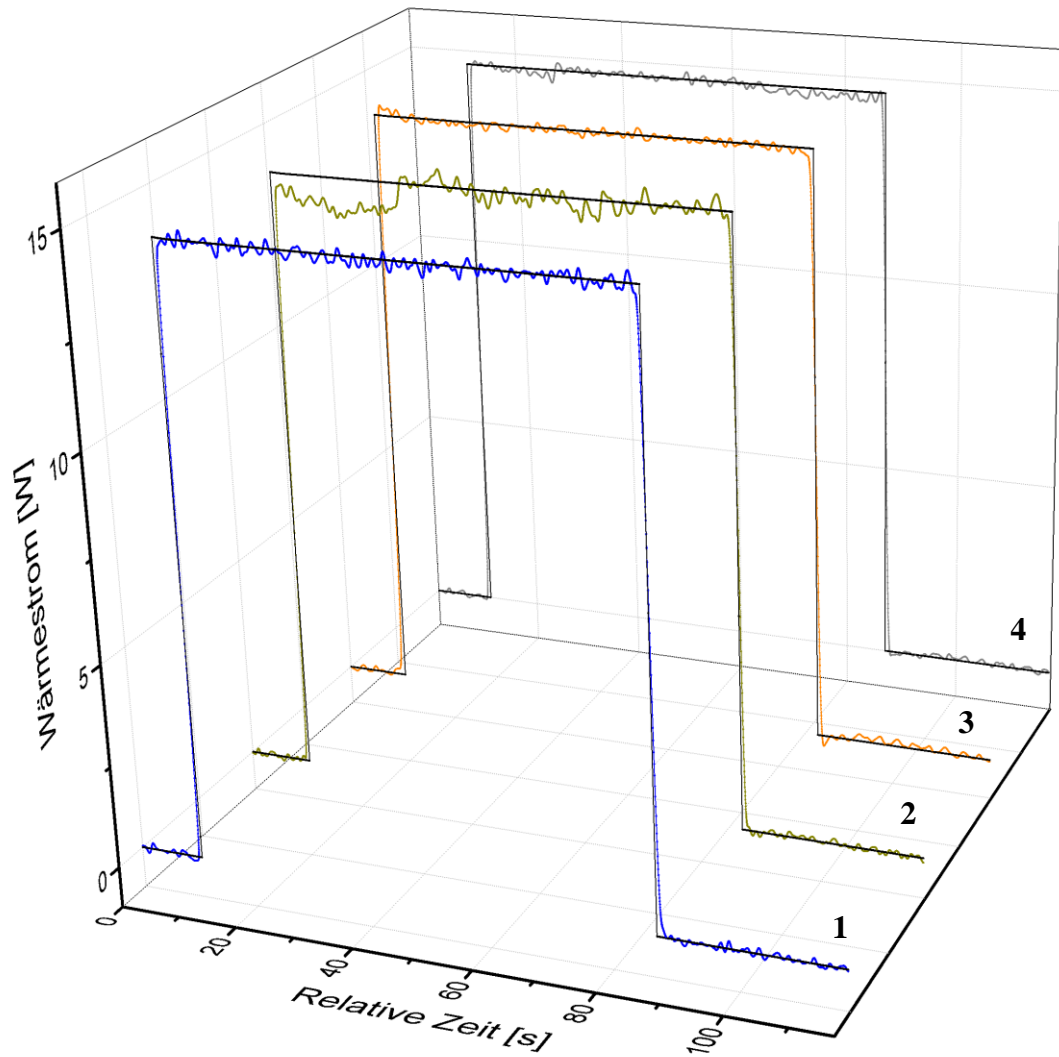


Abb. 60: Wärmeströme bei der Auswertung über den Reaktor: 1) Stahl; 2) Bronze; 3) Kupfer; 4) Aluminium.

Der Wärmestrom aus dem Experiment am Stahlreaktor sieht richtiger als die anderen aus. Das kann an der gewölbten Form seines Bodens liegen, die gleichmäßige Durchmischung im Reaktor ermöglicht und die Bildung von Totzonen ausschließt. Unter Berücksichtigung, dass die erhaltene Zeitkonstante auch nicht groß war, wurde der Stahlreaktor für weitere Messungen ausgewählt.

6.1.1 Einsatz des Strombrechers in den Reaktor und in das Ballastgefäß

Der Einsatz von Strombrechern (auch Stromstörer, Schikanen) kann in einigen Fällen des Optimierens von Rührkesseln effektiv sein [115]. Die Funktion der Strombrecher ist es, das Mitrotieren des gesamten Rührinhaltes aufgrund der Trägheit des Mediums mit dem Rührer zu verhindern. Als Folge wird dadurch die Erhöhung des Wärmedurchgangswertes begünstigt, was zum Verringern der gesamten Zeitkonstante des Kalorimeters führt.

Um den Einfluss der in den Reaktor und das Ballastgefäß einzusetzenden Strombrecher (Abb. 61) auf den Wärmedurchgangswert und dementsprechend auf die Zeitkonstante zu untersuchen,

kamen verschiedene Kombinationen des Aufbaus in Frage: ohne Strombrecher, mit einem Strombrecher im Reaktor und mit Strombrechern im Reaktor sowie Ballastgefäß.



Abb. 61: Die verwendeten Strombrecher

Für diese Aufbaukombinationen des Kalorimeters wurde der Wärmeeintrag in den Stahlreaktor nach demselben Prinzip und mit denselben konstanten Parametern wie in der vorherigen Messreihe implementiert. Die Ergebnisse wurden in Tab. 15 zusammengefasst.

Tab. 15: Erhaltene Parameter bei der Untersuchung von Strombrechern: 1) ohne Strombrecher; 2) im Reaktor; 3) im Reaktor und Ballastgefäß.

Parameter	Kombination		
	1	2	3
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B} [W / K]$	34.56	37.35	36.26
$C_R [kJ / K]$	3.48	3.88	3.84
$\tau_R [s]$	101	104	106
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B} [W / K]$	38.89	40.11	36.72
$C_B [kJ / K]$	8.55	8.79	8.67
$\tau_B [s]$	220	219	236

Die Variante mit dem Einsatz von einem Strombrecher gleichzeitig in den Reaktor und in das Ballastgefäß führte zu größeren Systemzeitkonstanten, deren Summe 342 s betrug. Die jeweiligen Summen für zwei andere Varianten, ohne Strombrecher und mit einem Strombrecher im Reaktor, erreichten 321 und jeweils 323 s. Die Wärmeströme bei der Auswertung über den Reaktor (Abb. 62) sehen ähnlich aus. Dasselbe gilt für die Wärmeströme, die bei der Auswertung über das Ballastgefäß erhalten wurden (Abb. 63).

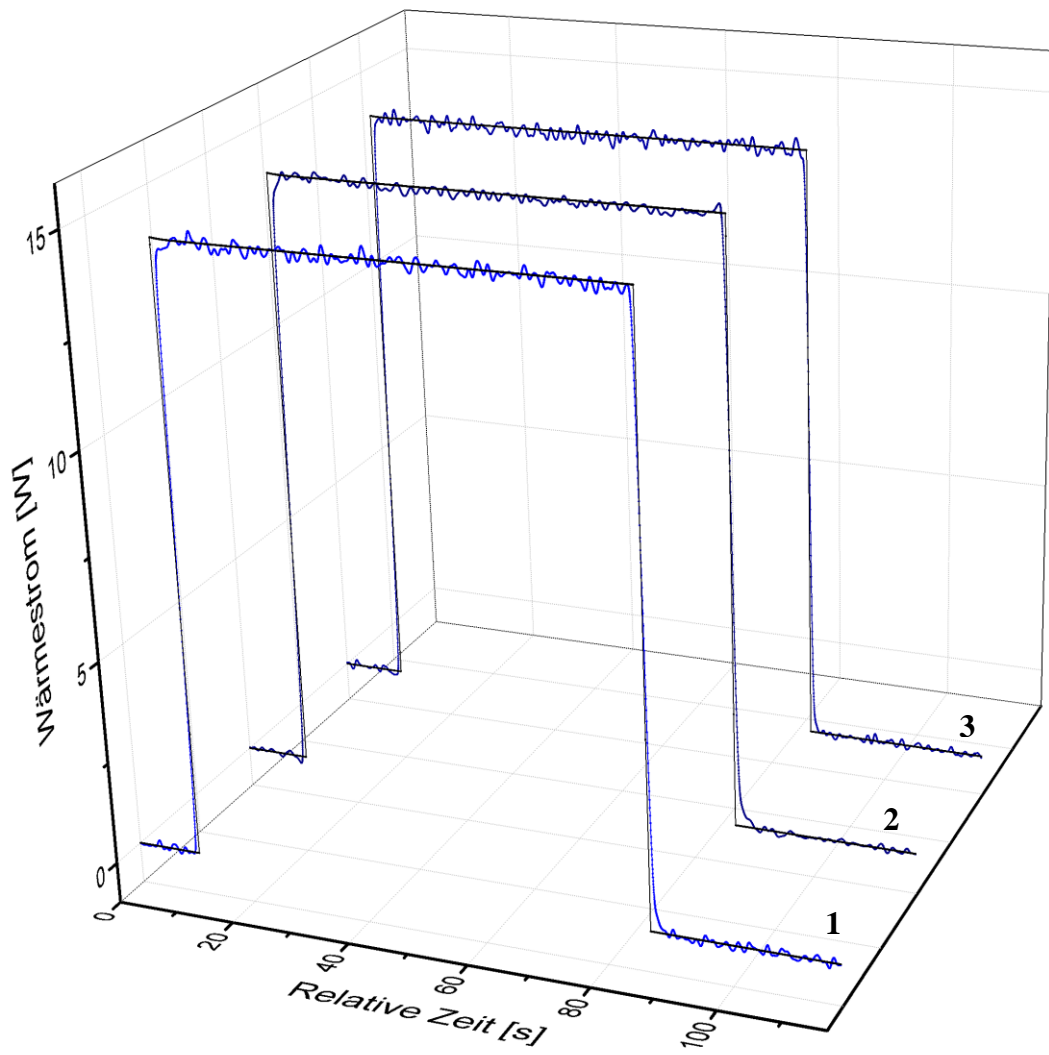


Abb. 62: Wärmestrom bei der Auswertung über den Reaktor: 1) ohne Strombrecher; 2) im Reaktor; 3) im Reaktor und Ballastgefäß.

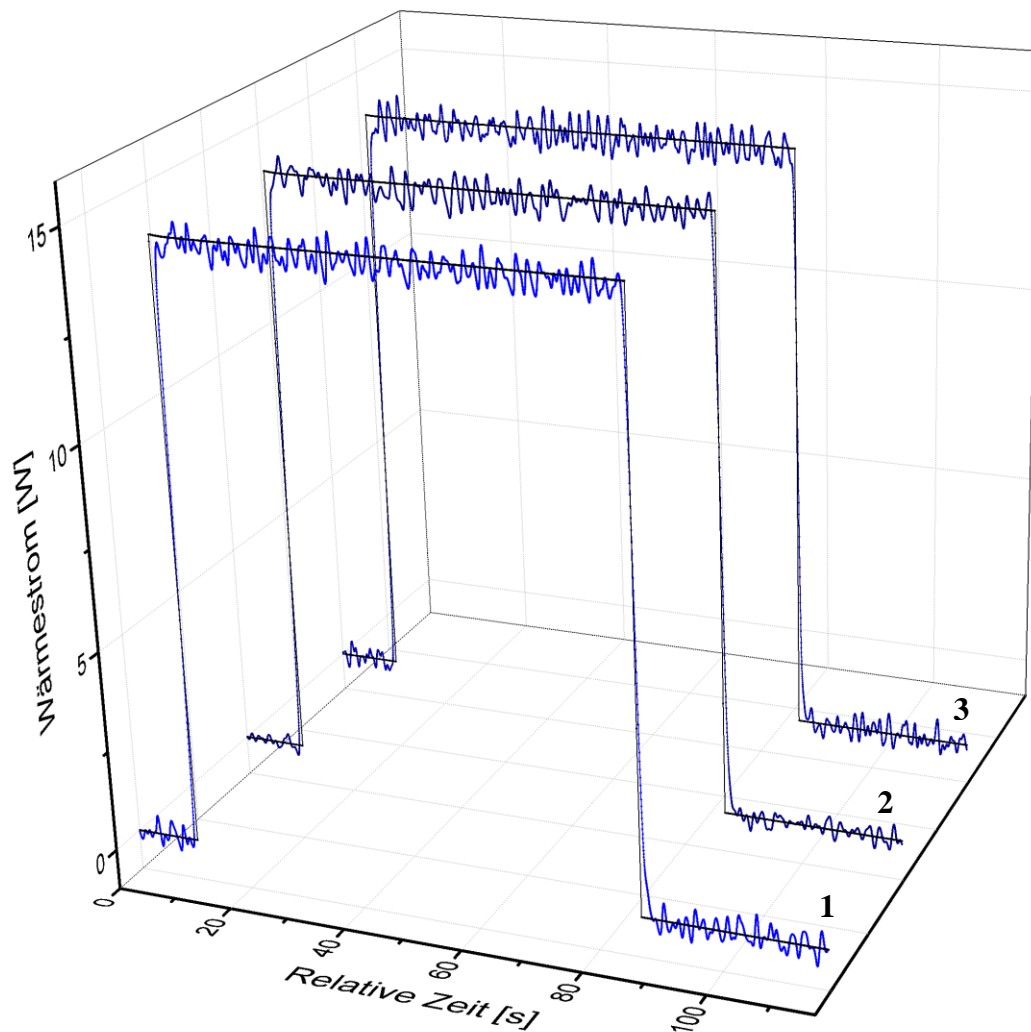


Abb. 63: Wärmestrom bei der Auswertung über das Ballastgefäß: 1) ohne Strombrecher; 2) im Reaktor; 3) im Reaktor und Ballastgefäß.

Da die zweite Kombination die besten Wärmedurchgangswerte liefert und der Unterschied in den Systemzeitkonstanten gegenüber der ersten Kombination minimal ist, wurde sie für weitere Versuche übernommen.

6.1.2 Auswahl der Heizpatrone

Die Heizpatrone ist eine der erforderlichen Komponenten des Kalorimeters, mit deren Hilfe die Wärme in den Reaktor eingetragen wird und die Kalibrierung dementsprechend realisiert wird. Die in der Praxis verwendeten Heizpatronen können nach gewissen Parametern unterschieden werden. Je nachdem, wie in der Heizpatrone die *Leistungsverteilung* realisiert wird, können die relevanten Koeffizienten unterschiedliche Werte nehmen. Der Grund ist die Änderung der aktiven Austauschfläche der Reaktorwand. Außerdem wird die Wärme durch die Heizpatronen aus den diversen Materialien, mit den verschiedenen Dicken und Längen ungleich schnell entwickelt. Die Erklärung ist hierbei die *Zeitkonstante der Heizpatrone*, die aus der *Zeitkonstante der Wärmeentwicklung in der Heizpatrone* und der *Zeitkonstante der Heizpatronenwand* für den Vorgang der Wärmeleitung besteht.

In der Arbeit wurden insgesamt vier Heizpatronen untersucht (Abb. 64).

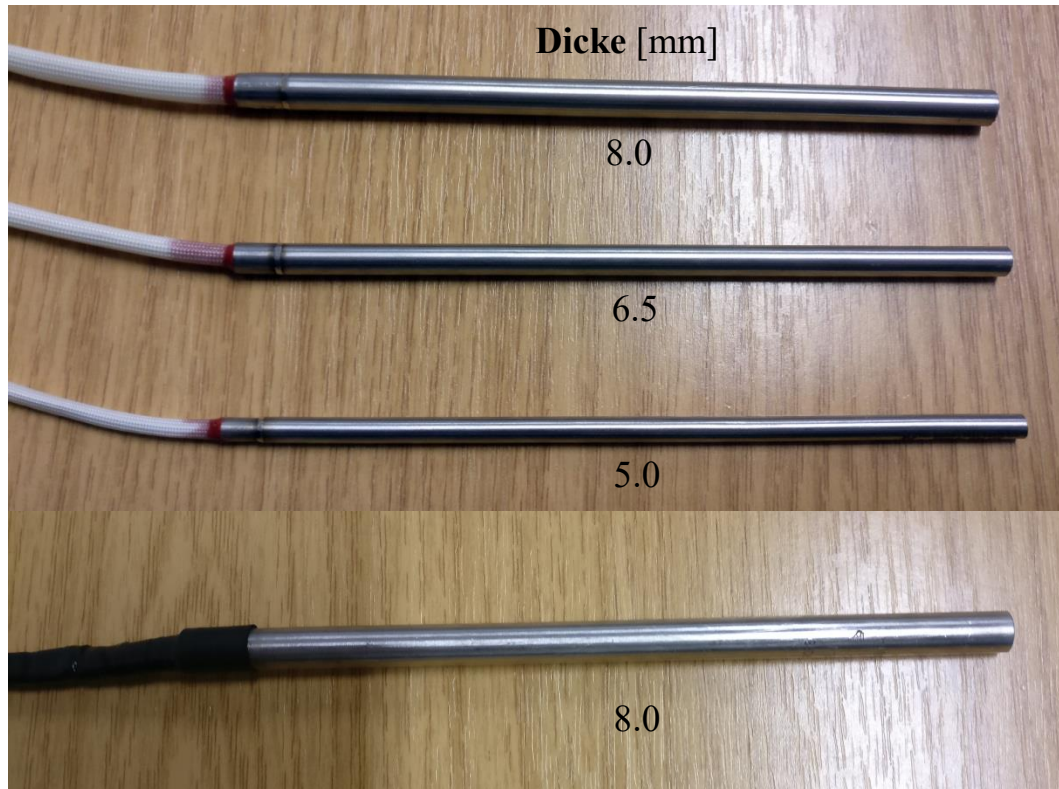


Abb. 64: Die in der Arbeit verwendeten Heizpatronen

Die ersten drei Heizpatronen sind von der Firma Niggeloh, mit einem Thermoelement des Typs K mittig zwischen beiden Spiralen, einer Länge von 160 mm, einer unbeheizten Zone von 70 mm von oben und der unterschiedlichen Dicke von 5.0, 6.5 und 8.0 mm. Die elektrische Leistung konnte dabei in diesen Heizpatronen gleichmäßig verteilt werden. Die vierte Heizpatrone, von der Firma Watlow, hatte eine Dicke von 8.0 mm und eine Länge von 160 mm. Die Leistungsverteilung wurde in dieser Heizpatrone überwiegend durch den unteren Teil realisiert. Um die Leistungsverteilung in den Heizpatronen übersichtlich beobachten zu können, wurde jede Heizpatrone nach drei Minuten vom Start des Wärmeeintrages mit einer Wärmebildkamera aufgenommen. Die jeweiligen Bilder können in Abb. 65 vollständig überblickt werden.

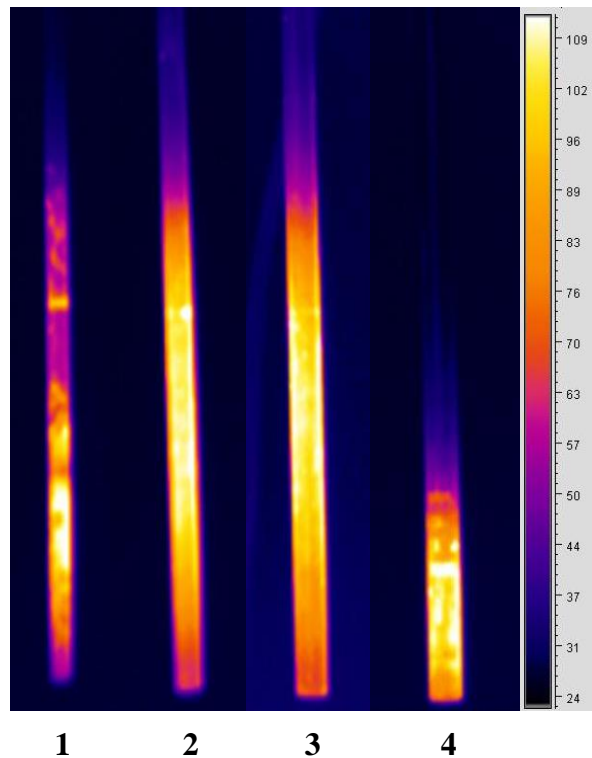


Abb. 65: Leistungsverteilung in den untersuchten Heizpatronen nach 3 Minuten vom Start des Wärmeeintrags: 1) Niggeloh, 5.0 mm; 2) Niggeloh, 6.5 mm; 3) Niggeloh, 8.0 mm; 4) Watlow, 8.0 mm.

Mittels jeder der Heizpatronen wurde die elektrische Leistung mit einer Größe von 15 W innerhalb einer Stunde fünf Mal wiederholt in den Stahlreaktor des Kalorimeters CalWin mit dem Strombrecher eingetragen. Die übrigen Parameter zur Durchführung der Versuche wurden aus der vorherigen Messreihe herangezogen. Die mittleren Ergebnisse von jeder Messreihe stellt Tab. 16 dar.

Tab. 16: Ergebnistabelle bei der Untersuchung von Heizpatronen

Hersteller	Niggeloh			Watlow
$d_{\text{Heizpatrone}}$ [mm]	8.0	6.5	5.0	8.0
C_R [kJ/K]	3.74	3.74	3.78	2.79
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}$ [W/K]	36.05	35.22	36.81	28.77
$\tau_{\text{Sys}, R}$ [s]	104	106	103	97
C_B [kJ/K]	8.72	8.92	8.88	7.13
$(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}$ [W/K]	37.76	38.14	37.95	32.01
$\tau_{\text{Sys}, B}$ [s]	231	234	234	223
$\tau_{\text{Kühl}, R}$ [s]	372	380	383	351
$\tau_{\text{Kühl}, \text{Heizpatrone}}$ [s]	160	131	99	-
$f_{\text{rel}, R}$ [%]	-0.12	-0.04	-0.17	-0.26
$f_{\text{rel}, B}$ [%]	-0.47	-0.51	-0.62	-0.31

An der Heizpatrone mit der Leistungsverteilung durch den unteren Teil wurden kleinere Wärmekapazitäten und kleinere Wärmedurchgangswerte erhalten, weil sich die aktive Austauschfläche geändert hat. Die Summe der Systemzeitkonstanten betrug 320 s. Die anderen Heizpatronen hatten zwar unterschiedliche Wärmedurchgangswerte, beeinflussten die summierte Systemzeitkonstante fast nicht (335-340 s). In den Heizpatronen von der Firma Niggeloh konnte der Temperaturverlauf während des aktuellen Wärmeeintrages verfolgt werden (Abb. 66).

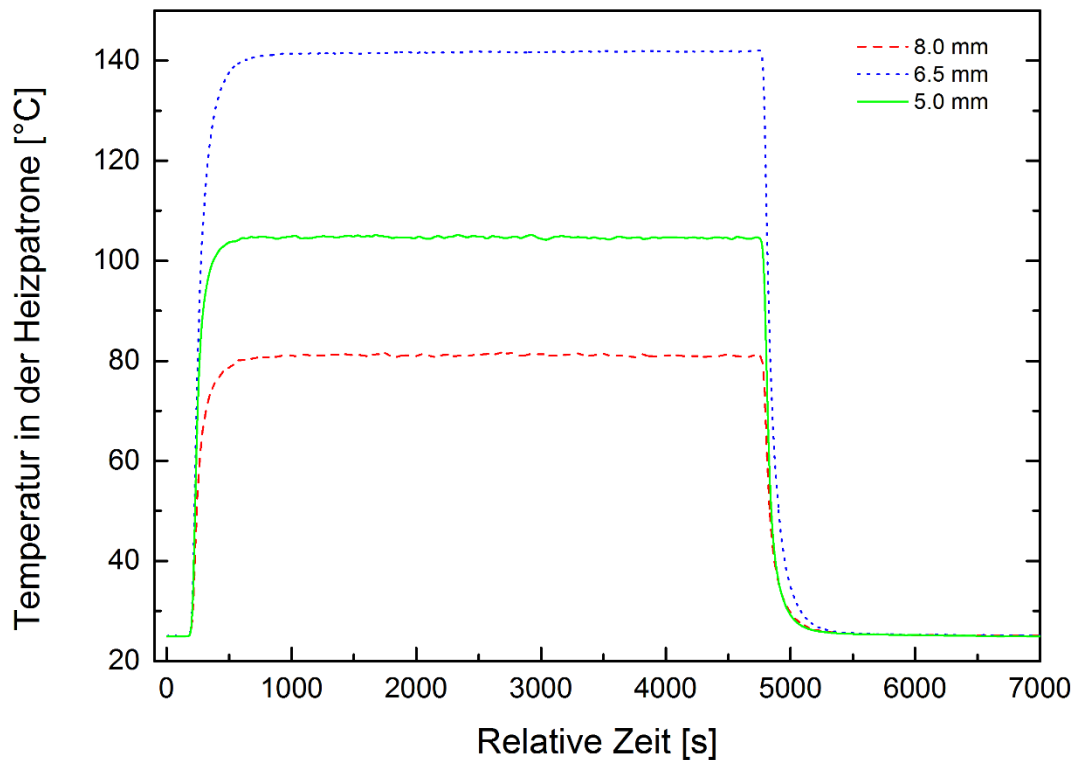


Abb. 66: Temperaturverlauf in den Heizpatronen der Firma Niggeloh während eines Wärmeeintrages

Obwohl die Zeitkonstante der dünnsten Heizpatrone am kleinsten war, hatte es praktisch einen minimalen Einfluss auf die Systemzeitkonstanten. Außerdem wurden mittels der 8mm-Heizpatrone der Firma Watlow bessere mittlere Ergebnisse erhalten. Die Analyse von Wärmeströmen (Abb. 67 und 68) zeigte aber, dass sie im Falle der dünnsten Heizpatrone mit der gleichmäßigen Leistungsverteilung richtiger ausgesehen haben. Deswegen wurde mit dieser Heizpatrone weiter gearbeitet.

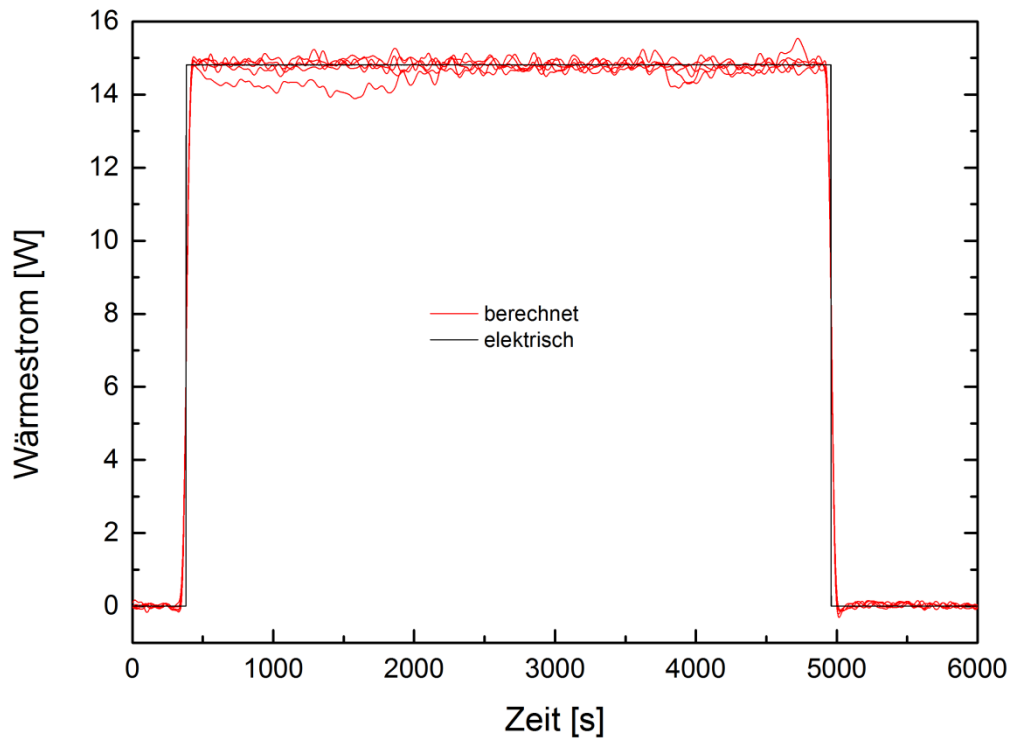


Abb. 67: Wärmeströme beim Einsatz der 8mm-Heizpatrone von der Firma Watlow

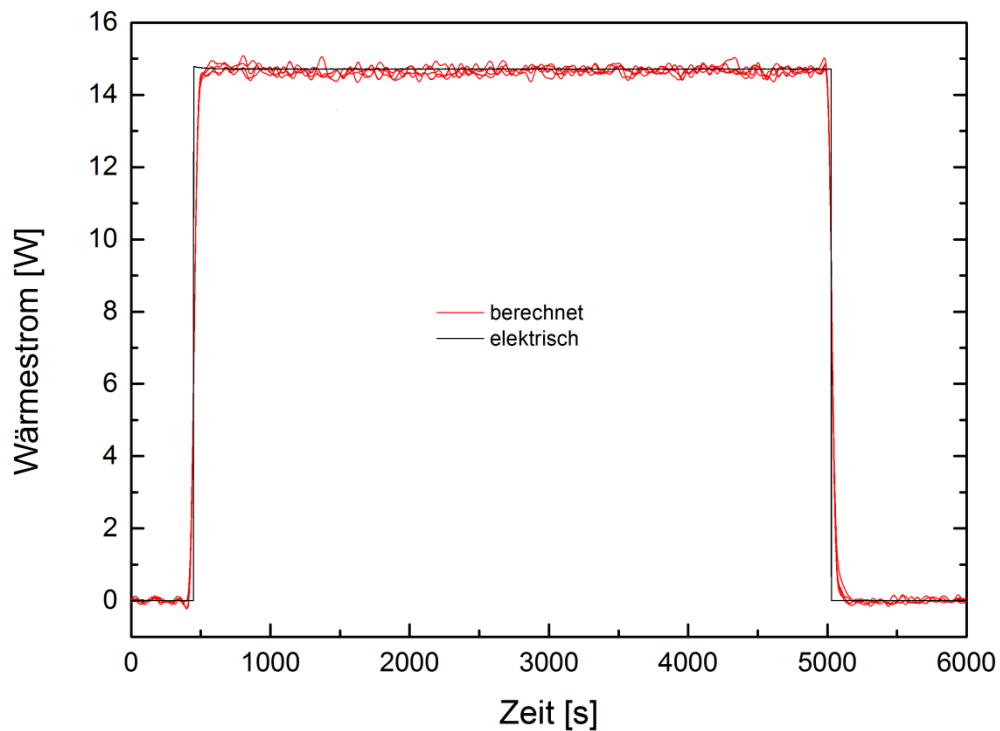


Abb. 68: Wärmeströme beim Einsatz der 5mm-Heizpatrone von der Firma Niggeloh

6.1.3 Bestimmung der Zeitkonstante unter optimierten Bedingungen

Nachdem alle Gerätekomponenten (Reaktor, Heizpatrone, Strombrecher im Reaktor und im Ballastgefäß, Reaktorrührer, Magnetrührstab) für das isoperibole Kalorimeter CalWin ausgewählt und die optimalen Rührerdrehzahlen festgestellt wurden, wurde die Zeitkonstante des

Kalorimeters auch unter Berücksichtigung der Waddynamik untersucht. Diese Zeitkonstante kann aus Gl. 6.11 und 6.12 für den Reaktor- und Ballastgefäßraum jeweils berechnet werden.

$$\tau_{\text{Sys}, R} = \frac{C_{R, rm}}{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow B}} + \rho_{R, w} \cdot c_{p, R, w} \cdot d_{R, w} \left(\frac{1}{\alpha_B} + \frac{d_{R, w}}{2\lambda_{R, w}} \right) \quad \text{Gl. 6.11}$$

$$\tau_{\text{Sys}, B} = \frac{C_{B, inh}}{(k_w \cdot A)_{B \rightarrow M}} + \rho_{B+M, w} \cdot c_{p, B+M, w} \cdot d_{B+M, w} \left(\frac{1}{\alpha_M} + \frac{d_{B+M, w}}{2\lambda_{B+M, w}} \right) \quad \text{Gl. 6.12}$$

Die einzigen unbekanntes Kenngrößen in den Gleichungen sind die Wärmeübertragungskoeffizienten α_B und α_M . Sie können durch den Einsatz der WILSON-Methode bestimmt werden. Laut der Methode wird die Summe von Wärmewiderstandsanteilen in den jeweiligen PECLET'schen Gleichungen durch die Summe vom drehzahlabhängigen und -unabhängigen Teil dargestellt, wodurch der Wärmübergangswiderstand als lineare Funktion gilt:

$$\frac{1}{k_{w, R \rightarrow B}} = \frac{1}{\alpha_B} + \frac{d_{R, w}}{\lambda_{R, w}} + \frac{1}{\alpha_R} = \Phi + c \cdot N_R^{-\frac{2}{3}} \quad \text{Gl. 6.13}$$

$$\frac{1}{\alpha_B} + \frac{d_{R, w}}{\lambda_{R, w}} = \Phi \quad \text{Gl. 6.14}$$

$$\frac{1}{\alpha_R} = c \cdot N_R^{-\frac{2}{3}} \quad \text{Gl. 6.15}$$

$$\frac{1}{k_{w, B \rightarrow M}} = \frac{1}{\alpha_M} + \frac{d_{B+M, w}}{\lambda_{B+M, w}} + \frac{1}{\alpha_B} = \Phi + c \cdot N_B^{-\frac{2}{3}} \quad \text{Gl. 6.16}$$

$$\frac{1}{\alpha_M} + \frac{d_{B+M, w}}{\lambda_{B+M, w}} = \Phi \quad \text{Gl. 6.17}$$

$$\frac{1}{\alpha_B} = c \cdot N_B^{-\frac{2}{3}} \quad \text{Gl. 6.18}$$

Um die Wärmeübertragungskoeffizienten zu ermitteln, müssen nun die Parameter Φ und c bekannt sein, die den Achsenabschnitt und die jeweilige Steigung der jeweiligen linearen Abhängigkeit darstellen. Dafür wurden die kalorimetrischen Messungen beim Wärmeeintrag in Form eines Rechtecksignals (15 W) innerhalb einer Stunde unter den optimierten Bedingungen implementiert. Die Drehzahl des Rührers im Reaktor und des Magnetührstabs im Ballastgefäß

wurde von 150 bis 300 min^{-1} mit dem Schritt 50 variiert. Bei der Auswertung der kalorimetrischen Daten ließen sich die nötigen Wärmedurchgangskoeffizienten bestimmen und die jeweiligen Wärmeübergangswiderstände (Tab. 17).

Tab. 17: Experimentelle Daten zum Aufbau von WILSON-Plots

Variation	N_R [min^{-1}]	N_B [min^{-1}]	$N_R^{-2/3}$ [$\text{s}^{2/3}$]	$N_B^{-2/3}$ [$\text{s}^{2/3}$]	$1/k_{w,R \rightarrow B}$ [$(\text{m}^2 \cdot \text{K})/\text{W}$]	$1/k_{w,B \rightarrow M}$ [$(\text{m}^2 \cdot \text{K})/\text{W}$]
1	250	150	-	0.5429	-	2.77E-3
2	250	200	-	0.4481	-	2.65E-3
3	250	250	0.3862	0.3862	9.58E-4	2.58E-3
4	250	300	-	0.3420	-	2.51E-3
5	150	250	0.5429	-	10.60E-4	-
6	200	250	0.4481	-	10.02E-4	-
7	300	250	0.3420	-	9.33E-4	-

Aus den experimentellen Daten wurden zwei jeweilige WILSON-Plots dargestellt (Abb. 69 und 70). Mittels der linearen Anpassung wurden die Achsenabschnitte und die Steigungen der Linien bestimmt.

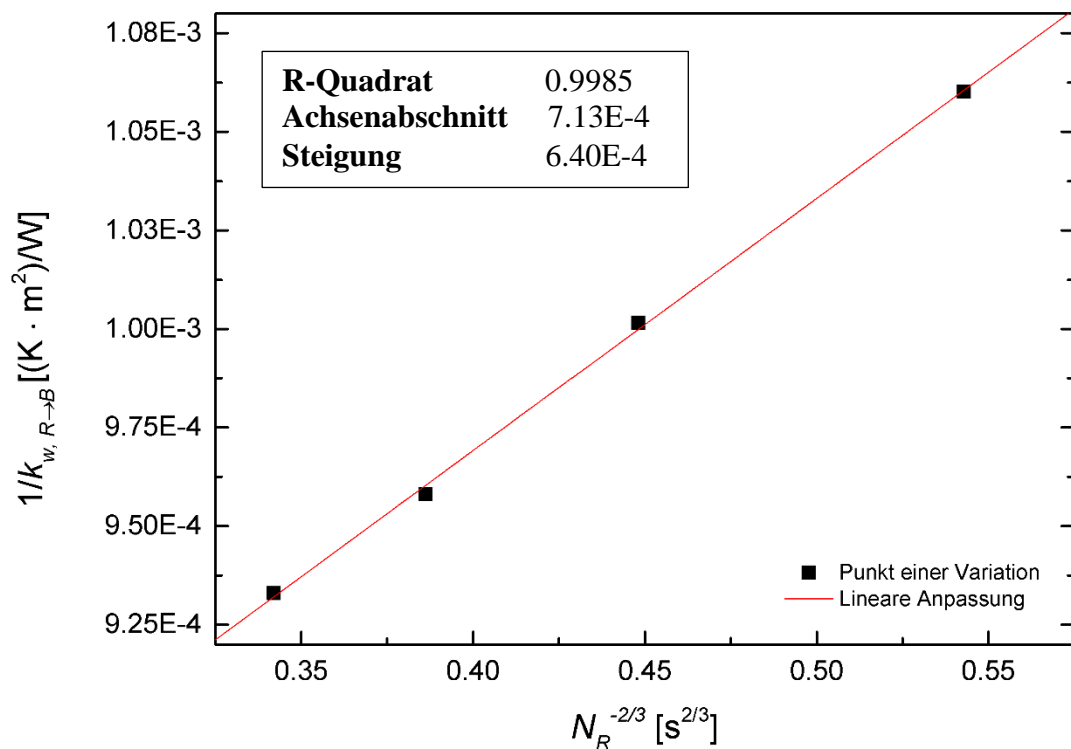


Abb. 69: Wilson-Plot für die Ermittlung der Wärmeübergangszahlen α_R und α_B

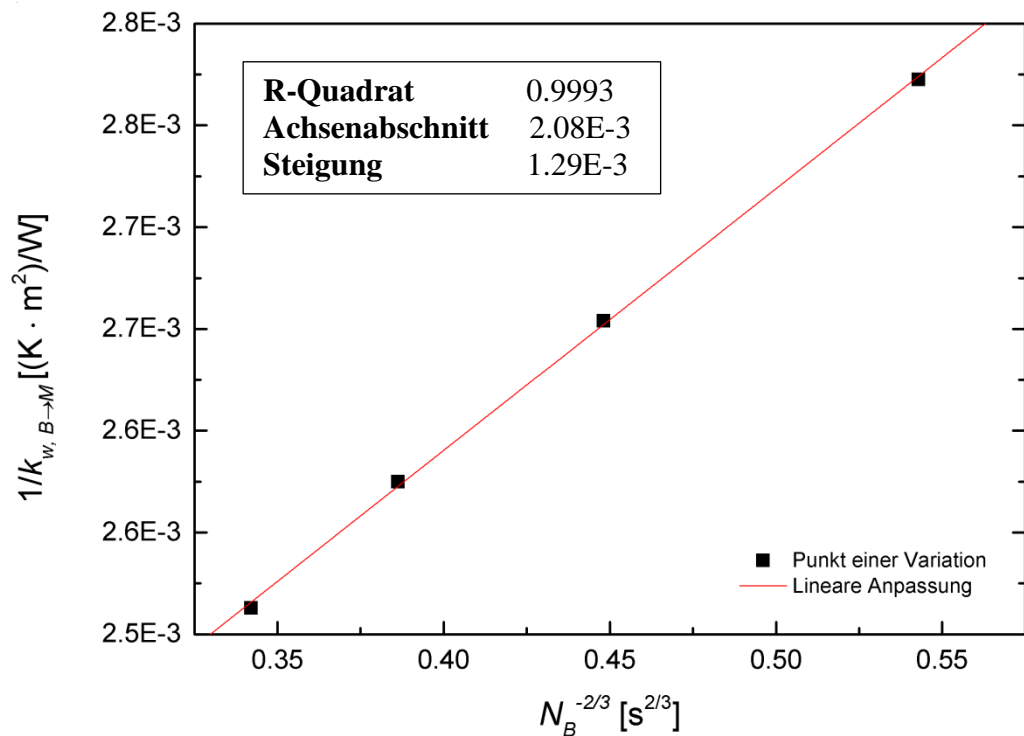


Abb. 70: Wilson-Plot für die Ermittlung der Wärmeübergangszahlen α_B und α_M

Die Gewichtung der erhaltenen Widerstände beim Wärmeübergang vom Reaktor zum Ballastgefäß:

$$\frac{1}{k_{w, R \rightarrow B}} = \frac{1}{\alpha_R} + \frac{d_{R,w}}{\lambda_{R,w}} + \frac{1}{\alpha_B} \quad \text{Gl. 6.19}$$

1/4046	1/5000	1/1949
26 %	20 %	54 %

Die Gewichtung der erhaltenen Widerstände beim Wärmeübergang vom Ballastgefäß zum Mantel:

$$\frac{1}{k_{w, B \rightarrow M}} = \frac{1}{\alpha_B} + \frac{d_{B+M,w}}{\lambda_{B+M,w}} + \frac{1}{\alpha_M} \quad \text{Gl. 6.20}$$

1/2007	1/2727	1/584
19 %	15 %	66 %

Eine limitierende Wirkung auf den Wärmeübergang vom Reaktor zum Ballastgefäß hat die Wärmeübertragungszahl im Ballastgefäß. Die Wärmeübertragungszahl im Mantel bestimmt in vielerlei Hinsicht den Wärmeübergang vom Ballastgefäß zum Mantel.

Nachdem die Wärmeübertragungszahlen bekannt waren, konnten die Systemzeitkonstanten unter Berücksichtigung der Wanddynamik gefunden werden (Gl. 6.11 und 6.12). In Tab. 18 wurden

die Systemzeitkonstanten verglichen, die nach zwei Methoden ermittelt wurden. Ihre Summe für jede Methode nahm einen ähnlichen Wert an.

Tab. 18: Die Zeitkonstanten des Systems im Reaktor und Ballastgefäß nach zwei Methoden

Methoden	$\tau_{\text{Sys, R}}$ [s]	$\tau_{\text{Sys, B}}$ [s]
Anpassung	103	234
WILSON-Plot	97	238

6.2 Statistische Validierung der kalorimetrischen Messung

Um die kalorimetrische Messung am isoperibolen Reaktionskalorimeter CalWin, das bezüglich der Zeitkonstante optimiert wurde, statistisch validieren zu können, wurden vier Validierungsparameter herangezogen: die Bestimmungsgrenze, die Präzision, die Richtigkeit und die Robustheit. Die Bestimmungsgrenze der kalorimetrischen Messung bedeutet die untere Grenze der Kalibrierleistungsgröße bzw. der entwickelten Wärme, ab der die quantitativen Messungen möglich sind. Die Kenntnis der Präzision der kalorimetrischen Messung ermöglicht einen statistischen Fehler herauszufinden, während die Richtigkeit auf einen systematischen Fehler hinweist. Und endlich ist es wichtig die Fragen zu beantworten, ob die kalorimetrische Methode unter einigen geänderten kritischen Parametern, wie z.B. der Manteltemperatur und dem Befüllungsniveau des Reaktors, robust und nach einer gewissen Zeit immer noch stabil ist.

6.2.1 Ermittlung der Bestimmungsgrenze der kalorimetrischen Messung

Die Bestimmungsgrenze der kalorimetrischen Messung wurde mittels direkter und indirekter Methode ermittelt. Dafür kamen ins mit Wasser befüllte Kalorimeter unter optimierten Bedingungen sechs wiederholte Wärmeeinträge pro Leistungsgröße aus dem abgeschätzten unteren Arbeitsbereich innerhalb einer Stunde zustande. Insgesamt wurden elf Messreihen mit der Leistungsgröße von 0.2, 0.4, 0.8, 1.1, 1.5, 1.9, 2.2, 2.6, 3.0, 3.4 und 3.7 W durchgeführt. Es wurde davon ausgegangen, dass die erhaltenen Messdaten varianzhomogen sind.

Im Rahmen der *direkten Methode* zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze wurden zuerst aus den gemessenen Temperaturdaten die Mittelwerte der Temperatur im Reaktor und Ballastgefäß während des thermischen Gleichgewichtes vor jeder Kalibrierung bzw. *Blindwerte* $T_{0,i}$ dadurch berechnet (insgesamt sechsundsechzig Werte), dass ein Mathematica-Sheet mit dem jeweiligen Berechnungsalgorithmus erstellt wurde. Die Blindwerte dienten in der Leerwertmethode dazu, den *kritischen Messwert* rauszufinden T_k (Gl. 6.21).

$$T_k = \bar{T}_0 + s \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N}} \quad \text{Gl. 6.21}$$

Dafür musste der *mittlere Blindwert* $\bar{T}_{0,i}$ für jede der sechs Messreihen und anschließend der \bar{T}_0 für alle sechs Messreihen bestimmt werden. Die *Standardabweichung* wurde mittels Gl. 6.22 berechnet.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{T}_{0,i} - \bar{T}_0)^2}{N - 1}} \quad \text{Gl. 6.22}$$

Die Zahlen \hat{N} und N , die *Anzahl der Parallelmessungen* und die *Anzahl der Messreihen*, betragen jeweils 6 und 11. Das *Quantil der t-Verteilung* für den Fehler erster Art $t_{f,\alpha}$ wurde aus der *t-Tabelle* mit der einseitigen Fragestellung, statistischer Sicherheit 95 % und der *Freiheitsgrade* $f = N - 1 = 10$ entnommen und betrug 1.81. Alle Blindwerte der Reaktor- und Ballastgefäßtemperatur sowie die jeweiligen berechneten Kenngrößen zur Ermittlung des kritischen Messwertes nach der direkten Methode sind in Tab. 19 und jeweils 20 zusammengefasst.

Tab. 19: *Blindwerte der Reaktortemperatur und berechnete Kenngrößen zur Ermittlung des kritischen Messwertes nach der direkten Methode*

\dot{Q}_{El} [W]		0.2	0.4	0.8	1.1	1.5	1.9	2.2	2.6	3.0	3.4	3.7
$T_{0,i}$ [°C]	1	25.003	25.003	25.010	25.006	25.000	25.002	25.000	24.998	25.002	24.998	24.994
	2	24.999	25.003	25.006	25.009	24.996	25.004	24.995	25.001	24.998	24.998	24.994
	3	24.999	25.004	25.006	25.006	24.995	25.002	24.994	25.002	24.995	24.998	24.993
	4	25.000	25.005	25.006	25.007	24.996	25.001	24.994	25.004	24.995	24.996	24.993
	5	25.001	25.005	25.005	25.008	24.996	25.001	24.992	25.004	24.995	24.995	24.993
	6	25.004	25.001	25.004	25.007	24.999	25.000	24.995	25.004	24.996	24.995	24.995
$\bar{T}_{0,i}$ [°C]		25.001	25.004	25.006	25.007	24.997	25.002	24.995	25.002	24.997	24.997	24.994
\bar{T}_0 [°C]		25.000										
A^* [K]		0.001	0.003	0.006	0.007	-0.003	0.002	-0.005	0.002	-0.003	-0.003	-0.006
$A_i^2 \cdot 10^5$ [K ²]		0.085	1.173	3.710	5.028	0.946	0.253	2.576	0.437	1.051	1.162	4.108
$\sum A_i^2 \cdot 10^5$ [K ²]		20.530										
$s \cdot 10^2$ [K]		0.453										
T_k [K]		25.004										

$$*A = \bar{T}_{0,i} - \bar{T}_0$$

Tab. 20: Blindwerte der Ballastgefäßtemperatur und berechnete Kenngrößen zur Ermittlung des kritischen Messwertes nach der direkten Methode

\dot{Q}_{El} [W]		0.2	0.4	0.8	1.1	1.5	1.9	2.2	2.6	3.0	3.4	3.7
$T_{0,i}$ [°C]	1	25.003	25.003	25.003	24.999	24.995	24.997	24.994	24.992	24.996	24.991	24.988
	2	24.998	25.003	25.000	25.003	24.990	24.998	24.989	24.995	24.992	24.991	24.988
	3	24.998	25.004	24.999	25.000	24.989	24.996	24.988	24.995	24.989	24.992	24.987
	4	24.999	25.004	25.000	25.001	24.989	24.996	24.987	24.997	24.988	24.990	24.987
	5	25.001	25.005	24.999	25.001	24.991	24.995	24.986	24.998	24.998	24.989	24.987
	6	25.003	25.001	24.997	25.001	24.993	24.994	24.989	24.998	24.989	2.989	24.989
$\bar{T}_{0,i}$ [°C]		25.000	25.003	25.000	25.001	24.991	24.996	24.989	24.996	24.992	24.990	24.988
\bar{T}_0 [°C]		24.995										
A^* [K]		0.005	0.008	0.005	0.006	-0.004	0.001	-0.006	0.001	-0.003	-0.005	-0.007
$A_i^2 \cdot 10^5$ [K ²]		2.748	6.794	2.094	3.298	1.540	0.083	3.916	5.512	0.955	2.264	5.512
$\sum A_i^2 \cdot 10^5$ [K ²]		29.258										
$s \cdot 10^2$ [K]		0.541										
T_k [K]		25.000										

$$* A = \bar{T}_{0,i} - \bar{T}_0$$

Der kritische Messwert der Reaktor- und Ballastgefäßtemperatur nahm jeweils den Wert 25.004 °C und 25.000 °C an. Falls die Temperatur beim mittleren Blindwert von 25.000 °C im Reaktor und 24.995 °C im Ballastgefäß größer/kleiner als der kritische Messwert ist, kann die Wärme nachgewiesen werden.

Im zweiten Schritt wurde die *Nachweisgrenze* der kalorimetrischen Messung ermittelt (Gl. 6.23).

$$x_{NG} = \frac{T_k - \bar{T}_0}{m} \quad \text{Gl. 6.23}$$

Um die Nachweisgrenze ermitteln zu können, wurden die Kalibriergeraden der Abhängigkeit der jeweiligen gemessenen maximalen Reaktor- und Ballastgefäßtemperatur beim definierten Wärmeeintrag von der elektrischen Leistung (Tab. 21) aufgebaut sowie die Steigung m bestimmt (Abb. 71). Bei den Kalibrierungen wurden auch die berechneten mittleren Blindwerte berücksichtigt. Diese entsprachen der elektrischen Leistung 0 W.

Tab. 21: Maximale Temperatur je nach der mittleren Leistungsgröße zum Aufbau der Kalibriergeraden nach der direkten Methode

T_{max} [°C]	R^*	25.014	25.022	25.041	25.060	25.079	25.098	25.119	25.136	25.160	25.177	25.198
	B^{**}	25.003	25.006	25.015	25.024	25.033	25.042	25.052	25.060	25.071	25.079	25.090
\dot{Q}_{El} [W]		0.236	0.387	0.765	1.105	1.457	1.858	2.244	2.566	2.980	3.351	3.663

* R = Reaktor, ** B = Ballastgefäß

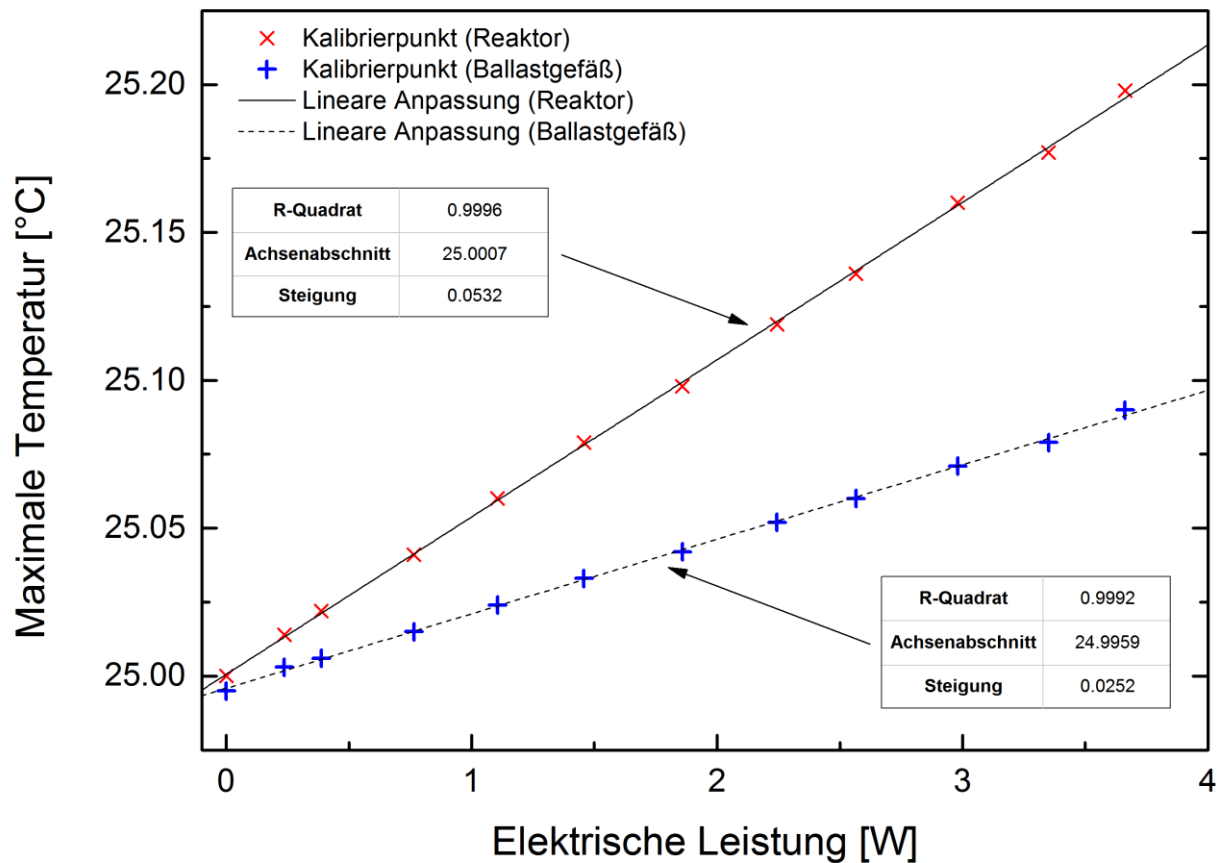


Abb. 71: Kalibriergeraden zur Ermittlung von Steigung nach der direkten Methode

Die erhaltenen Kalibrierlinien wiesen eine sehr gute Linearität auf: *R-Quadrat* (Bestimmtheitsmaß) erreichte 0.9996 für die Reaktortemperaturdaten und 0.9992 für die Daten der Ballastgefäßtemperatur. Die Steigung der Kalibrierlinie, die auch ein Maß für die *Empfindlichkeit* der Messung ausdrücken kann, betrug 0.0532 und jeweils 0.0252. Die kalorimetrische Messung über den Reaktor ist damit um das Fach 2.11 Mal empfindlicher als die über das Ballastgefäß. Das heißt, bei kleinen Wärmeunterschieden wird der Temperaturunterschied im Falle der Messung der Reaktortemperatur signifikanter als beim Heranziehen der Ballastgefäßtemperatur.

Die berechnete Nachweisgrenze (Gl. 6.23) betrug 0.08 W für die Wärmemessung über den Reaktor und 0.20 W für die kalorimetrische Messung über das Ballastgefäß. Die

Bestimmungsgrenze (Gl. 4.40) lag bei 0.24 W, falls die Reaktortemperatur verfolgt wurde, und bei 0.59 W beim alleinigen Heranziehen der Ballastgefäßtemperatur.

Im Rahmen der *indirekten Methode* zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze der kalorimetrischen Messung wurden aus den im Reaktor und Ballastgefäß abgegriffenen Temperaturwerten die maximalen Temperaturdifferenzen $\Delta T_{\max, i}$ bei jedem Wärmeeintrag berechnet. Ein Mathematica-Sheet mit dem jeweiligen selbst programmierten Algorithmus erleichterte die Berechnung. Die eingetragene Leistung und maximale Temperaturdifferenzen für alle Messreihen sind in Tab. 22 dargestellt.

Tab. 22: *Eingetragene Leistung und berechnete maximale Temperaturdifferenzen*

$\dot{Q}_{EL, i}$ [W]	1	0.236	0.387	0.765	1.105	1.457	1.857	2.244	2.566	2.981	3.349	3.663
	2	0.236	0.387	0.765	1.105	1.457	1.857	2.244	2.566	2.981	3.350	3.663
	3	0.236	0.387	0.764	1.105	1.457	1.857	2.244	2.566	2.979	3.351	3.663
	4	0.236	0.388	0.765	1.105	1.457	1.857	2.244	2.566	2.980	3.351	3.662
	5	0.236	0.387	0.765	1.106	1.457	1.857	2.244	2.566	2.980	3.351	3.662
	6	0.236	0.387	0.765	1.105	1.456	1.858	2.243	2.566	2.979	3.351	3.662
$\Delta T_{\max, i}$ [°C] [*]	1	0.014	0.022	0.038	0.062	0.073	0.101	0.119	0.138	0.157	0.182	0.194
	2	0.015	0.022	0.040	0.058	0.078	0.097	0.118	0.136	0.153	0.182	0.193
	3	0.015	0.021	0.042	0.061	0.080	0.098	0.118	0.137	0.161	0.172	0.200
	4	0.014	0.022	0.042	0.061	0.079	0.098	0.118	0.136	0.162	0.174	0.199
	5	0.016	0.020	0.042	0.058	0.081	0.097	0.121	0.135	0.162	0.175	0.200
	6	0.011	0.022	0.043	0.059	0.080	0.098	0.121	0.134	0.162	0.175	0.201
$\Delta T_{\max, i}$ [°C] ^{**}	1	0.007	0.011	0.017	0.032	0.033	0.049	0.057	0.067	0.075	0.087	0.093
	2	0.009	0.012	0.019	0.028	0.038	0.045	0.056	0.065	0.072	0.087	0.092
	3	0.008	0.011	0.021	0.030	0.040	0.047	0.056	0.066	0.076	0.081	0.096
	4	0.008	0.011	0.021	0.030	0.039	0.046	0.057	0.065	0.077	0.083	0.094
	5	0.009	0.010	0.021	0.028	0.040	0.046	0.059	0.064	0.077	0.084	0.096
	6	0.005	0.011	0.021	0.028	0.039	0.047	0.059	0.064	0.079	0.083	0.096

* im Reaktor, ** im Ballastgefäß

Anschließend musste wie bei der direkten Methode der kritische Messwert $\Delta T_{\max, k}$ bestimmt werden (Gl. 6.24). Der kritische Messwert für die durchgeführten kalorimetrischen Messungen ist laut indirekter Methode zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze eine solche erreichbare

maximale Temperaturdifferenz, bei deren Unterschreitung keine eingetragene Wärme nachgewiesen werden kann.

$$\Delta T_{\max, k} = b + s_y \cdot t_{f, \alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{Q}_{El}^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 6.24}$$

Da die Gleichung für die Ermittlung des kritischen Messwertes noch solche unbekannte Größen wie die *Reststandardabweichung der maximalen Temperaturdifferenz* s_y , den *Achsenabschnitt der Kalibrierlinie* b und das *Quadrat der mittleren elektrischen Leistung* \bar{Q}_{El}^2 enthielt, wurden sie zunächst für jede der elf Messungsreihen bezüglich der Reaktor- und Ballastgefäßtemperatur mittels Gl. 6.25, 6.26 und 6.27 ermittelt.

$$s_y = \sqrt{\frac{Q_{yy} - \frac{Q_{xy}^2}{Q_{xx}}}{N - 2}} \quad \text{Gl. 6.25}$$

$$b = \Delta \bar{T}_{\max} - m \cdot \bar{Q}_{El} \quad \text{Gl. 6.26}$$

$$\bar{Q}_{El}^2 = \left(\frac{\sum \dot{Q}_{El, i}}{N} \right)^2 \quad \text{Gl. 6.27}$$

Die *Quadratsummen* Q_{yy} , Q_{xx} und Q_{xy} ließen sich aus Gl. 6.28, 6.29 und 6.30 berechnen. Die *Steigung* der Kalibrierlinie m konnte entweder grafisch oder als Verhältnis von Q_{xy} zu Q_{xx} (Gl. 6.31) bestimmt werden.

$$Q_{yy} = \sum \Delta T_{\max, i}^2 - \frac{(\sum \Delta T_{\max, i})^2}{N} \quad \text{Gl. 6.28}$$

$$Q_{xx} = \sum \dot{Q}_{El, i}^2 - \frac{(\sum \dot{Q}_{El, i})^2}{N} \quad \text{Gl. 6.29}$$

$$Q_{xy} = \sum (\dot{Q}_{El, i} \cdot \Delta T_{\max, i}) - \frac{\sum \Delta T_{\max, i} \cdot \sum \dot{Q}_{El, i}}{N} \quad \text{Gl. 6.30}$$

$$m = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}} \quad \text{Gl. 6.31}$$

Um die Quadratsummen der maximalen Temperaturdifferenz und der eingetragenen Wärme berechnen zu können, wurden erst die jeweiligen Kenngrößen für jede Messung quadriert (Tab. 23).

Tab. 23: *Quadrat der eingetragenen Leistung und berechneten maximalen Temperaturdifferenzen*

$\dot{Q}_{EL,i}^2$ [W]	1	0.056	0.150	0.585	1.221	2.123	3.450	5.034	6.582	8.885	11.217	13.418
	2	0.056	0.150	0.585	1.221	2.123	3.450	5.034	6.582	8.885	11.222	13.418
	3	0.056	0.150	0.584	1.221	2.123	3.450	5.034	6.582	8.876	11.227	13.418
	4	0.056	0.150	0.585	1.221	2.123	3.450	5.034	6.582	8.880	11.232	13.407
	5	0.056	0.150	0.585	1.222	2.123	3.450	5.034	6.582	8.880	11.227	13.412
	6	0.056	0.150	0.585	1.221	2.121	3.453	5.031	6.582	8.876	11.232	13.412
$\Delta T_{max,i}^2 \cdot 10^2$ [°C]*	1	0.020	0.048	0.144	0.384	0.533	1.020	1.416	1.904	2.465	3.312	3.764
	2	0.023	0.048	0.160	0.336	0.608	0.941	1.392	1.850	2.341	3.312	3.725
	3	0.023	0.044	0.176	0.372	0.640	0.960	1.392	1.877	2.592	2.958	4.000
	4	0.020	0.048	0.176	0.372	0.624	0.960	1.392	1.850	2.624	3.028	3.960
	5	0.026	0.040	0.176	0.336	0.656	0.941	1.464	1.823	2.624	3.063	4.000
	6	0.012	0.048	0.185	0.348	0.640	0.960	1.464	1.796	2.624	3.063	4.040
$\Delta T_{max,i}^2 \cdot 10^3$ [°C]**	1	0.049	0.121	0.289	1.024	1.089	2.401	3.249	4.489	5.625	7.569	8.649
	2	0.081	0.144	0.361	0.780	1.444	2.025	3.136	4.225	5.184	7.569	8.464
	3	0.064	0.121	0.441	0.900	1.600	2.209	3.136	4.356	5.776	6.561	9.216
	4	0.064	0.121	0.441	0.900	1.521	2.116	3.249	4.225	5.929	6.889	8.836
	5	0.081	0.100	0.441	0.784	1.600	2.116	3.481	4.096	5.929	7.056	9.216
	6	0.025	0.121	0.441	0.784	1.521	2.209	3.481	4.096	6.241	6.889	9.216

* im Reaktor, ** im Ballastgefäß

Danach musste die Berechnung von den Quadratsummen, der Reststandardabweichung, der Steigung und dem Achsenabschnitt sowie kritischem Messwert für jede Messungsreihe durchgeführt werden. Die berechneten Zwischengrößen und die erwähnten Zielgrößen für jede Messreihe sind in Tab. 24, 25 und 26 zusammengefasst.

Tab. 24: Berechnete Kenngrößen bei Ermittlung der Quadratsumme Q_{xx} für jede Messreihe

Messungsreihe	\bar{Q}_{EI} [W]	\bar{Q}_{EI}^2 [W ²]	$\sum \dot{Q}_{EI,i}$ [W]	$(\sum \dot{Q}_{EI,i})^2$ [W ²]	$\sum \dot{Q}_{EI,i}^2$ [W ²]	Q_{xx} [W ²]
1	1.874	3.510	20.610	424.761	52.721	14.106
2	1.874	3.511	20.610	424.792	52.725	14.108
3	1.874	3.510	20.609	424.731	52.720	14.109
4	1.874	3.511	20.610	424.792	52.721	14.103
5	1.874	3.511	20.610	424.792	52.722	14.105
6	1.874	3.510	20.609	424.731	52.718	14.107

Tab. 25: Berechnete Kenngrößen bei Ermittlung der Quadratsumme Q_{yy} für jede Messreihe

Messungsreihe	$\Delta \bar{T}_{max}$ [K]	$\sum \Delta T_{max,i}$ [K]	$(\sum \Delta T_{max,i})^2$ [W ²]	$\sum \Delta T_{max,i}^2$ [K ²]	Q_{yy} [K ²]	
R*	1	0.100	1.100	1.210	0.150	0.0401
	2	0.099	1.092	1.192	0.147	0.0390
	3	0.100	1.105	1.221	0.150	0.0394
	4	0.100	1.105	1.221	0.151	0.0395
	5	0.101	1.107	1.225	0.151	0.0401
	6	0.101	1.106	1.223	0.152	0.0406
B**	1	0.048	0.528	0.279	0.0346	0.00921
	2	0.048	0.523	0.274	0.0334	0.00855
	3	0.048	0.532	0.283	0.0344	0.00865
	4	0.048	0.531	0.282	0.0343	0.00866
	5	0.049	0.534	0.285	0.0349	0.00898
	6	0.048	0.532	0.283	0.0350	0.00929

* R = Reaktor, ** B = Ballastgefäß

Tab. 26: Übrige berechnete Kenngrößen bei Ermittlung des kritischen Messwertes

Messungsreihe	$\sum \dot{Q}_{EI,i} \cdot \Delta T_{max,i}$ [W·K]	Q_{xy} [W·K]	Q_{xy}^2 [W·K]	$s_y \cdot 10^2$ [K]	$m \cdot 10^1$ [-]	$b \cdot 10^3$ [K]	$\Delta T_{max,k}$ $\cdot 10^2$ [K]	
R*	1	2.813	0.752	0.565	0.271	0.533	0.170	0.366
	2	2.787	0.741	0.549	0.247	0.525	0.877	0.406
	3	2.815	0.744	0.554	0.306	0.528	1.614	0.555
	4	2.817	0.746	0.557	0.249	0.529	1.304	0.452
	5	2.825	0.751	0.564	0.287	0.533	0.844	0.454
	6	2.828	0.756	0.572	0.291	0.536	0.125	0.388
B**	1	1.349	0.359	0.129	0.233	0.255	0.252	0.325
	2	1.327	0.347	0.120	0.181	0.246	1.497	0.383
	3	1.345	0.349	0.122	0.197	0.247	2.065	0.460
	4	1.344	0.349	0.122	0.121	0.248	1.884	0.345
	5	1.356	0.355	0.126	0.178	0.252	1.352	0.364
	6	1.358	0.361	0.131	0.187	0.256	0.354	0.276

* R = Reaktor, ** B = Ballastgefäß

Die Steigung und der Achsenabschnitt der Kalibrierlinie konnten auch grafisch ermittelt werden (Abb. 72). Die grafische Darstellung der Kalibrierlinien aus den gemittelten Daten maximaler Temperaturdifferenz und eingetragener elektrischer Leistung für jede Messreihe führt zu übereinstimmenden Ergebnissen im Vergleich mit den Berechneten. Die erhaltenen Kalibrierlinien wiesen auch eine sehr gute Linearität wie bei der direkten Methode auf: R -Quadrat erreichte 0.9996 für die Reaktortemperaturdaten und 0.9993 für die Daten der Ballastgefäßtemperatur. Die Steigung der Kalibrierlinien betrug jeweils 0.0531 und 0.0251. Diese Ergebnisse sind fast identisch mit denen, die mittels der direkten Methode erhalten wurden.

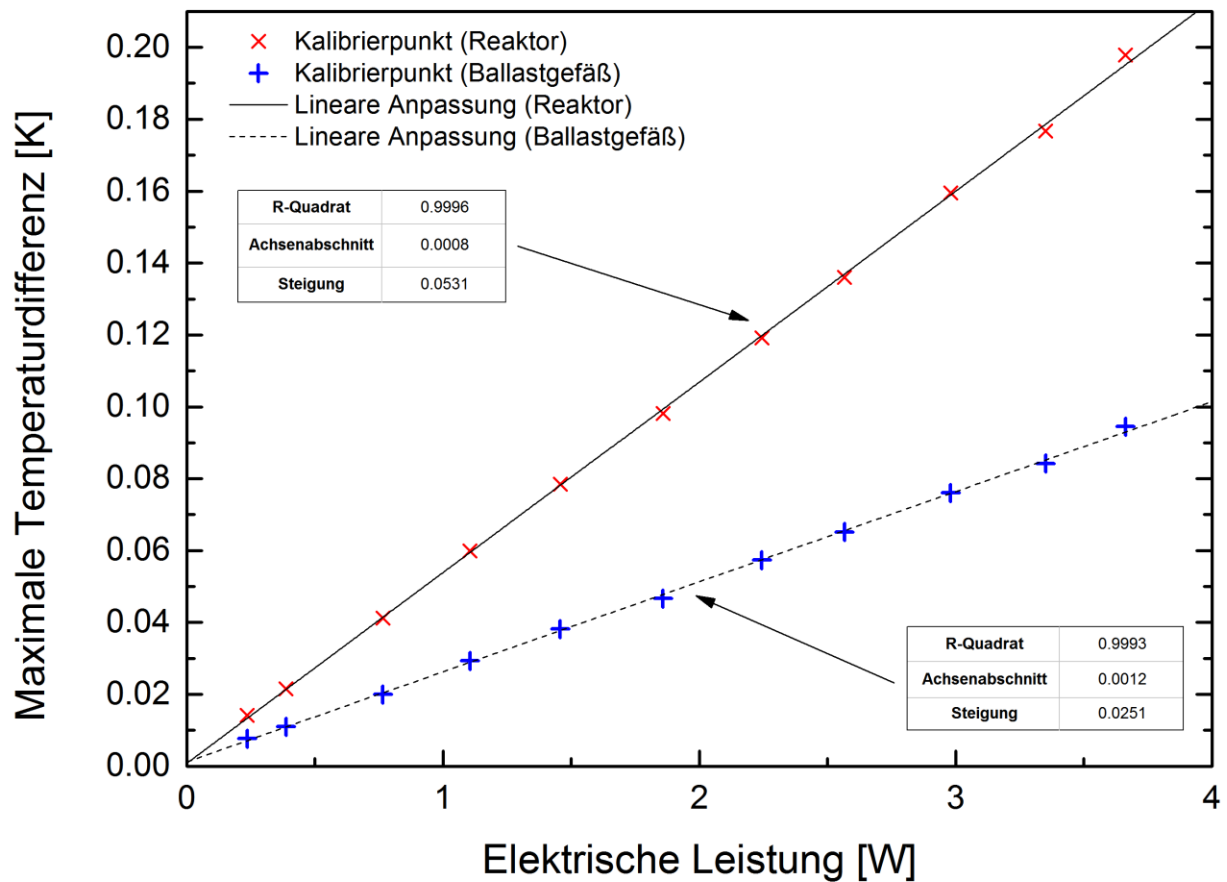


Abb. 72: Kalibriergeraden zur Ermittlung der Steigung und des Achsenabschnittes nach der indirekten Methode

Die Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze der kalorimetrischen Messung wurden im letzten Schritt der indirekten Methode mittels Gl. 6.32 und 6.33 ermittelt.

$$x_{NG} = \frac{\Delta T_{\max, k} - b}{m} \quad \text{Gl. 6.32}$$

$$x_{BG} = k \cdot \frac{s_y}{m} \cdot t_{f, \alpha/2} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N} + \frac{(k \cdot x_{NG} - \bar{Q}_{El})^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 6.33}$$

Die berechnete mittlere Nachweisgrenze betrug 0.07 W und 0.09 W für die kalorimetrische Messung über den Reaktor und entsprechend das Ballastgefäß. Die Werte der Bestimmungsgrenze lagen dabei bei 0.23 W und 0.32 W. Die indirekte Methode liefert also die zueinander näheren Ergebnisse als die direkte Methode. Die Bestimmungsgrenze ist genau wie die Nachweisgrenze für die Reaktortemperaturmessung nach beiden verwendeten Methoden sehr ähnlich. Für die Ballastgefäßtemperaturmessung wurden mit Hilfe der direkten Methode höhere Werte im Vergleich zur indirekten Methode erhalten.

Die Verteilung von den bei der direkten Methode berechneten Temperaturblindwerten kann sich aufgrund von zufälligen Faktoren mit der Zeit ändern. Mittlerweile wird die bei der indirekten Methode akzeptierte maximale Temperaturdifferenz immer stabil sein. Deshalb sollten die mit indirekter Methode erhaltenen Ergebnisse sicherer sein.

6.2.2 Ermittlung der Präzision der kalorimetrischen Messung

Zur Ermittlung der *Präzision* der kalorimetrischen Messung wurde eine aus sechs wiederholten Messungen bestehende Messreihe beim definierten Wärmeeintrag mit der Leistungsgröße von 15 W innerhalb einer Stunde zur Auswertung herangezogen. Die bei der unmittelbaren Auswertung erhaltenen Daten wie die *gesamte Wärme*, der *Wärmedurchgangswert*, die *Wärmekapazität*, die *Kühlkonstante* und *Zeitkonstante des Systems* wurden analysiert. Da die elektrische Leistung nicht immer exakt gleich garantiert werden konnte, war die ausgewertete gesamte Wärme Q_{Ist} für ihre objektive Darstellung auf die gemessene gesamte Wärme Q_{Soll} bezogen.

Beim Vergleich der Daten wurde festgestellt, dass sie nahe zueinander lagen und daher ziemlich präzise waren. Vor allem wurden für die Ergebnisdaten der *Mittelwert* \bar{y} (Gl. 4.62), die *Standardabweichung* s (Gl. 4.60) und *relative Standardabweichung* s_{rel} (Gl. 4.61) berechnet. Zwei letzte Kenngrößen galten als Maß der Präzision. Die berechneten Standardabweichungen wiesen auf kleine Datenstreuung hin.

Die *Prüfung* der Ergebnisdaten *auf Normalverteilung* wurde mit Hilfe des DAVID-Schnelltests realisiert (Gl. 4.61). Dafür war die *Prüfgröße* PG_1 der jeweiligen Daten zu berechnen. Zum Implementieren der *Prüfung auf mögliche Ausreißer* fand der DIXON-Test seinen Einsatz (Gl. 4.65). Dabei führten die Berechnungen zur Bestimmung der *Prüfgröße* PG_2 . Die Ausgangsdaten, die bei der Auswertung sowohl über den Reaktor als auch über das Ballastgefäß gewonnen wurden, und die daraus resultierenden Berechnungsdaten sind in Tab. 27 dargestellt.

Tab. 27: Ausgangs- und Berechnungsdaten im Laufe der Ermittlung der Präzision der kalorimetrischen Ergebnisse

Messungsreihe	$Q_{Ist} : Q_{Soll}$ [-]	$k_w \cdot A$ [W/K]	C_p [kJ/K]	$\tau_{Kühl}$ [s]	τ_{Sys} [s]	
R*	1	0.9970	36.57	3.79	371	104
	2	0.9976	36.39	3.81	371	105
	3	0.9971	36.41	3.81	368	105
	4	0.9958	36.09	3.81	371	106
	5	0.9959	36.84	3.79	368	103
	6	0.9975	37.35	3.88	358	104
	\bar{y}	0.9968	36.61	3.82	368	104
	s	0.0008	0.44	0.03	5	1
	s_{rel} [%]	0.0804	1.21	0.87	1.4	0.9
	R	0.0019	1.27	0.09	14	3
	PG₁	2.34	2.88	2.70	2.6	2.9
	PG₂	0.29	0.41	0.72	0.4	0.8
B**	1	0.9936	40.04	9.02	390	225
	2	0.9951	40.08	9.07	389	226
	3	0.9939	39.96	9.03	387	226
	4	0.9953	40.07	9.05	392	226
	5	0.9966	40.04	9.13	389	228
	6	0.9918	40.11	8.79	384	219
	\bar{y}	0.9944	40.05	9.02	388	225
	s	0.0017	0.05	0.12	3	3
	s_{rel} [%]	0.1668	0.12	1.30	0.7	1.4
	R	0.0048	0.14	0.34	8	9
	PG₁	2.90	2.88	2.91	2.9	2.9
	PG₂	0.42	0.55	0.68	0.7	0.3

* **R** = Reaktor, ** **B** = Ballastgefäß

Alle Prüfgrößen PG_1 außer einer befanden sich in den Signifikanzschranken aus der Tabelle zur Prüfung auf Normalverteilung ($2.37 < PG < 2.95$ für $N = 6$), was eine Aussage treffen ließ, dass die Ergebnisse mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit $P = 99\%$ normalverteilt waren. Die Analyse der gefundenen Prüfgrößen PG_2 hat nur zwei Ausreißer mit nicht wesentlichen Unterschieden gegenüber dem Grenzwert gezeigt (der Tabellenwert bei $N = 6$ ist gleich 0.70). Die Prüfgrößen der meisten Daten überschritten den Grenzwert nicht.

Zur Abschätzung der Messpräzision wurden für jede der sechs wiederholten Kalibrierungen die gemessene gesamte Wärme Q_{El} durch die Fläche unter der Temperaturkurve f geteilt und der Mittelwert \bar{k} , die Standardabweichung s sowie die relative Standardabweichung s_{rel} der jeweiligen Verhältnisse berechnet (Tab. 28).

Tab. 28: Ausgangs- und Berechnungsdaten zur Ermittlung der Messpräzision

Messung		Q_{El} [kJ]	f [kK]	$k = Q_{El} : f$ [J/K]
Reaktor	1	67.42	3.59	18.76
	2	67.41	3.59	18.75
	3	67.41	3.58	18.81
	4	67.41	3.60	18.71
	5	67.41	3.58	18.83
	6	66.93	3.50	19.13
			\bar{k} [J/K]	18.83
			s [J/K]	0.15
			s_{rel} [%]	0.80
Ballastgefäß	1	67.42	1.74	38.83
	2	67.41	1.74	38.74
	3	67.41	1.74	38.82
	4	67.41	1.74	38.77
	5	67.41	1.73	38.93
	6	66.93	1.71	39.06
			\bar{k} [J/K]	38.86
			s [J/K]	0.12
			s_{rel} [%]	0.31

Die durchgeführten Berechnungen bestätigten eine nahe Standardabweichung der Messergebnisse bei der Messung im Reaktor- und Ballastgefäßraum. Für das Ballastgefäß wurde eine kleinere relative Standardabweichung erhalten, weil die Messung weniger empfindlich war.

Die *Auswertpräzision* wurde dadurch ermittelt, dass die Datenauswertung einer Kalibrierung mit der Leistungsgröße von 15 W innerhalb einer Stunde sechs Mal ausgeführt worden war. Dabei wurden der Mittelwert, die Standardabweichung und die relative Standardabweichung für die erhaltenen kalorimetrischen Daten wie die gesamte Wärme, der Wärmedurchgangswert, die Wärmekapazität, die Kühlkonstante und Zeitkonstante des Systems berechnet. Tab. 29 enthält die Daten bei jeder Auswertung und die jeweiligen berechneten Größen.

Tab. 29: Ausgangs- und Berechnungsdaten zur Ermittlung der Auswertpräzision

Auswertung		$Q_{Ist} : Q_{Soll}$ [-]	$k_w \cdot A$ [W/K]	C_p [kJ/K]	$\tau_{Kühl}$ [s]	τ_{Sys} [s]
R *	1	0.9970	36.57	3.79	368	104
	2	0.9972	36.64	3.80	372	104
	3	0.9980	36.37	3.83	373	105
	4	0.9973	36.64	3.79	372	103
	5	0.9976	36.32	3.83	368	105
	6	0.9977	36.37	3.83	368	105
	\bar{y}	0.9975	36.49	3.81	370	104
	s	0.0003	0.15	0.02	2	1
	s_{rel} [%]	0.0347	0.40	0.23	0.6	0.9
B **	1	0.9936	40.04	9.02	390	225
	2	0.9938	40.11	9.00	389	224
	3	0.9937	40.04	8.91	390	223
	4	0.9937	40.11	9.01	389	225
	5	0.9928	40.09	8.88	387	222
	6	0.9938	40.13	8.89	387	222
	\bar{y}	0.9936	40.09	8.95	389	223
	s	0.0004	0.04	0.06	1	2
	s_{rel} [%]	0.0397	0.10	0.73	0.3	0.7

* **R** = Reaktor, ** **B** = Ballastgefäß

Die Standardabweichung und relative Standardabweichung der kalorimetrischen Ergebnisse bei wiederholter Auswertung überschritten nicht die Standardabweichung und relative Standardabweichung bei der wiederholten Messung. Es ließ sich resümieren, dass die Auswertpräzision höher als die gesamte Präzision der Ergebnisse war und die Letztere nicht beeinträchtigt hatte.

6.2.3 Ermittlung der Richtigkeit der kalorimetrischen Messung

Für die berechnete gesamte Wärme der sechs durchgeführten Kalibrierungen mit der Leistungsgröße von 15 W innerhalb einer Stunde wurde auch die *Richtigkeit* ermittelt. Die Prüfung auf Richtigkeit konnte mittels *t*-Tests realisiert werden:

$$PG = \frac{|\bar{Q}_{Ist} - \bar{Q}_{Soll}|}{s} \cdot \sqrt{N} \quad \text{Gl. 6.34}$$

Der Ist-Wert, d.h. die durch die Auswertung gefundene gesamte Wärme, wurde dem Soll-Wert bzw. dem richtigen Wert (der gemessenen Wärme) gegenübergestellt. Um eine Aussage zu treffen, inwiefern die Ergebnisse waren, wurde die Prüfgröße gesucht und mit dem Tabellen-*t*-Wert ($N = 6$, $f = 5$) verglichen. Als Maß der Richtigkeit wurde die *Messunsicherheit* u ausgewählt. Tab. 30 setzt die Ausgangs- und Berechnungsdaten zur Ermittlung der Richtigkeit der gefundenen Wärme zusammen.

Tab. 30: Ausgangs- und Berechnungsdaten zur Ermittlung der Richtigkeit der ausgewerteten gesamten Wärme

Messung	Reaktor		Ballastgefäß	
	Q_{Soll} [kJ]	Q_{Ist} [kJ]	Q_{Soll} [kJ]	Q_{Ist} [kJ]
1	67.42	67.22	67.42	66.99
2	67.41	67.25	67.41	67.08
3	67.41	67.21	67.41	66.99
4	67.41	67.12	67.41	67.09
5	67.41	67.13	67.41	67.18
6	66.93	66.76	66.93	66.38
\bar{Q} [kJ]	67.33	67.12	67.33	66.95
s [kJ]	0.20	0.18	0.20	0.29
PG [%]	2.88		3.20	
u [kJ]	0.21		0.38	
u [%]	0.31		0.57	

Der Vergleich von berechneten Prüfgrößen mit den jeweiligen t-Werten hat gezeigt, dass es einen wahrscheinlichen Unterschied zwischen dem Ist-Wert und Soll-Wert gibt. Die Messunsicherheit der Ergebnisse (*bias* oder auch *systematischer Fehler*) betrug 0.21 kJ (0.31 %) für die Auswertung über den Reaktor und 0.38 kJ (0.57 %) für die Auswertung über das Ballastgefäß.

Um feststellen zu können, mit welcher Art des systematischen Fehlers man zu tun hat, musste die *Wiederfindungsfunktion* rausgefunden werden (Gl. 4.72). Dafür wurden die Ergebnisse der sechs Mal wiederholten Kalibrierung mit der Leistungsgröße von 4 bis 22 W herangezogen (*Aufstockexperiment*). Tab. 31 fasst die Soll- und Ist-Werte der gesamten Wärme für jede Messung sowie die jeweiligen Mittelwerte jeder Messreihe zusammen.

Tab. 31: Daten zur Ermittlung von Wiederfindungsfunktion

Mes- sung	4 W		7 W		11 W		15 W		19 W		22 W	
	Q_{Soll} [kJ]	Q_{Ist} [kJ]	Q_{Soll} [kJ]	Q_{Ist} [kJ]	Q_{Soll} [kJ]	Q_{Ist} [kJ]	Q_{Soll} [kJ]	Q_{Ist} [kJ]	Q_{Soll} [kJ]	Q_{Ist} [kJ]	Q_{Soll} [kJ]	Q_{Ist} [kJ]
Reaktor												
1	16.80	16.78	34.03	34.04	50.42	50.28	67.42	67.22	83.98	83.91	100.37	100.53
2	16.80	16.69	34.03	33.95	50.40	50.24	67.41	67.25	83.88	83.73	100.30	100.11
3	16.80	16.67	34.03	34.01	50.40	50.27	67.41	67.21	83.87	83.63	100.18	100.01
4	16.79	16.73	34.02	33.83	50.41	50.40	67.41	67.12	83.86	83.19	100.03	99.98
5	16.79	16.79	34.03	33.90	50.41	50.41	67.41	67.13	83.86	83.54	99.91	99.71
6	16.79	16.81	34.02	34.04	50.42	50.24	66.93	66.76	83.85	83.74	99.98	100.06
\bar{Q} [kJ]	16.80	16.74	34.03	33.96	50.41	50.31	67.33	67.12	83.88	83.62	100.13	100.07
Ballastgefäß												
1	16.80	16.74	34.03	33.64	50.42	50.23	67.42	66.99	83.98	83.45	100.37	99.95
2	16.80	16.69	34.03	33.78	50.40	50.22	67.41	67.08	83.88	83.62	100.30	99.86
3	16.80	16.68	34.03	33.86	50.40	50.29	67.41	66.99	83.87	83.58	100.18	99.96
4	16.79	16.68	34.02	34.08	50.41	50.19	67.41	67.09	83.86	83.44	100.03	99.69
5	16.79	16.79	34.03	33.99	50.41	50.07	67.41	67.18	83.86	83.64	99.91	99.25
6	16.79	16.65	34.02	34.00	50.42	50.17	66.93	66.38	83.85	83.42	99.98	99.46
\bar{Q} [kJ]	16.80	16.70	34.03	33.89	50.41	50.20	67.33	66.95	83.88	83.52	100.13	99.69

Aus den Mittelwerten der gesamten über den Reaktor und das Ballastgefäß ausgewerteten Wärme und der gemessenen Wärme wurden grafische Abhängigkeiten des Ist-Wertes vom Soll-Wert dargestellt (Abb. 73 und 74). In beiden Fällen hatte die Wiederfindungsgerade sehr gute Linearität. Ihre Steigung betrug annähernd 1, während der Achsenabschnitt nicht 0 gleich war. Es lag nahe, dass die Ergebnisse der kalorimetrischen Messung einen *konstant-systematischen Fehler* hatten.

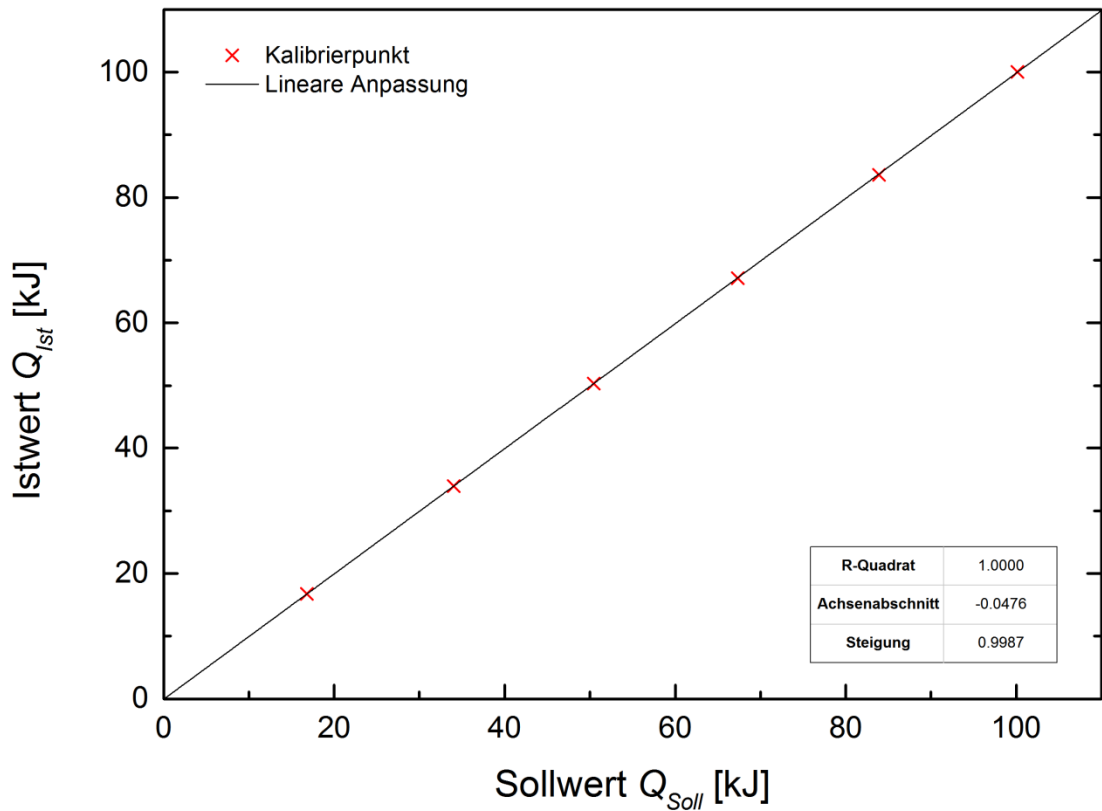


Abb. 73: Grafische Ermittlung von Wiederfindungsfunktion aus den über den Reaktor erhaltenen Ergebnissen

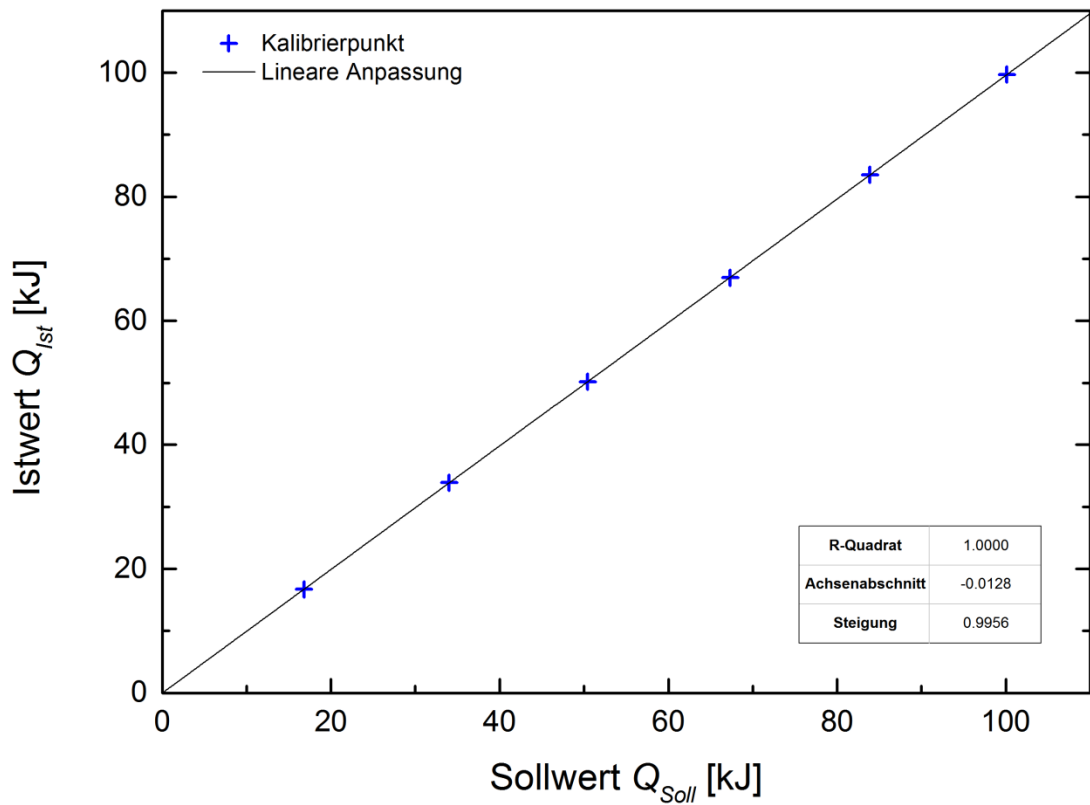


Abb. 74: Grafische Ermittlung von Wiederfindungsfunktion aus den über das Ballastgefäß erhaltenen Ergebnissen

6.2.4 Ermittlung der Robustheit der kalorimetrischen Messung

Zur *Prüfung auf Methodenrobustheit* der kalorimetrischen Messung wurde der Wärmeeintrag mit der Leistungsgröße von 15 W innerhalb einer Stunde unter einigen geänderten kritischen Parametern sechs Mal wiederholt. Als *kritische Parameter* waren die *Manteltemperatur* und das *Befüllungs-niveau des Reaktors*.

Zuerst wurde die Robustheit der Messung bei der von 25 °C nach 40 °C und anschließend auf 50 °C geänderten Manteltemperatur untersucht. Für die bei der Auswertung erhaltenen Daten, die auf den Soll-Wert bezogene gesamte Wärme, kam die Ermittlung der Präzision (Gl. 4.60, 4.61) zustande. Danach musste festgestellt werden, ob die Präzision der Ergebnisse für den Bereich mit der bekannten *Spezifikationsgrenze* (2 %) akzeptabel ist. Zu diesem Zweck wurden die *Standardabweichung an der Spezifikationsgrenze* s_{OSG} (Gl. 4.80) und *Wiederholpräzision* r (Gl. 4.68) bestimmt. Die Letztere musste mit der *Unsicherheit des Ergebnisses* u , die als Hälfte der Differenz von den Spezifikationsgrenzen (1.0168 und 0.9769 für den Reaktor; 1.0143 und 0.9745 für das Ballastgefäß) berechnet wurde (Gl. 4.80), verglichen werden. Die Unsicherheit des Ergebnisses betrug 0.0199. Und schließlich wurde *t-Test* (Gl. 4.70) zur Prüfung auf Richtigkeit bezüglich des jeweiligen Wertes bei 25 °C implementiert. Die Ergebnisse der Untersuchung enthält Tab. 32.

Tab. 32: Daten zur Ermittlung der Robustheit bei der veränderten Manteltemperatur des isoperibolen Kalorimeters und Ergebnisse

Auswertung	Temperatur [°C]	$Q_{Ist} : Q_{Soll} [-]$	
		Reaktor	Ballastgefäß
1	25	0.9970	0.9936
	40	0.9962	0.9983
	50	0.9936	1.0141
2	25	0.9976	0.9951
	40	0.9944	0.9899
	50	0.9954	0.9893
3	25	0.9971	0.9939
	40	0.9966	0.9918
	50	1.0144	1.0079
4	25	0.9958	0.9953
	40	0.9973	0.9921
	50	0.9939	0.9826
5	25	0.9959	0.9966
	40	0.9965	0.9931
	50	1.0016	1.0047
6	25	0.9975	0.9918
	40	1.0023	0.9960
	50	0.9944	0.9857
$\bar{y} [-]$	25	0.9968	0.9944
	40	0.9972	0.9935
	50	0.9989	0.9974
$s [-]$	25	0.0008	0.0017
	40	0.0027	0.0031
	50	0.0081	0.0132
$s_{rel} [\%]$	25	0.08	0.17
	40	0.27	0.31
	50	0.81	1.32
$s_{OSG} [-]$	25	0.0008	0.0017
	40	0.0027	0.0031
	50	0.0083	0.0134
$r [-]$	25	0.0023	0.0047
	40	0.0031	0.0088
	50	0.00232	0.0375
$PG (t\text{-Test}) [-]$	40	0.35	0.70
	50	0.62	0.55

Mit dem Anstieg der Manteltemperatur wurde eine Tendenz der Verkleinerung der Ergebnispräzision beobachtet. Für den Fall der Ergebnisse, die aus den bei 50 °C gewonnenen Rohdaten erhalten worden waren, konnte die Präzision nicht akzeptiert werden, weil ihre Wiederholpräzision die Unsicherheit überschritt. Nichtsdestoweniger hat der t -Test gezeigt, dass die Prüfgrößen kleiner als der Tabellen- t -Wert (2.02, $P = 95 \%$, $N = 6$, $f = 5$) waren, was keinen nachweisbaren Unterschied der mittleren gesamten Wärme unter veränderten Temperatur bedeutete.

Die Untersuchung der Methodenrobustheit beim veränderten Befüllungslevel des Reaktors von 800 nach 700 und 600 mL erfolgte nach gleicher Vorgehensweise. Die Resultate sind in Tab. 33 dargestellt.

Tab. 33: Daten zur Ermittlung der Robustheit beim veränderten Befüllungslevel des Reaktors und Ergebnisse

Auswertung	Volumen [mL]	$Q_{Ist} : Q_{Soll} [-]$	
		Reaktor	Ballastgefäß
1	800	0.9970	0.9936
	700	1.0016	0.9921
	600	0.9996	0.9891
2	800	0.9976	0.9951
	700	0.9885	0.9923
	600	0.9992	0.9936
3	800	0.9971	0.9939
	700	0.9882	0.9919
	600	1.0025	0.9923
4	800	0.9958	0.9953
	700	1.0004	0.9941
	600	0.9960	0.9910
5	800	0.9959	0.9966
	700	0.9963	0.9929
	600	1.0018	0.9886
6	800	0.9975	0.9918
	700	1.0033	0.9920
	600	0.9968	0.9918
$\bar{y} [-]$	800	0.9968	0.9944
	700	0.9964	0.9926
	600	0.9993	0.9911
$s [-]$	800	0.0008	0.0017
	700	0.0066	0.0008
	600	0.0026	0.0018
$s_{rel} [\%]$	800	0.08	0.1668
	700	0.67	0.0777
	600	0.26	0.1786
$s_{OSG} [-]$	800	0.0008	0.0017
	700	0.0068	0.0008
	600	0.0026	0.0018
$r [-]$	800	0.0023	0.0047
	700	0.0190	0.0022
	600	0.0074	0.0051
$PG (t\text{-Test}) [-]$	700	0.17	5.82
	600	2.33	4.61

Die Standardabweichung der Ergebnisse beim Befüllungslevel von 700 und 600 mL war unbedeutend größer als beim Befüllungslevel 800 mL. Ihre Präzision konnte als Folge für den Bereich mit der 2%-Spezifikationsgrenze akzeptiert werden. Mittels t -Tests wurde aber

festgestellt, dass die verwendete kalorimetrische Messung zu Änderungen vom Befüllungsniveau des Reaktors empfindlich war. Nur für die Ergebnisse, die aus den Messdaten im bis auf 700 mL-befüllten Reaktor bei der Auswertung über den Reaktor gewonnen worden waren, wurde eine kleinere als Tabellen- t -Wert Prüfgröße erhalten. Die anderen Ergebnisse wiesen auf größere systematische Fehler hin.

Zur *Prüfung auf Verfahrensstabilität* der kalorimetrischen Messung wurde eine Messreihe beim Wärmeeintrag mittels der Heizpatrone ins Kalorimeter nach einer Woche wiederholt. Extra zur Prüfung des signifikanten Unterschieds der Standardabweichungen zwischen den zwei Meßserien wurde der F -Test implementiert. Zur Prüfung auf Richtigkeit der Ergebnisse zweier Meßserien wurde Gl. 4.82 verwendet.

Die Daten zur Prüfung und die jeweiligen Ergebnisse sind in Tab. 34 eingetragen.

Tab. 34: Daten zur Prüfung auf Verfahrensstabilität und Ergebnisse

Auswertung	Datum	$Q_{Ist} : Q_{Soll} [-]$	
		Reaktor	Ballastgefäß
1	06.01.17	0.9970	0.9936
	13.01.17	0.9941	0.9959
2	06.01.17	0.9976	0.9951
	13.01.17	0.9968	0.9927
3	06.01.17	0.9971	0.9939
	13.01.17	0.9967	0.9964
4	06.01.17	0.9958	0.9953
	13.01.17	0.9968	0.9954
5	06.01.17	0.9959	0.9966
	13.01.17	0.9960	0.9955
6	06.01.17	0.9975	0.9918
	13.01.17	0.9979	0.9961
$\bar{y} [-]$	06.01.17	0.9968	0.9944
	13.01.17	0.9964	0.9953
$s [-]$	06.01.17	0.0008	0.0017
	13.01.17	0.0013	0.0014
$s_{rel} [\%]$	06.01.17	0.08	0.17
	13.01.17	0.13	0.14
$s_{OSG} [-]$	06.01.17	0.0008	0.0017
	13.01.17	0.0013	0.0014
$r [-]$	06.01.17	0.0023	0.0047
	13.01.17	0.0036	0.0039
$s^2 \cdot 10^7 [-]$	06.01.17	6.42	27.52
	13.01.17	16.2	18.41
$PG (F\text{-Test}) [-]$	13.01.17	2.52	1.49
$PG (t\text{-Test}) [-]$	13.01.17	0.72	1.06

Die bei der wiederholten Messreihe erhaltenen Ergebnisse wiesen unwesentlich größere Standardabweichungen auf, und ihre Präzision wurde für den Bereich mit der 2%-

Spezifikationsgrenze vollkommen akzeptiert. Der F -Test hat keinen signifikanten Unterschied zwischen den Ergebnissen zweier Meßserien gezeigt, die mittels der Auswertung über den Reaktor und das Ballastgefäß erhalten worden waren. Die Prüfgrößen waren kleiner als der Tabellen- F -Wert bei $P = 95\%$ (5.05). Der durchgeführte t -Test konnte keinen signifikanten Unterschied der Ergebnisse zweier Messserien feststellen. Das ließ eine Aussage treffen, dass die kalorimetrische Messung stabil blieb.

6.3 Kalorimetrische Untersuchung von Testreaktionen

Das isoperibole Kalorimeter CalWin, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit bezüglich seiner Zeitkonstante optimiert und mit einem wässrigen Inhalt statistisch untersucht wurde, war auf den praktischen Fall anzuwenden. Als Testreaktionen wurden die *Hydrolyse von Essigsäureanhydrid* und die *Lösungspolymerisation von Methylmethacrylat* in Toluol ausgewählt.

6.3.1 Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

Die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid (Abb. 75) ist vor allem eine ziemlich einfache und geprüfte organische Reaktion, eine der verwendbarsten Testreaktionen für die Kalibrierung der Kalorimeter in Forschungslaboren. Die ganze Reihe der Vorteile dieser Reaktion macht ihre Handhabung einfach und damit populär. Unter denen sind die günstigen und relativ ungefährlichen Reagenzien, exotherme Wärmeentwicklung mit ausreichend großer Reaktionsenthalpie, einfache Formalkinetik pseudo-erster Ordnung beim Wasserüberschuss, Irreversibilität, Eindeutigkeit, homogene Phase und natürlich gute Reproduzierbarkeit der wichtigen thermokinetischen Daten.

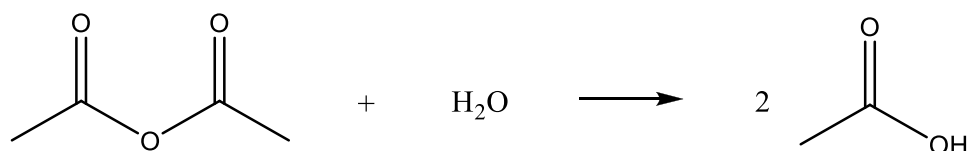


Abb. 75: Chemische Gleichung für die Reaktion Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

Die Reaktionsenthalpie der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid wurde im Anfangsschritt der Arbeit an mehreren Kalorimetern bei 25 °C untersucht. Die Ergebnistabelle (Tab. 35) gibt einen Überblick über die Anzahl der Messwerte N , den Mittelwert $\Delta\bar{H}_R$, die Standardabweichung s und die Abweichung des Mittelwertes vom Literaturwert $\Delta\bar{H}_R - \Delta H_{R, Lit}$ für jedes Kalorimeter.

Tab. 35: Reaktionsenthalpie der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid an verschiedenen Kalorimetern bei 25 °C

Daten	CalWin-1	CalWin-2	RC1 AP 00	RC1 HP 60-1	RC1 HP 60-2	CPA 102
$N [-]$	8	9	10	3	5	9
$\overline{\Delta H}_R$ [kJ/mol]	-58.88	-61.27	-63.94	-61.50	-61.18	-60.21
s [kJ/mol]	1.85 (3.14 %)	0.35 (0.57 %)	1.63 (2.55 %)	0.52 (0.32 %)	0.55 (0.90 %)	0.71 (1.18 %)
$\overline{\Delta H}_R - \Delta H_{R, Lit}$ [kJ/mol]	1.32 (2.19 %)	-1.07 (1.78 %)	-3.74 (6.21 %)	-1.30 (2.16 %)	-0.98 (1.63 %)	-0.01 (0.02 %)

Der richtigste Mittelwert mit minimaler Abweichung bezüglich des Literaturwertes (-60.20 ± 0.02 kJ/mol, Shatinsky, 1993) [116] wurde bei isothermer Betriebsweise am Kalorimeter CPA 102 der Firma ChemiSens mit einem Reaktorvolumen von 0.25 L gewonnen. Die Ergebnisse an jedem anderen Kalorimeter mit dem Reaktorvolumen von 0.5 bis 1.8 L haben größere Abweichungen aufgewiesen. Die beobachtenden Abweichungen der Reaktionsenthalpie zu höheren Werten bezüglich des Literaturwertes konnten einerseits als Grund ein unvollständiges Auflösen des Essigsäureanhydrids in Wasser haben, infolgedessen ein Teil des Anhydrids am Reaktorboden geblieben wäre und erst in die Wasserphase hätte übergehen sollen, um weiter reagieren zu können. Insbesondere wäre das in Reaktoren mit größerem Volumen ausgeprägt. Andererseits konnte es daran liegen, dass die Kalibrierungsleistung, von der die Ergebnisse sehr abhängig sind, mit einem systematischen Fehler bestimmt wurde.

Die Testreaktion Hydrolyse von Essigsäureanhydrid wurde bei der Manteltemperatur von 25 °C vor und nach der Optimierung des isoperibolen Kalorimeters CalWin durchgeführt. Zu 770 mL Wasser, mit dem der Reaktor am Anfang des Versuches befüllt wurde, mussten 30 g 99%-Essigsäureanhydrid zugegeben werden. Zum Start jeder Phase, der Reaktions- und Kalibrierphase, war es wichtig, das thermische Gleichgewicht abzuwarten.

In Abb. 76 sind die Temperaturverläufe im Reaktor und Ballastgefäß für den Fall des nicht optimierten und optimierten Kalorimeters CalWin dargestellt. Ehe das Kalorimeter optimiert wurde, dauerte die Abkühlung bei der Reaktionsphase fast so lange wie die später für den ganzen Versuch an dem optimierten Kalorimeter in Anspruch genommene Zeit. Der Zeitgewinn ist offensichtlich und beträgt ca. 46 % für die Reaktionsphase. Man sieht auch, dass der Temperaturanstieg nach der Optimierung des Kalorimeters bei der Zugabe von derselben Stoffmenge des Essigsäureanhydrids nicht mehr so groß ist, weil die Wärme im Reaktor und Ballastgefäß schneller abgeführt wird.

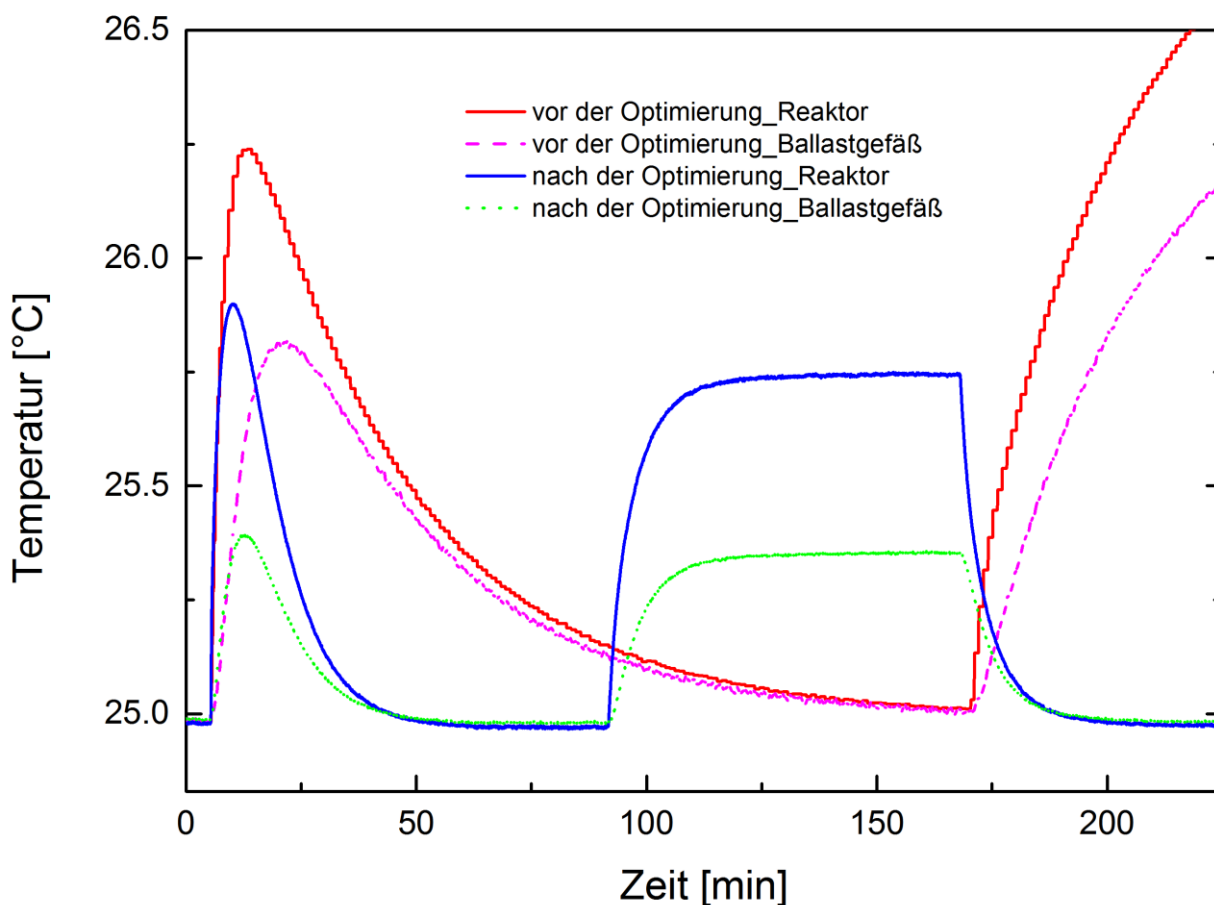


Abb. 76: Temperaturverläufe im Reaktor und Ballastgefäß während des Versuches Hydrolyse von Essigsäureanhydrid vor und nach der Optimierung des Kalorimeters

Kalorimetrische Ergebnisse der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid vor und nach der Optimierung des Kalorimeters CalWin wie die Wärmekapazität C_p , der Wärmedurchgangswert $k_w \cdot A$, die Kühlkonstante des Kalorimeters $\tau_{Kühl}$, die Zeitkonstante des Systems τ_{Sys} , die gesamte Reaktionswärme ΔH und die Reaktionsenthalpie ΔH_R sowie relative Fehler f_{rel} bei der Kalibrierung sind in Tab. 36 präsentiert.

Tab. 36: Kalorimetrische Ergebnisse für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid vor und nach der Optimierung des Kalorimeters

Kalorimeter	Auswertung	C_p [kJ/K]	$k_w \cdot A$ [W/K]	$\tau_{Kühl}$ [s]	τ_{Sys} [s]	ΔH [kJ]	ΔH_R [kJ/mol]	f_{rel} [%]
vor der Optimierung	Reaktor	3.92	23.54	2156	167	-17.92	-61.87	-1.48
	Ballastgefäß	9.33	6.89	2141	1353	-17.45	-60.05	-1.12
nach der Optimierung	Reaktor	4.05	37.13	378	109	-17.27	-58.61	-0.26
	Ballastgefäß	9.22	41.17	395	224	-16.81	-57.06	-1.00

Die an der Auswertung der kalorimetrischen Daten beteiligte Wärmekapazität wurde hauptsächlich durch die Eigenschaften der Reaktionsmasse und dem jeweiligen Inhalt des Ballastgefäßes bestimmt und hat sich deshalb nach der Optimierung praktisch nicht geändert. Der Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Ballastgefäß wurde um das 1.6-fache vergrößert,

während die Zeitkonstante des Reaktors um das 1.5-fache verkürzt wurde. Der Wärmedurchgangswert vom Ballastgefäß zum Mantel und die Zeitkonstante des Ballastgefäßes wurden um den Faktor 6 verbessert. Die Verkürzung der Kühlkonstante des Kalorimeters CalWin betrug 5.4-5.7 Mal. Die genaueren Ergebnisse mit kleineren relativen Fehlern während der Kalibrierphase wurden am optimierten Kalorimeter insbesondere bei der Auswertung über den Reaktor erhalten.

In Abb. 77 werden die Wärmeströme und Wärmemengen der Testreaktion Hydrolyse von Essigsäureanhydrid vor und nach der Optimierung des isoperibolen Kalorimeters CalWin dargestellt. Die Kurven aus den Ergebnisdaten, die bei der Auswertung sowohl über den Reaktor als auch über das Ballastgefäß dargestellt wurden, führen sich zeitlich ähnlich aus. Die Reaktion läuft am optimierten Kalorimeter nach wie vor genauso schnell ab, und einige Abweichungen im Verlauf können durch die unbedeutenden Unterschiede in der zugegebenen Menge des Anhydrids (0.2906 mol vor und 0.2946 mol nach der Optimierung) erklärt werden. Die vor der Optimierung vorhandene Reaktionsenthalpiedifferenz zwischen den Ergebnissen der Reaktor- und Ballastgefäßauswertung (1.82 kJ/mol) hat nach der Optimierung abgenommen (1.55 kJ/mol). Die bei der Kalibrierung berechneten relativen Fehler wurden insbesondere für die Auswertung über den Reaktor reduziert, was verspricht, sichere kalorimetrische Ergebnisse zu liefern.

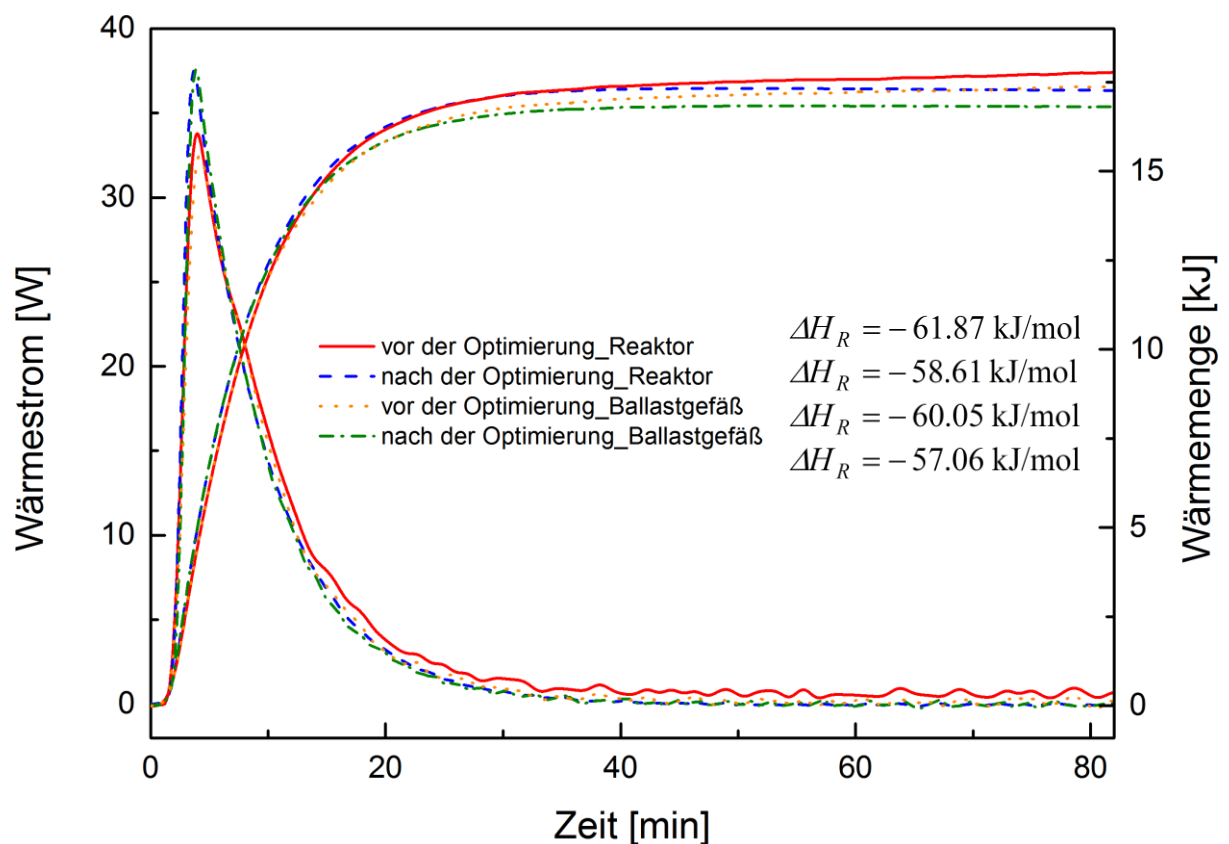


Abb. 77: Vergleich der erhaltenen Wärmeströme und Wärmemengen der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid vor und nach der Optimierung des Kalorimeters

6.3.2 Lösungspolymerisation von MMA in Toluol

Um zu prüfen, wie sich das optimierte und mittels statistischer Validierung untersuchte isoperibole Kalorimeter CalWin mit komplexeren Reaktionssystemen führt, wurde die Lösungspolyreaktion von Methylmethacrylat in Toluol durchgeführt. Diese Reaktion wurde in 1997-1998 im Rahmen des DAKAPO-Projektes (Datenerfassung mittels Kalorimetrie von Polymerisationen) von mehreren Teilnehmern an verschiedenen Kalorimetern und bei unterschiedlichen Betriebsweisen bei 80 und 90 °C und der Monomerkonzentration in Toluol von 1.5 sowie 3.0 M untersucht [9, 117] (Abb. 76).

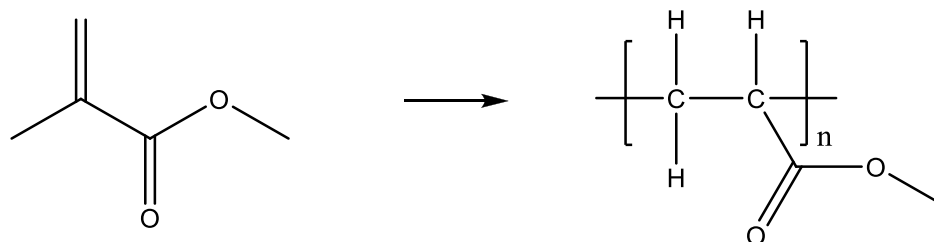


Abb. 78: Chemische Gleichung für die Polymerisation von MMA

Die Rezeptur zur Durchführung von der Polyreaktion wurde aus der Arbeit von SCHULZ [9] für 1.5-molare MMA-Lösung in Toluol übernommen, abgesehen davon, dass als Initiator nicht 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (ADVN, V-65), sondern Di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat (Perkadox 16) ausgewählt wurde und die Reaktion bei 80 und 70 °C gefahren wurde (Abb. 79). Beide Initiatoren haben eine ähnliche Halbwertszeit: 10 Stunden bei 51 °C für ADVN [118] und 10 Stunden bei 48 °C für Perkadox 16 [111].

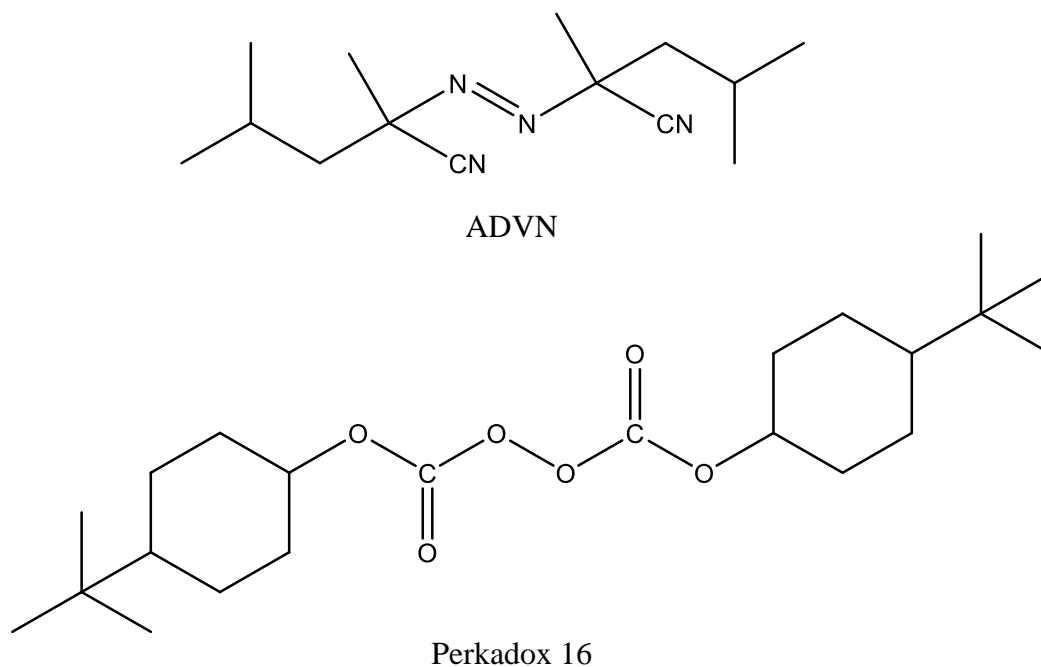


Abb. 79: Strukturformel von ADVN und Perkadox 16

Zunächst mussten 430 g Toluol und 87.5 g Methylmethacrylat separat eingewogen und in den Reaktor zugegeben werden. Das Verhältnis des Lösemittels zum Monomer in Massenprozent betrug dementsprechend 5 : 1. Nachdem der Reaktor vollständig verschlossen worden war, wurde die Betriebstemperatur mit dem festgestellten thermischen Gleichgewicht erreicht. Der Reaktionsphase, die sofort nach der Initiatorzugabe startete, stand eine Vorkalibrierung hervor. Die jeweilige Menge des Initiators (8.75 g bzw. 1 m% von der Monomermenge) wurde nach dem Abwiegen in 20 mL Toluol gelöst und die Lösung mit der Spritze in den Reaktor zugegeben. Alle Einwaagen und die Zeit der Initiatorzugabe wurden genau notiert. Als die Reaktion beendet wurde, folgte noch eine Kalibrierung, wodurch eine Aussage zur Qualität der beiden Kalibrierungen getroffen werden konnte. Die Untersuchung der Lösungspolyreaktion von MMA in Toluol kam bei zwei Betriebstemperaturen (70 und 80 °C im Mantel) zustande. Damit die Wiederholbarkeit der Messung abgeschätzt werden konnte, wurde der Versuch bei jeder Temperatur zwei Mal durchgeführt. Zum Schluss der Versuche wurden nach Entleeren des Reaktors zwei separate Endproben von jeweils 5 g gezogen. Dies ermöglichte die Bestimmung von Endumsatz mittels GC-Analyse und der Molmassenverteilung mit Hilfe der GPC-Analyse.

Bevor kalorimetrische Ergebnisse der Lösungspolymerisation von MMA erhalten wurden, wurde die Qualität der Kalibrierungen abgeschätzt. Die dabei entstandenen relativen Fehler setzt Tab. 37 zusammen.

Tab. 37: Relative Fehler der Kalibrierphasen bei der Lösungspolymerisation von MMA

Auswertung	Kalibrierung	f_{rel} [%]			
		1-70 °C	2-70 °C	3-80 °C	4-80 °C
Reaktor	1	0.07	-0.03	0.05	-0.06
	2	-0.21	-0.12	-0.25	-0.39
Ballastgefäß	1	-2.10	-1.43	-1.73	-2.97
	2	-2.44	-1.73	-1.82	-1.48

Die erste Kalibrierung enthält einen kleineren Fehler als die Zweite nach der Auswertung über den Reaktor. Es liegt daran, dass sich die Eigenschaften der Reaktionsmasse infolge des Reaktionsablaufes geändert haben. Als Folge ist ein zusätzlicher systematischer Fehler. Aufgrund niedrigerer Temperaturempfindlichkeit im Ballastgefäß und eines kleineren Signal-Rausch-Verhältnisses insbesondere bei höheren Temperaturen traten bei der Datenauswertung der Kalibrierphasen über das Ballastgefäß größere Fehler auf. Die Wärmeströme einer Kalibrierphase bei der verschiedenen Auswertung sind in Abb. 80 veranschaulicht.

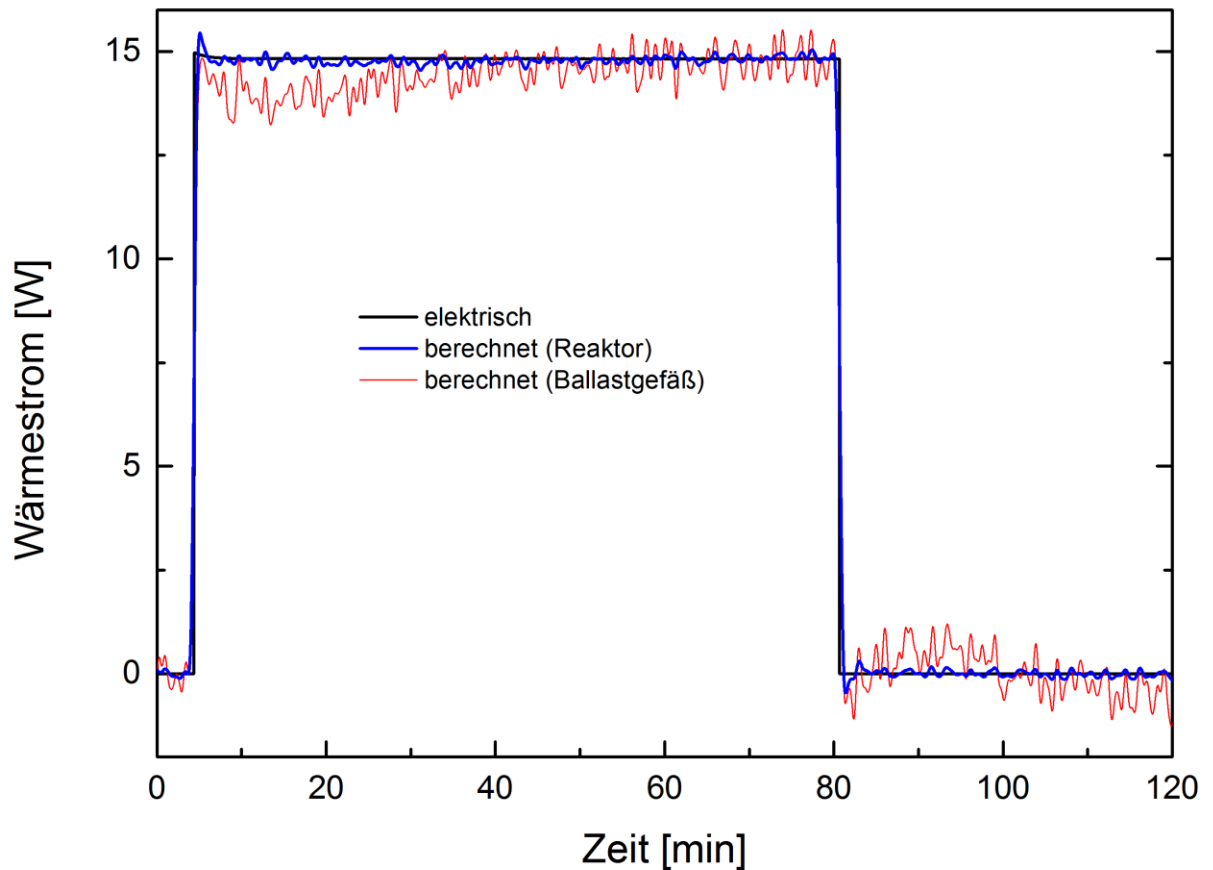


Abb. 80: Wärmeströme der Kalibrierphase bei der Lösungspolymerisation von MMA im Vergleich

Nachdem die jeweiligen Kalibrierungen betrachtet worden waren, konnten die kalorimetrischen Ergebnisse der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol berechnet werden. Die in der Wärmeakkumulation beteiligte Wärmekapazität, den Wärmedurchgangswert, die Kühl- und Systemzeitkonstante, gesamte Reaktionswärme und Reaktionsenthalpie beinhaltet Tab. 38.

Tab. 38: Kalorimetrische Ergebnisse für die Lösungspolymerisation von MMA bei 70 und 80 °C

Auswertung	Versuch	C_p [kJ/K]	$k_w \cdot A$ [W/K]	$\tau_{Kühl}$ [s]	τ_{Sys} [s]	ΔH [kJ]	ΔH_R [kJ/mol]
Reaktor	1-70 °C	2.57	31.05	377	78	-56.46	-78.40
	2-70 °C	2.33	30.63	356	77	-57.17	-78.47
	3-80 °C	2.27	31.93	350	71	-50.68	-77.97
	4-80 °C	2.36	32.02	379	74	-50.25	-78.82
	s	0.13	0.68	14.66	3.16	3.68	0.35
Ballastgefäß	1-70 °C	15.61	58.77	378	266	-47.02	-65.29
	2-70 °C	13.98	58.16	345	240	-49.06	-67.34
	3-80 °C	14.92	58.24	359	256	-42.13	-64.82
	4-80 °C	15.83	58.41	362	271	-42.40	-66.50
	s	0.83	0.27	13.54	13.67	3.44	1.15

Die meisten Ergebnisse hatten kleinere Standardabweichungen, falls die Daten über den Reaktor ausgewertet wurden. Das betraf die Wärmekapazität, Systemzeitkonstante und

Reaktionsenthalpie. Der Wärmedurchgangswert hatte kleinere Standardabweichung bei der Datenauswertung über das Ballastgefäß. Der Inhalt im Ballastgefäß war aber für jeden Versuch gleich, während sich die Reaktionsmasse infolge des menschlichen Faktors beim Abwiegen von Stoffen ein wenig unterschied. Die nicht exakt gleiche Konzentration der Reaktionskomponenten beeinflusste die Standardabweichung des Wärmedurchgangswertes vom Reaktor zum Ballastgefäß. Die Kühlkonstante im toluol'schen System wurde bei jeder Auswertung mit größerer Standardabweichung als die im wässrigen System (Tab. 27, 29) bestimmt. Da die Versuche bei zwei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden, folgte es zu unterschiedlichen Umsätzen des Polymers. Dadurch können ähnliche Standardabweichungen der gesamten Reaktionswärme aus beiden Auswertungen erklärt werden. Der erhaltene Mittelwert der Reaktionsenthalpie bei der Auswertung über den Reaktor betrug -78.40 kJ/mol. Obwohl die Abweichung vom Literaturwert für die Lösungspolymerisation von MMA-Lösung in Toluol (-57.7 kJ/mol) ziemlich groß ist, hat sich selbst im DAKAPO-Projekt ein breiter Streuungsbereich der Reaktionsenthalpien erwiesen (von -43.41 kJ/mol bis -68.11 kJ/mol für 1.5-molare MMA-Lösung in Toluol) [9, 117]. Die Standardabweichung der Reaktionsenthalpiewerte weist auf einen kleinen statistischen Fehler hin und hebt eine gute Wiederholbarkeit der Ergebnisse hervor. Die bei der Auswertung über das Ballastgefäß erhaltenen Reaktionsenthalpien liegen näher zum mittleren Literaturwert. Eine größere Standardabweichung und insbesondere große relative Fehler bei der Kalibrierung stellen aber die Zuverlässigkeit der Ergebnisse infrage.

In Abb. 81 werden die Wärmeströme und Wärmemengen der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol bei der Auswertung über den Reaktor dargestellt.

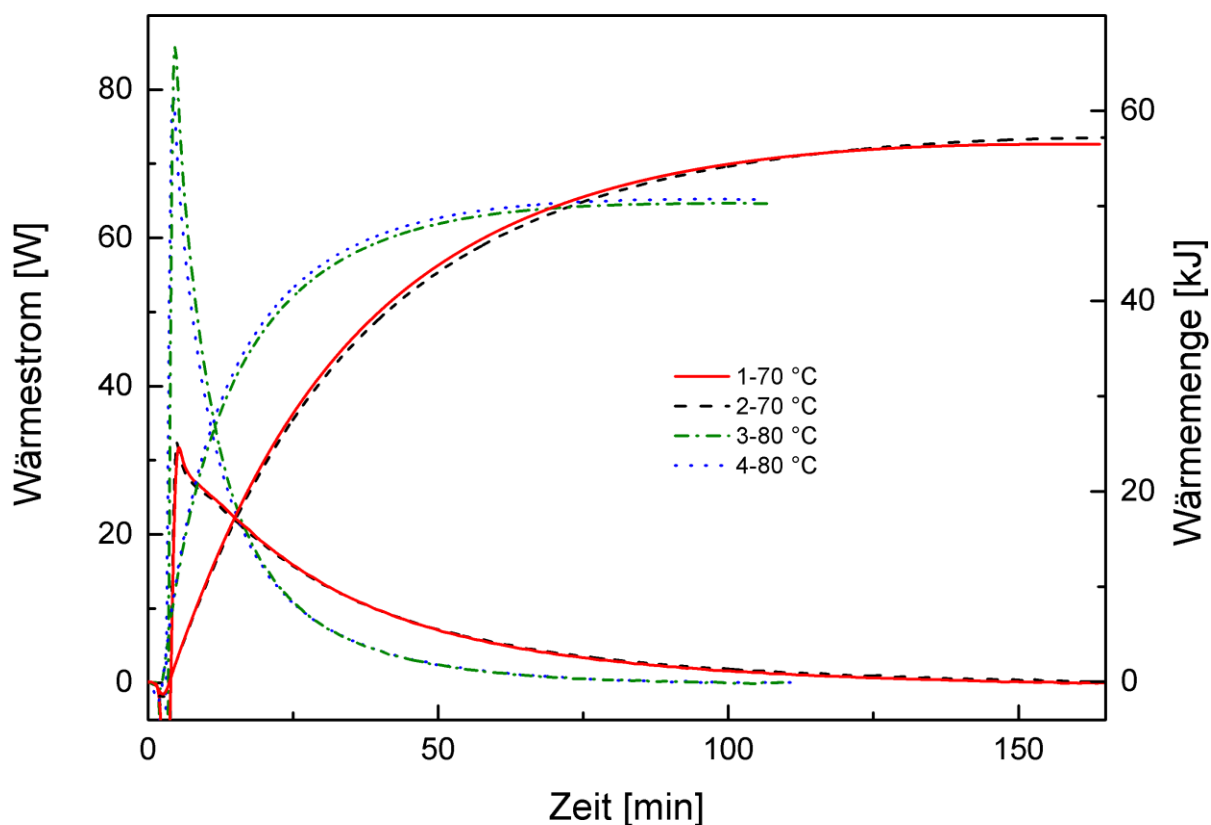


Abb. 81: Vergleich der erhaltenen Wärmeströme und Wärmemengen der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol bei der Auswertung über den Reaktor

Bei 80 °C dauerte die Reaktion 110 Minuten, bei 70 °C wurden 160 Minuten in Anspruch genommen. Die Abbildung zeigt gut wiederholbare Kurven bei jeder Temperatur. Kleine Unterschiede zwischen den jeweiligen Kurven sind durch die abweichende Konzentration vom Monomer und Initiator erklärbar. Gute Wiederholbarkeit zeigten auch die GC- und GPC-Ergebnisse der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol (Tab. 39).

Tab. 39: GC- und GPC-Ergebnisse der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol

Charakteristik	1-70 °C	2-70 °C	3-80 °C	4-80 °C
X_{GC} [%]	82.80	83.60	74.79	73.28
$M_n \cdot 10^3$ [g/mol]	2.66	2.74	2.43	2.66
$M_w \cdot 10^3$ [g/mol]	6.22	6.26	6.10	6.79
D [-]	2.33	2.29	2.50	2.55

Der größere mittlere Umsatz \bar{X}_{GC} 83.20 % wurde bei der Manteltemperatur 70 °C und dementsprechend langsamerem Ablauf der Reaktion erreicht, während der mittlere Umsatz des Polymeren bei der Manteltemperatur 80 °C lediglich 74.04 % betrug. Der Initiator Perkadox 16 zerfiel anscheinend bei 80 °C zu schnell, sodass ein kleinerer Polymerisationsgrad während des

Reaktionsablaufs erreicht wurde. Seine Halbwertzeit bei 82 °C beträgt 0.1 Stunden und bei 64 °C – eine Stunde [119]. Die GPC-Ergebnisse waren für ein Polymer typisch. Das mittlere Zahlenmittel \bar{M}_n und das mittlere Massenmittel \bar{M}_w betragen 2540 und 6340 g/mol. Die mittlere Polydispersität \bar{D} , ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung, nahm einen Wert 2.42 an.

7 Anhang

7.1 Geräteverzeichnis

7.1.1 Isoperiboles Reaktionskalorimeter CalWin

Nach der Optimierung

<i>Reaktor:</i>	Material: Edelstahl XCrNiTi18-10 (1.4541) Volumen: 1.1 L Wandstärke: 3 mm Gewicht: 2.871 kg
<i>Ballastgefäß:</i>	Material: Edelstahl Füllvolumen: 1.95 L Fluid im Ballastgefäß: Wasser
<i>Doppelmantel:</i>	Material: Edelstahl Fluid im Doppelmantel: Wasser
<i>Strombrecher für Reaktor:</i>	Material: Stahl Gewicht: 126 g
<i>Rührer für Reaktor:</i>	Material: Stahl Typ: Anker Durchmesser: 6.4 cm
<i>Rührer für Ballastgefäß:</i>	Material: PTFE überzogener Magnetkern Typ: Zylinder Durchmesser: 80 mm
<i>Rührwerk:</i>	IKA Eurostar power control visc Drehzahlbereich unter Nennlast: 50-2000 min ⁻¹ Drehzahl-Einstellgenauigkeit: ±2 min ⁻¹ Abweichung Drehzahlmessung: ±3 min ⁻¹
<i>Magnetrührer:</i>	IKA Labortechnik MIDI MR1 digital Einstellbarer Drehzahlbereich: 0...1000 min ⁻¹ Drehzahltoleranz: < ±10 % der max. Drehzahl Max. Magnetstab (Länge x Durchmesser): 80 x 10 mm

<i>Thermostat:</i>	Haake F6-B5 Genauigkeit: < 2 %
<i>Temperaturfühler:</i>	Pt100 (DIN EN 60751) Klasse: A Einsatztemperatur: von -50 bis +400 °C Durchmesser: 1.5 mm Nennlänge: 250 mm
<i>Netzteil:</i>	Labornetzgerät Voltcraft PPS-11360 Ausgangsspannung: 1-36 V/DC Ausgangsstrom: 0-5 A Max. Ausgangsleistung: 180 W Anzeigegenauigkeit: $\pm 0.2 \% 0.03 \text{ V/A}$
<i>Datenerfassung:</i>	Temperatur: HiTec Zang LabBox 2 Auflösung: 0.001 °C Spannung: Keithley 2700 & Messkarte Modell 7700 Auflösung: 0.00001 V Messunsicherheit: $\pm 0.5 \text{ mV}$
<i>Heizpatrone:</i>	Hersteller: Niggeloh GmbH Länge: 160 mm ($\pm 1.5 \%$) Durchmesser: 5.0 mm ($-0.02/-0.06 \%$) Unbeheizte Zone: 70 mm Maximale Spannung: 20 V ($+5/-10 \%$) Maximale Leistung: 50 W ($+5/-10 \%$) Thermoelement: Typ K
<u>Die übrigen untersuchten Gerätekomponenten:</u>	
<i>2. Reaktor:</i>	Material: Bronze CuSn7ZnPb (2.1090) Volumen: 1.1 L Wandstärke: 3 mm Gewicht: 3.681 kg
<i>3. Reaktor:</i>	Kupfer E-Cu 57 (2.0060) Volumen: 1.1 L Wandstärke: 5 mm

	Gewicht: 4.334 kg
<i>4. Reaktor:</i>	Aluminiumlegierung AlMg4.5Mn (3.3547)
	Volumen: 1.1 L
	Wandstärke: 3 mm
	Gewicht: 1.000 kg
<i>Strombrecher für Ballastgefäß:</i>	Material: Stahl
	Gewicht: 181 g
<i>2. Rührer für Reaktor:</i>	Material: Stahl
	Typ: Blatt
	Durchmesser: 7.0 cm
<i>3. Rührer für Reaktor:</i>	Material: Stahl
	Typ: Impeller
	Durchmesser: 6.3 cm
<i>4. Rührer für Reaktor:</i>	Material: Stahl
	Typ: Inter-MIG
	Durchmesser: 7.3 cm
<i>2. Rührer für Ballastgefäß:</i>	Material: PTFE überzogener Magnetkern
	Typ: Zylinder
	Durchmesser: 50 mm
<i>3. Rührer für Ballastgefäß:</i>	Material: PTFE überzogener Magnetkern
	Typ: Zylinder
	Durchmesser: 60 mm
<i>4. Rührer für Ballastgefäß:</i>	Material: PTFE überzogener Magnetkern
	Typ: Zylinder
	Durchmesser: 70 mm
<i>2. Heizpatrone:</i>	Hersteller: Niggeloh GmbH
	Länge: 160 mm ($\pm 1.5\%$)
	Durchmesser: 8.0 mm ($-0.02/-0.06\%$)
	Unbeheizte Zone: 70 mm
	Maximale Spannung: 20 V ($+5/-10\%$)

Maximale Leistung: 50 W (+5/-10 %)

Thermoelement: Typ K

3. Heizpatrone:

Hersteller: Niggeloh GmbH

Länge: 160 mm (± 1.5 %)

Durchmesser: 6.5 mm (-0.02/-0.06 %)

Unbeheizte Zone: 70 mm

Maximale Spannung: 20 V (+5/-10 %)

Maximale Leistung: 50 W (+5/-10 %)

Thermoelement: Typ K

4. Heizpatrone:

Hersteller: Watlow GmbH

Länge: 160 mm

Durchmesser: 8.0 mm

Maximale Spannung: 15 V

Maximale Leistung: 34 W

7.1.2 Reaktionskalorimeter RC1

Reaktor: Stahl (HP60)

Volumen: 1.8 L

Rührer: Anker

Software: iControlRC1e™

Reaktor: Stahl (HP60)

Volumen: 1.8 L

Rührer: Schrägblatt

Software: WinRC

Reaktor: Glas (AP00)

Volumen: 500 mL

Rührer: Schrägblatt

Software: iControlRC1e™

7.1.3 Reaktionskalorimeter CPA102

Reaktor: Glas

Volumen: 250 mL

Rührer: Paravisc®

Software: ChemiCall

7.2 Verwendete Software

Cambrigesoft Chemdraw 11 Pro

Chromatographica

Originlab Origin® 9.0

LABVIEW™ 2013

LabVision 2.11.1

Microsoft® Office 2010

Microsoft® Paint

QCAD

Wolfram Research Mathematica® 9

Wolfram Research Mathematica® 10

7.3 Verwendete Chemikalien

Essigsäureanhydrid

Molmasse:	102.09 g/mol
Dichte:	1.08 g/mL
Siedepunkt:	140 °C
Flammpunkt:	49°C
Risikosätze:	R 10-20/22-34
Sicherheitssätze:	S (1/2)-26-36/37/39-45
GHS-Symbole:	GHS02, GHS07, GHS08

Methylmethacrylat (MMA)

Molmasse:	100.12 g/mol
Dichte:	0.94 g/mL
Siedepunkt:	100 °C
Flammpunkt:	8 °C
Risikosätze:	R 11-36/37/38-43
Sicherheitssätze:	S 9-16-29-33
GHS-Symbole:	GHS02, GHS07

Toluol

Molmasse:	92.14 g/mol
Dichte:	0.87 g/mL
Siedepunkt:	111 °C

Flammpunkt:	6 °C
Risikosätze:	R 11-20
Sicherheitssätze:	S 16-25-29-33
GHS-Symbole:	GHS02, GHS07, GHS08

Di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat (Perkadox 16)

Molmasse:	398.54 g/mol
Schüttdichte:	1.10 g/mL
Schmelzpunkt:	82 °C
Flammpunkt:	nicht anwendbar
Gefahrenhinweise:	H242, H317, H412
Sicherheitshinweise:	P220, P233, P261, P273, P280, P333+P313, P362+P364, P411, P501
GHS-Symbole:	GHS02, GHS07

7.4 Wissenschaftlicher Werdegang

Schulbildung

09/1993 – 05/1997	Allgemeinbildende Schule Nr. 1041 in Moskau, Russland
05/1997 – 06/2003	Allgemeinbildende Schule Nr. 2 in Starodub, Russland Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Akademische Ausbildung

09/2003 – 06/2009	Chemiestudium , Pädagogische Staatliche Universität Moskau Qualifikationsarbeit mit Abschluss als Diplom-Chemiker, Lehrstuhl für Phosphororganische Chemie, Chemische Fakultät <i>Thema der Diplomarbeit:</i> “Oxidation von Derivaten der Phenylphosphonsäure“
05/2013 – 03/2017	Promotion mit beabsichtigtem Abschluss als Dr. rer. nat., Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-U. Moritz, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg <i>Thema der Doktorarbeit:</i> „Experimentelle Optimierung eines isoperibolen Reaktionskalorimeters und statistische Validierung der kalorimetrischen Messung“

7.5 Literaturverzeichnis

- [1] ChemiSens AB, *CPA 202 Reaction Calorimeter Systems*, ChemiSens document Z202-001 (050304)
- [2] ChemiSens AB, *CPA 102: User Manual ver I.I*, ChemiSens document Z102-011 (050607)
- [3] Mettler Toledo AG, *RC1e mit Wärmefluss-Option: Bedienungsanleitung (2007)*
- [4] K. Hungenbühler, J. Ranke, T. Mettier, *Chemische Produkte und Prozesse: Grundkonzepte zum umweltorientierten Design*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1999)
- [5] P.J.Haines, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry: Bedienungsanleitung*, Royal Society of Chemistry (2007)
- [6] W. Fresenius, H. Günzler, W. Huber, I. Lüderwald, G. Tölg, *Analytiker-Taschenbuch*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1984)
- [7] H.-U. Moritz, *Reaktionskalorimetrie und sicherheitstechnische Aspekte von Polyreaktionen*, DECHEMA-Kurs „Polymerisationstechnik“, Präsentation, Hamburg (2013)
- [8] I. S. Lüdke, *Untersuchungen zur Methode der Temperaturschwingungskalorimetrie in einem Rührkesselreaktor*, Dissertation, Berlin (2000)
- [9] K. Schulz, *Reaktionskalorimetrie von Polymerisationen*, Dissertation, Verlag Wissenschaft & Technik, Berlin (2002)
- [10] W. Hemminger, G. Höhne, *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1979)
- [11] S. Winkler, *Untersuchungen zur Herstellung und Umsetzung fluorsubstituierter Phyllithiumverbindungen*, Dissertation, Darmstadt (2007)
- [12] T. Engel, P. Reid, *Physikalische Chemie*, Pearson Studium (2006)
- [13] B. G. Kohlrausch, *Praktische Physik*, 24. Auflage, Teubner Verlag, **B. 1** (1996)
- [14] C. B. Minnich, *Reaction calorimetric and spectroscopic studies of an Ionic Liquid synthesis*, Dissertation, RWTH Aachen University (2009)
- [15] A. Zogg, *A Combined Approach using Calorimetry and IR-ATR Spectroscopy for the Determination of Kinetic and Thermodynamic Reaction Parameters*, Zürich (2003)
- [16] S. Winkler, M. Lade, H. Vogel, *Isoperibole Kalorimetrie in der sicherheitstechnischen Praxis*, Chem. Ing. Tech., **Vol. 78** (2006), 1116-1120
- [17] V. B. Mathot, *Calorimetry and thermal analysis of polymers*, Hanser Publishers, München, Wien, New York (1994)
- [18] L. Leonhardt, *Thermokinetische Messverfahren im Vergleich*, Dissertation, Technische Universität Berlin (1997)
- [19] P. Hugo, J. Leonhardt, O. Lade, *Vergleich verschiedener thermokinetischer Meßverfahren*, Bericht, Berlin (1998)
- [20] F. Korber, *Reaktionskalorimetrische Untersuchungen der stereospezifischen Propylen-Polymerisation in Suspension und Masse mit Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysatoren*, Dissertation, Düsseldorf (2002)
- [21] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1989)

- [22] D. Köhn, *Reaktionskalorimetrie für die sicherheitstechnische Betrachtung radikalischer Polymerisationen*, Dissertation, Universität Hamburg, Verlag Wissenschaft & Technik, Berlin (2011)
- [23] W. Hemminger, *Historische Notizen zur Calorimetrie*, *Thermochim. Acta*, **40** (1980), 41-62
- [24] W. Zielenkiewicz, *Towards Classification of Calorimeters*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **Vol. 91** (2008), 663-671
- [25] A. Maelicke, *Thermokinetische Messungen nach dem Prinzip der Wärmeflußkalorimetrie*, Dissertation, Berlin (1968)
- [26] S. Neuenfeld, *Ermittlung kinetischer Parameter*, DECHEMA-Kurs „Sicherheitstechnik in der chemischen Industrie“, Präsentation, Berlin (2014), 30
- [27] W. Regenass, *Thermoanalytische Methoden in der chemischen Verfahrensentwicklung*, *Thermochim. Acta*, **20** (1977), 65-79
- [28] S. M. Sarge, G. W. H. Höhne, W. Hemminger, *Calorimetry*, Wiley-VCH (2013)
- [29] J. Steinbach, *Chemische Sicherheitstechnik*, Wiley-VCH (1995)
- [30] D. I. Townsend, *Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter*, *Thermochim. Acta*, **37** (1980), 1-30
- [31] J. Singh, *Runaway Reaction hazards and venting of cyanide reaction*, *J. Loss. Prev. Process Ind.*, **5** (1992), 140-144
- [32] M. Mosebach, K.-H. Reichert, *Adiabatic reaction calorimetry for data acquisition of free-radical polymerization*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66** (1997), 673-681
- [33] J.-M. Dien, *Einführung in die Wärmebilanzierung. Die Risikoklassen*, DECHEMA-Kurs „Sicherheitstechnik in der chemischen Industrie“, Präsentation, Berlin (2014)
- [34] J. Pastré, *Beitrag zum erweiterten Einsatz der Kalorimetrie in früheren Phasen der chemischen Prozessentwicklung*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (2000)
- [35] J. Horak, J. Silhanek, *A Simple Principle of Reaction Calorimetry*, *Thermochim. Acta*, **92** (1985), 269-272
- [36] A. Tietze, I. Lüdke, K.-H. Reichert, *Temperature Oscillation Calorimetry in Stirred Tank Reactors*, *Chem. Eng. Sci.*, **Vol. 51** (No.11) (1996), 3131-3137
- [37] A. Tietze, A. Pross, K.-H. Reichert, *Temperaturschwingungskalorimetrie in Rührkesselreaktoren*, *Chem. Ing. Tech.*, **Vol. 68** (1996), 97-100
- [38] H.-G. Pörsch-Panke, A. Avela, K.-H. Reichert, *Ein Reaktionskalorimeter zur Untersuchung von Polymerisationen*, *Chem. Ing. Tech.*, **Vol. 61** (1989), 808-810
- [39] W.F.Reed, A.M.Alb, *Calorimetry, Conductivity, Densimetry, and Rheological Measurements*, John Wiley & Sons, Inc (2014)
- [40] K. Schwister, V. Leven, *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Lehr- und Übungsbuch*, Carl Hanser Verlag, München (2014)
- [41] T. Stockhausen, *Entwicklung isothermer und isoperiboler Reaktionskalorimeter und ihre Erprobung am Beispiel der Emulsionspolymerisation von Styrol*, Dissertation, Universität-GH Paderborn, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1996)
- [42] C.-U. Schmidt, K.-D. Hungenberg, W. Hübinger, *Vergleich von Kalorimetern für die kinetische Untersuchung von Polyreaktionen*, *Chem. Ing. Tech.*, **Vol. 68** (1996), 953-958

- [43] M. Bundschuh, *Vergleich unterschiedlicher Bestimmungsmethoden der Formalkinetik mittels Reaktionskalorimetrie und online FTIR-Sensorik*, Dissertation, Berlin (2004)
- [44] S. Neuenfeld, *Reaktionsverfolgung mittels Reaktionskalorimetrie und FTIR-Spektroskopie*, Präsentation (2001)
- [45] P. Hugo; J. P. Jacobsen, *Eine isotherme Meßmethode zur Bestimmung der chemischen Wärmeerzeugung von Flüssigphase-Reaktionen im Batch*, Chem. Ing. Tech., **Vol. 61 (1)** (1989), 60-63
- [46] P. Hugo, G. H. Pham, *Die säurekatalysierte Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Benzylalkohol – Eine Reaktion mit ungewöhnlicher Kinetik*, Chem. Ing. Tech., **Vol. 61** (1989), 635-638
- [47] W. Gottwald, *Statistik für Anwender*, Wiley-VCH (2000)
- [48] J. Wellnitz, M. Gluschke, *Leitlinie zur Methodvalidierung*, Umweltbundesamt, Berlin (2005)
- [49] S. Kromidas, *Methodvalidierung in der Analytik*, Seminarunterlagen, NOVIA GmbH, Saarbrücken
- [50] R. J. Gritter, J. M. Bobbitt, A. E. Schwarting, *Einführung in die Chromatography*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Ney York, Paris, Tokyo (1987)
- [51] S. Kromidas, *Der HPLC-Experte: Möglichkeiten und Grenzen der modernen HPLC*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2014)
- [52] S. Kromidas, *Handbuch Validierung in der Analytik*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2000)
- [53] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1994)
- [54] DIN 32645, *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung* (2008)
- [55] DIN 1319-3, *Grundlagen der Meßtechnik – Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Meßgröße, Meßunsicherheit*, (1996)
- [56] DIN ISO 5725-01, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen* (2003)
- [57] DIN ISO 55350-13, *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik – Teil 13: Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen* (1987)
- [58] A. Nestler, *Bestimmung der Messunsicherheit für die Verfahren und Methoden zur Bodenanalytik des Anhanges 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung*, Dissertation, Freie Universität Berlin, (2007)
- [59] V. Barwick, E. Prichard, *Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3*, ISBN 978-0-948926-29-7 (2011)
- [60] LGC/VAM Guide, *Preparation of Calibration Curves*, LGC Limited (2003)
- [61] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, 9. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2004)
- [62] I. Wellach, *Praxisbuch EEG: Grundlagen, Befundung, Beurteilung und differenzialdiagnostische Abgrenzung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ney York (2015)
- [63] P. K. Gallagher, *Hanbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier Science B.V., **Vol. 1** (1998)

- [64] <http://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/u-pb-methode/17316>, Zugriffsdatum 19.09.2016
- [65] H. Buttlar, M. Roth, *Radioaktivität: Fakten, Ursachen, Wirkungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong (1990)
- [66] P. Kurzweil, B. Frenzel, F. Gebhard, *Physik Formelsammlung: Für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag | GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden (2008)
- [67] S. Zschocke, *Klinische Elektroenzephalographie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2002)
- [68] F. Bernhard, *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2014)
- [69] P. W. Atkins, J. Paula, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2008)
- [70] U. Grigull, *Das Newtonsche Abkühlgesetz: Bemerkungen zu einer Arbeit von Isaac Newton aus dem Jahre 1701*, Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft, **Vol. 29** (1978), 7-31
- [71] A. Sres, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur künstlichen Bodenvereisung im Strömenden Grundwasser*, Dissertation, ETH Zürich (2009)
- [72] F. Iseli, *Gewöhnliche Differentialgleichungen nebst Anwendungen*, Verlag von Julius Springer, Berlin (1936)
- [73] B. G. Lipták, *Process Control and Optimization*, Volume II, CRC Press Taylor & Francis Group (2006)
- [74] H. Gräbner, *Kalorimetrische Bestimmung der katalytischen Aktivität immobilisierter Enzyme*, Freiberg (2001)
- [75] A. Titze, *Möglichkeiten und Grenzen der Temperaturschwingungskalorimetrie*, Dissertation, Verlag Wissenschaft & Technik, Berlin (1998)
- [76] L. G. Karlsen, J. Villadsen, *Isothermal Reaction Calorimeters-II. Data Treatment*, Chem. Eng. Sci., **Vol. 42** (1987), 1165-1173
- [77] H.-U. Moritz, *Bilanzierung chemischer Reaktoren*, DECHEMA-Kurs „Sicherheitstechnik in der chemischen Industrie“, Präsentation, Berlin (2014)
- [78] D. S. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2005)
- [79] Mettler Toledo AG, *Bedienungsanleitung Mettler Toledo Reaktionskalorimeter RC1e*, (1997)
- [80] M. Jakob, *Thermische Anmerkungen zu Zeitkonstanten von Wänden*, Forsch. Ingenieurwes., **Bd. 57**, Nr. 1 (1991)
- [81] H. D. Bähr, K. Stephan, *Heat and Mass Transfer*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006)
- [82] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan, F. Mayinger, *Grundlagen und Technische Anwendungen, Band 1: Einstoffsysteme*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007)
- [83] H.-U. Moritz, *Reaktionskalorimetrie und sicherheitstechnische Aspekte von Polyreaktionen*, Praxis der Sicherheitstechnik, Hrsg. G. Kreysau, O.-U. Langer, DECHEMA, **Vol. 3** (1995), 115-173

- [84] E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1995)
- [85] B. Zufferey, *Scale-down Approach: Chemical Process Optimisation Using Reaction Calorimetry for the Experimental Simulation of Industrial Reactors Dynamics*, Dissertation, Lausanne (2006)
- [86] H. Niemann, R. Miklos, *A Simple Method for Estimation of Parameters in First Order Systems*, J. Phys.: Conf. Ser., **Vol. 570** (2014)
- [87] B. G. Lipták, *Process Measurement and Analysis*, Volume I, CRC Press Taylor & Francis Group (2006)
- [88] H. Lutz, W. Wendt, *Taschenbuch der Regelungstechnik mit MATLAB und Simulink*, Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main (2012)
- [89] M. Gopal, *Digital Control and State variable Methods*, Tata McGraw-Hill (2006)
- [90] C. A. Smith, A. B. Corripio, *Principles and Practice of Automatic Process Control*, John Wiley & Sons, Inc, Ney York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto (1997)
- [91] K. H. Schönborn, *On the Time Lag between Thermal Event and Measuring Signal in a Heat Flux Calorimeter*, Thermochim. Acta, **69** (1983), 103-114
- [92] C.-U. Schmidt, K. H. Reichert, *Polymerisationskalorimeter*, Chem. Ing. Tech., **Vol. 59** (1987), 739-742
- [93] T. Stockhausen, J. Prüß, H.-U. Moritz, *An isoperibol calorimeter. A simple apparatus for monitoring polymerization reactions*, DECHEMA Monographien (4th Int. Workshop on Polymer reaction Engineering), **127** (1992), 341-349
- [94] A. Küssner, *Thermokinetische Messungen an flüssigen Systemen mit Hilfe eines Isoperibol-Kalorimeters*, Chem. Ing. Tech., **Vol. 61** (1989), 668
- [95] A. Küssner, *Computer-aided acquisition and processing of data for caloric measurements with isoperibol calorimeters*, Thermochim. Acta, **119** (1989), 59-79
- [96] B. Dierkes, *Konstruktion und Erprobung eines isoperibolen Reaktionskalorimeters für Betriebsdrücke bis 50 bar*, unveröffentlichte Studienarbeit, Universität GH-Paderborn (1995), Paderborn
- [97] U. Vehling, *Konstruktion eines Verschlusses mit Magnetkupplung für den Reaktor eines Druck-Reaktionskalorimeters*, unveröffentlichte Studienarbeit, Universität GH-Paderborn (1995), Paderborn
- [98] A. Mackenberg, J. Finkeldei, I. Fresen, K. Schulz, H.-U. Moritz, *Ein neues isoperiboles Reaktionskalorimeter für Betriebsdrücke bis 50 bar*, AICHE (1997)
- [99] Voltcraft®, *Programmierbares Labor-Netzgerät: Bedienungsanleitung*, Hirschau (2011)
- [100] Keithley Instruments Inc., *Model 2700 Multimeter/Switch System User's Manual*, Cleveland, Ohio (2002)
- [101] <http://www.pt100.de/genauigkeit.htm>, Zugriffsdatum 14.07.2016
- [102] HiTec Zang GmbH, *Handbuch: LabManager®/MSR-Manager-Schnittstellen*, Version 3.2 vom 14.09.2007
- [103] M.Frary, *Mathematica Tutorial*, pdf-document, Boise State University (2008)
- [104] S.Wolfram, *An Elementary Introduction to the Wolfram Language*, Wolfram Media, Inc. (2015)

- [105] L.M.N.B.F.Santos, M.T.Silva, B.Schröder, L.Gomes, *Labtermo: Methodologies for the calculation of the corrected temperature rise in isoperibol Calorimetry*, J. Therm. Anal. Calorim., **89** (1) (2007), 175-180
- [106] R. Riesen, *Wahl der Basislinien*, Mettler Toledo UserCom 25 (1/2007)
- [107] P.Hugo, *Allgemeine Regeln und Auswerteverfahren für Thermokinetische Messungen*, Chem. Ing. Tech., **Vol. 65** (1993), 1497-1500
- [108] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik Ingenieurwesen, *VDI-Wärmeatlas*, 11. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2013)
- [109] M.Zlokarnik, *Rührtechnik: Theorie und Praxis*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1999), 256-259
- [110] M.Zlokarnik, *Wärmeübergang an der Wand eines Rührbehälters beim Kühlen und Heizen im Bereich $10^0 < Re < 10^5$* , Chem. Ing. Tech., **Vol. 41** (1969), 1195-1242
- [111] Deutsches Kupferinstitut, *Kupfer-Zinn- und Kupfer-Zinn-Zink-Gusslegierungen (Zinnbronzen)*, Informationsdruck i.25, Düsseldorf (2004)
- [112] http://www.isabellenhuette.de/uploads/media/E_KUPFER.pdf, Zugriffsdatum 15.07.2016
- [113] <http://www.brandner-metalle.at/lieferprogramm/Aluminium.pdf>, Zugriffsdatum 15.07.2016
- [114] https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4541_de.pdf, Zugriffsdatum 05.01.2016
- [115] J.Pawlowski, M.Zlokarnik, *Optimieren von Rührern für eine maximale Ableitung von Reaktionswärme*, Chem. Ing. Tech., **Vol. 44** (1972), 982-986
- [116] J.J.Shatynski, D.Hanesian, *Adiabatic kinetic studies of the cytidine/actin anhydride reaction by utilizing temperature versus time data*, Ind. Eng. Chem. Res. 32, **Vol. 32** (1993), 594-599
- [117] K.-H.Reichert, H.-U.Moritz, K.Schulz, O. Lade, *DAKAP0: Datenerfassung mittels Kalorimetrie von Polymerisationen*, Manuskript (1998)
- [118] <http://www.wakospecialtychemicals.com/brand/wako/product/v-65-azo-initiator/>, Zugriffsdatum 06.02.2017
- [119] http://www.pcpds.akzonobel.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds_id=78, Zugriffsdatum 06.02.2017