

Design und Charakterisierung eines Gas-Feststoff-Reaktionskalorimeters

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades des

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

an der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Tobias Meller

Hamburg, 2019

Erster Gutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. W. Maison

Datum der Disputation: 26.07.2019

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. Wolfgang Maison danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Einen herzlichen 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.

Mein Dank gilt ebenfalls den Kooperationspartner SE Tylose und Consilab für die Unterstützung und die spannenden fachlichen Diskussionen.

Meinem Kollegen Michael Gröger danke ich für stete Unterstützung, rege Diskussionen und gute Zusammenarbeit. Der ganzen Arbeitsgruppe Moritz – Pauer danke ich für das großartige Miteinander, die Unterstützung und den Spaß den ich während dieses Projektes als Teil der Gruppe hatte.

Dank gilt auch den Mitarbeitern des Institutes für Technische und Makromolekulare Chemie. Hier sind besonders Holger Stockhusen und die Mitarbeiter der Werkstatt Thomas, Matthias, Ansgar, Olaf und Josef zu nennen.

Besonderer Dank gilt meinen Bachelor- und Masterpraktikant*innen. Johanna Kuta danke ich für die Messungen zum Verweilzeitverhalten und zum Bewegungsverhalten von Feststoffen im rotierenden Reaktor. Oliver Drozdalski gilt Dank für eine Fülle an Experimenten mit der Heizpatrone, insbesondere zur Validierung. Dominique Fuchs danke ich für die Versuchsreihe zur Hydrolyse von Essigsäureanhydrid. Allen Danke ich für die produktive und erheiternde Zusammenarbeit.

Gero, Freya und Lara möchte ich für Ihre immerwährende Unterstützung danken.

Einen besonderen Dank richte ich an meine ganze Familie.

Abschließend danke ich noch Claudia für ihre generelle Großartigkeit.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Symbolverzeichnis	III
1 Zusammenfassung	1
2 Summary	4
3 Einleitung und Zielsetzung	7
4 Stand des Wissens und der Technik.....	9
4.1 Kalorimetrie	9
4.1.1 Beispiele aktueller Trends in der Kalorimetrie.....	10
4.1.2 Reaktionskalorimetrie	13
4.1.3 Messprinzipien	15
4.1.4 Betriebsarten	19
4.2 Verweilzeitverhalten.....	27
4.2.1 Bestimmung des Verweilzeitverhaltens	30
4.2.2 Das Verweilzeitverhalten realer Reaktoren	34
4.3 Validierung analytischer Methoden.....	39
4.3.1 Richtigkeit und Präzision	39
4.3.2 Bestimmung unterer Leistungsgrenzen analytischer Methoden	43
4.3.3 Kriterien für die Gültigkeit einer Validierung.....	49
5 Experimenteller Aufbau: Das Gas-Feststoff-Reaktionskalorimeter.....	52
5.1 Aufbau und Funktion	52
5.2 Versuchsaufbau.....	56
5.3 Druckfestigkeit des Reaktors.....	59
5.4 Das Messprinzip	60
6 Ergebnisse und Diskussion.....	62
6.1 Verweilzeitmessungen	63
6.1.1 Das Strömungsverhalten im Ringspalt	63
6.1.2 Durchführung der Verweilzeitmessungen	65
6.1.3 Auswertung Verweilzeitmessungen	67
6.2 Bestimmung des Bewegungsverhaltens von Feststoffen im Reaktor	76
6.3 Statistische Validierung des Kalorimeters	79
6.3.1 Erstellung und Prüfung der Kalibrierfunktion.....	80
6.3.2 Ermittlung der unteren Leistungsgrenzen	85

6.4	Bestimmung von Einflussgrößen auf die Wärmemessung	87
6.4.1	Ermittlung des Leistungseintrags durch Reibung.....	87
6.4.2	Ermittlung des konduktiven Wärmeverlustes	88
6.5	Kalorimetrische Untersuchung von Testreaktionen	90
6.5.1	Bestimmung von Präzision und Richtigkeit durch die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid.....	90
6.5.2	Bestimmung der Präzision durch Gas-Feststoff-Reaktionen.....	92
6.5.3	Synthese von Ammoniumoxalat	93
6.5.4	Synthese von Urotropin	95
6.5.5	Statistische Untersuchung der Robustheit bei 60 °C.....	98
6.6	Kalorimetrische Untersuchung der ionischen Polymerisation von Ethylenoxid an Alkalicellulose	101
6.6.1	Hydroxyethylcellulose (HEC)	101
6.6.2	Untersuchungen zum Bewegungsverhalten der Reaktionsmasse.....	102
6.6.3	Versuche zur kalorimetrischen Bestimmung der ionischen Polymerisation von EO an Alkalicellulose.....	103
7	Ausblick	109
8	Anhang	110
8.1	Verwendete Geräte und Software	110
8.2	Verwendete Chemikalien	112
8.3	Spektren.....	114
8.4	Statistischer Versuchsplan	116
8.5	Literaturverzeichnis	117

Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
b	[-]	Steigung der Kalibriergeraden
Bo	-	Bodensteinzahl
c	[J/kg·K]	Spezifische Wärmekapazität
$c_{p,I,i}$	[J/kg·K]	Spezifische Wärmekapazität des Reaktors einschließlich Einbauten
$c_{p,RM,i}$	[J/kg·K]	Spezifische Wärmekapazität der Reaktionsmasse
$c_{p,TM}$	[J/K]	Spezifische Wärmekapazität des Temperiermediums
C_I	[J/K]	Wärmekapazität des Reaktors einschließlich Einbauten
C_{MK}	[-]	Methodenfähigkeitsindex
C_{RM}	[J/K]	Wärmekapazität der Reaktionsmasse
d	[m]	Durchmesser
d_h	[m]	Hydraulischer Durchmesser
D_R	[m]	Rührerdurchmesser
f	[-]	Freiheitsgrade
f	[-]	Füllgrad
f_{rot}	[U/min]	Drehzahl
H_B^0	[kJ/mol]	Standardbildungsenthalpie
$I_{Heizpatrone}$	[A]	An Heizpatrone angelegte Stromstärke
k	[-]	Erweiterungsfaktor
k_{Verl}	[W/K]	Empirischer Proportionalitätskoeffizient
k_W	[W/m ² ·K]	Wärmedurchgangskoeffizient
m	[-]	Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
$m_{I,i}$	[kg]	Masse des Reaktors einschließlich Einbauten
$m_{RM,i}$	[kg]	Masse der Reaktionsmasse
\dot{m}_{TM}	[kg/s]	Massenstrom des Temperiermediums
M	[g/mol]	Molmasse
n	[-]	Anzahl der Kalibrierproben bzw. Gesamtanzahl der Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl von Wiederholungsmessungen zu jedem Kalibrierpunkt) oder Anzahl der Messungen bei der Bestimmung des Leerwertes

N_P	[-]	Newton Zahl, von der Rührergeometrie abhängiges Maß des Leistungseintrages
OSG	[kJ]	Obere Spezifikationsgrenze
p	[Pa]	Druck
P	[-]	Wahrscheinlichkeit/Signifikanzniveau
PG	[-]	Prüfgröße
Q	[kJ]	Wärmemenge
Q_R	[kJ/kg]	Brutto-Reaktionswärme
\dot{Q}_{Akku}	[W]	Akkumulationsterm
\dot{Q}_{Chem}	[W]	Wärmestrom durch chemische Reaktionen
\dot{Q}_{Dos}	[W]	Wärmestrom durch Dosierung
\dot{Q}_I	[W]	Akkumulationsterm des Reaktors einschließlich Einbauten
\dot{Q}_{Kalib}	[W]	Wärmestrom der Kalibrierheizung
\dot{Q}_{Kond}	[W]	Konduktiver Wärmestrom
\dot{Q}_{Proz}	[W]	Summe der Wärmeströme durch alle chemischen und physikalischen Prozesse
\dot{Q}_{Reib}	[W]	Wärmestrom durch Reibung
\dot{Q}_{RM}	[W]	Akkumulationsterm der Reaktionsmasse
$\dot{Q}_{Rühr}$	[W]	Wärmeeintrag durch den Rührer
\dot{Q}_{Verl}	[W]	Verlustwärmestrom
Q_x	[kJ ²]	Summe der Abweichungsquadrate von x bei der Kalibrierung
r	[m]	Radius
r_i	[m]	Außenradius des Innenzylinders
R	[-]	Spannweite einer Messreihe
s	[W, kJ oder kJ/kg]	Empirische Standardabweichung
s_{x0}	[kJ]	Verfahrensstandardabweichung
s_{y1}	[kJ]	Reststandardabweichungen der linearen Funktion
s_{y2}	[kJ ²]	Reststandardabweichungen der quadratischen Funktion
$s_{y,x}$	[kJ]	Reststandardabweichung der Messwerte der Kalibrie-

		rung
t	[s]	Zeit
\bar{t}	[s]	Mittlere Verweilzeit
$t_{f,\alpha}$	[-]	Quantil der t-Verteilung, Fehler 1. Art , einseitige Fragestellung
$t_{f,\frac{\alpha}{2}}$	[-]	Quantil der t-Verteilung, Fehler 1. Art , zweiseitige Fragestellung
$T_{M,Aus}$	[K]	Temperatur am Auslass
$T_{M,Ein}$	[K]	Temperatur am Einlass
T_{Ext}	[K]	Temperatur außerhalb der Wärmeflussgrenze
T_R	[K]	Reaktortemperatur
u	[mL/s]	Fließgeschwindigkeit
u	[W, kJ oder kJ/kg]	Messunsicherheit/ Vertrauensintervall
U	[m/s]	Geschwindigkeit
U	[kJ]	Innere Energie
USG	[kJ]	Untere Spezifikationsgrenze
V	[L]	Volumen
\dot{V}	[L · s ⁻¹]	Volumenstrom/Flussrate
$V_{Heizpatrone}$	[V]	An Heizpatrone angelegte Spannung
V_k	[-]	Variationskoeffizient
V_R	[L]	Reaktorvolumen
V_{Tot}	[L]	Totvolumen
W	[W]	Arbeit
WFR	[-]	Wiederfindungsrate
\bar{x}	[W, kJ oder kJ/kg]	Arithmetisches Mittel der Gehalte
$x_{(1)}$	[kJ oder kJ/kg]	Ausreißerverdächtiger Wert
$x_{(2)}$	[kJ oder kJ/kg]	Nachbarwert des ausreißerverdächtigen Wertes
x_{BG}	[kJ, W oder K]	Bestimmungsgrenze
x_{EG}	[kJ, W oder K]	Erfassungsgrenze
x_i	[W, kJ oder kJ/kg]	Gehaltsgröße

x_{NG}	[kJ, W oder K]	Nachweisgrenze
\bar{y}	[W, kJ oder kJ/kg]	Arithmetischer Mittelwert
y_i	[kJ]	Messwert der Kalibrierprobe
\hat{y}_i	[kJ]	Geschätzter Funktionswert bei der Kalibrierung
y_k	[kJ, W oder K]	Kritischer Wert der Messgröße
\bar{y}_L	[-]	Leerwert, Arithmetisches Mittel der Messwerte der Leerprobe
$y_{L,i}$	[kJ]	Messwert der Leerprobe
Z	[-]	Normierte Länge
α	[W/m ² ·K]	Wärmeübergangskoeffizient
α	[°]	Neigung
δ	[M]	Wanddicke
λ	[W/m·K]	Wärmeleitfähigkeit
A_m	[S·m ² ·mol ⁻¹]	Molare Leitfähigkeit
ν	[m ² ·s ⁻¹]	Kinematische Viskosität
ρ	[kg/m ³]	Dichte
τ	[s]	Hydrodynamische Verweilzeit
ω	[rad·s ⁻¹]	Winkelgeschwindigkeit

1 Zusammenfassung

Die Kalorimetrie ist ein bedeutendes analytisches Werkzeug auf dem Themengebiet der modernen Anlagensicherheit und der Prozessoptimierung. Eine seit ihrer Entwicklung bis heute bestehende Limitation dieser Technik ist die apparativ stark begrenzte Tauglichkeit, kalorimetrische Untersuchungen von Reaktionen zwischen Gasen und Feststoffen bzw. zwischen Gasen und hochviskosen Flüssigkeiten durchzuführen. Dieser Problematik hat sich die vorliegende Arbeit angenommen, indem ein Reaktionskalorimeter entworfen und angefertigt wurde, welches auf die speziellen Anforderungen der genannten mehrphasigen Reaktionstypen ausgelegt ist.

Hierbei handelt es sich um einen modifizierten und isolierten, Semibatch-Drehrohrreaktor im Labormaßstab. Der Reaktor wurde in einen thermisch isolierenden Mantel eingebettet. Dieser ermöglichte es den Reaktor mit einem Temperiermedium zu umspülen und so Wärme abzutransportieren. Die Ermittlung von Wärmeströmen und Wärmemengen erfolgte im quasi-isoperibolen Betrieb durch wärmebilanzkalorimetrische Messungen. Nach iterativer Optimierung des Designs erfolgte eine systematische Charakterisierung der Auswirkungen der variablen Betriebsgrößen (Fließrate des Temperiermediums, Drehzahl des Drehrohrreaktors, Füllgrad mit zur Umsetzung vorgelegtem Feststoff) auf das Prozessverhalten. Hierbei handelte es sich um das Strömungsverhalten im Ringspalt zwischen Reaktor und Mantel, sowie um das Mischverhalten der Reaktionsmasse im Inneren des Reaktors. Mit diesen Studien sollten optimale Arbeitsbedingungen gefunden werden.

Zur Untersuchung des Strömungsverhaltens im Ringspalt wurden Verweilzeitmessungen anhand eines statistischen Versuchplans durchgeführt. Als Parameter wurden, die Neigung des Reaktors gegenüber der Horizontalen ($1,5-6^\circ$), die Fließgeschwindigkeit des Temperiermediums (200-600 mL/min) und die Drehzahl des Reaktors (16,4-58,9 U/min) gewählt. Die Zielgrößen waren die mittlere Verweilzeit, das Totvolumen und die Bodensteinzahl, welche den Grad an Rückvermischung beschreibt. Es sollten Bedingungen für eine möglichst gleichförmige Umströmung des Reaktors, respektive ein geringes Totvolumen und einen geringen Grad an Rückvermischung, gefunden werden. Es zeigte sich, dass die Neigung keinen signifikanten Einfluss auf die Zielgrößen hat. Im Hinblick auf die Verringerung des Totvolumens und der Rückvermischung erwiesen sich eine niedrige Flussrate und eine hohe Drehzahl als vorteilhaft.

Das Mischverhalten von Feststoffen im Reaktionsraum wurde qualitativ in einem Plexiglasmodell des Reaktors untersucht. In diesem wurden Feststoffe unterschiedlicher Durchmesser

bei Füllgraden von 12,5-37,5 % und Drehzahlen von 16,4-58,9 U/min betrachtet. Ein gewünschtes Bewegungsverhalten und damit eine adäquate Durchmischung stellte sich bei mittleren bis hohen Drehzahlen (> 27 U/min) und Füllgraden von mindestens 12,5 % ein.

Zur Ermittlung der unteren Wärmeleistungsgrenzen sowie zur Untersuchung von Richtigkeit und Präzision des Kalorimeters erfolgte eine statistische Validierung nach DIN 32645^[1]. Dafür wurde mit einer Heizpatrone eine definierte Wärmemenge im Reaktor freigesetzt. Anschließend fand ein Soll/Ist-Abgleich von theoretischer und durch die Messung bestimmter Wärmemenge statt. Die Validierung erfolgte nach zwei Methoden, zum einen aus Blindmessungen (direkte Methode), zum anderen über eine Kalibrierfunktion (indirekte Methode). Alle Messwerte wurden statistisch auf Ausreißer, Normalverteilung, Homogenität der Varianzen und bezüglich der Kalibriergeraden, auf Linearität getestet und erfüllten die entsprechenden Kriterien. Die ermittelten Bestimmungsgrenzen stimmten gut miteinander überein, sie lagen bei 0,037 bzw. 0,038 W. Die Untersuchung zeigte weiter, dass Richtigkeit und Präzision der Wärmestrommessungen im Größenbereich anderer moderner Reaktionskalorimeter liegen. Die Wiederfindungsrate der eingetragenen Wärmemenge lag im Mittel bei 99,5 %. Anhand der Ergebnisse der Charakterisierung sowie der Validierung konnten somit in Bezug auf die kontrollierbaren Parameter und den Messbereich die optimalen Arbeitsbedingungen ermittelt werden.

Zur Vervollständigung der Wärmebilanz des Kalorimeters wurde der Leistungseintrag durch Reibung zwischen dem Reaktor und den in Kontakt stehenden Bestandteilen des Mantels bestimmt. Es konnte ein linearer Anstieg der eingetragenen Leistung mit steigender Drehzahl gefunden werden. Darauf folgende Untersuchungen zeigten, dass der Beitrag der Reibung aus der Bestimmung der Brutto-Reaktionswärmen entfernt werden kann, wenn Messungen im thermischen Gleichgewicht begonnen wurden und die Drehzahl über den gesamten Verlauf eines Experimentes konstant blieb.

Des Weiteren wurde der temperaturabhängige konduktive Wärmeverlust mit Hilfe eines statistischen Versuchsplans untersucht. Hierzu erfolgten mittels einer im Reaktordeckel integrierten Heizpatrone Leistungseinträge (10-40 W) bei unterschiedlichen Drehzahlen (16,4-58,9 U/min) und verschiedenen konstanten Temperaturen des Temperiermediums (25-60 °C). Die Auswertung zeigte keinen nachzuweisenden Einfluss der Drehzahl auf die Messergebnisse. Bei einer Temperatur von 25 °C war kein konduktiver Wärmeverlust bestimmbar. Hingegen ergaben die Versuche bei einer Temperatur von 60 °C einen mittleren Verlust von 0,59 W.

Es folgte die Durchführung von Testreaktionen. Die hydrolytische Spaltung von Essigsäureanhydrid wurde genutzt, um Richtigkeit und Präzision des Kalorimeters anhand einer literaturbekannten chemischen Reaktion zu bestimmen. Durch eine sechsfache Wiederholung der Messung konnte, je nach Referenzwert, eine Messunsicherheit von 0,1-6 % ermittelt werden. Die Standardabweichung lag bei 0,5 %. Darüber hinaus wurden zwei Gas-Feststoff-Testreaktionen je sechsmal durchgeführt, zum einen die Neutralisation von Oxalsäure mit Ammoniak, zum anderen die mehrere Reaktionsschritte beinhaltende Synthese von Urotropin durch die Umsetzung von Paraformaldehyd mit Ammoniak. Beide Synthesen verliefen erfolgreich, wobei mit einer mittleren Standardabweichung von je unter einem Prozent eine äußerst hohe Präzision erzielt werden konnte. Damit wurde die Tauglichkeit des Kalorimeters zur Untersuchung von Gas-Feststoff-Reaktionen erwiesen.

Zusätzlich wurde ein statistischer Versuchsplan erstellt, um Einflüsse von Prozessparametern auf die Präzision der Messungen bei erhöhter Temperatur (60 °C) zu bestimmen. Als Testreaktion diente die Urotropinsynthese. Weder die Einwaage und damit die insgesamt freigesetzte Wärmemenge, noch die Drehzahl oder der Volumenstrom zeigten einen signifikanten Einfluss auf die Bruttoreaktionswärme. Die über alle Reaktionen gemittelte Standardabweichung lag erneut unter einem Prozent.

Zuletzt wurden Versuche zur Bestimmung der Reaktionswärme der ionischen Polymerisation von Ethylenoxid an Alkalicellulose unternommen. Dem ging eine Studie des Bewegungsverhaltens der viskosen Reaktionsmasse innerhalb des rotierenden Reaktors voraus. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass im Reaktor eine Umsetzung stattgefunden hat. Schlussendlich konnte aufgrund von Polymerisation in der Dosierstrecke keine erfolgreiche kalorimetrische Bestimmung durchgeführt werden. Jedoch wurden Erkenntnisse gewonnen, die eine Untersuchung mit einem modifizierten Aufbau in der Zukunft ermöglichen sollten.

Die beschriebenen Untersuchungen zeigten, dass das entwickelte Kalorimeter bezüglich Richtigkeit und Präzision auf dem Niveau von modernen kommerziellen Reaktionskalorimetern arbeitet. Der Vergleich mit der Literatur belegt, dass hiermit das weltweit erste funktionstüchtige Gas-Feststoff-Reaktionskalorimeter vorliegt.

2 Summary

Calorimetry is an important analytical tool in the field of plant safety and process optimisation. However, due to technical limitations it is not well suited for investigations of gas solid reactions and reactions between gases and highly viscous liquids. In order to address this problem, the objective of the present thesis was to design and build a novel gas solid reaction calorimeter. The core element is a modified and insulated semi-batch rotary tube reactor of laboratory scale, which was embedded in a thermally insulating jacket. In combination, reactor and jacket formed an annular gap through which a tempering medium was pumped. This way heat could be transported out of the reaction chamber.

The determination of heat flows as well as the amount of heat was carried out in the quasi isoperibolic mode via heat balance calorimetry. Subsequent to an iterative optimization of the design, the system was systematically characterized. For this purpose, the effects of operating parameters (flowrate of the tempering medium, rotational speed of the reactor, filling degree of solid reagents) on the process behaviour were studied. This comprised the flow pattern in the annular gap and the mixing characteristics inside the reactor. The objective was to identify optimal working conditions.

To investigate the flow pattern, measurements of the residence time distribution were conducted according to a design of experiment. The chosen design factors were the incline of the reactor to the horizontal (1.5-6 °), the flow rate of the tempering medium (200-600 mL/min) and the rotational speed of the reactor (16.4-58.9 rpm). The mean residence time, the dead volume and the Bodenstein number, which describes the degree of back mixing, were selected as responses. The aim was to find conditions for a uniform flow, respectively a low dead volume and a low degree of back mixing. The incline had no significant effect on the responses. However, low flow rates and high rotational speeds resulted in reduced dead volumes as well as low degrees of back mixing.

The mixing behaviour of solids inside the reaction chamber was qualitatively studied with an acrylic glass model of the reactor. Solids of various diameters were examined at different filling degrees (12.5-37.5 %) and rotational speeds (16.4-58.9 rpm) of the reactor. A desired mixing behaviour was obtained at rotational speeds above 27 rpm and filling degrees of 12.5 % or higher.

A statistical validation according to DIN 32646^[1] was conducted to investigate the limits of detection as well as the trueness and the precision of the calorimeter. Therefore, a heating element was used to generate a defined heat amount in the reactor. The determined heat

amounts were compared to the theoretical heat inputs. The validation itself was performed using two different methods. On one hand the direct method was used, which is based on blank measurements and on the other hand the indirect method was applied, which is based on a calibration curve. The measured data was statistically tested for outliers, normal distribution, homogeneity of variance and concerning the calibration data, linearity. The calculated determination limits of 0.037 and 0.038 W were in a good agreement. Furthermore, the investigation showed that trueness and precision of the novel calorimeter are comparable to those of other modern reaction calorimeters. The mean recovery rate was 99.5 %. Based on the characterization as well as on the validation data, optimal working conditions were identified.

To determine the complete heat balance of the calorimeter, the power input caused by the friction between the rotating reactor and the jacket was studied. A linear relation between rotating speed and generated power was observed. Subsequent trials showed that the contribution of friction to the determined gross heat of reaction could be removed from the results by a baseline correction. Conditions are that the measurements started after the thermal equilibrium was achieved and that the rotational speed was kept constant.

Furthermore, the temperature dependent conductive heat loss was examined using a design of experiment approach. A defined power (10-40 W) was generated in the reactor using a heating element at different rotational speeds (16.4-58.9 rpm) of the reactor and at different constant temperatures of the tempering medium (25-60 °C). The experiments revealed that the rotational speed had no effect on the measured power. A conductive heat loss was not quantifiable at a temperature of 25 °C. However, at 60 °C a mean heat loss of 0.59 W was observed. Subsequently, several test reactions were carried out. The hydrolysis of acetic anhydride was performed to investigate trueness and precision of the calorimeter. Depending on the literature value used for comparison, a measurement error in the range of 0.1-6 % was determined based on six replicates. The standard deviation was 0.5 %. Moreover, two gas solid reactions were performed. The neutralisation of oxalic acid with ammonia and the synthesis of urotropine from paraformaldehyde with ammonia were selected. Both syntheses were carried out successfully, each one six times, showing standard deviations below one percent. Thereby, the suitability of the device as a gas solid reaction calorimeter with a very high precision was proven.

Additionally, a design of experiment approach was developed to examine the precision at increased temperatures using the synthesis of urotropine at 60 °C. None of the selected process factors - the amount of paraformaldehyde and hence the amount of heat generated, the rotational speed and the flow rate of the tempering medium - showed a significant impact on the

gross heat of reaction. The standard deviation calculated from all experiments was again below one percent.

Finally, experiments to determine the gross heat of reaction of the ionic polymerization of alkali cellulose with ethylene oxide were carried out. In a preliminary study the motion behaviour of the viscous reaction mass inside of the reactor was studied. Overall, it was demonstrated that a chemical conversion took place. Ultimately, no successful calorimetric investigation of the reaction was possible due to polymerization of the ethylene oxide in the dosing system. However, based on the gained knowledge, modifications in the setup were suggested, which should enable such measurements in the future.

The performed investigations of chemical reactions prove the comparability of the novel calorimeter to other modern, commercially available reaction calorimeters with regard to precision and trueness. A review of literature verifies that the designed calorimeter is in fact the world's first gas solid reaction calorimeter.

3 Einleitung und Zielsetzung

Im Jahre 1783 erschufen Lavoisier und de Laplace basierend auf dem damals vorherrschenden Glauben an den „Wärmestoff“ oder die „Kalorik“ das weltweit erste Gerät zur quantitativen Bestimmung von Wärmemengen. Mit ihrem Eiskalorimeter konnten sie eine eingetragene Wärmemenge als Masse geschmolzenen Eises ausdrücken^[2,3]. Seit dieser Zeit hat sich die Kalorimetrie stetig weiterentwickelt. Da nahezu jeder Prozess, sei er nun chemischer, physikalischer oder biologischer Natur, mit einer Freisetzung oder einem Verbrauch von Wärme einhergeht, ist es auch möglich, ihn mithilfe einer Wärmemessung zu verfolgen. Entsprechend existiert eine große Bandbreite an unterschiedlichen Kalorimetertypen die sich teils drastisch in Bauweise, Messprinzip und der Art der Temperaturkontrolle unterscheiden^[2].

In der chemischen Industrie hat sich die Reaktionskalorimetrie als bedeutendes Werkzeug insbesondere auf dem Gebiet der Anlagensicherheit etabliert. Die Signifikanz der Kenntnis von Prozessgrößen wie Bruttoreaktionswärmen, adiabatischen Temperaturanstiegen oder Wärmeproduktionsraten lässt sich direkt aus ihrem sicherheitstechnisch relevanten Potential in der Vermeidung von geringen Abweichungen des bestimmungsgemäßen Betriebs bis hin zu Störfällen ableiten^[5]. Ein Blick auf die Geschichte der chemischen Industrie lässt rasch erkennen, dass das Wissen um thermische Risiken notwendig ist, um die Gefährdung von Mensch und Umwelt auf ein vertretbares Minimum zu reduzieren. Zum Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen gibt beispielsweise die Technische Regel für Anlagensicherheit (TRAS 410)^[6] eine Vielzahl an Handreichungen an.

Trotz stetig fortschreitender Entwicklung auf dem Gebiet bleibt die thermische Kontrolle des chemischen Prozesses jedoch eine der technischen Herausforderungen in der chemischen Industrie^[5]. Ein maßgeblicher Faktor in diesem Kontext ist die technische Limitation, wenn es um die kalorimetrische Untersuchung von Reaktionen zwischen Gasen und Feststoffen bzw. zwischen Gasen und hochviskosen Flüssigkeiten geht. Selbst moderne Reaktionskalorimeter sind gerade in der Durchmischung von Feststoffen restringiert. Praxisnahe Reaktionsbedingungen zu schaffen sind somit unter diesen Bedingungen stark eingeschränkt.

Um sich dieser Problematik anzunehmen, sollte ein Apparat entworfen werden, mit dem diese technische Lücke geschlossen werden kann. Es handelt sich hierbei um ein quasi-isoperiboles Semibatch-Wärmebilanzreaktionskalorimeter dessen grundlegendes Design auf dem Drehrohrreaktor basiert. Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst die Charakterisierung dieses Gas-Feststoff-Kalorimeters. Die optimalen Betriebsbedingungen sollten mit geeigneten statistischen Versuchsplänen bestimmt werden. Diese betrafen das Strömungsverhalten des Tempe-

riermediums sowie das Mischverhalten von Feststoffen im Reaktor. Darüber hinaus galt es, Einflüsse auf die Messungen, in der Form von Wärmeverlusten und -zuflüssen zu studieren. Zur Bestimmung der unteren Leistungsgrenzen sollte ein Validierungsprozess nach DIN-Norm durchgeführt werden. Hierbei sollte eine statistische Ermittlung der Nachweißgrenzen sowie der Richtigkeit und der Präzision der Messungen erfolgen.

Unter optimierten Bedingungen sollten dann Testreaktionen durchgeführt werden. Dabei handelte es sich zum einen um die literaturbekannte Hydrolyse von Essigsäureanhydrid, zum anderen um die Neutralisation von Oxalsäure mit Ammoniak sowie die Synthese von Urotropin aus Paraformaldehyd und Ammoniak, zwei Gas-Feststoff-Reaktionen.

Abschließend sollte eine industriell angewandte, bisher kalorimetrisch noch nicht charakterisierte Reaktion, die ionische Polymerisation von Ethylenoxid an Alkalicellulose, durchgeführt werden.

Mit den beschriebenen Versuchen sollten Tauglichkeit und Einsatzmöglichkeiten des Gas-Feststoff-Kalorimeters verifiziert bzw. erprobt werden, um somit auf lange Sicht einen Beitrag zur Verbesserung der Sicherheit exothermer chemischer Prozesse zu leisten.

4 Stand des Wissens und der Technik

4.1 Kalorimetrie

Das *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* definiert Kalorimetrie als^[7]:

“...any experiment in which heat is measured as some chemical reaction or physical process occurs.”

“...jedes Experiment in dem eine Wärmemenge gemessen wird, während eine chemische Reaktion oder ein physikalischer Prozess abläuft”

Die zu messende Wärmemenge kann verstanden werden als der Energietransfer von thermischer ungeordneter Molekülbewegung. Es handelt sich bei der Wärmemenge also um die kinetische Energie der betrachteten Moleküle. Die treibende Kraft hinter dieser Art des Energietransfers ist eine Temperaturdifferenz zwischen einem System und seiner Umgebung. Hierbei unterscheidet sich der Begriff der Wärme von allen anderen Arten der Energieübertragung welche generell als Arbeit bezeichnet werden^[8]. Letztere werden über den zeitlichen Verlauf einer mechanischen Leistung definiert. Da Energien Systemgrenzen nur überschreiten können während ein Prozess stattfindet handelt es sich bei der Wärme, wie auch bei der Arbeit um eine Prozessgröße. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie lediglich als Folge einer Zustandsänderung auftreten und wegabhängig sind. Im Gegensatz dazu stehen die Zustandsgrößen. Darunter sind Variablen zu verstehen, welche den thermodynamischen Zustand eines Systems durch Eigenschaften der Materie innerhalb dieses Systems beschreiben. Beispiele sind: Druck, Temperatur oder Dichte. Eine Eigenheit der Wärme ist, dass sie als Prozessgröße nicht gemessen, sondern nur indirekt über eine Temperaturdifferenz (Änderung von Zustandsgrößen) bestimmt werden kann^[9,10].

Vereinfacht kann angenommen werden, dass in einem System lediglich eine Energie, die innere Energie U vorliegt. Ausschließlich eine Änderung dieser führt zur Erscheinung distinktiver Energieformen. Entsprechend kann Wärme nur als ein Fluss von Energie pro Zeit betrachtet werden^[11]. Als System kann jedes beliebige Areal, oder jeder Körper durch die Festlegung von Systemgrenzen definiert werden, beispielsweise der Reaktionsraum eines Kalorimeters. Bezüglich des Wärmeaustausches mit der Umgebung folgt jedes System dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik^[12–14]:

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

Dieser beschreibt die Änderung der inneren Energie eines Systems als Folge einer Zu- bzw. Abfuhr einer Wärmemenge Q oder der Leistung von Arbeit W . Die Übertragung von Wärme kann über unterschiedliche Prozesse ablaufen^[11]:

- Wärmeleitung: Transport von Wärme durch ungeordnete Teilchenstöße, Übertragung von Schwingungszuständen ohne Massentransfer.
- Konvektion: Wärmetransport über ein strömendes Fluid. Es wird unterschieden zwischen freier Konvektion (Wärmefluss aufgrund eines temperaturinduzierten Dichteunterschieds) und erzwungener Konvektion (Wärmefluss aufgrund eines i.d.R. mechanisch induzierten Druckunterschiedes).
- Strahlung: Übertragung von Wärme durch elektromagnetische Strahlung.

Die pro Zeiteinheit übertragene Wärmemenge wird durch den Wärmestrom \dot{Q} beschrieben (Gl. 4.2).

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Kalorimeter ermöglichen insofern die quantitative Bestimmung von kalorischen Größen durch die Messung von Temperaturen in Systemen die sich aufgrund exothermer oder endothermer Prozesse nicht in einem thermischen Gleichgewicht befinden. Da nahezu jede Veränderung einer Substanz sei sie nun chemischer oder physikalischer Natur mit einer Änderung der Wärmemenge dieser Probe einhergeht, lässt sich im Umkehrschluss auch nahezu jeder Prozess kalorimetrisch verfolgen. Damit ist die Kalorimetrie eine äußerst vielseitige und flexible analytische Messmethode^[15,16].

4.1.1 Beispiele aktueller Trends in der Kalorimetrie

Historisch wurde die Kalorimetrie primär verwendet zur Ermittlung von Verbrennungs- und Schmelzenthalpien, von Wärmekapazitäten und Reaktionswärmen^[17]. Die Fortschritte im Bereich der Computertechnik der letzten Dekaden ermöglichten die Entwicklung neuer Kalorimetertypen und Anwendungsgebiete. Moderne Kalorimeter erlauben die Messung von zeit aufgelösten Wärmeströmen nahe am absoluten Nullpunkt und oberhalb von 2500 K^[16,18]. Sie ermöglichen den Zugang zu kinetischen (Prozessraten) und thermodynamischen (Prozessent-

halprien) Daten mit Nachweisgrenzen unterhalb des μW -Bereiches^[11,13,19]. Weiterentwicklungen der Technik und die Erschließung von neuen Forschungsfeldern durchdringen einen weiten Bereich der Naturwissenschaften. Die etablierten Methoden werden bezüglich Nachweisgrenzen, Auflösungsvermögen, Präzision etc. ständig verbessert. Im Folgenden sollen zwei Beispiele für neuere Kalorimetertypen mit aktuellem Forschungsbezug präsentiert werden. In den Biowissenschaften etablierten sich seit den frühen 2000ern isotherme Mikrokalorimeter (IMC) als vielfältige Werkzeuge in der Studie von Mikroorganismen^[20]. Diese Kalorimeter messen Wärmeströme in Relation von einer Messzelle zu einer inerten Referenzzelle (differenzielle Kalorimetrie) bei konstanter Proben temperatur. Der geläufigste Typ des IMC ist das isotherme Wärmekonduktions-Kalorimeter (Abb. 1). Es besteht aus einer Probenkammer platziert in einer Thermosäule. Bei letzterem handelt es sich um ein elektrisches Bauteil welches thermische Energie in elektrische umwandelt. Der beschriebene Aufbau befindet sich wiederum in einer Wärmesenke (z.B. ein Aluminiumgefäß) welche auf eine konstante Temperatur geregelt ist. Der Kontakt zwischen Probenkammer und Wärmesenke findet ausschließlich über die Thermosäule statt. Findet in der Probenkammer ein exothermer oder ein endothermer Prozess statt resultiert ein Wärmefluss zwischen dieser und der Wärmesenke. Die ausgetauschte Wärmemenge wird quantitativ als Spannungssignal aufgenommen^[21,22]. Dieser Vorgang wird genutzt um geringe Wärmeströme über lange Zeiten zu messen.

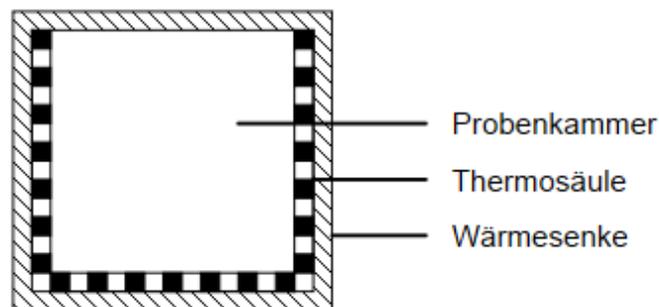


Abb. 1: Schematische Darstellung der Messzelle eines isothermen Wärmekonduktionsmikrokalorimeters.

Einzelne Bakterienzellen produzieren Wärme im Bereich von 1-3 pW. Durch mikrokalorimetrische Messungen können trotz dieser geringen Wärmeströme mikrobiologische Phänomene in Echtzeit und quantitativ studiert werden. Messungen an Bakterienkulturen erlauben, über ihre spezifischen Wärmeflussprofile eine schnellere Identifikation als mit traditionellen Methoden^[23,24]. So können Virusinfektionen und Aktivitäten von antiviralen Mittel untersucht werden^[20]. Eine weitere Anwendung ist die Bestimmung und Quantifizierung von resistenten Stämmen nach erfolgter Anwendung von Antibiotika^[25]. In der Pharmazie wird diese Technik

genutzt um die Reinheit von Arzneistoffen oder deren Langzeitstabilitäten zu ermitteln^[26]. Durch Modifikation des Aufbaus, zur Ermöglichung der Injektion von Lösungen in die Probenkammer, wurde das isotherme Titrationskalorimeter (ITC) entwickelt. Mit dieser Technik werden biomolekulare Interaktionen wie Bindungsaffinitäten durch Bestimmung der freigesetzten oder aufgenommenen Wärmeströme quantifiziert^[21,27]. Es handelt sich um die einzige Methode die in der Lage ist die Enthalpie und die Entropie nichtkovalenter Wechselwirkungen in einem einzelnen Experiment zu bestimmen^[28]. Hierzu werden biologische Makromoleküle in das ITC eingebracht und mit einer Lösung kleinerer Moleküle (z.B. Liganden, Substrate) titriert. Neben zwei-Komponenten Interaktionen lassen sich auch kompetitive und kooperative Bindungsprozesse studieren^[29,30]. Unter der Voraussetzung, dass die Reaktionsraten unterhalb der Mischzeiten in der Reaktionslösung liegen lässt sich auch die Kinetik der Bindungsprozesse untersuchen^[31].

Das Prozessieren von Polymeren erfordert häufig das Schmelzen selbiger. Aufgrund der Kettenstruktur unterscheiden sich das Schmelz- und das Kristallisationsverhalten von Makromolekülen im Vergleich zu Molekülen niedriger molarer Masse. Häufig geht das Abkühlen mit einem teilweisen Kristallisieren einher. In einigen Fällen führt dieser Vorgang zur dramatischen Verminderung der gewünschten Materialeigenschaften. Für die meisten Polymere ist das Erreichen eines vollständig amorphen Zustandes durch rasches und tiefes Kühlen möglich. Das Studieren dieser Effekte gibt einen fundamentalen Einblick in die Kristallisationsprozesse der Schmelze beim Tiefkühlen, als auch in das Schmelzen hochoverhitzter Polymere. Klassische Methoden zur Verfolgung dieser Prozesse wie DSC oder Röntgenstreuung verfügen meist nicht über die benötigte zeitliche Auflösung. In der Folge etablierte sich als Forschungsgebiet in der makromolekularen Chemie die Untersuchung der Kinetik von Kristallisationsprozessen mittels Chip Kalorimetrie^[28-30]. Die Technologie geht auf Arbeiten von *Allen et al.* zurück^[35-37]. Es handelt sich bei diesem Kalorimetertyp im Wesentlichen um eine auf Silizium basierende Membran, in die Funktionselemente eines Kalorimeters wie Temperatursensoren und Heizelemente integriert sind. Gleichfalls dient der Chip aber auch als Probenträger. Die hochsensitiven Messungen finden differentiell statt, mehrere Temperatursensoren befinden sich unterhalb der Probe, weitere außerhalb des thermischen Kontaktes. Mit einer Dicke im nano- bis unteren Mikrometer Bereich und einer lateralen Abmessung von typischerweise wenigen Millimetern ermöglicht der Aufbau die Untersuchung von Probenmengen in der ng-Skala. Die geringe Wärmekapazität von derart kleinen Proben ist dabei ausschlaggebend. In Kombination mit der geringen Masse des Chips ergeben sich äußerst kleine ther-

mische Zeitkonstanten. In Abb. 2 ist der schematische Aufbau eines Chip-Kalorimeters wiedergegeben.

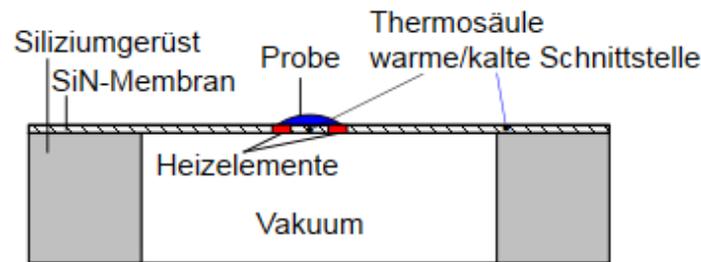


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines Chip-Kalorimeters.

Zur Studie der Kinetik von Kristallisationsprozessen wird im „Scanning-“ Modus ein bestimmter Temperaturbereich abgefahren. Moderne Geräte ermöglichen Heiz-/ und Kühlraten von 10^6 bis 10^8 K/s bei Auflösungen von 1 nJ/K^[32,34,38]. So sind Studien außerhalb des thermischen Gleichgewichtes möglich und Phasenübergänge können im Mikrosekundenbereich aufgelöst betrachtet werden^[33,38]. Die mit dieser Technik gewonnenen Erkenntnisse werden in der Industrie genutzt um kürzere Prozesszeiten zu erreichen und gezielt Materialeigenschaften zu kontrollieren^[34,39–41].

4.1.2 Reaktionskalorimetrie

Ein etabliertes, sich beständig weiterentwickelndes Feld stellt die Reaktionskalorimetrie da. Nach *Landau*^[4] kann diese Technik definiert werden als: Die Messung des Energieverbrauches, bzw. der Energiefreisetzung eines reagierenden Systems unter Bedingungen die die Studie aller relevanten geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse (z.B. Wärme- und Massentransport) ermöglichen. Die Möglichkeit der kalorimetrischen Charakterisierung von chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen unter industrienahen Bedingungen hat diese Technik zu einem der bedeutendsten Werkzeuge in dem Feld der Anlagensicherheit und der Prozessoptimierung gemacht^[5,11,17,42–44]. Neben Informationen über ablaufende Reaktionen wird auch der Zugang zu Reaktor-/Prozessgrößen ermöglicht^[6,45–47].

Zu den relevantesten Zielgrößen zählen:

- Brutto-Reaktionswärmen (Q_R)
- Wärmeproduktionsraten (dQ_R/dt)

- adiabatische Temperaturanstiege (ΔT_{ad})
- Maximale Temperatur der Synthesereaktionen ($MTSR$)
- notwendige Wärmeabfuhrleistung (dQ_K/dt)
- Akkumulationsgrade von Reaktanden

Da eine Vielzahl an Kalorimetern mit unterschiedlichen Funktionsweisen existiert liegt kein einheitlich akzeptiertes Konzept zur Klassifizierung vor. Der generelle Aufbau, auf den sich im Folgenden bezogen wird, beinhaltet einen Reaktor welcher von einem durchströmten Mantel umgeben ist (Abb. 3). Dieser dient zur Ableitung der Wärme aus der Reaktionsmasse und damit zur Kontrolle der Temperatur wie auch der Reaktionsrate.

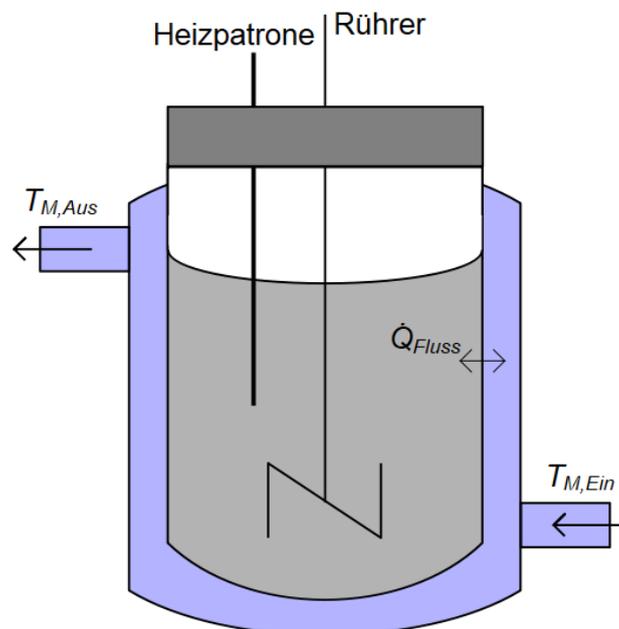


Abb. 3: Schema des generellen Aufbaus von Wärmefluss-, Wärmebilanz-, und Kompensationskalorimetern. \dot{Q}_{Fluss} gibt den Wärmestrom zwischen Reaktionsmasse und Temperiermedium an.

In der Literatur erfolgt die Einteilung meist nach dem Messprinzip, der Betriebsweise und/oder dem Konstruktionsprinzip^[11,13,48,49]. Im Folgenden sollen die grundlegenden Messprinzipien vorgestellt werden. Anschließend werden die geläufigsten Betriebsweisen, respektive die Arten der Temperaturkontrolle betrachtet.

4.1.3 Messprinzipien

Die meisten Reaktionskalorimeter lassen sich gemäß ihres Messprinzips in vier Kategorien einteilen: Wärmefluss-, Wärmebilanz-, Kompensations- und Peltierkalorimeter^[2,15,46,50]. Die letzten beiden Prinzipien beruhen auf einer elektrisch induzierten Kompensation von Wärmeströmen. Aufgrund ihrer höheren Relevanz werden nur die ersten beiden Prinzipien näher betrachtet.

Wärmeflusskalorimeter

Das Prinzip des Wärmeflusskalorimeters geht zurück auf die Arbeiten von *Regenass*^[51,52] und beruht auf der Bilanzierung des Reaktorraums. Die Bestimmung von Wärmemengen erfolgt dabei aus der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse T_R und Temperiermedium T_M . Um aus dem Temperatursignal einen Wärmestrom zu bestimmen wird der Wärmedurchgangskoeffizient U des Systems benötigt. Dieser Wert beschreibt den Durchgang der Wärme durch einen festen Körper von einem Fluid zu einem anderen Fluid. Er setzt sich zusammen aus den reaktor- und mantelseitigen Wärmeübergangskoeffizienten α_R und α_M und der Wärmeleitfähigkeit λ sowie der Dicke δ der Reaktorwand gemäß^[15]:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_M} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_R} \quad \text{Gl. 4.3}$$

In Abb. 4 sind die Gleichgewichts-Temperaturprofile zwischen Reaktionsmasse und Temperiermedium während eines exothermen Prozesses gezeigt.

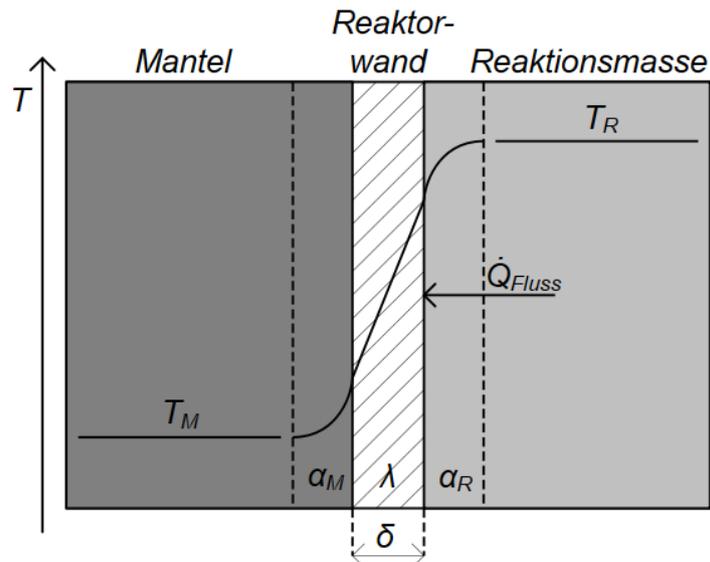


Abb. 4: Schematische Darstellung der Gleichgewichts-Temperaturprofile in einem Wärmeflussreaktionskalorimeter während des Wärmeflusses von der Reaktionsmasse durch die Reaktorwand zum Temperiermedium. Die gestrichelten Linien zeigen den Bereich der thermischen Grenzschicht.

Für den Wärmefluss gilt:

$$\dot{Q}_{Fluss} = (U \cdot A) \cdot (T_R - T_M) \quad \text{Gl. 4.4}$$

A gibt die von der Reaktionsmasse benutzte Fläche des Reaktors an, die Wärmeaustauschfläche.

Prinzipiell erfordert die Implementierung dieser Methode die Kenntnis von U und A zu jedem Zeitpunkt eines Experimentes. In der Praxis erfolgt die Bestimmung der Parameter vor einem Versuch unter der Annahme einer (quasi-)Konstanz oder vor und nach einem Versuch unter der Annahme eines linear interpolierbaren Zusammenhangs^[53]. Zur Kalibrierung wird der Reaktionsmasse in der Abwesenheit von chemischen Reaktionen oder physikalischen Prozessen mittels einer Heizpatrone eine bekannte Energiemenge zugeführt. Analog zu Gl. 4.4 gilt dann:

$$\dot{Q}_{Kalib} = (U \cdot A) \cdot (T_R - T_M) \quad \text{Gl. 4.5}$$

Und entsprechend:

$$(U \cdot A) = \frac{\dot{Q}_{Kalib}}{(T_R - T_M)} \quad \text{Gl. 4.6}$$

Die Wärmeflusskalorimetrie kann mit relativ geringem Aufwand verwirklicht werden. Ein weiterer Vorteil liegt in den hohen Temperaturdifferenzen die während des Prozesses zwi-

schen Mantel und Reaktor üblicherweise vorliegen. Hierdurch wird der Einfluss des Rauschens der Messsignale auf die Genauigkeit verringert.

Für die Gültigkeit von Gl. 4.4 ist eine homogene Temperaturverteilung von T_M entlang des gesamten Mantels notwendig. Diese Bedingung gilt nur näherungsweise als erfüllt wenn die Flussrate des Temperiermediums sehr hoch und vollständig turbulent ist. Andernfalls ist eine mathematische Anpassung von T_M erforderlich^[4,15]. Die größte Problematik dieser Methode liegt allerdings bei der Abhängigkeit von UA von Betriebsgrößen und Stoffwerten. Die bedeutendsten Ursachen für Abweichungen sind im Folgenden aufgeführt^[15,46,54]:

- Änderungen des reaktorseitigen Wärmeübergangskoeffizienten α_R . Ursache können Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Reaktionsmasse wie Wärmekapazität, Viskosität, Fluidodynamik und thermische Konduktivität oder Wandbelagsbildung sein.
- Änderungen des mantelseitigen Wärmeübergangskoeffizienten α_M . Diese werden durch Temperaturänderungen hervorgerufen und sind in ihrer Ausprägung abhängig von der Art des Temperiermediums.
- Änderungen der Wärmeaustauschfläche A . Hervorgerufen werden diese Variationen durch einen Anstieg, selten eine Verringerung des Volumens der Reaktionsmasse oder durch eine veränderte Ausprägung des Vortex, beispielsweise durch Erhöhung der Rührerdrehzahl oder einen Anstieg der Viskosität.

Die genannten Effekte folgen häufig keinem linearen Verlauf, was eine Extrapolation ungenau macht. Besonders bei Polymerisationen treten starke Abweichungen auf^[55]. Zur Fehlerverminderung, insbesondere bei der Bestimmung kinetischer Daten wurden Techniken zur online Bestimmung des UA -Faktors entwickelt. Eine Methode verwendet Wärmefluss-Sensorbändern auf der äußeren Reaktorwand. Ein vertikales Sensorband bestimmt die Wärmeaustauschfläche, während ein horizontales den Wärmefluss durch die Wand verfolgt^[46]. Ein weiteres Verfahren ermöglicht die kontinuierliche Echtzeit-Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten durch eine Oszillation der Manteltemperatur^[56,57]. Allerdings gehen die vorgestellten Ansätze mit einem erhöhten apparativen und regeltechnischem Aufwand einher.

Wärmebilanzkalorimeter

Es soll hier angemerkt werden, dass der Begriff Wärmebilanzkalorimetrie historisch erwachsen ist und in dem Sinne irreführend ist, als dass jede kalorimetrische Messung auf einer Wärmebilanz beruht.

In diesem Kalorimetertyp erfolgt die Bestimmung des Wärmestroms durch die Bilanzierung des Mantelraums. Entwickelt wurde es von *Meeks*, mit dem Ziel Polymerisationsraten zu bestimmen^[58]. Der Wärmefluss \dot{Q}_{Fluss} ergibt sich aus dem konvektiven Wärmetransport \dot{Q}_{Kond} durch das Temperiermedium. Explizit ergibt sich \dot{Q}_{Fluss} aus der Differenz zwischen den durch das Temperiermedium in den Mantelraum eingehenden $\dot{Q}_{M,Ein}$ und ausgehenden $\dot{Q}_{M,Aus}$ Wärmeströmen. Die Gleichgewichtswärmebilanz lautet^[3,5, 28,15]:

$$\dot{Q}_{Kond} = (\dot{Q}_{M,Ein} - \dot{Q}_{M,Aus}) = \dot{m}_{TM} \cdot c_{p, TM} \cdot (T_{M,Aus} - T_{M,Ein}) \quad \text{Gl. 4.7}$$

Gemessen wird die Temperaturdifferenz am Ein- und Auslass des Mantels ($T_{M,Ein} - T_{M,Aus}$) sowie der Massenstrom des Temperiermediums \dot{m}_{TM} . Zusätzlich muss die spezifische Wärmekapazität $c_{p, TM}$ des Temperiermediums bekannt sein. Damit ist der gemessene Wärmestrom unabhängig vom Wärmedurchgangskoeffizienten und der Wärmeaustauschfläche. Somit spielen für diese Methode Parameter der Reaktionsmasse nur eine untergeordnete Rolle. Wenn der Mantel adäquat isoliert ist (> 99 % der Wärmemenge wird über das Fluid transportiert) und die Wärmekapazität des Temperiermediums bekannt, dann wird der Wärmeverlust vernachlässigbar und die Wärmebilanzkalorimetrie kann ohne Kalibrierung betrieben werden. Dadurch verringert sich im Allgemeinen der systematische Fehler im Vergleich zur Wärmeflusskalorimetrie^[4,60]. Auf der anderen Seite besteht in der Wärmebilanzkalorimetrie ein Kompromiss zwischen der Temperaturkontrolle, die eine hohe Flussrate im Mantel erfordert und der Präzision, die mit sinkender Temperaturdifferenz zwischen Manteleinlass und – Auslass abnimmt. Im Vergleich mit der Wärmeflusskalorimetrie ist die Kühlkapazität durch die geringeren Fließraten verringert. Ebenso ist die Präzision durch den höheren Einfluss des Rauschens bei niedrigeren Temperaturdifferenzen beeinträchtigt. Ein weiterer Nachteil der Methode liegt in der Notwendigkeit neben der Temperatur auch den Massenstrom des Temperiermediums zu bestimmen. Zusätzlich spielt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität des Temperiermediums ebenso wie die Abhängigkeit der Dichte und damit des Massenstroms eine Rolle. Bei hohen Temperaturdifferenzen müssen diese zur Ermögli-

chung genauer Messungen berücksichtigt werden. Insgesamt zeichnet sich die Wärmebilanzkalorimetrie durch einen höheren Mess- und Regelaufwand aus^[4,15].

4.1.4 Betriebsarten

Die Mehrheit der vorhandenen Reaktionskalorimeter lässt sich in eine der drei aufgeführten Betriebsarten einordnen:

- Isotherm: Die Temperatur der Reaktionsmasse wird konstant gehalten. Temperaturvariationen werden durch Regelung der Manteltemperatur kompensiert

$$(\Delta T=0, T_{Reakt}=konst.)$$

- Isoperibol: Die Manteltemperatur wird konstant gehalten, die Temperatur der Reaktionsmasse kann sich entsprechend des Reaktionsverlaufes ändern

$$(\Delta T \neq 0, T_{Mantel}=konst.)$$

- Adiabatisch: Ein Wärmeaustausch zwischen Reaktionsmasse und Umgebung wird durch Isolierung oder Anpassung der Manteltemperatur vermieden

$$(\Delta T=0, T_{Reakt} \neq konst.)$$

Die hier dargestellten Betriebsweisen beschreiben Idealfälle die aufgrund der Trägheit von Anlagenteilen faktisch nicht erreichbar sind. Unter realen Bedingungen wird deshalb von quasi-isothermen/-isoperibolen oder –adiabatischen Bedingungen gesprochen^[11,13].

Im Zuge der Klassifizierung nach Betriebsarten und um die vorgestellten Messprinzipien in diesen Kontext einzubetten ist es sinnvoll zunächst die allgemeine Wärmebilanz zu betrachten. In dieser werden örtliche sowie zeitliche Variationen von Konzentration, Temperatur, konvektiven Strömen und physikalischen Stoffeigenschaften berücksichtigt. Für die meisten Kalorimetermodelle gilt^[15,50]:

$$\begin{aligned} \text{Zufluss} &= \text{Akkumulation} + \text{Abfluss der Wärme} \\ (\dot{Q}_{Proz} + \dot{Q}_{Kalib} + \dot{Q}_{Rühr}) &= (\dot{Q}_{RM} + \dot{Q}_I) + (\dot{Q}_{Fluss} + \dot{Q}_{Verl} + \dot{Q}_{Dos}) \end{aligned} \quad \text{Gl. 4.8}$$

Die Wärmeströme aus denen sich Gl. 4.8 zusammensetzt sind:

- \dot{Q}_{Proz} ist der Term der Prozessleistung. Da die kalorimetrische Messmethode nicht selektiv ist beinhaltet er den Wärmeumsatz durch alle chemischen und physikalischen (Mischung, Lösung, Phasenübergänge, etc.) Prozesse. Wird \dot{Q}_{Proz} von allen übrigen Wärmetönungen bereinigt und finden keine Nebenreaktionen statt, so entspricht der Messwert dem durch die chemische Reaktion freiwerdendem Wärmestrom \dot{Q}_{Chem} und die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit ist direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit^[61].

$$\dot{Q}_{Chem} = V_R \cdot r \cdot -\Delta H_R \quad \text{Gl. 4.9}$$

- \dot{Q}_{Kalib} gibt den Wärmeeintrag durch die Kalibrierheizung an. Es gilt:

$$\dot{Q}_{Kalib} = V_{Heizpatrone} \cdot I_{Heizpatrone} \quad \text{Gl. 4.10}$$

- $\dot{Q}_{Rühr}$ gibt den Wärmeeintrag durch den Rührer an. Es gilt:

$$\dot{Q}_{Rühr} = N_p \rho N^3 D_R^5 \quad \text{Gl. 4.11}$$

- \dot{Q}_{RM} und \dot{Q}_I sind die Akkumulationsterme welche die durch die Reaktionsmasse, respektive die durch Reaktor und Einbauten aufgenommene Wärmemenge beschreiben. Sie ergeben sich als Produkt aus der Wärmekapazität und dem Reaktortemperaturgradienten.

$$\dot{Q}_{Akku} = (C_{RM} + C_I) \cdot \frac{dT_R}{dt} \quad \text{Gl. 4.12}$$

Mit:

$$C_{RM} = \sum m_{RM,i} \cdot c_{p,RM,i} \quad \text{und} \quad C_I = \sum m_{I,i} \cdot c_{p,I,i}$$

- \dot{Q}_{Fluss} ist der Term der den konduktiven Wärmetransport von der Reaktionsmasse durch die Reaktorwand zum Temperiermedium beschreibt. Es gilt Gl. 4.4.
- \dot{Q}_{Dos} gibt den konvektiven Wärmeeintrag durch die zudosierte Reaktionsmasse an. Der Term setzt sich zusammen aus dem Massenfluss, der spezifischen Wärmekapazität, der zudosierten Substanz und der Temperaturdifferenz zwischen dieser und dem Reaktorinhalt. Beim Batchbetrieb ist der Term nicht vorhanden. Es gilt:

$$\dot{Q}_{Dos} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_R - T_{Dos}) \quad \text{Gl. 4.13}$$

- \dot{Q}_{Verl} beschreibt die Summe der durch Konvektion, Konduktion und Strahlung außerhalb der Wärmeflussgrenzen an die Umgebung abgegebene Energie. Primär handelt es sich in der Regel um Abstrahlungs/-Leistungsprozesse durch den Deckel. Es gilt:

$$\dot{Q}_{Verl} = k_{Verl} (T_R - T_{Ext}) \quad \text{Gl. 4.14}$$

Die Terme $\dot{Q}_{Rühr}$ und \dot{Q}_{Verl} sind rechnerisch schwer zugänglich und werden in der Regel empirisch bestimmt oder vernachlässigt. In Abb. 5 ist schematisch der Aufbau eines Reaktionskalorimeters inklusive der typischerweise auftretenden Wärmeströme wiedergegeben.

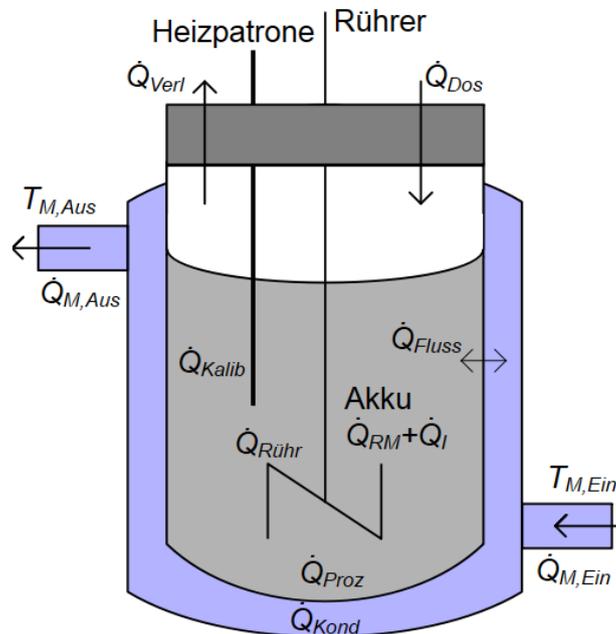


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Reaktionskalorimeters mit den typischerweise auftretenden Wärmeströmen.

Isotherme Betriebsweise

Der Begriff „isotherm“ (sinngemäß: Bei gleicher Temperatur) beschreibt ein thermodynamisches Gleichgewicht. In einem idealen isothermen Reaktionskalorimeter besitzt die Reaktionsmasse orts- und zeitaufgelöst eine einheitliche Temperatur. Der thermische Widerstand wäre unter diesen Bedingungen gleich Null^[15,62,63]. Um diesen Zustand näherungsweise zu erreichen müssen Änderungen im Wärmefluss sofort kompensiert werden. In isothermen Kalorimetern findet folglich eine aktive Temperaturkontrolle statt. Dies geschieht hauptsächlich über die Regelung der Manteltemperatur^[4,13,15], oder über elektrische Wärmekompensation in der Reaktionsmasse^[22,29,30]. In Abb. 6 sind exemplarisch Mantel- und Reaktortemperatur im Verlauf eines exothermen Prozesses dargestellt.

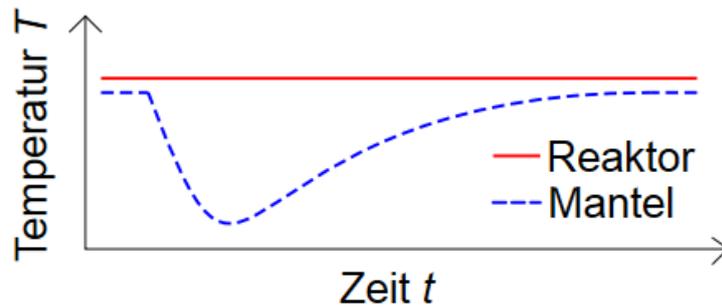


Abb. 6: Temperaturverläufe im Mantel und Reaktor in der isothermen Betriebsweise (geregelt über die Manteltemperatur).

Da eine Temperaturregelung erst greifen kann wenn eine Abweichung registriert wurde und auch eine thermische Korrektur durch die Apparatur mit einem zeitlichen Verzug behaftet ist, kann der ideale Zustand nur angenähert werden^[15].

Unter quasi-isothermen Bedingungen wird der Akkumulationsterm der allgemeinen Wärmebilanz im Gleichgewichtszustand vernachlässigbar, da nahezu keine Wärmespeicherung stattfindet^[46]. Diese Annahme kann allerdings nur getroffen werden wenn die Zeitkonstante des betrachteten Kalorimeters geringer ist als die Zeitkonstante der untersuchten Prozesse. Darüber hinaus gilt, dass die Regelung der Reaktortemperatur über den Mantelstrom in Wärme- und wegen der geringeren Flussrate mehr noch in Wärmebilanzkalorimetern mit einer teils signifikanten zeitlichen Verzögerung stattfindet. Verantwortlich hierfür ist die thermische Trägheit der Reaktorwand und des Temperiermediums als primäres dynamisches Element^[66]. In der Folge resultieren Temperaturveränderungen in Anlagenteilen und Reaktionsmasse die im Bereich mehrerer Grad Celsius liegen können^[67]. Dies tritt in erhöhtem Maße zu wenn es sich bei den untersuchten Reaktionen um Polymerisationen handelt^[55]. Insbesondere wenn zeitaufgelöste Messungen angestrebt werden ist die Berücksichtigung der Akkumulationsterme für die beschriebenen Methoden also notwendig^[15].

In der Wärmeflusskalorimetrie können prinzipiell zwei Szenarien stattfinden welche das thermische Gleichgewicht beeinflussen. Zum einen kann der reaktorseitige Wärmübergangskoeffizient α_R variieren, wodurch der Wärmedurchgangskoeffizient U beeinflusst werden würde. Da hierbei \dot{Q}_{Proz} konstant bleiben würde, dürfte sich \dot{Q}_{Fluss} ebenfalls nicht ändern, da T_R durch die isotherme Betriebsweise konstant gehalten wird. Als Reaktion müsste die Temperatur des Temperiermediums angepasst werden und entsprechend würde sich auch die Temperatur der Reaktorwand anpassen. Die Form des Temperaturverlaufes würde in diesem Fall gleich bleiben, wenn die Annahme gilt, dass α_R und λ nur insignifikant auf die Temperaturveränderung reagieren.

Zum anderen kann die Prozessleistung \dot{Q}_{Proz} variieren. \dot{Q}_{Fluss} passt sich bei gleichbleibender Temperatur T_R an die Reaktionsleistung an. Zur Kompensation beispielsweise eines Anstiegs der Prozessleistung und damit des Wärmeflusses müsste T_M entsprechend verringert werden. In Abb. 7 sind die beiden vorgestellten Szenarien für einen Anstieg von α_R , bzw. von \dot{Q}_{Proz} dargestellt.

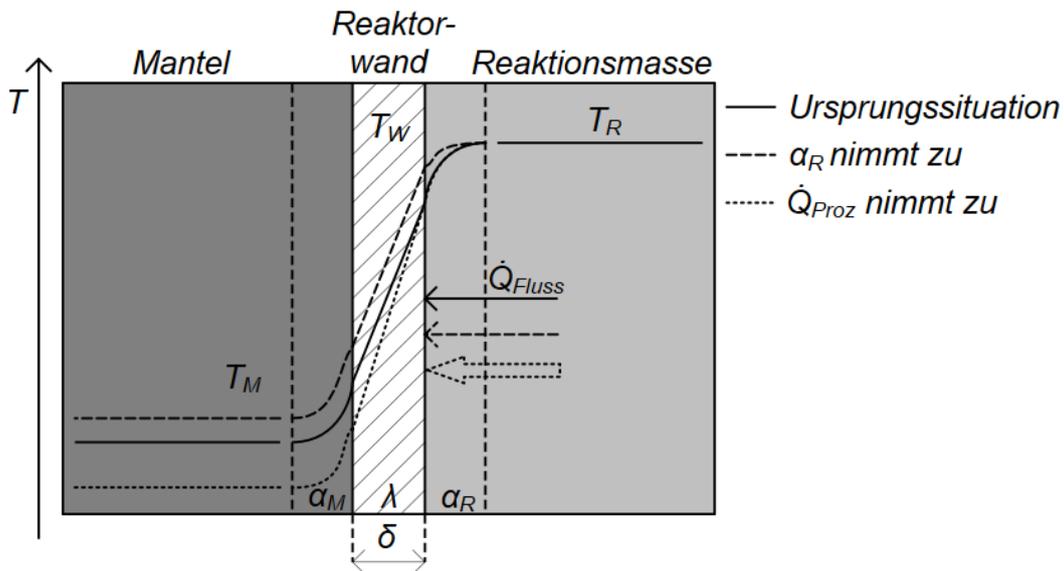


Abb. 7: Gleichgewichtstemperaturprofile in einem isothermen Wärmeflusskalorimeter.

Die Gleichgewichtswärmebilanz des quasi-isothermen (aktiven) Wärmeflusskalorimeters kann, unter der Voraussetzung das keine Heizleistung eingetragen ($\dot{Q}_{Kalib}=0$) und im Batch-Betrieb gearbeitet wird ($\dot{Q}_{Dos}=0$), wie folgt ausgedrückt werden:

$$\dot{Q}_{Proz} = (\dot{Q}_{Fluss} + \dot{Q}_{Verl} + \dot{Q}_{Akku}) - (\dot{Q}_{Rühr}) \quad \text{Gl. 4.15}$$

$$\dot{Q}_{Proz} = (U \cdot A) \cdot (T_R - T_M) + (C_{RM} + C_D) \cdot \frac{dT_R}{dt} + \dot{Q}_{Verl} - \dot{Q}_{Rühr} \quad \text{Gl. 4.16}$$

Für das Wärmebilanzkalorimeter gelten grundlegend die gleichen Bedingungen wie sie auch für das Wärmeflusskalorimeter gelten. Entsprechend liegen auch vergleichbare Temperaturprofile vor. Da allerdings die Flussrate des Temperiermediums niedrig genug sein muss um eine Temperaturdifferenz ($T_{M, Ein} - T_{M, Aus}$) mit adäquater Genauigkeit zu messen spielt der mantelseitige Wärmeaustausch mit der Umgebung eine größere Rolle. Je nach Güte der Isolierung und Anspruch an die Messung sollte neben dem inneren auch der äußere Wärmefluss

berücksichtigt werden^[4]. In Abb. 8 sind die Gleichgewichtstemperaturkurven in einem Wärmebilanzkalorimeter exemplarisch wiedergegeben.

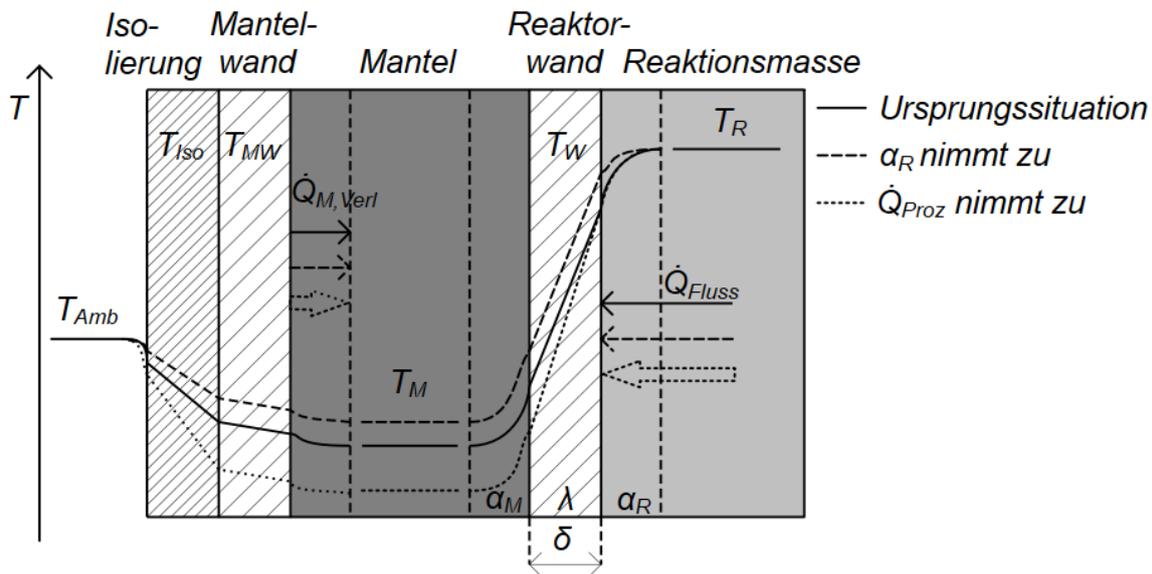


Abb. 8: Gleichgewichtstemperaturprofile in einem isothermen Wärmebilanzkalorimeter. $\dot{Q}_{M,Verl}$ ist der Term des mantelseitigen Wärmeverlustes.

Wird auch hier von einer Abwesenheit einer Heizleistung ausgegangen gilt für die Gleichgewichtswärmebilanz des quasi-isothermen (aktiven) Wärmebilanzkalorimeters:

$$\dot{Q}_{Proz} = (\dot{Q}_{Kond} + \dot{Q}_{Verl} + \dot{Q}_{Akku}) - (\dot{Q}_{Rühr} + \dot{Q}_{Dos}) \quad \text{Gl. 4.17}$$

$$\dot{Q}_{Proz} = \dot{m}_{TM} \cdot c_{p, TM} \cdot (T_{M, Ein} - T_{M, Aus}) + (C_{RM} + C_D) \cdot \frac{dT_R}{dt} + \dot{Q}_{Verl} - \dot{Q}_{Rühr} \quad \text{Gl. 4.18}$$

Die quasi-isotherme Fahrweise bietet den Vorteil einer besseren Kontrolle der Produktqualität wie auch der sichereren Durchführung von Reaktionen. Entsprechend wird sie auch häufig in der chemischen Industrie angewendet^[17]. Die Möglichkeit chemische Prozesse bei konstanter Temperatur kalorimetrisch zu untersuchen liefert insbesondere den Zugang zu kinetischen Daten, da die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Temperaturschwankungen beeinflusst wird. Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen sind so direkt bestimmbar^[15,68]. Ein häufiges Problem dieser Methode liegt beim „Übersteuer“ des Temperiersystems als Reaktion auf eine Temperaturänderung im Reaktor. Insbesondere dynamische Prozesse können zu signifikanten Schwankungen im gemessenen Wärmestrom führen die nicht auf ablaufende Reaktionen sondern zeitlich verzögerte Regelung zurückzuführen sind. Ein praxisnahes Beispiel wäre das Dosieren eines Eduktes in ein bereits erwärmtes Reaktionsgemisch gefolgt von einem exothermen Prozess.

Isoperibole Betriebsweise

Die passive Kontrolle der Temperatur einer Reaktionsmasse durch eine konstante Temperatur des Temperiermediums wird als isoperibole Betriebsweise bezeichnet. Es liegt dann ein endlich kleiner thermischer Widerstand vor. Erreicht wird dieser Zustand durch eine hohe Flussrate^[11,21,28]. In Abb. 9 sind exemplarisch Mantel- und Reaktortemperatur im Verlauf eines exothermen Prozesses dargestellt.

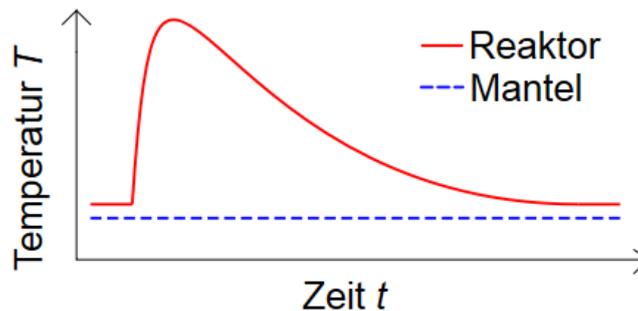


Abb. 9: Temperaturverläufe im Mantel und Reaktor in der isoperibolen Betriebsweise (geregelt über die Manteltemperatur).

Unter idealen Bedingungen gilt, dass die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Umgebung direkt proportional zur Wärmeflussrate ist. Die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes folgt dann einer exponentiellen Zeitfunktion dessen Integral der Prozesswärme entspricht^[11,13,59]. Auch hier gilt, dass jedoch lediglich ein genährter, quasi-isoperibolen Zustand erreicht werden kann, da die Temperaturdifferenz $T_{M, Ein} - T_{M, Aus}$ im Verlauf von exothermen und endothermen Prozessen zwar gering, jedoch nicht gleich Null sein kann. Entsprechend weitreichend sind die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Korrektur des Wärmeflusses^[54,71-73]. Für den Batchbetrieb folgt die Wärmebilanzgleichung des Wärmefluss- und Wärmebilanzkalorimeters denen des quasi-isothermen Betriebs (Gl. 4.16 und Gl. 4.18).

Die Vorteile der isoperibolen Betriebsweise liegen in der Simplizität des apparativen Aufbaus und der einfach zu bewerkstelligen Messung von Wärmeströmen ohne aufwendigen Regelbedarf. Die Technik profitiert darüber hinaus von, im Vergleich zu isoperibolen Kalorimetern, i. d. R. höheren Temperaturdifferenzen woraus ein höheres Signal/Rausch-Verhältnis resultiert^[63].

Adiabatische Betriebsweise

Wenn zwischen einem Reaktor und der Umgebung kein Wärmeaustausch vorkommt liegen adiabatische Bedingungen vor. In diesem Fall ist der thermische Widerstand unendlich groß, die gesamte freiwerdende Wärmemenge steht zur Erhöhung der Temperatur zur Verfügung^[11,42]. In der Praxis wird sich diesem Zustand auf zwei Wegen angenähert, entweder durch thermische Isolation des Reaktors (Dewar-Kalorimeter) oder durch Regelung der Manteltemperatur auf einen Wert minimal oberhalb der Reaktortemperatur^[17,54,74]. Für den letztgenannten Fall sind in Abb. 10 die Temperaturkurven exemplarisch dargestellt.

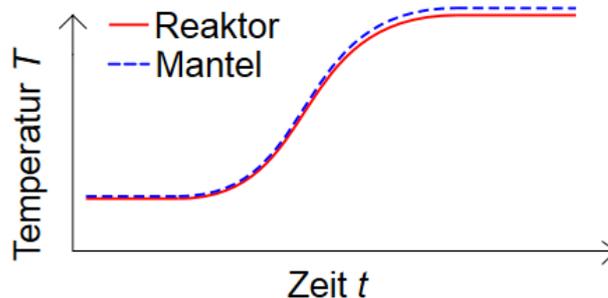


Abb. 10: Temperaturverläufe im Mantel und Reaktor in der adiabatischen Betriebsweise.

Da (nahezu) kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet gilt $\dot{Q}_{Fluss} = 0$. Daraus folgt, dass die gesamte Prozesswärme \dot{Q}_{Proz} in Anlagenteilen und der Reaktionsmasse gespeichert wird und somit der Temperaturgradient innerhalb des Reaktors proportional zum Umsatz ist^[55,16]. Für die Wärmebilanz gilt dann im Batch-Betrieb und in Abwesenheit einer Heizleistung:

$$\dot{Q}_{Proz} = -\dot{Q}_{Akku} - \dot{Q}_{Rühr} \quad \text{Gl. 4.19}$$

Die adiabatische Reaktionskalorimetrie wird hauptsächlich genutzt um sicherheitstechnische Kenngrößen zu bestimmen. Hierbei handelt es sich um thermodynamische Größen wie den adiabatischen Temperaturanstieg ΔT_{ad} , der Maximalen Temperatur der Synthesereaktion $MTSR$, der Onset-Temperatur T_{Onset} oder der Zersetzungsenthalpie, als auch um kinetische Größen wie dem thermischen Umsatz oder der adiabatischen Induktionszeit TMR_{ad} ^[6,16,45,74].

Es liegen prinzipiell zwei Kriterien für die Erfüllung von adiabatischen Bedingungen vor. Sind diese nicht erfüllt müssen entsprechende Korrekturmaßnahmen vorgenommen werden^[75,76]. Erstens muss durch Isolation oder Kontrolle der Manteltemperatur sichergestellt werden das Wärmeverluste näherungsweise ausgeschlossen sind ($\dot{Q}_{Verl} \approx 0$). Zweitens sollte

der Phi-Faktor (Gl. 4.20), welcher das Verhältnis der gesamten Wärmekapazität von Reaktionsmasse und Anlage zur Wärmekapazität der Reaktionsmasse beschreibt, nahe eins sein.

$$\phi = \frac{C_{RM} + C_I}{C_{RM}} \quad \text{Gl. 4.20}$$

Wird in einem Laborreaktor mit einem Wert von beispielsweise $\phi=2$ gearbeitet wäre der experimentell bestimmte adiabatische Temperaturanstieg nur halb so groß wie der tatsächliche Wert. Industrielle Reaktoren zeichnen sich durch Phi-Faktoren in der Größe von 1-1,05 aus. Aus diesem Grund verhalten sie sich auch quasi-adiabatisch wenn es zu einem Ausfall der Kühlung kommt. Somit sind adiabatische Kalorimeter besonders geeignet unter realitätsnahen Bedingungen Kühlpannenszenarien zu simulieren^[17,75].

4.2 Verweilzeitverhalten

Die Betrachtung des Fließverhaltens basiert grundlegend auf den hydrodynamischen Eigenschaften von zwei idealen Reaktoren unter stationären Bedingungen^[77-80]. Diese sind:

Idealer kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor (CSTR, continuous stirred tank reactor): Im Reaktor liegt eine vollständige Durchmischung vor. Die Reaktionsmasse einschließlich der zugeführten Komponenten sind homogen und damit in ihrer Zusammensetzung identisch zum austretenden Strom.

Idealer Strömungsrohrreaktor (PFR, *piston/plug flow reactor*): Im Reaktor findet keine Durchmischung statt. Fluidelemente (quasi-kontinuierliche Teilvolumen des strömenden Fluids) bewegen sich mit konstanter, einheitlicher Geschwindigkeit durch den Reaktor und verlassen ihn zeitgleich mit den zum gleichen Zeitpunkt eingetretenen.

Ein probater Ansatz zur Charakterisierung des Fließ-, respektive des Mischverhaltens innerhalb eines Reaktors ist die Bestimmung der Verweilzeitverteilungsfunktion $E(t)$. Mit dieser Funktion wird die Wahrscheinlichkeit wiedergegeben, dass ein Anteil einer Gesamtmenge n_0 , welche zum Zeitpunkt t_0 in den Reaktor gelangt diesen zum Zeitpunkt $t_0 + \Delta t$ wieder verlässt. Die Verweilzeitverteilung gibt somit den Bruchteil der Gesamtmenge pro Zeiteinheit an^[78-80].

$$E(t) = \frac{\dot{n}}{n_0} = \frac{\dot{V} \cdot c(t)}{n_0} \quad \text{Gl. 4. 21}$$

Da nach einer unendlichen Dauer alle zum Zeitpunkt t_0 zugeführten Volumenelemente den Reaktor wieder verlassen haben müssen, handelt es sich um eine normierte Größe. Es gilt:

$$\int_{t_0}^{\infty} E(t)dt=1 \quad \text{Gl. 4.22}$$

Eine weitere Form der Darstellung des Verweilzeitverhaltens ist die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$, oder auch kumulative Verteilungsfunktion. Sie gibt den Anteil einer zugegebenen Substanz an, die zum Zeitpunkt $t_0 + \Delta t$ den Reaktor wieder verlassen hat^[77]. Mit $E(t)$ steht sie in folgendem Zusammenhang:

$$F(t)=\int_0^t E(t)dt \quad \text{Gl. 4.23}$$

Üblicherweise werden Verweilzeitverteilungen anhand ihrer Momente, anstelle ihrer $E(t)$ -Kurven, miteinander verglichen. Praktikabel sind hierbei die Momente erster und zweiter Ordnung. Beim ersten handelt es sich um den arithmetischen Mittelwert \bar{t} , die mittlere Verweilzeit, welche die Lage der Verteilung kennzeichnet. Das zweite ist die Varianz σ^2 , welche die Streuung um den Mittelwert der Verweilzeiten angibt^[78,79]. Es gilt:

$$\bar{t}=\int_{t_0}^{\infty} t \cdot E(t)dt \quad \text{Gl. 4.24}$$

und

$$\sigma^2=\int_0^{\infty} t^2 \cdot E(t)dt - \bar{t}^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 \cdot E(t)dt \quad \text{Gl. 4.25}$$

Wenn ein konstanter Volumenstrom vorliegt und Dispersion ausgeschlossen ist, dann entspricht die mittlere Verweilzeit der hydrodynamischen Verweilzeit τ . Diese ist definiert als der Quotient aus Reaktionsvolumen V_R und Volumenstrom \dot{V} .

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad \text{Gl. 4.26}$$

Das Verweilzeitverhalten idealer Reaktoren lässt sich theoretisch herleiten. Es ist im Vergleich mit einem beliebigen nicht-idealen Reaktor in Abb. 11 und Abb. 12 schematisch dargestellt^[79].

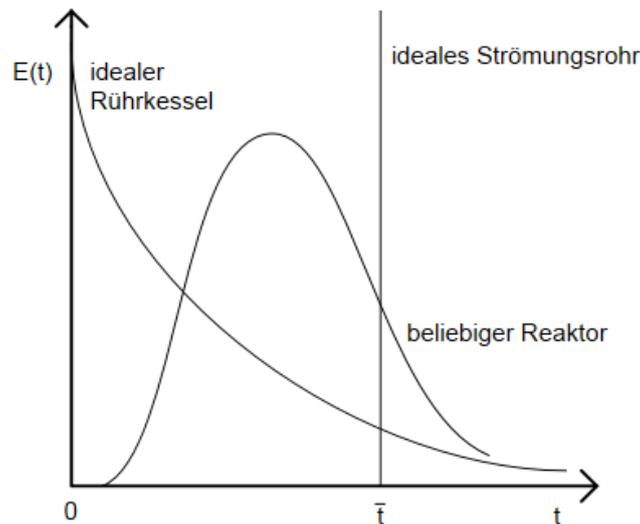


Abb. 11: Verweilzeitverteilung $E(t)$ von idealen und realen Reaktoren.

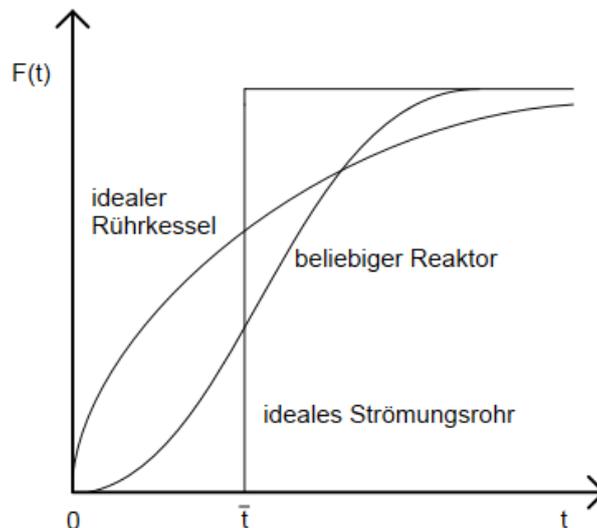


Abb. 12: Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ von idealen und realen Reaktoren.

Die $E(t)$ -/ $F(t)$ -Kurven der idealen Reaktoren aus den Abb. 11 und Abb. 12 spiegeln die theoretischen Grenzfälle vollständiger und keiner Vermischung wieder. In der Regel ist eines der beiden Fließverhalten das erwünschte Optimum beim Design eines Reaktors. Da diese Zustände allerdings nur angenähert werden können, wird in der Realität immer ein Zwischenzustand erhalten. Gründe für ein Abweichen vom Idealverhalten liegen in der Ausbildung bestimmter Strömungsprofile in realen Reaktoren. Insbesondere Kurzschlussströmungen und

Totzonen spielen eine Rolle. Hinzu kommt axiale Dispersion, sowie parabolische Geschwindigkeitsprofile in Rohrreaktoren (Abb. 13)^[79].

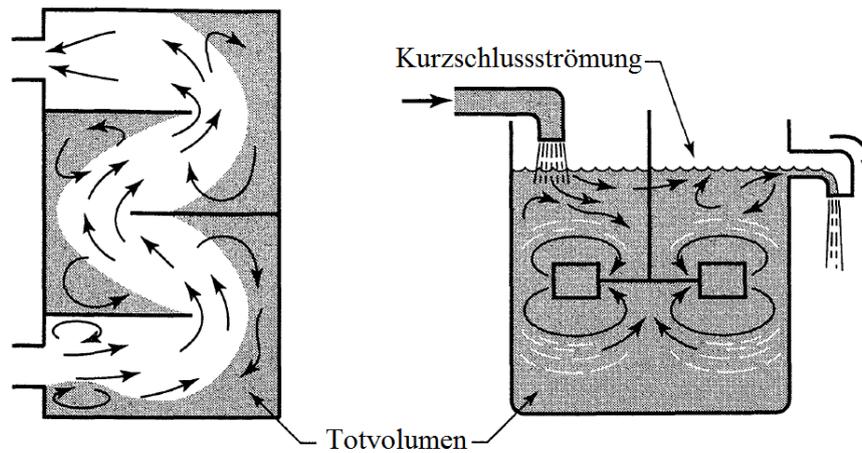


Abb. 13: Kurzschlussströmung und Totvolumen in realen Reaktoren.

4.2.1 Bestimmung des Verweilzeitverhaltens

Da die einzelnen Fluidelemente die einen Reaktor verlassen unabhängig von ihrer individuellen Verweilzeit untereinander völlig gleichartig sind, lassen sich die $E(t)$ -, bzw. $F(t)$ -Funktionen nicht direkt messen. Aus diesem Grund wurden von *Macmullin* und *Weber* sowie *Danckwerts* Methoden zur indirekten Bestimmung des Verweilzeitverhaltens entwickelt^[77,81]. Zugrunde liegt die Injektion eines Tracers der bei Eintritt und Austritt in bzw. aus dem Reaktor detektiert wird. Ein idealer Tracer ist eine inerte Substanz, die in Dichte und Viskosität dem Reaktorinhalt gleicht, nicht von Bauteilen adsorbiert wird und auch in geringen Konzentrationen leicht messbar ist. Die Detektion kann über Änderungen physikalischer Eigenschaften wie beispielsweise elektrische oder thermische Leitfähigkeit, Lichtdurchlässigkeit oder Radioaktivität erfolgen. Zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung wird durch Aufnahme des Ein- und Ausgangssignals die Übertragungsfunktion bestimmt. Bei korrekter Wahl des Tracers kann diese mit der Konzentration korreliert und somit zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung genutzt werden. Die Injektion des Tracers erfolgt entweder durch einen Impuls (Dirac-Stoß), sprunghaft, periodisch oder stochastisch^[3,83,6]. Die ersten beiden Fälle sind wegen der leichten Interpretierbarkeit der Ergebnisse die geläufigsten und sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Pulsfunktion

Bei diesem Experiment wird der Tracer innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne eingegeben. Als Antwortfunktion wird die Konzentration pro Zeit ($c(t)$ -Kurve) aufgezeichnet (Abb. 14).

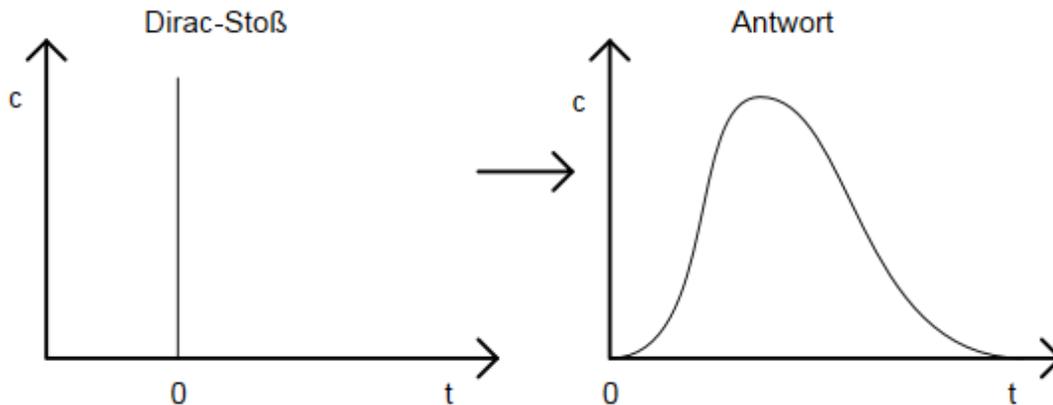


Abb. 14: Konzentrationsverläufe für den Dirac-Stoß (ideal) und die zugehörige Antwortfunktion.

Aus der Antwort kann $E(t)$, als so genannte Übertragungsfunktion des Systems, direkt bestimmt werden.

$$E(t) = \frac{\dot{V} \cdot c(t)}{n_{inj}} \quad \text{Gl. 4.27}$$

Streng genommen gilt dieser Ansatz nur bei Vorliegen einer Dirac'schen Deltafunktion $\delta(t)$. Diese ist definitionsgemäß normiert und gleich Null, außer am Punkt Null.

$$\delta(t=0) = \infty \quad \text{Gl. 4.28}$$

$$\delta(t \neq 0) = 0 \quad \text{Gl. 4.29}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t) dt = 1 \quad \text{Gl. 4.30}$$

Eine exakte Deltafunktion ist nicht realisierbar, für praktische Anwendung liegt in der Regel eine adäquate Näherung vor, wenn die Eingabezeit klein im Vergleich zur mittleren Verweilzeit ist: $\Delta t < 0,01 \cdot \bar{t}$.

Die Stoffmenge der Tracersubstanz n_0 kann über die $c(t)$ -Kurve bestimmt werden.

$$n_{inj} = \int_0^{\infty} \dot{V} \cdot c(t) dt \quad \text{Gl. 4.31}$$

Wenn die Näherung an die Deltafunktion unzureichend ist, oder eine höhere Genauigkeit benötigt wird, ist es notwendig die Eingangsfunktion bei der Erstellung der Übertragungsfunktion zu berücksichtigen. Hierzu wird die Eingangsfunktion $x(t)$ in Einzelimpulse aufgeteilt. Jeder dieser Impulse nimmt individuell Einfluss auf die Ausgangsfunktion $y(t)$ (Abb. 15)^[79].

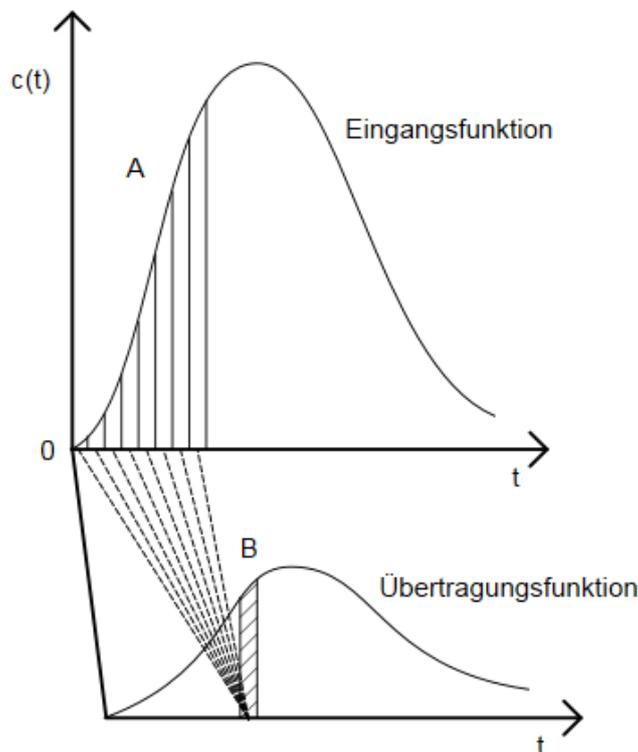


Abb. 15: Ausschnitt B (schraffiert) aus der Übertragungsfunktion, als Zusammensetzung aus den Anteilen A einer beliebigen Eingangsfunktion.

Ausgehend von normierten Funktionen $x(t)$ und $y(t)$ gilt:

$$y(t) = \int_0^t x(t-t')E(t') dt' \quad \text{bzw.} \quad y(t) = \int_0^t x(t')E(t-t') dt' \quad \text{Gl. 4.32}$$

Das Ausgangssignal $y(t)$ ergibt sich also als Integralkombination aus der Eingangsfunktion mit der Verweilzeitverteilung $E(t)$. Anders Ausgedrückt ist $y(t)$ die Faltung von $E(t)$ mit $x(t)$. Es gilt:

$$y(t)=E(t) \cdot x(t) \quad \text{bzw.} \quad y(t)=x(t) \cdot E(t)$$

Gl. 4.33

Der umgekehrte Vorgang ist die sogenannte Entfaltung. Hierzu werden $x(t)$ und $y(t)$ in den Fourierraum überführt, das Ausgangssignal wird durch das Eingangssignal dividiert und anschließend wird die erhaltene Funktion zurück in den Realraum transformiert. Das Ergebnis dieses Vorgangs ist die Verweilzeitverteilungsfunktion $E(t)$ ^[84].

Sprungfunktion

Wird der Tracer in einem Verweilzeitexperiment kontinuierlich zugegeben, wobei sich die Konzentration zum Zeitpunkt t_0 spontan auf C_{max} erhöht (Sprungfunktion) wird als Antwort eine Sättigungskurve erhalten (Abb. 16)^[79].

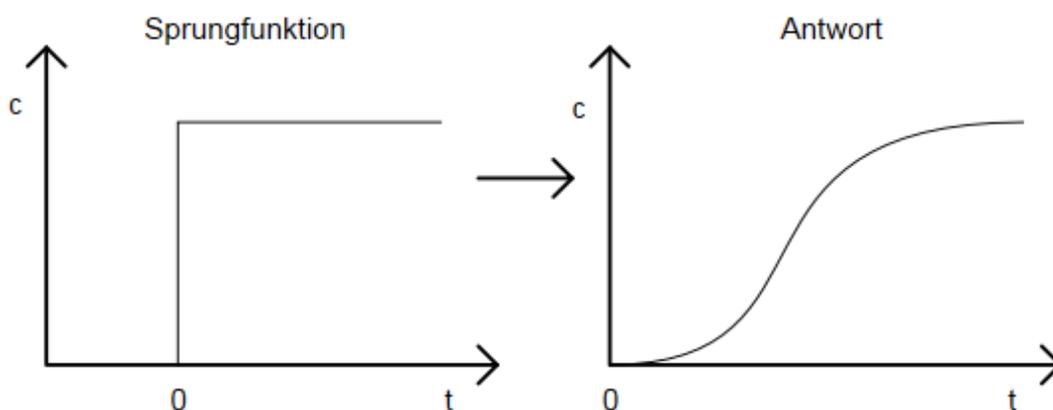


Abb. 16: Konzentrationsverläufe für eine ideale Sprung- und die zugehörige Antwortfunktion.

Aus dem Konzentrationsverlauf am Ausgang des Systems kann die F-Funktion bestimmt werden. Hierzu wird die zeitabhängige Tracerkonzentration $c(t)$ auf die konstante Eingangskonzentration c_0 bezogen. Es gilt:

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad \text{Gl. 4.34}$$

Die so erhaltene F-Kurve ist dimensionslos und normiert (Abb. 17).

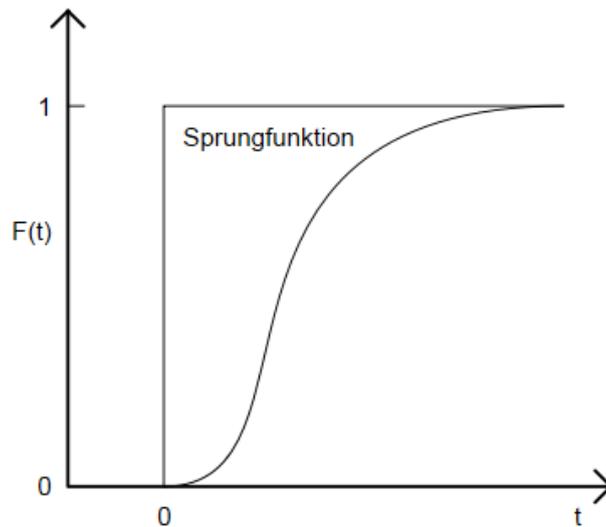


Abb. 17: Normierte $F(t)$ -Kurve.

Über Gleichung Gl. 4.23 kann $E(t)$ aus der F-Funktion bestimmt werden.

4.2.2 Das Verweilzeitverhalten realer Reaktoren

Wie in diesem Kapitel bereits erwähnt weichen reale Reaktoren aufgrund der in ihnen auftretenden Strömungsprofile von den vorgestellten idealen Reaktoren ab. Zur Berücksichtigung dieser Diskrepanz stehen einige Modelle zur Verfügung. Diese legen entweder eine bestimmte ideale Strömung zugrunde und modellieren eine Abweichung (einparametrische Modelle), oder sie beruhen auf der Kombination mehrerer idealer Reaktoren (zweiparametrische Modelle). Am häufigsten kommen die beiden einparametrischen Modelle Dispersions- und Zellenmodell zur Anwendung^[2,3,7].

Dispersionsmodell

Das Dispersionsmodell beruht auf dem idealen Strömungsrohr mit entsprechender Pfropfenströmung. Die ideale Strömung ist einem variablen Grad an Rückvermischung unterworfen. Hervorgerufen werden die Störungen im Fluss durch turbulente Geschwindigkeitsschwankungen sowie Verwirbelungen (Abb. 18).

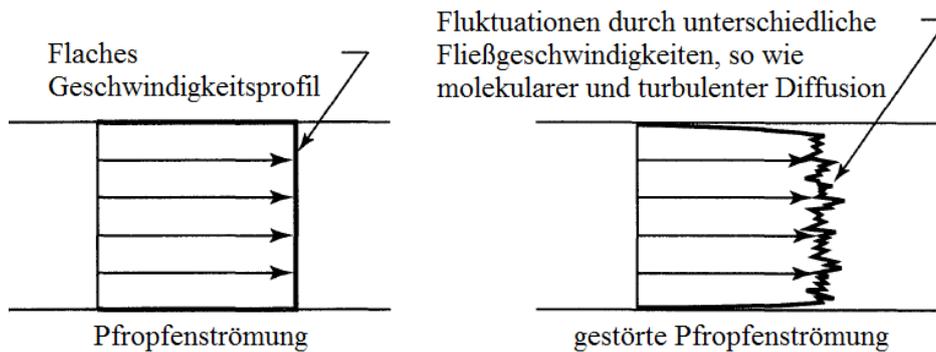


Abb. 18: Repräsentation der idealen und der realen Pfpfenströmung für das Dispersionsmodell.

Zur Modellierung wird also ein Term benötigt der die Vermischung in axialer Richtung (Dispersion) erfasst. Es gilt, dass alle Diffusionsvorgänge in einem linearen Zusammenhang zum Konzentrationsgradienten stehen. Zusätzlich gilt, dass alle Mischvorgänge im System häufig hintereinander stattfinden und sie als statistisch und damit analog der molekularen Diffusion angesehen werden können. Dieser Überlegung folgend kann das erste (Gl. 4.35) und das zweite Fick'sche Gesetz (Gl. 4.36) angewendet werden, um einheitlich alle Einflüsse auf die Rückvermischung örtlich (z -Richtung) und zeitlich zu beschreiben (Gl. 4.37 und Gl. 4.38).

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{Gl. 4.35}$$

Mit J : Stoffstrom

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \text{Gl. 4.36}$$

Für das Dispersionsmodell gilt:

$$J = -D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{Gl. 4.37}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \text{Gl. 4.38}$$

Als Modellparameter und damit als Maß für die Rückvermischung dient der Dispersionskoeffizient D_{ax} bzw. die dimensionslose Kennzahl Bo , die Bodenstein-Zahl. Letztere gibt das Verhältnis von charakteristischer Dispersionszeit zur hydrodynamischen Verweilzeit bzw. von Konvektions- zu Dispersionsstrom an^[84].

$$Bo = \frac{t_{D_{ax}}}{\tau} = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad \text{Gl. 4.39}$$

Eine Bodenstein-Zahl von null repräsentiert den Zustand totaler Rückvermischung (CSTR), strebt sie gegen unendlich liegt keine Rückvermischung vor (PFR).

In dimensionsloser Form ($\theta = t/\tau = t \cdot u/L$, $Z = z/L$) gilt als Basisgleichung des Dispersionsmodells:

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{D_{ax}}{uL} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \frac{\partial c}{\partial Z} = \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \frac{\partial c}{\partial Z} \quad \text{Gl. 4.40}$$

Für die Lösung der Differenzialgleichung (Gl. 4.40) müssen vorher Randbedingungen des Reaktors definiert werden. Die Bestimmung von $E(t)$, sowie der Momente \bar{t} und σ^2 muss unter Berücksichtigung davon vorgenommen werden, ob der Reaktor in Bezug auf die Dispersion offen, geschlossen oder einseitig offen ist (Abb. 19)^[79].

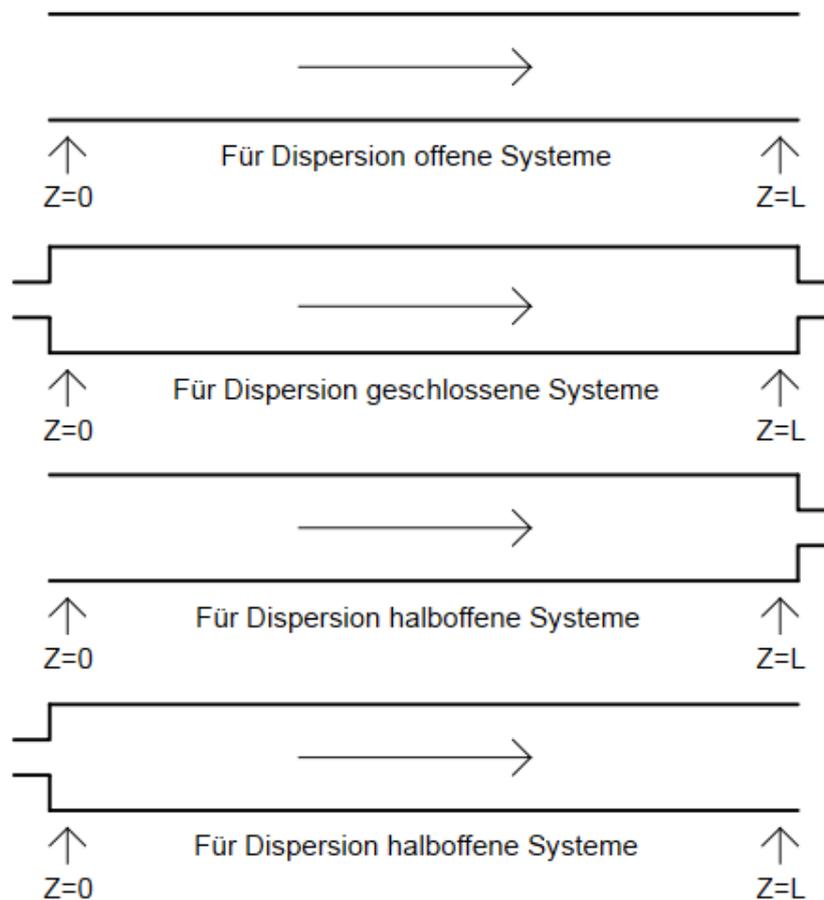


Abb. 19: Randbedingungen für Reaktoren im Dispersionsmodell.

Ein in Bezug auf die Dispersion beidseitig offenes System gilt als unendlich lang. Wird ein Reaktor als geschlossenes System beschrieben gilt, dass der Dispersionsindex vor dem Eingang, bzw. nach dem Ausgang spontan den Wert Null annimmt. Für halboffene Systeme gilt dies entsprechend der geschlossenen Seite.

Pallaske konnte zeigen, dass für den Fall eines offenen Reaktors bei einer Stoßinjektion des Tracers (Deltafunktion) folgender Zusammenhang gilt^[85]:

$$E(t) \cdot \tau = E(\theta) = \frac{1}{2\theta} \sqrt{\frac{Bo}{\pi\theta}} e^{-\frac{(1-\theta)^2 Bo}{4\theta}} \quad \text{Gl. 4.41}$$

Für die mittlere Verweilzeit und die Varianz gilt:

$$\theta \equiv \frac{\bar{t}}{\tau} = 1 + \frac{2}{Bo} \quad \text{Gl. 4.42}$$

$$\sigma_\theta^2 \equiv \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2} \quad \text{Gl. 4.43}$$

Im Falle eines geschlossenen/halboffenen Systems gibt es keine analytische Lösung mehr für die Verweilzeitverteilung. Diese muss numerisch bestimmt werden. Allerdings gibt es Lösungen für die Varianz. Im geschlossenen System gilt:

$$\sigma_\theta^2 \equiv \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Bo} - \frac{8}{Bo^2} [1 - e^{-Bo}] \quad \text{Gl. 4.44}$$

Im halboffenen System gilt:

$$\sigma_\theta^2 \equiv \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Bo} - \frac{3}{Bo^3} \quad \text{Gl. 4.45}$$

Die beschriebenen Differenzen der unterschiedlichen Systeme spielen nur bei kleinen Bodenstein-Zahlen eine Rolle. Oberhalb von $Bo = 100$ sind die erhaltenen Kurven nahezu identisch. In Abb. 20 sind die Verweilzeitverteilungen in Abhängigkeit von der Bodenstein-Zahl dargestellt^[79].

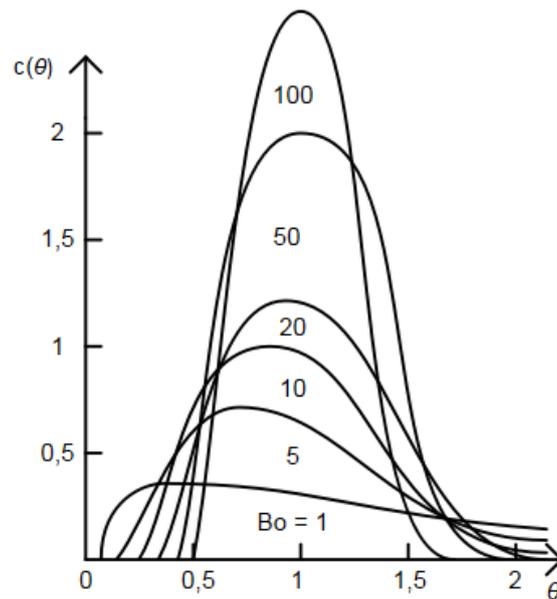


Abb. 20: Verweilzeitverteilung in Abhängigkeit von der Bodenstein-Zahl (Dispersionsmodell).

Zellenmodell

In einer idealen Rührkesselkaskade ist die Breite der Verteilung von der Anzahl N der Kessel abhängig. Zur Beschreibung realer Systeme kann die Verweilzeitverteilung ebenfalls als Kaskade von Rührkesseln wiedergegeben werden, wobei mit steigender Kesselzahl die Breite der Verteilung, als auch der Grad der Rückvermischung abnimmt^[79]. Die Anpassung erfolgt einzig anhand des Modellparameters N entsprechend:

$$E(\theta) = \frac{N(N \cdot \theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N \cdot \theta} \quad \text{Gl. 4.46}$$

Für die Varianz gilt nach diesem Modell:

$$\sigma_{\theta}^2 \equiv \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{1}{N} \quad \text{Gl. 4.47}$$

Die Rührkesselkaskade gilt in Bezug auf die Dispersion als beidseitig geschlossen. Für die Bodenstein-Zahl gilt:

$$N = \frac{Bo}{2} \quad \text{Gl. 4.48}$$

Bei höheren Bodenstein-Zahlen ($Bo > 100$) entsprechen sich die beiden vorgestellten Modelle.

4.3 Validierung analytischer Methoden

In der Praxis werden die Leistungsmerkmale eines analytischen Messverfahrens, sowie individuelle Einflussfaktoren auf die Messung bei bestimmungsgemäßen Gebrauch, generell durch eine Methodenvalidierung bestimmt. Die Validierung dient insofern der Feststellung, ob das untersuchte Verfahren geeignet ist seinen spezifischen Einsatzzweck unter objektiven Maßstäben zu erfüllen. Der Aufwand und Ablauf einer Validierung hängt von diversen Einflussfaktoren ab (Nationale Regularien, Zielgrößen, physikalische/chemische Eigenschaften des Analyten...). Grundlegend findet jedoch ein Vergleich von Messwerten mit einem Erwartungswert statt. Hierbei kann es sich beispielsweise um einen Leerwert, einen Standard oder einen Vergleichswert aus einer kollaborativen Studie^[86–89] handeln. Zur Vereinheitlichung des Vorgehens wurden in den 1990er Jahren von internationalen Organisationen wie IOS, IUPAC und AOAC INTERNATIONAL gemeinsame Richtlinien erlassen^[90–92]. Eine aus diesen Richtlinien hervorgegangene und für die Validierung analytischer Methoden vorgesehene Norm ist die DIN 32645. Sie beschreibt Verfahren zur Bestimmung der Nachweis-, der Erfassungs- und der Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen innerhalb eines Laboratoriums^[1]. Weitere bedeutende Größen in der Validierung stellen unter anderem die Richtigkeit und die Präzision dar. In den folgenden Unterabschnitten werden diese statistischen Parameter definiert und ihre Bestimmung erläutert.

4.3.1 Richtigkeit und Präzision

Die Genauigkeit einer Messmethode ist kein eigenständiger Prüfpunkt, sondern ein Maß für den Gesamtfehler bestehend aus systematischen und zufälligen Abweichungen vom wahren Wert. Der wahre Wert kann prinzipiell nicht bekannt sein, der Sollwert (Standard) gilt allerdings konventionell als fehlerfrei und somit als richtig. Ein Beispiel wäre ein zertifiziertes Referenzmaterial oder die Anwendung einer Referenzmethode mit geringem systematischem Fehler. Die Übereinstimmung zwischen einem ermittelten Wert und dem als richtig angesehenem Wert wird durch die Richtigkeit beschrieben. Sie ist das Maß für die systematische Ergebnisabweichung. Zufällige Abweichungen werden durch die Präzision ausgedrückt. Sie gibt die Güte der Übereinstimmung zwischen voneinander unabhängigen Analysenwerten an^[91, 93–95]. Um eine quantitative Aussage zu tätigen werden mindestens sechs Messungen als notwendig erachtet. Generell sollen für alle Messungen Wiederholbedingungen gelte, d.h. die Messungen werden unter gleichen Bedingungen von einer Person in kurzem Abstand zueinander durchgeführt^[91,1]. Die Zusammenhänge zwischen Genauigkeit, Richtigkeit und Präzision sind

in Abb. 21 dargestellt. Sie gibt die Häufigkeitsverteilung einer Gruppe Messwerte wieder. Die Streuung der Messwerte wird durch die Präzision beschrieben, die Differenz zwischen dem Mittelwert und dem richtigen Wert durch die Richtigkeit. Die Genauigkeit ist gegeben durch den Abstand eines einzelnen Messwertes zum richtigen Wert.

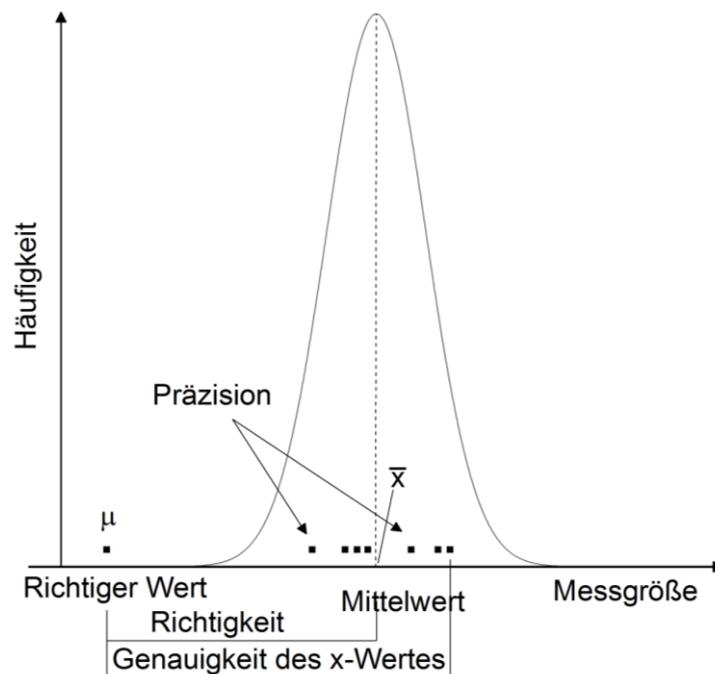


Abb. 21: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Genauigkeit, Richtigkeit und Präzision.

Zur Bestimmung ob eine Methode für einen definierten Spezifikationsbereich eine ausreichende Präzision und Richtigkeit aufweist wird der Methodenfähigkeitsindex C_{MK} herangezogen. Mit diesem werden festgelegte Spezifikationsgrenzen (obere/untere Spezifikationsgrenze, OSG/USG) in Bezug zur Streuung und zum Mittelwert betrachtet^[96,97]. Es gilt:

$$C_{MK} = \frac{OSG - \bar{x}}{3s} \text{ oder } C_{MK} = \frac{\bar{x} - USG}{3s} \quad \text{Gl. 4.49}$$

Folglich bedingt eine schmalere Verteilung einen höheren Methodenfähigkeitsindex. Es wird zwischen vier Szenarien für die Genauigkeit einer Messung unterschieden. Im idealen Fall liegen eine hohe Richtigkeit und eine hohe Präzision vor, $C_{MK} \geq 1$ (Abb. 22). Sind beide Parameter gering, gilt: $C_{MK} < 1$ (Abb. 23). Auch in den beiden Fällen je einer hohen und einer geringen Richtigkeit/Präzision liegt der Methodenfähigkeitsindex unter 1 (Abb. 24 und Abb. 25). Hier wäre auch bei gleichen C_{MK} -Werten das Szenario einer hohen Präzision und einer

geringen Richtigkeit vorzuziehen, da sich systematische Fehler in der Regel leichter ausmachen und mathematisch korrigieren lassen.

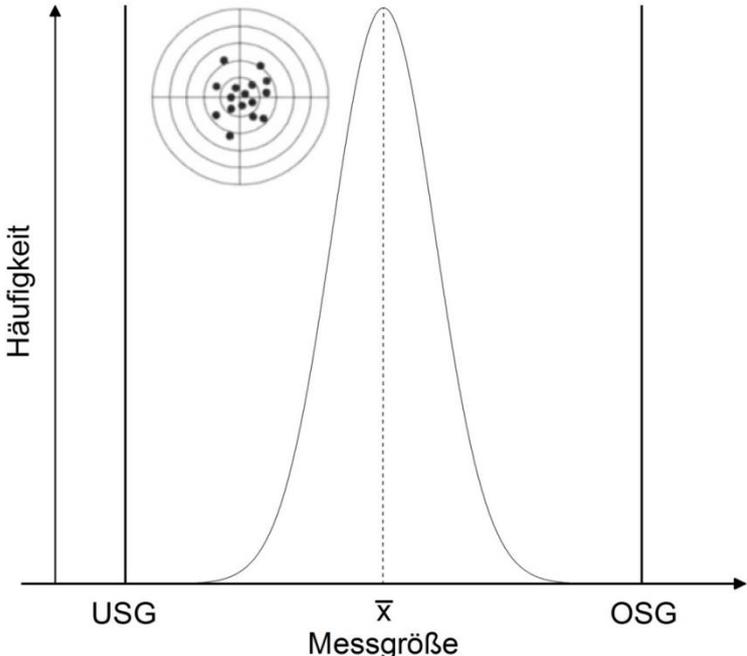


Abb. 22: Hohe Richtigkeit und hohe Präzision.

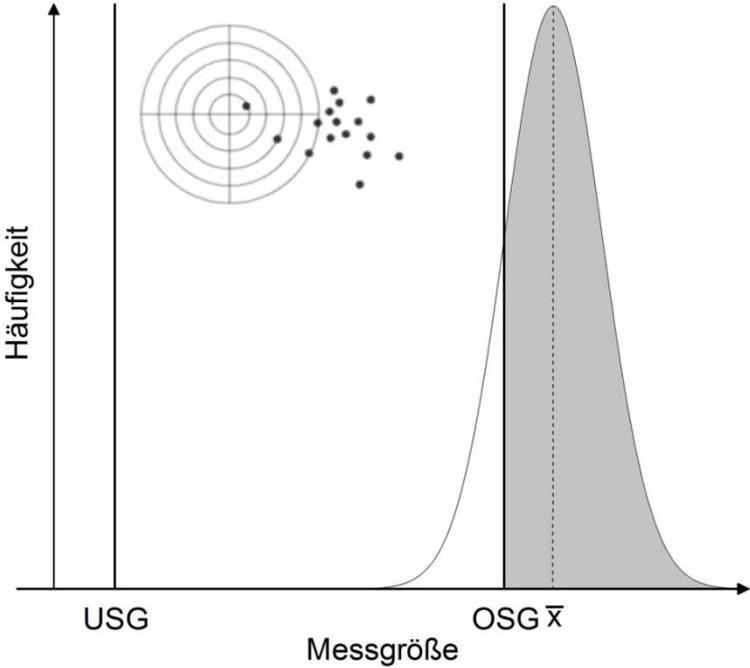


Abb. 23: Geringe Richtigkeit und geringe Präzision.

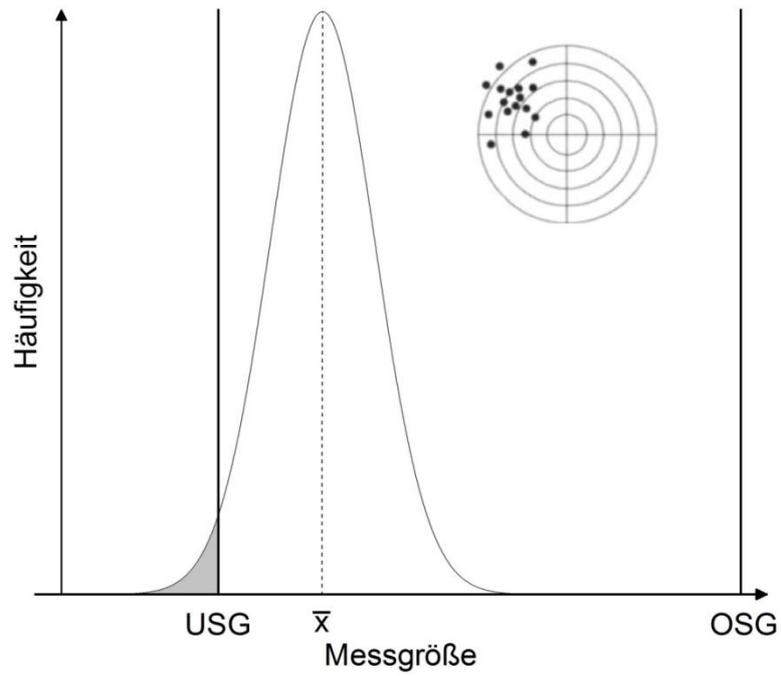


Abb. 24: Geringe Richtigkeit und hohe Präzision.

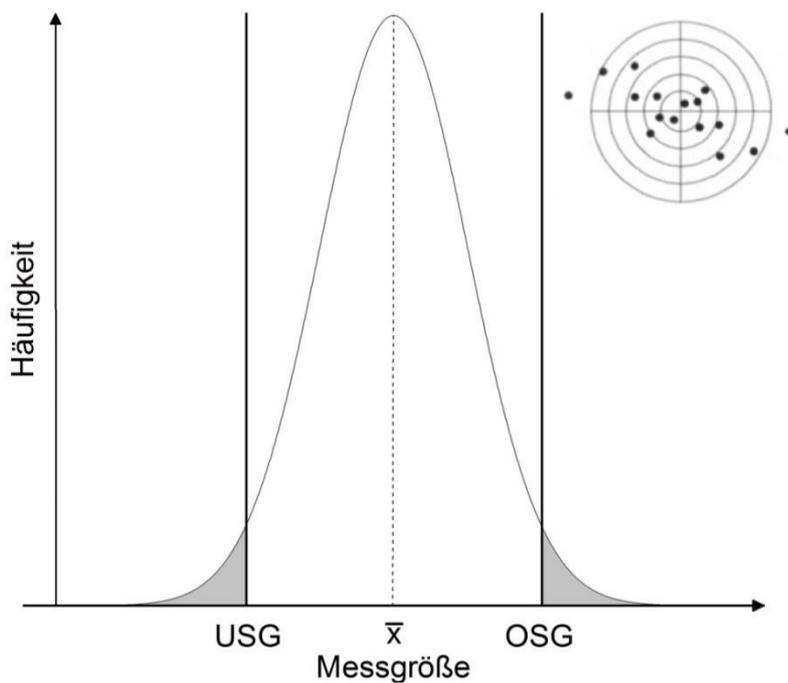


Abb. 25: Geringe Präzision und hohe Richtigkeit.

Die Angabe der Richtigkeit erfolgt meistens durch die Messunsicherheit u (Gl. 4.50). Hierbei handelt es sich um den Abstand zwischen Sollwert und Mittelwert.

$$u = |\bar{x} - \mu| \quad \text{Gl. 4.50}$$

mit:
$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{Gl. 4.51}$$

Häufig wird auch die relative Wiederfindungsrate *WFR* genutzt um die Richtigkeit auszudrücken.

$$WFR = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 4.52}$$

Sie gibt den prozentualen Anteil des Mittelwertes vom Sollwert wieder. Ein Wert von 100 % entspricht damit einem verlustfreien Nachweis^[87,98].

Bei Betrachtung der Präzision ist zunächst eine Differentiation erforderlich, da es in der Messtechnik prinzipiell zwei Gründe für die Streuung von Ergebnissen gibt. Erstens die Messpräzision, welche die durch das Analysengerät verursachte Schwankungen beschreibt und zweitens die Methodenpräzision, welche auf der Gesamtheit aller Schritte der Methode beruht. Unter den letzten Punkt fällt beispielsweise die Probennahme, das Wägen, die Vorbereitung der Probe, die Messung selbst und auch die Auswertung^[99,100].

Als Maß für die Präzision wird üblicherweise die empirische Standardabweichung *s* (Gl. 4.53) oder der Variationskoeffizient *V_k* (relative Standardabweichung) (Gl. 4.54) verwendet. Dies gilt sowohl für die Messpräzision, die durch die Mehrfachmessung einer Probe bestimmt wird, als auch für die Methodenpräzision die auf der Messung von mehreren Proben die unter gleichen Bedingungen erstellt wurden beruht.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{n-1}} \quad \text{Gl. 4.53}$$

$$V_k = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 4.54}$$

Der Variationskoeffizient gibt eine normierte Varianz an. Da es sich um eine prozentuale Angabe handelt eignet er sich besonders beim Vergleich von Datenreihen^[100].

4.3.2 Bestimmung unterer Leistungsgrenzen analytischer Methoden

Die Erwähnung von Leistungsgrenzen instrumenteller, analytischer Methoden in der Fachliteratur begann etwa zu Beginn des letzten Jahrhunderts (Curtman 1911, Feigl 1923)^[101,102]. Seit

dieser Zeit und trotz Bestrebungen zur Vereinheitlichung existieren bis heute zahlreiche Begrifflichkeiten und Definitionen dieser Validierungsparameter. Weitestgehend durchgesetzt haben sich die folgenden Begriffe^[1,87,88,103]:

- Kritischer Wert der Messgröße (y_k)

Derjenige Messwert, bei dessen Überschreitung unter Zugrundelegung einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit (α -Fehler) davon ausgegangen wird, dass der Gehalt eines Analyten signifikant größer ist als derjenige einer Leerprobe.

- Nachweisgrenze (x_{NG})

Derjenige Messwert, bei dessen Überschreitung unter Zugrundelegung einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit (α - und β -Fehler) qualitativ von der An- oder Abwesenheit eines Analyten ausgegangen werden kann.

- Erfassungsgrenze (x_{EG})

Derjenige Messwert, bei dessen Überschreitung unter Zugrundelegung einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit (α - und β -Fehler) eine quantitative Bestimmung des Analyten vorgenommen werden kann.

- Bestimmungsgrenze (x_{BG})

Der geringste Messwert, der quantitativ mit einer relativen Ergebnisunsicherheit bei festgelegter Irrtumswahrscheinlichkeit (α - und β -Fehler) erfasst werden kann.

Die Bestimmungsgrenze enthält im Gegensatz zur Erfassungsgrenze noch einen Erweiterungsfaktor (k-Wert)^[100]. Mit diesem wird die Ergebnisunsicherheit bestimmt (Tab. 1).

Tab. 1: k-Wert und zugehörige Ergebnisunsicherheit.

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

Die Angabe von α - und β -Fehlern geht auf die Arbeiten zum „...effizienten testen statistischer Hypothesen“ von Neyman und Pearson zurück^[104]. Es wurde festgelegt, dass ein statistischer Test in Hinblick auf seine Fehlerwahrscheinlichkeit evaluiert werden sollte. Dazu werden zwei sich ausschließende Hypothesen (H_0 und H_1) aufgestellt und überprüft. Der α -Fehler

(Fehler erster Art) beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass die Nullhypothese als falsch erkannt wird obwohl sie zutrifft, wohingegen der β -Fehler (Fehler zweiter Art) die Wahrscheinlichkeit angibt Hypothese H_0 als richtig anzuerkennen wenn die Alternativhypothese H_1 zutrifft. Auf diese Weise kann der geringste β -Fehler, bei festgelegtem α -Fehler bestimmt werden. Die Zusammenhänge zwischen α - und β -Fehler für die Nachweis-, die Erfassungsgrenze und die Bestimmungsgrenze sind in Abb. 26-Abb. 28 dargestellt. Für den beschriebenen Fall lautete die Nullhypothese das kein Analyt vorhanden ist. Die Hypothese H_1 entspricht dem Gegenteil. Folglich sagt der α -Fehler aus, dass bei nicht-Vorhandensein eines Analyten ein positiver Nachweis erfolgt. Entsprechend bedeutet der β -Fehler das nicht-Nachweisen eines vorhandenen Analyten. Unterhalb der Nachweisgrenze liegt die Wahrscheinlichkeit eines erfolgreichen Nachweises bei $< 50\%$. Zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze beträgt sie für einen qualitativen Nachweis $50-95\%$. Direkt an der Erfassungsgrenze liegt die Wahrscheinlichkeit für einen korrekten quantitativen Nachweis bei 50% . Die Bestimmungsgrenze liegt mit vom k -Wert abhängiger Ergebnisunsicherheit oberhalb der Erfassungsgrenze.

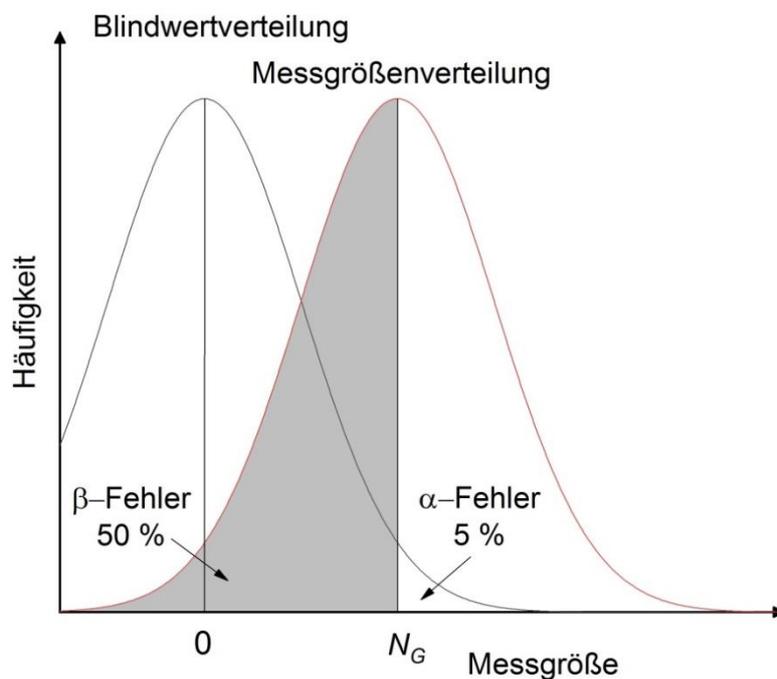


Abb. 26: α - und β -Fehler der Nachweisgrenze.

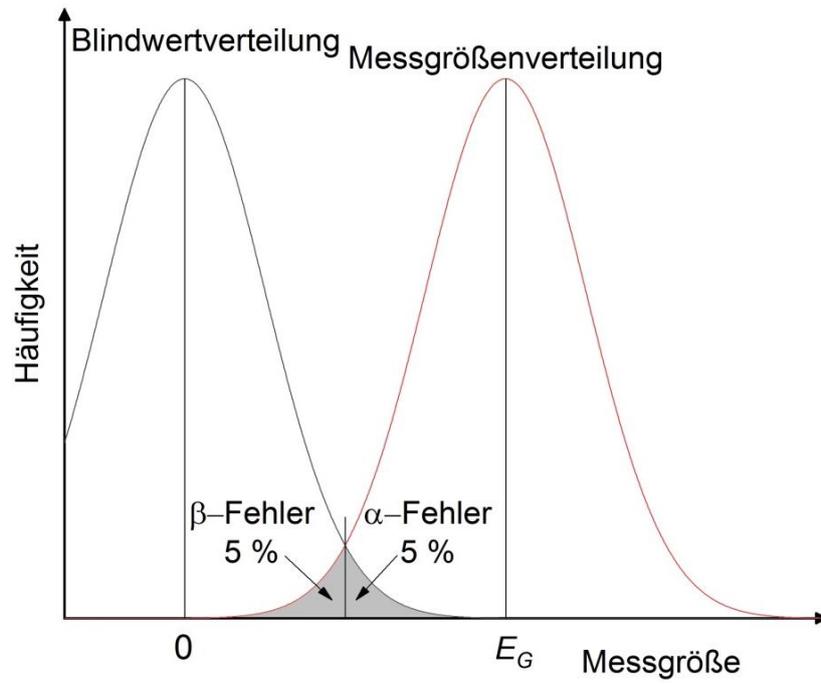


Abb. 27: α - und β -Fehler der Erfassungsgrenze.

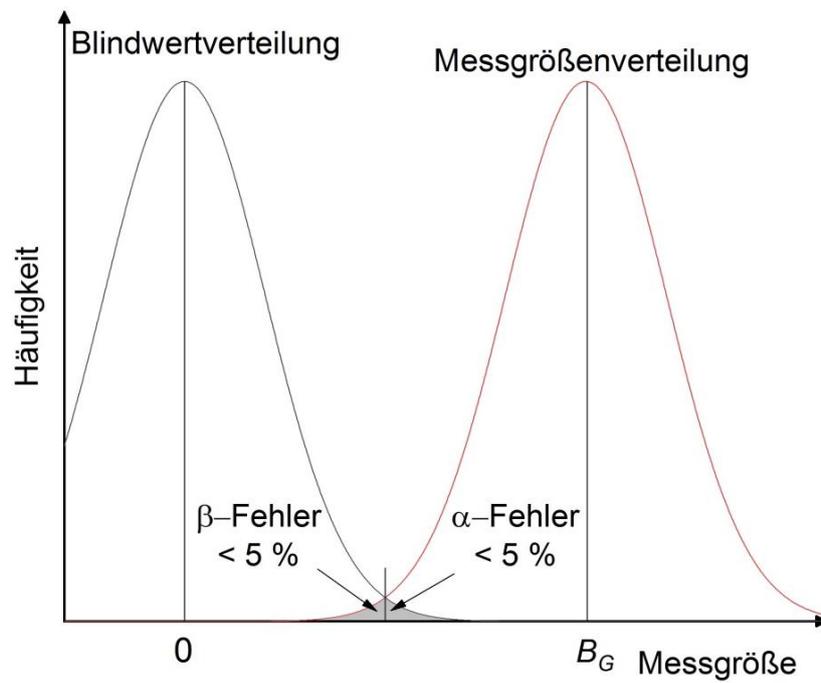


Abb. 28: α - und β -Fehler der Bestimmungsgrenze.

Die DIN 32645 beschreibt zwei Wege zur Ermittlung der Leistungsgrenzen. Zum einen über die Leerwert- (direkte) Methode aus Einzelmessungen an einer Leerprobe und zum anderen aus Kalibrierdaten (indirekte Methode). Beide Methoden beruhen auf der Durchführung einer Kalibrierung bei folgenden Bedingungen:

- Die Messwerte von Kalibrierproben und Leerprobe sind voneinander unabhängig und normalverteilt.
- Zwischen Leerwert und höchstem Kalibrierwert besteht Homogenität der Varianzen.
- Es besteht ein funktionaler Zusammenhang zwischen Messgröße und Gehalt welcher durch eine Gerade dargestellt werden kann.

Bei der direkten Methode werden die Unsicherheiten der Leistungsgrenzen über die Streuung des Blindwertes ermittelt. Die indirekte Methode stützt sich hierzu auf die Reststandardabweichung der Messwerte der Kalibrierung. Die Bestimmung des kritischen Wertes der Messgröße erfolgt gemäß Gl. 4.55 und Gl. 4.56. Zum einen über den Leerwert \bar{y}_L und der zugehörigen Standardabweichung s_L , zum anderen über die Steigung der Kalibriergeraden b , der Reststandardabweichung der Messwerte der Kalibrierung $s_{y,x}$ und der Summe der Abweichungsquadrate von x bei der Kalibrierung Q_x . In beiden Gleichungen werden die Anzahl der Messungen an der Leerprobe, bzw. die Gesamtanzahl der Kalibriermessungen n sowie die Anzahl der Messungen an der Analysenprobe m berücksichtigt. Enthalten ist auch der Studentwert (t-Wert) $t_{f;\alpha}$ für den Fehler erster Art mit der statistischen Sicherheit P (i.d.R. 95 %) für den einseitigen Vertrauensbereich mit dem Freiheitsgrad $f = n - 1$.

Direkte Methode:

$$y_k = \bar{y}_L + s_L \cdot t_{f;\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \quad \text{Gl. 4.55}$$

Mit:

$$\bar{y}_L = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n y_{L,i} \quad \text{Gl. 4.56}$$

$$s_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{L,i} - \bar{y}_L)^2}{n - 1}} \quad \text{Gl. 4.57}$$

Indirekte Methode:

$$y_k = b + s_{y,x} \cdot t_{f;\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad \text{Gl. 4.58}$$

Mit:

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n-2}} \quad \text{Gl. 4.59}$$

$$\hat{y}_i = a + b \cdot x_i$$

$$Q_x = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{Gl. 4.60}$$

Für die Nachweißgrenze gelten Gl. 4.61 und Gl. 4.62.

Direkte Methode:

$$x_{NG} = \frac{(y_k - \bar{y}_L)}{b} \quad \text{Gl. 4.61}$$

Indirekte Methode:

$$x_{NG} = \frac{(y_k - a)}{b} \quad \text{Gl. 4.62}$$

Die Bestimmung der Erfassungsgrenze erfolgt für beide Methoden nach Gl. 4.63 unter der Bedingung: α -Fehler = β -Fehler, bzw. $t_{f;\alpha} = t_{f;\beta}$.

$$x_{EG} = 2 \cdot x_{NG} \quad \text{Gl. 4.63}$$

Die Bestimmungsgrenze lässt sich für beide Methoden mit Gl. 4.64 berechnen. Hierbei kommt der zweiseitige Vertrauensbereich mit dem Freiheitsgrad $f = n - 2$ für den Fehler erster Art $t_{f;\frac{\alpha}{2}}$ zu tragen. Es werden also für die statistische Wahrscheinlichkeit eines quantitativen Nachweises am Punkt x_{BG} die obere und die untere Grenze des Vertrauensbereichs berücksichtigt.

$$x_{BG} = k \cdot s_{xo} \cdot t_{f; \frac{\alpha}{2}} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{BG} - \bar{x})^2}{Q_x}} \text{ mit } s_{xo} = \frac{s_{y,x}}{b} \quad \text{Gl. 4.64}$$

In guter Näherung kann in Gl. 4.64 im Wurzelausdruck x_{BG} durch $k \cdot x_{NG}$ ersetzt werden. Idealerweise liefern beide Verfahren gleichwertige Resultate. Treten signifikante Differenzen auf ist die Leerwertmethode zu bevorzugen ^[1,105].

4.3.3 Kriterien für die Gültigkeit einer Validierung

Für jede Serie von aufgenommenen Werten lassen sich grundlegende Fragen zur Bewertung der Güte dieser stellen. Um zu prüfen ob Messwertreihen den Ansprüchen einer wie oben beschriebenen Validierung genügen stehen statistische Methoden zur Verfügung. In Tab. 2 sind Fragen sowie Testverfahren für Validierungsparameter zusammengefasst.

Tab. 2: Fragen und Lösungsmöglichkeiten zu Messreihen in der Validierung.

Frage:	Antwort durch:
Sind die Werte Normalverteilt?	Test auf Normalverteilung nach David
Gibt es Ausreißer?	Ausreißertest nach Dixon
Besteht Homogenität der Varianzen?	F-Test auf Varianzhomogenität
Befinden sich Sollwert und Analysenergebnis in akzeptabler Übereinstimmung?	Einstichproben t-Test
Besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Messreihen	Anpassungstest nach Mandel

Test auf Normalverteilung nach David

Eine Messreihe gilt nach David^[106] als normalverteilt, wenn die Spannweite R aller Messwerte einer kleinen Messreihe die Größe $4s$ und einer großen Messreihe $6s$ nicht signifikant ober- oder unterschreiten. Zur Prüfung wird der Wert PG als Quotient aus der Spannweite und der Standardabweichung gebildet (Gl. 4.65). Die zugrunde liegende Nullhypothese lautet, dass die geprüften Werte nicht signifikant von einer Normalverteilung abweichen.

$$PG_{David} = \frac{R}{s}, \text{ mit } R = y_{max} - y_{min} \quad \text{Gl. 4.65}$$

In Abhängigkeit eines festgelegten Signifikanzniveaus und der Probenzahl n wird nun geprüft ob sich PG innerhalb der Grenzen der Werte aus der Tabelle nach David^[106] befindet. Ist dies der Fall, dann kann die Hypothese H_0 als zutreffend angesehen werden.

Ausreißertest nach Dixon

Für eine normalverteilte Messreihe mit $3 \leq n \leq 30$ Werten kann der Ausreißertest nach Dixon^[107,108] überprüfen, ob ein Wert stärker vom Erwartungswert abweicht, als es der Streubereich erlaubt. Hierzu werden die Werte der Größe nach geordnet und der ausreißerverdächtige Wert $x_{(1)}$ mit seinem Nachbarwert $x_{(2)}$ und der Spannweite R der Messreihe verglichen. Für den Bereich 3-10 Werte gilt:

$$PG_{Dixon} = \frac{|x_{(1)} - x_{(2)}|}{R} \quad \text{Gl. 4.66}$$

Der PG -Wert wird bei festgelegtem Signifikanzniveau mit dem Wert aus der Dixon-Tabelle^[107] verglichen. Ist der PG -Wert größer als der Vergleichswert, dann ist der betrachtete Messwert mit der festgelegten Wahrscheinlichkeit ein Ausreißer. Üblicherweise kommt hierfür eine Wahrscheinlichkeit von 99 % zu tragen. Ein Konsens wie mit Ausreißern umgegangen wird besteht nicht. Die Literatur nennt das Streichen oder Ersetzen des Wertes durch 2-3 neue Messungen^[100].

F-Test auf Varianzhomogenität zweier Stichproben

Unterscheiden sich zwei Stichproben in ihrer Streuung nicht signifikant voneinander besteht zwischen ihnen eine Homogenität der Varianzen. Zur Prüfung wird der Quotient F aus den Varianzen von zwei Messreihen gebildet (Gl. 4.67).

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \text{ wobei gilt: } s_1 > s_2 \quad \text{Gl. 4.67}$$

Der erhaltene Wert wird mit bei festgelegtem Signifikanzniveau mit dem entsprechenden Wert aus der F-Tabelle (P, f_1, f_2 , es gilt: $f=n-1$) verglichen. Ist F geringer als der Vergleichswert, so kann mit gegebener Wahrscheinlichkeit von einer Homogenität der Varianzen ausgegangen werden^[100].

Einstichproben t-Test

Das Standardverfahren zur Überprüfung der Richtigkeit besteht in einem Soll/Ist-Vergleich in Verbindung mit einem t-(oder Student-)Test (Gl. 4.68). Für den Test wird durch eine Sechsfach-Bestimmung die Messunsicherheit u ermittelt. Anschließend wird geprüft ob der Sollwert mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit innerhalb des Vertrauensbereichs des Analyseergebnisses liegt. Voraussetzung ist eine Normalverteilung der Messwerte^[91,100].

$$t = \frac{u}{s} \cdot \sqrt{n} \quad \text{Gl. 4.68}$$

Durch Vergleich des erhaltenen t-Wertes mit den tabellierten t-Werten kann bei definiertem Signifikanzniveau P festgestellt werden ob der Sollwert im Vertrauensbereich des Analyseergebnisses liegt. Die Bedingung für den t-Test lautet: $t_{\text{gef}} \leq t_{\text{Tabelle}}$. In Abhängigkeit des Signifikanzniveaus wird zwischen vier Ergebnissen unterschieden:

- $t_{\text{gef}} \leq t_{\text{Tabelle}}$ ($P = 90 \%$, $f = n - 1$): Zufällige Abweichung
- $t_{\text{gef}} \leq t_{\text{Tabelle}}$ ($P = 95 \%$, $f = n - 1$): Wahrscheinliche Abweichung, aber nicht signifikant
- $t_{\text{gef}} \leq t_{\text{Tabelle}}$ ($P = 99 \%$, $f = n - 1$): Signifikante Abweichung
- $t_{\text{gef}} \leq t_{\text{Tabelle}}$ ($P = 99,9 \%$, $f = n - 1$): Hochsignifikante Abweichung

Anpassungstest nach Mandel

Es ist notwendig zu Prüfen ob zwischen den erhaltenen Messreihen einer Kalibrierfunktion tatsächlich ein linearer Zusammenhang besteht. Ein geeignetes Prüfverfahren ist der Anpassungstest nach Mandel^[109,110]. Hierzu wird ein Polynom ersten und zweiten Grades an die Messdaten angepasst. Aus den Reststandardabweichungen der linearen und der quadratischen

Funktion (s_{y1}/s_{y2}) kann dann die Differenz der Abweichungsvarianzen DS^2 berechnet werden (Gl. 4.69)

$$DS^2 = (n - 2) \cdot s_{y1}^2 - (n - 3) s_{y2}^2 \quad \text{Gl. 4.69}$$

Anschließend wird der Prüfwert PG_{Mandel} berechnet:

$$PG_{Mandel} = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \quad \text{Gl. 4.70}$$

Wenn durch einen Vergleich von PG_{Mandel} mit dem entsprechenden Wert aus der F-Tabelle (Freiheitsgrad $f_1=1, f_2 = n-3$) gilt: $PG \leq F$, dann kann die Kalibrierfunktion als linear betrachtet werden.

Wenn die vorgestellten Kriterien bei vorgegebenem Signifikanzniveau erfüllt werden, dann eignen sich die Messwerte zur Durchführung einer Validierung.

5 Experimenteller Aufbau: Das Gas-Feststoff-Reaktionskalorimeter

Das formulierte Ziel dieser Arbeit war der Bau und die Charakterisierung eines Kalorimeters, welches geeignet ist die Brutto-Reaktionswärme von Reaktionen zwischen Gasen und Feststoffen sowie hochviskosen Flüssigkeiten zu ermöglichen. Bedingungen waren die Ermöglichung einer konstanten Gaszufuhr und Durchmischung der Reaktionsmasse. Als Basis für das Design wurde der Drehrohrreaktor gewählt. Reaktoren dieser Art bestehen aus einem geeigneten Rohr, durch das unter Erhitzung Feststoffe durch Rotation gefördert werden. In der Industrie finden sie primär Anwendung bei Trocknungsprozessen, der Pyrolyse und der Prozessierung von Erzen^[111–113]. Aufgrund der breiten Anwendung dieses Konzepts sind die Reaktoren literaturbekannt und insbesondere in Bezug auf den Wärmetransport^[114–118] und das Mischverhalten^[119–122] gut beschrieben.

5.1 Aufbau und Funktion

Bei dem entworfenem Kalorimeter handelt es sich also um einen modifizierten und isolierten, Semibatch-Drehrohrreaktor im Labormaßstab. In Abb. 29 und Abb. 30 sind dreidimensionale

CAD-Zeichnungen des Reaktors, des Mantels und des zugehörigen Deckels im Querschnitt sowie des Mantel inklusive integriertem Reaktor abgebildet. Der zylindrische Reaktor ist in einen Mantel eingebettet. Er enthält einen Reaktionsraum (1), einen Hohlraum (2) und eine Welle (4). Über die Welle kann der Reaktor innerhalb des immobilen Mantels in Rotation versetzt werden. Hierdurch erfolgt die Durchmischung von Reaktionsmasse. Der Mantel besteht aus zwei Zylindern welche mit zwei Flanschen (6) verschweißt sind. Zusammen mit dem Reaktor bildet der Mantel einen Ringspalt (3). Dieser kann mit einem Temperiermedium durchströmt werden, welches im Reaktor freigesetzte Wärme abtransportiert. Die Bestimmung der Brutto-Reaktionswärme eines chemischen/physikalischen Prozesses findet durch Temperaturmessungen am Ein- und Auslass (11) statt. Der Ringspalt wird durch zwei Wellendichtringe abgedichtet. Diese werden durch zwei zusätzliche Flansche (nicht in der Abbildung enthalten) mit dem Mantel verbunden. Der Deckel wird über einen Flansch (8) mit der Öffnung (9) des Reaktors verschraubt. Die Dichtung erfolgt zwischen dem mit Teflon ausgekleideten Boden des Deckels und einem im Reaktor verschweißten Stahlring (10). Die Dosierung von Gas findet durch ein im Deckel befindliches Rohr (7) statt. Jedes der drei Bauteile verfügt über einen evakuierbaren Hohlraum (2). Durch das Anlegen eines Vakuums soll der Wärmeverlust entlang des Ringspaltes sowie ober- und unterhalb des Reaktionsraums reduziert werden. Dabei ist der Ringspalt so bemessen, dass er über den Reaktionsraum herausragt und etwa die Hälfte der Hohlräume in Boden und Deckel umschließt. Der Mantel ist so konzipiert, dass der Reaktor zur Befüllung und Entleerung entnommen werden kann.

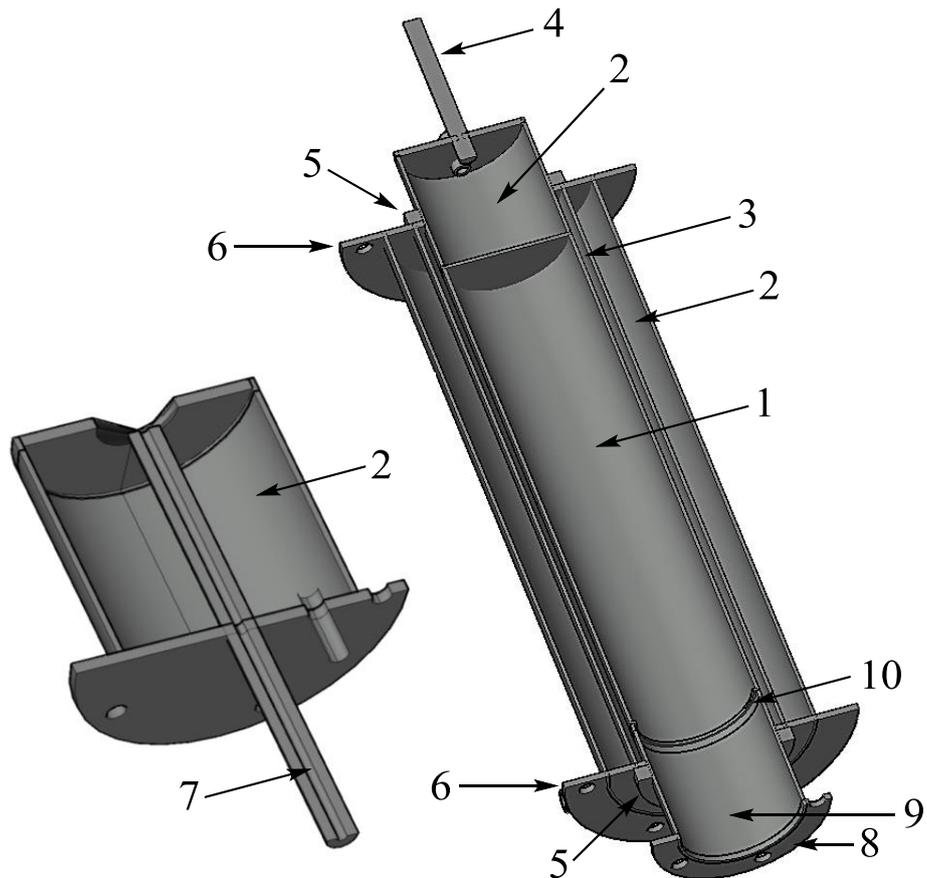


Abb. 29: Querschnitte der dreidimensionalen CAD-Zeichnungen des Reaktors und des zugehörigen Deckels. 1) Reaktionsraum, 2) Evakuierbarer Hohlraum, 3) Ringspalt, 4) Welle, 5) Wellendichtringe, 6) Flansch (Mantel), 7) Rohr (Dosierung), 8) Flansch (Reaktor), 9) Öffnung, 10) Stahlring. Die Zeichnungen wurden mit *AutoCAD 2017* angefertigt.

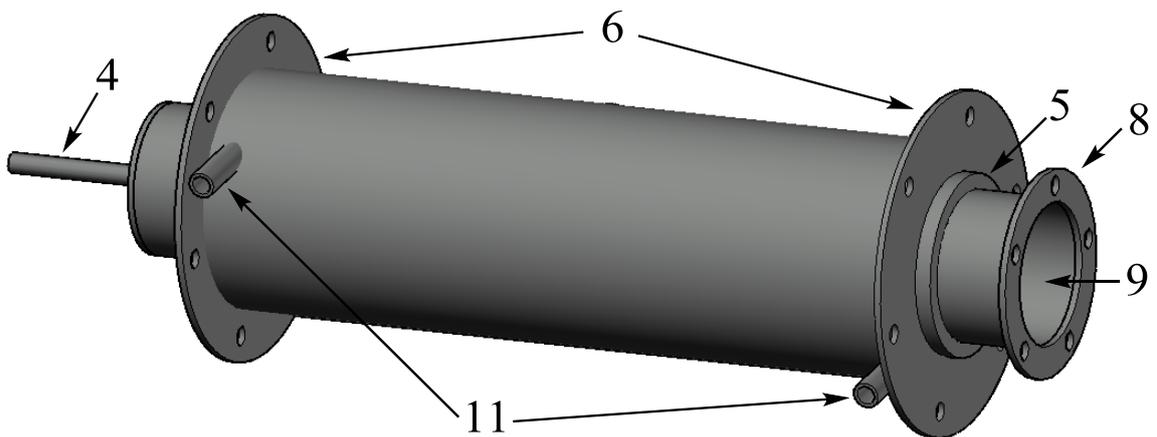


Abb. 30: CAD-Zeichnung des Mantel inklusive integriertem Reaktor. 11) Ein/Auslass des Temperaturmediums.

Die Maße der Komponenten des Kalorimeters sind in Abb. 31 gegeben.

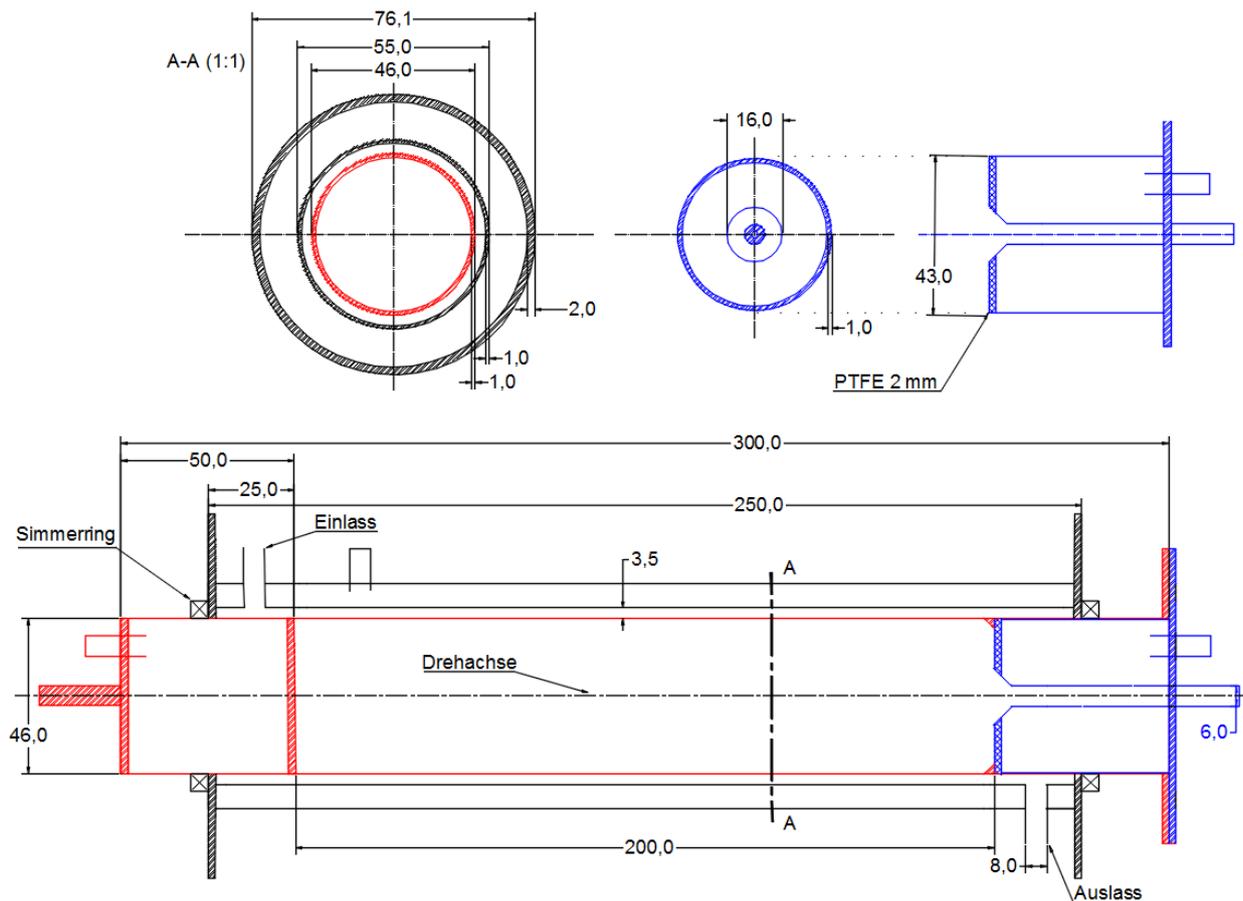


Abb. 31: Maße der Kalorimeterkomponenten (Rot: Reaktor, Blau: Deckel, Schwarz: Mantel. Oben links: Querschnitt entlang der Drehachse des Reaktors. Oben rechts: Ansicht des Deckels von unten und seitlich. Unten: Reaktor mit Deckel innerhalb des Mantels. Alle Längen sind in mm angegeben.

Alle Maße des gefertigten Reaktors wurden überprüft, die Abweichungen lagen unter 0,5 mm. Die Gesamtlänge des Reaktors beträgt 300 mm, die des Mantels 250 mm. Der Ringspalt hat eine Länge von 250 mm und ragt damit über den Reaktionsraum (200 mm) hinaus. Die Breite des Ringspaltes liegt bei 3,5 mm. Die evakuierbaren Bereiche überlappen je zu 25 mm mit dem Ringspalt. Durch dieses Design sollen Wärmeverluste entlang der Reaktorwand verringert werden. Ein- und Auslass des Temperiermediums haben einen Außendurchmesser von 8 mm und einen Innendurchmesser von 6 mm. Der gleiche Innendurchmesser wurde auch für alle Schläuche des Temperiermediumskreislaufes verwendet. Sämtliche Wandstärken betragen 1 mm. Ausgenommen ist die äußere Hülle des Mantels mit 2 mm. Das Volumen des Reaktionsraumes beträgt etwa 304 mL. Hier war eine genauere Bestimmung aufgrund der Schweißnähte nicht möglich. Das Volumen des Ringspaltes inklusive des 20 mm langen Aus/Einlasses wurde in einer neunfach-Bestimmung gravimetrisch ermittelt. Es ergab sich ein Wert von: $145,7 \pm 0,6$ mL. Reaktor, Deckel, Mantel und Flansche wurden aus austenitischem rostfreien Stahl (1.4541) gefertigt. Die spezifische Wärmekapazität des Stahls liegt bei: c :

500 J/kg·K. Die Masse des Reaktors beträgt 713,57 g (C_{Reaktor} : 356,8 J/K), die Masse des Deckels liegt bei 622,58 g (C_{Deckel} : 311,3 J/K). Damit liegt die Wärmekapazität der beiden Bauteile zusammen bei: 668,1 J/K. Während der Reaktion sind allerdings nur die Reaktionskammer und der Deckelboden in direktem Kontakt mit der Reaktionsmasse. Insbesondere die Flansche, als auch die Welle werden aufgrund der Entfernung zu der Reaktionsmasse, der Isolierung und des Abtransports der Wärme durch das Temperiermedium nur gering zu der Wärmespeicherung beitragen. Für die Durchführung von Reaktionen muss entsprechend von einer wahrscheinlich deutlich geringeren Wärmekapazität ausgegangen werden.

5.2 Versuchsaufbau

Um kalorimetrische Messungen zu ermöglichen muss der Reaktor von einem Temperiermedium mit kontrollierbarer Temperatur umspült werden. Darüber hinaus muss er rotieren und begast, bzw. entgast werden können. In Abb. 32 ist ein Fließschema der gesamten Anlage gezeigt. Zur Temperaturkontrolle des Temperierkreislaufes wurde ein Thermostat verwendet. Zur Förderung wurde eine Zahnradpumpe verwendet. Der Reaktor wurde mit einem Motor über eine Welle mit Doppelgelenk verbunden. Die mit dem Deckel verbundene Rohrleitung führte in eine Drehdurchführung (DD). Reaktionen wurden durch die Zudosierung eines gasförmigen Eduktes (graue Gasflasche) gestartet. Nach einer Reaktion wurden der Reaktor und die Rohrleitungen mit Stickstoff gespült. Durch Verwendung einer Schnellkupplung (SK) wurde ein einfaches Ein- und Ausbauen des Reaktors ermöglicht.

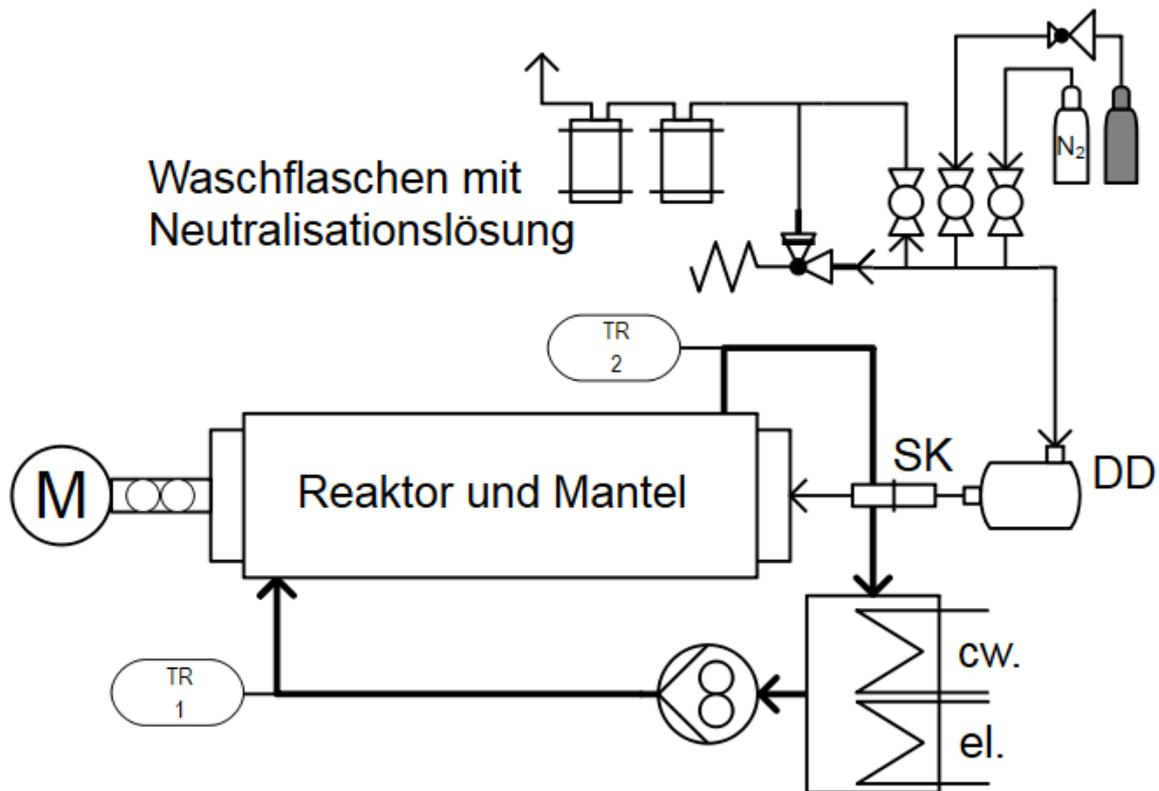


Abb. 32: R&I-Fließschema des Kalorimeters und der zugehörigen Anlage. Enthält Reaktor und Mantel mit Doppelgelenk und Motor, Temperierkreislauf mit Thermostat (el: Elektrischer Heizer, cw: Wasserkühlung), Zahnradpumpe und Temperaturfühler (TR: Temperatur, Registrierung) und Dosierstrecke mit Schnellkupplung (SK), Drehdurchführung (DD) und Sicherheitsventil sowie Leitungen mit Kugelhähnen für Stickstoff, Reaktionsgas (grau) und Entsorgung über Waschflaschen.

In Abb. 33 sind Aufnahmen des Reaktors gezeigt.

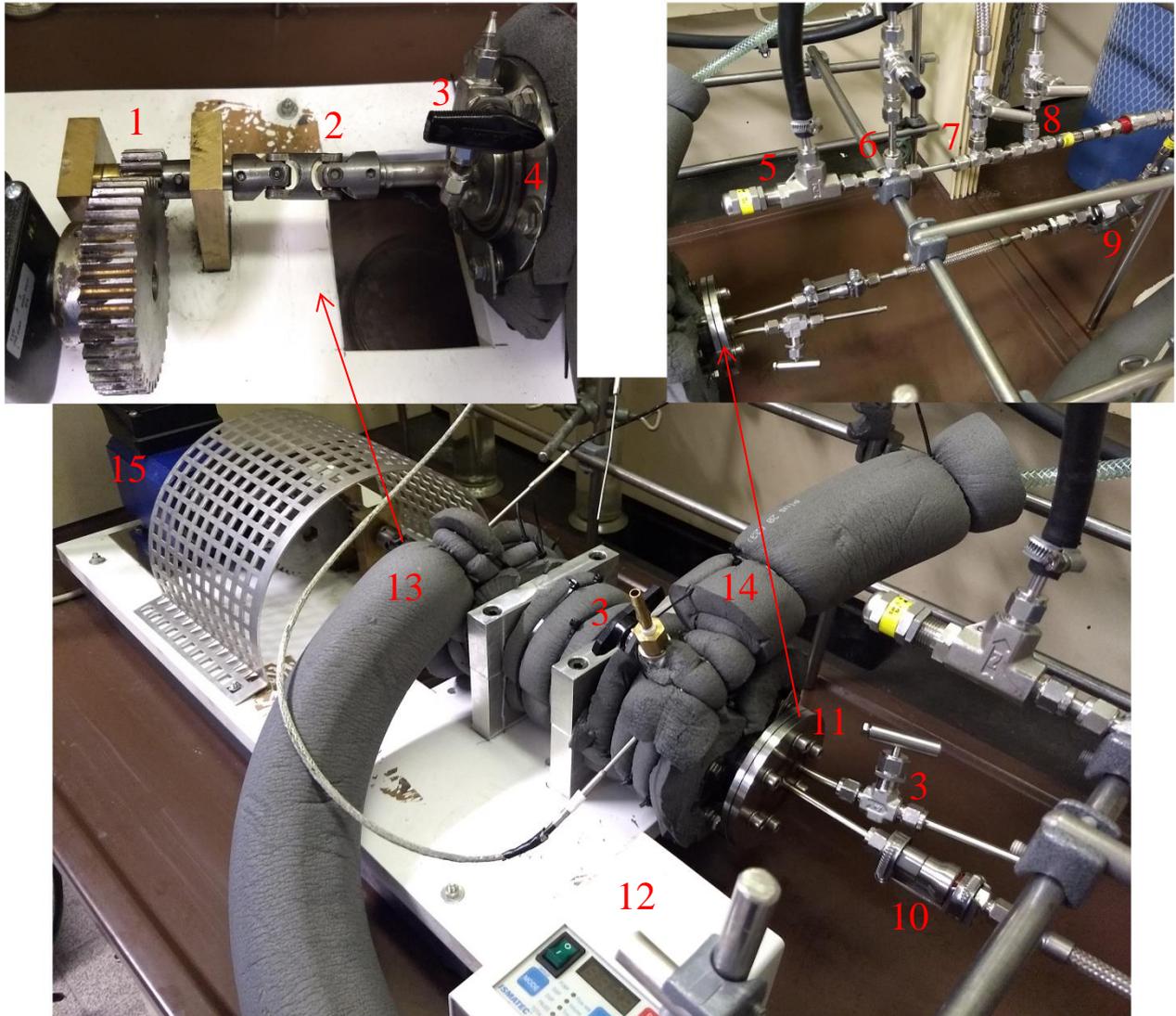


Abb. 33: Aufnahmen des Reaktors. Oben links: Rückseite des Reaktors: 1) Getriebe, 2) Doppelgelenk, 3) Hahn zum Schließen des Hohlraums, 4) Flansch mit Kugellager (Wellendichtring auf Innenseite). Oben rechts: Dosierstrecke: 5) Überdruckventil, 6) Entsorgungsleitung mit Feinventil, 7) Stickstoffleitung, 8) Reaktionsgasleitung, 9) Drehdurchführung, 10) Schnellkupplung. Unten: Gesamtansicht Apparatur: 11) Deckel, 12) Pumpe, 13/14) Zu-/Ablauf des Temperiermediums mit pT100 Temperaturfühlern, 15) Motor.

In Abb. 34 sind der für Reaktionen verwendete Deckel und ein Deckel mit integrierter Heizpatrone gezeigt.

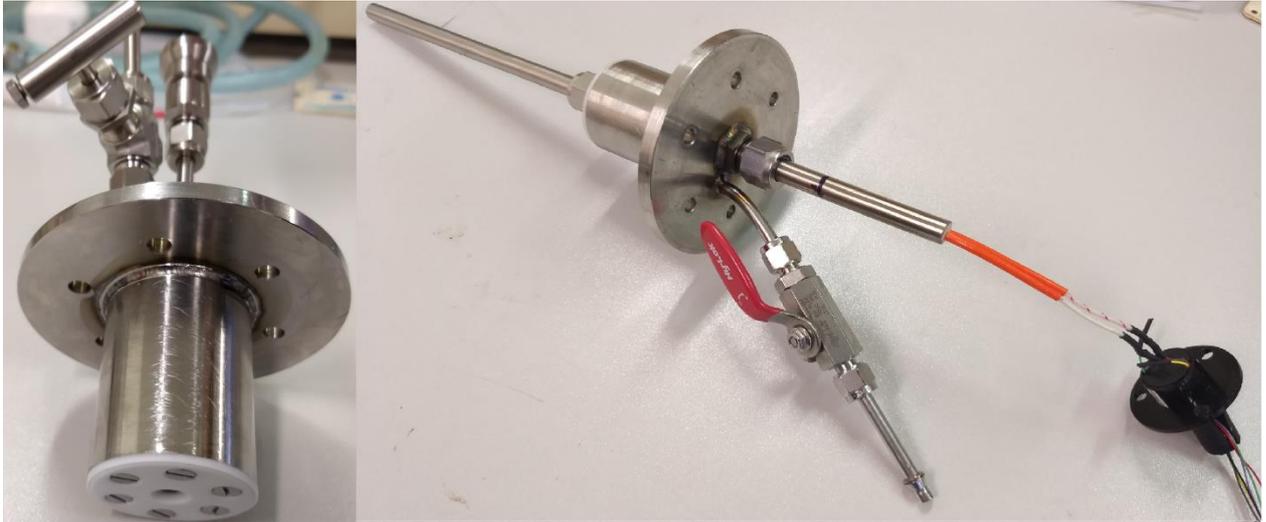


Abb. 34: Aufnahmen des Deckels mit Schnellkupplung für Gas-Feststoff-Reaktionen (links) und des Deckels mit integrierter Heizpatrone und Schleifringadapter (rechts). Beide Deckel verfügen über eine Teflondichtung ($d=2$ mm) am Boden und einen Hahn zum Schließen des Hohlraums.

Die verwendete Zahnradpumpe verfügte über eine Genauigkeit von einem Prozent vom eingestellten Wert. Eine gravimetrische Überprüfung der Genauigkeit erfolgte an jedem Messtag. Eine Kalibrierung über eine Dreifachbestimmung erfolgte wöchentlich. Die pt100 Widerstandstemperaturfühler wurden vor Messbeginn mit einem Quecksilberthermometer (Auflösung 0,2 K) kalibriert. Die Auflösung der Temperaturfühler selber lag bei 0,001 K.

5.3 Druckfestigkeit des Reaktors

Als Sicherheitsmaßnahme sollte die Druckfestigkeit des Reaktors rechnerisch bestimmt. Es sollte ein sicherer Arbeitsbereich abgeschätzt werden und Maßnahmen ergriffen werden um mögliche Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebes zu vermeiden bzw. auf diese zu reagieren.

Als Berechnungsgrundlage diente die Taschenbuchausgabe der AD-Merkblätter des Verlages Heymanns/Beuth, Ausgabe 1993. Der Zylinder wurde nach AD-Blatt B1 „Zylinder- und Kugelschalen unter innerem Überdruck“ berechnet. Für die Wandstärke s gilt:

$$s = \frac{d_{\text{Innen}} \cdot p}{20 \frac{K}{S} \cdot v + p} + c_1 + c_2 \quad \text{Gl. 5.1}$$

Mit:

K : Materialkonstante: 157 N/mm² (XCrNiTi 1810 austenitischer Stahl, Werkstoff-Nr. 1.4541, nach DIN 17440 für T=200 °C)

S : 1,5 (Tafel 2, AD-Blatt HP0)

v : 1 (Tafel 1, Teil 6, AD-Blatt HP0)

c_1 : 0 (Zuschlag zur Berücksichtigung der Wanddickenunterschreitung, AD-Blatt B0 9.1.2)

c_2 : 0 (Abnutzungszuschlag, AD-Blatt B0 9.2.3)

Bei einem Druck p von 20 bar und einer Temperatur von 200 °C muss die Wandstärke rechnerisch mindestens 0,43 mm betragen. Für die untersuchten Reaktionen waren deutlich niedrigere Werte zu erwarten. Als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme wurde das System zur Gaszufuhr mit einem Überdruckventil versehen. Dieses wurde eingestellt bei einem Druck von 6 bar auszulösen. Zur Neutralisation der für die Reaktionen eingesetzten Gase war das Überdruckventil mit Waschflaschen verbunden, welche mit Neutralisationslösung gefüllt waren. Die Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Auslass wurde online verfolgt. Mit diesen Maßnahme und einer Wandstärke des Reaktors von 1 mm wurde davon ausgegangen, dass das Kalorimeter in einem Temperaturbereich bis 80 °C sicher betrieben werden kann.

5.4 Das Messprinzip

Die Bestimmung von Bruttoreaktionswärmern erfolgt in dem Gas-Feststoff-Reaktionskalorimeter über die Temperaturdifferenz im Temperiermedium am Einlass und Auslass des Mantels. Da keine aktive Kontrolle der Temperatur der Reaktionsmasse stattfindet und die Temperatur des Temperiermediums durch den Thermostaten zumindest am Einlass konstant gehalten wird, handelt es sich bei der Apparatur um ein quasi-isoperiboles Wärmebilanzkalorimeter. Andere Messprinzipien wurden als ungeeignet erachtet, da sowohl Temperaturmessungen als auch Kompensationsmethoden in einer festen sich bewegenden Reaktionsmasse schwer realisierbar wären. Erschwerend hinzu käme eine wahrscheinlich

stark heterogene Temperaturverteilung innerhalb des Feststoffes. Aus dem gleichen Grund wurden auch die regeltechnisch aufwändigere isotherme sowie die adiabatische Betriebsart ausgeschlossen. Beide setzen eine quasi homogene Verteilung der Temperatur in der Reaktionsmasse voraus.

Die dem Kalorimeter zugrunde liegende Wärmebilanz lautet wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Zufluss} &= \text{Akkumulation} + \text{Abfluss der Wärme} \\ (\dot{Q}_{\text{Proz}} + \dot{Q}_{\text{Kalib}} + \dot{Q}_{\text{Reib}} + \dot{Q}_{\text{Dos}}) &= (\dot{Q}_{\text{RM}} + \dot{Q}_{\text{I}}) + (\dot{Q}_{\text{Kond}} + \dot{Q}_{\text{Verl}}) \end{aligned} \quad \text{Gl. 5.2}$$

Im Unterschied zur im Kapitel 4.1.4 vorgestellten allgemeinen Wärmebilanz beinhaltet die Gleichung den Term \dot{Q}_{Reib} der den Leistungseintrag durch die Reibung zwischen Reaktor und Simmerringen beschreibt. Dafür entfällt der Term $\dot{Q}_{\text{Rühr}}$. Der Term \dot{Q}_{Fluss} wurde aufgrund des Messprinzips durch den Term \dot{Q}_{Kond} ersetzt.

Für die mit diesem Kalorimeter durchgeführten Experimente wurde sich für Wasser als Temperaturmedium entschieden. Der Vorteil liegt in der einfachen Handhabung und einem geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Hinzu kommt, dass die Dichte und die Wärmekapazität in einem breiten Temperaturbereich literaturbekannt sind^[123].

Die Aufnahme der Temperaturen ($T_{M,\text{Ein}}, T_{M,\text{Aus}}$) erfolgten über *Labview 2018*. Die Messfrequenz lag bei 3 Hz. Die Auswertung erfolgte über *Origin 2018*. Es wurde mit den Werten der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{M,\text{Aus}} - T_{M,\text{Ein}}$ eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Bestimmung des zeitabhängigen Wärmestromes \dot{Q}_{Kond} erfolgte gemäß Gl. 5.3 wobei die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität berücksichtigt wurde. Um aus dem eingestellten Volumenstrom einen Massenstrom zu bestimmen wurde mit der Dichte multipliziert. Es galt:

$$\dot{Q}_{\text{Kond}} = \dot{V}_{\text{TM}} \cdot \rho_{\text{TM}} \cdot c_{p,\text{TM}} \cdot (T_{M,\text{Aus}} - T_{M,\text{Ein}}) \quad \text{Gl. 5.3}$$

6 Ergebnisse und Diskussion

Es galt zu zeigen, dass mit dem entworfenen Kalorimeter Wärmemessungen mit adäquater Genauigkeit (Messabweichung $< 5\%$) möglich sind. Dafür war es zuerst notwendig geeignete Betriebsbedingungen zu finden. Zunächst wurden die kontrollierbaren Einflussgrößen des Kalorimeters (Tab. 3) betrachtet.

Tab. 3: Kontrollierbare Größen des Kalorimeters und der ungefähre durch die betrachteten Größen einstellbare Bereich.

Variabel	Einstellbarer Bereich
Flussrate des Temperiermediums	0,15 – 3,2 l/min
Drehgeschwindigkeit	0 – 58,9 U/min
Füllgrad des Reaktors	0 – 40 %
Temperatur des Temperiermediums	20 – 90 °C
Gasdruck (Reaktand)	0 – 10 bar

Über die gelisteten Parameter kann das Strömungsprofil im Ringspalt, das Bewegungsverhalten von Feststoffen im Reaktor und die Gesamtwärmemenge sowie die Wärmeleistung chemischer/physikalischer Prozesse als auch die Wärmeabfuhrleistung eingestellt, bzw. gesteuert werden. Die Flussrate des Temperiermediums bestimmt maßgeblich die gemessene Temperaturdifferenz zwischen Einlass und Auslass. Eine hohe Differenz ($> 0,5\text{ K}$) ist notwendig um präzise Ergebnisse zu erhalten. Die Menge an freigesetzter Wärme ist bei einer gegebenen Reaktion abhängig von der Menge an Substanz im Reaktor, respektive des Füllgrades. Dieser wurde auf 40 % begrenzt um zu verhindern, dass Feststoff in die Dosierstrecke gelangt. Neben der Menge an freigesetzter Wärme ist insbesondere die Rate der Wärmeproduktion entscheidend für die Genauigkeit der Messung. Diese hängt primär vom Gasdruck und der Temperatur des Temperiermediums ab. Allerdings auch von der Flussrate, da diese den Transport von Wärme aus dem Reaktor beeinflusst. Zusätzlich muss bei Betrachtung des Wärmeübergangs die Drehgeschwindigkeit beachtet werden, da sich über diese Größe sowohl der Grad an Vermischung des Reaktorinhaltes als auch das Fließverhalten im Ringspalt steuern lässt.

Da die Parameter sich gegenseitig beeinflussen, wurden, im Zuge eines strukturierten Vorgehens, folgende Ziele für die Charakterisierung formuliert:

1. Für eine möglichst homogene Temperaturverteilung im Ringspalt sollen das Totvolumen und der Grad an Rückvermischung minimal sein.

2. Die Reaktionsmasse im Reaktor soll bestmöglich durchmischt werden um ein rasches Ab-
laufen von Reaktionen und einen guten Wärmeübergang zu ermöglichen.
3. Die Grenzen der kalorimetrischen Methode sollen bekannt sein. Wärmemessungen sollen
mit hoher Richtigkeit und Präzision erfolgen.

Um Punkt 1 der Ziele zu gewährleisten wurde eine Verweilzeitanalyse durchgeführt (Kapi-
tel 4.2). Das Mischverhalten im Reaktor wurde in Kapitel 6.2 studiert. Zur Bestimmung der
Grenzen der kalorimetrischen Methode wurde eine Validierung durchgeführt (Kapitel 6.3). Es
folgten Untersuchungen von Einflussgrößen auf die Wärmemessung (Kapitel 6.4). Abschlie-
ßend wurden zur Ermittlung der Wärmekapazität des Kalorimeters und zur experimentellen
Bestimmung von Richtigkeit und Präzision literaturbekannte Testreaktionen durchgeführt
(Kapitel 6.5).

6.1 Verweilzeitmessungen

6.1.1 Das Strömungsverhalten im Ringspalt

In Bezug auf den Ringspalt entspricht das gebaute Kalorimeter einem Taylorreaktor. Es liegen
zwei konzentrische, koaxiale Zylinder vor, wobei der innere der beiden in Rotation versetzt
werden kann. Befindet sich zwischen den beiden Zylindern eine Flüssigkeit führt die Rotation
zur Ausbildung einer laminaren Scherströmung (Couette-Strömung). Hierbei treibt die Zentri-
fugalkraft die Flüssigkeit von innen nach außen, wobei die Viskosität dieser Bewegung ent-
gegenwirkt. Bei Überschreitung einer kritischen Drehzahl wird die Couette-Strömung instabil,
es bilden sich achsensymmetrische gegenläufig rotierende Wirbelpaare, so genannte Taylor-
wirbel (Abb. 35). Diese lassen sich modellhaft als Rührkesselkaskade beschreiben, wobei je-
der Wirbel einem idealen kontinuierlichem Rührkessel (CSTR) entspricht^[124–126]. Neuere
Modelle legen eine Pfropfenströmung^[127–129] zugrunde oder nicht-ideale Rührkessel^[130,131].

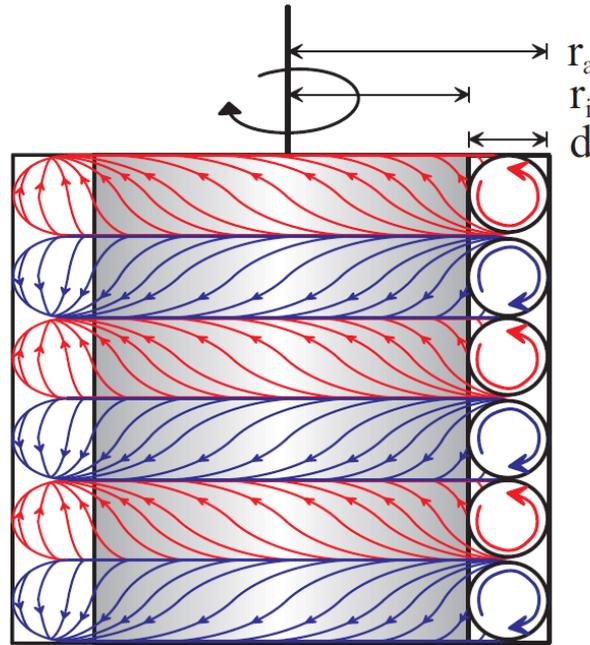


Abb. 35: Schematische Darstellung einer Taylor-Wirbelströmung. Der Radius des inneren/äußeren Zylinders ist mit r , die Breite des Ringspaltes mit d gekennzeichnet ^[132].

Bezeichnende Eigenschaften dieses Strömungsprofils sind eine enge Verweilzeitverteilung, eine gleichförmige Umströmung des Reaktors und ein guter Wärmetransport ^[133–135]. Diese Eigenschaften sollten für das Kalorimeter genutzt werden. Das Ziel war freiwerdende Reaktionswärme effektiv aus dem Reaktor zu transportieren und eine inhomogene Wärmeverteilung im Ringspalt (hot spots) zu vermeiden. Zur Beschreibung des Strömungsregimes in Taylorreaktoren wird meistens die dimensionslose Taylor-Zahl verwendet (Gl. 6.1). Hierbei handelt es sich um eine modifizierte Reynolds-Zahl (Gl. 6.2). Beide Kennzahlen beschreiben das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften. Es existieren diverse Definitionen der Taylor-Zahl. Hier soll die geläufigste nach *Kataoka et al.* ^[136] verwendet werden.

$$Ta = \frac{\omega \cdot r_i \cdot d}{\nu} \sqrt{\frac{d}{r_i}} \quad \text{Gl. 6.1}$$

$$Re = \frac{u(d_a - d_i)}{\nu} = \frac{u d_h}{\nu} \quad \text{Gl. 6.2}$$

Wenn die Geschwindigkeit u gleich $\omega \cdot r_i$ ist, gilt:

$$Re = 2Ta \sqrt{\frac{d}{r_i}} \quad \text{Gl. 6.3}$$

Überschreitet nun die Taylor-Zahl die kritische Taylor-Zahl Ta_c entstehen Taylorwirbel. Für Wasser in engen Ringspalten gilt^[137]:

$$Ta_c = 41,2 + 24,8 \frac{d}{r_i} + 2,3 \left(\frac{d}{r_i} \right)^2 \quad \text{Gl. 6.4}$$

Entsprechend der Kalorimetergeometrie ergibt sich ein kritischer Wert für Ta von 45,1. Rechnerisch gilt $Ta > Ta_c$ ab einer Umdrehungszahl von 13 U/min. Der Maximalwert in Abhängigkeit von der höchsten Drehzahl (58,9 U/min) liegt bei $Ta = 216,9$.

Anhand eines maßstabsgetreuen Plexiglasmodells wurde qualitativ bestätigt, dass unter experimentellen Bedingungen Taylorwirbel entstehen (Abb. 36). Zur Sichtbarmachung wurden Farbpigmente in den Temperiermediumskreislauf gegeben.

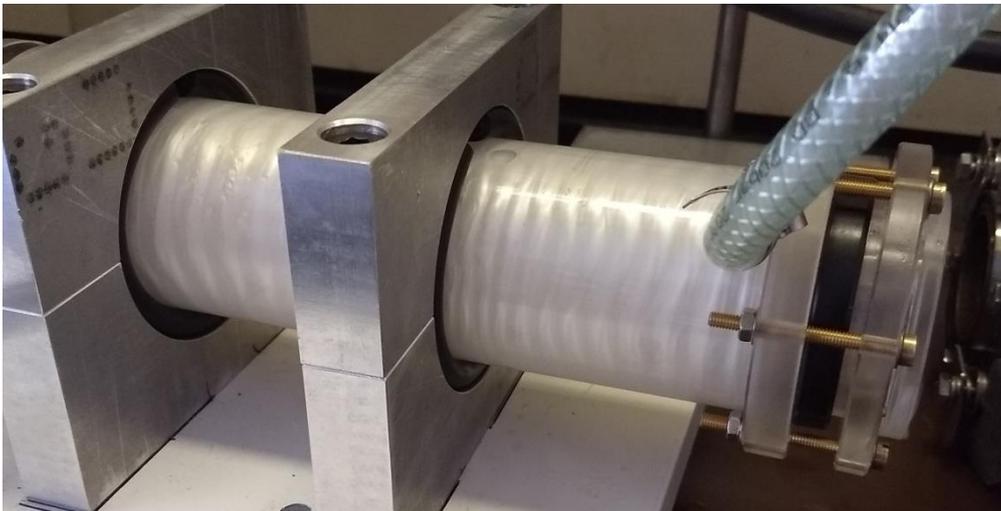


Abb. 36: Exemplarischer Nachweis von Taylorwirbeln in einem Plexiglasmodell des Reaktors, Ta : 149,4, Ta_c : 45,1 (Volumenstrom: 300 mL/min, Drehzahl: 40,6 U/min).

In der Abbildung ist zu erkennen, dass den Taylorwirbeln ein wellenförmiges Profil überlagert ist. Dieses beruht auf einer Vor- und Zurückbewegung des Plexiglaszylinders, welche beim eigentlichen Reaktor durch die Fixierung in zwei Kugellagern nicht auftritt.

6.1.2 Durchführung der Verweilzeitmessungen

Ziel der im Folgenden beschriebenen Untersuchung war es durch Bestimmung charakteristischer Größen Aussagen über das Strömungsverhalten des Temperiermediums im Ringspalt zu treffen. Hierdurch sollten Reaktionsbedingungen gefunden werden die eine adäquate Wärmeabfuhr sowie ein geringes Totvolumen gewährleisten. Die Verweilzeitverteilung sollte über

ein zeitaufgelöstes konduktometrisches Signal ermittelt werden. Der Mantel wurde an Ein- und Auslass mit Durchfluss-Leitfähigkeitsmesszelle ausgestattet. Die Signalaufnahme erfolgte über digitale Konduktometer mit einer Messfrequenz von 0,1 Hz. Als Tracer wurde eine 0,6 molare Kaliumchloridlösung verwendet. Diese wurde über ein Septum in den Kreislauf des Temperiermediums gefördert. Vor der ersten Messzelle befanden sich statische KenicsTM Mischelemente (10 cm). Diese sollten eine gleichmäßige Quervermischung des Tracers sicherstellen. Das Volumen des untersuchten Bereichs (Ringspalt mit Ein/Auslass und Messzelle) betrug 152,7 mL. Ein Fließschema der Apparatur ist in Abb. 37 gegeben.

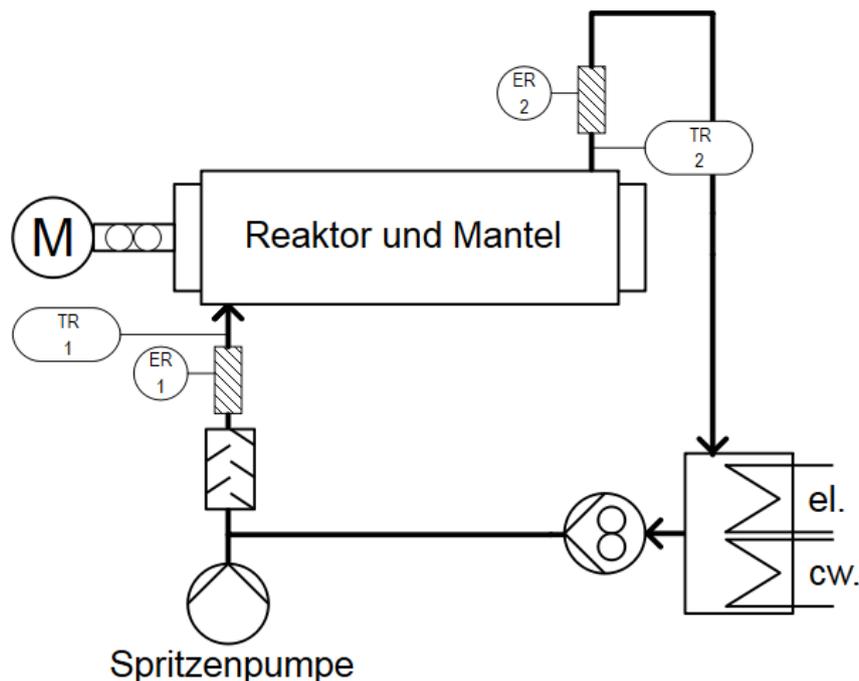


Abb. 37: R&I-Fließschema des Kalorimeters und der zugehörigen Anlage für Verweilzeitmessungen. Enthält Reaktor und Mantel mit Doppelgelenk und Motor, Temperierkreislauf mit Thermostat (el: Elektrischer Heizer, cw: Wasserkühlung), Temperaturfühler (TR: Temperatur, Registrierung) und Zahnradpumpe, an Ein- und Auslass sind Durchfluss-Leitfähigkeitsmesszellen (schraffiert) angebracht (ER: Elektrische Spannung, Registrierung), vor der ersten befinden sich statische Mischelemente, die Zugabe von Kaliumchloridlösung erfolgte durch eine Spritzenpumpe.

In Vorversuchen zeigte sich, dass bei einer Stoßinjektion am Eingang die Flächen der aufgenommenen Konzentrations-Zeit-Kurven signifikant niedrigere Werte aufweisen als am Ausgang. Variationen der Tracer-Konzentrationen/Menge, der Länge und Lage der statischen Mischelemente sowie der Injektionsstelle zeigten keine Verbesserung. Es wurde geschlossen, dass das Antwortverhalten der Messzellen zu langsam sei um Pulsexperimente korrekt auszuwerten. Aus diesem Grund erfolgte mittels Spritzenpumpe eine kontinuierliche Dosierung des Tracers zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens über die Sprungfunktion.

Um den Einfluss der einstellbaren Parameter zu studieren wurde ein statistischer Versuchsplan mit den folgenden Faktoren erstellt:

- Volumenstroms des Temperiermediums \dot{V}_{Temp} (200-600 mL/min)
- Drehzahl f_{rot} (16,4-58,9 U/min)
- Neigung α (1,5-6 °)

Das Minimum von 16,4 U/min für die Drehzahl wurde gewählt, da bei niedrigeren Werten der Reaktor nicht mehr gleichförmig sondern ruckhaft rotierte.

Eine Neigung des Reaktors ist notwendig um effektiv Luftblasen aus dem Ringspalt zu entfernen. Untersuchungen mit dem Plexiglasmodell bestätigen dies. Es konnten jedoch keine Studien gefunden werden die sich mit dem Grad der Neigung und potentiellen Auswirkungen auf das Strömungsverhalten beschäftigen.

Die Zielgrößen der Messungen waren die mittlere Verweilzeit \bar{t} , die Bodenstein-Zahl Bo und das Totvolumen V_{Tot} . Letzteres ergibt sich aus der mittleren Verweilzeit gemäß Gl. 6.5.

$$\bar{t} = \frac{V_R - V_{Tot}}{\dot{V}} \rightarrow V_{Tot} = V_R - \bar{t} \cdot \dot{V} \quad \text{Gl. 6.5}$$

Gemäß Gl. 6.1 und Gl. 6.4 waren für alle Messungen die Bedingungen für das Vorliegen von Taylorwirbeln erfüllt.

6.1.3 Auswertung Verweilzeitmessungen

Die Bestimmung der Zielgrößen aus den Verweilzeitverteilungsmessungen erfolgte mit dem Programm *Origin 2018*. Die Aufstellung des statistischen Versuchsplans und die Modellierung der Ergebnisse wurde mit *Design Expert 11* durchgeführt. Da das untersuchte System anhand des Aufbaus nicht eindeutig als in Bezug auf die Dispersion geschlossen oder offen beschrieben werden konnte, wurde sowohl das Dispersions- als auch Zellenmodell angewendet. Der Übergang von dem Zulauf in den Ringspalt entspricht vermutlich jedoch eher dem geschlossenen System.

Alle aufgenommenen Leitfähigkeitskurven wurden basislinienkorrigiert und mit dem durch Kalibrierung bestimmten k-Faktor der Leitfähigkeitsmesszelle multipliziert. Über die molare Grenzleitfähigkeit wurden gemäß Gl. 6.6 die Konzentrations-Zeit-Kurven berechnet.

$$A_m = \frac{\kappa}{c} \rightarrow c = \frac{\kappa}{A_m} \quad \text{Gl. 6.6}$$

Die Abweichungen der am Eingang und Ausgang nachgewiesenen Gesamtmenge an Kaliumchlorid zueinander betrug bei jeder Messung weniger als 1 %. In Abb. 38 sind exemplarische Konzentrations-Zeit-Kurven dargestellt.

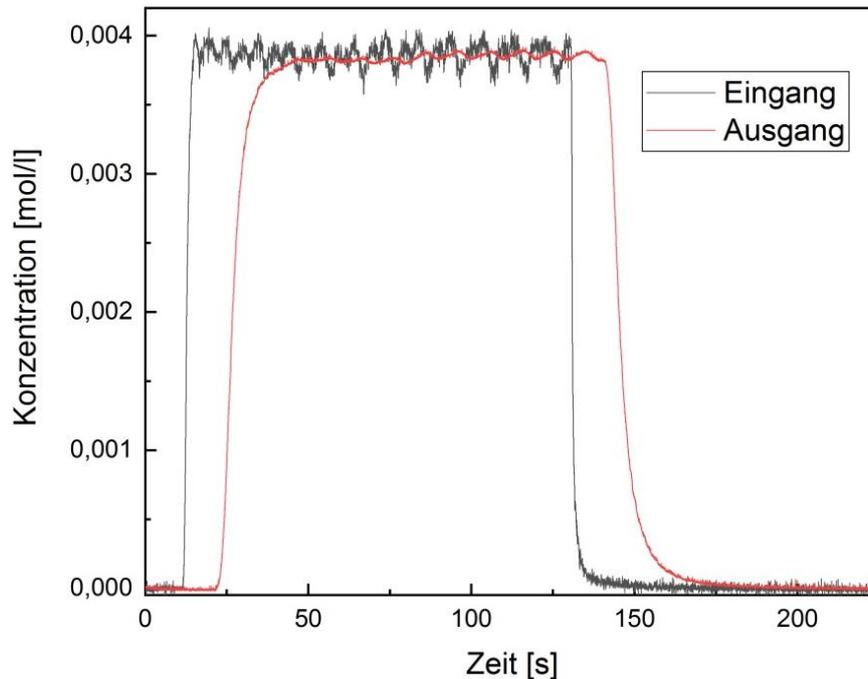


Abb. 38: Konzentrations-Zeit-Kurven (Messung 7), berechnete Masse an Kaliumchlorid:
Eingang: 0,00153 g, Ausgang: 0,00153 g.

In der Abbildung fallen die relativ hohen Schwankungen im Eingangssignal auf. Vermutlich ist hierfür die Spritzenpumpe verantwortlich. Um das Rauschen für die weitere Auswertung zu verringern wurde ein FFT Tiefpassfilter (12,5 Hz) angewendet. Die $F(t)$ -Funktion wurde durch Division des Ausgangs- durch das Eingangssignal erhalten (Abb. 39).

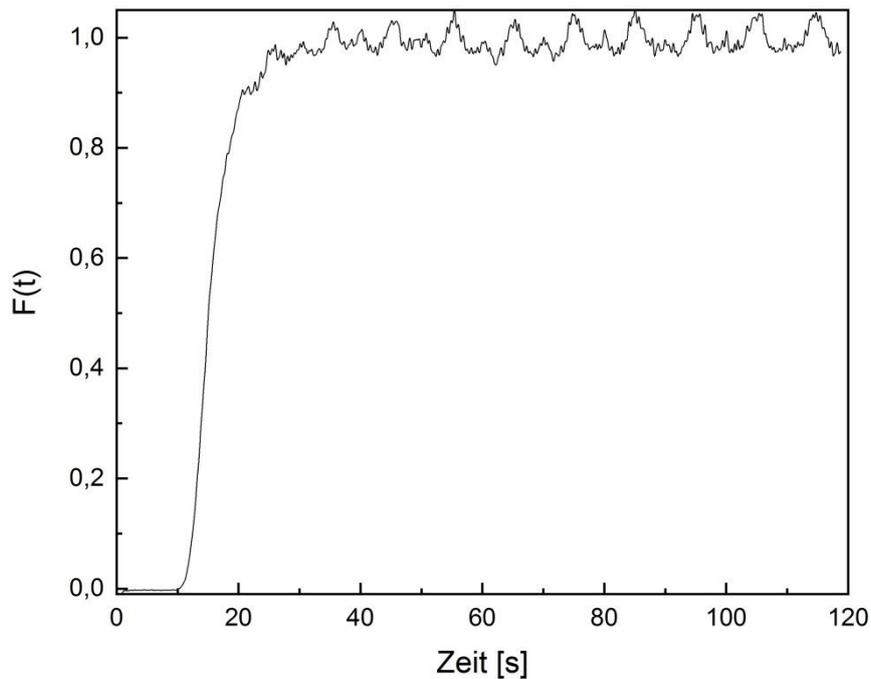


Abb. 39: Exemplarische $F(t)$ -Funktion, bestimmt aus den Konzentrations-Zeit-Kurven von Messung 7.

Die Funktion $E(t)$ wurde durch Differentiation von der Funktion $F(t)$ bestimmt (Abb. 40). Die Bestimmung der Bodenstein-Zahl erfolgte numerisch, für das Dispersionsmodell nach Gl. 4.41, für das Zellenmodell nach Gl. 4.46 und Gl. 4.48. Die mittleren Verweilzeiten wurden gemäß Gl. 4.24 aus den erhaltenen Anpassungsfunktionen bestimmt.

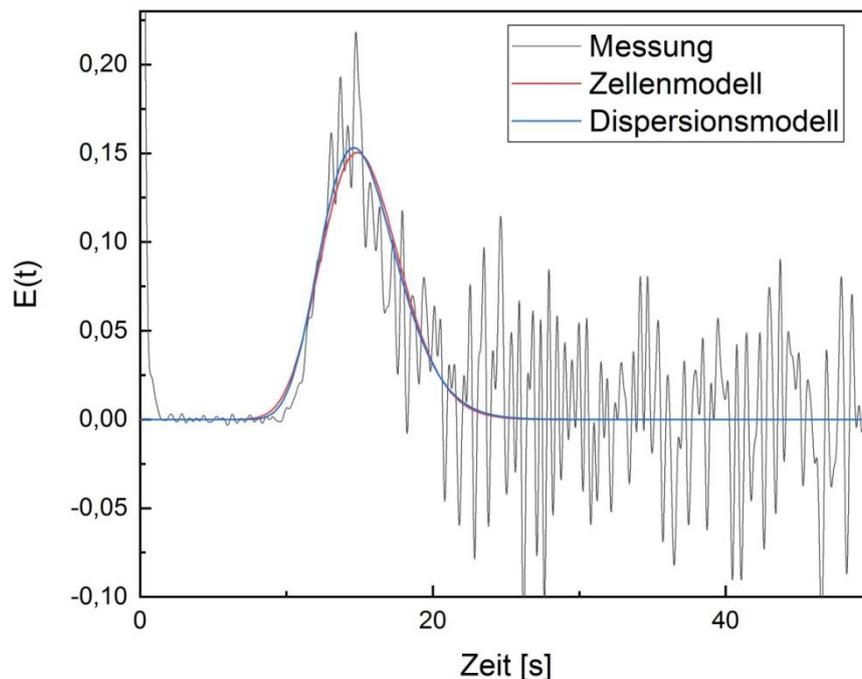


Abb. 40: Exemplarische Funktion $E(t)$, errechnet aus den Messdaten der Verweilzeitmessung und modelliert nach Zellen-/Dispersionsmodell (Versuch 7).

Das Beispiel aus Abb. 40 zeigt die gute Übereinstimmung beider Modelle miteinander und mit den auf Messdaten beruhenden Werten. Die starken Schwankungen ließen sich durch die Modellrechnungen kompensieren. Das Integral über die $E(t)$ -Funktion wich bei allen Messungen weniger als ein Prozent von eins ab. Da es sich bei der Funktion um eine normierte Größe handelt sprechen diese Ergebnisse für die Güte der bestimmten Kurven.

In Tab. 4 sind die Faktoren und die Antworten aus den DoE-Experimenten für die beiden Auswertemethoden zusammengefasst.

Tab. 4: Faktoren und Antworten (grau) nach dem Dispersions- und dem Zellenmodell des vollfaktoriellen statistischen Versuchsplans zur Verweilzeitmessung. Es wurde zwei Messungen je Kombination an Faktoren durchgeführt. Zusätzlich wurden vier Center Points eingefügt. Die Messungen wurden in randomisierter Reihenfolge durchgeführt.

Messung	Faktoren			Dispersionsmodell			Zellenmodell		
	\dot{V}_{Temp} [mL/min]	f_{rot} [U/min]	α [°]	\bar{t} [s]	Bo [-]	V_{Tot} [mL]	\bar{t} [s]	Bo [-]	V_{Tot} [mL]
1	600	16,4	1,5	13,5	18,64	17,66	13,19	19,67	20,74
2	400	37,5	3,5	22,4	58,33	3,252	21,67	55,34	8,22
3	200	16,4	6	24	4,85	72,74	24,02	6,14	72,60
4	600	16,4	6	13,6	14,05	16,66	16,53	15,28	12,69
5	600	16,4	6	14,5	15,4	7,66	13,48	16,51	17,87
6	600	58,9	6	14	61,42	12,66	13,41	60,71	18,61
7	600	58,9	1,5	14,1	64,28	11,66	13,53	64,87	17,33
8	200	16,4	1,5	42,5	17,05	11,14	45,13	17,77	2,23
9	200	58,9	6	42,1	73,97	12,47	45,11	75,23	2,31
10	200	16,4	1,5	39,6	15,78	20,79	46,16	16,86	1,22
11	200	58,9	1,5	42,4	66,23	11,47	46,56	67,54	2,55
12	200	58,9	1,5	43,1	68,48	9,137	44,31	69,74	4,95
13	600	58,9	6	13,1	49,34	21,66	10,77	50,39	44,94
14	600	16,4	1,5	13,5	13,28	17,66	13,49	14,61	17,80
15	600	58,9	1,5	12,9	45,85	23,66	10,44	48,00	48,22
16	200	58,9	6	42,5	49,19	11,14	44,77	50,55	3,41
17	400	37,5	3,5	21,3	38,87	10,59	20,92	40,08	13,20
18	400	37,5	3,5	20,8	31,85	13,92	20,74	33,15	14,37
19	200	16,4	6	39,8	18,74	20,13	40,81	19,82	16,62
20	400	37,5	3,5	20	34,2	19,26	20,15	35,42	18,35

Wie Tab. 4 zu entnehmen ist liefern die beiden Modelle weitestgehend ähnliche Ergebnisse. Im Mittel liegen die Werte für alle Parameter bei dem Zellenmodell etwas höher. Messung drei wurde nach beiden Methoden als Ausreißer identifiziert und nicht in der Auswertung berücksichtigt. Es konnten mit beiden Methoden signifikante Modelle für die Zielgrößen gefunden werden. In Tab. 5 und Tab. 7 sind die F- und die daraus ermittelten p-Werte aus den ANOVAs (Analysis of Variance, Varianzanalyse) sowie die R^2 -Werte aus der Anpassungsstatistik angegeben. In den Modellen gelten p-Werte unterhalb von 0,05 als signifikant, oberhalb von 0,1 als insignifikant.

Mittlere Verweilzeit

Beide Modelle erkannten eine deutliche Abhängigkeit der mittleren Verweilzeit von der Größe des Volumenstroms.

Tab. 5: F-, p- und R^2 - Werte der berechneten Modelle für die mittlere Verweilzeit.

Antwort	Dispersionsmodell		Zellenmodell	
Mittlere Verweilzeit	Einflussfaktor		Einflussfaktor	
	Modell	\dot{V}_{Temp}	Modell	\dot{V}_{Temp}
p-Wert	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
F-Wert	3561,70	3579,30	1190,71	1203,89
R^2	0,9958		0,9876	

Am Punkt der niedrigsten Flussrate lagen die mittleren Verweilzeiten bei etwa 42 bis 45 Sekunden (hydrodynamische Verweilzeit τ : 45,8 s). Die höchsten Flussraten führten zu Werten von etwa 13 bis 16 Sekunden (τ : 15,3 s). Mit den Ergebnissen aus dem Dispersionsmodell wurde ein logarithmischer Zusammenhang zwischen Faktor und Antwort gefunden, über das Zellenmodell ein linearer. In Abb. 41 sind die Modelgraphen dargestellt.

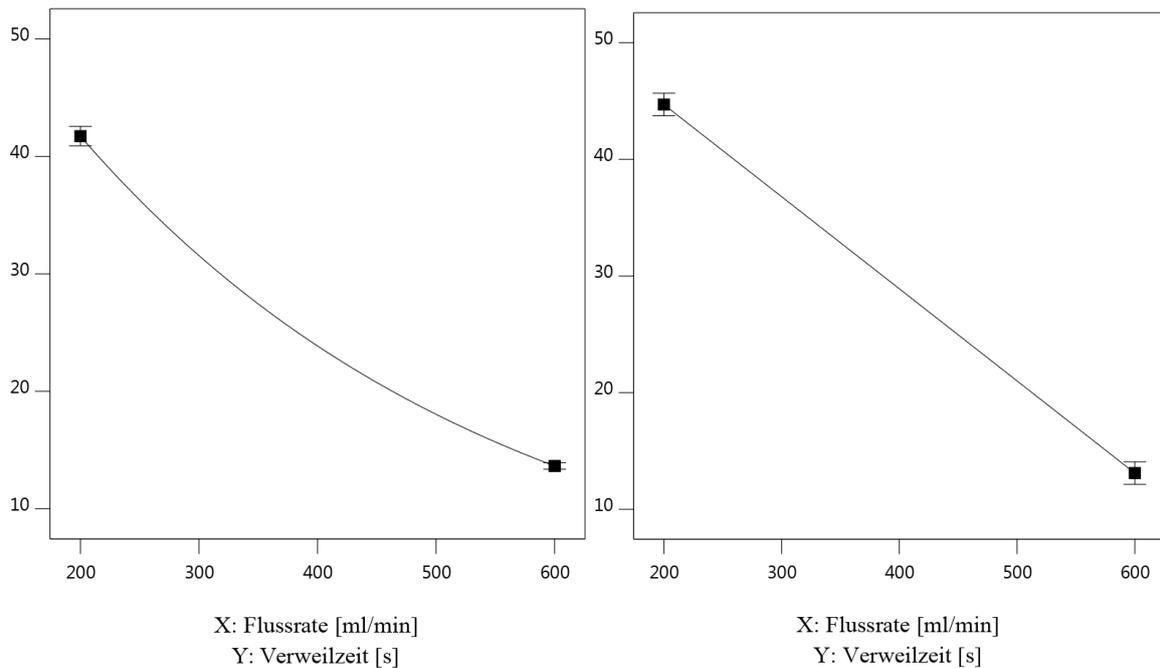


Abb. 41: Auftragung der mittleren Verweilzeit gegen die Flussrate nach dem Dispersions- bzw. dem Zellenmodell.

Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Flussrate und der Verweilzeit erwartet. Die Ergebnisse stimmen insofern mit den Erwartungen überein. Der logarithmische Zusammenhang der durch das Dispersionsmodell gefunden wurde beruht möglicherweise auf Messungenauigkeiten oder auf den dem Modell zugrunde liegenden Näherungen.

Bodenstein-Zahl

Die Bodenstein-Zahl und damit der Grad an Rückvermischung zeigte sich primär Abhängig von der Drehgeschwindigkeit des Reaktors. Eine weitere potentielle Einflussgröße war die Flussrate, wobei sich für diesen Parameter p-Werte zwischen 0,05 und 0,1 ergaben.

Tab. 6: F-, p- und R^2 - Werte der berechneten Modelle für die Bodenstein-Zahl.

Antwort	Dispersionsmodell			Zellenmodell		
Bodenstein-Zahl	Einflussfaktor			Einflussfaktor		
	Modell	N	\dot{V}_{Temp}	Modell	N	\dot{V}_{Temp}
p-Wert	< 0,0001	< 0,0001	0,0820	< 0,0001	< 0,0001	0,0772
F-Wert	150,67	291,88	3,47	161,62	313,30	3,60
R^2		0,9526			0,9557	

Es wurde vermutet, dass höhere Flussraten die Ausbildung von Taylorwirbeln stören und somit zu einer breiteren Verweilzeitverteilung führen. Da sich auch in der Literatur ^[124,127,128,134] zahlreiche Belege für diesen Zusammenhang finden lassen und Untersuchungen mit dem Plexiglasmodell des Reaktors diese Vermutung stützen, wurden in beiden Fällen die Flussraten in der Modellierung berücksichtigt. Anhand des geringen F-Wertes relativ zu dem F-Wert des Faktors der Drehzahl zeigt sich, dass der Einfluss des Volumenstroms gering ist. Die berechneten Modellgraphen sind in Abb. 42 und Abb. 43 dargestellt.

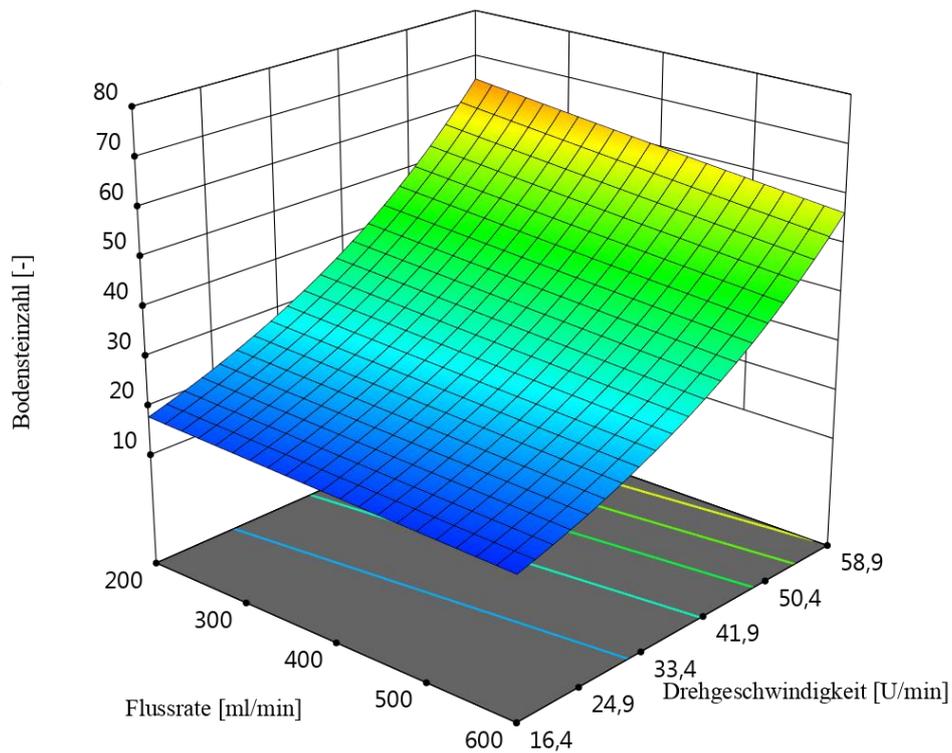


Abb. 42: Auftragung der Bodenstein-Zahl gegen die Flussrate und die Drehgeschwindigkeit (Dispersionsmodell).

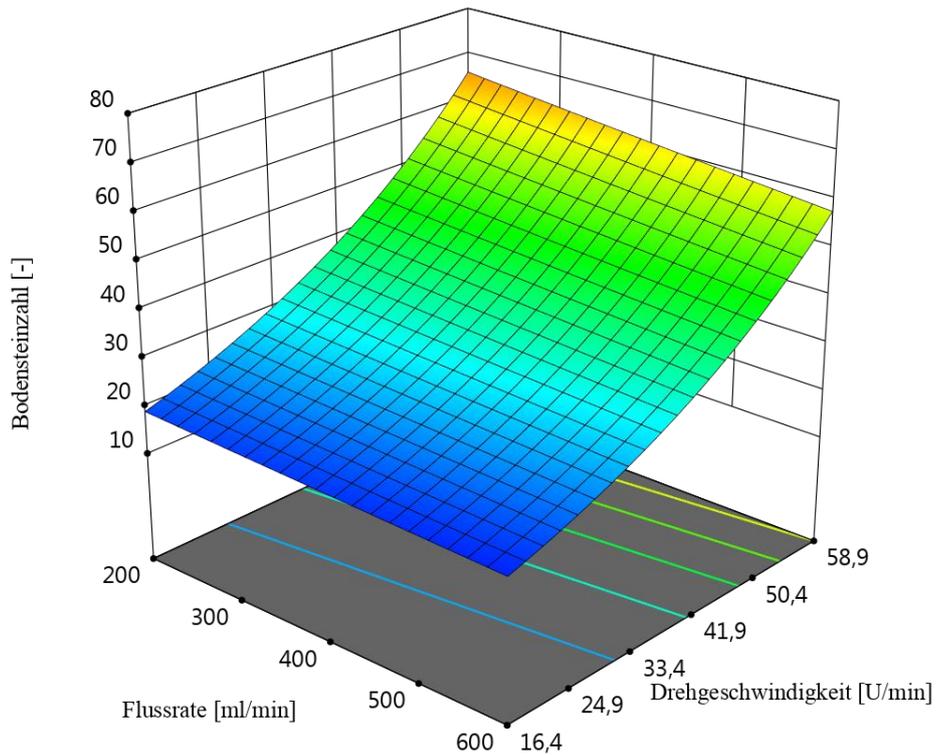


Abb. 43: Auftragung der Bodenstein-Zahl gegen die Flussrate und die Drehgeschwindigkeit (Zellenmodell).

Beide Modelle weichen nur gering voneinander ab. Es zeigt sich, dass die höchsten Bodenstein-Zahlen (~ 65) bei der niedrigsten Flussrate und der höchsten Drehzahl erhalten werden. Mit steigender Umdrehungszahl und zunehmendem Volumenstrom sinkt die Bodenstein-Zahl auf einen Wert unter 10.

Totvolumen

Mit den Ergebnissen nach dem Dispersionsmodell ergibt sich ein von den Parametern unabhängiges Totvolumen von $14,9 \pm 1,1$ mL. Dieser Wert entspricht 9,8 % des Gesamtvolumens. Über Berechnung nach dem Zellenmodell konnte eine logarithmische Abhängigkeit von der Flussrate festgestellt werden. Im Vergleich mit den anderen Modellen, fällt das geringe R^2 auf. Die Anpassungsgüte des Modells ist hier deutlich schlechter.

Tab. 7: F-, p- und R^2 - Werte des berechneten Modells für das Totvolumen.

Antwort		Zellenmodell
Bodenstein-Zahl		Einflussfaktor
	Modell	\dot{V}_{Temp}
p-Wert	< 0,0001	< 0,0001
F-Wert	79,17	81,57
R^2		0,8497

Nach dem Zellenmodell ergab sich ein Totvolumen zwischen etwa 3 und 24 mL, wobei die Streuung bei höheren Werten deutlich zunahm (Abb. 44). Das Totvolumen würde damit 2,0-15,7 % des Gesamtvolumens betragen.

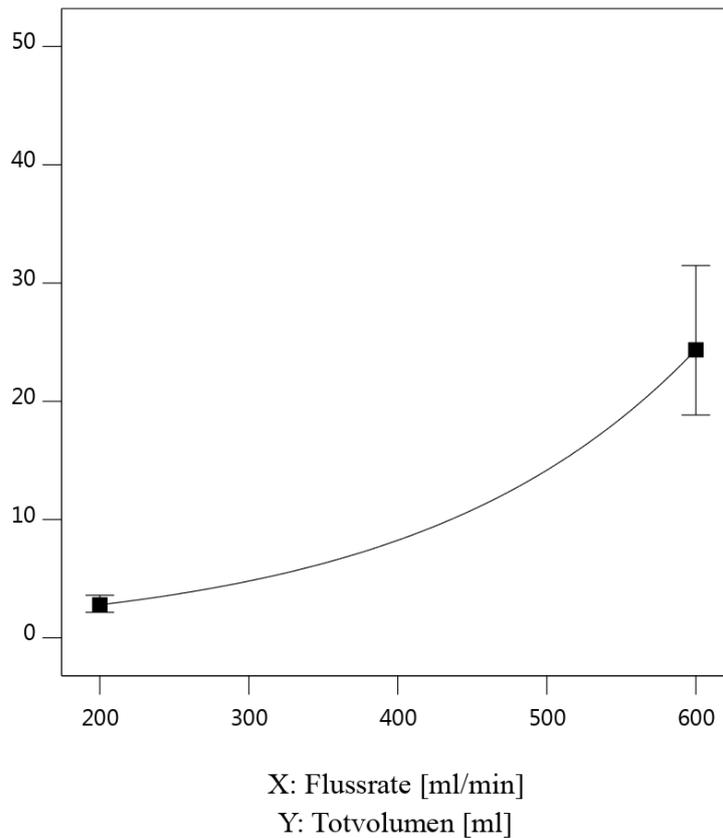


Abb. 44: Auftragung der Flussrate gegen das Totvolumen (Zellenmodell).

Es kann vermutet werden, dass sich das Totvolumen vor, bzw. hinter dem Ein- und dem Auslass befindet. Qualitativ konnte in dem Plexiglasmodell an den Enden des Ringspaltes ein turbulentes Fließverhalten beobachtet werden. Möglich wäre auch, dass die Zwischenräume der Wirbelpaare für das Totvolumen verantwortlich sind.

Fazit: In Bezug auf die mittlere Verweilzeit und die Bodenstein-Zahl liefern Dispersions- bzw. Zellenmodell nahezu gleiche Ergebnisse. Ein deutlicher Unterschied konnte in Bezug auf das Totvolumen festgestellt werden. Beide Modelle ließen keinen statistisch relevanten Zusammenhang zwischen den Zielgrößen und der Neigung des Reaktors feststellen. In Bezug auf die in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Kriterien sind die mit dem Zellenmodell erzielten Werte wahrscheinlich eine bessere Abbildung der tatsächlichen Gegebenheiten.

Entsprechend der Ergebnisse wird bei zukünftigen Messungen mit einer Neigung von $1,5^\circ$ gearbeitet. Um einen möglichst niedrigen Grad an Rückvermischung sicherzustellen sollte die Umdrehungszahl möglichst hoch sein. Einschränkend könnte sich in diesem Zusammenhang

die Güte der Durchmischung der Reaktionsmasse auswirken. Die Fließrate sollte im Hinblick auf die Bodenstein-Zahl und das Totvolumen niedrig gewählt werden. Allerdings muss dieser Parameter primär an die Wärmeleistung angepasst werden.

6.2 Bestimmung des Bewegungsverhaltens von Feststoffen im Reaktor

Die Art der Bewegung von Feststoffen in rotierenden Zylindern und damit auch die Güte der Durchmischung hängen maßgeblich von der Drehgeschwindigkeit, dem Füllgrad und dem Radius ab. Statt der Drehgeschwindigkeit wird häufig die Froude Zahl Fr angegeben, welche das Verhältnis von Zentrifugalkraft zu Schwerkraft beschreibt und den Radius beinhaltet (Gl. 6.7).

$$Fr = \frac{\omega^2 \cdot r}{g} \quad \text{Gl. 6.7}$$

Die Literatur unterscheidet zwischen sechs Bewegungsmustern von Feststoffen in rotierenden Zylindern^[121,138–140]. Diese sind in Abb. 45 dargestellt.

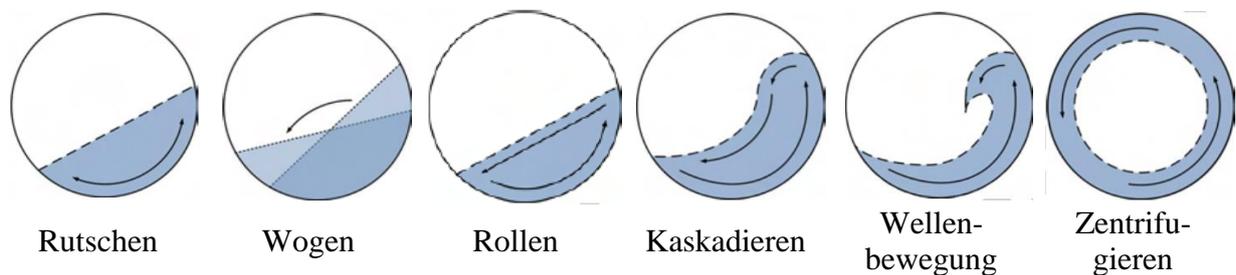


Abb. 45: Schematische Darstellung der Bewegungsarten von Feststoffen in rotierenden Zylindern.

Da das Bewegungsverhalten auch von der Art des Feststoffes und Eigenschaften der Wand (Material, Rauigkeit) abhängt lassen sich keine konkreten Werte für die Korrelation mit dem Füllgrad und der Froude Zahl bestimmen. Allerdings lassen sich eindeutige Trends formulieren. Die Bewegungsarten des Rutschens und des Wogens führen zu keiner Vermischung des Feststoffes. Das Bett gleitet lediglich gleichmäßig oder periodisch an der Wand herunter. Beide finden bei niedrigen Froude Zahlen statt ($Fr: \sim 0-10^{-4}$). Eine für die Durchführung von Reaktionen vorteilhafte Bewegungsform ist das Rollen (Abb. 46) oder die Kaskadenbewegung. Hier erneuert sich die Oberfläche des Betts (aktive Schicht) kontinuierlich dadurch, dass Feststoff vom höchsten Punkt zum niedrigsten Punkt rollt ($Fr: \sim 10^{-4}-10^{-1}$).

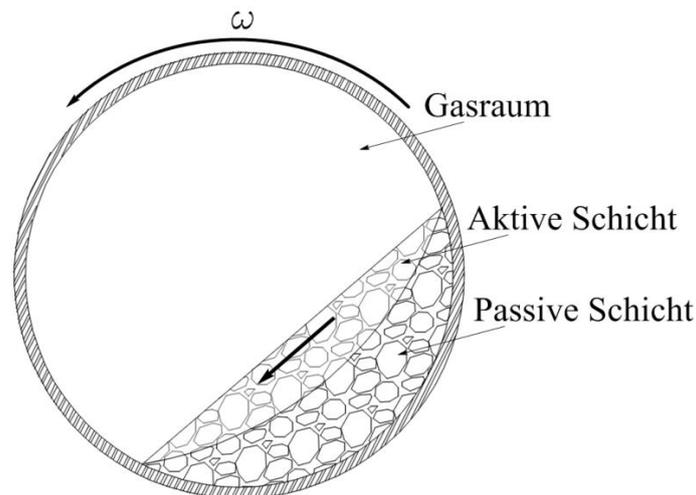


Abb. 46: Die unterschiedlichen Zonen innerhalb eines rotierenden Zylinders während der Rollbewegung eines Feststoffes.

Bei höheren Froude Zahlen geht die Bewegung in ein wellenförmiges Stürzen über. Ab einer Froude Zahl größer gleich eins tritt das Zentrifugieren ein. Mit steigendem Füllgrad verschiebt sich das Bewegungsverhalten entsprechend der Reihung in Abb. 46 nach rechts^[140,141]. Für das Kalorimeter ergeben sich entsprechend der einstellbaren Drehzahlen (0-58,9 U/min) Froude Zahlen von: $0-8,53 \cdot 10^{-2}$.

Zur Bestimmung des Bewegungsverhaltens von Feststoffen im Reaktor wurde das bereits in Kapitel 6.1.1 beschriebene Plexiglasmodell des Reaktors verwendet. Bei einer Neigung von $1,5^\circ$ wurde der Reaktor mit Glaskugeln unterschiedlicher Durchmesser (40-70, 90-150 μm) gefüllt. Zur besseren Visualisierung wurde Seesand hinzugegeben. Zusätzlich wurde das Bewegungsverhalten von Zeolith 3A untersucht. Die Durchmesser der Partikel lagen hier bei ca. 2-2,5 mm. Es wurde optisch das Bewegungsverhalten bei unterschiedlichen Füllgraden (12,5, 25, 37,5 %) und Drehgeschwindigkeiten (16,4, 27,3, 38,2, 49,1, 58,9 U/min) bestimmt. Es zeigte sich für alle Proben ein gleiches Bewegungsverhalten. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tab. 8 wiedergegeben.

Tab. 8: Bewegungsverhalten von Feststoffen im Plexiglasreaktor bei unterschiedlichen Füllgraden und Drehgeschwindigkeiten.

Füllgrad [%]	Drehgeschwindigkeit [U·min ⁻¹]	Bewegungsverhalten
12,5	16,4	Stürzen /Rollen
12,5	27,3	Rollen
12,5	38,2	Rollen
12,5	49,1	Rollen
12,5	58,9	Rollen / Kaskadenbewegung
25	16,4	Stürzen /Rollen
25	27,3	Rollen
25	38,2	Rollen
25	49,1	Rollen / Kaskadenbewegung
25	58,9	Rollen / Kaskadenbewegung
37,5	16,4	Stürzen / Rollen
37,5	27,3	Rollen
37,5	38,2	Rollen / Kaskadenbewegung
37,5	49,1	Kaskadenbewegung
37,5	58,9	Kaskadenbewegung

Entsprechend den Ergebnissen aus Tab. 8 liegt ein gewünschtes Bewegungsverhalten in dem untersuchten Bereich weitestgehend vor. Lediglich bei Drehgeschwindigkeiten von 16,4 U/min ($Fr: 6,6 \cdot 10^{-3}$) konnte für alle Füllgrade nicht eindeutig zwischen Rollen oder Stürzen unterschieden werden. Die Froude Zahl liegt hier in dem Bereich in dem in der Literatur der Übergang von Stürzen zum Rollen beschrieben wird. In Abb. 47 sind exemplarische Aufnahmen des Bewegungsverhaltens innerhalb des Reaktors gezeigt.

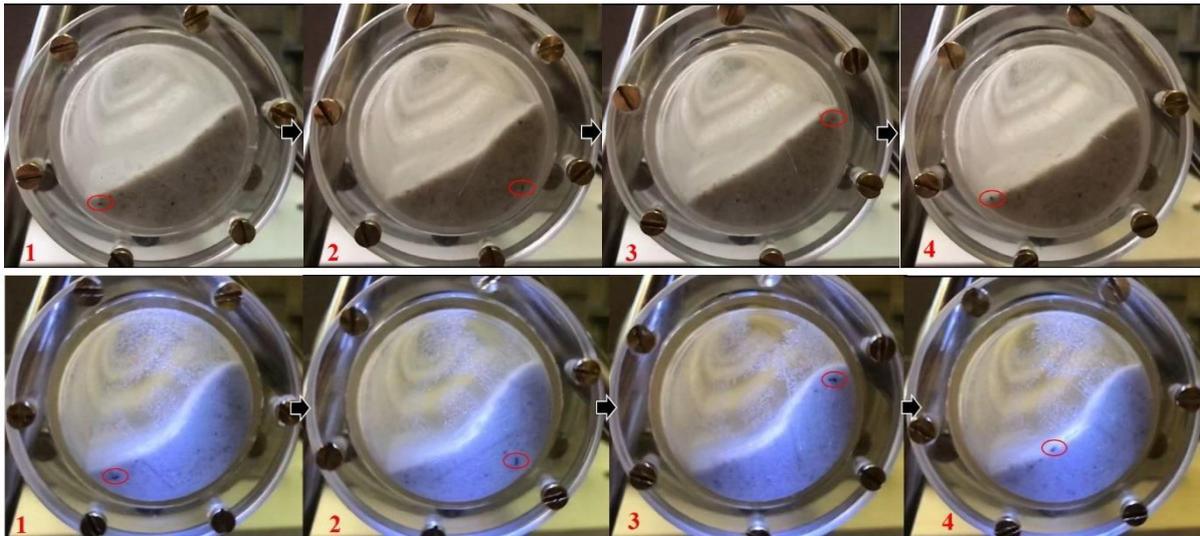


Abb. 47: Exemplarische Aufnahmen des Bewegungsverhalten von Feststoffen (Glasperlen mit Seesand), Rollen (oben) und Kaskadenbewegung (unten) bei einem Füllgrad von 37,5 % und Drehgeschwindigkeiten von 27,3 bzw. 58,9 U/min, rot markiert ist ein Partikel Seesand.

Fazit: Für die Durchführung von Reaktionen kann davon ausgegangen werden, dass ein gewünschtes Bewegungsverhalten und damit eine adäquate Durchmischung bei mittleren bis hohen Drehzahlen ($> 27,3$ U/min) und Füllgraden von mindestens 12,5 % vorliegen.

6.3 Statistische Validierung des Kalorimeters

Das eigentliche Anwendungsgebiet der DIN 32645 ist die chemische Analytik, womit sie für die Ermittlung von Bestandteilen in Stoffsystemen gilt. Es wird betont, dass die Festlegung der vorgestellten Verfahren „unter rein mathematischen Gesichtspunkten“ erfolgt. Damit wird verdeutlicht, dass lediglich der Zusammenhang zwischen einer zu bestimmenden Größe und Peakfläche des Messsignals betrachtet wird. Überlagerungen von Messsignalen oder ähnliche Effekte bleiben unberücksichtigt. Bei der Kalorimetrie handelt es sich um eine quantitative Analyseverfahren, bei der ebenfalls die zu bestimmende Größe (Wärmemenge) durch die Peakfläche des Wärmestroms bestimmt wird. Wie auch bei den Methoden zur Ermittlung von Analytgehalten besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen Messgröße und Peakfläche. Insofern wird davon ausgegangen, dass das Validierungsverfahren aus der Norm auf kalorimetrische Daten übertragen werden kann. Die Validierung eines Kalorimeters nach der DIN 32645 wurde bereits im AK Moritz von *Lewschin* (2017) und *Leitzbach* (2018) durchgeführt.

Die statistische Validierung des Kalorimeters umfasste die Ermittlung der unteren Leistungsgrenzen, der Richtigkeit und der Präzision. Es sollte die Mindestleistung, respektive die ge-

ringste Temperaturdifferenz bestimmt werden, ab der quantitative Aussagen über gemessene Wärmemengen möglich sind. Durch Kenntnis der Richtigkeit sollte auf systematische Fehler geschlossen werden. Die Bestimmung der Präzision diene der Findung der Streuung. Die Auswertung erfolgte nach der direkten und der indirekten Methode. Die Werte für die eingetragene Leistung wurden als fehlerfrei betrachtet.

6.3.1 Erstellung und Prüfung der Kalibrierfunktion

Zur Ermittlung der Leistungsgrenzen wurde das Kalorimeter mit 150,6 g Wasser (25 °C) gefüllt. Diese Menge (ca. die Hälfte des Füllvolumens) wurde gewählt um sicherzustellen, dass der gesamte beheizbare Bereich der Heizpatrone benetzt ist. Es wurde mit einem Deckel mit integrierter Heizpatrone verschlossen (Kapitel 5.2). Die gewünschte Leistung wurde über ein Netzgerät eingestellt und mit einem Multimeter überprüft. Es wurden 10 Blindwerte über je 15 Minuten gemessen. Zusätzlich erfolgten je 6 Wiederholungsmessungen bei 8 definierten Leistungen von 0,2 0,326, 0,468, 1, 1,3 1,63 und 1,99 W. Der Bereich wurde gewählt, da er für die direkte Methode beliebig sein kann, für die indirekte Methode nah aber oberhalb der Nachweisgrenze liegen soll und der Maximalwert etwa dem 10fachen des Minimalwertes entsprechen soll^[1,100]. Der Leistungseintrag fand 15 Minuten lang statt, beginnend nach der 5 Minuten der Messung. Ein Beginn der Messungen fand statt, nachdem optisch ein thermisches Gleichgewicht festgestellt wurde. Für die Basislinienkorrektur wurden Messwerte an vier Punkten (0, 5, 27, 30 Minuten) gewählt. Die Temperatur des Temperiermediums wurde auf 25 °C eingestellt, der Volumenstrom lag bei 300 mL/min, die Rotationsgeschwindigkeit des Reaktors betrug 40,5 U/min. In Tab. 9 sind die Messergebnisse der Leistungseinträge wiedergegeben.

Tab. 9: Messergebnisse der Kalibrierung sowie daraus bestimmte Richtigkeit und Präzision bei 25 °C.

Messreihe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
\dot{Q}_{El} [W]	0	0,2	0,326	0,468	0,637	1	1,3	1,63	1,99
Q_{Soll} [kJ]	0,0	0,187	0,294	0,421	0,573	0,900	1,170	1,467	1,793
1	0,0059	0,171	0,292	0,401	0,580	0,907	1,184	1,445	1,812
2	0,0241	0,178	0,292	0,416	0,554	0,916	1,162	1,466	1,796
3	0,0075	0,206	0,273	0,413	0,558	0,870	1,193	1,471	1,790
4	0,0011	0,189	0,264	0,426	0,578	0,897	1,145	1,478	1,814
Q_{Ist}	5	-0,0131	0,192	0,301	0,420	0,571	0,918	1,216	1,473
[kJ]	6	-0,0045	0,166	0,289	0,426	0,575	0,928	1,168	1,451
7	-0,0005	-	-	-	-	-	-	-	-
8	0,0096	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0,0029	-	-	-	-	-	-	-	-
10	0,0059	-	-	-	-	-	-	-	-
\bar{y} [kJ]	0,0039	0,184	0,285	0,417	0,569	0,906	1,178	1,464	1,805
Richtigkeit									
u [kJ]	0,0039	0,0034	0,0088	0,0041	0,0036	0,0059	0,0081	0,0031	0,0121
WFR [%]	-	98,4	97,0	99,0	99,3	100,7	100,7	99,8	100,7
Präzision									
s [kJ]	0,0097	0,0150	0,0140	0,0095	0,0107	0,0202	0,0250	0,0132	0,0123
V_k [%]	249,5	8,2	4,8	1,0	1,9	2,2	2,1	0,9	0,7

Der Vergleich von Soll- und Ist-Werten spricht für eine hohe Richtigkeit. Die Wiederfindungsrate zeigte lediglich bei den Messreihen 2 und 3 eine Abweichung von mehr als 1 %. Im Mittel lag der Wert bei 99,5 %. Die Ergebnisse ließen nicht auf einen signifikanten systematischen Fehler schließen.

Die Standardabweichungen der Messreihen befinden sich in der gleichen Größenordnung (0,01-0,025 kJ). Die relative Standardabweichung lässt jedoch einen deutlichen Trend erkennen. Sie sinkt signifikant von der ersten bis zur letzten Messreihe. Mathematisch lässt sich das durch die etwa gleichbleibende Standardabweichung bei steigendem Mittelwert \bar{y} erklären. Zum Test des V_k -Wertes lässt sich überprüfen ob er in definierten Spezifikationsgrenzen liegt. Ein Vertrauensbereich ist mit 95 %iger Wahrscheinlichkeit eingehalten wenn gilt:

$$V_k < \frac{(OSG - USG) \cdot \sqrt{n} \cdot 100}{4 \cdot 1,96 \cdot \bar{y}} \quad \text{Gl. 6.8}$$

Der Gleichung folgend liegen die Variationskoeffizienten ab Messreihe 3 in einem 10 %igen (Vergleichswert: 6,25) und ab Messreihe 4 in einem 4 %igen Vertrauensbereich (Vergleichswert: 2,5).

Die von der Firma *Mettler Toledo* vertriebenen Reaktionskalorimeter^[142] weisen unter nicht-isothermen Bedingungen eine Richtigkeit von $\pm 3-10$ % auf. Die Präzision der Messungen wird mit $\pm 1,5-4$ % angegeben. Die Genauigkeit der Messreihen der Kalibrierung ist somit vergleichbar mit der von kommerziell erhältlichen Geräten.

Zur Prüfung auf Normalverteilung wurde der Wert PG_{David} nach Gl. 4.65 gebildet. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 zusammengefasst.

Tab. 10: Ergebnisse der Prüfung auf Normalverteilung.

Messreihe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PG_{David}	3,644	2,718	2,661	2,689	2,403	2,824	2,824	2,536	2,578

Für $P=99$ % ergab sich für Messreihe 1 ($n=10$) eine untere Grenze von 2,51 und eine obere Grenze von 4,24. Für die übrigen Messreihen ($n=6$) gilt ein Bereich von 2,15-3,16^[100]. Entsprechend der Ergebnisse konnten alle Messreihen als normalverteilt angesehen werden.

Es wurde der Ausreißertest nach Dixon (Gl. 4.66) durchgeführt. Alle ermittelten Werte PG_{Dixon} lagen unterhalb der kritischen Werte zum Signifikanzniveau 95 % (0,477 für $n=10$, 0,560 für $n=6$)^[107].

Die Prüfung auf Homogenität der Varianzen erfolgte nach Gl. 4.67. Für ein Signifikanzniveau von 95 % ergab sich für die Blind- und die Maximalwerte (Messreihe 1 und 9) ein F-Wert von 1,61 bei einer Grenze von 3,22. Der Vergleich der Varianzen der übrigen Messreihen ($n_1/n_2=6$) zeigte F-Werte unterhalb der Grenze von 4,28 ($P=95$ %). Ausgenommen davon waren die F-Werte von Messreihe 7 und 4 (6,98), 7 und 5 (5,52), 7 und 1 (6,62) sowie 6 und 4 (4,57) und 6 und 1 (4,33). Diese fielen allerdings unter die Grenze des Signifikanzniveaus von 99 %: 8,47 ($n_1/n_2=6$) und 7,87 ($n_1=6$, $n_2=10$). Somit konnte von einer Homogenität der Varianzen ausgegangen werden^[100].

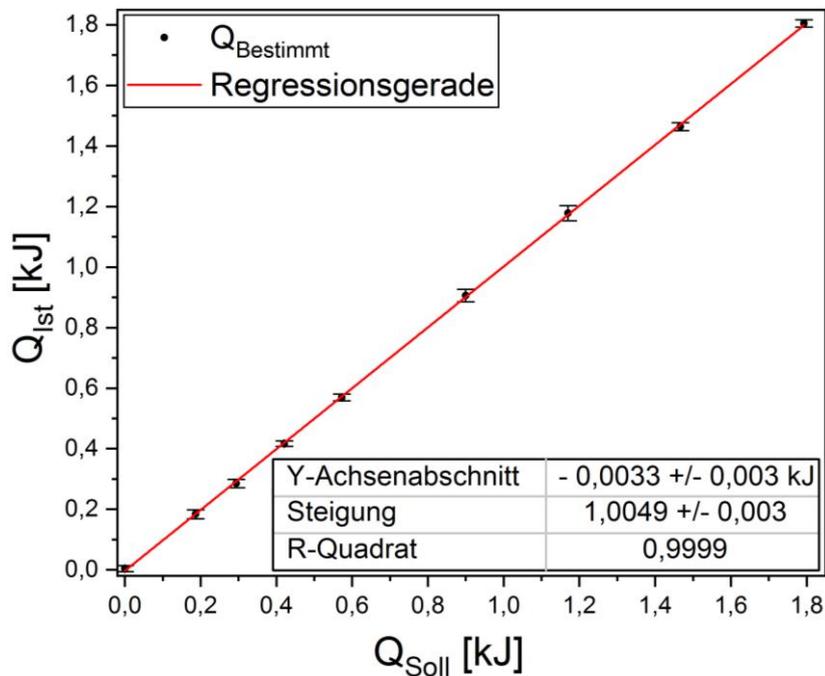
Zur Überprüfung der Richtigkeit erfolgte der Einstichproben t-Test nach Gl. 4.68. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 wiedergegeben.

Tab. 11: Ergebnisse des Einstichproben t-Test.

Messreihe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t-Wert	1,267	0,555	1,404	0,960	1,078	0,927	1,020	0,578	2,406

Für einen Freiheitsgrad von 9 bzw. 5 und ein Signifikanzniveau von 95 % beträgt der Tabellenwert von t (zweiseitig): 2,262 bzw. 2,571. Damit lassen sich alle Messunsicherheiten durch zufällige Abweichungen erklären, eine adäquate Richtigkeit ist gegeben.

Da die Messreihen den gestellten Anforderungen entsprachen konnte die Kalibriergerade erstellt werden (Abb. 48). Es wurden die aus den Temperaturdaten ermittelten Q_{Ist} gegen die theoretisch eingetragenen Wärmemengen Q_{Soll} aufgetragen.

**Abb. 48:** Kalibrierdaten zur Ermittlung der Leistungsgrenzen.

Die Regressionsgerade folgt der Gleichung:

$$y = a + bx = -0,0032 \text{ kJ} + 1,0049x \quad \text{Gl. 6.9}$$

Üblicherweise gelten als Akzeptanzkriterien für einen linearen Zusammenhang folgende Bedingungen:

- R-Quadrat $> 0,999$
- Y-Achsenabschnitt, $a < 5\%$ des höchsten Prüfwertes (hier: 0,09 kJ)

- Reststandardabweichung, $s_y < 1,5$ bis 2 % des höchsten Prüfwertes (hier: 0,027 kJ)

Mit einer Reststandardabweichung s_{y1} von: 0,00726 kJ sind alle Vorgaben erfüllt. Im Bereich der unteren Leistungsgrenzen sind diese Bedingungen allerdings nicht ausreichend^[100]. Aus diesem Grund wurde ein Anpassungstest nach Mandel durchgeführt. Die quadratische Regressionsfunktion ist in Gl. 6.10 gegeben.

$$y = a + bx + cx^2 = 0,00166 + 0,982x + 0,0129x^2 \quad \text{Gl. 6.10}$$

Es ergab sich eine Reststandardabweichung s_{y2} von 0,0064 kJ. Anhand von Gl. 4.69 wurde eine Differenz der Abweichungsvarianzen DS^2 von 0,00012 kJ² berechnet. Mit Gl. 4.70 ergab sich ein Wert für PG_{Mandel} von 2,92. Der Vergleichswert aus der F-Tabelle ($f_1=1$, $f_2=3$) liegt bei 10,13. Da die ermittelte Prüfgröße kleiner ist, gilt für die Kalibrierdaten ein linearer Zusammenhang als bestätigt. Damit wurden alle Nachweise der in der DIN 32645 geforderten Bedingungen erbracht.

6.3.2 Ermittlung der unteren Leistungsgrenzen

In Tab. 12 sind die zur Ermittlung der Leistungsgrenzen benötigten Größen zusammengefasst.

Tab. 12: Für die Validierung bestimmte Größen.

Größe	Formelzeichen	Wert	Gleichung
Mittlerer Leerwert	\bar{y}_L	0,003896 kJ	Gl. 4.56
Standardabweichung, Messwerte der Leerprobe	s_L	0,0097217 kJ	Gl. 4.57
Arithmetisches Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben	\bar{x}	0,7561 kJ	Gl. 4.51
Reststandardabweichung der Messwerte der Kalibrierung	$s_{y,x}$	0,007255745 kJ	Gl. 4.59
Verfahrensstandardabweichung	s_{x_0}	0,007220365 kJ	Gl. 4.64
Summe der Abweichungsquadrate von x bei der Kalibrierung	Q_x	3,02747689 kJ ²	Gl. 4.60
Quantil t-Verteilung, Fehler 1. Art, einseitige Fragestellung, stat. Sicherheit 95 %	$t_{f;\alpha}$	1,860 (f=8)	-
		1,833 (f=9)	
Quantil t-Verteilung, Fehler 1. Art, zweiseitige Fragestellung, stat. Sicherheit 95 %	$t_{f;\frac{\alpha}{2}}$	2,365 (f=7)	-
		2,306 (f=8)	

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurden Gl. 4.55 und Gl. 4.61 (Direkte Methode) sowie Gl. 4.58 und Gl. 4.62 (Indirekte Methode) zusammengefasst. Es gilt:

Direkte Methode

$$x_{NG} = \frac{s_L}{b} \cdot t_{f;\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \quad \text{Gl. 6.11}$$

Indirekte Methode

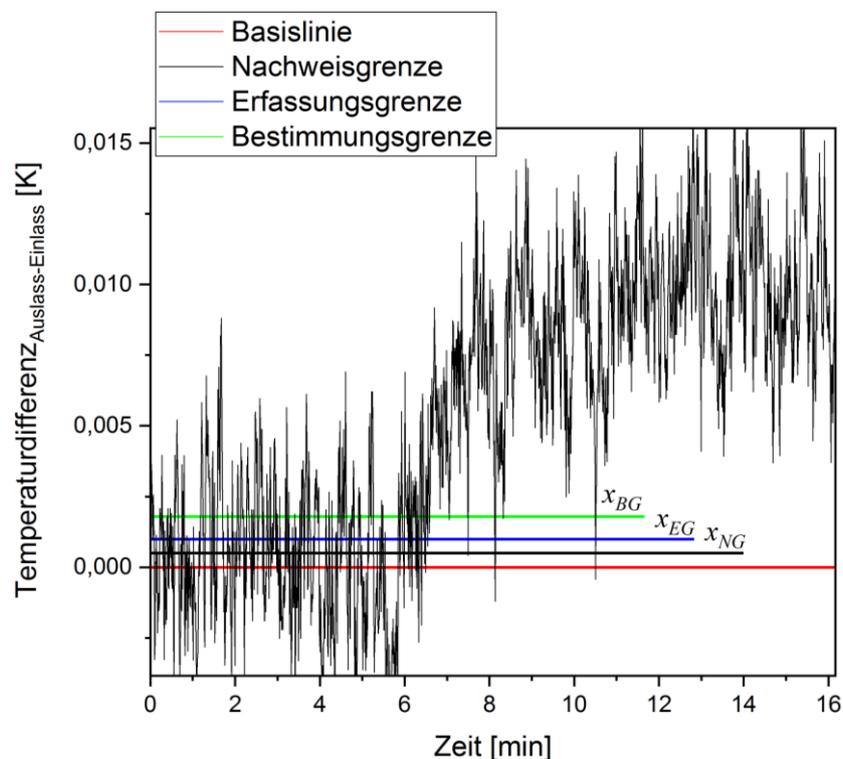
$$x_{NG} = s_{x_0} \cdot t_{f;\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad \text{Gl. 6.12}$$

Die ermittelten Leistungsgrenzen sind in Tab. 13 zusammengefasst. Bei den Angaben von Leistung P und Temperaturdifferenz ΔT handelt es sich um Mittelwerte bezogen auf den 15-minütigen Wärmeeintrag.

Tab. 13: Leistungsgrenzen des Kalorimeters nach der direkten und der indirekten Methode.

Größe	Direkte Methode				Indirekte Methode			
	Q [kJ]	P [W]	ΔT [K]	Gleichung	Q [kJ]	P [W]	ΔT [K]	Gleichung
x_{NG}	0,0092	0,010	0,00049	Gl. 6.11	0,0092	0,010	0,00049	Gl. 6.12
x_{EG}	0,018	0,020	0,00097	Gl. 4.63	0,018	0,020	0,00098	Gl. 4.63
x_{BG}	0,034	0,037	0,0018	Gl. 4.64	0,034	0,038	0,0018	Gl. 4.64

Die ermittelten Leistungsgrenzen stimmen nach beiden Methoden äußerst gut miteinander überein. Die Bestimmungsgrenze von 0,037 W, respektive 0,0018 K wie auch die Nachweis- und Erfassungsgrenze sind sehr niedrig. In Abb. 49 ist die Lage der Leistungsgrenzen exemplarisch an Messung 4 der Messreihe 2 (0,2 W) gezeigt.

**Abb. 49:** Ausschnitt der Temperaturdifferenzkurve einer Messung mit den ermittelten Leistungsgrenzen des Kalorimeters.

Fazit: Das Kalorimeter zeichnet sich im unteren Messbereich durch eine hohe Präzision und Richtigkeit aus. Aufgrund der Einzigartigkeit des Kalorimeters und der geringen Publikationszahl zu diesem Thema ist ein Vergleich schwierig. *Lewschin* und *Leitzbach* berichteten für ihre isoperibolen Reaktionskalorimeter bei gleichen α -, β - und k -Werten und unter Verwendung der DIN 32645 Bestimmungsgrenzen von: 0,23 W (*Lewschin*) und 1,29-1,48 W (*Leitzbach*). Allerdings lag bei diesen Kalorimetern ein größeres Volumen (1,1 bzw. 1,5 L) vor.

Zwei maßgebliche Unterschiede zwischen dem zur Validierung verwendeten Aufbau und dem Aufbau wenn das Kalorimeter für die Untersuchung von Reaktionen verwendet wird liegen vor. Zunächst wird es für die Untersuchung von Reaktionen mit einem Feststoff gefüllt, so dass eine deutlich geringere Kontaktfläche zwischen Wand und Reaktorinhalt besteht und somit der Wärmedurchgangswert niedriger sein wird. Hinzu kommt, dass ein anderer Deckel verwendet wird, wodurch der Wärmeverlust an die Umgebung beeinflusst sein kann. Die hohe Richtigkeit und die gleichbleibend geringe Streuung, legen jedoch deutlich eine Tauglichkeit für kalorimetrische Messungen mit genauen quantitativen Ergebnissen im unteren Leistungsbereich nahe.

6.4 Bestimmung von Einflussgrößen auf die Wärmemessung

6.4.1 Ermittlung des Leistungseintrags durch Reibung

In Vorversuchen konnte beobachtet werden, dass die Rotation des Reaktors eine Temperaturerhöhung im Ausgang des Mantels zur Folge hatte. Als Ursache konnte die Reibung zwischen dem Reaktor und den Wellendichtringen ausgemacht werden. Es wurde der drehgeschwindigkeitsabhängige Leistungseintrag durch Reibung ermittelt. Hierzu wurde der Reaktor bei einer Fließrate von 300 mL/min und einer Temperatur von 25 °C umspült. Nach Eintreten des thermischen Gleichgewichtes wurde aus dem Ruhezustand über 30 Minuten eine definierte Drehzahl eingestellt. Es wurde der Reibungseintrag von fünf unterschiedliche Drehzahlen (16,4, 27,28, 38,22, 49,15 und 58,9 U/min) je zwei Mal bestimmt. Für die Versuche wurde mit einem ungefüllten Reaktor gearbeitet. In Abb. 50 sind die Ergebnisse der Untersuchung graphisch aufgetragen.

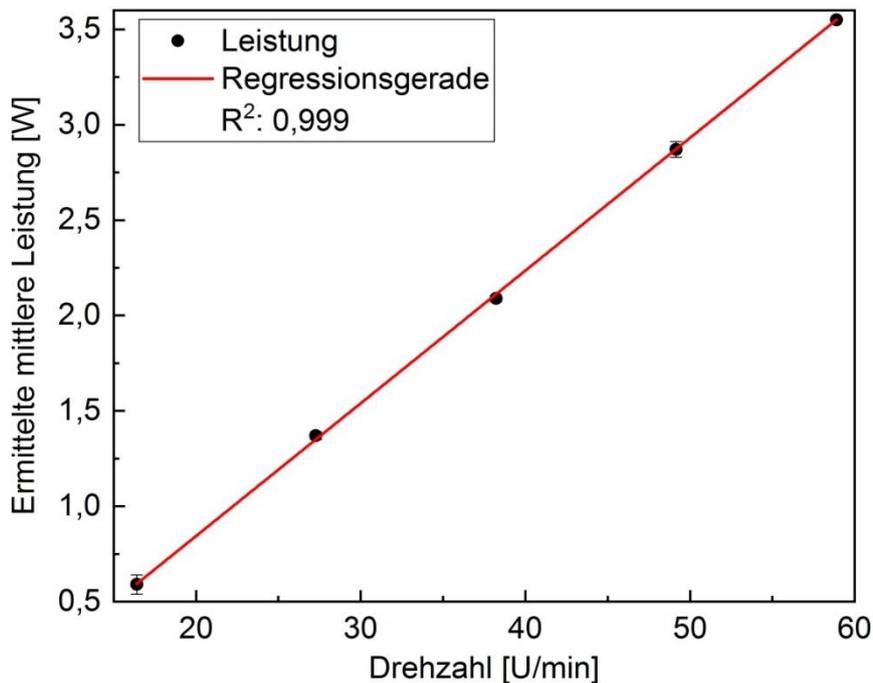


Abb. 50: Auftragung des experimentell bestimmten Leistungseintrags durch Reibung gegen die Rotationsgeschwindigkeit des Reaktors.

Wie dem Graphen zu entnehmen ist, ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Leistung und der Rotationsgeschwindigkeit. Dabei wurden Leistungen zwischen $0,6 \pm 0,05 \text{ W}$ und $3,57 \pm 0,0002 \text{ W}$ im Bereich der untersuchten Drehzahlen erhalten. Aus der zugrunde liegenden Geradengleichung folgt:

$$\dot{Q}_{\text{Reib}} = 0,07 \frac{\text{W} \cdot \text{min}}{\text{U}} \cdot f_{\text{rot}} - 0,55 \text{ W} \quad \text{Gl. 6.13}$$

6.4.2 Ermittlung des konduktiven Wärmeverlustes

Die Bauweise des Reaktors lässt Wärmeverluste prinzipiell nur konduktiv über die Reaktorwand zu. Die treibende Kraft hierbei ist der Temperaturunterschied zwischen der Reaktionsmasse/dem Reaktor und der Umgebung. Die experimentellen Bedingungen erlauben die Annahme, dass Wärmestrahlung nicht in einem signifikanten Maße auftritt.

Zur Bestimmung von Wärmeverlusten wurde ein vollfaktorieller statistischer Versuchsplan erstellt. Die untersuchten Einflussgrößen waren:

- Die Temperatur des Temperiermediums (25 und 60 °C)
- Die Drehgeschwindigkeit des Reaktors (30 und 58,9 U/min)

- Die eingetragene Leistung (10 und 40 W)

Zusätzlich wurden drei Center Points gemessen (Insgesamt 11 Experimente). Als Zielgröße wurde die ermittelte mittlere Leistung verwendet. Für die Versuche wurde der Reaktor mit 150,6 g demineralisiertem Wasser gefüllt. Es wurde bei einer konstanten Flussrate von 300,3 mL/min gearbeitet. Der Wärmeeintrag fand je über einen Zeitraum von 30 Minuten statt. In Abb. 51 sind die experimentell ermittelten Leistungskurven dargestellt.

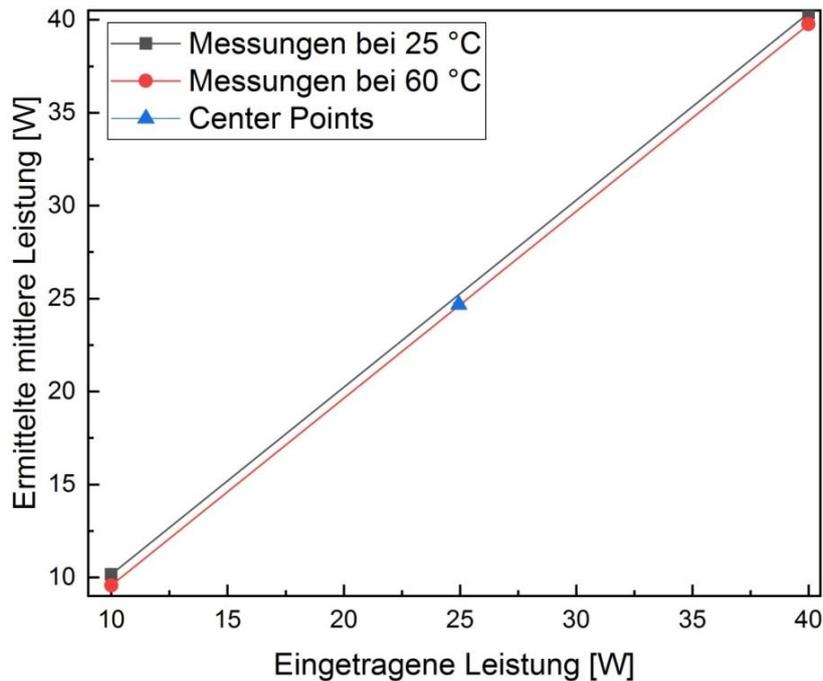


Abb. 51: Auftragung der ermittelten mittleren Leistung gegen die eingetragene Leistung bei 25 und 60 °C.

Die Experimente zeigten einen linearen Zusammenhang zwischen der ermittelten und der eingetragenen Leistung sowohl bei 25, als auch bei 60 °C. Die Verläufe der beiden Geraden sind nahezu parallel. Die Differenz der gemessenen Leistung beträgt 0,57 W (Eintrag 10 W) und 0,6 W (Eintrag 40 W). Die ermittelten Werte sind in Tab. 14 zusammengefasst.

Tab. 14: Ermittelte mittlere Leistungen und Abweichungen vom Sollwert.

Eingetragene Leistung [W]	Ermittelte Leistung (25 °C) [W]	Abweichung (25 °C) [%]	Ermittelte Leistung (60 °C) [W]	Abweichung (60 °C) [%]
10	10,17	1,7	9,6	4,0
40	40,36	0,9	39,76	0,6

Die Streuung lag bei allen Werten bei etwa 0,17 W. Die Center Points lagen im Mittel bei $24,68 \pm 0,11$ W was einer Abweichung von 1,1 % vom Sollwert (24,95 W) entspricht.

Die ermittelten Leistungen lagen bei 25 °C leicht oberhalb, bei 43 °C (Center Points) und 60 °C leicht unterhalb der Sollwerte. Die Temperaturdifferenz von 35 °C ist zu gering um den Effekt über eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit des Reaktormaterials zu erklären^[143–145]. Eine mögliche Erklärung könnten systematische Fehler durch die Pumpe oder bei der Berücksichtigung der temperaturabhängigen Dichteänderung des Temperiermediums sein. Da die Abweichungen vom Sollwert allerdings gering sind (0,17-0,4 W) ist auch die Messpräzision als Erklärung nicht auszuschließen. Insgesamt war auch ein Trend zu niedrigeren prozentualen Abweichungen mit steigender Leistung feststellbar.

Fazit: Es konnte ein linear von der Drehzahl abhängiger Leistungseintrag durch die Reibung nachgewiesen werden. Die Drehgeschwindigkeit des Reaktors zeigte jedoch bei den Versuchen zur Ermittlung des konduktiven Wärmeverlustes keinen nachweislichen Einfluss auf die Messungen. Vermutlich ließ sich dieser Faktor durch die Basislinienkorrektur nach Einstellung des thermischen Gleichgewichtes entfernen.

Der Leistungsverlust lag durch die Erhöhung der Temperatur von 25 auf 60 °C im Mittel bei 0,59 W. Der Verlust war bei niedrigem und hohem Leistungseintrag nahezu gleich.

6.5 Kalorimetrische Untersuchung von Testreaktionen

6.5.1 Bestimmung von Präzision und Richtigkeit durch die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

In dem Gas-Feststoff-Reaktionskalorimeter wurde die literaturbekannte Hydrolyse von Essigsäureanhydrid durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine der Standardtestreaktion zur Überprüfung der Genauigkeit von Kalorimetern. Vorteile liegen in der geringen Toxizität der Chemikalien, einer hohe Reaktionsenthalpie, der Irreversibilität der Reaktion sowie einer simplen Kinetik pseudo-erster Ordnung^[146,147]. Das Reaktionsschema ist in Abb. 52 dargestellt.

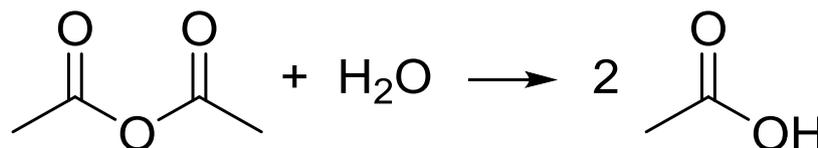


Abb. 52: Reaktionsschema der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid zu Essigsäure.

In der Literatur lassen sich diverse Werte für Reaktionsenthalpien finden. In Tab. 15 ist eine entsprechende Übersicht gegeben.

Tab. 15: Literaturwerte für molare Reaktionsenthalpien der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid^[148–154].

Quelle	Conn et al. [1942]	Wadso [1962]	Becker, Maelicke [1967]	Shatinsky [1993]	Zogg et al. [2003]	Setaram Instrumen- tation [2008]	Fritzler et al. [2013]
ΔH_{Hydr} [kJ/mol]	$-58,4 \pm 0,4$	$-58,6 \pm 0,4$	$-56,6 \pm 4,0$	$-60,20 \pm 0,02$	$-60,0 \pm 5,0$	$-57,7$	$-55,9$

Es fällt auf, dass die Werte über einen relativ weiten Bereich verteilt sind. Ebenso ist der Standardfehler teilweise sehr hoch oder nicht angegeben.

Für die Versuche wurden je 80 mL Wasser und ein Milliliter Essigsäure in dem Reaktor vorgelegt. Es folgte die Dosierung von Essigsäureanhydrid mittels einer Spritze. Die Zugabe erfolgte mit einer Kanüle durch das Rohrstück des Deckels, nachdem sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Die experimentelle Bestimmung der molaren Reaktionswärme erfolgte sechs Mal unter gleichen Bedingungen. Die Parameter sind in Tab. 16 zusammengefasst.

Tab. 16: Versuchsparameter und Einwaagen für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid.

Parameter	
Temperatur des Temperiermediums:	25 °C
Flussrate:	300,1 mL/min
Drehzahl des Reaktors:	40,6 U/min
Einwaage Essigsäureanhydrid:	
Versuch 1	22,16 g
Versuch 2	21,71 g
Versuch 3	21,89 g
Versuch 4	21,52 g
Versuch 5	22,92 g
Versuch 6	22,34 g

Es wurde sich gegen die maximale Drehzahl entschieden, da sich an den Wellendichtringen unter diesen Bedingungen rasch Verschleißerscheinungen einstellten. Die Temperaturverläufe der Versuche sind in Abb. 53 wiedergegeben.

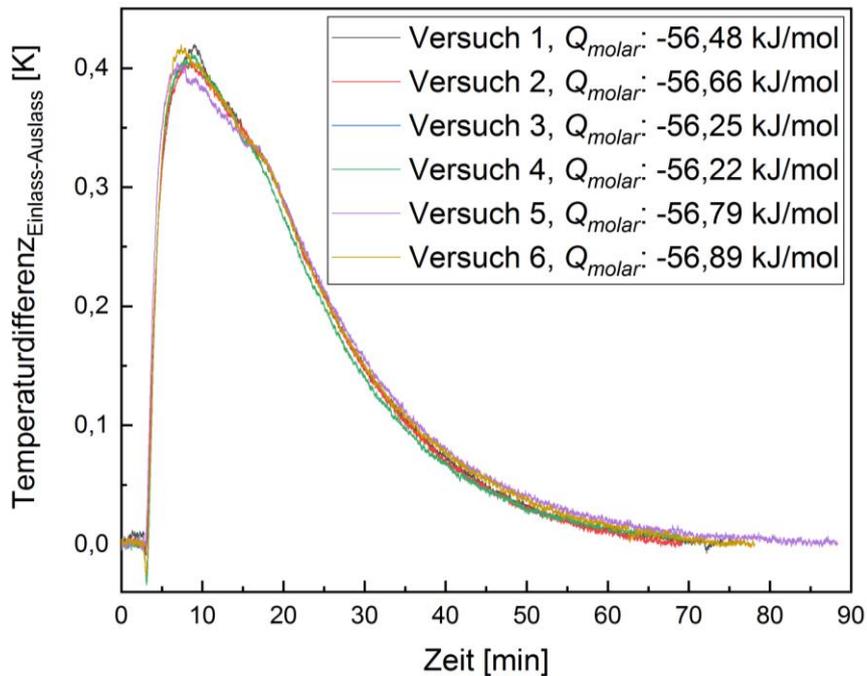


Abb. 53: Temperaturverläufe der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid (Messungen 1-6), inkl. molarer Reaktionsenthalpien.

Aus den ähnlichen Temperaturverläufen ist zu entnehmen, dass die Reaktion bei allen Messungen einen vergleichbaren Verlauf genommen hat. Direkt nach der Zugabe des Anhydrids findet ein endothermer Prozess, gefolgt von einem stark exothermen Prozess statt. Bei ersterem handelt es sich um die positive Lösungsenthalpie^[148]. Der Temperaturverlauf entspricht dem nach der Literatur erwarteten. Es wurde eine transparente Flüssigkeit erhalten.

Nach den Tests von David und Dixon waren die erhaltenen Werte normalverteilt (Signifikanzniveau 90 %) und ausreißerfrei (Signifikanzniveau 95 %). Im Mittel ergab sich eine molare Reaktionswärme von 56,55 kJ/mol. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Literaturwerte. Da die Literatur allerdings unterschiedliche Werte nennt ist es schwierig die Richtigkeit des Verfahrens anzugeben. In Bezug auf *Becker und Maelicke* ergibt sich mit 0,1 % die geringste Abweichung. Für *Shatinsky* die größte mit 6 %. Die Standardabweichung lag bei 0,26 kJ/mol (0,5 %). Möglicherweise konnte das Anhydrid durch die Spritze nicht quantitativ überführt werden. In dem Fall wären die bestimmten Ergebnisse niedriger als der wahre Wert.

6.5.2 Bestimmung der Präzision durch Gas-Feststoff-Reaktionen

Es sollte die Präzision des Kalorimeters anhand von Gas-Feststoff-Reaktionen untersucht werden. Die Bedingungen an die Reaktionen waren, dass eine ausreichende Exothermie vorliegt, kein gasförmiges Edukt entsteht und unter den gewählten Parametern Zersetzungsreak-

tionen weitestgehend ausgeschlossen werden können. Darüber hinaus sollten die Reaktionsenthalpien bekannt sein, um die Richtigkeit der Messungen abschätzen zu können. Geeignete Reaktionen wurden aus den Arbeiten von *Kaupp* gewählt. Der Forschungsschwerpunkt der Arbeitsgruppe lag bei lösungsmittelfreien organischen Feststoffreaktionen mit 100 %iger Ausbeute^[155–157].

6.5.3 Synthese von Ammoniumoxalat

Zur Durchführung einer Gas-Feststoff-Reaktion wurde die Synthese von Diammoniumoxalat Monohydrat aus Oxalsäure Dihydrat und Ammoniak gewählt. Das Reaktionsschema ist in Abb. 54 dargestellt.

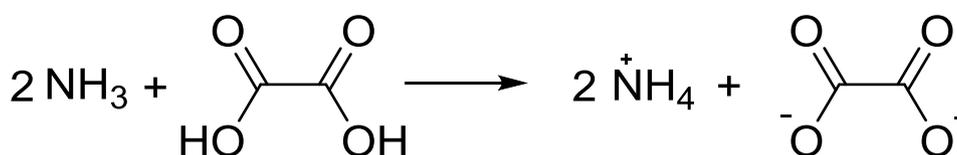


Abb. 54: Reaktionsschema der Bildung von Diammoniumoxalat aus Oxalsäure und Ammoniak.

Es handelt sich bei der betrachteten Reaktion um eine zweifache Deprotonierung, also um eine Säure-Base Reaktion. Die Salzbildung ist hierbei die Triebkraft der Reaktion. Nach dem Satz von Hess^[158] ließ sich die Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen bestimmen. Die Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer sind in Tab. 17 zusammengefasst.

Tab. 17: Standardbildungsenthalpien der beteiligten Stoffe zur Synthese von Diammoniumoxalat-Monohydrat^[159,160].

Substanz	Bildungsenthalpie ΔH_f^0 [kJ/mol]
Ammoniak (g)	−45,9
Oxalsäure Dihydrat (s)	−821,7
Diammoniumoxalat Monohydrat (s)	−1123,0

Es wurde eine Standardbildungsenthalpie von −209,5 kJ/mol ermittelt. Die experimentelle Bestimmung der Brutto-Reaktionswärme erfolgte sechs Mal unter gleichen Bedingungen. Die Parameter sind in Tab. 18 zusammengefasst.

Tab. 18: Versuchsparameter und Einwaagen für die Synthese von Diammoniumoxalat-Monohydrat.

Parameter	
Temperatur des Temperiermediums:	25 °C
Flussrate:	300,3 mL/min
Drehzahl des Reaktors:	40,6 U/min
Gasdruck:	2 bar
Einwaage Oxalsäure Dihydrat:	
Versuch 1	15,199 g
Versuch 2	15,132 g
Versuch 3	15,233 g
Versuch 4	15,128 g
Versuch 5	15,131 g
Versuch 6	15,110 g

Vorversuche zeigten, dass ein Druck von etwa 2 bar notwendig sei, um eine rasche Umsetzung zu erzielen. In Bezug auf Oxalsäure Dihydrat (M: 126,07 g/mol^[161]) ergab sich eine Bruttoreaktionswärme von -1661,78 kJ/kg. Die Temperaturverläufe der Versuche sind in Abb. 55 wiedergegeben.

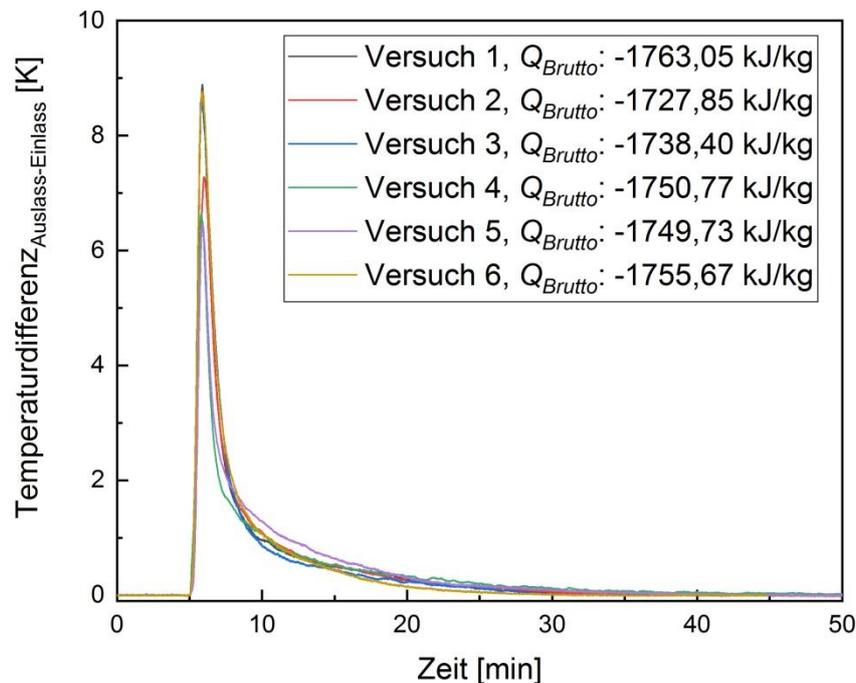


Abb. 55: Temperaturverläufe der Synthesen von Diammoniumoxalat-Monohydrat (Messungen 1-6), inkl. Brutto-Reaktionsenthalpien.

Aus den ähnlichen Temperaturverläufen ist zu entnehmen, dass die Reaktion bei allen Messungen einen vergleichbaren Verlauf genommen hat. Direkt nach der Zugabe des Ammoniaks (5 Min.) findet ein stark exothermer Prozess statt. Entsprechendes wurde bei einer Säure-Base Reaktion erwartet. Danach fällt die Temperatur kontinuierlich ab. Die Reaktion ist nach 30-50 Minuten beendet. Es wurde ein farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Über IR-Aufnahmen und dem Vergleich mit einem Standard konnte Ammoniumoxalat Monohydrat identifiziert werden. Charakteristische IR-Banden des Eduktes waren in den Produktspektren nicht auffindbar (vgl. Anhang).

Nach den Tests von David und Dixon waren die erhaltenen Werte normalverteilt (Signifikanzniveau 90 %) und ausreißerfrei (Signifikanzniveau 95 %). Im Mittel wurde eine Bruttowärme von $-1747,58 \text{ kJ/kg}$ erhalten. Damit lag der ermittelte mittlere Wert 5,2 % oberhalb von der Standardbildungsenthalpie. Die Standardabweichung lag bei $12,6 \text{ kJ/kg}$ (0,7 %). Die Abweichung zur Standardbildungsenthalpie liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in physikalischen Prozessen begründet. Denkbare Einflüsse könnten Kristallisations- und Phasenumwandlungsprozesse sein. Am wahrscheinlichsten ist jedoch, dass die zusätzliche Wärmemenge auf Wechselwirkungen (Lösung/Deprotonierung) zwischen dem Ammoniak und dem freiwerdenden Kristallwasser des Eduktes zurückzuführen ist. Es wurde beobachtet, dass eine Druckerhöhung nach Beendigung der Reaktion zu einer Freisetzung von Wärme führt. Diese Beobachtung konnte mit einem leeren Reaktor nicht gemacht werden. Eine Erklärung über die druckabhängige Löslichkeit des Ammoniaks in dem vorhandenen Wasser ist naheliegend und stützt die zuvor aufgestellte Hypothese. Ferner lässt sich festhalten, dass durch eine genauere Druckeinstellung die Präzision wahrscheinlich weiter verbessert werden könnte.

6.5.4 Synthese von Urotropin

Als zweite Testreaktion diente die Synthese von Urotropin (Hexamethylentetramin) aus Ammoniak und Paraformaldehyd (PFA). Das Reaktionsschema ist in Abb. 56 dargestellt.

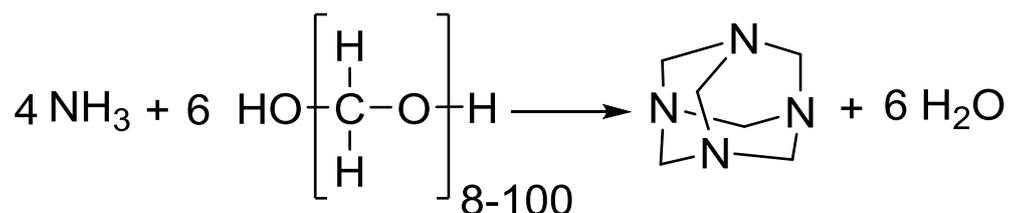


Abb. 56: Reaktionsschema der Bildung von Urotropin aus Paraformaldehyd und Ammoniak.

Die dargestellte Reaktion läuft in mehreren Schritten ab. Die Bildung von Wasser ist hierbei die treibende Kraft. Urotropin wird in der organischen Synthese aber auch als Konservierungsmittel in der Lebensmittelindustrie verwendet. Obwohl es seit Jahrzehnten industriell hergestellt und erforscht wird ist der exakte Reaktionsmechanismus noch nicht geklärt. In der Literatur werden hauptsächlich zwei Reaktionspfade ausgehend von wässriger Ammoniaklösung diskutiert^[162–164]. Bei der Vorlage von festem PFA ist der erste Schritt die Freisetzung von Formaldehyde durch die Zersetzung des Polymers. Durch Erwärmen und in der Anwesenheit von Wasser und Hydroxidionen kann die Zersetzung innerhalb weniger Minuten ablaufen^[165]. Die Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer sind in Tab. 19 zusammengefasst.

Tab. 19: Standardbildungsenthalpien der beteiligten Stoffe zur Synthese von Urotropin^[166–168].

Substanz	Bildungsenthalpie ΔH_f^0 [kJ/mol]
Ammoniak (g)	–45,9
Paraformaldehyd (s)	–179,2 (pro Monomereinheit)
Wasser (l)	–285,8
Urotropin (s)	124,1

Es wurde eine Standardbildungsenthalpie von –331,9 kJ/mol ermittelt. Die experimentelle Bestimmung der Brutto-Reaktionswärme erfolgte sechs Mal unter gleichen Bedingungen. Die Parameter sind in Tab. 20 zusammengefasst.

Tab. 20: Versuchsparameter und Einwaagen für die Synthese von Urotropin.

Parameter	
Temperatur des Temperiermediums:	25 °C
Flussrate:	300,3 mL/min
Drehzahl des Reaktors:	40,6 U/min
Gasdruck:	0,5 bar
Einwaage PFA:	
Versuch 1	30,185 g
Versuch 2	30,526 g
Versuch 3	30,274 g
Versuch 4	30,055 g
Versuch 5	30,190 g
Versuch 6	30,245 g

In Bezug auf PFA (M: 30,03 g/mol^[169] pro Monomereinheit) ergab sich, unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer, eine Brutto-Reaktionswärme von $-1842,05$ kJ/kg. Die Temperaturverläufe der Versuche sind in Abb. 57 wiedergegeben.

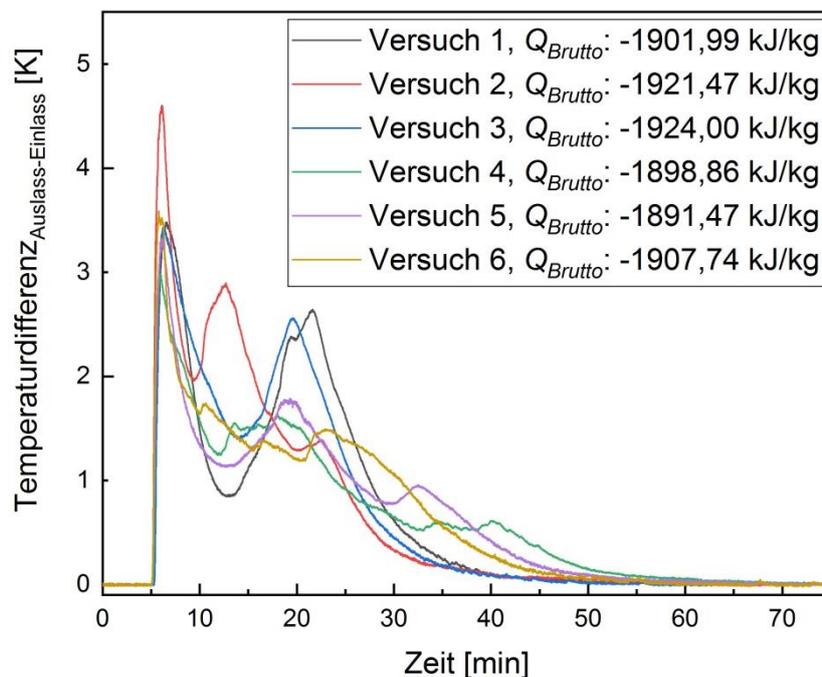


Abb. 57: Temperaturverläufe der Synthesen von Urotropin (Messungen 1-6), inkl. Brutto-Reaktionsenthalpien.

Den Temperaturkurven ist direkt zu entnehmen, dass die Reaktion in mehreren Schritten abläuft. Unmittelbar nach Zugabe des Ammoniaks (5 Min.) findet der exothermste Prozess statt. In den meisten Kurven sind ein bis zwei weitere Peaks (10-40 Min.) enthalten. Es ist zu vermuten, dass die Zersetzung des PFA über einen signifikanten Zeitraum der Reaktion stattfindet. Dies ist begründet in der unterschiedlichen Kettenlänge des Polymers. Vermutlich ist die Zersetzungsgeschwindigkeit des PFA auch für die unterschiedlichen Kurvenverläufe zuständig. Da dieser Prozess das Edukt (Formaldehyd) für die Synthese liefert und durch das Reaktionsprodukt Wasser katalysiert wird könnten schon leichte Unterschiede in der Temperatur oder der Luftfeuchtigkeit die Zersetzungsgeschwindigkeit und damit die Wärmefreisetzungsrates beeinflussen.

Insgesamt dauert die Umsetzung etwa 50-70 Minuten. Es wurden weiße Kristalle in einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die Kristalle erwiesen sich als wasserlöslich. Durch NMR-Aufnahmen konnten Urotropin und Wasser identifiziert werden (vgl. Anhang).

Nach den Tests von David und Dixon waren die erhaltenen Werte normalverteilt (Signifikanzniveau 90 %) und ausreißerfrei (Signifikanzniveau 95 %). Im Mittel wurde eine Bruttowärme von $-1907,59$ kJ/kg erhalten. Damit lag der ermittelte mittlere Wert 3,6 % oberhalb von der Standardbildungsenthalpie. Die Standardabweichung lag bei 12,9 kJ/kg (0,7 %). Bei dieser Reaktion sind, durch die Freisetzung von sechs Äquivalenten Wasser thermisch signifikante Wechselwirkungen (Lösungs-, Kristallisations-, Phasenumwandlungsprozesse,...) sehr wahrscheinlich. Auch hier führte eine Erhöhung des Ammoniakdrucks nach der Reaktion zu einer Wärmefreisetzung.

6.5.5 Statistische Untersuchung der Robustheit bei 60 °C

Es sollte ermittelt werden wie stark sich die freigesetzte Wärmemenge, die Drehzahl und die Flussrate bei 60 °C auf die Messungen auswirken. Eine Temperatur von 60 °C wurde vorbereitend auf die im nachfolgenden Kapitel beschriebenen Versuche gewählt. Es wurde ein statistischer Versuchsplan erstellt. Als Testreaktion wurde die Urotropinsynthese gewählt. Konstante Bedingungen waren eine Temperatur des Temperiermediums von 60 °C und ein Ammoniakdruck von 1,5 bar während der Reaktion. Die Faktoren des Versuchsplans sowie die Antworten sind in Tab. 21 enthalten.

Tab. 21: Faktoren und Antworten (grau) des vollfaktoriellen statistischen Versuchsplans zur Überprüfung der Robustheit.

Versuch	Einwaage [g]	Volumenstrom [mL/min]	Drehzahl [U/min]	Brutto-Reaktionswärme [kJ/kg]	Abweichung zu H_B^0 [%]
1	30,533	600	30,1	-1855,22	0,71
2	30,286	1200	58,9	-1841,94	0,01
3	60,232	600	58,9	-1840,48	0,08
4	60,367	600	30,1	-1843,77	0,09
5	30,38	600	58,9	-1854,1	0,65
6	45,398	900	44,4	-1844,32	0,12
7	60,233	1200	58,9	-1887,11	2,45
8	30,44	1200	30,1	-1813,82	1,53
9	45,196	900	44,4	-1840,18	0,10
10	60,137	1200	30,1	-1827,31	0,80

Es konnte in dem untersuchten Bereich keine statistisch relevante Abhängigkeit zwischen den Faktoren und den Antworten gefunden werden. Im Mittel wurde eine Brutto-Reaktionswärme von $-1844,83$ kJ/kg gemessen. Die Standardabweichung lag bei $19,15$ kJ/kg (0,8 %). Damit konnte, in Bezug auf die Versuche zur Urotropinsynthese bei 25 °C, kein Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Präzision gefunden werden. Die Differenz zur Standardbildungsenthalpie ($-1842,04$ kJ/kg) liegt bei 0,7 %.

Zu den Ergebnissen der Urotropinsynthesen bei 25 °C ($-1907,59$ kJ/kg) liegt eine Differenz von 3,3 % vor. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Reaktionsdauer und der Annahme eines mittleren Wärmeverlustes von $0,59$ W bei 60 °C Temperiermitteltemperatur im Vergleich zu Versuchen bei 25 °C (Kapitel 6.4.2) ergab sich temperaturbedingt ein mittlerer Verlust an Bruttoreaktionswärme von $-19,4 \pm 2,6$ kJ/kg. Unter Berücksichtigung dieses Wertes läge die mittlere Bruttoreaktionswärme bei $-1864,2$ kJ/kg. Damit würde die Differenz nur noch 2,3 % betragen. Möglicherweise waren die konduktiven Wärmeverluste aufgrund des Temperaturunterschiedes jedoch noch deutlich höher. Die Quantifizierung des Wärmeverlustes erfolgte bei maximal 40 W (vgl. Kapitel 6.4.2). In den Experimenten wurden Leistungen bis 330 W erreicht. Die damit einhergehenden Temperaturdifferenzen (~ 8 K) könnten zu signifikant höheren Wärmeverlusten geführt haben. Es kann anhand der Datenlage jedoch nicht differenziert werden ob, bzw. in welchem Maße, Wärmeverluste oder physikalische Effekte wie Änderungen der Löslichkeit die geringere Differenz im Vergleich mit den Versuchen bei 25 °C

bewirkt haben. Einen möglicherweise bedeutenden Einfluss bei der Messung niedrigerer Bruttoreaktionswärmen könnte auch die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Gasstrom gespielt haben. Da das Ammoniak bei Raumtemperatur zudosiert wurde, muss ein Teil der im Reaktor vorhandenen Wärme aufgebracht worden sein, um das Gas zu erwärmen.

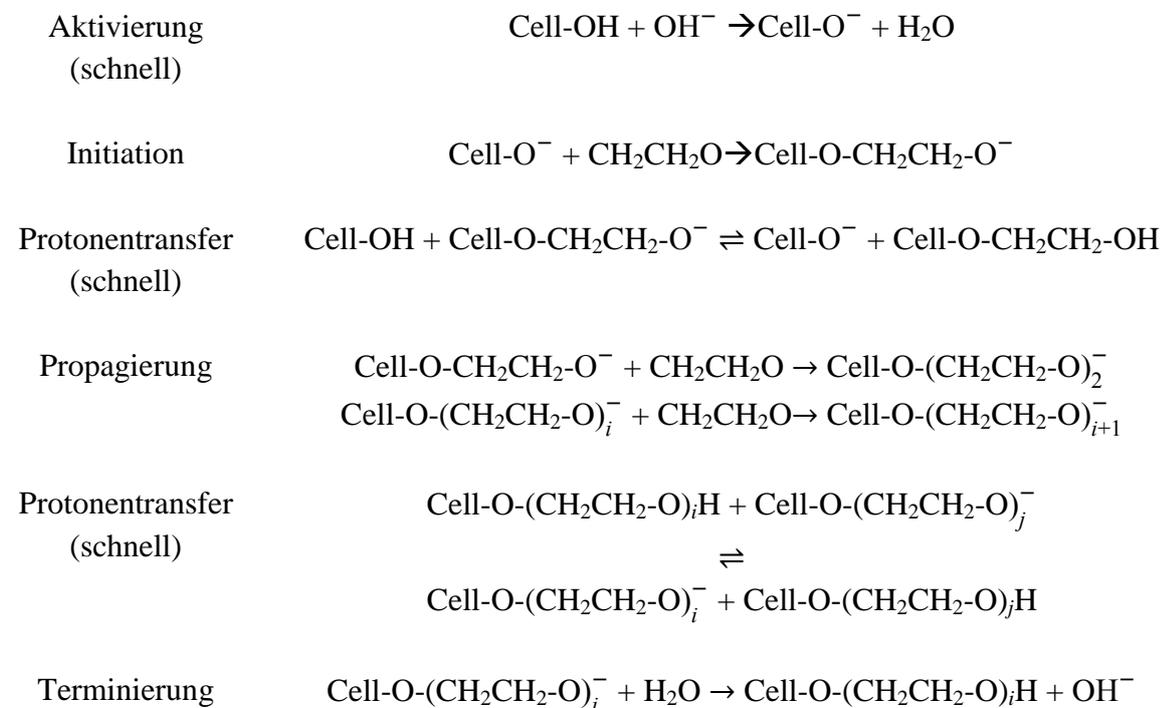
Fazit: Die Hydrolyse des Essigsäureanhydrids zeigt je nach Referenzwert (Messfehler: 0,1-6 %) und im Vergleich zu kommerziellen quasi-isoperibolen Reaktionskalorimetern (Messfehler: 3-10 %) eine sehr gute bis akzeptable Richtigkeit des Kalorimeters auf. Die zentrale Zielgröße der vorgestellten Untersuchungen war die Präzision. Mit einer Standardabweichung von 0,5 % (Hydrolyse von Essigsäureanhydrid), 0,7 % (Ammoniumoxalatsynthese) und 0,7 % (Urotropinsynthese) liegt die ermittelte Präzision auf dem Niveau moderner kommerzieller Reaktionskalorimeter (Herstellerangaben bis ± 1 %)^[142]. Durch die statistische Untersuchung von potentiellen Einflussgrößen (Drehzahl, Fließgeschwindigkeit, freigesetzter Wärmemenge) zeigte sich weiter, dass die Bruttoreaktionswärme der Urotropinsynthese und damit auch die Präzision (0,7 %) in dem betrachteten Bereich der Versuchsparameter unabhängig von diesen waren.

6.6 Kalorimetrische Untersuchung der ionischen Polymerisation von Ethylenoxid an Alkalicellulose

6.6.1 Hydroxyethylcellulose (HEC)

Bei dem Polysaccharid Cellulose handelt es sich um das am häufigsten in der Natur vorkommende organische Polymer. Aufgrund seiner enormen Verfügbarkeit spielt es eine bedeutende Rolle auf dem Gebiet der biokompatiblen Produkte^[170]. Relevante Vertreter dieser Gruppe sind die Etherderivate der Cellulose. In der Literatur erschienen sie zuerst im Jahre 1905^[171], gefolgt von Patenten^[172,173] in den 1910er und ihrer industriellen Nutzung in den 1920er Jahren. Celluloseether sind nicht-toxische, meist wasserlösliche, farblose bis gelbliche Pulver oder Granulate. Ein wirtschaftlich bedeutendes Produkt ist die Hydroxyethylcellulose (HEC). Anwendung findet sie vor allem als Verdickungsmittel und Stabilisator im Baugewerbe und in der kosmetischen sowie der Farbindustrie^[174,175].

Die Herstellung erfolgt durch Ethoxylierung von Alkalicellulose. Diese entsteht durch Deprotonierung der Hydroxygruppen von Cellulose in alkalischer Lösung. Das Reaktionsschema lautet:



Standardmäßig findet die Reaktion in einem inerten Lösungsmittel (Isopropanol, tert.-Butanol, Aceton) beginnend bei niedrigen Temperaturen (~25 °C) statt. Im Verlauf der Reak-

tion wird die Temperatur erhöht (~100 °C). Die Reaktion findet im Batch- oder Semibatch-Betrieb statt. Es werden Ausbeuten im Bereich von 40-70 % erzielt. Über die Menge an zur Verfügung gestelltem Ethylenoxid kann der molare Grad an Substitution auf etwa 1,5-3,5 eingestellt werden. Mehrfache Ethoxylierungen sind ebenfalls möglich. In der Literatur wird die Reaktion als hochexotherm bezeichnet^[174]. Vergleichbare Reaktionen (Ethoxylierung von Alkoholen) liefern Reaktionswärmen von -95 und -92 kJ/mol^[176,177]. In Abb. 58 ist die Struktur von Hydroxyethylcellulose wiedergegeben.

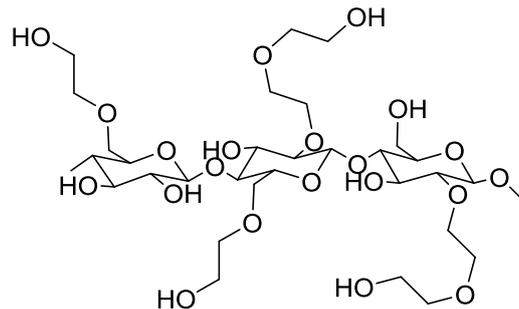


Abb. 58: Struktur von HEC.

Eine kalorimetrische Untersuchung der Reaktion erwies sich bisher aufgrund der Zähigkeit der Reaktionsmasse als problematisch.

Das Ziel der im Folgenden beschriebenen Untersuchung war es die Reaktionswärme der HEC-Synthese unter industrienahen Bedingungen zu bestimmen. In Abstimmung mit dem Kooperationspartner SE Tylose wurde folgende Prozedur beschlossen:

Vorlage von 5 g Zellstoff (Fichte) in den Reaktor. Zugaben von 46,46 mL (38,02 g) Lösungsmittel (tert.-Butanol, Isopropanol, H₂O) und 1,43 g Natriumhydroxid. Dreimalige Evakuierung der gesamten Anlage inklusive Reaktor (100 mbar, über je 5 Min.) und anschließende Flutung mit Stickstoff. Einstellen der Temperatur des Temperiermediums auf 60 °C. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichtes, Zugabe von 5 g Ethylenoxid.

6.6.2 Untersuchungen zum Bewegungsverhalten der Reaktionsmasse

Zunächst wurde das Bewegungsverhalten des Gemisches von Cellulose, Lösungsmittel und Natriumhydroxid untersucht. Hierzu wurden die Komponenten in dem Plexiglasreaktor vermengt. Es wurde eine zähe weiße bis leicht gelbliche Masse erhalten. Anfangs wurde beobachtet wie sich verschiedene Drehzahlen auswirkten. Danach wurde der Einfluss der Zugabe von Stahlkugeln und einer Stahlstange in den Reaktor studiert. Es konnte beobachtet werden,

dass sich kugelförmige und längliche Einheiten von Alkalicellulose bildeten. Bei Drehzahlen unter 40 U/min fand neben einer Rollbewegung auch ein Rutschen an der Reaktorwand statt. Höhere Drehzahlen führten vollständig zu einer Rollbewegung. Darüber hinaus verschwanden die kugelförmigen Einheiten zu Gunsten von größeren länglichen. Ein Haften an der Reaktorwand fand nur in sehr geringem Maße statt. Befand sich zusätzlich eine Stahlstange (d: 10 mm, l: 200 mm) in dem Reaktor wurde die Alkalicellulose in einer etwa 2 mm dicken Schicht an der Reaktorwand verteilt. Höhere Drehzahlen führten zu einer schnelleren und gleichmäßigeren Verteilung. Die Zugabe von Stahlkugeln (Durchmesser: 15 mm, 8-15 Stk.) hatte einen ähnlichen Effekt. Da die Kugeln sich jedoch nicht gleichmäßig im Reaktor verteilten blieb ein Teil der Alkalicellulose stets unberührt von ihnen. Da eine gute Durchmischung insbesondere im Hinblick auf eine gleichmäßige Verteilung des Natriumhydroxid gewünscht war wurde beschlossen alle weiteren Experimente bei maximaler Drehzahl (58,9 U/min) durchzuführen.

Anschließend fanden die beschriebenen Versuche mit und ohne Stahlstange im Kalorimeter statt. Vor Beginn wurde wie im vorigen Kapitel beschrieben evakuiert und eine Inertgasatmosphäre erzeugt. In Abb. 59 sind Aufnahmen der Reaktionsmasse im Stahlreaktor gezeigt.



Abb. 59: Alkalicellulose im Stahlreaktor nach 10 minütiger Rotation (58,9 U/min). In der rechten Aufnahme wurde zusammen mit der Reaktionsmasse eine Stahlstange in den Reaktor gegeben.

6.6.3 Versuche zur kalorimetrischen Bestimmung der ionischen Polymerisation von EO an Alkalicellulose

Die in Kapitel 6.7.1 beschriebene Synthese wurde in einem Prüflabor der Firma Consilab (Frankfurt a. M.) in dem Gas-Feststoff-Reaktionskalorimeter durchgeführt. Das R&I-Fließschema der verwendeten Anlage ist in Abb. 60 dargestellt. Das *Labview 2018* Skript welches zur Aufzeichnung der Temperatur genutzt wurde, wurde zur Messung und Registrierung der Daten einer Analysenwaage erweitert.

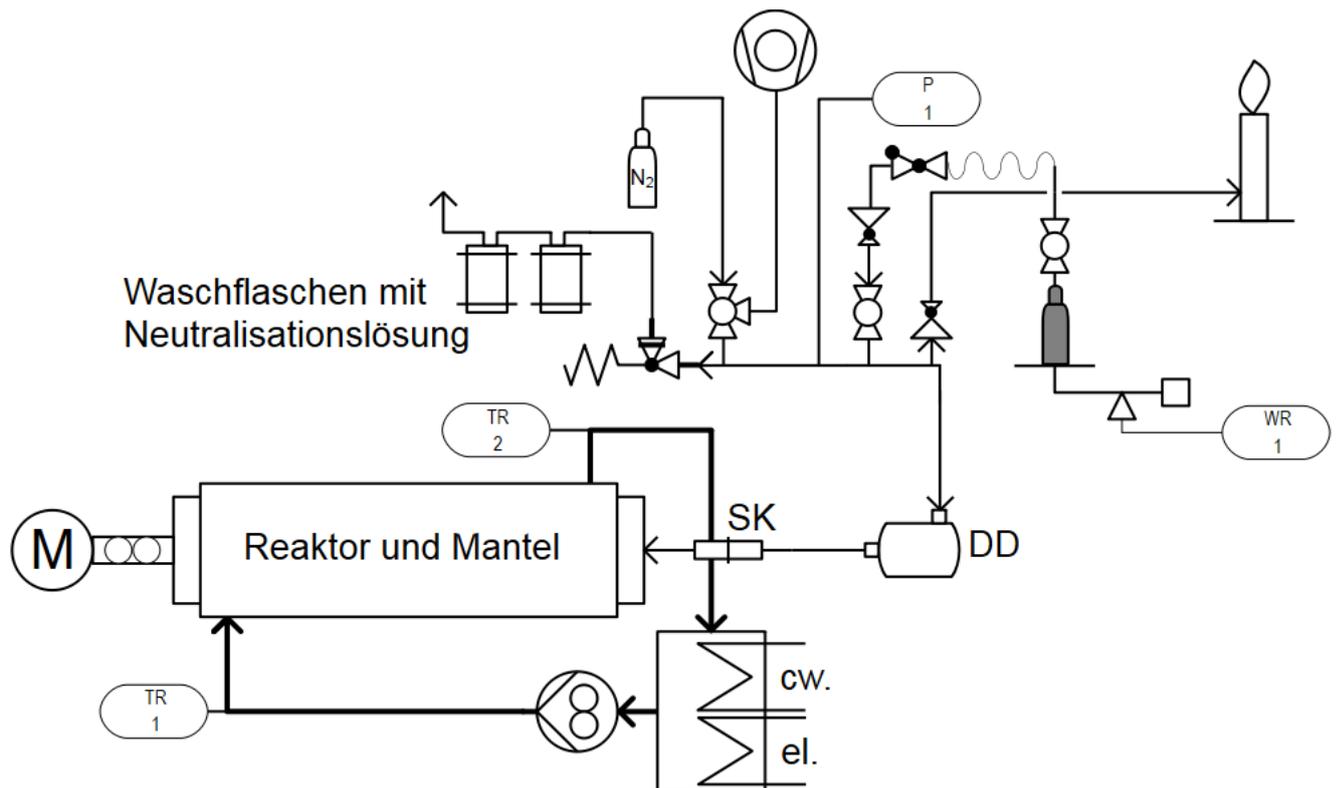


Abb. 60: R&I-Fließschema des Kalorimeters und der zugehörigen Anlage zur Untersuchung der Polymerisation von Ethylenoxid an Alkalicellulose. Enthält Reaktor und Mantel mit Doppelgelenk und Motor, Temperierkreislauf mit Thermostat (el: Elektrischer Heizer, cw: Wasserkühlung), Zahradpumpe und Temperaturfühler (TR: Temperatur, Registrierung) und Dosierstrecke mit Schnellkupplung (SK), Drehdurchführung (DD) und Sicherheitsventil mit angeschlossenen Waschflaschen (mit 30 %iger Schwefelsäure), digitalem Druckanzeiger sowie Leitungen mit Kugelhähnen für Stickstoff, Reaktionsgas (grau) auf Waage (WR: Gewicht, Registrierung) mit Rückschlag- und Feinventil, und Entsorgung überschüssigen Gases über eine Fackel.

Das Ethylenoxid befand sich in einer Stahlbombe welche auf einer Analysenwaage stand. Die Bombe war mit einem Kugelhahn versehen der über ein gewundenes 1/16tel Zoll Rohr mit der Dosierstrecke verbunden war. Vor dem Versuch wurde in der Bombe mittels Stickstoff ein Druck von 10 bar eingestellt. Nach dem Aufbau der Apparatur wurde ein Drucktest (50 bar Stickstoff) durchgeführt. Die Reaktion sollte zunächst ohne Stahlstange im Reaktor stattfinden, da befürchtet wurde, dass durch das Walzen die Vermischung der Edukte verringert wird.

Bei einer Zugabe von 5 g Ethylenoxid würde, bei einer Reaktionsenthalpie von $-95 \text{ kJ/mol}^{[176]}$, eine Wärmemenge von etwa 10,8 kJ freigesetzt werden. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb der in Kapitel 6.5.3 und 6.5.4 beschriebenen Reaktionswärmen. Eine Temperaturkontrolle unter gleichen Betriebsbedingungen sollte insofern möglich sein. Da allerdings kaum Literatur zu diesem Thema vorliegt und die Vergleichswerte lediglich auf ähnlichen Reaktionen beruhen, wurde zunächst von einer potentiell höheren Reaktionswärme aus-

gegangen. Infolge dessen wurde für den ersten Versuch eine Flussrate des Temperiermediums von 1000 mL/min gewählt. Die Versuchsbedingungen der ersten Synthese sind in Tab. 22 zusammengefasst.

Tab. 22: Versuchsparameter und Einwaagen der Synthese von Hydroxyethylcellulose (Versuch 1).

Parameter	
Temperatur des Temperiermediums:	60 °C
Flussrate:	1000 mL/min
Drehzahl des Reaktors:	58,9 U/min
Einwaage:	
Cellulose	5,02 g
Lösungsmittel	38,02 g
Natriumhydroxid	1,42 g
Ethylenoxid	5,13 g

Cellulose, Lösungsmittel und Natriumhydroxid wurden in dem Reaktor vermengt. Dieser wurde verschlossen, in den Mantel eingebracht und über den Deckel mit der Apparatur verbunden. Nach Einstellung der Inertgasatmosphäre begann die Erwärmung des Temperiermediums, wie auch die Rotation des Reaktors. Die Dosierung des Ethylenoxids erfolgte nach Einstellung des thermischen Gleichwichts (etwa drei Stunden). Hierzu wurde zunächst der Kugelhahn an der Stahlbombe geöffnet. Es folgte die langsame Öffnung des Feinventils bis die Waage die gewünschte Masse anzeigte. Anschließend wurden Kugelhahn und Feinventil wieder geschlossen. Der Druck stieg unmittelbar nach der Zudosierung des Ethylenoxids von 2,0 auf 2,6 bar. Bei Beendigung der Reaktion lag dieser bei 1,6 bar.

Es war kein signifikanter exothermer Prozess in den Temperaturkurven (Abb. 61) zu erkennen. Der Versuch wurde nach einer Stunde abgebrochen.

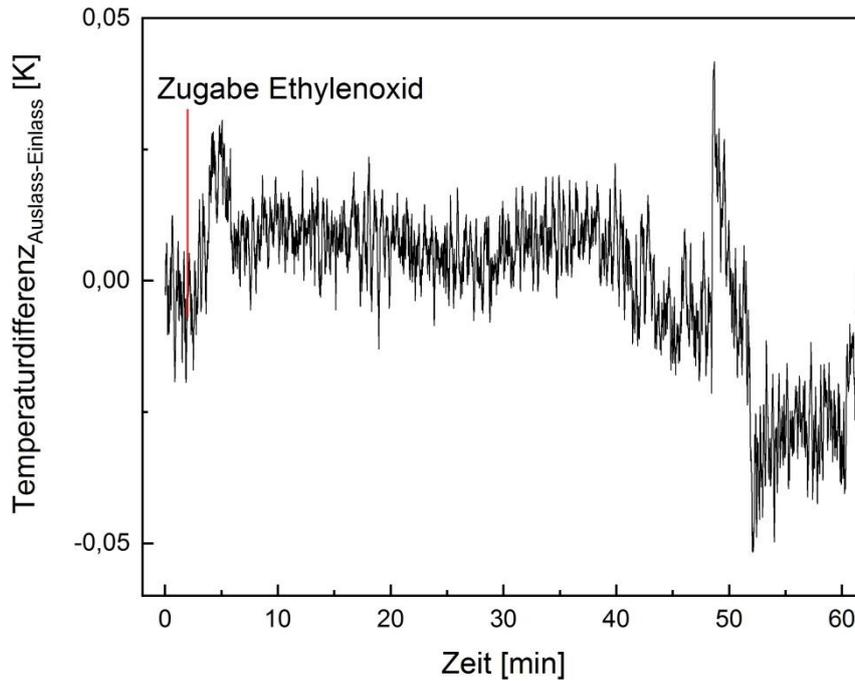


Abb. 61: Temperaturkurve während der Synthese von Hydroxyethylcellulose (Versuch 1).

In der Temperaturkurve (Abb. 61) ist ein geringer Anstieg ($\Delta T \approx 0,025$ K) kurz nach der Zugabe des Ethylenoxids erkennbar. Hierbei könnte es sich um einen exothermen Prozess handeln. In diesem Größenordnungsbereich können Schwankungen der Umgebungstemperatur als Erklärung jedoch auch nicht ausgeschlossen werden. Die Signale gegen Ende der Messung (ab 48 Min.) sind vermutlich auch auf solche Schwankungen zurückzuführen. Sie erschienen nur im Ausgangssignal, womit der Thermostat und die Pumpe als Ursache der Schwankungen ausscheiden.

Bei der Öffnung des Systems über die Brennerflamme zeigte sich, dass noch eine signifikante Menge Ethylenoxid im System vorhanden gewesen war. Es wurde allerdings auch keine vollständige Umsetzung des Ethylenoxids erwartet. Eine Drucktest nach dem Versuch zeigte keine Undichtigkeiten im System auf.

Es wurde vermutet, dass die Wärmeproduktionsrate der Reaktion nicht ausreicht um bei den gewählten Flussraten ein auswertbares Signal zu erzeugen. Für den nächsten Versuch wurde eine niedrigere Flussrate gewählt. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 23 zusammengefasst.

Tab. 23: Versuchsparameter und Einwaagen der Synthese von Hydroxyethylcellulose (Versuch 2).

Parameter	
Temperatur des Temperiermediums:	60 °C
Flussrate:	300,1 mL/min
Drehzahl des Reaktors:	58,9 U/min
Einwaage:	
Cellulose	5,07 g
Lösungsmittel	38,0 g
Natriumhydroxid	1,43 g
Ethylenoxid	5,17 g

Es wurde wie bei Versuch 1 beschrieben verfahren. Vor der Dosierung lag der Druck bei 1,9 bar. Er stieg nach der Zugabe auf 2,5 bar an und fiel auf 1,6 bar zum Ende des Versuches. Die erhaltene Temperaturkurve ist in Abb. 62 wiedergegeben.

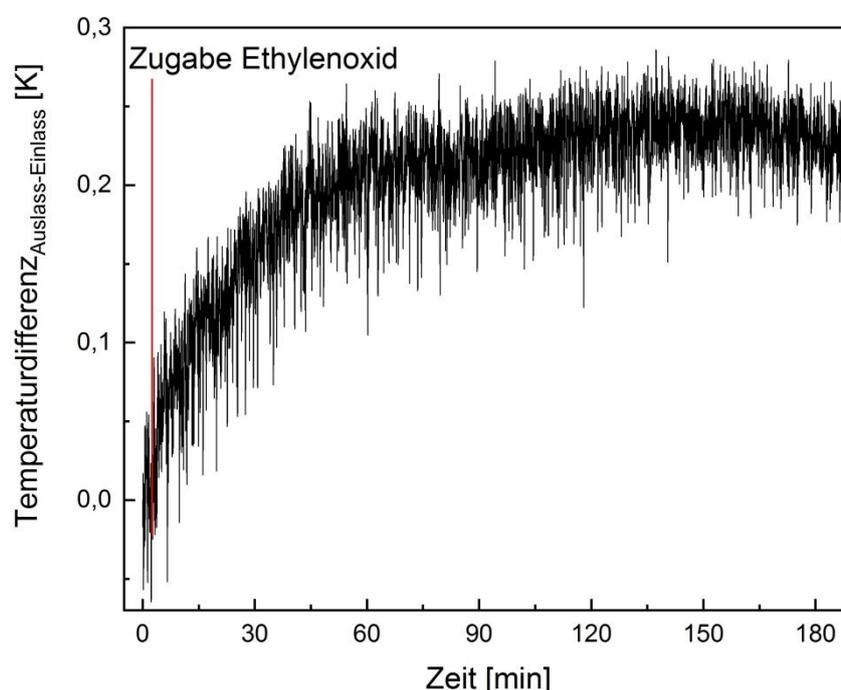


Abb. 62: Temperaurkurve während der Synthese von Hydroxyethylcellulose (Versuch 1).

Direkt nach der Zugabe begann die Temperatur langsam anzusteigen. Nach etwa einer Stunde stellte sich nach einem Temperaturanstieg von ungefähr 0,22 K ein Gleichgewicht ein. Die Zugabe des Ethylenoxids erfolgte auch hier nach Einstellung des thermischen Gleichgewichtes (etwa 3 Stunden). Da es nicht wieder zu einem Abfall der Temperatur kam konnten keine

sinnvollen Integrationsgrenzen bestimmt werden. Der Temperaturverlauf kann nicht eindeutig erklärt werden. Möglicherweise überlagern sich in dem aufgenommenen Signal die Reaktion und eine Temperaturänderung im Raum. Auch bei diesem Versuch wurde qualitativ noch eine signifikante Menge EO über die Brennerflamme beobachtet.

Während beider Versuche verfärbte sich die Alkalicellulose gelb. Die Druckänderungen lassen auf einen Umsatz an Ethylenoxid schließen. Es zeigte sich, dass ein Teil des Ethylenoxids in der Dosierstrecke polymerisiert ist. Nach dem zweiten Versuch war diese soweit zugesetzt, dass sie verstopfte. Somit war die korrekte Bestimmung der Reaktionswärme nicht möglich. Während der Aufheizphase wird ein Teil des Lösungsmittels in die Dosierstrecke gelangt sein. Möglicherweise begünstigte hier die Anwesenheit von Wasser und Alkoholen die Polymerisation des Epoxids.

Fazit: Die durchgeführten Versuche lassen darauf schließen, dass eine kalorimetrische Messung an dem System möglich ist, jedoch müssten apparative Korrekturen vorgenommen werden. Sinnvoll erscheint eine Verkürzung der Dosierstrecke. Durch die Verwendung eines Rückschlagventils vor dem Reaktor könnte der Verlust von Lösungsmittel unterbunden werden. In diesem Fall müsste darauf geachtet werden, dass ein unkontrollierter Druckanstieg im Reaktor weiterhin zu einer Entlastung führt. Evtl. könnte auch ein Aufbau gewählt werden bei dem eine mit der exakt benötigten Menge Ethylenoxids gefüllte Gasmaus über ein Magnetventil direkt mit dem Deckel verbunden wird.

7 Ausblick

Das Gas-Feststoff-Reaktionskalorimeter wurde charakterisiert, validiert und an diversen Testreaktionen erprobt. Es konnte gezeigt werden, dass die Apparatur unter den für sie vorgesehenen Bedingungen im Leistungsbereich moderner Reaktionskalorimeter arbeitet. Die nächsten Schritte wären Erweiterungen der technischen Möglichkeiten der Apparatur. Nahe liegend wäre eine Vertiefung der Informationsdichte durch online Druck- sowie Durchflussmessungen des zudosierten Gases. Beide Maßnahmen würden eine online Reaktionsverfolgung ermöglichen. Eine genaue Kenntnis von Stoffmengen und -strömen würde es auch erleichtern, physikalische Prozesse wie Lösungsvorgänge und andere enthalpische Phasenumwandlungsprozesse zu quantifizieren. Zusätzlich könnte der Term \dot{Q}_{Dos} (vgl. Gleichung 4.13) bestimmt werden. Um die Wärmebilanz zu schließen, muss noch eine genaue Bestimmung der Wärmekapazität des Reaktors erfolgen.

Mit dem entworfenen Kalorimeter wird ein Zugang zu kalorimetrischen Daten von bisher nicht, bzw. nur schwer zu untersuchenden Reaktionen gegeben. Allein die Arbeitsgruppe *Kaup* berichtete von über 1000 Gas-Feststoff-Reaktionen die, soweit bekannt, noch nicht kalorimetrisch untersucht wurden. Ein Großteil dieser Reaktionen ließe sich mit dem jetzigen Aufbau durchführen und kalorimetrisch vermessen. Die derzeit noch mit unbefriedigendem Ergebnis durchgeführte Ethoxylierung von Alkalicellulose könnte mit den vorgeschlagenen apparativen Variationen wahrscheinlich erfolgreich untersucht werden, um die sicherheitstechnisch relevanten Kenngrößen für die thermische Reaktorauslegung zu ermitteln. Damit wäre es dann auch möglich, weitere der industriell relevanten Ethoxylierungen in dem Kalorimeter durchzuführen.

8 Anhang

8.1 Verwendete Geräte und Software

Geräte

Reaktor	Material: Edelstahl XCrNiTi18-10 (1.4541) Volumen: 304 mL Wandstärke: 1 mm Gewicht: 713,57 g
Thermostat	Lauda MGW K20 Compact Thermostats Messfehler d. Temperaturmessung: 0,05 %
Temperaturfühler	Pt100 (DIN EN 60751) Klasse: A Einsatztemperatur: von -50 bis +400 °C Durchmesser: 1.5 mm Nennlänge: 250 mm
Datenerfassung	Temperatur: NI cDAQ-9171 USB Chassi mit NI 9217 RTD analog input module Auflösung: 0,001 K Messfehler: 0,15 K
Hochleistungsheizpatrone	Hersteller: G. Maier Elektrotechnik GmbH Länge: 350 mm Durchmesser: 10 mm Unbeheizte Zone: 300 mm Maximale Spannung: 27 V Maximale Leistung: 40 W
Leitfähigkeits-Durchflussmesszelle	TetraCon DU/T

Konduktometer

Knick Labor-Konduktometer 703

Auflösung: 0,001 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Messfehler: < 0,5 % v.M.

Netzteil

Korad KD3005D Labornetzteil

Ausgangsspannung: 0-30 V/DC

Ausgangsstrom: 0-5 A

Anzeigegenauigkeit: ± 0.2 % V/A

Motor für Reaktor

IGKU 80-60 002

Einstellbarer Drehzahlbereich: 0-58,9 U/min

Software

AutoCAD 2017

ChemDraw 15

Design Expert 11

Labview 2018

Microsoft® Office 2010

Origin 2018

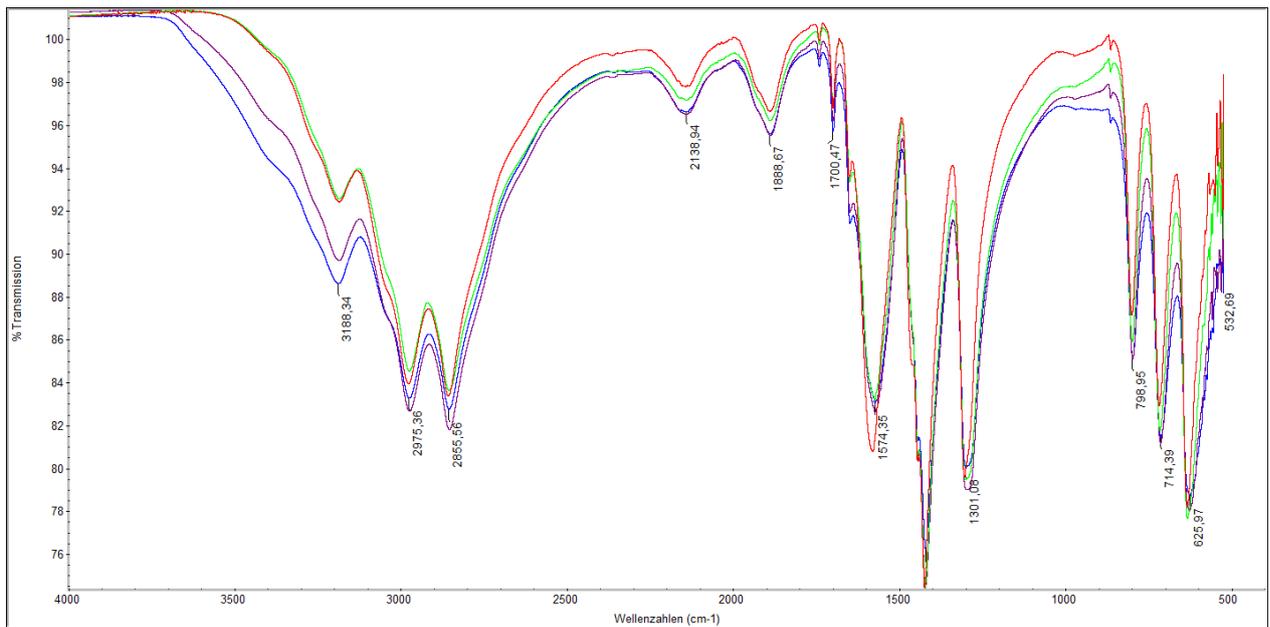
RI-CAD

8.2 Verwendete Chemikalien

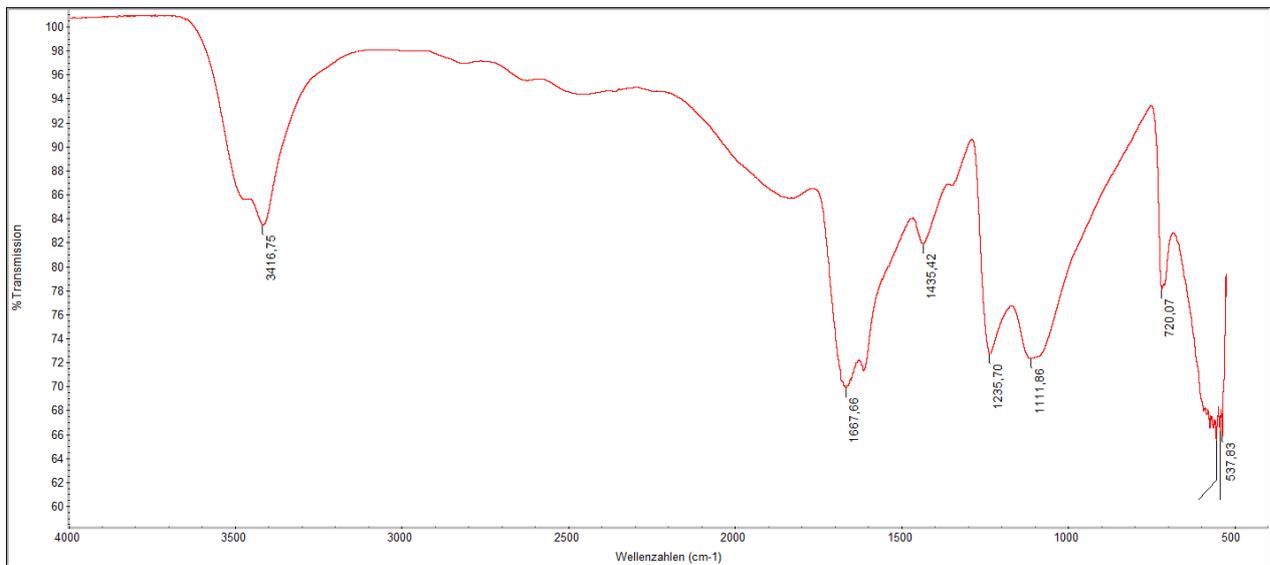
Substanz	Bezugsquelle	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrenpiktogramm	Entsorgung
Ammoniak (wasserfrei)	Linde Gas	221, 280 331, 314, 400 EUH: 071	210, 260, -280, 273, 304+340, 303+361+353, 305+351+338, 315, 377-, 381, 405-, 403		Umsetzen mit Phosphorsäu- re, Kanister für nitratfreie Säuren
Cellulose	SE Tylose	-	-	-	kontaminierte Betriebsmittel
Essigsäure- anhydrid	Merck Milli- pore	226, 302, 331, 314, 335	210, 260, 280, 303+361+353, 305+351+338, 312		Im sauren Milieu zu Es- sigsäure um- setzen, Kanister für nitratfreie Säuren
Ethylenoxid	SE Tylose	220, 280, 315, 319, 331, 335, 340, 350	201, 210, 261, 305+351+338, 311, 410+403		Gasfackel
Isopropanol	Sigma Ald- rich	225, 319, 336	210, 233, 240, 305+351+338, 403+235		Halogenfreie organische Lösemittel
Kalium- chlorid	Merck Milli- pore	-	-	-	kontaminierte Betriebsmittel
Natrium- hydroxid	Merck Milli- pore	290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310		In Wasser lösen, Basenkanister
Oxalsäure	Sigma Ald- rich	302, 312, 318	280, 305+351+338		Im sauren Milieu lösen,

					Kanister für nitratfreie Säuren
Paraform- aldehyd	Sigma Ald- rich	228, 302+332, 315,317, 318, 335, 350	201, 210, 280, 302+352, 305+351+338		Kleinmengen: kontaminierte Betriebsmittel
Tert. Buta- nol	Sigma Ald- rich	225, 332, 319, 335	210, 305+351+338 ,403+233		Halogenfreie organische Lösemittel
Zeolith 3A	Merck Milli- pore	-	-	-	kontaminierte Betriebsmittel

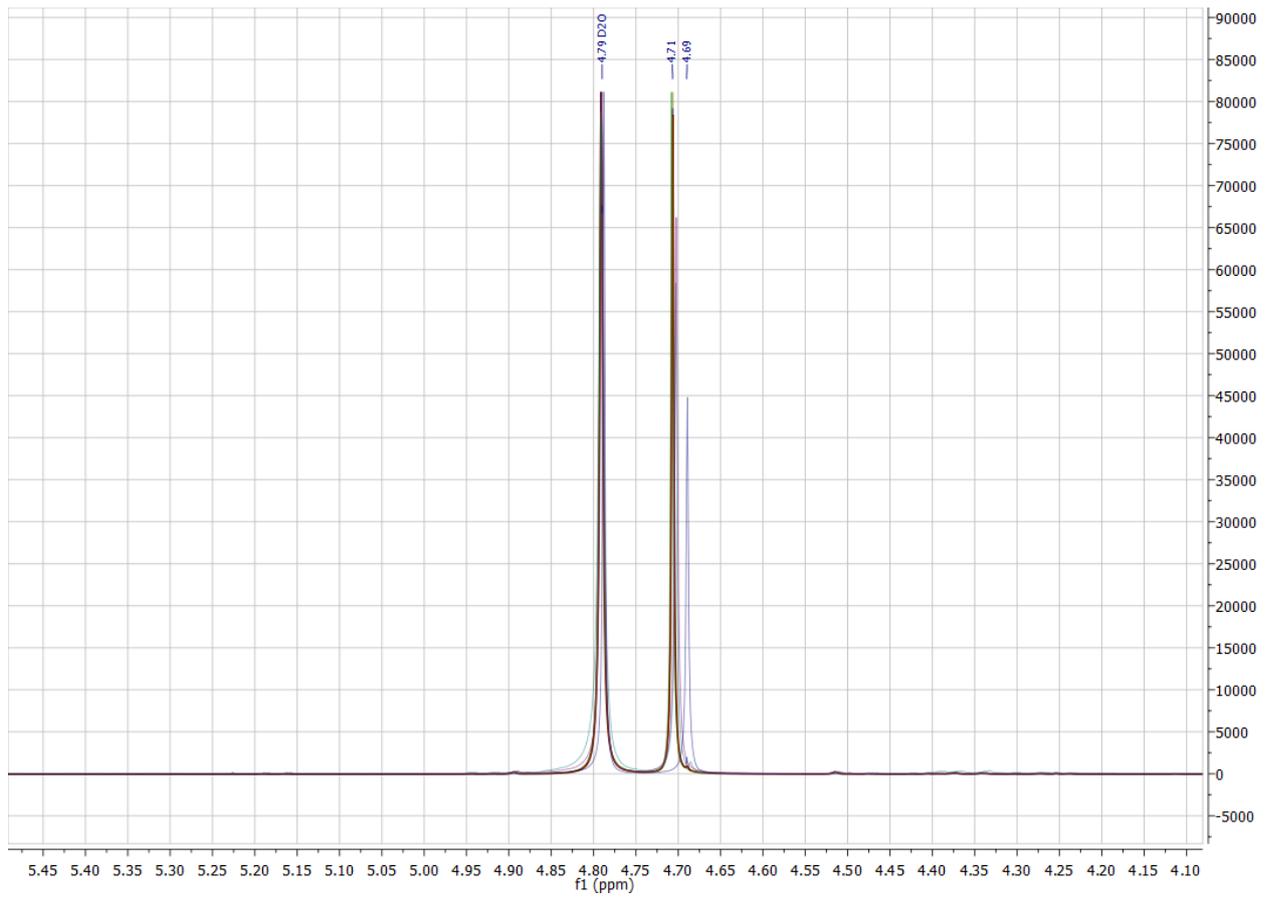
8.3 Spektren



IR-Spektrum der Produkte der Ammoniumoxalatsynthese: Versuch 1 (Grün), 2 (Blau), 3 (Rot) Vergleichsmessung: Ammoniumoxalat Monohydrat (Merck Millipore, >99,5 %) (Lila)



IR-Spektrum von Oxalsäure Dihydrat (Sigma Aldrich >99 %).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4,71/4,69 (s, 12 H); 4,79 (D_2O), Urotropin (Versuch 1-6). Referenzwert^[178]: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4,719

8.4 Statistischer Versuchsplan

Statistischer Versuchsplan zu Kapitel 6.4.2 *Ermittlung des konduktiven Wärmeverlustes*

Std	Run	Factor 1 A: Leistung [W]	Factor 2 B: Drehgeschwin- digkeit [U/min]	Factor 3 C: Temperatur [°C]	Response 1 Leistung [W]
4	1	40,04	58,9	25,81	40,7176
7	2	10,01	29,7	25,81	10,1834
3	3	10,01	58,9	25,81	10,169
2	4	39,87	58,9	60,34	40,0339
11	5	9,97	29,7	60,38	9,70654
10	6	24,95	44,3	43,33	24,5282
8	7	24,95	44,3	43,33	24,72
5	8	40,04	29,7	25,81	40,3644
9	9	9,97	58,9	60,45	9,7664
6	10	24,95	44,3	43,28	24,7824
1	11	40,04	29,7	60,47	39,4

ANOVA des gewählten faktoriellen Modells

	Sum of Squares	df	Mean Square	F-Value	p-value	
Model	1821,54	2	910,77	10405,57	< 0.0001	significant
A-Leistung	1820,72	1	1820,72	20801,81	< 0.0001	
C-Temperatur	0,6541	1	0,6541	7,47	0,0257	
Residual	0,7002	8	0,0875			
Lack of Fit	0,6818	7	0,0974	5,30	0,3230	not significant
Pure Error	0,0184	1	0,0184			
Cor Total	1822,24	10				

Fit Statistik

Std. Dev.	0,2958		R²	0,9996
Mean	24,94		Adjusted R²	0,9995
C.V. %	1,19		Predicted R²	0,9992
			Adeq. Precision	199,3974

8.5 Literaturverzeichnis

1. DIN 32645 *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*. 1–28 (2008).
2. Hemminger, W. Entwicklung und Stand der Kalorimetrie. *Phys. unserer Zeit* **97**, 9–17 (1986).
3. Laplace, P.-S. & Lavoisier, A. L. de. *Memoire sur la chaleur*. (1920).
4. Landau, R. N. Expanding the role of reaction calorimetry. *Thermochim. Acta* **289**, 101–126 (1996).
5. Wang, Q., Rogers, Æ. W. J. & Mannan, M. S. Thermal risk assessment and rankings for reaction hazards in process safety. *J Therm Anal Calorim* **98**, 225–233 (2009).
6. Bundesministerium für Umwelt, N. und R. *TRAS 410 – Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen*. 1–26 (2012).
7. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Compendium of Chemical Terminology, Gold Book*. (2014).
8. Kostic, M. M. Nature of Heat and Thermal Energy: From Caloric to Carnot's Reflections, to Entropy, Exergy, Entransy and Beyond. *Entropy* **20**, 548 (2018).
9. Kabelac, B. in *Thermodynamik* 43–92 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009).
10. Tipler, P. A., Mosca, G. & Wagner, J. in *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure* 567–598 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015).
11. Sarge, S. M., Höhne, G. W. H. & Hemminger, W. *Calorimetry*. (WILEY-VCH Verlag GmbH, 2014).
12. in *VDI-Wärmeatlas* 19–36 (VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 2013).
13. Willson, R. J. in *Calorimetry* 129–165 (The Royal Society of Chemistry, 2002).
14. Blandamer, M. J., Cullis, M., Gleeson, P. T. & Blandamer, M. J. Three important calorimetric applications of a classic thermodynamic equation. *Chem. Soc. Rev.* **32**, 264–267 (2003).

15. Zogg, A., Stoessel, F., Fischer, U. & Hungerbühler, K. Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis. *Thermochim. Acta* **419**, 1–17 (2004).
16. Sarge, S. M., Höhne, G. W. H. & Hemminger, W. in *Calorimetry* 125–207 (2014).
17. Stoessel, F. in *Thermal Safety of Chemical Processes* 81–100 (WILEY-VCH Verlag GmbH, 2008).
18. Navrotsky, A. & Rock, P. A. Progress and New Directions in Calorimetry: A 2014 Perspective. *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 3349–3359 (2014).
19. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte-loesungen/dynamische-differenzkalorimetrie-differenz-thermoanalyse/dsc-204-f1-phoenix/> (Zugriff: 21.02.2019).
20. Braissant, O., Wirz, D., Beat, G. & Daniels, A. U. Use of isothermal microcalorimetry to monitor microbial activities ". *FEMS Microbiol Lett* **303**, 1–8 (2009).
21. Müllertz, A. in *Analytical Techniques in the Pharmaceutical Sciences* 389–412 (Springer Nature, 2016).
22. Treichel, D., Wadsö, L., Smith, A. L., Shirazi, H. & Mulligan, S. R. The Isothermal Heat Conduction Calorimeter : A Versatile Instrument for Studying Processes in Physics , Chemistry , and Biology. *J. Chem. Educ.* **78**, 1080–1086 (2001).
23. Trampuz, A., Salzmann, S., Antheaume, J. & Daniels, A. U. Microcalorimetry: a novel method for detection of microbial contamination in platelet products. *Transfusion* **47**, 1643–1650 (2007).
24. Ravn, C. *et al.* Reduced ability to detect surface-related biofilm bacteria after antibiotic exposure under in vitro conditions Reduced ability to detect surface-related biofilm bacteria after antibiotic exposure under in vitro conditions. *Acta Orthop.* **87**, 644–650 (2016).
25. Butini, M. E., Abbandonato, G., Rienzo, C. Di, Trampuz, A. & Luca, M. Di. Isothermal Microcalorimetry Detects the Presence of Persister Cells in a Staphylococcus aureus Biofilm After Vancomycin Treatment. *Front. Microbiol.* **10**, 1–13 (2019).
26. Simoncic Z, Roskar R, Gartner A, Kogej K, K. V. The use of microcalorimetry and HPLC for the determination of degradation kinetics and thermodynamic parameters of

- perindopril erbumine in aqueous solutions. *Int J Pharm* **356**, 200–205 (2008).
27. Salim, N. N. & Feig, A. L. Isothermal titration calorimetry of RNA. *Methods* **47**, 198–205 (2009).
 28. Clark, J. D. *et al.* Bayesian analysis of isothermal titration calorimetry for binding thermodynamics. *Methods* 1–26 (2018).
 29. Martinelli, L. K. B. *et al.* Functional , thermodynamics , structural and biological studies of in silico -identified inhibitors of Mycobacterium tuberculosis enoyl- ACP (CoA) reductase enzyme. *Sci. Rep.* **7**, 1–15 (2017).
 30. Velazquez-campoy, A., Kiso, Y. & Freire, E. The Binding Energetics of First- and Second-Generation HIV-1 Protease Inhibitors : Implications for Drug Design. *1. Velazquez-campoy, A., Kiso, Y. Freire, E. Bind. Energ. First- Second. HIV-1 Protease Inhib. Implic. Drug Des. 390, 169–175 (2001).* **390**, 169–175 (2001).
 31. Trani, J. M. Di *et al.* Rapid measurement of inhibitor binding kinetics by isothermal titration calorimetry. *Nat. Commun.* **9**, 1–7 (2018).
 32. Minakov, A. A. & Schick, C. Ultrafast thermal processing and nanocalorimetry at heating and cooling rates up to and cooling rates up to 1 MK / s. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, (2007).
 33. Vyazovkin, S. Nonisothermal crystallization of polymers : Getting more out of kinetic analysis of differential scanning calorimetry data. *Polym. Cryst.* **1**, 2–7 (2018).
 34. Schick, C. Insights into polymer crystallization and melting from fast scanning chip calorimetry. *Polymer (Guildf).* **91**, 239–263 (2016).
 35. Lai, S. L., Guo, J. Y., Petrova, V., Ramanath, G. & Allen, L. H. Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles : Nanocalorimetric Measurements. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 99–102 (1996).
 36. S. L. Lai, G. Ramanath, L. H. Allen, P. Infante, and Z. M. High-speed ($10^{\circ} \text{C} / \text{s}$) scanning microcalorimetry with monolayer sensitivity. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1229–1231 (1998).
 37. Greene, J. E. & Allen, L. H. Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements. *Phys. Rev. B* **62**, 548–557 (2000).

38. Zhuravlev, E. & Ryu, M. High-speed dynamics of temperature distribution in ultrafast (up to 10 K / s) chip- nanocalorimeters , measured by infrared thermography of high resolution. *J. Appl. Phys.* **125**, 1–15 (2019).
39. Chen, W., Zhou, D., Xue, G. & Schick, C. Chip calorimetry for fast cooling and thin films : a review. *Front. Chem. China* **4**, 229–248 (2009).
40. Lerchner, J., Wolf, A. & Wolf, G. RECENT DEVELOPMENTS IN INTEGRATED CIRCUIT CALORIMETRY. *J. Therm. Anal. Calorim.* **57**, 241–251 (1999).
41. Wunderlich, B. Calorimetry of Nanophases of Macromolecules. 958–967 (2007). doi:10.1007/s10765-007-0227-6
42. Jiang, J. *et al.* New Thermal Runaway Risk Assessment Methods for Two Step Synthesis Reactions. *Org. Process Res. Dev.* **22**, 1772–1781 (2018).
43. G, K. J., Srikanth, S., Ratnaparkhi, V. & Bandichhora, R. Reaction Calorimetry as a Tool for Thermal Risk Assessment and Improvement of Safe Scalable Chemical Processes. *Inorg. Chem. - An Indian J.* **12**, 1–14 (2017).
44. Winkler, S. & Lade, M. Isoperibole Kalorimetrie in der sicherheitstechnischen Praxis. *Chemie Ing. Tech.* **78**, 1116–1120 (2006).
45. Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie. *R003 Sicherheitstechnische Kenngrößen Ermitteln und bewerten.* 58–64 (2014).
46. Hojjati, H. & Rohani, S. A NEW APPROACH FOR ISOTHERMAL CALORIMETRIC TECHNIQUE. *J. Therm. Anal. Calorim.* **95**, 293–303 (2009).
47. Weisenburger, G. A. *et al.* Determination of Reaction Heat : A Comparison of Measurement and Estimation Techniques Abstract : *Org. Process Res. Dev.* **11**, 1112–1125 (2007).
48. Zielenkiewicz, W. TOWARDS CLASSIFICATION OF CALORIMETERS. *J. Therm. Anal. Cal.* **91**, 663–671 (2008).
49. Regenass, W. THE DEVELOPMENT OF HEAT FLOW CALORIMETRY AS A TOOL FOR PROCESS OPTIMIZATION AND PROCESS SAFETY. *J. Therm. Anal.* **49**, 1661–1675 (1997).

50. Eveleigh, C. Literature review of isothermal reaction calorimetry. (University of Ottawa, 2016).
51. Regenass, W. Conference Proceedings. in *Second Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse* (1976).
52. Regenass, W. Thermoanalytische Methoden in der Chemischen Verfahrenentwicklung. *Thermochim. Acta* **20**, 65–79 (1977).
53. Domenico, G. De, Lister, D. G., Maschio, G. & Stassi, A. Online Calibration and Determination of the Heat of Reaction for Laboratory Scale Heat Transfer Calorimeters. *J. Therm. Anal. Calorim.* **66**, 815–826 (2001).
54. Hansen, L. D. & Hart, R. M. The art of calorimetry. *Thermochim. Acta* **417**, 257–273 (2004).
55. REED, W. F. & ALB, A. M. in *MONITORING POLYMERIZATION REACTIONS* 135–150 (WILEY-VCH Verlag GmbH, 2014).
56. Bou-diab, L., Schenker, B., Marison, I., Ampuero, S. & Stockar, U. Von. Improvement of continuous calibration based on temperature oscillation and application to biochemical reaction calorimetry. *Chem. Eng. J.* **81**, 113–127 (2001).
57. Carloff, R., Pros, A., Reichert, K. & Hansjorg, E. Temperature Oscillation Calorimetry in Stirred Tank Reactors with Variable Heat Transfer. *Chem. Eng. Technol.* **17**, 406–413 (1994).
58. MEEKS, M. R. An Analog Computer Study of Polymerization Rates in Vinyl Chloride Suspensions. *Polym. Eng. Sci.* **9**, 141–151 (1969).
59. Warrington, B. in *Handbook of Analytical Techniques* 827–850 (WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001).
60. Riesen, R. & Ag, M. BILANZ-REAKTIONSKALORIMETRIE Rudolf Riesen, Mettler Instrumente AG CH-8606 Greifensee. *Thermochim. Acta* **119**, 219–222 (1987).
61. Ferretti, A. C., Mathew, J. S., Blackmond, D. G., Kingdom, U. & Calorimetry, R. Reaction Calorimetry as a Tool for Understanding Reaction Mechanisms: Application to Pd-Catalyzed Reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007** **46**, 8584–8589 (2007).

62. Sarge, Stefan M. Höhne, Günther W. H. Hemminger, W. in *Calorimetry* 73–79 (WILEY-VCH Verlag GmbH, 2014).
63. Steinbach, J. in *Chemische Sicherheitstechnik* 198–220 (1995).
64. Williams, C., Cox, B. & Meason, L. NITROSATION REACTION USING ISOTHERMAL POWER COMPENSATION CALORIMETRY Kinetic and mechanistic study. *J. Therm. Anal. Calorim.* **72**, 855–865 (2003).
65. Randzio, S. L. Recent developments in calorimetry. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C Phys. Chem.* **94**, 433–504 (1998).
66. Regenass, W. Thermische Methoden für Bestimmung der Makrokinetik. *Chimia (Aarau)*. **37**, 430–437 (1983).
67. Karlsen, L. G. & Villadsen, J. Isothermal reaction calorimeters—II. Data treatment. *Chem. Eng. Sci.* **42**, 1165–1173 (1987).
68. Hansen, L. D., Transtrum, M. K. & Quinn, C. F. in *Titration Calorimetry From Concept to Application* 23–28 (SpringerBriefs in Molecular Science, 2018).
69. Zielenkiewicz, W. Comparative measurements in isoperibol calorimetry : uses and misuses. *Thermochim. Acta* **347**, 15–20 (2000).
70. Wunderlich, B. LEARNING ABOUT CALORIMETRY. *J. Therm. Anal. Calorim.* **49**, 7–16 (1997).
71. Vanderzee, E. C. Evaluation of corrections from curves in isoperibol calorimetry under normal and adverse operating conditions. *J. Chem. Thermodyn.* **13**, 1139–1150 (1981).
72. Gronlund, F. Corrections in isoperibol calorimetry: a unified view of adiabatic heat-flow calorimeters. *J. Chem. Thermodyn.* **22**, 563–572 (1990).
73. Santos, L. M. N. B. F., Silva, M. T., Schröder, B. & Gomes, L. LABTERMO : METHODOLOGIES FOR THE CALCULATION OF THE CORRECTED TEMPERATURE RISE IN ISOPERIBOL CALORIMETRY. *J. Therm. Anal. Calorim.* **89**, 175–180 (2007).
74. Snee, T. J., Barcons, C. & Zaldívar, J. M. CHARACTERISATION OF AN EXOTHERMIC REACTION USING ADIABATIC AND ISOTHERMAL

- CALORIMETRY. *J. Therm. Anal.* **38**, 2729–2747 (1992).
75. HarsNet Thematic network. *Adiabatic calorimetry*.
<http://www.harsnet.net/harsbook/6.Adiabatic%20calorimetry.pdf> **07.03.2019**,
76. Guo, Z. *et al.* An adiabatic criterion for runaway detection in semibatch reactors. *Chem. Eng. J.* **288**, 50–58 (2016).
77. Danckwerts, P. V. Continuous flow systems. *Chem. Eng. Sci.* **2**, 1–13 (1953).
78. Fogler, H. S. in *Elements of Chemical Reaction Engineering* 867–944 (2006).
79. Manfred Baerns, Arno Behr, A. B., Jürgen Gmehling, K.-O. H., Hanns Hofmann, R. P. & Ulfert Onken, A. R. in *Technische Chemie* 171–252 (2013).
80. Emig, G. in *Chemische Reaktionstechnik* 233–272 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2017).
81. Nauman, E. B. Residence Time Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 3752–3766 (2008).
82. Bernd Platzzer, Katharina Steffani, S. G. Möglichkeiten zur Vorausberechnung von Verweilzeitverteilungen. *Chemie Ingenieur Tech.* **8**, 795–807 (1999).
83. Nauman, E. B. in *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup* 539–580 (2007).
84. Levenspiel, O. in *Chemical Reaction Engineering* (John Wiley & Sons, 1999).
85. Pallaske, U. Kritik an zwei bekannten Verweilzeitformeln für das Diffusionsströmungsrohr. *Chemie Ing. Tech.* **56**, 46–47 (1984).
86. IUPAC Interdivisional Working Party on Harmonisation of Quality Assurance Schemes for Analytical Laboratories. Harmonised guidelines for the in-house validation of methods of analysis (technical report). 1–34
87. Magnusson, B. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. *Eurachem* 1–62 (2014).
88. Belter, M., Sajnóg, A. & Bara, D. Over a century of detection and quantification capabilities in analytical chemistry - Historical overview and trends. *Talanta* **129**, 606–616 (2017).
89. Currie, L. A. Detection and quantification limits : origins and historical overview. *Anal.*

- Chim. Acta* **391**, 127–134 (1999).
90. Horwitz, W. Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies: Revised 1994 (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **67**, 331–343 (1995).
 91. Thompson, M., Ellison, S. L. R., & Wood, R. Resulting from the Symposium on Harmonization of Quality Assurance Systems for Analytical Laboratories. *Pure Appl. Chem.* **74**, 835–855 (2002).
 92. *International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Validation of analytical procedures: Text and Methodology Q2(R1)*. (Geneva). (2005).
 93. *RESOLUTION OENO: EINHEITLICHE EMPFEHLUNGEN ZUR VALIDIERUNG VON ANALYSEMETHODEN DURCH EINZELNE LABORATORIEN (technischer Bericht)*. (2005).
 94. Menditto, A., Patriarca, M. & Magnusson, B. Understanding the meaning of accuracy , trueness and precision. *Accredit. Qual. Assur.* **12**, 45–47 (2007).
 95. Prenesti, E. & Gosmaro, F. Trueness, precision and accuracy: a critical overview of the concepts as well as proposals for revision. *Accredit. Qual. Assur.* **20**, 33–40 (2014).
 96. Kane, V. E. Process Capability Indices. *J. Qual. Technol.* **18**, 41–52 (1986).
 97. Yang, S. F. A method to determine process capability Cpk and corresponding percentage of non-conforming for non-normally distributed and limited production data. *ECS Trans.* **34**, 961–966 (2011).
 98. Burns, D. T., Danzer, K. & Townshend, A. USE OF THE TERMS ‘RECOVERY’ AND ‘APPARENT RECOVERY’ IN ANALYTICAL PROCEDURES. *Pure Appl. Chem.* **74**, 2201–2205 (2002).
 99. *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM)*. (2012).
 100. Kromidas, S. *Handbuch Validierung in der Analytik*. (WILEY-VCH Verlag GmbH, 2008).
 101. Feigel, F. Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse. *Mikrochemie* **1**, 74–78 (1923).

102. L.J. Curtman, P. R. THE PREPARATION OF QUALITATIVE 'KNOWN' SOLUTION. *J. Am. Chem. Soc.* **33**, 718–724 (1911).
103. Shrivastava & Gupta. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles Young Sci.* **2**, 21–25 (2011).
104. Neyman, E. Pearson, J. Department of Applied Statistics, University College, London. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **231**, 289–337 (1933).
105. Neitzel, V. Bestimmungsgrenze ist nicht gleich Bestimmungsgrenze. *CLB Chem. Lab. Biotechn.* **3**, 248–251 (2003).
106. David, A. H. A., Hartley, H. O. & Pearson, E. S. The Distribution of the Ratio, in a Single Normal Sample, of Range to Standard Deviation. *Biometrika* **41**, 482–493 (1954).
107. Dixon, J. Ratios Involving Extreme Values. *Ann. Math. Stat.* **22**, 68–78 (1951).
108. Dixon, J. Analysis of Extreme Values. *Ann. Math. Stat.* **21**, 488–506 (1950).
109. Mandel, J. in *The Statistical Analysis of Experimental Data* 312–362 (Wiley & Sons, Inc., 1964).
110. *DIN 38402-51:2017-05 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren - Lineare Kalibrierfunktion (A 51)*. 1–35 (2017).
111. Rayko, K. & Mitov, I. PROBLEMS AT THE INDUSTRIAL APPLICATION OF MODERN ROTARY KILNS. *Adv. Nat. Sci. Theory Appl.* **2**, 55–71 (2013).
112. Visscher, F., van der Schaaf, J., Nijhuis, T. A. & Schouten, J. C. Rotating reactors - A review. *Chem. Eng. Res. Des.* **91**, 1923–1940 (2013).
113. Küssel, U., Abel, D., Schumacher, M. & Weng, M. Modeling of Rotary Kilns and Application to Limestone Calcination. in *Proceedings 7th Modelica Conference, Como, Italy* 20–22 (2009).
114. Nasrin, R. Heat-Mass Transfer in a Tubular Chemical Reactor. *Int. J. Energy Sci. Eng.* **1**, 49–59 (2015).
115. Nafsun, A. I., Herz, F., Specht, E., Scherer, V. & Wirtz, S. THE CONTACT HEAT

- TRANSFER IN ROTARY KILNS AND THE EFFECT OF MATERIAL PROPERTIES. in *10th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics* 2112–2118 (2014).
116. Sonavane, Y. Influence of the Wall on the Heat Transfer Process in Rotary Kiln. (Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, 2010).
 117. Li, B. S., Ma, L., Wan, W. & Yao, Q. A Mathematical Model of Heat Transfer in a Rotary Kiln. *Chem. Eng. Technol.* **28**, 1480–1489 (2005).
 118. Dhanjal, S. K., Barr, P. V & Watkinson, A. P. The Rotary Kiln : An Investigation of Bed Heat Transfer in the Transverse Plane. *Metall. Mater. Trans. B* **35B**, 1061–1070 (2004).
 119. Boateng, A. in *Rotary kilns - transport phenomena and transport processes* 1–14 (2015).
 120. Gómez, A. & Klose, W. Transportprozesse von Schüttungen aus Biomasse und Pyrolysaten im Drehrohr. *Chemie Ing. Tech.* **81**, 333–342 (2009).
 121. Finnie, G. J., Kruyt, N. P., Ye, M., Zeilstra, C. & Kuipers, J. A. M. Longitudinal and transverse mixing in rotary kilns: A discrete element method approach. *Chem. Eng. Sci.* **60**, 4083–4091 (2005).
 122. Li, S. Q., Yan, J. H., Li, R. D., Chi, Y. & Cen, K. F. Axial transport and residence time of MSW in rotary kilns - Part I. Experimental. *Powder Technol.* **126**, 217–227 (2002).
 123. <http://www.uni-magdeburg.de/isut/LSS/Lehre/Arbeitsheft/IV.pdf> (Zugriff: 10.01.2017).
 124. KATAOKA, K & DOI, H & KOMAI, T. Heat/mass transfer in Taylor vortex flow with constant axial flow rates. *INT J HEAT MASS Transf.* **20**, 57–63 (1977).
 125. Kataoka, K. Intermixing over Cell Boundary between Taylor Vortices. *AIChE J.* **27**, 504–508 (1981).
 126. Moore, C. M. V. CHARAKTERISATION OF A TAYLOR-COUPETTE VORTEX FLOW REAKTOR. (Massachusetts Institute of Technology, 1994).
 127. Moore, C. M. V & Cooney, C. L. Axial Dispersion in Taylor-Couette Flow. *AIChE J.*

- 41**, 723–727 (1995).
128. Ohmura, N., Kataoka, K. & Shibata, Y. Effective mass diffusion over cell boundaries in a Taylor-Couette flow system. *Chem. Eng. Sci.* **52**, 1757–1765 (1997).
 129. Tam, Y. & Swinney, L. Mass transport in turbulent Couette-Taylor flow. *Phys. Rev. A* **36**, 1374–1381 (1987).
 130. Mewes, D. & Mayinger, F. in *Micro and Macro Mixing* 39–142 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010).
 131. Zhu, X., Campero, R. J. & Vigil, R. D. Axial mass transport in liquid-liquid Taylor-Couette-Poiseuille flow. *Chem. Eng. Sci.* **55**, 5079–5087 (2000).
 132. Müssig, S. Prozessintensivierung der Emulsionspolymerisation : Der kontinuierliche Taylor-Reaktor. *Dissertation* (2005).
 133. Wang, H. *et al.* A review of process intensification applied to solids handling. *Chem. Eng. Process.* **118**, 78–107 (2017).
 134. Nemri, M. *et al.* Mixing and axial dispersion in Taylor – Couette flows: The effect of the flow regime. *Chem. Eng. Sci.* **139**, 109–124 (2016).
 135. Lopez, J. M., Marques, F. & Avila, M. Conductive and convective heat transfer in fluid flows between differentially heated and rotating cylinders. *Int. J. Heat Mass Transf.* **90**, 959–967 (2015).
 136. Kunio KATAOKA, H., DOI, T. H. & Michio, F. IDEAL PLUG-FLOW PROPERTIES VORTEX FLOW. *J. Chem. Eng. JAPAN* **8**, 472–476 (1975).
 137. R. Haas, K. B. Einfluß nichtnewtonscher Stoffeigenschaften auf die Taylor-Wirbelströmung. *Rheol Acta* **28**, 402–413 (1989).
 138. Morrison, A. J., Govender, I., Mainza, A. N. & Parker, D. J. The shape and behaviour of a granular bed in a rotating drum using Eulerian flow fields obtained from PEPT. *Chem. Eng. Sci.* **152**, 186–198 (2016).
 139. Kwapinska, M., Saage, G. & Tsotsas, E. Mixing of particles in rotary drums : A comparison of discrete element simulations with experimental results and penetration models for thermal processes. *Powder Technol.* **161**, 69–78 (2005).

140. Mellmann, J. The transverse motion of solids in rotating cylinders — forms of motion and transition behavior. *Powder Technol.* **118**, 251–270 (2001).
141. Xiao, X., Tan, Y., Zhang, H., Deng, R. & Jiang, S. Experimental and DEM studies on the particle mixing performance in rotating drums: Effect of area ratio. *Powder Technol.* **314**, 182–194 (2017).
142. https://www.mt.com/de/en/home/products/L1_AutochemProducts/Reaction-Calorimeters-RC1-HFCal.html (Zugriff: 11.03.2019).
143. C. Y. Ho, T. K. C. *ELECTRICAL RESISTIVITY AND THERMAL CONDUCTIVITY OF NINE SELECTED AISI STAINLESS STEELS.* (1977).
144. L. Leibowitz, R. A. B. Thermal Conductivity and Thermal Expansion of Stainless Steels D9 and HT91. *Int. J. Thermophys.* **9**, 873–883 (1988).
145. M. J. Peet, H.S.Hasan, H. K. D. H. B. Prediction of thermal conductivity. *Int. J. Heat Mass Transf.* **54**, 2602–2608 (2011).
146. Giudici, R., Hirota, W. H. & Rodrigues, R. B. Hydrolysis of acetic anhydride : Non-adiabatic calorimetric determination of kinetics and heat exchange. *Chem. Eng. Sci. J.* **65**, 3849–3858 (2010).
147. Haji, S. Kinetics of hydrolysis of acetic anhydride by in-situ FTIR spectroscopy : An experiment for the undergraduate laboratory. *Chem. Eng. Educ.* **39**, 56–61 (2005).
148. Fritzler, B. C., Dharmavaram, S., Hartrim, R. T. & Diffendall, G. F. Acetic Anhydride Hydrolysis at High Acetic Anhydride to Water Ratios. *Int. J. Chem. Kinet.* **46**, 151–160 (2013).
149. Setaram Instrumentation. *AN376 - Hydrolysis of acetic anhydride at 10°C, 25°C and 40°C.* (2008).
150. Zogg, A., Fischer, U. & Hungerbu, K. A New Small-Scale Reaction Calorimeter That Combines the Principles of Power Compensation and Heat Balance. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 767–776 (2003).
151. Shatynskit, J. J. & Hanesian, D. Adiabatic Kinetic Studies of the Cytidine/Acetic Anhydride Reaction by Utilizing Temperature versus Time Data. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 594–599 (1993).

152. Becker, F.; Maelicke, A. T. Thermokinetische Messungen nach dem Prinzip der Wärmeflußkalorimetrie. *Phys. Chem.* **55**, 280–295 (1967).
153. Wadso, I. Heats of aminolysis and hydrolysis of some N-acetyl compounds and of acetic anhydride. *Acta Chem. Scand.* **16**, 471–478 (1962).
154. John B. Conn, G. B. Kistiakowsky, R. M. R. and E. A. S. Heats of Organic Reactions. XIII. Heats of Hydrolysis of Some Acid Anhydrides. *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1747–1752 (1942).
155. Kaupp, G. Solid-state molecular syntheses: complete reactions without auxiliaries based on the new solid-state mechanism. *CrystEngComm* **5**, 117 (2003).
156. Kaupp, G. & Kuse, A. 100% Yield in 300 Gas-Solid Reactions Covering 22 Reaction Types: A Benign Option for Industrial Solid-State Production. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **313**, 361–366 (1998).
157. Kessler, A. D. M. K. N. H. H., Ley, J. L. S. V, Thiem, S. L. S. J. & Yamamoto, B. M. T. F. V. H. in *Topics in Current Chemistry* (ed. Toda, F.) 95–184 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005).
158. Silberberg, M. S. *The Molecular Nature of Matter and Change*. (McGraw-Hill, 2009).
159. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004*. (CRC Press, 2003).
160. Kirby, S. P., Pedley, J. B. & Naylor, R. D. *Thermochemical Data of Organic Compounds Thermochemical Data of Organic Compounds*. (Chapman & Hall, 1986).
161. http://www.merckmillipore.com/DE/de/product/Oxalic-acid-dihydrate,MDA_CHEM-100492 (Zugriff 11.03.2019).
162. Reaction, F., Nielsen, A. T., Moore, D. W., Ogan, M. D. & Atkins, R. L. Structure Chemistry Formaldehyde-Ammonia. *J. Org. Chem.* **44**, 1678–1684 (1979).
163. Yoshiro Ogata, A. K. The Kinetics of the Reaction of Formaldehyde with Ammonia not. *Bull ChemSoc Jpn* **37**, 514–519 (1963).
164. Zeffiro, A. *et al.* Formation of Hexamethylenetetramine (HMT) from HCHO and NH₃ – Relevance to Prebiotic Chemistry and B3LYP Consideration. *Orig Life Evol Biosph*

- 46**, 223–231 (2016).
165. Kiernan, J. A. Formaldehyde , formalin , paraformaldehyde and glutaraldehyde : What they are and what they do . *Micros. Today* **12**, 8–12 (2000).
166. E.F. Westrum Jr., M. Mansson, N. R. Enthalpies of formation of globular molecules. I. Adamantane and hexamethylenetetramine. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7298 (1970).
167. P.W. Atkins, J. P. *Physikalische Chemie*. (Weinheim Wiley-VCH, 2013).
168. https://atct.anl.gov/Thermochemical%20Data/version%201.122d/species/?species_number=1029 (Zugriff: 11.03.2019).
169. [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/010520.xml?f=templates\\$fn=default-doc.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/010520.xml?f=templates$fn=default-doc.htm$3.0) (Zugriff: 12.03.2019).
170. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. & Bohn, A. Polymer Science Cellulose : Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material Angewandte. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 3358–3393 (2005).
171. Suida, W. Alkylierung mit Halogenalkylen. *Monatshefte Chemie* **26**, 413–427 (1905).
172. Lilienfeld, L. & Vienna. ALKY ETHERS OF CELLULOSE AND PROCESS OF MAKING THE SAME. (1916).
173. Jansen, E. Verfahren zur Herstellung von Celluloseverbindungen. (1918).
174. THIELKING, H. & SCHMIDT, M. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 381–397 (WILEY-VCH Verlag GmbH, 2012). doi:10.1002/14356007.a05
175. Donald G. Coffey, David A. Bell, and A. H. in *Food Polysaccharides and Their Applications* (ed. Williams, A. M. S. G. O. P. P. A.) 147–180 (Taylor & Francis Group, 2006).
176. Serio, M. Di, Tesser, R. & Santacesaria, E. Comparison of Different Reactor Types Used in the Manufacture of Ethoxylated, Propoxylated Products. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 9482–9489 (2005).
177. Energie-, V. D. F., Biotechnik, V.- & Rupp, D. M. M. Dissertation Über die Ethoxylierung von Octanol im Mikrostrukturreaktor. (Universität Stuttgart, 2015).

178. https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (Zugriff: 02.05.2019).

Eidesstattliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde im Zeitraum vom 1. August 2016 bis 28. Juli 2019 am Fachbereich für Technische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-U. Moritz angefertigt.

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

.....