

***Entwicklung und Optimierung
eines modellbasierten
Zustandsschätzers anhand der
Untersuchung ausgewählter
Reaktionssysteme auf Basis der
isothermen Wärmeflusskalorimetrie***

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwis-
senschaften

Fachbereich Chemie

der Universität Hamburg

vorgelegt von

Sebastian Leitzbach

Hamburg 2020

Erstgutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz

Zweitgutachter: Prof. Dr. V. Vill

Tag der Abgabe: 29.01.2020

Tag der der Disputation: 12.06.2020

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz und Herr Dr. Werner Pauer in der Zeit vom 1. Februar 2012 bis 31. Dezember 2017 an der MINT – Fakultät Department Chemie am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg angefertigt. Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 27.01.2020

Sebastian Leitzbach

Danksagungen

Ich danke Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz für die Möglichkeit zu promovieren, für die wissenschaftlichen Freiheiten bei der thematischen Gestaltung der vorliegenden Arbeit und die fachlichen Hilfestellungen.

Herrn Prof. Dr. V. Vill danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. Werner Pauer danke ich für die große Unterstützung und fachliche Betreuung während meiner Promotionsarbeit.

Meinem Freund und Mitstreiter Leonid Lewschin danke ich für den fachlichen Austausch im Bereich der Reaktionskalorimetrie.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreis Prof. Moritz, die mich während meiner Promotion begleitet haben. Im Besonderen möchte ich mich bei Adrian Ketelsen, Dr. Eugen Formenko, Dr. Fabian Lüth, Dr. Danny Antes, Dr. Christian Nörnberg und Dr. Christian Bernstein für die Zusammenarbeit bedanken. Michael Gröger und Susanne Grieser danke ich für die Unterstützung während meiner Laborarbeit.

Ebenso möchte ich die Unterstützung durch zahlreiche Mitarbeiter des Instituts für technische und makromolekulare Chemie nicht unerwähnt lassen. Deswegen möchte ich mich an dieser Stelle bei Cornelia Zhu, Holger Stockhusen, Kathellen Pruntsch, Matthias Oswald, Ansgar Weidner und Marie Zeise bedanken.

Für zahlreiche Anregungen und bei der Hilfe der Korrektur der vorliegenden Arbeit möchte ich Susanne Meyer, Michael Gröger und Sascha Behrens danken.

Herrn Dr. M. Wulkow danke ich für den tollen Support in Zusammenhang bei der Modellierung mit der Software PREDICI®.

Bei meiner Schulleitung Dr. Anke Lösch, Rolf Hinz und Günter Schön möchte ich mich für die Unterstützung bei der Aufnahme und Durchführung meines Promotionsvorhabens ebenfalls bedanken.

Meiner Frau Anke Heitkämper danke ich für die Unterstützung und den immerwährenden Rückhalt in allen Lebenssituationen. Besonderen Dank schulde ich auch meinem Vater Rolf Leitzbach für die mentale Unterstützung während meiner Promotion.

Abschließend möchte ich mich auch bei meinem Kater Sparky für die moralische Unterstützung bedanken.

Meiner Ehefrau Anke Heitkämper gewidmet

„Ohne dich hätte ich es nicht geschafft“

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Summary	4
3	Einleitung	7
	3.1 Problemstellung	8
	3.2 Zielsetzung	9
4	Stand des Wissens	12
	4.1 Grundlagen	12
	4.2 modellbasierte Zustandsschätzung	17
5	Reaktionskalorimetrie	22
	5.1 Wärmebilanzierung und Betriebsarten von Reaktionskalorimetern	24
	5.2 Zeitkonstante eines kalorimetrischen Systems	33
	5.3 Methodvalidierung einer kalorimetrischen Messung	39
	5.4 Allgemeine Anforderungen an ein Reaktionskalorimeter	56
6	Steuer- und Regeltechnik	62
	6.1 PID – Regler	64
	6.2 Fuzzy – Regler	67
	6.3 Regelung, Steuerung und Signalverarbeitung mittels LabVIEW [®]	70
7	Modellierung chemischer Reaktionen mit PREDICI[®]	74
8	experimentelle Untersuchungsmethoden	77
	8.1 Auswertung von reaktionskalorimetrischen Messungen	77
	8.2 modifizierter Wilson-Plot	81
	8.3 Bestimmung der Verlustleistung des Reaktors	84
9	Experimenteller Teil	90
	9.1 Beschreibung der Versuchsanlage	90
	9.1.1 Aufbau und Komponenten	90
	9.1.2 Ermittlung der Reaktorkennzahlen	96
	9.1.3 Mess-, Steuer- und Regeltechnik	115
	9.1.4 Validierung des kalorimetrischen Systems	125
	9.2 Auswahl der Reaktionssysteme	139
	9.3 Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	146
	9.3.1 kinetische und thermodynamische Kenndaten	146
	9.3.2 reaktionskalorimetrische Messungen	148
	9.3.3 Modellierung des Reaktionssystems	150
	9.4 alkalische Verseifung von Ethylacetat	157

9.4.1	kinetische und thermodynamische Daten	157
9.4.2	reaktionskalorimetrische Messungen	158
9.4.3	Modellierung des Reaktionssystems	161
9.5	Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol.....	167
9.5.1	kinetische und thermodynamische Kenndaten.....	167
9.5.2	reaktionskalorimetrische Messungen	171
9.5.3	Modellierung des Reaktionssystems	173
9.6	Lösungsmittelpolymerisation von MMA in Toluol.....	179
9.6.1	kinetische und thermodynamische Kenndaten.....	179
9.6.2	reaktionskalorimetrische Messungen	182
9.6.3	Modellierung des Reaktionssystems	183
10	Ergebnisse und Diskussion	192
10.1	Aufbau und Funktionsweise des modellbasierten Zustandsschätzers	192
10.2	Einsatz des Zustandsschätzers in den untersuchten Modellsystemen	203
10.2.1	Robustheit des Modellsystems	203
10.2.2	Einfluss von Störungen auf die Genauigkeit der ermittelten Prozessgrößen...	209
10.2.3	Einsatz der Modellrückführung zur Optimierung von Modellparametern .	219
10.2.4	Einsatz des Zustandsschätzers zur Optimierung der spezifischen Produktivität	224
10.2.5	Einsatz des Zustandsschätzers zur Überwachung gewünschter Produkteigenschaften.....	229
11	Ausblick	234
12	Anhang.....	237
12.1	Geräteverzeichnis	237
12.1.1	isothermes Reaktionskalorimeter SimREACT V1	237
12.1.2	Konduktometer	239
12.1.3	FT-IR-Spektrometer	239
12.1.4	Gaschromatograph.....	240
12.1.5	Gelpermeationschromatograph (Molmassenbestimmung)	240
12.1.6	Titration	240
12.1.7	Wärmebildkamera	240
12.2	Software	241
12.2.1	Übersicht der verwendeten Software - Pakete	241
12.2.2	schematische VI - Ablaufsteuerung mittels LabVIEW® 2013.....	242
12.2.3	Programmcode zur OLE Implementierung.....	247
12.2.4	PREDICI® 11 - Skripte zu den modellierten Testreaktionen.....	248
12.3	Journal.....	253

12.3.1	verwendete Chemikalien.....	253
12.3.2	Testreaktionen	257
12.3.3	virtuelles Reaktionskalorimeter.....	278
12.3.4	modellbasierter Zustandsschätzer.....	281
12.4	Tabellen und Grafiken	293
13	Literaturverzeichnis	299
14	Curriculum Vitae.....	310

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Übersicht von ausgewählten Modellsystemen klassifiziert nach den Modellprinzipien.....	13
Tab. 2:	Abtast- und Totzeiten einiger wichtiger Messmethoden, die in der PAT Anwendung finden	16
Tab. 3:	Ergebnisse der Literaturrecherche mittels SciFinder zum Forschungsschwerpunkt „modellbasierte Zustandsschätzung“	20
Tab. 4:	Wiederholpräzision kalorimetrischer Messungen der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser	58
Tab. 5:	Gesamtemissionsgrad einiger Werkstoffe	88
Tab. 6:	Dosieraten in g/min und L/h für unterschiedliche Dosiermedien.....	92
Tab. 7:	Übersicht der Reaktoreinbauten in Verbindung mit deren Massen und spez. Wärmekapazitäten.....	98
Tab. 8:	Ergebnisse der experimentellen Bestimmung der Wärmekapazität der Reaktoreinbauten	98
Tab. 9:	Berechnung des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten für verschiedene Lösemittelsysteme mittels der Nusselt-Näherung.....	103
Tab. 10:	Zeitkonstanten des kalorimetrischen Systems für verschiedene Stoffspezies und Reaktionsmassen.....	106
Tab. 11:	Übersicht Kennzahlen der Testreaktion Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasserüberschuss im batch (ba) und semibatch (sba)-Betrieb	110
Tab. 12:	Ermittelte Verlustleistungen nach Methode 1 für ausgewählte Testreaktionen ...	112
Tab. 13:	Stoffkonstanten und Flächen für die Berechnung von $\alpha_{Mantel \rightarrow Luft} / \alpha_{Deckel \rightarrow Luft}$	113
Tab. 14:	Übersicht der Reglerparameter Pumpenregelung für verschieden Fördermedien	123
Tab. 15:	Bestimmung der Wiederholpräzision in ausgewählten Reaktionssystemen	126
Tab. 16:	Bestimmung der Methodenpräzision in ausgewählten Reaktionssystemen	127
Tab. 17:	Bestimmung der Wiederholgrenze und des Vertrauensbereiches der Wiederholgrenze in ausgewählten Reaktionssystemen.....	127
Tab. 18:	Bestimmung der Methodenrobustheit in ausgewählten Reaktionssystemen.....	128
Tab. 19:	Wiederholpräzision kalorimetrischer Messungen der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat	129
Tab. 20:	Untersuchung der Richtigkeit von ermittelten Reaktionsenthalpien in ausgewählten Reaktionssystemen mittels Einsichproben-t-Test	129
Tab. 21:	Bestimmung der Wiederfindungsfunktion von Heizleistungseinträgen in Toluol	130
Tab. 22:	Bestimmung der Wiederfindungsfunktion von Heizleistungseinträgen in Wasser	131
Tab. 23 :	Bestimmung der Empfindlichkeit des kalorimetrischen Systems für das Lösemittel Wasser	132

Tab. 24:	Bestimmung der Empfindlichkeit des kalorimetrischen Systems für das Lösemittel Toluol.....	133
Tab. 25:	Ermittlung der Lösungsenthalpien von KCl bei unterschiedlichen Salzeinwaagen.....	135
Tab. 26:	Messergebnisse zur Ermittlung der kleinsten quantifizierbaren Wärmemenge in Toluol	138
Tab. 27:	Übersicht von geeigneten Testreaktionen für die Reaktionskalorimetrie	143
Tab. 28:	Kinetische Daten für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid aus unterschiedlichen Literaturquellen.....	147
Tab. 29:	Reaktionsenthalpien der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid aus unterschiedlichen Literaturquellen.....	147
Tab. 30:	Stoffdaten des Modellsystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid	151
Tab. 31:	Ergebnisse des modifizierten Wilson-Plots für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid.....	152
Tab. 32:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid (Versuch 1606_17_02) für verschiedene kinetische Literaturdaten	153
Tab. 33:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Hydrolyse Essigsäureanhydrid für verschiedene Literaturdaten (Versuch 1606_17_02)	154
Tab. 34:	Kinetische Daten der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat aus unterschiedlichen Literaturquellen.....	158
Tab. 35:	Reaktionsenthalpien der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat aus unterschiedlichen Literaturquellen.....	158
Tab. 36:	Stoffdaten des Modellsystems alkalische Hydrolyse von Ethylacetat	161
Tab. 37:	Ergebnisse des modifizierten Wilson-Plots für das Reaktionssystem alkalische Hydrolyse von Ethylacetat	163
Tab. 38:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems alkalische Hydrolyse von Ethylacetat (Versuch 0703_17_02) für verschiedene kinetische Literaturdaten	164
Tab. 39:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat für verschieden Literaturdaten (Versuch 0703_17_02)	166
Tab. 40:	kinetische Daten der Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol aus verschiedenen Literaturquellen	170
Tab. 41:	Reaktionsenthalpien der Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol aus ausgewählten Literaturquellen	170
Tab. 42:	Stoffdaten des Modellsystems Verseifung Essigsäureanhydrid mit Methanol	174
Tab. 43:	Ergebnisse des modifizierten Wilson-Plots für das Reaktionssystem Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol	174

Tab. 44:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol (Versuch 1506_17_02) für verschiedene kinetische Literaturdaten	176
Tab. 45:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 1506_17_02)	178
Tab. 46:	Ausgewählte kinetische Kenndaten der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol.....	181
Tab. 47:	Reaktionsenthalpien der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol zu PMMA von ausgewählten Literaturquellen.....	181
Tab. 48:	Stoffdaten des Modellsystems Polymerisation von MMA in Toluol.....	184
Tab. 49:	Ergebnisse des modifizierten Wilson-Plots für das Reaktionssystem Lösungspolymerisation von MMA in Toluol	187
Tab. 50:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Polymerisation von MMA in Toluol (Versuch 2408_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten.....	188
Tab. 51 :	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Polyreaktion von MMA in Toluol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2408_17_01)	190
Tab. 52:	Versuchsplanung zur Ermittlung der Robustheit der untersuchten Modellsysteme nach einem 3 Faktor Box-Behnken-Design - 1 Block mit 15 Runs	203
Tab. 53:	Ergebnisse der Varianzenanalyse (ANOVA) zur Untersuchung der Robustheit ausgewählter Prozessmodelle.....	204
Tab. 54:	Versuchsplanung zur Ermittlung des Einflusses von Störungen (Signalrauschen) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen nach einem 3 Faktor Box-Behnken-Design - 1 Block mit 15 Runs	209
Tab. 55:	Ergebnisse der Varianzenanalyse (ANOVA) zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (Signalrauschen) auf die Modellierung von Prozessmessgrößen der ausgewählten Prozessmodelle	210
Tab. 56:	Auswahl von Temperaturen am Mantel des Reaktors bei verschiedenen Soll – Werten bei Vorliegen des thermischen Gleichgewichtes (Basislinie)	213
Tab. 57:	Versuchsplanung zur Ermittlung des Einflusses von Störungen (systematische Abweichungen: OffSet) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen nach einem 3 Faktor Box-Behnken-Design - 1 Block mit 15 Runs	213
Tab. 58:	Ergebnisse der Varianzenanalyse (ANOVA) zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (systematische Abweichungen: OffSet) auf die Modellierung von Prozessmessgrößen der ausgewählten Prozessmodelle.....	214
Tab. 59:	Dossierstrategie zur Optimierung der Versuchsführung der semibatch Reaktion Essigsäureanhydrid mit Methanol (säurekatalysiert)	225

Tab. 60:	Vergleich der ermittelten Molmassen und Polymerisation für die Temperatur und Initiator geregelte Polymerisation von MMA in Toluol mittels modellbasierten Zustandsschätzer	232
Tab. 61:	PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten k_w (Beispiel)	248
Tab. 62:	PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung der Wärmeaustauschfläche A_{Heat} (Beispiel)	248
Tab. 63:	PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des konduktiven Wärmestromes \dot{q}_{Kond} (Beispiel)	249
Tab. 64:	PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des thermischen Umsatzes X_{therm} (Beispiel)	249
Tab. 65:	PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des Radikalausbeutefaktors in Abhängigkeit der Radikalkonzentration (Beispiel)	249
Tab. 66:	PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des freien Volumens (Beispiel)	250
Tab. 67 :	PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des Prozesswärmestromes bei der Polyreaktion von MMA in Toluol	250
Tab. 68:	PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des reaktiven Wärmestromes $\dot{q}_{Reaktion}$ (Beispiel)	251
Tab. 69:	PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des akkumulativen Wärmestromes \dot{q}_{Akku} (Beispiel)	252
Tab 70:	Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie im SIMReakt V1	257
Tab. 71:	Wilson - Plot bei 25 Grd. C. Vorlage Essigsäure - Lösung, basierend auf Versuch 2007_17_01.....	258
Tab. 72:	Wilson - Plot bei 35 Grd. C. Vorlage Essigsäure - Lösung, basierend auf Versuch 2007_17_01.....	258
Tab. 73:	Wilson - Plot bei 45 Grd. C. Vorlage Essigsäure - Lösung, basierend auf Versuch 2007_17_01.....	259
Tab. 74:	Kalibrierreihe zur Vermessung von NIR - Spektren zur Bestimmung des analytischen Umsatzes bei der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser anhand der Konzentration von Essigsäure (HAc).....	259
Tab. 75:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid (Versuch 2007_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten.....	260
Tab. 76:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid (Versuch 22087_16_02) für verschiedene kinetische Literaturdaten.....	260
Tab. 77:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid (Versuch 2709_16_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten.....	260
Tab. 78:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Hydrolyse Essigsäureanhydrid für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2007_17_01)	261

Tab. 79:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Hydrolyse Essigsäureanhydrid für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2208_16_02)	261
Tab. 80:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Hydrolyse Essigsäureanhydrid für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2709_16_01)	261
Tab. 81:	Bestimmung der Reaktionsenthalpie der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie im SIMReakt V1	262
Tab. 82:	Wilson - Plot bei 35 Grd. C. ,Vorlage: alkalische Ethanol / Acetat-Lösung, basierend auf Versuch 0401_17_01	263
Tab.83:	Wilson - Plot bei 45 Grd. C. ,Vorlage: alkalische Ethanol / Acetat-Lösung, basierend auf Versuch 1901_17_01	263
Tab. 84:	Wilson - Plot bei 55 Grd. C. ,Vorlage: alkalische Ethanol / Acetat-Lösung, basierend auf Versuch 2601_17_01	264
Tab. 85 :	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems alkalische Hydrolyse von Ethylacetat (Versuch 0703_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten.....	264
Tab. 86:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems alkalische Hydrolyse von Ethylacetat (Versuch 1512_16_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten.....	265
Tab. 87:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems alkalische Hydrolyse von Ethylacetat (Versuch 1612_16_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten.....	265
Tab. 88:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat für verschiedene Literaturdaten (Versuch 0703_17_01)	265
Tab. 89:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat für verschiedene Literaturdaten (Versuch 1512_16_01)	266
Tab. 90:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat für verschiedene Literaturdaten (Versuch 1612_16_01)	266
Tab. 91:	Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol im SIMReakt V1	267
Tab. 92:	Wilson - Plot bei 25 Grd. C. ,Vorlage: Methylacetat, Essigsäure basierend auf Versuch 0906_17_01.....	268
Tab. 93:	Wilson - Plot bei 35 Grd. C. ,Vorlage: Methylacetat, Essigsäure basierend auf Versuch 0906_17_01.....	268
Tab. 94:	Wilson - Plot bei 45 Grd. C. ,Vorlage: Methylacetat, Essigsäure basierend auf Versuch 1506_17_01.....	269
Tab. 95:	Kalibrierreihe zur Vermessung von NIR - Spektren zur Bestimmung des analytischen Umsatzes bei der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol.....	269

Tab. 96:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol (Versuch 0806_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten	270
Tab. 97:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol (Versuch 0906_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten	270
Tab. 98:	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol (Versuch 1307_17_03) für verschiedene kinetische Literaturdaten	270
Tab. 99:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 0806_17_01)	271
Tab. 100:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 0906_17_01)	271
Tab. 101:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 1307_17_01)	271
Tab. 102:	Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol im SIMReakt V1	272
Tab. 103:	Wilson - Plot bei 70 Grd. C. ,Vorlage: Toluol, PMMA gelöst basierend auf Versuch 2408_17_01.....	273
Tab. 104:	Wilson - Plot bei 80 Grd. C. ,Vorlage: Toluol, PMMA gelöst basierend auf Versuch 2408_17_01.....	273
Tab. 105 :	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Polymerisation von MMA in Toluol (Versuch 2607_17_02) für verschiedene kinetische Literaturdaten.....	274
Tab. 106 :	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Polymerisation von MMA in Toluol (Versuch 2707_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten.....	274
Tab. 107 :	Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Polymerisation von MMA in Toluol (Versuch 2108_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten.....	274
Tab. 108:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Polyreaktion von MMA in Toluol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2607_17_02)	275
Tab. 109:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Polyreaktion von MMA in Toluol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2707_17_01)	275
Tab. 110:	Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Polyreaktion von MMA in Toluol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2108_17_01)	275
Tab. 111:	Nomogramme prominent® Pumpe Gamma G/4b, Typ 1000, Fördermedium Wasser bei 25 °C, Pumphöhe 20 cm	276

Tab. 112: Nomogramme prominent® Pumpe Gamma G/4b, Typ 1000, Fördermedium Essigsäureanhydrid bei 25 °C, Pumphöhe 20 cm	277
Tab. 113: Nomogramme prominent® Pumpe Gamma G/4b, Typ 1000, Fördermedium Methanol bei 25 °C, Pumphöhe 20 cm.....	277
Tab. 114: Aufstellung von linguistischen Terme für logische Zuordnung der Eingangsvariablen zur Ausgangsvariable.....	279
Tab. 115: Modellparameter zur Berechnung der Kühlleistung am Thermostaten	280
Tab. 116: Modellparameter zur Berechnung der Verlustleistung (Deckel) am Thermostaten.....	280
Tab. 117: Modellparameter zur Berechnung der mittleren Manteltemperatur (Reaktor).....	280
Tab. 118: Ausgabewerte (Messwerte) des virtuellen Reaktionskalorimeters zur Weiterverarbeitung durch den modellbasierten Zustandschätzer.....	281
Tab. 119: Ausgabewerte des modellbasierten Zustandsschätzers zur Auswertung und Visualisierung der Prozessmessgrößen	282
Tab. 120: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung der Robustheit des Prozessmodells „Hydrolyse Essigsäureanhydrid“ (basierend auf Versuch 2208_16_02, Reaktionszeit 900 s)	283
Tab. 121: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung der Robustheit des Prozessmodells „alkalische Hydrolyse von Ethylacetat“ (basierend auf Versuch 1612_16_01, Reaktionszeit 500 s)	284
Tab. 122: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung der Robustheit des Prozessmodells „Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol“ (basierend auf Versuch 1307_17_03, Reaktionszeit 1200 s)	285
Tab. 123: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (Signalrauschen) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen für das Reaktionssystem „Hydrolyse Essigsäureanhydrid“ (basierend auf Versuch 2208_16_02, Reaktionszeit 900 s)	286
Tab. 124: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (systematischen Abweichungen: OffSet) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen für das Reaktionssystem „Hydrolyse Essigsäureanhydrid“ (basierend auf Versuch 2208_16_02, Reaktionszeit 900 s)	287
Tab. 125: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (Signalrauschen) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen für das Reaktionssystem „Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol“ (basierend auf Versuch 1307_17_03).....	288
Tab. 126: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (systematischen Abweichungen: OffSet) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen für das Reaktionssystem „Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol“ (basierend auf Versuch 1307_17_03)	289

Tab. 127: Settings zur Optimierung ausgewählter Modellparameter für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid“ (basierend auf Versuch 2208_16_02).....	290
Tab. 128: Settings zur Optimierung ausgewählter Modellparameter f. d. Reaktionssystem „Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol“ (basierend auf Versuch 1307_17_03)	291
Tab. 129: Rezepturen zur Einstellung des Polymerisationsgrades einer Lösungspolymerisation von MMA in Toluol in verschiedenen Ansätzen	292
Tab. 130: Ergebnisse der Bestimmung der Verlustleistung am Außenmantel des Reaktors nach Methode 2.....	293
Tab. 131: Ergebnisse der Bestimmung der Verlustleistung am Deckel des Reaktors nach Methode 2	294
Tab. 132: Signifikanzschränken (P=90) nach David et al. zur Prüfung auf Normalverteilung	295
Tab. 133: Tabellenwert für den Grubbs-Ausreißertest (rM-Tabelle)	295
Tab. 134: t-Tabelle, einseitig für P=95 und zweiseitig für P=95,99 und 99,9	296
Tab. 135: F-Tabelle (Auszug) für P=99	296
Tab. 136: Spezifische Wärmekapazität c_p (kJ/(kg K) von Natronlauge für verschiedene Massenanteile und Temperaturen	297
Tab. 137: Spezifische Wärmekapazität c_p (kJ/(kg K) einer Natriumacetat-Lösung für verschiedene Massenanteile und Temperaturen	297
Tab. 138: Volumenexpansionskoeffizienten und Glastemperaturen für verschiedene Monomere, Polymere und Lösemittel	298

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Darstellung der Einflussfaktoren für die Güte und Robustheit des entwickelten modellbasierten Zustandsschätzer in Form eines Ishikawa-Diagramms	9
Abb. 2:	Schematische Darstellung des zu entwickelnden modellbasierten Zustandsschätzers mit einer Rückkopplung der berechneten Prozessgrößen.....	11
Abb. 3:	Schematische Darstellung eines Zustandsschätzers	17
Abb. 4:	Regelverhalten eines zeitdiskreten MPC-Prozessmodells.....	19
Abb. 5:	Änderung der inneren Energie U eines geschlossenen Systems durch eine Zustandsänderung	22
Abb. 6:	Schematische Darstellung unterschiedlicher Arten der Energieumwandlung.....	23
Abb. 7:	Wärmesenken und – quellen in einem Reaktionskalorimeter (schematisch)	25
Abb. 8:	Mögliche Betriebsarten eines Reaktionskalorimeters	28
Abb. 9:	Aktive und passive Wärmeflusskalorimetrie (idealisiert)	29
Abb. 10:	Vergleich der Wärmefluss – und Wärmebilanzkalorimetrie (schematisch).....	30
Abb. 11:	Aufheiz- und Abkühlkurve während eines Wärmeeintrages einer Heizpatrone in ein kalorimetrisches System, Versuch 3009_16_01	34
Abb. 12:	Abhängigkeiten der Zeitkonstante eines Kalorimeters nach LEWSCHIN	35
Abb. 13:	Entschmierung einer Testfunktion U durch Verwendung einer Apparatfunktion	37
Abb. 14:	2-Punkt-Methode zur Bestimmung der Zeitkonstanten des Kalorimeters	38
Abb. 15:	Fließschema zur Methodendvalidierung	39
Abb. 16:	Normalverteilung mit unterschiedlichen Vertrauensbereichen	41
Abb. 17:	Schematische Darstellung des Zusammenhanges zwischen Richtigkeit und Präzision einer Messwertreihe	45
Abb. 18:	Schematische Darstellung der Verschiebung des Mittelwerts einer Messreihe in Richtung untere Spezifikationsgrenze (USG).....	46
Abb. 19:	Konstant-systematische (Gerade a) und proportional-systematische Abweichung (Gerade c) im Verhältnis der idealen Wiederfindungsfunktion (Gerade b)	47
Abb. 20:	Basissignal einer Temperaturmessung mit einem Peak mit der Signalgröße y_A und einer Peak-zu-Peak-Amplitude R_{PP}	48
Abb. 21:	Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze mittels der Kalibriermethode.....	50
Abb. 22:	Graphische Darstellung der Residuen in Anhängigkeit von der Konzentration x_i	53
Abb. 23:	Robustheit von Methoden: Bei der Änderung der Parameter zeigt sich die Methode A2 robuster als Methode A1	56
Abb. 24:	Einfluss des Fehlers der Temperaturmessung auf die Berechnung des konduktiven Wärmestromes bei unterschiedlichen Wärmedurchgangszahlen	59
Abb. 25:	Einfluss des Fehlers der Temperaturänderung pro Zeit auf die Berechnung des akkumulativen Wärmestromes bei unterschiedlichen GesamtwärmeKapazitäten ..	60

Abb 26:	Unterschied zwischen Regeln und Steuern am Beispiel eines Schalters und Heizungsthermostaten	62
Abb. 27:	Wirkungsplan der Regelung gemäß DIN IEC 60050-351	63
Abb. 28:	vereinfachter Wirkungsplan einer Regelung	64
Abb. 29:	schematische Darstellung der Sprungfunktion eines PT1 – Gliedes (links: Stellgrößenänderung, rechts: Änderung der Regelgröße gemäß der Sprungfunktion)	64
Abb. 30:	Blockschema eines PID - Reglers nach KAHLERT	65
Abb. 31:	Informationsverarbeitung in einem Fuzzy - Regelungssystem.....	67
Abb. 32:	Zugehörigkeitsfunktion von linguistischen Variablen für die Eingangsgröße einer Geschwindigkeit	67
Abb. 33:	Darstellung der Inferenz und Defuzzifizierung innerhalb eines Fuzzy-Controller Kerns am Beispiel der Neigungsregelung am Fahrrad.....	69
Abb. 34:	Frontpanel (a) und Datenflussmodell (b) eines LabVIEW® - Programm- elementes (subVI)	70
Abb. 35:	Suchergebnisse des Begriffs „LabVIEW“ in SciFinder im Zeitraum 1995 - 2018.....	71
Abb. 36:	Darstellung einer einfachen Finite State Machine eines Laborreaktors.....	72
Abb. 37:	Darstellung eines einfachen Rückkopplungsknotens	72
Abb. 38:	Prozessuale Darstellung einer <i>state-machine</i> zur Steuern, Regelung und Messwerterfassung eines Laborreaktors (Reaktionskalorimeters)	73
Abb. 39:	Screenshot eines Workshops innerhalb eines Modellierungsprojektes in PREDICI® 11	74
Abb. 40:	Screenshop des Ausgabefensters während der Modellierung eines Projektes in PREDICI® 11	75
Abb. 41:	Screenshot LabVIEW 2013 VI zum Aufruf der OLE-Referenz PREDICI® 11	76
Abb. 42:	Schematische Darstellung der Auswertung einer kalorimetrischen Messung mittels des Mathematica®-Sheets.....	78
Abb. 43:	Darstellung des Ablaufes der Kalibrierung einer isothermene Wärmeflusskalorimetrie (römische Ziffern entsprechen den Kalibrierphasen)	79
Abb. 44:	Auswahl der Grenzen zur Durchführung einer Basislinienkorrektur mittels eines mathematica-Sheets.....	80
Abb. 45:	Schematische Darstellung des stationären Temperaturverlaufes zwischen Reaktorraum, Wand und Mantelraum	81
Abb. 46:	Exemplarische Darstellung eines Wilson – Plots zur Ermittlung der Konstanten C_1 und C_2	83
Abb. 47:	Zeitlicher Verlauf der Reaktortemperatur bei allmählicher (I) und momentaner Verlustkühlung (II).....	84
Abb. 48:	Bestimmung der Temperatur des Außenmantels über eine thermographische Messung mittels Hotspots.....	87
Abb. 49:	Durchlässigkeit optischer Medien im infraroten Spektralbereich	89

Abb. 50:	Schnittzeichnung SIMReakt V1	90
Abb. 51:	SIMReakt V1 Draufsicht (links), Reaktordeckel (Mitte), Temperaturmessung am Thermostaten (rechts)	91
Abb. 52:	Thermoelement am Reaktordeckel (links), SIMReakt V1 mit Dosierpumpe (Mitte), Messbox Temperatursensoren (rechts)	92
Abb. 53:	Drehzahlmesser am Rührmotor (links), Durchflussmesser Temperierkreislauf (Mitte), Thermoelement am Reaktormantel (rechts).....	93
Abb. 54:	RI - Fließbild SIMReakt V1 (nach DIN EN ISO 10628-1).....	94
Abb. 55:	Schematische Darstellung der Funktionsweise der Leistungsmessbox	95
Abb. 56:	Auswahl von dimensionslosen Kennzahlen und thermodynamischen Größen (blau: Reaktion, gelb: Reaktoreinbauten).....	96
Abb. 57:	Zweiblättriger Zentrifugalrührer. Rührblätter mit 5 cm Durchmesser, 90° versetzt.....	100
Abb. 58:	Elektrisch erzeugte Sprungfunktion im Vergleich mit der kalorimetrisch ermittelten Aufheiz- und Abkühlkurve (Versuch 0703_17_01).....	104
Abb. 59:	Programm 2-Punkt-Methode, Schritt 1: Sprungfunktion auswählen	105
Abb. 60:	Programm 2-Punkt-Methode, Schritt 2: automatische Basislinien-Korrektur	105
Abb. 61:	Programm 2-Punkt-Methode, Schritt 3: Berechnung von τ_{Kal}	105
Abb. 62:	Abhängigkeit der Verlustleistung des Reaktors von der Abkühlzeit (Messzeit) für verschiedene Reaktionsansätze	111
Abb. 63:	Abhängigkeit der Verlustleistung des Reaktors von der Temperaturdifferenz Reaktor / Umgebung	111
Abb. 64:	Bestimmung der Temperatur des Deckels über eine thermographische Messung.....	112
Abb. 65:	Reaktor- und Manteltemperatur in Abhängigkeit der Aufheizzeit (Ausschnitt) ..	113
Abb. 66:	Reaktor- und Deckeltemperatur in Abhängigkeit der Aufheizzeit	114
Abb. 67:	Verlustleistung in Abhängigkeit von ΔT (Oberfläche - Luft) für den Deckel und Mantel des Reaktors	114
Abb. 68:	Steuern, Regeln und Messen des kalorimetrischen Messprozesse mittels LabVIEW® 2013.....	115
Abb. 69:	Schematische Darstellung der Verdrahtung aller Sensoren und Messwandler	116
Abb. 70:	Abfrage der PT100 – Sensoren über die NUDAM-Box ND-6013 mittels eines LabVIEW VIs links: Datenflussmodell Abfrage ND-6013, rechts: Schnittstellenbefehle zur Abfrage der Temperatur	117
Abb. 71:	Screenshot Projektmanager zur Programmierung der Ablaufsteuerung	117
Abb. 72:	Flussdiagramm einer Ablaufsteuerung (Beispiel aus Versuch 2508_16_01)	118
Abb. 73:	Screenshot des Instrumentenpanels des Datenloggers und der Ablaufsteuerung SIMReakt V1	119

Abb. 74:	Schematische Darstellung der programmierbaren Ablaufsteuerung zum Messen, Steuern und Regeln des Reaktors SIMReact V1, grün: Startsequenzen, blau: programmierbare Ablaufsteuerung, rot: Abschlusssequenz, Leerlaufsequenz (idle)	120
Abb. 75:	Screenshot des Steuerungspanels des Datenloggers und der Ablaufsteuerung SIMReact V1	121
Abb. 76:	Struktur des Kaskadenreglers zur Regelung der Dosierpumpe (a), Schaltbild des Kaskadenreglers in LabVIEW® (b)	122
Abb. 77:	Dosierprofil von Wasser bei einem Massenstrom von 7,0 g/min bzw. 10 g/min bei einer Hubhöhe von 65 % bei 25 °C	124
Abb. 78:	Zusammenhang zwischen Regeldifferenz und Steuerspannung beim Dosierprofil von Wasser mittels Magnetmembranpumpe	124
Abb. 79:	Fließbild zum Validierungsschema eines reaktionskalorimetrischen Systems	125
Abb. 80:	Abhängigkeit des maximalen Wärmestromes von der maximalen Temperaturdifferenz für Wasser und Toluol als Vorlage.....	134
Abb. 81 :	Residuendiagramm der Kalibrierfunktion des Heizleistungseintrages in Toluol	134
Abb. 82:	KCl in Gelatine kapseln.....	135
Abb. 83:	Maximaler Wärmestrom als Funktion der eingewogenen Masse an KCl.....	136
Abb. 84:	Maximale Temperaturdifferenz als Funktion der Heizleistung im Lösemittel Toluol	137
Abb. 85:	Kriterien für die Auswahl geeigneter Testreaktionen für die Reaktionskalorimetrie (rot: Hauptkriterien, blau: Nebenkriterien).....	141
Abb. 86:	Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser	146
Abb. 87:	Ergebnisse der reaktionskalorimetrischen Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser	148
Abb. 88:	NIR - Spektren von wässrigen Essigsäurelösung im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 3,0 mol/L.....	149
Abb. 89:	schematische Darstellung des PREDICI® - Modellsystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid.....	150
Abb. 90:	Modifizierter Wilson-Plot für unterschiedliche Temperaturen für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid.....	152
Abb. 91:	Simulierter und kalorimetrisch ermittelter Wärmestrom, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02.....	155
Abb. 92:	Residuendiagramm zum simulierten und kalorimetrisch ermittelten Wärmestrom, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02.....	155
Abb. 93:	Simulierte und gemessene Reaktortemperatur, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02.....	155
Abb. 94:	Residuendiagramm zur simulierten und gemessenen Reaktortemperatur, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02.....	155

Abb. 95: Simulierter, kalorimetrisch und analytisch ermittelter Konzentrationsverlauf der Bildung von Essigsäure, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02.....	155
Abb. 96: Darstellung des reaktiven Wärmestroms im Vergleich zum Dosierwärmestrom, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02.....	155
Abb. 97: Mechanismus der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat in Natronlauge	157
Abb. 98: Ergebnisse der reaktionskalorimetrischen Bestimmung der Reaktionsenthalpie der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat in Natronlauge.....	159
Abb. 99: Modifizierter Wilson-Plot für unterschiedliche Temperaturen für das Reaktionssystem alkalische Hydrolyse von Ethylacetat	163
Abb. 100: Simulierter und kalorimetrisch ermittelter Wärmestrom, alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02	165
Abb. 101: Residuendiagramm zum simulierten und kalorimetrisch ermittelten Wärmestrom, alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02	165
Abb. 102: Simulierte und gemessene Reaktortemperatur, alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02.....	165
Abb. 103: Residuendiagramm zur simulierten und gemessenen Reaktortemperatur, alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02	165
Abb. 104: Simulierter, kalorimetrisch und analytisch ermittelter Konzentrationsverlauf der Bildung von Ethanol, alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02.....	165
Abb. 105: Vergleich simulierter und kalorimetrisch bestimmter Wärmeströme und Reaktortemp., alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02	165
Abb. 106: Mechanismus der Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Methanol.....	167
Abb. 107: Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol bei 35 °C in verschiedenen stöchiometrischen Einsatzverhältnissen von Ac ₂ O und Betriebsweisen, zusammengestellt aus eigenen Messdaten.....	169
Abb. 108: Ergebnisse der reaktionskalorimetrischen Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol	171
Abb. 109: NIR - Spektren einer Methanol/Methylacetat - Mischung im Bereich x(Ac ₂ O) von 1,5 bis 30 %.....	172
Abb. 110: modifizierter Wilson-Plot für unterschiedliche Temperaturen für das Reaktionssystem Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol.....	175
Abb. 111: Simulierter und kalorimetrisch ermittelter Wärmestrom, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02.....	177
Abb. 112: Residuendiagramm zum simulierten und kalorimetrisch ermittelten Wärmestrom, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02.....	177
Abb. 113: Simulierte und gemessene Reaktortemperatur, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02.....	177
Abb. 114: Residuendiagramm zur simulierten und gemessenen Reaktortemperatur, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02.....	177

Abb. 115: Simulierter, kalorimetrisch und analytisch ermittelter Konzentrationsverlauf der Bildung von Ethanol, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02.....	177
Abb. 116: Vergleich kalorimetrisch bestimmter Wärmestrom mit Dosierwärmestrom, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02.....	177
Abb. 117: Zerfallsreaktion von Di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Handelsname Perkadox 16	182
Abb. 118: Berechnung der Radikalausbeutefaktoren nach Näherungsformel in Abhängigkeit des Monomerumsatzes für verschiedene Parameteransätze (Versuch 2707_17_01)	185
Abb. 119: Modifizierter Wilson-Plot für unterschiedliche Temperaturen für das Reaktionssystem Lösungspolymerisation von MMA in Toluol	187
Abb. 120: Simulierter und kalorimetrisch ermittelter Wärmestrom, Polymerisation MMA in Toluol, Versuch 2408_17_01.....	189
Abb. 121: Residuendiagramm zum simulierten und kalorimetrisch ermittelten Wärmestrom, Polymerisation MMA in Toluol, Versuch 2408_17_01.....	189
Abb. 122: Simulierte und gemessene Reaktortemperatur, Polymerisation MMA in Toluol, Versuch 2408_17_01.....	189
Abb. 123: Simulierter, kalorimetrisch und analytisch ermittelter zeitlicher Umsatz, Polymerisation MMA in Toluol, Versuch 2408_17_01.....	189
Abb. 124: Konzentrationsverlauf Initiator, Monomer und Polymer, Polymerisation MMA in Toluol, Versuch 2408_17_01.....	189
Abb. 125: Modellierung der umsatzabhängigen massenmittleren Molmasse M_w für die Versuchsansätze 2407_17_01 und 2108_17_01 der Polyreaktion von MMA in Toluol	191
Abb. 126: schematische Darstellung der Interaktion zwischen dem virtuellen Reaktionskalorimeter und dem entwickelten modellbasierten Zustandsschätzer.....	192
Abb. 127: Schematischer Aufbau und Datenflussmodell des virtuellen Reaktionskalorimeters auf Basis einer PREDICI [®] - Modellierung und einer LabVIEW [®] Ablaufsteuerung	193
Abb. 128: Bilanzierung des Thermostatkreislaufes im virtuellen Reaktionskalorimeter.....	194
Abb. 129: Kennlinie des Thermostat Fuzzy-Reglers als 3D – Konturenplot links: Aufheizphase, rechts: Abkühlphase	195
Abb. 130: Darstellung des Temperaturverlaufes im Reaktor und Mantel in Abhängigkeit der Heizleistung des simulierten Thermostaten für eine semibatch - Reaktion	196
Abb. 131: Darstellung der unterschiedlichen Wärmeströme bei einer simulierte reaktionskalorimetrische Messung in Form einer semibatch - Reaktion	197
Abb. 132: Schematischer Aufbau und Datenflussmodell des modellbasierten Zustandsschätzers (mZs) auf Basis einer PREDICI [®] - Modellierung und einer Labview Ablaufsteuerung (vR: virtuelles Reaktionskalorimeter)	200
Abb. 133: Darstellung verschiedener modellierter Wärmeströme und des Umsatzes in Abhängigkeit der Messzeit für eine semibatch - Reaktion.....	201

Abb. 134: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Wärmedurchgangszahl und Wärmeaustauschfläche für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid	205
Abb. 135: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des thermischen Umsatzes in Abhängigkeit der Wärmedurchgangszahl und Wärmekapazität für das Reaktionssystem alkalische Hydrolyse von Ethylacetat	207
Abb. 136: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Wärmedurchgangszahl und Wärmeaustauschfläche für das Reaktionssystem Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol.....	208
Abb. 137: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Rauschamplituden $\vartheta_{R,mess}$ und ϑ_{ME} für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid	211
Abb. 138: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Rauschamplituden $\vartheta_{R,mess}$ und ϑ_{ME} für das Reaktionssystem Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol.....	212
Abb. 139: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Offsets von $\vartheta_{R,mess}$ und ϑ_{ME} für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid	215
Abb. 140: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Offsets von $\vartheta_{R,mess}$ und ϑ_{ME} für das Reaktionssystem Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol	216
Abb. 141: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Offsets von ϑ_{MA} und ϑ_{ME} für das Reaktionssystem Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol	217
Abb. 142: Regelkreis für die Anpassung der mittleren Manteltemperatur im modellbasierten Zustandsschätzer.....	219
Abb. 143: Regelkreis für die Anpassung des Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Innenmantel und Reaktionsmasse im modellbasierten Zustandsschätzer	220
Abb. 144: Optimierung der mittleren Manteltemperatur mittels PID-Regelung der Differenz zw. modellierter und gemessener Reaktortemperatur für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid (basiert auf den Versuchsreihen ESAH_OptV_5 u. ESAH_OptV_9).....	221
Abb. 145: Optimierung des Wärmeübergangskoeffizienten mittels PID-Regelung der Differenz zw. modellierter und gemessener Reaktortemperatur für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid (basiert auf den Versuchsreihen ESAH_OptV_5 u. ESAH_OptV_9).....	221
Abb. 146: Optimierung der mittleren Manteltemperatur mittels PID-Regelung der Differenz zw. modellierter und gemessener Reaktortemperatur für das Reaktionssystem Verseifung von Essigsäureanhydrid (basiert auf den Versuchsreihen ES_M_OptV_5 u. ES_M_OptV_12)	222

Abb. 147: Optimierung des Wärmeübergangskoeffizienten mittels PID-Regelung der Differenz zw. modellierter und gemessener Reaktortemperatur für das Reaktionssystem Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol (basiert auf den Versuchsreihen ES_M_OptV_5 u. ES_M_OptV_12).....	222
Abb. 148: Regelkreis für die Steuerung der Dosierrate im vR und Überwachung der Umsatzgeschwindigkeit mittels PID - Regler.....	224
Abb. 149: Regelkreis für Steuerung der Rührerdrehzahl im vR zur Optimierung des konduktiven Wärmestromes zwischen Reaktionsmasse und Innenmantel mittels Fuzzy - Regler	225
Abb. 150: Maximale Temperaturdifferenzen zwischen Soll- und Reaktortemperatur für die Versuchsansätze zur Optimierung der spezifischen Produktivität (vgl. Tab. 59).226	
Abb. 151: Darstellung des thermischen Umsatzes, des kond. Wärmestromes und dem Verlauf der Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit des Messzeit für den Versuchsansatz 7 zur Optimierung der spezifischen Produktivität	227
Abb. 152: Darstellung der Rührerdrehzahl und des konduktiven Wärmestromes in Abhängigkeit der Messzeit für den Versuchsansatz 7 zur Optimierung der spezifischen Produktivität.....	227
Abb. 153: schematische Darstellung der Regelung der Initiatorzugabe und Reaktortemperatur mittels P - Regler während der semibatch - Dosierung zur Einstellung des gewünschten massenmittleren Polymerisationsgrades.....	230
Abb. 154: Schwingungsversuch nach Ziegler und Nichols zur Ermittlung des kritischen Proportionalbeiwertes K_{krit}	230
Abb. 155: Gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad in Abhängigkeit der Messzeit und Reaktionsphasen für die untersuchten Modellansätze P_{Soll} 30 bis 50	231
Abb. 156: Dosiermenge des Initiators und Reaktortemperatur in Abhängigkeit der Führungsgröße \bar{P}_W für verschiedene Reaktionsansätze bei der zustandsgeschätzten Polymerisation von MMA in Toluol.....	232
Abb. 157: Gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad im Vergleich zur Polydispersität Q für die untersuchten Modellansätze P_{Soll} 30 bis 50 in Abhängigkeit der Messzeit	233
Abb. 158: Einbindung von Unterprogrammen (subVI) in die Sequenzen Schalten 1 bis Messen der programmierten Ablaufsteuerung (LabVIEW® 2013).....	242
Abb. 159: Graphische Darstellung der Zugehörigkeitsfunktion der Eingangsvariable $dT_{Reaktor}$ nach dt im Wertebereich -0,05 K/s bis 0,05 K/s in der Trapezform	278
Abb. 160: Graphische Darstellung der Zugehörigkeitsfunktion der Eingangsvariable Regeldifferenz Reaktortemperatur und Solltemperatur im Wertebereich -20 K bis 20 K in der Trapezform	278
Abb. 161: Graphische Darstellung der Zugehörigkeitsfunktion der Ausgangsvariable Stellgröße Heizleistung Thermostat im Wertebereich -10 Watt/s bis 10 Watt/s in der Trapezform	279

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	[-]	Arrhenius - Parameter
AD		Analog-Digital
ASCII		American Standard Code for Information Interchange
A_{Mantel}	[m ²]	Manteloberfläche
A_R oder A_{heat}	[m ²]	Wärmeaustauschfläche des Reaktors
B	[-]	thermische Reaktionskenngröße
b	[-]	Ordinaten - Abschnitt
COM		Component Object Model
csv		comma-separated values
$c(T)$	$\left[\text{K} \cdot \text{m}^2 / \text{W} \cdot \text{s}^{\frac{2}{3}} \right]$	Steigung des modifizierten Wilson-Plots
C_R	[J/K]	Wärmekapazität der Reaktionsmasse
$c_{p,i}$	[J/(K·kg)]	spezifische Wärmekapazität einer Stoffspezies
$c_{p,TF}$	[J/(K·kg)]	spezifische Wärmekapazität des Thermofluids
$c_{p,Bauteil,i}$	[J/(K·kg)]	spezifische Wärmekapazität eines Reaktorbauteils
$c_{p,dos}$	[J/(K·kg)]	spezifische Wärmekapazität des Dosiermediums
$c_{p,R,w}$	[J/(K·kg)]	spezifische Wärmekapazität der Reaktorwand
DA		Digital - Analog
DaI	[-]	Dammköhler-Zahl erster Art
DUO		Distance to Un-Obervability
$d_{R,Rühr}$	[m]	Rührerdurchmesser
$d_{R,w}$	[m]	Reaktorwanddicke
E_a	[J/mol]	Aktivierungsenergie
$e(t)$	[-]	Regeldifferenz in Abhängigkeit der Zeit
F	[-]	F-Verhältnis
f	[-]	Radikalausbeute - Faktor

f	[-]	Freiheitsgrade laut t-Tabelle
H_0		Nenngröße H_0 : Maßstab 1:87
ΔH_R	[J/mol]	Reaktionsenthalpie
ΔH_R^\ominus	[J/mol]	Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen (T=298,15 K)
I	[A]	elektrische Stromstärke
k	[(s · L)/mol]	Geschwindigkeitskonstante
$(k_w)_{R \rightarrow M}$	[W / (m ² · K)]	Wärmeübergangskoeffizient zwischen Reaktor und Mantel
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$	[W/K]	Wärmedurchgangszahl Reaktor und Mantel
K_P	[-]	Proportionalbeiwert des Regelungsgliedes
K_{IR}	[-]	Proportionalwert des I-Anteils
K_{DR}	[-]	Proportionalwert des D-Anteils
L	[W/m ²]	spezifische Strahlenleistung
l_{char}	[m]	charakteristische Länge
M	[g/mol]	molare Masse
M	[W/m ²]	spezifische Strahlungsleistung
m	[-]	Steigung der linearen Funktion
$m\%$	[%]	Massenprozent
MS	[-]	Mittelwert der Fehlerquadrate
mZs		modellbasierter Zustandsschätzer
MFQ	[-]	Summe der Fehlerquadrate
\bar{M}_W	[g/mol]	gewichtsmittlere Molmasse
\bar{M}_N	[g/mol]	zahlenmittlere Molmasse
M_0	[g/mol]	Molmasse einer Monomereinheit
m_{TF}	[kg]	Masse des Thermofluids im Doppelmantel
m_i	[kg]	Masse Stoffspezies
$m_{Bauteil,i}$	[kg]	Masse eines Reaktorbauteils
\dot{m}_{dos}	[kg/s]	Massenstrom Dosiermedium
$\dot{m}_{Kühl}$	[kg/s]	Massenstrom des Kühlmediums
M_d	[N · m]	Rührerdrehmoment
n	[-]	Anzahl der Messgrößen
N	[U/min]	Rührerdrehzahl

N	[-]	Anzahl der unabhängigen Messungen
NIR		Nahinfrarot
Nu_h	[-]	Nusseltzahl an einer luftumströmten Oberfläche
Nu_{RR}	[-]	NUSSELT-Zahl des Reaktorraumes
$N_{R,soll}$	[U/min]	Sollwert Rührerdrehzahl
ΔN_R	[U/min]	Stellgröße Rührerdrehzahl
OSG	[%]	obere Spezifikationsgrenze
OLE		Object Linking and Embedding
p	[%]	Irrtumswahrscheinlichkeit
p	[Pa]	Druck
P	[W]	elektrische Leistung
P	[-]	Vertrauensbereich laut t-Tabelle
Pr	[-]	Prandtl - Zahl
PID		Proportional-Integral-Differential
PAT		Prozessanalysetechnologie
PG	[-]	Prüfwert laut Einstichproben-t-Test
PW	[-]	Prüfwert laut Methode
p_{es}	[-]	Parameteransatz
\bar{P}_W	[-]	gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad
$P_{Rühr}$	[W]	Leistungseintrag des Rührers
P_{Heiz}	[W]	Heizleistung
$P_{Reaktion}$	[W]	Reaktionsleistung
q	[-]	Aufgabengröße
QbD		Quality-by-Design
\dot{q}_{max}	[J]	maximaler Wärmestrom
ΔQ	[J]	Wärmemenge
Q_{Ist}	[J]	Wiederfindung Wärmemenge
Q_{Soll}	[J]	Wärmemenge durch Heizpatrone eingetragen
Q_{Brutto}	[J]	Brutto - Reaktionswärme
\dot{Q}_{Kond}	[J/s]	konduktive Wärmestrom
\dot{Q}_{Konv}	[J/s]	konvektive Wärmestrom

\dot{Q}_{Akku}	[J/s]	akkumulativer Wärmestrom
$\dot{Q}_{Verlust}$	[J/s]	Verlustwärmestrom
$\dot{Q}_{Prozess}$	[J/s]	Prozesswärmestrom
$\dot{q}_{Prozess}$	[J/s]	Prozesswärmestrom
$\dot{Q}_{Reaktion}$	[J/s]	Wärmestrom der chemischen Reaktion
\dot{Q}_{dos}	[J/s]	konvektiver Wärmestrom
$\dot{Q}_{Strahlung}$	[J/s]	Wärmestrahlung
Q_{El}	[J]	elektrische Heizwärme
R	[J/(mol·K)]	allgemeine Gaskonstante
R	[-]	Spannweite
r	[-]	Rückführgröße
r	[-]	Wiederholgrenze
r	[-]	Korrelationskoeffizient
Ra	[-]	Rayleigh-Zahl
RZA		spezifische Produktqualität
RTC		Realtime Processcontroller
R^2	[-]	Bestimmtheitsmaß
r_i	[-]	stöchiometrischer Faktor
R_{ges}	[K/W]	Gesamtwärmewiderstand Mantel / Reaktor
R_{RR}	[K/W]	Wärmewiderstand Reaktorraum
R_{Wand}	[K/W]	Wärmewiderstand Wand
R_{MR}	[K/W]	Wärmewiderstand Mantelraum
R_{PP}	[-]	Rauschamplitude
St	[-]	Stanton-Zahl
SNR	[-]	Signal-Rausch-Verhältnis
s_x	[-]	Standardabweichung einer Stichprobe
$s_{y,A}$	[-]	Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion
$s_{m,A}$	[-]	Verfahrensstandardabweichung der Wiederfindungsfunktion
t	[-]	t-Wert laut t-Tabelle
T	[-]	zufälliger Fehler des Mittelwertes
T	[K]	Temperatur

TTL		Transistor-Transistor-Logik
TCP-IP		Transmission Control Protocol-Internet Protocol
T_V	[s]	Vorhaltezeit
T_N	[s]	Nachstellzeit
t_{Reak}	[s]	Reaktionszeit
ΔT_R	[K]	Solltemperaturdifferenz
t_k	[s]	Messzeit
T_R	[K]	Reaktortemperatur
\dot{T}_R	[K/s]	zeitlicher Temperaturänderung im Reaktor
T_{dos}	[K]	Temperatur des Dosiermediums
T_M	[K]	mittlere Manteltemperatur
$T_{Umgebung}$	[K]	Temperatur der Umgebung
ΔT_{max}	[K]	maximale Temperaturdifferenz
ΔT_M	[K]	mittlere logarithmische Temperatur- differenz am Mantel
ΔT_{ad}	[K]	adiabatische Temperaturerhöhung
$T_{Mantel,E}$	[K]	Temperatur am Manteleingang
$T_{Mantel,A}$	[K]	Temperatur am Mantelausgang
$T_{R,W,innen}$	[K]	Reaktorwandtemperatur an der Innenseite
$T_{R,W,aussen}$	[K]	Reaktorwandtemperatur der Mantelseite
u	[-]	Spezifikationsgrenze
u	[-]	Messunsicherheit
u	[-]	Stellgröße
U	[V]	elektrische Spannung
USG	[%]	untere Spezifikationsgrenze
u_i	[-]	normierte Residualabweichung
UA	[W/K]	Wärmedurchgangswert
ΔU	[J]	innere Energie
$U_{ein}(t)$	[J]	Testfunktion bzw. Sprungfunktion
$U_{aus}(t)$	[J]	Übertragungsfunktion
v_R		virtuelles Reaktionskalorimeter
$V_{Reaktor}$	[m ³]	Reaktorvolumen

v_R	[mol/(L·s)]	Reaktionsgeschwindigkeit
V_K	[%]	Variationskoeffizient
VB_b	[-]	Vertrauensbereich der Wiederfindungsfunktion
VB_m	[-]	Vertrauensbereich der Steigung
w	[m/s]	Strömungsgeschwindigkeit
WFR	[%]	Wiederfindungsrate
ΔW	[J]	Arbeit
x	[-]	Regelgröße
X	[-]	thermischer Umsatz
$X_{therm}(t)$	[-]	thermischer Umsatz in Abhängigkeit der Zeit
$x(t)$	[-]	Messgröße zum Zeitpunkt t
\bar{x}	[-]	arithmetischer Mittelwert einer Stichprobe
x_{max}	[-]	größter Messwert
x_{min}	[-]	kleinster Messwert
x_i	[-]	gemessener Wert
x_R	[-]	Referenzwert bzw. wahrer Wert
x_{EG}	[-]	Erfassungsgrenze
x_{NG}	[-]	Nachweisgrenze
x_{BG}	[-]	Bestimmungsgrenze
ΔX	[%]	Regeldifferenz thermischer Umsatz
y	[-]	Messgrößen
y_i^{ber}	[-]	modellierte Prozessgröße
$y_{i,k}^{mess}$	[-]	Analytisch bestimmte Prozessgröße
y_{net}	[-]	Nettosignal
\bar{y}_B	[-]	Mittelwert des Rausches
y_K	[-]	kritischer Wert der Messgröße
Δy	[-]	Stellgröße
z	[-]	Störgröße
α	[W / (m ² ·K)]	Wärmeübergangskoeffizient
α_R	[W / (m ² ·K)]	Wärmeübergangszahl des Reaktors
α_M	[W / (m ² ·K)]	Wärmeübergangszahl des Mantels

ε_{Mantel}	[-]	Emissionsgrad
ϑ_R	[°C]	Reaktortemperatur
ϑ_M oder ϑ_{Mantel}	[°C]	mittlere Manteltemperatur
ϑ_{ME}	[°C]	Temperatur am Manteleingang
ϑ_{MA}	[°C]	Temperatur am Mantelausgang
λ_W	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit Innenwand
μ	[-]	wahrer Wert (Referenzwert)
μ	[-]	Zugehörigkeitsgrad
μ_W	[-]	Zugehörigkeitsfunktion
ν_{Luft}	[m ² /s ¹]	kinematische Viskosität der Luft
$\rho_{R,W}$	[kg/m ³]	Dichte der Reaktorwand
σ	[W/(m ² ·K ⁴)]	spezifische Strahlungsleistung
τ_R	[s]	Zeitkonstante des Reaktorinhaltes
$\tau_{Bauteile}$	[s]	Zeitkonstante der Reaktorbauteile
τ_{Sys}	[s]	Zeitkonstante des Systems
$\tau_{R,W}$	[s]	Wandzeitkonstante des Reaktors
τ_{Kal}	[s]	Zeitkonstante des kalorimetrischen Systems
Φ	[-]	Phi-Faktor
$\Phi(T)$	[K·m ² / W]	Ordinatenschnittpunkt des modifizierten Wilson-Plots

1 Zusammenfassung

Der steigende Automatisierungsgrad in biotechnologischen und chemischen Syntheseverfahren geht einher mit einer systematischen, risikobasierten Prozessentwicklung und einem ausgeprägten Prozessverständnis im Sinne des Quality-by-Design-Ansatzes. Aus diesem Grund wurden in den letzten zehn Jahren vermehrt „Software - Sensoren“ zur Ermittlung von Prozessgrößen in Echtzeit entwickelt und eingesetzt. Dazu kommen häufig spektroskopische Methoden oder die Messung der Schallgeschwindigkeit in Kombination mit Sensormodellen zum Einsatz. Die Auswertung von thermischen Informationen über die Reaktionskalorimetrie liefert ebenfalls über die zeitliche Änderung der Temperaturen gewünschte Prozessinformationen wie z.B. den thermischen Umsatz der Reaktion. Obwohl die kontinuierliche Messung des thermischen Umsatzes relativ einfach für alle industriell bedeutsamen Syntheseverfahren realisierbar ist, gibt es kaum Ansätze, Prozessgrößen online aus thermischen Informationen mittels Prozessmodellen zu ermitteln. Weiterhin haben klassische reaktionskalorimetrische Methoden im Einsatz als online - Messmethode den Nachteil, dass nur ein summarischer Wert für die Reaktionsleistung bestimmt werden kann. Somit sind Rückschlüsse auf die individuellen Umsätze einzelner Stoffspezies nicht möglich.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung von Software-Sensoren sind in der technischen Chemie modellbasierte Zustandsschätzer, die auf Basis von physikochemischen Gesetzmäßigkeiten über die Abbildung eines Prozessmodells aus eingehenden Messgrößen gewünschte Prozessinformationen modellieren, weit verbreitet. Ziel dieser Arbeit war es daher, einen modellbasierten Zustandsschätzer zu entwickeln, der auf Basis der isothermen Wärmeflusskalorimetrie nicht messbare Prozessgrößen aus thermischen Informationen online modellieren kann. Dazu musste zunächst geklärt werden, welche Einflüsse die Ungenauigkeiten der Modellparameter (z.B. Wärmeübergangszahl zwischen Mantel und Reaktor oder Wärmekapazität der Reaktionsmasse) auf die Güte der modellierten Prozessgrößen haben. Ein weiterer wichtiger Aspekt war die Untersuchung des Einflusses von Störungen in Form von Signalrauschen und systematischen Abweichungen der thermischen Informationen auf die quantitative Identifizierbarkeit des Prozessmodells. Abschließend sollte ermittelt werden, ob der Einsatz des entwickelten modellbasierten Zustandsschätzers zur Optimierung der Umsatzgeschwindigkeit und der Einstellung von Produkteigenschaften durch die Überwachung und Regelung von Prozesssteuergrößen (z.B. Reaktortemperatur und Feedströme) mittels PID - und Fuzzy - Regelung in ausgewählten Reaktionssystemen geeignet ist.

Um den Zugriff auf alle Mess-, Regel- und Steuergrößen eines Reaktionskalorimeters zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Versuchsreaktor mit einem Nennvolumen von einem Liter aufgebaut und mit einer selbstentwickelten Labview Anwendung betrieben. Anhand der Durchführung geeigneter Testreaktionen in isothermer Betriebsart wurden anschließend wich-

tige Validierungsparameter des Reaktionskalorimeters mittels Wärmeflusskalorimetrie mit geeigneten statistischen Methoden ermittelt. Dabei konnte in verschiedenen Reaktionsansätzen eine Wiederholpräzision von 0,5 kJ/mol bei einer Wiederfindungsrate von 98 % erreicht werden. Weiterhin wurde für die Empfindlichkeit des kalorimetrischen Messsystems ein quantifizierbarer Wärmestrom von 0,5 Watt erreicht. Im nächsten Schritt wurden vier unterschiedliche Reaktionssysteme kalorimetrisch in batch und semibatch Betrieb im selbst konstruierten Reaktor untersucht. Ziel war hierbei, geeignete experimentelle Daten für den Aufbau und die Validierung des Prozessmodells innerhalb des zu entwickelnden modellbasierten Zustandsschätzers zu erhalten. Über den Einsatz der Modellierungssoftware PREDICI® 11 wurden dann aus der Literatur geeignete kinetische und thermodynamische Modelldaten in ein Reaktionsmodell hinterlegt. In Verbindung mit den vorher ermittelten Reaktorkennwerten (Wärmedurchgangszahlen, Reaktorgeometrien) wurde dann die quantifizierbare Identifizierbarkeit des Prozessmodells mittels Residualanalyse durch den Vergleich zwischen modellierten und gemessenen Messgrößen ermittelt. Für alle vier Reaktionssysteme wurden beispielsweise Abweichungen zwischen den modellierten und gemessenen Wärmeströmen zwischen 3 bis 9 Watt erreicht. Die Ergebnisse liegen im Bereich der Genauigkeit der vorher untersuchten kalorimetrischen Messungen.

Auf Grundlage der zuvor entwickelten und validierten Prozessmodelle für die untersuchten Reaktionssysteme wurde durch die Kopplung der Modellierungssoftware PREDICI® 11 mit der Entwicklungsumgebung LabVIEW® 2013 der modellbasierte Zustandsschätzer entworfen. Durch einen selbst entwickelten OLE - Schnittstellenkonverter gelang es, die eingehenden Messdaten des kalorimetrischen Systems in Labview zu verarbeiten und dann mittels Interaktion mit PREDICI® in das Prozessmodell zu übertragen. Durch die geringe Latenzzeit von maximal 900 ms können somit die gewünschten nicht messbaren Prozessdaten in Echtzeit bereitgestellt werden. Die Übertragung der Informationen zwischen dem kalorimetrischen Messsystem und dem modellbasierten Zustandsschätzer erfolgte hierbei über eine Netzwerkschnittstelle bidirektional. Durch die Integration von Regelstrecken (z.B. Fuzzy - Regler) im modellbasierten Zustandsschätzer konnten verschiedene Steuergrößen innerhalb des Prozessmodells überwacht und optimiert werden. Hierbei gelang es, die Ungenauigkeiten wichtiger Modellparameter (z.B. Wärmekapazität der Reaktionsmasse) durch eine Modellrückführung während der Zustandsschätzung zu optimieren. Dadurch war es möglich, den Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperaturänderung im Reaktor und der stofflichen Veränderung der Reaktionsmasse gegenüber der klassischen kalorimetrischen Auswertung genauer zu ermitteln. Somit konnten Abweichungen zwischen dem thermischen und analytischen Umsatz im Mittel auf zwei Prozent reduziert werden.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass der modellbasierte Zustandsschätzer durch die Installation zweier unabhängig arbeitender Regelkreise zur Überwachung und Regelung des thermi-

schen Umsatzes eines semibatch - Versuches geeignet ist. Durch die Rückführung der Steuergrößen Feedstrom und Rührerdrehzahl zum Reaktionskalorimeter gelang es hierbei die Raumzeitausbeute um 60 % zu optimieren. Gleichzeitig wurde durch die Veränderung der Rührerdrehzahl eine Anpassung des konduktiven Wärmestroms zwischen Mantel und Reaktionsmasse erreicht. Somit gelang es, die Reaktortemperatur schneller auf den gewünschten Sollwert einzustellen. Abschließend wurde der modellbasierte Zustandsschätzer zur Überwachung und Regelung einer Lösungsmittelpolymerisation von Methylmethacrylat in Toluol erprobt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Einstellung des massenmittleren Polymerisationsgrades mittels P-Regler durch Anpassung der Zugabe an Initiator und Veränderung der Reaktortemperatur während der Dosierung auf einen konstanten Wert möglich ist. Der Einsatz eines P-Reglers zur Überwachung der Regelstrecke führte jedoch zu einer Überschwingung der Steuergrößen. Daher ist zu prüfen, ob der Einsatz eines komplexeren Regelsystems (z.B. Fuzzy - Regler) für den Einsatz des modellbasierten Zustandsschätzers bei Polymerisationsreaktionen nicht besser geeignet ist. Des Weiteren sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Komplexität des Prozessmodells auf die Latenzzeit der Modellierung der gewünschten Prozessgrößen während der Zustandsschätzung hat.

2 Summary

The increasing degree of automation in biotechnological and chemical synthesis processes goes hand in hand with systematic, risk-based process development and a clear understanding of processes in the sense of the quality-by-design approach. For this reason, "software sensors" have been increasingly developed and used over the last ten years to determine process variables in real-time. Also, spectroscopic methods or the measurement of sound velocity in combination with sensor models are frequently used. The evaluation of thermal information via reaction calorimetry also provides desired process information, such as the thermal conversion of the reaction, via the temporal change of temperatures. Even though the continuous measurement of the thermal conversion is relatively easy to realize for all industrially significant synthesis methods, there are hardly any approaches to determine process variables online from thermal information using process models. Furthermore, severe reaction calorimetric methods used as online measuring methods have the disadvantage that only a summarized value for the reaction power can be determined. Thus, it is not possible to conclude the individual turnover of individual material species.

In connection with the development of software sensors, model-based state estimators are widely used in technical chemistry. They model desired process information from incoming measured variables based on physicochemical laws by mapping a process model. The aim of this work was, therefore, to develop a model-based state estimator that can model non-measurable process variables from thermal information online based on isothermal heat flow calorimetry. First, it had to be clarified, which influences the inaccuracies of the model parameters (e.g., heat transfer coefficient or heat capacity of the reaction mass) have on the quality of the modeled process variables. A further important aspect was the investigation of the influence of disturbances in the form of signal noise and systematic deviations of the thermal information on the quantitative identifiability of the process model. Finally, it should be determined whether the use of the developed model-based state estimator for the optimization of the conversion rate and the adjustment of product properties via the monitoring and control of process control variables (reactor temperature and feed streams) utilizing PID and fuzzy control in selected reaction systems is suitable.

In order to obtain access to all measurement, control, and regulating variables of a reaction calorimeter, a test reactor with a nominal volume of one liter was built and operated with a self-developed Labview application. By carrying out suitable test reactions in isothermal mode, important validation parameters of the reaction calorimeter were then determined using heat-flux calorimetry with suitable statistical methods. Repeatability of 0.5 kJ/mol at a recovery rate of 98 % could be achieved in various reaction approaches. Furthermore, a quantifiable heat flow of 0.5 watt was achieved for the sensitivity of the calorimetric measuring system. In the next

step, four different reaction systems were examined calorimetrically in batch and semi-batch operation in a self-constructed reactor. The aim was to obtain suitable experimental data for the construction and validation of the process model within the model-based state estimator to be developed. Using the modeling software PREDICI™ 11, suitable kinetic and thermodynamic model data from the literature were stored in a reaction model. In connection with the previously determined reactor characteristics (heat transfer coefficients, reactor geometries), the quantifiable identifiability of the process model was then determined to utilize residual analysis by comparison between modeled and measured parameters. For all four reaction systems, for example, deviations between the modeled and measured heat flows of between 3 and 9 watts were achieved. The results are within the accuracy range of the previously investigated calorimetric measurements.

Based on the previously developed and validated process models for the investigated reaction systems, the model-based state estimator was designed by coupling the modeling software PREDICI™ 11 with the development environment LabVIEW™ 2013. Using a self-developed OLE interface converter, it was possible to process the incoming measurement data of the calorimetric system in Labview and then transfer them into the process model by interacting with PREDICI™. Due to the low latency time of a maximum of 900 ms, the desired non-measurable process data can be provided in real-time. The information between the calorimetric measuring system and the model-based state estimator was transferred bi-directionally via a network interface. By integrating controller systems (e.g., fuzzy controllers) in the model-based state estimator, various control variables within the process model could be monitored and optimized. Here it was possible to optimize the inaccuracies of essential model parameters (e.g., heat capacity of the reaction mass) by model feedback during the state estimation. This made it possible to more accurately determine the heat transfer coefficient as a function of the temperature change in the reactor and the material change of the reaction mass compared to the classical calorimetric evaluation. Thus, deviations between the thermal and analytical turnover could be reduced on average to two percent.

It could also be shown that the model-based state estimator is suitable for monitoring and controlling the thermal conversion of a semi-batch experiment by installing two independently operating control loops. By returning the control variables feed stream and stirrer speed to the reaction calorimeter, it was possible to optimize the space-time yield by 60 %. At the same time, by changing the stirrer speed, the conductive heat flow between jacket and reaction mass was adjusted. This made it possible to adjust the reactor temperature to the desired target value more quickly. Finally, the model-based state estimator for monitoring and controlling solvent polymerization of methyl methacrylate in toluene was tested. It was shown that it is possible to adjust the mass-average degree of polymerization utilizing a P-controller by adjusting the addition to the initiator and changing the reactor temperature during dosing to a constant value.

However, the use of a P-controller for monitoring the controlled system led to an overshoot of the control variables. It should, therefore, be checked whether the use of a more complex control system (e.g., fuzzy controller) is not better suited for the use of the model-based state estimator in polymerization reactions. Furthermore, the influence of the complexity of the process model on the latency time of the modeling of the desired process variables during the state estimation must be examined.

3 Einleitung

Aufgrund der zunehmenden Globalisierung des internationalen Handels und des damit verbundenen steigenden Wettbewerbs steht die chemische Industrie vor immer komplexeren Herausforderungen. Die Anforderungen an eine hohe Produktqualität werden dabei durch steigende Rohstoff- und Energiepreise beeinflusst. Auf der anderen Seite müssen Chemieanlagen die strikte Einhaltung gesetzlicher Vorgaben bezüglich der Sicherheit und Umweltverträglichkeit erfüllen [1, 2]. Daraus entsteht die Konsequenz, dass neue Produkte mit spezielleren Eigenschaftskombinationen in hoher Qualität schnell, umweltbewusst, sicher und kostengünstig produziert werden müssen. Dies fordert die Entwicklung immer komplexer werdender verfahrenstechnischer Prozesse, in denen in einer Reihe von chemischen und physikalischen Schritten Produkte mit der geforderten Qualität synthetisiert werden [2, 3].

Da verfahrenstechnische Prozesse durch ständige Störungen von außen beeinflusst sind (z.B. durch die unterschiedliche Fahrweise bei der Herstellung von Rohstoffen und Polymeren), stellt sich in der Regel kein stationärer Betriebszustand ein [1]. Die Herausforderung der messtechnischen Erfassung von Qualitätseigenschaften des Produktes erfordert daher eine systematische und rechnergestützte Online-Prozessführung [1, 2]. Dies wird durch den Einsatz eines modellbasierten Zustandsschätzers ermöglicht, der auf die Informationen des dynamischen Prozessverhaltens zurückgreift. In der Prozessanalysetechnik (kurz PAT) wird daher eine kontinuierliche Beziehung zwischen einer online geschätzten Messgröße und den Produkteigenschaften hergestellt [4]. Auf Grundlage der aktuellen industriellen Entwicklung („Industrie 4.0“) gewinnt die PAT durch die fortschreitende Automatisierung und Vernetzung zunehmend an Bedeutung in der Produktion. Die Prozessanalytik ist inzwischen in allen Produktionszweigen fest etabliert und erweitert die klassischen Messgrößen wie Temperatur, Druck und Durchflussmenge um weitere Prozessgrößen [5]. Durch die Entwicklung von modellgestützten Softsensoren („smarte Sensoren“), welche mehrere Messgrößen ermitteln, sich selber kalibrieren und optimieren können, eröffnen sich völlig neue Möglichkeiten für die Prozess- und Betriebsführung. Diese lassen sich leicht in Anlagen und Automatisierungslandschaften integrieren und erhalten ihren Betrieb selbstständig. Idealerweise sollten Sensorsysteme in einer frühen Planungsphase der Anlage festgelegt werden. So kann gewährleistet werden, dass bei der Prozessentwicklung und Scale-up vom Labor- bis hin zum Produktionsmaßstab dieselben Analysemethoden verwendet werden [3, 6].

3.1 Problemstellung

Mit steigendem Automatisierungsgrad in biotechnologischen und chemischen Syntheseverfahren steigt die Forderung nach einer systematischen, risikobasierten Prozessentwicklung und einem ausgeprägten Prozessverständnis im Sinne des Quality-by-Design (QbD)-Ansatzes [4]. Die Ermittlung von Prozessgrößen in Echtzeit ermöglicht die lückenlose Überwachung und Steuerung der Qualität des gewünschten Endproduktes. Im Syntheseprozess lassen sich zwar durch spezielle Hardwaresensoren wichtige Prozessgrößen wie Reaktortemperatur, Druck und Dosierstrom kontinuierlich und mit geringer Totzeit messen, wichtige Qualitätskenngrößen wie Umsatz, Polymerisationsgrad oder Konzentrationen sind konventionell aber oftmals nur über sehr große Verzögerung offline bestimmbar [1]. Für die Darstellung von Rohstoffen und Polymeren ist aber die Kenntnis dieser Qualitätskenngrößen für die Steuerung der Reaktionsbedingungen im Reaktor unabdingbar.

Aufgrund fortschreitender Entwicklungen in der Prozessmesstechnik wurden seit dem Jahre 2000 spektroskopische Verfahren (z.B. inline NIR - Spektroskopie) in Verbindungen mit einer multivarianten Datenanalyse zur Ermittlung von Stoffströmen während einer Reaktion entwickelt und getestet [7 bis 9]. Nachteil der zugrundeliegenden datengetriebenen Modelle war das durch statistische Funktionen beschriebene Prozessmodell, welches begrenzte Aussagekraft für das Gesamtsystem besaß [10]. Durch die Weiterentwicklung von dynamischen Prozessmodellen mittels modellgestützter Verfahren, die auf chemisch-physikalischen Gleichungen beruhen, konnten in den letzten zehn Jahren durch Auswertung von spektroskopischen Messsignalen eine Vielzahl weiterer Prozessparameter bestimmt werden [11, 12]. Anhand der Komplexität und Nichtlinearität der Prozessabläufe sind diese modellbasierten Zustandsschätzer aber nur bedingt auf andere Reaktionssysteme übertragbar [13, 14]. undefinierbare Anfangsbedingungen und mit Unsicherheiten behaftete Modellparameter beeinflussen ebenso die Güte und Robustheit der zu ermittelten Prozessparameter [1, 15]. Die dabei benötigten Modellparameter lassen sich meist nicht aus chemischen und physikalischen Grundgleichungen ermitteln [16]. Durch die mathematische Vereinfachung der verwendeten Modelle sind aber wesentliche prozessuale Informationen nicht mehr enthalten, was zu einer eingeschränkten Gültigkeit und Robustheit der zu ermittelnden Prozessgrößen führt [14, 17, 18].

In den vergangenen Jahren wurden daher vermehrt „Software - Sensoren“ (kurz Softsensoren) entwickelt und in Labor- und Technikumsmaßstab eingesetzt [5, 18]. Softsensoren bestehen aus einer Kombination realer Sensoren bzw. Messwertarrays und einem modellbasierten Zustandsschätzer, welcher Korrelationen von messbaren Parametern eines Prozesses und nicht direkt messbaren Prozessgrößen herstellt (vgl. Kapitel 4.1). Dabei kommen häufig spektroskopische Methoden oder die Messung der Schallgeschwindigkeit in Kombination mit Sensormodellen zum Einsatz [11, 13]. Die Auswertung von thermischen Informationen über die Reaktionskalorimetrie liefert ebenfalls über die zeitliche Änderung der Temperaturen gewünschte

Prozessinformationen wie den thermischen Umsatz der Reaktion. Dabei ist die kontinuierliche Messung des thermischen Umsatzes relativ einfach für alle industriell bedeutsamen Syntheseverfahren realisierbar. Leider liefert diese aber nur einen summarischen Wert für die Reaktionsleistung, so dass Rückschlüsse auf individuelle Umsätze einzelner Stoffspezies nicht möglich sind [4, 9, 11]. Die spezifischen chemischen Informationen müssen daher aus chromatographischen oder optisch-spektroskopischen Verfahren gewonnen werden. In der Literatur gibt es aber kaum Ansätze, Prozessgrößen online aus reaktionskalorimetrischen Messgrößen zu bestimmen. Vorhandene modellbasierte Ansätze [11, 13, 14] verwenden häufig nur Prozessmodelle ohne Modellrückführung. Daher liefern solche Modellansätze aufgrund der undefinierten Anfangsreaktionsbedingungen und fehlerbehafteten Modellparametern Prozessgrößen mit großen Unsicherheiten [9]. Die Verarbeitung von thermischen Informationen in Verbindung mit modellbasierten Ansätzen zur Ermittlung von relevanten Prozessgrößen müssen deshalb aus den genannten Problemstellungen kritisch hinterfragt werden.

3.2 Zielsetzung

Infolge der in Kapitel 3.1 beschriebenen Defizite des Einsatzes der Kalorimetrie als online – Messmethode, ist die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit einen modellbasierten Zustandsschätzer auf Basis einer isothermen Wärmeflusskalorimetrie zu entwickeln und zu optimieren. Hierbei muss vordringlich geklärt werden, welche Maßnahmen erforderlich sind, um die Genauigkeit und Robustheit der aus den thermischen Messgrößen modellierten Prozessgrößen zu gewährleisten. Durch den gewählten Ansatz ist darum eine ganzheitliche Betrachtung der Einflussfaktoren auf die online zu ermittelnden Prozessgrößen erforderlich. Vor diesem Hintergrund ist die Analyse der wichtigsten Einflussfaktoren in Abb. 1 dargestellt.

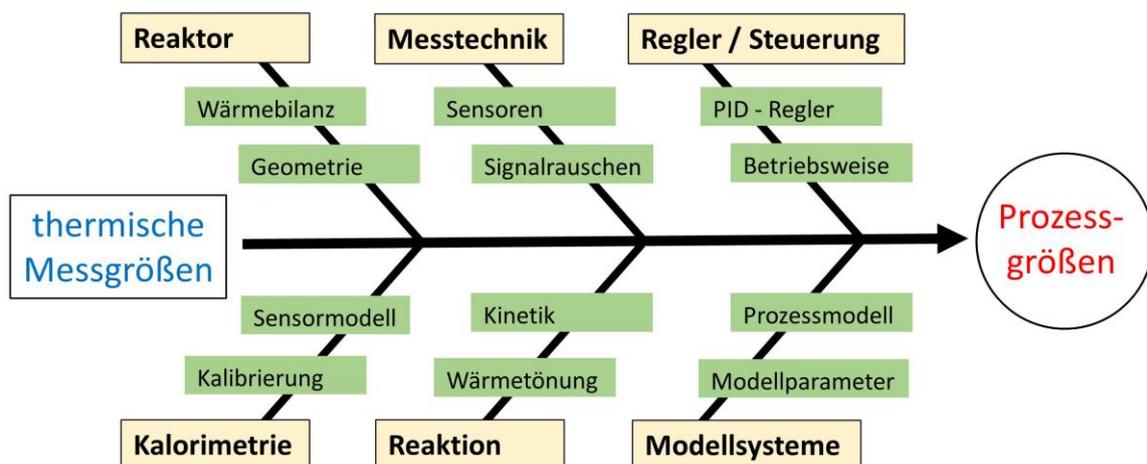


Abb. 1: Darstellung der Einflussfaktoren für die Güte und Robustheit des entwickelten modellbasierten Zustandsschätzers in Form eines Ishikawa-Diagramms

Entsprechend der genannten Einflussfaktoren werden im Rahmen dieser Arbeit folgende Fragestellungen untersucht:

Bei dem zu entwickelnden Zustandsschätzer muss zunächst geklärt werden, ob die Informationen aus den thermischen Messgrößen ausreichen, um über ein Modellsystem die gewünschten nicht messbaren Zustandsvariablen zu ermitteln. Um diese Forderung zu erfüllen, ist die Modellierung verschiedener Reaktionssysteme auf Basis kinetischer und thermodynamischer Kenndaten notwendig. Hierbei muss geklärt werden, ob ein statistisch signifikanter Zusammenhang zwischen den modellierten und analytisch bestimmten Prozessgrößen vorhanden ist.

Die Beobachtbarkeit der gesuchten Prozessgrößen (z.B. Umsatz) wird hierbei durch die Fehlergrenzen der Modellparameter stark beeinflusst. Auf Basis eines selbst entwickelten Reaktormodells muss daher geklärt werden, welchen Einfluss der konduktive Wärmestrom und die Zeitkonstante des kalorimetrischen Systems auf die Qualität der modellierten Prozessparameter hat.

Folglich spielt die Präzision und die Abtastzeit der thermischen Messgrößen für die Validität der modellierten Prozessgrößen ebenfalls eine wichtige Rolle. Hierzu muss vordringlich geklärt werden, welchen Einfluss Störungen in Form von Rauschen auf die beobachtbaren Messgrößen haben. Um etwaige Messfehler zu identifizieren, werden daher auf Basis statistischer Methoden aussagekräftige Validierungsparameter wie z.B. die Bestimmungs- und Nachweisgrenze des kalorimetrischen Systems bestimmt.

Bei dem zu entwickelnden Zustandsschätzer muss davon ausgegangen werden, dass das vorliegende Modellsystem (Prozess- und Sensormodell) aufgrund der schon angedeuteten Ungenauigkeiten der Modellparameter, unpräzisen Messgrößen oder durch unerwartete Störungen die Wirklichkeit nie ganz exakt abbilden kann. Hinzu kommt, dass durch undefinierte Anfangs- und Endzustände bleibende systematische Fehler bei der Ermittlung der gewünschten Prozessgrößen auftreten. Der Beobachteransatz muss daher in der Lage sein, Abweichungen zwischen dem Prozessmodell und dem realen Reaktionsgeschehen zu erkennen und durch eine Modellrückführung eine entsprechende Korrektur der Prozessgrößen durchzuführen [1]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zu untersuchen, welchen Einfluss die Eingangsdaten (thermische Messgrößen, Dosierströme) auf die Robustheit der modellierten Prozessdaten haben. Von besonderem Interesse ist die dynamische Anpassung der Wärmedurchgangszahl zwischen Reaktor und Mantel durch Abgleich der modellierten und gemessenen Reaktortemperatur. Der Prozess der Modellrückführung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten modellbasierten Zustandsschätzers ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Dies geschieht durch die Interaktion der modularen Mess-, Regel- und Steuerungsanwendung LabVIEW® und der Modellierungssoftware PREDICI® in Echtzeit. Durch die Verwendung der beiden im akademischen Bereich häufig

und erfolgreich eingesetzten Computeranwendungen soll ein Transfer der entwickelten Prozess- und Sensormodelle für weitere Entwicklungsaufgaben ermöglicht werden (siehe auch KETELSEN [12]).

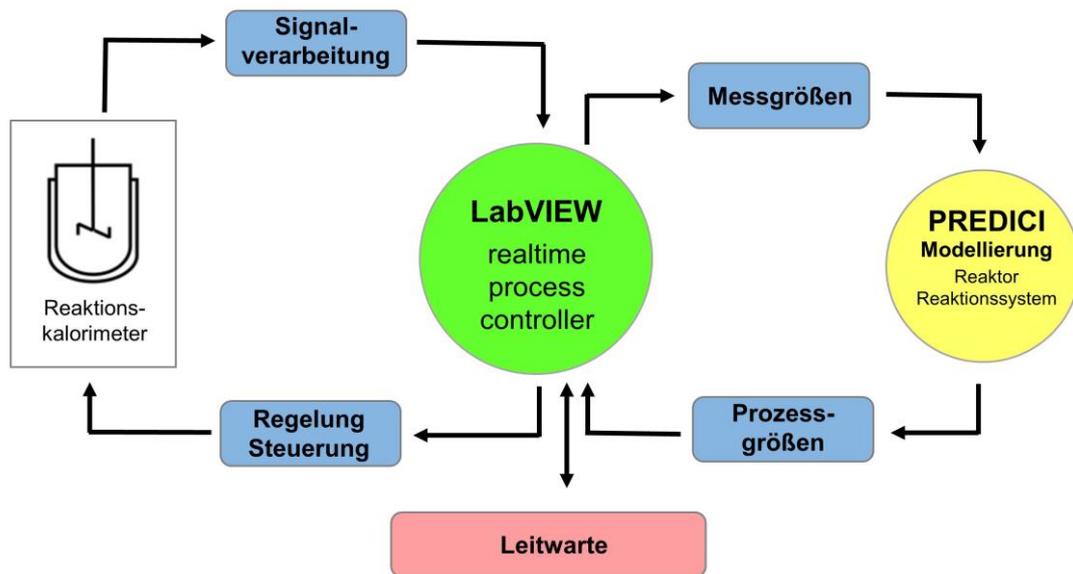


Abb. 2: Schematische Darstellung des zu entwickelnden modellbasierten Zustandsschätzers mit einer Rückkopplung der berechneten Prozessgrößen

Neben der Ermittlung der gewünschten Prozessgrößen durch den Einsatz des modellbasierten Zustandsschätzers spielt die Einbindung des zugrundeliegenden Prozessmodells in den Reglerentwurf der Anlage eine entscheidende Rolle für den Einsatz des entwickelten Zustandsschätzers als mögliche Prozessanalyse - Technologie [15]. Im Sinne einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung steht daher neben dem Monitoring sicherheitsrelevanter Größen die Steuerung der Produktqualität und des Umsatzes im Vordergrund. Um diese Forderung zu erfüllen, muss hierzu geklärt werden, in welcher Weise das entworfene Prozessmodell auf Änderungen von Regelgrößen (z.B. Reaktortemperatur, Rührerdrehzahl oder Dosierung von Edukten) und der Festlegung von neuen Produkteigenschaften (z.B. Molmassenverteilung bei Polymeren) in einer bestimmten Latenzzeit reagiert. Auf Basis der ausgewählten Reaktionssysteme soll darum exemplarisch untersucht werden, wie sich die Änderung der Rührerdrehzahl und des Dosierstromes auf die Umsatzgeschwindigkeit einer Reaktion auswirkt. Dies soll am Beispiel eines PID-Reglers realisiert werden, der auf Basis der Regelgröße Umsatzgeschwindigkeit und Reaktortemperatur die Stellgrößen Rührerdrehzahl und Dosierstrom kontrolliert. Hierbei ist der Einfluss von Störgrößen (z.B. veränderlicher Wärmedurchgang) auf das Reglerverhalten von besonderem Interesse. Abschließend soll daher geklärt werden, wie sich die zustandsabhängige Abweichung der Wärmedurchgangszahl zwischen Reaktor und Mantel auf die Ermittlung des thermischen Umsatzes auswirkt.

4 Stand des Wissens

4.1 Grundlagen

In der technischen Chemie und Verfahrenstechnik können mathematische Modelle für die Beschreibung chemischer Prozesse herangezogen werden. Zugrundeliegende Modelle stellen hierzu einen quantitativen Zusammenhang zwischen den Kenndaten chemischer Prozesse wie Ausbeute, Selektivität, den Produkteigenschaften und den Prozessvariablen

- Größe und Form des Reaktors und der Reaktoreinbauten
- Prozessbedingungen (Temperatur, Druck, Betriebsart)
- kinetische und thermodynamische Eigenschaften der Reaktion
- Stoff- und Wärmetransport innerhalb und außerhalb des Reaktors

her [19]. In der Modelltheorie können mathematische Modelle grundlegend nach zwei unterschiedlichen Prinzipien aufgeteilt werden. Einerseits gibt es Modelle, die auf **physikalisch-chemischen Prinzipien** beruhen. Dieser Modelltypus basiert auf den Erhaltungsgesetzen von Masse, Energie und Impuls. Hierbei unterscheidet man weiterhin zwischen einem deterministischen und einem statistischen Modell. Das *deterministische Modell* stellt auf bekannten physikalischen und chemischen Gesetzen basierend auf mathematischen Gleichungen quantitative Aussagen zwischen Eingangs- und Ausgangsgrößen her. Man spricht hierbei auch von „White Box“ Modellen. Im Gegensatz dazu versuchen *statistische Modelle* über eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion einen fehlerbehafteten Zusammenhang zwischen den Eingabe- und Ausgabewerten herzustellen. In statistischen Modellen sind die Prozessvariablen demnach durch statistische Größen angegeben, die mit einer gewissen Irrtumswahrscheinlichkeit versehen sind [19]. Dieser Modelltypus wird auch als „Black Box“ Modell bezeichnet.

Empirische Modelle wenden Erfahrungswerte und experimentelle Daten an, um Voraussagen über den zu betrachtenden chemischen Prozess zu gewinnen. Im Gegensatz zu den physikalisch-chemischen Modellen ist in empirischen Ansätzen keine Aussage über den Prozessmechanismus möglich. In Tab. 1 sind einige Systeme, die auf physikalisch-chemischen und empirischen Modellprinzipien basieren, näher dargestellt [13, 18, 20, 21].

Für die Berechnung von nicht messbaren Prozessgrößen ist eine systematische Untersuchung der Identifizierbarkeit und Beobachtbarkeit des Modellsystems notwendig [22]. Hierbei ist zu klären, ob die Informationen aus den eingehenden Messdaten ausreichen, um auf Grundlage eines Prozessmodells die gesuchten Prozessdaten eindeutig bestimmen zu können. Bei einer qualitativen **Identifizierbarkeit** wird angenommen, dass das vorhandene Modellsystem den zu untersuchenden Prozess eindeutig beschreibt und, dass die eingehenden Messgrößen ohne Fehler vorliegen.

Tab. 1: Übersicht von ausgewählten Modellsystemen klassifiziert nach den Modellprinzipien

Bezeichnung	Modellprinzip
<p><i>modellbasierter Zustandsschätzer:</i></p> <p>Über lineare oder nicht lineare Modellgleichungen und Zustandsraummodelle werden prozessspezifische Zusammenhänge modelliert. Dieser Modelltyp besitzt einen weiten Gültigkeitsbereich. Das Modell greift auf physikalisch-chemische Parameter zurück. Die Modellparameter können durch eine Rückführung im Prozess optimiert werden</p>	<p>physikalisch-chemisch deterministisch</p>
<p><i>lineare Ein-/Ausgangsmodelle:</i></p> <p>Sind die in einem System ablaufenden Vorgänge nicht beobachtbar, so wird über die Verwendung eines linearen Modells ein quantitativer Zusammenhang zwischen bekannter Eingangs- und ermittelter Ausgangsgröße hergestellt.</p>	<p>physikalisch-chemisch deterministisch</p>
<p><i>datenbasierte stationäre Modelle:</i></p> <p>Durch die Verwendung von Messdaten werden über ein Regressionsmodell die für das stationäre Modell benötigten Parameter bestimmt. Im Gegensatz zum modellbasierten Zustandsschätzer findet keine Anpassung der Modellparameter statt.</p>	<p>physikalisch-chemisch deterministisch</p>
<p><i>datengetriebene dynamische Modelle (Chemometrie):</i></p> <p>Bei diesem Modelltyp wird über die Anwendung eines rekursiven Datenverarbeitungsalgorithmus der Zustand des Systems aus einer Reihe mit fehlerbehafteten Messsignalen berechnet. Ein klassisches datengetriebenes Modell ist z.B. der Kalman-Filter (KF). Durch die Optimierung der differential-algebraischen Gleichungen wird der Einfluss des Störsignals auf die zu ermittelnden Prozessgrößen minimiert.</p>	<p>empirisch</p>
<p><i>Fuzzy-Logik:</i></p> <p>Beim Einsatz der Fuzzy - Logik wird in Form einer hermeneutischen Zustandsbeschreibung das dynamische Verhalten eines Systems abgebildet (vgl. Kapitel 6.2.). Über eine zugehörige Zustandsfunktion werden durch die Verknüpfung von möglichen Systemzuständen aus eingehenden Messdaten die gewünschten Prozessinformationen abgeschätzt.</p>	<p>empirisch</p>
<p><i>künstliche neurale Netze:</i></p> <p>Über den Einsatz von künstlichen neuronalen Netzen kann durch die Analyse der Ein- und Ausgangsgrößen das nichtlineare Verhalten des Prozesssystems untersucht werden. Die Netzparameter werden hierbei durch das stetige Anlernen neuer Prozesszustände optimiert. Das Prozessmodell wird in diesem Falle durch die komplexe Darstellung neuraler Verbindungen abgebildet.</p>	<p>empirisch</p>

Diese Annahme bedeutet, dass es für jede Messung eindeutige und nicht unterscheidbare Modellparameter gibt, aus denen man die Prozessdaten ermittelt [22]. Da in der Wirklichkeit Messdaten immer fehlerbehaftet sind, geht eine *quantitative Identifizierbarkeit* davon aus, dass die Modellparameter nur abgeschätzt werden können. Für die Untersuchung des Einflusses der Parameterschätzung auf die Identifizierbarkeit des Modells können die Summe der Fehlerquadrate (MFQ) der unterschiedlichen Parameteransätze verglichen werden [23]:

$$MFQ = \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i^{ber}(p_{es}, t_k) - y_{i,k}^{mess}(t_k))^2} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Darin bedeuten:

- y_i^{ber} : modellierte Prozessgröße [beliebig]
- $y_{i,k}^{mess}$: analytisch bestimmte Prozessgröße [beliebig]
- p_{es} : Parameteransatz
- t_k : Messzeit [s]
- n : Anzahl der Messgrößen [-]

Für eine gute Übereinstimmung der modellierten Prozessdaten mit den analytisch bestimmten Messpunkten geht die Summe der Fehlerquadrate gegen null. Die zeitliche Betrachtung der Parameterschätzungen auf die Identifizierbarkeit des Modells ist durch die Berechnung der Fehlerquadrate (MFQ) nur unzureichend möglich. Hierzu ist die Analyse der Modellabweichung in Abhängigkeit der Messzeit in Form von Residuen besser geeignet (vgl. Kapitel 9.3).

Die **Beobachtbarkeit** beschreibt die Fähigkeit eines Modells, aus verfügbaren Messinformationen die messbaren Zustände bzw. Prozessdaten zu rekonstruieren [9]. Ähnlich wie bei der Identifizierbarkeit korreliert die Beobachtbarkeit mit der Größe des Messfehlers und der Güte der Parameterschätzung. Weiterhin spielen die Auswahl der Messstellen und die Anzahl der verfügbaren Sensoren eine wichtige Rolle, da der Informationsgehalt der Messwerte und die Beobachtbarkeit der gewünschten Prozessgrößen aneinander gekoppelt sind [22]. Für die *qualitative* Ermittlung der *Beobachtbarkeit* wird häufig die *Entfernung zur Nichtbeobachtbarkeit* (Distance to Un-Observability - DUO) herangezogen [24]. Für die Betrachtung eines linearen Systems gilt für die Schätzung einer Prozessgröße y :

$$\dot{x} = A \cdot x + B \cdot u$$

$$x(0) = x_0$$

$$y = C \cdot x \quad \text{Gl. 4.2}$$

Die Variablen A , B und C stellen hierbei entsprechende zustandsabhängige Modellparameter in Verbindung mit den Eingangsgrößen x und u dar. Die Entfernung zur Nichtbeobachtbarkeit

wird nun durch die kleinste Störung σ_{min} (Perturbation) ermittelt, in der der Prozess durch das Modellsystem zwischen zwei Messpunkten (siehe Gl. 4.2) nicht mehr beobachtbar ist [24, 25]:

$$d\langle(A, B, C), DUO_{n,m}\rangle = \min_{\lambda \in \mathbb{C}} \sigma_{min}[\lambda I - A, B, C] \quad \text{Gl. 4.3}$$

Darin bedeuten:

- n, m : Elemente der Messmatrix
- λ : Eigenwert der Messmatrix
- I : Vektorraum

Die DUO ist ein relatives Maß für die Beobachtbarkeit des Modellsystems. Sie kann für die Beurteilung des Einflusses der Modellparameter auf die Beobachtbarkeit des Systems herangezogen werden. Durch die Reduktion der Modellkomplexität kann sich die Entfernung zur Nichtbeobachtbarkeit verringern, da die Beobachtbarkeit der nicht messbaren Zustände an die der gemessenen Zustände gekoppelt ist. Ebenfalls hat, wie beschrieben, die Vergrößerung des Messrauschens Auswirkungen auf die Beobachtbarkeit [24]. Hierbei beeinflusst die Signalgüte der Eingangsparameter die Unschärfe der Modellparameter. Dies führt ebenfalls zu einer Verringerung der Entfernung zur Nichtbeobachtbarkeit.

In Zusammenhang mit Modellsystemen in der technischen Chemie und Verfahrenstechnik fallen häufig die Begriffe Prozess- und Sensormodelle. Unter einem **Prozessmodell** wird die Massen- und Stoffbilanzierung eines Reaktors verstanden (vgl. Kapitel 5.1). Durch Wahl einer geeigneten Bilanzraumgrenze werden alle ein- und austretenden Stoffströme und Impuls- und Energieströme erfasst [26]. Die Aufgabe des Prozessmodells besteht darin, Informationen über das Verhalten des Prozesses zu liefern. Aufgrund der Komplexität und des nichtlinearen Verhaltens des realen Systems (Reaktor und Syntheseprozess) wird das Prozessmodell soweit reduziert, dass im Hinblick auf die interessierende Problemstellung eine genügend genaue Beschreibung des Originalsystems möglich ist [20].

Die Verarbeitung der in ein Modellsystem eingehenden Messinformationen (Rohdaten) in Form von physikochemischen Messgrößen wird durch ein **Sensormodell** realisiert. Das Sensormodell verarbeitet die eingehenden Messinformationen (z.B. Spannung, Stromstärke) in Verknüpfung mit einem mathematischen Modell auf Grundlage physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten zu den gewünschten sekundären Messgrößen (z.B. Temperatur, pH-Wert) [18]. In der PAT werden häufig reale Sensoren (Hardwaresensoren) bzw. Messwertarrays in Kombination mit einem mathematischen Modellierungsansatz zu *Softsensoren* zusammengefasst [13]. Moderne Softsensoren basieren häufig auf spektroskopischen und akustischen Technologien. Hierzu gehören die Inline - NIR-Spektroskopie und die Tomographie mit Ultraschall oder Mikrowelle [5]. Der Vorteil von Softsensoren gegenüber den klassischen Hardwaresensoren besteht in der Berechnung zusätzlicher Ausgangskenngrößen, die durch die Verwendung

herkömmlicher Messsysteme nicht zugänglich sind. Weiterhin können sich Softsensoren eigenständig kalibrieren und Signalabweichungen in Form von systematischen und statistischen Messfehlern (Signal drift und Signalrauschen) erkennen und beseitigen [18].

Eine wichtige Kenngröße von Sensorsystemen ist die Abtastzeit, die Totzeit der Messmethode, sowie die T90-Zeit [15]. Unter der *Abtastzeit* versteht man den Zeitraum zwischen zwei Messwertaufnahmen, die mittels Sensormodell verarbeitet werden können. Die *Totzeit* wird durch die Analysezeit (bei offline und atline-Analysen), die Trägheit der Messsensoren, die Probenaufbereitung sowie die Signalumwandlung und -verarbeitung (z.B. durch einen analog-digital Wandler) beeinflusst. Die *T90-Zeit* wird als ein Maß für die Dämpfung eines Messsignals verstanden, welches durch eine Mittelwertbildung oder Filterung verändert wird. Sie beschreibt die Verzögerungszeit, die das Sensorsystem benötigt, um auf einen Pegelanstieg des Messsignals von 10% auf 90 % zu reagieren. Weiterhin spielt das Signal-Rausch-Verhältnis und die Messgenauigkeit des Eingangssignals eine wichtige Rolle für die Güte der berechneten Messgrößen (vgl. Kapitel 5.3). In Tab. 2 sind die verschiedenen Abtast- und Totzeiten für Messmethoden dargestellt, in denen Softsensoren zum Einsatz kommen:

Tab. 2: Abtast- und Totzeiten einiger wichtiger Messmethoden, die in der PAT Anwendung finden [15, 27]

Messprinzip	Abtastzeit [s]	T90-Zeit [s]	Totzeit [s]
Photometrie	0,1 - 1	2 - 120	1
Raman-Spektroskopie	5 - 10	0	5 - 30
Chromatographie	30 - 3600	0	30 - 3600
Viskosität, Dichte	5 - 30	1 - 5	0
Leitfähigkeit	< 0,1	0,5	0
pH, Redoxpotential	< 0,1	0,5 s	0
Temperaturmessung (PT100)	1 - 10	< 10	0

Neben der Abtast- und Totzeit des eingesetzten Messverfahrens spielt die Integration der Sensoren in den Prozess eine wichtige Rolle. Hierbei unterscheidet man zunächst zwischen diskontinuierlichen (z.B. Chromatographie) und kontinuierlichen Messungen (z.B. Leitfähigkeit). Bei vielen prozessanalytischen Methoden ist die Verfügbarkeit der gewünschten Messgrößen in Echtzeit oft nicht gewährleistet [15]. Weiterhin werden die Messverfahren zur Prozessüberwachung durch die Prozessnähe des Sensors eingeteilt [28]. Bei offline-Analysen erfolgt durch eine manuelle Probenahme die Untersuchung der Probe in festen Zeitabständen in einem betriebsnahen Labor außerhalb der Prozessumgebung. Aufgrund der großen zeitlichen Verzögerung sind die ermittelten Messdaten für eine direkte Prozesssteuerung nicht verfügbar. Bei

atLine-Sensoren erfolgt eine (halb)automatisierte Probenahme mit einer anschließenden diskontinuierlichen Probenaufbereitung, Messung und Auswertung innerhalb der Prozessumgebung. Auch hier stehen die Messergebnisse nur zeitlich sehr verzögert zur Verfügung [10]. Aufgrund der geringen Totzeit und der Prozessnähe finden Messungen meistens in einem Bypass (online-Sensoren) oder im Prozess integriert ohne Probenahme mittels inLine-Sensoren statt. Der Vorteil an den online- und inline-Verfahren liegt in der geringen Totzeit und der Verfügbarkeit der gewünschten Messinformationen für die kontinuierliche Prozesssteuerung [28].

4.2 modellbasierte Zustandsschätzung

Unter einem Beobachter oder modellbasierten Zustandsschätzer wird in der Regelungstechnik ein System verstanden, welches aus bekannten Eingangsgrößen (z.B. Stellgrößen) und Ausgangsgrößen eines beobachtbaren Prozesssystems nicht messbare Prozessgrößen modelliert [29]. Modellbasierte Zustandsschätzer bilden das Prozesssystem in Form eines Prozessmodells nach. Hierbei werden die verfügbaren Messgrößen auf Basis des dynamischen Prozessmodells

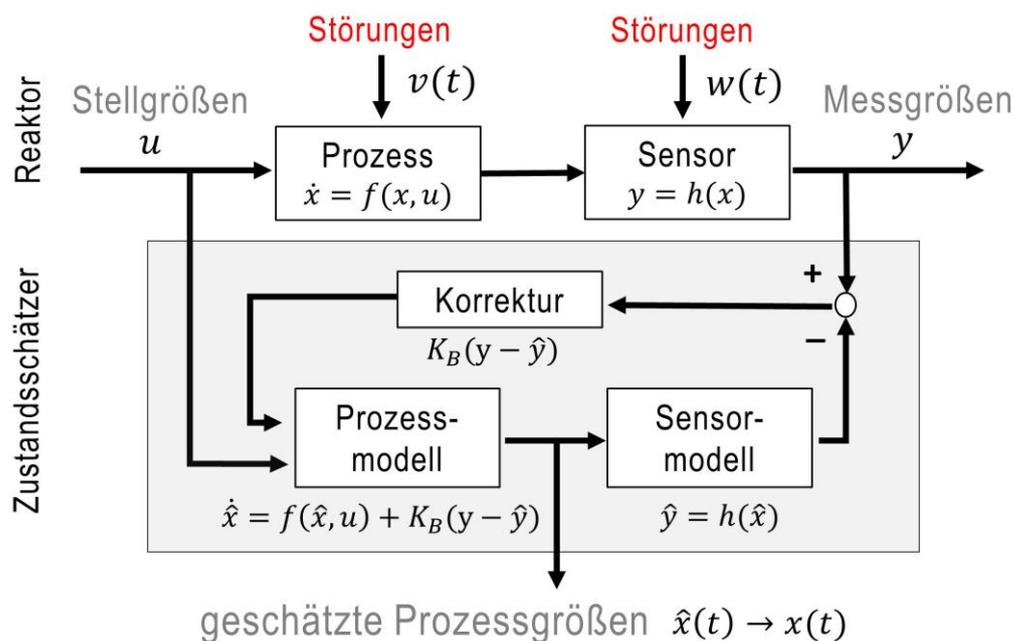


Abb. 3: Schematische Darstellung eines Zustandsschätzers [9, 20]

zur Berechnung der nicht messbaren Größen verwendet. Durch den Vergleich der tatsächlichen Messgrößen mit den vom Modell vorhergesagten Größen werden durch eine Korrekturfunktion die Modellparameter innerhalb des Prozessmodells angepasst [9]. Auf Basis der Korrekturfunktion findet eine Rückführung der modellierten Prozessgrößen in das Prozessmodell statt. Hierdurch wird vermieden, dass bei Prozessgrößen mit integrierendem Verhalten (z.B. Umsatz) ein

über die Zeit wachsender Fehler entsteht [29, 30]. In Abb. 3 ist die Struktur eines modellbasierten Zustandsschätzers dargestellt. Im Folgenden soll näher auf die Funktionsweise des modellbasierten Zustandsschätzers eingegangen werden [20]:

Ausgehend von einem Prozessmodell auf der Basis eines linearen Gleichungssystems kann folgender Zusammenhang zwischen den bekannten Eingangsgrößen $u(t)$ und den Startbedingungen $\hat{x}(0)$ aufgestellt werden:

$$\dot{\hat{x}} = f(\hat{x}, u) \quad , \quad \hat{x}(0) = \hat{x}_0 \quad \text{Gl. 4.4}$$

Die Schätzung der Zustandsgröße $x(t)$ durch die numerische Lösung der Gl. 4.4 wird durch die unzureichend bekannten Anfangsbedingungen $\hat{x}(0)$ und von Störungen auf Eingangsmessgrößen beeinflusst. Weiterhin gelingt es kaum, durch das aufgestellte Prozessmodell den realen Prozess eindeutig zu beschreiben. Das Zustandsschätzverfahren muss daher die auftretenden Fehler bzw. die Unzulänglichkeit des Prozessmodells durch den ständigen Vergleich durch die über ein Sensormodell berechneten Ausgangswerte \hat{y} mit den Messwerten y korrigieren (vgl. Abb. 3). Anhand der Erweiterung durch eine Verstärkermatrix K_B erhält die Gl. 4.4 einen zusätzlichen additiven Korrekturterm:

$$\dot{\hat{x}} = f(\hat{x}, u) + K_B[y - \hat{y}] \quad , \quad \hat{y} = h(\hat{x}) \quad , \quad \hat{x}(0) = \hat{x}_0 \quad \text{Gl. 4.5}$$

Da die Größe des Messrauschens $w(t)$ auf den Gewichtungsfaktor K_B einen zu großen Einfluss hat, werden die Modellparameter des Prozess- und Sensormodells durch die Minimierung des Schätzfehlers \tilde{x} angepasst. Hierbei wird die Differenz zwischen geschätztem \hat{x} und dem tatsächlichen Zustand x durch einen Regelungsprozess oder eine statistische Operation (z.B. Methode der kleinsten Fehlerquadrate) innerhalb des Zustandsschätzers optimiert. Dabei unterscheidet man Beobachter, die auf deterministischer Grundlage die Verstärkungsmatrix K_B bestimmen (sog. Luenberger-Beobachter) und solche Modelle, die auf stochastischer Ebene eine Modelloptimierung vornehmen (z.B. Kalman-Filter) [13, 20].

Die Erweiterung des modellbasierten Zustandsschätzers stellt die modellprädiktive Regelung kurz MPC (model predictive controller) dar. Bei der MPC wird über ein dynamisches Prozessmodell mittels der Auswertung des historischen Verlaufes der Regelgrößen das zukünftige Verhalten des Prozesses in Abhängigkeit der Eingangssignale berechnet [3, 31]. Durch Verkopplung von Steuer- und Regelgrößen kann die MPC eine Vorhersage („Prädiktion“) über den momentanen Prozesszustand hinaus tätigen (vgl. Abb. 4). Anhand eines Optimierungsverfahrens wird eine Steuergrößenfolge \hat{u} festgelegt, mit der sich die gemessenen Regelgrößen y an den Verlauf y_{set} anpassen lassen. Für jeden Optimierungsschritt wird der Einfluss der messbaren Störgrößen neu bewertet und fließt daher wieder in die Prädiktion der Regelgrößen mit ein. Neben der Ermittlung der Regeldifferenz zwischen \hat{y} und y können auch Grenzwerte für Stell-

und Regelgrößen festgelegt werden [3]. Hierbei lassen sich neben sicherheitstechnischen Aspekten auch betriebswirtschaftliche Kriterien mit in den Regelungsalgorithmus der Anlage integrieren.

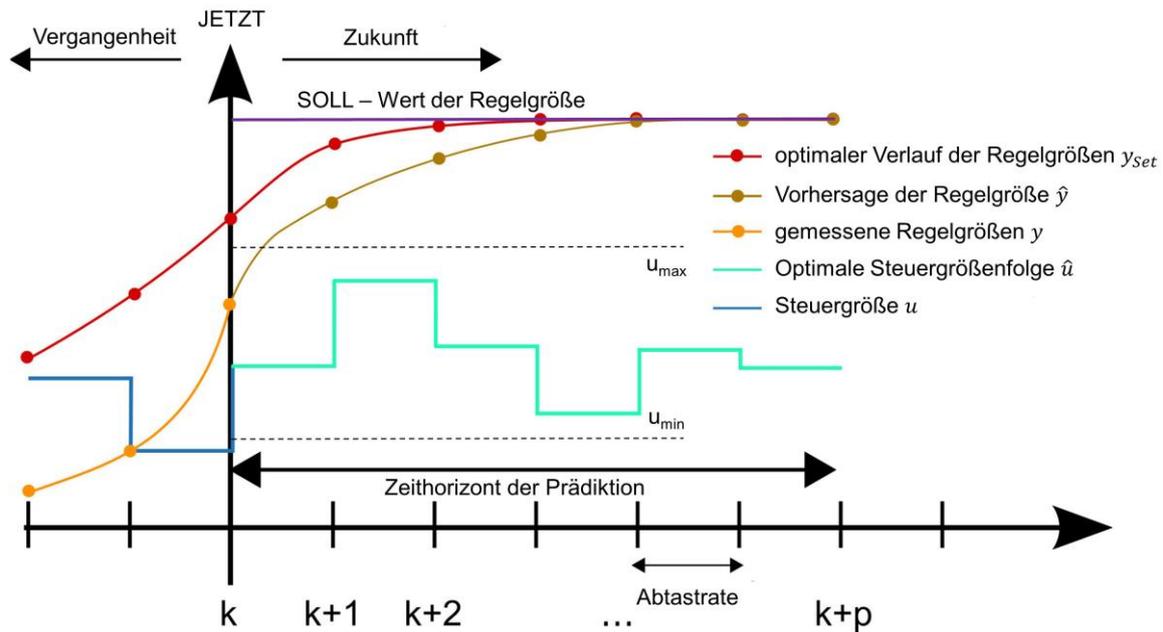


Abb. 4: Regelverhalten eines zeitdiskreten MPC-Modells [3, 31]

In der Literatur wird der Einsatz von modellbasierten Zustandsschätzern in vielen verschiedenen Bereichen der chemischen, biotechnologischen und pharmazeutischen Chemie beschrieben. In diesem Zusammenhang werden häufig modellbasierte Beobachter als Softsensor im Rahmen der Prozessanalytik eingesetzt. Insbesondere im Bereich der Biotechnologie werden häufig Softsensoren für die Überwachung und Optimierung von komplexen Biosyntheseprozessen verwendet [4, 10]. In der Biotechnologie hat sich in den letzten zehn Jahren die inline-NIR-Spektroskopie in Verbindung mit einem multivariaten Zustandsschätzer durchgesetzt. Ähnliche Trends findet man bei vielen Fachartikeln aus dem Bereich der Polymerchemie. Hier werden neben spektroskopischen Verfahren auch thermische Informationen in Verbindung mit Zustandsschätzern verarbeitet [32, 33]. Besonders zukunftsrelevant scheint der Einsatz des MPC in der Regelungstechnik und Prozessanalytik zu sein. Zu dieser Thematik finden sich in den letzten neun Jahren fast 3000 wissenschaftliche Publikationen (vgl. Tab. 3). Der Einsatz der NIR-Spektroskopie in Verbindung mit der Zustandsbeobachtung findet sich deutlich häufiger in den recherchierten Publikationen als die Verwendung von thermischen Informationen mittels Kalorimetrie. Hier zeigt sich deutlich, dass es noch wissenschaftliche Lücken im Bereich der Kalorimetrie in Kombination mit modellbasierten Zustandsschätzern gibt. Exemplarisch soll abschließend der Stand der Technik an vier ausgewählten Fachartikeln dargestellt werden:

Tab. 3: Ergebnisse der Literaturrecherche mittels SciFinder zum Forschungsschwerpunkt „modellbasierte Zustandsschätzung“

Stichworte	Publikationen 2000 – 2009	Publikationen 2010 bis heute	Gesamt 2000 – heute
„on-line control NIR“	78	64	142
„on-line control calorimetric“	21	8	29
„modeling control NIR“	50	129	179
„modeling control calorimetric“	38	37	75
„on-line control optimization“	408	748	1156
„model predictive control“	920	1883	2803

ZUBOV und NAEEM [32] beschreiben in ihrem Fachartikel die Entwicklung eines Prozessmodells zur Optimierung und online-Kontrolle einer semibatch-Emulsionspolymerisation. Die Autoren zeigen in ihrer Arbeit auf, welche Schritte notwendig sind, um das Prozessmodell auf Basis eines nichtlinearen prädiktiven Zustandsschätzers vom Labormaßstab in eine Pilotanlage mit einem Reaktorvolumen von 2,3 m³ zu skalieren. Die eingehenden thermischen Messinformationen der Pilotanlage werden auf Basis eines Softsensormodells kalorimetrisch ausgewertet. Für die Entwicklung des Prozessmodells und die Einbindung des Sensormodells in die Prozesssteuerung der Pilotanlage verwenden die Autoren die kommerzielle Software Cybernetica CENIT. Als nichtbeobachtbare Prozessgrößen konnten die Autoren den Wärmedurchgangskoeffizienten U·A und die Kettenwachstumsrate der Emulsionspolymerisation ermitteln. Ziel des Einsatzes des nichtlinearen Zustandsschätzers war zunächst die Reaktortemperatur und den Monomerumsatz zu kontrollieren und zu steuern. Dabei beschreiben die Autoren anhand eines Ablaufschemas die Schritte, die notwendig sind, um den komplexen nichtlinearen prädiktiven Zustandsschätzer in die Prozesssteuerung einer Pilotanlage zu integrieren. Neben den sicherheitstechnischen Aspekten konnten ZUBOV und NAEEM auch zeigen, dass die Optimierung des Dosier- und Temperaturprofils der Anlage zur Einstellung der gewünschten Produktqualität und -quantität (Molmassenverteilung, Verringerung der Umsatzzeit) technisch realisierbar ist.

DE OLIVERIA und PEDROZA [34] konnten in ihrer Forschungsarbeit zeigen, dass die multivariate Auswertung von Temperatur- und NIR - Spektren während eines Destillationsprozesses für die Echtzeitüberwachung der Verteilung der destillierten Fraktionen gute Ergebnisse bringt. Das von den Autoren entwickelte datengetriebene Prozessmodell ist auch in der Lage, Aussagen für Chargen außerhalb der Spezifikationsgrenzen zu geben. Es wird auch berichtet, dass das Prozessbeobachtungsmodell für die offline - Berechnung von Destillationskurven auf Basis festgelegter Konzentrationsprofile ebenfalls geeignet ist.

RICÓN und ESPOSITO beschreiben in [35] die Entwicklung und Validierung eines stochastischen Zustandsschätzers für halbkontinuierliche und diskontinuierliche Emulsionspolymerisation in wässriger Phase. Für die Modellierung verwenden die Autoren die „Moving-Horizon-Estimation“, kurz MHE. Hierbei handelt es sich um einen Optimierungsansatz, der aus einer Reihe von fehlerbehafteten Messungen unbekannte Modellparameter abschätzt. Im Gegensatz zum Kalman-Filter sind die abgeschätzten Modellparameter als physikalisch-chemische Parameter während der Modellierung zugänglich. Auf Grundlage der messbaren Prozessvariablen der Reaktor- und Manteltemperatur schätzen die Autoren mittels des stochastischen Prozessmodells die Wärmeübergangskoeffizienten und die Reaktionswärme während des Prozesses ab. Die analytisch bestimmten Umsätze zeigen dabei gute Übereinstimmung mit den abgeschätzten thermischen Umsätzen. Durch den Einsatz des MHE konnten die Autoren ebenfalls den sich während der Reaktion stetig ändernden Wärmeübergangskoeffizienten korrekt erfassen. Das von RICÓN und ESPOSITO entwickelte Verfahren eignet sich daher für die genaue Schätzung wichtiger nichtmessbarer Prozessparameter (z.B. Wärmekapazität der Reaktionsmasse) bei komplexen Polymerisationsreaktionen.

MAESTRI und ROTA [36] haben im Rahmen ihrer Forschungstätigkeit ein modellbasiertes Verfahren entwickelt, um bei schnellen und exothermen semibatch Reaktionen die Veränderung des Wärmetransportes zwischen Reaktionsmasse und Reaktormantel zu charakterisieren. Durch die Berechnung einer dimensionslosen Prozesskennzahl Ψ ermittelten die Autoren das chemische Potential, welches auf Basis der vorherrschenden Reaktionskinetik, Reaktordimension und Dosierzeit vorliegt. Durch Darstellung der Prozesskennzahl Ψ in Abhängigkeit der Dosierzeit ist es den Autoren möglich, zwischen sicheren und unsicheren betrieblichen Situationen während des semibatch Betriebes zu unterscheiden. Als Grundlage verwenden MAESTRI und ROTA ein lineares Gleichungssystem, welches auf den Stoff- und Wärmebilanzgleichungen eines semibatch Reaktors basiert. Als Mess- und Regelgrößen werden neben den thermischen Informationen auch die Viskosität der Reaktionsmasse und der Dosierstrom benötigt. Die Wärmekapazität der Reaktionsmasse und des Dosiermediums, die Wärmedurchgangszahl und sowie die Reaktionsenthalpie der ablaufenden Reaktion müssen als Modellparameter ebenfalls vorliegen. Anhand der Lösungspolymerisation von Acrylsäure haben die Autoren verschiedene Szenarien in einem Industriereaktor ($V_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ m}^3$) und im Labormaßstab ($V_{\text{Reaktor}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) untersucht, um die Validität des Modellsystems zu überprüfen.

5 Reaktionskalorimetrie

Die Kalorimetrie, als eine Teilwissenschaft der Thermodynamik, beschäftigt sich mit der quantitativen Bestimmung von Wärmeströmen und Wärmemengen. Das Wort Kalorimetrie leitet sich von den lateinischen Worten „calor“ für Wärme und „metrie“ für Maß ab. Die Wärmemenge Q , umgangssprachlich auch als Wärme bezeichnet, gehört zu den abgeleiteten physikalischen Größen. Sie trägt die physikalische Einheit Joule. Thermodynamisch ist die Wärmemenge Q mit der inneren Energie U eines thermodynamischen Systems verbunden. Dabei kann die Änderung der inneren Energie ΔU nur durch die Übertragung von Wärme ΔQ oder das Leisten von Arbeit ΔW verändert werden (siehe Abb. 5):

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q \quad \text{Gl. 5.1}$$

Der in Gl. 5.1 dargestellte Zusammenhang wird auch als der 1. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet und gilt für ein geschlossenes System (kein Austausch von Materie zwischen System und Umgebung).

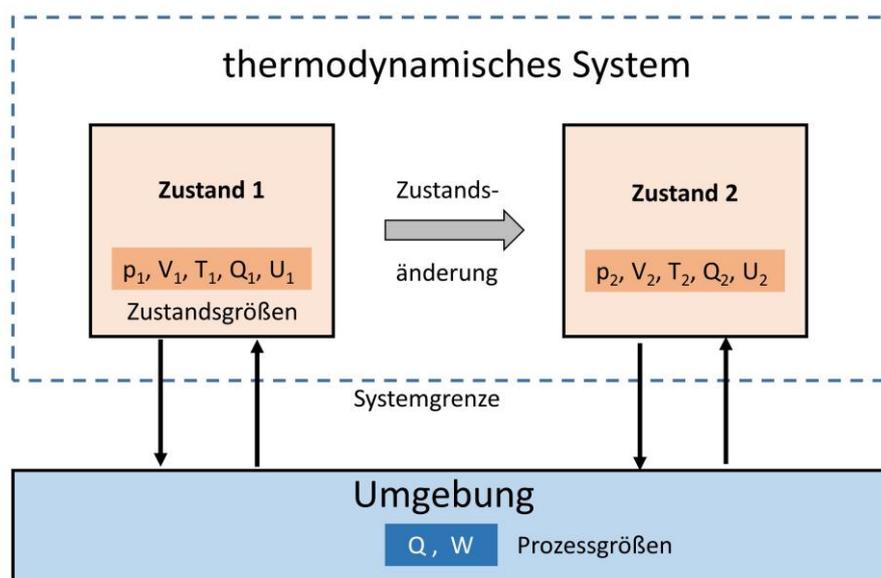


Abb. 5: Änderung der inneren Energie U eines geschlossenen Systems durch eine Zustandsänderung

Als Zustandsgröße eines thermodynamischen Systems ist die direkte Messung der Wärmemenge Q physikalisch nicht möglich. Die Änderung der Wärmemenge kann daher nur über die Messung des Effektes, den sie auf ein thermodynamisches System ausübt, gemessen werden [37]. Der Austausch von Wärmemenge Q zwischen dem thermodynamischen System und der Umgebung kann nur durch die Veränderung der direkt messbaren Zustandsgrößen Druck p , Temperatur T oder Volumen V gemessen werden. Die Wirkungsweise des Wärmeaustausches ist von der Art der Zustandsänderung (vgl. Abb. 6), die das thermodynamische System erfährt, abhängig.

Daraus ergeben sich unterschiedliche kalorimetrische Messprinzipien [38]:

- Messung von spezifischen Wärmen
- Messung von Reaktionswärmen
- Messung von Phasenumwandlungen
- Messung der Wärmeproduktion von Lebewesen

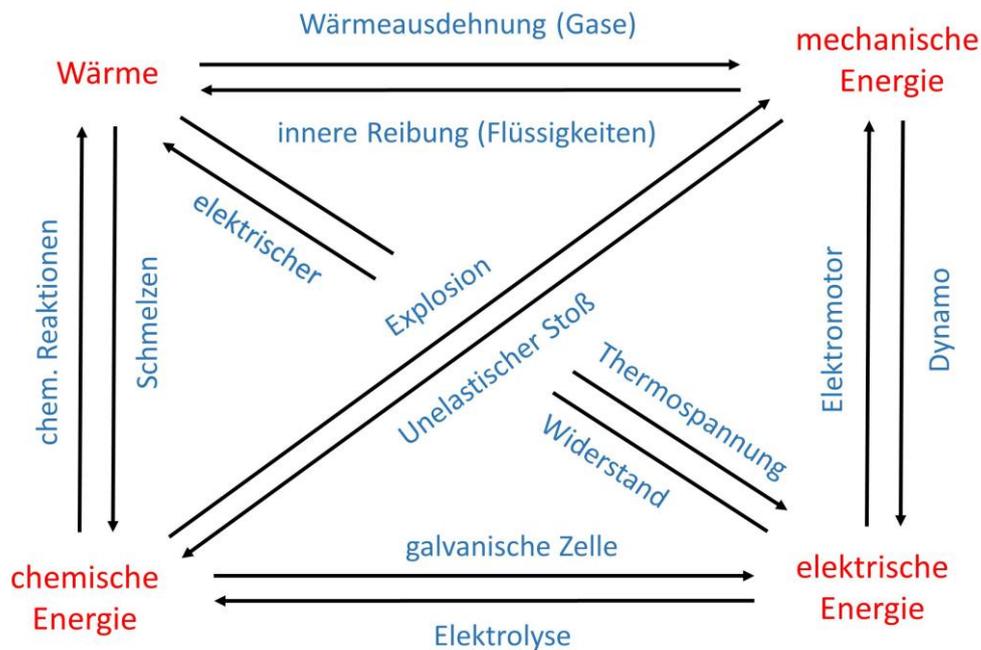


Abb. 6: Schematische Darstellung unterschiedlicher Arten der Energieumwandlung

Bei einer Phasenumwandlung eines Festkörpers (z.B. Schmelzen von Eis) kann aus der zeitlichen Änderung der Temperatur des Stoffes die spezifische Phasenumwandlungswärme bestimmt werden. Die Reaktionswärme ist aus der Messung der Temperaturänderung des Kalorimeterinhaltes und der Umgebung aus der Wärmemenge pro Zeiteinheit (Wärmestrom) ermittelbar. Hierbei ist aber zu beachten, dass der Wärmestrom der im Reaktor ablaufenden Reaktion nur indirekt durch die Erfassung des durch die Zustandsänderung verursachenden Effektes gemessen werden kann [39]. Die Genauigkeit der Wärmebestimmung ist daher heute zumeist von der Genauigkeit der Temperaturmessung abhängig [40].

5.1 Wärmebilanzierung und Betriebsarten von Reaktionskalorimetern

Ein Kalorimeter besteht klassischerweise aus einem Reaktionsgefäß (auch Reaktor genannt) und einem umgebenden Mantel. Der das Reaktionsgefäß umfassende Mantel dient dazu, den Reaktorinhalt von der Umgebung her thermodynamisch zu isolieren. Im Idealfall stellt ein Kalorimeter ein abgeschlossenes System dar. In der Literatur werden Kalorimeter meistens unterschiedlich nach der Art des Wärmeaustausches zwischen Reaktorinhalt und Mantel klassifiziert [40 bis 42]. Dabei lassen sich drei grundlegende Betriebsarten benennen:

- Die *adiabatische* Betriebsart geht von einem unendlich großen Wärmewiderstand zwischen dem Reaktormantel und der Reaktionsmasse aus. Der Begriff *adiabatisch* leitet sich vom griechischen „adiabatos“ = undurchlässig ab.
- Die *isotherme* Betriebsart, wie sie auch in dieser Arbeit im vorliegenden Kalorimetermodell Anwendung findet, geht von einem unendlich kleinen Wärmewiderstand zwischen dem Reaktormantel und der Reaktionsmasse aus. Die Wärmeleitung zwischen den Grenzflächen Mantel und Reaktionsmasse ist in diesem Falle unendlich hoch. Der Begriff *isotherm* ist in der Thermodynamik ein geläufiger Begriff und lässt sich aus dem griechischen „isos“ = gleich und „thermos“ = warm ableiten.
- Bei der *isoperibolen* Betriebsart findet ein endlich großer Wärmeaustausch zwischen den Grenzflächen statt. Streng genommen stellt sich ein gleichmäßiger Wärmetransport zwischen Mantel und Reaktionsmasse ein. Der Begriff *isoperibol* bedeutet so viel wie „isos“ = gleich und „peribolos“ = Umgebung.

Die drei hier genannten Betriebsarten stellen nur Grenzfälle des Wärmetransports dar. In der Praxis müssen deshalb die Einflüsse der Reaktoreinbauten, vorliegenden Reaktionsmassen und der eingesetzten Temperiermedien berücksichtigt werden. In der Literatur [39, 41, 43] wird daher häufig von *quasi-isothermen* oder *quasi-adiabatischen* Betriebsarten gesprochen. Um das vorliegende kalorimetrische System näher beschreiben zu können, muss eine Wärmebilanzierung des Kalorimeters vorgenommen werden. Hierbei lässt sich die zeitliche Änderung der Wärme im Bilanzraum (Kalorimeter) durch folgenden allgemeinen Ansatz darstellen [44]:

$$\left. \begin{array}{l} \text{(zeitliche Änderung)} \\ \text{der Wärme im} \\ \text{Bilanzraum} \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} \text{(durch Konvektion)} \\ \text{eintretender} \\ \text{Wärmestrom} \end{array} \right\} - \left. \begin{array}{l} \text{(durch Konvektion)} \\ \text{austretender} \\ \text{Wärmestrom} \end{array} \right\} +$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{(pro Zeiteinheit)} \\ \text{ausgetauschte} \\ \text{Wärmemenge} \end{array} \right\} + \left. \begin{array}{l} \text{(durch den Prozess)} \\ \text{pro Zeiteinheit} \\ \text{erzeugte oder} \\ \text{verbrauchte} \\ \text{Wärmemengen} \end{array} \right\}$$

bzw.

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}_{Konv,0} - \dot{Q}_{Konv,A} + \dot{Q}_{ex} + \dot{Q}_{Prozess} \quad \text{Gl. 5.2}$$

Geht man davon aus, dass sich im Kalorimeter ein thermisches Gleichgewicht zwischen Wärmesenken und -quellen einstellt, so beträgt die zeitliche Änderung der Wärme im Bilanzraum null. Unter Berücksichtigung der in Abb. 7 dargestellten Wärmeenergien ergibt sich für die Wärmebilanzierung eines Kalorimeters in Form eines semibatch - Reaktors folgende Bilanzgleichung [45]:

$$\dot{Q}_{Kond} + \dot{Q}_{Konv} + \dot{Q}_{Akku} + \dot{Q}_{Verlust} - \dot{Q}_{Prozess} - P_{Rühr} - P_{Heiz} = 0 \quad \text{Gl. 5.3}$$

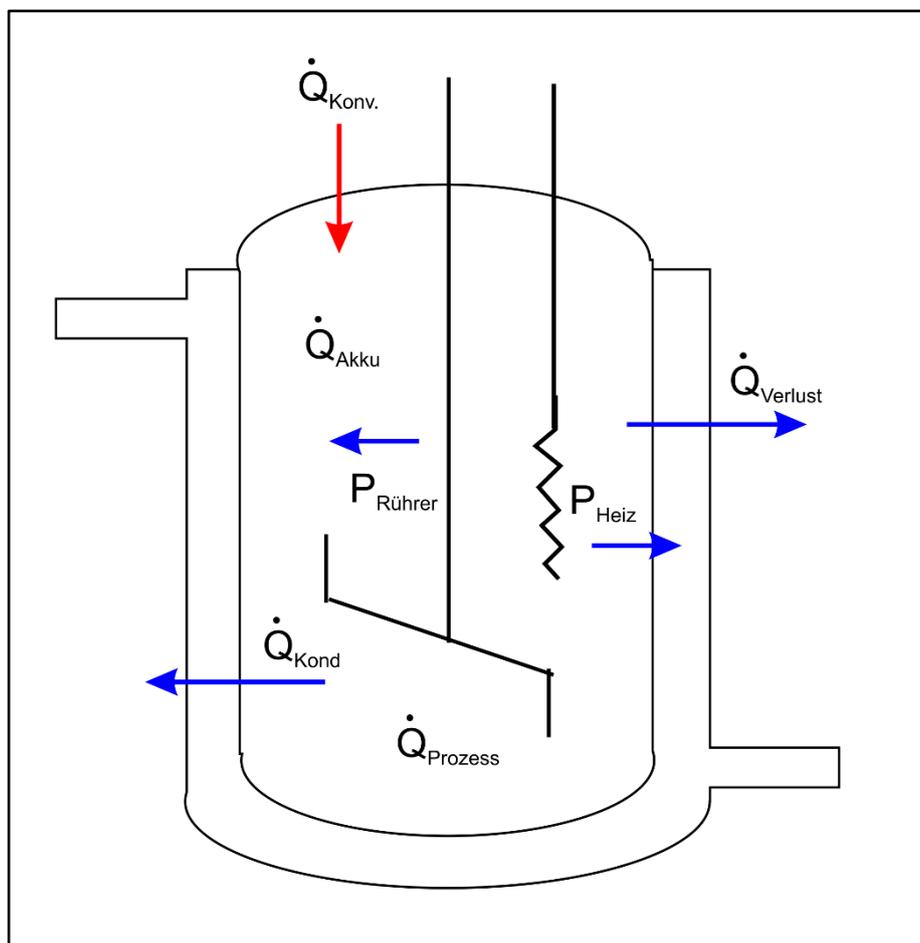


Abb. 7: Wärmesenken und -quellen in einem Reaktionskalorimeter (schematisch)

Die in der Bilanzgleichung Gl. 5.3 dargestellten Wärmeströme lassen sich wie folgt näher beschreiben [41]:

- Die durch eine chemische Reaktion auftretende Reaktionsenthalpie, Phasenumwandlungsenergie oder bei endothermen Lösungsprozessen benötigte Lösungsenthalpie werden als $\dot{Q}_{Prozess}$ bezeichnet. Der Prozesswärmestrom ist die bei einer kalorimetrischen Messung zu bestimmende Zustandsgröße. Findet eine chemische Reaktion mit der Reaktionsgeschwindigkeit v_R im Reaktor statt, dann kann der Prozesswärmestrom durch $\dot{Q}_{Reaktion}$ ersetzt werden:

$$\dot{Q}_{Reaktion} = v_R \cdot r_i \cdot (-\Delta H_R)_i \quad \text{Gl. 5.4}$$

- Die Reaktionsmischung sowie die Reaktoreinbauten besitzen eine spezifische Wärmekapazität. Die daraus resultierende Wärmespeicherung wird daher durch den Akkumulationstherm \dot{Q}_{Akku} berücksichtigt:

$$\dot{Q}_{Akku} = C_R \cdot \dot{T}_R \quad \text{Gl. 5.5}$$

$$C_R = \sum m_i \cdot c_{p,i} + \sum m_{Bauteil,i} \cdot c_{p,Bauteil,i} \quad \text{Gl. 5.6}$$

Die gesamte Wärmekapazität des kalorimetrischen Systems C_R setzt sich additiv aus den Kapazitäten der einzelnen Stoffspezies im Reaktionsvolumen und den Reaktoreinbauten zusammen. C_R ist eine wichtige kalorimetrische Kenngröße und wird für die Auswertung einer kalorimetrischen Messung benötigt (vgl. Kapitel 8.1).

- Der Konvektionsterm \dot{Q}_{Konv} muss bei der Dosierung von Edukten und Lösemitteln in den Reaktor berücksichtigt werden. Beim semibatch - Reaktor berechnet sich \dot{Q}_{Konv} aus dem Massenstrom des zudosierten Mediums \dot{m}_{dos} , aus dessen spezifischer Wärmekapazität $c_{p,dos}$ sowie aus der Temperaturdifferenz zwischen Dosiermedium und Reaktorinhalt:

$$\dot{Q}_{Konv} = \dot{Q}_{dos} = \dot{m}_{dos} \cdot c_{p,dos} \cdot (T_R - T_{dos}) \quad \text{Gl. 5.7}$$

- Das thermische Verhalten des Reaktors wird maßgeblich durch seine Kühlleistung bestimmt. Der Wärmedurchgang zwischen der Grenzfläche Reaktionsmasse und Reaktorwand wird durch den konduktiven Wärmestrom ausgedrückt:

$$\dot{Q}_{Kond} = (k_w \cdot A)_{R \rightarrow M} \cdot (T_R - T_M) \quad \text{Gl. 5.8}$$

Der Ausdruck $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$ bezeichnet dabei die Wärmedurchgangszahl zwischen Reaktionsmedium und Reaktorwand. Dieser Wert ist abhängig vom Reaktionsmedium, der Reaktortemperatur, von den vorliegenden Strömungsverhältnissen und vom Material

der Reaktorwand. Die Bestimmung der Wärmedurchgangszahl wird im Kapitel 8.1 noch näher ausgeführt.

- Die durch Wärmeleitung (freie Konvektion) und Wärmestrahlung abgegebene Energie an der Außenhülle des Reaktors wird über den Verlustwärmestrom $\dot{Q}_{Verlust}$ berücksichtigt [46]:

$$\alpha = Nu_h \cdot \frac{\lambda_{Luft}}{l_{charK}} \quad \text{Gl. 5.9}$$

$$\dot{Q}_{Konvektion} = A_{Mantel} \cdot \alpha \cdot (T_{Mantel} - T_{Umgebung}) \quad \text{Gl. 5.10}$$

$$\dot{Q}_{Strahlung} = \varepsilon_{Mantel} \cdot C_S \cdot A_{Mantel} \cdot \left[\left(\frac{T_{Mantel}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{Umgebung}}{100} \right)^4 \right] \quad \text{Gl. 5.11}$$

Die Geometrie des Reaktormantels und die auch zugrundeliegenden Strömungsverhältnissen an der Manteloberfläche werden durch die NUSSELT - Zahl Nu_h berücksichtigt. Die NUSSELT - Zahl drückt das Verhältnis der für die Strömung charakteristischen Länge l_{charK} und der Dicke der Temperaturgrenzschicht zwischen Mantel und umströmender Luft aus. Da der Verlust durch Wärmestrahlung erst bei Temperaturen von über 300 °C deutlichen Einfluss gewinnt [47], kann man den Verlustwärmestrom durch die freie Konvektion abschätzen:

$$\dot{Q}_{Verlust} \approx \dot{Q}_{Konvektion} \quad \text{Gl. 5.12}$$

- Die durch einen Rührer eingetragene Leistung wird durch die Drehzahl N und das Rührerdrehmoment M_d berücksichtigt:

$$P_{Rühr} = 2\pi \cdot N \cdot M_d \quad \text{Gl. 5.13}$$

- Die Leistung der Heizpatrone P_{Heiz} ergibt sich aus der anliegenden Betriebsspannung und dem durchfließenden elektrischen Strom zu:

$$P_{Heiz} = U \cdot I \quad \text{Gl. 5.14}$$

Je nachdem in welcher Betriebsart das Reaktionskalorimeter betrieben wird, ist eine Anpassung der Wärmebilanzierung notwendig:

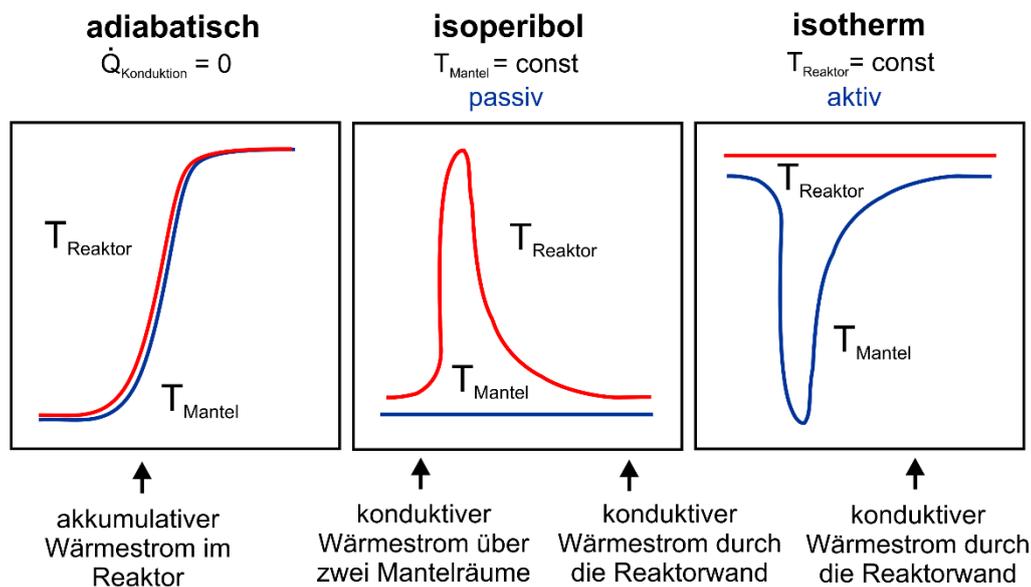


Abb. 8: Mögliche Betriebsarten eines Reaktionskalorimeters [40]

Die allgemeine Bilanzgleichung Gl. 5.3 und die daraus resultierenden Wärmeströme der Wärmenenken und -quellen basieren auf der Annahme, dass die spezifischen Wärmekapazitäten der Stoffspezies im Reaktorraum über den gesamten Temperaturbereich konstant sind. Ebenfalls wird eine quasi-homogene Reaktionsphase vorausgesetzt [39, 40]. Durch die Annahme einer turbulenten Durchmischung der Bilanzräume müssen zudem keine Temperaturgradienten berücksichtigt werden. Zwischen der Grenzschicht der Reaktormasse und um den Reaktormantel findet vereinfacht angenommen nur ein senkrecht zu den Wänden ausgehender Wärmetransport statt. Da die Stoffbilanzierung von einem thermodynamischen Gleichgewicht im Reaktorraum ausgeht, muss die Zulauf- und Ablauftemperatur des Temperierfluids im Mantel gleich groß sein. Da in der Praxis dieser Zustand kaum auftritt, wird mit der arithmetisch gemittelten Manteltemperatur T_M gearbeitet [39, 41]:

$$T_M = \frac{T_{\text{Mantel},E} - T_{\text{Mantel},A}}{2} \quad \text{Gl. 5.15}$$

Wird im Idealfall die Reaktortemperatur durch rasche Regelung der Manteltemperatur konstant gehalten (vgl. Abb. 8, rechts), so liegt eine *isotherme Betriebsart* vor. Ermöglicht wird dies durch eine schnelle Umwälzung des Temperiermediums und durch einen unendlich schnellen Wärmeaustausch mit der Umgebung [40]. Hierbei liegt ein sehr kleiner Wärmedurchgangswiderstand zwischen Reaktormasse und Reaktormantel vor. Technisch lässt sich dieser Zustand nur unzureichend realisieren, da ein Temperierkreislauf immer eine gewisse zeitliche Verzögerung

rung (Trägheit) zwischen Ist - und Sollwert aufweist. Andererseits muss eine Sollwertabweichung vorliegen, damit der Regelungsprozess anspringen kann. Ebenfalls darf bei der isothermen Betriebsart keine Akkumulation von Wärme in der Reaktormasse auftreten. Bleibt der Temperaturgradient während einer chemischen Reaktion im Reaktor allerdings gering gegenüber der Manteltemperatur, so spricht man von quasi-isothermen Bedingungen. Da in dieser Arbeit ausschließlich in der quasi - isothermen Betriebsart gearbeitet wird, wird an dieser Stelle nicht weiter auf die beiden anderen Betriebsarten *adiabatisch* und *isoperibol* eingegangen.

Ziel einer reaktionskalorimetrischen Messung ist die Bestimmung des zeitlich veränderlichen Wärmestromes, der durch das Ablufen einer chemischen Reaktion im Reaktor stattfindet. Unter Berücksichtigung des Akkumulationsterms der Reaktormasse und der begrenzten

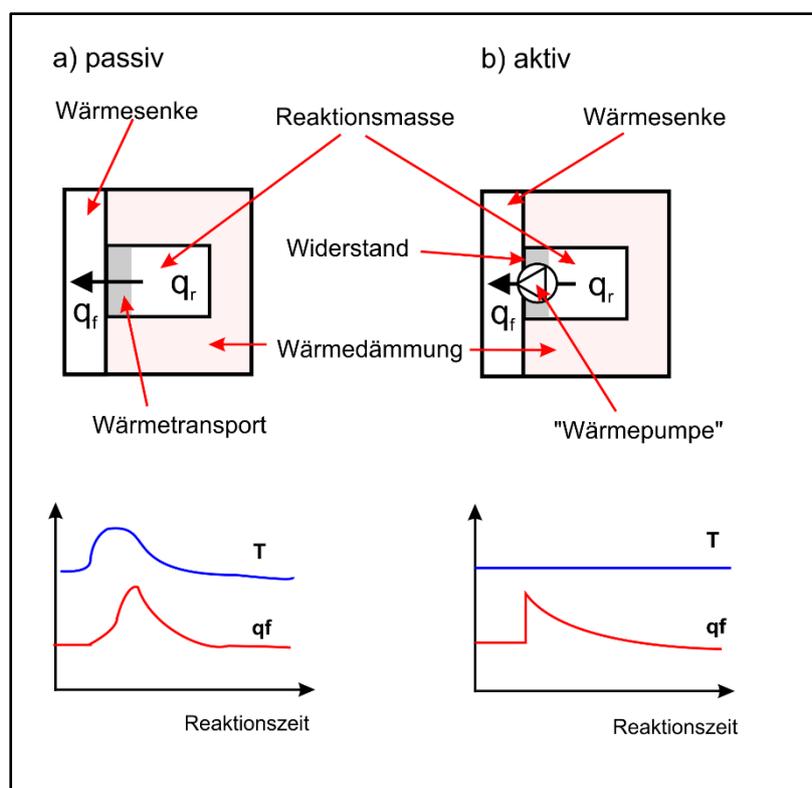


Abb. 9: Aktive und passive Wärmeflusskalorimetrie (idealisiert) [48]

Wärmeleitung durch die Reaktorwandung kann die Bilanzgleichung Gl. 5.3 nach $\dot{Q}_{\text{Reaktion}}$ umgestellt werden. Für einen batch-Reaktor ergibt sich dann:

$$\dot{Q}_{\text{Reaktion}} = U \cdot A \cdot (T_R - T_M) + C_R \cdot \dot{T}_R + \dot{Q}_{\text{Verlust}} - P_{\text{Rührer}} - P_{\text{Heiz}} \quad \text{Gl. 5.16}$$

Die Ermittlung des chemischen Wärmestroms über die Bilanzierung des konduktiven Wärmestroms über den Mantel wird auch als *aktive Wärmeflusskalorimetrie* [39] bezeichnet (vgl. Abb. 9). Im Gegensatz dazu findet bei der passiven Wärmeflusskalorimetrie kein Wärmetransport durch erzwungene Konvektion im Reaktormantel durch das Umwälzen eines Kühl-

mittels statt. In der Realität wird sich durch den endlichen Wärmewiderstand zwischen Reaktormasse und Mantel ein Verlauf der Reaktortemperatur zwischen dem passiven und aktiven Modell einstellen (quasi-isotherme Bedingungen). Die aktive Wärmeflusskalorimetrie setzt allerdings voraus, dass sich der Wärmedurchgang des Reaktors ($k_w \cdot A$)_{R→M} während der chemischen Reaktion nicht ändert.

Tatsächlich tritt aber eine Volumenänderung durch Zudosierung bei einer halbkontinuierlichen Betriebsweise oder einer Volumenkontraktion auf. Die Wärmedurchgangszahl k_w ist ebenfalls abhängig von den physikalischen Eigenschaften des Reaktionsmediums (z.B. Viskosität), von

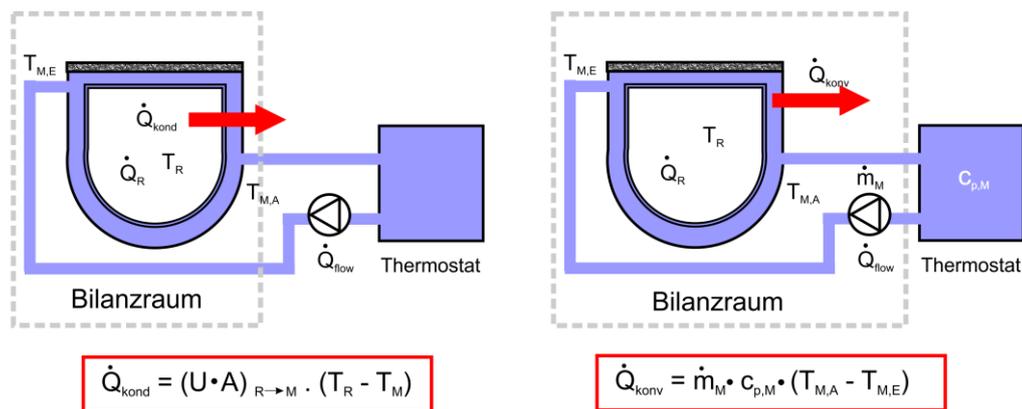


Abb. 10: Vergleich der Wärmefluss – und Wärmebilanzkalorimetrie (schematisch)

den Strömungsverhältnissen im Reaktor und von der Reaktortemperatur. Insbesondere bei Polyreaktionen auftretende Belagsbildung an der Reaktorwand kann sich die Wärmeleitfähigkeit des Reaktors deutlich verändern [49]. Durch die zusätzliche Bilanzierung des Mantelkreislaufes kann der veränderliche Wärmedurchgang umgangen werden (siehe Abb. 10). Diese Bilanzierungsmethode wird auch als *aktive Wärmebilanzkalorimetrie* bezeichnet. Dieser Begriff ist eigentlich irreführend, handelt es sich doch bei beiden Bilanzierungsmethoden um die Auswertung von Wärmeflüssen. Historisch gesehen hat sich aber der Begriff Wärmefluss- und Wärmebilanzkalorimetrie durchgesetzt [40, 50]. Für die aktive Wärmebilanzkalorimetrie wird der konduktive Wärmestrom zwischen Reaktormasse und Mantel durch den konvektiven Wärmestrom des Mantelkreislaufes in Gl. 5.16 ersetzt:

$$\dot{Q}_{\text{kond}} = \dot{Q}_{\text{konv},M} + \dot{Q}_{\text{Akku},M} + \dot{Q}_{\text{Verlust},M} \quad \text{Gl. 5.17}$$

$$(U \cdot A)_R \cdot (T_R - T_M) = C_M \cdot \dot{T}_M + \dot{m}_M \cdot c_{p,M} \cdot (T_{M,\text{Ablauf}} - T_{M,\text{Zulauf}}) + \dot{Q}_{\text{Ver},M} \quad \text{Gl. 5.18}$$

Für die Berechnung des Wärmestromes einer chemischen Reaktion ergibt sich analog zur Wärmeflusskalorimetrie:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{Reaktion}} = & C_R \cdot \dot{T}_R + C_M \cdot \dot{T}_M + \dot{m}_M \cdot c_{p,M} \cdot (T_{M,\text{Ablauf}} - T_{M,\text{Zulauf}}) \\ & + \dot{Q}_{\text{Ver},M} + \dot{Q}_{\text{Verlust}} - P_{\text{Rührer}} + P_{\text{Heiz}} \end{aligned} \quad \text{Gl. 5.19}$$

Durch die Umstellung der Gl. 5.18 kann der spezifische Wärmedurchgang $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$ als Funktion der Reaktionszeit berechnet werden [39]:

$$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M} = \frac{C_M \cdot \dot{T}_M + \dot{m}_M \cdot c_{p,M} \cdot (T_{M,\text{Ablauf}} - T_{M,\text{Zulauf}}) + \dot{Q}_{\text{Ver},M}}{T_R - T_M} \quad \text{Gl. 5.20}$$

Die aktive Wärmebilanzkalorimetrie bietet trotz der Möglichkeit die Wärmedurchgangsänderung zu umgehen einige messtechnische Nachteile. Für die genaue Bestimmung der Temperaturdifferenz zwischen Manteleingang und Ausgang werden sehr empfindliche Temperatursensoren benötigt [39, 41]. Durch die nur sehr geringen auftretenden Temperaturdifferenzen haben Messschwankungen einen großen Einfluss auf den ermittelten Wärmestrom. Zusätzlich spielt die Größe des Massenstromes des Temperierfluids für die Berechnung des konvektiven Massenstroms \dot{Q}_{konv} eine wichtige Rolle [38, 42]. Mit Zunahme des Massenstromes des Temperiermediums vergrößert sich daher der statistische Fehler (Rauschen) des berechneten Wärmestromes $\dot{Q}_{\text{Reaktion}}$ nochmals. Gleichzeitig bedeutet die Zunahme des Massenstromes des Temperiermediums eine Abnahme der Temperaturdifferenz zwischen Manteleingang und Ausgang. Der Absolutwert des Massenstromes ist wiederum eine kritische Größe für den Wärmetransport zwischen Mantel und Reaktormasse. Nur bei genügend hohem Massenstrom kann eine isotherme Messung gewährleistet bzw. ein Temperaturanstieg im Reaktor durch eine ausreichende Kühlkapazität verhindert werden. Im folgendem Beispiel ist die Anforderung der Auflösung der Temperaturmessfühler am Manteleingang und Ausgang an einer hier untersuchten Testreaktion verdeutlicht [38]:

Bei einer Reaktionsleistung P_{Reaktion} von 10 Watt und einem spezifischen Wärmedurchgang $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$ von 20 W/K müsste bei der Auswertung über die Wärmeflusskalorimetrie eine Temperaturdifferenz $\Delta T_{R \rightarrow M}$ zwischen Reaktor und Mantel von 0,50 K vorliegen.

$$\Delta T_{R \rightarrow M} = \frac{P_{\text{Reaktion}}}{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}} \quad \text{Gl. 5.21}$$

Wird die gleiche Reaktionsleistung über die Wärmebilanzkalorimetrie bestimmt, so liegt bei einem Massenstrom des Temperierfluids (Wasser) von $\dot{m}_{\text{Kühl}} = 0,07 \text{ kg s}^{-1}$ eine Temperaturdifferenz ΔT_M zwischen Manteleingang und Ausgang von nur 0,035 K vor.

$$\Delta T_M = \frac{P_{\text{Reaktion}}}{c_p \cdot \dot{m}_{\text{Kühl}}} \quad \text{Gl. 5.22}$$

Da die Auflösung eines Temperaturmessfühlers (PT100 - Klasse A) bei $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,06 \text{ K}$ beträgt, liefert die Auswertung über die Wärmebilanzkalorimetrie in diesem Falle keine

reproduzierbaren Wärmeströme (geringes Signal-Rausch-Verhältnis). Nur durch Einsatz empfindlicherer Temperaturmessfühler oder durch Verringerung des Massenstromes des Temperierfluides würde man das Signal-Rausch-Verhältnis verbessern und daher quantifizierbare Wärmeströme erhalten.

Treten höhere Differenzen zwischen Eingang und Ausgang des Mantels auf, so ist die gemäß Gl. 5.15 Vereinfachung des arithmetischen Mittels zur Berechnung der mittleren Manteltemperatur nicht mehr gültig [46]. Hier muss die integrierte Temperaturdifferenz des Wärmeüberträgers (Temperierfluid) für die Berechnung der mittleren Temperaturdifferenz ΔT_M herangezogen werden:

$$\Delta T_M = \frac{T_{M,Eingang} - T_{M,Ausgang}}{\ln\left(\frac{T_R - T_{M,Eingang}}{T_R - T_{M,Ausgang}}\right)} \quad \text{Gl. 5.23}$$

Bei der aktiven Wärmeflusskalorimetrie liegt wiederum aufgrund der größeren Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Reaktor ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis vor. Bei genauer Kenntnis des spezifischen Wärmedurchgangskoeffizienten $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$ können präzise Reaktionsenthalpien von verschiedenen Reaktionssystemen bestimmt werden [51]. Der chemische Wärmestrom kann dann mit der Reaktionsgeschwindigkeit in Korrelation gebracht werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass neben der Reaktionswärme auch Lösungs-, Mischungs- und Kristallisationswärmen zu berücksichtigen sind [40, 41]. Somit kann in der Wärmebilanzierung auch nicht zwischen gleichzeitig und in Stufen ablaufenden Reaktionswärmen differenziert werden. Die isotherme Reaktionskalorimetrie ermittelt daher immer nur Bruttowärmeströme über alle enthalpischen Prozesse. Ändert sich der Druck während eines Prozesses im Reaktorgefäß nicht, gilt im isobarer Zustand:

$$Q_{Brutto} = \int_{t_{Start}}^{t_{Ende}} (\dot{Q}_{Reaktion} + \dot{Q}_{Lösung} + \dot{Q}_{Misch} + \dots) dt \quad \text{Gl. 5.24}$$

Die Kombination der Reaktionskalorimetrie mit anderen Messmethoden muss daher zur Beschreibung komplexer Reaktionsverläufe herangezogen werden. Insbesondere die Kopplung der Wärmeflusskalorimetrie mit einer modellbasierten Zustandsschätzung des Prozesssystems kann differenzierte Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Reaktandenkonzentrationen liefern [9, 52].

5.2 Zeitkonstante eines kalorimetrischen Systems

Im Allgemeinen wird in den Natur- und Ingenieurwissenschaften die *Zeitkonstante* für die Beschreibung von Abkling- oder Zerfallsprozessen eingeführt. Sie ist eine wichtige Kenngröße für die Beschreibung von dynamischen Systemen. Die Zeitkonstante τ definiert dabei die Zeitspanne in Sekunden, bei der eine Zustandsgröße auf ca. 36,8 % ihres Anfangswertes absinkt [53]. Der Verlauf eines Abklingprozesses kann dabei über eine exponentielle Funktion beschrieben werden. So wird z.B. der Zerfall eines radioaktiven Elementes über folgende *e*-Funktion ausgedrückt:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Gl. 5.25}$$

Darin bedeuten:

$N(t)$:	Anzahl der noch nicht zerfallenden Atomkerne zum Zeitpunkt t
N_0	:	Anzahl aller Atomkerne
e	:	Eulersche - Zahl
t	:	Zeit in Sekunden
τ	:	Abkühlkonstante [s]

Neben der Zeitkonstante ist es üblich auch die Halbwertszeit $T_{1/2}$ anzugeben. Die Halbwertszeit beschreibt die Zeitspanne, in der eine Zustandsgröße auf 50 % ihres Anfangswertes abgesunken ist. Sie steht mit der Zeitkonstanten in folgender mathematischer Beziehung:

$$T_{1/2} = \tau \cdot \ln 2 \approx 0,693 \cdot \tau \quad \text{Gl. 5.26}$$

Die Abkühlung von Flüssigkeiten, insbesondere von Wasser lässt sich ebenfalls mit einer exponentiellen Abklingfunktion, dem NEWTON'schen Abkühlungsgesetz beschreiben [54]:

$$T = T_U + (T_0 - T_U) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Gl. 5.27}$$

Darin bedeuten:

T_0	:	Ausgangstemperatur der Flüssigkeit [K]
T_U	:	Umgebungstemperatur [K]
T	:	Temperatur der Flüssigkeit zum Zeitpunkt t [K]
t	:	Zeit [s]
τ	:	Abkühlkonstante [s]

Überträgt man den Abkühlprozess während eines exotherm verlaufenden Prozesses auf ein kalorimetrisches System, so kann die Reaktortemperatur durch einen exponentiellen Gradienten beschrieben werden, welcher sich bei Vorliegen eines thermischen Gleichgewichtes der Solltemperatur (Basislinie) annähert. Die Zeit bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtes

wird durch die *Zeitkonstante des Kalorimeters* τ_{Kal} beschrieben und kann aus der Form der Aufheiz- und Abkühlkurve eines rechteckförmigen Heizleistungseintrages in ein bekanntes Re-

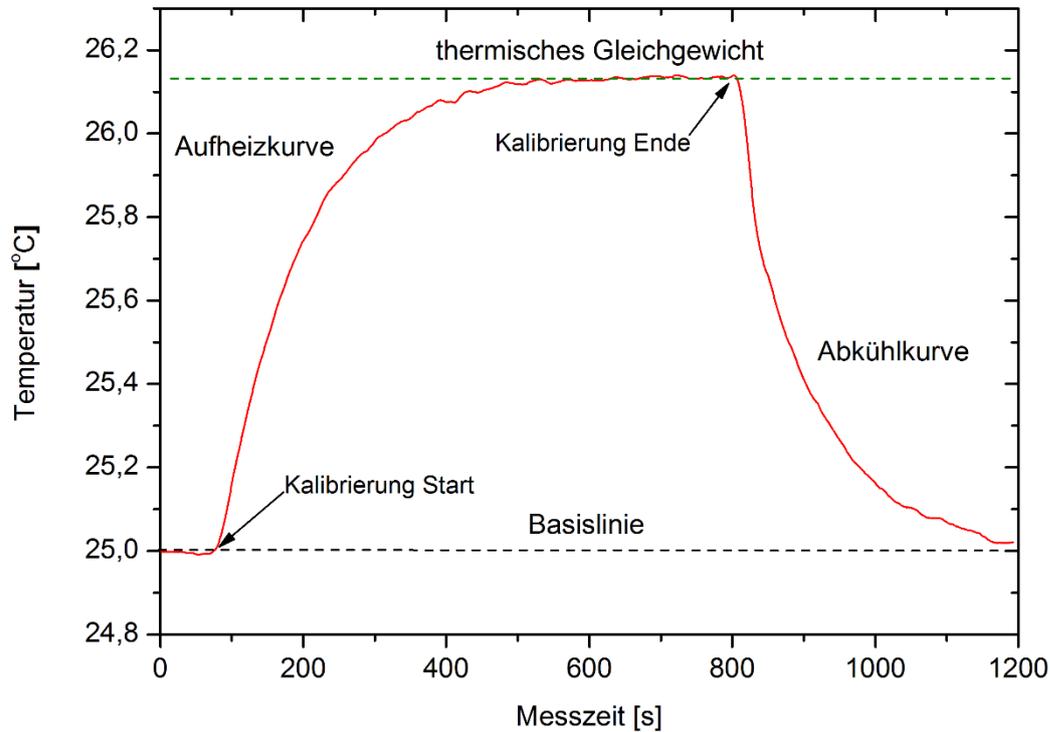


Abb. 11: Aufheiz- und Abkühlkurve während eines Wärmeeintrages einer Heizpatrone in ein kalorimetrisches System, Versuch 3009_16_01

aktionsmedium experimentell bestimmt werden (vgl. Abb. 11) [41, 55]. Die Zeitkonstante τ_{Kal} ist eine zusammengesetzte Größe, die sich aus den thermischen Eigenschaften der Komponenten des kalorimetrischen Systems zusammensetzt [41, 56]. Die Größe der Zeitkonstante τ_{Kal} ist mit der Übertragungsfunktion des kalorimetrischen Systems verknüpft (vgl. Kapitel 9.1.2). Hierbei deuten hohe Zeitkonstanten auf eine langsame Antwortfunktion des Kalorimeters hin. Dies äußert sich durch eine stark verschmierte Wiedergabe des zeitlichen Verlaufs der Wärmestromkurve während einer Kalibrierung [48, 57].

Die Zeitkonstante τ_{Kal} kann aus den Zeitkonstanten der kalorimetrischen Komponenten (Reaktormasse, Reaktormantel und Einbauten) abgeschätzt werden. Dabei spielen die während einer kalorimetrischen Messung auftretenden akkumulativen und konduktiven Wärmeströme eine entscheidende Rolle für die Bestimmung von τ_{Kal} (vgl. Abb. 12). Das Verhältnis der Wärmekapazität und des Wärmedurchgangs vom Reaktor zum Mantel kann durch die *Zeitkonstante des Reaktorinhaltes* τ_R ausgedrückt werden [55]:

$$\tau_R = \frac{C_{R,Rm}}{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}} = \frac{\sum c_{p,R,i} \cdot m_{R,i}}{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}} \quad \text{Gl. 5.28}$$

Darin bedeuten:

- $C_{R,Rm}$: Wärmekapazität der Reaktormasse [J/K]
 $c_{p,R,i}$: spezifische Wärmekapazität der Stoffspezies i [J/Kg·K]
 $m_{R,i}$: Masse der Stoffspezies i [kg]
 $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$: Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Mantel [W/K]

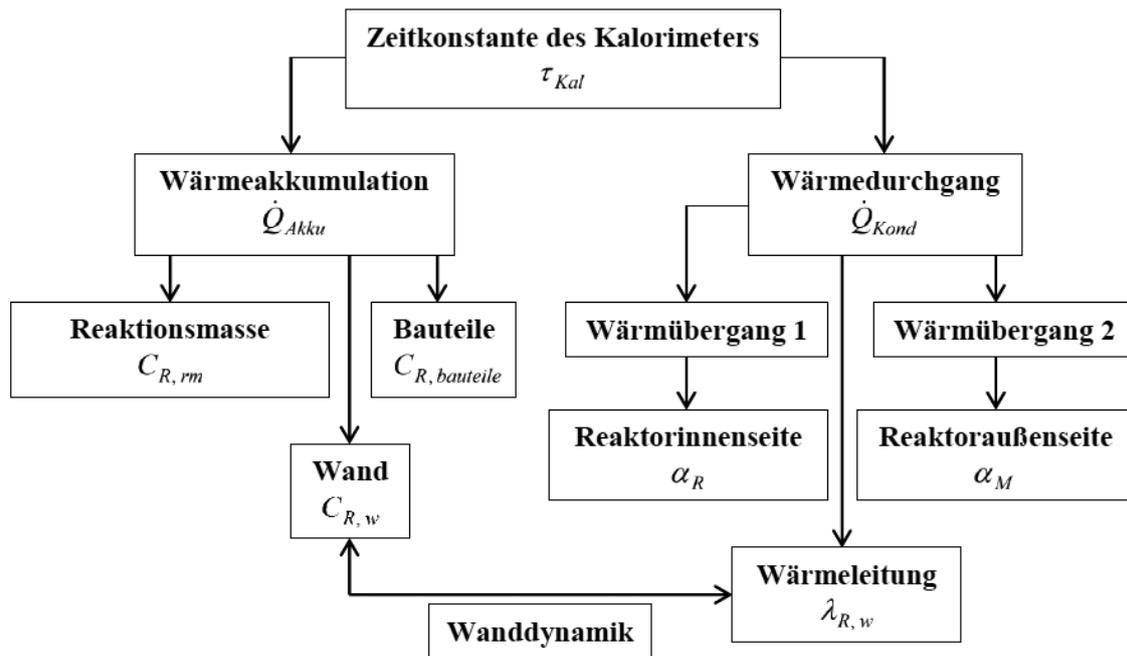


Abb. 12: Abhängigkeiten der Zeitkonstante eines Kalorimeters nach LEWSCHIN [41]

Die Akkumulation von Wärme und Wärmeleitung aus den Reaktoreinbauten kann durch die Zeitkonstante der Reaktorbauteile $\tau_{Bauteile}$ berücksichtigt werden. Für die Beschreibung der Abkühl- und Aufheizzeit der Reaktionsmasse und der Reaktoreinbauten wird die Summe von $\tau_{Bauteile}$ und τ_R gebildet. Diese Größe wird auch als *Zeitkonstante des Systems* τ_{Sys} bezeichnet [55, 58]:

$$\tau_{Bauteile} = \frac{C_{R,Bauteile}}{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}} = \frac{\sum c_{p,Bauteile} \cdot m_{R,Bauteile}}{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}} \quad \text{Gl. 5.29}$$

$$\tau_{Sys} = \tau_R + \tau_{Bauteile} \quad \text{Gl. 5.30}$$

Darin bedeuten:

- $C_{R,Bauteile}$: Wärmekapazität der Reaktoreinbauten [J/K]
 $c_{p,R,Bauteile}$: spezifische Wärmekapazität des Bauteils i [J/K·Kg]
 $m_{R,i}$: Masse des Bauteils i [kg]

Der konduktive Wärmestrom \dot{Q}_{Kond} lässt sich durch Anwendung des 1. FOURIER'SCHEN Gesetzes (Gl. 5.31) beschreiben [59]. Idealerweise ist der Wärmetransport vom Reaktor zum Mantel durch die Wand unendlich schnell. Aufgrund der spezifischen Wärmekapazität des Mantels und dynamischen Prozessen an der Grenzfläche zwischen Reaktormasse und Mantel ist der Wärmedurchgang \dot{Q}_{Kond} allerdings zeitlich limitiert [55]. Die sogenannte *Wandzeitkonstante* $\tau_{R,W}$ ist daher ein Maß für die zeitliche Begrenzung der Wärmestromänderung zwischen Mantel und Reaktormasse [41]:

$$\dot{Q}_{Kond} = -\lambda_{R,W} \cdot A_R \cdot \frac{T_{R,W,innen} - T_{R,W,aussen}}{d_{R,W}} \quad \text{Gl. 5.31}$$

$$\tau_{R,W} = \frac{d_{R,W}^2 \cdot \rho_{R,W} \cdot c_{p,R,W}}{\lambda_{R,W}} \quad \text{Gl. 5.32}$$

Darin bedeuten:

$\tau_{R,W}$:	Wandzeitkonstante des Reaktors [s]
$d_{R,W}$:	Reaktorwanddicke [m]
$\rho_{R,W}$:	Dichte der Reaktorwand [kg/m ³]
$c_{p,R,W}$:	spezifische Wärmekapazität der Reaktorwand [J/(kg·K)]
$\lambda_{R,W}$:	Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwand [W/m·K]
A_R	:	Wärmeaustauschfläche des Reaktors [m ²]
$T_{R,W,innen}$:	Reaktorwandtemperatur an der Reaktorinnenseite [K]
$T_{R,W,aussen}$:	Reaktorwandtemperatur der Mantelseite [K]

Die Wandzeitkonstante $\tau_{R,W}$ korreliert mit der Nachweisgrenze der Wärmestromänderung in der Reaktormasse: Ist die zeitliche Änderung des Wärmestromes kleiner als die Wandzeitkonstante, können entsprechende Reaktortemperaturänderungen nicht mehr detektiert werden. Als Richtwert sollte die Ansprechzeit der Manteltemperatur den Wert von 3,5 Sekunden nicht überschreiten [55]. In der Gl. 5.32 sind die beschriebenen dynamischen Prozesse an der Reaktorwand allerdings noch nicht berücksichtigt. Durch die Einführung einer Apparatfunktion (siehe Abb. 13) kann die Wanddynamik berücksichtigt werden [48]:

$$U_{ein}(t) = U_{aus}(t) + \tau_{Kal} \cdot \frac{dU_{aus}(t)}{dt} = U_{aus}(t) + U' \quad \text{Gl. 5.33}$$

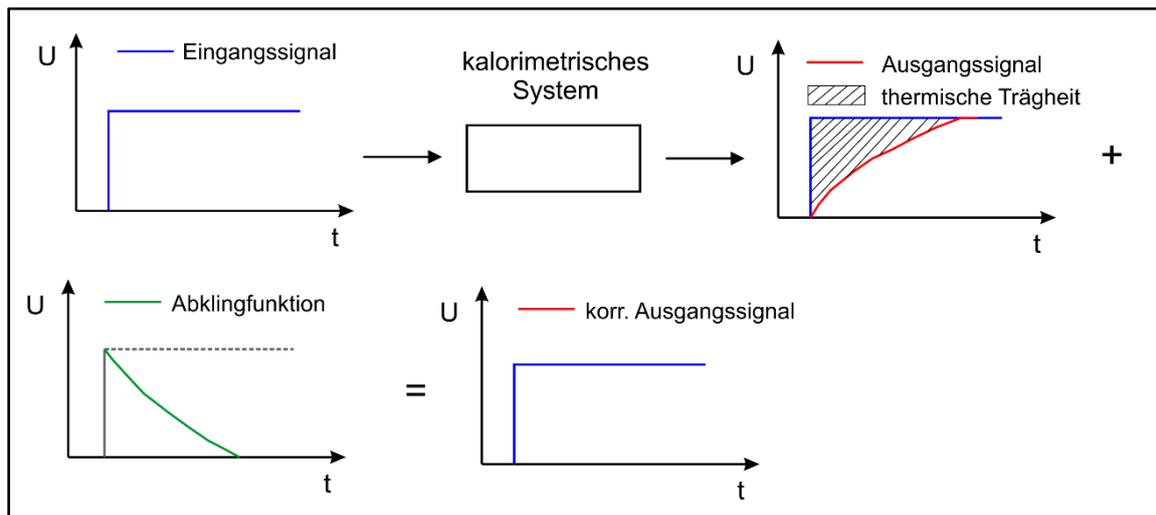


Abb. 13: Entschmierung einer Testfunktion U durch Verwendung einer Apparatefunktion [48, 60]

Eine elektrisch erzeugte Testfunktion $U_{ein}(t)$ (Sprungfunktion) führt in der Reaktormasse zu einer messbaren Übertragungsfunktion $U_{aus}(t)$. Die Verzögerung U' (thermische Trägheit), die zwischen der Testfunktion und Übertragungsfunktion gemessen werden kann, wird durch die Einführung einer Abklingfunktion kompensiert:

$$U_{aus}(t) = U_{ein}(t) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{Kal}}} \quad \text{Gl. 5.34}$$

Das Produkt aus der Testfunktion und der exponentiell verlaufenden Abklingfunktion entspricht dem messbaren Wärmestrom während eines elektrisch erzeugten Heizsignals (vgl. Abb. 11). Die Zeitkonstante τ_{Kal} , die über die Gl. 5.34 eingeführt worden ist, beschreibt das thermische Verhalten des gesamten kalorimetrischen Systems unter Einbezug der Wanddynamik. Sie schließt auch die Zeitkonstanten der Reaktormasse und der Bauteile mit ein. Experimentell kann τ_{Kal} durch die graphische Auswertung der Abklingfunktion U' aus Gl. 5.33 bestimmt werden. Voraussetzung ist dabei, dass sich die mathematische Funktion der Kurve mit einem System erster Ordnung beschreiben lässt [61]:

$$U'(t) = K \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad \text{Gl. 5.35}$$

Durch den Einsatz der 2-Punkt-Methode kann die Temperaturkurve beim Aufheizen bzw. beim Abkühlen der Reaktormasse durch zwei Punkte (vgl. Abb. 14) charakterisiert werden [60]. Diese entsprechen 28,3 % ($t = \tau/3$) und 63,2 % ($t = \tau$) der zeitlichen Differenz zwischen dem Start der Kalibrierung (Testfunktion) und dem Ende des elektrischen Leistungseintrages (vgl. Abb. 11). Die Zeitkonstante τ_{Kal} berechnet sich daher aus:

$$\tau_{Kal} = \frac{3}{2} \cdot (t_{63} - t_{28}) \quad \text{Gl. 5.36}$$

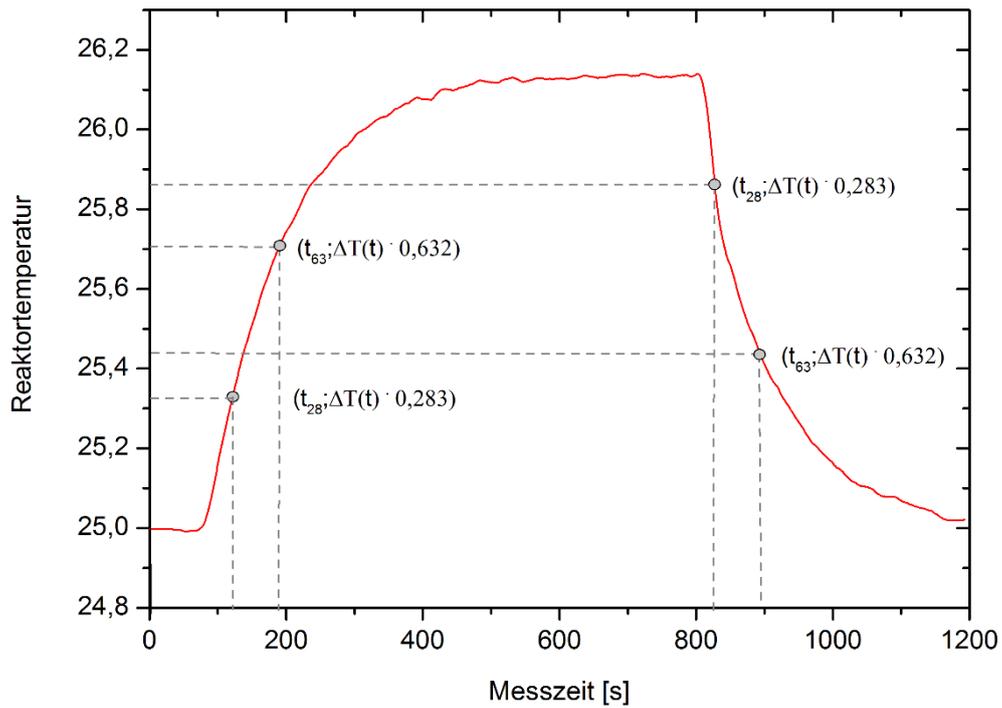


Abb. 14: 2-Punkt-Methode zur Bestimmung der Zeitkonstanten des Kalorimeters

Die Berechnung von τ_{Kal} wird im Rahmen dieser Arbeit mit einer eigens entwickelten LabVIEW® 2013 Anwendung durchgeführt (siehe Kapitel 9.1.2). Weitere Informationen zu verschiedenen Auswertemethoden finden sich in den Arbeiten von LEWSCHIN und KÖHN.

5.3 Methodenvalidierung einer kalorimetrischen Messung

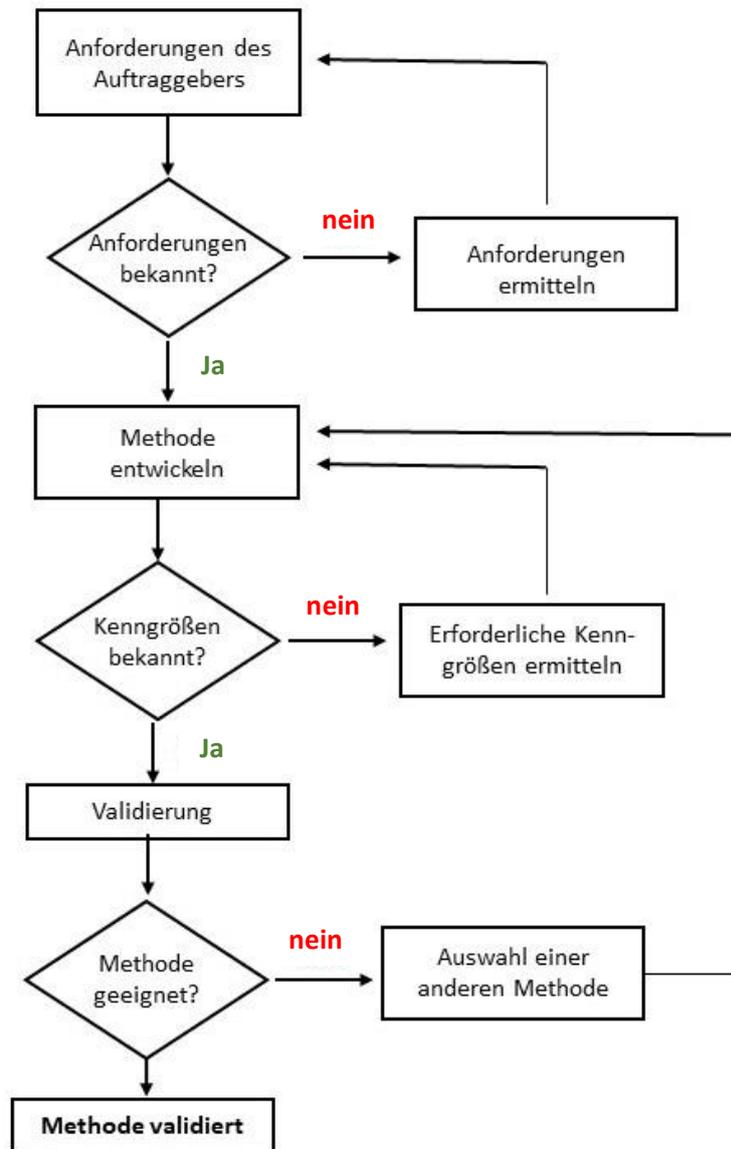


Abb. 15: Fließschema zur Methodenvalidierung

Über die Reaktionskalorimetrie kann ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Konzentration der eingesetzten Edukte und der Wärmetönung der ablaufenden Reaktion hergestellt werden (vgl. Kapitel 5.1). Sie stellt daher einen mathematischen Zusammenhang zwischen einer physikalischen Kenngröße (Wärmemenge) und den Komponenten des Reaktorinhaltes (Konzentration) her. Die Reaktionskalorimetrie zählt in dieser Hinsicht zu einer klassischen analytischen Methode [41, 62]. Die Ermittlung und Verarbeitung von physikalischen Messgrößen unterliegt immer einer gewissen Messunsicherheit, d.h. jedes Analysenergebnis ist fehlerbehaftet und weicht vom „wahren Wert“ ab [63]. Im Rahmen der *Qualitätssicherung* in der analytischen Chemie wird daher über die Anwendung von statistischen Methoden versucht, die Messunsicherheit einer Analyse zu quantifizieren. Aufgabe einer *Methodenvalidierung* im Rahmen der Qualitätssicherung im Labor ist es, den dokumentierten Nachweis zu führen, dass

die Analysenmethode für den gewählten Einsatzzweck geeignet ist und den vorher definierten Spezifikationsgrößen entspricht [64]. Zur Methodvalidierung werden geeignete *Validierungsparameter* ermittelt und mit den festgelegten Kenngrößen verglichen (vgl. Abb. 15). Nur wenn der Validierungsprozess erfolgreich durchlaufen wird, ist die Methode für den Routineeinsatz geeignet [65]. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte kalorimetrische Messung über die isotherme Wärmeflusskalorimetrie werden folgende Validierungsparameter verwendet [43, 55, 66]:

Unter der *Präzision* einer Messreihe aus unabhängigen Analyseergebnissen versteht man die Streuung der einzelnen Werte untereinander. Die Gesamtpräzision einer kalorimetrischen Messung wird durch die Mess- und Methodenpräzision beschrieben [41]. Die statistische Streuung der Messwerte, die durch gerätespezifische Messungenauigkeiten verursacht wird, kann dabei durch die Messpräzision wiedergegeben werden. Wird die Präzision der Messung durch Ungenauigkeiten bei der Durchführung und Auswertung der Messung verursacht, spricht man von Methodenpräzision. Weiterhin wird zwischen der Wiederholpräzision (gleiches Verfahren, selbe Probe, gleicher Ort und gleicher Bediener) und der Vergleichspräzision (gleiches Verfahren, selbe Probe aber unterschiedlicher Ort und Bediener) unterschieden. Zur Ermittlung der Wiederholpräzision wird die Standardabweichung s_x der Stichprobe und der Variationskoeffizient V_K berechnet:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad \text{Gl. 5.37}$$

$$V_K = \frac{s_x}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 5.38}$$

Darin bedeuten:

N : Anzahl der unabhängigen Messungen

x_i : Einzelmesswert

\bar{x} : arithmetisches Mittel

Wird von einer statistischen Verteilung der Streuung der Messwerte um den Mittelwert \bar{x} ausgegangen, so liegt eine Normalverteilung der Werte vor (vgl. Abb. 16) [67]. Die Klassenanzahl von Messwerten der Grundgesamtheit nimmt dabei eine Verteilung in Form einer Glockenkurve an. Aus der Verteilungsfunktion der Kurve kann entnommen werden, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Messwert sich mit einer definierten Entfernung vom Mittelwert \bar{x} befindet.

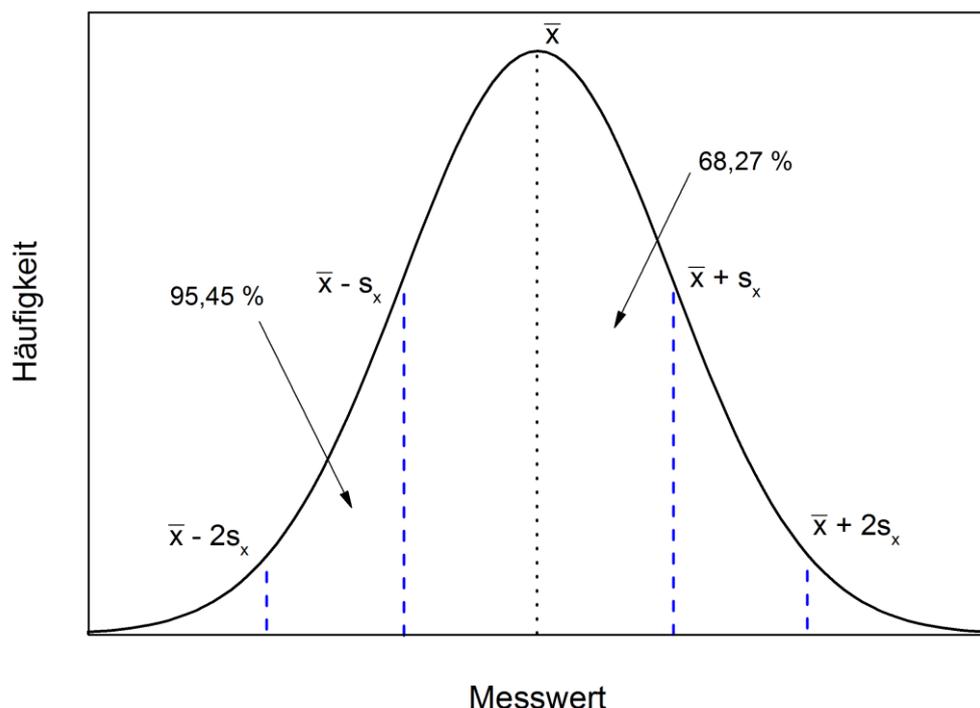


Abb. 16: Normalverteilung mit unterschiedlichen Vertrauensbereichen

Beispielsweise trifft man mit einer Wahrscheinlichkeit von 95,45 % einen Messwert in einem Vertrauensbereich von $\bar{x} \pm 2s_x$ an. In der analytischen Chemie werden häufig aber nur kleine Stichproben genommen ($6 < N < 10$). Daher ist es notwendig, weitere Lageparameter zur Beurteilung der Verteilung der Messwerte zu ermitteln. Die Berechnung des *Medians* \tilde{x} und der *Spannweite* R geben Auskunft über die Größenverteilung der Messwerte untereinander. Im Gegensatz zum Mittelwert \bar{x} ist der Median gegenüber Ausreißern unempfindlicher [63]:

$$N \text{ ungerade} : \tilde{x} = x_{\left(\frac{N}{2}+1\right)} \quad \text{Gl. 5.39}$$

$$N \text{ gerade} : \tilde{x} = \frac{1}{2} \cdot \left(x_{\frac{N}{2}} + x_{\left(\frac{N}{2}+1\right)} \right) \quad \text{Gl. 5.40}$$

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad \text{Gl. 5.41}$$

Darin bedeuten:

$x_{\left(\frac{N}{2}+1\right)}$: mittlerer Messwert der sortierten Reihe

$x_{\frac{N}{2}} + x_{\left(\frac{N}{2}+1\right)}$: mittlere Messwerte der sortierten Reihe bei gerader Anzahl N

Die Annahme, ob eine Messreihe normalverteilt ist, wird über den Test nach DAVID geprüft. Über die Berechnung eines Prüfwertes PW kann unter Angabe einer Irrtumswahrscheinlichkeit P ermittelt werden, ob der Quotient aus der Spannweite R und der Standardabweichung s_x sich in einem tabellierten Grenzwert befindet [67]:

$$PW = \frac{R}{s_x} \quad \text{Gl. 5.42}$$

Liegt der Prüfwert PW im Bereich des Grenzwerts, so kann die Datenreihe als normalverteilt angesehen werden (siehe Tab. 132 im Anhang Seite 295). Die Form der Verteilung wird auch erheblich durch „auffällige“ Messwerte beeinflusst, die einem großen systematischen Fehler unterliegen. Durch die Anwendung des Ausreißer-Tests nach GRUBBS wird der kleinste und größte Messwert in einer Messreihe mit einem Prüfwert PG_1 bzw. PG_2 verglichen:

$$PG_1 = \frac{|\bar{x} - x_1|}{s_x} \quad \text{Gl. 5.43}$$

$$PG_2 = \frac{|x_N - \bar{x}|}{s_x} \quad \text{Gl. 5.44}$$

Darin bedeuten:

x_1 : kleinster Messwert

x_N : größter Messwert

Ist nun der Prüfwert PG_1 für den kleinsten Messwert größer als der Wert aus der Referenztafel (siehe Tab. 133 im Anhang Seite 295), so handelt es sich mit der angegebenen Irrtumswahrscheinlichkeit um einen Ausreißer. Der Messwert muss aus der Messreihe entfernt werden. Analog wird mit dem größten Messwert verfahren. Anschließend muss die Berechnung der statistischen Größen durch die Gl. 5.37 bis Gl. 5.41 erneut durchgeführt werden.

Häufig verwendet man zur Beschreibung der Verteilung von Messreihen mit kleiner Stichprobe auch die sogenannte *t-Verteilung*. Im Gegensatz zur Normalverteilung besitzt die t-Verteilung in Abhängigkeit des Freiheitsgrades f ($N - 1$) unterschiedliche Formen. Für die t-Verteilung der Messwertreihe kann neben dem bekannten Mittelwert \bar{x} der zufällige Fehler des Mittelwertes T als Unsicherheit des Messergebnisses berechnet werden:

$$T = \frac{s_x \cdot t}{\sqrt{N}} \quad \text{Gl. 5.45}$$

Darin bedeuten:

s_x : Standardabweichung der Stichprobe

t : t-Variable

N : Anzahl der Messwerte

Unter Angabe des Vertrauensbereiches P und des Freiheitsgrades f wird aus der t-Tabelle (siehe Tab. 134 im Anhang Seite 296) die t-Variable entnommen. Hierbei ist zu beachten, dass in der t-Tabelle der Wert für die zweiseitige Fragestellung bei angegebener Unsicherheit P benötigt wird. Dies ist damit zu begründen, dass die Angabe der Unsicherheit des Analyseergebnisses für eine negative sowie auch eine positive Abweichung vom Mittelwert möglich ist.

Bei der *Methodenpräzision* wird statistisch untersucht, ob der Variationskoeffizient V_K (Gl. 5.38) im Toleranzbereich der Spezifikationsanforderung der Methode liegt [65]:

$$V_K < \frac{(OSG - USG) \cdot \sqrt{n} \cdot 100}{4 \cdot t \cdot \bar{x}} \quad \text{Gl. 5.46}$$

Darin bedeuten:

- OSG : obere Spezifikationsgrenze [%]
 USG : untere Spezifikationsgrenze [%]
 n : Anzahl der Messwerte
 t : t-Wert aus t-Tabelle für $P = 95\%$ (zweiseitig) und $f = \infty$

Unterschreitet der Variationskoeffizient den Quotienten in der Ungleichung, so sind die Messwerte mit der angegebenen Sicherheit von 95% im Spezifikationsumfang der Methode. Die Festlegung der Spezifikationsgrenzen erfolgt häufig aus Erfahrungswerten von routinemäßig eingesetzten Methoden. Nicht selten werden aber Spezifikationsgrenzen auch durch Normen und gesetzliche Vorgaben (z.B. bei der Trinkwasserverordnung) festgelegt.

Unter dem Begriff der *Richtigkeit* versteht man die Abweichung des Mittelwertes \bar{x} von einem „wahren“ Wert μ . Bei dem „wahren“ Wert bezieht man sich häufig auf einen Referenzwert, der als fehlerfrei und richtig gilt. Häufig wird in der Analytik zertifiziertes Referenzmaterial (Sollwert) zur Beurteilung der Messunsicherheit u eingesetzt [63]:

$$u = |\bar{x} - \mu| \quad \text{Gl. 5.47}$$

Die Messunsicherheit u ist ein Maß für die systematische Abweichung der Messergebnisse vom Soll-Wert. Für die absolute Messunsicherheit des Reaktionskalorimeters spielen die Messunsicherheiten der für die Ermittlung der Rohdaten (Temperaturen) eingesetzten Sensoren und Messwandler eine wichtige Rolle. Über die Verwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes kann die maximale Messunsicherheit ΔF des Gerätes (Reaktionskalorimeter) abgeschätzt werden. Die Berechnung von ΔF bei einem Produkt oder Quotienten von Messgrößen ergibt sich aus [53, 67]:

$$\frac{\Delta F}{F} = \left| a \cdot \frac{\Delta x}{x} \right| + \left| b \cdot \frac{\Delta y}{y} \right| + \left| c \cdot \frac{\Delta z}{z} \right| + \dots \quad \text{Gl. 5.48}$$

Darin bedeuten:

- $\frac{\Delta F}{F}$: maximale relative Messunsicherheit des Gerätes [-]
 $\frac{\Delta x}{x}, \frac{\Delta y}{y}, \frac{\Delta z}{z}$: relative Messunsicherheiten der einzelnen Messgrößen [-]
 a, b, c : Exponenten [-]

Die Gewichtung der Messunsicherheiten der einzelnen Messgrößen wird durch die Faktoren (Exponenten) ausgedrückt.

Anhand der Durchführung eines Einstichproben-t-Test kann die Richtigkeit des Analyseergebnisses überprüft werden. Als Voraussetzung für den Test müssen die einzelnen Messwerte normalverteilt vorliegen. Durch die Festlegung eines Sollwertes (Null-Hypothese) wird mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit P berechnet, ob der Sollwert sich innerhalb des Vertrauensbereichs des Analyseergebnisses befindet [63]:

$$PG = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s_x} \cdot \sqrt{n} \quad \text{Gl. 5.49}$$

Darin bedeuten:

- \bar{x} : Mittelwert der Stichprobe
- μ : Sollwert (Null-Hypothese)
- s_x : Standardabweichung der Stichprobe
- n : Anzahl der Wiederholungsmessungen

Der Prüfwert PG aus Gl. 5.49 wird mit den Vorgaben aus der zweiseitigen t-Tabelle (Seite 296) verglichen. Dabei sind drei Varianten zu betrachten [67]:

- Der Prüfwert ist kleiner als der t-Wert bei $P = 95\%$. Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen \bar{x} und μ
- Wenn der Prüfwert größer als der t-Wert bei $P = 95\%$, aber kleiner als der t-Wert bei $P = 99\%$ ist, so liegt wahrscheinlich ein Unterschied zwischen \bar{x} und μ vor. Dieser ist aber nicht signifikant.
- Ist der Prüfwert größer als der t-Wert bei $P = 99\%$, dann ist der Unterschied zwischen \bar{x} und μ hoch signifikant.

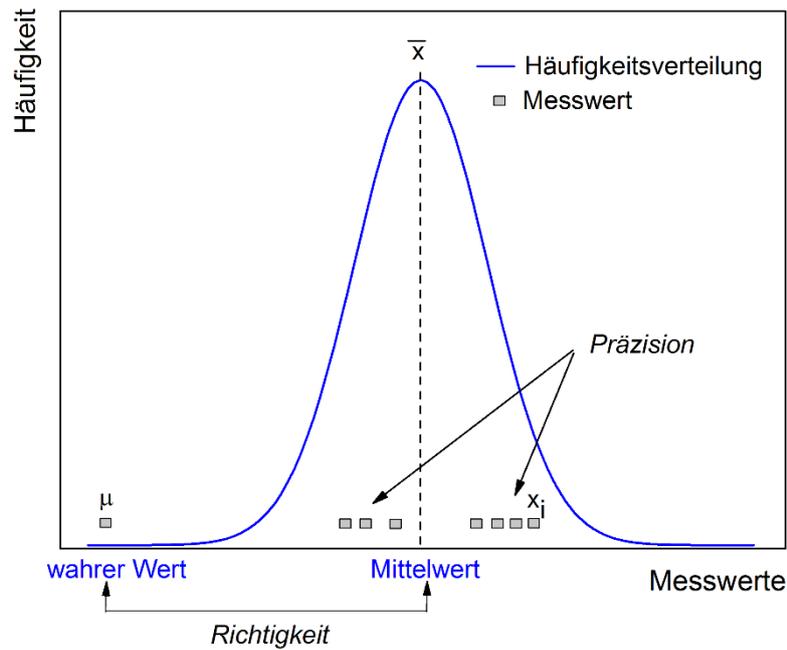


Abb. 17: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Richtigkeit und Präzision einer Messwertreihe [63]

Der Begriff der *Genauigkeit* ist kein eigenständiger Validierungsparameter, sondern ein Sammelbegriff für die Richtigkeit und Präzision einer analytischen Methode. Eine Messreihe ist von großer Genauigkeit geprägt, wenn sich der Mittelwert sehr dicht am wahren Wert befindet und die einzelnen Messwerte eine geringe statistische Streuung um den Mittelwert aufweisen (vgl. Abb. 17). Verschiebt sich der Mittelwert aufgrund eines systematischen Einflusses bei gleichbleibender hoher Wiederholpräzision, so führt eine Überschreitung oder Unterschreitung der festgelegten Spezifikationsgrenzen (SG) zu einer geringen Richtigkeit des Analyseergebnisses.

In Abb. 18 ist dieser Fall schematisch dargestellt. Durch die Verschiebung des Mittelwertes durch einen systematischen Fehler unterschreiten einige Messwerte (grau unterlegte Kurve) die untere Spezifikationsgrenze (USG).

Unter der *Wiederfindungsrate* WFR versteht man das Verhältnis zwischen dem Messwert einer zugehörigen Analytkonzentration (IST-Wert) und der tatsächlichen Referenzkonzentration (Sollwert bzw. wahrer Wert) in einer Probe:

$$WFR = \frac{x_i}{x_R} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 5.50}$$

Darin bedeuten:

- x_i : gemessener Wert [mol/L]
 x_R : Referenzwert bzw. wahrer Wert [mol/L]

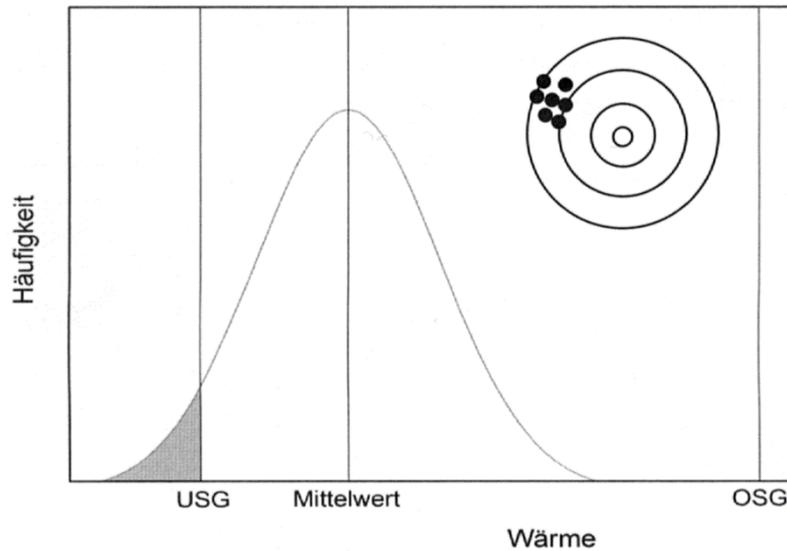


Abb. 18: Schematische Darstellung der Verschiebung des Mittelwerts einer Messreihe in Richtung untere Spezifikationsgrenze (USG) [41]

Die Wiederfindungsrate gibt Aufschluss darüber, welche systematischen Einflüsse die experimentellen Bedingungen (z.B. Probenvorbereitung, Einfluss der Probenmatrix, Messunsicherheiten der analytischen Geräte) auf die Ermittlung des Messergebnisses haben. Eine hohe Wiederfindungsrate bedeutet, dass es während der Analyse zu keinen relevanten Substanzverlusten gekommen ist [65]. Anhand der Durchführung von Aufstockungsexperimenten können die Wiederfindungsraten über den gesamten Arbeitsbereich der Methode untersucht werden. Durch das Auftragen des Sollwertes gegen den Istwert ergeben sich unterschiedliche Kalibriergeraden (siehe Abb. 19).

Im Idealfall (kein systematische Fehler) besitzt die Steigung der Gerade den Wert $m = 1$ mit einem Ordinatenabschnitt von $b = 0$. Bei einer *konstant-systematischen Abweichung* verschiebt sich die Gerade auf der y-Achse. Die ermittelten Wiederfindungsraten sind im Verhältnis zur gesamten Kalibrierung in der Differenz zum Soll-Wert gleich hoch. Dies deutet auf eine andere aktive Substanz hin, die während der Analyse miterfasst wird. Bei der *proportional-systematischen Abweichung* ist die ermittelte Wiederfindungsrate von der Konzentration des Analyten abhängig. Ursache hierfür könnte die Abnahme der Empfindlichkeit des Detektors bei zunehmender Probenkonzentration sein. Das „Abknicken“ der Wiederfindungsgerade c in Abb. 19 deutet darauf hin, dass durch die Überschreitung des Messbereiches der Methode kein linearer Zusammenhang mehr zwischen dem Detektorsignal und Konzentration des Analyten besteht. Der Richtwert für die Wiederfindungsraten in Abhängigkeit der Analytkonzentrationen liegt im Bereich von 98,0 – 102,0 % [63, 64].

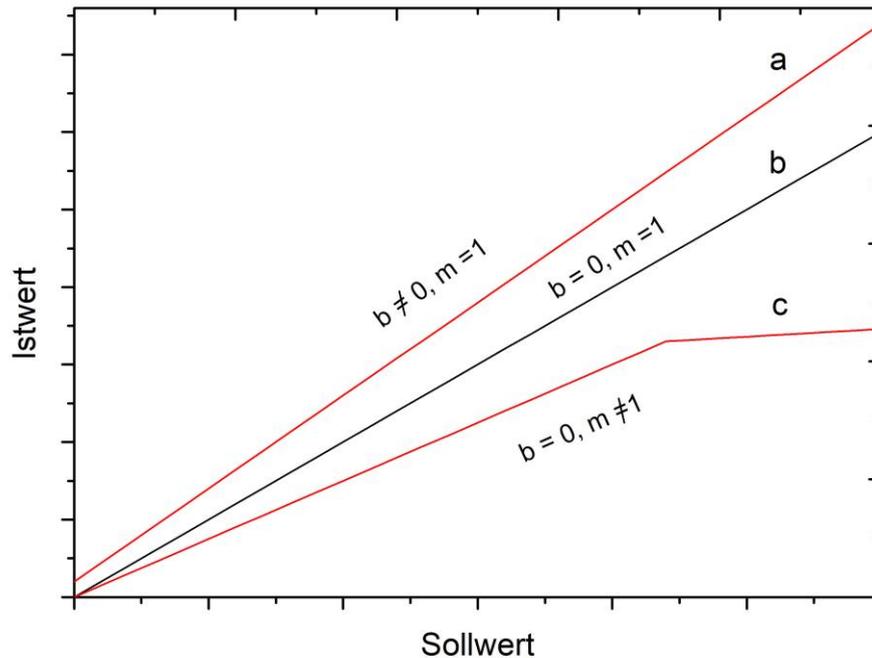


Abb. 19: Konstant-systematische (Gerade a) und proportional-systematische Abweichung (Gerade c) im Verhältnis der idealen Wiederfindungsfunktion (Gerade b)

Für die Ermittlung der Wiederfindungsfunktion in der Reaktionskalorimetrie ist die Eintragung von unterschiedlich hohen Wärmemengen durch eine Heizpatrone Q_{Soll} mit dem Vergleich der kalorimetrisch ausgewerteten Wärmemenge Q_{Ist} üblich [39, 41, 66]. Der systematische Einfluss der kalorimetrischen Auswertung sowie die Messgenauigkeit der Temperatursensoren können über folgende lineare Funktion dargestellt werden:

$$Q_{Ist} = m \cdot Q_{Soll} + b \quad \text{Gl. 5.51}$$

Durch das Einsetzen der Gl. 5.51 in G. 5.50 berechnet sich die Wiederfindungsrate der Kalibrierfunktion WFR nach:

$$WFR = \frac{Q_{Ist}}{Q_{Soll}} = \left(\frac{b}{Q_{Soll}} + m \right) \cdot 100\% \quad \text{Gl. 5.52}$$

Um die systematischen Abweichungen der Wiederfindungsfunktion (Gl. 5.52) näher statistisch zu untersuchen, wird der Vertrauensbereich des Ordinatenabschnittes VB_b und der Steigung VB_m ermittelt [67]:

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad \text{Gl. 5.53}$$

$$s_{y,A} = \sqrt{\frac{\sum [y_i - (m \cdot x_i + b)]^2}{N - 2}} \quad \text{Gl. 5.54}$$

$$s_{m,A} = \frac{s_{y,A}}{\sqrt{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 5.55}$$

$$s_{b,A} = s_{y,A} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 5.56}$$

$$VB_b = b \pm t \cdot s_{b,A} \quad \text{Gl. 5.57}$$

$$VB_m = m \pm t \cdot s_{m,A} \quad \text{Gl. 5.58}$$

Darin bedeuten:

- $s_{y,A}$: Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion
- $s_{m,A}$: Verfahrensstandardabweichung der Wiederfindungsfunktion
- N : Anzahl der Kalibrierpunkte
- t : t-Wert nach der „zweiseitigen Tabelle“, $P = 95\%$ mit $f = N - 2$

Die Prüfung auf eine konstant-systematische Abweichung erfolgt durch den Vergleich des Vertrauensbereiches VB_b mit dem Ordinatenabschnitt $b = 0$ der idealen Wiederfindungsfunktion. Liegt $b = 0$ im Intervall des Vertrauensbereiches, ist mit einer Wahrscheinlichkeit P kein konstant-systematischer Fehler nachweisbar. Ähnlich verhält es sich mit der Prüfung auf einen proportional-systematischen Fehler. Durch die Berechnung des Vertrauensbereiches der Steigung VB_m muss nachgewiesen werden, dass die Steigung $m = 1$ im Intervall des Vertrauensbereiches liegt.

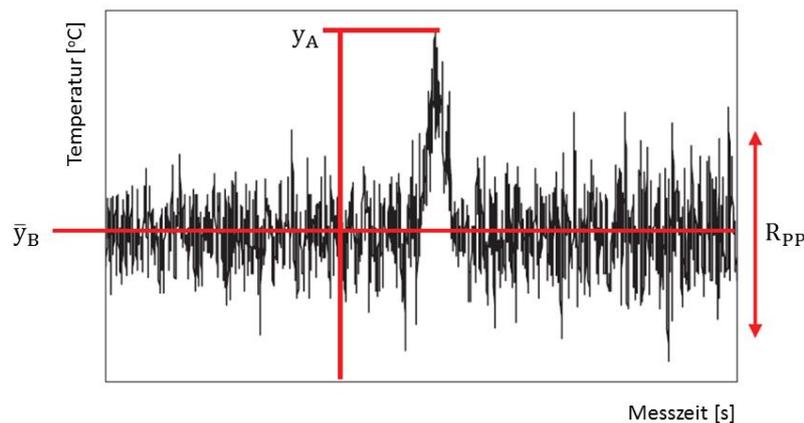


Abb. 20: Basissignal einer Temperaturmessung mit einem Peak mit der Signalgröße y_A und einer Peak-zu-Peak-Amplitude R_{PP} [68]

Für eine Beurteilung, ob in einer gemessenen Signalkurve ein quantifizierbares Messsignal enthalten ist, kann das *Signal-Rausch-Verhältnis* (SNR) herangezogen werden [68]. Da jedes Messsignal aufgrund seiner digitalen Verarbeitung und des Vorhandenseins von elektrischen

Störfeldern mit einem statistischen Rauschen (weißes Rauschen) unterlegt ist, muss das Messsignal y_A vom Rauschen y_B unterscheidbar sein (vgl. Abb. 20) [69]. Für die qualitative Charakterisierung des Verhältnisses von Signalhöhe y_A zur Rauschamplitude R_{PP} berechnet sich das Signal-Rausch-Verhältnis nach [68, 70]:

$$y_{net} = y_A - \bar{y}_B \quad \text{Gl. 5.59}$$

$$SNR = \frac{y_A - \bar{y}_B}{R_{PP}} = \frac{y_{net}}{R_{PP}} \quad \text{Gl. 5.60}$$

Darin bedeuten:

- y_{net} : Nettosignal
 \bar{y}_B : Mittelwert des Rausches
 R_{PP} : Rauschamplitude bzw. Peak-zu-Peak-Amplitude

Die Größe des Signal-Rausch-Verhältnisses hängt von der Art der Signalverarbeitung, der Empfindlichkeit des Sensors und von der Größe der Konzentration des Analyten in der Probelösung ab. Das Signal-Rausch-Verhältnis beschreibt daher die Genauigkeit, Empfindlichkeit und das Nachweisvermögen einer Messmethode recht umfassend [71]. Zur Beurteilung der Grenzen, in denen man mit einer analytischen Methode statistisch signifikante Konzentrationen bestimmen kann, werden gemäß der DIN-Norm 32645 [72] die Nachweisgrenze x_{NG} , Erfassungsgrenze x_{EG} und Bestimmungsgrenze x_{BG} definiert.

Unter der *Nachweisgrenze* wird die kleinste nachweisbare Menge eines Analyten verstanden. Die Bestimmung der Konzentration eines Analyten an der Nachweisgrenze ist mit einer Fehlerwahrscheinlichkeit von 50 % behaftet, d.h. bei nur 50% der Proben einer Messreihe ist die Probe qualitativ nachweisbar [67]. Durch die Berechnung des *kritischen Wertes der Messgröße* y_K wird die minimale Signalgröße berechnet, in der ein Analyt qualitativ nachweisbar ist:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}} \quad \text{Gl. 5.61}$$

$$y_K = b + s_y \cdot t_{f,a} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 5.62}$$

Darin bedeuten:

- $t_{f,a}$: t-Wert (einseitige Fragestellung, $f = N - 2$, $P=95$ %)
 s_y : Reststandardabweichung
 N : Anzahl der Kalibrierstandards
 \hat{N} : Anzahl der Parallelmessungen
 Q_{xx} : Summe der Abweichungsquadrate (siehe Gl. 5.53)
 \bar{x} : Mittelwert des Arbeitsbereiches

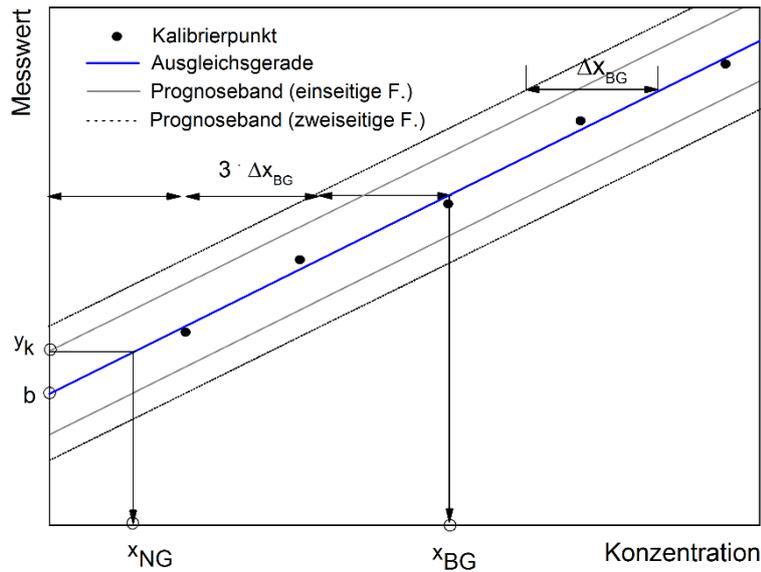


Abb. 21: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze mittels der Kalibriermethode

Aus der Steigung m der Kalibrierfunktion $y = m \cdot x + b$ berechnet sich über die indirekte Methode die Nachweisgrenze x_{NG} [67]:

$$x_{NG} = \frac{s_y}{m} \cdot t_{f,a} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 5.63}$$

Für die Abschätzung der Nachweisgrenze wird in der Literatur häufig auch die Konzentration definiert, in dem das Signal-Rausch-Verhältnis von 3 messbar ist [63, 64, 73].

Die *Erfassungsgrenze*, auch minimale detektierbare Nettokonzentration genannt, ist die kleinste Konzentration des Analyten, die mit einer statistischen Sicherheit von $P = 95\%$ erfassbar ist. Sie entspricht dem Zweifachen der Nachweisgrenze [72]:

$$x_{EG} = 2 \cdot x_{NG} \quad \text{Gl. 5.64}$$

Unter der *Bestimmungsgrenze* versteht man die kleinste quantifizierbare Konzentration, die mit einer vorgegebenen Richtigkeit und Präzision quantitativ ermittelbar ist [63]. Für die Berechnung der Bestimmungsgrenze wird das Prognoseintervall Δx_{BG} der Kalibriergeraden (zweiseitige Fragestellung) bestimmt (vgl. Abb. 21). Das Prognoseintervall gibt die Streuung der Messsignale der Kalibrierpunkte um die Regressionsgerade mit einer statistischen Sicherheit von $P = 95\%$ wieder:

$$\Delta x_{BG} = \frac{s_y}{m} \cdot t_{f,a/2} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 5.65}$$

Darin bedeuten:

m : Steigung der Kalibriergeraden (Regressionsgeraden 1. Ordnung)

$t_{f,a/2}$: t-Wert (zweiseitige Fragestellung, $f = N - 2$, $P = 95\%$)

Die Berechnung der Bestimmungsgrenze wird nun gemäß DIN 32645 [72] mit einem Sicherheitsfaktor von $k = 3$ aus dem Prognoseintervall Δx_{BG} durchgeführt:

$$x_{BG} \approx k \cdot \Delta x_{BG} \quad \text{Gl. 5.66}$$

$$x_{BG} = k \cdot \frac{s_y}{m} \cdot t_{f,a/2} \cdot \sqrt{\frac{1}{\widehat{N}} + \frac{1}{N} + \frac{(k \cdot x_{NG} - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Gl. 5.67}$$

Die Bestimmungsgrenze kann auch aus der Peak-zu-Peak-Amplitude R_{PP} und der Empfindlichkeit des Messverfahrens m (vgl. Validierungsparameter Empfindlichkeit auf Seite 54) abgeschätzt werden [68]:

$$x_{BG} = \frac{R_{PP}}{2 \cdot m} \quad \text{Gl. 5.68}$$

Für die Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze gemäß der Gl. 5.63 und Gl. 5.67 nach der Kalibriermethode müssen folgende Grundvoraussetzungen erfüllt sein [67]:

- Die Kalibrierfunktion muss durch eine lineare Regression mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 > 0,999$ beschrieben werden können.
- Die Residuen der Kalibriergeraden müssen normalverteilt sein (Varianzenhomogenität).
- Die Kalibrierstrategie muss so angepasst sein, dass der gewählte Arbeitsbereich der analytischen Methode innerhalb der Bestimmungsgrenze liegt.

Die Ermittlung von x_{NG} und x_{BG} für eine kalorimetrische Methode kann durch die Kalibriermethode (indirektes Verfahren) anhand der Messung von Lösungsenthalpien anorganischer Salze in unterschiedlichen Konzentrationen erfolgen [39, 74]. Anhand der ermittelten Kalibrierfunktion Gl. 5.69 kann aus der Bestimmungsgrenze des reaktionskalorimetrischen Messsystems die kleinste quantifizierbare Wärmemenge Q_{BG} berechnet werden:

$$\Delta H_L^\circ = m \cdot c_{Salz} + b \quad \text{Gl. 5.69}$$

$$Q_{BG} = x_{BG} \cdot m + b \quad \text{Gl. 5.70}$$

Darin bedeuten:

ΔH_L° : Lösungsenthalpie [kJ]

c_{Salz} : Konzentration der Salzlösung (Kalibrierstandard) [mol/L]

Unter der *Linearität* definiert man die mathematische Korrelation zwischen Messsignal und Konzentration eines Analyten in einer Probe im Arbeitsbereich der Methode [63]. Durch die Aufstellung eines mathematischen Modells wird durch die Anwendung einer Regressionsanalyse eine Kalibrierfunktion ermittelt. Im einfachsten Fall liegt die Kalibrierfunktion in Form einer Polynomfunktion ersten Grades vor:

$$y_i = m \cdot x_i + b \quad \text{Gl. 5.71}$$

Darin bedeuten:

- y_i : abhängige Messgröße, z.B. Wärmemenge
 x_i : unabhängige Größe, Konzentration des Kalibrierstandards
 m : Steigung der Geraden
 b : Ordinatenabschnitt

Die Steigung m und der Ordinatenabschnitt b berechnet sich über die Regressionsanalyse (Steigungsmethode) nach:

$$m = \frac{\sum(x_i \cdot y_i) - \left[\frac{\sum y_i \cdot \sum x_i}{N} \right]}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}} \quad \text{Gl. 5.72}$$

$$b = \bar{y} - m \cdot \bar{x} \quad \text{Gl. 5.73}$$

Darin bedeuten:

- N : Anzahl der Kalibrierstandards
 \bar{x} : Arbeitsbereichsmittle der Konzentrationsrichtung
 \bar{y} : Arbeitsbereichsmittle der Signalrichtung

Mit der Prüfung auf Varianzenhomogenität wird ermittelt, ob sich die Streuung der Messpunkte im unteren und oberen Arbeitsbereich der Methode signifikant voneinander unterscheiden. Dafür werden die Varianzen s^2 der Messpunkte y_i der Kalibrierstandards im unteren Arbeitsbereich getrennt von den Varianzen im oberen Arbeitsbereich berechnet:

$$s^2 = \frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{N - 1} \quad \text{Gl. 5.74}$$

$$PG = \frac{s_1^2}{s_2^2} \text{ mit } s_1^2 > s_2^2 \quad \text{Gl. 5.75}$$

$$f_1 = N_1 - 1 \text{ bzw. } f_2 = N_2 - 1 \quad \text{Gl. 5.76}$$

Durch die Berechnung der Prüfgröße PG wird ermittelt, ob der Quotient der Varianzen der beiden Messreihen größer als der Wert aus der F-Tabelle (Tab. 135 auf Seite 296) mit $F(P = 99\%, f_1, f_2)$ ist. Trifft dieser Fall zu, so ist die Inhomogenität der Varianzen signifikant. Der Arbeitsbereich der Methode muss dann verkleinert werden, bis eine Varianzhomogenität erfüllt ist [67].

Nach der Überprüfung der Varianzenhomogenität werden weitere Kenngrößen zur statistischen Überprüfung der linearen Regression (Gl. 5.71) ermittelt:

Der Korrelationskoeffizient r überprüft die Korrelation der einzelnen Messpunkte in Bezug zur Regressionsgeraden:

$$r = \frac{[\sum(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum(y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{Gl. 5.77}$$

Er kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Wird das Quadrat von r gebildet, erhält man das

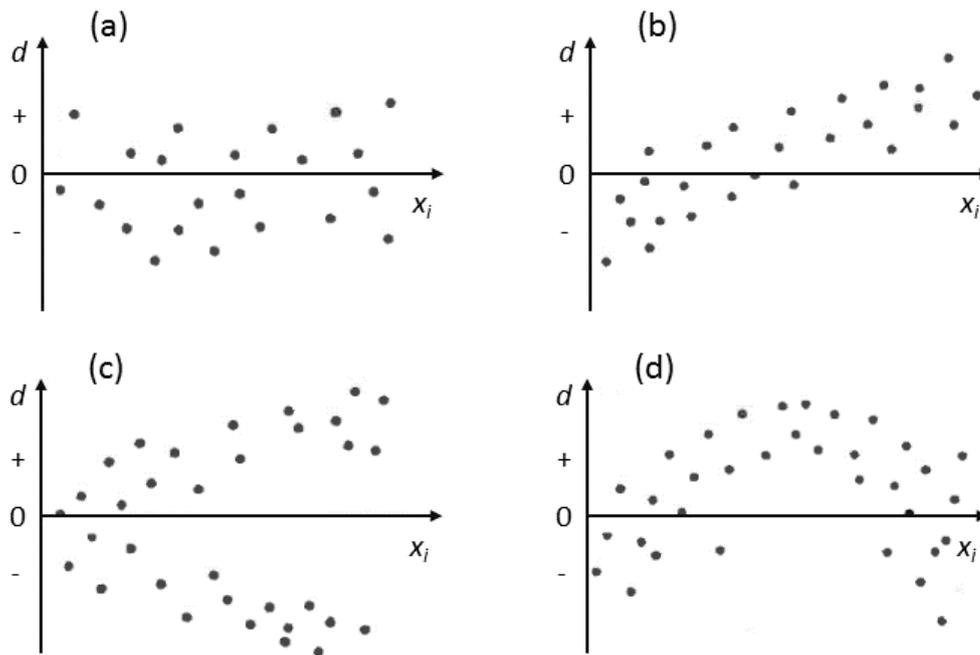


Abb. 22: Graphische Darstellung der Residuen in Anhängigkeit von der Konzentration x_i [73].

- a) idealer Verlauf, d.h. richtiger Modellansatz
- b) linearer Trend, evtl. falscher Ansatz oder Rechenfehler
- c) ansteigende Varianzen, d.h. Varianzeninhomogenität
- d) nicht-linearer Verlauf, da falsche Regressionsfunktion gewählt

Bestimmtheitsmaß R^2 . Hierbei ergeben sich Werte zwischen null (keine Korrelation) und eins (hohe Korrelation). Mit dem Korrelationskoeffizienten bzw. dem Bestimmtheitsmaß kann die Streuung der Messwerte um die Kalibriergerade aber nur unzureichend charakterisiert werden [63]. Zur Beurteilung der Streuung der Messpunkte um die Kalibriergerade wird daher der mittlere Fehler der Residuen d , die Reststandardabweichung s_y bestimmt:

$$d = y_i - (m \cdot x_i + b) \quad \text{Gl. 5.78}$$

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum[y_i - (m \cdot x_i + b)]^2}{N - 2}} \quad \text{Gl. 5.79}$$

Die Reststandardabweichung ist ein Maß für die Präzision der Kalibrierung und nimmt mit Größe der Streuung der Residuen d zu. Über die Berechnung der Verfahrensstandardabweichung s_{x0} kann eine Aussage über die *Empfindlichkeit* in der Mitte des Arbeitsbereiches der Methode gemacht werden:

$$s_{x0} = \frac{s_y}{m} \quad \text{Gl. 5.80}$$

$$V_{x0} = \frac{s_{x0} \cdot 100\%}{\bar{x}} \quad \text{Gl. 5.81}$$

Eine Methode ist umso leistungsfähiger, je größer die Steigung m und je kleiner der mittlere Fehler der Residuen s_y ist [63]. Eine weitere Möglichkeit, die Qualität der linearen Regression zu beurteilen, ist die Durchführung einer Residualanalyse. Hierzu wird die normierte Residualabweichung u_i aller Messwerte gegen die Konzentration der Kalibrierstandards aufgetragen:

$$u_i = \frac{y_i - \hat{y}_i}{s_y} \quad \text{Gl. 5.82}$$

Darin bedeuten:

- y_i : mittels Kalibrierfunktion berechneter y-Wert
 \hat{y}_i : Messwert aus Kalibrierung

Durch eine visuelle Kontrolle werden die Residuenbilder (vgl. Abb. 22) nach typischen Verläufen kontrolliert. Beispielsweise ist in Abb. 22b ein linearer Trend zu erkennen. Ursache hierzu könnte die falsche Auswahl des Regressionsmodells sein.

Die *Empfindlichkeit* einer Methode gilt als ein Maß für die Änderung des Messwertes bei einer Konzentrationserhöhung des Analyten. Bei einer linearen Kalibrierfunktion ist die Empfindlichkeit im gesamten Arbeitsbereich konstant und entspricht der Steigung m der Regressionsgeraden [73]. In Verbindung mit der Bestimmung der Wiederfindungsfunktion Gl. 5.52 kann eine Veränderung der Empfindlichkeit über eine Aufstockung der Analytkonzentration ermittelt werden.

Unter der *Robustheit* einer Analysenmethode versteht man die Unempfindlichkeit der Präzision und Richtigkeit der Messwerte gegenüber variierenden Versuchsbedingungen [73]. Man unterscheidet hierbei folgende veränderliche Bedingungen [65]:

- Änderung von Methodenparametern (z.B. Änderung der Temperatur, Abweichen von der Methodenvorschrift). Hier spricht man von Methodenstabilität.
- Zeitliche Stabilität der Analysenergebnisse (Verfahrensstabilität)
- Wechsel des Anwenders, Ortes oder Labors

Für die Beurteilung der Verfahrensstabilität wird die Wiederholgrenze r ermittelt [75]:

$$r = f \cdot \sqrt{2} \cdot s \quad \text{Gl. 5.83}$$

Darin bedeuten:

- f : empirisch ermittelter Zahlenwert
 s : Standardabweichung der Messreihe (Stichprobe)

Der empirisch ermittelte Zahlenwert f beträgt 1,96 bei einer Sicherheit von $P = 95\%$ [67]. Die Wiederholgrenze beträgt daher das 2,8 fache der Standardabweichung s . Ist die Differenz zwischen zwei Messwerten kleiner als die Wiederholgrenze, so ist die Präzision des Verfahrens akzeptabel. Der berechnete Vertrauensbereich der Wiederholgrenze sollte aber auch den halben Toleranzbereich der gesetzten Spezifikationsgrenzen u nicht überschreiten [63]:

$$u < \frac{(OSG - USG)}{2} \quad \text{Gl. 5.84}$$

Für den Einfluss der Änderung von Methodenparametern muss weiterhin überprüft werden, ob es einen signifikanten Unterschied in den Mittelwerten zweier Messserien gibt [67]:

$$PG = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_D} \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \quad \text{Gl. 5.85}$$

$$s_D = \sqrt{\frac{s_1^2 \cdot (N_1 - 1) + s_2^2 \cdot (N_2 - 1)}{N_1 + N_2 - 2}} \quad \text{Gl. 5.86}$$

Darin bedeuten:

- \bar{x}_1/\bar{x}_2 : Mittelwerte der zu vergleichenden Messreihen
 s_1/s_2 : Standard-Abweichung der zu vergleichenden Messreihen
 N_1/N_2 : Anzahl der Messwerte in den zu vergleichenden Messreihen

Überschreitet der Prüfwert PG den tabellierten Wert aus der t-Tabelle, so kann mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% davon ausgegangen werden, dass die Änderung der Methodenparameter keinen signifikanten Einfluss auf die Richtigkeit beider Messungen hat.

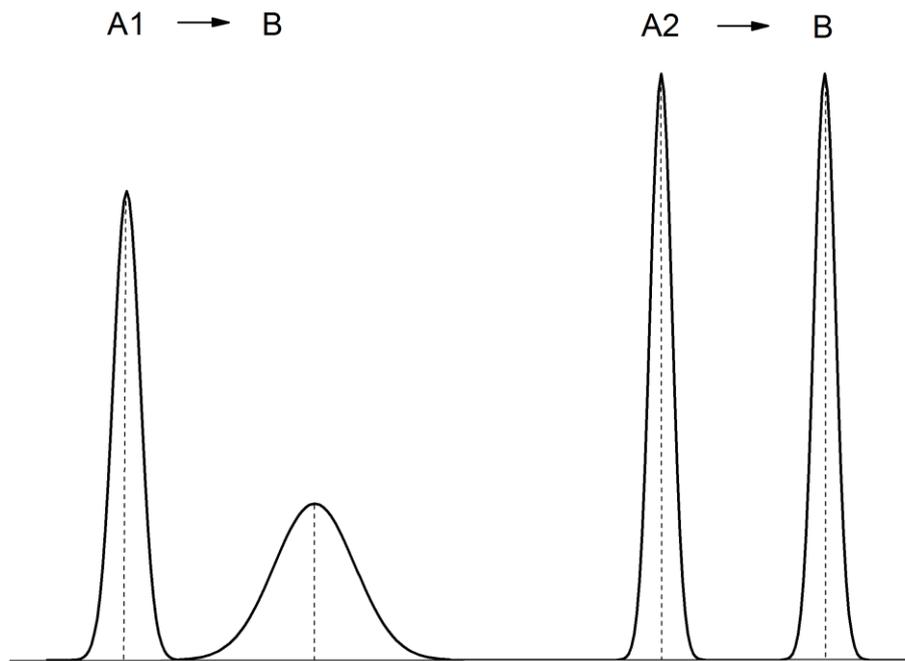


Abb. 23: Robustheit von Methoden: Bei der Änderung der Parameter zeigt sich die Methode A2 robuster als Methode A1 [65]

Ein weiteres Merkmal für die Robustheit einer Methode ist die Varianzenhomogenität der Streuung von zwei Messreihen. In Abb. 23 ist der Einfluss der Parameteränderung auf die Streuung einer Messwertreihe dargestellt. Während die Änderung der Parameter in der Methode A2 zu B zu keiner nennenswerten Änderung in der Breite der Streuung (Varianz) führt, ist die Methode A1 weniger robuster. Bei der Methode A1 muss geprüft werden, ob sich die Varianzen beider Messreihen (A1 und B) zufällig oder systematisch unterscheiden. Dies geschieht durch die Prüfung auf Varianzenhomogenität (siehe Gleichung Gl. 5.75 auf Seite 52). Hierbei wird geprüft, ob die zwei Wertereihen signifikante Unterschiede in der Standardabweichung haben. Trifft dies zu, so spricht man auch von „heterogenen Varianzen“. Die Präzision der Methode ist daher durch die Änderung eines Parameters systematisch beeinflusst.

5.4 Allgemeine Anforderungen an ein Reaktionskalorimeter

Die Anforderungen an ein Reaktionskalorimeter sind von der Bauform des Gerätes, den Betriebsbedingungen, den eingesetzten Sensoren und von den zu untersuchenden Reaktionssystemen abhängig [43]. Daher werden in diesem Kapitel die Anforderungen durch die Festlegung der Spezifikationsgrenzen für ein isothermes Reaktionskalorimeter exemplarisch dargestellt. Unter Bezugnahme der im Kapitel 5.3 eingeführten Validierungsparameter sollen die Spezifikationsparameter für den Validierungsprozess des im Rahmen dieser Arbeit gebauten Reaktionskalorimeters verwendet werden. Hierzu lassen sich folgende wichtige Kriterien benennen [43, 55, 76]:

Zur Untersuchung des **Rauschens** werden die gesamten Schwankungen des Temperatursignals im Bereich der Basislinie (Grundlinie) untersucht. Das **Auflösungsvermögen** ΔQ bzw. $\Delta \dot{Q}$ hängt

dabei von dem Signal-Rausch-Verhältnis des Ausgangssignales ab. Hierbei unterscheidet man zwischen dem Kurzzeitrauschen und dem Langzeitrauschen. Das *Kurzzeitrauschen* ist durch schnelle statistische Schwankungen gekennzeichnet und kann durch die Bildung eines Mittelwertes vermindert werden. Die Varianz des Kurzzeitrauschens hängt von der Messgenauigkeit der verbauten Temperatursensoren und der Signalverarbeitung ab. Bei modernen isothermen Reaktionskalorimetern (z.B. RC1e[®] von Mettler-Toledo) beträgt das Rauschen zwischen 0,05 bis 0,20 Watt [39, 77]. Beim *Langzeitrauschen* tritt ein Schwanken oder Driften der Basislinie über eine längere Messperiode auf. Um das Abdriften der Basislinie systematisch zu erfassen, ist eine große Anzahl von Vergleichsmessungen notwendig. Hierbei ist auch zu prüfen, ob der Wärmestrom einer Wärmequelle das Basissignal überlagert.

Die Bestimmung des Auflösungsvermögens kann durch die Ermittlung der kleinsten quantifizierbaren Wärmemenge Q_{BG} nach Gl. 5.66 erfolgen. Durch die Berechnung der Reststandardabweichung (Gl. 5.79) erhält man dann das Auflösungsvermögen des Kalorimeters im Bereich der Bestimmungsgrenze des Verfahrens. Weiterhin müssen durch mehrere Langzeitmessungen (jeweils 10 bis 20 Stunden) der Temperatur im Reaktor ohne das Vorliegen einer chemischen Reaktion geprüft werden, ob ein Basisliniendrift vorliegt.

Die **Linearität** einer kalorimetrischen Methode gibt den linearen Zusammenhang zwischen dem Messsignal (ΔT) und der zu ermittelnden Größe (\dot{Q}) wieder:

$$\dot{Q} = K \cdot \Delta T \quad \text{Gl. 5.87}$$

Der Proportionalitätsfaktor K stellt dabei die von der Auswertemethode und den Geräteeinbauten abhängige Empfindlichkeit (siehe Gl. 5.80) des Verfahrens dar. Die kalorimetrische Methode sollte über den gesamten Arbeitsbereich linear sein und nicht von dem untersuchten Reaktionssystem und der Temperatur abhängig sein. Durch die Bestimmung der Wiederfindungsfunktion (Gl. 5.52) kann durch die Einträge unterschiedlich hoher Heizleistung in ein Lösemittel untersucht werden, ob die Empfindlichkeit des Verfahrens sich systematisch im Verlauf des Arbeitsbereiches zu höheren Wärmemengen verändert.

Die **Apparatefunktion** des kalorimetrischen Systems beschreibt die Verzögerung der Bestimmung des Wärmestromes \dot{Q}_{Reak} , die durch die Akkumulation von Wärme durch die Bauteile des Kalorimeters (vgl. Kapitel 5.2) hervorgerufen wird. Zur Charakterisierung der Deformation des Wärmestromes kann die Zeitkonstante des kalorimetrischen Systems τ_{Kal} (Gl. 5.36) herangezogen werden. Eine Vorgabe der Zeitkonstante τ_{Kal} ist aufgrund des spezifischen Aufbaues von Kalorimetern aber schwierig. Für die Abschätzung des Verzögerungsverhaltens wird daher der Phi-Faktor Φ eines Kalorimeters eingeführt [39]:

$$\Phi = 1 + \frac{C_p(\text{Reaktoreinbauten})}{C_p(\text{Reaktionsmasse})} \quad \text{Gl. 5.88}$$

Für die Untersuchung von schnellen Reaktionen sollte der Phi-Faktor einen Wert nahe eins aufweisen [78].

Die **Empfindlichkeit** eines kalorimetrischen Systems wird durch das Verhältnis von Wirkung (Wärmestrom \dot{Q}) und Ursache (Temperaturdifferenz ΔT) ausgedrückt:

$$\frac{1}{K} = \left| \frac{\Delta T}{\dot{Q}} \right| \quad \text{Gl. 5.89}$$

Je größer die Empfindlichkeit $1/K$ bzw. je kleiner die Verfahrensstandardabweichung der Methode ist, desto besser ist das Auflösungsvermögen des Kalorimeters. Bei einer Messgenauigkeit der Temperatursensoren (PT100) von ± 5 mK und einem Auflösungsvermögen von 200 mW erhält man idealerweise über die Gl. 5.87 eine Empfindlichkeit von 40 W/K. In der Arbeit von LEWSCHIN wurden für das Lösemittel Wasser in einem isoperibolen Reaktionskalorimeter Empfindlichkeiten von 19 bis 40 W/K ermittelt.

Zur Beurteilung der **Genauigkeit** eines Kalorimeters muss zwischen dem Einfluss des statistischen und systematischen Fehlers, der die Messung eines Temperatursignals beeinflusst, unterschieden werden. Der Einfluss des statistischen Fehlers auf eine kalorimetrische Messung wird durch die Bestimmung der Wiederholpräzision (Gl. 5.37) ermittelt. In der Literatur wird häufig in Bezug auf kalorimetrische Messungen der Begriff Reproduzierbarkeit als synonym für die Wiederholpräzision genannt [42, 55, 79]. In Tab. 4 ist die Angabe der Wiederholpräzision für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid für verschiedene Kalorimeter und Betriebsarten angegeben. Die Wiederholpräzision wird umso besser, je geringer die statistischen Schwankungen $\Delta\dot{Q}/\dot{Q}$ der Einzelmessungen um den Methodenmittelwert sind. Dabei korreliert die Wiederholpräzision der Methode mit dem Auflösungsvermögen des Kalorimeters. Zur Ermittlung der Methodenpräzision (Gl. 5.46) können die Spezifikationsgrenzen aus der Varianz der Literaturwerte (Tab. 4) abgeschätzt werden. Bei einem Literaturmittelwert von $-58,97$ kJ/mol ergibt sich eine Varianz von 1,02 %.

Tab. 4: Wiederholpräzision kalorimetrischer Messungen der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser

Kalorimeter	Betriebsart	Mittelwert [kJ/mol]	Standardabweichung [kJ/mol]	Literaturquelle
CalWIN	isoperibol	-59,40	$\pm 0,97$	KÖHN [39]
CalWIN	isoperibol	-58,88	$\pm 1,85$	LEWSCHIN [41]
RC1	isotherm	-58,20	$\pm 1,16$	BUNDSCHUH [51]
RC1	adiabatisch	-59,41	$\pm 0,13$	SHATINSKY [80]

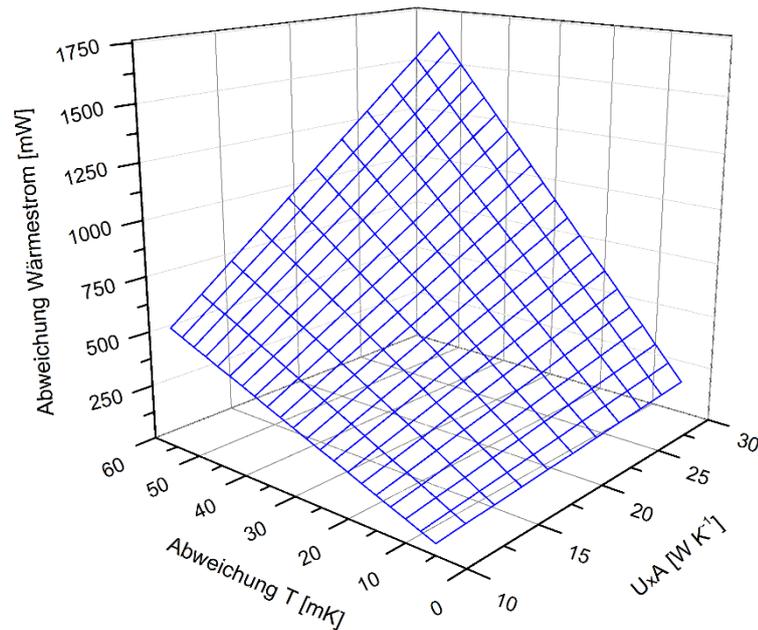


Abb. 24: Einfluss des Fehlers der Temperaturmessung auf die Berechnung des konduktiven Wärmestromes bei unterschiedlichen Wärmedurchgangszahlen

Der Einfluss des systematischen Fehlers auf eine reaktionskalorimetrische Messung wird durch die **Richtigkeit** des ermittelten Wärmestromes \dot{Q}_{Mess} ausgedrückt:

$$WFR = \frac{|\dot{Q}_{Mess} - \dot{Q}_{Wahr}|}{\dot{Q}_{Wahr}} \quad \text{Gl. 5.90}$$

Die Wiederfindungsrate WFR stellt dabei den Einfluss der systematischen Abweichungen der gemessenen Temperaturen im Reaktor und Mantel, der Wärmedurchgangszahl sowie der Gesamtwärmekapazität des reaktionskalorimetrischen Systems dar [39]. Der Fehler der Temperaturmessung wirkt sich hierbei direkt proportional auf die Berechnung des konduktiven Wärmestromes (siehe Gl. 5.8) aus. Der systematische Fehler bei der Bestimmung des konduktiven Wärmestromes korreliert ebenfalls mit der Höhe der Wärmedurchgangszahl $U \cdot A$ (vgl. Abb. 24). Beispielsweise ist bei einer Auflösung eines Widerstandsthermometers von ± 5 mK und einer Wärmedurchgangszahl von 15 W/K mit einer Messunsicherheit von 75 mW zu rechnen. Der Einfluss der Geometrie des Reaktors (Wärmeaustauschfläche) und das Reaktorvolumen spielen für die Beurteilung der relativen Messunsicherheit neben der Auflösung der Temperatursensoren eine ebenfalls erhebliche Rolle.

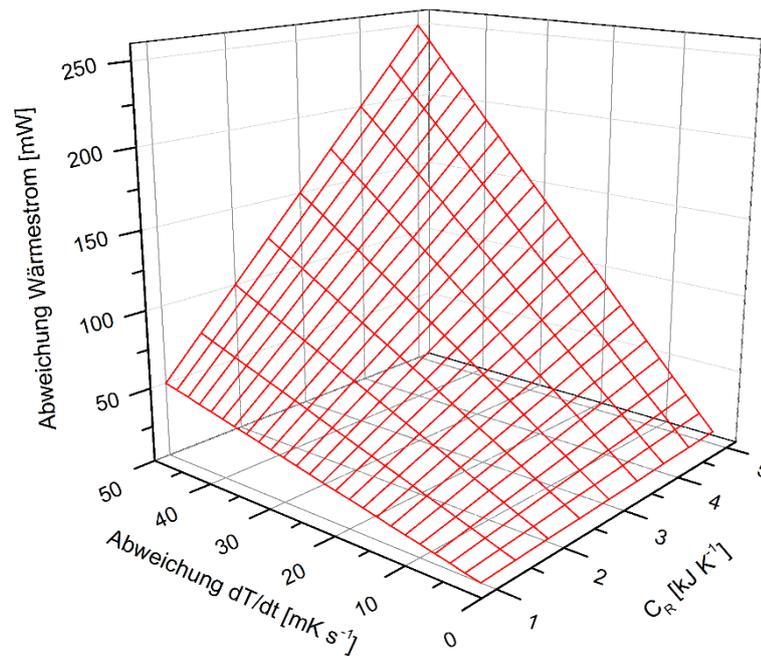


Abb. 25: Einfluss des Fehlers der Temperaturänderung pro Zeit auf die Berechnung des akkumulativen Wärmestromes bei unterschiedlichen Gesamtwärmekapazitäten

In Abb. 25 ist ersichtlich, dass die Höhe des systematischen Fehlers in der Bestimmung der zeitlichen Temperaturänderung im Reaktor direkt proportional mit der Messunsicherheit des berechneten akkumulativen Wärmestromes (siehe Gl. 5.6) ist. Die nach der Zeit differenzierte Reaktortemperatur neigt ebenfalls dazu stark zu rauschen, welches sich als statistischer Fehler in der Wärmestromkurve darstellt [39, 42]. Da die Bestimmung der Wärmekapazität des kalorimetrischen Systems C_R ebenfalls mit einer Messunsicherheit versehen ist, fließt der Fehler auch hier proportional in die Berechnung von \dot{Q}_{Akku} ein. Die Abschätzung der maximalen relativen Messunsicherheit u des berechneten Wärmestromes \dot{Q}_{Mess} kann über das Fehlerfortpflanzungsgesetz (Gl. 5.48) erfolgen:

$$u = \frac{\Delta \dot{Q}}{\dot{Q}} = \left| \frac{\Delta T}{T} \right| + \left| \frac{\Delta(U \cdot A)}{U \cdot A} \right| + \left| \frac{\Delta \dot{T}}{\dot{T}} \right| + \left| \frac{\Delta C_R}{C_R} \right| \quad \text{Gl. 5.91}$$

Da bei reaktionskalorimetrischen Methoden der berechnete Wärmestrom zu einer Wärmemenge Q_{Reak} bzw. Reaktionsenthalpie über die Messzeit integriert wird, ist die Höhe des relativen Gesamtfehlers u_{Gesamt} von der Reaktionszeit abhängig:

$$Q_{Reak} = \int_0^{t_{Reak}} \dot{Q}_{Reak} dt = \frac{dX}{dt} \quad \text{Gl. 5.92}$$

$$X = \frac{\int_0^{t_{Reak}} \dot{Q}_{Reak} dt}{\Sigma \dot{Q}_{Reak}} \quad \text{Gl. 5.93}$$

$$u_{Gesamt} = \int_0^{t_{Reak}} \frac{u}{dt} dt \quad \text{Gl. 5.94}$$

Darin bedeuten:

t_{Reak} : Reaktionszeit in [s]

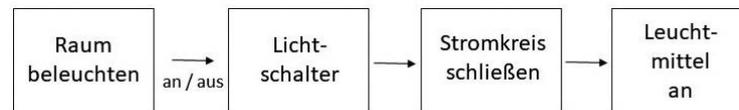
X : thermischer Umsatz [-]

Aufgrund des der reaktionskalorimetrischen Methode anhaftenden Gesamtfehlers u_{Gesamt} entspricht der thermische Umsatz nicht dem analytisch bestimmten Umsatz der untersuchten chemischen Reaktion. Der thermische Umsatz X kann allerdings über den analytisch bestimmten Gesamtumsatz korrigiert werden. In verschiedenen Literaturquellen [38, 39, 76] wird der Gesamtfehler u_{Gesamt} von kalorimetrischen Messungen zwischen 5 bis 10% angegeben.

6 Steuer- und Regeltechnik



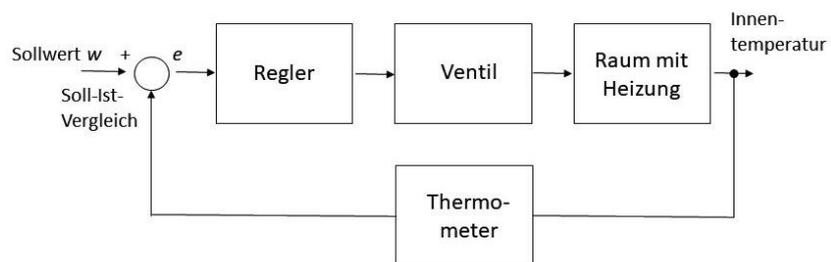
aa) Schalter



ab) Blockschaltbild der Steuerung einer Raumbeleuchtung



ba) Heizungsthermostat



bb) Blockschaltbild einer Raumtemperaturregelung [81]

Abb 26: Unterschied zwischen Regeln und Steuern am Beispiel eines Schalters und Heizungsthermostaten

Umgangssprachlich werden die Begriffe *Steuern* und *Regeln* häufig synonym für einen technischen Prozess verwendet. Die eindeutigen Definitionen beider Fachtermina liefert die Norm DIN IEC 60050-351:

- **Steuern:** „Vorgang in einem System, bei dem eine oder mehrere variable Größen als Eingangsgrößen andere variable Größen als Ausgangsgrößen aufgrund der dem System eigenen Gesetzmäßigkeiten beeinflussen [...] Kennzeichen für das Steuern ist der offene Wirkungsweg [...], bei dem die durch die Eingangsgrößen beeinflussten Ausgangsgrößen [...] nicht wieder über dieselben Eingangsgrößen aus sich selbst wirken“ [82].
- **Regeln:** „Vorgang, bei dem fortlaufend eine variable Größe, die Regelgröße, erfasst (gemessen), mit einer anderen variablen Größe, der Führungsgröße, verglichen und im Sinne einer Angleichung an die Führungsgröße beeinflusst wird. [...] Kennzeichen für das Regeln ist der geschlossene Wirkungsablauf, bei dem die Regelgröße im Wirkungsweg des Regelkreises fortlaufend sich selbst beeinflusst“ [82].

Zur Veranschaulichung beider Definitionen ist in Abb 26 jeweils ein Beispiel für eine Steuer- bzw. Regelaufgabe exemplarisch dargestellt. Das Einschalten der Beleuchtung mit einem Lichtschalter ist ein Steuerungsvorgang. Hierbei wird die mechanische Funktion des Schalters (Eingangsgröße) dazu benutzt, um einen elektrischen Stromkreis (Übertragungsglied) zu schließen oder zu öffnen. Die Aktivierung der Beleuchtung (Ausgangsgröße) erfolgt nun ohne

Rückführung auf die Eingangsgröße. Dies bedeutet also, dass am Steuergerät (Lichtschalter) nicht festgestellt werden kann, ob die Lampen tatsächlich leuchten oder nicht. Im zweiten Beispiel wird eine Raumtemperaturregelung mittels eines Heizungsthermostaten in Form eines Blockschaubildes (siehe Abb 26 bb) betrachtet [81]. In einem Raum soll durch einen Heizkörper die Raumtemperatur auf einen gewünschten Sollwert eingestellt werden. Der zu beeinflussende Prozess, auch als *Regelstrecke* bezeichnet, ist hierbei die Wärmeabgabe des Heizkörpers an die Umgebungsluft des Raumes. Der im Thermostaten verbaute Temperaturfühler misst die Differenz zwischen der Innentemperatur (*Regelgröße* x) und der eingestellten Solltemperatur (*Sollwert* w). Die Abweichung zwischen der Regelgröße x und des Sollwertes w wird auch als *Regeldifferenz* e bezeichnet. Aufgrund einer bestehenden Regeldifferenz erfolgt nun die Einstellung des Heizventils. Dies geschieht im Thermostaten automatisch, in dem ein Übertragungsstift die Durchflussmenge des Heizwassers in den Radiator verändert. Der *Regler* R ändert die Durchflussmenge (*Stellgröße* y) proportional zur anliegenden Regeldifferenz e . Der geschlossene Wirkungsablauf sorgt nun dafür, dass eine Rückkopplung der Regelgröße x stattfindet. Der *Regelkreis* verbessert somit gegenüber einer einfachen Steuerung der Durchflussmenge des Heizwassers (klassische Heizventile) die Thermostatisierung des Innenraumes.

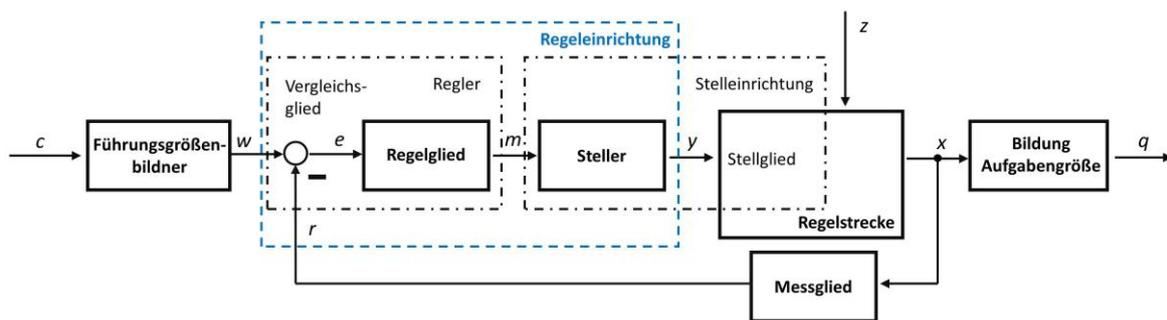


Abb. 27: Wirkungsplan der Regelung gemäß DIN IEC 60050-351 [82]

In Abb. 27 ist der gesamte Wirkungsplan einer Regelung mit allen Funktionselementen gemäß der genannten Norm dargestellt. Ergänzend zu den obigen Ausführungen sind u.a. die sogenannte Rückführgröße r , die Aufgabengröße q und die Störgröße z hinzugekommen. Die *Rückführgröße* r , welche durch die Messung der Regelgröße x (siehe Messglied) hervorgegangen ist, wird durch die Rückführung zum Vergleichsglied zur Ermittlung der Regeldifferenz e benötigt. Als *Aufgabengröße* q wird die zu beeinflussende Aufgabe der Regelung verstanden. Am Beispiel der Heizungsregelung mit einem Thermostat ist die Aufgabengröße die Raumthermostatisierung. Die Aufgabengröße ist eng mit dem Sollwert der Innentemperatur verknüpft. Eine für den Regelungsprozess wichtige Einflussgröße ist auch die *Störgröße* z . Sie stellt eine meist unbekannt und unerwünschte Eingangsgröße dar, die von außen auf das Regelungssystem wirkt [82]. Am Beispiel der Regelung der Raumtemperatur kann sich Luft im Heizkörper auf die Einstellung der Durchflussmenge des Heizwassers im Radiator negativ auswirken.

6.1 PID – Regler

Der Wirkungsplan eines Reglers (siehe Abb. 27) lässt sich vereinfacht als Blockschaubild, welches aus den Hauptteilen des Reglers (Regelglied) und der Regelstrecke besteht, darstellen [81]:

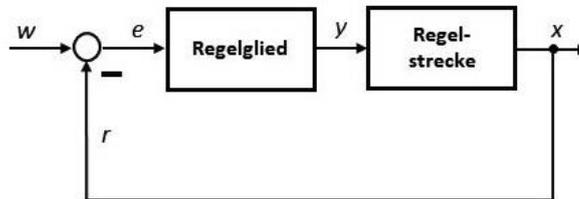


Abb. 28: vereinfachter Wirkungsplan einer Regelung

Hierbei besteht die Regelstrecke üblicherweise aus einer Summe von einzelnen Regelungsgliedern. Um das Verhalten der Regelstrecke zu charakterisieren, wird die Veränderung der Ausgangsgröße bei Anlegen einer konstanten Eingangsgröße (Stellgröße) untersucht. Je nach Art des Regelungsgliedes ergibt sich daraus eine charakteristische Sprungantwort der Regelstrecke. Beispielsweise kann mit einem Verzögerungsglied 1. Ordnung (PT1 - Glied) das Regelungsverhalten des Heizungsthermostaten nachgebildet werden. Die Übertragungsfunktion $G(s)$ beschreibt hierbei die Form der Sprungantwort [83]:

$$G(s) = \frac{K_P}{1 + T \cdot s} \quad \text{Gl. 6.1}$$

In der Gl. 6.1 stellt K_P den Proportionalbeiwert des Regelungsgliedes dar. Das Verzögerungsverhalten wird hierbei mit der Zeitkonstanten T ausgedrückt. Durch die sprunghafte Änderung der Stellgröße Δy steigt die Regelgröße x_0 von ihrem Arbeitspunkt allmählich auf einen neuen stationären Endwert x_1 an:

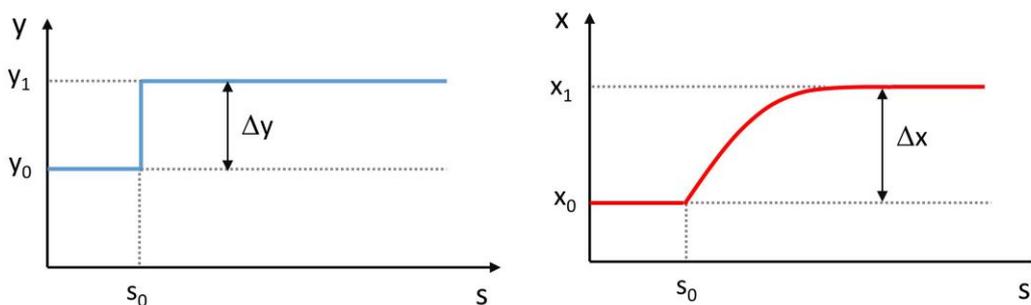


Abb. 29: schematische Darstellung der Sprungfunktion eines PT1 – Gliedes (links: Stellgrößenänderung, rechts: Änderung der Regelgröße gemäß der Sprungfunktion)

Aus dem Verhältnis der Eingangsamplitude Δy und Regelgrößenänderung Δx kann nun der Proportionalbeiwert des Regelungsgliedes ermittelt werden.

Aufgabe eines Reglers ist es, eine Regeldifferenz zwischen einem Ist- und Sollwert durch die Änderung einer Stellgröße so zu verändern, dass die Regeldifferenz im besten Falle aufgehoben

wird. Exemplarisch sollen daher an dieser Stelle zwei Reglertypen kurz dargestellt werden, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt worden sind:

Der sogenannte *Proportional-Regler*, auch kurz P - Regler genannt, erzeugt eine zur aktuellen Regeldifferenz proportionale Stellgröße [81]. Er gehört zu den stetigen Reglern. Dies bedeutet, dass im Arbeitsbereich des Reglers eine Änderung der Regeldifferenz immer zu einer konstanten Änderung der Regelgröße führt, ohne dass es Regelungslücken gibt. Die Reglergleichung $y(t)$ ergibt sich daher nach:

$$y(t) = K_{PR} \cdot e(t) \quad \text{Gl. 6.2}$$

Darin bedeuten:

- $y(t)$: Stellgröße in Abhängigkeit der Zeit
 K_{PR} : Verstärkungsfaktor des P-Reglers
 $e(t)$: Regeldifferenz in Abhängigkeit der Zeit

Über die Dimensionierung des Verstärkungsfaktors K_{PR} kann die Höhe der Stellwertänderung definiert werden. Nachteilig am P-Regler kann eine bleibende Regeldifferenz sein, die durch das Fehlen eines Korrekturgliedes nicht ausgeglichen werden kann.

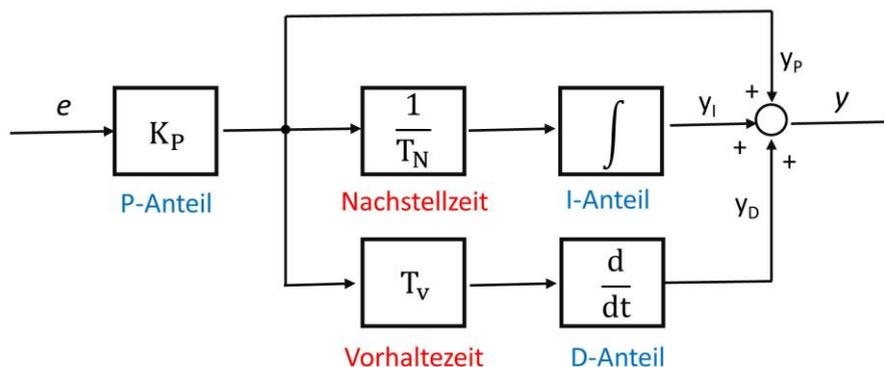


Abb. 30: Blockschema eines PID – Reglers nach KAHLERT [81]

Der Vorteil des *Proportional-Integral-Differential-Reglers*, kurz PID-Regler genannt, gegenüber dem P-Regler ist, dass er durch das Zuschalten weiterer Regelungsglieder schneller auf die Änderungsgeschwindigkeit der Regeldifferenz reagieren kann. Ebenso kann er bleibende Regeldifferenzen kompensieren. Der PID - Regler besteht daher aus drei vernetzten Regelungsgliedern. Diese bestehen aus einer Parallelschaltung eines Proportional-, Integrals- und Differentialanteils (siehe Abb. 30). Die Aufgabe des I-Anteils (integraler Anteil) des Reglers besteht darin, die zeitliche Änderung der Regeldifferenz in der Vergangenheit zu analysieren, um etwaige bleibende Reglungsdifferenzen zu verringern. Der D - Anteil (differentialer Anteil) prüft wiederum die Änderungstendenzen der Regeldifferenz und versucht somit den Stellgrößenanteil für zukünftige Regelabweichungen anzupassen [81]. Aus der Summe der drei Regelungsglieder y_P , y_I und y_D lässt sich über die Regeldifferenz $e(t)$ die Stellgröße $y(t)$ des PID - Reglersystems ermitteln [83]:

$$y(t) = y_P + y_I + y_D \quad \text{Gl. 6.3}$$

$$y(t) = K_{PR} \cdot e(t) + \frac{K_{PR}}{T_N} \int e(t) dt + K_{PR} \cdot T_V \frac{de(t)}{dt} \quad \text{Gl. 6.4}$$

In der Gl. 6.3 sind zwei neue Regelparameter hinzugekommen. Die Nachstellzeit T_N beeinflusst die proportionale Änderung der Stellgröße durch den Verstärkungsfaktor K_{PR} . Je kleiner die Nachstellzeit, desto schneller steigt die Stellgröße proportional um den Verstärkungsfaktor an. Der Proportionalwert des I - Anteils K_{IR} ergibt sich daher aus:

$$K_{IR} = \frac{K_{PR}}{T_N} \quad \text{Gl. 6.5}$$

Die Intensität des D-Anteils kann über die Vorhaltezeit T_V reguliert werden. Hierbei kann der D-Anteil, der durch die Zunahme der Änderungsgeschwindigkeit der Regeldifferenz $e(t)$ zunimmt, abgeschwächt werden. Je höher die Vorhaltezeit dimensioniert wird, umso größer ist die dämpfende Wirkung des D-Anteils im Reglersystem [84]. Weiterhin kann der D-Anteil dafür sorgen, dass ein Überschwingen der Regelgröße über den Sollwert vermieden wird. Der Proportionalwert des D - Anteils K_{DR} wird aus dem Produkt des Verstärkungsfaktors und der Vorhaltezeit gebildet:

$$K_{DR} = K_{PR} \cdot T_V \quad \text{Gl. 6.6}$$

Die Einstellung der Proportionalbeiwerte K_{PR} , K_{IR} und K_{DR} kann über ein Schwingungsversuch nach ZIEGLER und NICHOLS erfolgen [81, 85]. Hierbei wird zunächst für eine schwingungsfähige Regelstrecke mit Rückführung die Sprungantwort des Regelungssystems für verschiedene P-Anteile ermittelt. Ausgehend von einem stabilen Regelkreis (ohne Überschwingung der Regelgröße) erfolgt nun die Erhöhung des Verstärkungsfaktors K_{PR} bis die Regelgröße x eine ungedämpfte Dauerschwingung ausführt (siehe rote Kurve in Abb. 155 auf Seite 231). Die Einstellung, an dem der Verstärkungsfaktor des entsprechende Verhalten zeigt, wird auch als kritische Reglerverstärkung $K_{PR,krit}$ bezeichnet. Aus der Periodendauer der ungedämpften Dauerschwingung T_{krit} erfolgt nun über die Einstellregel nach Zieger und Nicols die Berechnung der Proportionalitätswerte. Für PID - Regler gelten folgende Einstellregeln [85]:

$$K_{PR} = 0,6 \cdot K_{PR,krit} \quad \text{Gl. 6.7}$$

$$T_N = 0,5 \cdot T_{krit} \quad \text{Gl. 6.8}$$

$$T_V = 0,12 \cdot T_{krit} \quad \text{Gl. 6.9}$$

6.2 Fuzzy – Regler

Unter einer *unscharfen Regelung* (engl. Fuzzy Control) versteht man ein Regelungskonzept, das Expertenwissen (z.B. eines Anlagenbedieners) in eine Steuerungs- oder Regelungsstrategie überführt [81]. Die von ZADEH in den 1960er Jahren entwickelte Theorie zur unscharfen Regelung [86] wird seit 1990 in vielen technischen Geräten (z.B. in Waschmaschinen oder in der Heizungs- und Klimatechnik) zur Realisierung komplexer Regelungsaufgaben eingesetzt. Zur Verdeutlichung der Umsetzung der unscharfen Regelung ist in Abb. 31 die Informationsverarbeitung in einem Fuzzy – Regelungssystem schematisch dargestellt:

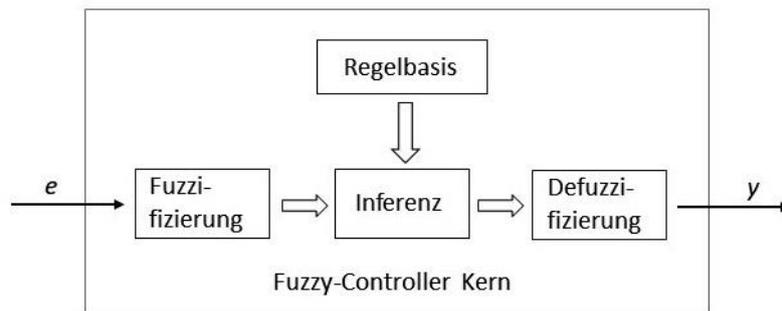


Abb. 31: Informationsverarbeitung in einem Fuzzy - Regelungssystem [21]

Für die Installation eines Fuzzy-Reglers werden im ersten Schritt der Bereich der möglichen Regeldifferenzen e auf sogenannte linguistische Variablen aufgeteilt. Darunter versteht man die Verteilung möglicher physikalischer Eingangsgrößen (z.B. der Geschwindigkeit) in umgangssprachliche Beschreibungen wie von „sehr niedrig“ bis „sehr hoch“. Die linguistischen Variablen sind hierbei in Form einer Zugehörigkeitsfunktion in Fuzzy - Mengen aufgetragen. Dabei sind Zugehörigkeitsgrade μ zwischen 0 und 1 zulässig:

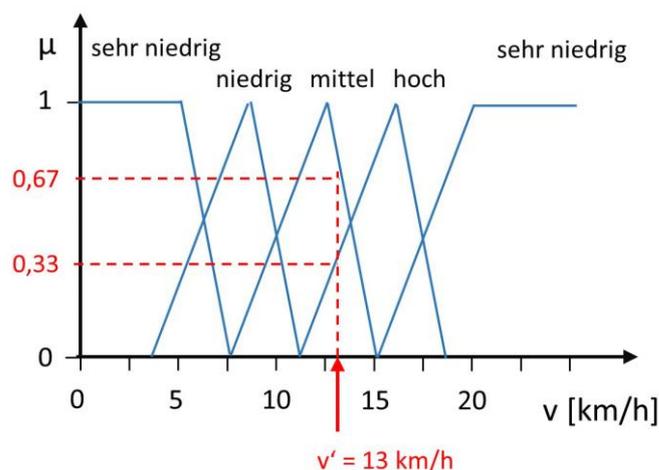


Abb. 32: Zugehörigkeitsfunktion von linguistischen Variablen für die Eingangsgröße einer Geschwindigkeit

Die Fuzzy-Mengen sind so gewählt, dass die einzelnen Zugehörigkeitsfunktionen der linguistischen Terme (Dreiecke) sich überlappen (siehe Beispiel in Abb. 32). Im nächsten Schritt wird

nun mittels *Fuzzifizierung* für einen scharfen Eingangswert (Regeldifferenz e) eine Schnittmenge der Zugehörigkeitsgrade μ ermittelt und den entsprechenden linguistischen Termen zugeordnet. Beispielsweise ist in Abb. 32 die Eingangsgröße $v' = 13 \text{ km/h}$ mit den linguistischen Termen hoch ($\mu = 0,33$) und mittel ($\mu = 0,67$) verknüpft. Weiterhin müssen auch für die Stellgrößen Zugehörigkeitsfunktionen mit den entsprechenden linguistischen Termen aufgestellt werden.

Durch Festlegung von logischen Verknüpfungen zwischen den Fuzzy-Termen der Eingangsparameter mit der Ausgangsgröße (Stellgröße) erfolgt die Festlegung der Regelbasis des Fuzzy – Reglers. Hierbei müssen die einzelnen Verknüpfungen (WENN - DANN Operationen) zu einer größeren Regelbasis zusammengefasst werden, damit für jede Eingangssituation eine passende Stellgröße berechnet werden kann [81]. In Bezugnahme auf das Beispiel in Abb. 32 wären die Verknüpfungen der Eingangsgrößen der Geschwindigkeit und des Lenkerausschlages eines Fahrrades mit der Stellgröße des Neigungswinkels eines Fahrradfahrers über eine Fuzzy - Logik denkbar. Folgende zwei logische Verknüpfungen wären hierbei denkbar:

- WENN Geschwindigkeit = „niedrig“ UND Lenkerausschlag = „leicht rechts“ DANN Neigungswinkel = „leicht links“
- WENN Geschwindigkeit = „mittel“ UND Lenkerausschlag = „leicht rechts“ DANN Neigungswinkel = „leicht links“

In nächsten Schritt wird nun der Erfüllungsgrad jeder Regel ermittelt. Die Auswertung von unscharfen WENN - DANN-Regeln wird auch als *Fuzzy - Inferenz* bezeichnet [81]. Dazu wird zunächst geprüft, welche Regel im Wenn-Teil die höchste Übereinstimmung mit der Schnittmenge der Zugehörigkeitsfunktion der Ausgangsgrößen hat. Der Erfüllungsgrad H einer Regel kann dabei Werte zwischen null und eins annehmen. Alle Regeln, die einen Erfüllungsgrad größer null haben, werden auch als *aktive Regeln* bezeichnet [21]. Durch die Überlagerung der verschiedenen Fuzzy - Mengen der Eingangsgrößen wird nun eine resultierende Schnittmenge zur Bestimmung der Stellgrößen-Fuzzy-Menge (Dann - Teil) bestimmt (siehe Abb. 33). Die erhaltende Zugehörigkeitsfunktion μ_W gibt dabei den Erfüllungsgrad der Regeln in Abhängigkeit der Stellgröße x wieder.

Im letzten Schritt wird die Fuzzy-Menge der Zugehörigkeitsfunktion μ_W mittels *Defuzzifizierung* in eine scharfe Ausgangsgröße (Stellgröße x) umgewandelt. Dies kann mittels Schwerpunktmethodem geschehen, in dem der Abzissenwert über einen angenäherten Flächenschwerpunkt aus der Zugehörigkeitsfunktion μ_W ermittelt wird [21].

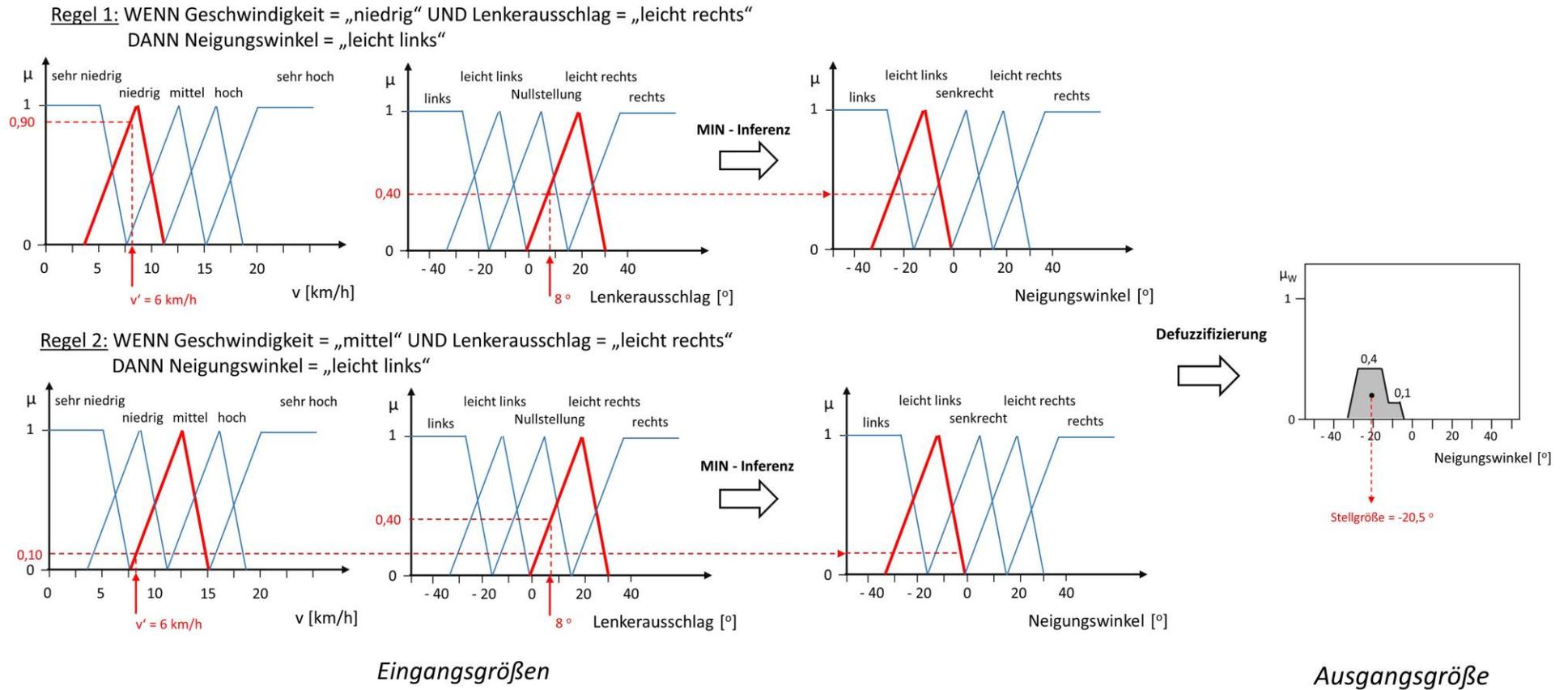


Abb. 33: Darstellung der Inferenz und Defuzzifizierung innerhalb eines Fuzzy-Controller Kerns am Beispiel der Neigungsregelung am Fahrrad

6.3 Regelung, Steuerung und Signalverarbeitung mittels LabVIEW®

Die Entwicklungsumgebung LabVIEW® für die Datenerfassung, Steuerung und Regelung wurde von KODOSKY ET. AL in Zusammenarbeit mit der University of Texas im Jahre 1976 entwickelt [87, 88]. Ziel war es, eine leistungsfähige Programmiersprache für die Kommunikation von Geräten, ein Datenanalysetool und die Visualisierung von Messergebnissen zur Verfügung zu stellen. Der Name der Entwicklungsumgebung LabVIEW® leitet sich daher vom englischen Ursprung „Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench“ ab. LabVIEW® wird vom US-amerikanischen Unternehmen *National Instruments* (NI) vertrieben. Beinahe jedes Jahr wird eine neue Version veröffentlicht. Momentan ist die Version LabVIEW® 2019 aktuell. Da es eine sehr große Entwicklergemeinschaft gibt, werden Innovationen und neue Funktionselemente kurzfristig in die Entwicklungsumgebung eingepflegt.

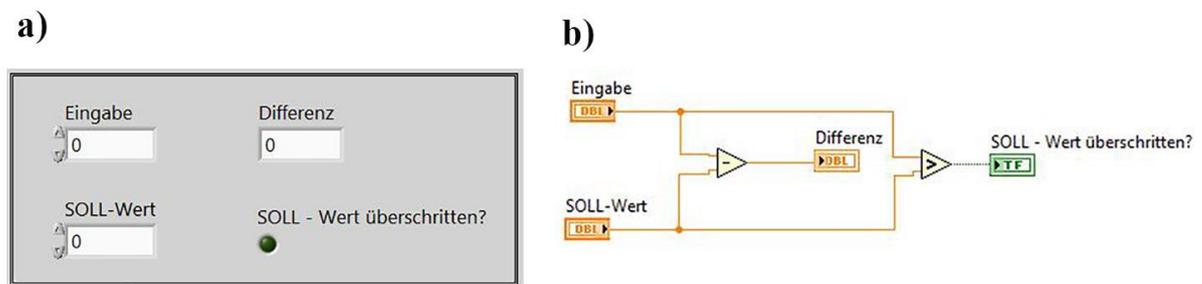


Abb. 34: Frontpanel (a) und Datenflussmodell (b) eines LabVIEW – Programmelementes (subVI)

Das Besondere an LabVIEW® ist, dass die Programmentwicklung mit der Programmiersprache *G* über grafische Elemente nach dem Datenflusskonzept aufgebaut ist (vgl. Abb. 34). Anders als bei prozeduralen oder objektorientierten Programmiersprachen werden Daten über Verbindungsleitungen zwischen Funktionselementen bewegt. Auf diese Weise ist eine schnelle Programmierung von komplexen Mess-, Regel- und Steuerungsprozessen möglich. Ähnlich wie bei einem Signalflussplan in der Regelungstechnik oder ein Schaltplan ist der Programmentwurf gut nachvollziehbar dargestellt. Ebenso ist die Wartbarkeit, Erweiterbarkeit und Skalierbarkeit des Entwicklungsprojektes jederzeit möglich [88]. Ein weiterer Vorteil von LabVIEW® ist die Verfügbarkeit von einer Vielzahl vorgefertigter Schnittstellen-Elemente und Reglerapplikationen (z.B. PID - Regler). Das Unternehmen National Instruments vertreibt selber hochwertige Messsysteme, die sich ohne großen Aufwand in die Entwicklungsumgebung integrieren lassen. Auch in dieser Arbeit kommt ein AD - Wandler (Modell NI-9213) von NI für die Messung von Thermospannungen an Thermoelementen zum Einsatz.

Im Rahmen wissenschaftlicher Forschungsarbeiten hat die Entwicklungsumgebung LabVIEW® in den letzten 20 Jahren an Einfluss gewonnen. Dies zeigt die Literaturrecherche mittels *SciFinder* deutlich (siehe Abb. 35). Die Anzahl der Publikationen, in denen LabVIEW als Software zum Einsatz kam, hat sich von 1995 bis 2017 nahezu verzehnfacht. Insbesondere

wird der Einsatz von LabVIEW[®] auch für das Messen, Steuern und Regeln von Laborreaktoren und die Messwerterfassung in diversen Publikationen erwähnt.

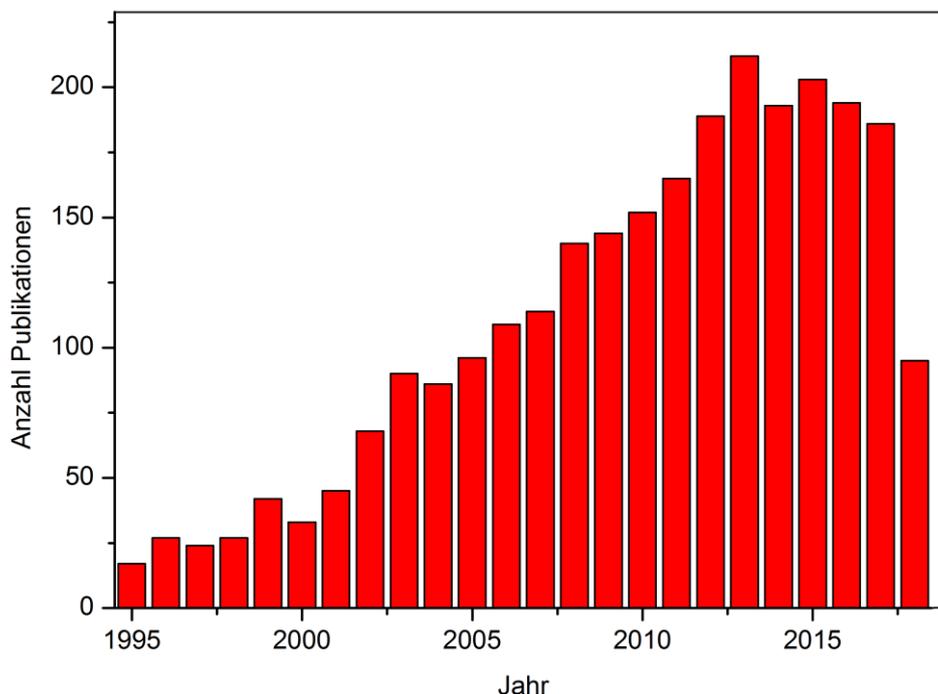


Abb. 35: Suchergebnisse des Begriffs „LabVIEW“ in SciFinder im Zeitraum 1995 - 2018

So beschreiben SANS ET AL und KETELSEN [12, 89] den Einsatz von LabVIEW[®] für die Reaktionsüberwachung von organischen Reaktionen mittels Real-Time inline NMR - Spektroskopie. VENKATA ET AL. [90] verwenden in ihrer Arbeit LabVIEW für die Ablaufsteuerung eines selbstentwickelten semi-adiabatischen isoperibolen Reaktionskalorimeters. In der Publikation von FLANDORFER [91] wird der Einsatz von LabVIEW[®] für die Heizungssteuerung und Messwerterfassung bei einem Mikrokalorimeter beschrieben. Ebenso hat KÖHN LabVIEW[®] in seiner Arbeit für die Regelung und Signalverarbeitung des isoperibolen Reaktionskalorimeters CalWIN eingesetzt. Bei den beschriebenen Beispielen wird deutlich, dass sich die Software LabVIEW[®] als Standard - Entwicklungsumgebung in der chemischen Reaktionstechnik im Labormaßstab etabliert hat.

Als eine geeignete Software-Struktur zur Regelung und Steuerung von Laborreaktoren hat sich die Programmierung eines *endlichen Automaten* (Finite State Machine) bewährt. In diesem Zusammenhang [88] unterscheidet man prozessual zwischen

- Zustand (State),
- Ereignis (Event) und
- Aktion (Action).

In einer Programmschleife führt die Abfrage eines Zustandes (state) zu einem Ereignis (Event). Daraus führt der Automat die zum Ereignis passende Aktion (Action) aus. Das System nimmt

aufgrund der durchgeführten Aktion einen Folgezustand ein. Durch die Programmschleife wird dieser Ablauf bis zu einem Abbruchkriterium (z.B. Abschalten) wiederholt. Der Vorteil dieser sequenziellen Abfolge von Programmschritten liegt in der eindeutigen Voraussage von Aktionen und Schaltvorgängen. Ebenfalls können Messdaten und Zustandsvariablen innerhalb der

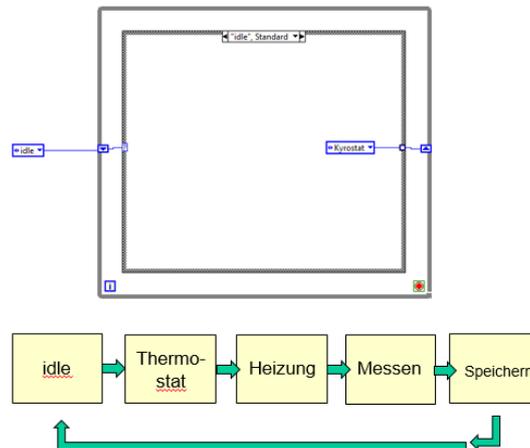


Abb. 36: Darstellung einer einfachen Finite State Machine eines Laborreaktors

Sequenzen übertragen werden. In Abb. 36 ist eine vereinfachte Darstellung der Steuerung und Regelung eines Laborreaktors mittels einer endlichen Automation aufgezeigt. In der Sequenz *idle* erfolgt die Abfrage des Zustandes „Reaktor einschalten“. Das Ergebnis „Reaktor soll ein-

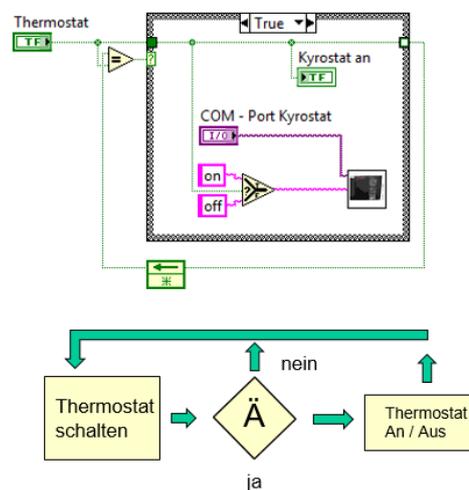
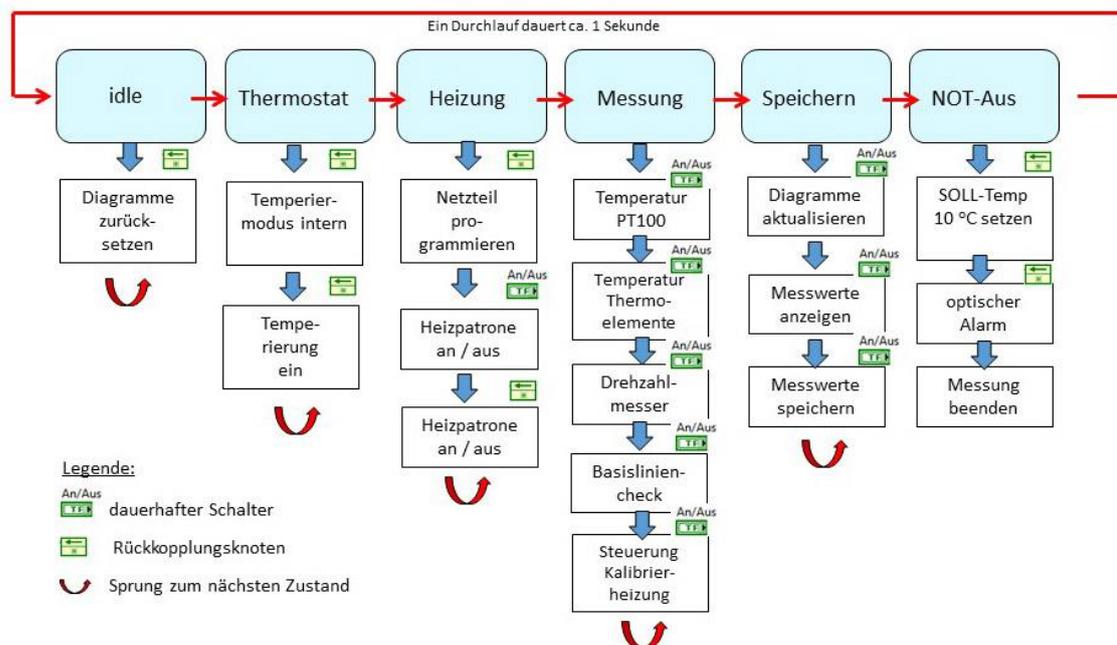


Abb. 37: Darstellung eines einfachen Rückkopplungsknotens

geschaltet werden“ führt dann zur Aktion „Anschalten des Thermostaten“ in der Sequenz *Thermostat*. Es folgen weitere Sequenzen. Am Ende der Programmschleife wird der Automat wieder in seine Ausgangssequenz *idle* zurückgesetzt. Durch die Übergabe definierter Zustände können die Reihenfolge der Sequenzen (*states*) in der Schleife beliebig geändert oder auch übersprungen werden. In diesem Beispiel wird der Thermostat nur am Anfang der Messung gestartet. Daher wird der Zustand „Thermostat“ nur am Anfang oder am Ende der Messung aufgerufen.

Neben der Programmierung von *state machines* spielen die Einrichtung von Rückkopplungsknoten innerhalb von Sequenzen eine wichtige Rolle. Ein Rückkopplungsknoten kann zum Beispiel die Eingabe eines Benutzerfeldes überwachen (vgl. Abb. 37). Nur bei der Änderung eines Zustandes wird eine Aktion ausgeführt. Im Rückkopplungsknoten wird dauerhaft der aktuelle Schaltzustand des Benutzerfeldes gespeichert. So wird sichergestellt, dass ein Ereignis nur bei Änderung des Zustandes eines Feldes oder einer Variablen ausgeführt wird. Neben der Abfrage und Durchführung von Schaltvorgängen spielt die Messwerterfassung und -verarbeitung im Reaktor eine wesentliche Rolle. Innerhalb der Sequenzen können daher auch Messwerte und Aggregate (Rührer, Heizpatrone, Dosierpumpe) über diverse PC – Schnittstellen abgefragt werden. Ebenso ist die Integration von unterschiedlichen Reglern in die *state machine* möglich. Abb. 38 ist eine komplexere Ablaufsteuerung und Messwerterfassung für einen Laborreaktor dargestellt. Jedes blaue Feld stellt eine Sequenz dar. Innerhalb der Sequenzen sorgen Unterprogramme (subVIs) dafür, dass die Messwerte über Schnittstellenabfragen erfasst, Signale weiterverarbeitet oder Schalt- und Steuervorgänge an den Aggregaten durchgeführt werden. Durch die „dauerhaften Schalter“ sind einzelne Unterprogramme aktiviert oder deaktiviert. Mittels



In

Abb. 38: Prozessuale Darstellung einer *state machine* zur Steuerung, Regelung und Messwerterfassung eines Laborreaktors (Reaktionskalorimeters)

Einsatz der beschriebenen Rückkopplungsknoten werden durch den Bediener Aktionen freigeschaltet bzw. Sollwerte festgelegt. So sorgt die Veränderung der Solltemperatur in der Sequenz „NOT-Aus“ dafür, dass das Thermostat den Reaktorinhalt auf die Temperatur von 10 °C herunterkühlt.

Zur Einarbeitung in die Erstellung von LabVIEW® - Anwendungen für die Regelung, Steuerung und Messwerterfassung von Laborreaktoren sind die Publikationen von MÜTTERLEIN [88], PLÖTZENDER [92] und PONCE-CRUZ [93] empfehlenswert.

7 Modellierung chemischer Reaktionen mit PREDICI®

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll das Prozessmodell innerhalb des modellbasierten Zustandsschätzers mit Hilfe des Modellierungs- und Simulationsprogrammes PREDICI® (PolyREACTION DISTRIBUTIONS by COUNTABLE SYSTEM INTEGRATION) der Firma Wulkow Computing in Technology GmbH erstellt werden. Bei der vorliegenden Anwendung handelt es sich um eine in vielen chemischen Unternehmen und universitären Forschungseinrichtungen angewendete kommerzielle Software zur Modellierung von Polymerisationsreaktionen. Seit der Entwicklung im Jahre 1993 [94] wurden über 139 Publikationen (Quelle: SciFinder, Stand 11/2019) in Zusammenhang mit der Anwendung der Software veröffentlicht. Hauptsächlich wurde diese Anwendung für die Modellierung von Polymerisationsreaktionen entwickelt. Aufgrund der großen Anzahl von Reaktionsmodulen können mit dieser Software aber auch jede andere organische oder biochemische Reaktion modelliert werden.

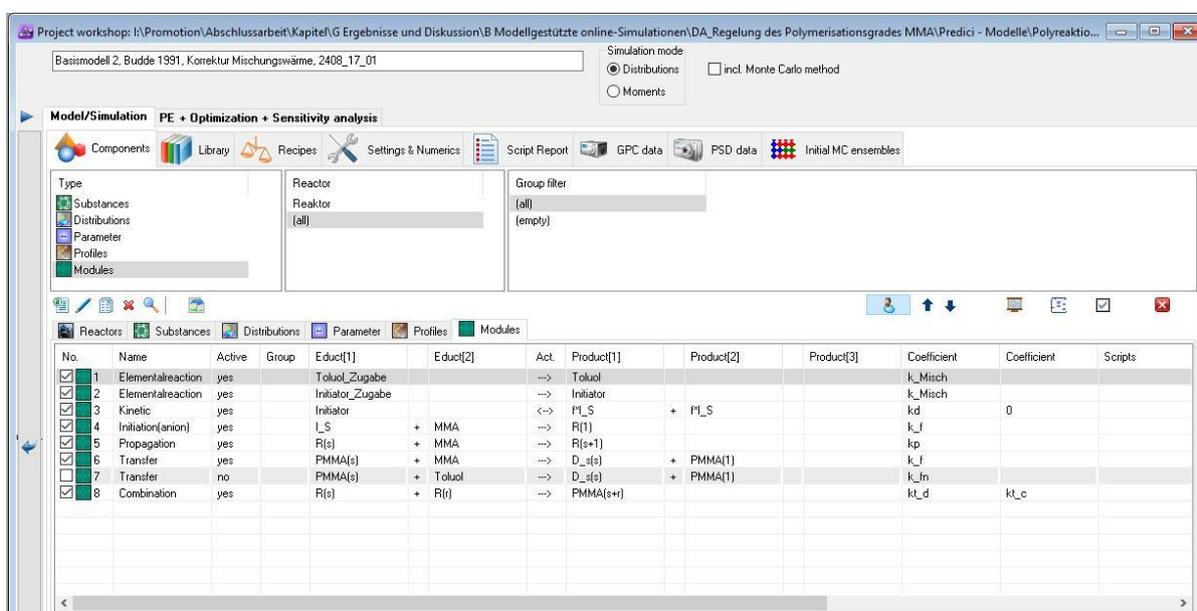


Abb. 39: Screenshot eines Workshops innerhalb eines Modellierungsprojektes in PREDICI® 11

Die Erstellung eines Modells in PREDICI® erfolgt immer modular innerhalb eines Workshops (siehe Abb. 39). Zunächst wird durch den Anwender die Eigenschaften des Reaktors (Betriebsweise, Volumen, Temperatur) sowie auch die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Reaktanden (Dichte, Molmasse, spezifische Wärmekapazität) definiert [95]. Im nächsten Schritt erfolgt nun durch die Auswahl vordefinierter Reaktionsmodule die Programmierung der Reaktionskinetik. Durch Zuordnung des kinetischen Modells über Reaktionsschemata mit den teilnehmenden Reaktanden ist es möglich, beliebig komplexe Reaktionsmechanismen übersichtlich darzustellen. Mittels des in PREDICI® implementierten Algorithmus zur Lösung von einfachen (ODE, ordinary differential equation) sowie auch von partiellen Differentialgleichungssystemen (PDE, partial differential equation) gelingt es nun, die Teilschritte der Reaktion mathematisch nachzubilden [96]. Die im Programm verwendeten Algorithmen basieren auf der

diskreten Galerkin h-p-Methode sowie einer speziellen Monte-Carlo Simulation [97]. Nach Hinterlegung des kinetischen Modells und unter der Verwendung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Reaktanden werden in PREDICI® die Stoff- und Wärmebilanzen automatisch berechnet. Hierbei können durch Festlegung individueller Rezepturen unterschiedliche Betriebsweisen (z.B. semi-batch vs. batch) modelliert werden. Während der Simulation kann der Benutzer die Veränderung der Modellprozessgrößen (Temperaturen, Stoffmengen, Volumen) über graphische Ausgabefenster in Form von Zustandsdiagrammen nachverfolgen (siehe Abb. 40). Über eine separate Console werden dem Nutzer während der Modellierung Informationen über den aktuellen chemischen und numerischen Problemstatus angezeigt [98]. Hierbei können Fehler in der Erstellung des kinetischen Modells oder bei der Hinterlegung der Modellparameter während der Simulation schnell ermittelt werden.

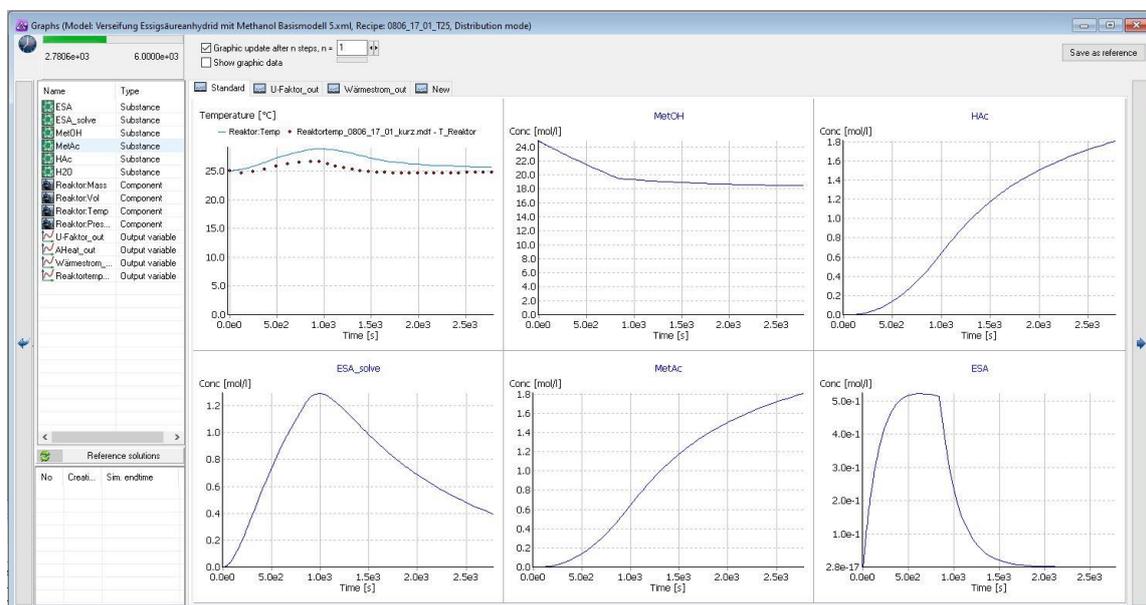


Abb. 40: Screenshop des Ausgabefensters während der Modellierung eines Projektes in PREDICI® 11

Die Ergebnisse der Modellierung sind nach Beendigung der Simulation in jede beliebige Windows - Anwendungen (z.B. in MS Excel®) exportierbar. Durch die Erstellung von Interpretermodulen ist die Programmierung von benutzerdefinierten Bausteinen innerhalb des Workshops möglich. Mittels einer einfachen Skriptsprache können weitere wichtige physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten (z.B. die Berechnung der Wärmeübergangszahl zwischen Mantel und Reaktor) in das Modell integriert werden (siehe z.B. Tab. 61).

Durch die Integration einer COM-Schnittstelle (Component Object Model) ist PREDICI® in der Lage mit diversen Windowsprogrammen Daten und Steuerbefehle auszutauschen. Hierbei kann PREDICI® sowohl als OLE-Server als auch als OLE-Client eingesetzt werden. Die Abkürzung OLE (Object Linking and Embedding) steht für eine von der Firma Microsoft entwickelte Softwaretechnologie, die eine Kommunikation von Programmen unter dem Betriebssystem Windows ermöglicht.

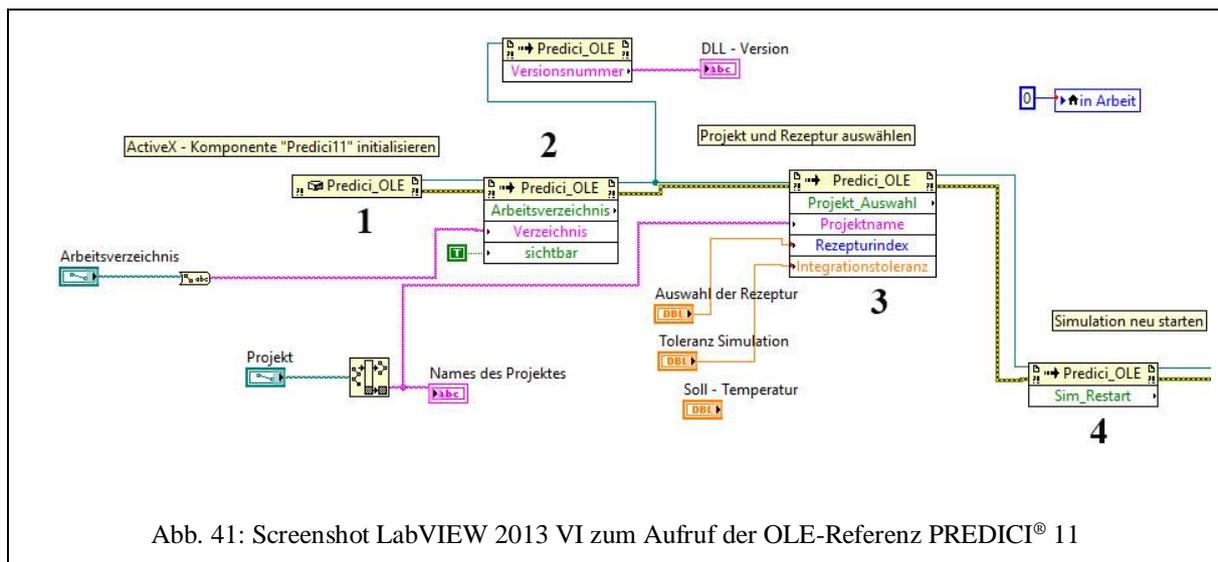


Abb. 41: Screenshot LabVIEW 2013 VI zum Aufruf der OLE-Referenz PREDICI® 11

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher PREDICI® 11 als OLE-Client mittels COM-Schnittstelle in Form einer Verlinkung über LabVIEW® 2013 als OLE - Server gesteuert. Die Datenkommunikation zwischen Client und Server läuft hierbei bidirektional. Über LabVIEW® 2013 können somit einerseits während der Modellierung alle verfügbaren Modellprozessgrößen abgefragt werden, andererseits kann der OLE-Server durch das Überschreiben von Modellparametern (z.B. von kinetischen Konstanten) aktiv in den Simulationsprozess (OLE - Client) eingreifen. Weiterhin kann der Ablauf der Simulation gesteuert und die Simulationsschritte variiert werden. Die Kommunikation zwischen LabVIEW® 2013 und PREDICI® 11 lässt sich sehr einfach durch den Aufruf einer Referenz ermöglichen. Innerhalb der Referenz sind alle die durch die COM - Schnittstelle übertragenen Befehle zur Überwachung und Steuerung des OLE - Klienten verfügbar. Abschließend soll daher an einem einfachen Beispiel die Funktionalität der OLE - Schnittstelle beschrieben werden (siehe Abb. 41):

Im ersten Schritt wird die OLE-Referenz durch Aufruf eines Konstruktorknotens (1) *Predici_OLE* unter einem LabVIEW® 2013 VI aufgerufen. Durch die Verbindung des Konstruktorknotens mit dem Methodenknoten (2) lassen sich nun alle verfügbaren COM-Befehle ausführen. In diesem Beispiel legt der Methodenknoten (2) *Arbeitsverzeichnis* den aktuellen Pfad in dem sich das PREDICI® - Modell befindet fest. Durch Auswahl einer Rezeptur unter dem Methodenknoten (3) *Projekt_Auswahl* wird das aktuelle Modell in die Anwendung geladen und eine Rezeptur festgelegt. Abschließend kann mit dem Methodenknoten (3) *Sim_Restart* die Modellierung gestartet werden. Die Verlinkung zwischen Client und Server bleibt so lange bestehen, bis der Konstruktorknoten im LabVIEW® VI wieder geschlossen wird. Zwischen Aufruf und Schließen des Konstruktorknotens können beliebig viele Methodenknoten aufgerufen werden. Somit ist die Verknüpfung von PREDICI® 11 als OLE-Client innerhalb einer LabVIEW® Ablaufsteuerung einfach zu realisieren (vgl. Kapitel 10.1).

8 experimentelle Untersuchungsmethoden

8.1 Auswertung von reaktionskalorimetrischen Messungen

Zur Auswertung von reaktionskalorimetrischen Messungen, die mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie anhand des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Reaktionskalorimeters aufgenommen worden sind, steht ein spezielles Auswertetool in Form eines Mathematica-Sheets zur Verfügung. Die Funktionsweise des von KÖHN [39] entwickelten und von LEWSCHIN [41] optimierten und auf die isotherme Wärmeflusskalorimetrie angepassten Mathematica-Sheets ist schematisch in Abb. 51 dargestellt. Im Folgenden soll daher die Funktionsweise des Auswertetools unter der Berücksichtigung der in Kapitel 5.1 eingeführten Wärmebilanzierung von isothermen Reaktionskalorimetern dargestellt werden:

Im ersten Schritt werden die Rohdaten aus der kalorimetrischen Messung, welche in Form einer Textdatei im csv - Format vorliegen müssen, in das Sheet eingelesen und graphisch dargestellt. Durch ein Auswahlfenster kann der Auswertebereich variabel angepasst werden. Mittels Interpolation erfolgt nun die Normierung der Rohdaten auf ein Messintervall von einer Sekunde. Dies ist notwendig, um an späterer Stelle einheitliche Integrationschritte zu erhalten. Um das statistische Rauschen der eingelesenen Messwerte zu verringern, wird eine Datenfilterung anhand einer FOURIER-Transformation anschließend durchgeführt. Details zur Funktionsweise des Datenfilters können hierbei aus der Arbeit von KÖHN entnommen werden. Im nächsten Schritt wird die elektrische Heizenergie Q_{El} , die während der Kalibrierphasen I und III in die Reaktionsmasse eingetragen worden sind, durch die Integration der Heizleistung P_{Heiz} über die Zeit ermittelt (siehe auch Abb. 43):

$$Q_{El} = \int P_{Heiz} \cdot dt \quad \text{Gl. 8.1}$$

Zur Berechnung der mittleren Manteltemperatur \bar{T}_M gemäß Gl. 5.15 wird nun die gefilterte Eingangs- und Ausgangstemperatur des Mantels gemittelt und in Abhängigkeit der Messzeit in einem Array innerhalb des Sheets zwischengespeichert. Durch das Umstellen der Wärmebilanzgleichung des batch-Reaktors in isothermer Betriebsart Gl. 5.16 kann anschließend aus der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Mantel durch Auswertung der Kalibrierphasen I und II der Wärmedurchgangswert $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$ berechnet werden:

$$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M} = \frac{\int dQ_{El}}{\int (T_R - T_M) dt} \quad \text{Gl. 8.2}$$

Hierbei ist zu beachten, dass der akkumulative Wärmestrom $C_R \cdot \dot{T}_R$ nur dann keinen Einfluss auf die Berechnung des Wärmedurchgangswertes hat, wenn die zeitliche Änderung der Reaktortemperatur \dot{T}_R während der Kalibrierung sehr gering ist. Weiterhin wurde bei der Aufstellung der Gl. 8.2 die Rühr- und Verlustleistung vernachlässigt.

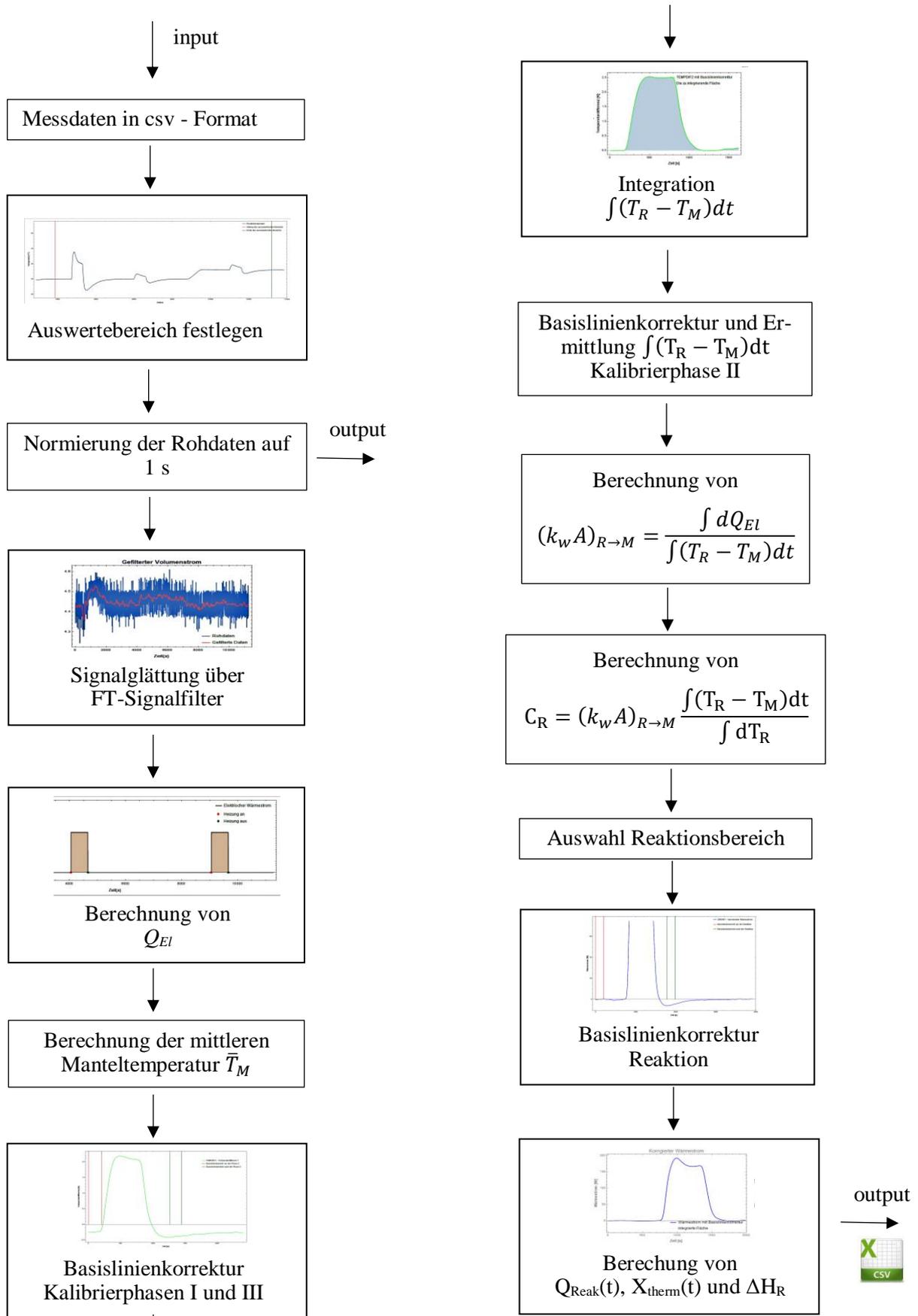


Abb. 42: Schematische Darstellung der Auswertung einer kalorimetrischen Messung mittels des Mathematica®-Sheets

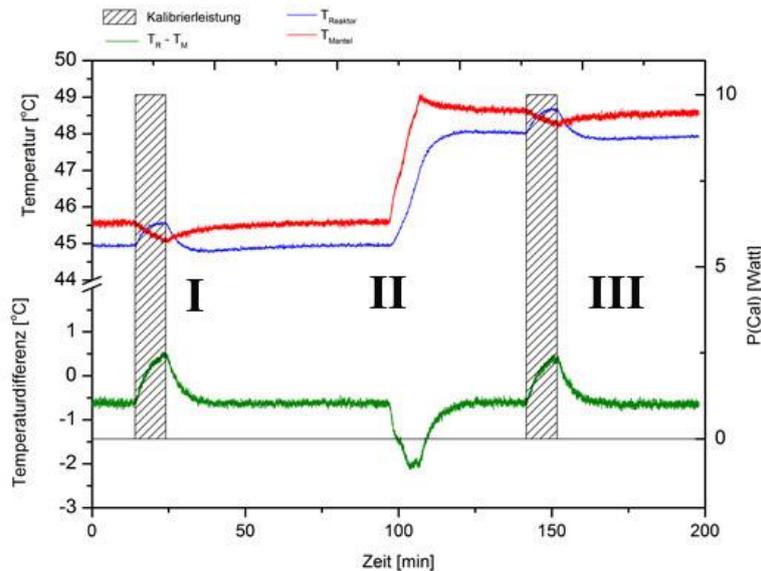


Abb. 43: Darstellung des Ablaufes der Kalibrierung einer isothermen Wärmeflusskalorimetrie (römische Ziffern entsprechen den Kalibrierphasen)

Die Festlegung der Integrationsgrenzen zur Berechnung des Integrals $\int(T_R - T_M)dt$ für die Ermittlung des Wärmedurchgangswertes erfolgt im Sheet automatisch. Dazu ist es allerdings erforderlich, dass die Grundlinie vor und nach dem gemessenen Temperaturpeaks in den Kalibrierphasen I und II korrekt ausgewählt werden (siehe auch HUGO [99]). Durch eine Basislinienkorrektur wird nun das Flächenintegral durch das Anlegen einer tangentialen Integralbasislinie korrekt berechnet [100]. Die falsche Auswahl der Grundlinien führen hierbei zu einem systematischen Fehler in der Ermittlung des Wärmedurchgangswertes (vgl. Abb. 44). Dieser Fehler wirkt sich mit einer Abweichung von bis zu 10 % gegenüber den Literaturwerten sehr deutlich in der Ermittlung der Reaktionsenthalpie der zu untersuchenden Reaktion aus.

Für die Berechnung der Wärmekapazität der Reaktionsmasse und der Reaktoreinbauten C_R kann nun im nächsten Schritt die Veränderung der Reaktortemperatur durch eine definierte Aufheizphase (Phase II in Abb. 43) untersucht werden. Im Bereich der sensiblen Wärme führt der konduktive Wärmestrom vom Mantel in den Reaktor zu einer von der Wärmekapazität abhängigen Temperaturänderung der Reaktionsmasse. Durch Umstellung der Gl. 5.16 und Einbeziehung des in Gl. 8.2 ermittelten Wärmedurchgangswertes kann nun C_R berechnet werden:

$$C_R = (k_w A)_R \frac{\int(T_R - T_M)dt}{\int dT_R} \quad \text{Gl. 8.3}$$

Die Auswahl der Integrationsgrenzen zur Berechnung der Integrale $\int(T_R - T_M)dt$ und $\int dT_R$ erfolgt analog zu den vorherigen Schritten. Am Ende des Auswerteprozesses kann nun durch die Auswahl des Reaktionsbereiches unter Einbeziehung C_R und $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$ der Prozesswärmestrom \dot{q}_{Prozess} in Abhängigkeit der Reaktionszeit ermittelt werden.

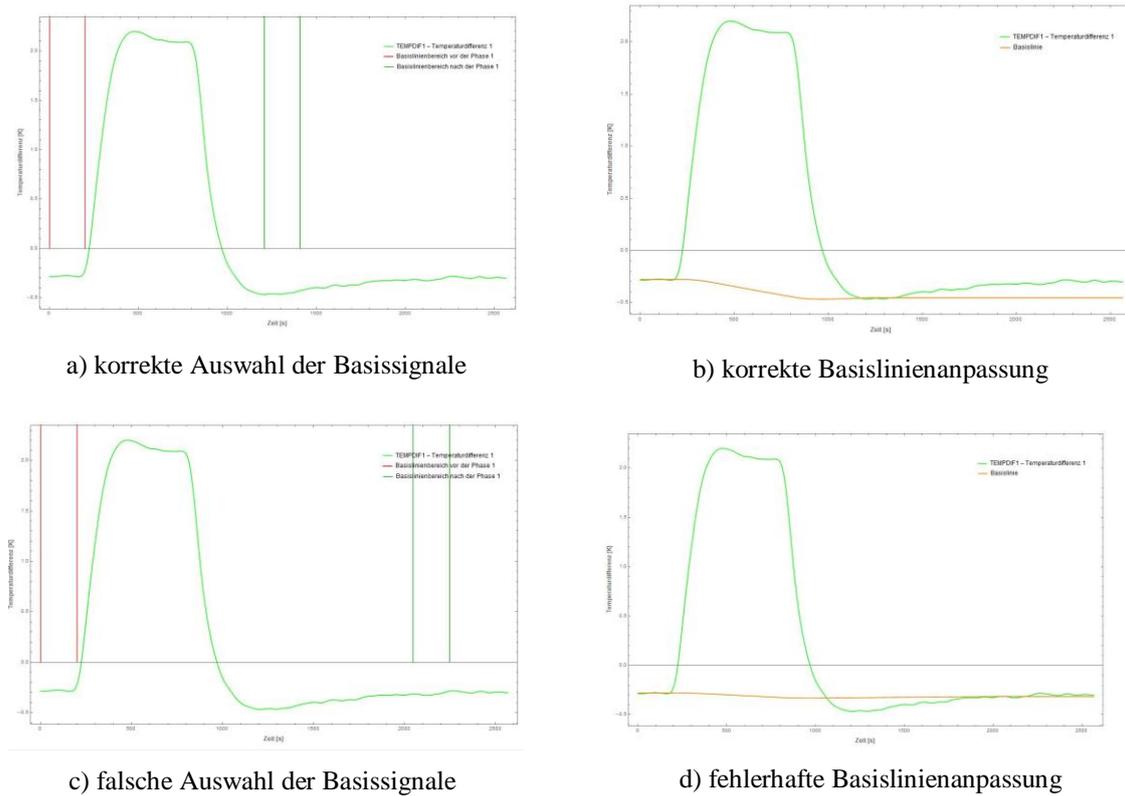


Abb. 44: Auswahl der Grenzen zur Durchführung einer Basislinienkorrektur mittels eines mathematica®-Sheets

Für die Berechnung von $\dot{q}_{Prozess}$ einer batch-Reaktion gilt somit:

$$\dot{q}_{Prozess} = (k_w A)_R (T_R - \bar{T}_M - T_{Base}) + C_R \frac{dT_R}{dt} \quad \text{Gl. 8.4}$$

Der Prozesswärmestrom wird hierbei mittels Basislinienkorrektur über den Korrekturwert T_{Base} angepasst. Dies setzt wiederum voraus, dass die Bereiche in denen keine Reaktion stattfindet (Grundlinie) vorher richtig ausgewählt worden sind. Die Anpassung der Basislinie bzw. die Berechnung des Korrekturwertes erfolgen hierbei nach demselben Algorithmus wie in den schon vorgestellten Schritten. Der thermische Umsatz $X_{therm}(t)$ und sowie die Reaktionsenthalpie ΔH_R werden abschließend nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$X_{therm}(t) = \frac{\int_{t_{Anfang}}^t \dot{q}_{Prozess} dt}{\int_{t_{Anfang}}^{t_{Ende}} \dot{q}_{Prozess} dt} \quad \text{Gl. 8.5}$$

$$\Delta H_R = \int_{t_{Anfang}}^{t_{Ende}} \dot{q}_{Prozess} dt \quad \text{Gl. 8.6}$$

Am Ende der Auswertung sind alle Ergebnisse in Form von csv-Dateien exportierbar.

8.2 modifizierter Wilson-Plot

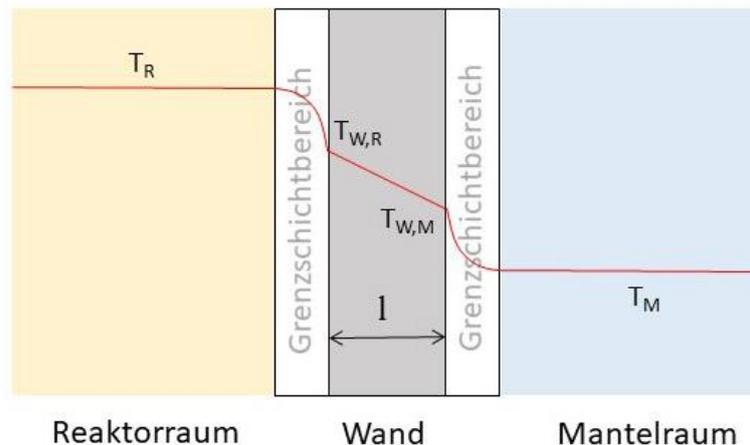


Abb. 45: Schematische Darstellung des stationären Temperaturverlaufes zwischen Reaktorraum, Wand und Mantelraum [55]

Mit der Wilson-Plot-Methode [101] kann die Abhängigkeit der Wärmedurchgangszahl zwischen Mantel und Reaktor $(k_w)_{R \rightarrow M}$ von der Temperatur und den Strömungsbedingungen im Reaktor experimentell bestimmt werden. Vereinfacht wird hierbei angenommen, dass der Gesamtwärmewiderstand R_{ges} nur im Grenzschichtbereich zwischen dem Reaktor- und Mantelraum auftritt. Über die Filmtheorie nach NUSSELT [102] kann nun anhand der Gleichung nach PECELET (siehe Gl. 9.11) der Gesamtwärmewiderstand R_{ges} definiert werden:

$$R_{ges} = R_{RR} + R_{Wand} + R_{MR} \quad \text{Gl. 8.7}$$

$$R_{ges} = \frac{1}{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}} = \frac{1}{\alpha_R \cdot A_R} + \frac{l}{\lambda_W \cdot A_W} + \frac{1}{\alpha_M \cdot A_M} \quad \text{Gl. 8.8}$$

Darin gilt:

R_{RR}	:	Wärmewiderstand Reaktorraum [$\text{K} \cdot \text{W}^{-1}$]
α_R	:	Wärmeübergangszahl des Reaktors [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]
A_R	:	Wärmeaustauschfläche Reaktor [m^2]
R_{Wand}	:	Wärmewiderstand Wand [$\text{K} \cdot \text{W}^{-1}$]
λ_W	:	Wärmeleitfähigkeit Innenwand [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
A_W	:	Oberfläche Innenwand [m^2]
l	:	charakteristische Länge der Innenwand [m]
R_{MR}	:	Wärmewiderstand Mantelraum [$\text{K} \cdot \text{W}^{-1}$]
α_M	:	Wärmeübergangszahl des Mantels [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]
A_M	:	Wärmeaustauschfläche Mantel [m^2]

Bei der Aufstellung der Gl. 8.7 wird angenommen, dass der reaktionsseitige Wärmeübergang unter der Annahme einer ebenen Wand ohne Belagsbildung stattfindet [55]. Des Weiteren liegt eine ideale Durchmischung der flüssigen Medien im Reaktor- und Mantelraum vor. Durch die

experimentelle Änderung der Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktorraum durch die Variation der Rührergeschwindigkeit kann nun der Gesamtwiderstand geändert werden. Geht man davon aus, dass die Wärmeübergangszahl α_M und die Wärmeleitfähigkeit der Wand λ_W konstant bleiben, werden die Wärmewiderstände R_{Wand} und R_{MR} zu einer Konstante C_1 zusammengefasst [101]:

$$C_1 = R_{Wand} + R_{MR} \quad \text{Gl. 8.9}$$

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit w auf den Wärmewiderstand R_{RR} kann unter der Annahme, dass die Stoffeigenschaften im Reaktorraum konstant bleiben und unter Berücksichtigung der Reaktorgeometrie (einphasig durchströmtes glattes Rohr) über folgenden Zusammenhang definiert werden [101, 103]:

$$Nu_{RR} \sim \alpha_R \sim w^{0,8} \quad \text{Gl. 8.10}$$

$$Nu_{RR} = \frac{\alpha_R \cdot d_{R,Rühr}}{\lambda_{RR}} \quad \text{Gl. 8.11}$$

Darin bedeuten:

- Nu_{RR} : NUSSELT-Zahl des Reaktorraumes [-]
- $d_{R,Rühr}$: Rührerdurchmesser [m]
- $\lambda_{R,W}$: Wärmeleitfähigkeit des Reaktorwand [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

Der Wärmewiderstand R_{RR} zwischen Reaktorraum und Mantelwand ergibt sich als nächstes aus der Einführung einer Proportionalitätskonstante C_2 aus der Strömungsgeschwindigkeit in Gl. 8.10:

$$R_{RR} = C_2 \frac{1}{w^n} = \frac{1}{\alpha_R \cdot A_R} ; n = 0,8 \quad \text{Gl. 8.12}$$

Der Gesamtwärmewiderstand lässt sich abschließend durch die Proportionalitätskonstanten C_1 und C_2 und der Strömungsgeschwindigkeit w beschreiben [103]:

$$R_{ges} = C_1 + C_2 \frac{1}{w^n} \quad \text{Gl. 8.13}$$

Durch die experimentelle Bestimmung der Wärmeübergangszahl $(k_w)_{R \rightarrow M}$ kann anschließend der Gesamtwärmewiderstand gegen $1/w^n$ aufgetragen (siehe Abb. 46) und mittels linearer Regression die Steigung C_1 und der Ordinatenabschnitt C_2 ermittelt werden [101]. Durch das Umstellen der Gl. 8.12 nach α_R und des Einsetzens der Konstanten C_2 in die Gleichung ist jetzt die Wärmeübergangszahl des Reaktors α_R verfügbar. Durch die Variation des Geometriefaktors n ist eine Anpassung der Messpunkte an die Regressionsgerade möglich. Neben den Strömungsverhältnissen spielt auch die Rührergeometrie eine wichtige Rolle bei der Bestimmung des Gesamtwärmewiderstandes (siehe nächste Seite).

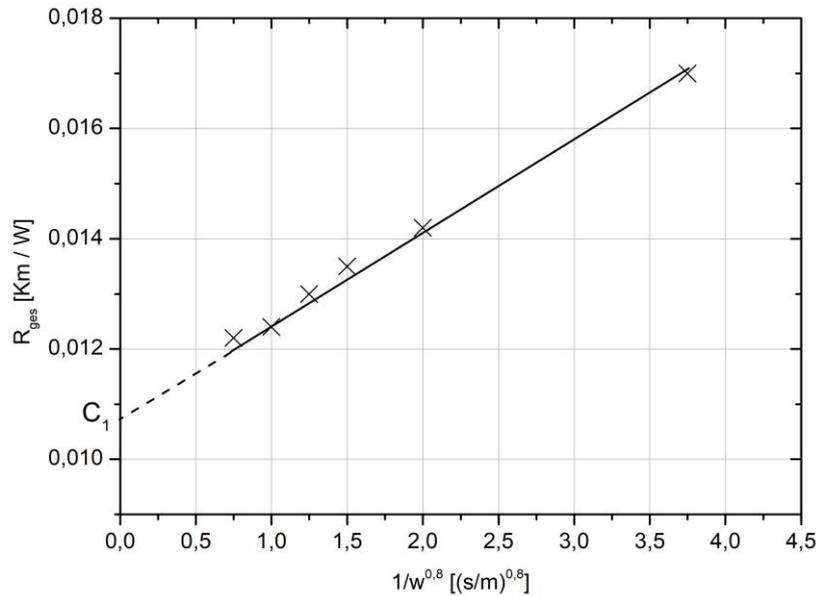


Abb. 46: Exemplarische Darstellung eines Wilson – Plots zur Ermittlung der Konstanten C_1 und C_2 [101]

Da die experimentelle Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit w in einem Reaktionskalorimeter schwer messbar ist, wurden von LÜDKE [55] und BOURNE ET AL. [104] die Abhängigkeit des Gesamtwärmeübergangswiderstandes von der Drehzahl eines Rührwerkes für ein Reaktionsmedium bei gleicher Temperatur und konstanter Viskosität untersucht. Durch die Anpassung der Parameter in Gl. 8.13 werden nun in Form eines modifizierten Wilson-Plots die Wärmeübergangszahlen α_R und α_M experimentell ermittelt:

$$\frac{1}{(k_w)_{R \rightarrow M}} = c \cdot N^{-n} + \Phi \quad \text{Gl. 8.14}$$

Beispielsweise kann nun für einen Rührkesselreaktor im Labormaßstab mit einem Zentrifugalrührer durch Variation der Reaktortemperatur T_R und der Drehzahl N die Proportionalitätskonstanten c und $\Phi(T)$ mittels linearer Regression bestimmt werden [104]:

$$\frac{1}{(k_w)_{R \rightarrow M}}(T_R, N) = \Phi(T_R) + c \cdot N^{-\frac{2}{3}} \quad \text{Gl. 8.15}$$

Durch Umstellen der Gl. 8.15 sind nun die Wärmeübergangszahlen in Abhängigkeit von N und T_R darstellbar:

$$\alpha_M(T_R) = \frac{1}{\Phi(T_R) - l \cdot \lambda_W^{-1}} \quad \text{Gl. 8.16}$$

$$\alpha_R(N) = \frac{N^{\frac{2}{3}}}{c} \quad \text{Gl. 8.17}$$

Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Strömungsverhältnisse des Fluides im Reaktor (laminar vs. turbulent) einen großen Einfluss auf die Größe des Exponenten n in der Gl. 8.15 haben

können. Es ist daher sinnvoll, den Drehzahlbereich des Rührers so anzupassen, dass der Bereich der laminaren Strömung im Reaktor nicht verlassen wird.

8.3 Bestimmung der Verlustleistung des Reaktors

Die Bestimmung der Verlustleistung des Reaktors aufgrund von Wärmeabgabe durch den Außenmantel wurden im Rahmen dieser Arbeit über zwei Methoden ermittelt:

Die *erste Methode* bestimmt den Verlustwärmestrom durch den Außenmantel über die Aufnahme einer Abkühlkurve. Hierbei wird die Temperaturänderung im Reaktor im Verhältnis zur Außentemperatur (nahe der Mantelaußenfläche) bei ausgeschalteter Thermostatisierung gemessen. Unter der Annahme, dass die Wärmeübergangszahl $(k_W)_{R \rightarrow M}$ über den gesamten Abkühlprozess konstant bleibt, ist die Verlustwärme durch den Mantel über Zeitspanne Δt [53]:

$$Q_{\text{Verlust}} = \int_{t_1}^{t_2} (k_W)_{R \rightarrow M} \cdot (T_{Fl} - T_{\text{Umgebung}}) dt \quad \text{Gl. 8.18}$$

Darin bedeuten:

T_{Fl} : Temperatur der Flüssigkeit im Reaktor [K]

T_{Umgebung} : Umgebungstemperatur [K]

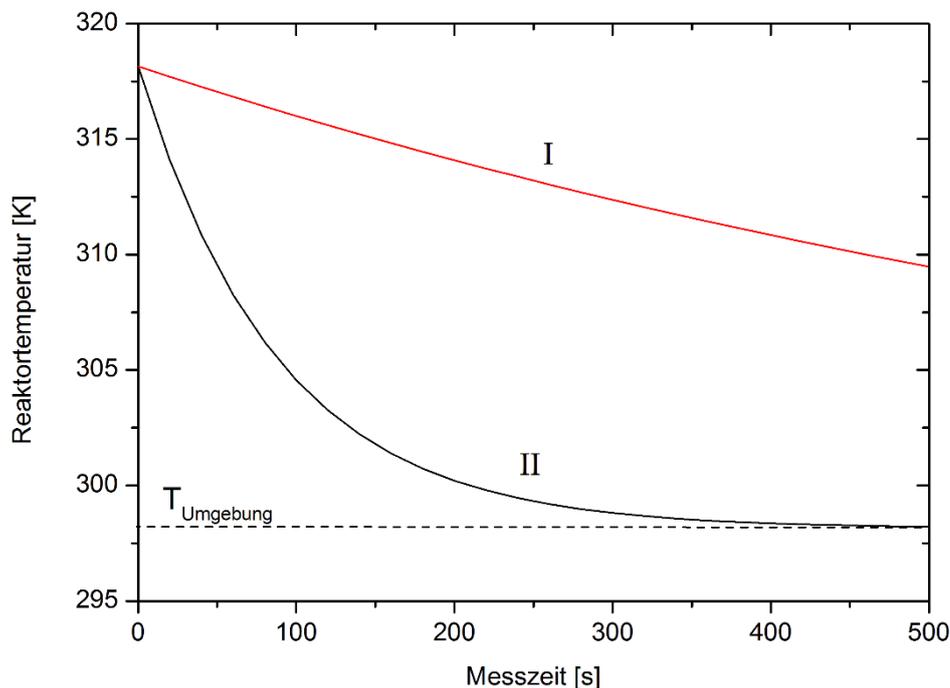


Abb. 47: Zeitlicher Verlauf der Reaktortemperatur bei allmählicher (I) und momentaner Verlustkühlung (II)

Betrachtet man die Temperatur des Reaktors T_R über die Zeit t , so erhält man im Idealfall eine exponentiell abfallende Kurve (vgl. Abb. 47), in der sich der Kurvenverlauf der Umgebungstemperatur T_{Umgebung} annähert. Die Abkühlung des Reaktorinhaltes und des Reaktormantels lassen sich dabei über das NEWTON'sche Abkühlungsgesetz beschreiben (vgl. Kapitel 5.2). Der

Verlustwärmestrom $\dot{Q}_{Verlust}$ wird hierbei über die zeitliche Änderung der Temperatur im Reaktor bei bekannter Wärmekapazität des Reaktorinhaltes und der Einbauten definiert zu [105]:

$$-\frac{dQ_{Verlust}}{dt} = -(m_{Fl} \cdot c_{P,Fl} + C_{R,Bauteile}) \frac{d(T_R - T_{Umgebung})}{dt} \quad \text{Gl. 8.19}$$

Darin bedeuten:

m_{Fl}	:	Masse der Flüssigkeit im Reaktor [kg]
$c_{P,Fl}$:	spez. Mischungswärmekapazität Stoffspezies in d. Flüssigkeit [J/(K·Kg)]
$C_{R,Bauteile}$:	Wärmekapazität der Reaktoreinbauten [J/K]

Die Lösung der Gl. 8.19 führt zum bekannten abfallenden $T(t)$ – Gesetz:

$$T' = (T_R - T_{Umgebung}) \quad \text{Gl. 8.20}$$

$$C' = (m_{Fl} \cdot c_{P,Fl} + C_{R,Bauteile}) \quad \text{Gl. 8.21}$$

$$\frac{dT}{T'} = -\frac{\tau_{Abkühl}}{C'} dt \quad \text{Gl. 8.22}$$

Durch Differenzierung der Gl. 8.22 unter Einsetzung von T' und C' erhält man den zeitlichen Verlauf der Reaktortemperatur:

$$T_R(t) - T_{Umgebung} = (T_{R,St} - T_{Umgebung}) \cdot e^{-\frac{K}{m_{Fl} \cdot c_{P,Fl} + C_{R,Bauteile}} \cdot t} \quad \text{Gl. 8.23}$$

Darin bedeuten:

$T_R(t)$:	Temperatur des Reaktors zum Zeitpunkt t [K]
$T_{R,St}$:	Temperatur des Reaktors zum Start der Messung [K]
K	:	Abkühlkonstante [J · K ⁻¹ · s ⁻¹]
t	:	Messzeit [s]

Die Abkühlkonstante kann nun graphisch durch das Auftragen der normierten Differenz $\ln[(T_R(t) - T_{Umgebung}) / (T_{R,St} - T_{Umgebung})]$ gegen die Zeit t ermittelt werden [105]. Aus der Steigung b der Geraden wird nun die Abkühlkonstante K berechnet:

$$K = -C' \cdot b \quad \text{Gl. 8.24}$$

Man erhält abschließend den Verlustwärmestrom $\dot{Q}_{Verlust}$ durch das Einsetzen der Gl. 8.19 in Gl. 8.22 und anschließender Integration:

$$\dot{Q}_{Verlust} = K \cdot (T_R - T_{Umgebung}) \quad \text{Gl. 8.25}$$

Die *zweite Methode* ermittelt den konvektiven Wärmestrom zwischen dem Außenmantel des Reaktors und der umströmenden Luft. Durch eine definierte Aufheizkurve wird dabei der Inhalt

des Reaktors langsam durch den Thermostaten erwärmt. Über die Messung der Temperatur am Außenmantel und am Reaktordeckel bei Kenntnis der Lufttemperatur kann gemäß Gl. 5.10 die Verlustleistung durch den konvektiven Wärmestrom berechnet werden:

$$\dot{Q}_{Konvektion} = A_{Mantel} \cdot \alpha \cdot (T_{Mantel} - T_{Umgebung}) \quad \text{Gl. 8.26}$$

Die Austauschfläche A_{Mantel} wird aus den geometrischen Abmessungen des Reaktors (vgl. Abb. 50) berechnet. Über die NUSSELT - Zahl Nu_l kann bei Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse der Luft am Außenmantel der Wärmeübergangskoeffizient α durch Gl. 5.9 berechnet werden. Geht man von der Annahme aus, dass die umgebende Luft die Eigenschaft eines ruhenden Fluides hat, so entsteht an der Oberfläche Mantel / Luft eine Temperaturdifferenz [102]. Die Temperaturdifferenz führt zu Dichteunterschieden im Fluid (Luft), welche zu einer Zirkulation (freie Konvektion) der Luftmoleküle an der Grenzschicht führen. Verhält sich nun der Außenmantel wie ein Heizkörper mit konstanter Temperatur und einer vertikalen, ebenen Fläche, wird zunächst die Rayleigh-Zahl Ra berechnet [46]:

$$Ra = \frac{g \cdot h^3 \cdot (T_{Mantel} - T_{Luft})}{T_{Luft} \cdot \nu_{Luft}^2} \cdot Pr \quad \text{Gl. 8.27}$$

Darin bedeuten:

- g : Erdbeschleunigungskonstante [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$]
- h : Höhe der Wand [m]
- ν_{Luft} : kinematische Viskosität der Luft [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
- Pr : PRANDTL - Zahl [-]

Die PRANDTL - Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis zwischen der kinematischen Viskosität und der Temperaturleitfähigkeit eines Fluides ausdrückt [106]:

$$Pr = \frac{\nu_{Luft}}{a} = \frac{\eta_{Luft} \cdot c_p}{\lambda_{Luft}} \quad \text{Gl. 8.28}$$

Darin bedeuten:

- η_{Luft} : dynamische Viskosität der Luft [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
- c_p : spezifische Wärmekapazität der Luft [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
- λ_{Luft} : Wärmeleitfähigkeit der Luft [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$]

Für eine ebene, senkrechte Fläche gilt folgende empirische Formel für die Berechnung von Nu_l [46]:

$$f_1(Pr) = (1 + 0,671 \cdot Pr^{-9/16})^{-8/27} \quad \text{Gl. 8.29}$$

$$Nu_l = \{0,852 + 0,387 \cdot Ra^{1/6} \cdot f_1(Pr)\}^2 \quad \text{Gl. 8.30}$$

Durch Umstellen der Gl. 5.9 erhält man nun den Wärmeübergangskoeffizienten α :

$$\alpha = Nu_l \cdot \frac{\lambda_{Luft}}{h} \quad \text{Gl. 8.31}$$

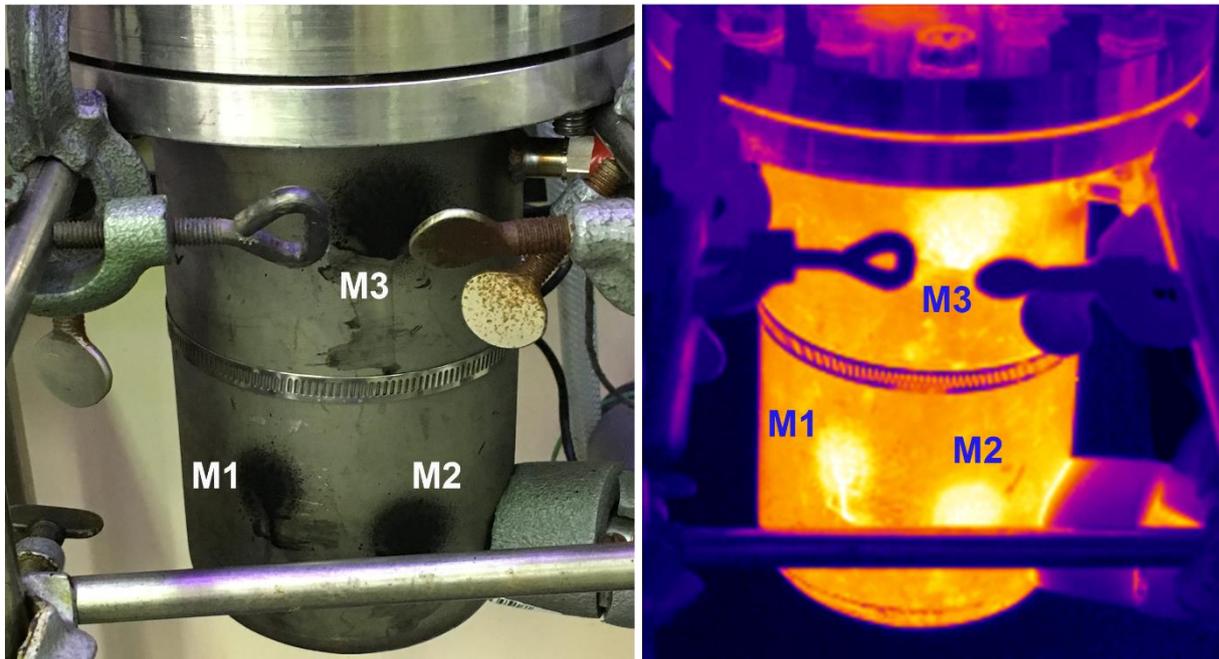


Abb. 48: Bestimmung der Temperatur des Außenmantels über eine thermographische Messung mittels Hotspots

Die Bestimmung der Oberflächentemperatur des Mantels erfolgt durch ein Kontaktthermometer in Form eines Thermoelementes (vgl. Abb. 53 rechts), welches mit einer Manschette fest an der metallischen Oberfläche verschraubt ist. Um die Temperaturverteilung auf der Manteloberfläche besser darstellen zu können, werden mittels Thermographie weitere Temperaturmesspunkte erfasst (siehe Abb. 48). Die mit schwarzer Acrylfarbe eingefärbten Messpunkte (Hotspots) werden mittels Wärmebildkamera in gleichen Zeitabständen während des Aufheizvorgangs erfasst und anschließend mittels einer Thermographiesoftware ausgewertet. Für die thermographische Messung der Temperatur an der Oberfläche des Mantels müssen die Oberflächenbeschaffenheit des Metalls bzw. der Farbpunkte, die Entfernung der Messpunkte und der Winkel zur Bolometer-Matrix der Wärmebildkamera berücksichtigt werden [107]. Für die Eigenschaften von Oberflächen kann der Emissionsgrad ϵ herangezogen werden:

$$\epsilon = \frac{M}{M_{SK}} \quad \text{Gl. 8.32}$$

Darin bedeuten:

- M : spezifische Strahlungsleistung eines realen Körpers [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$]
 M_{SK} : spezifische Strahlungsleistung eines schwarzen Körpers [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$]

Oberflächen realer Körper haben den Emissionsgrad kleiner eins. Je kleiner der Emissionsgrad ist, desto größer ist der Anteil reflektierter elektromagnetischer Strahlung. In folgender Tabelle sind Emissionsgrade einiger Werkstoffe zusammengestellt:

Tab. 5: Gesamtemissionsgrad einiger Werkstoffe [107]

Stoff	Temperatur [K]	Emissionsgrad [-]
Aluminium (hoch poliert)	480	0,038
Kupfer (hoch poliert)	370	0,018
Stahl (poliertes Blech)	310	0,1
Stahl (rau, oxidiertes Blech)	310	0,8
Beton rau	310	0,94
Kunstharzlacke	310	0,93

Die spezifische Strahlungsleistung ist mit der 4. Potenz zur absoluten Temperatur der Oberfläche T proportional. Über das STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz wird die spezifische Strahlungsleistung M für eine Oberfläche berechnet:

$$M = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad \text{Gl. 8.33}$$

Darin bedeuten:

ε : Emissionsgrad [-]

σ : Stefan-Boltzmann-Konstante [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$]

Bei der thermographischen Messung wird nur ein Teil der abgestrahlten Leistung detektiert. Durch die Definierung der Strahlendichte L kann die Winkelabhängigkeit θ der spezifischen Strahlenleistung berücksichtigt werden:

$$L = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot \cos\theta} \quad \text{Gl. 8.34}$$

Die Winkelabhängigkeit der Emissionsleistung ergibt sich daher auch aus den Quotienten der Strahlungsdichten L eines realen und schwarzen Körpers:

$$\varepsilon = \frac{L}{L_{SK}} \quad \text{Gl. 8.35}$$

Letztendlich spielt auch die Übertragungsstrecke zwischen Strahlenquelle und Detektor eine wesentliche Rolle bei der Messung von Wärmestrahlung. In Abb. 49 ist beispielhaft die Durchlässigkeit von optischen Medien im infraroten Spektralbereich dargestellt:

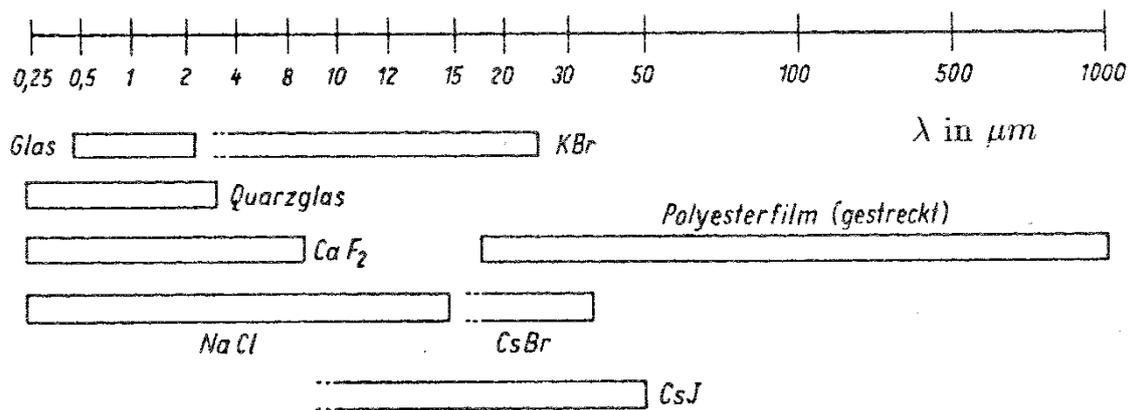


Abb. 49: Durchlässigkeit optischer Medien im infraroten Spektralbereich [107]

Bei kurzen Strecken (einige Meter) stellt Luft gegenüber optisch dichteren Medien ein gutes Übertragungsmedium dar. Für weitere Informationen zur Durchführung und Auswertung von thermographischen Messungen sind in SCHUSTER [108] und GLEITER [109] beschrieben.

9 Experimenteller Teil

9.1 Beschreibung der Versuchsanlage

9.1.1 Aufbau und Komponenten

Der Aufbau des **Simulations-Reaktionskalorimeters Version 1.0**, kurz SIMReakt V1 ist in der Abb. 50 als Schnittzeichnung dargestellt:

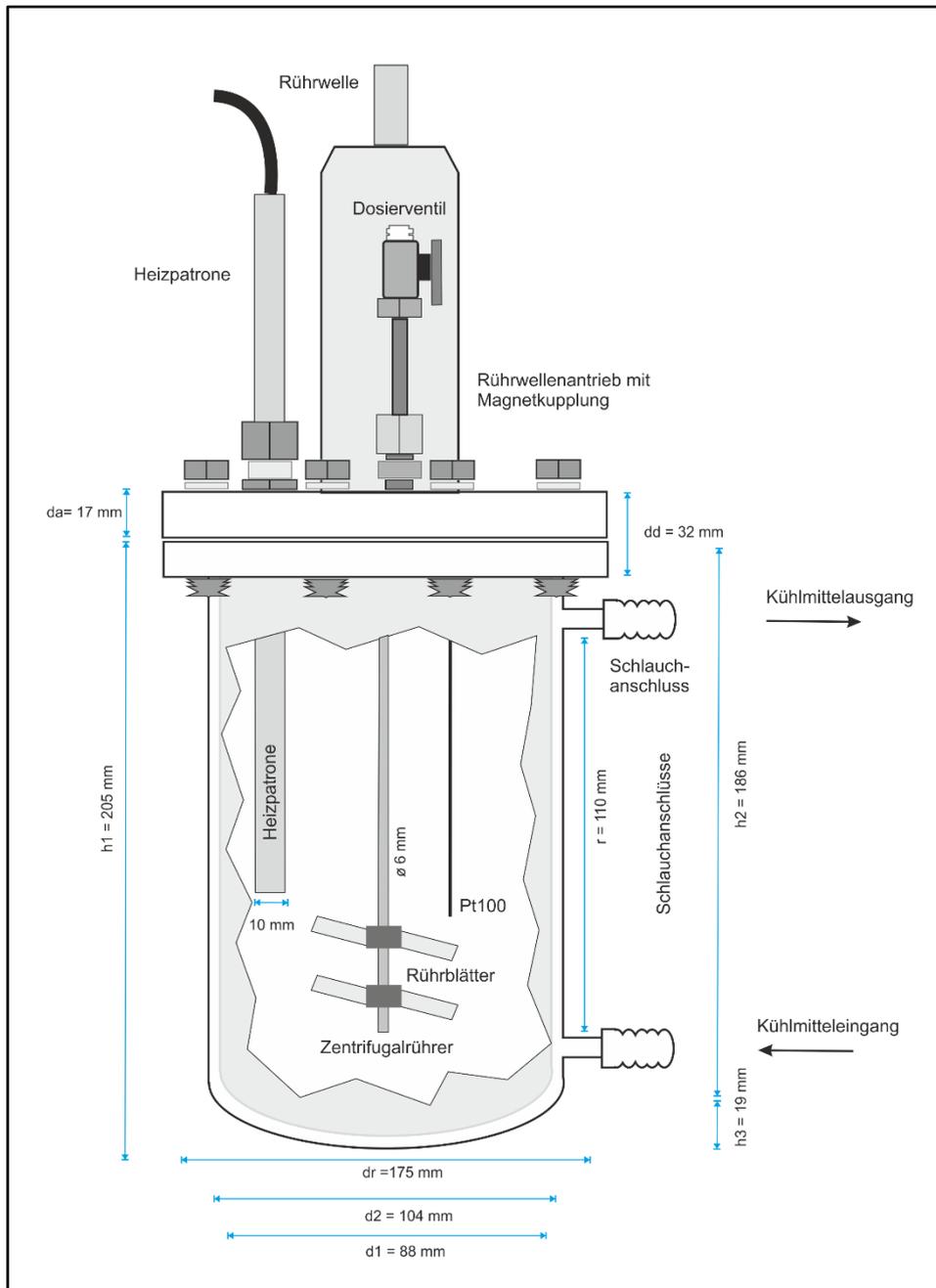


Abb. 50: Schnittzeichnung SIMReakt V1

Der verwendete Doppelmantelreaktor besteht aus nichtrostendem und säurebeständigem Stahl mit einem Füllvolumen von 950 ml. Der Innendurchmesser des Reaktors beträgt 88 mm und die Wandstärke 3 mm. Er ist für Temperaturen bis 250 °C und einen Druck von maximal 60 bar

ausgelegt. Der mit Thermofluid durchspülte Doppelmantel reicht vom Klöppelboden bis zur Deckelmanschette hoch. Der massive, ebenfalls aus Edelstahl bestehende Reaktordeckel mit einer Dicke von 17 mm wird mit insgesamt acht Gewindeschrauben M8 (DIN 933) fest an der Reaktormanschette verschraubt. Auf dem Reaktordeckel sind drei Öffnungen mit Gewinde für den Einlass verschiedener Sensoren und Ventile angebracht. Der mittig eingebaute Rührwellenantrieb mit Magnetrührkupplung lässt sich über eine Verschraubung vom Deckel trennen.

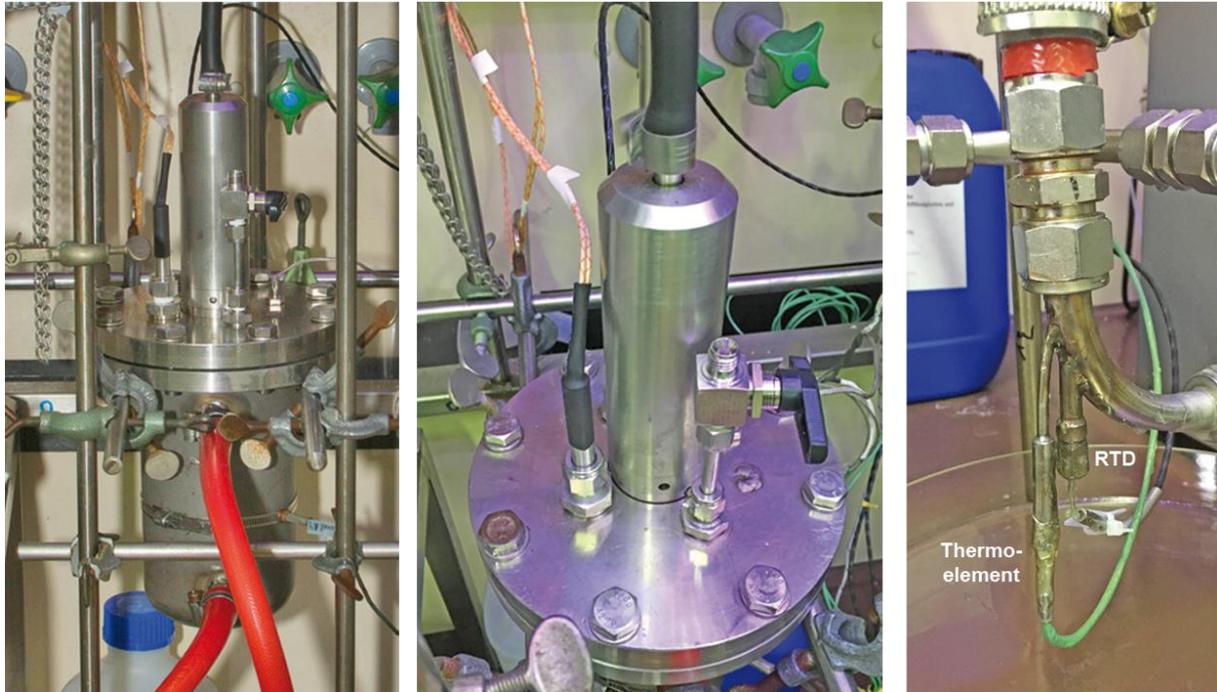


Abb. 51: SIMReakt V1 Draufsicht (links), Reaktordeckel (Mitte), Temperaturmessung am Thermostaten (rechts)

Im batch-Betrieb ist am Reaktordeckel (siehe Abb. 51 Mitte) die Heizpatrone und ein Edelstahlrohr mit einem Kugelventil verschraubt. In der dritten Öffnung ist das Widerstandsthermometer (PT100) für den Innenreaktor über eine Verschraubung mit Quetschkegel druckfest angebracht. Die Heizpatrone kann bei Bedarf durch einen Online-Sensor (z.B. Leitfähigkeitsmesszelle) ausgetauscht werden. Aufgrund der geringen Abmessungen im Reaktorinnenraum kommt ein Zentrifugalrührer mit vier 2 cm langen versetzten Rührblättern zum Einsatz. Durch eine axiale und radiale Förderung ist eine gute Durchmischung des Reaktormediums zu erwarten [110]. Die Rührblätter sind durch Madenschrauben an der Rührwelle verschraubt und können ohne großen Aufwand in ihrer Höhe verändert werden.

Der Reaktor ist durch zwei Teflonschläuche mit einem Innendurchmesser von 10 mm mit einem Wasserbad-Thermostaten der Firma Haake verbunden. Die Teflonschläuche sind mittels 1,1 cm dicker Metalloliven am Reaktoraußenmantel befestigt. Durch die flexiblen Schläuche kann der Reaktor ohne Probleme aus seiner Halterung ausgebaut und gereinigt werden. Zusätzlich minimieren Schaumstoffisolierungen an den Schläuchen den Wärmeverlust zwischen Reaktor und Thermostaten. Das Thermostat (Modell F6-B5) hat einen Arbeitstemperaturbereich von 20 bis 250 °C. Da im Rahmen dieser Arbeit Wasser als Temperierfluid zum Einsatz kommt,

ist der Temperaturbereich des Kalorimeters von 25 bis 80 °C begrenzt. Durch den Einsatz einer externen Leitungswasserkühlung können auch Kühltemperaturen unterhalb von 25 °C erreicht werden. Das Thermostat arbeitet im externen Temperiermodus. Das Widerstandsthermometer im Reaktorraum ist daher direkt am Thermostaten angeschlossen. Durch den Einsatz eines Fuzzy - Reglers (vgl. Kapitel 6.2) regelt das Thermostat in kurzer Zeit auf die eingestellte Solltemperatur bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,01$ K. Die Abfrage der Reaktortemperatur und die Festlegung des Sollwertes erfolgt über die serielle Schnittstelle direkt aus der LabVIEW-Anwendung heraus (vgl. Kapitel 9.1.3).

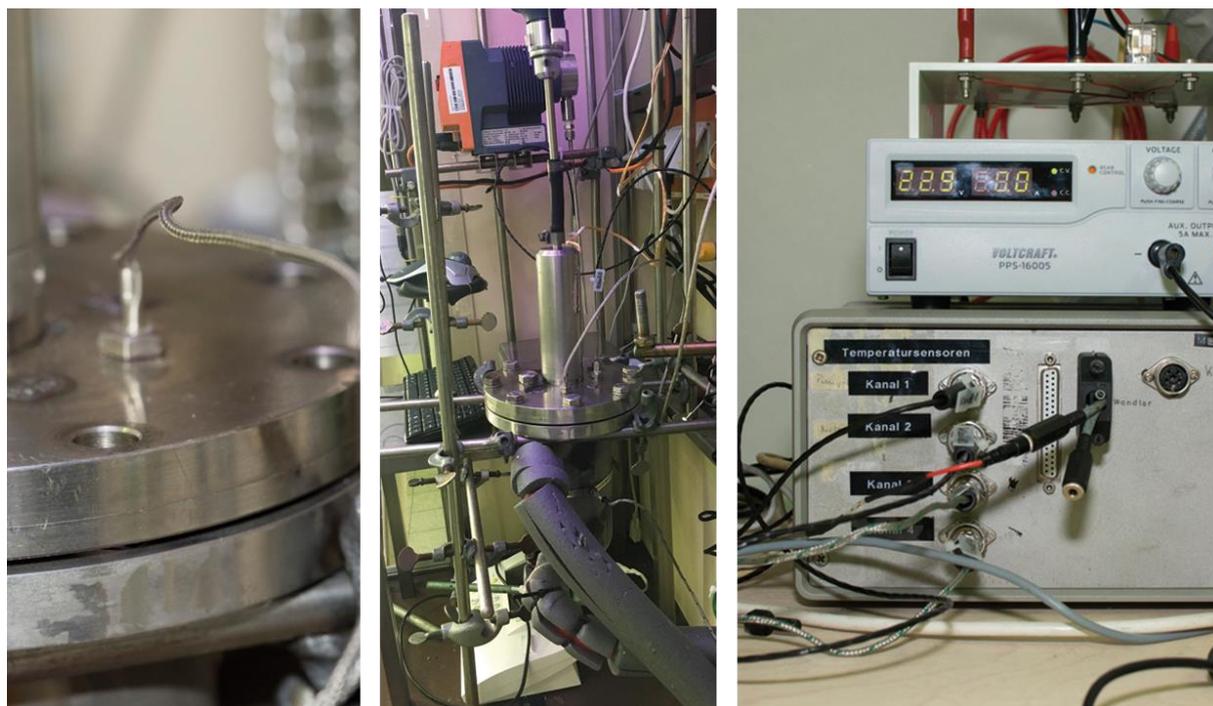


Abb. 52: Thermoelement am Reaktordeckel (links), SIMReact V1 mit Dosierpumpe (Mitte), Messbox Temperatursensoren (rechts)

Durch die Verwendung einer Magnetmembrandosierpumpe (siehe Abb. 52, Mitte) kann das Reaktionskalorimeter im halbkontinuierlichen Betrieb (semibatch) betrieben werden. Die Pumpe des Typs Gamma G/4b der Firma Prominent kann je nach Dichte des Dosiermediums eine Dosierleistung bis zu 0,20 L/h bei einem Gegendruck vom maximal 10 bar befördern. Da die untersuchten Testreaktionen bei Drücken zwischen 1 bis 2 bar durchgeführt wurden,

Tab. 6: Dosieraten in g/min und L/h für unterschiedliche Dosiermedien

Dosiermedium	Dosierate [g/min]	Dosierate [L/h]
Essigsäureanhydrid	10,0	0,56
Natronlage 1,7 N	10,0	0,57
Methanol	10,0	0,76
MMA	10,0	0,64

ergeben sich deutlich höhere Dosierleistungen (siehe Tab. 6). In Kombination mit der Laborwaage der Firma Mettler-Toledo können Dosierströme zeitlich erfasst werden. Die Einstellung der Dosierleistung der Magnetmembranpumpe erfolgt durch eine Proportionalsteuerung über den Spannungseingang des Gerätes. Durch den Einsatz eines softwareseitigen PID - Reglers (vgl. Kapitel 6.1) wird die Pumpe überwacht und auf den eingestellten Sollwert geregelt. Die Dosierung der Reaktionsmedien in dem Reaktor erfolgt wahlweise durch einen Teflonschlauch mit einem Innendurchmesser von 1 mm oder ein Edelstahlrohr mit ein Innendurchmesser von 4 mm. Die Dosierleitung ist durch ein Kugelventil zwischen Reaktor und Pumpe verschließbar (siehe Abb. 51 Mitte).

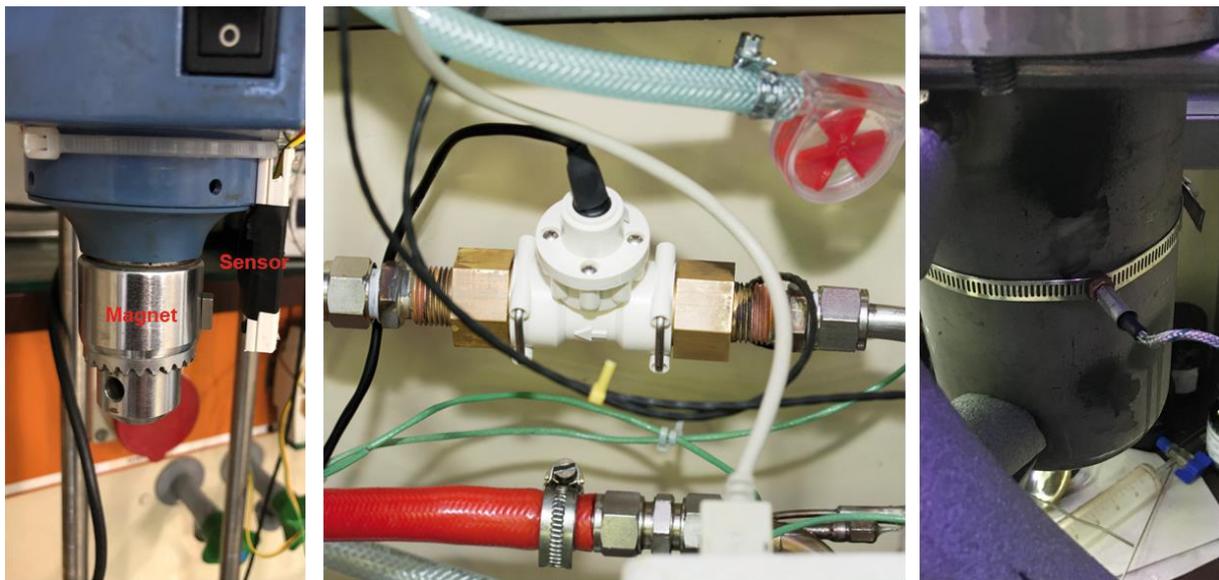


Abb. 53: Drehzahlmesser am Rührmotor (links), Durchflussmesser Temperierkreislauf (Mitte), Thermoelement am Reaktormantel (rechts)

Für die Überwachung, Steuerung und Regelung des Reaktionskalorimeters sind diverse Sensoren in der Anlage verbaut (vgl. Abb. 54). Für die Temperaturmessung im Reaktor wird ein PT100 Temperatursensor der Klasse A (T3) in einer Edelstahlhülle in einer Länge von 200 mm und einem Durchmesser von 1 mm verwendet. Im Temperierkreislauf befinden sich am Manteleingang und Mantelausgang jeweils zwei weitere PT100 Sensoren (T6, T7) mit einer Länge von 15 mm (siehe Abb. 51, rechts). Die PT100 Elemente sind in einem speziellen konzentrischen Einbau parallel zur Fließrichtung der Temperierflüssigkeit verbaut. Dieser von KÖHN [39] entwickelte Aufbau sorgt dafür, dass die Sensoren gleichmäßig von der Flüssigkeit umspült werden. Gleichzeitig kann die Wärmeleitung des Sensormetalls vernachlässigt werden. Zusätzlich zu dem Widerstandsthermometer ist ein Thermoelement des Typ K (T9, T10) parallel installiert. Die Temperatursensoren werden für die Ermittlung der mittleren Manteltemperatur sowie für die Auswertung über die Wärmebilanzkalorimetrie benötigt.

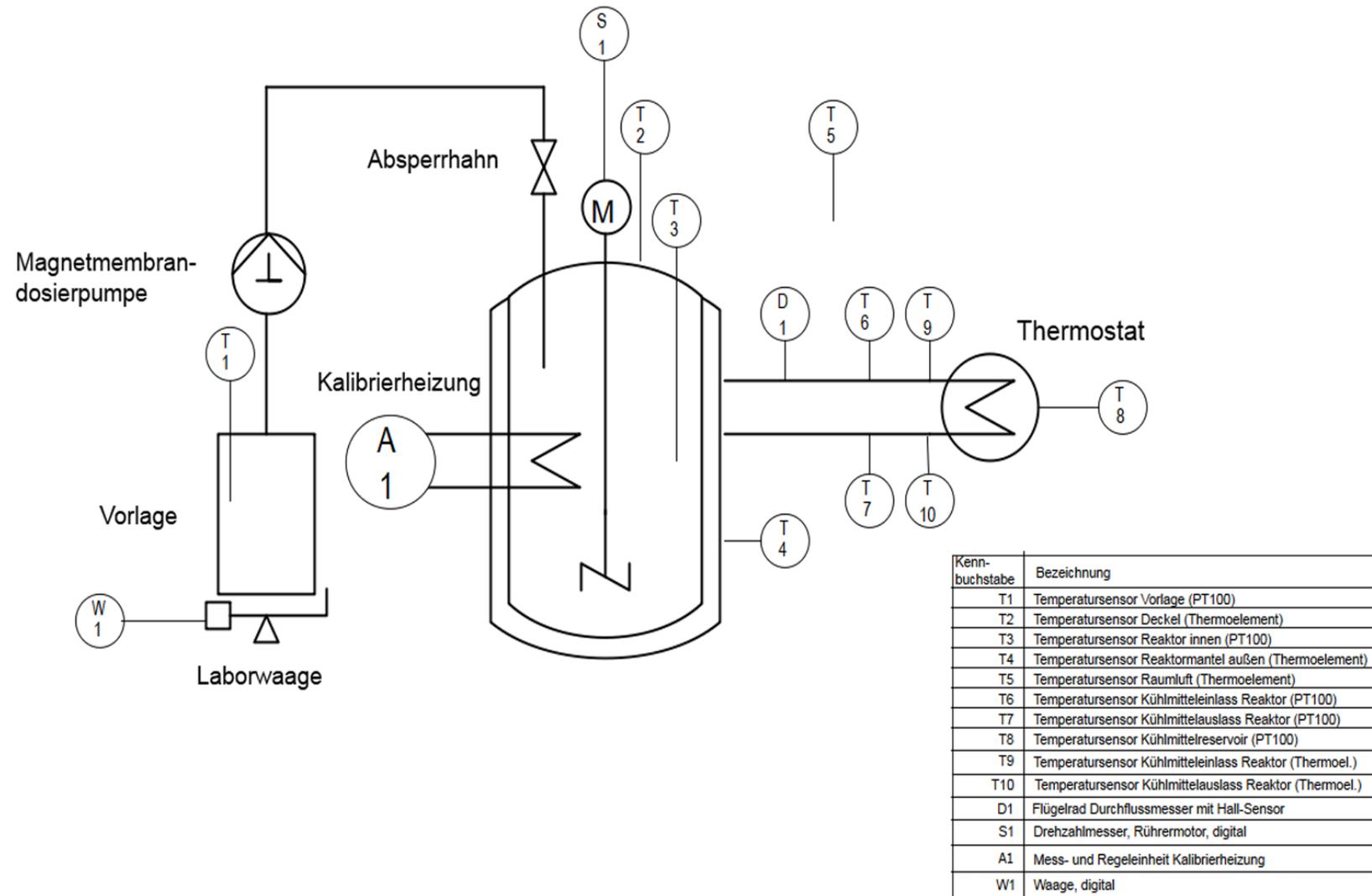


Abb. 54: RI – Fließbild SIMReakt V1 (nach DIN EN ISO 10628-1 [111])

Für die Messung des Volumen- bzw. Massenstromes des Temperierfluids ist ein Turbinendurchflussmesser (D1) im Mantelkreis zwischen Thermostat und Reaktor verbaut (siehe Abb. 53 Mitte). Die gemessene Durchflussrate ist abhängig von der Temperatur des Wassers und schwankt zwischen 4,0 bis 4,4 Liter pro Minute. Bei einem Volumen im Doppelmantel von 71,9 mL wird der Wärmeträger circa 60-mal in der Minute ausgetauscht. Die Höhe des Volumenstromes ist entscheidend für die Kühlleistung des Reaktors [38]. Ebenfalls wird er für die Auswertung über die Wärmebilanzkalorimetrie benötigt.

Am Deckel des Reaktors, sowie am Außenmantel und im Abzug sind weitere Temperatursensoren verbaut (T2, T4 und T5). Hierbei kommen Kontaktthermometer mit Schraubgewinde in Form von Thermoelementen des Typs K zum Einsatz (siehe Abb. 52 und Abb. 53). Durch ihre robuste Bauweise und geringe Trägheit werden sie für die Berechnung der Verlustleistung des Reaktors über den Deckel und am Außenmantel benötigt (siehe auch Abschnitt 8.3). Ein zusätzliches PT100 Element (T1) kann für die Messung der Temperatur der Dosiervorlage verwendet werden.

Für die Kalibrierung wird eine Heizpatrone (A1) im Edelstahlmantel mit einer Länge von 200 mm und einem Durchmesser von 10 mm verwendet. Die Heizpatrone ist druckfest mit dem Reaktordeckel verschraubt und hat eine Leistung von 70 Watt bei einer beheizten Fläche von 7 cm^2 . Als Stromquelle für die Heizpatrone kommt ein digitales Netzteil der Firma Voltcraft mit einer Gesamtleistung von 360 Watt zum Einsatz. Die Steuerung der Heizleistung wird über einen Proportionalregler am Netzteil durchgeführt. Hierzu erfolgt die Messung der elektrischen Leistung an der Heizpatrone durch eine selbst entwickelte und gebaute Leistungsmessbox:

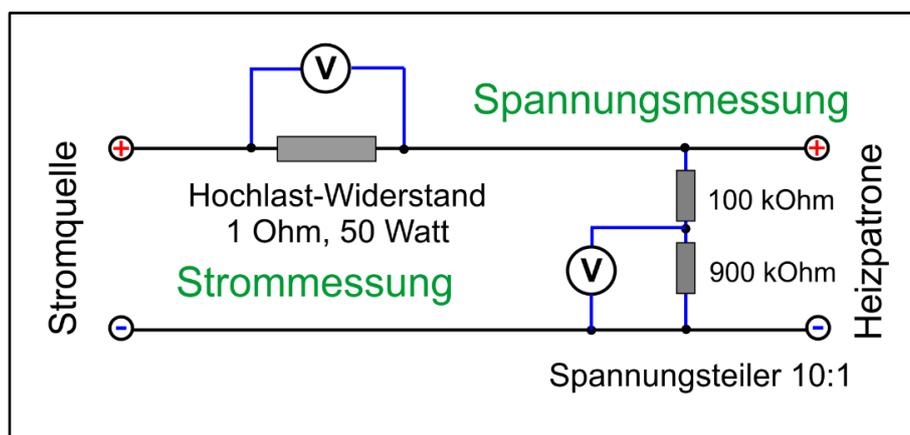


Abb. 55: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Leistungsmessbox

Die Messung der Stromstärke wird dabei durch den Spannungsabfall an einem Hochleistungswiderstand bestimmt. Durch Verwendung eines Spannungsteilers kann die an der Heizpatrone anliegende Spannung um den Faktor 10 verringert werden. Dies ist erforderlich, um die Spannung anschließend über einen AD-Wandler verarbeiten zu können (vgl. Abschnitt 9.1.3). Über den Einbau eines Hallensors und eines rotierendem Neodym - Magneten am Rührerkopf

erfolgt die Bestimmung der Drehzahl berührungsfrei (siehe Abb. 53, links). Ein mit dem Hallsensor gekoppelter Digitalzähler wertet den Drehimpuls aus. Dieser kann anschließend über die PC-Schnittstelle verarbeitet werden.

9.1.2 Ermittlung der Reaktorkennzahlen

Für die Auslegung und den sicheren Betrieb eines Versuchsreaktors ist die Kenntnis über die Stoff- und Wärmeströme im Bilanzraum von großer Bedeutung. Insbesondere sind dabei folgende Fragen zu klären [19, 39]:

1. Welcher Reaktortyp und welche Betriebsform eignen sich für die zu untersuchenden Testreaktionen?
2. Welche Abmessung muss der eingesetzte Reaktor haben?
3. Welche Reaktionsbedingungen und Rezepturen sind zu wählen, damit die Wärmeproduktion der Kapazität der geplanten Anlage entspricht?
4. Wie effektiv kann die Reaktionswärme abgeführt werden?

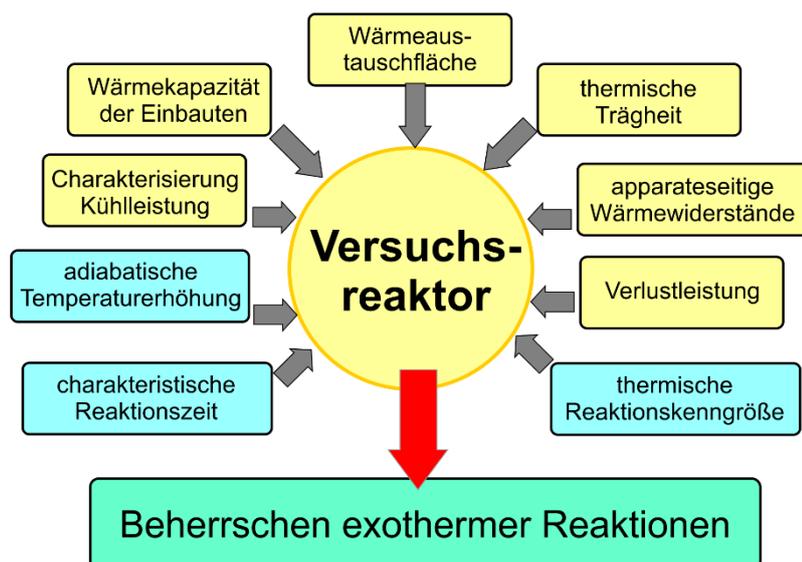


Abb. 56: Auswahl von dimensionslosen Kennzahlen und thermodynamischen Größen
(blau: Reaktion, gelb: Reaktoreinbauten)

Zur Beantwortung der Leitfragen 2 - 4 lassen sich in der chemischen Reaktionstechnik gängige dimensionslose Kennzahlen und thermodynamische Größen anwenden [39, 112, 113]. Die wichtigsten Kennzahlen sind daher in Abb. 56 dargestellt und werden im folgenden Abschnitt berechnet:

Die Berechnung der *Wärmeaustauschfläche* ohne die Berücksichtigung von Trombenbildung [114] lässt sich aus den geometrischen Abmessungen des Stahlreaktors (siehe Abb. 50) vornehmen. Für die zylindrische Innenfläche des Reaktors unter Berücksichtigung des Klöppelbodens ergibt sich unter der Verwendung der DIN 28011 [115]:

$$A_{Innen,M} = 2 \cdot \pi \cdot r_{Innen} \cdot h_2 \quad \text{Gl. 9.1}$$

$$A_{Innen,B} \approx 0,99 \cdot (r_{Außen} - 2 \cdot d_{Wand})^2 \quad \text{Gl. 9.2}$$

$$A_{Innen} = A_{Innen,M} + A_{Innen,B} = 535 \text{ cm}^2 \quad \text{Gl. 9.3}$$

Die für die Berechnung der Verlustleistung benötigte Fläche des Außenmantels ohne Deckel und Manschette ergibt sich analog zu den Gleichungen Gl. 9.1 und Gl. 9.2:

$$A_{Aussen} = 2 \cdot \pi \cdot r_{Aussen} \cdot h_2 + 0,99 \cdot r_{Außen}^2 \quad \text{Gl. 9.4}$$

$$A_{Aussen} = 635 \text{ cm}^2$$

Für die Berechnung der Deckelfläche und Manschette ohne Berücksichtigung der Verschraubungen und Rührgondel ergibt sich:

$$A_{Deckel+M.} = \pi \cdot r_{Deckel}^2 + 2 \cdot \pi \cdot r_{Deckel} \cdot h_{Manschette} \quad \text{Gl. 9.5}$$

$$A_{Deckel+M.} = 471 \text{ cm}^2$$

Unter Berücksichtigung des Reaktorvolumens V_R bzw. der Füllhöhe h_F des Reaktors lässt sich nun die Wärmeaustauschfläche $A_{R \rightarrow M}$ mit folgender Formel berechnen:

$$V_R = \pi \cdot r_{Innen}^2 \cdot (h_F - h_3) + 0,1 \cdot (r_{Aussen} - 2 \cdot d_{Wand})^3 \quad \text{Gl. 9.6}$$

$$h_F = \frac{V_R - 0,1 \cdot (r_{Aussen} - 2 \cdot d_{Wand})^3}{\pi \cdot r_{Innen}^2} + h_3 \quad \text{Gl. 9.7}$$

$$A_{R \rightarrow M} = 2 \cdot \pi \cdot r_{Innen} \cdot h_F + 0,99 \cdot (r_{Außen} - 2 \cdot d_{Wand})^2 \quad \text{Gl. 9.8}$$

Die Berechnung der *spezifischen Wärmekapazität der Reaktoreinbauten* $C_{P,E}$ wird zunächst aus den Massen der verbauten Komponenten und der spezifischen Wärmekapazitäten der Werkstoff abgeschätzt. Für ein System mehrerer Komponenten berechnet sich die gesamte Wärmekapazität C_P aus der Summe der Wärmekapazitäten $C_{P,i}$ der Einzelkomponenten:

$$C_{P,E} = \sum m_i \cdot c_{P,i} \quad \text{Gl. 9.9}$$

Tab. 7: Übersicht der Reaktoreinbauten in Verbindung mit deren Massen und spez. Wärmekapazitäten

Bauteil	Werkstoff	$c_{p,i}$ [J / kg K] [116, 117]	Masse [kg]
Reaktor	X 5 CrNi 18-10	500	4,640
Deckel inkl. Schraubgewinde	X 5 CrNi 18-10	500	2,997
Rührer mit Welle	X 5 CrNi 18-10	500	0,268
Heizpatrone	X 5 CrNi 18-10	500	0,100
Schrauben mit Muttern	Niro V4A	500	0,282

Gemäß Gl. 9.9 ergibt sich unter der Verwendung der Daten in Tab. 7 eine Wärmekapazität der Reaktoreinbauten $C_{P,E}$ von 4144 J/K. Die experimentelle Bestimmung von $C_{P,E}$ wird über den Eintrag einer definierten Wärmemenge in Wasser bestimmt. Dazu wurde 804,48 g Wasser im Reaktor auf 30 °C Solltemperatur geregelt. In einer Zeit von 600 s wurde eine Wärmeleistung von 30 Watt über eine Heizpatrone in die Reaktorvorlage eingebracht. Durch das Auftragen der Wärmeenergie $Q_{elektrisch}$ gegen die Temperatur im Reaktor kann aus der Steigung der Geraden die Wärmekapazität der Reaktormasse und der Reaktoreinbauten berechnet werden:

$$C_{P,R,i} = \sum \frac{dQ_i}{dT} = \frac{dQ_{RM}}{dt} + \frac{dQ_{P,i}}{dt} \quad \text{Gl. 9.10}$$

Da die Wärmekapazität der Reaktormasse $C_{R,M}$ bekannt ist, wird durch das Umstellen der Gl. 9.10 die Wärmekapazität der Reaktoreinbauten ermittelt:

Tab. 8: Ergebnisse der experimentellen Bestimmung der Wärmekapazität der Reaktoreinbauten

Versuch	m(H ₂ O) [g]	$C_{P,R,i}$ [J/K]	R^2 [1]	$C_{R,M}$ [J/K]	$C_{P,E}$ [J/K]
3008_16_01_A	804,48	3859	0,9982	3377	482
3008_16_01_B	804,48	3804	0,9984	3377	427
3008_16_01_C	804,48	3873	0,9982	3377	496

Für die experimentell ermittelte Wärmekapazität der Reaktoreinbauten $C_{P,E}$ ergibt sich als Mittelwert 468 J/K \pm 36 J/K bei einer spezifischen Wärmekapazität von H₂O von 4198 J/(kg·K). Für die *Berechnung des Gesamtwärmewiderstandes* zwischen der Außenseite des Reaktors und der Innenseite hin zur Reaktionsmasse kann die PECLET'sche Gleichung [110] herangezogen werden (vgl. Kapitel 8.2):

$$\frac{1}{(k_W)_{R \rightarrow M}} = \frac{1}{\alpha_R} + \frac{d_{R,W}}{\lambda_{R,W}} + \frac{1}{\alpha_M} \quad \text{Gl. 9.11}$$

Darin bedeuten:

$(k_W)_{R \rightarrow M}$:	Gesamtwärmeübergangskoeffizient Reaktor \rightarrow Mantel [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]
α_R	:	Wärmeübergangskoeffizient Reaktionsmasse \rightarrow Wand [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]
$d_{R,W}$:	Wandstärke des Mantels [m]
$\lambda_{R,W}$:	Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwand [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
α_M	:	Wärmeübergangskoeffizient Mantel \rightarrow Thermofluid [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]

Während sich die Wärmeübergangszahl der Reaktorwand α_M aus Literaturdaten gut berechnen lässt, wird die Wärmeübergangszahl α_R zwischen der Reaktormasse und Reaktorwand von den Strömungsverhältnissen im Reaktor, des Reaktionsmediums, der Geometrie der Rührers und der Rührerdrehzahl beeinflusst [41, 118]. Die Wärmeübertragung kann hierbei durch die Einführung einer dimensionslosen Kennzahl, der NUSSELT - Zahl ausgedrückt werden [55]:

$$Nu_R = \frac{\alpha_R \cdot d_{R,Rühr}}{\lambda_{R,W}} \quad \text{Gl. 9.12}$$

Darin bedeuten:

Nu_R	:	NUSSELT-Zahl des Reaktorraumes [-]
α_R	:	Wärmeübergangskoeffizient Reaktionsmasse \rightarrow Wand [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]
$d_{R,Rühr}$:	Rührerdurchmesser [m]
$\lambda_{R,W}$:	Wärmeleitfähigkeit des Reaktorwand [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

Um den Einfluss des Reaktionsmediums und der Strömungsdynamik im Reaktor zu berücksichtigen, führt man weitere dimensionslose Kennzahlen ein. Die REYNOLDS-Zahl gibt hierbei das Strömungsverhalten im Reaktor wieder. Durch die Einführung der PRANDTL-Zahl kann der Einfluss der Viskosität und der Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsmediums dargestellt werden (Nusselt-Näherung) [44]:

$$Nu_R = c \cdot Re_R^m \cdot Pr_R^n \cdot \left(\frac{\eta_{RM}}{\eta_{Wand}} \right)^e \quad \text{Gl. 9.13}$$

$$Re_R = \frac{\rho_{RM} \cdot N_R \cdot (d_{R,Rühr})^2}{\eta_{RM}} \quad \text{Gl. 9.14}$$

$$Pr_R = \frac{\eta_{RM} \cdot c_{P,RM}}{\lambda_{RM}} \quad \text{Gl. 9.15}$$

Darin bedeuten:

η_{RM}	:	dynamische Viskosität der Reaktionsmasse [Pa·s]
η_{Wand}	:	dynamische Viskosität des Flüssigkeitsfilms an der Reaktorwand [Pa·s]
c, m, n, e	:	dimensionslose Koeffizienten [-]
Re_R	:	REYNOLDS-Zahl des Reaktors [-]
Pr_R	:	PRANDTL-Zahl des Reaktors [-]
$c_{p, RM}$:	spezifische Wärmekapazität des Reaktionsmediums [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
λ_{RM}	:	Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsmasse [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
N_R	:	Rührerdrehzahl im Reaktor [s^{-1}]
$d_{R, Rühr}$:	Rührerdurchmesser [m]
ρ_{RM}	:	Dichte der Reaktionsmasse [$kg \cdot m^{-3}$]



Abb. 57: Zweiblättriger Zentrifugalrührer. Rührblätter mit 5 cm Durchmesser, 90° versetzt

Für die Berechnung der NUSSELT-Zahl können die benötigten Koeffizienten aus Tabellenwerken entnommen werden [102, 118, 119]. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass in Gl. 9.13 die dynamische Viskosität der Reaktormasse und des Flüssigkeitsfilms an der Reaktorwand gleich groß sind [55].

Die Wärmeleitung zwischen Mantel und Thermofluid kann vereinfacht wie bei einem längs angeströmten Zylinder beschrieben werden [46]. Bei Vorliegen einer laminaren Strömung ($Re_L < 10^5$) im Zwischenmantel wird die Wärmeübertragung analog zu Gl. 9.12 über die dimensionslose Kennzahl Nu_L ausgedrückt:

$$Nu_L = \frac{\alpha_M \cdot L}{\lambda_{TF}} \quad \text{Gl. 9.16}$$

Darin bedeuten:

Nu_L	:	NUSSELT-Zahl des Mantels (längs angeströmter Zylinder) [-]
α_M	:	Wärmeübergangskoeffizient Mantel zum Thermofluid [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$]
L	:	Höhe der Reaktorwand (Strömungsweg) [m]
λ_{TF}	:	Wärmeleitfähigkeit des Thermofluides [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

Über die Einführung der Kennzahlen Re_L und Pr_L erfolgt die Berechnung der NUSSELT - Zahl Nu_L für den längs angeströmten Zylinder:

$$Nu_L = 0,644 \cdot \sqrt[3]{Pr_L} \cdot \sqrt{Re_L} \quad \text{Gl. 9.17}$$

$$Re_L = \frac{c \cdot L \cdot \rho_{TF}}{\eta_{TF}} \quad \text{Gl. 9.18}$$

$$Pr_L = \frac{\eta_{TF} \cdot c_{P,TF}}{\lambda_{TF}} \quad \text{Gl. 9.19}$$

Darin bedeuten:

Re_L	:	REYNOLDS - Zahl des Mantels [-]
Pr_L	:	PRANDTL - Zahl des Mantels [-]
c	:	Strömungsgeschwindigkeit des Thermofluides [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
ρ_{TF}	:	Dichte des Thermofluides [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
η_{TF}	:	dynamische Viskosität des Thermofluides [Pa·s]
$c_{P,TF}$:	spezifische Wärmekapazität des Thermofluides [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
λ_{TF}	:	Wärmeleitfähigkeit des Thermofluides [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

Exemplarisch soll an dieser Stelle die Berechnung des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten $(k_W)_{R \rightarrow M}$ mit der oben beschriebenen NUSSELT - Näherung aufgezeigt werden. Zunächst erfolgt die Berechnung der REYNOLDS - Zahl Re_R (Gl. 9.14) unter Verwendung des Rührerdurchmessers von $d = 0,05$ m und der physikalischen Stoffdaten der Reaktionsmasse (verdünnte Essigsäure) bei Vorgabe der gemessenen Rührerdrehzahl N_R :

$$Re_R = \frac{\rho_{RM} \cdot N_R \cdot (d_{R,Rühr})^2}{\eta_{RM}} = \frac{988,27 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 3,33 \text{ s}^{-1} \cdot 0,0025 \text{ m}^2}{0,670 \text{ mPa} \cdot \text{s}} = 20.690$$

Im nächsten Schritt wird durch die Gl. 9.15 die PRANDTL-Zahl ermittelt:

$$Pr_R = \frac{\eta_{RM} \cdot c_{P,RM}}{\lambda_{RM}} = \frac{0,350 \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot 1622 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}}{0,129 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}} = 4,401$$

Unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse ($Re_R < 10^5$) und der Rührergeometrie (vgl. Abb. 57) erhält man aus der Literatur [55, 120] die Koeffizienten $c = 0,26$; $m = 0,6$; $n = 0,37$ und $e = 0,25$. Über die Berechnung der NUSSELT - Zahl kann nun die Wärmeübergangszahl α_R berechnet werden:

$$Nu_R = c \cdot Re_R^m \cdot Pr_R^n \cdot \left(\frac{\eta_{RM}}{\eta_{Wand}} \right)^e = 0,26 \cdot 20690^{0,6} \cdot 4,401^{0,37} \cdot 1 = 147,8$$

$$\alpha_R = \frac{Nu_R \cdot \lambda_{RM}}{d_R} = \frac{147,8 \cdot 0,129 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}}{0,05 \text{ m}} = 450,9 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1}$$

Im nächsten Schritt folgt nun die Berechnung der mantelseitigen Wärmeübergangszahl α_M . Hierzu werden die physikalischen Parameter und die Strömungsgeschwindigkeit des Thermofluides (Wasser) in die Gl. 9.17 bis Gl. 9.19 eingesetzt:

$$Re_L = \frac{c \cdot L \cdot \rho_{TF}}{\eta_{TF}} = \frac{0,888 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,205 \text{ m} \cdot 977,78 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}{0,404 \text{ mPa} \cdot \text{s}} = 44.060$$

$$Pr_L = \frac{\eta_{TF} \cdot c_{P,TF}}{\lambda_{TF}} = \frac{0,404 \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot 4188 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}}{0,660 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}} = 2,564$$

$$Nu_L = 0,644 \cdot \sqrt[3]{Pr_L} \cdot \sqrt{Re_L} = 585,033$$

Abschließend wird α_M durch das Einsetzen der Kennzahlen in Gl. 9.16 ermittelt:

$$\alpha_M = \frac{Nu_L \cdot \lambda_{TF}}{L} = \frac{585,033 \cdot 0,660 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}}{0,205 \text{ m}} = 42.810 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1} \quad \text{Gl. 9.20}$$

Im letzten Schritt kann der Gesamtwärmeübergangskoeffizient $(k_W)_{R \rightarrow M}$ durch das Umstellen der Gl. 9.11 berechnet werden:

$$(k_W)_{R \rightarrow M} = \left(\frac{1}{\alpha_R} + \frac{0,003 \text{ m}}{15 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1}} + \frac{1}{\alpha_M} \right)^{-1} = 339 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1} \quad \text{Gl. 9.21}$$

In der Tab. 9 sind die Gesamtwärmeübergangskoeffizienten jeweils für ein anorganisches (Wasser) und ein organisches Lösemittel (Toluol) als Reaktionsmasse berechnet. Die experimentell ermittelten Werte sind den berechneten Daten gegenübergestellt:

Tab. 9: Berechnung des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten für verschiedene Lösemittelsysteme mittels der Nusselt-Näherung

Versuch	Löse- mittel	ϑ_{Soll} [°C]	α_R [W m ⁻² K ⁻¹]	Nu_R [-]	α_M [W m ⁻² K ⁻¹]	Nu_L [-]	$(k_W)_{R \rightarrow M}$ berechnet [W m ⁻² K ⁻¹]	$(k_W)_{R \rightarrow M}$ exp. [W m ⁻² K ⁻¹]
2709_16_01	H ₂ O	25	1363	132	1104	374	544	597
2007_17_01	H ₂ O	35	1387	126	1140	378	556	681
1606_17_02	H ₂ O	45	1462	131	1189	386	579	720
2607_17_02	Toluol	70	451	175	1884	585	339	317
2108_17_01	Toluol	70	503	195	1848	574	367	263
2408_17_01	Toluol	70	511	198	1894	588	373	289

Zur Beurteilung der *thermischen Trägheit* des reaktionskalorimetrischen Systems können die in Kapitel 5.2 eingeführten Zeitkonstanten herangezogen werden. Zunächst wird die Wandzeitkonstante $\tau_{R,w}$ (Gl. 5.32) aus der Reaktorwanddicke $d_{R,w}$, der Dichte des Mantels $\rho_{R,w}$, der spezifischen Wärmekapazität des Mantels $c_{p,R,w}$ und der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{R,w}$ berechnet [117]:

$$\tau_{R,w} = \frac{(0,003 \cdot m)^2 \cdot 7900 \text{ kg} \cdot m^{-3} \cdot 500 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot K^{-1}}{15 \text{ W} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}} = 3 \text{ s}$$

Die Zeitkonstante des Systems τ_{Sys} (Gl. 5.30), die sich aus der Summe τ_{Bauteile} (Gl. 5.28) und τ_R (Gl. 5.29) zusammensetzt, wird entsprechend der Versuchsbedingungen und der Vorlagen im Reaktor individuell berechnet (siehe Tab. 10). Hierbei wird die Wärmekapazität der Reaktionsmasse $C_{R,Rm}$ aus der Gesamtmasse des Reaktorinhaltes $m_{R,Rm}$ und der spezifischen Mischwärmekapazität $c_{p,R,Rm}$ der vorliegenden Stoffspezies ermittelt:

$$C_{R,Rm} = \left(\sum w_i \cdot c_{p,i} \right) \cdot m_{R,Rm} \quad \text{Gl. 9.22}$$

Darin bedeuten:

w_i : Massenanteil der Stoffspezies i in der Reaktionsmasse [%]

$c_{p,i}$: spezifische Wärmekapazität der Stoffspezies [J·kg⁻¹·K⁻¹]

Die Wärmekapazität der Reaktoreinbauten $C_{R,Bauteile}$ wird aus der experimentell ermittelten Gesamtwärmekapazität des kalorimetrischen Systems $C_{K,sys}$ berechnet:

$$C_{R,Bauteile} = C_{K,sys} - C_{R,Rm} \quad \text{Gl. 9.23}$$

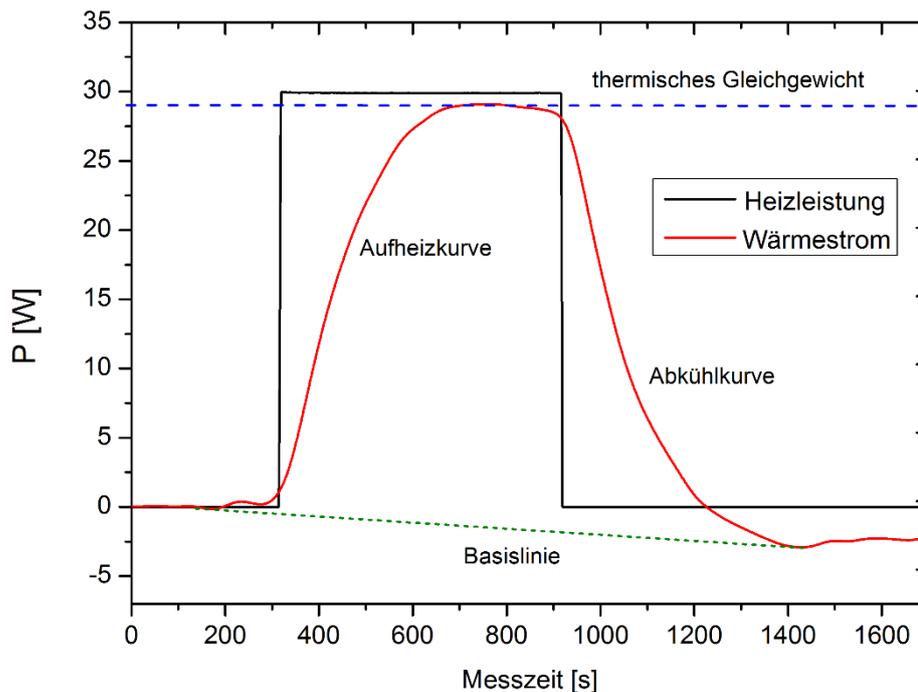


Abb. 58: Elektrisch erzeugte Sprungfunktion im Vergleich mit der kalorimetrisch ermittelten Aufheiz- und Abkühlkurve (Versuch 0703_17_01)

Im letzten Schritt wird nun die Zeitkonstante des kalorimetrischen Systems τ_{Kal} unter Anwendung der 2-Punkt-Methode aus der elektrisch erzeugten Sprungfunktion gemäß Gl. 5.36 bestimmt. Aus der charakteristischen Form der Aufheiz- und Abkühlkurve (siehe Abb. 58) können durch die Separation der beiden Kurvenverläufe die Zeitkonstanten $\tau_{Aufheizphase}$ und $\tau_{Abkühlphase}$ berechnet werden. Dies geschieht automatisch durch einen Algorithmus, der die Steigung beider Kurvenäste zwischen Basislinie und dem thermischen Gleichgewicht ($\dot{Q}_{Heiz} = \dot{Q}_{Kond}$) analysiert und auftrennt (siehe Abb. 61). Aufgrund unterschiedlicher Basislinien vor und nach dem Heizleistungseintrag muss eine Basislinienkorrektur (grüne Linie in Abb. 58) durchgeführt werden [100]. Die Basislinienkorrektur wird durch eine vertikale Verschiebung der Wärmestromkurve ausgeführt. Die Ausgleichsfunktion (grüne Linie) errechnet sich aus den Wärmeströmen, die vor und nach dem Heizleistungseintrag im thermischen Gleichgewicht im Bereich der Solltemperatur vorhanden sind. Die Bereiche, durch die eine Ausgleichsfunktion mit der 2-Punkt-Kalibrierung bestimmt wird, muss der Bediener der LabVIEW® Anwendung manuell festlegen (siehe Abb. 59). Abschließend ermittelt die Anwendung τ_{Kal} durch den Mittelwert aus $\tau_{Aufheizphase}$ und $\tau_{Abkühlphase}$. Um die Ergebnisse zu reproduzieren, wird für jede kalorimetrische Messung die Zeitkonstante des Kalorimeters durch zwei von einander unabhängige, elektrisch erzeugte Sprungfunktionen bestimmt. Die berechneten Daten sind in Tab. 10 zusammengefasst.

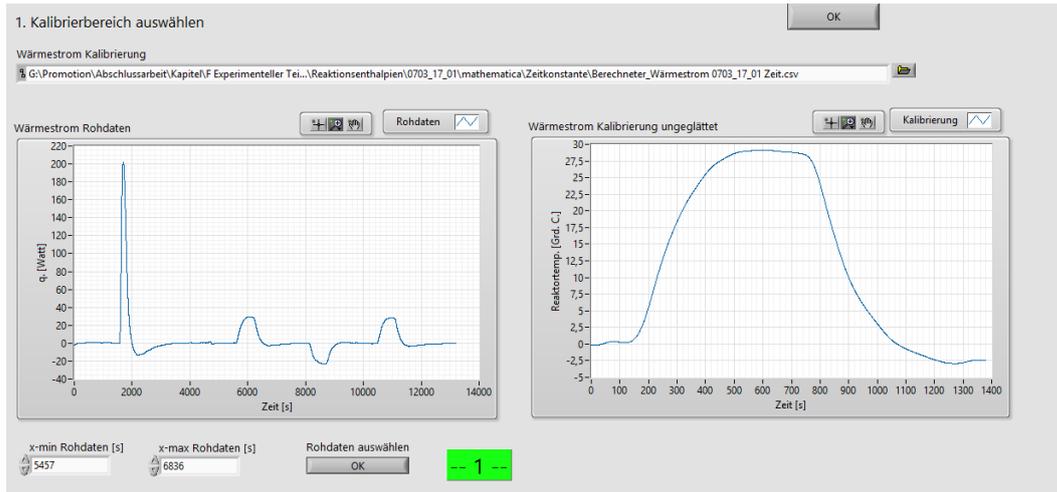


Abb. 59: Programm 2-Punkt-Methode, Schritt 1: Sprungfunktion auswählen

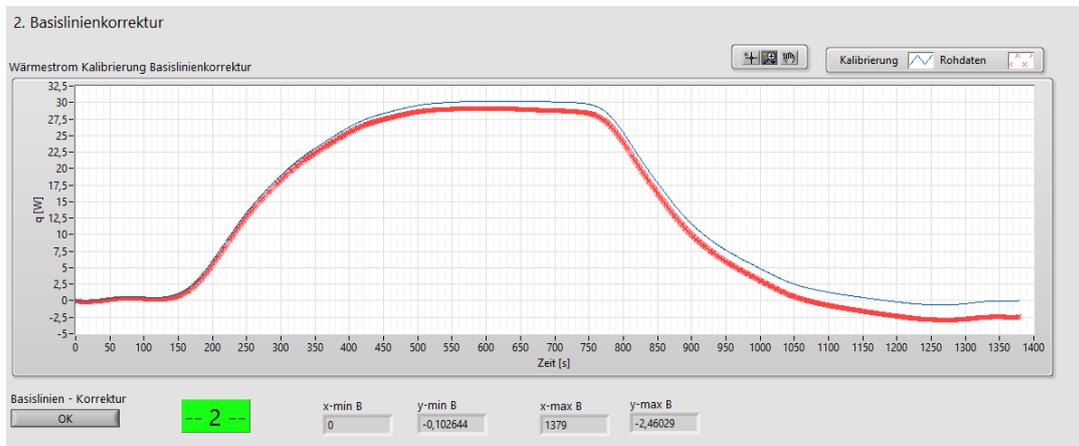


Abb. 60: Programm 2-Punkt-Methode, Schritt 2: automatische Basislinien-Korrektur

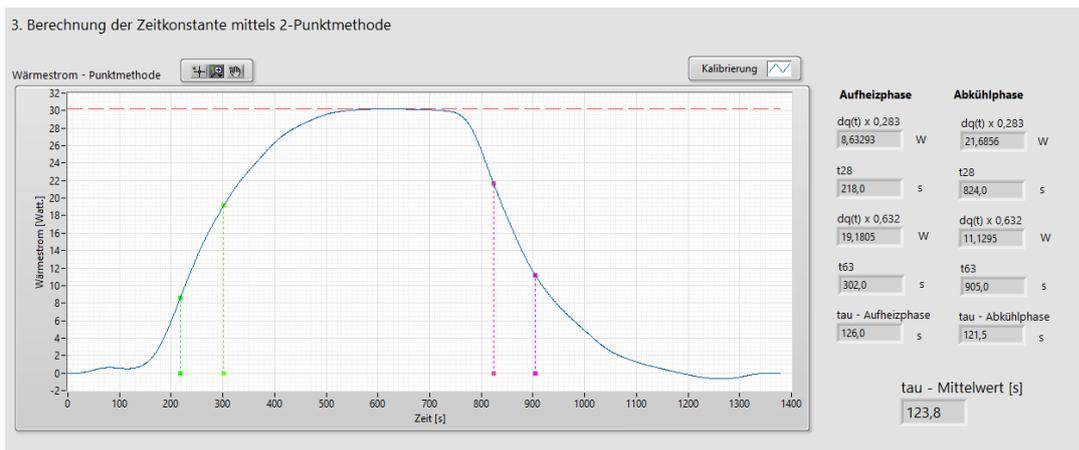


Abb. 61: Programm 2-Punkt-Methode, Schritt 3: Berechnung von τ_{Kal}

Tab. 10: Zeitkonstanten des kalorimetrischen Systems für verschiedene Stoffspezies und Reaktionsmassen

Versuch	Vorlage	ϑ_{SOLL} [°C]	$C_{K,\text{Sys}}$ [J/K]	$K_w \cdot A$ [W/K]	τ_{Sys} [s]	$c_{p,\text{RM}}$ [J/kg K]	$m_{\text{R,Rm}}$ [kg]	$C_{\text{R,Bauteile}}$ [J/K]	τ_{Bauteile} [s]	τ_{R} [s]	τ_{Kal} [s]	$\Delta\tau_{\text{Kal}}$ [s]
2709_16_01	H ₂ O, ESA	25,0	3784	26,060	145	3816	0,8652	482	19	127	139	± 7
2007_17_01	H ₂ O, ESA	35,0	3603	28,748	125	3886	0,8174	427	15	110	114	± 4
2208_16_02	H ₂ O, ESA	45,0	3492	26,635	131	3886	0,8087	350	13	118	118	± 3
1606_17_02	H ₂ O, ESA	45,0	3530	30,006	118	3883	0,8051	404	13	104	109	± 5
0703_17_01	EA, NaOH	35,0	4373	33,010	132	4152	1,0072	191	6	127	125	± 4
0603_17_02	EA, NaOH	35,0	4407	33,662	131	4148	1,0024	249	7	124	125	± 4
1512_16_01	EA, NaOH	45,0	4080	31,523	129	4107	0,8311	667	21	108	117	± 7
1612_16_01	EA, NaOH	55,0	4323	34,951	124	4106	0,8267	929	27	97	116	± 7
0806_17_01	MetOH, ESA	25,0	1650	16,289	101	2032	0,5452	542	33	68	99	± 3
0906_17_01	MetOH, ESA	35,0	1717	17,695	97	2032	0,5462	607	34	63	87	± 2
1506_17_02	MetOH, ESA	45,0	1822	18,801	97	2031	0,5423	720	38	59	88	± 2
1307_17_03	MetOH, ESA	35,0	1270	18,874	67	1877	0,5966	150	8	59	81	± 4
2607_17_02	MMA, Toluol	70,0	1826	14,927	122	1622	0,8198	496	33	89	112	± 11
2707_17_01	MMA, Toluol	70,0	1945	15,889	122	1629	0,7133	783	49	73	113	± 10
2108_17_01	MMA, Toluol	70,0	1505	11,115	135	1659	0,7336	288	26	110	130	± 7
2408_17_01	MMA, Toluol	70,0	1544	12,303	125	1663	0,7387	316	26	100	124	± 8

Die Charakterisierung der Kühlleistung des Versuchsreaktors im batch-Betrieb kann durch die modifizierte STANTON-Zahl St dargestellt werden. Sie gibt das Verhältnis aus dem abgeführten Wärmestrom \dot{Q}_{Kond} und der Wärmeakkumulation \dot{Q}_{Akku} normiert auf eine charakteristische Reaktionszeit wieder. In diesem Zusammenhang wird auch die Zeitkonstante der Kühlung τ_K eingeführt:

$$St = \frac{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M} \cdot t_{charakt.}}{C_{R,Rm}} \quad \text{Gl. 9.24}$$

$$\tau_K = \frac{C_{R,Rm}}{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}} \quad \text{Gl. 9.25}$$

Darin bedeuten:

$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$:	Wärmedurchgangswert vom Reaktor zum Mantel [W/K]
$t_{charakt.}$:	charakteristische Reaktionszeit bis zum Erreichen eines bestimmten Umsatzes [s]
$C_{R,Rm}$:	Wärmekapazität der Reaktormasse [J/K]
τ_K	:	Zeitkonstante der Kühlung

Bei der Aufstellung der STANTON - Zahl gemäß Gl. 9.24 wird vereinfacht angenommen, dass sich die Dichte und die Wärmekapazität der Reaktionsmasse während der Reaktion nicht ändern. Der Wärmedurchgangswert vom Reaktor soll ebenfalls konstant bleiben [38]. Die Bestimmung der charakteristischen Reaktionszeit $t_{charakt.}$ kann über die Berechnung der dimensionslosen DAMMKÖHLER - Zahl DaI erster Art erfolgen. Sie stellt das Verhältnis aus $t_{charakt.}$ zur Reaktionsdauer t_R dar und wird durch die Kinetik der vorliegenden Reaktion beeinflusst [44]. Für eine irreversible Reaktion m-ter-Ordnung mit $m \neq 1$ im ansatzweise betriebenen Reaktor (batch) gilt:

$$DaI = \frac{t_R \cdot k \cdot c_{i,o}^m}{t_{charakt.} \cdot c_{i,o}} \quad \text{Gl. 9.26}$$

$$f = (1 - X) \quad \text{Gl. 9.27}$$

$$DaI = \frac{1}{m-1} \left(\frac{1}{f^{m-1}} - 1 \right) \quad \text{Gl. 9.28}$$

Darin bedeuten:

t_R	=	Reaktionszeit [s]
k	=	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [$\text{mol}^{1-m} \text{m}^{3(m-1)} \text{s}^{-1}$]
$c_{i,o}$	=	Ausgangskonzentration der Unterschusskomponente [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
X	=	Umsatz [-]

Der Zusammenhang in Gl. 9.28 ist nur für volumenbeständige Reaktionen bei isothermer Betriebsweise gültig.

Ein Maß für das chemische Potential einer Reaktion ist die *thermische Reaktionskenngröße* B . Sie stellt ein Bindeglied zwischen der Kinetik und der Wärmetönung der betrachteten Reaktion dar [38]. In die Berechnung der dimensionslosen Kennzahl B fließt die Aktivierungstemperatur E_A/T und die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} der Reaktion mit ein:

$$B = \frac{E_A \cdot \Delta T_{ad}}{R \cdot T^2} \quad \text{Gl. 9.29}$$

Darin bedeuten:

- E_A : Aktivierungsenergie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
- R : universelle Gaskonstante [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]
- T : Reaktionstemperatur [K]
- ΔT_{ad} : adiabatische Temperaturerhöhung [K]

Die *adiabatische Temperaturerhöhung* ist ein Maß für das thermische Potential einer Reaktion bei ausbleibendem Wärmetransport zwischen Reaktor und Mantel (adiabatische Bedingungen). Es ist eine wichtige Kenngröße für die Einschätzung des Gefährdungspotentials der betrachteten Reaktion in der chemischen Sicherheitstechnik. Sie wird berechnet aus Reaktionsenthalpie pro Formelumsatz und der Wärmekapazität der Reaktionsmasse:

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H_{R,i}}{C_{R,Rm}} \quad \text{Gl. 9.30}$$

Für die Berechnung der genannten charakteristischen Kenngrößen des gebauten und verwendeten Versuchsreaktor SIMReakt V1 soll exemplarisch die in dieser Arbeit untersuchte Testreaktion der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasserüberschuss herangezogen werden. Beispielhaft wird die Berechnung der Kenngrößen am Versuch 1108_16_01 (batch) nun dargestellt. Die ermittelten Kennzahlen aller untersuchten Experimente der ausgewählten Testreaktion sind in Tab. 11 zusammengetragen. Detaillierte Informationen zur Kinetik und Thermodynamik der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasserüberschuss können dem Kapitel 9.3 entnommen werden.

Für die Berechnung der charakteristischen Reaktionszeit $t_{charakt.}$ muss zunächst die DAMMKÖHLER - Zahl erster Ordnung (Gl. 9.28) berechnet werden. Für $m = 1$ gilt vereinfacht [44]:

$$Da1 = -\ln(1 - 0,982) = 4,0174$$

bzw.

$$t_R = \frac{Da1}{k_{45}} \quad \text{Gl. 9.31}$$

Bei einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_{45} = 7,91 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [121] ergibt sich eine Reaktionszeit von 508 s. Durch Einsetzen von t_R in Gl. 9.26 erhält man die charakteristische Reaktionszeit:

$$t_{\text{charakt.}} = \frac{t_R}{DaI} = \frac{1}{k_{45}} = \frac{508 \text{ s}}{4,0174} = 126 \text{ s} \quad \text{Gl. 9.32}$$

Nun kann mit Hilfe der Gl. 9.24 die modifizierte STANTON - Zahl berechnet werden:

$$St = \frac{28,264 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 126 \text{ s}}{3424 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 1,04$$

Über die Berechnung der adiabatischen Temperaturerhöhung (Gl. 9.30) erhält man die thermische Reaktionsgröße B (Gl. 9.29):

$$\Delta T_{ad} = \frac{58136 \text{ J}}{3424 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 16,98 \text{ K}$$

$$B = \frac{50102 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 16,98 \text{ K}}{8,31433 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (318,15 \text{ K})^2} = 1,011$$

Im halbkontinuierlichen Betrieb (semibatch) wird die charakteristische Reaktionszeit der Dosierzeit t_D gleichgesetzt. Bei der Berechnung der DAMMKÖHLER - Zahl DaI für eine Reaktion 1. Ordnung gilt folgender Ansatz [38]:

$$DaI = t_D \cdot k \quad \text{Gl. 9.33}$$

Die Volumenvermehrung bei der Dosierung des Eduktes in die Reaktionsvorlage wird durch den Parameter ε ausgedrückt:

$$\varepsilon = \frac{V_D}{V_0} \quad \text{Gl. 9.34}$$

Darin gilt:

V_D : Volumen der Zudosierung [m^3]

V_0 : Volumen der Vorlage [m^3]

Die STANTON - Zahl berechnet sich nun aus dem Gesamtvolumen nach Dosierende gemäß folgender Formel:

$$St = \frac{(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M} \cdot t_D}{(V_D + V_0) \cdot \rho_{R,Rm} \cdot c_{P,Rm}} \quad \text{Gl. 9.35}$$

Darin gilt:

$\rho_{R,Rm}$ = spezifische Wärmekapazität der Reaktionsmasse [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

$c_{P,Rm}$ = Dichte der Reaktionsmasse [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

Tab. 11: Übersicht Kennzahlen der Testreaktion Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasserüberschuss im batch (ba) und semibatch (sba)-Betrieb

Versuch	Betriebsart	ϑ_{SOLL} [°C]	k [s ⁻¹]	t_{charakt} [s]	St [-]	τ_{Kal} [s]	ΔT_{ad} [K]	B [-]
2709_16_01	ba	25,0	$2,47 \cdot 10^{-3}$	405	3,06	132	18	1,21
3009_16_01	ba	25,0	$2,47 \cdot 10^{-3}$	405	3,05	133	18	1,22
2009_16_01	ba	25,0	$2,47 \cdot 10^{-3}$	405	3,09	131	17	1,16
2007_17_01	sba	35,0	$4,76 \cdot 10^{-3}$	600	5,50	109	19	1,20
0410_16_01	ba	45,0	$8,80 \cdot 10^{-3}$	114	0,99	114	18	1,07
1108_16_01	ba	45,0	$8,80 \cdot 10^{-3}$	114	1,09	105	20	1,17
1808_16_01	ba	45,0	$8,80 \cdot 10^{-3}$	114	1,02	112	18	1,08
1907_17_01	sba	45,0	$8,80 \cdot 10^{-3}$	600	5,79	104	18	1,09
2208_16_02	sba	45,0	$8,80 \cdot 10^{-3}$	1200	10,57	114	18	1,08
2308_16_02	sba	45,0	$8,80 \cdot 10^{-3}$	600	5,26	114	19	1,12
2508_16_01	sba	45,0	$8,80 \cdot 10^{-3}$	1200	10,41	115	29	1,71
1606_17_02	sba	45,0	$8,80 \cdot 10^{-3}$	600	5,88	102	19	1,11

Zur *Ermittlung des Wärmeverlustes* des Reaktors werden über die Methode 1 (vgl. Kapitel 8.3) Abkühlkurven durch die Abschaltung der Thermostatisierung bei Erreichen einer definierten Solltemperatur bestimmt. Die Abkühlkonstante K kann über die Linearisierung der Gl. 8.23 durch die Steigung der Geraden ermittelt werden. Das Produkt aus der Steigung b und der Wärmekapazität der Reaktionsmasse und der Reaktoreinbauten ergibt dann die gesuchte Abkühlkonstante (siehe Gl. 8.24). Es wurden insgesamt sieben Abkühlkurven aus verschiedenen Experimenten der Testreaktionen Hydrolyse Essigsäureanhydrid in Wasserüberschuss und der alkalischen Verseifung von Ethylacetat ermittelt. Die Berechnung der Verlustleistungen \dot{Q}_{Verlust} erfolgt über die Gl. 8.25 und ist in einem Diagramm (Abb. 62) gegen die Abkühlzeit t aufgetragen. Zum Vergleich der ermittelten Werte sind in Tab. 12 die jeweiligen Verlustleistungen für unterschiedliche Temperaturdifferenzen ΔT aufgelistet (siehe Abb. 63).

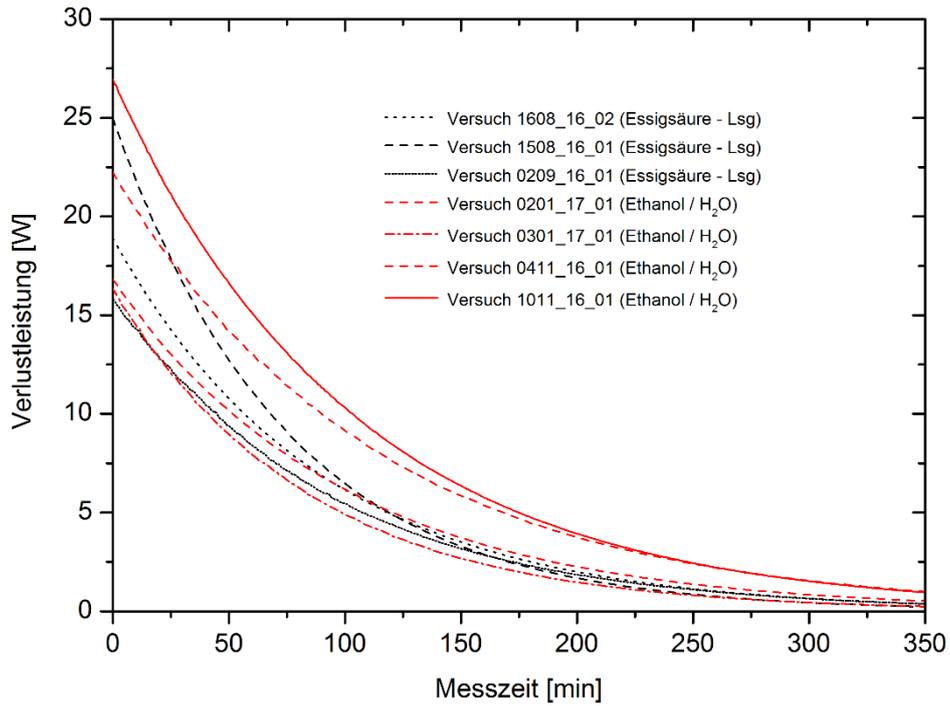


Abb. 62: Abhängigkeit der Verlustleistung des Reaktors von der Abkühlzeit (Messzeit) für verschiedene Reaktionsansätze

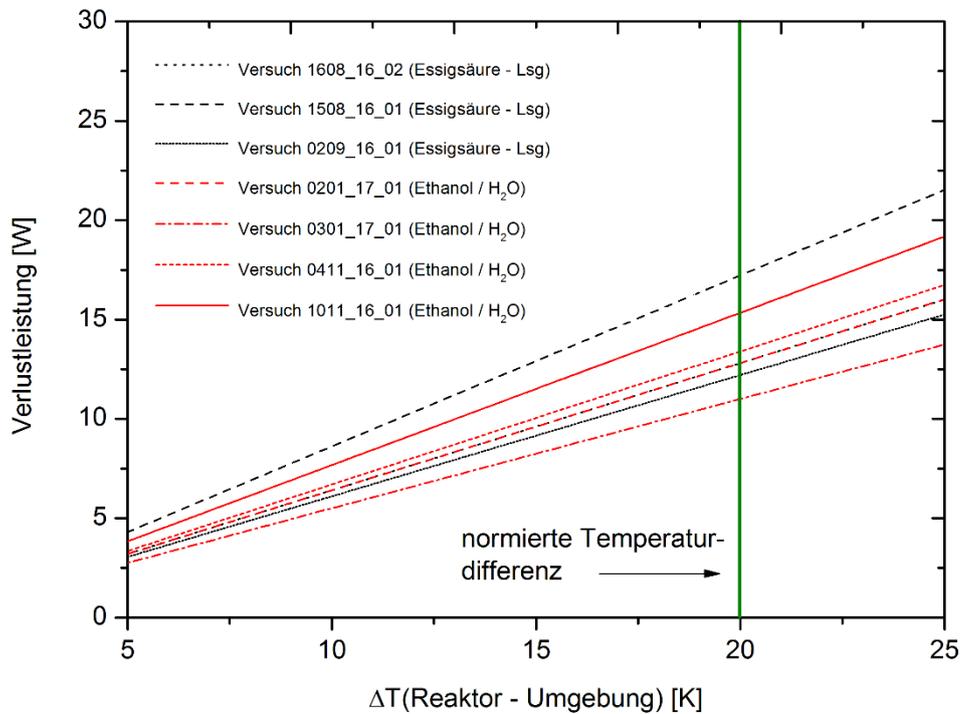


Abb. 63: Abhängigkeit der Verlustleistung des Reaktors von der Temperatur-differenz Reaktor / Umgebung

Tab. 12: Ermittelte Verlustleistungen nach Methode 1 für ausgewählte Testreaktionen

Versuch	Vorlage	ϑ_{Soll} [°C]	C' [J/K]	b [s ⁻¹]	K [J/(K·s)]	\dot{Q}_{Verlust} [W] $\Delta T=20$ K
1608_16_02	HAc / H ₂ O	55,0	3424	$-1,87 \cdot 10^{-4}$	0,641	12,8
1508_16_01	HAc / H ₂ O	55,0	3839	$-2,24 \cdot 10^{-4}$	0,861	17,2
0209_16_01	HAc / H ₂ O	55,0	3433	$-1,78 \cdot 10^{-4}$	0,610	12,2
0201_17_01	EtOH / H ₂ O	60,0	4323	$-1,48 \cdot 10^{-4}$	0,641	12,8
0301_17_01	EtOH / H ₂ O	50,0	2744	$-2,00 \cdot 10^{-4}$	0,500	11,0
0411_16_01	EtOH / H ₂ O	50,0	4051	$-1,65 \cdot 10^{-4}$	0,670	13,4
1011_16_01	EtOH / H ₂ O	60,0	4830	$-1,59 \cdot 10^{-4}$	0,767	15,3

Die Bestimmung der Verlustleistung am Außenmantel des Reaktors kann über die zweite Methode aus Kapitel 8.3 bestimmt werden. Dazu werden 813,3 g einer 10%igen Essigsäure (aus Versuch 1908_16_02) von 45,0 auf 55,0 °C mit einer Heizrate von 0,5 K/min im Reaktor erwärmt. Der Temperaturverlauf im Reaktor, an der Außenhülle des Mantels sowie die Lufttemperatur in der Abzugsanlage wird durch Temperatursensoren erfasst und über eine LabVIEW Anwendung (vgl. Kapitel 9.1.3) weiter verarbeitet. Um die Temperaturverteilung an der Oberfläche des Außenmantels und des Reaktordeckels besser zu untersuchen, erfolgt parallel zur elektrischen Temperaturerfassung eine thermographische Messung der Oberflächentemperatur. Aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit des Mantels und des Deckels (reflektierende Oberfläche) sind zur Verbesserung des Emissionsgrades ε Messpunkte (Hotspots) mit schwarzer Acrylfarbe an verschiedenen Stellen angebracht (vgl. Abb. 48 und Abb. 64).

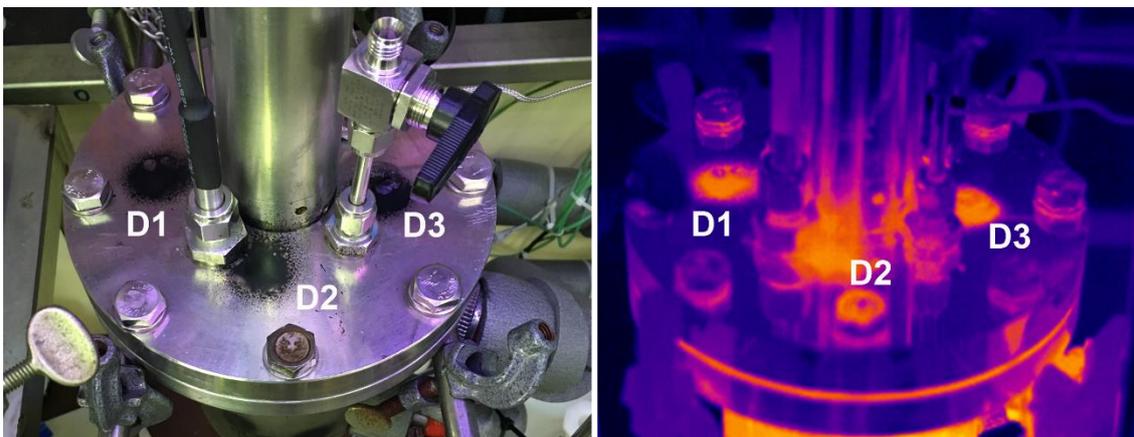


Abb. 64 : Bestimmung der Temperatur des Deckels über eine thermographische Messung

Tab. 13: Stoffkonstanten und Flächen für die Berechnung von $\alpha_{Mantel \rightarrow Luft} / \alpha_{Deckel \rightarrow Luft}$

Oberfläche	h [m]	v_{Luft} [m ² /s] [46]	λ_{Luft} [W/(m·K)] [46]	A [m ²]
Mantel	0,186	$1,40 \cdot 10^{-5}$	0,0245	0,06077
Deckel	0,175	$1,40 \cdot 10^{-5}$	0,0245	0,0471

Bei einem Abstand von einem Meter vom Messobjekt und einem Emissionsgrad von 0,92 (Kunsthazlacke) wurden insgesamt 31 thermographische Messungen während der Aufheizphase aufgenommen. Die Messpunkte (Hotspots) sind in Abb. 65 bzw. Abb. 66 gegen die Aufheizzeit aufgetragen. Zur Berechnung des konvektiven Wärmestromes $\dot{Q}_{Konvektion}$ an der Außenfläche des Mantels bzw. Reaktordeckels wird in Abhängigkeit der Flächentemperaturen und der umgebenden Luft über die Gl. 8.27 bis Gl. 8.30 mittels der Stoffkonstanten und Flächen aus Tab. 13 die Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{Mantel \rightarrow Luft}$ und $\alpha_{Deckel \rightarrow Luft}$ berechnet. Die ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten und dimensionslosen Kennzahlen sind in Tab. 130 und Tab. 131 im Anhang ab Seite 293 zusammengestellt.

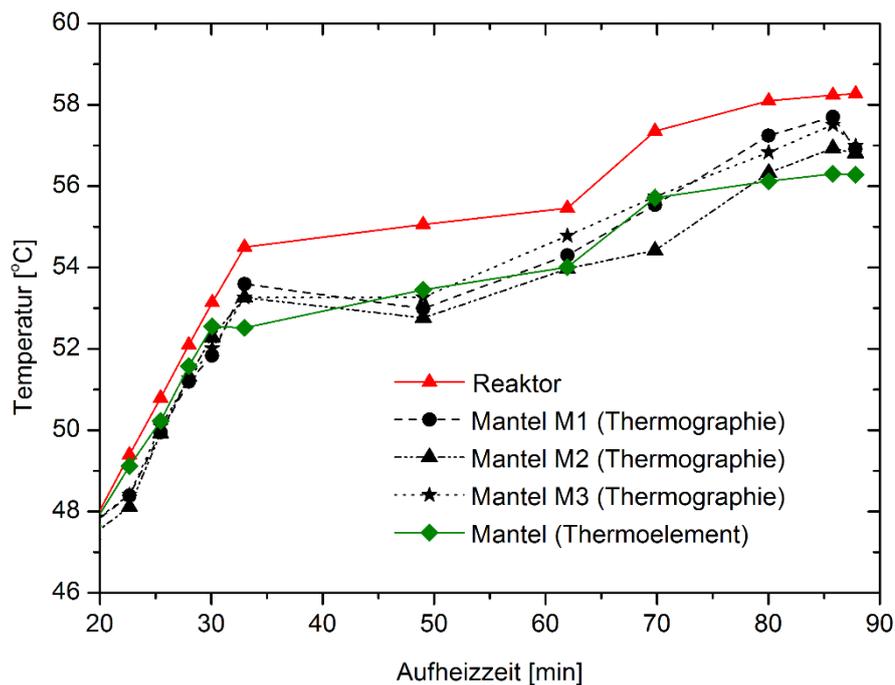


Abb. 65: Reaktor- und Manteltemperatur in Abhängigkeit der Aufheizzeit (Ausschnitt)

Zum Vergleich der Verlustleistung an Deckel und Mantel sind in Abb. 67 die konvektiven Wärmeströme in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und umgebender Luft

abgebildet. Die Linien stellen die Interpolation des Wärmeverlustes in Abhängigkeit der Temperaturdifferenzen zwischen der Oberfläche und Luft dar.

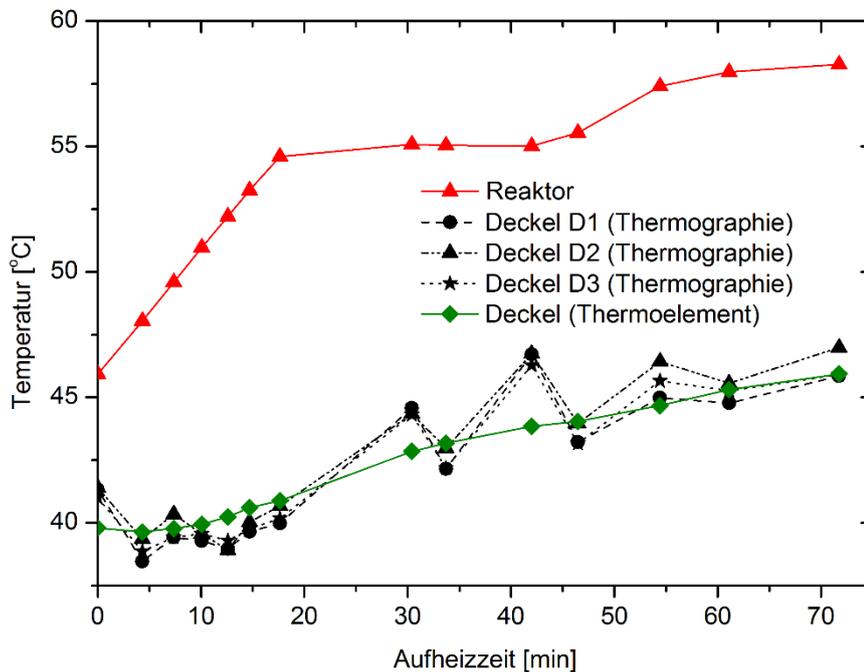


Abb. 66: Reaktor- und Deckeltemperatur in Abhängigkeit der Aufheizzeit

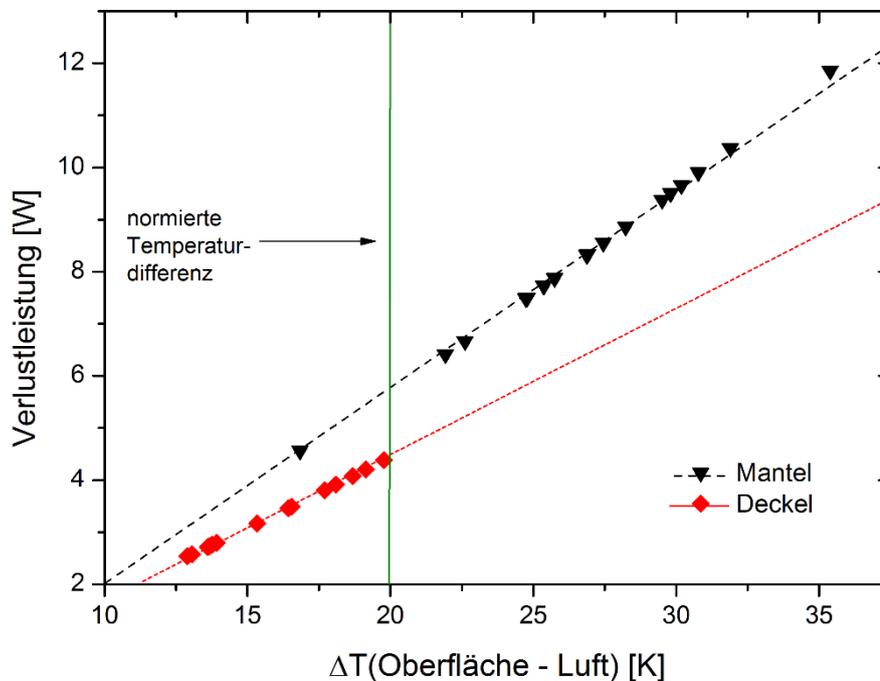


Abb. 67: Verlustleistung in Abhängigkeit von ΔT (Oberfläche – Luft) für den Deckel und Mantel des Reaktors

9.1.3 Mess-, Steuer- und Regeltechnik

Die Steuerung und Regelung des im Rahmen dieser Arbeit gebauten Reaktionskalorimeters SIMReakt V1 erfolgt softwaregestützt über eine selbst entwickelte und programmierte LabVIEW® 2013 Anwendung. Aufgabe der LabVIEW® - Anwendung ist die Abwicklung der Schnittstellenkommunikation mit den verbauten Messwandlern, die Darstellung und Speicherung aller wichtigen Zustandsgrößen sowie die Überwachung und Steuerung der Reaktoraggregate (siehe Abb. 68). Das Programm ist nach dem Prinzip eines endlichen Automaten (Finite State Machine) aufgebaut (vgl. Kapitel 6.3). Über die Erweiterung der *state machine* durch eine programmierbare Ablaufsteuerung kann die reaktionskalorimetrische Messung vollautomatisch

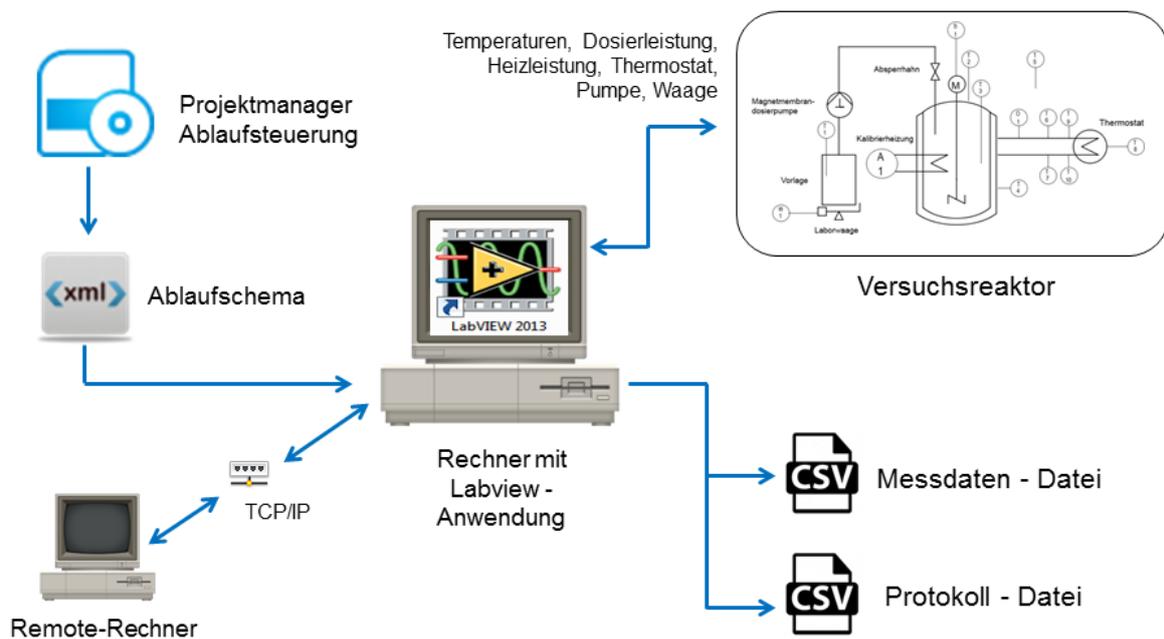


Abb. 68: Steuern, Regeln und Messen des kalorimetrischen Messprozesse mittels LabVIEW® 2013

durchgeführt werden. Die Festlegung der Ablaufschritte (Programmschritte) erfolgt durch einen Projektmanager (vgl. Abb. 71 auf Seite 117). Der Projektmanager wandelt die einzelnen Ablaufschritte in maschinenlesbaren *xml - Code* um (siehe Anhang Seite 243). Eine programmierte Ablaufsteuerung kann dann in Form einer Datei im *xml - Format* in die LabVIEW® - Anwendung eingelesen und verarbeitet werden. Sämtliche Schaltvorgänge und Zustandsänderung (z.B. das Erreichen der Basislinie) werden in eine Protokolldatei im *csv - Format* während der laufenden Messung gespeichert. Anhand der Protokolldatei (Beispiel siehe Anhang 243) können wichtige Schritte während der reaktionskalorimetrischen Messung nachträglich zeitlich zugeordnet werden. Durch die Zuschaltung eines Remote - Rechners ist der Eingriff in den Mess- und Steuerungsablauf während einer Reaktion möglich. Steuer- und Remoterechner sind dabei auf zwei unterschiedlichen Computern installiert und übertragen ihre Daten über eine TCP/IP - Verbindung. Die Funktionsweise des Remoterechners wird in Kapitel 10.1 detailliert beschrieben.

Die *state machine* braucht für einen gesamten Durchlauf aller Sequenzen (states) circa 1500 Millisekunden. Diese Durchlaufzeit ist notwendig, um alle Messdaten über die verbauten Messwandler für einen Zyklus einzulesen. In der Anlage sind u.a. Messwandler der Firma *Adlink* verbaut. Ein Messwandler der Serie *NUDAM*[®] besteht aus einem Schnittstellenkonverter RS-232 zu RS-485 und mindestens einem Messwandler für einen speziellen Sensor oder einem DA-Wandler. In der vorliegenden Anlage sind insgesamt fünf Messwandler für unterschiedliche Mess- und Steueraufgaben verbaut (siehe Abb. 69). Durch die Verwendung einer asynchronen seriellen Datenübertragung (RS-485) ist eine einfache Verdrahtung zwischen dem Schnitt-

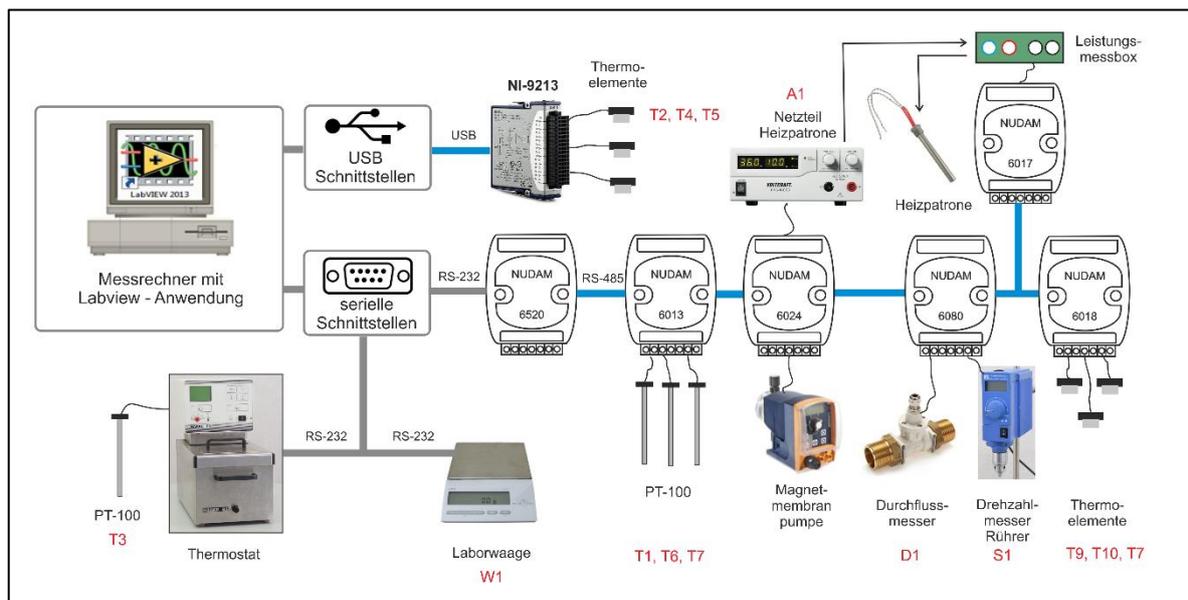


Abb. 69: Schematische Darstellung der Verdrahtung aller Sensoren und Messwandler

stellenkonverter ND-6520 und den eingesetzten Messwandlern möglich. Die asynchrone bidirektionale Datenübertragung zwischen Konverter und Wandler erfolgt über definierbare Schnittstellenadressen mittels Befehlen im ASCII - Code (siehe Abb. 70) über die serielle Schnittstelle des Messrechners. Die *NUDAM*[®] - Box 6024 liefert ein analoges Spannungssignal für die proportionale Ansteuerung der Pumpe und des Heizpatronen - Netzteils. Dabei wird eine Spannung von 0 bis 10 Volt über den DA - Wandler am Netzteil bzw. Pumpe angelegt. Das Netzteil regelt dann im Verhältnis zur angelegten Spannung die Leistung der Heizpatrone. Ähnlich funktioniert dies bei der Magnetmembranpumpe. Durch das Spannungssignal wird die Anzahl der Hübe pro Minute eingestellt. Für die Erfassung der Drehzahlen im Flügelrad - Durchflussmesser und am RPG-Rührer werden die digitalen Signale der verbauten HALL - Sensoren durch den Digitalzähler ND-6080 erfasst. Das ankommende Signal im TTL - Format wird in einen Zählimpuls umgewandelt und in der *LabVIEW*[®] - Anwendung weiterverarbeitet. Im Anhang auf Seite 237 sind die Funktionen aller weiteren eingesetzten *NUDAM*[®] - Boxen aufgelistet. Weiterhin kommt ein Messwandler der Firma *National Instru-*

ments Modell NI-9213 zum Einsatz. Über den Messkonverter NI-9213 können die Thermospannungen der Thermoelemente mit einer Auflösung von 0,02 K bei über 70 Messungen pro Sekunden erfasst werden.

Das Thermostat und die Laborwaage werden direkt über die serielle Schnittstelle des Messrechners angesteuert. Dabei arbeitet das Thermostat im externen Temperiermodus. Die Rege-

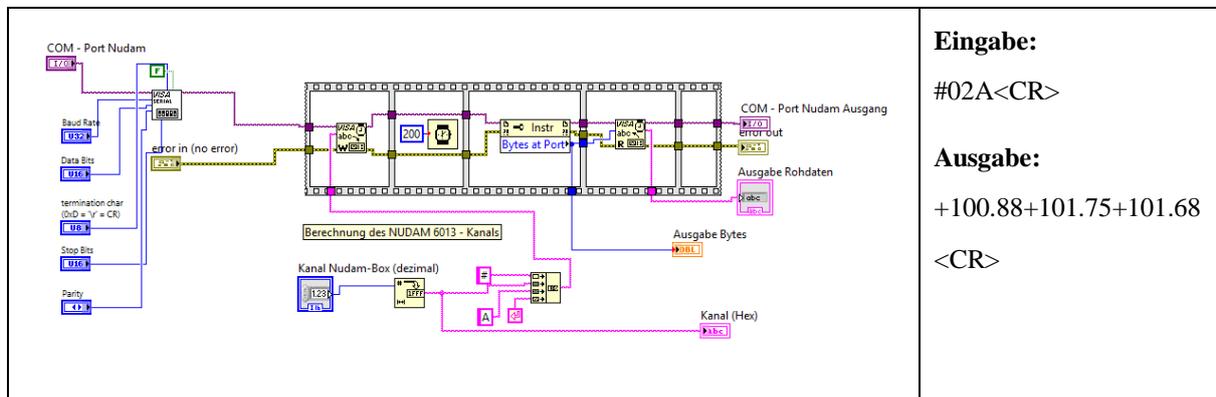


Abb. 70: Abfrage der PT100 – Sensoren über die NUDAM®-Box ND-6013 mittels eines LabVIEW® VI links: Datenflussmodell Abfrage ND-6013, rechts: Schnittstellenbefehle zur Abfrage der Temperatur

lung der Reaktortemperatur wird über den PT100 - Temperaturmessfühler T3 durch das Thermostat überwacht. Die Reaktortemperatur kann über die Kommunikation mit dem Thermostaten durch die LabVIEW® - Anwendung abgefragt werden. Eine externe Regelung der Reaktortemperatur bietet den Vorteil, dass der im Thermostat eingesetzte Fuzzy - Regler die Solltemperatur nahezu verzögerungsfrei auf die gewünschten Sollwerte einregelt. Gleichzeitig arbeitet das Thermostat unabhängig von der LabVIEW® - Anwendung und kann auch beim Ausfall des Messrechners die Thermostatisierung des Reaktors aufrechterhalten.

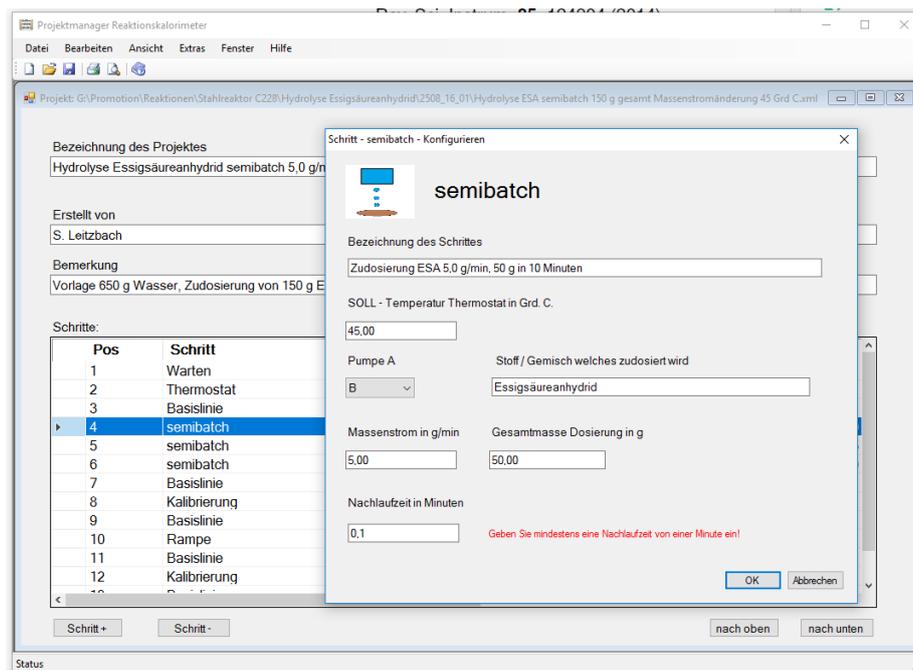


Abb. 71: Screenshot Projektmanager zur Programmierung der Ablaufsteuerung

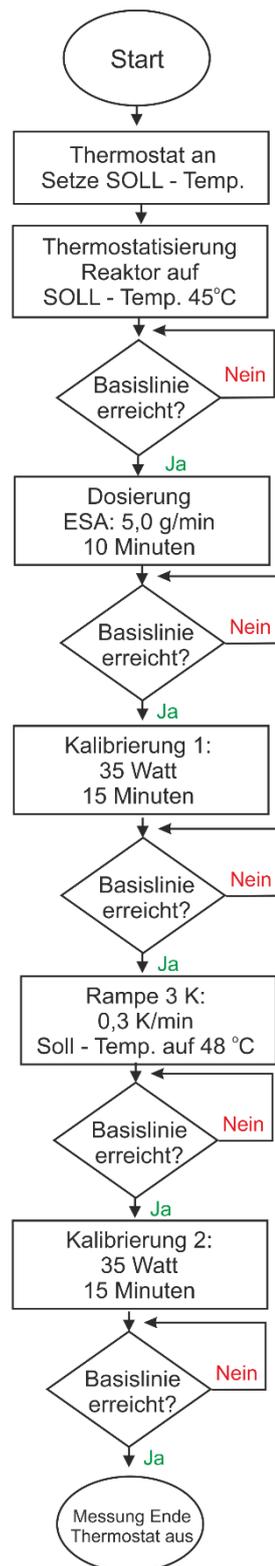


Abb. 72: Flussdiagramm einer Ablaufsteuerung (Beispiel aus Versuch 2508_16_01)

Durch den Einsatz des Projektmanagers ist eine auf die Rezeptur der geplanten Reaktion angepasste Reaktorsteuerung möglich. Folgende Schrittfelder können im Projektmanager für die Steuerung bzw. Überwachung des Reaktors in beliebiger Reihenfolge gewählt werden:

- Thermostat an- und ausschalten
- Festlegung und Überwachung der Solltemperatur durch den Thermostaten
- Basislinien - Check bei Erreichen der gewünschten Solltemperatur innerhalb eines Intervalls (z.B. $\vartheta_{Soll} \pm 0,05 \text{ K}$)
- Start und Überwachung der Dosierung von Flüssigkeiten mittels Magnetmembranpumpe bei bestimmten Massenströmen und Dosierzeiten.
- Ein- und Ausschalten der Heizpatrone bei gewählter Heizleistung und Dauer. Überwachung der Heizleistung durch die Leistungsmessbox (siehe Abb. 55)
- Programmierung von Temperaturrampen (am Thermostat)
- Zugabe von Flüssigkeiten / Feststoffen im semi-batch - Betrieb, Erfassung der Dosiermasse durch Laborwaage
- Programmierung von Warteschleifen und individuellen Melde- und Abfragefenstern

In Abb. 72 ist zur Veranschaulichung das Flussdiagramm der kalorimetrischen Messung der Reaktion Hydrolyse von Essigsäureanhydrid im semibatch - Betrieb bei einer Solltemperatur von 45 °C dargestellt. Die Ablaufsteuerung in LabVIEW® wechselt zu einem neuen Schritt (Viereck) erst nach Ablauf einer Zeitspanne oder der Erfüllung einer festgelegten Bedingung (Event). Bei der vorliegenden kalorimetrischen Messung erfolgt die Zugabe von Essigsäureanhydrid

erst bei Erreichen der Basislinie (Solltemperatur) nach der programmierten Wartezeit von 10 Minuten. Somit wird sichergestellt, dass bei einer späteren Auswertung der kalorimetrischen

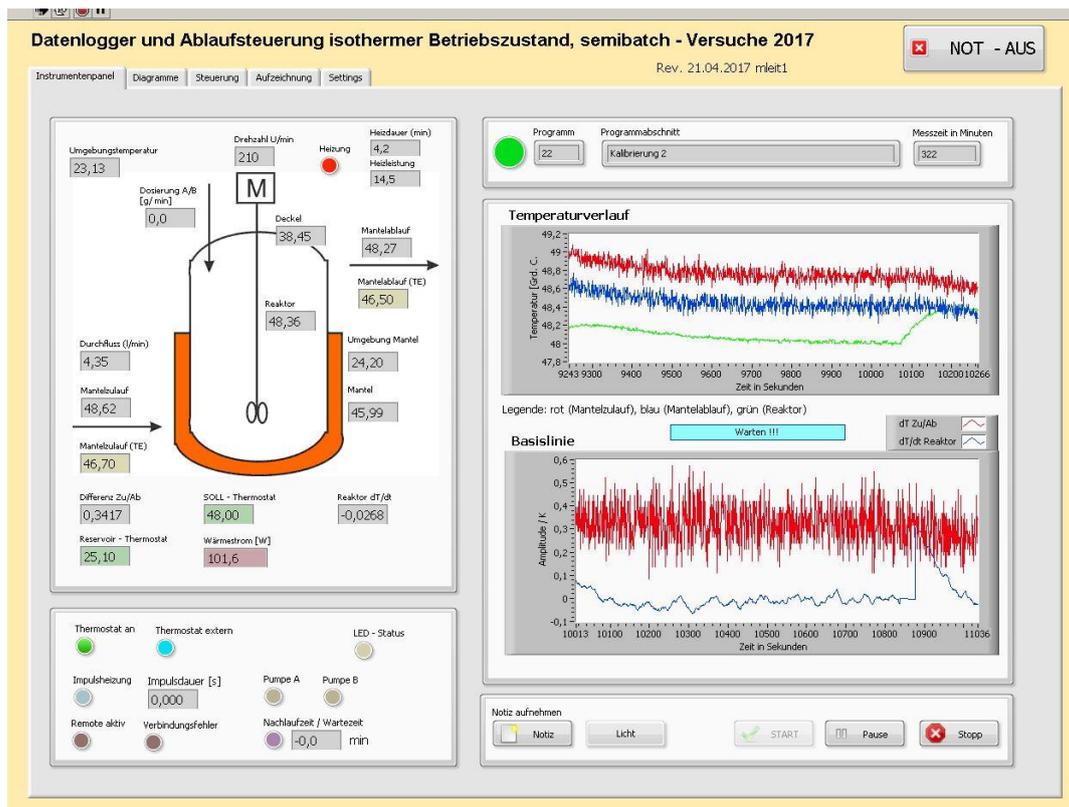


Abb. 73: Screenshot des Instrumentenpanels des Datenloggers und der Ablaufsteuerung SIMReakt V1

Messung reproduzierbare Basislinien vor und nach der Reaktion bzw. Kalibrierung vorhanden sind. Zur Veranschaulichung der Funktionsweise und Interaktionen sind die einzelnen Sequenzen (states) der programmierbaren Ablaufsteuerung in einem Flussdiagramm (Abb. 74) dargestellt. Durch das Laden der Projektdatei in die LabVIEW® - Anwendung werden die einzelnen Ablaufschritte in ein Register geschrieben. Dabei schreibt das Programm die SOLL - Parameter (Temperatur, Dosiermenge, Wartezeiten etc.) des aktiven Registers in ein Anzeigefeld im Frontpanel (siehe Abb. 75). Gleichzeitig prüft die Anwendung beim Durchlaufen der Sequenz *Programm*, ob das aktuelle Register abgeschlossen ist. Trifft dies zu, so wird das nächste Register aufgerufen. Beim Abschluss des letzten Registers beendet die Anwendung den Messprozess und kehrt in die Sequenz *idle* zurück. Beim Durchlaufen der Sequenzen *Schalter 1* bis *Schalter 4* steuert die Anwendung die Reaktoraggregate (z.B. Thermostat) des aktiven Registers. Durch die Einbindung eines Unterprogrammes (subVI) kann das zu steuernde Gerät unabhängig vom Durchlauf der Sequenzen überwacht und geregelt werden. Beispielsweise wird die Heizpatrone durch den Aufruf des Registers „Kalibrierung“ eingeschaltet und durch die subVI „Heizpatrone steuern über Nudam und Netzteil“ auf die programmierte Heizleistung eingestellt. Nach Durchlauf der Schaltsequenzen folgt das Auslesen der Sensoren über die am Messrechner angeschlossenen Messwandler.

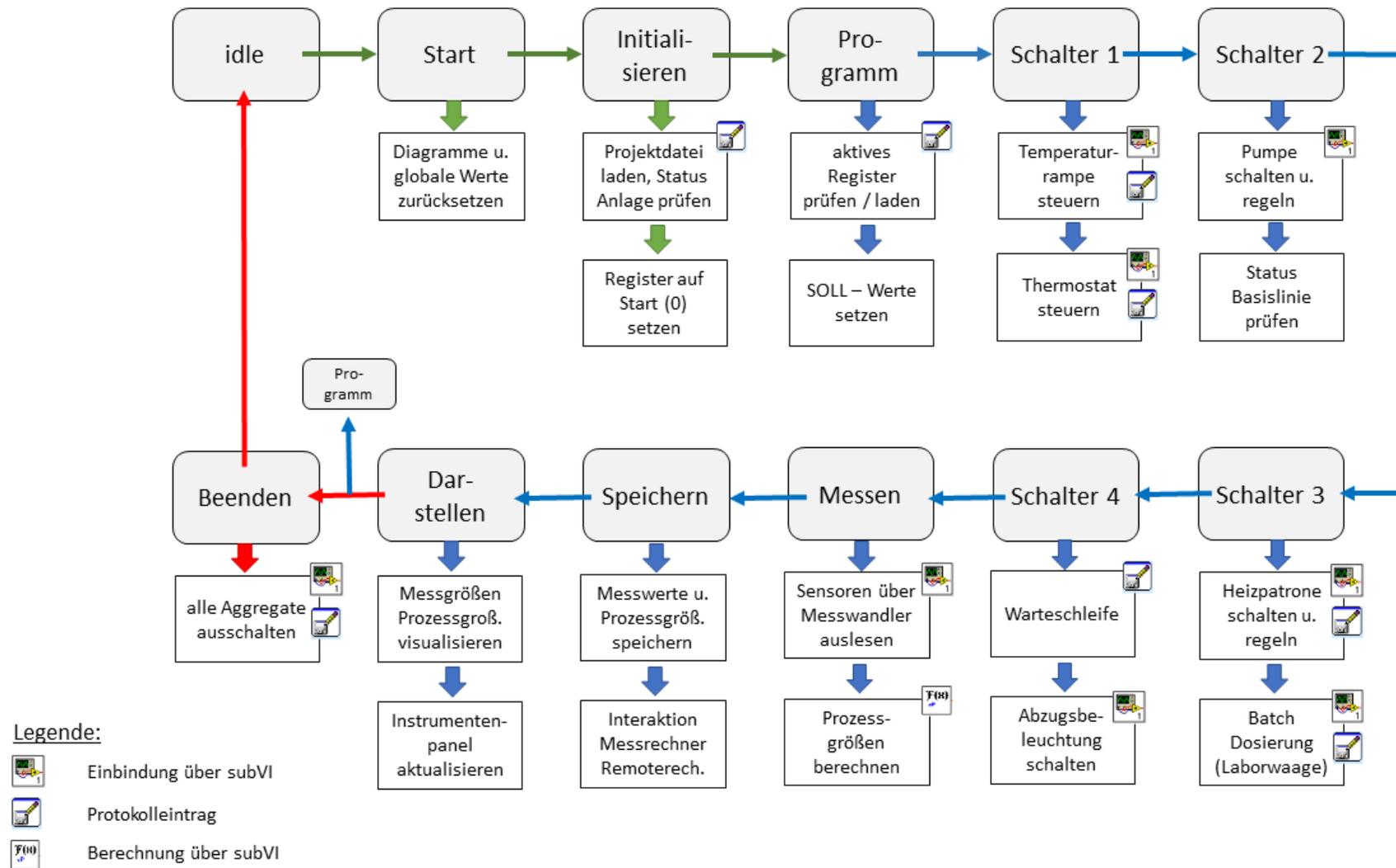


Abb. 74: Schematische Darstellung der programmierbaren Ablaufsteuerung zum Messen, Steuern und Regeln des Reaktors SIMReact V1, grün: Startsequenzen, blau: programmierbare Ablaufsteuerung, rot: Abschlusssequenz, Leerlaufsequenz (idle)

LabVIEW® ruft dabei die einzelnen Messwandler sequenziell über die serielle Schnittstelle des Messrechners auf, um Schnittstellenkonflikte beim Auslesen der einzelnen Wandleradressen zu vermeiden. Aus den aktuellen Messwerten werden u.a. auch Prozessgrößen (z.B. berechneter Wärmestrom, zeitliche Änderung der Temperatur im Reaktor, Dosierströme etc.) berechnet und anschließend im Frontpanel graphisch dargestellt (vgl. Abb. 73). Abschließend werden am Ende eines Sequenzdurchlaufes alle wichtigen Mess- und Prozessgrößen in einer externen Datei gespeichert. Die Aktualisierung der Protokolldatei erfolgt aber ereignisbezogen an verschiedenen Stellen der Ablaufsteuerung. Die Protokolleinträge werden hierbei auch in einem Anzeigefeld im Frontpanel der Anwendung tabellarisch angezeigt.

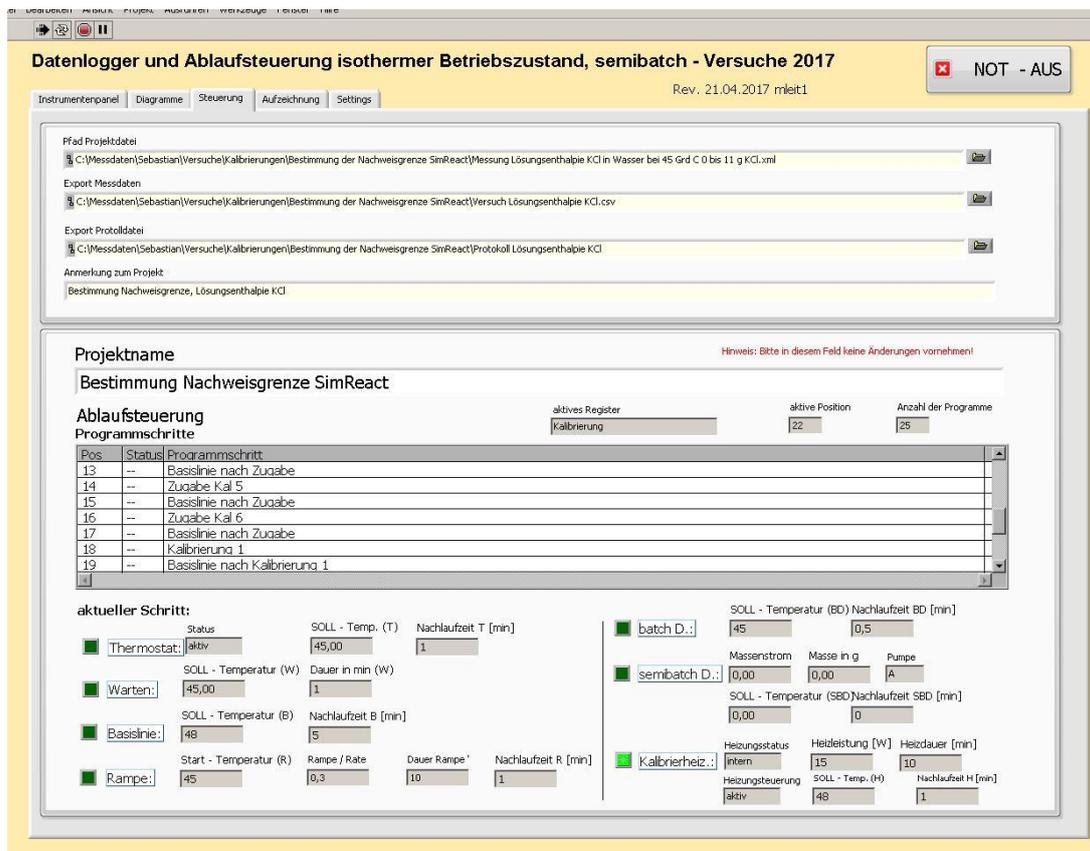
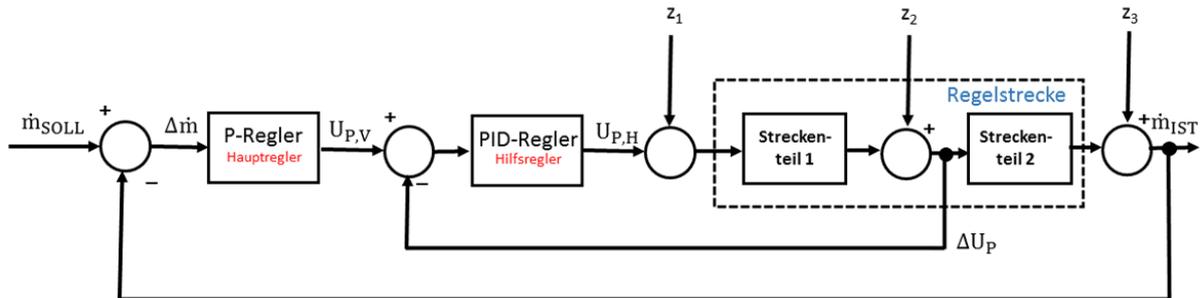


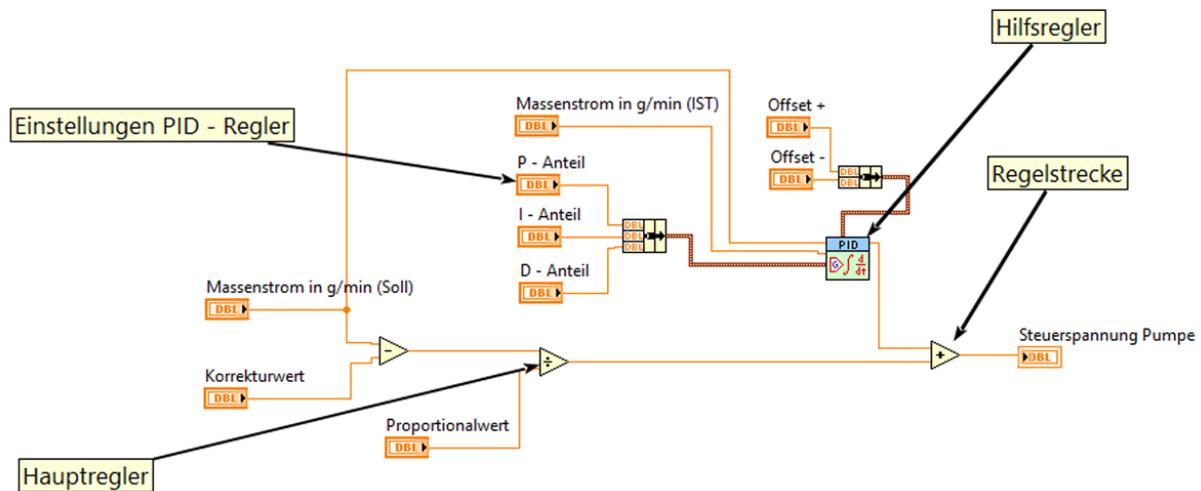
Abb. 75: Screenshot des Steuerungspanels des Datenloggers und der Ablaufsteuerung SIMReact V1

Die Regelung der Magnetmembranpumpe bei der Dosierung einer Flüssigkeit in den Reaktor im semibatch - Betrieb wird durch einen vermaschten Regelkreis innerhalb der LabVIEW® - Anwendung (siehe Abb. 158 Sequenz *Schalter 2*) realisiert. Prinzip des vermaschten Regelkreises ist die Aufschaltung einer Korrekturvorrichtung innerhalb des eigentlichen Hauptreglers. Im vorliegenden Fall wird durch eine Kaskadenregelung der P - Regler (Hauptregler) durch einen PID - Regler (Hilfsregler) ergänzt. Diese Art von Regelkreis wird auch als unterlagerte Regelung bezeichnet. Durch die Verschaltung des Hauptreglers mit einem oder mehreren Hilfsreglern kann das Führungs- und Störverhalten während der Pumpenrege-

lung verbessert werden [81]. In Abb. 76a) ist die Struktur des programmierten Kaskadenregelkreises dargestellt. Über die Führungsgröße \dot{m}_{SOLL} und die Regeldifferenz $\Delta\dot{m}$ wird durch einen P - Regler (Hauptregler)



a)



b)

Abb. 76: Struktur des Kaskadenreglers zur Regelung der Dosierpumpe (a), Schaltbild des Kaskadenreglers in LabVIEW® (b)

die zur Ansteuerung der Pumpe benötigte Steuerspannung berechnet. Das P - Glied des Reglers wird aus der Kalibrierung der Pumpe mittels eines Nomogrammes ermittelt. Durch die Anwendung unterschiedlicher Steuerspannungen wird dabei die Fördermenge in Abhängigkeit der Hubhöhe graphisch aufgetragen (siehe Anhang Seite 276). Aus der Steigung der Geraden wird der Proportionalitätsfaktor zwischen Steuerspannung und Fördermenge in g/min berechnet. In Tab. 14 sind die Proportionalitätsfaktoren für verschiedene Fördermedien und Hubhöhen aufgelistet. Der P - Regler als alleiniger Regler führt zu keinem guten Führungsverhalten, da der Proportionalitätsfaktor von der Temperatur des Fördermediums und der Betriebstemperatur der Pumpe selbst stark beeinflusst wird. Durch das Aufschalten des Hilfsreglers wird nun die Stellgröße $U_{P,V}$ durch die Verringerung der Regeldifferenz $\Delta\dot{m}$ korrigiert. Der Anteil des PID-Reglers an der Regelstrecke wird über die Änderung der Stellgröße ΔU_P eingebracht. Die korrigierte Stellgröße $U_{P,H}$ beeinflusst nun die Regelgröße \dot{m}_{IST} . Da die Störgrößen $z1$ bis $z3$ nicht

Tab. 14: Übersicht der Reglerparameter Pumpenregelung für verschieden Fördermedien

Medium	ϑ [°C]	Hubhöhe [%]	P-Glied Haupt- regler	Korrek. Haupt- regler	P-Glied Hilfs- regler	I-Glied Hilfs- regler	D-Glied Hilfs- regler
Wasser	25,0	70	2,4655	-1,048	0,1	0,1	0,01
Wasser	25,0	75	2,6281	-0,7071	0,1	0,1	0,01
Wasser	25,0	80	3,2475	-1,5562	0,1	0,1	0,01
ESA	25,0	65	3,0781	-0,6775	0,1	0,1	0,01
ESA	25,0	70	3,2358	-0,8060	0,1	0,1	0,01
ESA	25,0	75	3,4736	-1,3526	0,1	0,1	0,01
Methanol	22,0	75	1,0734	0,0387	0,01	0,01	0,01
Methanol	22,0	80	1,1036	-0,0220	0,01	0,01	0,01
Methanol	22,0	85	1,1100	-0,0382	0,01	0,01	0,01

unmittelbar messbar sind, können diese nur durch die Einstellung der Reglerparameter des Hilfsreglers (P-, I- und D-Anteil) berücksichtigt werden. Die im Tab. 14 gesetzten Parameter basieren daher auf Erfahrungswerten, die während der Durchführung unterschiedlicher Dosierversuche gemacht wurden. In Abb. 76b) ist die Umsetzung der Kaskadenregelung in LabVIEW[®] dargestellt. Der P - Regler berechnet aus der Führungsgröße die Stellgröße $U_{P,V}$. Die aktuelle Regelgröße \dot{m}_{IST} wird nun aus einer subVI in den PID-Regler (Hilfsregler) eingelesen und über die programmierten Regelanteile mit der Änderung der Stellgröße ΔU_P zur korrigierten Stellgröße $U_{P,H}$ summiert. Durch die Festlegung eines Offsets (+/-) wird der Regulationsanteil des PID - Reglers in der Reglerkaskade festgelegt. Je größer das Offset gewählt ist, desto stärker beeinflusst der Hauptregler die Regelstrecke. In der vorliegenden Arbeit hat sich ein Offset von +2,5 V bis 2 Volt bewährt. Exemplarisch ist in Abb. 77 der Verlauf einer Dosierung von Wasser bei einer Führungsgröße von 7,0 bzw. 10,0 g/min gegen die Dosierzeit dargestellt. Aufgrund der Trägheit des Hilfsreglers stellt sich zu Beginn die Regelgröße nur langsam ein. Durch die Festlegung des beschriebenen Offsets am PID - Regler wird aber eine zu starke Überdosierung der Pumpe am Beginn durch die Begrenzung von ΔU_P vermieden. Die Regeldifferenz pendelt sich dann im Laufe der Dosierung auf einen Wert von unter 0,2 g/min ein (siehe Abb. 78). Anhand der Schwankung der Steuerspannung kann man erkennen, dass die Magnetmembranpumpe auf die anliegende Steuerspannung mit einer gewissen Verzögerung reagiert.

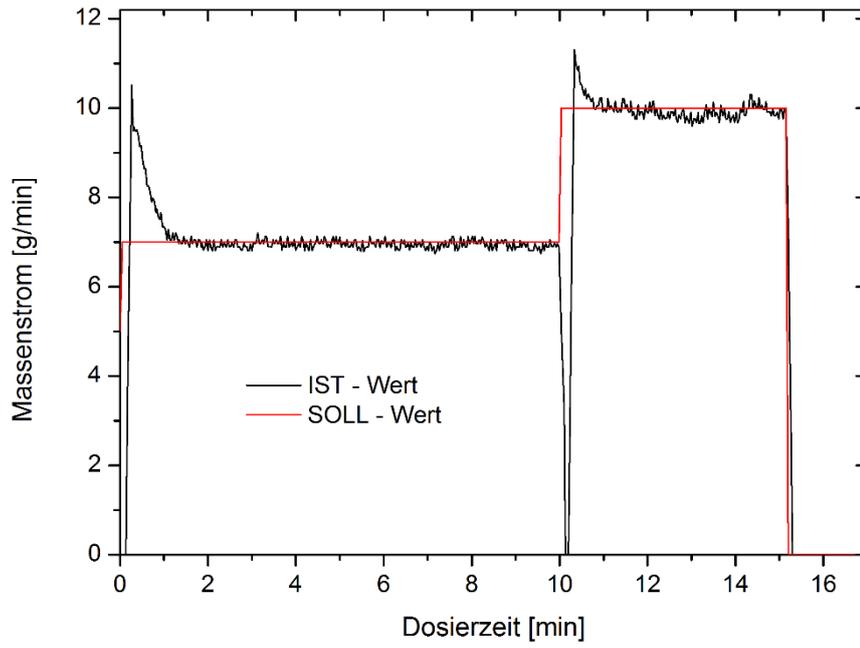


Abb. 77: Dosierprofil von Wasser bei einem Massenstrom von 7,0 g/min bzw. 10 g/min bei einer Hubhöhe von 65 % bei 25 °C

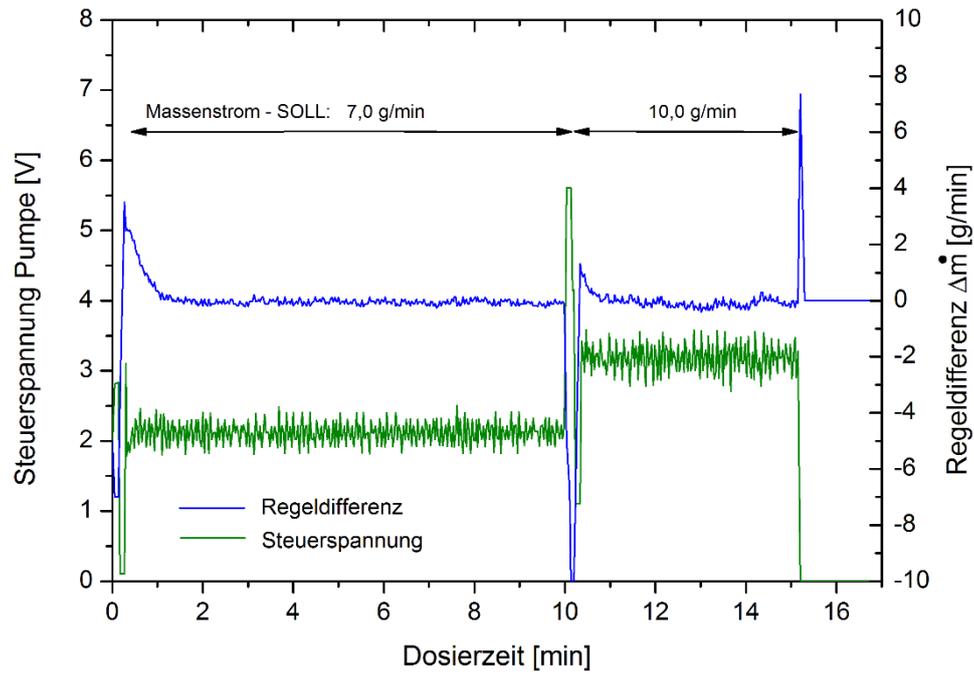


Abb. 78: Zusammenhang zwischen Regeldifferenz und Steuerspannung beim Dosierprofil von Wasser mittels Magnetmembranpumpe

9.1.4 Validierung des kalorimetrischen Systems

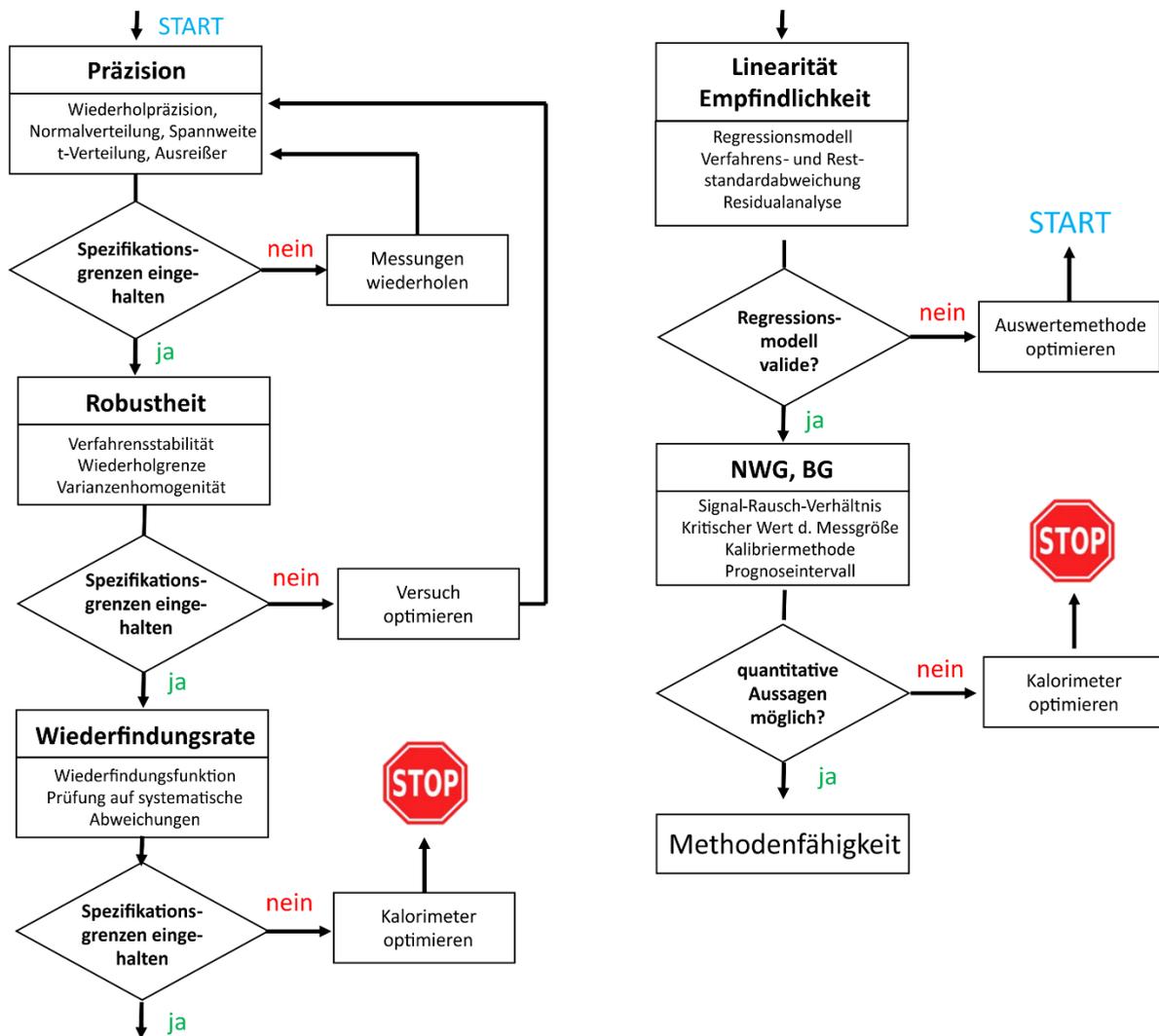


Abb. 79: Fließbild zum Validierungsschema eines reaktionskalorimetrischen Systems

Zur Untersuchung der Methodenfähigkeit des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten reaktionskalorimetrischen Systems wird zur Überprüfung der in Kapitel 5.4 eingeführten Spezifikationsgrenzen ein Validierungsschema entwickelt (siehe Abb. 79). Die Prüfung auf Methodenfähigkeit beinhaltet die Untersuchung der Genauigkeit und Empfindlichkeit des reaktionskalorimetrischen Systems durch die Anwendung von statistischen Validierungsfunktionen über ausgewählte reaktionskalorimetrische Messungen (vgl. Kapitel 5.3). Je nach Validierungsmethode ergeben sich durch den Vergleich mit den Spezifikationsgrenzen Maßnahmen im Rahmen des festgelegten Validierungsschemas. Hierbei werden Maßnahmen unterschieden, die einerseits einen Eingriff in das reaktionskalorimetrische Messsystem oder auf der anderen Seite eine Optimierung oder Veränderung der Versuchsbedingungen erfordert. Werden im Rahmen der Bestimmung der Wiederfindungsfunktion systematische Abweichungen außerhalb der Spezifi-

kationsgrenzen festgestellt, muss der Validierungsprozess abgebrochen werden. Ähnlich verhält es sich bei der Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des kalorimetrischen Messsystems. Durch die Optimierung des Kalorimeters (z.B. durch Einsatz empfindlicherer Temperatursensoren) findet ein Eingriff bzw. eine Justierung des reaktionskalorimetrischen Messsystems statt. Der Validierungsprozess muss daher von Anfang an wiederholt werden. Auf Grundlage des in Abb. 79 dargestellten Ablaufschemas werden nun die Ergebnisse der einzelnen Validierungsschritte dargestellt:

Zur Untersuchung der **Präzision** wurde zunächst die *Wiederholpräzision* durch die reaktionskalorimetrischen Wiederholungsmessungen über die Testreaktionen Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser und alkalische Hydrolyse von Ethylacetat bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 zusammengetragen:

Tab. 15: Bestimmung der Wiederholpräzision in ausgewählten Reaktionssystemen

Hydrolyse Essigsäureanhydrid		alkalische Hydrolyse Ethylacetat	
N	$-\Delta H_R$ [kJ/mol]	N	$-\Delta H_R$ [kJ/mol]
1	58,74	1	54,35
2	58,83	2	54,38
3	58,47	3	53,59
4	60,77	4	53,64
5	58,70	5	54,83
6	59,32	6	52,99
7	58,77	7	54,21
8	59,29	8	53,73
9	58,71	9	54,56
10	59,85	10	53,27
11	59,08	11	53,88
12	59,67	12	54,01
		13	54,90
$\bar{x} = -59,18$ kJ/mol, $s_x = \pm 0,65$ kJ/mol, $V_K = \pm 1,11$ %		$\bar{x} = -54,03$ kJ/mol, $s_x = \pm 0,58$ kJ/mol, $V_K = \pm 1,08$ %	
$\tilde{x} = -58,95$ kJ/mol, $R = 2,30$ kJ/mol		$\tilde{x} = -54,01$ kJ/mol, $R = 1,91$ kJ/mol	
Dawid-Test: $PW = 3,51$, untere Grenze = 2,90 obere Grenze = 3,78, erfüllt (P=90%)		Dawid-Test: $PW = 3,28$, untere Grenze = 2,96 obere Grenze = 3,87, erfüllt (P=90%)	
Grubbs-Test: $PG1 = 1,090$, $PG2 = 2,425$ PG-Tabelle = 2,550 (P=99%), kein Ausreißer		Grubbs-Test: $PG1 = 1,780$, $PG2 = 1,499$ PG-Tabelle = 2,607 (N=99%), kein Ausreißer	

Hierbei wurde eine Wiederholpräzision von 0,58 bzw. 0,65 kJ/mol für die genannten Reaktionssysteme ermittelt. Dies entspricht einem Variationskoeffizienten von 1,1 %. Die

untersuchten Messreihen sind normalverteilt. Messwerte mit groben Fehlern in beiden Messreihen konnten über den Grubbs-Test nicht identifiziert werden. Zur Ermittlung der *Methodenpräzision* gemäß Gl. 5.46 werden die Spezifikationsgrenzen von 95 % bzw. 105% festgelegt. Die Untersuchung auf Methodenpräzision der oben genannten Testreaktionen ergab, dass der Variationskoeffizient beider Messreihen (siehe Tab. 15) im Toleranzbereich der Spezifikationsanforderung für reaktionskalorimetrische Messungen liegt. Die Ergebnisse zur Ermittlung der Methodenpräzision sind in Tab. 16 zusammengestellt:

Tab. 16: Bestimmung der Methodenpräzision in ausgewählten Reaktionssystemen

Hydrolyse Essigsäureanhydrid	alkalische Hydrolyse Ethylacetat
USG = 95 %, OSG = 105 % t-Wert (P=95%, $f = \infty$) = 1,96 $V_K(\text{Spezifikation}) = 7,47 \%$ (Gl. 5.46) $V_K(\text{Methode}) = 1,11 \%$	USG = 95 %, OSG = 105 % t-Wert (P=95%, $f = \infty$) = 1,96 $V_K(\text{Spezifikation}) = 8,51 \%$ (Gl. 5.46) $V_K(\text{Methode}) = 1,08 \%$

Zur Beurteilung der **Robustheit** des kalorimetrischen Systems liefert die Bestimmung der *Wiederholgrenze* r Informationen über die Verfahrensstabilität der untersuchten Testreaktionen Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser und alkalische Hydrolyse von Ethylacetat. Die Wiederholgrenze gemäß Gl. 5.83 kann hierbei aus den Standardabweichungen der Messreihen aus Tab. 14 entnommen werden. Weiterhin wird überprüft, ob sich der berechnete Vertrauensbereich der Wiederholgrenze $V_B(WG)$ im halben Toleranzbereich der gesetzten Spezifikationsgrenzen (siehe Tab. 16) bewegt. Die statistischen Parameter zur Beurteilung der Robustheit sind in Tab. 17 zusammengetragen:

Tab. 17: Bestimmung der Wiederholgrenze und des Vertrauensbereiches der Wiederholgrenze in ausgewählten Reaktionssystemen

Hydrolyse Essigsäureanhydrid	alkalische Hydrolyse Ethylacetat
$\bar{x} = -59,18 \text{ kJ/mol}$, $s_x = \pm 0,65 \text{ kJ/mol}$ $r = 2,24 \text{ kJ/mol}$ (P=95%) $R = 2,30 \text{ kJ/mol}$ USG = 95 %, OSG = 105 % $u = 5,00 \%$, $V_B(WG) = 3,79 \%$	$\bar{x} = -54,03 \text{ kJ/mol}$, $s_x = \pm 0,58 \text{ kJ/mol}$ $r = 2,11 \text{ kJ/mol}$ (P=95%) $R = 1,91 \text{ kJ/mol}$ USG = 95 %, OSG = 105 % $u = 5,00 \%$, $V_B(WG) = 3,91 \%$

Die Wiederholgrenze r bei der Messreihe „alkalische Hydrolyse v. Ethylacetat“ liegt oberhalb der Spannweite von $R = 1,91 \text{ kJ/mol}$ und ist daher akzeptabel. Bei der Messreihe „Hydrolyse Essigsäureanhydrid“ liegt die Spannweite leicht überhalb der Wiederholgrenze von $r = 2,24 \text{ kJ/mol}$, die Präzision des Verfahrens muss daher hinterfragt werden. Beide Messreihen liegen aber im halben Toleranzbereich der festgelegten Spezifikationsgrenzen von $u = 5,00 \%$.

Zur Überprüfung der *Methodenrobustheit* muss weiterhin untersucht werden, ob es einen signifikanten Unterschied in der Präzision und Richtigkeit bei der Ermittlung der Reaktionsenthalpie bei unterschiedlichen Betriebsweisen (batch vs. semibatch - Ansatz) gibt. Für die statistische Überprüfung der Präzision zweier Messreihen gleicher Testreaktionen aber unterschiedlicher Betriebsweisen kann über den Mittelwert-t-Test gemäß Gl. 5.85 festgestellt werden, ob es einen signifikanten Unterschied in den gemittelten Reaktionsenthalpien gibt. Weiterhin wird durch Überprüfung auf *Varianzenhomogenität* angegeben, ob die Messreihen im batch bzw. semibatch-Ansatz sich zufällig oder systematisch unterscheiden. Dies geschieht durch die Anwendung der Gl. 5.75. Die Ergebnisse der statistischen Überprüfung auf Methodenrobustheit der in diesem Kapitel untersuchten Testreaktionen sind in Tab. 18 zusammengefasst:

Tab. 18: Bestimmung der Methodenrobustheit in ausgewählten Reaktionssystemen

Hydrolyse Essigsäureanhydrid			alkalische Hydrolyse Ethylacetat		
n	$-\Delta H_R$ batch [kJ/mol]	$-\Delta H_R$ semibatch [kJ/mol]	n	$-\Delta H_R$ batch [kJ/mol]	$-\Delta H_R$ semibatch [kJ/mol]
1	58,74	59,15	1	54,35	54,21
2	58,83	59,29	2	54,38	53,73
3	58,47	58,71	3	53,59	54,01
4	58,70	59,85	4	53,64	54,90
5	59,32	59,08	5	54,83	
6	58,77	59,67	6	52,99	
			7	54,56	
			8	53,27	
			9	53,88	
<u>Mittelwert-t-Test:</u> batch: $\bar{x} = -58,80$ kJ/mol, $s_x = \pm 0,28$ kJ/mol semib.: $\bar{x} = -59,29$ kJ/mol, $s_x = \pm 0,42$ kJ/mol PG = 2,239, t-Wert = 2,228 (P=95%)			<u>Mittelwert-t-Test:</u> batch: $\bar{x} = -53,94$ kJ/mol, $s_x = \pm 0,62$ kJ/mol semib.: $\bar{x} = -54,21$ kJ/mol, $s_x = \pm 0,50$ kJ/mol PG = 0,750, t-Wert = 2,201 (P=95%)		
<u>Varianzenhomogenität:</u> PG = 2,17 F-Tabelle = 15,98 ($f_1 = 4; f_2 = 4; P = 99\%$)			<u>Varianzenhomogenität:</u> PG = 1,57 F-Tabelle = 9,55 ($f_1 = 7; f_2 = 2; P = 99\%$)		

Der Mittelwert-t-Test für die Messreihe „Hydrolyse Essigsäureanhydrid“ zeigt einen signifikanten Unterschied ($P = 95\%$) zwischen den Mittelwerten der beiden verschiedenen Betriebsweisen. Für die Messreihe „alkalische Hydrolyse v. Ethylacetat“ trifft dies nicht zu. Weiterhin gibt es keine signifikanten Auffälligkeiten in der Prüfung auf Varianzenhomogenität in beiden untersuchten Messreihen.

Die Richtigkeit der kalorimetrisch ermittelten Reaktionsenthalpien wird über die **Wiederfindungsrate** bzw. Wiederfindungsfunktion des reaktionskalorimetrischen Systems bestimmt. Zur Beurteilung der systematischen Abweichung der gemittelten Reaktionsenthalpie der untersuchten Testreaktion kann der statistische Vergleich mit einem Literaturwert (Null-Hypothese) über einen *Einstichproben-t-Test* gemäß Gl. 5.49 verwendet werden. Unter Verwendung des Literaturmittelwertes für die Testreaktion „Hydrolyse Essigsäureanhydrid“ aus Tab. 4 besteht kein signifikanter Unterschied zwischen dem Mittelwert der Stichprobe und der Nullhypothese.

Tab. 19: Wiederholpräzision kalorimetrischer Messungen der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat

Kalorimeter	Betriebsart	Mittelwert [kJ/mol]	Standardabweichung [kJ/mol]	Literaturquelle
Picker flow micro-calorimeter	isotherm	-54,91	± 0,26	ROUX ET.AL. [122]
adibatisches Mikrokalorimeter	adiabatisch	-54,76	± 0,55	PAPOFF ET.AL. [123]
Wärmekompensationskalorimeter	isotherm	-54,73	± 0,04	BECKER ET.AL. [124]
Mikro-Wärmeflusskalorimeter	adiabatisch	-54,13	±0,84	JOHNSON ET.AL. [125]

Für die zweite Testreaktion „alkalische Hydrolyse von Ethylacetat“ konnte ebenfalls unter Verwendung des Literaturmittelwertes aus Tab. 19 kein signifikanter Unterschied zwischen der gemittelten Reaktionsenthalpie und der Nullhypothese festgestellt werden. Die berechneten statistischen Kenngrößen zur Durchführung des Einstichproben-t-Tests für beide Testreaktionen sind in Tab. 20 zusammengestellt:

Tab. 20: Untersuchung der Richtigkeit von ermittelten Reaktionsenthalpien in ausgewählten Reaktionssystemen mittels Einstichproben-t-Test

Hydrolyse Essigsäureanhydrid	alkalische Hydrolyse Ethylacetat
Stichprobe: $\bar{x} = -59,18$ kJ/mol, $s_x = 0,65$ kJ/mol	Stichprobe: $\bar{x} = -54,03$ kJ/mol, $s_x = 0,58$ kJ/mol
Null-Hypothese: -58,97 kJ/mol	Null-Hypothese: -54,63 kJ/mol
PG = 1,130	PG = 1,043
t-Wert (f=10, P=95%) = 2,228	t-Wert (f=11, P=95%) = 2,201
t-Wert (f=10, P=99%) = 3,169	t-Wert (f=11, P=99%) = 3,106

Die Aufstellung einer Funktion gemäß Gl. 5.52 kann durch Wiederfindung der Wärmemenge, die durch eine Heizpatrone eingetragen wird, erfolgen. Eine Untersuchung auf Wiederfindung erfolgte hierbei durch zwei unterschiedliche Lösemittel. Bei Vorlage von 714,48 g Toluol und

einer Temperatur von 70 °C wurden dazu Heizleistungen von 5 bis 30 Watt in einem Heizintervall von 1600 bis 1750 Sekunden im Reaktor variiert. Durch die Auswertung über die Wärmeflusskalorimetrie konnten anschließend die wiedergefundenen Heizwärmemengen berechnet werden. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengetragen:

Tab. 21: Bestimmung der Wiederfindungsfunktion von Heizleistungseinträgen in Toluol

N	P_{Heiz} [W]	Heizdauer [s]	Q_{Soll} [kJ]	Q_{Ist} [kJ]	WFR [%]	U·A [W/K]	C_R [kJ/K]
1	5,0	1600	7,96	7,11	89,2	14,93	1,78
2	5,0	1600	8,10	8,23	101,5	14,93	1,78
3	10,0	1600	16,92	16,42	97,0	14,93	1,78
4	10,0	1600	16,87	16,05	95,1	14,93	1,78
5	15,0	1667	24,97	24,96	99,9	14,93	1,78
6	15,0	1667	25,66	24,48	95,4	14,93	1,78
7	20,0	1750	34,58	34,63	100,2	14,93	1,78
8	20,0	1750	34,58	33,44	96,7	14,93	1,78
9	25,0	1800	43,93	44,43	101,2	14,93	1,78
10	25,0	1800	43,75	45,24	103,4	14,93	1,78
11	30,0	1667	50,73	47,86	94,3	14,93	1,78
12	30,0	1667	50,73	52,36	103,2	14,93	1,78
<u>Aufstellen der Wiederfindungsfunktion:</u> $m = 1,013$ $b = -0,699$ kJ $R^2 = 0,9941$ $s_{y,A} = 1,271$ kJ $s_{m,A} = 1,254$ kJ							
<u>Prüfung auf konstant-systematischen Fehler:</u> $s_{b,A} = 0,83$ kJ t-Wert($f = 10$) = 2,228 (P=95%) $VB_{b,\min} = -2,54$ kJ $VB_{b,\max} = 1,14$ kJ				<u>Prüfung auf proportional-systematischen Fehler:</u> $VB_{m,\min} = 0,958$ $VB_{m,\max} = 1,069$			

Die Prüfung auf einen konstant-systematischen Fehler fiel bei der Auswertung der Wiederfindungsfunktion (siehe Tab. 21) negativ aus. Der Vertrauensbereich VB_b (Gl. 5.57) liegt im Bereich des Ordinatenabschnittes der idealen Wiederfindungsfunktion. Ebenfalls konnte kein proportional-systematischer Fehler nachgewiesen werden, da der Vertrauensbereich der Steigung VB_m (Gl. 5.58) innerhalb von $m_{\text{ideal}} = 1$ liegt.

Für die Ermittlung der zweiten Wiederfindungsfunktion wurde 752,688 g Wasser vorgelegt und bei einer Temperatur von 45 °C Heizleistungen von 5 bis 30 Watt in einem Heizintervall von 1600 bis 1800 Sekunden in den Reaktor eingetragen. Die Auswertung über die Wärmeflusskalorimetrie ergab folgende Wiederfindungsraten:

Tab. 22: Bestimmung der Wiederfindungsfunktion von Heizleistungseinträgen in Wasser

N	P_{Heiz} [W]	Heizdauer [s]	Q_{Soll} [kJ]	Q_{Ist} [kJ]	WFR [%]	U·A [W/K]	C_R [kJ/K]
1	5,0	1600	7,76	7,46	96,1	27,07	3,30
2	10,0	1750	14,20	14,05	99,0	27,07	3,30
3	15,0	1667	23,28	22,51	96,7	27,07	3,30
4	20,0	1750	31,95	31,22	97,7	27,07	3,30
5	25,0	1800	43,01	42,88	99,7	27,07	3,30
6	30,0	1667	50,19	49,56	98,7	27,07	3,30
<u>Aufstellen der Wiederfindungsfunktion:</u>							
$m = 0,996$ $b = -0,330 \text{ kJ}$ $R^2 = 0,9997$ $s_{y,A} = 0,318 \text{ kJ}$ $s_{m,A} = 0,319 \text{ kJ}$							
<u>Prüfung auf konstant-systematischen Fehler:</u>				<u>Prüfung auf proportional-systematischen Fehler:</u>			
$s_{b,A} = 0,17 \text{ kJ}$ $t\text{-Wert}(f = 4) = 2,776$ (P=95%) $VB_{b,\min} = -0,81 \text{ kJ}$ $VB_{b,\max} = 0,15 \text{ kJ}$				$VB_{m,\min} = 0,984$ $VB_{m,\max} = 1,007$			

Für das Lösemittel Wasser konnte ebenfalls mit einer Wahrscheinlichkeit von $P = 95\%$ kein konstant-systematischer Fehler in der Bestimmung der Wiederfindungsfunktion (siehe Tab. 22) nachgewiesen werden. Weiterhin befindet sich der Vertrauensbereich der Steigung auch innerhalb von eins. Daher ist das Vorhandensein eines proportional-systematischen Fehlers mit der angegebenen Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% ausgeschlossen. Gegenüber Toluol wurde bei Wasser eine um den Faktor vier kleinere Streuung der Abweichungen der Wiederfindungsraten der eingetragenen Wärmemengen festgestellt (siehe $s_{m,A}$ in Tab. 21 und Tab. 22).

Die Ermittlung der **Empfindlichkeit** des kalorimetrischen Systems erfolgt über die schon eingesetzten Lösemittelsysteme Wasser und Toluol. Dazu wurde im ersten Schritt in dem mit demineralisiertem Wasser gefüllten Reaktor ($m_{\text{Wasser}} = 752,688 \text{ g}$) die Heizleistungen von 5 bis 30 Watt bei einer Dauer von jeweils 100 s eingetragen. Durch die Ermittlung der Temperaturmaxima ΔT (Differenz zw. Peakmaximum und Solltemperatur 45 °C) und der über die Auswertung der Wärmeflusskalorimetrie ermittelten maximalen Wärmeströme q_{max} kann gemäß Gl. 5.71 eine Kalibrierfunktion berechnet werden:

$$q_{\text{max}} = m \cdot \Delta T + b$$

Gl. 9.36

Die Steigung der Funktion (Gl. 9.36) ergibt die Empfindlichkeit des kalorimetrischen Systems für das eingesetzte Lösemittel. Über die Berechnung der Verfahrensstandardabweichung $s_{x,0}$ (Gl. 5.80) kann ebenfalls eine Aussage über die Präzision der Temperaturmessung getätigt werden. Sie gibt Auskunft darüber, wie groß die Messunsicherheit der Temperaturdifferenz zwischen dem Sollwert und der Reaktortemperatur ist. Weiterhin gibt die Reststandardabweichung s_y (Gl. 5.79/Gl. 5.80) die Präzision des ermittelten Wärmestromes wieder. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse sind in folgender Tabelle zusammengetragen:

Tab. 23 : Bestimmung der Empfindlichkeit des kalorimetrischen Systems für das Lösemittel Wasser

N	P(Heiz) [W]	Heizdauer [s]	ΔT [K]	q_{\max} [W]	U·A [W/K]	C_R [kJ/K]
1	5,0	100	0,09	1,94	26,30	3,22
2	10,0	100	0,17	3,78	26,30	3,22
3	15,0	100	0,26	6,00	26,30	3,22
4	20,0	100	0,36	7,90	26,30	3,22
5	25,0	100	0,44	9,58	26,30	3,22
6	30,0	100	0,50	11,61	26,30	3,22

Ergebnisse der Regressionsanalyse:
 $m = 22,77 \text{ W/K}$; $b = -0,11 \text{ W}$
 $R^2 = 0,9955$
 $s_y = 0,272 \text{ W}$; $s_{x,0} = 0,02 \text{ K}$
 $y_K = 0,691 \text{ W}$ mit t-Wert = 2,13 (f = 4; P = 95%)

Im zweiten Schritt wurden in dem mit Toluol gefüllten Reaktor ($m_{\text{Toluol}} = 714,48 \text{ g}$) ebenfalls Heizleistungen von 5 bis 30 Watt bei einer Dauer von jeweils 100 s eingetragen. Analog zum vorherigen Experiment erfolgt die Bestimmung der Kalibrierpunkte ebenfalls aus den maximalen Temperaturdifferenzen ($\Delta T_{\text{Soll}} = 70 \text{ °C}$) und den Wärmeströmen bei unterschiedlichen Heizleistungseinträgen. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse für das Lösemittelsystem Toluol sind in Tab. 24 zusammengetragen. Aufgrund der Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Mantel und Reaktor von der Temperatur, den Strömungsverhältnissen im Reaktor und der vorgelegten Reaktionsmasse ergeben sich für das untersuchte reaktionskalorimetrische System Empfindlichkeiten zwischen 11,75 bis 22,77 W/K. Die Präzision des ermittelten Wärmestromes beider Versuchsreihen schwankt zwischen $\pm 0,13$ und $\pm 0,27$ Watt.

Tab. 24: Bestimmung der Empfindlichkeit des kalorimetrischen Systems für das Lösemittel Toluol

N	P(Heiz) [W]	Heizdauer [s]	ΔT_{max} [K]	q_{max} [W]	U·A [W/K]	C_R [kJ/K]
1	5,0	100	0,20	1,77	15,04	1,82
2	5,0	100	0,19	1,88	15,04	1,82
3	10,0	100	0,36	3,79	15,04	1,82
4	10,0	100	0,35	3,86	15,04	1,82
5	15,0	100	0,54	5,78	15,04	1,82
6	15,0	100	0,53	5,90	15,04	1,82
7	20,0	100	0,69	7,84	15,04	1,82
8	20,0	100	0,70	7,89	15,04	1,82
9	25,0	100	0,87	9,80	15,04	1,82
10	25,0	100	0,88	9,83	15,04	1,82
11	30,0	100	1,06	11,89	15,04	1,82
12	30,0	100	1,04	11,97	15,04	1,82

Ergebnisse der Regressionsanalyse:
 $m = 11,75 \text{ W/K}$; $b = -0,40 \text{ W}$
 $R^2 = 0,9988$
 $s_y = 0,129 \text{ W}$; $s_{x,0} = 0,01 \text{ K}$
 $y_K = -0,12 \text{ W}$ mit t-Wert = 1,81 (f = 10; P = 95%)

Die Ermittlung der **Linearität** der vorliegenden Kalibrierfunktionen (siehe Abb. 80) kann anhand einer Residualanalyse überprüft werden. Dazu werden gemäß Gl. 5.82 normierte Residuen zwischen den Kalibrierpunkten und der Regressionsgerade bestimmt. Durch die visuelle Kontrolle der Residuen u_i in Abhängigkeit der maximalen Temperaturdifferenz ΔT wird überprüft, ob das gewählte lineare Regressionsmodell in Korrelation mit den Messpunkten der Kalibrierung steht. Die Reststandardabweichung s_y beschreibt in diesem Zusammenhang die gemittelte Streuung der Residuen. Exemplarisch ist das Residuendiagramm für die Kalibrierfunktion des Heizleistungseintrages in Toluol (aus Tab. 24) in Abb. 81 dargestellt. Im vorliegenden Diagramm ist zu erkennen, dass ein unauffälliger Verlauf der einzelnen Residuen vorliegt. Da idealerweise eine Proportionalität zwischen der Temperaturdifferenz ΔT und des ermittelten maximalen Wärmestromes gemäß Gl. 5.16 vorliegt, würde ein nichtlinearer Verlauf der Residuen auf einen systematischen Fehler in der Ermittlung des Wärmestromes über die Wärmeflusskalorimetrie hindeuten. Das Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9988$ deutet ebenfalls auf einen linearen Regressionsansatz hin. Analog zur dargestellten Residualanalyse für das System To-

luol konnte beim Ansatz mit Wasser ebenfalls ein linearer Trend (richtiger Modellansatz) festgestellt werden. Aufgrund der geringen Anzahl der Kalibrierpunkte ($N=6$) ist aber eine abschließende visuelle Bewertung des Verlaufes der Residuen schwierig.

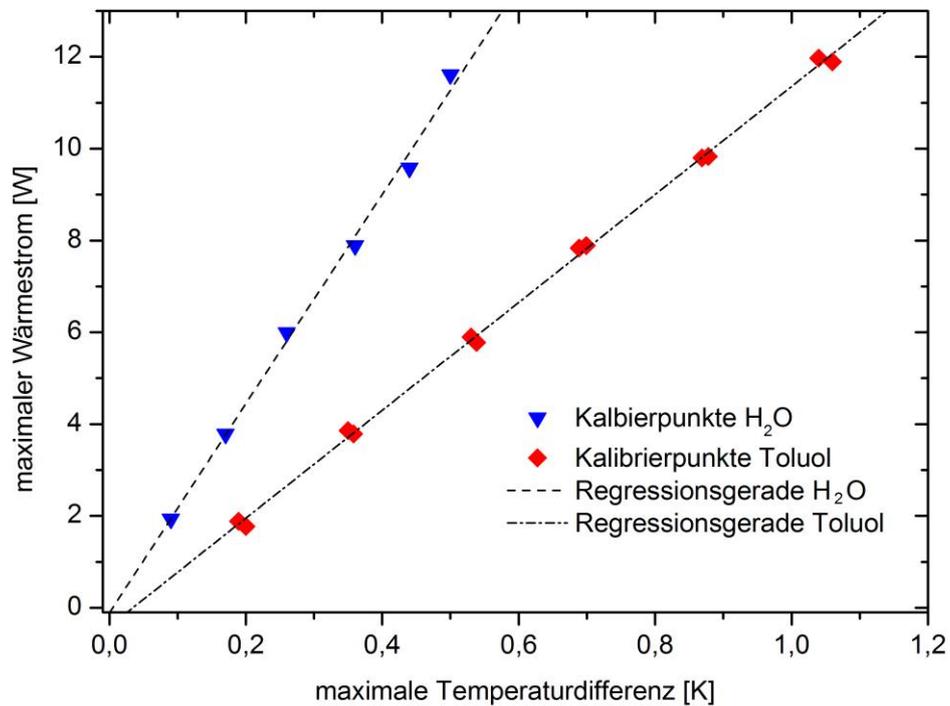


Abb. 80: Abhängigkeit des maximalen Wärmestromes von der maximalen Temperaturdifferenz für Wasser und Toluol als Vorlage

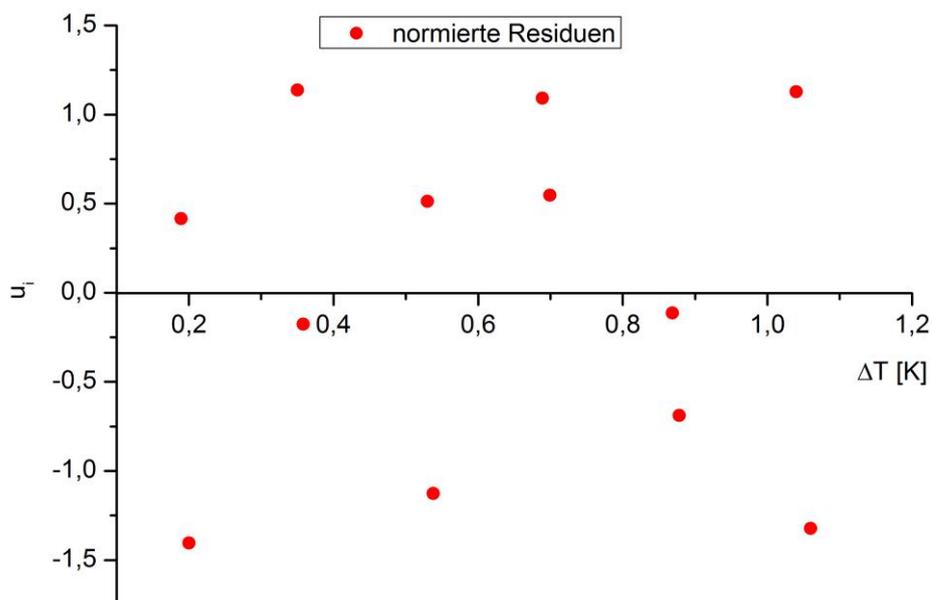


Abb. 81 : Residuendiagramm der Kalibrierfunktion des Heizleistungseintrages in Toluol

Zur Ermittlung der **Nachweisgrenze** und **Bestimmungsgrenze** wird die Lösungsenthalpie von Kaliumchlorid in Wasser bei unterschiedlich großen Einwaagen kalorimetrisch bestimmt. Laut dem amerikanischen National Institute of Standards and Technology (kurz NIST) besitzt KCl bei 25 °C eine Lösungsenthalpie von $235,86 \pm 0,23 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [74]. Im ersten Schritt wird Kaliumchlorid in Analysequalität im Trockenschrank bei 120 °C vier Stunden lang getrocknet und anschließend im Exsikkator abgekühlt. Zum verlustfreien Überführen des wasserfreien Kaliumchlorids in das Reaktorgefäß wird das Salz anschließend in Gelatinekapseln in 0,5 g Portionen eingewogen (siehe Abb. 82). In einem Vorversuch wurde festgestellt, dass für Gelatine selbst keine detektierbare Lösungsenthalpie in Wasser im eingesetzten Reaktor ermittelbar ist. Aufgrund der geringen Masse einer Kapsel (ca. 100 mg) ist ebenfalls mit keiner nennenswerten Viskositätsänderung in der Salzlösung zu rechnen. Bei einer Gesamteinwaage von 48 Kapseln und einer Vorlage an Wasser von 752,68 g liegt daher der Massenanteil von Gelatine unter 0,7 %. Die Viskosität der Lösung liegt hier im Bereich von reinem Wasser [126]. Zur Ermittlung der Lösungsenthalpie in Abhängigkeit der eingewogenen Menge an Salz wurden ein und bis sechs Gramm Kaliumchlorid in Gelatinekapseln unter turbulentem Rühren in demineralisiertes Wasser gegeben, welches auf 25 °C temperiert wurde. Die Einwaagen an KCl sind so ausgewählt, dass die zu erwartenden Wärmeströme im Bereich der Detektionsgrenze des Kalorimeters liegen [39]. Über die Wärmeflusskalorimetrie wird anschließend die benötigte Lösungsenthalpie pro Salzeinwaage ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tab. 25 zusammengetragen:



Abb. 82: KCl in Gelatinekapseln

chlorid in Analysequalität im Trockenschrank bei 120 °C vier Stunden lang getrocknet und anschließend im Exsikkator abgekühlt. Zum verlustfreien Überführen des wasserfreien Kaliumchlorids in das Reaktorgefäß wird das Salz anschließend in Gelatinekapseln in 0,5 g Portionen eingewogen (siehe Abb. 82). In einem Vorversuch wurde festgestellt, dass für Gelatine selbst keine detektierbare Lösungsenthalpie in Wasser im eingesetzten Reaktor ermittelbar ist. Aufgrund der geringen Masse einer Kapsel (ca. 100 mg) ist ebenfalls mit keiner nennenswerten Viskositätsänderung in der Salzlösung zu rechnen. Bei einer Gesamteinwaage von 48 Kapseln und einer Vorlage an Wasser von 752,68 g liegt daher der Massenanteil von Gelatine

unter 0,7 %. Die Viskosität der Lösung liegt hier im Bereich von reinem Wasser [126]. Zur Ermittlung der Lösungsenthalpie in Abhängigkeit der eingewogenen Menge an Salz wurden ein und bis sechs Gramm Kaliumchlorid in Gelatinekapseln unter turbulentem Rühren in demineralisiertes Wasser gegeben, welches auf 25 °C temperiert wurde. Die Einwaagen an KCl sind so ausgewählt, dass die zu erwartenden Wärmeströme im Bereich der Detektionsgrenze des Kalorimeters liegen [39]. Über die Wärmeflusskalorimetrie wird anschließend die benötigte Lösungsenthalpie pro Salzeinwaage ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tab. 25 zusammengetragen:

Tab. 25: Ermittlung der Lösungsenthalpien von KCl bei unterschiedlichen Salzeinwaagen

$m_E(\text{KCl})$ [g]	$\Delta H_L(\text{Ist})$ [J]	$\Delta H_L(\text{Soll})$ [J]	$\Delta H_L(\text{Ist})$ [J/g]	q_{\max} [W]
1,01	213	238	211	0,89
2,08	384	491	185	1,57
3,06	643	722	210	2,82
4,25	892	1002	210	3,82
5,35	1210	1262	226	5,23
6,23	1391	1469	223	6,11

Ergebnisse der Regressionsanalyse:

$m = 1,03 \text{ W/g}$; $b = -0,35 \text{ W}$; $R^2 = 0,9933$; $s_y = 0,19 \text{ W}$; $s_{x,0} = 0,18 \text{ g}$; $\overline{\Delta H_L}(\text{Ist}) = (211 \pm 15) \text{ J/g}$

Um den kleinsten qualitativ und quantitativ detektierbaren Wärmestrom zu berechnen, werden die aus der kalorimetrischen Auswertung erhaltenen maximalen Wärmeströme \dot{q}_{max} als Funktion der eingewogenen Masse an KCl graphisch aufgetragen (siehe Abb. 83):

$$\dot{q}_{max} = m \cdot m(\text{KCl}) + b \quad \text{Gl. 9.37}$$

Aus der über die Regressionsanalyse ermittelte Steigung m und den Achsenabschnitt b können nun die Nachweisgrenze y_{NG} , die Erfassungsgrenze y_{EG} und die Bestimmungsgrenze y_{BG} mittels Kalibriermethode berechnet werden:

$$y_{NG} = 0,19 \text{ Watt} \quad \text{gemäß Gl. 5.62}$$

$$y_{EG} = 0,73 \text{ Watt} \quad \text{gemäß Gl. 5.63}$$

$$y_{BG} = 1,48 \text{ Watt} \quad \text{gemäß Gl. 5.66}$$

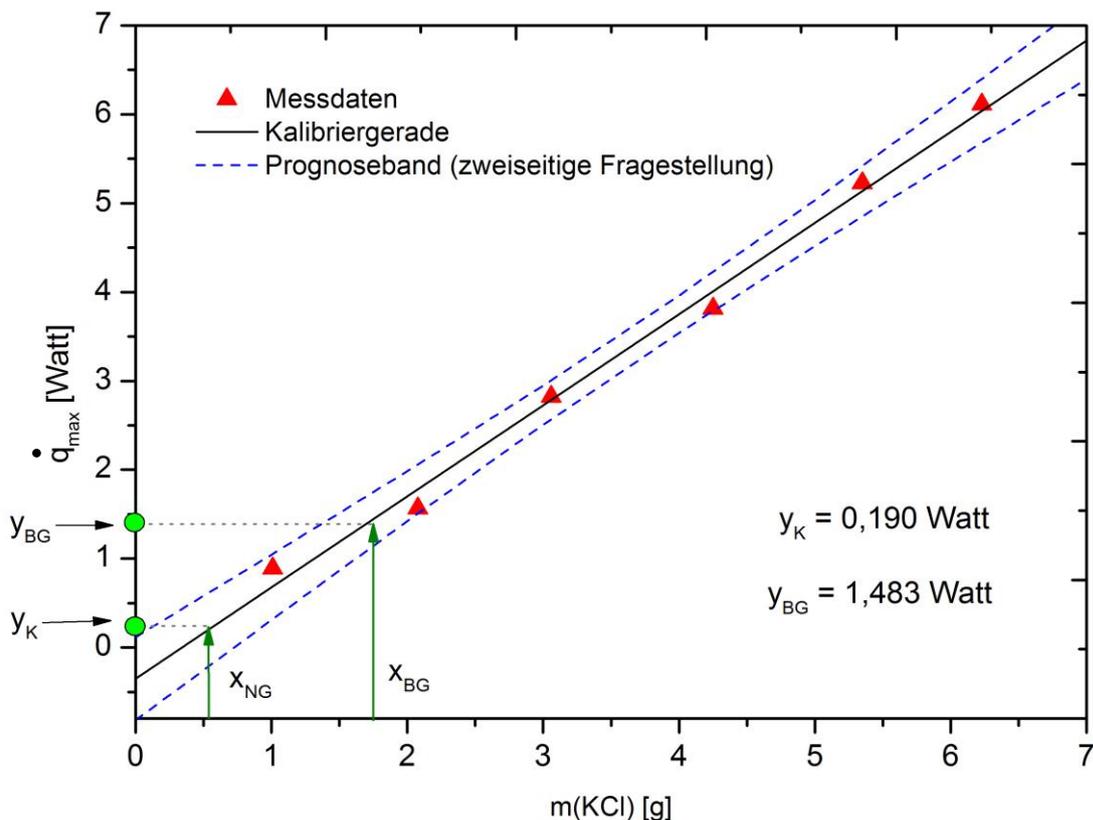


Abb. 83: Maximaler Wärmestrom als Funktion der eingewogenen Masse an KCl

Aus Abb. 83 ist zu erkennen, dass die einzelnen Kalibrierpunkte innerhalb des Prognoseintervalls (zweiseitige Fragestellung, $P = 95\%$) gemäß Gl. 5.46 liegen. Der kritische Wert der Messgröße $y_k = 0,19$ Watt entspricht hierbei dem Rauschen im Bereich der Basislinie. Aus der Gl. 5.69 kann die kleinste quantifizierbare Wärmemenge Q_{BG} für den Versuchsansatz aus der Tab. 25 berechnet werden. Man erhält über die Steigung $m_{qW} = 232$ J/g und den Achsenabschnitt $b_{qW} = -62,1$ J für Q_{BG} einen Wert von (246 ± 36) J.

Auf Grundlage der Versuchsergebnisse aus Tab. 24 können die Nachweis- und Bestimmungsgrenze für das kalorimetrische System bei Vorlage von Toluol im Reaktor ermittelt werden. Hierbei wird aus den Temperaturverläufen der einzelnen Messungen die maximale Temperaturdifferenz ΔT_{max} (Reaktortemperatur in Differenz zur Solltemperatur) als Funktion der Heizleistung P_{Heiz} graphisch aufgetragen (siehe Abb. 84):

$$\Delta T_{max} = m \cdot P_{Heiz} + b \quad \text{Gl. 9.38}$$

$$m = 0,034 \text{ K/W} ; b = 0,017 \text{ K} ; R^2 = 0,9992$$

$$s_y = 0,0088 \text{ K} ; s_{x,0} = 0,2574 \text{ W}$$

Aus der Steigung m und dem Achsenabschnitt b kann nun die Nachweisgrenze x_{NG} , die Erfassungsgrenze x_{EG} und die Bestimmungsgrenze x_{BG} berechnet werden:

$$x_{NG} = 0,47 \text{ Watt} \quad \text{gemäß Gl. 5.62}$$

$$x_{EG} = 0,94 \text{ Watt} \quad \text{gemäß Gl. 5.63}$$

$$x_{BG} = 1,29 \text{ Watt} \quad \text{gemäß Gl. 5.66}$$

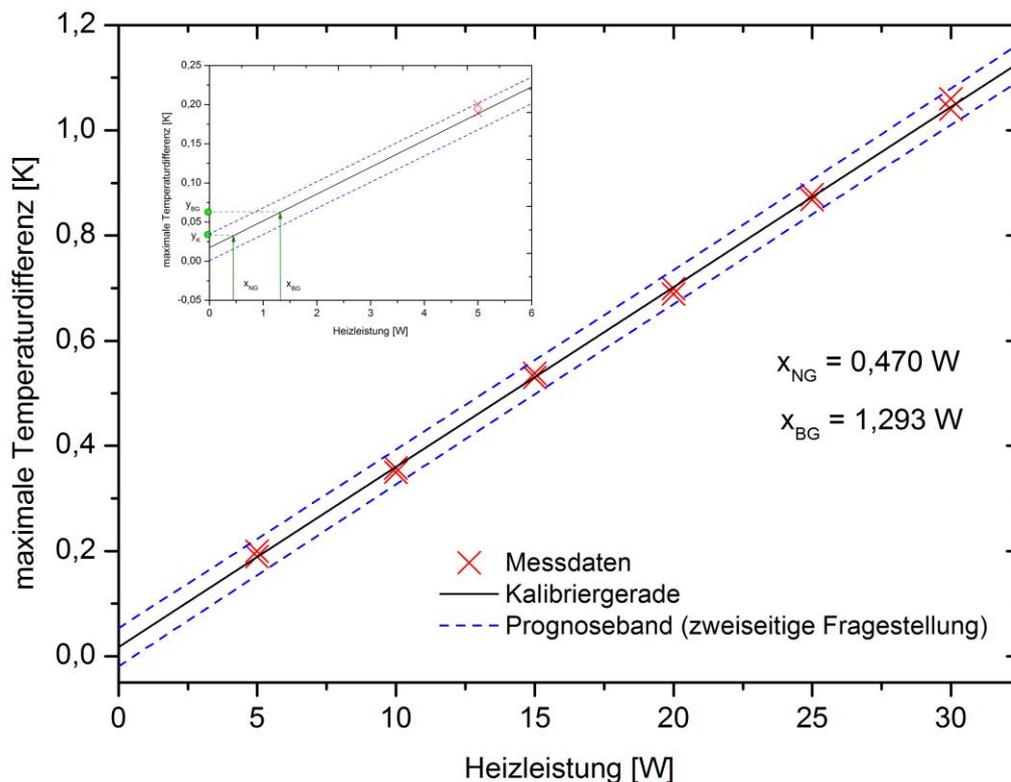


Abb. 84: Maximale Temperaturdifferenz als Funktion der Heizleistung im Lösemittel Toluol

Die Berechnung des kritischen Wertes der Messgröße $y_k = 0,47$ Watt entspricht hierbei dem Rauschen im Bereich der Basislinie für das Lösemittel Toluol. Aufgrund der geringeren Empfindlichkeit des kalorimetrischen Systems bei Vorlage von Toluol (11,75 W/K) gegenüber Wasser (22,77 W/K) tritt ein deutlich höheres Basisrauschen auf.

Tab. 26: Messergebnisse zur Ermittlung der kleinsten quantifizierbaren Wärmemenge in Toluol

P_{Heiz} [W]	Q_{Ist} [J]	P_{Heiz} [W]	Q_{Ist} [J]
5	406	5	470
10	938	10	917
15	1426	15	1399
20	1979	20	1911
25	2539	25	2585
30	2735	30	2992

Ergebnisse der Regressionsanalyse:
 $m = 100,4 \text{ J/W}$; $b = -64,9 \text{ J}$; $R^2 = 0,9908$; $s_y = 90,7 \text{ J}$; $s_{x,0} = 0,904 \text{ W}$

Nachweis- und Bestimmungsgrenze:
 $x_{\text{NG}} = 2,0 \text{ W}$; $x_{\text{BG}} = 5,2 \text{ W}$

Für die Berechnung der kleinsten quantifizierbaren Wärmemenge Q_{BG} (in Toluol) wird die kalorimetrisch ermittelte Wärmemenge Q_{Ist} als Funktion der Heizleistung gemäß Gl. 5.69 aufgestellt. Aus den Kalibrierdaten und der Bestimmungsgrenze x_{BG} (siehe Tab. 26) erhält man dann aus der Steigung $m_{qW} = 100,4 \text{ J/g}$ und dem Achsenabschnitt $b_{qW} = -64,9 \text{ J}$ für Q_{BG} einen Wert von $(454 \pm 91) \text{ J}$.

9.2 Auswahl der Reaktionssysteme

In der Literatur findet man eine übersichtliche Anzahl von Testreaktionen für den Einsatz in der Reaktionskalorimetrie. Die Auswahl der zur Verfügung stehenden Reaktionssysteme richtet sich häufig nach folgenden Einsatzbereichen:

- Sensitivitätsanalyse eines kalorimetrischen Systems (Gerätevergleich)
- Akkreditierung reaktionskalorimetrischer Methoden mittels Ringversuchen
- Ermittlung von relevanten Reaktorkennzahlen
- Validierung neuer kalorimetrischer Auswertemethoden zur kinetischen und thermodynamischen Untersuchung ausgewählter Reaktionssysteme
- Untersuchung des thermischen Verhaltens zur sicherheitstechnischen Bewertung eines Reaktors (z.B. zur Untersuchung des konduktiven Wärmeüberganges)
- Optimierung eines reaktionskalorimetrischen Systems

Für die Sensitivitätsanalyse zur Bestimmung der absoluten Genauigkeit eines Kalorimeters kommen häufig *wasserfreies Kaliumchlorid* [39, 127] oder *Tris(hydroxy)methylaminoethan* (TRIS) [128] in Verbindung mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge zum Einsatz. KÖHN [39] berichtet in seiner Forschungsarbeit über die guten Ergebnisse in der Reproduzierbarkeit der positiven Lösungsenthalpie von KCl. Weiterhin lassen sich auch die Neutralisationsreaktion von *Schwefelsäure und Natronlauge* [79, 129, 130] sowie einfache Wärmemischungen von Wasser [131] für die Sensitivitätsanalyse verwenden. ZOGG [129] konnte mittels eines Mikrokalorimeters die Neutralisationswärme von $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ und NaOH_{aq} mit einer Genauigkeit von ± 1 kJ reproduzieren.

Beispiele für die Akkreditierung reaktionskalorimetrischer Methoden mittels Ringversuchen finden sich in der Literatur nur wenige. SCHULZ [40] hat im Rahmen des DAKAPO – Projektes die *Lösungsmittelpolymerisation von MMA in Toluol* in verschiedenen Forschungseinrichtungen und Laboren der Industrie untersuchen lassen. Aufgrund der komplexen Reaktionsführung bei Polyreaktionen wurden dabei Reaktionsenthalpien der einzelnen Labore mit einer absoluten Abweichung von bis zu 30 kJ/mol ermittelt. WADSÖ und ARNDT [132] beschreiben aus dem Jahre 2016 die Durchführung eines internationalen Ringversuches zur Bestimmung der *Hydratationswärme von Zement* mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie. Anhand von drei verschiedenen Untersuchungsmethoden wurde bei insgesamt 18 teilnehmenden Zementlaboren die Hydratationsenthalpie von Zement mit einem Variationskoeffizienten von ± 3 % ermittelt.

Für die Bestimmung von relevanten Reaktorkennzahlen (z.B. Wärmeübergangszahl oder des phi-Faktors) eignen sich die Hydrolysereaktionen von Anhydriden mit aliphatischen, aromatischen Alkoholen oder mit Wasser. In zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten kommt daher die Reaktion von *Essigsäureanhydrid in Wasser* zum Einsatz [39, 41, 51, 80, 80]. Durch die einfache Versuchsdurchführung und die vollständig irreversibel verlaufende Reaktion können

bei der Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Wasser zuverlässige und gut reproduzierbare Reaktionsenthalpien ermittelt werden [39]. BUNDSCHUH [51] verwendet im Rahmen ihrer Forschungsarbeit die Veresterungsreaktion von *Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol* im batch und semibatch - Betrieb mittels isothermer Reaktionskalorimetrie. Weiterhin wird der Einsatz von *Propionsäureanhydrid mit 2-Butanol* als Testreaktion von UBRICH ET AL. [133] und SNEE ET AL. [134] verwendet.

Für den Vergleich thermokinetischer Messverfahren und der Betrachtung der Reaktionskinetik verwendet LEONARD [76] die Reaktion von *Phenylisocyanat mit 2-Butanol* in unterschiedlichen Lösemitteln. Obwohl der Vorteil der verwendeten Modellreaktion die eindeutig bekannte Formalkinetik ist, muss die Verwendung dieses Reaktionssystems als Testreaktion aufgrund der Toxizität von Phenylisocyanat kritisch hinterfragt werden [131]. Für die Validierung von kalorimetrischen Auswertemethoden kommen ebenfalls die hier schon beschriebenen Veresterungsreaktionen der aliphatischen Anhydride in Frage. LÜDKE [55] setzt in ihrer Arbeit die *Polymerisation von MADAM in Wasser* für die Bestimmung des reaktiven Wärmestromes mittels Temperaturschwingungskalorimetrie an. Immer bedeutender wird der Einsatz von nichtreaktiven Reaktorfüllungen in Verbindung mit dem Eintrag von Wärme mittels Heizpatronen. BARALE ET. AL. [135] haben eine Methode entwickelt, mit der sie über *zeitliche veränderliche Heizleistungseinträge* chemische Reaktionen in verschiedenen Reaktionsmedien simulieren und anschließend mittels Auswertalgorithmus den Verlauf des Wärmeprofiles reproduzieren. Ebenfalls setzen LEWSCHIN und LÜDKE Heizleistungseinträge zur Bestimmung der Wiederfindung der eingetragenen Wärmemengen in die Reaktionsmasse ein.

Die Untersuchung des thermischen Verhaltens für die sicherheitstechnische Bewertung von Reaktoren kann mittels schneller Modellreaktionen mit hoher Wärmetönung unter adiabatischer Betriebsweise durchgeführt werden. Hierzu untersuchten KRYK ET. AL. [136] die Reaktion von *Essigsäureanhydrid und Methanol* bei unterschiedlichen stöchiometrischen Einsatzverhältnissen. Im Reaktionskalorimeter RC1 von Mettler Toledo entwarfen dazu die Autoren ein kinetisches Modell für die Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperatur- und Konzentrationsprofilen. VERNIÉRES-HASSIMI ET. AL. [137] beschreiben in ihrer Forschungsarbeit den Einsatz der Redoxreaktion von *Natriumthiosulfat-Lösung mit Wasserstoffperoxid* für die Ermittlung der optimalen Betriebstemperatur eines Rohrreaktors. Für die Evaluierung des Einflusses der Viskositätserhöhung auf den konduktiven Wärmeaustausch verwendet KÖHN in seiner Arbeit die *Emulsions-Copolymerisationsreaktion von Styrol und Butylacrylat*. Durch den Einsatz eines nicht reaktiven Systems konnte LÜDKE durch die Verwendung von *Metylan in Wasser* ebenfalls den Einfluss der Viskosität auf die Reproduktion eines elektrischen Heizsignals durch die Auswertung der erwähnten Temperaturschwingungskalorimetrie untersuchen.

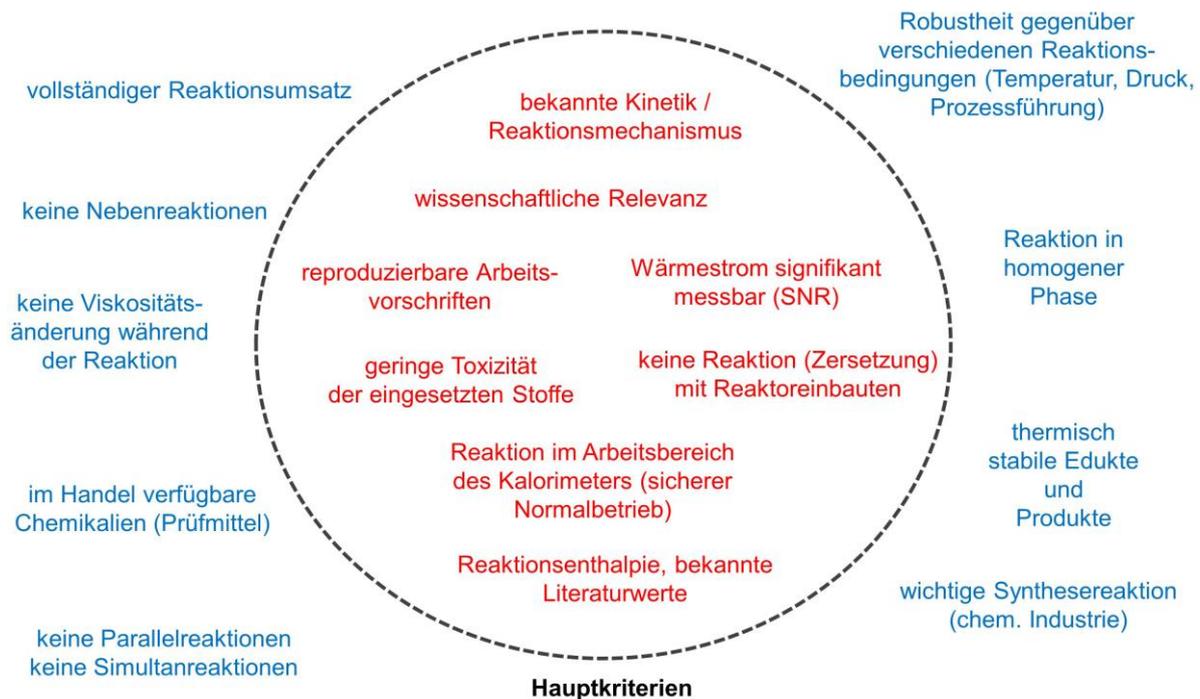


Abb. 85: Kriterien für die Auswahl geeigneter Testreaktionen für die Reaktionskalorimetrie (rot: Hauptkriterien, blau: Nebenkriterien)

In Anlehnung an die dargestellten Modellreaktionen und ihrer Einsatzgebiete lassen sich auf der von LEONARD [76] und HUGO [99] aufgestellten Regeln zur Auswahl geeigneter Testreaktionen für die Kalorimetrie die in Abb. 85 dargestellten Auswahlkriterien aufstellen. Die insgesamt sieben Hauptkriterien beinhalten folgende Anforderungsmerkmale:

- Zur Auswahl geeigneter Modellsysteme eignen sich einphasig ablaufende Reaktionen mit wissenschaftlich verfügbaren formalkinetischen Ansätzen und aufgeklärtem Reaktionsmechanismus. Für die Korrelation des reaktiven Wärmestromes \dot{Q}_{Prozess} mit der Umsatzgeschwindigkeit der Reaktion ist es notwendig, dass sich die Modellreaktion mit einer Bruttoreaktionsgleichung und einem bekannten Geschwindigkeitsgesetz beschreiben lässt. Das Auftreten von Simultan- oder Parallelreaktionen würde hierbei die Auswertung des thermischen Umsatzes für das zu untersuchende Produkt verzerren.
- Für das ausgewählte Reaktionssystem sollten aussagekräftige thermodynamische Kenndaten (Reaktionsenthalpie, spezifische Wärmekapazitäten) zur Verfügung stehen. Hierbei ist zu beachten, dass es in der Literatur für die ausgewählten Modellreaktionen kalorimetrisch ermittelte Reaktionsenthalpien mit einer aussagekräftigen statistischen Messgenauigkeit gibt. Die Angabe der Reaktionsbedingungen, des verwendeten Kalorimetertyps und der Rezeptur spielt hier für die Relevanz der verwendeten Literaturquelle ebenfalls eine wichtige Rolle. Die wissenschaftliche Relevanz spiegelt sich in diesem Kriterium deutlich wider. Je häufiger eine Modellreaktion für eine reaktionskalorimetrische Untersuchung eingesetzt

wird, desto valider sind die zur Verfügung stehenden Literaturdaten. Dies trifft z.B. auf die Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Wasser zu.

- Weitere wichtige Kriterien stellen die Betriebssicherheit des Reaktionskalorimeters und die Reproduzierbarkeit der Untersuchung der ausgewählten Modellreaktion dar. Hier ist zu beachten, dass nur Reaktionen kalorimetrisch untersucht werden können, die aufgrund der zu erwartenden Wärmetönung und Umsatzgeschwindigkeit sicher im Arbeitsbereich des eingesetzten Kalorimeters ablaufen können. Die Betriebsart (z.B. adiabatisch oder isotherm) sowie die Solltemperaturen werden durch den Aufbau des Reaktors (Stahl oder Glas) sowie durch das verwendete Kühlmittel bzw. Thermostaten limitiert. Weiterhin sind Modellreaktionen, bei denen aufgrund einer sehr geringen Wärmetönung und einer kleinen Geschwindigkeitskonstante nur sehr geringe Wärmeströme (unterhalb der Bestimmungsgrenze) detektierbar sind, ungeeignete Reaktionssysteme. Aufgrund der thermischen Trägheit des Reaktionskalorimeters muss ebenfalls beachtet werden, dass nur Modellsysteme in Frage kommen, bei denen die Zeitkonstante der Reaktion τ_{Reak} größer als die Zeitkonstante des kalorimetrischen Systems τ_{Kal} ist (vgl. Kapitel 5.2). Ebenso spielt eine Rolle, dass die eingesetzten Chemikalien keine Nebenreaktionen mit den Reaktoreinbauten eingehen dürfen. Bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid und konzentrierter heißer Essigsäure kann es z.B. zu Korrosionsschäden an Stahlreaktoren kommen.

Die Reproduzierbarkeit von kalorimetrischen Messungen wird durch eine valide Auswertemethode und durch wiederholbare Versuchsbedingungen garantiert (vgl. Kapitel 5.3). Die Vergleichbarkeit von Messergebnissen wird daher durch exakte Versuchsvorschriften (SOPs) und gleichbleibende Messpräzision beeinflusst. Modellreaktionen, bei denen aufgrund der Handhabung der eingesetzten Chemikalien eine gleichbleibende und wiederholbare Versuchsdurchführung nicht gewährleistet ist, sind als Testreaktionen eher ungeeignet. Hierzu zählen Substanzen, die sich leicht zersetzen oder mit Luftsauerstoff reagieren können. Es muss weiterhin gewährleistet sein, dass die eingesetzten Chemikalien (Prüfmittel) in ausreichender Menge und geforderter Qualität im Handel verfügbar sind.

- Modellreaktionen, in denen giftige, leicht zersetzliche oder krebserregende Substanzen zum Einsatz kommen, sind durch solche zu substituieren, in denen Chemikalien mit einer unbedenklicheren GHS-Einstufung zum Einsatz kommen. Als Beispiel sei hier der Einsatz von Phenylisocyanat und 2-Butanol in Dioxan genannt. In diesem Falle könnte das Phenylisocyanat durch Propionsäureanhydrid und Dioxan durch Toluol ersetzt werden.

Auf Basis der hier beschriebenen Auswahlkriterien für Testreaktionen und des Arbeitsbereiches des eingesetzten Reaktionskalorimeters (siehe Kapitel 9.1.2 und 9.1.4) sind die wichtigsten Reaktionssysteme in Verbindung mit den geforderten Merkmalen in Tab. 27 dargestellt. Jede Testreaktion wurde nach Erfüllung der Kriterien (K 1 bis K 6) eingestuft. Ein Kriterium gilt

dann als erfüllt, wenn die geforderten Merkmale durch Vorlage von Literaturdaten, Gerätespezifikationen oder Gefahrstoffdaten aussagekräftig vorliegen. Wird ein Kriterium nur bedingt erfüllt, so liegen nur wenige relevante Informationen, die zur Einstufung nötig sind, vor. Der Ausschluss eines Kriteriums („nicht erfüllt“) tritt dann auf, wenn aus Sicherheitsgründen, den Gründen des Arbeitsschutzes oder aus Mangel an Literaturdaten eine Verwendung als Testreaktion nicht sinnvoll erscheint.

Tab. 27: Übersicht von geeigneten Testreaktionen für die Reaktionskalorimetrie

Pos	Reaktionssystem	K 1	K 2	K 3	K 4	K 5	K 6	$-\Delta H_R^0$ [kJ/mol], Lit.
1	Hydrolyse Essigsäureanhydrid	X	X	X	X	X	X	58,2 BUNDSCHUH [51]
2	Phenylisocyanat + 2-Butanol	X	X	X	--	X	X	85,1 LEONARDT [76]
3	Alkalische Hydrolyse Ethylacetat	X	X	○	X	X	○	48,0 ORTIZ [138]
4	Methanol + Essigsäureanhydrid	X	X	X	○	○	X	64,9 BALLAND [139]
5	Lösungsenthalpie KCl in Wasser	X	--	X	X	X	X	-17,5 ARCHER [127]
6	Polymerisation MMA in Toluol	X	X	X	○	X	X	65,7 SCHULZ [40]
7	Oxidation $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in H_2O_2	X	X	X	X	--	--	553 [137] VERNIÈRES-HASSIMI
8	Neutralisation H_2SO_4 + NaOH	X	--	○	X	X	X	54,0 AYLWARD [140]
9	Polymerisation MADAM in H_2O	X	X	X	X	X	X	53,3 LÜDKE [55]
10	Propionsäureanhydrid + 2 Butanol	X	X	X	X	X	X	62,5 UBRICH [141]

Legende:
 K 1: Reaktionsenthalpie bekannt K 4: geringe Toxizität
 K 2: Kinetik bekannt K 5: sicherer Normalbetrieb
 K 3: wissenschaftliche Relevanz K 6: keine Zersetzung der Reaktoreinbauten

X : Kriterium erfüllt ○ : Kriterium bedingt erfüllt -- : Kriterium nicht erfüllt

Folgende Testreaktionen werden daher im Rahmen dieser Arbeit aufgrund von geeigneten Anforderungskriterien reaktionskalorimetrisch untersucht und modelliert:

- Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser (Kapitel 9.3)
- Alkalische Hydrolyse von Ethylacetat (Kapitel 9.4)
- Veresterungsreaktion von Essigsäureanhydrid und Methanol (Kapitel 9.5)
- Lösungspolymerisation von MMA in Toluol (Kapitel 9.6)

Die Modellreaktion Essigsäureanhydrid in Wasser ist eine kinetisch und thermodynamisch gut untersuchte Testreaktion für reaktionskalorimetrische Messungen. Liegt Wasser als Überschusskomponente vor, verläuft die Reaktion exotherm nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo erster Ordnung. Da die Hydrolysereaktion vollständig irreversibel verläuft, kann man durch die Bestimmung der Essigsäure - Konzentration in der Reaktionsmasse den Umsatz an Essigsäureanhydrid ohne großen Aufwand durch eine Neutralisationstiteration mittels Salzsäure bestimmen. Essigsäureanhydrid ist als Grundchemikalie für Syntheseprozesse in hoher Reinheit verfügbar und im Umgang einfach zu handhaben. Die zu erwartende Reaktionsenthalpie liegt im Bereich von -60 kJ/mol. Bei einer Zeitkonstanten der Reaktion (bei 45 °C) von ca. 114 s ($k_{45} = 8,80 \cdot 10^{-3}$ s) ist diese Reaktion für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Reaktionskalorimeter sehr gut geeignet (siehe Tab. 11).

Bei der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat handelt es sich um eine relativ unbekannt Testreaktion. Sie bietet allerdings durch die einfache Rezeptur und vollständig ablaufende irreversible Reaktion den Vorteil, dass durch die Messung der OH^- - Konzentration der Umsatz online mittels Leitfähigkeitsmessung überwacht werden kann. In der Arbeit von ORTIZ [138] wird die vorliegende Verseifungsreaktion als bimolekulare Reaktion beschrieben. Bei Überschuss einer 10%igen Natronlauge wird Ethylacetat vollständig in Ethanol und eine Natriumacetat - Lösung umgesetzt. Die Reaktion verläuft als schnelle exotherme Reaktion mit einer Reaktionsenthalpie von -55 kJ/mol und einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_{45} = 1,59$ (s \cdot l)/mol bei 45 °C. Aufgrund der hohen Umsatzgeschwindigkeit eignet sich die Reaktion daher besonders für reaktionskalorimetrische Messungen im semibatch - Betrieb.

Für die Veresterungsreaktion von Essigsäureanhydrid mit Methanol gibt es verschiedene formalkinetische Ansätze. KRYK [136] formuliert in seiner Arbeit ein vom stöchiometrischen Einsatzverhältnis abhängiges Geschwindigkeitsgesetz. Während die Reaktion bei Vorlage von Essigsäureanhydrid bei Zugabe von Methanol sehr heftig verläuft, reagiert Methanol als Vorlage mit Zugabe von Essigsäureanhydrid ähnlich schnell wie die erste Testreaktion (siehe Pos. 1 in Tab. 27). Aus diesem Grund eignet sich das vorliegende Modellsystem besonders gut für die modellbasierte Untersuchung des Einflusses der Dosiergeschwindigkeit von Methanol in Essigsäureanhydrid auf die zu erwartende Wärmetönung. Gleichzeitig kann der Umsatz der Reaktion mittels NIR - Spektroskopie inline verfolgt und mit den thermischen Umsätzen verglichen werden.

Für die vierte Testreaktion wurde die in der Literatur sehr gut beschriebene und in der Polymerchemie bedeutende Lösungspolymerisation von MMA in Toluol gewählt. Die Durchführung der Lösungspolymerisation ist im Gegensatz zu anderen Polyreaktionen relativ einfach apparativ zu bewerkstelligen. Da das Monomer und das Lösemittel in großen Mengen günstig zu beschaffen sind, können Reaktionsansätze auch im Litermaßstab gut durchgeführt werden. Wie bei allen Polymerisationsreaktionen liegt auch bei diesem Modellsystem ein mehrstufiger Reaktionsmechanismus vor. Bei einer Solltemperatur von 75 °C liegt für den ersten geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt (Initiatorzerfall) eine Zeitkonstante von ca. 1235 s vor ($k_d = 8,10 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) [142]. Der zu erwartende reaktive Wärmestrom ist daher bei einer Reaktionsenthalpie von ca. - 55 kJ/mol relativ klein. Der Einfluss von Signalstörungen (geringes Signal-Rausch-Verhältnis) auf die gemessenen Temperaturen im Reaktor und Kühlmantel müssen daher besonders bei der kalorimetrischen Auswertung berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 5.4).

9.3 Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

9.3.1 kinetische und thermodynamische Kenndaten

In der Literatur gibt es über die Kinetik der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid (Ac_2O) verschiedene Aussagen. Unter anderem beschreibt ASPREY ET AL. [143] die Reaktion als 2. Ordnung, wenn Wasser und Essigsäureanhydrid im äquimolaren Verhältnis mit einander reagieren. Aus dem von ASPREY ET AL. aufgestellten Reaktionsmechanismus wird ebenfalls deutlich, dass die vorliegende Hydrolysereaktion autokatalytisch verläuft (siehe Abb. 86). Dies konnte KÖHN in seiner Arbeit bestätigen, indem er durch Zugabe von Salzsäure in verschiedenen Konzentrationen die Reaktion in Abhängigkeit der H_3O^+ -Ionen beschleunigen konnte.

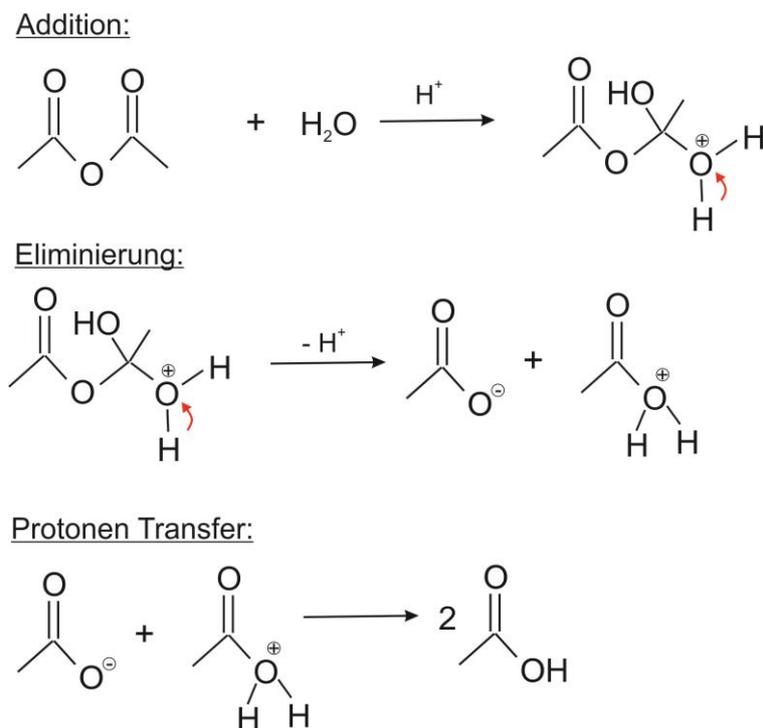


Abb. 86: Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser [143]

Ist Wasser im Überschuss vorhanden, so liegt nach Bundschuh [51], Zogg et al. [144] und Kralj [121] ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo - erster Ordnung vor (siehe Gl. 9.40):

$$\frac{-d[\text{Ac}_2\text{O}]}{dt} = k \cdot [\text{Ac}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{Gl. 9.39}$$

$$\frac{-d[\text{Ac}_2\text{O}]}{dt} = k' \cdot [\text{Ac}_2\text{O}] \quad \text{Gl. 9.40}$$

$$\text{mit } k' = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Da die Konzentration von freien H_3O^+ - Ionen während der irreversibel verlaufenden Reaktion durch die Bildung und Dissoziation von Essigsäure steigt, findet eine Beschleunigung der Reaktion durch die katalytische Wirkung der Säure statt. Wenn die Wasserkonzentration während der Reaktion annähernd konstant bleibt, kann die Geschwindigkeitsgesetzkonstante k mit der Konzentration des Wassers zum Geschwindigkeitsgesetz in Gl. 9.40 zusammengefasst werden.

In der Tab. 28 sind die relevanten kinetischen Daten der vorliegenden Testreaktion für das Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung zusammengefasst.

Tab. 28: Kinetische Daten für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid aus unterschiedlichen Literaturquellen

Literaturquelle	E / R [K]	A [s ⁻¹]	Einsatzverhältnis / Temperaturen
BUNDSCHUH [51]	5500	$7,82 \cdot 10^5$	$\lambda = 0,0193$; 10 bis 30 °C (isotherm)
SHATYNSKI ET AL. [80]	6039	$1,05 \cdot 10^5$	$\lambda = 0,60$; 25 °C (adiabatisch)
ASPREY ET. AL. [143]	5485	$6,14 \cdot 10^5$	$\lambda = 0,10$; 25 bis 55 °C (isotherm)
KRALJ [121]	6026	$1,48 \cdot 10^6$	$\lambda = 7,6 \cdot 10^{-3}$; 20 bis 25 °C (isotherm)
ZOGG ET AL. [144]	6707	$1,64 \cdot 10^7$	$\lambda = 0,03$; 25 bis 55 °C (isotherm) katalysiert mit 0,1 N HCl

Vergleichswerte für die reaktionskalorimetrische Bestimmung der Enthalpie der Hydrolysereaktion finden sich in der Literatur zwischen -58 und -61 kJ/mol. In Tab. 29 sind ausgewählte Reaktionsenthalpien der Testreaktion dargestellt, die mit verschiedenen Reaktionskalorimetern und Betriebsarten ermittelt worden sind.

Tab. 29: Reaktionsenthalpien der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid aus unterschiedlichen Literaturquellen

Literaturquelle	$-\Delta_R^0 H$ [kJ/mol]	Reaktionskalorimeter, Betriebsart
LEWSCHIN [41]	$60,21 \pm 0,02$	CalWIN, isoperibol, $T_{\text{Soll}} = 25$ °C
SHATYNSKI ET AL. [80]	$59,41 \pm 0,13$	RC1e, adiabatisch $T_{\text{Start}} = 25$ °C
BUNDSCHUH [51]	$58,20 \pm 1,16$	RC1e, isotherm, $T_{\text{Soll}} 10 - 30$ °C
WADSÖ [145]	$58,58 \pm 0,21$	„isothermal-jacket“ calorimeter isotherm ; $T_{\text{Soll}} = 25$ °C

Die Reaktionsenthalpie der Hydrolysereaktion beinhaltet auch die exotherme Lösungsenthalpie von Essigsäure in Wasser mit einem Wert von -0,86 kJ/mol [146].

9.3.2 reaktionskalorimetrische Messungen

Die Reaktionsenthalpie der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser wurde mittels quasi-isothermer Wärmeflusskalorimetrie im selbst gebauten Reaktionskalorimeter SIMReakt V1 im batch und semibatch - Betrieb untersucht. Dazu wurde 700 g demineralisiertes Wasser im Reaktor vorgelegt und auf die gewünschte Solltemperatur von 25, 35 oder 45 °C temperiert. Die Ablaufsteuerung mittels LabVIEW® (siehe Kapitel 9.1.3) wurde so programmiert, dass nach Erreichen des Sollwertes die Temperatur im Reaktor noch 10 Minuten konstant blieb. Dieser Schritt war notwendig, um bei der anschließenden kalorimetrischen Auswertung vor und nach der Reaktion eine auswertbare Basislinie zu erhalten. Anschließend wurde bei einer Rührerdrehzahl von 200 Umdrehungen pro Minute für den batch - Betrieb 100 g Essigsäureanhydrid der Firma Grüssing in einer Reinheit von 99 % auf die Solltemperatur vortemperiert und danach mittels 100 mL Glasspritze über eine Kanüle in den Reaktorinhalt eingelassen. Da das stöchiometrische Einsatzverhältnis λ bei allen durchgeführten Versuchen weit unterhalb von eins liegt, kann man bei der konstanten Wasserkonzentration von einer Reaktionsordnung pseudo erster Ordnung ausgehen [51]. Nach Reaktionsende wurde bei Erreichen der Basislinie eine Heizleis-

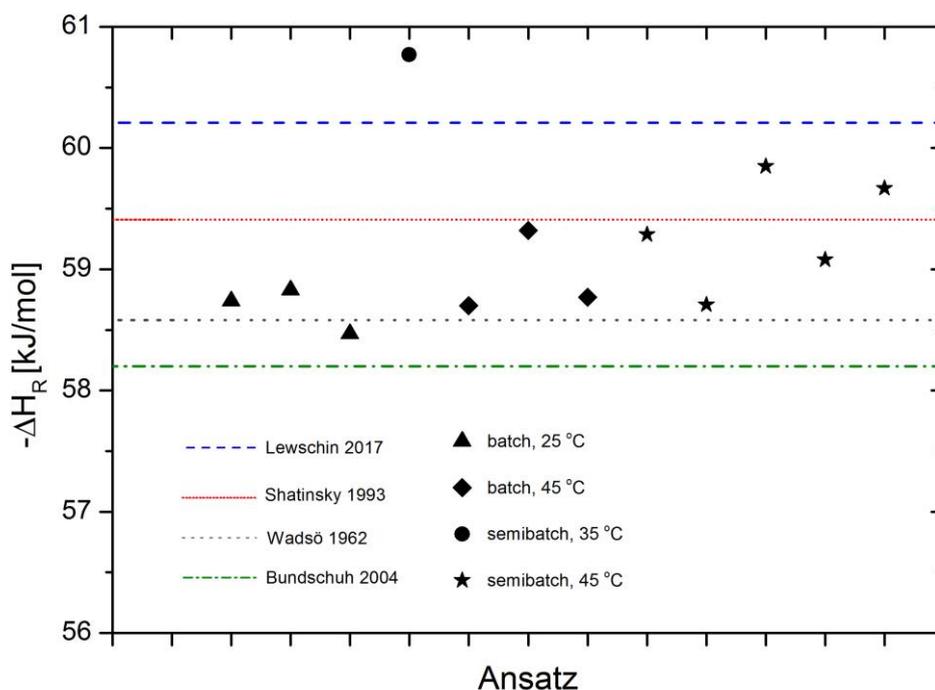


Abb. 87: Ergebnisse der reaktionskalorimetrischen Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser

tung von 30 Watt über 15 Minuten in die Reaktionsmasse zur Ermittlung der Wärmedurchgangszahl $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$ eingetragen. Zur Bestimmung der Wärmekapazität der Reaktionsmasse erfolgte anschließend eine Temperaturerhöhung des Reaktionsproduktes um 0,3 K/min innerhalb von 10 Minuten. Nach Wiederholung des Heizleistungseintrages bei Erreichen der Basislinie wurde die reaktionskalorimetrische Messung beendet und der Umsatz der Reaktion mittels alkalimetrischer Bestimmung der Essigsäurekonzentration über die Titration mit Natronlauge

analytisch ermittelt. Für den semibatch - Betrieb kam eine Magnetmembranpumpe der Firma *prominent* zum Einsatz (siehe Kapitel 9.1.1). Dazu wurde Essigsäureanhydrid aus einer Vorlage mittels Teflonschlauch bei einem mittleren Massenstrom von 5,0 bis 10,0 g/min in den Reaktor dosiert. Die Gesamtmasse Essigsäureanhydrid wurde analog zu den batch - Versuchen auf circa 100 g mittels Ablaufsteuerung über einen PID - Regler eingestellt. Die Ergebnisse der batch und semibatch – Ansätze sind in Tab 70 im Anhang auf Seite 257 zusammen gefasst. Mit einer mittleren Reaktionsenthalpie für die untersuchte Testreaktion von $-59,18 \text{ kJ/mol}$ und einer Wiederholpräzision von $\pm 0,65 \text{ kJ/mol}$ liegen die ermittelten Werte im Bereich der Literaturdaten (siehe Abb. 87). Ein signifikanter Unterschied zwischen den Reaktionsenthalpien im batch und im semibatch - Betrieb liegt laut F-Test nicht vor (vgl. Tab. 18).

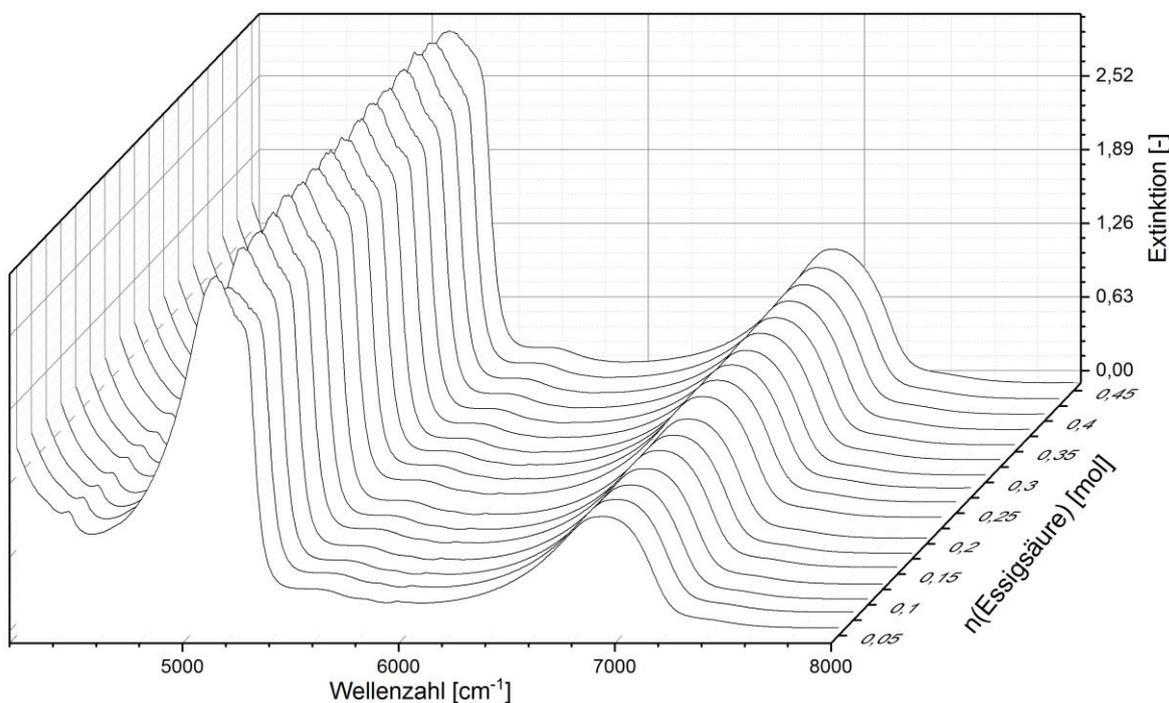


Abb. 88: NIR - Spektren von wässrigen Essigsäurelösung im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 3,0 mol/L

Für den Vergleich des zeitlichen Verlaufes des thermischen mit einem analytisch bestimmten Umsatzes wurde anhand NIR - Spektroskopie mittels IR - Sonde die Konzentration von Essigsäure während der Reaktion bestimmt. Im NIR - Spektrum wurden für Essigsäure charakteristische Extinktionen im Bereich 6800 cm^{-1} und 5100 cm^{-1} ermittelt. Zur Berechnung der Essigsäurekonzentration aus den NIR - Spektren wurde daher eine Kalibrierung aus Standards mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt (vgl. Tab. 74 Seite 259). Über eine multivariante Datenanalyse wurde dann mit Hilfe der aufgenommenen Kalibrierspektren (siehe Abb. 88) ein valides Regressionsmodell softwaregestützt entworfen. Auf Basis des Regressionsmodells konnten anschließend die gemessenen NIR - Spektren, die während einer ausgewählten reaktionskalorimetrischen Messung aufgenommen worden sind, für die Ermittlung des zeitabhängigen analytischen Umsatzes verwendet werden.

9.3.3 Modellierung des Reaktionssystems

Bei der Entwicklung des Modellsystems zur Beschreibung der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser wurden folgende Annahmen gemacht:

- Es liegt eine ideale Durchmischung des Reaktionsmediums vor.
- Bei der Durchmischung des Reaktionsmediums tritt keine Thrombenbildung auf.
- Der Wärmedurchgangskoeffizient $(k_w)_{R \rightarrow M}$ zwischen Reaktionsmedium und Innenmantel ist während der gesamten Reaktion abhängig von der Temperatur, von der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes und von den Strömungsverhältnissen im Reaktor. Der Einfluss der stofflichen Änderung des Reaktionsmediums auf $(k_w)_{R \rightarrow M}$ während der Reaktion bleibt aber unberücksichtigt.
- Die autokatalytische Wirkung von Essigsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird aufgrund des geringen stöchiometrischen Einsatzverhältnisses von Essigsäureanhydrid ($\lambda \ll 1$) vernachlässigt.
- In der Bilanzierung des Reaktors (Reaktionskalorimeters) werden der Verlustwärmestrom \dot{Q}_{Verlust} sowie die eingetragene Rührleistung $P_{\text{Rühr}}$ vernachlässigt.
- Bei Zugabe der Unterschuskomponente bilden sich zunächst aufgrund der geringen Löslichkeit von Essigsäureanhydrid in kaltem Wasser (13,6 g/L) [147] zwei Phasen aus. Bei Annahme einer idealen Durchmischung löst sich Essigsäureanhydrid mit einer zeitlichen Verzögerung in Wasser (Phasentransferreaktion) und reagiert anschließend zu Essigsäure in einer gemeinsamen Phase.

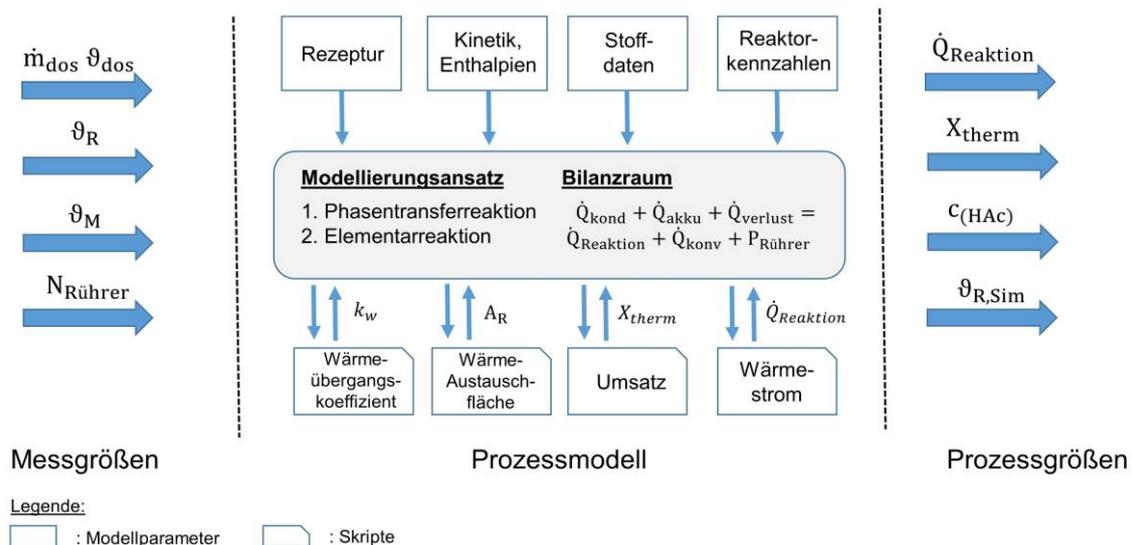


Abb. 89: schematische Darstellung des PREDICI® - Modellsystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid

Das Modellsystem beinhaltet einen Bilanzraum (siehe Gl. 5.6), in dem alle Reaktionsschritte der Testreaktionen ablaufen. Im Modellierungsansatz wurde berücksichtigt, dass neben der eigentlichen Hauptreaktion (siehe Abb. 86) eine Phasentransferreaktion aufgrund der geringen Löslichkeit des Eduktes vorgeschaltet ist. Die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante

des Phasentransfers k_{PT} von der organischen Phase $Ac_2O(l)$ in die wässrige Phase Ac_2O_{aq} konnte anhand einer Parameteranpassung mittels PREDICI[®] aus den vorliegenden experimentellen Daten bestimmt werden. Das Löslichkeitsverhalten von Essigsäureanhydrid wurde daher als eine Reaktion erster Ordnung mit folgendem Geschwindigkeitsgesetz beschrieben:

$$\frac{d[Ac_2O_{aq}]}{dt} = k_{PT} \cdot [Ac_2O_{aq}] \quad \text{Gl. 9.41}$$

$$k_{PT} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} e^{-\frac{5280 \text{ K}}{T}} \quad \text{Gl. 9.42}$$

Das auf dem Modellierungsansatz und Bilanzraum des Reaktors zugrundeliegende Prozessmodell berechnete auf Basis der kinetischen und thermodynamischen Daten des Reaktionssystems sowie anhand verfügbarer Stoffdaten und Reaktorkennzahlen die gewünschten Prozessgrößen (siehe Abb. 89). Hierzu wurden die in das Modell eingehenden Messgrößen wie Temperatur im Reaktor und Mantel, Dosierstrom und Rührerdrehzahl mittels Skripten in Verbindung mit den numerisch berechneten Modellgrößen verarbeitet. Die für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten (Tab. 61), der Wärmeaustauschfläche (Tab. 62), des thermischen Umsatzes (Tab. 63) sowie des reaktiven Wärmestromes (Tab. 64) verwendeten Skripte sind im Anhang auf Seite 248 aufgelistet.

Tab. 30: Stoffdaten des Modellsystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid

Parameter	Wasser (l)	Essigsäureanhydrid (l)	Essigsäure (l)	Literaturquelle
c_p [J/kg·K]	A = 3092,00 B = 12,328 C = -0,044504 D = $5,226 \cdot 10^{-5}$	A = 358,50 B = 5,005	A = 621,60 B = 4,797	VDI – WÄRME-ATLAS [119]
ρ [kg/m ³]	A = 1,5053957 B = 0,03642 C = 617,774 D = 0,05871	A = 0,2704885 B = 0,01407 C = 638,696 D = 0,09173	A = 0,3065323 B = 0,01559 C = 609,499 D = 0,07129	
M [g/mol]	18,02	102,09	60,05	AYLWARD [140]

Für die Ermittlung des akkumulativen Wärmestromes sowie zur Kontrolle der Stoffbilanz während der Modellierung des Reaktionssystems wurden die Stoffkonstanten in der Tab. 30 verwendet. Die Berechnung der gewünschten Stoffdaten geschah durch die im VDI-WÄRMEATLAS angegebenen Näherungsformeln für die temperaturabhängigen Dichten und spezifischen Wärmekapazitäten. Über die Anwendung eines modifizierten Wilson-Plots (vgl. Kapitel 8.2) ist weiterhin die Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten von der Rührerdrehzahl und Reaktortemperatur ermittelbar. Dazu wurden in einem Temperaturbereich von 25 - 45 °C für verschiedene Rührerdrehzahlen (100 bis 250 U/min) die Wärmeübergangskoeffizienten mittels

Heizleistungseintrag über eine kalorimetrische Auswertung (Wärmeflusskalorimetrie) bestimmt. Um vergleichbare Messwerte zu erhalten, wurde für alle Ansätze das gleiche Reaktionsgemisch im Reaktor verwendet. Die Messdaten sind in den Tabellen 62 bis 64 im Anhang auf Seite 258 zusammengetragen. Für den untersuchten Temperaturbereich konnten folgende Funktionsparameter (siehe Gl. 8.15) mittels modifizierten Wilson – Plot ermittelt werden:

Tab. 31: Ergebnisse des modifizierten Wilson-Plots für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid

Temp. [°C]	Ergebnis (linearer Ansatz)
25	$c = 2,26 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-2/3}$; $\Phi(T) = 7,16 \cdot 10^{-4} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$; $R^2 = 0,9947$
35	$c = 2,11 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-2/3}$; $\Phi(T) = 6,12 \cdot 10^{-4} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$; $R^2 = 0,9928$
45	$c = 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-2/3}$; $\Phi(T) = 6,46 \cdot 10^{-4} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$; $R^2 = 0,9956$

Legende:
 c: Steigung der Funktion $\Phi(T)$: Achsenabschnitt der Funktion

Die Auftragung des linearen Ansatzes aus Tab. 31 ergibt den gewünschten modifizierten Wilson-Plot:

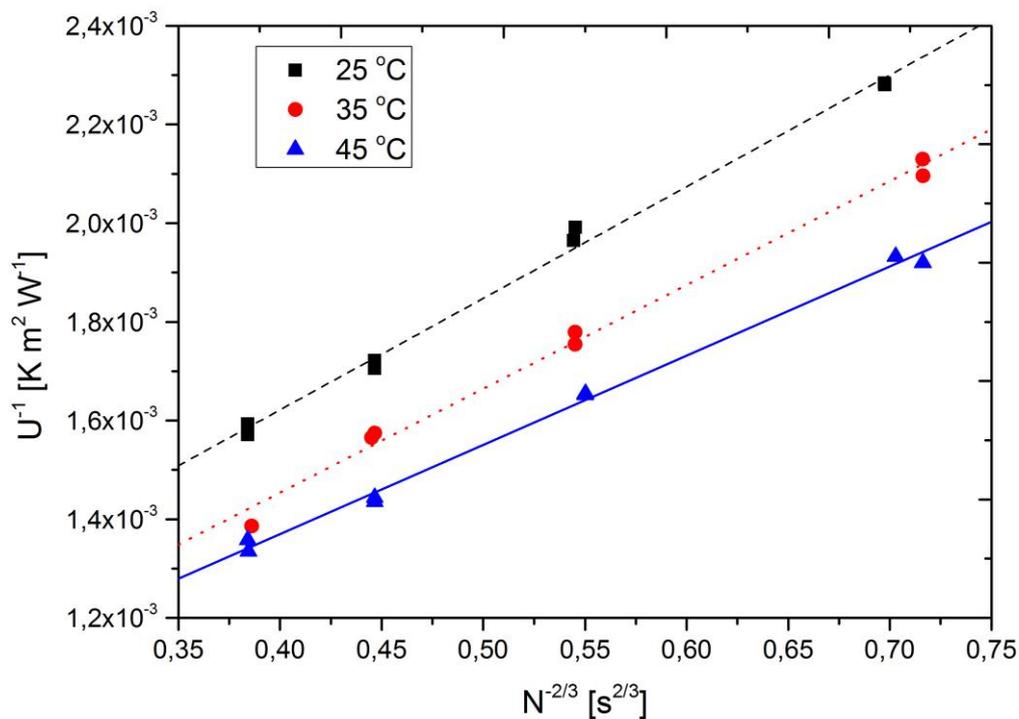


Abb. 90: Modifizierter Wilson-Plot für unterschiedliche Temperaturen für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid

Aus den Parametern c und $\Phi(T)$ können nun unter zu Hilfenahme der Gl. 8.16 die Wärmeübergangskoeffizienten α_M und α_R berechnet werden:

$$\alpha_M = \frac{1}{\Phi(T) - \alpha_W} \tag{Gl. 9.43}$$

$$\alpha_R = \frac{N^{\frac{2}{3}}}{c} \tag{Gl. 9.44}$$

mit

$$\alpha_W = \frac{\lambda_W}{d_{Mantel}} = \frac{15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}}{0,003 \text{ m}} = 5000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \tag{Gl. 9.45}$$

Da die Steigung c deutlich temperaturabhängig ist, wird für die Ermittlung von α_R eine Funktion $c(T)$ mittels linearer Regression ermittelt:

$$c(T) = [-2,27 \cdot 10^{-5} \cdot T + 9,05 \cdot 10^{-3}] \text{ K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-2/3} \tag{Gl. 9.46}$$

Abschließend wurde durch die Anwendung der Gleichung von PECLET (siehe Seite 99) der gesuchte Gesamtwärmeübergangskoeffizient $(k_w)_{R \rightarrow M}$ berechnet.

Tab. 32: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid (Versuch 1606_17_02) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	$\overline{R^2}$ [-]
BUNDSCHUH	0,9916	3,07	0,9891	0,10	0,9997	0,63	0,9935
SHATYNSKI ET AL.	0,9828	4,41	0,9965	0,09	0,9988	0,14	0,9927
ASPREY ET. AL.	0,9916	3,06	0,9891	0,09	0,9997	0,63	0,9935
KRALJ	0,9919	3,01	0,9897	0,09	0,9997	0,59	0,9938
ZOGG ET. AL.	0,9918	3,03	0,9895	0,09	0,9997	0,61	0,9937

Legende:

$R^2 \dot{Q}_R$: Bestimmtheitsmaß zwischen kalorimetrisch ermitteltem und simuliertem Wärmestrom

$s(\dot{Q}_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. $\dot{Q}_{R,Kalo} / \dot{Q}_{R,Sim}$

$R^2 \vartheta_R$: Bestimmtheitsmaß zwischen gemessener und simulierten Reaktortemperatur

$s(\vartheta_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. $\vartheta_{R,Sim} / \vartheta_{R,Messung}$

$R^2 X$: Bestimmtheitsmaß zwischen thermischem und simuliertem Umsatz

$s(\vartheta_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. X_{Sim} / X_{therm}

$\overline{R^2}$: ungewichtetes Mittel aller berechneten R^2 für eine Literaturquelle

Tab. 33: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Hydrolyse Essigsäureanhydrid für verschiedene Literaturdaten (Versuch 1606_17_02)

Literaturdaten aus	MFQ(\dot{Q}_R) [Watt]	MFQ(ϑ_R) [°C]	MFQ(X) [%]	$\overline{\text{MFQ}}_{\text{norm}}$ [-]
BUNDSCHUH	140,24	4,87	37,50	0,693
SHATYNSKI ET AL.	199,26	4,78	112,12	1,014
ASPREY ET. AL.	140,01	4,86	37,53	0,692
KRALJ	137,85	4,76	38,05	0,683
ZOGG ET. AL.	138,72	4,80	37,78	0,687

Legende:
MFQ(\dot{Q}_R) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modelliertem und gemessenem Wärmestrom
MFQ(ϑ_R) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modellierter und gemessener Reaktortemperatur
MFQ(X) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modelliertem und gemessenem therm. Umsatz
 $\overline{\text{MFQ}}_{\text{norm}}$: normierte Summe der Fehlerquadrate über alle drei Parameter

Zur Beurteilung der Güte der Modellierung wurden vier Versuchsansätze der aktuellen Modellreaktion repräsentativ ausgewählt (vgl. Tab. 32, Tabellen 66 bis 68) und auf Grundlage der zur Verfügung stehenden Modellgrößen und unter Verwendung der kinetischen Daten aus Tab. 29 simuliert. Die Ergebnisse der Modellierungen sind exemplarisch im Folgenden am Versuchsansatz 1606_17_02 (semibatch, 45 °C Soll – Temperatur) dargestellt. Zu Ermittlung der Korrelation zwischen den simulierten und kalorimetrisch ermittelten Prozessgrößen stehen die statistischen Güteparameter Bestimmtheitsmaß R^2 und mittlere Residualabweichung s_R zur Verfügung:

$$R^2 = \left(\frac{[\sum(x_{i,mess} - \overline{x_{i,mess}}) \cdot (x_{i,sim} - \overline{x_{i,sim}})]}{\sqrt{\sum(x_{i,mess} - \overline{x_{i,mess}})^2 \cdot \sum(x_{i,sim} - \overline{x_{i,sim}})^2}} \right)^2 \quad \text{Gl. 9.47}$$

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum(x_{i,mess} - x_{i,sim})^2}{N_{i,mess,sim} - 1}} \quad \text{Gl. 9.48}$$

mit

$x_{i,mess}$: Messwert

$x_{i,sim}$: simulierter Prozesswert

$\overline{x_{i,mess}}$: Mittelwert aller Messwerte im Zeitintervall t

$\overline{x_{i,sim}}$: Mittelwert aller simulierten Prozesswerte im Zeitintervall t

$N_{i,mess,sim}$: Anzahl der Messwert- und Prozesswertpaare im Zeitintervall t

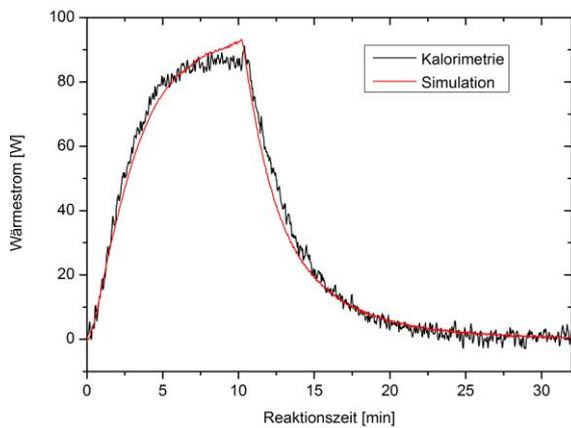


Abb. 91: Simulierter und kalorimetrisch ermittelter Wärmestrom, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02

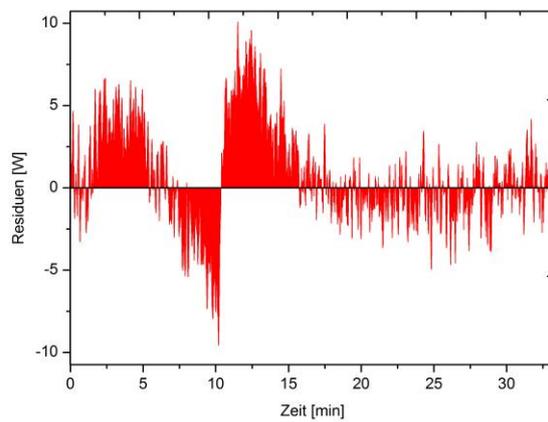


Abb. 92: Residuendiagramm zum simulierten und kalorimetrisch ermittelten Wärmestrom, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02

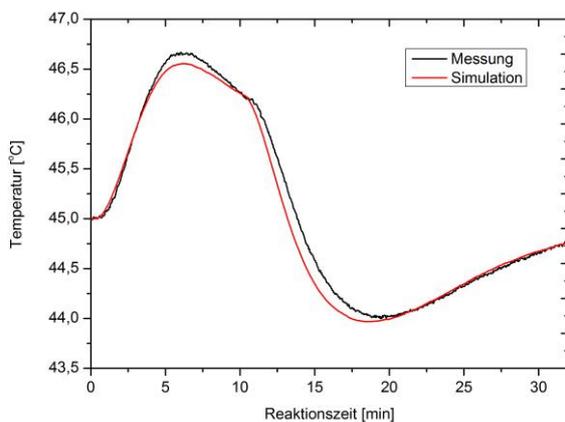


Abb. 93: Simulierte und gemessene Reaktortemperatur, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02

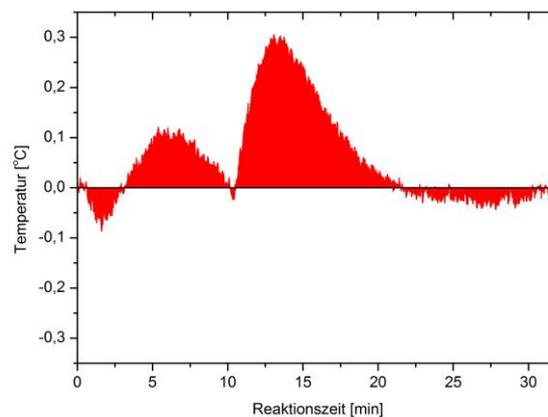


Abb. 94: Residuendiagramm zur simulierten und gemessenen Reaktortemperatur, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02

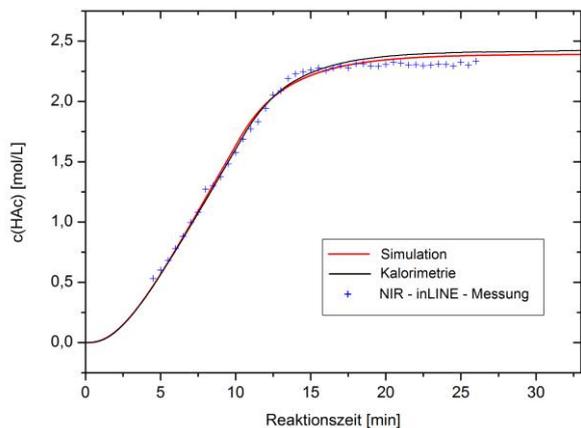


Abb. 95: Simulierter, kalorimetrisch und analytisch ermittelter Konzentrationsverlauf der Bildung von Essigsäure, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02

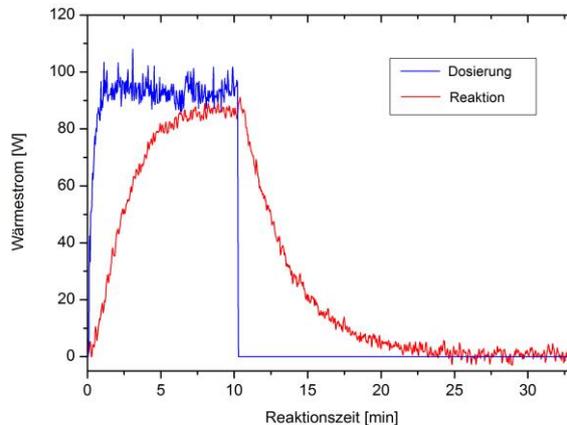


Abb. 96: Darstellung des reaktiven Wärmestroms im Vergleich zum Dosierwärmestrom, Hydrolyse Essigsäureanhydrid Versuch 1606_17_02

Die berechneten statistischen Güteparameter für den aktuellen Versuchsansatz sind in Tab. 32 zusammengefasst. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde ein Mittelwert $\overline{R^2}$ aus den einzelnen Bestimmtheitsmaßen berechnet (siehe rechte Spalte). Hierbei zeigte der Modellierungsansatz, der auf Basis der kinetischen Daten aus KRALJ [121] durchgeführt worden ist, die beste Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Größen (in der Tabelle grün markiert). Die Abweichung zwischen modelliertem und kalorimetrisch ermitteltem Wärmestrom lag hier im Mittelwert bei 3 Watt bei einem $\overline{R^2}$ von 0,9938. Weiterhin konnte für die simulierten Wärmeströme und Reaktortemperaturen in einem Zeitintervall von 30 Minuten eine gute Übereinstimmung festgestellt werden (vgl. Abb. 91 bis Abb. 95). Der simulierte Konzentrationsverlauf der während der Hydrolysereaktion gebildeten Essigsäure stimmt ebenfalls gut mit den spektroskopisch ermittelten Datenpunkten überein. Aufgrund der geringen analytisch ermittelten Datenpunkte wurde auf eine Residualanalyse zwischen simulierten und gemessenen Konzentrationswerten verzichtet.

Ein weiterer Güteparameter ist die *quantifizierbare Identifizierbarkeit* des Prozessmodells. Gemäß Gl. 4.1 wurden dazu für den ausgewählten Reaktionsansatz die *mittleren Fehlerquadrate* MFQ zwischen den simulierten und kalorimetrisch ermittelten Prozessgrößen bestimmt. Für die bessere Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen kinetischen Literaturdaten erfolgte eine normierte Betrachtung der berechneten Fehlerquadrate gemäß folgender Formel:

$$\overline{MFQ}_{norm} = \sum_{i=0}^n \frac{1}{n} \cdot \frac{MFQ(x_i)_i}{MFQ(x_i)_{max}} \quad \text{Gl. 9.49}$$

Darin bedeuten:

- $MFQ(x_i)_i$: mittlere Fehlerquadrate einer Prozessgröße eines Modellierungsansatzes
 $MFQ(x_i)_{max}$: maximale mittlere Fehlerquadrate einer Prozessgröße aller Modellierungsansätze
 n : Anzahl der modellierten Prozessgrößen

In Tab. 33 sind für den aktuellen Ansatz alle mittleren Fehlerquadrate dargestellt. Auch hier konnte für die kinetischen Literaturdaten von KRALJ die beste quantifizierbare Identifizierbarkeit für die aktuelle Modellreaktion ermittelt werden (in der Tabelle grün markiert). Die Ergebnisse der drei weiteren Versuchsansätze finden sich im Anhang auf Seite 261.

Insgesamt lieferten die kinetischen Daten aus KRALJ für alle vier ausgewählten Versuchsansätze reproduzierbare Ergebnisse in der Modellierung der vorliegenden Testreaktion. Im Durchschnitt ergaben sich für die mittlere Residualabweichung aller vier Ansätze folgende Werte:

- $s_R(\dot{Q}_R) = 3,65$ Watt
- $s_R(\vartheta_R) = 0,16$ °C
- $s_R(X) = 0,89$ %

9.4 alkalische Verseifung von Ethylacetat

9.4.1 kinetische und thermodynamische Daten

Die alkalische Hydrolyse von Ethylacetat (EtAc) läuft als bimolekulare Reaktion mit einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung ab [148, 149]. Bei Vorlage von konzentrierter Natronlauge im Überschuss verläuft die Gleichgewichtsreaktion fast vollständig in Richtung der Bildung von Ethanol und gelöstem Natriumacetat ab. Hierbei wird eine Rückreaktion des Alkohols durch das im alkalischen Medium gebildete mesomeriestabilisierte Carboxylatanion irreversibel [150]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kann durch Bildung eines Intermediates durch die Addition der OH^- -Ionen an das Ethylacetat (siehe Abb. 97) über folgendes Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden [150, 151]:

$$\frac{-d[\text{EtAc}]}{dt} = k_b \cdot [\text{EtAc}] \cdot [\text{OH}^-] \quad \text{Gl. 9.50}$$

mit

$$k_b = k_1 \frac{k_3}{k_2 + k_3} \quad \text{Gl. 9.51}$$

In Tab. 34 sind die für diese Arbeit relevanten kinetischen Daten der vorliegenden Testreaktion für das Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung zusammengefasst.

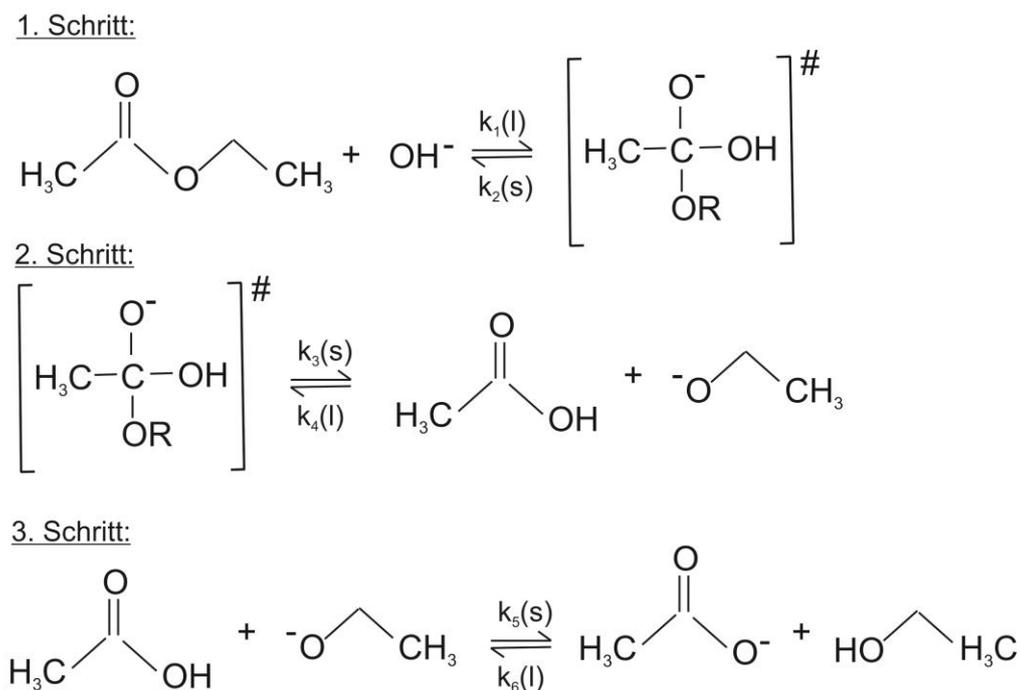


Abb. 97: Mechanismus der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat in Natronlauge [150]

Tab. 34: Kinetische Daten der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat aus unterschiedlichen Literaturquellen

Literaturquelle	E / R [K]	A [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	Einsatzverhältnis / Temperaturen / Reaktionsordnung (n)
BUNCE ET AL. [148]	5304	6,31 · 10 ⁶	λ = 0,4; 8 bis 35 °C; n = 2
SCHOENEMANN ET. AL. [151]	5744	2,31 · 10 ⁷	λ = 0,01; 15 bis 30 °C; n = 2
BROWN, ROBINSON [152]	4919	3,05 · 10 ³	λ = unbek.; 0 bis 195 °C; n = 2
COMPTON, BAMFORD [153]	5689	2,45 · 10 ⁷	λ = unbek.; 0 bis 30 °C; n = 2
ROBINSON, TESTER [149]	4618	1,01 · 10 ⁶	λ = 0,219; 110 bis 190 °C; n = 2
ORTIZ ET AL. [138]	5773	4,05 · 10 ⁷	λ = 0,01 - 0,08; 25 bis 38 °C; n = 2

Vergleichswerte für die reaktionskalorimetrische Bestimmung der Enthalpie der vorliegenden Testreaktion finden sich in der Literatur zwischen -54 und -55 kJ/mol. In Tab. 35 sind aus verschiedenen Literaturquellen die Reaktionsenthalpien des Reaktionssystems zusammengestellt.

Tab. 35: Reaktionsenthalpien der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat aus unterschiedlichen Literaturquellen

Literaturquelle	-Δ _R ⁰ H [kJ/mol]	Reaktionskalorimeter, Betriebsart
ROUX ET AL. [122]	54,91 ± 0,26	flow microcalorimeter, T _{Soll} = 25 °C
PAPOFF, ZAMBONIN [123]	54,76 ± 0,55	Dewar Gefäß, adiabatisch
BECKER, SPALNIK [124]	54,73 ± 0,04	isothermes Kalorimeter, T _{Soll} = 25 °C
JOHNSON, BILTONEN [125]	54,13 ± 0,84	flow microcalorimeter, T _{Soll} = 25 °C

9.4.2 reaktionskalorimetrische Messungen

Die Reaktionsenthalpie der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat in Natronlauge wurde ebenfalls wie in Kapitel 9.3.1 mittels Wärmeflusskalorimetrie im batch und semibatch - Betrieb untersucht. Dazu wurde zunächst eine frische Natronlauge aus Natriumhydroxid (Fa. Grüssing, Reinheit 97%) und demineralisiertem Wasser mit einer Stoffmengenkonzentration von 0,9 bis 1,7 mol/L hergestellt. Der Titer der hergestellten Natronlauge wurde anschließend durch Titration mit Salzsäure gegen Bromthymolblau - Lösung als Indikator bestimmt. Anschließend wurde die Natronlauge im Reaktor vorgelegt und auf die gewünschte Solltemperatur von 35, 45 oder 55 °C temperiert. Nach Erreichen einer stabilen Basislinie wurde im batch - Betrieb mittels Glasspritze ca. 80 g Ethylacetat der Firma VWR mit einer Reinheit von 99,8 % in den Reaktor eingelassen. Die eingestellte Rührerdrehzahl im Reaktor betrug 200 Umdrehungen pro

Minute. Nach Reaktionsende und dem Erreichen einer stabilen und konstanten Reaktortemperatur (Basislinie) wurde zur Bestimmung der Wärmedurchgangszahl ($k_w \cdot A$) $_{R \rightarrow M}$ eine Heizleistung von 25 Watt über 10 Minuten in die Reaktionsmasse eingetragen. Die Bestimmung der Wärmekapazität der Reaktionsmasse erfolgte analog zur ersten Testreaktion mittels einer Temperaturrampe von 0,3 K/min. Nach der Wiederholung des Heizleistungseintrages wurde die reaktionskalorimetrische Messung beendet und der Umsatz der Reaktion durch Rücktitration der nicht verbrauchten Natronlauge mittels Acidimetrie bestimmt. Im semibatch - Betrieb wurde Ethylacetat aus einer Vorlage mit einem Teflonschlauch bei einem mittleren Massenstrom von 5,0 bis 10,0 g/min in den Reaktor dosiert. Die dosierte Menge an Ethylacetat betrug je nach Ansatz zwischen 50 bis 80 g. Die Ergebnisse der batch und semibatch - Ansätze sind in Tab. 81 im Anhang auf Seite 262 zusammen gefasst. Die mittlere Reaktionsenthalpie der untersuchten Testreaktion beträgt -54,03 kJ/mol bei einer Wiederholpräzision von $\pm 0,58$ kJ/mol. Die ermittelten Werte liegen im Bereich der Literaturwerte (vgl. Abb. 98). Ein signifikanter Unterschied zwischen den Reaktionsenthalpien im batch und im semibatch - Betrieb liegt laut F-Test ebenfalls nicht vor (vgl. Tab. 18).

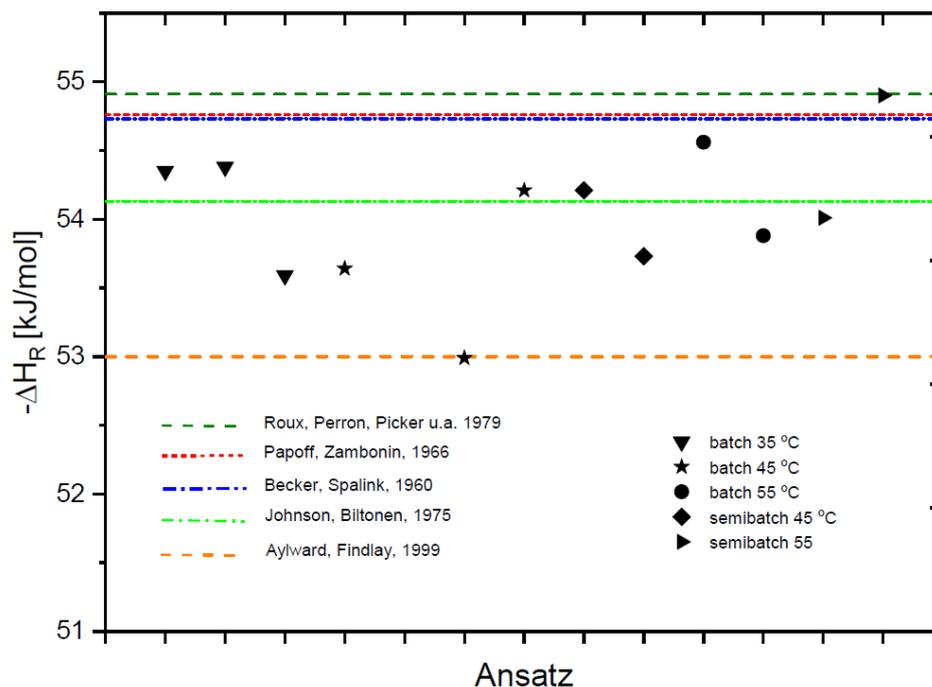


Abb. 98: Ergebnisse der reaktionskalorimetrischen Bestimmung der Reaktionsenthalpie der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat in Natronlauge

Die Konzentration der OH⁻ - Ionen wurde während der Reaktion durch den Einsatz einer Leitfähigkeitsmesszelle mittels konduktometrischer Messung der spezifischen Leitfähigkeit κ überwacht. Hierzu wurde eine Vier-Elektroden-Messzelle aus Platin der Firma Sartorius in einer Revisionsöffnung im Reaktordeckel verschraubt und während der Messung in die Reaktionsmasse getaucht. Durch das Auslesen der spezifischen Leitfähigkeit über die serielle Schnitt-

stelle des Konduktometers Typ PP-20 der Firma Sartorius wurden über die gesamte Reaktionsdauer die Messdaten durch die Ablaufsteuerung (vgl. Kapitel 9.1.3) erfasst. Anhand einer softwarebasierten Temperaturkompensation im Konduktometer wurde die spezifische Leitfähigkeit während der Messung auf 20 °C umgerechnet. Durch vorherige Kalibrierung der Messzelle mit einer 0,1 molaren KCl-Lösung wurde ebenfalls vor jeder Messung die Zellkonstante neu bestimmt. Die Konzentration der OH⁻ - Ionen konnte nach Abschluss der Reaktion durch folgende Formel berechnet werden [154]:

$$c_{Hydr,0} = \frac{\kappa_0}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{Gl. 9.52}$$

$$c_{EtAc,0} = \frac{\kappa_\infty - \kappa_0}{\lambda_-^* + \lambda_-} \quad \text{Gl. 9.53}$$

$$c_{Ac-}(t) = \frac{\kappa_0 - \kappa(t)}{\lambda_-^* + \lambda_-} \quad \text{Gl. 9.54}$$

Darin bedeuten:

$c_{Hydr,0}$:	Ausgangskonzentration an Natronlauge in mol/L
$c_{EtAc,0}$:	Ausgangskonzentration an Ethylacetat in mol/L
$c_{Ac-}(t)$:	Konzentration der Acetat-Ionen in mol/L zum Zeitpunkt t
κ_0	:	spezifische Leitfähigkeit Startpunkt der Reaktion in mS/cm
κ_∞	:	spezifische Leitfähigkeit bei Reaktionsende und vollständigen Umsatz
λ_+	:	Ionenleitfähigkeit von Natrium – Ionen in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
λ_-	:	Ionenleitfähigkeit von Hydroxid – Ionen in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
λ_-^*	:	Ionenleitfähigkeit von Acetat – Ionen in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Aufgrund der unterschiedlichen Ionenbeweglichkeiten des OH⁻- und des Acetat - Ions im elektrischen Feld nimmt der Leitwert im Prozess ab, da im Laufe der Reaktion die Hydroxid-Ionen durch die Säureanionen ersetzt werden. Der Einfluss der Konzentration des Esters und des gebildeten Alkohols ist hierbei vernachlässigbar. Die benötigten Ionenleitfähigkeiten sind in der Literatur verfügbar [155]. Die hier aufgelisteten Werte sind für eine Temperatur von 18 °C angegeben:

- $\lambda_+ = 43,3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Natrium – Kation)
- $\lambda_- = 174,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Hydroxid– Anion)
- $\lambda_-^* = 35,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Acetat – Anion)

Aus Gl. 9.54 kann der analytische Umsatz X_{Kond} der Reaktion berechnet werden, wenn $c_{EtAc,0}$ die Unterschusskomponente ist:

$$X_{Kond}(t) = \frac{c_{Ac-}(t)}{c_{EtAc,0}} \quad \text{Gl. 9.55}$$

9.4.3 Modellierung des Reaktionssystems

Bei der Entwicklung des Modellsystems zur Beschreibung der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat in Natronlauge wurden folgende Annahmen gemacht:

- Es liegt eine ideale Durchmischung des Reaktionsmediums vor.
- Bei der Durchmischung des Reaktionsmediums tritt keine Thrombenbildung auf.
- Der Wärmedurchgangskoeffizient $(k_w)_{R \rightarrow M}$ zwischen Reaktionsmedium und Innenmantel ist während der gesamten Reaktion abhängig von der Temperatur, von der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes und von den Strömungsverhältnissen im Reaktor. Der Einfluss der stofflichen Änderung des Reaktionsmediums auf $(k_w)_{R \rightarrow M}$ während der Reaktion bleibt aber unberücksichtigt.
- In der Bilanzierung des Reaktors (Reaktionskalorimeters) werden der Verlustwärmestrom $\dot{Q}_{Verlust}$ sowie die eingetragene Rührleistung $P_{Rühr}$ vernachlässigt.
- Aufgrund des Überschusses an Natronlauge wird durch die Bildung eines stabilen Carboxylatanions eine Rückreaktion unterbunden. Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion k_6 (siehe Abb. 97) wird daher auf null gesetzt.
- Da Ethylacetat sich in Wasser relativ gut löst (bei 20 °C 83,5 g/L [156]), bleibt eine mögliche zeitliche Verzögerung des Phasentransfers in die wässrige Phase unberücksichtigt.

Die Modellierung der aktuellen Testreaktion basiert auf dem im Kapitel 9.3.3 dargestellten Modellsystem. Hierzu wurde nur das Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung im PREDICI® - Modell angepasst und die zugehörigen Modellparameter geändert. Für die Ermittlung des akkumulativen Wärmestromes sowie zur Kontrolle der Stoffbilanz während der Modellierung des Reaktionssystems wurden die Stoffkonstanten aus folgender Tabelle verwendet:

Tab. 36: Stoffdaten des Modellsystems alkalische Hydrolyse von Ethylacetat

Parameter	Natronlauge (l)	Ethylacetat (l)	Na-Acetat _{aq}	Ethanol (l)	Literaturquellen
c_p [J/kg·K]	A = -1658,41 B = 1,43602 C = 3582,75 siehe Gl. 9.56	A = 2559,90 B = -7,009 C = 0,016422 D = $5,26 \cdot 10^{-5}$	A = 23,2787 B = 523,016 C = -6127,11 siehe Gl. 9.57	A = 2225,70 B = -3,005 C = -0,000753 D = $4,44 \cdot 10^{-5}$	VDI – WÄRME-ATLAS [119] HIRSCHENBERG [157]
ρ [kg/m ³]	2130 bei 20 °C NaOH(s)	A = 0,3119532 B = 0,01632 C = 557,979 D = 0,08878	1528 bei 20 °C NaCH ₃ COO (s)	A = 1,6432653 B = 0,04088 C = 529,625 D = 0,08709	INGLESE, SEDLBAUER ET AL. [158]
M [g/mol]	40,00 NaOH(s)	88,11	82,03 (s) NaCH ₃ COO (s)	46,07	AYLWARD [140]

Für die Berechnung der gewünschten Stoffdaten für Ethylacetat und Ethanol kamen die im VDI-WÄRMEATLAS angegebenen Näherungsformeln für die temperaturabhängigen Dichten und spezifischen Wärmekapazitäten zum Einsatz. Zur Berechnung der konzentrations- und temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazität der eingesetzten Natronlauge wurde eine Näherungsformel berechnet, die auf Basis der Stoffdaten von HIRSCHENBERG beruhen:

$$c_P(\text{NaOH}_{aq}) = A \cdot w(\text{NaOH}) + B \cdot T + C \quad \text{Gl. 9.56}$$

Darin bedeuten:

$c_P(\text{NaOH}_{aq})$: spezifische Wärmekapazität der Natronlauge in kJ / (kg K)

$w(\text{NaOH})$: Massenanteil der Natronlauge in %

T : Temperatur der Lösung in K

Die Rohdaten, aus denen mittels multipler linearer Regression die Koeffizienten in Gl. 9.56 berechnet wurden, sind in Tab. 136 im Anhang auf Seite 297 hinterlegt. Weiterhin konnte durch die Verwendung von Literaturdaten aus der Arbeit von INGLESE und SEDLBAUER eine Näherungsformel zur Berechnung der temperatur- und konzentrationsabhängigen spezifischen Wärmekapazität einer Natriumacetat - Lösung ermittelt werden:

$$c_P(\text{NaAc}_{aq}) = A \cdot c(\text{NaAc}_{aq}) + B \cdot T + C \quad \text{Gl. 9.57}$$

Darin bedeuten:

$c_P(\text{NaAc}_{aq})$: spezifische Wärmekapazität der Natriumacetat-Lsg. in kJ / (kg K)

$c(\text{NaAc}_{aq})$: Stoffmengenkonzentration der Natriumacetat-Lsg in mol/L

T : Temperatur der Lösung in K

Die Rohdaten, die zur Ermittlung der Näherungsformel verwendet wurden, sind im Anhang auf Seite 297 in Tab. 137 hinterlegt. Die Dichte von Natronlauge und der Natriumacetat - Lösung wurde aus der Dichte des Reinstoffes in Abhängigkeit der vorliegenden Konzentration und der Dichte des Wassers bei der vorliegenden Temperatur gemäß folgender Formel abgeschätzt:

$$\rho(\text{Lsg})_{w(x),T} = \rho(x) \cdot w(x) + \rho(\text{H}_2\text{O})_T \cdot [100\% - w(x)] \quad \text{Gl. 9.58}$$

Darin bedeuten:

$\rho(\text{Lsg})_{w(x),T}$: Dichte der Lösung in kg/m³ für Massenanteil $w(x)$ bei der Temperatur T

$\rho(x)$: Dichte des Feststoffes (Salz) in kg/m³

$w(x)$: Massenanteil des Feststoffes in der Lösung in %

$\rho(\text{H}_2\text{O})_T$: Dichte des Wassers bei der Temperatur T

T : Temperatur der Lösung in K

Über die Anwendung eines modifizierten Wilson - Plots ist nun die Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten von der Rührerdrehzahl und Reaktortemperatur ermittelbar. Dazu wurden in einem Temperaturbereich von 35 - 55 °C für verschiedene Rührerdrehzahlen (100 bis 250 U/min) die Wärmeübergangskoeffizienten mittels Heizleistungseintrag über eine kalorimetrische Auswertung (Wärmeflusskalorimetrie) bestimmt. Um vergleichbare Messwerte zu erhalten, wurden für alle Ansätze ähnliche Reaktionsgemische im Reaktor verwendet. Die Messdaten sind in den Tab. 7173 bis Tab. 84 im Anhang auf Seite 263 zusammengetragen. Für den untersuchten Temperaturbereich konnten folgende Funktionsparameter mit dem modifizierten Wilson - Plot ermittelt werden:

Tab. 37: Ergebnisse des modifizierten Wilson-Plots für das Reaktionssystem alkalische Hydrolyse von Ethylacetat

Temp. [°C]	Ergebnis (linearer Ansatz)
35	$c = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-2/3}$; $\Phi(T) = 8,18 \cdot 10^{-4} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$; $R^2 = 0,9961$
45	$c = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-2/3}$; $\Phi(T) = 6,53 \cdot 10^{-4} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$; $R^2 = 0,9928$
55	$c = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-2/3}$; $\Phi(T) = 6,73 \cdot 10^{-4} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$; $R^2 = 0,9501$

Legende:
 c: Steigung der Funktion $\Phi(T)$: Achsenabschnitt der Funktion

Die Auftragung des linearen Ansatzes aus Tab. 37 ergibt den gewünschten modifizierten Wilson-Plot:

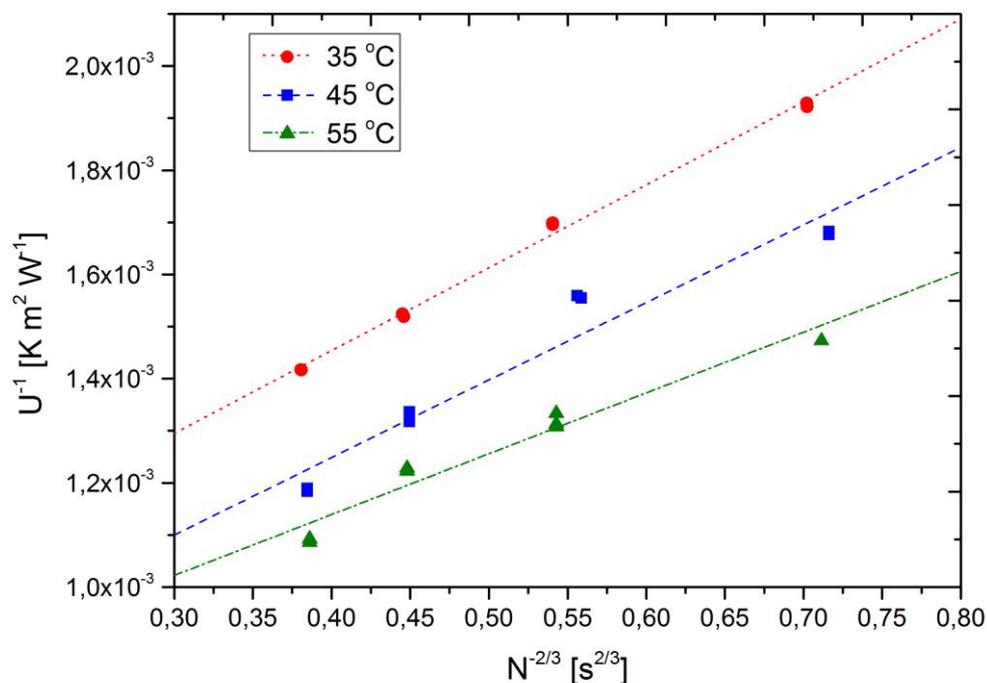


Abb. 99: Modifizierter Wilson-Plot für unterschiedliche Temperaturen für das Reaktionssystem alkalische Hydrolyse von Ethylacetat

Aus den Parametern c und $\Phi(T)$ können die Wärmeübergangskoeffizienten α_M und α_R gemäß den Gleichungen Gl. 9.43 bis Gl. 9.45 berechnet werden. Für die Temperaturabhängigkeit der Steigung $c(T)$ wurde daher folgende lineare Funktion ermittelt:

$$c(T) = [-2,11 \cdot 10^{-5} \cdot T + 8,14 \cdot 10^{-3}] K \cdot m^2 \cdot W^{-1} \cdot s^{-2/3} \quad \text{Gl. 9.59}$$

Tab. 38: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems alkalische Hydrolyse von Ethylacetat (Versuch 0703_17_02) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	$\overline{R^2}$ [-]
BUNCE ET. AL	0,9979	20,79	0,9943	0,17	0,9974	0,49	0,9965
SCHOENEMANN ET AL.	0,9961	31,99	0,9942	0,17	0,9959	0,62	0,9954
BROWN, ROBINSON	0,9944	38,98	0,9934	0,18	0,9991	0,26	0,9956
COMPTON, BAMFORD	1,0000	1,72	0,9941	0,17	0,9994	0,24	0,9978
ROBINSON, TESTER	0,9991	20,18	0,9940	0,18	0,9999	0,09	0,9977
ORTIZ ET. AL.	0,9955	31,29	0,9936	0,18	0,9995	0,16	0,9962

Legende:
 $R^2 \dot{Q}_R$: Bestimmtheitsmaß zwischen kalorimetrisch ermitteltem und simuliertem Wärmestrom
 $s(\dot{Q}_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. $\dot{Q}_{R,Kalo} / \dot{Q}_{R,Sim}$
 $R^2 \vartheta_R$: Bestimmtheitsmaß zwischen gemessener und simulierter Reaktortemperatur
 $s(\vartheta_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. $\vartheta_{R,Sim} / \vartheta_{R,Messung}$
 $R^2 X$: Bestimmtheitsmaß zwischen thermischem und simuliertem Umsatz
 $s(\vartheta_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. X_{Sim} / X_{therm}
 $\overline{R^2}$: ungewichtetes Mittel aller berechneten R^2 für eine Literaturquelle

Zur Beurteilung der Güte der Modellierung wurden vier Versuchsansätze der aktuellen Modellreaktion repräsentativ ausgewählt (vgl. Tab. 81, Tab. 85 bis Tab. 87) und auf Grundlage der zur Verfügung stehenden Modellgrößen und unter Verwendung der kinetischen Daten aus Tab. 34 simuliert. Die Ergebnisse der Modellierungen sind exemplarisch im Folgenden am Versuchsansatz 0703_17_02 (batch, 45 °C Solltemperatur) dargestellt. Aus Tab. 38 sind die statistischen Güteparameter R^2 und s_R für den aktuellen Versuchsansatz zu entnehmen. Hierbei zeigte der Modellierungsansatz, der auf Basis der kinetischen Daten aus COMPTON und BAMFORD [153] durchgeführt worden ist, die beste Übereinstimmung zwischen den simulierten und gemessenen Größen (in der Tabelle grün markiert). Die Abweichung zwischen modelliertem und kalorimetrisch ermitteltem Wärmestrom lag hier im Mittelwert bei 1,7 Watt bei einem $\overline{R^2}$ von 0,9978. Besonders auffällig sind bei allen Simulationsansätzen die geringen mittleren Abweichungen zwischen der modellierten und gemessenen Reaktortemperatur.

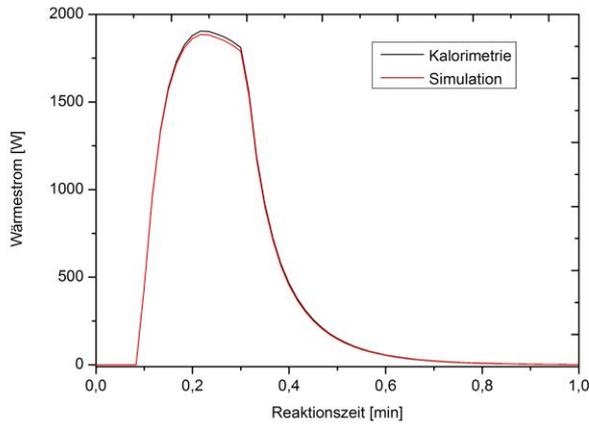


Abb. 100: Simulierter und kalorimetrisch ermittelter Wärmestrom, alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02

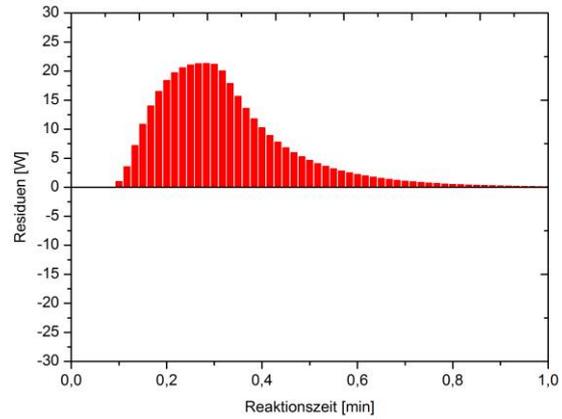


Abb. 101: Residuendiagramm zum simulierten und kalorimetrisch ermittelten Wärmestrom, alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02

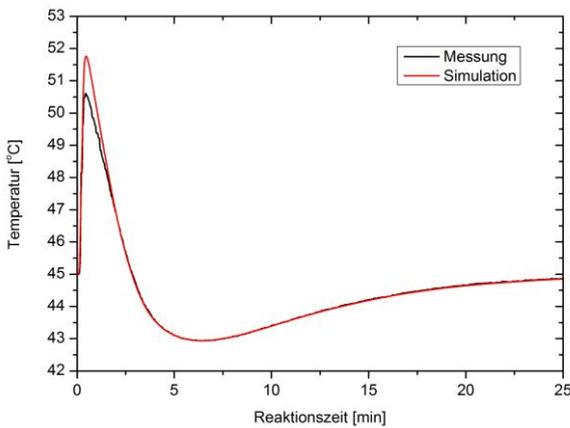


Abb. 102: Simulierte und gemessene Reaktortemperatur, alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02

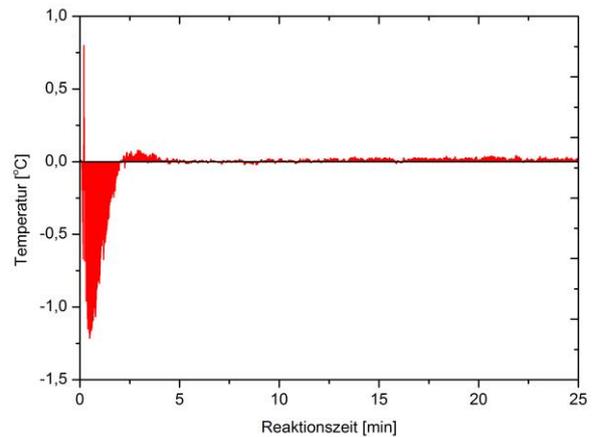


Abb. 103: Residuendiagramm zur simulierten und gemessenen Reaktortemperatur, alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02

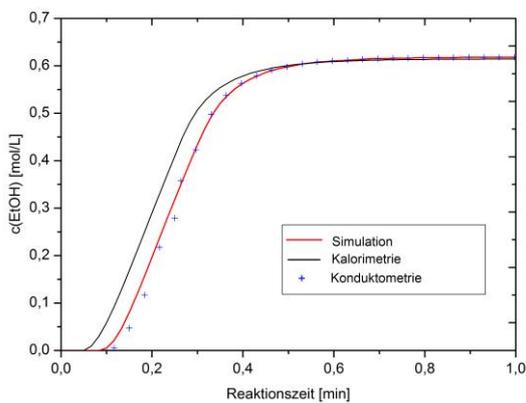


Abb. 104: Simulierter, kalorimetrisch und analytisch ermittelter Konzentrationsverlauf der Bildung von Ethanol, alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02

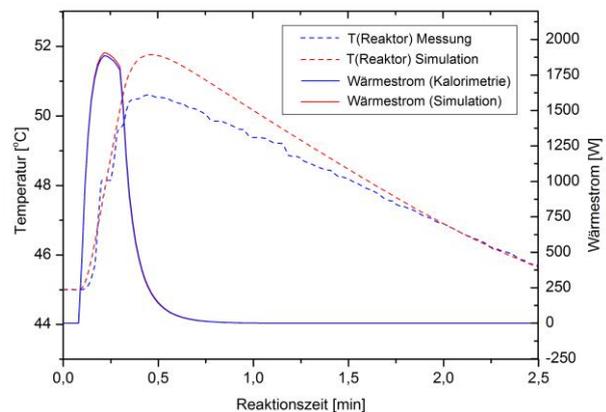


Abb. 105: Vergleich simulierter und kalorimetrisch bestimmter Wärmestrome und Reaktortemp., alkalische Hydrolyse Ethylacetat, Versuch 0703_17_02

In Abb. 98 bis Abb. 105 sind die Ergebnisse der Modellierung für den ausgesuchten Reaktionsansatz dargestellt. Nach anfänglicher Abweichung zwischen modellierter und gemessener Temperatur und Wärmestrom verringern sich im Verlauf der Messung die Residuen. Die zum Startpunkt der Reaktion (bis 30 s) auftretenden Abweichungen (siehe Residuendiagramm Abb. 103) zwischen den Temperaturen könnten von der Trägheit des kalorimetrischen Systems verursacht sein. Die Zeitkonstante der Reaktoreinbauten ($\tau_{Bauteile} = 21$ s, siehe Tab. 10), welche beim aktuellen Modellierungsansatz nicht berücksichtigt wurde, wäre ein Grund für die auftretende Abweichung. Die simulierte Konzentration des während der Esterspaltung gebildeten Ethanols zeigte einen ähnlichen Verlauf wie die analytisch ermittelten Messpunkte. Aufgrund der starken Schwankung des gemessenen Leitwertes während der Reaktion sind die in Abb. 104 dargestellten konduktometrisch ermittelten Konzentrationen (siehe Gl. 9.53) allerdings fehlerbehaftet. Daher wurde auf die statistische Untersuchung der Abweichung zwischen analytischen und modelliertem Konzentrationsverlauf verzichtet.

Tab. 39: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat für verschieden Literaturdaten (Versuch 0703_17_02)

Literaturdaten aus	MFQ(\dot{Q}_R) [Watt]	MFQ(ϑ_R) [°C]	MFQ(X) [%]	$\overline{\text{MFQ}}_{\text{norm}}$ [-]
BUNCE ET. AL	888,17	7,30	25,89	0,785
SCHOENEMANN ET AL.	1366,27	7,28	31,03	0,938
BROWN, ROBINSON	1663,52	7,76	16,33	0,859
COMPTON, BAMFORD	73,25	7,46	16,62	0,524
ROBINSON, TESTER	861,28	7,55	14,14	0,662
ORTIZ ET. AL.	1335,36	7,70	15,07	0,776

Legende:
 MFQ(\dot{Q}_R) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modelliertem und gemessenem Wärmestrom
 MFQ(ϑ_R) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modellierter und gemessener Reaktortemperatur
 MFQ(X) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modelliertem und gemessenem therm. Umsatz
 $\overline{\text{MFQ}}_{\text{norm}}$: normierte Summe der Fehlerquadrate über alle drei Parameter

In Tab. 39 wurden für den aktuellen Versuchsansatz die mittleren Fehlerquadrate gemäß Gl. 4.1 berechnet. Die kinetischen Literaturdaten von COMPTON und BAMFORD liefern hierbei die beste quantifizierbare Identifizierbarkeit für die aktuelle Modellreaktion (in der Tabelle grün markiert). Für drei weitere Versuchsansätze finden sich die Tabellen mit den mittleren Fehlerquadraten im Anhang auf Seite 266. Insgesamt lieferten die kinetischen Daten aus COMPTON und BAMFORD für alle vier ausgewählten Versuchsansätze gute reproduzierbare Ergebnisse in der

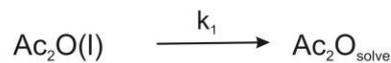
Modellierung der vorliegenden Testreaktion. Im Durchschnitt ergaben sich für die mittleren Residualabweichungen aller vier Ansätze folgende Werte:

- $s_R(\dot{Q}_R) = 13,45$ Watt
- $s_R(\vartheta_R) = 0,17$ °C
- $s_R(X) = 3,84$ %

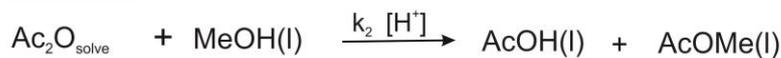
9.5 Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol

9.5.1 kinetische und thermodynamische Kenndaten

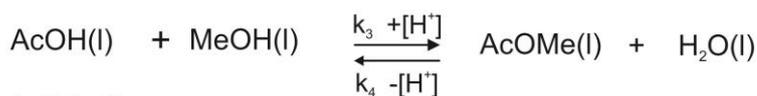
1. Schritt:



2. Schritt:



3. Schritt:



4. Schritt:



5. Schritt:

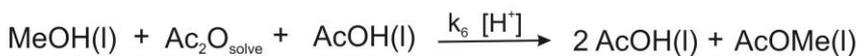


Abb. 106: Mechanismus der Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Methanol [139, 159]

Die Reaktion von Essigsäureanhydrid (Ac_2O) mit Methanol (MeOH) zur Methylacetat (AcOMe) und Essigsäure (AcOH) verläuft in einem mehrstufigen Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit des stöchiometrischen Verhältnisses der Ausgangsstoffe. Hierzu haben BALLAND, MOUHAB ET AL. [139] und WEI, GUO ET AL. [159] mittels isoperiboler Reaktionskalorimetrie das Reaktionssystem kinetisch untersucht (vgl. Abb. 106). Für die betrachtete Kinetik liegen Essigsäureanhydrid und Methanol in einem äquimolaren Einsatzverhältnis vor. Im ersten Reaktionsschritt löst sich zunächst Essigsäureanhydrid in Methanol. Durch die Zugabe von Schwefelsäure verläuft der nächste Reaktionsschritt katalytisch unter der Bildung von Methylacetat und Essigsäure. Die gebildete Essigsäure reagiert in Form einer Gleichgewichtsreaktion (Veresterung) mit dem vorgelegten Methanol zu Methylacetat und Wasser. Im letzten Schritt wird das Wasser mit noch nicht umgesetztem Essigsäureanhydrid zu Essigsäure umgesetzt. Die in Schritt 2 und 4 gebildete Essigsäure hat eine autokatalytische Wirkung auf die Bildung von Methylacetat. Daher reicht es auch, die Reaktion durch Beigabe geringer Mengen

an starken Säuren (z.B. Schwefelsäure) zu starten. Die Reaktionsgeschwindigkeit der vorliegenden Testreaktion kann nun durch die Teilschritte 1 bis 4 ermittelt werden:

$$-\frac{d[Ac_2O(l)]}{dt} = k_1 \cdot [Ac_2O(l)] \quad \text{Gl. 9.60}$$

$$-\frac{d[Ac_2O_{solve}]}{dt} = k_2 \cdot [Ac_2O_{solve}] \cdot [MeOH(l)] \quad \text{Gl. 9.61}$$

$$-\frac{d[MeOH(l)]}{dt} = k_3 \cdot [AcOH(l)] \cdot [MeOH(l)] \quad \text{Gl. 9.62}$$

$$-\frac{d[Ac_2O_{solve}]}{dt} = k_5 \cdot [Ac_2O_{solve}] \cdot [H_2O(l)] \quad \text{Gl. 9.63}$$

Nach BENITO und PEREZ [160] kann Gl. 9.61, Gl. 9.62 und Gl. 9.63 zu einer Gesamtreaktionsgeschwindigkeit r_{gesamt} zusammengefasst werden. Hier wird der Teilschritt 3 und 4 zu einem Schritt 5 zusammengefasst (siehe Abb. 106):

$$r_{gesamt} = k_2 \cdot [Ac_2O_{solve}] \cdot [MeOH(l)] + k_5 \cdot [Ac_2O_{solve}] \cdot [MeOH(l)] \cdot [AcOH(l)] \quad \text{Gl. 9.64}$$

KRYK [136, 161] konnte in seiner Forschungsarbeit den Einfluss des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses der Ausgangsstoffe auf die Kinetik der Reaktion aufklären. Hierzu untersuchte er die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmetönung bei unterschiedlichen molaren Einsatzverhältnissen x_0 von Essigsäureanhydrid und Methanol bei verschiedenen Solltemperaturen. Den Einfluss des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses auf die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_5 aus Gl. 9.64 konnte KRYK durch folgende Funktionen darstellen:

$$x_0 = \frac{n_{Ac_2O}}{n_{Ac_2O} + n_{MeOH}} \quad \text{Gl. 9.65}$$

$$k_2 = k_{2,0} \cdot \exp(-E_{A2,0} \cdot R^{-1} \cdot T^{-1}) \quad \text{Gl. 9.66}$$

$$k_5 = k_{5,0} \cdot \exp(-E_{A5,0} \cdot R^{-1} \cdot T^{-1}) \quad \text{Gl. 9.67}$$

$$E_{A2,0} = 15924 \cdot (x_0)^2 + 20568 \cdot x_0 + 77337 \quad \text{Gl. 9.68}$$

$$E_{A5,0} = -40472 \cdot x_0 + 80750 \quad \text{Gl. 9.69}$$

$$k_{2,0} = -1,36 \cdot 10^8 + 1,36 \cdot 10^8 \cdot \exp(2,2 \cdot x_0) \quad \text{Gl. 9.70}$$

$$k_{5,0} = 2,00 \cdot 10^7 + \exp(-12,28 \cdot x_0) \quad \text{Gl. 9.71}$$

Das kinetische Modell von KRYK umfasst einen Gültigkeitsbereich x_0 von 0,18 bis 0,75. Eigene Untersuchungen des Einflusses des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Methanol konnten die Ergebnisse von KRYK bestätigen. Bei Überschuss an Essigsäureanhydrid verläuft die Reaktion mit einer schnellen Freisetzung an Reaktionswärme ab (vgl. Abb. 107). Dies führt u.a. auch dazu, dass durch Überschreitung des Siedepunktes von Methanol der Druck durch den Siedevorgang im Reaktor schlagartig ansteigt. Wird Methanol in Überschuss vorgelegt, läuft die Reaktion viel langsamer ab. Dies liegt daran, dass die Teilschritte 2 und 4 auf Grund der geringen Menge an noch nicht abreagiertem Essigsäureanhydrid in Konkurrenz treten. Die für die Beschleunigung der Reaktion benötigte Bildung von Essigsäure wird dabei unterbunden. Die autokatalytische Wirkung von Essigsäure kommt daher nicht zum Tragen.

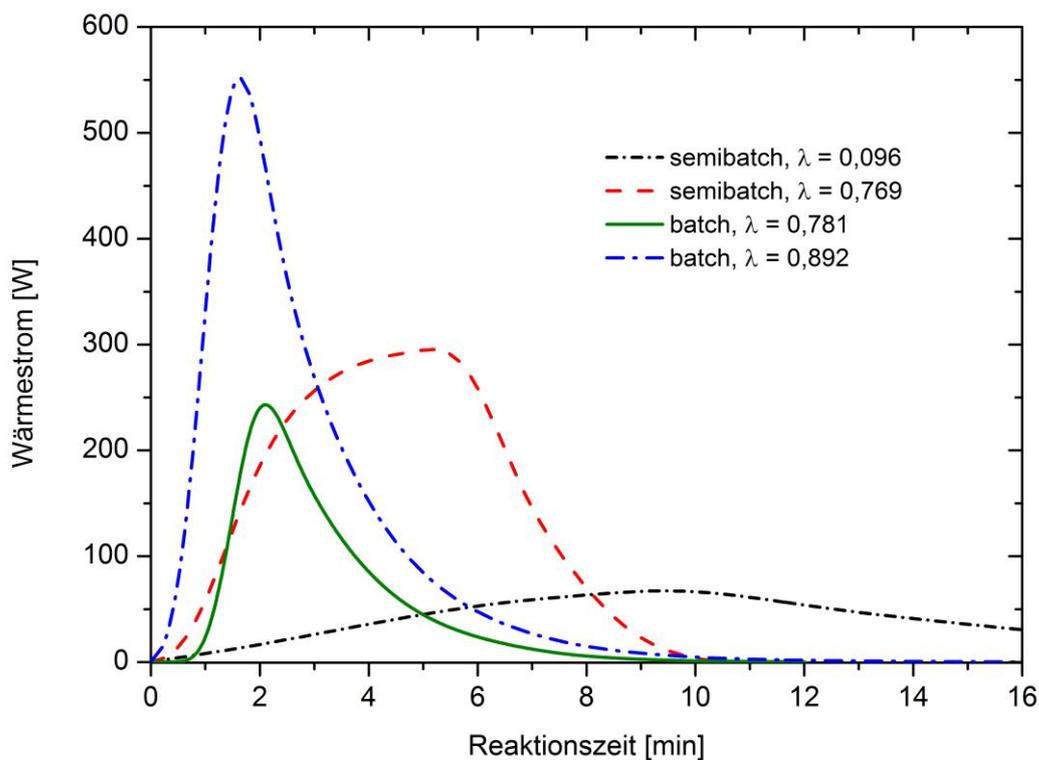


Abb. 107: Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol bei 35 °C in verschiedenen stöchiometrischen Einsatzverhältnissen von Ac_2O und Betriebsweisen, zusammengestellt aus eigenen Messdaten

In Tab. 40 sind die kinetischen Daten der aktuellen Testreaktion zusammengetragen. In vielen Literaturquellen wird die Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol als Reaktion Typ 2. Ordnung eingestuft. Das zugrundeliegende Geschwindigkeitsgesetz lässt sich daher vereinfacht aus dem Reaktionsschritt 2 (siehe Abb. 106) ableiten:

$$-\frac{d[\text{Ac}_2\text{O}]}{dt} = k \cdot [\text{Ac}_2\text{O}] \cdot [\text{MeOH}] \quad \text{Gl. 9.72}$$

mit $[\text{Ac}_2\text{O}] \neq [\text{MeOH}]$

Tab. 40: kinetische Daten der Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol aus verschiedenen Literaturquellen

Literaturquelle	E / R [K]	A [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	Anmerkungen
FRIEDEL, WEHMEIER [162]	8871	$8,97 \cdot 10^6$	es gilt Gl. 9.72, säurekatalysiert
WEHMEIER [163]	9323	$3,71 \cdot 10^7$	es gilt Gl. 9.72, säurekatalysiert
DUH, HSU ET AL. [164]	8732	$3,60 \cdot 10^7$	es gilt Gl. 9.72, Wasser als Kat.
WEI, GUO ET AL. [159]	9106	$1,55 \cdot 10^7$	es gilt Gl. 9.72, säurekatalysiert
WEI, GUO ET AL. [159]	E ₂ = 9105 E ₅ = 1751	k ₂ = $1,70 \cdot 10^9$ k ₅ = $1,37 \cdot 10^3$ (1)	es gilt Gl. 9.64, Autokatalyse
BALLAND, MOUHAB ET AL. [139]	E ₁ = 120 E ₂ = 7806 E ₃ = 481 E ₅ = 5449	k ₁ = 0,0668 s ⁻¹ k ₂ = $9,0 \cdot 10^{-1}$ k ₃ = 1,2 k ₂ = $9,0 \cdot 10^{-1}$	autokatalytisches Modell es gelten Gl. 9.60 - Gl. 9.64
¹ : Einheit cm ⁶ /mol ² ·s			

Die Reaktionsenthalpie der Veresterungsreaktion setzt sich aus zwei Teilenthalpien zusammen. Für die Veresterung der Essigsäure mit Methanol (Schritt 3, Abb. 106) kann aus den Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte eine Reaktionsenthalpie von -8,2 kJ/mol bei Standardbedingungen berechnet werden [140]. Für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid mit Wasser (Schritt 4, Abb. 106) ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von -58,4 kJ/mol. Daraus folgt eine Reaktionsenthalpie für alle Reaktionsschritte von -66,6 kJ/mol. Dieser Wert kann durch verschiedene Literaturdaten verifiziert werden (siehe Tab. 41).

Tab. 41: Reaktionsenthalpien der Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol aus ausgewählten Literaturquellen

Literaturquelle	$-\Delta_{\text{R}}^{\circ}\text{H}$ [kJ/mol]	Reaktionskalorimeter, Betriebsart
WISS, STOESEL ET AL. [165]	$67,7 \pm 1,5$	RC1, isotherm, T _{Soll} = 15 - 35°C
DUH, HSU ET AL. [164]	$67,7 \pm 3,0$	RC1, isotherm, T _{Soll} = 50 - 70°C
FRIEDEL, WEHMEIER [162]	66,3	SAFIRE, 78,5 – 159 °C
WRIGHT, ROGERS [166]	64,3	adiabatisches Kalorimeter
KRYK [136]	66,0	PhitecII, adiabatisch

9.5.2 reaktionskalorimetrische Messungen

Die Reaktionsenthalpie der säurekatalysierten Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol wurde mittels Wärmeflusskalorimetrie im batch und semibatch - Betrieb untersucht. Aufgrund der vom stöchiometrischen Einsatzverhältnis abhängigen Kinetik wurden jeweils eine Versuchsreihe mit Methanol und Essigsäureanhydrid als Vorlage im Reaktor durchgeführt (siehe Tab. 91 im Anhang auf Seite 267). Für die erste Versuchsreihe wurden 400 g Methanol der Firma BASF mit einer Reinheit von 99,9 % im Reaktor vorgelegt. Anschließend wurde nach Zugabe von 1,8 g konzentrierter Schwefelsäure (96 %, Fa. Merck) auf die gewünschte

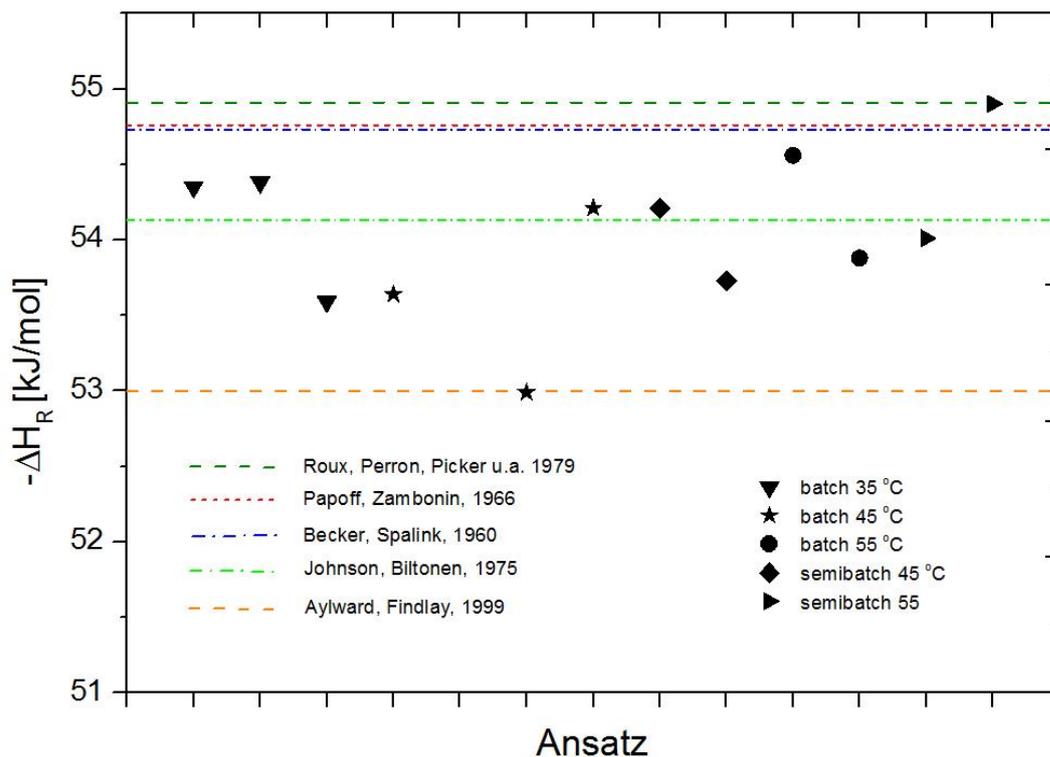


Abb. 108: Ergebnisse der reaktionskalorimetrischen Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol

Solltemperatur von 25, 35 oder 55 °C temperiert. Nach Erreichen einer stabilen Basislinie wurde auf die Solltemperatur erwärmtes Essigsäureanhydrid der Firma Grüssing mit einer Reinheit von 99,8 % mittels Edelstahlrohr bei einem Massenstrom von 10,0 g/min innerhalb von 14 Minuten in den Reaktor dosiert. Die eingestellte Rührerdrehzahl während der Reaktion betrug 250 Umdrehungen pro Minute. Nach Reaktionsende und Erreichen einer stabilen und konstanten Reaktortemperatur (Basislinie) wurde zur Bestimmung der Wärmedurchgangszahl $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$ eine Heizleistung von 35 Watt über 15 Minuten in die Reaktionsmasse eingetragen. Die Bestimmung der Wärmekapazität der Reaktionsmasse erfolgte wieder analog zur ersten Testreaktion mittels einer Temperaturrampe von 0,3 K/min. Nach Reaktionsende wurde der Reaktionsumsatz mittels konduktometrischer Titration über die gebildete und nicht umgesetzte Essigsäure mit Natronlauge bestimmt (siehe Schritt 3 in der Abb. 106).

Für die zweite Versuchsreihe wurden 540 g Essigsäureanhydrid der Firma Grüssing mit einer Reinheit von 99,8% im Reaktor vorgelegt. Nach Zugabe von 1,2 g konzentrierter Schwefelsäure (96 %, Fa. Merck) wurde die Reaktionsmasse auf die gewünschte Solltemperatur von 35 und 45 °C temperiert. Für den batch - Betrieb wurde nach Erreichen einer stabilen Basislinie 21 bzw. 47 g Methanol (Fa. BASF) mittels einer 500 ml Kunststoffspritze bei einer Rührerdrehzahl von 250 U/min in die Reaktionsmasse eingetragen. Im semibatch - Betrieb wurden bei einer Vorlage von 540 g Essigsäureanhydrid mittels Magnetmembranpumpe über eine Edelstahlleitung 50 g Methanol bei einem Massenstrom von 5,0 bzw. 10,0 g/min dosiert. Nach Reaktionsende und Erreichen einer stabilen und konstanten Reaktortemperatur (Basislinie) wurde zur

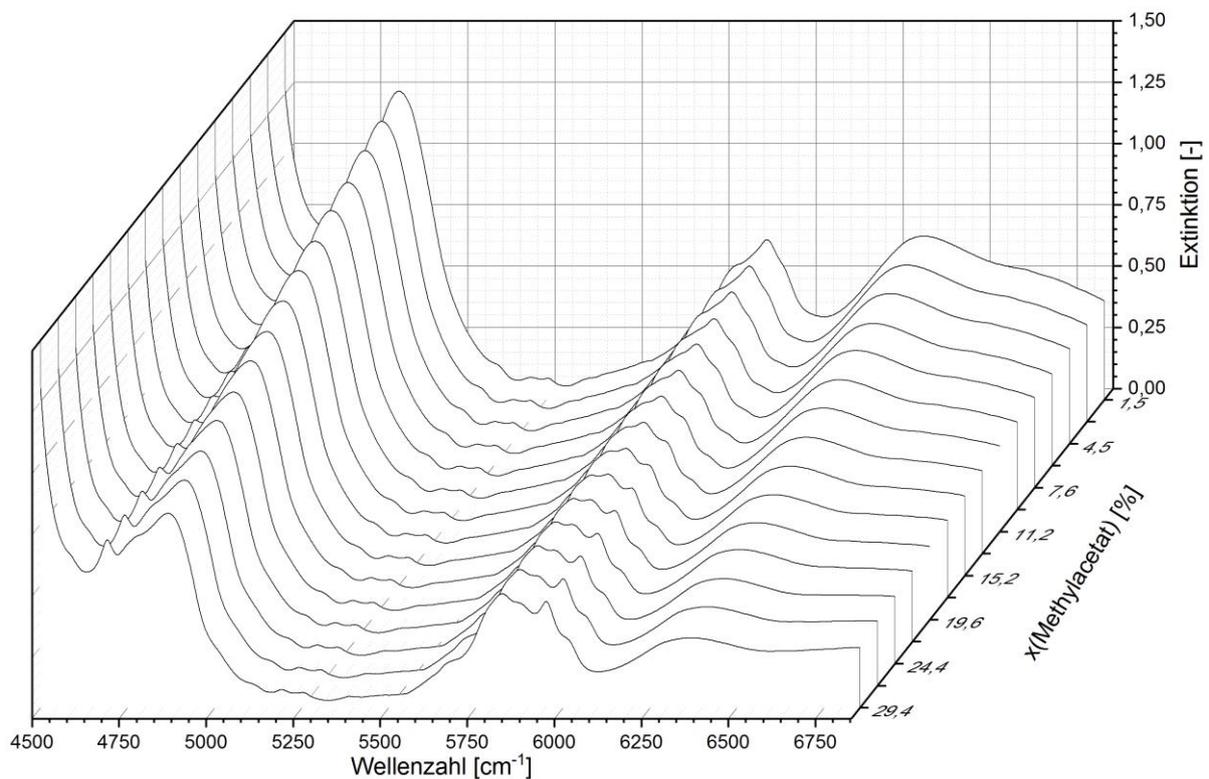


Abb. 109: NIR - Spektren einer Methanol/Methylacetat - Mischung im Bereich $x(\text{Ac}_2\text{O})$ von 1,5 bis 30 %

Bestimmung der Wärmedurchgangszahl $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$ eine Heizleistung von 40 Watt über 15 Minuten in die Reaktionsmasse eingetragen. Die Bestimmung der Wärmekapazität der Reaktionsmasse und die Ermittlung des Reaktionsumsatzes erfolgten analog zur ersten Versuchsreihe. Die Ergebnisse der batch und semibatch - Ansätze beider Versuchsreihen sind in Tab. 91 im Anhang auf Seite 267 zusammengefasst. Die mittlere Reaktionsenthalpie der untersuchten Testreaktion beträgt -67,51 kJ/mol bei einer Wiederholpräzision von $\pm 1,23$ kJ/mol. Die ermittelten Werte liegen im Bereich der Literaturwerte (vgl. Abb. 98).

Für den Vergleich des zeitlichen Verlaufes des thermischen mit einem analytisch bestimmten Umsatz wurde anhand NIR - Spektroskopie mittels IR - Sonde die Konzentration von Methylacetat während ausgewählter Versuchsansätze bestimmt. Zur Berechnung der Methylacetat-

Konzentration aus den NIR - Spektren wurde daher eine Kalibrierung aus Standards mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen aus Methanol und Methylacetat hergestellt und vermessen (vgl. Tab. 95 Seite 269). Über eine multivariate Datenanalyse wurde dann mit Hilfe der aufgenommenen Kalibrierspektren aus den charakteristischen Absorptionsbanden bei 4200, 4800, 5900 und 6300 cm^{-1} ein valides Regressionsmodell softwaregestützt entworfen (siehe Abb. 109). Auf Basis des Regressionsmodells konnten anschließend die gemessenen NIR - Spektren, die während der ausgewählten reaktionskalorimetrischen Messung aufgenommen worden sind, für die Ermittlung des zeitabhängigen analytischen Umsatzes verwendet werden.

9.5.3 Modellierung des Reaktionssystems

Bei der Entwicklung des Modellsystems zur Beschreibung der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol wurden folgende Annahmen gemacht:

- Es liegt eine ideale Durchmischung des Reaktionsmediums vor.
- Bei der Durchmischung des Reaktionsmediums tritt keine Thrombenbildung auf.
- Der Wärmedurchgangskoeffizient $(k_w)_{R \rightarrow M}$ zwischen Reaktionsmedium und Innenmantel ist während der gesamten Reaktion abhängig von der Temperatur, von der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes und von den Strömungsverhältnissen im Reaktor. Der Einfluss der stofflichen Änderung des Reaktionsmediums auf $(k_w)_{R \rightarrow M}$ während der Reaktion bleibt aber unberücksichtigt.
- In der Bilanzierung des Reaktors (Reaktionskalorimeters) werden der Verlustwärmestrom \dot{Q}_{Verlust} sowie die eingetragene Rührleistung $P_{\text{Rühr}}$ vernachlässigt.
- Es wird angenommen, dass in der ersten Versuchsreihe eine Rückreaktion (Schritt 3 Abb. 106) durch den Überschuss an Methanol unendlich langsam verläuft und daher vernachlässigt werden kann. Weiterhin löst sich aufgrund der geringen Dosiermenge im semi-batch - Betrieb Essigsäureanhydrid sehr schnell in Methanol (Schritt 1). Die Gl. 9.60 bleibt daher in der Simulation unberücksichtigt.
- Für die zweite Versuchsreihe kann der Phasentransfer von Essigsäureanhydrid in Methanol vernachlässigt werden, da Essigsäureanhydrid in Überschuss vorliegt. Aufgrund der Zersetzung von Essigsäureanhydrid findet an der Phasengrenze eine stark exotherme Reaktion statt (Hydrolyse von Ac_2O).

Die Modellierung der aktuellen Testreaktion basiert auf dem im Kapitel 9.3.3 dargestellten Modellsystem. Hierzu wurde nur die Kinetik des Reaktionssystems im PREDICI[®] - Modell angepasst und die zugehörigen Modellparameter geändert bzw. ergänzt. Für die Ermittlung des akkumulativen Wärmestromes sowie zur Kontrolle der Stoffbilanz während der Modellierung des Reaktionssystems wurden die Stoffkonstanten aus folgender Tabelle verwendet:

Tab. 42: Stoffdaten des Modellsystems Verseifung Essigsäureanhydrid mit Methanol

Parameter	MeOH (l)	Ac ₂ O (l)	AcOMe(l)	H ₂ O (l)	AcOH (l)	Literaturquelle
c _p [J/kg·K]	A = 3312,6 B = -11,427 C = 0,0297 D = -5,4·10 ⁻⁷	A = 358,5 B = 5,005 C = 0	A = 1,899 B = 827,50 C = 3,655	A = 3092,0 B = 12,328 C = -0,0445 D = 5,23·10 ⁻⁴	A = 621,60 B = 4,797 C = 0	VDI – WÄRME- ATLAS [119]
ρ [kg/m ³]	A = 5,66405 B = 0,07509 C = 526,143 D = 0,11596	A = 0,2705 B = 0,0141 C = 638,70 D = 0,0917	A = 1,1800 B = 0,0311 C = 526,40 D = 0,0982	A = 1,5054 B = 0,0364 C = 617,774 D = 0,05871	A = 5,664 B = 0,0160 C = 609,50 D = 0,0713	
M [g/mol]	32,04	102,09	74,08	18,02	60,05	AYLWARD [140]
<u>Legende:</u> MeOH : Methanol Ac ₂ O : Essigsäureanhydrid AcOMe : Methylacetat AcOH : Essigsäure						

Über die Anwendung des modifizierten Wilson - Plots konnte die Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten von der Rührerdrehzahl und Reaktortemperatur ermittelt werden. Dazu wurden in einem Temperaturbereich von 25 - 45 °C für verschiedene Rührerdrehzahlen (150 bis 300 U/min) die Wärmeübergangskoeffizienten mittels Heizleistungseintrag über eine kalorimetrische Auswertung (Wärmeflusskalorimetrie) bestimmt. Um vergleichbare Messwerte zu erhalten, wurden für alle Ansätze ein Gemisch mit gleicher Zusammensetzung aus Ethylacetat und Essigsäure im Reaktor vorgelegt. Die Messdaten sind in den Tab. 7183 bis 85 im Anhang auf Seite 268 zusammengetragen. Für den untersuchten Temperaturbereich konnten folgende Funktionsparameter mittels modifizierten Wilson - Plot ermittelt werden:

Tab. 43: Ergebnisse des modifizierten Wilson-Plots für das Reaktionssystem Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol

Temp. [°C]	Ergebnis (linearer Ansatz)
25	$c = 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-2/3}$; $\Phi(T) = 7,09 \cdot 10^{-4} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$; $R^2 = 0,9885$
35	$c = 3,52 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-2/3}$; $\Phi(T) = 6,40 \cdot 10^{-4} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$; $R^2 = 0,9954$
45	$c = 3,53 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-2/3}$; $\Phi(T) = 5,09 \cdot 10^{-4} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$; $R^2 = 0,9978$
<u>Legende:</u> c: Steigung der Funktion $\Phi(T)$: Achsenabschnitt der Funktion	

Die Auftragung des linearen Ansatzes aus Tab. 43 ergibt den gewünschten modifizierten Wilson-Plot:

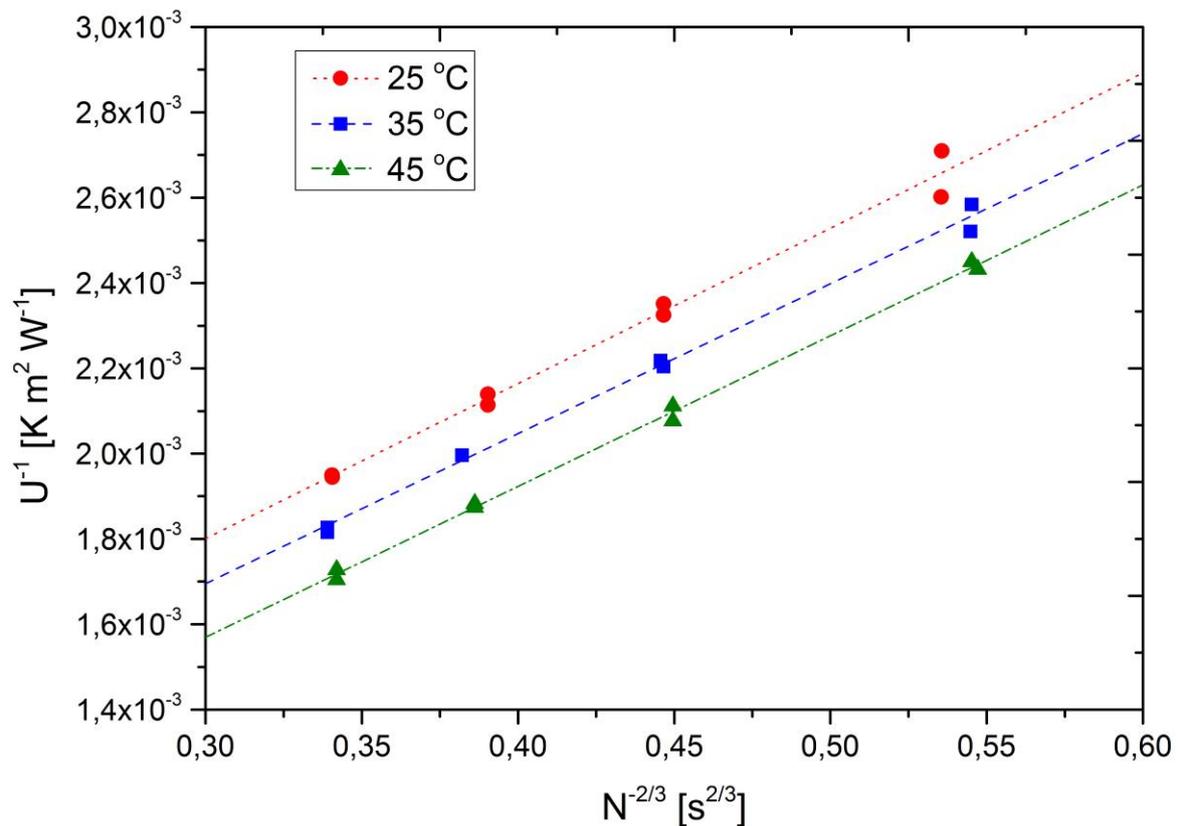


Abb. 110: modifizierter Wilson-Plot für unterschiedliche Temperaturen für das Reaktionssystem Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol

Aus den Parametern c und $\Phi(T)$ können die Wärmeübergangskoeffizienten α_M und α_R gemäß der Gleichungen 9.43 bis 9.45 berechnet werden. Für die Temperaturabhängigkeit der Steigung $c(T)$ wurden daher folgende Näherungsfunktion ermittelt:

$$c(T) = [-5,24 \cdot 10^{-6} \cdot T + 5,18 \cdot 10^{-3}] K \cdot m^2 \cdot W^{-1} \cdot s^{-2/3} \quad \text{Gl. 9.73}$$

Aufgrund der ungenügenden Korrelation ($R^2 = 0,6208$) zwischen der Steigung c und der Solltemperatur T wurden für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α_R (siehe Gl. 9.44) die Werte direkt aus Tab. 43 verwendet.

Zur Beurteilung der Güte der Modellierung wurden vier Versuchsansätze der aktuellen Modellreaktion repräsentativ ausgewählt (vgl. Tab. 96 bis Tab. 98) und auf Grundlage der zur Verfügung stehenden Modellgrößen und unter Verwendung der kinetischen Daten aus Tab. 40 simuliert. Weiterhin kam für die Modellierung des Versuches 1307_17_01 der kinetische Ansatz von KRYK (siehe Seite 168) zum Einsatz. Die Ergebnisse der Modellierungen sind exemplarisch im Folgenden am Versuchsansatz 1506_17_02 (semibatch, 45 °C Solltemperatur, Versuchsreihe 1) dargestellt.

Tab. 44: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol (Versuch 1506_17_02) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	$\overline{R^2}$ [-]
FRIEDEL, WEHMEIER	0,9526	9,17	0,9448	0,87	0,9986	1,19	0,9667
WEHMEIER	0,9497	9,51	0,9422	0,72	0,9984	2,00	0,9634
DUH, HSU ET AL.	0,9391	9,51	0,9130	0,72	0,9985	1,96	0,9502
WEI, GUO ET AL. Reaktion 2. Ordnung	0,8543	15,25	0,8942	0,54	0,9806	5,73	0,9097

Legende:
 $R^2 \dot{Q}_R$: Bestimmtheitsmaß zwischen kalorimetrisch ermitteltem und simuliertem Wärmestrom
 $s(\dot{Q}_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. $\dot{Q}_{R,Kalo} / \dot{Q}_{R,Sim}$
 $R^2 \vartheta_R$: Bestimmtheitsmaß zwischen gemessener und simulierter Reaktortemperatur
 $s(\vartheta_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. $\vartheta_{R,Sim} / \vartheta_{R,Messung}$
 $R^2 X$: Bestimmtheitsmaß zwischen thermischem und simuliertem Umsatz
 $s(\vartheta_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. X_{Sim} / X_{therm}
 $\overline{R^2}$: ungewichtetes Mittel aller berechneten R^2 für eine Literaturquelle

Aus Tab. 44 sind die statistischen Güteparameter R^2 und s_R für den aktuellen Versuchsansatz zu entnehmen. Hierbei zeigte der Modellierungsansatz der auf Basis der kinetischen Daten aus WEHMEIER [163] durchgeführt worden ist, die beste Übereinstimmung zwischen den simulierten und gemessenen Größen (in der Tabelle grün markiert). Die Abweichung zwischen modelliertem und kalorimetrisch ermitteltem Wärmestrom lag hier im Mittelwert bei 8,5 Watt bei einem $\overline{R^2}$ von 0,9497. In Abb. 111 bis Abb. 116 sind die Ergebnisse der Modellierung für den ausgesuchten Reaktionsansatz graphisch dargestellt. Während man bei der simulierten und gemessenen Reaktortemperatur zum Beginn der Reaktion (< 10 min) eine deutliche Abweichung erkennen kann, verringern sich die Residuen nach Beendigung der Dosierung deutlich. Der mittels NIR - Messung bestimmte Konzentrationsverlauf korreliert gut mit dem simulierten Verlauf der Methylacetat-Konzentration. Aufgrund der langsam startenden Reaktion konnten allerdings in den ersten sieben Minuten keine reproduzierbaren Konzentrationen mittels NIR - Spektroskopie gemessen werden. Weiterhin ist in Abb. 116 eine zeitliche Verzögerung der Abreaktion des verbliebenden Eduktes nach Dosierende erkennbar. Dieser Versatz zwischen dem reaktiven Wärmestrom und dem Dosierwärmestrom könnte seine Ursache in der thermischen Trägheit des kalorimetrischen Systems haben.

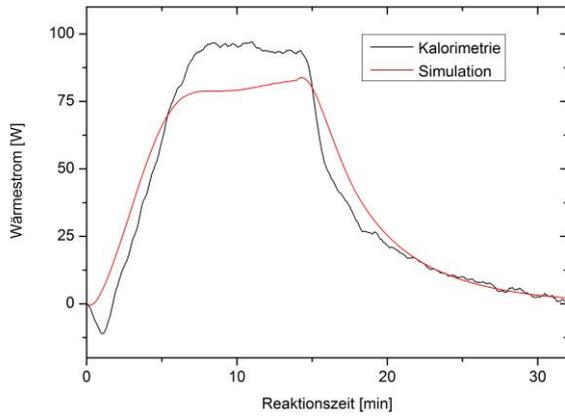


Abb. 111: Simulierter und kalorimetrisch ermittelter Wärmestrom, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02

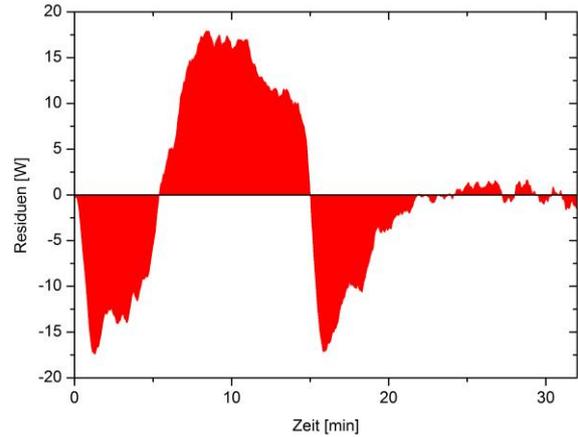


Abb. 112: Residuendiagramm zum simulierten und kalorimetrisch ermittelten Wärmestrom, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02

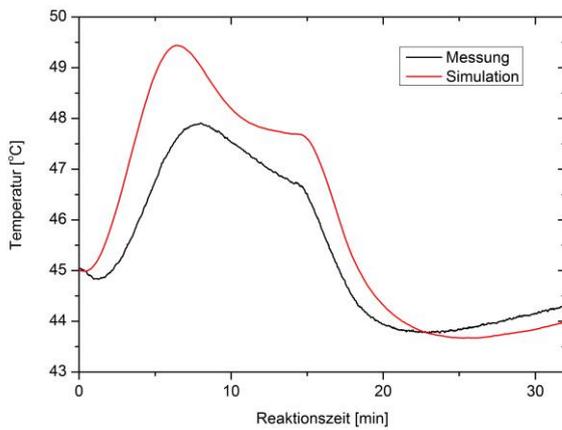


Abb. 113: Simulierte und gemessene Reaktortemperatur, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02

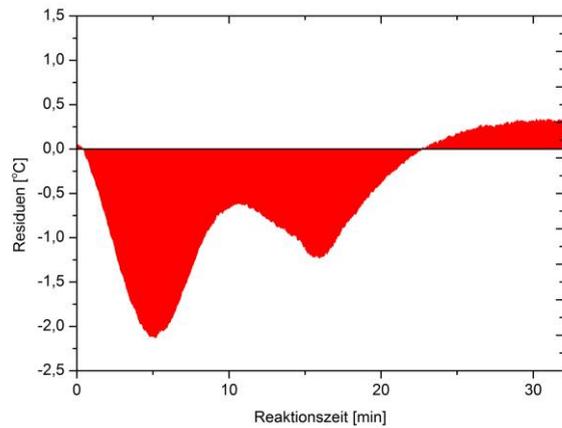


Abb. 114: Residuendiagramm zur simulierten und gemessenen Reaktortemperatur, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02

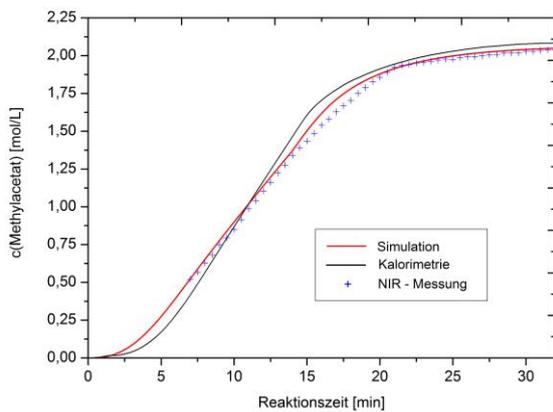


Abb. 115: Simulierter, kalorimetrisch und analytisch ermittelter Konzentrationsverlauf der Bildung von Ethanol, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02

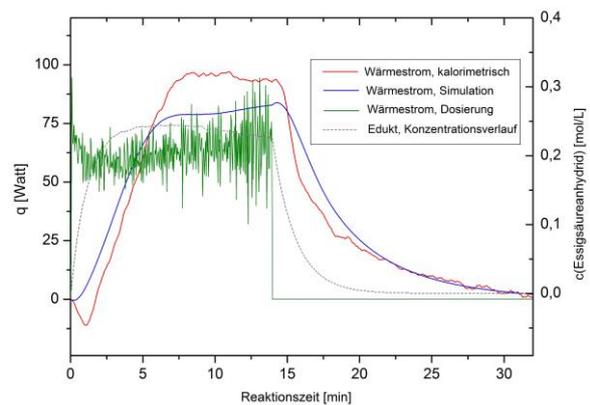


Abb. 116: Vergleich kalorimetrisch bestimmter Wärmestrom mit Dosierwärmestrom, Verseifung Essigsäureanhydrid, Versuch 1506_17_02

Tab. 45: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 1506_17_02)

Literaturdaten aus	MFQ(\dot{Q}_R) [Watt]	MFQ(ϑ_R) [°C]	MFQ(X) [%]	$\overline{\text{MFQ}}_{\text{norm}}$ [-]
FRIEDEL, WEHMEIER	410,03	53,37	86,78	0,5168
WEHMEIER	425,26	40,68	93,19	0,4705
DUH, HSU ET AL.	426,97	35,51	93,20	0,4456
WEI, GUO ET AL. Reaktion 2. Ordnung	726,471	24,50	459,04	0,8019
<p><u>Legende:</u> MFQ(\dot{Q}_R) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modellierten und gemessenen Wärmestrom MFQ(ϑ_R) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modellierten und gemessener Reaktortemperatur MFQ(X) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modelliertem und gemessenem therm. Umsatz $\overline{\text{MFQ}}_{\text{norm}}$: normierte Summe der Fehlerquadrate über alle drei Parameter</p>				

In Tab. 45 wurden für den aktuellen Versuchsansatz die mittleren Fehlerquadrate gemäß Gl. 4.1 berechnet. Die kinetischen Literaturdaten von WEHMEIER liefern auch hier eine akzeptable quantifizierbare Identifizierbarkeit für die aktuelle Modellreaktion (in der Tabelle grün markiert). Für drei weitere Versuchsansätze finden sich die Tabellen mit den mittleren Fehlerquadrate im Anhang auf Seite 271. Bei der Betrachtung der statistischen Daten ist auffällig, dass man für den Versuchsansatz 1307_17_01 (2. Versuchsreihe) mit dem kinetischen Ansatz von KRYK gegenüber den anderen Literaturdaten eine deutlich bessere quantifizierbare Identifizierbarkeit erhält (siehe Tab. 101). Dies zeigt nochmal deutlich, dass die Kinetik der aktuellen Modellreaktion vom stöchiometrischen Einsatzverhältnis abhängig ist. Zusammenfassend ergaben sich für die mittleren Residualabweichungen aller vier Ansätze für aus den kinetischen Daten von WEHMEIER (1. Versuchsreihe) und KRYK (2. Versuchsreihe) folgende Werte:

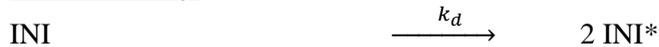
- $s_R(\dot{Q}_R) = 9,50$ Watt
- $s_R(\vartheta_R) = 0,63$ °C
- $s_R(X) = 1,90$ %

9.6 Lösungsmittelpolymerisation von MMA in Toluol

9.6.1 kinetische und thermodynamische Kenndaten

Die vorliegende Polyreaktion von Methylmethacrylat in Toluol verläuft als radikalische Lösungspolymerisation. Das Reaktionsschema lässt sich über den von BAILLAGOU und SOONG aufgestellten Mechanismus durch folgende Schritte darstellen [167]:

Radikalbildung:



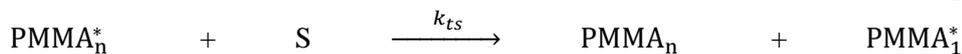
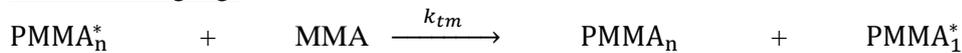
Kettenstart:



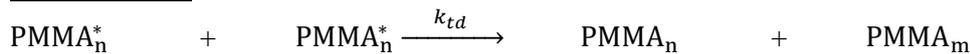
Kettenwachstum:



Kettenübertragung:



Kettenabbruch:



Die Polyreaktion wird durch den Zerfall des Radikalbildners durch die Bildung von Initiatormolekülen INI^* gestartet. Für die Zerfallsgeschwindigkeit r_{INI} des Initiators gilt:

$$r_{\text{INI}} = -k_d \cdot [\text{INI}] \quad \text{Gl. 9.74}$$

Die Startgeschwindigkeit r_{St} (Kettenstart) ist proportional zur Monomer- und Initiatorkonzentration. Sie ist direkt verknüpft mit der Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators [168]:

$$r_{\text{St}} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [\text{INI}] - k_i [\text{INI}^*] \cdot [\text{MMA}] \quad \text{Gl. 9.75}$$

Zu berücksichtigen sind bei der Startgeschwindigkeit der Radikalausbeutefaktor f sowie die Stöchiometrie des Initiatorzerfalls:

$$f = \frac{\text{Zahl der eingebauten Radikale}}{\text{Zahl der primär erzeugten Radikale}} \quad \text{Gl. 9.76}$$

Das Kettenwachstum ist abhängig von der Konzentration der Polymerradikale PMMA_n^* und des Monomers MMA. Die Geschwindigkeit des Kettenwachstums r_w berechnet sich nach:

$$r_w = k_p \cdot [\text{PMMA}_n^*] \cdot [\text{MMA}] \quad \text{Gl. 9.77}$$

Bei der Kettenübertragung kann zwischen einer Übertragungsreaktion auf das Lösemittel und auf die Monomere unterschieden werden. Die Geschwindigkeit r_{tm} der Kettenübertragungsreaktion auf das Monomer MMA hängt u.a. von der Radikalkonzentration $[\text{INI}^*]$ ab [169]:

$$r_{tm} = \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot k_p}{k_{tm}} \cdot [INI] \quad \text{Gl. 9.78}$$

Die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion auf das Lösemittel r_{ts} wird durch die Zahl der übertragbaren Atome pro Lösemittelmolekül S , der Kohäsionskräfte und der Resonanzstabilisierung des entstehenden Radikals beeinflusst [169]:

$$r_{ts} = [S] \cdot [PMMA_n^*] \cdot k_{ts} \quad \text{Gl. 9.79}$$

Der Abbruch der Polymerisation erfolgt durch die Rekombination bzw. Disproportionierung zweier Polymerradikale. Die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion r_{ab} ergibt sich aus dem Quadrat der Konzentration der Polymerradikale:

$$r_{ab} = (k_{td} + k_{tc}) [PMMA_{n,m}^*]^2 \quad \text{Gl. 9.80}$$

Für den stationären Zustand, an dem die Bildungsgeschwindigkeit der Polymerradikale der Geschwindigkeit der Abbruchreaktionen entspricht, kann die Konzentration der freien Polymerradikale ermittelt werden [168]:

$$2 \cdot f \cdot k_d \cdot [INI] = (k_{td} + k_{tc}) [PMMA_{n,m}^*]^2 \quad \text{Gl. 9.81}$$

$$PMMA_{n,m}^* = \sqrt{[INI]} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_d}{(k_{td} + k_{tc})}} \quad \text{Gl. 9.82}$$

In Verbindung mit Gl. 9.77 erhält man durch die Umstellung die Bruttobildungsgeschwindigkeit der Polymere:

$$r_{Br} = k_p \cdot [MMA] \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_d}{(k_{td} + k_{tc})}} \cdot \sqrt{[INI]} \quad \text{Gl. 9.83}$$

Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion r_w und den Reaktionsgeschwindigkeiten, in denen die Bildung der Polymerkette abgebrochen wird, kann der Polymerisationsgrad \bar{X}_n berechnet werden [169]:

$$\bar{X}_n = \frac{r_w}{r_{tm} + r_{ts} + r_{ab}} \quad \text{Gl. 9.84}$$

In Tab. 46 sind ausgewählte kinetische Daten der Lösungsmittelpolymerisation von MMA in Toluol aus verschiedenen Literaturquellen zusammengetragen. Die kinetischen Daten des eingesetzten Initiators *Perkadox 16*[®] konnten aus den Herstellerangaben wie folgt entnommen werden [142]:

$$k_d = A_d \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad \text{mit} \quad A_d = 7,44 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad \text{und} \quad E_a = 126,39 \text{ kJ/mol}$$

Tab. 46: Ausgewählte kinetische Kenndaten der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol

Literatur	k_i [$\frac{l}{mol s}$]	k_p [$\frac{l}{mol s}$]	k_{tm} [$\frac{l}{mol s}$]	k_{ts} [$\frac{l}{mol s}$]	k_{td} [$\frac{l}{mol s}$]	k_{tc} [$\frac{l}{mol s}$]	Temp. [°C]
MOSEBACH, REICHERT [170]	k.A.	$1,84 \cdot 10^{-4}$	3,64	k.A.	$2,60 \cdot 10^6$	$2,96 \cdot 10^6$	70,0
BUDDE, WULKOW [171]	$34,5 \cdot 10^6$	759,4	k.A.	$33,1 \cdot 10^{-3}$	$10,35 \cdot 10^6$	$2,42 \cdot 10^7$	65,0
CHEN, REICHERT [172]	k.A.	$6,50 \cdot 10^2$	k.A.	k.A.	$2,83 \cdot 10^7$	k.A.	70,0
BAILAGOU, SOONG [167]	k.A.	$8,39 \cdot 10^2$	$2,90 \cdot 10^{-5}$	k.A.	$2,10 \cdot 10^9$	$9,88 \cdot 10^{-7}$	70,0
MATYJASZEWSKI, KRZYSZTOF [173]	k.A.	$4,91 \cdot 10^2$	k.A.	k.A.	$4,28 \cdot 10^{-4}$	k.A.	70,0
WEICKERT [174]	k.A.	$8,27 \cdot 10^2$	k.A.	k.A.	$3,50 \cdot 10^7$	k.A.	70,0
<u>Legende:</u>							
k_i : Initiatorzerfall		k_{tm} : Kettenübertragung auf Monomer					
k_{ts} : Kettenübertragung Lösemitte		k_{td} : Kettenabbruch durch Disproportionierung					
k_{tc} : Kettenabbruch durch Rekombination		k_p : Kettenstart					

Vergleichswerte für die reaktionskalorimetrische Bestimmung der Enthalpie der vorliegenden Testreaktion finden sich in der Literatur zwischen -53 und -58 kJ/mol. In Tab. 47 sind aus verschiedenen Literaturquellen die Reaktionsenthalpien des Reaktionssystems zusammengestellt.

Tab. 47: Reaktionsenthalpien der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol zu PMMA von ausgewählten Literaturquellen

Literaturquelle	$-\Delta_R^0 H$ [kJ/mol]	Reaktionskalorimeter, Betriebsart
SCHULZ [40]	$56,7 \pm 5,5$	RC1, isotherm, $T_{Soll} = 80 - 90^\circ C$
MOSEBACH [170]	$57,7 \pm 0,2$	adiabatisch Rk. , $T_{Start} = 50^\circ C$
LUEDKE [55]	$58,02 \pm 2,4$	isothermes Rk. , $T_{Soll} = 50 - 70^\circ C$
JOSHI [175]	$55,51 \pm 0,5$	isothermal distillation calorimeter, $T_{Soll} = 74,5^\circ C$
FORTINI, LAVNANCY ET. AL. [176]	$54,3 \pm 3,0$	RC1e-HP350, isotherm, $T_{Soll} = 80^\circ C$
EVANS, TYRRALL [177]	$53,92 \pm 4,6$	Dewar-Gefäß, adiabatisch

9.6.2 reaktionskalorimetrische Messungen

Die Reaktionsenthalpie der radikalischen Polymerisation von MMA in Toluol wurde mittels Wärmeflusskalorimetrie im batch und semibatch - Betrieb untersucht. Die verwendeten Rezepturen wurden auf der Basis von Versuchsvorschriften des Arbeitskreises Prof. Moritz auf das verwendete Reaktionskalorimeter angepasst. Durch den Einsatz von Toluol als Lösemittel kann bei der Polymerisation von Methylmethacrylat gegenüber der Massepolymerisation eine geringere Viskositätszunahme erreicht werden. Neben dem verbesserten Fließ- und Wärmeübergangsverhalten wird aufgrund der geringeren Konzentration der Polymere in Lösung auch das Auftreten von Geleffekten vermieden [40, 55].

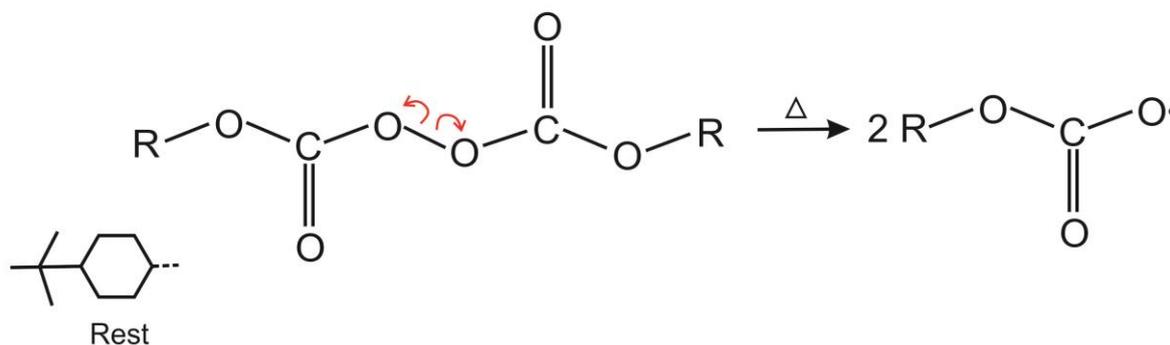


Abb. 117: Zerfallsreaktion von Di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Handelsname Perkadox 16

Für den batch - Betrieb wurden 670 g Toluol (technisch) der Firma BASF und 126 g MMA der Firma Merck mit einer Reinheit von 99,9 % im Reaktor vorgelegt und 35 Minuten lang mit Argon entgast. Anschließend wurde die Reaktionsmasse auf 70 °C temperiert. Zur Initiierung der Polyreaktion wurden nun nach Erreichen einer stabilen Basislinie 12 g Perkadox 16[®] der Firma Akzonobel (siehe Abb. 117) in 24 g Toluol gelöst und über eine Einwegspritze in die Vorlage im Reaktor gespritzt. Dies entspricht einer Zugabe des Initiators von 1,3 m%. Zur Ermittlung des zeitabhängigen Umsatzes von MMA zu PMMA wurden in Zeitabständen von 10 Minuten mittels Kanüle und Insulinspritze circa 1 ml Reaktionsmasse entnommen, mit einer 1 %igen Hydrochinon-Lösung versetzt und anschließend mit Eis heruntergekühlt (zur Inhibierung der Polymerisation). Der Gehalt an nicht umgesetztem MMA wurde später offline über eine gaschromatographische Analyse bestimmt. Nach Reaktionsende und Erreichen einer stabilen und konstanten Reaktortemperatur (Basislinie) wurde zur Bestimmung der Wärmedurchgangszahl ($k_w \cdot A$)_{R→M} eine Heizleistung von 35 Watt über 15 Minuten in die Reaktionsmasse eingetragen. Die Bestimmung der Wärmekapazität der Reaktionsmasse erfolgte wieder analog zur ersten Testreaktion mittels einer Temperaturrampe von 0,3 K/min.

Für den semibatch - Betrieb wurde zunächst eine Mischung aus 328 g Toluol und 96 g MMA im Reaktor vorgelegt. Das vorgelegte Volumen entsprach 60 % der gesamten Masse an MMA und Toluol während der Polymerisation zum Einsatz kam. Anschließend wurde wie im

batch - Betrieb die Reaktionsmasse mit Argon entgast und auf den Sollwert von 70 °C temperiert. Parallel zum Aufheizen der Reaktionsmasse wurde in einem separaten Gefäß ein Gemisch aus Toluol und MMA mit dem Massenanteil von $w(\text{MMA}) = 22,6 \%$ mit Argon entgast und an die Dosiereinrichtung des Reaktors angeschlossen. Zur Initiierung der Polyreaktion wurden nun nach Erreichen einer stabilen Basislinie 29 g *Perkadox 16*[®] in 33 g Toluol gelöst und über eine Einwegspritze in die Reaktormasse gespritzt. Dies entspricht einer Zugabe des Initiators von 3,9 m%. Nach Zugabe des Initiators wurde sofort mit der Dosierung des MMA/Toluol - Gemisches begonnen. Bei einem Dosierstrom von 10,0 g/min und einer Dosierzeit von 27 Minuten wurden insgesamt 80 g Monomer eingebracht. Die Dosierzeit und Menge wurde aufgrund der Halbwertszeit des Initiators von 27 min (bei 70 °C) gewählt. Mittels Temperaturfühler konnte während der Dosierung die Reservoirtemperatur zwecks Berechnung des konvektiven Wärmestromes in dem Reaktor ermittelt werden. Zur Bestimmung des zeitabhängigen Umsatzes an MMA wurden analog zum batch - Betrieb Proben gezogen und später gaschromatographisch untersucht. Nach Reaktionsende wurden analog zum batch - Betrieb die Wärmedurchgangszahl $(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$ und Wärmekapazität der Reaktionsmasse berechnet. Die Ergebnisse der reaktionskalorimetrischen Messungen sind im Anhang auf Seite 272 in Tab. 102 zusammengefasst. Die mittlere Reaktionsenthalpie der vorliegenden Polymerisationsreaktion liegt bei $54,54 \pm 0,47$ kJ/mol. Dieser Mittelwert liegt im Bereich der in Tab. 47 recherchierten Literaturwerte. Aufgrund der geringen Stichprobe kann aber keine verlässliche Aussage über die Methodenvarianz getätigt werden.

9.6.3 Modellierung des Reaktionssystems

Bei der Entwicklung des Modellsystems zur Beschreibung der radikalischen Polymerisation von MMA in Toluol wurden folgende Annahmen gemacht:

- Es liegt eine ideale Durchmischung des Reaktionsmediums vor.
- Bei der Durchmischung des Reaktionsmediums tritt keine Thrombenbildung auf.
- Der Wärmedurchgangskoeffizient $(k_w)_{R \rightarrow M}$ zwischen Reaktionsmedium und Innenmantel ist während der gesamten Reaktion abhängig von der Temperatur, von der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes und von den Strömungsverhältnissen im Reaktor. Der Einfluss der stofflichen Änderung des Reaktionsmediums auf $(k_w)_{R \rightarrow M}$ bleibt während der Reaktion aber unberücksichtigt.
- In der Bilanzierung des Reaktionskalorimeters werden der Verlustwärmestrom \dot{Q}_{Verlust} sowie die eingetragene Rührleistung $P_{\text{Rühr}}$ vernachlässigt.
- Die durch die Bildung von PMMA in gelöster Form auftretende Viskositätsänderung wird vernachlässigt. Die Rezeptur der Polyreaktion wurde so angepasst, dass das Auftreten eines Geleffektes vermieden wird.

- Weiterhin wird angenommen, dass alle Teilreaktionsschritte irreversibel verlaufen.
- Die Initiatorradikale entstehen durch den Zerfall des Initiators und werden ausschließlich durch die Startreaktion verbraucht.
- Der Radikalausbeutefaktor ist abhängig vom Polymergehalt und wird mittels Parameteranpassung bestimmt (siehe PREDICI® - Skript Tab. 65 auf Seite 249).
- Die Mischungswärme bei Zugabe von kaltem Toluol / MMA - Gemisch in die temperierte Vorlage im Reaktor wird mit einem eigenen Reaktionsschritt berücksichtigt. Die Geschwindigkeit der Durchmischung wird hierbei als unendlich schnell angenommen.

Die Modellierung der aktuellen Testreaktion basiert wieder auf dem im Kapitel 9.3.3 dargestellten Modellsystem. Hierzu wurde nur die Kinetik des zugrundeliegenden Reaktionssystems im PREDICI® - Modell angepasst und die zugehörigen Modellparameter geändert bzw. ergänzt. Weiterhin wurden Skripte zur Berechnung des freien Volumens, der Berechnung des Prozesswärmestromes und des Radikalausbeutefaktors im Modell ergänzt (siehe Anhang Seite 249). Für die Ermittlung des akkumulativen Wärmestromes sowie zur Kontrolle der Stoffbilanz während der Modellierung des Reaktionssystems wurden die Stoffkonstanten aus folgender Tabelle verwendet:

Tab. 48: Stoffdaten des Modellsystems Polymerisation von MMA in Toluol

Parameter	Toluol (l)	MMA (l)	PMMA ²⁾ (s)	Perkadox 16 (s)	Literaturquelle
c_p [J/kg·K]	A = -240,80 B = 5,552 C = $-3,097 \cdot 10^{-3}$ D = $6,33 \cdot 10^{-6}$ E = $3,9 \cdot 10^{-7}$	A = 1,1983 B = 0,0023 C = 0 D = 0 E = 0	A = 0,30 B = $1,71 \cdot 10^3$ C = $-6,00 \cdot 10^6$ D = 0 E = 0	--	VDI – WÄRME-ATLAS [119]
ρ [kg/m ³]	A = 0,1628772 B = 0,01228 C = 622,566 D = 0,07943	A = 1,2921 B = -0,0012 C = 0 D = 0	1190 (bei 20 °C)	450 – 480 ¹⁾ (bei 20 °C)	POLYMER HANDBOOK [178]
M [g/mol]	92,14	100,12	--	398,5 ¹⁾	AYLWARD [140]
1): Herstellerangaben Fa. AkzoNobel 2): c_p in J/g K					

Zur Berücksichtigung der momentankinetischen Radikalausbeute gemäß Gl. 9.76 wurde in der Modellierung der Radikalausbeutefaktor f mittels Parameteranpassung in Abhängigkeit der Polymerkonzentration berechnet. Als Grundlage für die Anpassung des Radikalausbeutefaktors kann das Bodensteinsche Theorem für Käfigradikale herangezogen werden [174]. Demnach lässt sich f aus den temperaturabhängigen Konstanten x_1 und x_2 sowie aus der kinetischen Beweglichkeit B_K des Radikal - Moleküls definieren:

$$f = \frac{1}{x_1 \cdot e^{\left(\frac{x_2}{B_k}\right)} + 1} \quad \text{Gl. 9.85}$$

Da die in Gl. 9.85 benötigten Konstanten schwer zugänglich sind, wurde die Gleichung über eine Näherungsfunktion vereinfacht. Dazu wurden Anfangs- und Endwerte für f definiert und per Skript während der Modellierung über die fortschreitende Reaktionszeit t berechnet:

$$f = f_0 - \left(1 - e^{-\frac{t}{F1}}\right) + t \cdot F2^{-1} \quad \text{Gl. 9.86}$$

wenn $f > f_{end}$, dann $f = f_{end}$

Die in Gl. 9.86 benötigten Faktoren $F1$ und $F2$ wurden mittels Parameteranpassung in PREDICI® (siehe Skript Seite 249) ermittelt und im Modell als Parameter hinterlegt. Die berechneten Radikalausbeutefaktoren nehmen exponentiell mit zunehmendem Polymerisationsgrad ab (vgl. Abb. 118).

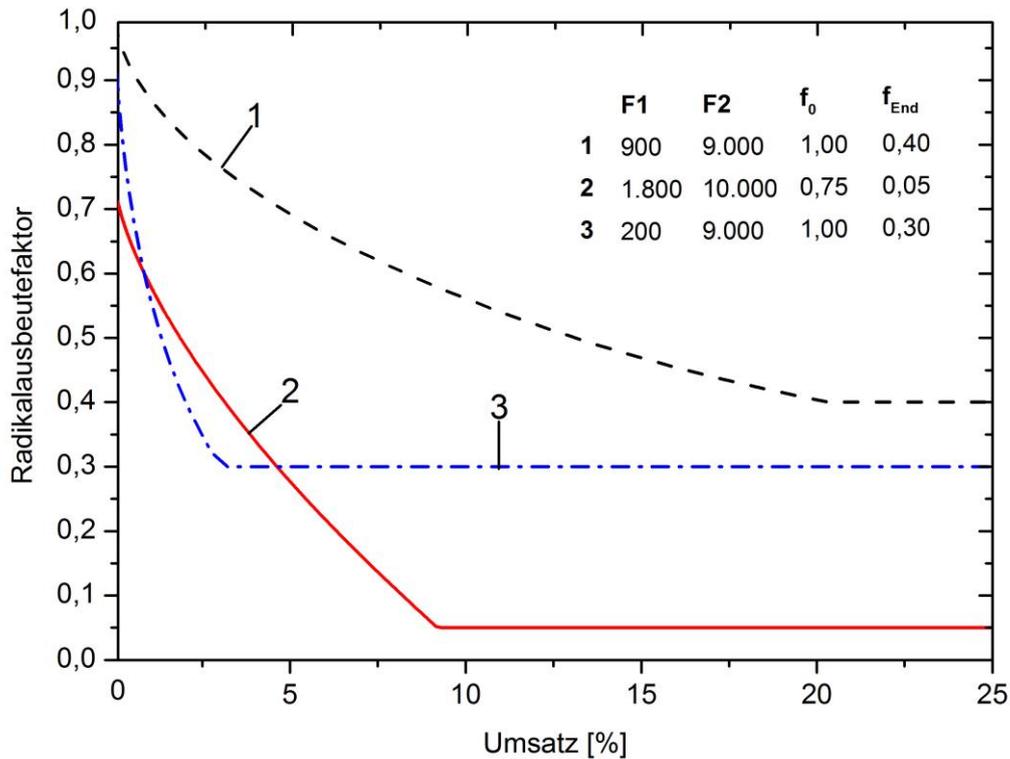


Abb. 118: Berechnung der Radikalausbeutefaktoren nach Näherungsformel in Abhängigkeit des Monomerumsatzes für verschiedene Parameteransätze (Versuch 2707_17_01)

Die Berechnung des freien Volumens V_f erfolgt über die Produktsomme der Komponentenvolumenanteile v_k und der Volumina der einzelnen Komponenten [174, 179] :

$$V_f = V_{f,M} \cdot v_M + V_{f,P} \cdot v_P + V_{f,S} \cdot v_S \quad \text{Gl. 9.87}$$

Darin bedeuten:

- $V_{f,M}$: Volumens des Monomers in m^3
- v_M : Komponentenvolumenanteil des Monomers [1]
- $V_{f,P}$: Volumen des gelösten Polymers in m^3
- v_P : Komponentenvolumenanteil des Polymers [1]
- $V_{f,S}$: Volumen des Lösemittels in m^3
- v_S : Komponentenvolumenanteil des Lösemittels [1]

Die Komponentenvolumenanteile der Einzelkomponenten v_k lassen sich aus dem Volumenexpansionskoeffizienten $\Delta\varepsilon$, dem kritischen freien Volumen $v_{f,er}$ und der Glas temperatur T_g berechnen:

$$v_k = v_{f,er} + \Delta\varepsilon_k(T - T_{g,k}) \quad \text{Gl. 9.88}$$

Darin bedeuten:

- v_k : Komponentenvolumenanteil k [1]
- $\Delta\varepsilon_k$: Volumenexpansionskoeffizienten der Komponenten k in K^{-1}
- T : aktuelle Temperatur der Mischung in $^\circ\text{C}$
- $T_{g,k}$: Glas temperatur der Komponente k in $^\circ\text{C}$

Für den minimalen kritischen Komponentenvolumenanteil kann der von HORIE und MITA [179] aufgestellte Wert von $v_{f,er} = 0,025$ verwendet werden. Auf Seite 298 in Tab. 138 sind die benötigten Parameter für die Berechnung von v_k zusammengetragen. Über die Gl. 9.88 und in Verbindung mit der Dichte der Einzelkomponenten kann der temperaturabhängige Grenzsatz der lösemittelfreien Reaktionsmasse berechnet werden:

$$X_{fin} = \frac{\rho_P \cdot v_p}{\rho_P \cdot v_p + \rho_M \cdot v_M} \quad \text{Gl. 9.89}$$

Darin bedeuten:

- ρ_P : Dichte des Polymers in kg m^{-3}
- v_p : Komponentenvolumenanteil des Polymers [1]
- ρ_M : Dichte des Monomers in kg m^{-3}
- v_p : Komponentenvolumenanteil des Monomers [1]

Über die Anwendung des modifizierten Wilson - Plots konnte die Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten von der Rührerdrehzahl und Reaktortemperatur ermittelt werden. Dazu wurden in einem Temperaturbereich von 70 - 80 $^\circ\text{C}$ für verschiedene Rührerdrehzahlen

(150 bis 300 U/min) die Wärmeübergangskoeffizienten mittels Heizleistungseintrag über eine kalorimetrische Auswertung (Wärmeflusskalorimetrie) bestimmt. Um vergleichbare Messwerte zu erhalten, wurden für alle Ansätze ein Gemisch aus MMA, PMMA und Toluol im Reaktor vorgelegt. Die Messdaten sind in den Tab. 103 und Tab. 104 im Anhang auf Seite 273 zusammengetragen. Für den untersuchten Temperaturbereich konnten folgende Funktionsparameter mittels modifizierten Wilson - Plot ermittelt werden:

Tab. 49: Ergebnisse des modifizierten Wilson-Plots für das Reaktionssystem Lösungspolymerisation von MMA in Toluol

Temp. [°C]	Ergebnis (linearer Ansatz)
70	$c = 9,02 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-2/3}$; $\Phi(T) = -1,63 \cdot 10^{-4} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$; $R^2 = 0,9871$
80	$c = 9,37 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-2/3}$; $\Phi(T) = -1,28 \cdot 10^{-4} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$; $R^2 = 0,9203$

Legende:
 c: Steigung der Funktion $\Phi(T)$: Achsenabschnitt der Funktion
 Hinweis: Beim Ansatz 70°C wurden die Werte bei der Drehzahl von $N = 150 \text{ min}^{-1}$ als Ausreißer ermittelt und daher gestrichen

Die Auftragung des linearen Ansatzes aus Tab. 49 ergeben den gewünschten modifizierten Wilson-Plot:

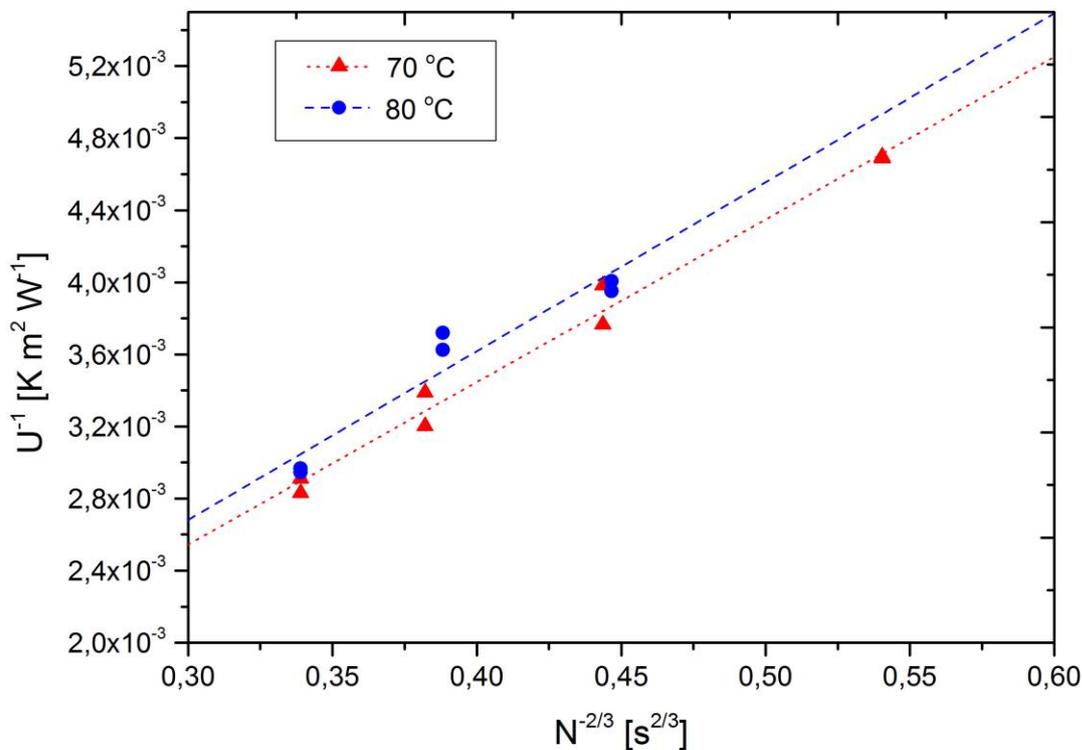


Abb. 119: Modifizierter Wilson-Plot für unterschiedliche Temperaturen für das Reaktionssystem Lösungspolymerisation von MMA in Toluol

Aus den Parametern c und $\Phi(T)$ können die Wärmeübergangskoeffizienten α_M und α_R gemäß der Gleichungen 9.43 bis 9.45 berechnet werden. Für die Temperaturabhängigkeit der Steigung $c(T)$ wurde daher folgende Näherungsfunktion über eine Zweipunktkalibrierung ermittelt:

$$c(T) = [3,42 \cdot 10^{-5} \cdot T - 2,71 \cdot 10^{-3}] K \cdot m^2 \cdot W^{-1} \cdot s^{-2/3} \quad \text{Gl. 9.90}$$

Zur Beurteilung der Güte der Modellierung wurden alle Versuchsansätze der aktuellen Modellreaktion ausgewählt und auf Grundlage der zur Verfügung stehenden Modellgrößen und unter Verwendung der kinetischen Daten aus Tab. 46 simuliert. Die Ergebnisse der Modellierungen sind exemplarisch im Folgenden am Versuchsansatz 2408_17_01 (semibatch, 70 °C Solltemperatur) dargestellt.

Tab. 50: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Polymerisation von MMA in Toluol (Versuch 2408_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	$\overline{R^2}$ [-]
MOSEBACH, REICHERT	0,1329	60,81	0,8602	0,61	0,2559	21,61	0,4163
BUDDE, WULKOW	0,8714	6,99	0,9100	0,42	0,9924	2,18	0,9246
CHEN, REICHERT	0,8291	8,06	0,5212	0,96	0,9910	3,47	0,7804
BAILAGOU, SOONG	0,8282	8,08	0,8805	0,52	0,9929	3,28	0,9005
WEICKERT	0,7788	11,12	0,8074	0,83	0,9836	5,49	0,8566

Legende:
 $R^2 \dot{Q}_R$: Bestimmtheitsmaß zwischen kalorimetrisch ermitteltem und simuliertem Wärmestrom
 $s(\dot{Q}_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. $\dot{Q}_{R,Kalo} / \dot{Q}_{R,Sim}$
 $R^2 \vartheta_R$: Bestimmtheitsmaß zwischen gemessener und simulierter Reaktortemperatur
 $s(\vartheta_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. $\vartheta_{R,Sim} / \vartheta_{R,Messung}$
 $R^2 X$: Bestimmtheitsmaß zwischen thermischem und simuliertem Umsatz
 $s(\vartheta_R)$: arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zw. X_{Sim} / X_{therm}
 $\overline{R^2}$: ungewichtetes Mittel aller berechneten R^2 für eine Literaturquelle

Aus Tab. 50 sind die statistischen Güteparameter R^2 und s_R für den aktuellen Versuchsansatz zu entnehmen. Hierbei zeigte der Modellierungsansatz, der auf Basis der kinetischen Daten aus **BUDDE** und **WULKOW** [171] durchgeführt worden ist, die beste Übereinstimmung zwischen den simulierten und gemessenen Größen (in der Tabelle grün markiert). Die Abweichung zwischen modelliertem und kalorimetrisch ermitteltem Wärmestrom lag hier im Mittelwert bei 7,0 Watt bei einem $\overline{R^2}$ von 0,8714. Für den aktuellen Versuchsansatz wurden für die Berechnung des Radikalausbeutefaktors f gemäß Gl. 9.86 folgende Parameter verwendet:

- $F1 = 300, F2 = 8000, f_0 = 0,05, f_{end} = 0,35$

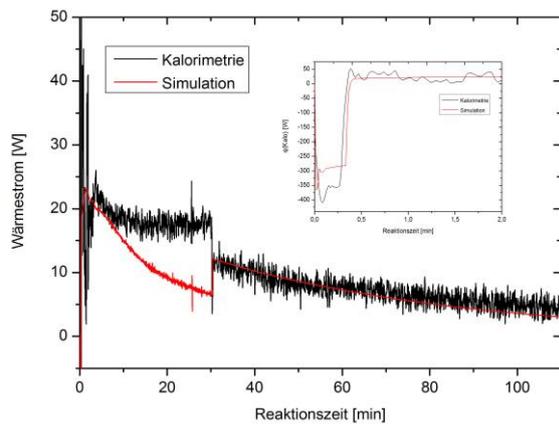


Abb. 120: Simulierter und kalorimetrisch ermittelter Wärmestrom, Polymerisation MMA in Toluol, Versuch 2408_17_01

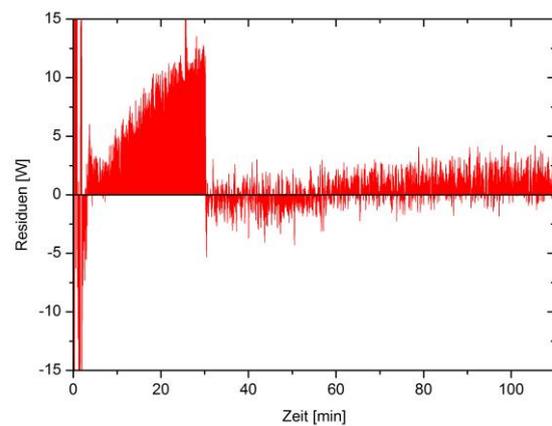


Abb. 121: Residuendiagramm zum simulierten und kalorimetrisch ermittelten Wärmestrom, Polymerisation MMA in Toluol, Versuch 2408_17_01

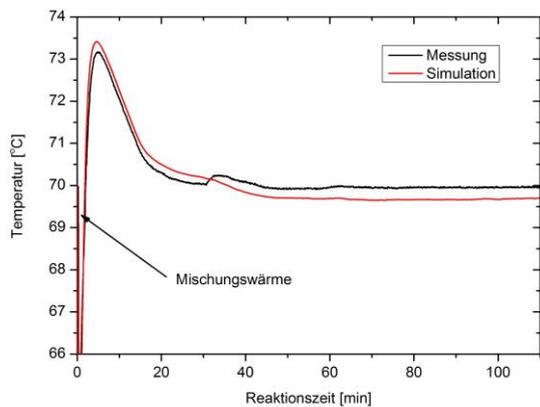


Abb. 122: Simulierte und gemessene Reaktortemperatur, Polymerisation MMA in Toluol, Versuch 2408_17_01

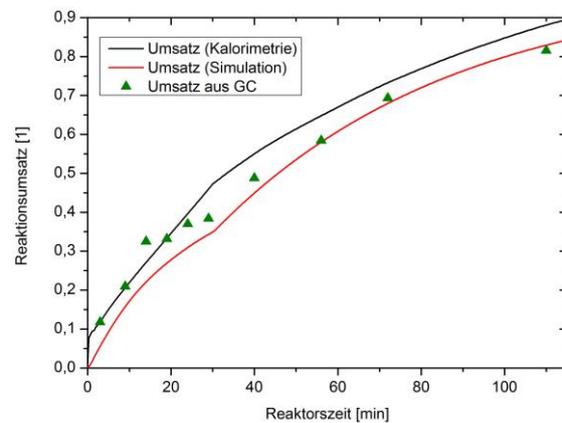


Abb. 123: Simulierter, kalorimetrisch und analytisch ermittelter zeitlicher Umsatz, Polymerisation MMA in Toluol, Versuch 2408_17_01

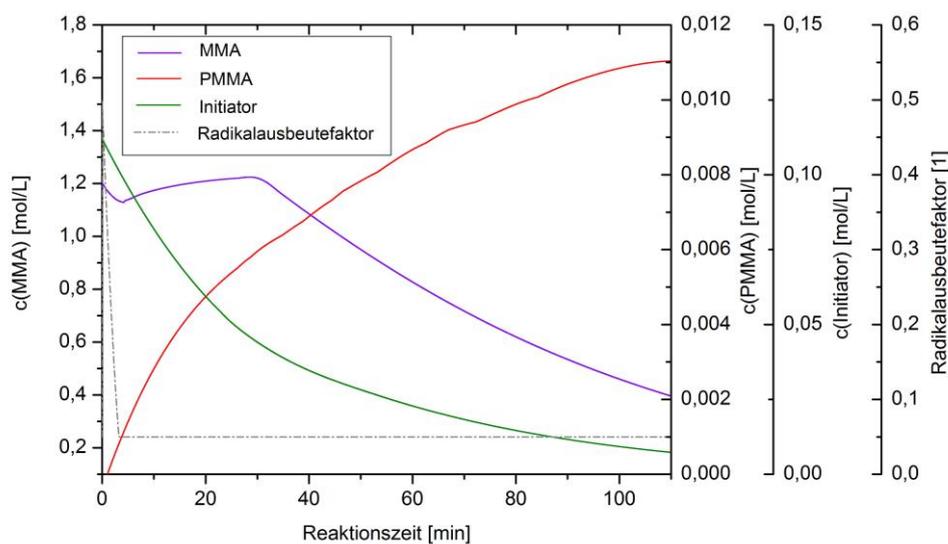


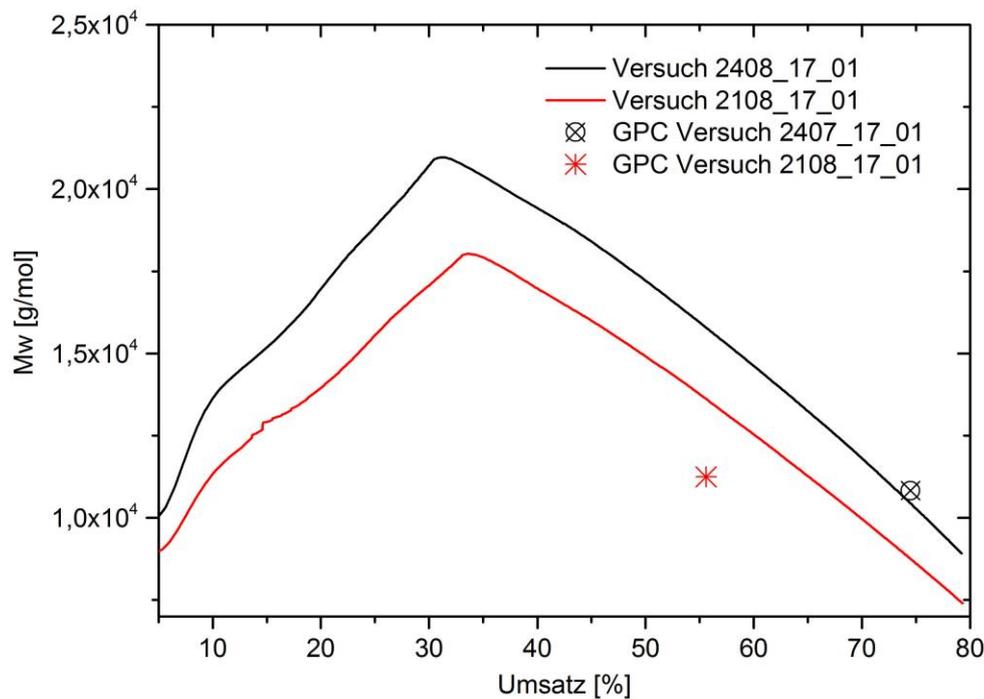
Abb. 124: Konzentrationsverlauf Initiator, Monomer und Polymer, Polymerisation MMA in Toluol, Versuch 2408_17_01

In Tab. 136 bis Abb. 124 sind die Ergebnisse der Modellierung für den ausgesuchten Reaktionsansatz graphisch dargestellt. Der in Abb. 120 dargestellte Verlauf des simulierten und kalorimetrisch ermittelten Prozesswärmestromes gibt den Verlauf der Reaktion während und vor der Dosierung gut wieder. Auffallend sind aber die vor Beginn auftretenden negativen Wärmeströme, die aus der Mischungswärme des eingespritzten kalten Toluol / Initiatorgemisches und der heißen Toluol - Vorlage stammen. Weiterhin ist eine systematische Abweichung zwischen dem modellierten und kalorimetrisch ermittelten Prozesswärmestrom während der Dosierphase erkennbar. Betrachtet man hierzu den Konzentrationsverlauf von MMA in Abb. 124, so ist deutlich zu erkennen, dass während der Dosierphase zugeführte Monomer gleichmäßig umgesetzt wird. Erst nach Beendigung der Dosierung nimmt die Monomerkonzentration exponentiell ab. Ursache für diese Abweichung könnte der Einfluss der Mischungswärme im Skript zur Berechnung des Prozesswärmestromes sein (siehe Tab. 67 auf Seite 250).

Tab. 51 : Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Polyreaktion von MMA in Toluol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2408_17_01)

Literaturdaten aus	MFQ(\dot{Q}_R) [Watt]	MFQ(ϑ_R) [°C]	MFQ(X) [%]	$\overline{\text{MFQ}}_{\text{norm}}$ [-]
MOSEBACH, REICHERT	3848,43	58,90	2619,37	1,8305
BUDDE, WULKOW	605,27	37,17	579,48	0,4530
CHEN, REICHERT	692,99	81,57	486,44	0,6297
BAILAGOU, SOONG	781,41	45,30	820,57	0,5947
WEICKERT	1590,14	68,82	1168,53	0,7324
<u>Legende:</u> MFQ(\dot{Q}_R) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modelliertem und gemessenem Wärmestrom MFQ(ϑ_R) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modellierter und gemessener Reaktortemperatur MFQ(X) : Summe der Fehlerquadrate zwischen modelliertem und gemessenem therm. Umsatz $\overline{\text{MFQ}}_{\text{norm}}$: normierte Summe der Fehlerquadrate über alle drei Parameter				

Die statistischen Güteparameter der drei weiteren Modellierungsansätze sind im Anhang auf Seite 274 zu entnehmen. Anschließend wurden in Tab. 51 für den aktuellen Versuchsansatz die mittleren Fehlerquadrate gemäß Gl. 4.1 berechnet. Die kinetischen Literaturdaten von BUDE und WULKOW liefern auch hier eine akzeptable quantifizierbare Identifizierbarkeit für die aktuelle Modellreaktion (in der Tabelle grün markiert). Für die drei weiteren Versuchsansätze finden sich die Tabellen mit den mittleren Fehlerquadraten im Anhang auf Seite 275.



Ansatz	GPC – Bestimmung				Modellierung	
	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mz [g/mol]	P [1]	Mw [g/mol]	X [%]
2408_17_01	$1,09 \cdot 10^4$	$4,89 \cdot 10^3$	$1,86 \cdot 10^4$	2,21	$1,04 \cdot 10^4$	74,5
2108_17_01	$1,12 \cdot 10^4$	$4,87 \cdot 10^3$	$1,97 \cdot 10^4$	2,31	$1,36 \cdot 10^4$	55,6

Abb. 125: Modellierung der umsatzabhängigen massenmittleren Molmasse M_w für die Versuchsansätze 2407_17_01 und 2108_17_01 der Polyreaktion von MMA in Toluol

Im Durchschnitt ergaben sich für die mittleren Residualabweichungen aller vier Ansätze folgende Werte:

- $s_R(\dot{Q}_R) = 6,29$ Watt
- $s_R(\vartheta_R) = 0,36$ °C
- $s_R(X) = 3,21$ %

Als weitere Prozessgröße konnte aus dem aktuellen Modellsystem die massenmittlere Molmasse M_w in Abhängigkeit des Monomerumsatzes modelliert werden (siehe Abb. 125). Zur Überprüfung der ermittelten Größen wurden nach Ende der Polymerisation Proben aus dem Reaktor entnommen und anschließend in einer Aluminiumschale zum Abdampfen des Lösemittels im Abzug gelagert. Nachdem die Probe lösemittelfrei war, wurde vom ausgehärteten Polymer mittels GPC die Molmassenverteilung analytisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle unter der Abb. 125 zusammengestellt. Hierbei wurden modellierte massenmittleren Molmassen mit einer durchschnittlichen Abweichung von 8,5 % gegenüber den analytisch ermittelten Werten erhalten.

10 Ergebnisse und Diskussion

10.1 Aufbau und Funktionsweise des modellbasierten Zustandsschätzers

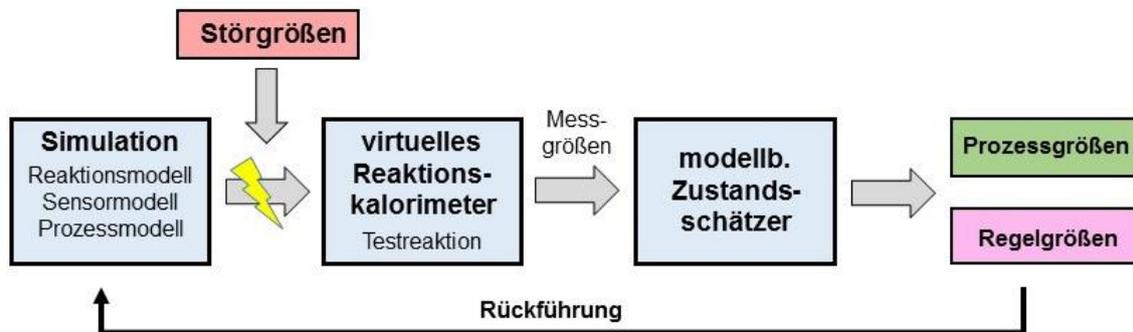


Abb. 126: schematische Darstellung der Interaktion zwischen dem virtuellen Reaktionskalorimeter und dem entwickelten modellbasierten Zustandsschätzer

Für die Erprobung und Optimierung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten modellbasierten Zustandsschätzers wurden simulierte reaktionskalorimetrische Messungen auf Basis der in Kapitel 9 untersuchten Modellreaktionen verwendet. Hierzu wurde auf Grundlage der in Kapitel 9.1.2 ermittelten Reaktorkennzahlen ein Prozessmodell entwickelt, welches die technische Funktionsweise und das thermische Verhalten des experimentell quasi-isothermen Reaktionskalorimeters SIMReakt V1 in einem Temperaturbereich von 25 bis 80 °C simuliert. Diese Vorgehensweise bietet gegenüber der klassischen experimentellen Messung von kalorimetrischen Daten den Vorteil, dass auch kritische und abnormale Betriebszustände nachgebildet und reproduziert werden können. Weiterhin sind bei Verwendung von modellierten reaktionskalorimetrischen Messungen weitere sonst experimentell nicht zugängliche Prozessgrößen (z.B. der Prozesswärmestrom) verfügbar.

Die Verknüpfung des „virtuellen Reaktionskalorimeters“ (im Folgenden mit νR abgekürzt) in Verbindung mit dem entwickelten modellbasierten Zustandsschätzer ist in Abb. 126 schematisch dargestellt. Hierbei liefert das zugrundeliegende Prozessmodell des νR in Kombination mit der Modellierung der untersuchten Testreaktionen klassische bei einer kalorimetrischen Messung verfügbare Messgrößen wie Reaktor- und Manteltemperatur sowie Rührerdrehzahl und Dosierströme. Durch das Hinzufügen von weißem Rauschen sowie systematischen Abweichungen können ausgehende Messsignale mit Störungen unterlegt werden. Aus den in den modellbasierten Zustandsschätzer (im folgenden mit mZs abgekürzt) eingehenden Messgrößen können nun auf Grundlage eines validierten Prozessmodells (vgl. Kapitel 9.3.3) die gewünschten Prozessgrößen (z.B. Wärmeströme, Umsatz) simuliert werden. Der Einfluss der Störgrößen und der verfügbaren Modellparameter hat hierbei entscheidenden Einfluss auf die Richtigkeit der ermittelten Prozessgrößen (siehe nächstes Kapitel).

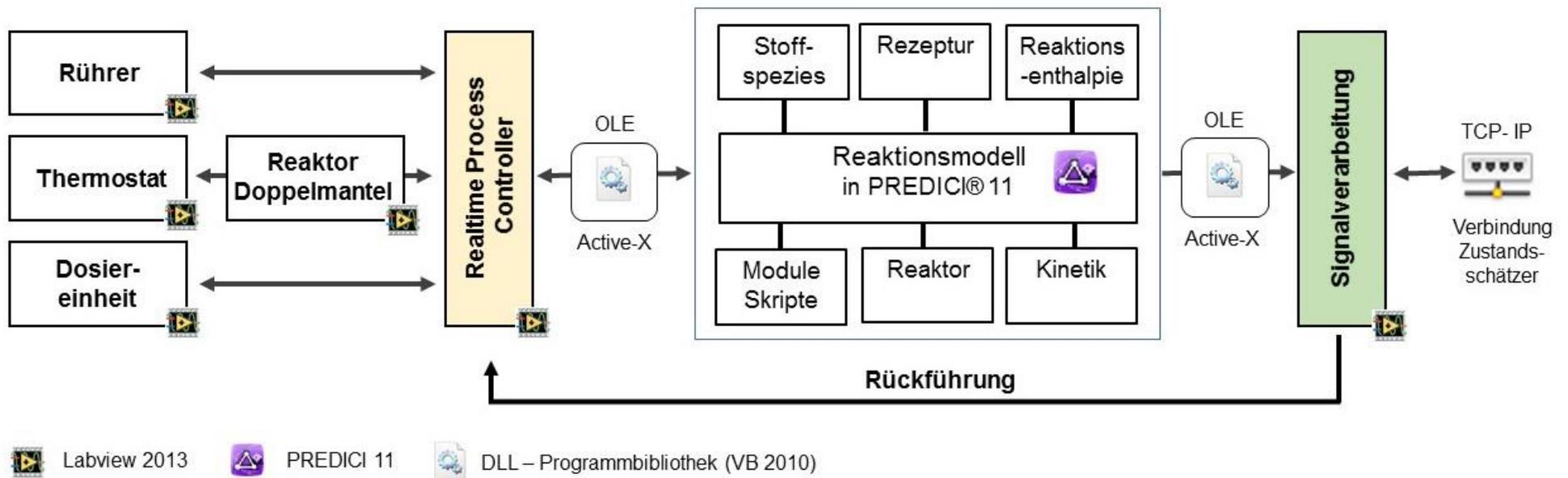


Abb. 127: Schematischer Aufbau und Datenflussmodell des virtuellen Reaktionskalorimeters auf Basis einer PREDICI® - Modellierung und einer LabVIEW® Ablaufsteuerung

Des Weiteren kann durch die Rückführung von Steuergrößen (Dosiergeschwindigkeit Edukt oder Rührerdrehzahl) in das Prozessmodell des νR die Reaktion bezüglich der Umsatzgeschwindigkeit oder der Einstellung einer gewünschten Produkteigenschaft beeinflusst werden [180, 181]. Weitere Details hierzu finden sich in den Kapiteln 10.2.4 und 10.2.5. Im folgenden Abschnitt werden nun die wichtigsten Funktionsbausteine des νR s kurz vorgestellt und das zugrundeliegende Datenflussmodell beschrieben:

Das Prozessmodell des νR wurde auf Basis der Ablaufsteuerung des isothermen Reaktionskalorimeters SIMReakt V1 entworfen (siehe Kapitel 9.1.3). Hierzu stehen für jedes Aggregat des Kalorimeters eigenständige subVI - Programmelemente, die in LabVIEW® 2013 programmiert worden sind, zur Verfügung. Die Aggregate sind in Abb. 158 auf der linken Seite dargestellt. Während die Simulation der Rühr- und Dosiereinheiten auf den schon entwickelten Programmbausteinen der Ablaufsteuerung basieren, wurde für die Modellierung des Thermostaten in Verbindung mit dem Doppelmantel des Reaktors ein eigenständiges Prozessmodell neu entwickelt.

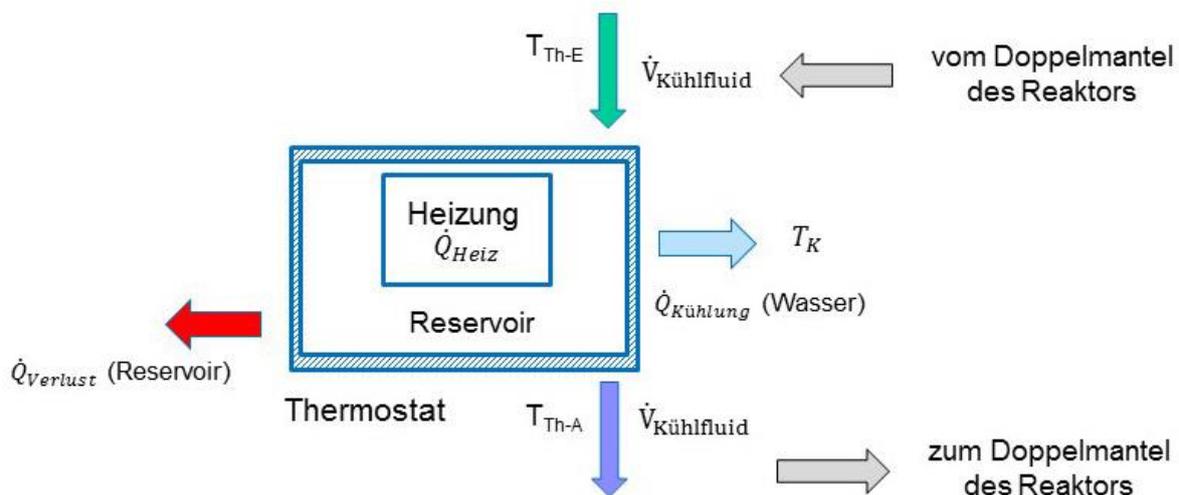


Abb. 128: Bilanzierung des Thermostatkreislaufes im virtuellen Reaktionskalorimeter

Für das eingesetzte Thermostat (siehe Abb. 128) des νR existiert daher ein eigener Bilanzraum. Hierzu müssen verschiedene Wärmesenken und -quellen berücksichtigt werden. Da das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Thermostat keine aktive Kühlung besitzt, kann das Thermofluid im Reservoir des Thermostaten nur durch eine Wasserkühlung oder den Wärmetransport über den Deckel des Gerätes $\dot{q}_{Verlust}$ abgekühlt werden. Die Thermostat - Steuerung muss daher die Leistung des Heizstabes so regeln, dass beim Aufheizen des Thermofluids die Heizleistung P_{Heiz} oberhalb des Wärmeverlustes $\dot{q}_{K\u00fchl}$ bzw. $\dot{q}_{Verlust}$ liegt. Im Gegensatz dazu wird das Thermofluid abgekühlt, wenn die Leistung des Heizstabes geringer als der Wärmeverlust ist. Für die Änderung des akkumulativen Wärmestromes des Thermofluids im Bilanzraum ergibt sich im thermischen Gleichgewicht daher folgende Gleichung:

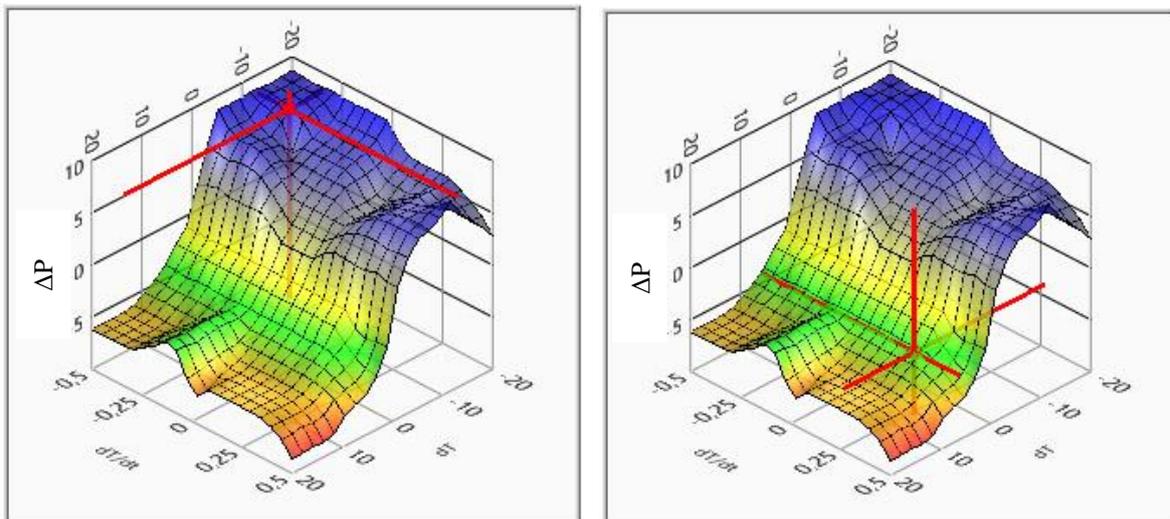
$$\dot{m}_{Res} \cdot c_{p,Res} \cdot \frac{dT_{Res}}{dt} = P_{Heiz} - \dot{q}_{Kühl} - \dot{q}_{Verlust} + \dot{m}_{dos} \cdot c_{p,Res} (T_E - T_{Res}) \quad \text{Gl. 10.1}$$

Darin bedeuten:

\dot{m}_{Res}	:	Masse des Thermofluids im Thermostat – Reservoir [kg]
$c_{p,Res}$:	spezifische Wärmekapazität des Thermofluids [J/K kg]
T_{Res}	:	Temperatur des Reservoirs [K]
\dot{m}_{dos}	:	Massenstrom Thermofluid zwischen Ein- und Thermostatausgang [kg/s]
T_E	:	Temperatur des Thermofluids am Thermostat - Eingang [K]

Die Berechnung der Kühlleistung $\dot{q}_{Kühl}$ erfolgt mittels Gl. 5.8 aus dem konduktiven Wärmestrom zwischen dem Reservoir und der Kühlschlange des Thermostaten. Die für die Berechnung erforderlichen Parameter wurden abgeschätzt und sind in Tab. 115 im Anhang auf Seite 280 hinterlegt. Weiterhin kann der Wärmeverlust über den Deckel des Thermostaten aus den Gleichungen 5.8 und 8.3.1 Gl. 8.31 ermittelt werden. Für die charakteristische Länge wird zur Vereinfachung die Kantenlänge des Thermostatdeckels verwendet. Entsprechende Modellparameter finden sich in der Tab. 116.

Zur Simulation der Heizleistung P_{Heiz} wurde ein Fuzzy - Reglermodell mit Hilfe des Fuzzy - System Designers von LabVIEW® 2013 entwickelt. Unter der Definierung von



$$dT_{Reaktor}/dt = -0,34 \text{ K/s}$$

$$\Delta T_{Soll} = -13,15 \text{ K}$$

$$\Delta P_{Heiz} = 8,2 \text{ W/s}$$

$$dT_{Reaktor}/dt = 0,26 \text{ K/s}$$

$$\Delta T_{Soll} = 5,88 \text{ K}$$

$$\Delta P_{Heiz} = -4,0 \text{ W/s}$$

Abb. 129: Kennlinie des Thermostat Fuzzy-Reglers als 3D – Konturenplot
links: Aufheizphase, rechts: Abkühlphase

Wenn - Dann - Regeln (linguistischen Termen) wurde aus vorher festgelegten Zugehörigkeitsfunktionen der Eingangsparameter ($dT_{Reaktor}/dt$ und ΔT_{Soll}) aus der Zugehörigkeitsfunktion des

Ausgangsparameters die gewünschte Stellgröße ΔP_{Heiz} ermittelt (siehe Tab. 114). Die benannten Zugehörigkeitsfunktionen sind im Anhang auf Seite 278 bis 279 zusammengestellt. Die Verwendung des Fuzzy - Reglermodells gegenüber einem PID - Regler bietet den Vorteil, dass

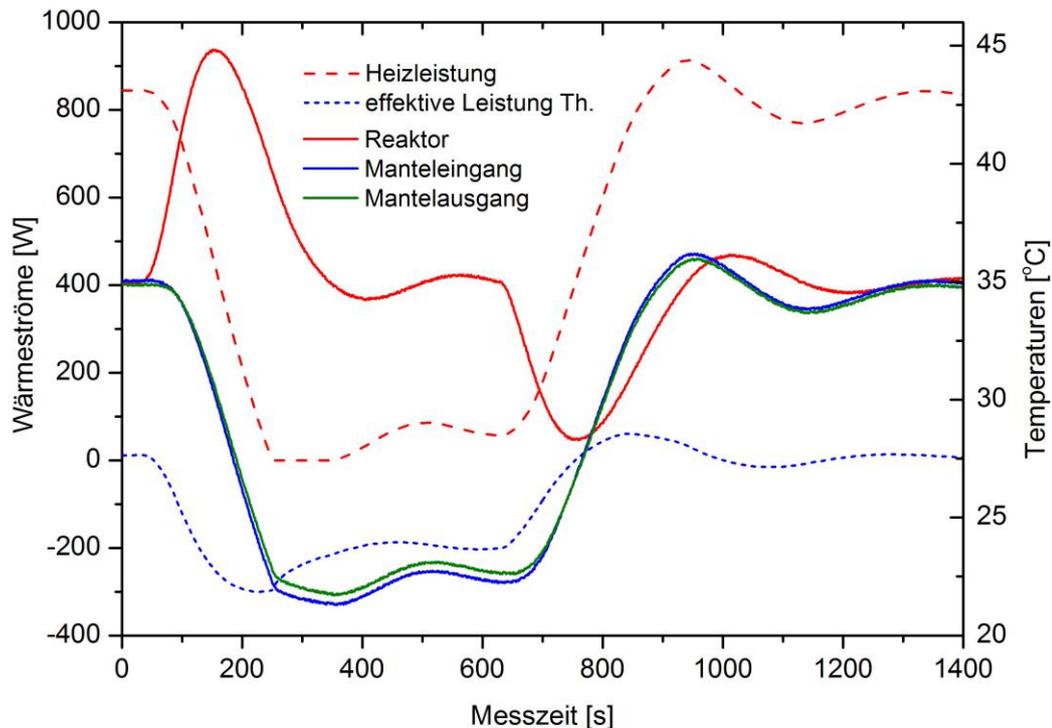


Abb. 130: Darstellung des Temperaturverlaufes im Reaktor und Mantel in Abhängigkeit der Heizleistung des simulierten Thermostaten für eine semibatch - Reaktion

das Reglerverhalten des eingesetzten Thermostat - Modells besser nachgebildet werden kann. Ebenfalls neigt der Fuzzy - Regler weniger zu Überschwingungen im Reglerverhalten als klassische P - Regler [21]. Um das Verhalten des eingesetzten Reglers zu verdeutlichen, sind in Abb. 129 zwei mögliche Varianten des Reglerverhaltens bei verschiedenen Eingangsgrößen dargestellt. Das im Konturenplot abgebildete Fadenkreuz zeigt hierbei den funktionellen Zusammenhang zwischen Steuergrößen und der Regelgröße an. Durch die Inferenz der aufgestellten Regeln (Tab. 114) können bei anliegenden Regelabweichung (Temperaturanstieg bzw. Abfall $dT_{Reaktor}/dt$ und der Sollwertdifferenz ΔT_{Soll}) durch Defuzzifizierung Stellgrößen von $\Delta P_{Heiz} \pm 10$ W/s auftreten. Hierbei ist zu beachten, dass die Heizleistung des Thermostates auf 2500 Watt begrenzt ist. Negative Heizraten bedeuten daher, dass durch die geringe Kompensation des Kühlverlustes innerhalb des Thermostaten der Reaktorinhalt auf die gewünschte Solltemperatur heruntergeregelt wird. Weiterhin kann das Thermostat den Reaktorinhalt maximal auf die Temperatur der angeschlossenen Wasserkühlung herunter temperieren. Das nichtlineare Regelverhalten des programmierten Fuzzy - Reglers ist gut anhand des 3D - Konturenplots in Abb. 129 erkennbar. Auftretende Regelnanomalien sind hierbei durch Täler oder Berge innerhalb des Konturenplots zu erkennen. Mit der Anwendung des Fuzzy - Reglers in der Simulation der Thermostatsteuerung im vR ergeben sich daher ähnliche Temperaturkennlinien wie in den

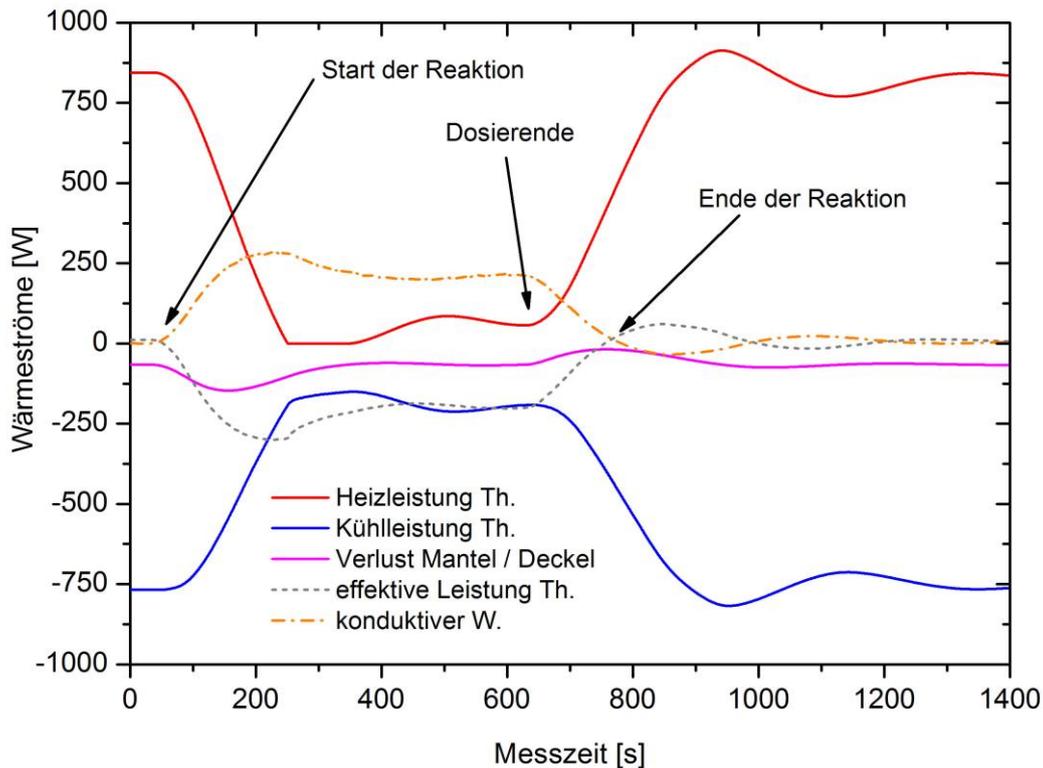


Abb. 131: Darstellung der unterschiedlichen Wärmeströme bei einer simulierte reaktionskalorimetrische Messung in Form einer semibatch – Reaktion (siehe auch Abb. 130)

experimentell durchgeführten Messungen (vgl. hierzu Abb. 113). Dies ist besonders gut in der Darstellung des Temperaturverlaufes im Reaktor und Mantel an der in Abb. 130 dargestellten simulierten kalorimetrischen Messung zu erkennen. Die Heizleistung im Thermostaten (rot gestrichelte Linie) reagiert demnach mit geringer Regelverzögerung auf die Temperaturänderung im Reaktor. Durch Verminderung der Heizleistung sinkt die mittlere Manteltemperatur (blaue und grüne Linie) bis sich die Solltemperatur im Reaktor wieder einstellt. Die effektive Leistung des Thermostaten setzt sich hierbei aus der Summe der Kühl-, Verlust- und Heizleistung zusammen und wird nach Reaktionsende (Dosierende) langsam wieder auf null geregelt.

Die Temperatur T_{Res} im Thermostat - Reservoir wird nun als Programmbaustein „Reaktor - Doppelmantel“ weiterverarbeitet. Aufgrund des Wärmeverlustes am Deckel und Mantel des Stahlreaktors hat die Größe der Oberfläche, die Umgebungstemperatur und die Mischungstemperatur im Doppelmantel Einfluss auf die zu berücksichtigende Verlustleistung. Dazu wird die in Kapitel 9.1.2 experimentell ermittelte Verlustleistung (siehe Abb. 67) für die Berechnung der mittleren Manteltemperatur verwendet. Durch die zusätzliche Bilanzierung des Reaktormantels erhält man eine von der Reservoir - Temperatur T_{Res} , der Lufttemperatur am Reaktor und der Temperatur der Reaktionsmasse T_R abhängige mittlere Manteltemperatur:

$$m_{TF} \cdot c_{p,TF} \cdot \frac{dT_{Mantel}}{dt} = \dot{m}_{dos,TF} \cdot c_{p,TF} (T_{Res} - T_{M,A}) - \dot{q}_{Verlust} + (k_w \cdot A)_{R \rightarrow M} \cdot (T_R - T_{Mantel}) \quad \text{Gl. 10.2}$$

Darin bedeuten:

m_{TF}	:	Masse des Thermofluids im Doppelmantel [kg]
$c_{p,TF}$:	spezifische Wärmekapazität des Thermofluids [J/(K·kg)]
T_{Mantel}	:	mittlere Manteltemperatur [K]
$\dot{m}_{dos,TF}$:	Massenstrom Thermofluid zwischen Mantelein- und ausgang [kg/s]
$T_{M,A}$:	Temperatur des Thermofluids am Mantelausgang [K]
T_R	:	Temperatur der Reaktionsmasse [K]
$(k_w \cdot A)_{R \rightarrow M}$:	Wärmedurchgangszahl zw. Innenmantel und Reaktionsmasse [W/K]

Zur Vereinfachung wird nun in Gl. 10.2 die mittlere Manteltemperatur T_{Mantel} der Reservoir - Temperatur des Thermostaten $T_{M,A}$ gleichgesetzt. Durch das Auflösen der Gleichung nach $T_{M,A}$ am thermischen Gleichgewicht erhält man die gewünschte Temperaturdifferenz zwischen Mantelein- und ausgang. Die erforderlichen Modellparameter zur Berechnung der Manteltemperaturen sind im Anhang in Tab. 116 hinterlegt. Durch Interaktion zwischen Thermostat - Simulation und der Bilanzierung des Reaktormantels kann nun die erforderliche mittlere Manteltemperatur berechnet und an das PREDICI[®] - Modell übergeben werden. Zur Veranschaulichung der Interaktion beider Module sind in Abb. 131 verschiedene simulierte Wärmeströme in Abhängigkeit der Modellzeit dargestellt. Anzumerken ist, dass der Verlauf des konduktiven Wärmestromes (orange gestrichelte Linie) einen entscheidenden Einfluss auf die modellierte Reaktortemperatur hat (siehe hierzu Kapitel 10.2.2).

Der Einsatz des *Realtime Processcontrollers* kurz RTC, welcher in Zusammenarbeit mit KETELSEN [12] entwickelt wurde, schreibt die Modelldaten aus den LabVIEW[®] - Modulen in das PREDICI[®] - Modell. Dies geschieht durch eine OLE - Interaktion zwischen beiden Programmen (siehe auch Kapitel 7). Weiterhin sorgt der RTC für eine synchrone Echtzeitsimulation, indem er die Modellierung steuert und die Daten in immer gleichen Zeittakten aus dem aktiven Modell ausliest und verarbeitet. Hierbei läuft die PREDICI[®] - Anwendung immer im Hintergrund und durch das Verändern von Modellparametern kann die Modellierung während der Simulation angepasst und optimiert werden (siehe hierzu Kapitel 10.2.3). Durch Abgleich der Modellzeit an die tatsächliche Messzeit können die ausgehenden simulierten Messdaten durch weitere Softwareanwendungen verarbeitet werden. Hierzu steht das Signalverarbeitungsmodul in der Ablaufsteuerung von Labview zur Verfügung (siehe Abb. 126 rechts). Im ersten Schritt werden die modellierten Messdaten aus dem PREDICI[®] - Modell ausgelesen und dann

auf Wunsch mit unterschiedlich starken Störsignalen unterlegt (statistisches Rauschen und / oder systematische Pegelschwankungen). Über eine bidirektionale TCP - IP Schnittstelle ist das virtuelle Reaktionskalorimeter mit dem modellbasierten Zustandsschätzer verbunden. Dazu reicht es aus, wenn der Rechner auf dem der Zustandsschätzer läuft, sich im gleichen Netzwerk befindet. Der modellbasierte Zustandsschätzer verhält sich hierbei zunächst passiv, indem er die über die TCP - IP Schnittstelle ankommenden Daten weiterverarbeitet. Es ist jedoch möglich, dass er in die Simulation des νR eingreift, indem er bestimmte Stellgrößen (z.B. den Dosierstrom) vorgibt.

Die über das TCP - IP Protokoll durch den νR übertragenden Messdaten werden nun über einen bestimmten Netzwerkport durch den modellbasierten Zustandsschätzer (kurz mZs) eingelesen. Neben den eigentlichen Messdaten überträgt das System auch die Sollwerte der Dosierung, die Solltemperatur des Reaktors und ob die Anlage aktiv oder inaktiv ist. Zusätzlich sendet der νR die Stoffmenge einer ausgewählten Stoffspezies n_{Analyt} , die mittels eines analytischen Verfahrens zugänglich ist, an den Zustandsschätzer. Eine Übersicht der übertragenen Daten ist in Tab. 119 im Anhang auf Seite 282 zusammengestellt. Der Zustandsschätzer besteht analog zum νR aus einer in LabVIEW[®] programmierten Ablaufsteuerung (siehe Abb. 132). Durch die OLE - Verknüpfung mit PREDICI[®] greift der mZs auf die in den Kapiteln 9.3 bis 9.6 entwickelten und validierten Prozessmodelle zurück. Zunächst müssen aber die über die Netzwerkschnittstelle empfangenen Daten hinsichtlich möglicher Signalschwankungen aufbereitet werden. In der Signalaufbereitung (blaues Feld in Abb. 132) werden daher die Manteltemperaturen ϑ_{ME} und ϑ_{MA} sowie die analytische Stoffmenge n_{Analyt} durch einen Savitzky-Golay-Filter geglättet. Die empfangenen und aufbereiteten Messdaten werden nun im Arbeitsspeicher des Rechners hinterlegt und durch den RTC über die OLE-Schnittstelle in das Prozessmodell geschrieben. Der RTC synchronisiert dabei die Messzeit des νR mit der Modellierungszeit des Zustandsschätzers, in dem er die im Arbeitsspeicher befindlichen Datensätze abarbeitet. Nach einer anfänglichen zeitlichen Verzögerung zwischen Mess- und Modellierungszeit verarbeitet der Zustandsschätzer die eingehenden Messdatensätze synchron ab. Der mZs kann dabei Messwerte von bis zu einer Sekunde gut verarbeiten. Allerdings hängt die Modellierungszeit erheblich von der Komplexität des Prozessmodells ab, so dass sich bei komplexeren Reaktionssystemen die Verarbeitungszeit verlängern kann.

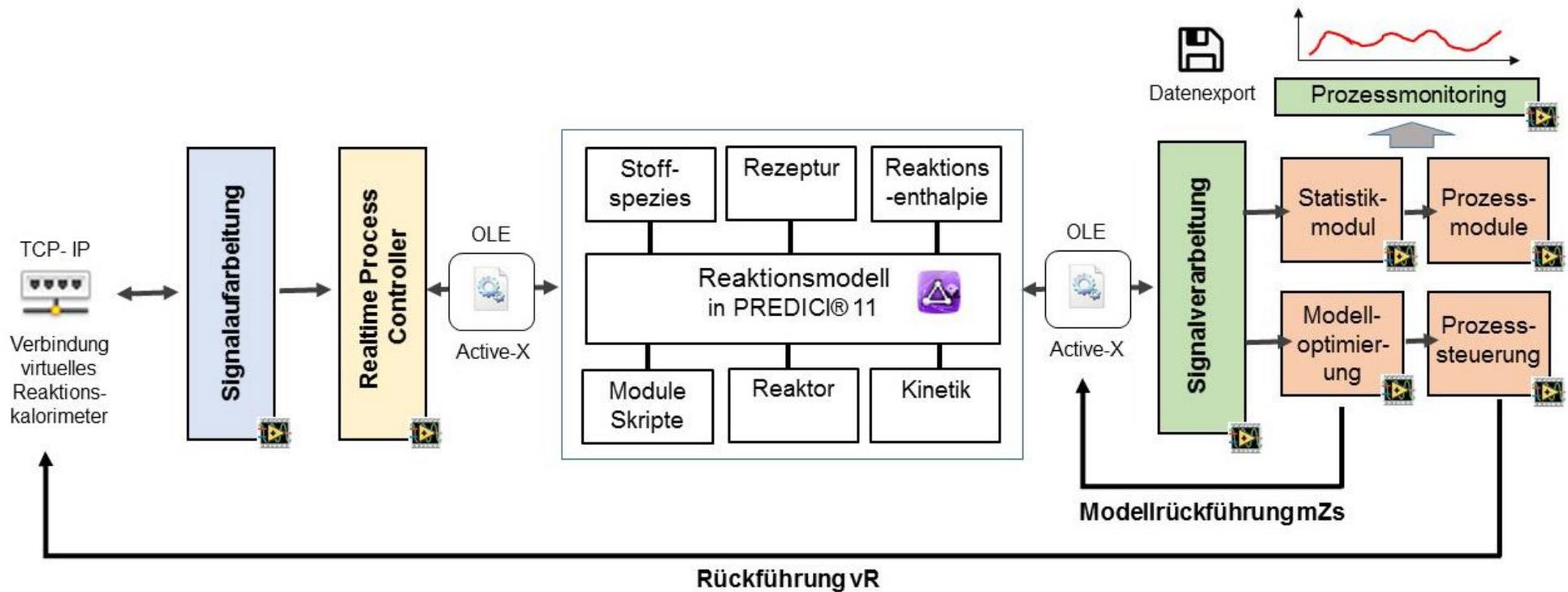


Abb. 132: Schematischer Aufbau und Datenflussmodell des modellbasierten Zustandsschätzers (mZs) auf Basis einer PREDICI® - Modellierung und einer LabVIEW® - Ablaufsteuerung (vR: virtuelles Reaktionskalorimeter)

Im Modul Signalverarbeitung (grünes Feld, rechts in der Abb. 132) werden die modellierten Prozessdaten mittels OLE - Schnittstelle aus PREDICI® abgerufen. Die Signalverarbeitung funktioniert dabei bidirektional. Somit können während der Zustandsschätzung Modellparameter im Prozessmodell entweder händisch oder programmgesteuert verändert werden (siehe Kapitel 10.2.1). Durch die Verschaltung weiterer Module mit der Signalverarbeitung können aus vorhandenen Modellmessgrößen weitere Prozessgrößen (z.B. Wärmeströme) berechnet werden. Im Statistikmodul wird mit der übermittelten Analyt - Stoffmenge die Abweichung zwischen dem modellierten Umsatz und dem tatsächlichen Umsatz statistisch ausgewertet. Weiterhin kann auch die Abweichung zwischen modellierter und gemessener Reaktortemperatur und des modellierten und analytisch ermittelten Prozesswärmestromes betrachtet werden. Durch eine anschließende Residualanalyse sind quantitative Aussagen über die Richtigkeit und Präzision der modellierten Prozessmessgrößen möglich (siehe auch Kapitel 4.1).

Das Modul „Modelloptimierung“ ist direkt mit dem Prozessmodell in PREDICI® verschaltet und kann daher direkt ausgewählte Modellparameter während der Zustandsschätzung anpassen.

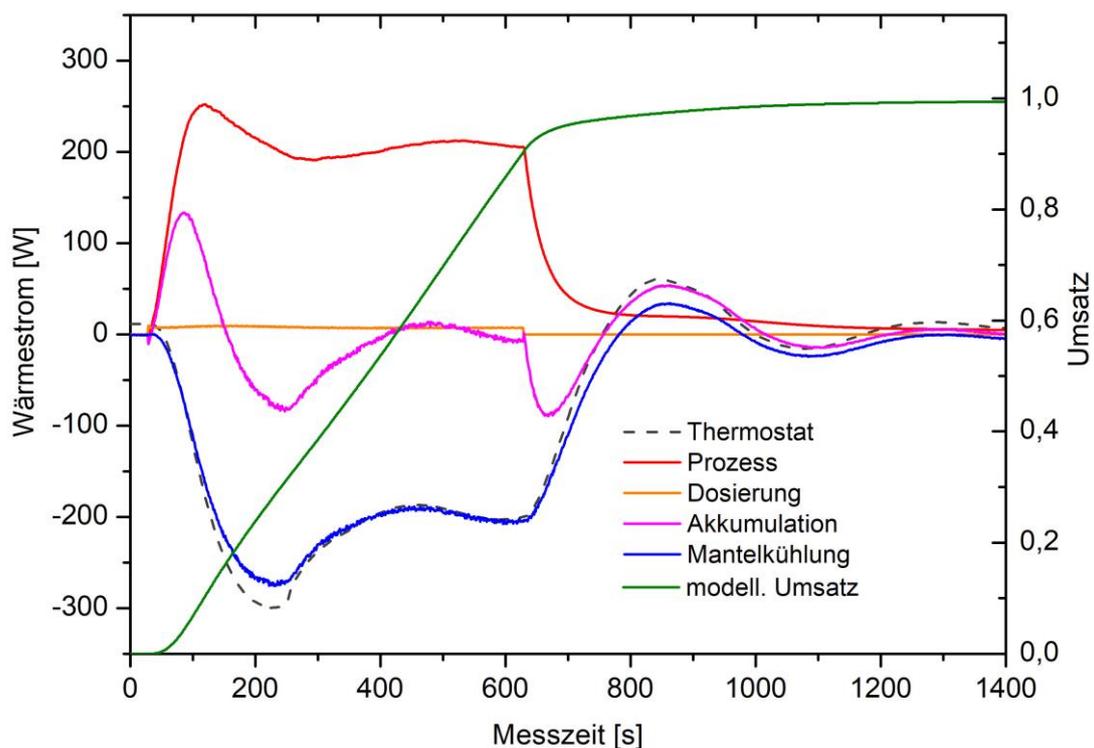


Abb. 133: Darstellung verschiedener modellierter Wärmeströme und des Umsatzes in Abhängigkeit der Messzeit für eine semibatch - Reaktion

Dies geschieht in Form einer Modellrückführung, indem die Abweichung zwischen modellierten und gemessenen Größen durch Anpassung von Modellparametern verkleinert wird. Hierbei kommen PID - Regler zum Einsatz, die die einflussnehmenden Störgrößen und Modellungenauigkeiten durch Verkleinerung der Regelabweichung minimieren (siehe Kapitel 10.2.3). Im Programmteil „Prozessmonitoring“ werden ausgewählte Prozessmessdaten visualisiert und anschließend in einer Exceldatei gespeichert (siehe Tab. 119 im Anhang Seite 282). Durch die

Modellierung von nicht direkt messbaren Prozessgrößen wie Wärmeströme und Reaktionsumsatz kann der Reaktionsverlauf online überwacht werden. Als Beispiel sind in Abb. 133 die verschiedenen Wärmeströme und der modellierte Umsatz, die mittels Zustandsschätzung in Abhängigkeit der Messzeit ermittelt werden, zusammengestellt.

Anhand der Zugänglichkeit von nicht messbaren Prozessgrößen ist der *mZs* in der Lage, Reaktionskennlinien zu überwachen und zu steuern. Hierzu greift der Zustandsschätzer über den Weg der Netzwerkschnittstelle in bestimmte Steuergrößen der Reaktion im *vR* ein (siehe Abb. 132, Prozesssteuerung). Hierbei ergibt sich z.B. die Möglichkeit über den Weg der Rückführung, die Dosierung einer Stoffspezies so zu regeln, dass der Umsatz der Reaktion entlang einer bestimmten Kennlinie verläuft (vgl. KETELSEN [12]). Weiterhin wäre die Veränderung der Rührergeschwindigkeit in Abhängigkeit der Reaktortemperatur zur Verringerung des Wärmewiderstandes zwischen Reaktionsmasse und Innenmantel möglich (siehe Kapitel 10.2.4).

10.2 Einsatz des Zustandsschätzers in den untersuchten Modellsystemen

10.2.1 Robustheit des Modellsystems

Die Untersuchung des Einflusses der ausgewählten kinetischen Modelldaten auf die Qualität des Prozessmodells wurde in Kapitel 9 der untersuchten Reaktionssysteme ausführlich beschrieben. Für die Ermittlung des Prozesswärmestromes, der simulierten Temperatur im Reaktor sowie des thermischen Umsatzes aus den eingehenden thermischen Messdaten gibt es aber weitere wichtige parametersensitive Modellgrößen. Dazu gehören die Wärmedurchgangszahl $(k_w)_{R \rightarrow M}$ zwischen Mantel und Reaktor, die Wärmekapazität der Reaktionsmasse C_R sowie die Wärmeaustauschfläche A_{heat} . Der Wärmedurchgangskoeffizient $(k_w)_{R \rightarrow M}$ und die Wärmekapazität der Reaktionsmasse C_R können in der isothermen Reaktionskalorimetrie durch Kalibrierung mit einer Heizpatrone vor und nach der Reaktion bestimmt werden (vgl. Kapitel 8.1). Hierbei handelt es sich aber nur um gemittelte Einflussgrößen, die mit einem systematischen

Tab. 52: Versuchsplanung zur Ermittlung der Robustheit der untersuchten Modellsysteme nach einem 3 Faktor Box-Behnken-Design - 1 Block mit 15 Runs

Run	$\Delta(k_w)_{R \rightarrow M}$ [%]	ΔC_R [%]	ΔA_{heat} [%]
1	-25,0	25,0	0,0
2	0,0	25,0	-25,0
3	0,0	-25,0	-25,0
4	25,0	-25,0	0,0
5	-25,0	-25,0	0,0
6	0,0	0,0	0,0
7	25,0	25,0	0,0
8	-25,0	0,0	25,0
9	25,0	0,0	25,0
10	25,0	0,0	-25,0
11	0,0	-25,0	0,0
12	0,0	25,0	25,0
13	25,0	-25,0	0,0
14	-25,0	0,0	-25,0
15	25,0	0,0	25,0

Fehler belegt sein können. Um den Einfluss des systematischen Fehlers der drei genannten Modellgrößen auf die modellierten Prozessmessgrößen (Prozesswärmestrom, Reaktortemperatur und thermischer Umsatz) zu untersuchen, werden nun mittels statistischer Versuchsplanung (DOE) verschiedene repräsentative Experimente mit dem modellbasierten Zustandsschätzer in Verbindung mit dem virtuellen Reaktionskalorimeter durchgeführt. Die Versuchsplanung wurde nach einem Box-Behnken-Design konzipiert. In Tab. 52 ist dazu ein Box-Behnken-Plan

für $k = 3$ Faktoren aufgestellt. Dazu werden auf die drei einflussnehmenden Faktoren $(k_w)_{R \rightarrow M}$, C_R und A_{heat} prozentual verschiedene positive sowie negative Abweichungen aufgerechnet. Der Versuchsplan besteht aus insgesamt 15 Runs, wobei für jedes der drei möglichen Paare zwei Faktoren verändert werden [182]. Zusätzlich enthält der Plan Durchläufe, in denen die Modellparameter nicht verändert sind. Durch die Variation aller Faktoren auf nur drei Stufen (positive Abweichung, Zentralwert, negative Abweichung) entsteht eine kleine Gesamtanzahl von repräsentativen Fächerstufenkombinationen. Die Größe des gewählten OffSets wurde durch Vorversuche ermittelt und auf einen Wert von $\pm 25\%$ des experimentell ermittelten Wertes festgelegt. Um die Einflussnahme der Parametervariationen auf die Abweichungen der Prozessmessgrößen statistisch zu untersuchen, werden folgende drei Validierungsparameter bestimmt:

- arithmetisch gemittelte Abweichung aller Residuen zwischen experimentellen und modellierten Werten, s_R .
- Summe der Fehlerquadrate zwischen modellierten und gemessenen Werten, MFQ
- Bestimmtheitsmaß zwischen gemessenen und modellierten Werten, R^2

Tab. 53: Ergebnisse der Varianzanalyse (ANOVA) zur Untersuchung der Robustheit ausgewählter Prozessmodelle

Pos	Modell	Faktor	Variable	MS	F	p	Diagramm
1	ESA	$\Delta(k_w)_{R \rightarrow M}$	MFQ(\dot{q}_R)	875,4	36,7	0,0003	Abb. 134
2	ESA	ΔA_{heat}	MFQ(\dot{q}_R)	791,8	33,3	0,0004	Abb. 134
3	ESA	$\Delta(k_w)_{R \rightarrow M}$	MFQ(X)	0,014	35,5	0,0003	--
4	ESA	ΔA_{heat}	MFQ(X)	0,012	31,1	0,0005	--
5	ES	$\Delta(k_w)_{R \rightarrow M}$	MFQ(\dot{q}_R)	15,16	100,4	$8 \cdot 10^{-5}$	--
6	ES	ΔC_R	MFQ(\dot{q}_R)	1,70	11,3	0,01	--
7	ES	ΔA_{heat}	MFQ(\dot{q}_R)	14,24	94,4	$1 \cdot 10^{-5}$	--
8	ES	$\Delta(k_w)_{R \rightarrow M}$	MFQ(X)	$1,3 \cdot 10^{-4}$	157,7	$2 \cdot 10^{-5}$	Abb. 135
9	ES	ΔC_R	MFQ(X)	$1,3 \cdot 10^{-5}$	15,4	0,004	Abb. 135
10	ES	ΔA_{heat}	MFQ(X)	$1,4 \cdot 10^{-4}$	175,4	$1 \cdot 10^{-5}$	--
11	ESOH	$\Delta(k_w)_{R \rightarrow M}$	MFQ(\dot{q}_R)	16152,4	0,76	0,500	Abb. 136
12	ESOH	ΔC_R	MFQ(\dot{q}_R)	2057,3	0,096	0,909	--
13	ESOH	ΔA_{heat}	MFQ(\dot{q}_R)	15756,9	0,739	0,508	Abb. 136

Legende:
 ESA: Prozessmodell Hydrolyse Essigsäureanhydrid
 ES : Prozessmodell alkalische Hydrolyse Ethylacetat
 ESOH : Prozessmodell Veresterung Essigsäureanhydrid mit Methanol
 MS: Mittelwert der Fehlerquadrate F : F-Verhältnis
 p : Irrtumswahrscheinlichkeit ($\alpha < 0,05$)

Zur repräsentativen Überprüfung der Einflussnahme der benannten Modellparameter werden nun 15 Runs für je eine ausgewählte Modellreaktion aus den Kapiteln 9.3 bis 9.5 mittels modellbasierten Zustandsschätzer untersucht. Die geänderten Modellparameter können hierbei im modellbasierten Zustandsschätzer durch Anpassen der entsprechenden PREDICI® - Skripte während der Simulation verändert werden. Die Ergebnisse der drei Versuchsdurchläufe sind im Anhang in den Tabellen 120Tab. 120 bis 122 zusammengestellt. Eine Varianzanalyse (ANOVA), die mittels der Statistiksoftware *Statistica*® durchgeführt wurde, zeigt signifikante Effekte (Parametersensitivitäten) zwischen den unabhängigen Modellparametern ($k_w)_{R \rightarrow M}$, C_R , A_{heat} und den abhängigen statistischen Güteparametern auf. Eine Zusammenfassung der Varianzanalysen der drei Versuchssettings findet sich in Tab. 53. Der F - Wert ist hierbei das Verhältnis der Quadratsumme der Fehler MS und dem von der Anzahl der Freiheitsgrade abhängigen Referenzwert [183]. Durch die Berechnung des p - Wertes wird nun angegeben, wie hoch die Irrtumswahrscheinlichkeit eines Effektes zwischen einer abhängigen und unabhängigen Variablen ist. Effekte mit einem p - Wert unter 0,05 werden üblicherweise als *wahr* defi-

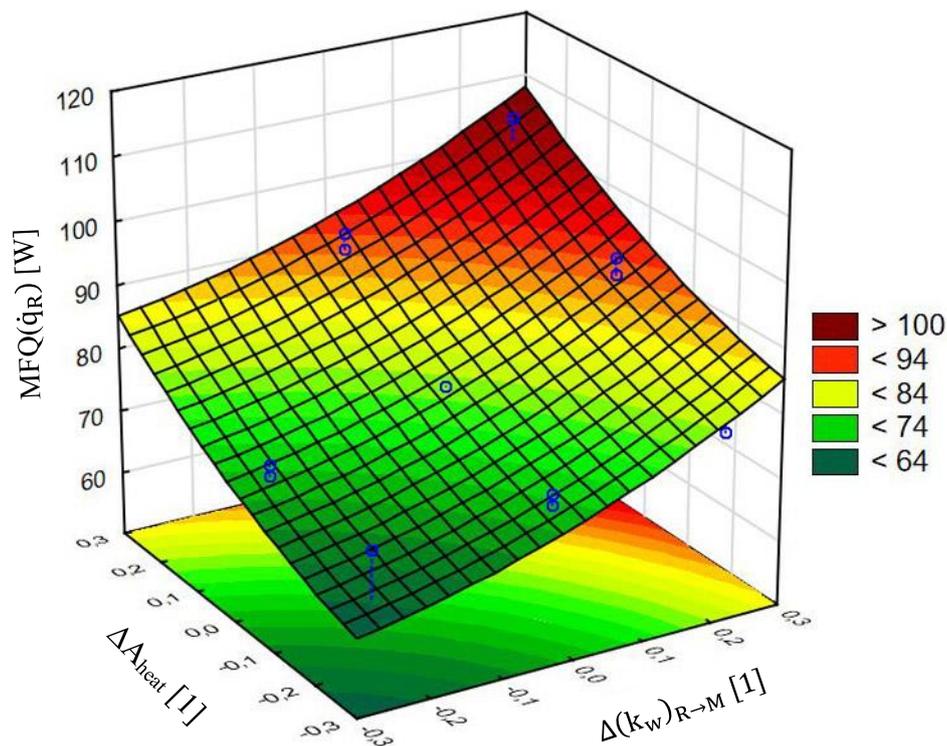


Abb. 134: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Wärmedurchgangszahl und Wärmeaustauschfläche für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid

niert (in der Tabelle in rot markiert) [182]. Hierbei kann also von einer quantitativen Einflussnahme des untersuchten Modellparameters mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von 95 % ausgegangen werden. Abschließend werden nun auffällige Effekte aus der Tab. 53 in Reihenfolge der Modellsysteme diskutiert:

Für das Modellsystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid ist ein deutlicher Effekt zwischen dem Zusammenhang der systematischen Veränderung der Wärmedurchgangszahl und Wärmeaustauschfläche erkennbar. Dies lässt sich besonders gut im 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Abhängigkeitsbetrachtung der Fehlerquadrate des modellierten und Soll - Prozesswärmestromes erkennen (siehe Abb. 134). In diesem Fall führt eine Vergrößerung der Wärmeaustauschfläche und des Wärmeübergangskoeffizienten zu einer geringeren quantitativen Identifizierbarkeit des Prozesswärmestroms durch das vorliegende Modell. Konkret bedeutet dies am Beispiel der untersuchten Reaktion eine Differenz von ca. 27 Watt zum Sollwert für die relative Abweichung beider Faktoren von + 25%. Da der thermische Umsatz aus dem Prozesswärmestrom berechnet wird, sind durch die systematischen Abweichungen von $(k_w)_{R \rightarrow M}$, und A_{heat} ähnliche signifikante Effekte für den Umsatz erkennbar (siehe Position 3 - 4 in Tab. 53). Interessanterweise führt die systematische Verkleinerung der Wärmedurchgangszahl im Verhältnis zur Wärmeaustauschfläche zu keinem größeren Fehler gegenüber dem Zentralwert. Der Grund hierfür könnten die vorliegenden Sollwerte für $(k_w)_{R \rightarrow M}$ und A_{heat} im modellbasierten Zustandsschätzer sein. Da beide Modellwerte selbst auch fehlerbehaftet sind, kompensieren sich die eingestellten OffSets (negative Abweichung) mit den systematischen Fehlern der Modellparameter (positive Abweichung). Für den Einfluss der Änderung der Wärmekapazität der Reaktionsmasse zur Modellierung des Prozesswärmestroms konnten im aktuellen Modellsystem keine signifikanten Effekte festgestellt werden.

Für das Reaktionssystem „alkalische Hydrolyse von Ethylacetat“ können ähnlich ausgeprägte Effekte zwischen der systematischen Verringerung der Wärmeaustauschfläche und Wärmedurchgangszahl wie im vorherigen Modellsystem beobachtet werden (siehe Position 5 u. 7 in Tab. 53). Konkret bedeutet dies, dass im Vergleich zum Sollwert bei einer relativen Abweichung beider Faktoren von + 25% eine Differenz von ca. 9 Watt zwischen Modell- und Messwerten besteht. Weiterhin ist die Änderung der Wärmekapazität der Reaktionsmasse in Verbindung mit der Richtigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten als Auswirkung deutlich erkennbar. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb. 135 die Veränderung des thermischen Umsatzes (als Summe der Fehlerquadrate) gegen den systematischen Fehler der Wärmedurchgangszahl und der Wärmekapazität C_R als Konturenplot dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich sowohl eine negative als auch eine positive Abweichung von C_R auf die Modellierung des Prozesswärmestroms oder der thermischen Umwandlung auswirkt. Beispielsweise führt eine negative Abweichung von $(k_w)_{R \rightarrow M}$ und C_R von 30% zu einem systematischen Fehler bei der Berechnung des thermischen Umsatzes von 10%. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Wärmekapazitäten der beteiligten Stoffspezies in den unterschiedlichen Phasen

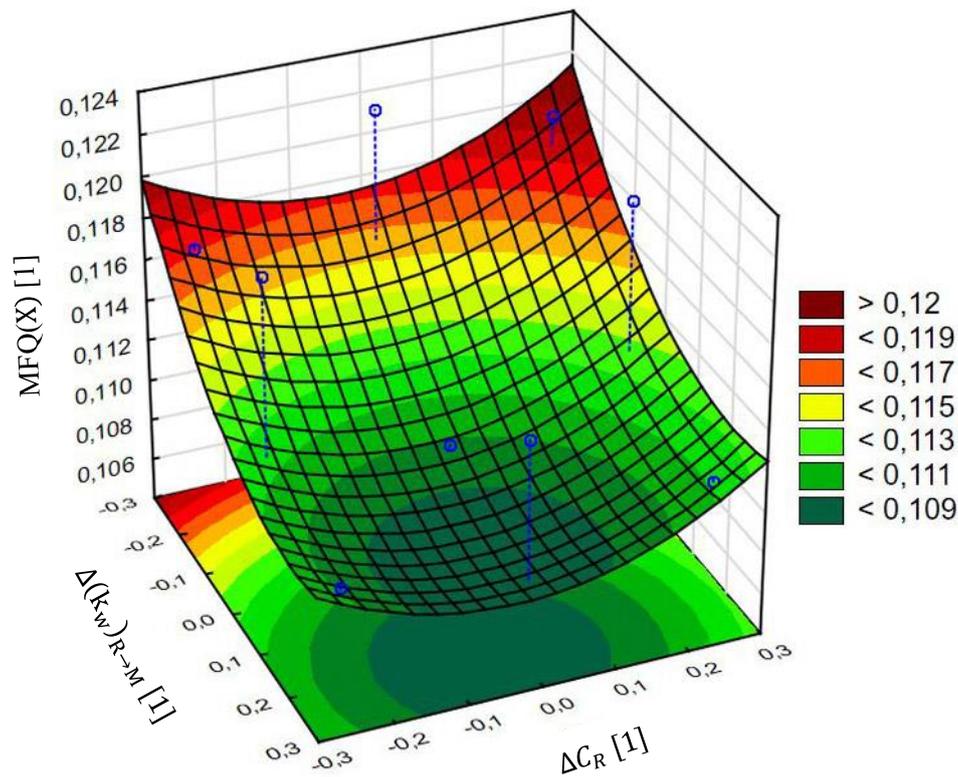


Abb. 135: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des thermischen Umsatzes in Abhängigkeit der Wärmedurchgangszahl und Wärmekapazität für das Reaktionssystem alkalische Hydrolyse von Ethylacetat

(wässrige alkalische Phase: Natriumacetat - Lösung, organische Phase: Ethylacetat), ändert sich C_R während der Reaktion deutlich. Die Unsicherheiten des Modellparameters C_R sorgen daher für einen größeren statistischen Effekt als im Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid (nur eine Phase: großer Überschuss an Wasser).

Für das dritte untersuchte Modellsystem (Essigsäureanhydrid und Methanol) zeigt die Varianzanalyse (siehe Position 11 - 13 in Tab. 53) keine signifikanten Effekte zwischen den Modellparametervariationen und den ermittelten Residuen der Prozessmessgrößen \dot{q}_R und X . Dies bedeutet zunächst, dass die systematische Änderung der drei Modellparameter im Vergleich zur Nullhypothese durch ein Regressionsmodell mit einer Fehlerwahrscheinlichkeit von 5 % nicht signifikant dargestellt werden kann. Betrachtet man nun das 3D - Konturenendiagramm in Abb. 136, so ist zu erkennen, dass die systematische Variation des Wärmedurchgangskoeffizienten in Verbindung mit der Wärmeaustauschfläche in beiden Richtungen eine Verringerung der quantitativen Identifizierbarkeit bewirkt. Daher zeigt das Konturenmodell in Abb. 136 die kleinsten Fehlerquadrate im Bereich der Zentralwerte. Die im Prozessmodell des Zustandschätzers hinterlegten Modellparameter $(k_w)_{R→M}$ und A_{heat} sind demnach im Verhältnis zu den beiden anderen Reaktionssystemen mit einem geringeren systematischen Fehler behaftet. Beispielsweise verursacht eine positive Abweichung der Wärmeaustauschfläche und eine negative

Abweichung des Wärmeübergangskoeffizienten von 25 % eine Differenz von circa 120 Watt für den ermittelten Prozesswärmestrom.

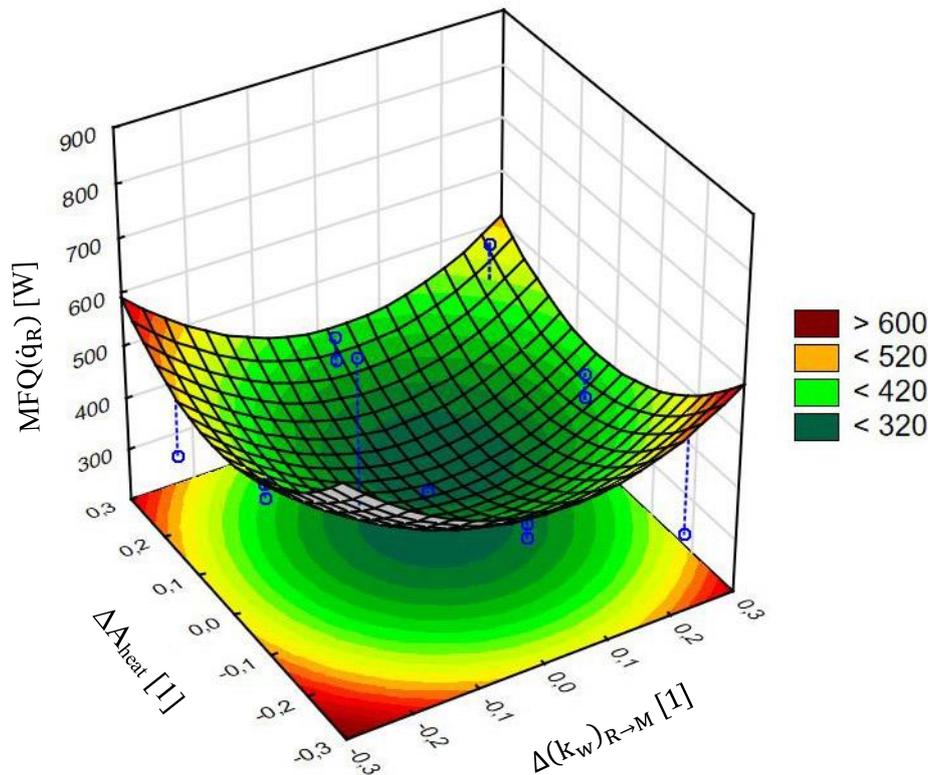


Abb. 136: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Wärmedurchgangszahl und Wärmeaustauschfläche für das Reaktionssystem Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol

Im vorliegenden Kapitel wurde der systematische Zusammenhang zwischen der Veränderung der Modellparameter $(k_w)_{R \rightarrow M}$, A_{heat} und C_R in Verbindung mit der Richtigkeit der modellierten Prozessmessgrößen Prozesswärmestrom und thermischer Umsatz anhand einer statistischen Versuchsplanung mit anschließender Varianzanalyse untersucht. Die ermittelten Regressionsmodelle der unterschiedlichen Modellsysteme weichen dabei erheblich voneinander ab. Einerseits spielt die Größe des systematischen Fehlers des hinterlegten Modellparameters eine Rolle für die Richtigkeit der modellierten Prozessvariablen. Andererseits beeinflusst die Komplexität der Wärmekapazität der Reaktionsmasse auch die Robustheit des Modellsystems. Da die drei untersuchten Modellparameter nur indirekt durch reaktionskalorimetrische Messungen bestimmt werden können, sollten diese während der Simulation innerhalb des modellbasierten Zustandsschätzers durch eine Modellrückführung optimiert werden (siehe Kapitel 10.2.3).

10.2.2 Einfluss von Störungen auf die Genauigkeit der ermittelten Prozessgrößen

Der Einfluss von Störungen auf die Genauigkeit des modellbasierten Zustandsschätzers äußert sich in den statistischen Fehlern (Rauschen) der eingehenden thermischen Informationen. Die Präzision der Temperaturmessung wird zum einen durch die Signalverarbeitung im Analog-Digital-Wandler beeinflusst, zum anderen spielen externe elektrische Störquellen eine Rolle für die Größe des Signal-Rausch-Verhältnisses. Im Kapitel 9.1.4 *Validierung des kalorimetrischen Systems* konnte durch Bestimmung der Empfindlichkeit und der Nachweisgrenze für die Temperaturmessung im Reaktor eine Rauschamplitude von 0,01 bis 0,02 K ermittelt werden. Bei den Temperaturfühlern am Manteleingang und Ausgang des Reaktors ergeben sich aufgrund

Tab. 54: Versuchsplanung zur Ermittlung des Einflusses von Störungen (Signalrauschen) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen nach einem 3 Faktor Box-Behnken-Design - 1 Block mit 15 Runs

Run	Rpp ($\vartheta_{R, \text{mess}}$) [K]	Rpp (ϑ_{ME}) [K]	Rpp (ϑ_{MA}) [K]
1	0,05	0,05	0,05
2	0,05	0,10	0,00
3	0,05	0,00	0,10
4	0,00	0,05	0,10
5	0,05	0,00	0,00
6	0,00	0,00	0,05
7	0,10	0,10	0,05
8	0,05	0,05	0,05
9	0,10	0,05	0,00
10	0,00	0,10	0,05
11	0,05	0,10	0,10
12	0,10	0,00	0,05
13	0,00	0,05	0,05
14	0,00	0,05	0,00
15	0,10	0,05	0,10

von elektrischen Störfeldern (z.B. Rührermotor oder Thermostat) sogar Rauschamplituden von bis zu 0,05 K. Um den Einfluss der Präzision der Temperaturmessung im Reaktor $\vartheta_{R, \text{mess}}$, am Manteleingang ϑ_{ME} und Mantelausgang ϑ_{MA} auf die Modellierung des Prozesswärmestromes \dot{q}_R und der $\vartheta_{R, \text{sim}}$ zu zeigen, werden die Messgrößen mit einem statistischen Rauschen (weißem Rauschen) mit Amplituden von 0,05 bzw. 0,10 K unterlegt. Dies geschieht im νR innerhalb eines LabVIEW®- Moduls, indem die simulierten Temperaturen mit einem Signalgenerator für weißes Rauschen gekoppelt werden. Um die Effekte des Signalrauschens im modellbasierten Zustandsschätzer statistisch zu ermitteln, werden die eingehenden Messdaten im Modul Signalaufbereitung keiner Signalglättung unterzogen. Anschließend werden mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung (DOE) verschiedene repräsentative Versuche mit dem modellbasierten

Zustandsschätzer auf Basis eines Box-Behnken-Plans für $k = 3$ Faktoren durchgeführt (siehe Tab. 54). Um die Einflussnahme des Signalrauschens auf die Abweichungen der Prozessmessgrößen statistisch zu untersuchen, werden nun wie im vorherigen Kapitel die drei bekannten Validierungsparameter s_R , MFQ und R^2 bestimmt.

Tab. 55: Ergebnisse der Varianzanalyse (ANOVA) zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (Signalrauschen) auf die Modellierung von Prozessmessgrößen der ausgewählten Prozessmodelle

Pos	Modell	Faktor	Variable	MS	F	p	Diagramm
1	ESA (L)	Rpp ($\vartheta_{R, \text{mess}}$)	MFQ(ϑ_R)	0,9887	39,6	0,0002	Abb. 137
2	ESA (L)	Rpp (ϑ_{ME})	MFQ(ϑ_R)	0,0528	2,1	0,1840	Abb. 137
3	ESA (L)	Rpp (ϑ_{MA})	MFQ(ϑ_R)	0,0008	0,3	0,8624	--
4	ESA (L)	Rpp ($\vartheta_{R, \text{mess}}$)	MFQ($\dot{\vartheta}_R$)	$144,9 \cdot 10^6$	104,9	$7,0 \cdot 10^{-6}$	--
5	ESA (L)	Rpp (ϑ_{ME})	MFQ($\dot{\vartheta}_R$)	$2,82 \cdot 10^6$	2,0	0,1907	--
6	ESA (L)	Rpp (ϑ_{MA})	MFQ($\dot{\vartheta}_R$)	10173	0,07	0,9937	--
7	ESA (L)	Rpp ($\vartheta_{R, \text{mess}}$)	MFQ(X)	0,004	11,5	0,009	--
8	ESOH (L)	Rpp ($\vartheta_{R, \text{mess}}$)	MFQ(ϑ_R)	0,004	4,9	0,058	--
9	ESOH (Q)	Rpp (ϑ_{ME})	MFQ(ϑ_R)	0,007	8,1	0,021	--
10	ESOH (Q)	Rpp (ϑ_{MA})	MFQ(ϑ_R)	0,003	3,5	0,100	--
11	ESOH (L)	Rpp ($\vartheta_{R, \text{mess}}$)	MFQ($\dot{\vartheta}_R$)	$1,79 \cdot 10^7$	16183,4	$1,62 \cdot 10^{-14}$	
12	ESOH (L)	Rpp (ϑ_{ME})	MFQ($\dot{\vartheta}_R$)	114	0,10	0,7564	
13	ESOH (L)	Rpp (ϑ_{MA})	MFQ($\dot{\vartheta}_R$)	4729	4,27	0,0727	--

Legende:

ESA: Prozessmodell Hydrolyse Essigsäureanhydrid

ESOH : Prozessmodell Veresterung Essigsäureanhydrid mit Methanol

(L) : lineares Regressionsmodell

(Q) : quadratisches Regressionsmodell

MS: Mittelwert der Fehlerquadrate

F : F-Verhältnis

p : Irrtumswahrscheinlichkeit ($\alpha < 0,05$)

Für die Untersuchung der Reaktionssysteme *Hydrolyse Essigsäureanhydrid* (ESA) und *Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol* (ESOH) sind die Ergebnisse der Versuchsreihen gemäß des aufgestellten Box-Behnken-Plans in den Tabellen Tab. 123 und Tab. 125 im Anhang hinterlegt. Mit der Varianzanalyse (ANOVA) können nun signifikante Effekte zwischen

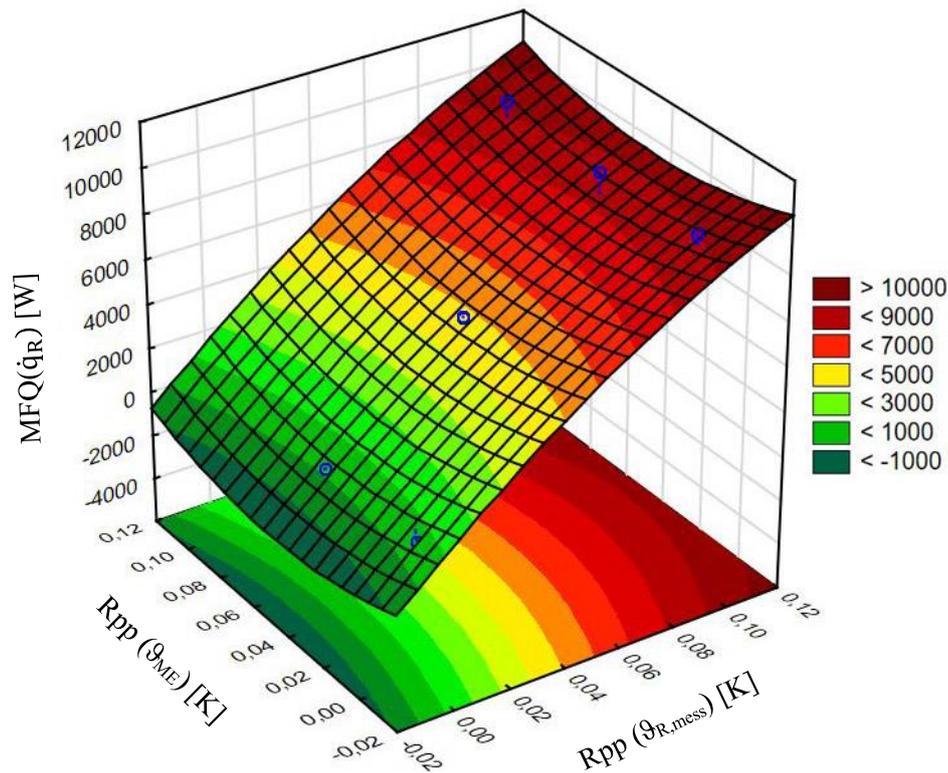


Abb. 137: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Rauschamplituden $\vartheta_{R,mess}$ und ϑ_{ME} für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid

der Rauschamplitude des Temperatursignals und den abhängigen statistischen Qualitätsparametern aufgedeckt werden. Eine Zusammenfassung der Varianzenanalysen der zwei Versuchssettings finden sich in Tab. 55. Für die in der Tabelle rot markierten p-Werte sind signifikante Korrelationen zwischen der Rauschamplitude und der Identifizierbarkeit der Prozessvariablen erkennbar. Der Einfluss der Rauschamplitude der Reaktortemperatur auf die Modellierung des Prozesswärmestromes im Reaktionssystem *ESA* ist in Abb. 137 deutlich bemerkbar. Eine Erhöhung der Rauschamplitude um 0,05 K führt zu einer mittleren systematischen Abweichung von \dot{q}_R über 115 Watt. Wird die Rauschamplitude weiter erhöht, so kann der Prozesswärmestrom in Bezug auf den Sollwert nicht mehr quantitativ identifiziert werden. Der Gesamtfehler $MFQ(\dot{q}_R)$ liegt hier bei über 9000 Watt im Verhältnis zu 137 Watt, wenn keine verrauschten Messsignale vorliegen. Grund hierfür ist der Einfluss der Reaktortemperatur auf die Modellierung des akkumulativen und konduktiven Wärmestromes im Prozessmodell. Temperaturschwankungen im Bereich von 0,05 bis 0,10 K führen in diesem Fall zu einer starken Verzerrung der modellierten Wärmeströme. Dieser Fehler pflanzt sich bei der Berechnung des thermischen Umsatzes und des Prozesswärmestromes fort. Der Einfluss der Temperatur am Ein- oder Ausgang des Mantels auf \dot{q}_R und X_{therm} ist als Effekt nicht signifikant erkennbar. Dies könnte damit begründet sein, dass aus den verrauschten Manteltemperaturen im Prozessmodell

eine mittlere Temperatur berechnet wird (siehe auch Gl. 5.15). Durch die Mittelwertbildung verringert sich die Rauschamplitude der mittleren Manteltemperatur erheblich.

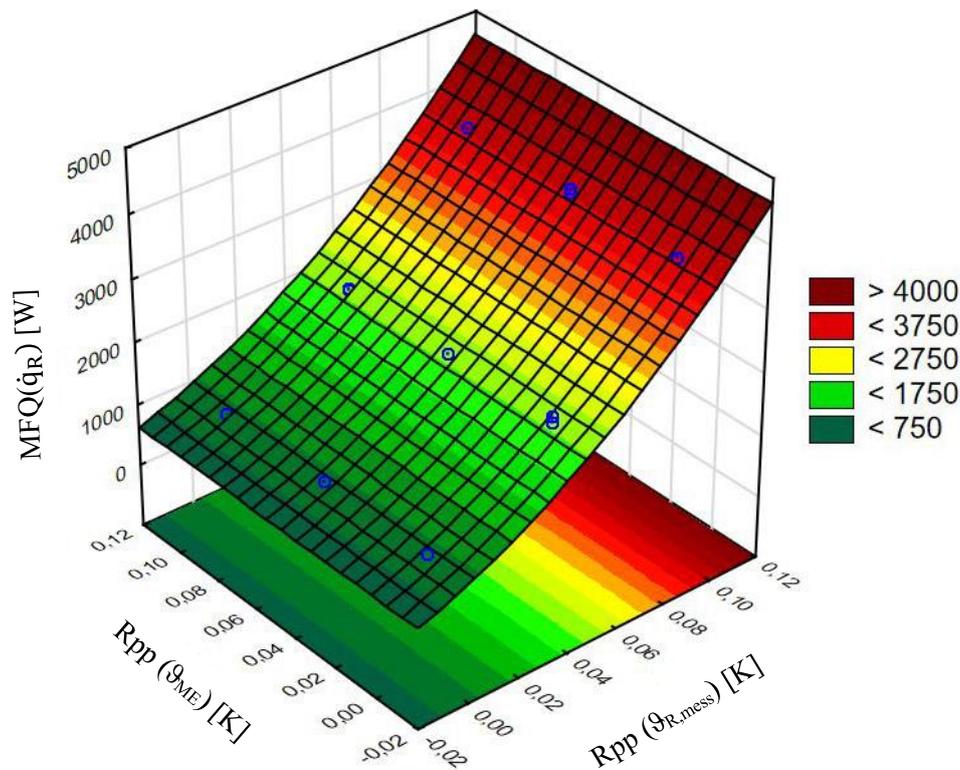


Abb. 138: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Rauschamplituden $\vartheta_{R,mess}$ und ϑ_{ME} für das Reaktionssystem Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol

Für das Reaktionssystem *Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol* lassen sich ähnliche Effekte des Einflusses der Rauschamplitude beobachten. Anhand des 3D - Konturenplots in Abb. 138 ist das Regressionsmodell für die Abhängigkeit der Summe der Fehlerquadrate $MFQ(\dot{q}_R)$ von den Rauschamplituden der Reaktor- und Manteleingangstemperatur dargestellt. Während die Signalqualität der Manteltemperatur keine signifikanten Effekte verursacht, beeinflusst die Rauschamplitude $Rpp(\vartheta_{R,mess})$ den modellierten Prozesswärmestrom deutlich. Ähnlich wie bei dem zuvor untersuchten Reaktionssystem führt eine Erhöhung der Rauschamplitude um 0,05 K zu einer mittleren systematischen Abweichung von \dot{q}_R von mehr als 30 Watt. In diesem Fall liegt der Gesamtfehler $MFQ(\dot{q}_R)$ bei einem $Rpp(\vartheta_{R,mess})$ von 0,10 K bei 3800 Watt im Vergleich zu 920 Watt bei unverrauschten Signalen. Aufgrund der Größe der statistischen Schwankungen bei der vorliegenden Rauschamplitude konnte der thermische Umsatz aus dem Prozesswärmestrom nicht mehr reproduziert werden.

Eine weitere Ursache für Störungen der thermischen Signale sind Messfehler durch systematische Einflüsse. Hierzu zählen zum einen Messfehler, die durch eine fehlerhafte Kalibrierung der Temperatursensoren verursacht werden, und zum anderen Abweichungen der Messsignale

Tab. 56: Auswahl von Temperaturen am Mantel des Reaktors bei verschiedenen Sollwerten bei Vorliegen des thermischen Gleichgewichtes (Basislinie)

ϑ_{Soll} [°C]	ϑ_{ME} [°C]	ϑ_{MA} [°C]	$\vartheta_{\text{Umgebung}}$ [°C]	$\Delta\vartheta_{\text{M}}$ [°C]	$\Delta\vartheta_{\text{M}} - \vartheta_{\text{Soll}}$ [K]
25,0	25,40	25,32	27,03	25,36	0,36
35,0	35,48	35,35	22,29	35,42	0,42
45,0	45,69	45,45	27,49	45,57	0,57
55,0	55,67	55,48	28,20	55,58	0,58
70,0	70,69	70,29	23,83	70,49	0,49

Tab. 57: Versuchsplanung zur Ermittlung des Einflusses von Störungen (systematische Abweichungen: OffSet) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen nach einem 3 Faktor Box-Behnken-Design – 1 Block mit 15 Runs

Run	$\Delta\vartheta_{\text{R,mess}}$ [K]	$\Delta\vartheta_{\text{ME}}$ [K]	$\Delta\vartheta_{\text{MA}}$ [K]
1	0,50	0,50	0,00
2	0,50	0,00	-0,50
3	0,00	0,00	0,00
4	-0,50	0,00	0,50
5	0,50	-0,50	0,00
6	0,00	-0,50	0,50
7	-0,50	0,50	0,00
8	0,00	0,00	-0,50
9	0,00	-0,50	0,00
10	-0,50	0,00	-0,50
11	0,50	0,00	0,50
12	0,00	0,50	0,50
13	0,00	-0,50	-0,50
14	0,00	0,50	-0,50
15	-0,50	-0,50	0,00

aufgrund fertigungsbedingter Abweichungen. Messfehler können jedoch auch durch die Position der Sensoren im kalorimetrischen System entstehen. Besonders relevant sind hier die systematischen Messfehler, die bei der Ermittlung der Temperaturen am Mantelein- und -ausgang auftreten. Aufgrund der Verlustleistung am Außenmantel (siehe Abb. 67) des Reaktors werden während der kalorimetrischen Messung am Manteleingang etwas höhere Temperaturen als im Zwischenmantel gemessen. Um dies zu verdeutlichen, sind in Tab. 56 die Temperaturen am Mantel in Abhängigkeit der Solltemperatur aufgelistet. Hierbei ist zu erkennen, dass beim thermischen Gleichgewicht im Reaktor die mittlere Manteltemperatur $\Delta\vartheta_{\text{M}}$ um circa 0,4 bis 0,6 K größer als die Reaktortemperatur ϑ_{Soll} ist. Die Differenz zwischen der tatsächlichen Temperatur

Tab. 58: Ergebnisse der Varianzanalyse (ANOVA) zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (systematische Abweichungen: OffSet) auf die Modellierung von Prozessmessgrößen der ausgewählten Prozessmodelle

Pos	Modell	Faktor	Variable	MS	F	p	Diagramm
1	ESA (Q)	$\Delta\vartheta_{R,mess}$	MFQ(ϑ_R)	425,1	3,7	0,0920	
2	ESA (L)	$\Delta\vartheta_{ME}$	MFQ(ϑ_R)	4,43	0,04	0,8497	
3	ESA (L)	$\Delta\vartheta_{MA}$	MFQ(ϑ_R)	4,40	0,04	0,8502	
4	ESA (Q)	$\Delta\vartheta_{R,mess}$	MFQ(\dot{q}_R)	98294,3	2,4	0,1600	
5	ESA (L)	$\Delta\vartheta_{ME}$	MFQ(\dot{q}_R)	4940,1	0,1	0,7374	
6	ESA (L)	$\Delta\vartheta_{MA}$	MFQ(\dot{q}_R)	1729,1	0,04	0,8424	
7	ESA (Q)	$\Delta\vartheta_{R,mess}$	MFQ(X)	115,1	3,6	0,0941	
8	ESOH (L)	$\Delta\vartheta_{R,mess}$	MFQ(ϑ_R)	949,8	137,8	$3,0 \cdot 10^{-6}$	
9	ESOH (L)	$\Delta\vartheta_{ME}$	MFQ(ϑ_R)	410,4	59,6	$5,7 \cdot 10^{-5}$	
10	ESOH (L)	$\Delta\vartheta_{MA}$	MFQ(ϑ_R)	259,2	37,6	$2,8 \cdot 10^{-4}$	
11	ESOH (L)	$\Delta\vartheta_{R,mess}$	MFQ(\dot{q}_R)	74801,3	50,4	$1,0 \cdot 10^{-4}$	
12	ESOH (L)	$\Delta\vartheta_{ME}$	MFQ(\dot{q}_R)	23834,6	16,1	0,0039	
13	ESOH (L)	$\Delta\vartheta_{MA}$	MFQ(\dot{q}_R)	14666,6	9,9	0,0137	

Legende:
 ESA: Prozessmodell Hydrolyse Essigsäureanhydrid
 ESOH : Prozessmodell Veresterung Essigsäureanhydrid mit Methanol
 (L) : lineares Regressionsmodell (Q) : quadratisches Regressionsmodell
 MS: Mittelwert der Fehlerquadrate F : F-Verhältnis
 p : Irrtumswahrscheinlichkeit ($\alpha < 0,05$)

im Zwischenmantel und der mittleren Manteltemperatur kann während der Reaktion (Temperaturanstieg im Reaktor) aber noch deutlich höher liegen. Um die Auswirkung des systematischen Fehlers bei der Messung der tatsächlichen Manteltemperatur zu untersuchen, werden die vom νR simulierten Temperaturen in Reaktor, Manteleintritt und -austritt nun mittels eines statistischen Versuchsaufbaus mit unterschiedlichen positiven und negativen Offsets versehen. Anschließend werden auf Basis eines Box-Behnken-Plans für $k = 3$ Faktoren verschiedene repräsentative Versuche mit dem modellbasierten Zustandsschätzer durchgeführt (siehe Tab. 57). Um die Einflussnahme des OffSets auf die Abweichungen der Prozessmessgrößen statistisch zu untersuchen, wurden die gleichen statistischen Güteparameter wie im vorherigen Fall der Rauschamplitude verwendet. Für die Untersuchung der Reaktionssysteme *Hydrolyse Essigsäureanhydrid* (ESA) und *Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol* (ESOH) sind die Ergebnisse der Versuchsreihen gemäß des aufgestellten Box-Behnken-Plans in den Tabellen

Tab. 124 und Tab. 126 im Anhang zu entnehmen. Zur Überprüfung signifikanter Effekte zwischen den Temperatur - Offsets und den abhängigen statistischen Qualitätsparametern wird wieder eine Varianzanalyse durchgeführt (siehe Tab. 58). Daraus ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

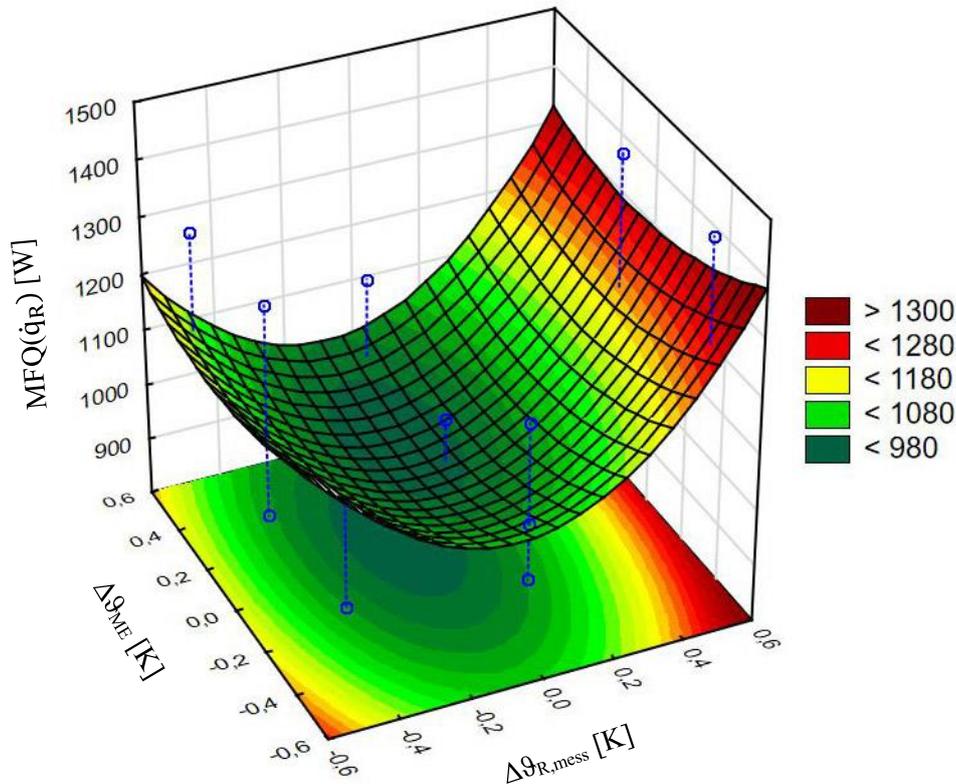


Abb. 139: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Offsets von $\vartheta_{R,mess}$ und ϑ_{ME} für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid

Für das Reaktionssystem *Hydrolyse von Essigsäureanhydrid* können keine signifikanten Effekte zwischen der Änderung der Temperaturen ϑ_{ME} und ϑ_{MA} beobachtet werden. Das in Abb. 139 dargestellte 3D - Konturenplot zeigt hier ebenfalls keine deutliche Abnahme der quantitativen Identifizierbarkeit für die Variation der Manteltemperatur. Der Grund dafür liegt wiederum in der Berechnung der mittleren Manteltemperatur. Es wäre möglich, dass sich der systematische Fehler bei der Berechnung von $\Delta\vartheta_M$ durch die entgegengesetzte Verschiebung von ϑ_{ME} und ϑ_{MA} aufhebt. Ein signifikanter Einfluss auf den modellierten Wärmestrom \dot{q}_R wird jedoch durch die systematische Veränderung der Reaktortemperatur $\vartheta_{R,mess}$ verursacht. Da die Reaktortemperatur in die Berechnung des konduktiven, konvektiven und akkumulativen Wärmestromes einfließt (vgl. Gl. 5.3), pflanzt sich der systematische Fehler in der Berechnung des Prozesswärmestromes fort. Obwohl dies einem kleinen mittleren Fehler von 0,5 Watt für eine Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta_{R,mess}$ von 0,5 K entspricht, verändert sich der ther-

mische Umsatz um mehr als 6 %. Aufgrund des konstanten Signalversatzes zwischen modelliertem und analytisch ermitteltem Prozesswärmestroms, entsteht somit ein konstanter systematischer Fehler bei der Modellierung der Prozessmessdaten.

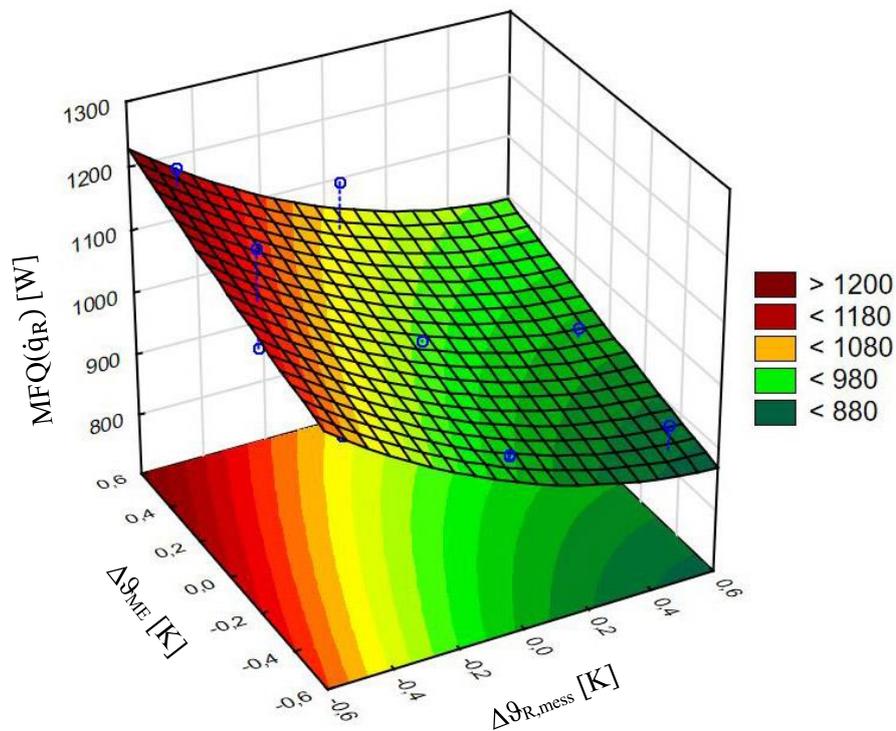


Abb. 140: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Offsets von $\vartheta_{R,mess}$ und ϑ_{ME} für das Reaktionssystem Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol

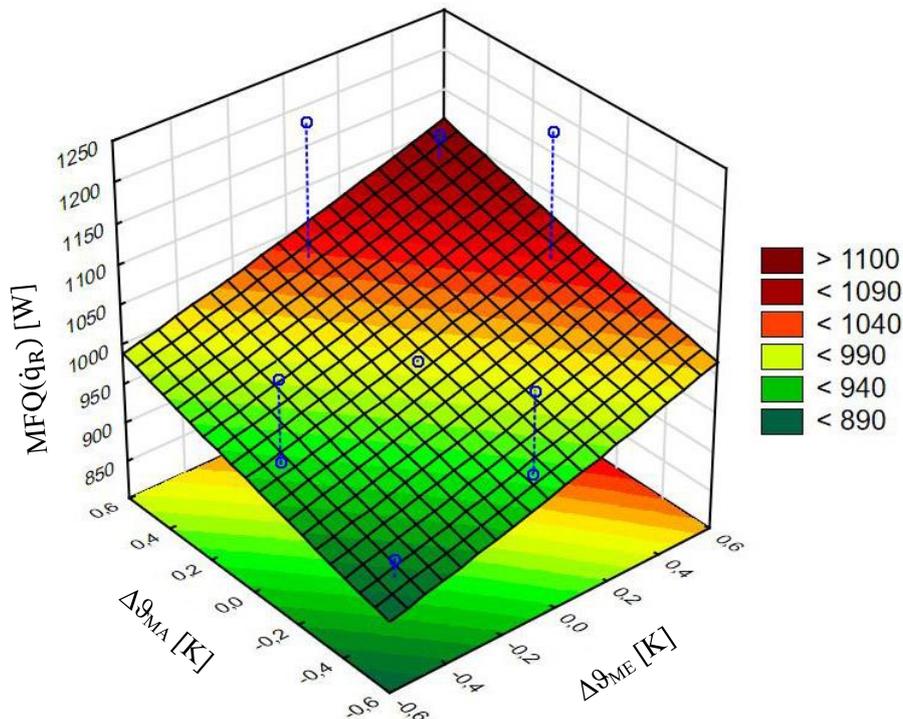


Abb. 141: 3D - Konturenplot der Regressionsmodelle zur Berechnung der Fehlerquadrate des Prozesswärmestromes in Abhängigkeit der Offsets von ϑ_{MA} und ϑ_{ME} für das Reaktionssystem Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol

Für das Reaktionssystem *Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol* sind statistisch signifikante Effekte für die systematische Abweichung der Mantel- und Reaktortemperatur nachweisbar (siehe Pos 8 - 10, Tab. 58). In Abb. 140 ist deutlich zu erkennen, dass es eine Korrelation zwischen der positiven Verschiebung der Manteleingangstemperatur und der negativen Verschiebung der Reaktortemperatur gibt. Hierbei verursacht ein Offset von $\Delta\vartheta_{ME} = -0,5$ K und $\Delta\vartheta_{R,mess} = +0,5$ K eine Abweichung im Prozesswärmestrom von insgesamt 72 W. Dies führt zu einem Fehler bei der Berechnung des thermischen Umsatzes von ca. 4 %. Es fällt auch auf, dass sich das Konturendiagramm (Abb. 140) im Bereich der Zentralwerte nicht am tiefsten Punkt befindet. Hierbei könnte ein Zusammenhang zwischen den Modellparametern $(k_w)_{R \rightarrow M}$ und A_{heat} bestehen. Die systematische Verschiebung der Temperaturen am Mantel und im Reaktor führt zu einer Optimierung dieser Modellparameter in der Gleichung für die Berechnung des konduktiven Wärmestromes. Daher treten die kleinsten Fehlerquadrate $MFQ(\dot{q}_R)$ bei einem Offset von $\Delta\vartheta_{ME} = -0,5$ K und $\Delta\vartheta_{R,mess} = 0,5$ K auf. Dieser Effekt ist auch im zweiten Konturenplot in Abb. 141 sichtbar. Entsprechend führt der Anstieg der mittleren Manteltemperatur um insgesamt $-0,5$ K zu einer Modellierung des Prozesswärmestroms mit höherer Genauigkeit oder niedrigeren Fehlerquadraten $MFQ(\dot{q}_R)$.

In diesem Kapitel wurde der systematische Zusammenhang zwischen der Veränderung der Signalqualität der thermischen Informationen in Verbindung mit der Richtigkeit der modellierten

Prozessmessgrößen \dot{q}_R und X_{therm} anhand einer statistischen Versuchsplanung mit anschließender Varianzanalyse untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Rauschamplitude der Reaktortemperatur des kalorimetrischen Systems die quantifizierbare Identifizierbarkeit der Prozessvariablen im Zustandsschätzer signifikant beeinflusst. Dabei konnte statistisch festgestellt werden, dass eine Rauschamplitude von Rpp ($\mathcal{G}_{R, mess}$) = 0,10 K Abweichungen in der Modellierung des Prozesswärmestroms \dot{q}_R von mehr als 100 Watt verursachen kann. Ebenfalls lässt sich ein signifikanter Effekt bei der Veränderung der Manteltemperaturen feststellen. Durch die Berechnung der mittleren Manteltemperatur wird jedoch der Einfluss der Rauschamplituden der Manteleingangs- und -ausgangstemperaturen erheblich verringert. Aufgrund des Verlustwärmestromes am Außenmantel des Reaktors weichen die Temperaturen $\Delta\mathcal{G}_{ME}$ und $\Delta\mathcal{G}_{MA}$ systematisch von der tatsächlichen Temperatur am Innenmantel ab. In Verbindung mit dem Wärmedurchgangskoeffizienten $(k_w)_{R \rightarrow M}$ und der Wärmeaustauschfläche führt der systematische Fehler bei der Berechnung der mittleren Manteltemperatur zu einer Änderung der quantitativen Identifizierbarkeit des Prozesswärmestromes. Für das Modellsystem *ESOH* konnte gezeigt werden, dass sich die Modellunsicherheiten in Kombination mit dem Offset der mittleren Manteltemperatur ausgleichen und zu einer größeren Genauigkeit des modellierten Prozesswärmestroms führen können.

10.2.3 Einsatz der Modellrückführung zur Optimierung von Modellparametern

Der Einfluss äußerer Störungen auf die Genauigkeit der thermischen Informationen sowie fehlerhafte Modellparameter führen zu einem systematischen Fehler bei der Modellierung der gewünschten Prozessmessgrößen, wie in den Kapiteln 10.2.1 und 10.2.2 erläutert. Um das Prozessmodell im modellbasierten Zustandsschätzer zu optimieren, wurde daher versucht, den Einfluss von Störungen durch Verminderung der Regelabweichung zwischen modellierter und gemessener Reaktortemperatur mittels Anpassen ausgewählter Modellparameter während der Simulation zu reduzieren. Dies wird durch eine Modellrückführung des Wärmedurchgangskoeffizienten $(k_w)_{R \rightarrow M}$ und der mittleren Manteltemperatur ϑ_{Mantel} im Prozessmodell innerhalb der Ablaufsteuerung von LabVIEW[®] realisiert (siehe Abb. 132). Für die Überwachung und Anpassung der Regelabweichung im Labview Modul „Modelloptimierung“ kommt hierbei ein

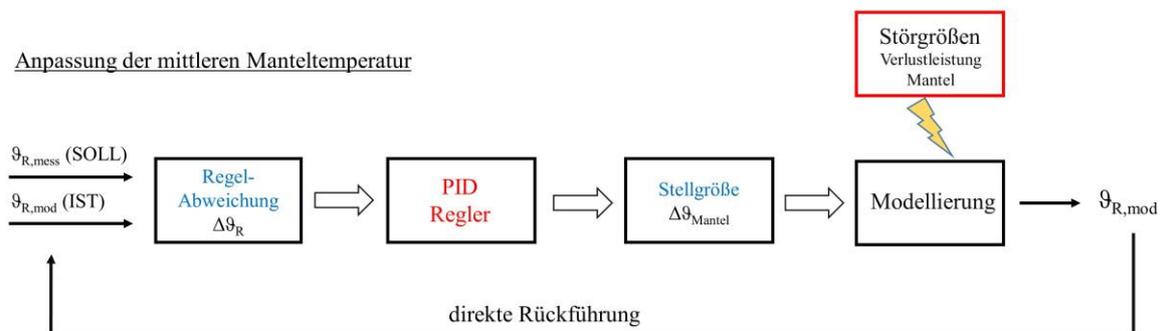


Abb. 142: Regelkreis für die Anpassung der mittleren Manteltemperatur im modellbasierten Zustandsschätzer

PID - Regler zum Einsatz. Der Regelkreis für die Anpassung der mittleren Manteltemperatur ist schematisch in Abb. 142 dargestellt. Aufgrund der Verlustleistung am Außenmantel des Reaktors kann die mittlere Manteltemperatur wie in Kapitel 10.2.2 gezeigt, nicht exakt gemessen werden. Dies führt in der Modellierung zu einer Regelabweichung zwischen der modellierten $\vartheta_{R,mod}$ und gemessenen Reaktortemperatur $\vartheta_{R,mess}$. Die Ursache hierfür liegt in der fehlerhaften Berechnung des konduktiven Wärmestromes im Prozessmodell durch die systematische Abweichung der mittleren Manteltemperatur. Um nun die Regelabweichung zu verkleinern, greift die Stellgröße $\Delta\vartheta_{Mantel}$ in die Berechnung des konduktiven Wärmestromes ein. Zu diesem Zweck korrigiert $\Delta\vartheta_{Mantel}$ die mittlere Manteltemperatur in einem Stellbereich von -1,0 bis 1,0 K. Anhand der Modellierung der Reaktortemperatur wird $\Delta\vartheta_R$ durch die direkte Rückführung der Regelabweichung neu berechnet und mit Hilfe des PID - Reglers auf eine Abweichung von 0 K eingestellt.

Für die Unsicherheit in der Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten $(k_w)_{R \rightarrow M}$ während des kalorimetrischen Messprozesses wurde ein zweiter Regelkreis im Modul „Modelloptimierung“ installiert (siehe Abb. 143). Wie im vorherigen Regelkreis wird die Regelabweichung $\Delta\vartheta_R$ mittels eines PID - Reglers überwacht. Für die Berechnung des konduktiven Wärmestro-

mes spielt der Wärmeübergangskoeffizient $(k_w)_{R \rightarrow M}$ eine ebenso wichtige Rolle für die Richtigkeit der modellierten Reaktortemperatur bzw. Prozesswärmestromes wie die mittlere Manteltemperatur. Aus diesem Grund berechnet der PID - Regler aus der Regeldifferenz eine Stellgröße $\Delta(k_w)_{R \rightarrow M}$ zur Anpassung des Wärmeübergangskoeffizienten während der Modellierung. Dazu wird für die Modellgröße $(k_w)_{R \rightarrow M}$ ein Startwert im Prozessmodell, welcher experimentell aus einer kalorimetrischen Messung ermittelt wurde, hinterlegt (siehe auch Kapitel 8.1). Während der Modellierung wird der Startwert durch die Stellgröße $\Delta(k_w)_{R \rightarrow M}$ in einem Bereich von $\pm 50\%$ des Ausgangswertes angepasst. Der relativ große Bereich der Stellgröße wurde bewusst so gewählt, dass die Änderung der Wärmeleitfähigkeit zwischen Innenmantel und Reaktor durch eine Veränderung der Reaktionsmasse während der chemischen Reaktion gut abgedeckt wird. Mittels Berechnung des Prozesswärmestroms $\dot{q}_{P,mod}$ und der Modellierung der Reaktortemperatur wird $\Delta\vartheta_R$ neu berechnet und mit Hilfe des PID - Reglers ebenso auf eine Abweichung von 0 K eingestellt.

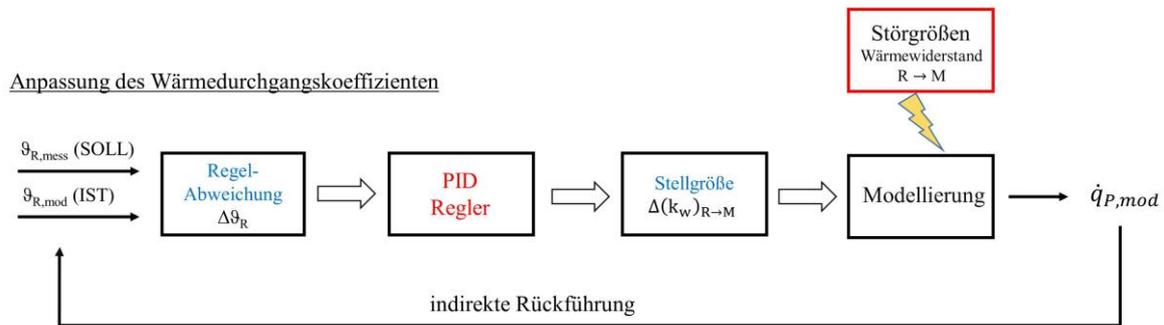


Abb. 143: Regelkreis für die Anpassung des Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Innenmantel und Reaktionsmasse im modellbasierten Zustandsschätzer

Um die Funktionalität der Modelloptimierung zu überprüfen, werden für die Reaktionssysteme *Hydrolyse von Essigsäureanhydrid* und *Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol* verschiedene Reglersettings angelegt und mittels des modellbasierten Zustandsschätzers untersucht. Die benötigten thermischen Informationen werden durch das virtuelle Reaktionskalorimeter bereitgestellt. Um den Einfluss der systematischen Abweichung der mittleren Manteltemperatur zu untersuchen, werden im vR die Manteleingangs- und ausgangstemperaturen mit einem Offset von $-0,50$ K versehen. Alle in den Zustandsschätzer eingehenden Temperaturen sind außerdem mit einer Rauschamplitude von $0,01$ K unterlegt. Für den Modellparameter $(k_w)_{R \rightarrow M}$ werden die Startwerte von 350 bis $700 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ variiert bzw. mittels der Kalibrierfunktion (siehe Gl. 8.15) während der Messung vorgegeben. Um den Einfluss der Modelloptimierung auf die Richtigkeit der modellierten Prozessgrößen zu untersuchen, werden die bekannten statistischen Parameter s_R , $MFQ(X)$ und R^2 nach jeder Modellierung berechnet.

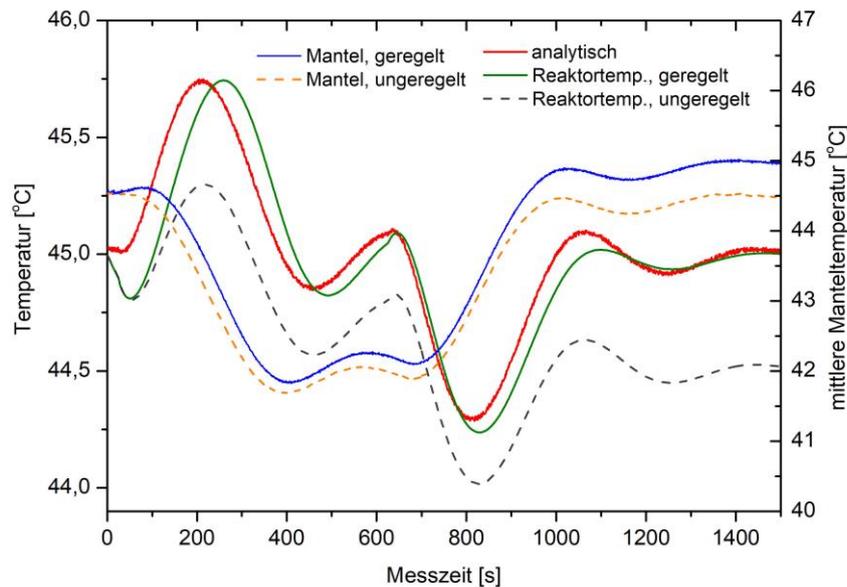


Abb. 144: Optimierung der mittleren Manteltemperatur mittels PID-Regelung der Differenz zw. modellierter und gemessener Reaktortemperatur für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid (basiert auf den Versuchsreihen ESAH_OptV_5 u. ESAH_OptV_9)

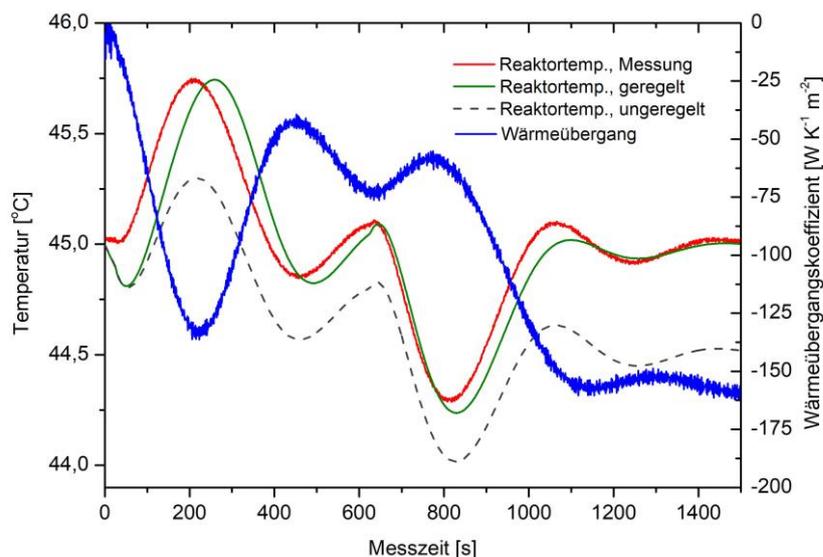


Abb. 145: Optimierung des Wärmeübergangskoeffizienten mittels PID-Regelung der Differenz zw. modellierter und gemessener Reaktortemperatur für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid (basiert auf den Versuchsreihen ESAH_OptV_5 u. ESAH_OptV_9)

Die Ergebnisse der Versuchsreihen für das Reaktionssystem *Hydrolyse von Essigsäureanhydrid* sind in Tab. 127 im Anhang zusammengefasst. Beispielhaft werden hier die Versuchsreihen ESAH_OptV_5 und ESAH_OptV_9 vorgestellt und diskutiert. Die Wirkungsweise der Manteltemperaturanpassung ist in Abb. 144 für die Verwendung des modellbasierten Zustandschätzers ohne (Ansatz 5) und mit Modellrückführung (Ansatz 9) dargestellt. Betrachtet man den Verlauf der orangen gestrichelten Linie (ohne Optimierung) und der blauen durchgezogenen Linie (mit Optimierung), erkennt man deutlich den Versatz in der Darstellung der durchschnittlichen Manteltemperatur. Durch die Optimierung konnte die Summe der Fehlerquadrate $MFQ(\vartheta_R)$ um insgesamt 10 °C minimiert werden. Aus der Kurve der Reaktortemperaturen ist

deutlich zu ersehen, dass die Modellierung ohne Modelloptimierung durchgehend niedrigere Werte ergibt (graue gestrichelte Linie). Weiterhin zeigt Abb. 145 die signifikante Änderung des Stellwertes $\Delta(k_w)_{R \rightarrow M}$ als Funktion der Reaktortemperatur und der Messzeit. Die Werte des Wärmeübergangskoeffizienten variieren hierbei zwischen 650 (Startwert) bis $490 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Die Anpassung von $(k_w)_{R \rightarrow M}$ führt somit zu einer höheren quantitativen Identifizierbarkeit des Prozesswärmestromes. Durch die Optimierung kann so die Abweichung zwischen dem thermischen und analytischen Umsatz auf 4% reduziert werden.

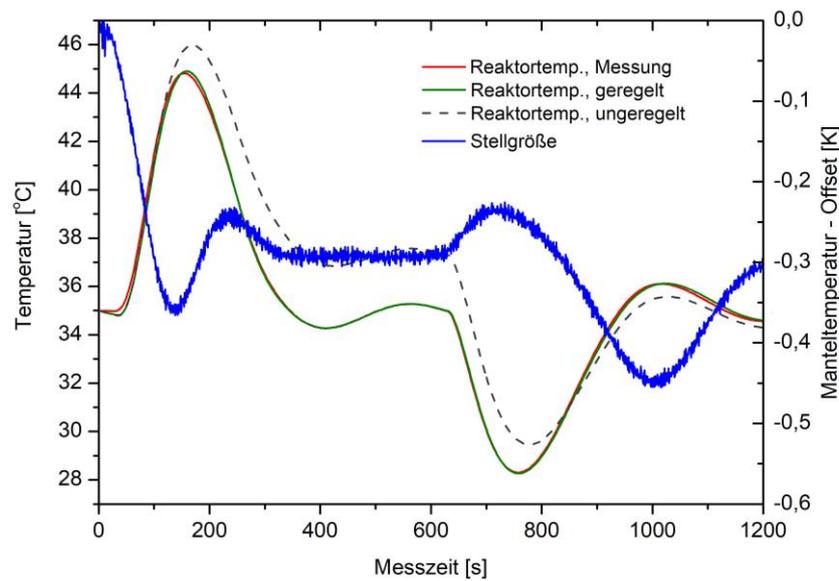


Abb. 146: Optimierung der mittleren Manteltemperatur mittels PID-Regelung der Differenz zw. modellierter und gemessener Reaktortemperatur für das Reaktionssystem Verseifung von Essigsäureanhydrid (basiert auf den Versuchsreihen ES_M_OptV_5 u. ES_M_OptV_12)

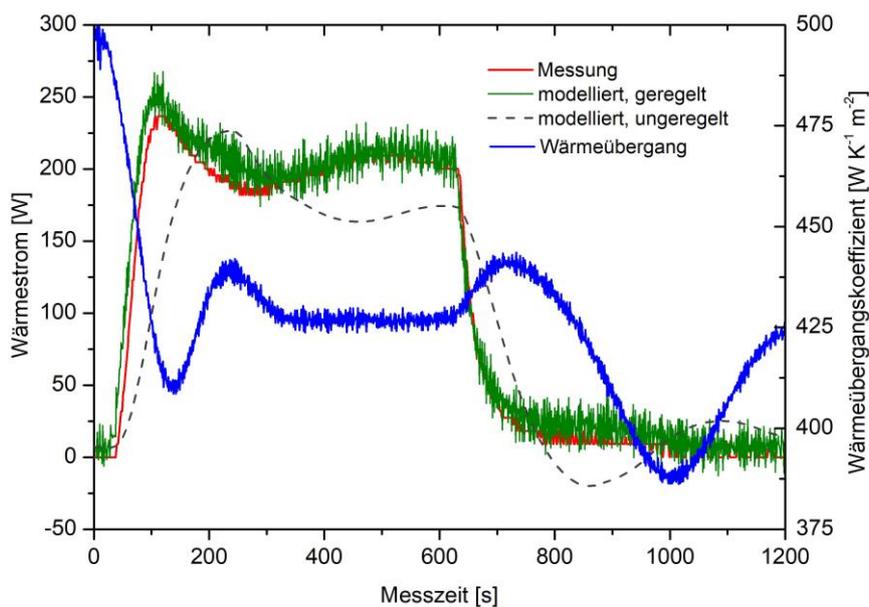


Abb. 147: Optimierung des Wärmeübergangskoeffizienten mittels PID-Regelung der Differenz zw. modellierter und gemessener Reaktortemperatur für das Reaktionssystem Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol (basiert auf den Versuchsreihen ES_M_OptV_5 u. ES_M_OptV_12)

Für die Versuchsreihe *Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol* sind die Ergebnisse der Optimierung in Tab. 128 im Anhang zusammengestellt. Für den Vergleich der Modellierung mit PID - Regler und klassisch mit konstanten Modellparametern werden beispielhaft die Testreihen ES_M_OptV_5 und ES_M_OptV_12 betrachtet. Zu diesem Zweck zeigt Abb. 146 die Wirkungsweise der Manteltemperaturanpassung bei Verwendung des modellbasierten Zustandsschätzers ohne (Ansatz 5) und mit Modellrückführung (Ansatz 12). Die blaue Kurve im Diagramm repräsentiert die Stellgröße $\Delta\vartheta_{Mantel}$. Der Verlauf der blauen Kurve zeigt deutlich, dass sich beim Zudosieren von Methanol ein thermisches Gleichgewicht zwischen dem konduktiven und dem reaktiven Wärmestrom im Reaktor einstellt. Die Stellgröße $\Delta\vartheta_{Mantel}$ bleibt daher während der Dosierung bei einem Wert von -0,3 K stehen. Anhand des Verlaufs der Stellgröße ist auch zu erkennen, dass sich kein Edukt während der Dosierung im Reaktor akkumuliert, sondern kontinuierlich abreagiert. Der Unterschied zwischen der modellierten und gemessenen Reaktortemperatur ohne optimierte mittlere Manteltemperatur ist beachtlich. Hierbei kann eine mittlere Abweichung der Residuen $s_R(\vartheta_R)$ von über 1,4 K beobachtet werden. Durch die Optimierung des Wärmeübergangskoeffizienten (siehe Abb. 147) kann der modellierte Prozesswärmestrom (grüne Linie) gegenüber der Sollkurve (rote Linie) sehr gut reproduziert werden. Der mittlere Fehler $s_R(\dot{q}_R)$ bei einem Wert von 13 Watt ist im Vergleich zu den auftretenden Wärmeströmen gering. Für die Berechnung des thermischen Umsatzes ergibt sich daher nur ein Fehler von 1,6%. Weiterhin zeigt Abb. 147, dass der Startwert für den Wärmedurchgangskoeffizienten von $500 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ zu hoch eingestellt wurde. Aufgrund des Einflusses der Stellgröße $\Delta(k_w)_{R\rightarrow M}$ stellt sich dieser daher während der Reaktion zwischen 400 und $450 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ein.

In diesem Kapitel wurde der Einsatz eines PID - Reglers zur Optimierung der mittleren Manteltemperatur und des Wärmeübergangskoeffizienten im Prozessmodell des modellbasierten Zustandsschätzers untersucht. Zu diesem Zweck wurden Stellgrößen zur Optimierung des modellierten Prozesswärmestroms und der Reaktortemperatur durch Überwachung der Regelabweichung zwischen modellierter und gemessener Reaktortemperatur in das Prozessmodell zurückgeführt. Gute Ergebnisse konnten bei der Anpassung des systematischen Fehlers bei der Berechnung der mittleren Manteltemperatur erzielt werden. Weiterhin ist es gelungen, den Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperaturänderung im Reaktor und der stofflichen Veränderung der Reaktionsmasse korrekt zu modellieren. Dabei konnten Prozesswärmeströme mit einer mittleren Abweichung von 5 - 10 Watt gegenüber dem analytisch bestimmten Sollwert beobachtet werden. Daraus ergeben sich Abweichungen bei der Berechnung des thermischen Umsatzes von weniger als 2%.

10.2.4 Einsatz des Zustandsschätzers zur Optimierung der spezifischen Produktivität

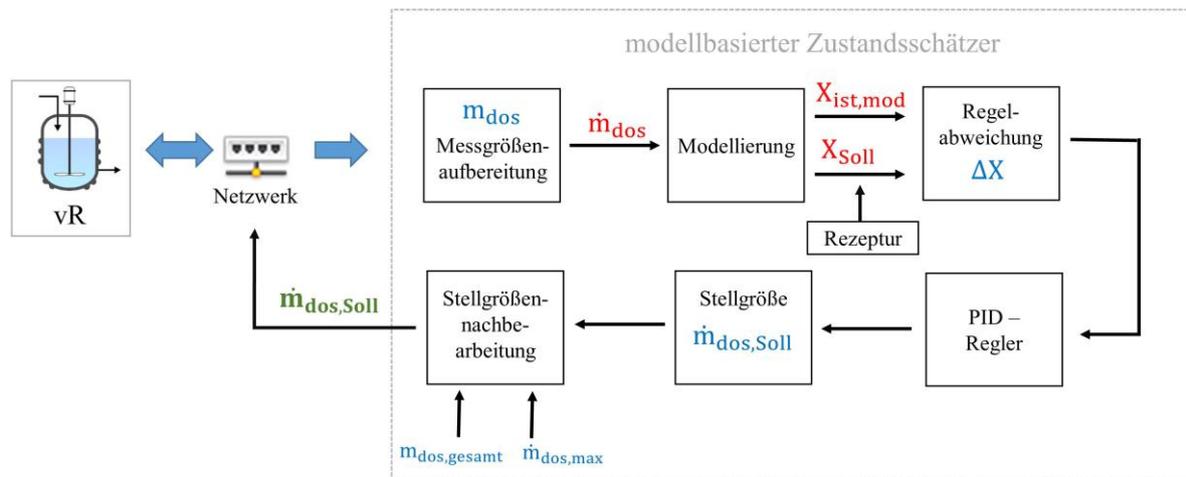


Abb. 148: Regelkreis für die Steuerung der Dosierrate im vR und Überwachung der Umsatzgeschwindigkeit mittels PID - Regler

In diesem Kapitel wird die Funktionsweise des modellbasierten Zustandsschätzers in Verbindung mit der Rückführung von Regelgrößen in das virtuelle Reaktionskalorimeter explizit untersucht, um die spezifische Produktivität "Raum-Zeit-Ausbeute" eines semibatch - Ansatzes zu optimieren. Hierzu werden im Modul „Prozesssteuerung“ in der Ablaufsteuerung des modellbasierten Zustandsschätzers (siehe Abb. 132) zwei voneinander unabhängig wirkende Regelkreise installiert. Der erste Regelkreis hat die Aufgabe anhand einer vorgegebenen Umsatzkurve $X_{Soll}(t)$ den Massenstrom $\dot{m}_{dos,Soll}$ der Dosierpumpe im vR zu regeln. Dies erfolgt durch Überwachung der Regeldifferenz ΔX zwischen dem modellierten thermischen Umsatz $X_{ist,mod}$ und den durch die Rezeptur zum Zeitpunkt t vorgegebenen Umsatz. Mit Hilfe eines PID - Reglers (siehe Abb. 148) wird nun aus der Regeldifferenz ΔX die Stellgröße $\dot{m}_{dos,Soll}$ ermittelt. Mittels einer Stellgrößennachverarbeitung wird die ermittelte Stellgröße überprüft, um sicherzustellen, dass ein maximaler Dosierstrom (im aktuellen Beispiel 10 g/min) nicht überschritten wird. Weiterhin setzt das Unterprogramm $\dot{m}_{dos,Soll}$ auf Null, wenn laut Rezeptur die Gesamtmenge des Edukts $m_{dos,gesamt}$ der Vorlage zugeführt wurde. Anschließend wird die kontrollierte Stellgröße über das Netzwerk an den Messrechner (vR) übermittelt und dort weiterverarbeitet (siehe Kapitel 9.1.3).

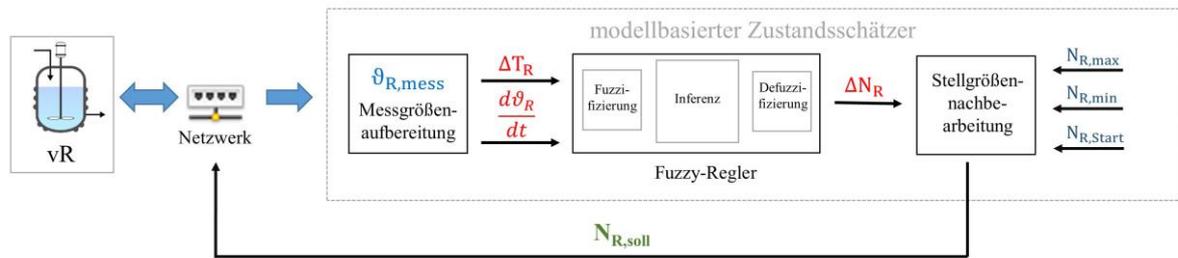


Abb. 149: Regelkreis für Steuerung der Rührerdrehzahl im vR zur Optimierung des konduktiven Wärmestromes zwischen Reaktionsmasse und Innenmantel mittels Fuzzy - Regler

Der zweite Regelkreis, hier in Abb. 149 dargestellt, steuert die Drehzahl des Rührermotors im virtuellen Reaktionskalorimeter. Hierzu wird ein Fuzzy - Regler auf Basis der im Kapitel 10.1 vorgestellten Thermostaten - Simulation verwendet. Zunächst wird aus der übermittelten Reaktortemperatur $\vartheta_{R,mess}$ in einem Unterprogramm „Messgrößenaufbereitung“ die Eingangsparameter Solltemperaturdifferenz ΔT_R und die zeitliche Änderung der Temperatur im Reaktor $d\vartheta_R/dt$ berechnet. Mittels vordefinierten linguistischen Termen wird nun im Fuzzy - Reglerkern in Abhängigkeit der Eingangsgrößen mittels Defuzzifizierung die Stellgröße ΔN_R ermittelt. Diese wird nun im Unterprogramm „Stellgrößennachbearbeitung“ unter der Berücksichtigung des festgelegten Arbeitsbereiches des Rührermotors angepasst und über das Netzwerk als $N_{R,soll}$ an die Steuereinheit des Rührermotors im vR übermittelt. Aufgrund des von den Strömungsverhältnissen abhängigen Wärmewiderstandes zwischen Innenmantel und Reaktionsmasse beeinflusst die Drehzahl des Rührers nun den konduktiven Wärmestrom.

Tab. 59: Dosierstrategie zur Optimierung der Versuchsführung der semibatch Reaktion Essigsäureanhydrid mit Methanol (säurekatalysiert)

Ansatz	ϑ_{Soll} [°C]	m_{dos} (MetOH) [g]	$\dot{m}_{dos,Start}$ [g/min]	Dosierzeit [s]	Umsatzzeit Soll [s] X=99,9%	Umsatzzeit Ist [s] X=99,9%	RZA [g L ⁻¹ h ⁻¹]
1	35,0	50,0	5,00	600	700	1800	243,4
2	45,0	50,0	5,00	600	700	1200	364,7
3	35,0	50,0	6,00	500	600	1900	230,3
4	35,0	50,0	7,00	400	500	1750	250,1
5	45,0	50,0	7,00	480	500	800	547,1
6	45,0	100,0	6,00	950	1000	1300	673,3
7	45,0	100,0	7,00	850	900	1200	729,4
8	45,0	100,0	8,00	750	800	1300	673,3

Vorlage Essigsäureanhydrid: 541,25 g, Zugabe von 1 g konz. Schwefelsäure
 $V_{Reaktor,eff} = 0,950 \text{ L}$

Zur Optimierung der spezifischen Produktivität (RZA) werden nun auf Basis der in Tab. 59 aufgelisteten Rezepturen für das Reaktionssystem Essigsäureanhydrid mit Methanol verschiedene Dosierprofile reaktionskalorimetrisch vermessen und mittels modellbasiertem Zustandschätzer überwacht und geregelt. Aufgrund des thermischen Verhaltens des untersuchten Reaktionssystems wurden die Dosierraten und -zeiten so gewählt, dass bei aktiver Kühlung die

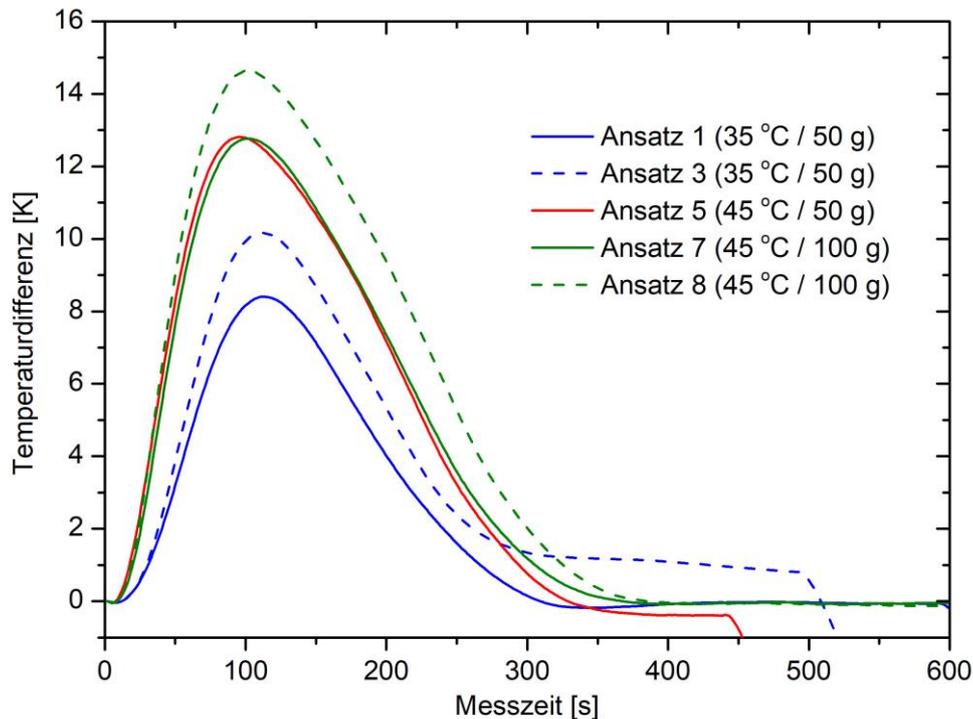


Abb. 150: Maximale Temperaturdifferenzen zwischen Soll- und Reaktortemperatur für die Versuchsansätze zur Optimierung der spezifischen Produktivität (vgl. Tab. 59)

Reaktortemperatur maximal 5 °C unterhalb der Siedetemperatur von Methanol ($\vartheta_b = 64,7 \text{ °C}$) liegt. Dazu sind in Abb. 150 für fünf ausgewählte Ansätze die Temperaturdifferenzen zwischen der Soll- und der Reaktortemperatur dargestellt. Den größten Temperaturhub besitzt demnach der Ansatz 8 mit 15 K. Bei den vorliegenden Ansätzen wird daher die kritische Temperatur nicht überschritten. Um die Versuchsreihe mit der besten Raum - Zeit - Ausbeute qualitativ abzuschätzen, wird nun die spezifische Produktivität gemäß folgender Formel berechnet [44]:

$$RZA = \frac{m(\text{Ester})}{V_{\text{Reaktor,eff}} \cdot \text{Umsatzzeit}} \quad \text{Gl. 10.3}$$

Obwohl der experimentelle Ansatz 5 mit 800 Sekunden die schnellste (Ist) Umsatzzeit liefert, weist der Ansatz 7 die höchste spezifische Produktivität auf. Exemplarisch für diesen Ansatz soll nun die Wirkungsweise der beiden Regelkreise auf den thermischen Umsatz diskutiert werden. Um die Wirkungsweise der Stellgröße $\dot{m}_{\text{dos,Soll}}$ auf den Verlauf des modellierten thermischen Umsatzes entlang der Sollkurve $X_{\text{Soll}}(t)$ zu überprüfen, ist in Abb. 151 X_{herm} gegen die Messzeit t aufgetragen:

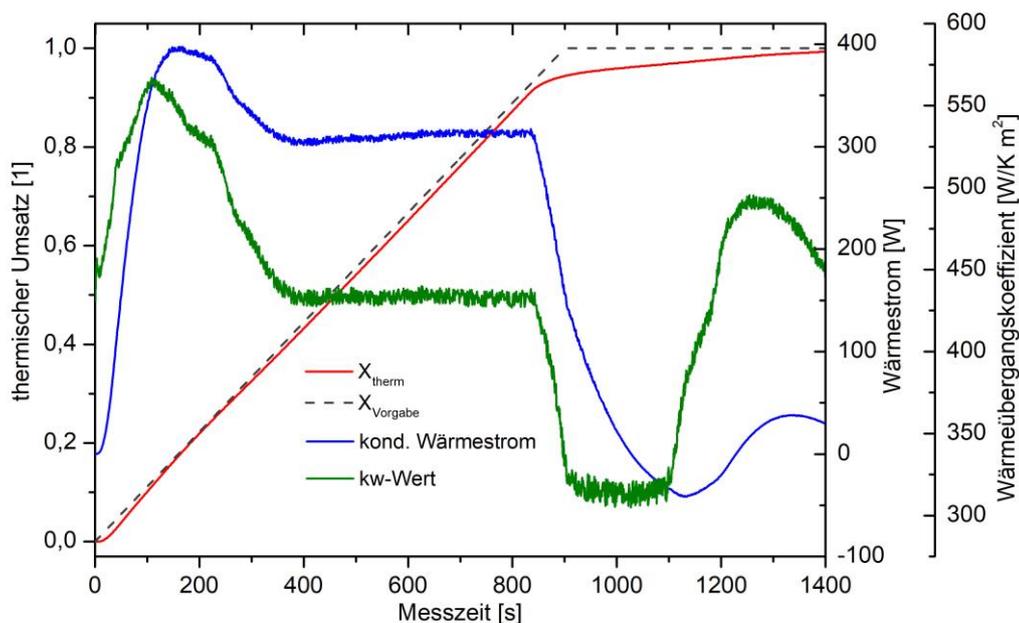


Abb. 151: Darstellung des thermischen Umsatzes, des kond. Wärmestromes und dem Verlauf der Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Messzeit für den Versuchsansatz 7 zur Optimierung der spezifischen Produktivität

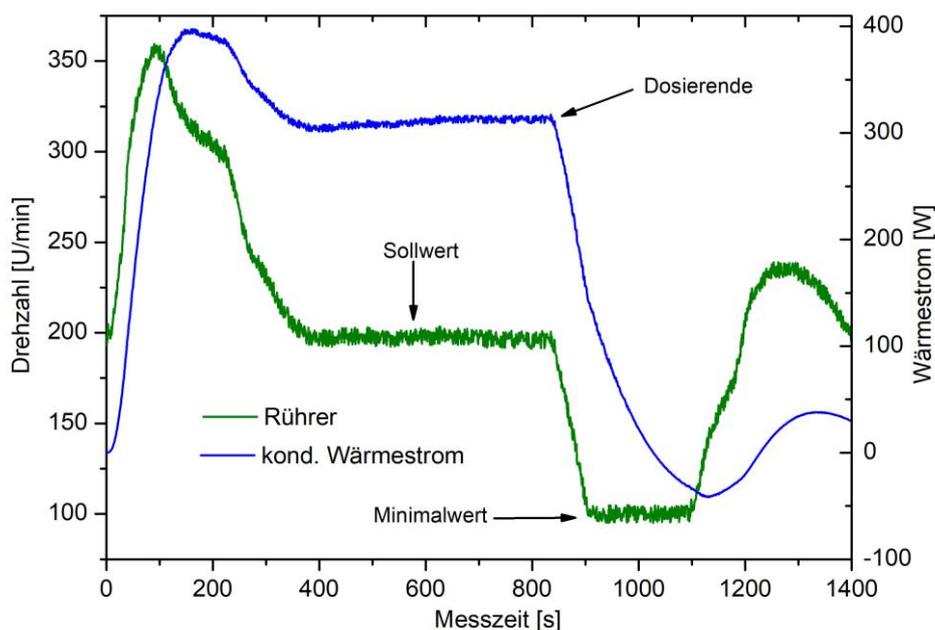


Abb. 152: Darstellung der Rührerdrehzahl und des konduktiven Wärmestromes in Abhängigkeit der Messzeit für den Versuchsansatz 7 zur Optimierung der spezifischen Produktivität

Das Diagramm zeigt, dass sich der thermische Umsatz entlang der Sollwertkurve parallel und nahezu äquidistant bewegt. Geringe Abweichungen in den Kurven ergeben sich jedoch zum einen aus der Trägheit des PID - Reglers und zum anderen aus der Akkumulation von Edukt in der Reaktionsmasse. Dies macht sich besonders beim Abschalten der Dossierung bemerkbar. Zu diesem Zeitpunkt reagiert das Edukt nicht mehr linear (kein Gleichgewicht mehr zwischen dosiertem und umgesetztem Edukt) sondern exponentiell ab. Die Abklingzeit der Reaktion kann zwar durch weitere Erhöhung der Solltemperatur beschleunigt werden, dies würde jedoch

zu einer Verlängerung der Einstellung der Basislinie führen. Abb. 152 zeigt nun die Rührerdrehzahl in Verbindung mit der Änderung des konduktiven Wärmestroms während der Messung. Anhand der grünen Linie erkennt man deutlich eine Korrelation zwischen der Zunahme der Rührerdrehzahl und des konduktiven Wärmestromes. Neben der Verringerung des Widerstandes durch Vergrößerung der laminaren Strömung, kann zu Beginn der Reaktion durch Erhöhung der Rührergeschwindigkeit eine bessere Durchmischung des Reaktionsmediums stattfinden. Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtes ab 400 Sekunden wird die Rührerdrehzahl wieder auf den Sollwert von 200 U/min eingeregelt. Aufgrund der Trägheit des Thermostats sinkt die Reaktortemperatur nach Beendigung der Dosierung deutlich unter die Solltemperatur. Damit der Fuzzy - Regler in diesem Falle die Rührerdrehzahl nicht vollständig auf null absenkt, ist im Programm eine minimale Rührerumdrehung eingestellt (100 U/min). Bei niedrigen Rührerdrehzahlen besteht jedoch die Gefahr, dass sich im Reaktor Totzonen bilden und sich nicht umgesetztes Edukt ansammelt. Da jedoch die Dosierung abgeschlossen ist, ist es wahrscheinlich, dass sich nur eine niedrige Konzentration an Edukt in der Reaktionsmasse befindet.

In diesem Kapitel wurde der modellbasierte Zustandsschätzer in Verbindung mit der Prozessmessgröße des thermischen Umsatzes für die Überwachung und Regelung der Dosierung eines Eduktes im semibatch - Versuch eingesetzt. Durch die Installation zweier unabhängig arbeitender Regelkreise konnte während des Dosiervorganges der zeitliche Umsatz der Reaktion entlang einer vorher festgelegten Sollkurve eingestellt werden. Gleichzeitig konnte durch den Einsatz eines Fuzzy - Reglers die Rührerdrehzahl des Reaktors so gesteuert werden, dass sich der konduktive Wärmestrom während der Reaktion an den Temperaturverlauf im Reaktor anpasst. So wurde erreicht, dass sich nach einer kurzen Anlaufphase ein thermisches Gleichgewicht zwischen der abgegebenen und der zugeführten Wärmeenergie im Reaktor einstellen kann.

10.2.5 Einsatz des Zustandsschätzers zur Überwachung gewünschter Produkteigenschaften

Der Polymerisationsgrad der radikalischen Lösungspolymerisation von MMA in Toluol kann über die Monomer- und Initiatorkonzentration sowie durch die Reaktionstemperatur beeinflusst werden [184]. Voraussetzung hierfür ist, dass das Bodenstein'sche Quasistationaritätsprinzip für die Modellierung der reaktiven Zwischenverbindung PMMA_{n+1}^* gilt. Über die Bruttobildungsgeschwindigkeit der Polymere r_{Br} (siehe Gl. 9.83) kann daher der Einfluss der Steuergrößen zur Einstellung des Polymerisationsgrades \bar{P}_n abgeleitet werden. Demnach ist die Bruttobildungsgeschwindigkeit r_{Br} direkt proportional zur Monomerkonzentration $[M]$. Weiterhin lässt sich nach BODENSTEIN ableiten, dass sich die Initiatorkonzentration $[I]$ umgekehrt proportional zur Bildungsgeschwindigkeit der Polymerketten verhält:

$$r_{Br} = \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \quad \text{Gl. 10.4}$$

Über das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums k_p zum Kettenabbruch k_t lässt sich der Einfluss der Reaktionstemperatur während der Polymerisation herleiten. Somit gilt, dass über die Arrhenius - Beziehung r_{Br} umgekehrt proportional zur Temperatur T ansteigt:

$$r_{Br} \sim e^{(E_{a,p} - E_{a,t}) / R \cdot T} \quad \text{Gl. 10.5}$$

Für die technische Umsetzung der Molmassenregelung während der Lösungspolymerisation im semibatch - Betrieb kann daher die modellierte Prozessgröße \bar{P}_W verwendet werden:

$$\bar{P}_W = \frac{\bar{M}_W}{M_0} \quad \text{Gl. 10.6}$$

Darin bedeuten:

\bar{P}_W : gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad [1]

\bar{M}_W : gewichtsmittlere Molmasse [g/mol]

M_0 : Molmasse der Monomereinheit [g/mol]

Um nun die Prozessgröße \bar{P}_W während der Dosierung auf den gewünschten Sollwert zu regeln, werden der Massenstrom des Initiators sowie die Reaktortemperatur als Stellgröße mittels P - Regler in einem Bereich von 1,0 bis 3,0 g/min bzw. von 65 bis 75 °C variiert. Hierzu wird im modellbasierten Zustandsschätzer im Modul „Prozesssteuerung“ eine Regelstrecke zur Überwachung des Polymerisationsgrades \bar{P}_W installiert (siehe Abb. 153). Über die Netzwerk-anbindung werden die Stellgrößen $\dot{m}I_{dos,Soll}$ und $\vartheta_{R,Soll}$ an das virtuelle Reaktionskalorimeter übermittelt. Der Massenstrom des Monomers wird während der Dosierphase (Phase II) ebenfalls durch den modellbasierten Zustandsschätzer gesteuert. Es folgt jedoch keine Rückführung,

sondern nur eine Veränderung der Dosierrate des Monomer / Lösungsmittelgemisches. Insgesamt wurden drei Versuchsansätze mit einem vorgegebenen Polymerisationsgrad \bar{P}_W von 30 bis 50 untersucht. Eine Übersicht der Rezepturen ist im Anhang in Tab. 129 hinterlegt.

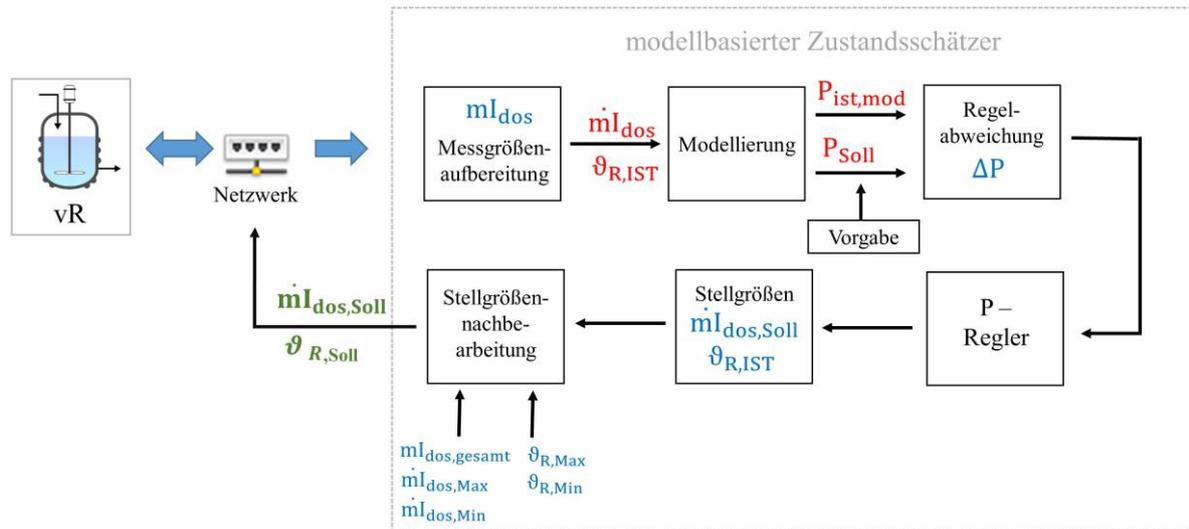


Abb. 153: schematische Darstellung der Regelung der Initiatorzugabe und Reaktortemperatur mittels P-Regler während der semibatch-Dosierung zur Einstellung des gewünschten massenmittleren Polymerisationsgrades

Vor Beginn der Versuchsansätze wurden zunächst aber durch die Veränderung des Proportionalitätsbeiwertes K_p mittels Schwingungsversuches nach ZIEGLER und NICHOLS [81] geeignete Werte für die Regelstrecke des eingesetzten P-Reglers ermittelt. Hierzu wurde K_p in einem Bereich von 0,1 bis 2,0 variiert und die Regelabweichung Δx gegen die Zeit aufgetragen:

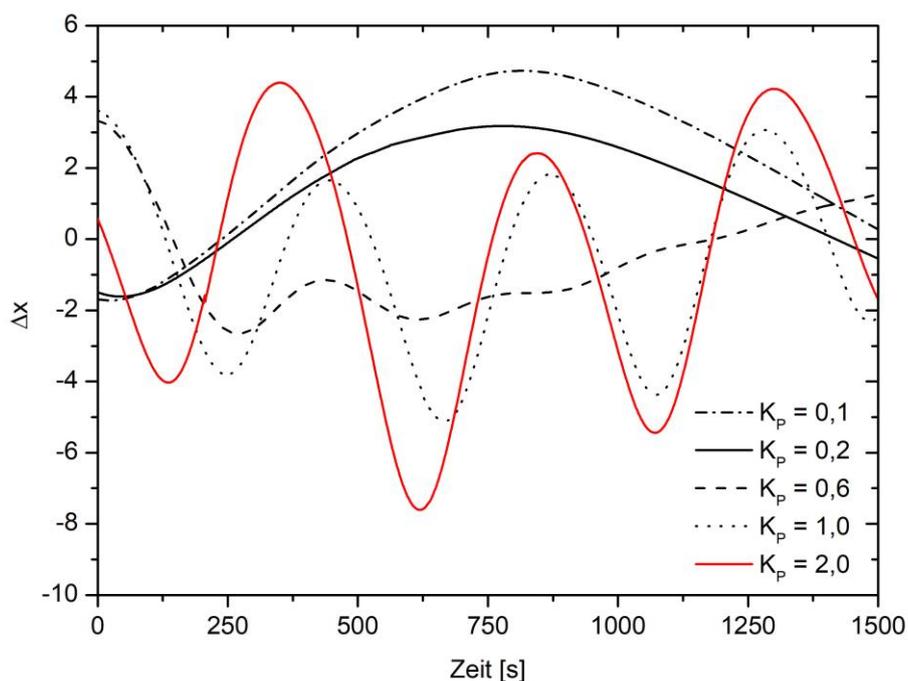


Abb. 154: Schwingungsversuch nach Ziegler und Nichols zur Ermittlung des kritischen Proportionalbeiwertes K_{krit}

Für $K_{krit} = 1,0$ erhält man eine ungedämpfte Schwingung im Arbeitsbereich des P - Reglers. Nach den TAKAHASI - Einstellregeln [185] ergibt sich daraus ein Proportionalitätsfaktor von $K_P = 0,6$. Um eine Überschwingung der Steuergrößen zu vermeiden, wird der P - Regler zur Überwachung des Polymerisationsgrades erst 8 Minuten nach Dosierstart über den modellbasierten Zustandsschätzer zugeschaltet. Der Ablauf der Polymerisationsreaktion kann daher in drei Phasen aufgeteilt werden:

- Phase I: Start der Reaktion. Monomer und Initiator werden mit konstantem Massenstrom in den Reaktor eingetragen. Die Regelabweichung ΔP wird nicht überwacht.
- Phase II: Der modellbasierte Zustandsschätzer übernimmt die Regelung der Initiator - Zugabe und der Reaktortemperatur im virtuellen Reaktionskalorimeter. Weiterhin wird das Erreichen der Gesamtmengen an Monomer, Lösemittel und Initiator überwacht.
- Phase III: Der modellbasierte Zustandsschätzer schaltet nach Erreichen der Rezepturvorgabe die Dosierung ab und regelt nur noch die Reaktortemperatur nach. Beim Erreichen des Umsatzes von $X = 90\%$ wird der Versuch beendet.

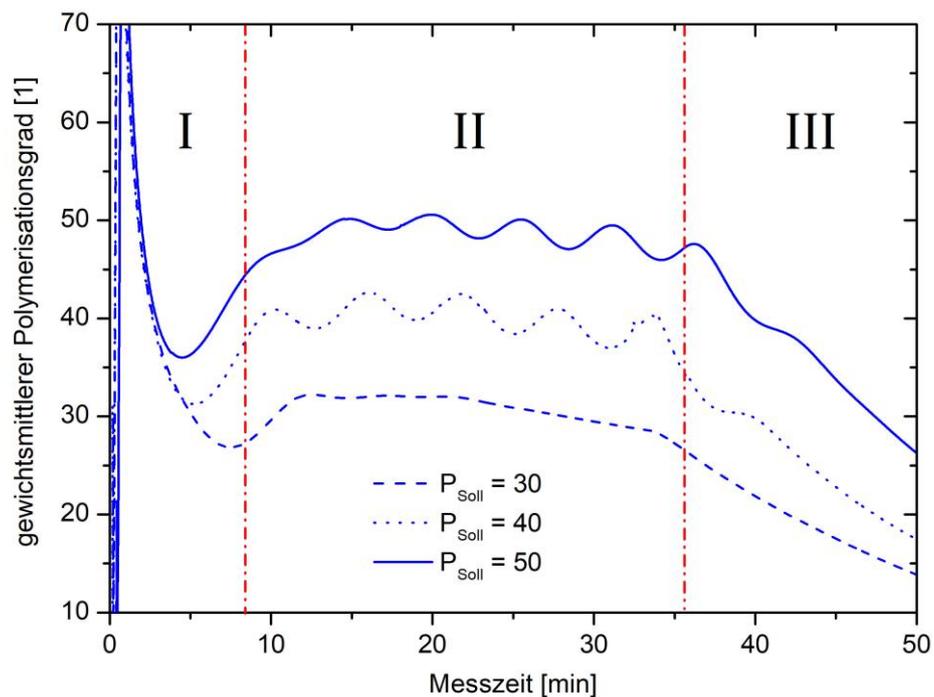


Abb. 155: Gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad in Abhängigkeit der Messzeit und Reaktionsphasen für die untersuchten Modellansätze P_{Soll} 30 bis 50

In Abb. 155 ist der Verlauf des modellierten gewichtsmittleren Polymerisationsgrades in Abhängigkeit der Reaktionsphasen dargestellt. Hierbei ist gut zu erkennen, dass die Überwachung der Regelabweichung ΔP in Phase II zu der gewünschten Führungsgröße $\bar{P}_{W,Soll}$ führt. Allerdings ist auch zu erkennen, dass die Wahl des K_P - Wertes für den Reaktionsansatz mit massenmittleren Polymerisationsgraden von 40 und 50 zu einer leichten Überschwingung der Regel-

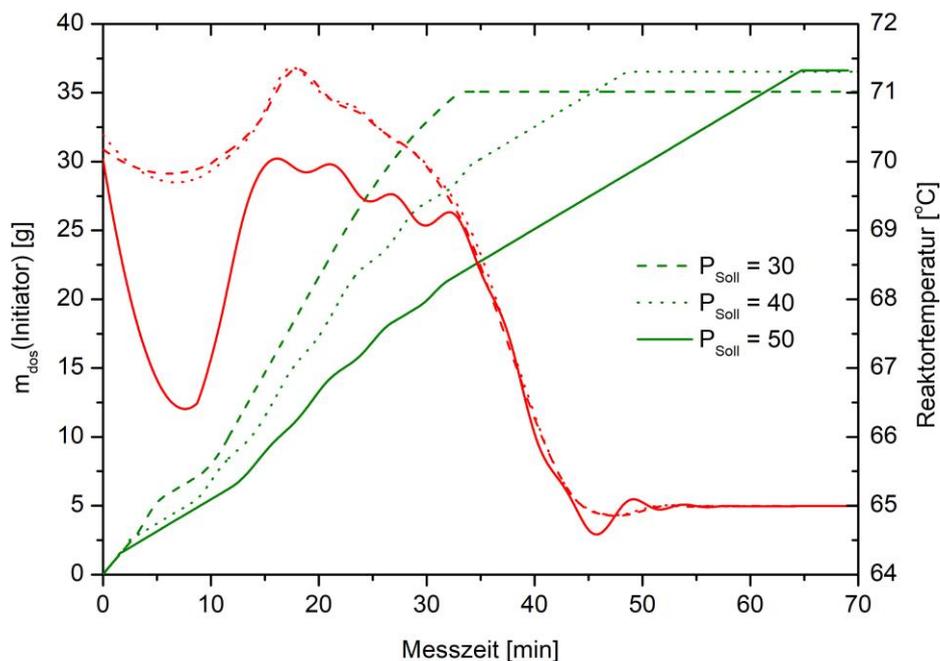


Abb. 156: Dosiermenge des Initiators und Reaktortemperatur in Abhängigkeit der Führungsgröße \bar{P}_W für verschiedene Reaktionsansätze bei der zustandsgeschätzten Polymerisation von MMA in Toluol

größe führt. Ursache hierfür könnte der Einfluss der Dosierrate des Monomers während der Reaktionsphase II sein. Da die Monomerkonzentration ebenfalls den Polymerisationsgrad beeinflusst (siehe Gl. 10.4), wirkt sich diese als Störgröße auf die Regelstrecke aus. Da alle drei Einflussgrößen gleichzeitig die Höhe der Bruttobildungsgeschwindigkeit r_{Br} verändern, wäre der Ersatz des P - Reglers durch eine Fuzzy - Regelung zu überlegen. Durch diesen Reglertyp könnte man die Korrelationen zwischen den drei Steuergrößen deutlich besser berücksichtigen. In Abb. 156 ist die Dosiermenge des Initiators und die Temperatur des Reaktors in Abhängigkeit der Reaktionszeit dargestellt. Die Einstellung des gewünschten Polymerisationsgrades während der Reaktionsphase II wird demnach durch die langsame Absenkung der Solltemperatur im Reaktor auf 65 °C ermöglicht.

Tab. 60: Vergleich der ermittelten Molmassen und Polymerisation für die Temperatur und Initiator geregelte Polymerisation von MMA in Toluol mittels modellbasierten Zustandsschätzer

Ansatz	Mw	M _N	\bar{P}_W	Q	t _{Umsatz}	t _{Umsatz}
	X = 25 % [g/mol]	X = 25 % [g/mol]	X = 25 % [1]	X = 25 % [1]	X = 25 % [min]	X = 50 % [min]
P_MMA_30	3213	441	32,1	7,26	16,7	32,7
P_MMA_40	4011	466	40,1	8,61	18,4	34,2
P_MMA_50	4985	448	49,8	11,1	21,1	38,2

Weiterhin führt das schrittweise Anheben der Führungsgröße zu einer Verlängerung der Dosierdauer des Initiators. Dies hat wiederum eine Erhöhung der Umsatzzeit (siehe Tab. 60) zur Folge. Ebenso nimmt in der Reaktionsphase II die Polydispersität des gebildeten PMMA zu. Dies ist damit zu erklären, dass durch die Zunahme des Anteils an Toluol verstärkt Übertragungsreaktionen auf die Lösungsmittelmoleküle stattfinden und sich somit vermehrt kürzere Polymerketten bilden [186]. Ein zweiter Effekt zeigt sich in der Änderung der Radikalkonzentration nach Beendigung der Initiator dosierung (siehe Abb. 157). Durch die Verringerung der Initiatorkonzentration erfolgt zunehmend die Rekombination der Polymerradikale zu längerkettigen Polymeren. Weiterhin werden aufgrund des niedrigen Radikalausbeutefaktors immer weniger Kettenstartradikale PMMA_1^* gebildet. Somit sinkt der massenmittlere Polymerisationsgrad mit zunehmendem Umsatz. Das hat zur Folge, dass die Polydispersität des gelösten PMMAs in der Reaktionsphase III wieder abnimmt.

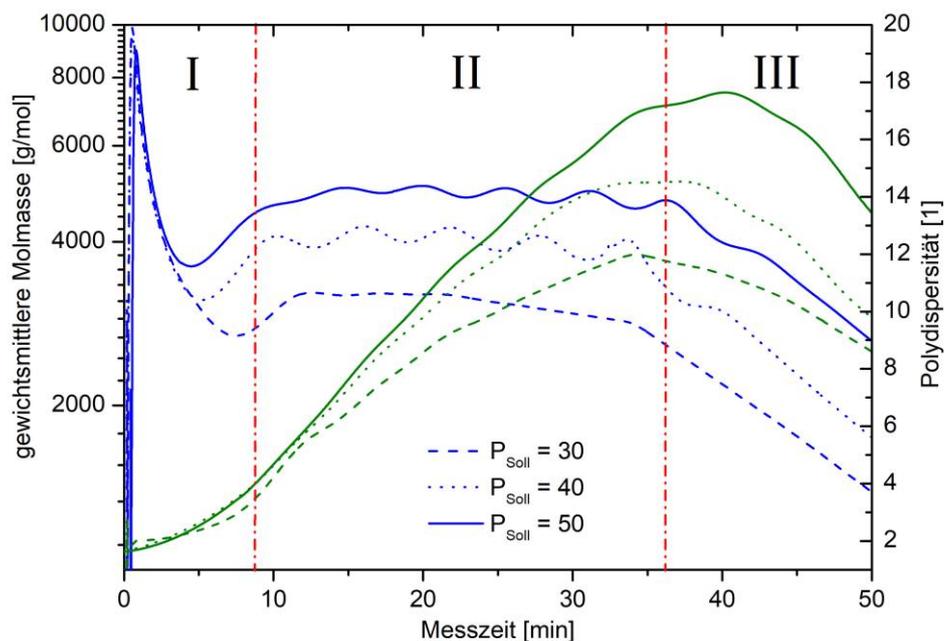


Abb. 157: Gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad im Vergleich zur Polydispersität Q für die untersuchten Modellansätze P_{Soll} 30 bis 50 in Abhängigkeit der Messzeit

In diesem Kapitel wurde der modellbasierte Zustandsschätzer in Verbindung mit der Prozessvariablen des massenmittleren Polymerisationsgrades zur Überwachung und Regelung einer Lösungsmittelpolymerisation von PMMA in Toluol als semibatch - Ansatz eingesetzt. Dabei konnte gezeigt werden, dass \bar{P}_W mittels eines P - Reglers durch Anpassung der Zugabe an Initiator und der Reaktortemperatur auf einen konstanten Sollwert einstellbar ist. Durch die Anpassung der Iterationsschritte während des Modellierungsprozesses in PREDICI[®] wurde außerdem sichergestellt, dass die Messdaten des virtuellen Reaktionskalorimeters mit einer geringen Zeitverzögerung von weniger als 500 ms verarbeitet werden konnten.

11 Ausblick

Ausgehend von der Untersuchung und Modellierung verschiedener Reaktionssysteme konnte die Eignung der modellbasierten Zustandsschätzung basierend auf der Auswertung thermischer Daten während einer reaktionskalorimetrischen Messung nachgewiesen werden. Die erfolgreiche Etablierung der Anbindung der Modellierungssoftware PREDICI[®] an die Entwicklungsumgebung für Regler- und Steueraufgaben LabVIEW[®] war hierbei ein wichtiger Schritt für die erfolgreiche Konzeption des entworfenen Zustandsschätzers. Ziel dieser Arbeit war es auch, den Einfluss der Modellparameter auf die Güte der modellierten Prozessparameter zu untersuchen. Basierend auf der Entwicklung eines Prozessmodells zur Beschreibung des selbst entwickelten Laborreaktors SIMReakt V1 in Verbindung mit den verwendeten Reaktionssystemen wurde die Funktion des modellbasierten Zustandsschätzers zur Überwachung und Steuerung des Reaktionsprozesses erfolgreich angewendet. Abschließend werden nun mögliche Entwicklungsrichtungen für zukünftige Arbeiten im Bereich der modellbasierten Zustandsschätzung auf Basis reaktionskalorimetrischer Messungen vorgestellt:

- Zur weiteren Validierung und Untersuchung der Funktionsweise des modellbasierten Zustandsschätzers ist es erforderlich, das entwickelte System im Labormaßstab mit realen Messdaten in Verbindung mit dem Einsatz einer reglergesteuerten Prozessführung zu untersuchen. Sinnvoll wäre es hierbei, die, in Kapitel 9.1.3 beschriebene Ablaufsteuerung zur Regelung und Steuerung des reaktionskalorimetrischen Messprozesses mit dem modellbasierten Zustandsschätzer zu verknüpfen. Empfehlenswert ist auch der Einsatz des Zustandsschätzers in Verbindung mit anderen Reaktoren und Betriebsarten (z.B. mit dem Hochschulkalorimeter CalWin) zu erproben. Dazu sollten die Einflüsse von Prozessmodifizierungen, wie z.B. die Zudosierung von Edukten und Lösemitteln sowie das Verändern der Solltemperatur auf die Güte der modellierten Prozessparameter weiterführend erforscht werden. Darüber hinaus könnten detaillierte Untersuchungen, bei denen die Modellparameter wie der reaktorseitige Wärmeübergangskoeffizient und die Wärmekapazität der Reaktionsmasse systematisch variiert werden, zu einem tieferen Verständnis des entwickelten Prozessmodells führen. Eine weitere interessante Variante ist die Anpassung der kinetischen Parameter im Reaktionsmodell während einer laufenden kalorimetrischen Messung. Dabei könnte untersucht werden, welche Auswirkungen die Modellrückführung der kinetischen Parameter auf die quantitative Identifizierbarkeit des Prozessmodells hat. Erste brauchbare Ansätze der Modellrückführung konnten hierbei im Kapitel 10.2.3 am Beispiel zweier einfacher Testreaktionen aufgezeigt werden.

- Für den Einsatz von P - bzw. PID - Reglern innerhalb des modellbasierten Zustandsschätzers zur Regelung und Überwachung von Feedströmen und Solltemperaturen wäre die Optimierung der Reglerparameter wünschenswert. Als besonders schwierig hat sich hierbei die Implementierung eines P - Reglers für die Regelung des massenmittleren Polymerisationsgrades bei der Lösungsmittelpolymerisation von MMA in Toluol erwiesen (siehe Kapitel 10.2.5). Hierbei ist es nur unzureichend gelungen, durch die Auswahl eines geeigneten Proportionalitätsbeiwertes die gewünschte Regelgröße schwingungsfrei einzustellen. Weiterhin konnten aufgrund der Komplexität des Reaktionssystems nicht alle erforderlichen Stellgrößen durch den eingesetzten P - Regler überwacht werden. Als sehr aussichtsreiche Alternative für den Einsatz von Proportionalreglern würden sich hierbei Fuzzy - Regler anbieten. Durch die Definierung von linguistischen Variablen könnten mit einer Fuzzy - Regelung komplexere und nichtlineare Regelungsaufgaben umgesetzt werden. Dadurch würde es gelingen, auch entgegenwirkende Einflüsse von Stellgrößen auf die Kinetik eines Reaktionssystems anhand der Fuzzy - Regelung angemessen nachzubilden. Nachteilig ist allerdings der recht große zeitliche Aufwand, um alle Fuzzy - Mengen zu definieren und diese mit den Eingangs- und Ausgangsgrößen zu verbinden. Erste nützliche Ansätze für den Einsatz eines Fuzzy - Reglers wurden in dieser Arbeit durch die Nachbildung der Thermostatregelung im virtuellen Reaktionskalorimeter gemacht (siehe Kapitel 10.1). Durch den Einsatz des Fuzzy System Designers in LabVIEW® war es hierbei möglich, einen Fuzzy - Controller unkompliziert in die Reaktor - Ablaufsteuerung zu integrieren.
- Mit der Entwicklung und Erprobung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten modellbasierten Zustandsschätzers ist es gelungen, die Prozessparameter wie Reaktortemperatur, thermischen Umsatz und Konzentrationsverläufe online direkt zu visualisieren. Es ist nun möglich, unmittelbar und detailliert zu studieren, welche Auswirkungen die Änderung von Temperaturen und Dosierströmen auf die Kinetik und Thermodynamik des modellierten Reaktionssystems hat. Eine Erweiterung der online - Überwachung der Reaktion stellt hierbei die prädiktive Zustandsschätzung dar. Dies würde es ermöglichen, die Auswirkungen der Änderung von Stellgrößen auf den zukünftigen Verlauf der Wärmetönung und Umsatzgeschwindigkeit der Reaktion zu untersuchen. Ebenso ist denkbar, bei Polymerreaktionen die Auswirkung auf die Produktqualität (z.B. Molmassenverteilung) bei Veränderung der Rezeptur zu beurteilen. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Analyse von Störfällen, die beispielsweise durch Ausfall der Mantelkühlung oder des Rührers auftreten können. Durch die prädiktive Zustandsschätzung könnte hierbei ermittelt werden, ob sich der Störfall negativ auf die Beherrschbarkeit der Reaktion (run away) auswirkt. Um das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Prozessmodell für die prädiktive Zustandsschätzung einzusetzen, müssten die Latenzzeiten zwischen eingehenden Messgrößen und modellierten Prozessgrößen deutlich verringert werden. Je nach Modellkomplexität liegen diese momentan zwischen

500 bis 900 ms bei einem Messintervall von einer Sekunde. Dafür wäre eine Anpassung des Prozessmodells in PREDICI® notwendig, um den Rechenaufwand zwischen jedem Iterationsschritt zu verringern. Dabei wäre zu untersuchen, welche Auswirkungen die Anpassung auf die quantitative Identifizierbarkeit des Prozessmodells in der prädiktiven Zustandsschätzung hat.

12 Anhang

12.1 Geräteverzeichnis

12.1.1 isothermes Reaktionskalorimeter SimREACT V1

<i>Reaktor:</i>	SFS 28266, Leihgabe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, No. 721 / 154 766, zugelassen bis 60 bar und 250 °C Material: X 5 CrNi 18-10 (nichtrostender- und säurebeständiger Stahl) Volumen: 950 ml Wandstärke: 3 mm Gewicht: 4640 g (ohne Einbauten)
<i>Deckel:</i>	Material: X 5 CrNi 18-10 (nichtrostender- und säurebeständiger Stahl) Gewicht: 2997 g (mit Schraubgewinde) Einbauten: magnetische Rührerkupplung, verschraubt (1363 g) Revisionsöffnungen mit Schraubgewinde für Sensoren, Heizpatrone und Dosierventil
<i>Rührwerk:</i>	Modell: IKA® Euro-ST P CL Leistung: 130 Watt bei 50 bis 2000 min ⁻¹ Regelung: digital durch stufenlosen Regler
<i>Rührer:</i>	zweiblättriger Zentrifugalrührer, Durchmesser 5 cm 6 mm Rührwelle, Material: Edelstahl, Gewicht: 268 g Überwachung der Drehzahl mittels digitalen Drehzahlmessgerät (Hall-Sensor), Drehzahlmessgerät an Messrechner angebunden
<i>Thermostat:</i>	Haake® F6-B5 Badthermostat Arbeitstemperaturbereich: 20 - 250 °C (mit Wasserleitungskühlung) Temperaturkonstanz: ± 0,01 K Heizleistung: 2000 Watt Pumpe: Druck- und Förderstrom maximal 20 l/min Badinhalt: 4,5 l Temperiermedium: demineralisiertes Wasser Steuerung: intern (Fuzzy – Regler), extern über serielle Schnittstelle
<i>Netzteil:</i>	Voltcraft®, PPS – 16005 (geregelt Digital – Netzteil) Leistung: 360 Watt, Ausgangsspannung: 0 - 36 Volt, DC, Auflösung: 5 mV Ausgangsstrom: 0 – 10 Ampere, DC Regelung: intern, extern über USB – Schnittstelle, externe Proportionalregelung

- Heizpatrone:* Material: Heizpatrone im Edelstahlmantel, Keramikern, Heizdraht aus Nickel, Firma Watflow Europe, Gewicht = 100,4 g
Abmessung: Durchmesser 10 mm, Länge 200 mm
Heizleistung: max. 70 Watt bei 35 Volt
beheizte Fläche: 7 cm² (Ø 10 mm x 20 mm)
- RTD:* PT100 - Klasse A - Widerstandsthermometer, 4 Leiter, Edelstahl 316
Messbereich: -50 °C - 200 °C, Durchmesser 1 mm, Länge 50 - 200 mm
Grenzabweichung: $\pm (0,15 + 0,002 \cdot |\vartheta|)$ (DIN IEC 751)
- Thermoelemente:* Typ K, Klasse 1 (NiCr-Ni)
Messbereich: -40 °C - 1000 °C
Grenzabweichung: $\pm (0,5 + 0,0040 \cdot |\vartheta|)$
- Dosierpumpe:* Magnetmembranpumpe Fa. Prominent[®] Gamma G/4b, Typ 1000
Dosierkopf: Edelstahl 1.4571 (SS).
Dosierleistung: 0,20 l/h, max. Gegendruck 10 bar, bei 120 Hüben/min
Förderleistung: 0,036 ml/Hub
Saughöhe: max. 1,5 Meter
Ansteuerung: Proportionalsteuerung über Spannungseingang
0 - 10 Volt
- Durchflussmesser:* Modell: FT2 Flowmeter, RS-Components 511-3909, Messinggewinde
Durchflussrate: 0,60 bis 10,0 l/min
Betriebstemperatur: -25 °C bis 125 °C, 15 bar
Messprinzip: Hall-Effekt-Turbinendurchflussmesser,
Abweichung $\pm 0,75$ % des Messwertes
Betriebsspannung: 5 bis 24 Volt DC, Steuerausgang: NPN
- Laborwaage:* Mettler-Toledo[®] B3001
Ablesbarkeit: 0,1 g
Höchstlast: 3100 g
Kommunikation: via serielle Schnittstelle,
Protokoll: MT-SICS 2 R standard version 2.3x
- Messwandler:* **ND-6520** von Adlink (Nudam[®]), Schnittstellenkonverter
Typ: RS232 zu RS-422/RS-485, Datenrate 115,2 kb/s
ND-6013 von Adlink (Nudam[®]), Temperaturmessung PT100
Typ: 3 Kanal AD-Wandler für Widerstandsthermometer,
2-,3- oder 4 Draht
Auflösung: 0,001 K bei 10 samples/s

ND-6024 von Adlink (Nudam[®]), Spannungsausgabe

Typ: 4 Kanal Digital - Analogwandler

Ausgangsspannung: - 10 bis 10 Volt

Auslösung: 12 Bit bei einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ %

ND-6080 von Adlink (Nudam[®]), Digitalzähler

Typ: 2 Kanal 32 Bit – Zähler, Impulsweite > 10 μ s

ND-6018 v. Adlink (Nudam[®]), Temperaturmessung, Thermoelement

Typ: 6 Kanal AD - Wandler für Thermoelemente Typ K und weitere

Auslösung: 0,01 K bei 10 samples/s, Kaltstellen - Kompensation

ND-6017 von Adlink (Nudam[®]), 8-Kanal Analog - Digital - Wandler

Typ: 6 Differential Eingänge ± 150 mV, ± 500 mV, ± 1 V, ± 5 V,

± 10 V, Stromstärkemessung bis 20 mA, Auflösung 0,1 mV

bei 20 samples/s

NI-9213 von National Instruments, AD-Wandler Thermoelemente

Typ: 16 Kanal 24 Bit AD-Wandler für Thermoelemente Typ K u.a.

Auflösung: 0,02 K bei 75 samples/s (Typ K), Kaltstellen - Kompensation

EDV:

Messrechner mit Windows 7 32 Bit, 5 serielle Schnittstellen

Datenerfassung und Verarbeitung über LabVIEW[®] - Anwendung

(Eigenentwicklung)

12.1.2 Konduktometer

Typ: Professional pH Meter / Konduktometer PP-20 mit bidirektionaler RS232 Schnittstelle

Hersteller: Sartorius[®] AG, Göttingen

Spezifikation Leitfähigkeitsmessung: 0,5 bis 20.000 μ S/cm, Abweichung $\pm 0,5$ %n

4 Elektroden Leitfähigkeitsmesszelle mit Graphitelektroden $c = 0,475$ cm^{-1} mit integrierten Thermoelement

12.1.3 FT-IR-Spektrometer

Gerät: Bruker[®] Vector22n

Sonde: Hellma[®] (Hersteller), Falcata6 (Produktserie), Transfleksionssonde (Messprinzip)

mit 2 x 2 Meter Lichtwellenleiter

Software: Opus[®] 6.5

12.1.4 Gaschromatograph

Typ: Agilent® 7820 A Series, Autosampler CTC Combi PAL

Detektor: FID

Injektion: Split/Splitless,

Säulen: CP Wax 58 und CP Porabond U

Trägergas: Wasserstoff

12.1.5 Gelpermeationschromatograph (Molmassenbestimmung)

Typ: GPC-LS

Detektoren: MALLS, RI- und Viskositätsdetektor

Säulen: 2x PLgel Mixed-B LS; Trennbereich bis 3 Mio. g/mol

Eluent: THF

12.1.6 Titrator

Typ: Mettler Toledo® G20

Features: USB-Schnittstelle, Messwertprotokollierung, automatische Auswertung

Funktionen: vollautomatische Titration, Endpunktserkennung, integrierte pH-Einsatzmesskette, Stabrührer, peristaltische Pumpe

12.1.7 Wärmebildkamera

Typ: Trotec® IC 085 LV

Messbereich: -20 bis 600 °C

Genauigkeit: max. ± 2 °C / $\pm 2\%$

Detektorauflösung: 384 x 288 Pixel

thermische Empfindlichkeit: 0,05 °C (bei 30 °C)

geometrische Auflösung: 1,1 mrad

Standardobjektiv: 24° x 18°

minimale Fokusdistanz: 0,10 m

12.2 Software

12.2.1 Übersicht der verwendeten Software - Pakete

LabVIEW®:

Version 2013 32 bit, Service Pack 1, Hersteller: National Instruments Texas, USA
installierte Zusatzpakete: PID und Fuzzy Control Toolkit, xml Parser AddOn

PREDICI®:

Version 11.16.1, Hersteller: CiT GmbH Rastede, Deutschland

Microsoft Visual Studio® 2010:

Version 10.0.40219.1 32 bit Service Pack 1,
Hersteller: Microsoft Corporation Redmont, USA

Wolfram Mathematica® 10:

Version 10.0.2.0 64 bit, Hersteller: Wolfram Research Champaign Illinois, USA

Statistica® 13:

Version 13.0.159.3 64 bit, Hersteller Dell Inc. Round Rock Texas, USA

12.2.2 schematische VI - Ablaufsteuerung mittels Labview 2013

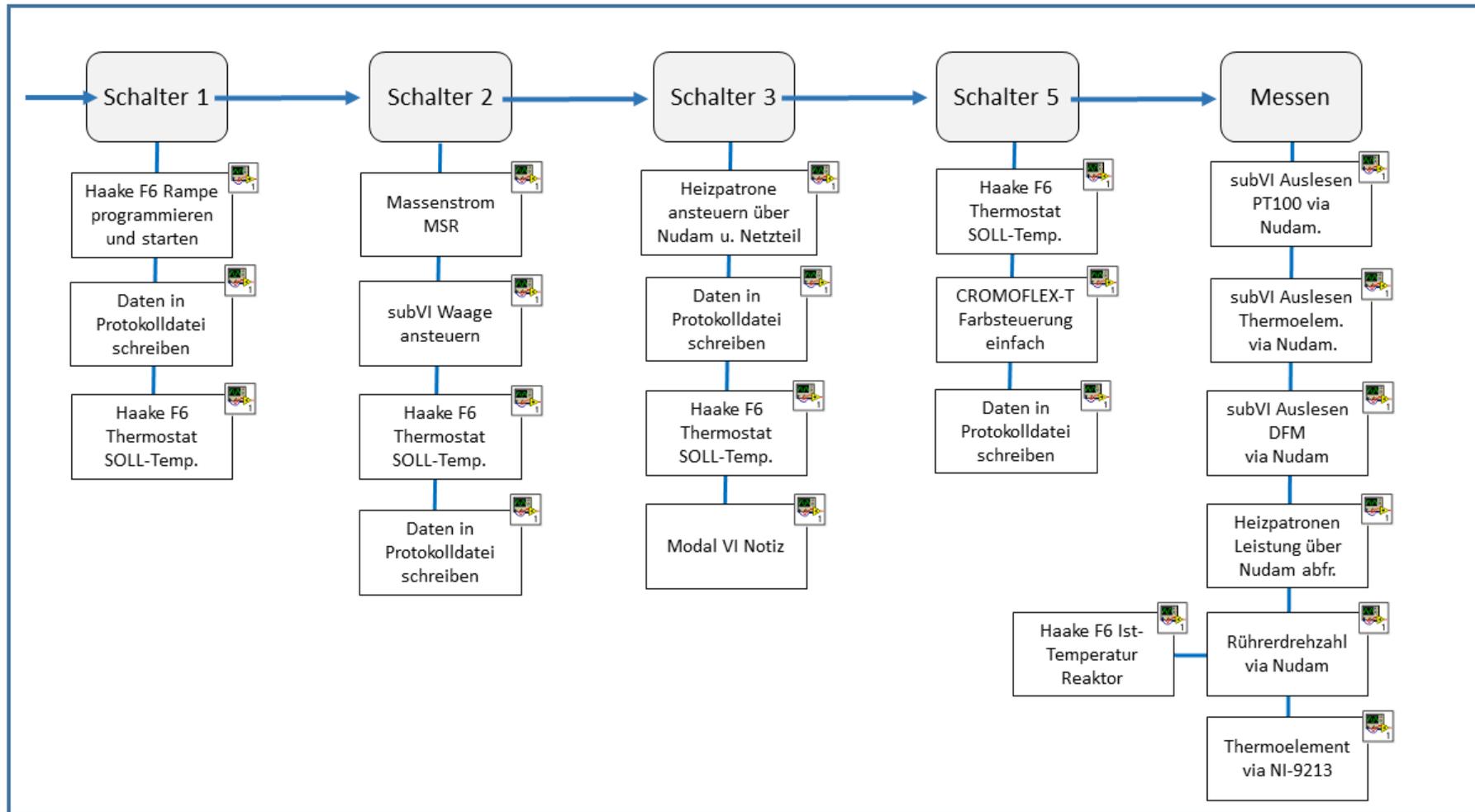


Abb. 158: Einbindung von Unterprogrammen (subVI) in die Sequenzen Schalter 1 bis Messen der programmierten Ablaufsteuerung (LabVIEW® 2013)

▪ Quellcode – Projektdatei (Versuch 2508_16_01):

```
<?xml version="1.0"?>
<Projekt>
<Bezeichnung>Hydrolyse Essigsäureanhydrid semibatch 5,0 g/min , 10 g/min, 5,0 g/min</Bezeichnung>
<Schritte>14</Schritte>
<Erstellt_von>S. Leitzbach</Erstellt_von>
<Erstellt_am>25.08.2016 10:43:27</Erstellt_am>
<Bemerkung>Vorlage 650 g Wasser, Zudosierung von 150 g ESA 20 Minuten, Soll - Temp 45,00 Grd.
C.</Bemerkung>
</Projekt>
<Schritt>
<Zeile>Warten 1 min</Zeile>
<Zeile>Warten</Zeile>
<Zeile>45,00</Zeile>
<Zeile>60</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Thermostat an, 45 Grd. C. Soll - Temp</Zeile>
<Zeile>Thermostat</Zeile>
<Zeile>aktiv</Zeile>
<Zeile>45,00</Zeile>
<Zeile>60</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Basislinie 45,00 Grd. C.</Zeile>
<Zeile>Basislinie</Zeile>
<Zeile>45,00</Zeile>
<Zeile>60</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Zudosierung ESA 5,0 g/min, 50 g in 10 Minuten</Zeile>
<Zeile>semibatch</Zeile>
<Zeile>5,00</Zeile>
<Zeile>50,00</Zeile>
<Zeile>B</Zeile>
<Zeile>45,00</Zeile>
<Zeile>6</Zeile>
<Zeile>Essigsäureanhydrid</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Zudosierung ESA 10,0 g/min, 50 g in 5 Minuten</Zeile>
<Zeile>semibatch</Zeile>
<Zeile>10,0</Zeile>
<Zeile>50,00</Zeile>
```

<Zeile>B</Zeile>
<Zeile>45,00</Zeile>
<Zeile>6</Zeile>
<Zeile>Essigsäureanhydrid</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Zudosierung ESA 5,0 g/min, 50 g in 10 Minuten</Zeile>
<Zeile>semibatch</Zeile>
<Zeile>5,00</Zeile>
<Zeile>50,00</Zeile>
<Zeile>B</Zeile>
<Zeile>45,00</Zeile>
<Zeile>60</Zeile>
<Zeile>Essigsäureanhydrid</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Basislinie nach Dosierung </Zeile>
<Zeile>Basislinie</Zeile>
<Zeile>45,00</Zeile>
<Zeile>60</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Kalibrierung 1: 35,00 Watt, 15 Minuten</Zeile>
<Zeile>Kalibrierung</Zeile>
<Zeile>35,00</Zeile>
<Zeile>900</Zeile>
<Zeile>45,00</Zeile>
<Zeile>60</Zeile>
<Zeile>intern</Zeile>
<Zeile>aktiv</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Basislinie nach Kalibrierung 1</Zeile>
<Zeile>Basislinie</Zeile>
<Zeile>45,00</Zeile>
<Zeile>60</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Rampe 3 K</Zeile>
<Zeile>Rampe</Zeile>
<Zeile>45,00</Zeile>
<Zeile>0,30</Zeile>
<Zeile>600</Zeile>
<Zeile>60</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>

```

<Zeile>Basislinie nach Rampe</Zeile>
<Zeile>Basislinie</Zeile>
<Zeile>48,00</Zeile>
<Zeile>60</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Kalibrierung 2: 35,00 Watt, 15 Minuten</Zeile>
<Zeile>Kalibrierung</Zeile>
<Zeile>35,00</Zeile>
<Zeile>900</Zeile>
<Zeile>48,00</Zeile>
<Zeile>60</Zeile>
<Zeile>intern</Zeile>
<Zeile>aktiv</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Basislinie nach Kalibrierung 2</Zeile>
<Zeile>Basislinie</Zeile>
<Zeile>48,00</Zeile>
<Zeile>600</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
</Schritt>
<Schritt>
<Zeile>Thermostat aus</Zeile>
<Zeile>Thermostat</Zeile>
<Zeile>inaktiv</Zeile>
<Zeile>30,00</Zeile>
<Zeile>60</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
<Zeile>.</Zeile>
</Schritt>

```

■ Beispiel für eine Protokolldatei (Versuch 2508_16_01):

25.08.2016	13:38:46	Projekt wird gestartet
25.08.2016	13:38:54	Programmschritt 1 aktiviert: Warten 1 min
25.08.2016	13:38:55	Setze Soll-Temp auf 45,00 Grd. C.
25.08.2016	13:39:55	Programmschritt 2 aktiviert: Thermostat an, 45 Grd. C. Soll - Temp
25.08.2016	13:39:56	Thermostat aktiv, Soll-Temp: 45,00 Grd. C.
25.08.2016	13:40:57	Programmschritt 3 aktiviert: Basislinie 45,00 Grd. C.
25.08.2016	13:40:58	Basislinie - Setze Soll-Temperatur auf 45,00 Grd. C.
25.08.2016	14:31:17	Basislinie bei 45,00 Grd. C. erreicht
25.08.2016	14:32:17	Programmschritt 4 aktiviert: Zudosierung ESA 5,0 g/min, 50 g in 10 Minuten
25.08.2016	14:32:18	Dosiere Essigsäureanhydrid mit 5,00 g/min, Setze SOLL - Temp auf 45,00 Grd. C.
25.08.2016	14:47:14	Zudosierung beendet, Zugabe von 50,11 g Essigsäureanhydrid

25.08.2016	14:47:18	Programmschritt 5 aktiviert: Zudosierung ESA 10,0 g/min, 50 g in 5 Minuten
25.08.2016	14:47:19	Dosiere Essigsäureanhydrid mit 10,00 g/min, Setze SOLL - Temp auf 45,00 Grd. C.
25.08.2016	14:53:15	Zudosierung beendet, Zugabe von 50,27 g Essigsäureanhydrid
25.08.2016	14:53:20	Programmschritt 6 aktiviert: Zudosierung ESA 5,0 g/min, 50 g in 10 Minuten
25.08.2016	14:53:21	Dosiere Essigsäureanhydrid mit 5,00 g/min, Setze SOLL - Temp auf 45,00 Grd. C.
25.08.2016	15:08:18	Zudosierung beendet, Zugabe von 50,16 g Essigsäureanhydrid
25.08.2016	15:09:17	Programmschritt 7 aktiviert: Basislinie nach Dosierung
25.08.2016	15:09:18	Basislinie - Setze Soll-Temperatur auf 45,00 Grd. C.
25.08.2016	15:49:19	Basislinie bei 45,00 Grd. C. erreicht
25.08.2016	15:50:18	Programmschritt 8 aktiviert: Kalibrierung 1: 35,00 Watt, 15 Minuten
25.08.2016	15:50:19	Heizpatrone aktiv: 35,00Watt
25.08.2016	15:50:19	Setze Soll-Temp auf 45,00 Grd. C.
25.08.2016	16:05:21	Heizpatrone inaktiv
25.08.2016	16:06:21	Programmschritt 9 aktiviert: Basislinie nach Kalibrierung 1
25.08.2016	16:06:22	Basislinie - Setze Soll-Temperatur auf 45,00 Grd. C.
25.08.2016	16:40:48	Basislinie bei 45,00 Grd. C. erreicht
25.08.2016	16:41:47	Programmschritt 10 aktiviert: Rampe 3 K
25.08.2016	16:41:48	Programmiere Rampe 0,30 K/min
25.08.2016	16:52:49	Programmschritt 11 aktiviert: Basislinie nach Rampe
25.08.2016	16:52:50	Basislinie - Setze Soll-Temperatur auf 48,00 Grd. C.
25.08.2016	17:22:25	Basislinie bei 48,00 Grd. C. erreicht
25.08.2016	17:23:25	Programmschritt 12 aktiviert: Kalibrierung 2: 35,00 Watt, 15 Minuten
25.08.2016	17:23:26	Heizpatrone aktiv: 35,00Watt
25.08.2016	17:23:26	Setze Soll-Temp auf 48,00 Grd. C.
25.08.2016	17:38:28	Heizpatrone inaktiv
25.08.2016	17:39:26	Programmschritt 13 aktiviert: Basislinie nach Kalibrierung 2
25.08.2016	17:39:27	Basislinie - Setze Soll-Temperatur auf 48,00 Grd. C.
25.08.2016	18:14:18	Basislinie bei 48,00 Grd. C. erreicht
25.08.2016	18:24:18	Programmschritt 14 aktiviert: Thermostat aus
25.08.2016	18:24:19	Thermostat ausgeschaltet
25.08.2016	18:25:21	Projekt wurde beendet!

12.2.3 Programmcode zur OLE Implementierung

- Auszug aus dem Quellcode der DLL - Programmbibliothek zur OLE Implementierung von PREDICI® 11 in Labview® 2013

```
Public Class Predici_OLE_11
    Public SIMapp As Object

    Public Function Arbeitsverzeichnis(ByVal Verzeichnis As String, ByVal sichtbar As Boolean)
        As Boolean
        ' On Error GoTo Fehler
        ' Initialisiere OLE - Anbindung
        SIMapp = CreateObject("predici11.predici11")

        ' Übermittle das Arbeitsverzeichnis in der sich die xml - Datei befindet
        SIMapp.SetWorkingPath(Verzeichnis)

        ' Zeige Predici als Fenster auf
        SIMapp.visible = sichtbar

        Return True
    End Function

    Public Function GetFuncValue_11(ByVal Name_of_function As String) As Double
        Dim Wert As Double

        Wert = SIMapp.GetFuncValue(Name_of_function)

        Return Wert
    End Function

    Public Sub OpenProblemAndSelectRecipe_11(ByVal FileName As String, ByVal RecipeName
        As String)

        SIMapp.OpenProblemAndSelectRecipe(FileName, RecipeName)
    End Sub

    Public Sub Schluss_machen_11()

        ' Predici Simulation schließen
        SIMapp.Quit()

        ' ActiveX Instanz schließen
        SIMapp = Nothing

    End Sub
End Class
```

12.2.4 PREDICI® 11 – Skripte zu den modellierten Testreaktionen

Tab. 61: PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten k_w (Beispiel)

Zeile	Code
1	// Berechnung der U-Wertes nach Rührerdrehzahl und Temperatur
2	Soll_Temp = gettempini("Reaktor")
3	Reaktortemp = gettemp("Reaktor") + 273.15
4	lamda_Wand = 15
5	d_innen = 0.003
6	
7	// Faktoren zur Temperaturkompensation von C25 - C45
8	C_Steigung_Komp = -2.26963E-05
9	C_Achse_Komp = 0.009052489
10	
11	OMEGA_X = 0.000716492
12	CX = (Reaktortemp * C_Steigung_Komp) + C_Achse_Komp
13	alpha_MantelX = 2201 // Mittelwert aus allen drei Temperaturbereichen
14	N_Dreh_s = getkp("N_Ruehrer")/60
15	alpha_Reakt_X = (N_Dreh_s^(2/3)) / CX
16	
17	U_Faktor = 1 / ((d_innen/lamda_Wand)+(1/alpha_Reakt_X)+(1/alpha_MantelX))
18	result1 = U_Faktor / 1000 // Angabe in kW / m ² K

Tab. 62: PREDICI 11® - Skript zur Berechnung der Wärmeaustauschfläche A_{Heat} (Beispiel)

Zeile	Code
1	/// Festlegung der Konstanten
2	pi = 3.141592654
3	Wandstaerke = 0.003 // Wandstärke in Metern
4	d_innen = 0.088 // Innendurchmesser in Metern
5	
6	// Volumen des Klöppelbodens berechnen
7	V_Kloepfel = 0.1*d_innen^3
8	/// momentanes Füllvolumen des Reaktors ermitteln
9	VReakmass = getvol("Reaktor")
10	// Füllhöhe des Reaktors bestimmen
11	Fuellhoehe = ((VReakmass/1000)-V_Kloepfel)/((pi/4)*d_innen^2)
12	
13	// Berechnung der Wärmeaustauschfläche
14	Aheat = (pi*d_innen*Fuellhoehe)+(0.99*d_innen^2)
15	result1 = Aheat

Tab. 63: PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des konduktiven Wärmestromes \dot{q}_{Kond} (Beispiel)

Zeile	Code
1	// Ermittlung der momentanen Wärmeaustauschfläche
2	A_Heat = eval("Austauschflaeche",0,0)
3	// Ermittlung des U-Wertes
4	U_Wert = eval("U_Wert",0,0)
5	// Manteltemperatur abfragen
6	T_Mantel = getkp("Manteltemperatur")
7	// Reaktortemperatur abfragen
8	T_Reaktor = gettemp("Reaktor")
9	
10	result1 = A_Heat*U_Wert*(T_Reaktor - T_Mantel)*1000 // in Watt

Tab. 64: PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des thermischen Umsatzes X_{therm} (Beispiel)

Zeile	Code
1	// Ausgangskonzentration ESA
2	ESA_null = getkp("Edukt_Start")
3	V_Reaktor = getvol("Reaktor")
4	HAc = getco("HAc")
5	ES_moment = (getco("HAc") / 2)*V_Reaktor
6	
7	result1 = ES_moment/ESA_null

Tab. 65: PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des Radikalausbeutefaktors in Abhängigkeit der Radikalkonzentration (Beispiel)

Zeile	Code
1	// aktuelle Reaktionszeit abfragen
2	t = acttime()
3	
4	Faktor1 = getkp("Faktor1") // Start zeitliche Abnahme
5	Faktor2 = getkp("Faktor2") // Ende zeitliche Abnahme
6	f_aktuell = getkp("f") // aktuelle Zerfallskonstante
7	if (f_aktuell <= f_min) {
8	f = f_min
9	}else{
10	f = f_max -(1-exp(-t/Faktor1))+t/Faktor2
11	}
11	dummy = setkp("f",f)
12	result1 = f

Tab. 66: PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des freien Volumens (Beispiel)

Zeile	Code
1	// Reaktortemperatur
2	Reaktortemp = gettemp("Reaktor")
3	// Monomer
4	vk_Mono = 0.025 + (1.0E-3)*(Reaktortemp +106)
5	Vmono = (getco("MMA")*100.12)/(0.936)
6	// Lösemittel
7	vk_LM = 0.025 + (1.0E-3)*(Reaktortemp +95,15)
8	V_LM = (getco("Toluol")*92.14)/(0.936)
9	// Polymer
10	vk_Poly = 0.025 + (4.8E-3)*(Reaktortemp -114)
11	V_Poly = getmass("Reaktor") – (getco("MMA")*100.12 + getco("Toluol")*92.14)
12	
13	result1 = (vk_Mono*Vmono + vk_LM*V_LM + vk_Poly*V_Poly)/1000

Tab. 67 : PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des Prozesswärmestromes bei der Polyreaktion von MMA in Toluol

Zeile	Code
1	// Mischungswärme
2	c_Zugabe_Toluol = getco("Toluol_Zugabe")
3	Loesungswaerme = getkp("dHMisch")*1000
4	k_Misch = getkp("k_Misch")
5	
6	// Reaktionswärme
7	t = acttime()
8	Time_Last = getkp("TIME_Last")
9	if (t > Time_Last+delta) {
10	c_MMA = getco("MMA")
11	c_Umsatz = getx("MMA")
12	c_Umsatz_Last = getkp("Umsatz_Last")
13	dc_MMA = (c_Umsatz – c_Umsatz_Last) / (t-Time_Last)
14	dummy = setkp("MMA_Last", c_MMA)
15	dummy = setkp("Umsatz_Last", c_Umsatz)
16	dummy = setkp("TIME_Last", t)
17	}
18	n_MMA_null = getkp("n_MMA_null")
19	
20	result1 = dc_MMA*getkp("dHR")*n_MMA_null + c_Zugabe_Toluol*V_Reaktor* k_Misch*Loesungswaerme

Tab. 68: PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des reaktiven Wärmestromes $\dot{q}_{\text{Reaktion}}$ (Beispiel)

Zeile	Code
1	// dT nach dt berechnen
2	t = acttime()
3	TIME_Last_c = getkp("TIME_Last_c")
4	C_Last = getkp("C_Last")
5	c_aktuell = getco("HAc")
6	
7	delta = 0.0000001
8	
9	// momentanes Volumen
10	V_Reaktor = getvol("Reaktor")
11	// Reaktortemperatur
12	T_Reaktor = gettemp("Reaktor")
13	// Reaktionskoeffizienten
14	k_Reaktion = getkpt("k_pseudo_1", T_Reaktor)
15	// Konzentration des Eduktes
16	c_ESA = getkp("Edukt_Start")
17	// Reaktionsenthalpie
18	dHR = 58180
19	
20	if (t > TIME_Last_c + delta) {
21	dC = (c_Last - c_aktuell)/(t-TIME_Last_c)
22	qReak = -dc*V_Reaktor*dHr*0.5
23	dummy = setkp("C_Last",c_aktuell)
24	}
25	result1 = qReak // in Watt

Tab. 69: PREDICI® 11 - Skript zur Berechnung des akkumulativen Wärmestromes \dot{q}_{Akku} (Beispiel)

Zeile	Code
1	// Abfrage der spez. Wärmekapazität der Reaktionsmasse
2	CR_aktuell = getcpreac("Reaktor")*getmass("Reaktor")
3	
4	// dT nach dt berechnen
5	t = acctime()
6	TIME_Last = getkp("TIME_Last")
7	TR_Last = getkp("TR_Last")
8	TR_aktuell = gettemp("Reaktor")
9	
10	delta = 0.0000001
11	
12	if (t > TIME_Last + delta) {
13	dT_dt = (TR_aktuell - TR_Last)/(t - TIME_Last)
14	qAkku = dT_dt*CR_aktuell
15	dummy = setkp("TIME_Last",t)
16	dummy = setkp("TR_Last",TR_aktuell)
17	}
18	
19	result1 = qAkku // in Watt

12.3 Journal

12.3.1 verwendete Chemikalien

Name: Argon
IUPAC: Argon
CAS – Nr.: 7440-37-1
Gehalt: verdichtet, 5.0
H-Sätze: H280
P-Sätze : keine



Achtung

Name: Bromthymolblau Lösung
IUPAC: Dibromothymolsulfonphthalein
CAS – Nr.: 76-56-1 (Bestandteil Bromthymolblau)
Gehalt: 0,04 %
H-Sätze: H225, H371, EUH066
P-Sätze : P210, P308+P361+P353, P260, P308+P313, P403+P233



Gefahr

Name: Essigsäure (Eisessig)
IUPAC: Ethansäure
CAS – Nr.: 64-19-7
Gehalt: 100 %
H-Sätze: H226, H314
P-Sätze : P210, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310



Gefahr

Name: Essigsäureanhydrid
IUPAC: Ethansäureanhydrid
CAS – Nr.: 108-24-7
Gehalt: 99,8 %
H-Sätze: H226, H302, H314, H330
P-Sätze : P210, P280, P301+P330+P331, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P310



Gefahr

Name: Ethylalkohol
IUPAC: Ethanol
CAS – Nr.: 64-17-5
Gehalt: 99 %
H-Sätze: H225, H319
P-Sätze : P210, P280, P303+P361+P353,
P305+P351+P338, P337+P313



Gefahr

Name: Ethansäureethylester
IUPAC: Ethylacetat
CAS – Nr.: 141-78-6
Gehalt: 99,8 %
H-Sätze: H225, H319, H336, EUH066
P-Sätze : P210, P240, P305+P351+P338,
P403+P233



Gefahr

Name: Methylalkohol
IUPAC: Methanol
CAS – Nr.: 67-56-1
Gehalt: ≥ 99 %
H-Sätze: H225, H301+H311+H331, H370
P-Sätze : P210, P270, P280,
P303+P361+P353,
P304+P340, P308+P311



Gefahr

Name: Methansäureethylester
IUPAC: Methylacetat
CAS – Nr.: 72-20-9
Gehalt: z.A.
H-Sätze: H225, H319, H336, EUH066
P-Sätze : P210, P305+P351+P338,
P403+P233



Gefahr

Name: Methylorange Indikatorlösung
IUPAC: Natrium-4-(2,3-dihydroxyphenylazo)benzolsulfonat
CAS – Nr.: 208-925-3 bezogen auf Methylorange
Gehalt: 0,1 %
H-Sätze: --
P-Sätze : P265+P410, P301+P312

Name: Methylmethacrylat
IUPAC: Methyl-2-methylprop-2-enoat
CAS – Nr.: 80-62-6
Gehalt: zur Synthese
H-Sätze: H225, H315, H317, H335
P-Sätze : P210, P233, P280, P302+P352, P304+P340, P403+P235



Gefahr

Name: Natriumhydroxid (Pellets)
IUPAC: Natriumhydroxid
CAS – Nr.: 1310-73-2
Gehalt: z.A.
H-Sätze: H290, H314
P-Sätze : P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310



Gefahr

Name: Natronlauge
IUPAC: Natriumhydroxid - Lösung
CAS – Nr.: 1310-73-2 bezogen auf NaOH(s)
Gehalt: 20 – 50 %
H-Sätze: H290, H314
P-Sätze : P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P310



Gefahr

Name: Perkadox® 16
IUPAC: Bis(tert-butylcyclohexyl) peroxydi-
 carbonat
CAS – Nr.: 15520-11-3
Gehalt: 94,0 – 97,0 %
H-Sätze: H242
P-Sätze : P210, P220, P234, P235,
 P30+P378, P411



Achtung

Name: Salzsäure 1 mol/L
IUPAC: Chlorwasserstoffsäure
CAS – Nr.: 7647-01-0 bezogen auf HCl(g)
Gehalt: 1 mol/L
H-Sätze: H290, H315, H319, H335
P-Sätze : P302+P352, P305+P351+P338



Achtung

Name: Schwefelsäure
IUPAC: Dihydrogensulfat
CAS – Nr.: 7664-93-9
Gehalt: 95 – 97 %
H-Sätze: H314
P-Sätze : P260, P301+P330+P331,
 P302+P352, P304+P340,
 P305+P351+P338, P308+P313



Gefahr

Name: Toluol
IUPAC: Methylbenzen
CAS – Nr.: 108-88-3
Gehalt: technisch
H-Sätze: H225, H304, H315,
 H361d,
 H373, H411
P-Sätze : P210, P260, P281,
 P301+P310, P331,
 P370+P378, P403+P233,
 P403+P235



Gefahr

12.3.2 Testreaktionen

Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser :

Tab 70: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie im SIMReakt V1

Versuch	ϑ_{Soll} [°C]	Betriebs- weise	m(H ₂ O) [g]	m(Ac ₂ O) [g]	\dot{m} [g/min]	t _{Dos} [min]	λ [-]	C _R [kJ/K]	U · A [W/K]	V _R [l]	A _{Austausch} [cm ²]	X [%]	ΔH_R [kJ]	ΔH_R [kJ/mol]
2709_16_01	25,0	bt	706,3	104,9	--	--	0,026	3,784	25,060	0,823	419,6	99,0	59,15	58,74
3009_16_01	25,0	bt	719,6	107,4	--	--	0,026	3,861	25,556	0,839	427,0	99,6	61,03	58,83
2009_16_01	25,0	bt	699,9	102,0	--	--	0,025	3,792	25,378	0,813	415,2	98,1	56,74	58,47
2007_17_01	35,0	sbt	716,7	100,7	10,0	10	0,025	3,603	28,748	0,828	422,2	99,7	59,15	60,77
0410_16_01	45,0	bt	713,1	107,8	--	--	0,026	3,839	29,465	0,833	424,2	98,7	60,55	58,70
1108_16_01	45,0	bt	700,6	102,9	--	--	0,026	3,424	28,264	0,815	416,0	98,2	58,14	59,32
1808_16_01	45,0	bt	697,2	101,0	--	--	0,025	3,627	28,327	0,809	413,5	99,8	57,424	58,77
1907_17_01	45,0	sbt	716,3	100,4	10,0	10	0,024	3,577	29,992	0,828	421,9	98,7	56,98	59,29
2208_16_02	45,0	sbt	708,6	100,1	5,0	20	0,025	3,492	26,635	0,820	418,2	96,6	55,07	58,71
2308_16_02	45,0	sbt	699,2	100,3	10,0	10	0,025	3,455	26,162	0,810	414,1	96,7	56,31	59,85
2508_16_01	45,0	sbt	660,2	150,5	5,0/10,0	20	0,040	3,433	25,713	0,827	421,7	98,8	85,21	59,08
1606_17_02	45,0	sbt	704,6	100,5	10,0	10	0,025	3,530	30,006	0,816	416,6	98,0	56,99	59,67

Legende:

bt : batch

sbt : semibatch

Tab. 71: Wilson - Plot bei 25 Grd. C. Vorlage Essigsäure - Lösung, basierend auf Versuch 2007_17_01

N[min^{-1}] Mittelwert	N[s^{-1}] Mittelwert	U · A [W/K]	A _{Austausch} [m^2]	U [W/K· m^2]	N ^{-2/3} [$\text{s}^{2/3}$]	U ⁻¹ · 10 ⁻³ [K· m^2 /W]
103	1,717	18,486	0,0422	437,8	0,69738	2,284
103	1,717	18,519	0,0422	438,6	0,69750	2,280
149	2,490	21,493	0,0422	509,0	0,54439	1,965
149	2,484	21,204	0,0422	502,2	0,54525	1,991
201	3,350	24,524	0,0422	580,8	0,44661	1,722
201	3,351	24,758	0,0422	586,3	0,44660	1,705
252	4,201	26,505	0,0422	627,7	0,38412	1,593

weitere Parameter:

$\vartheta_{\text{Soll}} = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ c(Essigsäure) = 2,30 mol/L V(Reaktionsmasse) = 0,828 dm³
P_{Heiz} = 30 Watt t(Heiz) = 600 s

Tab. 72: Wilson - Plot bei 35 Grd. C. Vorlage Essigsäure - Lösung, basierend auf Versuch 2007_17_01

N[min^{-1}] Mittelwert	N[s^{-1}] Mittelwert	U · A [W/K]	A _{Austausch} [m^2]	U [W/K· m^2]	N ^{-2/3} [$\text{s}^{2/3}$]	U ⁻¹ · 10 ⁻³ [K· m^2 /W]
99	1,650	19,827	0,0422	469,6	0,71627	2,130
99	1,649	20,144	0,0422	477,1	0,71632	2,096
149	2,484	23,736	0,0422	562,1	0,54526	1,779
149	2,484	24,070	0,0422	570,0	0,54525	1,754
201	3,350	26,823	0,0422	635,2	0,44662	1,574
202	3,368	26,974	0,0422	638,8	0,44506	1,565
250	4,167	30,469	0,0422	721,6	0,38615	1,386
251	1,650	19,827	0,0422	469,6	0,71627	2,130

weitere Parameter:

$\vartheta_{\text{Soll}} = 35,0 \text{ }^\circ\text{C}$ c(Essigsäure) = 2,30 mol/L V(Reaktionsmasse) = 0,828 dm³
P_{Heiz} = 30 Watt t(Heiz) = 600 s

Tab. 73: Wilson - Plot bei 45 Grd. C. Vorlage Essigsäure - Lösung, basierend auf Versuch 2007_17_01

N[min^{-1}] Mittelwert	N[s^{-1}] Mittelwert	U · A [W/K]	A _{Austausch} [m^2]	U [W/K· m^2]	N ^{-2/3} [$\text{s}^{2/3}$]	U ⁻¹ · 10 ⁻³ [K· m^2 /W]
102	1,697	21,846	0,0422	517,4	0,70286	1,933
99	1,650	21,990	0,0422	520,8	0,71630	1,920
147	2,451	25,558	0,0422	605,3	0,55017	1,652
147	2,450	25,520	0,0422	604,4	0,55018	1,655
201	3,351	29,238	0,0422	692,4	0,44660	1,444
201	3,351	29,407	0,0422	696,4	0,44660	1,436
252	4,201	31,092	0,0422	736,3	0,38412	1,358
252	4,194	31,635	0,0422	749,2	0,38453	1,335

weitere Parameter:
 $\vartheta_{\text{Soll}} = 45,0 \text{ °C}$ $c(\text{Essigsäure}) = 2,30 \text{ mol/L}$ $V(\text{Reaktionsmasse}) = 0,828 \text{ dm}^3$
 $P_{\text{Heiz}} = 30 \text{ Watt}$ $t(\text{Heiz}) = 600 \text{ s}$

Tab. 74: Kalibrierreihe zur Vermessung von NIR - Spektren zur Bestimmung des analytischen Umsatzes bei der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in Wasser anhand der Konzentration von Essigsäure (HAc)

Standard	m(H ₂ O) [g]	m(HAc) [g]	n(HAc) [mol]	c(HAc) [mol/L]	w(HAc) [%]
1	148,52	1,60	0,03	0,18	1,07
2	147,00	3,04	0,05	0,34	2,03
3	145,52	4,51	0,08	0,50	3,01
4	144,00	6,10	0,10	0,68	4,06
5	142,52	7,60	0,13	0,85	5,06
6	141,03	9,00	0,15	1,01	6,00
7	139,57	10,51	0,18	1,18	7,00
8	138,00	12,03	0,20	1,35	8,02
9	136,52	13,55	0,23	1,52	9,03
10	135,03	15,02	0,25	1,69	10,01
11	133,50	16,54	0,28	1,86	11,02
12	132,00	18,19	0,30	2,05	12,11
13	130,54	19,51	0,32	2,20	13,00
14	129,05	21,03	0,35	2,37	14,01
15	127,53	22,53	0,38	2,55	15,01
16	126,04	24,01	0,40	2,72	16,00
17	124,51	25,51	0,42	2,89	17,00
18	123,01	27,01	0,45	3,06	18,00

Tab. 75: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid (Versuch 2007_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	$\overline{R^2}$ [-]
BUNDSCHUH	0,9847	3,63	0,9198	0,30	0,9992	0,98	0,9679
SHATYNSKI ET AL.	0,9660	5,42	0,8222	0,34	0,9968	2,40	0,9283
ASPREY ET. AL.	0,9838	3,73	0,9262	0,30	0,9991	1,03	0,9697
KRALJ	0,9843	3,67	0,9228	0,30	0,9992	1,00	0,9688
ZOGG ET. AL.	0,9841	3,69	0,9239	0,30	0,9991	1,01	0,9690

Tab. 76: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid (Versuch 22087_16_02) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	$\overline{R^2}$ [-]
BUNDSCHUH	0,9648	2,44	0,9704	0,08	0,9996	0,76	0,9783
SHATYNSKI ET AL.	0,9530	2,79	0,9817	0,08	0,9994	1,00	0,9780
ASPREY ET. AL.	0,9650	2,44	0,9692	0,08	0,9996	0,77	0,9779
KRALJ	0,9605	2,57	0,9772	0,08	0,9996	0,84	0,9791
ZOGG ET. AL.	0,9649	2,44	0,9696	0,08	0,9996	0,76	0,9780

Tab. 77: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Hydrolyse Essigsäureanhydrid (Versuch 2709_16_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturquelle aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	$\overline{R^2}$ [-]
BUNDSCHUH	0,9657	5,08	0,9971	0,18	0,9987	1,08	0,9872
SHATYNSKI ET AL.	0,8529	10,93	0,8869	0,34	0,9897	3,76	0,9098
ASPREY ET. AL.	0,9542	5,88	0,9982	0,19	0,9987	1,15	0,9837
KRALJ	0,9618	5,35	0,9977	0,18	0,9987	1,12	0,9861
ZOGG ET. AL.	0,9605	5,45	0,9979	0,18	0,9987	1,13	0,9857

Tab. 78: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Hydrolyse Essigsäureanhydrid für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2007_17_01)

Literaturdaten aus	$MFQ(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$MFQ(\vartheta_R)$ [°C]	$MFQ(X)$ [%]	\overline{MFQ}_{norm} [-]
BUNDSCHUH	183,53	17,50	49,22	0,645
SHATYNSKI ET AL.	271,95	19,09	160,84	1,020
ASPREY ET. AL.	188,20	17,43	53,17	0,658
KRALJ	185,54	17,47	50,72	0,650
ZOGG ET. AL.	186,41	17,45	51,43	0,653

Tab. 79: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Hydrolyse Essigsäureanhydrid für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2208_16_02)

Literaturdaten aus	$MFQ(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$MFQ(\vartheta_R)$ [°C]	$MFQ(X)$ [%]	\overline{MFQ}_{norm} [-]
BUNDSCHUH	133,85	6,50	77,10	0,828
SHATYNSKI ET AL.	152,70	6,75	129,17	1,020
ASPREY ET. AL.	133,64	6,51	75,31	0,823
KRALJ	140,84	6,58	103,01	0,916
ZOGG ET. AL.	133,62	6,51	74,48	0,821

Tab. 80: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Hydrolyse Essigsäureanhydrid für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2709_16_01)

Literaturdaten aus	$MFQ(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$MFQ(\vartheta_R)$ [°C]	$MFQ(X)$ [%]	\overline{MFQ}_{norm} [-]
BUNDSCHUH	254,02	14,27	69,76	0,475
SHATYNSKI ET AL.	546,33	19,73	336,17	1,020
ASPREY ET. AL.	294,00	14,83	57,70	0,497
KRALJ	267,63	14,41	63,92	0,480
ZOGG ET. AL.	272,32	14,70	62,60	0,482

alkalische Hydrolyse von Ethylacetat in Natronlauge :

Tab. 81: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie im SIMReakt V1

Versuch	ϑ_{Soll} [°C]	Betriebs- weise	m(Nlg) [g]	c(Nlg) [mol/L]	m(EtAc) [g]	\dot{m} [g/min]	t_{Dos} [min]	λ [-]	C_R [kJ/K]	$U \cdot A$ [W/K]	V_R [l]	$A_{\text{Austausch}}$ [cm ²]	X [%]	ΔH_R [kJ]	ΔH_R [kJ/mol]
0703_17_01	35,0	bt	956,26	0,933	50,97	--	--	0,39	4,373	33,010	0,968	485,9	99,5	29,43	54,35
0603_17_03	35,0	bt	949,34	0,911	50,28	--	--	0,39	4,258	32,292	0,962	483,0	99,5	30,80	54,38
0603_17_02	35,0	bt	949,00	0,911	53,37	--	--	0,41	4,407	33,662	0,965	484,1	99,5	30,90	53,59
0703_17_02	45,0	bt	956,26	0,933	50,64	--	--	0,39	4,326	35,355	0,968	485,8	99,5	29,08	53,64
1901_17_01	45,0	bt	764,87	1,621	83,40	--	--	0,42	3,741	28,763	0,795	406,9	99,7	47,73	54,83
2710_16_01	45,0	bt	652,86	1,143	53,68	--	--	0,44	3,386	25,586	0,673	351,7	99,8	28,90	52,99
0812_16_01	45,0	sbt	756,75	1,220	50,22	5,0	10	0,38	3,804	28,951	0,767	394,4	99,7	28,16	54,21
1512_16_01	45,0	sbt	750,51	1,688	80,54	10,0	8	0,41	4,080	31,523	0,777	399,0	99,7	49,83	53,73
2210_16_01	55,0	bt	752,31	1,143	49,54	--	--	0,39	4,021	32,159	0,764	393,1	99,7	33,85	54,56
2810_16_01	55,0	bt	753,87	1,153	51,79	--	--	0,40	4,051	33,292	0,768	394,8	99,7	32,89	53,27
0903_17_02	55,0	bt	952,77	0,918	51,58	--	--	0,40	4,830	40,147	0,966	484,6	99,5	29,45	53,88
1612_16_01	55,0	sbt	746,04	1,688	80,61	10,0	8	0,41	4,323	34,951	0,773	397,1	99,7	48,44	54,01
2012_16_01	55,0	sbt	758,48	1,688	80,70	5,0/10,0	15	0,41	4,127	34,726	0,785	402,5	99,7	52,10	54,90

Legende:
 bt : batch Nlg : Natronlauge
 sbt : semibatch EtAc : Ethylacetat

Tab. 82: Wilson - Plot bei 35 Grd. C. ,Vorlage: alkalische Ethanol / Acetat-Lösung,
 basierend auf Versuch 0401_17_01

N[min^{-1}] Mittelwert	N[s^{-1}] Mittelwert	U · A [W/K]	A _{Austausch} [m^2]	U [W/K· m^2]	N ^{-2/3} [$\text{s}^{2/3}$]	U ⁻¹ · 10 ⁻³ [K· m^2 /W]
102	1,700	20,977	0,0405	518,4	0,70205	1,929
102	1,699	21,057	0,0405	520,4	0,70225	1,922
151	2,517	23,859	0,0405	589,6	0,54048	1,696
151	2,517	23,816	0,0405	588,6	0,54048	1,699
201	3,357	26,640	0,0405	658,4	0,44606	1,519
202	3,367	26,539	0,0405	655,9	0,44518	1,525
255	4,257	28,565	0,0405	705,9	0,38072	1,417
256	4,260	28,551	0,0405	705,6	0,38055	1,453
<u>weitere Parameter:</u>						
$\vartheta_{\text{Soll}} = 35,0 \text{ }^\circ\text{C}$		c(Ethanol) = 1,14 mol/L		V(Reaktionsmasse) = 0,790 dm^3		
P _{Heiz} = 30 Watt		t(Heiz) = 600 s				

 Tab.83: Wilson - Plot bei 45 Grd. C. ,Vorlage: alkalische Ethanol / Acetat-Lösung,
 basierend auf Versuch 1901_17_01

N[min^{-1}] Mittelwert	N[s^{-1}] Mittelwert	U · A [W/K]	A _{Austausch} [m^2]	U [W/K· m^2]	N ^{-2/3} [$\text{s}^{2/3}$]	U ⁻¹ · 10 ⁻³ [K· m^2 /W]
99	1,650	24,189	0,0407	594,4	0,71616	1,682
99	1,650	24,268	0,0407	596,4	0,71616	1,677
145	2,411	26,089	0,0407	641,1	0,55611	1,560
144	2,394	26,171	0,0407	643,1	0,55873	1,555
199	3,317	30,890	0,0407	759,1	0,44964	1,317
199	3,317	30,449	0,0407	748,3	0,44964	1,336
252	4,192	34,209	0,0407	840,7	0,38466	1,190
252	4,192	34,377	0,0407	844,8	0,38466	1,184
<u>weitere Parameter:</u>						
$\vartheta_{\text{Soll}} = 45,0 \text{ }^\circ\text{C}$		c(Ethanol) = 1,18 mol/L		V(Reaktionsmasse) = 0,795 dm^3		
P _{Heiz} = 30 Watt		t(Heiz) = 600 s				

Tab. 84: Wilson - Plot bei 55 Grd. C. ,Vorlage: alkalische Ethanol / Acetat-Lösung, basierend auf Versuch 2601_17_01

N[min^{-1}] Mittelwert	N[s^{-1}] Mittelwert	U · A [W/K]	A _{Austausch} [m^2]	U [W/K· m^2]	N ^{-2/3} [$\text{s}^{2/3}$]	U ⁻¹ · 10 ⁻³ [K· m^2 /W]
100	1,667	27,170	0,0400	678,7	0,71138	1,473
150	2,500	30,487	0,0400	761,5	0,54288	1,313
150	2,500	30,607	0,0400	764,5	0,54288	1,308
150	2,500	30,017	0,0400	749,8	0,54288	1,334
200	3,333	32,734	0,0400	817,7	0,44814	1,223
200	3,333	32,594	0,0400	814,2	0,44814	1,228
250	4,167	36,867	0,0400	920,9	0,38620	1,086
250	4,167	36,635	0,0400	915,1	0,38620	1,093

weitere Parameter:
 $\vartheta_{\text{Soll}} = 55,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ c(Ethanol) = 1,18 mol/L V(Reaktionsmasse) = 0,795 dm^3
 $P_{\text{Heiz}} = 30 \text{ Watt}$ t(Heiz) = 600 s

Tab. 85 : Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems alkalische Hydrolyse von Ethylacetat (Versuch 0703_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	R ² \dot{Q}_R [-]	s _R (\dot{Q}_R) [Watt]	R ² ϑ_R [-]	s _R (ϑ_R) [$^\circ\text{C}$]	R ² X [-]	s _R (X) [%]	\bar{R}^2 [-]
BUNCE ET. AL	0,9891	21,98	0,9954	0,12	0,9999	0,49	0,9948
SCHOENEMANN ET AL.	0,9840	21,29	0,9967	0,10	0,9967	9,94	0,9925
BROWN, ROBINSON	0,9831	67,29	0,9871	0,19	0,9995	0,93	0,9899
COMPTON, BAMFORD	0,9917	30,64	0,9937	0,14	0,9999	0,44	0,9951
ROBINSON, TESTER	0,9894	54,93	0,9866	0,17	0,9997	0,70	0,9919
ORTIZ ET. AL.	0,9883	52,91	0,9898	0,17	0,9997	0,70	0,9926

Tab. 86: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems alkalische Hydrolyse von Ethylacetat (Versuch 1512_16_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	$\overline{R^2}$ [-]
BUNCE ET. AL	0,9852	4,42	0,9811	0,093	0,9999	0,35	0,9887
SCHOENEMANN ET AL.	0,9855	4,37	0,9809	0,094	0,9999	0,40	0,9888
BROWN, ROBINSON	0,9822	4,84	0,9819	0,092	0,9999	0,38	0,9880
COMPTON, BAMFORD	0,9844	4,54	0,9814	0,093	0,9999	0,39	0,9886
ROBINSON, TESTER	0,9834	4,68	0,9817	0,092	0,9999	0,38	0,9883
ORTIZ ET. AL.	0,9828	4,76	0,9818	0,092	0,9999	0,38	0,9882

Tab. 87: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems alkalische Hydrolyse von Ethylacetat (Versuch 1612_16_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	$\overline{R^2}$ [-]
BUNCE ET. AL	0,8386	17,77	0,8071	0,274	0,9990	2,77	0,8816
SCHOENEMANN ET AL.	0,8388	11,84	0,8067	0,274	0,9990	2,77	0,8815
BROWN, ROBINSON	0,8373	19,55	0,8110	0,271	0,9990	2,76	0,8824
COMPTON, BAMFORD	0,8382	16,91	0,8089	0,273	0,9990	2,77	0,8820
ROBINSON, TESTER	0,8380	17,30	0,8096	0,272	0,9990	2,76	0,8822
ORTIZ ET. AL.	0,8375	19,40	0,8110	0,271	0,9990	2,76	0,8825

Tab. 88: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat für verschiedene Literaturdaten (Versuch 0703_17_01)

Literaturdaten aus	$MFQ(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$MFQ(\vartheta_R)$ [°C]	$MFQ(X)$ [%]	\overline{MFQ}_{norm} [-]
BUNCE ET. AL	936,76	5,07	27,79	0,551
SCHOENEMANN ET AL.	902,57	4,32	36,42	0,588
BROWN, ROBINSON	2882,53	8,16	41,11	1,020
COMPTON, BAMFORD	1312,23	5,87	24,30	0,600
ROBINSON, TESTER	2353,59	7,38	32,11	0,851
ORTIZ ET. AL.	2267,74	7,32	32,39	0,840

Tab. 89: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat für verschiedene Literaturdaten (Versuch 1512_16_01)

Literaturdaten aus	$MFQ(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$MFQ(\vartheta_R)$ [°C]	$MFQ(X)$ [%]	\overline{MFQ}_{norm} [-]
BUNCE ET. AL	246,34	5,83	42,91	0,984
SCHOENEMANN ET AL.	243,50	5,85	43,52	0,987
BROWN, ROBINSON	269,97	5,75	40,58	0,991
COMPTON, BAMFORD	253,03	5,80	41,98	0,984
ROBINSON, TESTER	261,55	5,77	41,16	0,986
ORTIZ ET. AL.	265,36	5,76	40,90	0,988

Tab. 90: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat für verschiedene Literaturdaten (Versuch 1612_16_01)

Literaturdaten aus	$MFQ(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$MFQ(\vartheta_R)$ [°C]	$MFQ(X)$ [%]	\overline{MFQ}_{norm} [-]
BUNCE ET. AL	561,38	9,98	101,60	0,8080
SCHOENEMANN ET AL.	583,19	9,99	101,76	0,8138
BROWN, ROBINSON	790,03	9,90	101,60	0,8577
COMPTON, BAMFORD	585,44	9,94	100,94	0,8100
ROBINSON, TESTER	1481,99	9,80	98,35	1,0021
ORTIZ ET. AL.	781,19	9,90	100,19	0,8510

Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol :

Tab. 91: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol im SIMReakt V1

Versuch	ϑ_{Soll} [°C]	Be- triebs- weise	m(MeOH) [g]	m(Ac ₂ O) [g]	\dot{m} [g/min]	t_{Dos} [min]	λ [-]	C_R [kJ/K]	$U \cdot A$ [W/K]	V_R [l]	$A_{\text{Austausch}}$ [cm ²]	X [%]	ΔH_R [kJ]	ΔH_R [kJ/mol]
0806_17_01	25,0	sbt	404,59	140,65 (u)	10,0	14	0,098	1,650	16,289	0,641	337,1	80,1	67,50	64,07
0806_17_02	25,0	sbt	400,14	140,66 (u)	10,0	14	0,099	1,658	16,438	0,635	334,5	78,8	71,57	68,36
0405_17_01	25,0	sbt	400,10	140,52 (u)	10,0	14	0,099	1,566	16,492	0,635	334,5	79,8	70,37	66,42
0906_17_01	35,0	sbt	405,47	140,74 (u)	10,0	14	0,098	1,717	17,695	0,642	337,6	85,7	82,31	68,39
1105_17_01	35,0	sbt	411,27	140,60 (u)	10,0	14	0,096	1,747	17,926	0,649	340,9	84,1	80,72	67,69
1805_17_01	35,0	sbt	400,88	140,56 (u)	10,0	14	0,098	1,768	17,366	0,636	334,9	85,2	77,19	67,84
2206_17_01	35,0	sbt	405,96	141,07 (u)	10,0	14	0,098	1,807	17,858	0,643	338,1	85,6	83,10	67,91
2906_17_01	35,0	sbt	404,21	141,12 (u)	10,0	14	0,098	1,771	17,992	0,641	337,1	85,6	86,47	67,35
1905_17_01	45,0	sbt	395,90	140,58 (u)	10 / 5	18	0,100	1,802	18,620	0,630	332,1	91,8	83,59	66,88
1506_17_02	45,0	sbt	401,53	140,73 (u)	10,0	14	0,098	1,822	18,801	0,637	335,4	91,2	85,99	68,24
2403_17_01	25,0	bt	47,19 (u)	541,16	--	--	0,781	1,376	13,324	0,561	300,5	85,9	84,18	66,42
0707_17_01	35,0	bt	20,54 (u)	545,08	--	--	0,892	1,306	13,069	0,531	286,9	78,2	38,83	68,39
1307_17_03	35,0	sbt	55,37 (u)	541,25	5,0	10	0,753	1,270	13,874	0,571	305,3	98,4	107,59	67,69
1707_17_01	35,0	sbt	50,70 (u)	540,65	10,0	5	0,769	1,414	13,955	0,565	302,3	99,4	103,78	67,84

Legende:
 bt : batch Ac₂O : Essigsäureanhydrid (u) : Unterschusskomponente
 sbt : semibatch MeOH : Methanol

Tab. 92: Wilson - Plot bei 25 Grd. C. ,Vorlage: Methylacetat, Essigsäure basierend auf Versuch 0906_17_01

N[min^{-1}] Mittelwert	N[s^{-1}] Mittelwert	U · A [W/K]	A _{Austausch} [m^2]	U [W/K· m^2]	N ^{-2/3} [$\text{s}^{2/3}$]	U ⁻¹ · 10 ⁻³ [K· m^2 /W]
153	2,552	12,977	0,0338	384,4	0,53544	2,60
153	2,551	12,460	0,0338	369,0	0,53568	2,71
201	3,351	14,358	0,0338	425,3	0,44659	3,35
201	3,351	14,522	0,0338	430,1	0,44660	2,33
246	4,101	15,968	0,0338	472,9	0,39031	2,11
246	4,101	15,779	0,0338	467,3	0,39033	2,14
302	5,034	17,319	0,0338	513,0	0,34044	1,95
302	5,032	17,360	0,0338	514,2	0,34052	1,95
<u>weitere Parameter:</u>						
$\vartheta_{\text{Soll}} = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$		c(Methylacetat) = 2,12 mol/L		V(Reaktionsmasse) = 0,642 dm ³		
P _{Heiz} = 30 Watt		t(Heiz) = 600 s				

Tab. 93: Wilson - Plot bei 35 Grd. C. ,Vorlage: Methylacetat, Essigsäure basierend auf Versuch 0906_17_01

N[min^{-1}] Mittelwert	N[s^{-1}] Mittelwert	U · A [W/K]	A _{Austausch} [m^2]	U [W/K· m^2]	N ^{-2/3} [$\text{s}^{2/3}$]	U ⁻¹ · 10 ⁻³ [K· m^2 /W]
149	2,487	13,393	0,0338	396,7	0,54481	2,52
149	2,484	13,065	0,0338	387,0	0,54522	2,58
201	3,351	15,317	0,0338	453,7	0,44660	2,20
202	3,361	15,219	0,0338	450,8	0,44565	2,21
254	4,234	16,912	0,0338	500,9	0,38209	2,00
254	4,234	16,918	0,0338	501,1	0,38208	2,00
304	5,067	18,598	0,0338	550,8	0,33896	1,82
304	5,067	18,484	0,0338	547,5	0,33895	1,82
<u>weitere Parameter:</u>						
$\vartheta_{\text{Soll}} = 35,0 \text{ } ^\circ\text{C}$		c(Methylacetat) = 2,12 mol/L		V(Reaktionsmasse) = 0,642 dm ³		
P _{Heiz} = 30 Watt		t(Heiz) = 600 s				

Tab. 94: Wilson - Plot bei 45 Grd. C. ,Vorlage: Methylacetat, Essigsäure
 basierend auf Versuch 1506_17_01

N[min^{-1}] Mittelwert	N[s^{-1}] Mittelwert	U · A [W/K]	A _{Austausch} [m^2]	U [W/K· m^2]	N ^{-2/3} [$\text{s}^{2/3}$]	U ⁻¹ · 10 ⁻³ [K· m^2 /W]
149	2,484	13,689	0,0335	408,2	0,54522	2,45
148	2,471	13,789	0,0335	411,2	0,54715	2,43
199	3,317	15,880	0,0335	473,5	0,44957	2,11
199	3,317	16,147	0,0335	481,5	0,44958	2,08
250	4,167	17,811	0,0335	531,1	0,38615	1,88
250	4,167	17,894	0,0335	533,6	0,38616	1,87
300	5,001	19,674	0,0335	586,6	0,34193	1,71
300	5,000	19,407	0,0335	578,7	0,34198	1,73

weitere Parameter:
 $\vartheta_{\text{Soll}} = 45,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ $c(\text{Methylacetat}) = 2,17 \text{ mol/L}$ $V(\text{Reaktionsmasse}) = 0,637 \text{ dm}^3$
 $P_{\text{Heiz}} = 30 \text{ Watt}$ $t(\text{Heiz}) = 600 \text{ s}$

 Tab. 95: Kalibrierreihe zur Vermessung von NIR - Spektren zur Bestimmung des analytischen Umsatzes bei
 der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol

Standard	m(MeOH) [g]	m(Ac ₂ O) [g]	w(Ac ₂ O) [%]	x(Ac ₂ O) [%]
1	150,30	5,22	3,36	1,48
2	146,00	10,75	6,86	3,09
3	140,62	15,43	9,89	4,53
4	135,13	21,62	13,79	6,47
5	130,19	25,08	16,15	7,69
6	124,92	30,35	19,55	9,51
7	121,09	35,17	22,51	11,16
8	115,06	40,27	25,93	13,15
9	110,08	45,67	29,32	15,21
10	104,98	50,39	32,43	17,19
11	99,30	56,09	36,10	19,63
12	95,02	59,61	38,55	21,34
13	89,80	65,22	42,07	23,90
14	85,39	69,50	44,87	26,04
15	80,39	77,54	49,10	29,44

Tab. 96: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol (Versuch 0806_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	\bar{R}^2 [-]
FRIEDEL, WEHMEIER	0,8959	4,18	0,7872	0,43	0,9986	1,44	0,8939
WEHMEIER	0,8861	4,37	0,7320	0,49	0,9980	1,53	0,8720
DUH, HSU ET AL.	0,9057	4,13	0,8370	0,39	0,9991	1,63	0,9139
WEI, GUO ET AL. Reaktion 2. Ordnung	0,6972	7,12	0,7635	0,35	0,9746	8,34	0,8118

Tab. 97: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol (Versuch 0906_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	\bar{R}^2 [-]
FRIEDEL, WEHMEIER	0,9441	7,12	0,9071	0,65	0,9976	2,35	0,9496
WEHMEIER	0,9510	6,66	0,9226	0,78	0,9978	2,35	0,9571
DUH, HSU ET AL.	0,8467	11,26	0,8891	1,30	0,9821	5,00	0,9060
WEI, GUO ET AL. Reaktion 2. Ordnung	0,9160	8,51	0,8699	0,40	0,9785	5,52	0,9225

Tab. 98: Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol (Versuch 1307_17_03) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	\bar{R}^2 [-]
KRYK	0,9722	17,44	0,9865	0,53	0,9993	1,72	0,9860
FRIEDEL, WEHMEIER	0,9266	24,16	0,9631	1,65	0,9990	1,55	0,9629
WEHMEIER	0,9265	2,42	0,9632	1,65	0,9990	1,56	0,9629
DUH, HSU ET AL.	0,9715	15,52	0,9796	2,69	0,9996	0,99	0,9836
WEI, GUO ET AL. Reaktion 2. Ordnung	0,9265	23,73	0,9373	1,92	0,9990	1,56	0,9543

Tab. 99: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 0806_17_01)

Literaturdaten aus	MFQ(\dot{Q}_R) [Watt]	MFQ(ϑ_R) [°C]	MFQ(X) [%]	$\overline{\text{MFQ}}_{\text{norm}}$ [-]
FRIEDEL, WEHMEIER	311,37	49,65	91,56	0,3473
WEHMEIER	315,89	59,03	148,75	0,4108
DUH, HSU ET AL.	261,07	40,88	160,29	0,3098
WEI, GUO ET AL. Reaktion 2. Ordnung	642,90	40,25	1265,72	0,6932

Tab. 100: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 0906_17_01)

Literaturdaten aus	MFQ(\dot{Q}_R) [Watt]	MFQ(ϑ_R) [°C]	MFQ(X) [%]	$\overline{\text{MFQ}}_{\text{norm}}$ [-]
FRIEDEL, WEHMEIER	419,98	48,18	128,82	0,2239
WEHMEIER	395,84	58,04	128,76	0,2376
DUH, HSU ET AL.	619,71	79,42	447,31	0,4993
WEI, GUO ET AL. Reaktion 2. Ordnung	642,90	40,25	1265,72	0,6932

Tab. 101: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Verseifung von Essigsäureanhydrid mit Methanol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 1307_17_01)

Literaturdaten aus	MFQ(\dot{Q}_R) [Watt]	MFQ(ϑ_R) [°C]	MFQ(X) [%]	$\overline{\text{MFQ}}_{\text{norm}}$ [-]
KRYK	717,19	25,61	103,63	0,7601
FRIEDEL, WEHMEIER	935,30	69,65	79,01	0,8476
WEHMEIER	936,10	69,58	79,22	0,8486
DUH, HSU ET AL.	602,80	127,88	53,05	0,7760
WEI, GUO ET AL. Reaktion 2. Ordnung	921,24	84,11	79,06	0,8814

radikalische Lösungspolymerisation von MMA in Toluol zu PMMA :

Tab. 102: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol im SIMReakt V1

Versuch	ϑ_{Soll} [°C]	Be- triebs- weise	m(Toluol) [g]	m(MMA) [g]	\dot{m} [g/min]	t_{Dos} [min]	m% Initiator	C_R [kJ/K]	$U \cdot A$ [W/K]	V_R [l]	$A_{\text{Austausch}}$ [cm ²]	X [%]	ΔH_R [kJ]	ΔH_R [kJ/mol]
2607_17_02	70,0	bt	694,10	125,73	--	--	1,6	1,826	14,927	0,934	470,4	43,0	24,18	54,78
2707_17_01	70,0	bt	591,32	121,98	--	--	1,7	1,945	15,889	0,812	414,7	57,6	30,87	54,27
2108_17_01	70,0	sbt	557,38	176,26	10,0	27,0	3,9	1,505	11,115	0,830	423,1	55,6	28,27	55,07
2408_17_01	70,0	sbt	554,60	184,08	10,0	27,0	4,9	1,544	12,303	0,836	425,5	74,5	34,04	54,02

Legende:
 bt : batch Initiator : Perkadox[®] 16
 sbt : semibatch

Tab. 103: Wilson - Plot bei 70 Grd. C. ,Vorlage: Toluol, PMMA gelöst
basierend auf Versuch 2408_17_01

N[min^{-1}] Mittelwert	N[s^{-1}] Mittelwert	U · A [W/K]	A _{Austausch} [m^2]	U [W/K· m^2]	N ^{-2/3} [$\text{s}^{2/3}$]	U ⁻¹ · 10 ⁻³ [K· m^2 /W]
151	2,518	8,457	0,0397	212,9	0,54036	4,697
151	2,517	8,471	0,0397	213,2	0,54041	4,690
203	3,384	9,972	0,0397	251,0	0,44364	3,984
203	3,384	10,548	0,0397	265,5	0,44365	3,766
254	4,234	12,405	0,0397	312,3	0,38208	3,202
254	4,234	11,723	0,0397	295,1	0,38208	3,389
304	5,067	14,030	0,0397	353,2	0,33896	2,831
304	5,067	13,648	0,0397	343,6	0,33896	2,911
<u>weitere Parameter:</u>						
$\vartheta_{\text{Soll}} = 70,0 \text{ }^\circ\text{C}$		w(PMMA) = 18,6 %		V(Reaktionsmasse) = 0,773 dm^3		
P _{Heiz} = 30 Watt		t(Heiz) = 300 s				

Tab. 104: Wilson - Plot bei 80 Grd. C. ,Vorlage: Toluol, PMMA gelöst
basierend auf Versuch 2408_17_01

N[min^{-1}] Mittelwert	N[s^{-1}] Mittelwert	U · A [W/K]	A _{Austausch} [m^2]	U [W/K· m^2]	N ^{-2/3} [$\text{s}^{2/3}$]	U ⁻¹ · 10 ⁻³ [K· m^2 /W]
148	2,469	9,263	0,0397	233,2	0,54738	4,289
149	2,484	9,149	0,0397	230,3	0,54523	4,342
201	3,350	10,053	0,0397	253,1	0,44663	3,952
201	3,350	9,913	0,0397	249,5	0,44664	4,007
248	4,134	10,679	0,0397	268,8	0,38821	3,720
248	4,134	10,954	0,0397	275,7	0,38821	3,627
304	5,068	13,482	0,0397	339,4	0,33895	2,947
304	5,067	13,388	0,0397	337,0	0,33895	2,967
<u>weitere Parameter:</u>						
$\vartheta_{\text{Soll}} = 70,0 \text{ }^\circ\text{C}$		w(PMMA) = 18,6 %		V(Reaktionsmasse) = 0,773 dm^3		
P _{Heiz} = 30 Watt		t(Heiz) = 300 s				

Tab. 105 : Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Polymerisation von MMA in Toluol (Versuch 2607_17_02) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	\bar{R}^2 [-]
MOSEBACH, REICHERT	0,0575	71,26	0,6936	0,29	0,2348	21,58	0,3286
BUDDE, WULKOW	0,5068	7,60	0,8743	0,26	0,9978	3,34	0,7930
CHEN, REICHERT	0,5091	7,37	0,5987	0,35	0,9979	0,87	0,7019
BAILAGOU, SOONG	0,5062	7,36	0,8499	0,19	0,9948	3,65	0,7836
WEICKERT	0,5086	7,40	0,6732	0,23	0,9970	2,07	0,7263

Tab. 106 : Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Polymerisation von MMA in Toluol (Versuch 2707_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	\bar{R}^2 [-]
MOSEBACH, REICHERT	0,2616	30,08	0,8283	0,29	0,4143	18,01	0,5014
BUDDE, WULKOW	0,9322	4,28	0,8902	0,32	0,9968	2,77	0,9397
CHEN, REICHERT	0,8273	7,13	0,4762	0,67	0,9912	6,03	0,7649
BAILAGOU, SOONG	0,8635	6,07	0,6679	0,39	0,9909	3,71	0,8408
WEICKERT	0,8365	6,90	0,5236	0,48	0,9937	5,08	0,7846

Tab. 107 : Statistische Güteparameter der Modellierung des Reaktionssystems Polymerisation von MMA in Toluol (Versuch 2108_17_01) für verschiedene kinetische Literaturdaten

Literaturdaten aus	$R^2 \dot{Q}_R$ [-]	$s_R(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$R^2 \vartheta_R$ [-]	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	$R^2 X$ [-]	$s_R(X)$ [%]	\bar{R}^2 [-]
MOSEBACH, REICHERT	0,0971	67,04	0,9235	0,39	0,2948	15,51	0,4385
BUDDE, WULKOW	0,8839	6,30	0,9127	0,45	0,9808	4,60	0,9258
CHEN, REICHERT	0,8238	7,84	0,4185	0,62	0,9880	7,73	0,7434
BAILAGOU, SOONG	0,7273	10,64	0,9269	0,44	0,9907	1,83	0,8816
WEICKERT	0,4794	19,35	0,8393	0,57	0,9909	6,41	0,7699

Tab. 108: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Polyreaktion von MMA in Toluol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2607_17_02)

Literaturdaten aus	$MFQ(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$MFQ(\vartheta_R)$ [°C]	$MFQ(X)$ [%]	\overline{MFQ}_{norm} [-]
MOSEBACH, REICHERT	4232,34	23,46	2497,66	0,9422
BUDDE, WULKOW	578,65	20,32	242,89	0,3327
CHEN, REICHERT	520,82	24,68	611,78	0,4342
BAILAGOU, SOONG	519,52	13,82	823,71	0,3250
WEICKERT	526,98	18,40	312,31	0,3141

Tab. 109: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Polyreaktion von MMA in Toluol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2707_17_01)

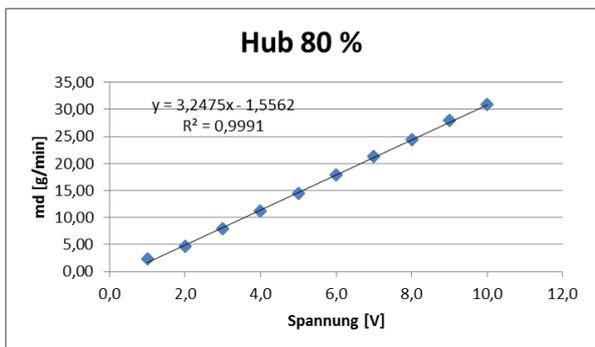
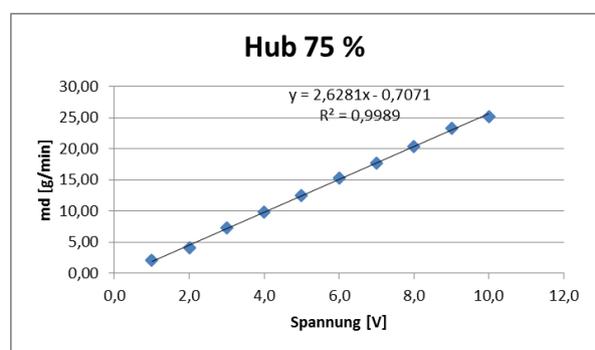
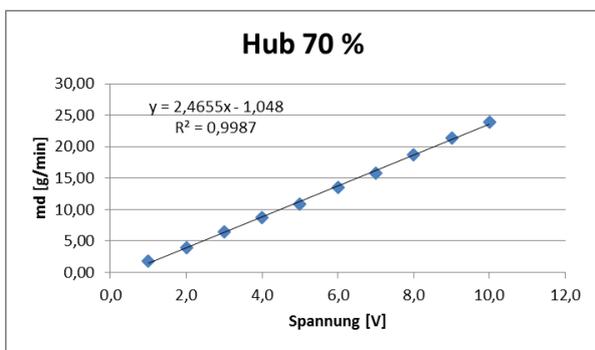
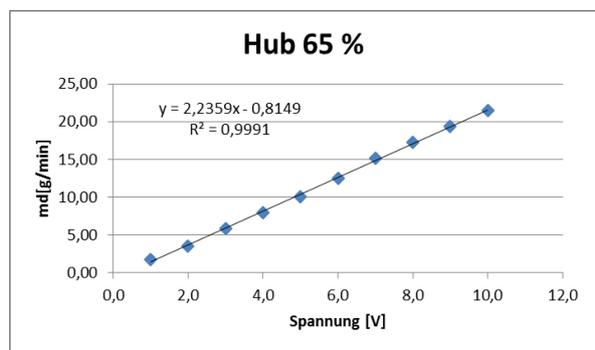
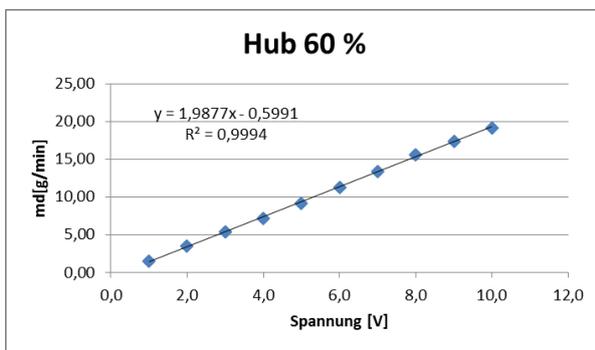
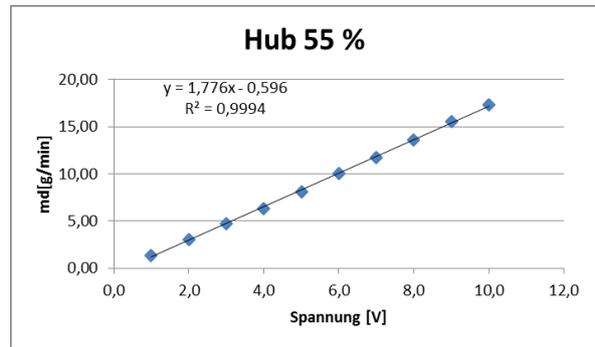
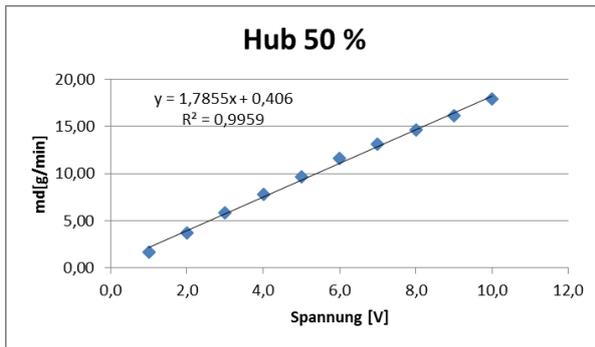
Literaturdaten aus	$MFQ(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$MFQ(\vartheta_R)$ [°C]	$MFQ(X)$ [%]	\overline{MFQ}_{norm} [-]
MOSEBACH, REICHERT	2192,48	35,51	2446,82	2,3101
BUDDE, WULKOW	338,60	23,23	205,99	0,4351
CHEN, REICHERT	535,99	47,51	428,42	0,7945
BAILAGOU, SOONG	433,05	29,38	1200,51	0,8195
WEICKERT	516,82	35,21	429,61	0,6946

Tab. 110: Beurteilung der Identifizierbarkeit des Prozessmodells zur Modellierung der Polyreaktion von MMA in Toluol für verschiedene Literaturdaten (Versuch 2108_17_01)

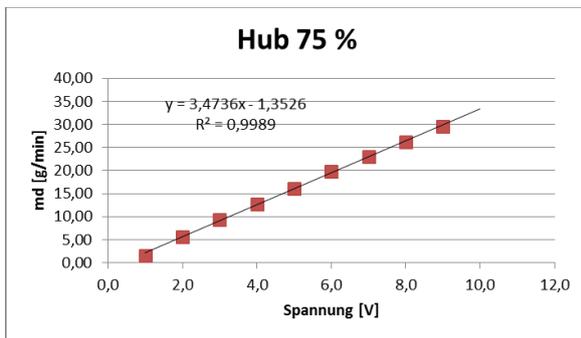
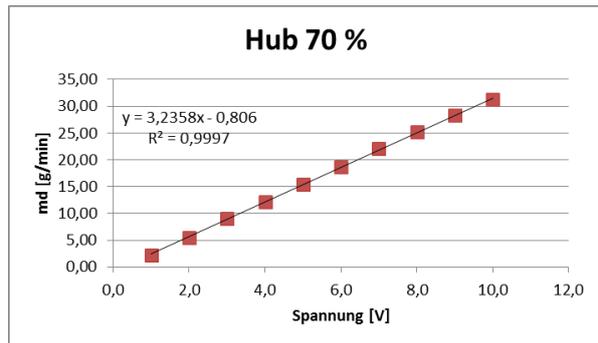
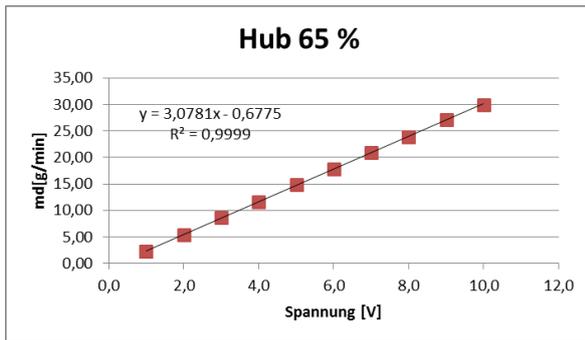
Literaturdaten aus	$MFQ(\dot{Q}_R)$ [Watt]	$MFQ(\vartheta_R)$ [°C]	$MFQ(X)$ [%]	\overline{MFQ}_{norm} [-]
MOSEBACH, REICHERT	3765,30	36,33	3578,86	3,1045
BUDDE, WULKOW	445,55	31,57	325,36	0,4643
CHEN, REICHERT	556,59	60,88	611,66	0,8095
BAILAGOU, SOONG	486,45	31,14	567,09	0,6803
WEICKERT	1331,36	45,19	458,60	0,8379

▪ Magnetmembranpumpe

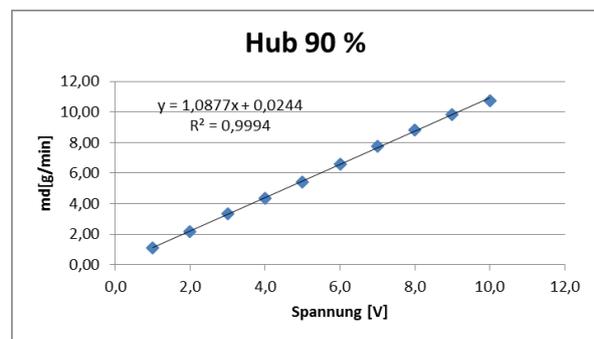
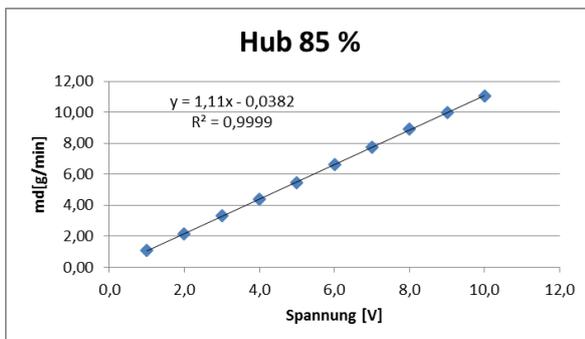
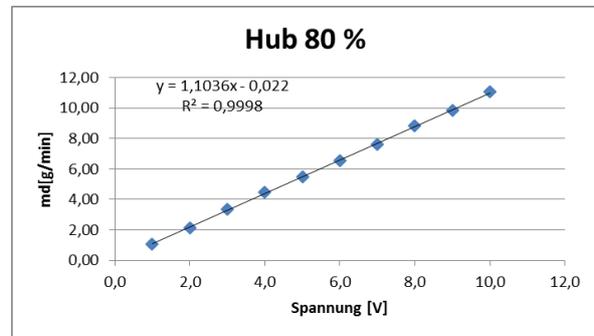
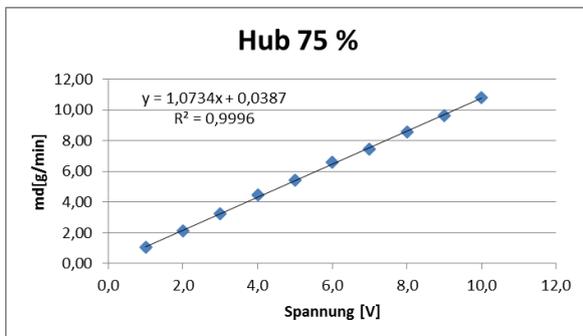
Tab. 111: Nomogramme prominent® Pumpe Gamma G/4b, Typ 1000, Fördermedium Wasser bei 25 °C, Pumphöhe 20 cm



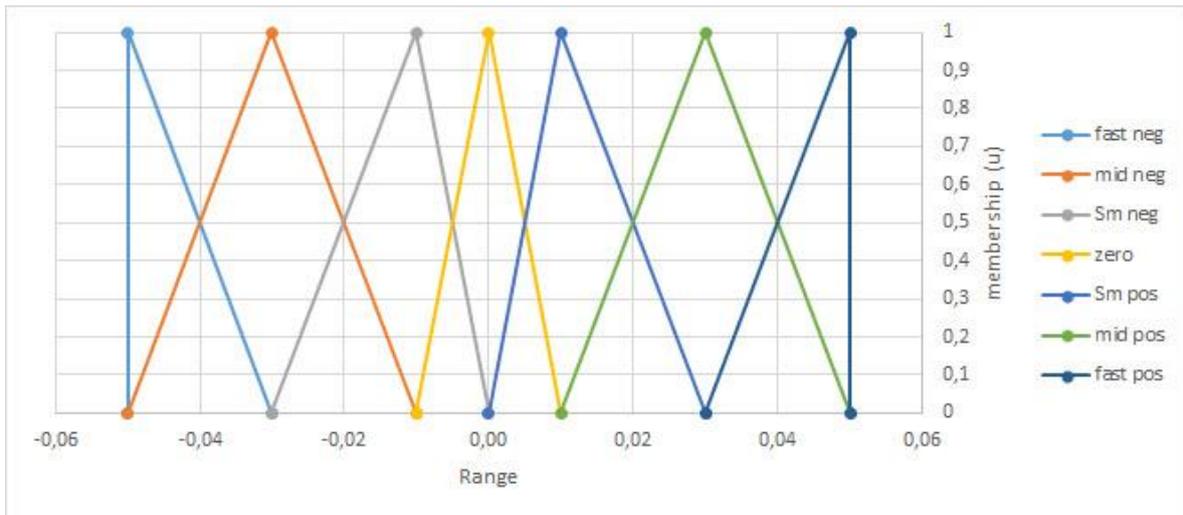
Tab. 112: Nomogramme prominent® Pumpe Gamma G/4b, Typ 1000, Fördermedium Essigsäureanhydrid bei 25 °C, Pumphöhe 20 cm



Tab. 113: Nomogramme prominent® Pumpe Gamma G/4b, Typ 1000, Fördermedium Methanol bei 25 °C, Pumphöhe 20 cm

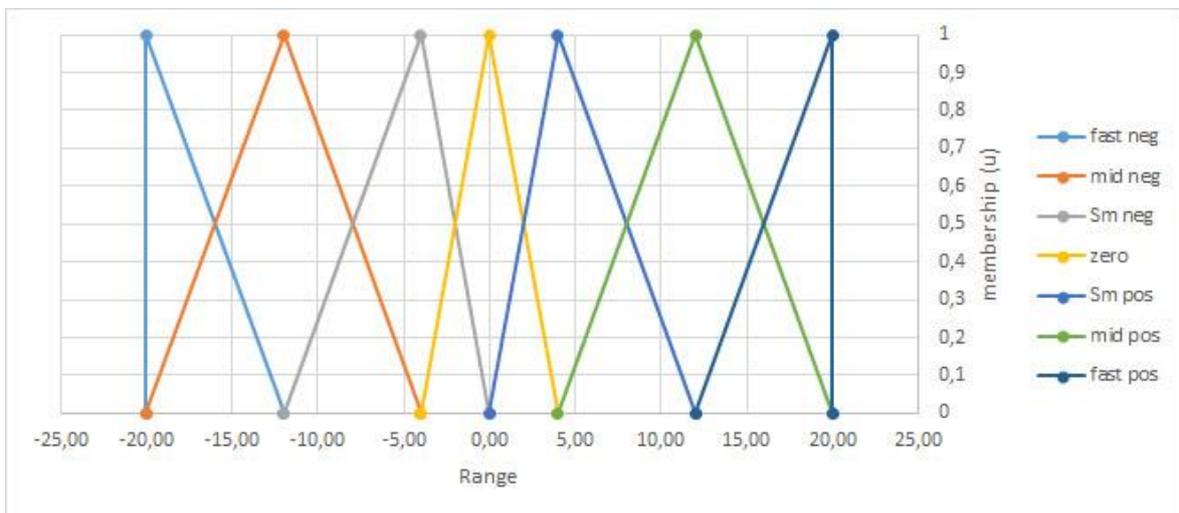


12.3.3 virtuelles Reaktionskalorimeter



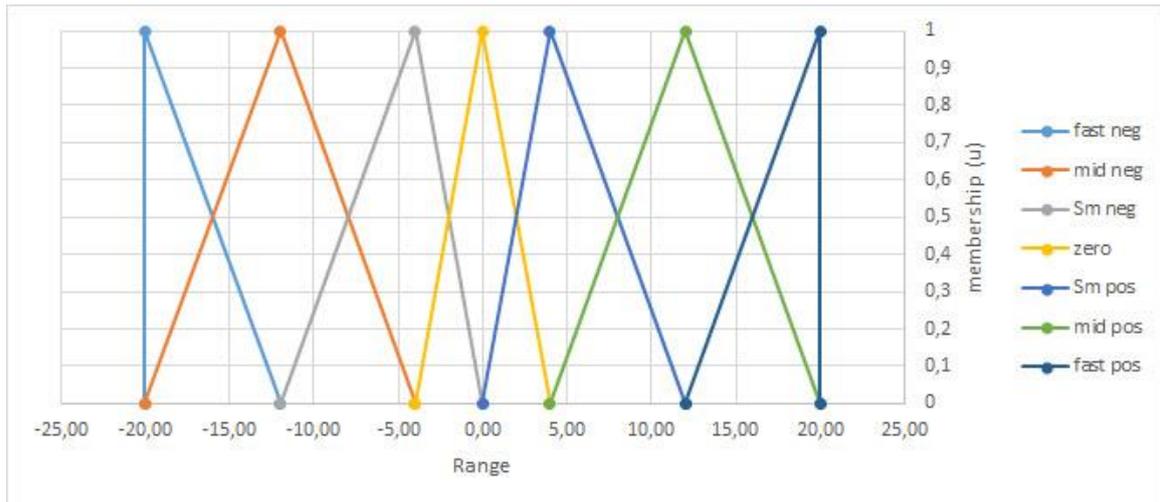
u	fast neg	mid neg	sm neg	zero	sm pos	mid pos	fast pos
0	-10,00	-10,00	-6,00	-2,50	6,00	10,00	10,00
1	-10,00	-6,00	-2,50	0,00	2,50	6,00	10,00
0	-6,00	-2,50	0,00	2,50	0,00	2,50	6,00

Abb. 159: Graphische Darstellung der Zugehörigkeitsfunktion der Eingangsvariable dT_{Reaktor} nach dt im Wertebereich $-0,05 \text{ K/s}$ bis $0,05 \text{ K/s}$ in der Trapezform



u	fast neg	mid neg	sm neg	zero	sm pos	mid pos	fast pos
0	-20,00	-20,00	-12,00	-4,00	12,00	20,00	20,00
1	-20,00	-12,00	-4,00	0,00	4,00	12,00	20,00
0	-12,00	-4,00	0,00	4,00	0,00	4,00	12,00

Abb. 160: Graphische Darstellung der Zugehörigkeitsfunktion der Eingangsvariable Regeldifferenz Reaktor-temperatur und Solltemperatur im Wertebereich -20 K bis 20 K in der Trapezform



u	fast neg	mid neg	sm neg	zero	sm pos	mid pos	fast pos
0	-10,00	-10,00	-6,00	-2,50	6,00	10,00	10,00
1	-10,00	-6,00	-2,50	0,00	2,50	6,00	10,00
0	-6,00	-2,50	0,00	2,50	0,00	2,50	6,00

Abb. 161: Graphische Darstellung der Zugehörigkeitsfunktion der Ausgangsvariable Stellgröße Heizleistung Thermostat im Wertebereich -10 Watt/s bis 10 Watt/s in der Trapezform

Tab. 114: Aufstellung von linguistischen Terme für logische Zuordnung der Eingangsvariablen zur Ausgangsvariable

		Eingangsvariable dT/dt						
		fast neg	mid neg	sm neg	zero	sm pos	mid pos	fast pos
Eingangsvariable Regeldifferenz ΔT	fast neg	fast pos	fast pos	fast pos	fast pos	mid pos	mid pos	sm pos
	mid neg	fast pos	mid pos	mid pos	mid pos	sm pos	mid pos	fast pos
	sm neg	fast pos	mid pos	sm pos	sm pos	sm pos	mid pos	mid pos
	zero	zero	zero	zero	zero	zero	zero	zero
	sm pos	sm neg	sm neg	sm neg	sm neg	sm neg	sm neg	mid neg
	mid pos	mid neg	mid neg	sm neg	mid neg	mid neg	mid neg	fast neg
	fast pos	mid neg	mid neg	fast neg	fast neg	mid neg	mid neg	fast neg

Legende:

fast neg: negativ groß

mid neg: negativ mittel

sm neg: negativ klein

fast pos: positiv groß

mid pos: positiv mittel

sm pos: positiv klein

Tab. 115: Modellparameter zur Berechnung der Kühlleistung am Thermostaten

Modellparameter	Formelzeichen	Einheit	Wert
Kühlfläche	$A_{\text{Kühlung}}$	m^2	0,05
Wärmeübergangszahl	$k_{\text{Kühlung}}$	$\text{W K}^{-1} \text{m}^{-2}$	900,0
Massenstrom Wasserkühlung	$\dot{m}_{\text{dos},W}$	kg min^{-1}	3,50
Dichte Wasser	$\rho_{\text{Wasser},K}$	kg m^{-3}	1000,0
spez. Wärmekapazität Wasser	$c_{p,\text{Wasser},K}$	$\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	4180
Tempertur Leitungswasser	$T_{\text{Wasser},K}$	K	219,15

Tab. 116: Modellparameter zur Berechnung der Verlustleistung (Deckel) am Thermostaten

Modellparameter	Formelzeichen	Einheit	Wert
Oberfläche	A_{Deckel}	m^2	0,12
Wärmeleitfähigkeit Luft	Λ_{Luft}	$\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$	0,0245
Emmissionsverhältnis Deckel	$\varepsilon_{\text{Deckel}}$	1	0,890
Nusseltzahl	Nu_l	1	94,510
chrarakteristische Länge	$l_{\text{char,Deckel}}$	m	0,40

Tab. 117: Modellparameter zur Berechnung der mittleren Manteltemperatur (Reaktor)

Modellparameter	Formelzeichen	Einheit	Wert
Wärmeübergangszahl Mantel	α_{Mantel}	$\text{W K}^{-1} \text{m}^{-2}$	800,0
Austauschfläche	A_{Mantel}	m^2	0,58
Massenstrom Thermofluid	$\dot{m}_{\text{dos},TF}$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$8,07 \cdot 10^{-5}$
Dichte Thermofluid	ρ_{TF}	kg m^{-3}	1000
spez. Wärmekapazität Wasser	$c_{p,TF}$	$\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	4190

12.3.4 modellbasierter Zustandsschätzer

Tab. 118: Ausgabewerte (Messwerte) des virtuellen Reaktionskalorimeters zur Weiterverarbeitung durch den modellbasierten Zustandsschätzer

Pos	Messgröße	Formelzeichen	Einheit
0	Messzeit	t_{mess}	s
1	Reaktortemperatur	$\vartheta_{R,\text{mess}}$	°C
2	Temperatur Manteleingang	ϑ_{ME}	°C
3	Temperatur Mantelausgang	ϑ_{MA}	°C
4	Außentemperatur	$\vartheta_{\text{Umgebung}}$	°C
5	Rührerdrehzahl	$N_{\text{Rührer}}$	U/min
6	Zugabe Dosierung 1	m_{dos1}	g
7	Massenstrom Dosierung 1 SOLL	$\dot{m}_{\text{dos1,SOLL}}$	g/min
8	Temperatur Reservoir Dosierung 1	ϑ_{res2}	°C
9	Zugabe Dosierung 2	m_{dos2}	g
10	Massenstrom Dosierung 2 SOLL	$\dot{m}_{\text{dos2,SOLL}}$	g/min
11	Temperatur Reservoir Dosierung 2	ϑ_{res2}	°C
12	Massenstrom Thermofluid im Doppelmantel	$\dot{m}_{TF,\text{Mantel}}$	g/min
13	Außentemperatur des Doppelmantels	$\vartheta_{\text{Mantel,a}}$	°C
14	Außentemperatur des Reaktordeckels	$\vartheta_{\text{Deckel,a}}$	°C
15	Solltemperatur Reaktor	$\vartheta_{R,\text{Soll}}$	°C
16	Stoffmenge Analyt aus Messung	n_{Analyt}	mol
17	Konzentration Analyt aus Messung	c_{Analyt}	mol/L
18	Volumen Reaktorinhalt	$V_{\text{Reaktor,mess}}$	L
19	Reaktionskalorimetrische Messung aktiv	Messung_aktiv	Ja / Nein

Tab. 119: Ausgabewerte des modellbasierten Zustandsschätzers zur Auswertung und Visualisierung der Prozessmessgrößen

Pos	Modell- bzw. Prozessmessgröße	Formelzeichen	Einheit
0	Modellierungszeit	t_{mod}	s
1	Reaktortemperatur modelliert	$\vartheta_{R,\text{mod}}$	°C
2	Reaktortemperatur aus Messung	$\vartheta_{R,\text{mess}}$	°C
3	Temperatur Manteleingang	ϑ_{ME}	°C
4	Temperatur Mantelausgang	ϑ_{MA}	°C
5	Außentemperatur	$\vartheta_{\text{Umgebung}}$	°C
6	Rührerdrehzahl	$N_{\text{Rührer}}$	U/min
7	Zugabe Dosierung 1	m_{dos1}	g
8	Massenstrom Dosierung 1 IST	$\dot{m}_{\text{dos1,IST}}$	g/min
9	Massenstrom Dosierung 1 SOLL	$\dot{m}_{\text{dos1,SOLL}}$	g/min
10	Temperatur Reservoir Dosierung 1	ϑ_{res2}	°C
11	Zugabe Dosierung 2	m_{dos2}	g
12	Massenstrom Dosierung 2 IST	$\dot{m}_{\text{dos2,IST}}$	g/min
13	Massenstrom Dosierung 2 SOLL	$\dot{m}_{\text{dos2,SOLL}}$	g/min
14	Temperatur Reservoir Dosierung 2	ϑ_{res2}	°C
15	Massenstrom Thermofluid im Doppelmantel	$\dot{m}_{TF,\text{Mantel}}$	g/min
16	Außentemperatur des Doppelmantels	$\vartheta_{\text{Mantel,a}}$	°C
17	Außentemperatur des Reaktordeckels	$\vartheta_{\text{Deckel,a}}$	°C
18	Solltemperatur Reaktor	$\vartheta_{R,\text{Soll}}$	°C
19	Stoffmenge Analyt aus Messung	n_{Analyt}	mol
20	Stoffmenge Analyt aus Modellierung	$n_{\text{Analyt,mod}}$	mol
21	Konzentration Stoffspezies 1	$c(\text{Stoff 1})$	mol/L
22	Konzentration Stoffspezies 2	$c(\text{Stoff 2})$	mol/L
23	Konzentration Stoffspezies 3	$c(\text{Stoff 3})$	mol/L
24	Konzentration Stoffspezies 4	$c(\text{Stoff 4})$	mol/L
25	Volumen Reaktorinhalt, modelliert	$V_{\text{Reaktor,mod}}$	L
26	Wärmekapazität der Reaktionsmasse, modelliert	$CR_{RM,\text{mod}}$	J/K
27	Wärmedurchgangszahl, modelliert	$U \cdot A$	W/K
28	Wärmeaustauschfläche, modelliert	A_{heat}	m ²
29	konvektiver Wärmestrom aus Dosierung 1	$\dot{q}_{\text{konv,1}}$	W
30	konvektiver Wärmestrom aus Dosierung 2	$\dot{q}_{\text{konv,2}}$	W
31	akkumulativer Wärmestrom, modelliert	\dot{q}_{akku}	W
32	konduktiver Wärmestrom, modelliert	\dot{q}_{kond}	W
33	Prozesswärmestrom, modelliert	\dot{q}_{prozess}	W
34	Reaktionsumsatz, modelliert	X_{mod}	1
35	Reaktionsumsatz aus analytischem Signal	X_{analy}	1

Tab. 120: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung der Robustheit des Prozessmodells „Hydrolyse Essigsäureanhydrid“ (basierend auf Versuch 2208_16_02, Reaktionszeit 900 s)

Run	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	MFQ(ϑ_R) [°C]	$R^2(\vartheta_R)$ [1]	$s_R(\hat{q}_R)$ [W]	MFQ(\hat{q}_R) [W]	$R^2(\hat{q}_R)$ [1]	$s_R(X)$ [%]	MFQ(X) [%]	$R^2(X)$ [1]
V_ESA_1	0,32	17,06	0,2808	1,60	73,35	0,9984	0,14	91,70	0,9999
V_ESA_2	0,32	17,06	0,2808	1,60	73,35	0,9984	0,14	91,70	0,9999
V_ESA_3	0,28	16,00	0,5137	1,55	71,68	0,9985	0,14	91,10	0,9999
V_ESA_4	0,28	14,68	0,5742	2,17	93,13	0,9964	0,16	81,00	0,9993
V_ESA_5	0,28	16,00	0,5137	1,55	71,68	0,9985	0,14	91,10	0,9999
V_ESA_6	0,05	2,56	0,9809	1,76	79,06	0,9976	0,15	83,60	0,9996
V_ESA_7	0,22	13,09	0,6715	2,10	90,55	0,9967	0,16	80,70	0,9994
V_ESA_8	0,05	2,23	0,9865	1,68	76,20	0,9978	0,14	84,90	0,9997
V_ESA_9	0,42	23,13	0,3694	2,52	105,85	0,9953	0,17	80,00	0,9991
V_ESA_10	0,05	2,23	0,9865	1,68	76,20	0,9978	0,14	84,90	0,9997
V_ESA_11	0,28	14,68	0,5742	2,17	93,13	0,9964	0,16	81,00	0,9993
V_ESA_12	0,22	13,09	0,6715	2,10	90,55	0,9967	0,16	80,70	0,9994
V_ESA_13	0,28	14,68	0,5742	2,17	93,13	0,9964	0,16	81,00	0,9993
V_ESA_14	0,28	16,00	0,5137	1,55	71,68	0,9985	0,14	91,11	0,9999
V_ESA_15	0,42	23,19	0,3694	2,52	105,82	0,9953	0,17	80,00	0,9991

Tab. 121: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung der Robustheit des Prozessmodells „alkalische Hydrolyse von Ethylacetat“ (basierend auf Versuch 1612_16_01, Reaktionszeit 500 s)

Run	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	MFQ(ϑ_R) [°C]	$R^2(\vartheta_R)$ [1]	$s_R(\hat{q}_R)$ [W]	MFQ(\hat{q}_R) [W]	$R^2(\hat{q}_R)$ [1]	$s_R(X)$ [%]	MFQ(X) [%]	$R^2(X)$ [1]
V_ES_1	0,33	16,43	0,6290	6,15	270,35	0,9807	0,10	12,00	1,0000
V_ES_2	0,33	16,43	0,6290	6,15	270,35	0,9807	0,10	12,00	1,0000
V_ES_3	0,26	13,49	0,8242	6,17	270,98	0,9806	0,10	12,00	1,0000
V_ES_4	0,37	18,27	0,6936	6,11	268,69	0,9809	0,10	11,00	1,0000
V_ES_5	0,26	13,49	0,8242	6,17	270,98	0,9806	0,10	11,70	1,0000
V_ES_6	0,08	4,11	0,9784	6,12	268,87	0,9809	0,05	11,00	1,0000
V_ES_7	0,28	14,48	0,7787	6,09	267,60	0,9810	0,10	11,10	1,0000
V_ES_8	0,04	1,65	0,9964	6,13	269,20	0,9808	0,10	11,50	1,0000
V_ES_9	0,52	26,12	0,5071	6,09	267,46	0,9810	0,10	10,80	1,0000
V_ES_10	0,04	1,65	0,9964	6,13	269,20	0,9808	0,10	11,50	1,0000
V_ES_11	0,37	18,27	0,6936	6,11	268,69	0,9809	0,10	11,00	1,0000
V_ES_12	0,27	14,47	0,7825	6,09	267,60	0,9810	0,10	11,10	1,0000
V_ES_13	0,37	18,27	0,6936	6,11	268,69	0,9809	0,10	11,00	1,0000
V_ES_14	0,70	36,7	0,1873	6,21	272,89	0,9803	0,10	12,20	1,0000
V_ES_15	0,52	26,12	0,5071	6,09	267,46	0,9810	0,10	10,80	1,0000

Tab. 122: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung der Robustheit des Prozessmodells „Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol“ (basierend auf Versuch 1307_17_03, Reaktionszeit 1200 s)

Run	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	MFQ(ϑ_R) [°C]	$R^2(\vartheta_R)$ [1]	$s_R(\hat{q}_R)$ [W]	MFQ(\hat{q}_R) [W]	$R^2(\hat{q}_R)$ [1]	$s_R(X)$ [%]	MFQ(X) [%]	$R^2(X)$ [1]
V_ESOH_1	2,25	113,92	0,6225	8,09	402,68	0,9944	0,60	34,30	0,9996
V_ESOH_2	2,25	113,92	0,6225	8,09	402,68	0,9944	0,60	34,30	0,9996
V_ESOH_3	1,89	102,23	0,8333	8,64	430,19	0,9939	0,50	30,80	0,9997
V_ESOH_4	1,81	89,82	0,7118	10,19	427,27	0,9934	0,60	30,80	0,9997
V_ESOH_5	1,81	102,23	0,8333	8,64	430,19	0,9939	0,50	30,80	0,9997
V_ESOH_6	0,26	13,22	0,9947	6,88	304,64	0,9958	0,01	4,40	1,0000
V_ESOH_7	1,40	76,10	0,8084	9,11	382,34	0,9957	0,05	27,10	0,9998
V_ESOH_8	0,63	26,99	0,9652	6,58	300,87	0,9956	0,01	6,80	1,0000
V_ESOH_9	2,57	134,01	0,4843	12,19	509,21	0,9934	0,90	49,50	0,9993
V_ESOH_10	0,24	11,77	0,9944	6,51	298,95	0,9957	0,10	3,70	1,0000
V_ESOH_11	1,81	89,82	0,7118	10,19	427,27	0,9934	0,60	48,00	0,9997
V_ESOH_12	1,40	76,1	0,8084	9,11	382,34	0,9957	0,50	27,10	0,9998
V_ESOH_13	1,81	89,82	0,7118	10,19	427,27	0,9934	0,60	30,80	0,9997
V_ESOH_14	5,27	279,6	0,2691	16,97	835,45	0,9915	1,30	74,20	0,9984
V_ESOH_15	2,57	134,01	0,4843	12,19	509,21	0,9934	0,90	49,50	0,9993

Tab. 123: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (Signalrauschen) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen für das Reaktionssystem „Hydrolyse Essigsäureanhydrid“ (basierend auf Versuch 2208_16_02, Reaktionszeit 900 s)

Run	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	MFQ(ϑ_R) [°C]	$R^2(\vartheta_R)$ [1]	$s_R(\hat{q}_R)$ [W]	MFQ(\hat{q}_R) [W]	$R^2(\hat{q}_R)$ [1]	$s_R(X)$ [%]	MFQ(X) [%]	$R^2(X)$ [1]
R_ESA_1	0,05	2,63	0,9764	124,15	4807,59	0,0822	0,40	17,50	0,9999
R_ESA_2	0,06	2,71	0,9744	124,88	4835,78	0,0825	0,40	15,20	0,9990
R_ESA_3	0,05	2,69	0,9760	122,76	4753,68	0,0847	0,40	15,30	0,9999
R_ESA_4	0,05	2,46	0,9832	2,78	143,89	0,9957	0,40	16,10	0,9999
R_ESA_5	0,05	2,64	0,9765	119,72	4635,86	0,0883	0,40	16,50	0,9999
R_ESA_6	0,05	2,44	0,9837	2,59	137,87	0,9964	0,40	15,50	0,9999
R_ESA_7	0,07	3,27	0,9561	240,21	9300,61	0,0234	0,50	20,30	0,9998
R_ESA_8	0,05	2,67	0,9761	122,75	4753,38	0,0846	0,40	17,00	0,9999
R_ESA_9	0,07	3,31	0,9545	242,46	9387,83	0,0227	0,50	24,40	0,9998
R_ESA_10	0,05	2,44	0,9838	2,76	143,16	0,9957	0,40	16,00	0,9999
R_ESA_11	0,05	2,64	0,9758	121,31	4697,67	0,0858	0,40	15,60	0,9999
R_ESA_12	0,05	2,64	0,9758	121,31	4697,67	0,0858	0,40	15,60	0,9999
R_ESA_13	0,04	2,41	0,9841	2,58	137,49	0,9964	0,40	15,20	0,9999
R_ESA_14	0,05	2,44	0,9839	2,59	137,93	0,9964	0,40	15,70	0,9999
R_ESA_15	0,07	3,23	0,9545	250,20	9687,44	0,0214	0,40	19,20	0,9999

Tab. 124: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (systematischen Abweichungen: OffSet) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen für das Reaktionssystem „Hydrolyse Essigsäureanhydrid“ (basierend auf Versuch 2208_16_02, Reaktionszeit 900 s)

Run	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	MFQ(ϑ_R) [°C]	$R^2(\vartheta_R)$ [1]	$s_R(\dot{q}_R)$ [W]	MFQ(\dot{q}_R) [W]	$R^2(\dot{q}_R)$ [1]	$s_R(X)$ [%]	MFQ(X) [%]	$R^2(X)$ [1]
O_ESA_1	0,05	12,3	0,9744	24,60	1046,82	0,6968	6,70	507,50	0,9961
O_ESA_2	0,05	30,32	0,9742	23,91	1439,73	0,7063	18,90	1439,50	0,9815
O_ESA_3	0,05	2,44	0,9836	24,67	959,63	0,6946	0,50	31,10	0,9999
O_ESA_4	0,08	27,03	0,9548	25,05	1327,69	0,6889	17,90	1367,00	0,8909
O_ESA_5	0,05	30,33	0,9740	24,56	1455,66	0,6953	18,50	1403,70	0,9815
O_ESA_6	0,05	2,45	0,9835	24,23	943,03	0,7016	4,00	15,70	0,9999
O_ESA_7	0,08	27,04	0,9549	23,79	1290,58	0,7100	18,00	1376,40	0,8909
O_ESA_8	0,06	10,98	0,9688	24,74	1048,35	0,6926	6,20	465,60	0,9960
O_ESA_9	0,06	10,98	0,9683	24,49	1039,93	0,6967	6,20	466,90	0,9961
O_ESA_10	0,07	9,11	0,9610	23,93	957,99	0,7063	6,00	464,20	0,9955
O_ESA_11	0,05	12,29	0,9744	24,80	1054,03	0,6931	6,40	481,00	0,9961
O_ESA_12	0,10	16,89	0,9136	25,30	1133,21	0,6851	11,90	911,80	0,9697
O_ESA_13	0,09	20,13	0,9299	24,56	1217,43	0,6940	12,30	928,00	0,9891
O_ESA_14	0,05	2,44	0,9837	24,13	938,84	0,7040	0,40	14,90	0,9999
O_ESA_15	0,07	9,13	0,9606	24,54	980,53	0,6954	6,00	463,00	0,9954

Tab. 125: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (Signalrauschen) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen für das Reaktionssystem „Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol“ (basierend auf Versuch 1307_17_03)

Run	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	MFQ(ϑ_R) [°C]	$R^2(\vartheta_R)$ [1]	$s_R(\hat{q}_R)$ [W]	MFQ(\hat{q}_R) [W]	$R^2(\hat{q}_R)$ [1]	$s_R(X)$ [%]	MFQ(X) [%]	$R^2(X)$ [1]
R_MOH_1	1,38	74,86	0,8458	48,88	2073,88	0,7286	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_2	1,38	74,83	0,8459	49,03	2079,59	0,7272	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_3	1,38	74,80	0,8458	48,24	2047,24	0,7344	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_4	1,38	74,82	0,8461	20,27	921,99	0,9753	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_5	1,38	74,82	0,8458	50,68	2147,60	0,7121	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_6	1,37	74,78	0,8461	20,26	921,54	0,9753	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_7	1,37	74,76	0,8461	91,38	3833,64	0,4134	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_8	1,37	74,81	0,8461	48,86	2072,90	0,7287	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_9	1,38	74,89	0,8453	90,92	3814,45	0,4161	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_10	1,37	74,78	0,8461	20,27	921,91	0,9752	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_11	1,37	74,80	0,8460	48,18	2044,58	0,7348	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_12	1,38	74,79	0,8456	88,96	3733,12	0,4273	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_13	1,37	74,78	0,8461	20,27	921,89	0,9752	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_14	1,37	74,80	0,8461	20,26	921,92	0,9753	0,00%	0,80%	1,0000
R_MOH_15	1,38	74,9	0,8455	89,49	3755,24	0,4243	0,00%	0,80%	1,0000

Tab. 126: Ergebnisse der Residualanalyse und Berechnung der mittleren Fehlerquadrate zur Untersuchung des Einflusses von Störungen (systematischen Abweichungen: OffSet) auf die Genauigkeit der modellierten Prozessmessgrößen für das Reaktionssystem „Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol“ (basierend auf Versuch 1307_17_03)

Run	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	MFQ(ϑ_R) [°C]	$R^2(\vartheta_R)$ [1]	$s_R(\hat{q}_R)$ [W]	MFQ(\hat{q}_R) [W]	$R^2(\hat{q}_R)$ [1]	$s_R(X)$ [%]	MFQ(X) [%]	$R^2(X)$ [1]
O_MOH_1	1,42	70,48	0,8393	22,09	949,86	0,9625	0,10%	4,40%	1,0000
O_MOH_2	1,41	61,97	0,8425	22,16	926,56	0,9622	0,10%	4,40%	1,0000
O_MOH_3	1,38	74,81	0,8460	22,21	996,88	0,9618	0,00%	0,80%	1,0000
O_MOH_4	1,34	95,68	0,8493	22,13	1207,28	0,9622	0,10%	4,70%	1,0000
O_MOH_5	1,41	61,66	0,8426	22,10	924,16	0,9626	0,10%	4,40%	1,0000
O_MOH_6	1,37	68,74	0,8476	22,09	950,64	0,9627	0,00%	0,80%	1,0000
O_MOH_7	1,34	95,68	0,8493	22,17	1208,69	0,9619	0,10%	4,70%	1,0000
O_MOH_8	1,37	68,74	0,8476	22,11	951,34	0,9626	0,00%	0,80%	1,0000
O_MOH_9	1,37	68,74	0,8476	22,05	949,01	0,9630	0,00%	0,80%	1,0000
O_MOH_10	1,33	80,20	0,8526	22,15	1053,59	0,9623	0,10%	4,70%	1,0000
O_MOH_11	1,42	70,46	0,8393	22,06	948,61	0,9626	0,10%	4,40%	1,0000
O_MOH_12	1,39	89,11	0,8425	22,11	1123,12	0,9620	0,00%	0,80%	1,0000
O_MOH_13	1,37	63,69	0,8490	22,13	929,06	0,9626	0,00%	0,80%	1,0000
O_MOH_14	1,37	74,80	0,8461	22,20	996,62	0,9618	0,00%	0,80%	1,0000
O_MOH_15	1,33	80,18	0,8527	22,14	1053,20	0,9624	0,10%	4,70%	1,0000

Tab. 127: Settings zur Optimierung ausgewählter Modellparameter für das Reaktionssystem Hydrolyse Essigsäureanhydrid“ (basierend auf Versuch 2208_16_02)

Versuch	Offset $\Delta\vartheta_M$ [K]	Vorgabe (k_w) _{R→M} [W/K·m ²]	Regler MT Betrieb	Regler WD Betrieb	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	MFQ(ϑ_R) [°C]	$R^2(\vartheta_R)$ [1]	$s_R(\dot{q}_R)$ [W]	MFQ(\dot{q}_R) [W]	$R^2(\dot{q}_R)$ [1]	$s_R(X)$ [%]	MFQ(X) [%]	$R^2(X)$ [1]
ESAH_OptV_1	-0,25	Kal.	aus	aus	0,06	10,93	0,9635	1,90	83,59	0,9972	1,00	37,00	0,9994
ESAH_OptV_2	-0,50	Kal.	aus	aus	0,10	19,99	0,9181	2,07	89,38	0,9967	1,00	40,70	0,9994
ESAH_OptV_3	-0,25	Kal.	an	aus	0,07	2,83	0,9740	1,68	76,36	0,9978	0,70	33,70	0,9997
ESAH_OptV_4	-0,50	Kal.	an	aus	0,11	4,66	0,9110	1,68	76,19	0,9978	0,90	34,40	0,9997
ESAH_OptV_5	-0,50	600,0	aus	aus	0,10	14,85	0,9065	1,84	81,52	0,9974	0,90	36,40	0,9995
ESAH_OptV_6	-0,50	650,0	aus	aus	0,08	18,23	0,9476	1,99	86,63	0,9970	0,10	39,20	0,9994
ESAH_OptV_7	-0,50	700,0	aus	aus	0,12	21,65	0,8771	2,14	91,85	0,9965	1,10	42,10	0,9993
ESAH_OptV_8	-0,50	600,0	an	an	0,13	5,44	0,8626	1,71	77,22	0,9977	0,80	32,22	0,9997
ESAH_OptV_9	-0,50	650,0	an	an	0,12	4,97	0,8745	1,70	76,85	0,9997	0,80	32,50	0,9997
ESAH_OptV_10	-0,50	700,0	an	an	0,11	4,70	0,8816	1,59	76,52	0,9978	0,80	32,80	0,9997
ESAH_OptV_11	0,00	geregelt	aus	aus	0,05	2,48	0,9826	1,76	78,98	0,9976	0,90	34,30	0,9996

Legende:

MT: PID - Regler zur Anpassung der mittleren Manteltemperatur

Kal.: Kalibrierung aus Wilson - Plot - Funktion

WD: PID - Regler zur Anpassung des Wärmeübergangskoeffizienten

Reglerparameter: P-Wert:0,1 ; I-Wert:0,1 ; D-Wert: 0,01

Die eingehenden Temperaturen sind mit folgenden Rauschamplituden unterlegt:

Reglerparameter WD: P-Wert:0,05 ; I-Wert:0,1 ; D-Wert: 0,05

 $R_{pp}(\vartheta_{R, mess}) = 0,01$ K, $R_{pp}(\vartheta_{ME}) = 0,01$ K, $R_{pp}(\vartheta_{MA}) = 0,01$ K

Tab. 128: Settings zur Optimierung ausgewählter Modellparameter f. d. Reaktionssystem „Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol“ (basierend auf Versuch 1307_17_03)

Versuch	Offset $\Delta\vartheta_M$ [K]	Vorgabe $(k_w)_{R \rightarrow M}$ [W/K·m ²]	Regler MT Betrieb	Regler WD Betrieb	$s_R(\vartheta_R)$ [°C]	MFQ(ϑ_R) [°C]	$R^2(\vartheta_R)$ [1]	$s_R(\dot{q}_R)$ [W]	MFQ(\dot{q}_R) [W]	$R^2(\dot{q}_R)$ [1]	$s_R(X)$ [%]	MFQ(X) [%]	$R^2(X)$ [1]
ES_M_OptV_1	-0,25	Kal.	aus	aus	0,22	18,37	0,9970	12,87	706,75	0,9856	1,10	70,00	0,9993
ES_M_OptV_2	-0,50	Kal.	aus	aus	0,24	26,12	0,9966	12,98	826,22	0,9853	2,10	139,10	0,9988
ES_M_OptV_3	-0,25	Kal.	an	aus	0,19	6,61	0,9997	13,76	550,87	0,9802	1,70	89,90	0,9996
ES_M_OptV_4	-0,50	Kal.	an	aus	0,23	8,24	0,9993	13,86	562,02	0,9800	1,60	79,70	0,9996
ES_M_OptV_5	-0,50	350,00	aus	aus	1,36	60,78	0,8908	23,81	856,91	0,9561	6,60	464,40	0,9979
ES_M_OptV_6	-0,50	400,00	aus	aus	0,48	16,93	0,9845	14,70	562,97	0,9974	2,60	165,50	0,9985
ES_M_OptV_7	-0,50	450,00	aus	aus	0,26	27,3	0,9957	13,04	844,01	0,9856	2,20	149,90	0,9987
ES_M_OptV_8	-0,50	350,00	an	an	0,40	13,72	0,9932	14,04	549,74	0,9779	1,50	108,00	0,9992
ES_M_OptV_9	-0,50	400,00	an	an	0,27	9,35	0,9964	13,13	526,48	0,9807	1,50	102,00	0,9994
ES_M_OptV_10	-0,50	450,00	an	an	0,18	6,34	0,9980	12,74	517,93	0,9820	1,60	97,90	0,9995
ES_M_OptV_11	0,00	geregelt	aus	aus	0,22	11,34	0,9974	12,71	597,24	0,9861	0,70	22,80	0,9997
ES_M_OptV_12	-0,50	500,00	an	an	0,14	4,96	0,9987	12,99	529,28	0,9814	1,60	93,60	0,9996

Legende:
 MT: PID - Regler zur Anpassung der mittleren Manteltemperatur
 WD: PID - Regler zur Anpassung des Wärmeübergangskoeffizienten
 Die eingehenden Temperaturen sind mit folgenden Rauschamplituden unterlegt:
 $R_{pp}(\vartheta_{R,mess}) = 0,01$ K, $R_{pp}(\vartheta_{ME}) = 0,01$ K, $R_{pp}(\vartheta_{MA}) = 0,01$ K
 Kal.: Kalibrierung aus Wilson - Plot - Funktion
 Reglerparameter MT: P-Wert:0,1 ; I-Wert:0,1 ; D-Wert: 0,01
 Reglerparameter WD: P-Wert:0,05 ; I-Wert:0,1 ; D-Wert: 0,05

Tab. 129: Rezepturen zur Einstellung des Polymerisationsgrades einer Lösungspolymerisation von MMA in Toluol in verschiedenen Ansätzen

Ansatz	$\vartheta_{R,Start}$ [°C]	m_{Toluol} (Vorlage) [g]	m_{MMA} (Dosierung) [g]	$m_{Initiator}$ (Dosierung) [m%]	m_{Toluol} (Dosierung) [g]	$\dot{m}_{dos,Start}$ Initiator [g/min]	$\dot{m}_{dos,Start}$ MMA [g/min]	Rampe \dot{m}_{dos} MMA [g/min]	$\bar{P}_{w,Soll}$ [1]
P_MMA_30	70,0	328,0	126,6	2,8	167,7	2,00	5,00	0,25	30,0
P_MMA_40	70,0	328,0	129,0	2,8	172,0	2,00	5,00	0,25	40,0
P_MMA_50	70,0	328,0	129,1	2,8	172,1	2,00	5,00	0,15	50,0

12.4 Tabellen und Grafiken

Tab. 130: Ergebnisse der Bestimmung der Verlustleistung am Außenmantel des Reaktors nach Methode 2

t [min]	ϑ_R [°C]	M1 [°C]	M2 [°C]	M3 [°C]	$\vartheta_{M,TE}$ [°C]	$\vartheta_{Luft,M,TE}$ [°C]	$\vartheta_{Luft,TE}$ [°C]	Ra [-]	$f_1(Pr)$ [-]	Nu_1 [-]	$\alpha_{Mantel-Luft}$ [W/(m ² ·K)]	\dot{Q}_{Ver} [W]
0	44,93	42,84	42,71	43,09	44,71	26,04	26,09	1,29E+07	0,84	33,87	4,46	4,57
16	46,09	51,03	50,24	51,08	46,08	26,00	25,62	1,90E+07	0,84	37,83	4,98	7,50
19	47,70	47,70	47,43	47,74	47,65	25,70	25,04	1,68E+07	0,84	36,53	4,81	6,41
23	49,39	48,39	48,11	48,41	49,11	25,70	25,31	1,73E+07	0,84	36,85	4,85	6,67
25	50,79	49,94	49,92	50,09	50,23	25,25	26,10	1,90E+07	0,84	37,83	4,98	7,49
28	52,10	51,19	51,32	51,27	51,57	25,90	25,26	1,94E+07	0,84	38,08	5,02	7,73
30	53,14	51,83	52,29	52,01	52,55	26,30	25,22	1,97E+07	0,84	38,23	5,04	7,88
33	54,50	53,59	53,26	53,26	52,52	26,50	25,16	2,05E+07	0,84	38,70	5,10	8,32
46	55,09	58,84	58,41	59,42	53,47	27,00	25,04	2,43E+07	0,84	40,64	5,35	10,37
49	55,06	52,99	52,76	53,27	53,45	26,10	25,12	2,06E+07	0,84	38,73	5,10	8,34
58	55,01	57,80	57,27	57,65	53,36	26,80	25,02	2,35E+07	0,84	40,23	5,30	9,91
62	55,46	54,30	53,97	54,78	54,01	26,90	24,99	2,09E+07	0,84	38,92	5,13	8,55
70	57,35	55,54	54,42	55,74	55,71	27,00	25,04	2,15E+07	0,84	39,23	5,17	8,87
77	57,95	62,17	61,91	63,37	56,10	27,10	25,00	2,70E+07	0,84	41,87	5,52	11,86

Tab. 131: Ergebnisse der Bestimmung der Verlustleistung am Deckel des Reaktors nach Methode 2

t [min]	ϑ_R [°C]	D1 [°C]	D2 [°C]	D3 [°C]	$\vartheta_{M,TE}$ [°C]	$\vartheta_{Luft,M,TE}$ [°C]	$\vartheta_{Luft,TE}$ [°C]	Ra [-]	$f_1(Pr)$ [-]	Nu_l [-]	$\alpha_{MDeckel-Luft}$ [W/(m ² K)]	\dot{Q}_{Ver} [W]
0	45,92	41,33	41,39	41,00	39,79	25,90	25,68	9,78E+06	0,84	31,32	4,39	3,17
4	48,05	38,47	39,36	38,86	39,64	26,00	25,38	8,22E+06	0,84	29,82	4,18	2,54
7	49,59	39,42	40,34	39,42	39,77	25,80	25,31	8,88E+06	0,84	30,48	4,27	2,80
10	50,98	39,28	39,56	39,56	39,94	25,70	25,29	8,78E+06	0,84	30,39	4,25	2,76
13	52,22	38,97	38,92	39,30	40,24	26,00	25,27	8,33E+06	0,84	29,93	4,19	2,58
15	53,26	39,65	40,04	39,75	40,60	26,20	25,19	8,67E+06	0,84	30,28	4,24	2,72
18	54,60	39,98	40,67	40,18	40,88	26,60	25,16	8,70E+06	0,84	30,30	4,24	2,73
30	55,08	44,57	44,34	44,31	42,85	26,70	25,07	1,13E+07	0,84	32,60	4,56	3,81
34	55,05	42,15	42,97	42,18	43,17	26,00	25,12	1,05E+07	0,84	31,94	4,47	3,46
42	55,02	46,72	46,74	46,28	43,85	26,80	25,05	1,26E+07	0,84	33,63	4,71	4,39
46	55,55	43,22	43,96	43,16	44,04	26,90	25,00	1,05E+07	0,84	31,97	4,48	3,49
54	57,40	44,98	46,42	45,65	44,67	27,00	25,06	1,19E+07	0,84	33,09	4,63	4,08

Tab. 132: Signifikanzschranken ($P=90$) nach David et al. zur Prüfung auf Normalverteilung [67]

Anzahl N	Untere Grenze	Obere Grenze	Anzahl N	Untere Grenze	Obere Grenze
3	1,78	2,00	25	3,45	4,53
4	2,04	2,41	30	3,59	4,70
5	2,22	2,71	35	3,70	4,84
6	2,37	2,95	40	3,79	4,96
7	2,49	3,14	45	3,88	5,06
8	2,54	3,31	50	3,95	5,14
9	2,68	3,45	55	4,02	5,22
10	2,76	3,57	60	4,08	5,29
11	2,84	3,68	65	4,14	5,35
12	2,90	3,78	70	4,19	5,41
13	2,96	3,87	75	4,24	5,46
14	3,02	3,95	80	4,28	5,51
15	3,07	4,02	90	4,36	5,60
16	3,12	4,09	100	4,44	5,68
17	3,17	4,15	150	4,72	5,96
18	3,21	4,21	200	4,90	6,15
19	3,25	4,27	500	5,49	6,72
20	3,29	4,32	1000	5,92	7,11

Tab. 133: Tabellenwert für den Grubbs-Ausreißertest (rM-Tabelle) [67]

N	$P=95\%$	$P=99\%$	N	$P=95\%$	$P=99\%$
3	1,153	1,155	24	2,644	2,987
4	1,463	1,492	25	2,663	3,009
5	1,672	1,749	26	2,681	3,029
6	1,822	1,944	27	2,698	3,049
7	1,938	2,097	28	2,714	3,068
8	2,032	2,221	29	2,730	3,085
9	2,110	2,323	30	2,745	3,103
10	2,176	2,410	35	2,811	3,178
11	2,234	2,485	40	2,861	3,240
12	2,285	2,550	45	2,914	3,292
13	2,331	2,607	50	2,956	3,336
14	2,371	2,659	55	2,992	3,376
15	2,409	2,705	60	3,025	3,411
16	2,443	2,747	65	3,056	3,442
17	2,475	2,785	70	3,082	3,471
18	2,504	2,821	75	3,107	3,496
19	2,532	2,854	80	3,130	3,521
20	2,557	2,884	85	3,151	3,543
21	2,580	2,912	90	3,189	3,563
22	2,603	2,939	95	3,171	3,582
23	2,624	2,963	100	3,207	3,600

Tab. 134: t-Tabelle, einseitig für P=95 und zweiseitig für P=95,99 und 99,9 [67]

f	$P=95\%$ einseitig	$P=95\%$ zweiseitig	$P=99\%$ zweiseitig	$P=99,9\%$ zweiseitig
1	6,31	12,706	63,657	636,619
2	2,92	4,303	9,925	31,598
3	2,35	3,182	5,841	12,924
4	2,13	2,776	4,604	8,610
5	2,02	2,571	4,032	6,869
6	1,94	2,447	3,707	5,959
7	1,89	2,365	3,499	5,408
8	1,86	2,306	3,355	5,041
9	1,83	2,262	3,250	4,781
10	1,81	2,228	3,169	4,587
11	1,80	2,201	3,106	4,437
12	1,78	2,179	3,055	4,318
13	1,77	2,160	3,016	4,221
14	1,76	2,145	2,977	4,140
15	1,75	2,131	2,947	4,073
16	1,75	2,120	2,921	4,015
17	1,74	2,110	2,898	3,965
18	1,73	2,101	2,878	3,922
19	1,73	2,093	2,861	3,883
20	1,72	2,086	2,845	3,850
21	1,72	2,080	2,831	3,819
22	1,72	2,074	2,819	3,792
23	1,71	2,069	2,807	3,767
24	1,71	2,064	2,797	3,745
25	1,71	2,060	2,787	3,725
26	1,71	2,056	2,779	3,707
27	1,70	2,052	2,771	3,690
28	1,70	2,048	2,763	3,674
29	1,70	2,045	2,756	3,659
30	1,70	2,042	2,750	3,646
∞	1,65	1,960	2,576	3,291

Tab. 135: F- Tabelle (Auszug) für P=99 [67]

f_2/f_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
1	4052	4999,5	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6022	6056	6106
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40	99,42
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23	27,05
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55	14,37
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,89
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,11
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54	4,40
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,16
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10	3,96
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94	3,80

Tab. 136: Spezifische Wärmekapazität c_p (kJ/(kg K)) von Natronlauge für verschiedene Massenanteile und Temperaturen [157]

Temp. [K]	w(NaOH) [%]					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
273,15	3693	3527	3440			
283,15	3737	3574	3481		3241	
293,15	3798	3613	3519	3424	3233	
303,15	3818	3644	3553	3444	3226	
313,15	3833	3669	3583	3460	3219	
323,15	3844	3687	3607	3471	3214	2950
333,15	3852	3699	3626	3478	3210	2943
333,15	3859	3707	3638	3482	3206	2936
333,15	3866	3711	3644	3484	3203	2929

Tab. 137: Spezifische Wärmekapazität c_p (kJ/(kg K)) einer Natriumacetat-Lösung für verschiedene Massenanteile und Temperaturen [158]

T = 283,15 K		T = 298,15 K		T = 313,15 K	
c(NaAc) [mol/L]	c_p [kJ / (kg K)]	c(NaAc) [mol/L]	c_p [kJ / (kg K)]	c(NaAc) [mol/L]	c_p [kJ / (kg K)]
0,03350	360,0	0,03215	883,9	0,04796	1146,8
0,04809	406,9	0,03793	900,8	0,10570	1191,0
0,07179	415,7	0,05110	918,4	0,13824	1190,5
0,10257	458,0	0,07688	933,3	0,15349	1199,9
0,21342	537,6	0,11542	956,3	0,18466	1208,8
0,23530	545,4	0,13565	964,4	0,21303	1243,4
0,26568	567,0	0,16641	980,6	0,24089	1240,2
0,31865	589,9	0,19654	1003,0	0,27470	1264,5
0,37912	634,2	0,22890	1015,4	0,29576	1268,1
0,42972	663,1	0,25523	1024,1	0,32214	1278,7
		0,27375	1030,8	0,37788	1295,6
		0,31379	1056,0	0,42972	1318,1
		0,34493	1062,0		
		0,38032	1082,0		
		0,40361	1090,2		

Tab. 138: Volumenexpansionskoeffizienten und Glastemperaturen für verschiedene Monomere, Polymere und Lösemittel [179]

Komponente	$\Delta\epsilon_K$ [K ⁻¹]	T_{g,k} [°C]
Styren	1,0 x 10 ⁻³	-30,63
Polystyren	4,8 x 10 ⁻⁴	100,00
Methylmethacrylat	1,0 x 10 ⁻³	-106,00
Polymethylmethacrylat	4,8 x 10 ⁻⁴	114,00
Ethylen	1,0 x 10 ⁻³	-169,15
Polyethylen	4,8 x 10 ⁻⁴	150,00
Toluen	1,0 x 10 ⁻³	-95,15
Ethylbenzen	1,0 x 10 ⁻³	-93,90
Benzen	1,0 x 10 ⁻³	5,50
Ethylacetat	1,0 x 10 ⁻³	-83,55

13 Literaturverzeichnis

- [1] Lorenz, O.: Der Systembeobachter, ein Ansatz für komplexe chemisch-verfahrenstechnische Prozesse, Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2003
- [2] Kwon, S.-P.: Entwurf eines qualitätsorientierten Online-Prozessführungskonzepts für einen Polymerisationsreaktor. Berlin, Techn. Univ., Diss, 2001
- [3] Dittmar, R. u. Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung. Eine Einführung für Ingenieure. München, Wien: Oldenbourg 2009
- [4] Gerlach, M., Gross, R., Steckenreiter, T., Traenkle, J. u. Tulke, A.: Entwicklungen und Trends in der industriellen Prozessanalytik für Life-Science-Anwendungen. Chem.-Ing.-Tech. 88 (2016) 6, S. 722–734
- [5] Bettenhausen, Kurt. D, Otten, Wilhelm: Thesen und Handlungsfelder, Technologie-Roadmap "Prozesssensoren 4.0". VDI/VDE-Gesellschaft, Mess-und Automatisierungstechnik. 2015
- [6] Kickuth, R. (H.): Mit Modularisierung zur "Prozessindustrie 4.0". Chemie in Labor und Betrieb 68 Heft 11 - 12/2017, S. 534–537
- [7] Becker, H. G. O. u. Beckert, R.: Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum. Weinheim: WILEY-VCH 2004
- [8] Kryk, H., Hessel, G. u. Schmitt, W.: Online-Monitoring als Methode zur Erhöhung der Sicherheit von Grignard-Reaktionen. Chem.-Ing.-Tech. 79 (2007) 9, S. 1441
- [9] Gesthuisen, R. u. Krämer, S.: Modellbasierte Messung der Monomerkonzentrationen für eine Emulsionspolymerisation – Vergleich Reaktionskalorimetrie und Zustandsschätzung. Chem.-Ing.-Tech. 74 (2002) 12, S. 1726–1731
- [10] Geier, D., Whitehead, I., Birle, S. u. Becker, T.: Zukunftsweisende Methoden der Prozessführung bei der Bierherstellung. Chem.-Ing.-Tech. 88 (2016) 12, S. 1880–1890
- [11] Hergeth, W.-D. u. Frauendorfer, E.: Online-Reaktionsverfolgung bei der Polymerisation. Chemie Ingenieur Technik 82 (2010) 4, S. 503–507
- [12] Ketelsen, A.: Einsatz der IN-LINE Nahinfrarot-Spektroskopie zur modellbasierten Inprozesskontrolle bei der technischen Polyacrylatherstellung, Universität Hamburg Dissertation. Hamburg 2019
- [13] Becker, T. u. Krause, D.: Softsensorsysteme - Mathematik als Bindeglied zum Prozessgeschehen. Chem.-Ing.-Tech. 82 (2010) 429 - 440
- [14] Engell, S., Finkler, T. F., Kawohl, M. u. Piechottka, U.: Realisierung von Advanced Control in einem industriellen Polymerisationsprozess. at – Automatisierungstechnik 62 (2014) 2
- [15] Schocker, A. u. Kleinert, T.: Integration der Prozessanalysetechnik in die Prozessführung. Beispiele aus der industriellen Praxis bei BASF. Chemie Ingenieur Technik 82 (2010) 4, S. 391–404
- [16] Heine, T., Kawohl, M. u. King, R.: Parameterschätzung für nichtlineare dynamische Modelle auf Basis stark verrauschter, statistisch unvollständig bestimmter Messdaten. Chemie Ingenieur Technik 75 (2003) 5, S. 543–550

- [17] Rossner, N.: Robuste modellgestützte Prozessführung auf Basis von Gauß'schen Mischdichten am Beispiel der Bray-Liebhabsky-Reaktion und der autotrophen Kultivierung von *Ralstonia eutropha* H16. Berlin, Techn. Univ., Diss., 2014
- [18] C. Kugler, T. Froese, T. Hochrein, M. Bastian: Reale Aufgaben für virtuelle Sensoren. Kunststoffe, Carl Hanser Verlag München, Heft 2/2012
- [19] Hagen, J.: Chemiereaktoren. Hoboken: John Wiley & Sons 2012
- [20] Schuler, H. u. Birk, J. (Hrsg.): Prozeßführung. München: Oldenbourg 1999
- [21] Mann, H., Schiffelgen, H. u. Froriep, R.: Einführung in die Regelungstechnik. Analoge und digitale Regelung, Fuzzy-Regler, Regler-Realisierung, Software. München: Hanser 2009
- [22] Faber, R., Arellano-Garcia, H. u. Wozny, G.: Bestimmung von nicht messbaren Prozessgrößen mit Hilfe von optimierungsbasierten Techniken. Chemie Ingenieur Technik 78 (2006) 10, S. 1509–1522
- [23] Arellano-Garcia, H., Drews, A. u. Kraume, M.: Modellbasierte Führungsstrategie für die Foulingminimierung in Membranbioreaktoren. Chemie Ingenieur Technik 80 (2008) 1-2, S. 87–95
- [24] Gesthuisen, R.: Prozessvisualisierung von Polymerisationsprozessen mittels nichtlinearer Zustandsschätzung. Zugl.: Dortmund, Univ., Diss., 2001. Schriftenreihe des Lehrstuhls für Anlagensteuerungstechnik der Universität Dortmund, Bd. 2001,1. Aachen: Shaker 2001
- [25] Eising, R.: Between controllable and uncontrollable. Systems & Control Letters 4 (1984) 5, S. 263–264
- [26] Chmiel, H., Zettlmeier, W., Takors, R. u. Weuster-Botz, D.: Bioprozesstechnik. Springer Berlin Heidelberg 2018
- [27] Electronic Sensor: Grundwerte und Toleranzklassen für Pt 100 nach IEC 751, 2019. <https://electronic-sensor.de/index.php/de/22-technische-informationen>, abgerufen am: 24.02.2019
- [28] Kessler, R. W. (Hrsg.): Prozessanalytik. Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis. Weinheim: WILEY-VCH 2006
- [29] Wikipedia.de: Beobachter (Regelungstechnik). [https://de.wikipedia.org/wiki/Beobachter_\(Regelungstechnik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Beobachter_(Regelungstechnik)), abgerufen am: 05.03.2019
- [30] Kreitner, H. u. Schuler, H.: Simulation in der Prozeßleittechnik. Chem.-Ing.-Tech. 60 (1988) 8, S. 613–627
- [31] Wikipedia.de: Model Predictive Control. https://de.wikipedia.org/wiki/Model_Predictive_Control, abgerufen am: 07.03.2019
- [32] Zubov, A., Naeem, O., Hauger, S. O., Bouaswaig, A., Gjertsen, F., Singstad, P., Hungenberg, K.-D. u. Kosek, J.: Bringing the On-Line Control and Optimization of Semibatch Emulsion Copolymerization to the Pilot Plant. Macromolecular Reaction Engineering 11 (2017) 4, S. 1700014
- [33] da Silva, B., Dufour, P., Sheibat-Othman, N. u. Othman, S.: Inferential MIMO predictive control of the particle size distribution in emulsion polymerization. Computers & Chemical Engineering 38 (2012), S. 115–125

- [34] Oliveira, R. R. de, Pedroza, R. H. P., Sousa, A. O., Lima, K. M. G. u. Juan, A. de: Process modeling and control applied to real-time monitoring of distillation processes by near-infrared spectroscopy. *Analytica chimica acta* 985 (2017), S. 41–53
- [35] Rincón, F. D., Esposito, M., Araújo, P. H. H. de, Lima, F. V. u. Le Roux, G. A. C.: Robust Calorimetric Estimation of Semi-Continuous and Batch Emulsion Polymerization Systems with Covariance Estimation. *Macromolecular Reaction Engineering* 8 (2014) 6, S. 456–466
- [36] Maestri, F. u. Rota, R.: Simple Monitoring of Semibatch Polymerization Processes. An Integrated Criterion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (2017) 26, S. 7434–7444
- [37] Warrington, Stephen B., Höhne, Gütnher W.H.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5th Edition. Volume B6, Thermal Analysis and Calorimetry. VCH
- [38] Steinbach, J.: *Chemische Sicherheitstechnik*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH 1995
- [39] Köhn, D.: *Reaktionskalorimetrie für die sicherheitstechnische Betrachtung radikalischer Polymerisationen*, Univ., FB Chem. Berlin, Hamburg 2013
- [40] Schulz, K.: *Reaktionskalorimetrie von Polymerisationen. Entwicklung, Anwendung und Vergleich. Fortschritte der Polymerisationstechnik, Bd. 7*. Berlin: Wiss.-und-Technik-Verl. 2002
- [41] Lewschin, L.: *Experimentelle Optimierung eines isoperibolen Reaktionskalorimeters und statistische Validierung der kalorimetrischen Messung*, Universität Hamburg Dissertation. Hamburg 2017
- [42] Sarge, S. M., Höhne, G. W. H. u. Hemminger, W.: *Calorimetry. Fundamentals, instrumentation and applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag 2014
- [43] Hemminger, W. u. Höhne, G.: *Grundlagen der Kalorimetrie*. Berlin: Akademie-Verlag 1980
- [44] Baerns, M.: *Technische Chemie. Das Lehrbuch*. Weinheim: WILEY-VCH 2006
- [45] Gaulke, A.-L.: *Erweiterung kalorimetrischer Messmethoden. Ein Beitrag zur sicherheitstechnischen Betrachtung von Polyreaktionen. Fortschritte der Polymerisationstechnik XXXXIII, Hrsg.: Hans-Ulrich Moritz*. Berlin: Wissenschaft-und-Technik-Verlag 2013
- [46] Böckh, P. u. Wetzel, T.: *Wärmeübertragung. Grundlagen und Praxis*. SpringerLink : Bücher. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg 2015
- [47] W. Schmidt: *Reaktionskalorimetrische Untersuchungen an kontinuierlichen Rührkesselreaktoren, unveröffentlichte Diplomarbeit*. Universität-GH Paderborn 1994
- [48] Hemminger, W. F. u. Cammenga, H. K.: *Methoden der thermischen Analyse. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Bd. 24*. Berlin: Springer 1989
- [49] Bernstein, C. u. Moritz, H.-U.: *Methoden zur Untersuchung der Belagsbildung in chemischen Reaktoren, Staats- und Universitätsbibliothek Hamburg Dissertation*. Hamburg 2017
- [50] Lahti, M., Avela, A. u. Seppälä, J.: *Polymerization calorimeter. Part 1. Modelling and characterization*. *Thermochimica Acta* 262 (1995), S. 13–31

- [51] Bundschuh, M.: Vergleich unterschiedlicher Bestimmungsmethoden der Formalkinetik mittels Reaktionskalorimetrie und online FTIR-Sensorik, Techn. Univ. Berlin, Berlin
- [52] Othman, N., Egrai, J. B., Sau, J. M. u. Févotte, G.: Feedback Control of Industrial Solution Polymerization of Acrylic Acid Using NIR Measurements. IFAC Proceedings Volumes 37 (2004) 1, S. 583–588
- [53] Walcher, W.: Praktikum der Physik. Teubner Studienbücher Physik. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag 1994
- [54] Grigull, U.: Das Newtonsche Abkühlungsgesetz, Bemerkungen zu einer Arbeit von Isaac Newton aus dem Jahre 1701 [siebzehnhunderteins]. Sitzungsberichte / Bayerische Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse : [...], Sonderdruck aus den Sitzungsberichten, Bd. 1979,1. München: Verlag der Bayer. Akad. d. Wiss.; München : Beck [in Komm.] 1979
- [55] Lüdke, I. S.: Untersuchungen zur Methode der Temperaturschwingungskalorimetrie in einem Rührkesselreaktor, Techn. Univ Hochschulschrift. Berlin 1999
- [56] Winkler, S.: Untersuchungen zur Herstellung und Umsetzung fluorsubstituierter Phenyllithiumverbindungen. Darmstadt, Techn. Univ., Diss, 2007
- [57] Graebner, H.: Kalorimetrische Bestimmung der katalytischen Aktivität immobilisierter Enzyme. Freiberg (Sachsen), Techn. Univ. Bergakad., Diss., 2001. Freiberg: Techn. Univ. Bergakad
- [58] Tietze, A.: Möglichkeiten und Grenzen der Temperaturschwingungskalorimetrie. Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 1998. Berlin: Wiss.-und-Technik-Verl. 1998
- [59] Moritz, H.-U. u. Neuenfeld, S.: Vorlesungssript: Sichere Führung exothermer Reaktionen: Das MTSR-Konzept und "scale up"-Methoden. Hamburg 2017
- [60] Schönborn, K. H.: On the time lag between thermal event and measuring signal in a heat flux calorimeter. *Thermochimica Acta* 69 (1983) 1-2, S. 103–114
- [61] Niemann, H. u. Miklos, R.: A Simple Method for Estimation of Parameters in First order Systems. *Journal of Physics: Conference Series* 570 (2014) 1, S. 12001
- [62] Wadsö, I. u. Wadsö, L.: Systematic errors in isothermal micro- and nanocalorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 82 (2005) 3, S. 553–558
- [63] Kromidas, S. u. Ermer, J.: Handbuch Validierung in der Analytik. Weinheim: WILEY-VCH 2008
- [64] Baum, A.: Qualitätsmanagement im Labor. Vorlesungsskript. Hamburg 2013
- [65] Kromidas, S.: Methodenvalidierung in der Analytik. Seminarunterlage. Novia GmbH, Frankfurt am Main
- [66] Finnin, B. A., O'Neill, M. A. A., Gaisford, S., Beezer, A. E., Hadgraft, J. u. Sears, P.: Performance validation of step-isothermal calorimeters. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 83 (2006) 2, S. 331–334
- [67] Gottwald, W.: Statistik für Anwender. Die Praxis der instrumentellen Analytik. Weinheim: Wiley VCH 2000
- [68] Prikler, S., Einax, J., Danzer, K. u. Molt, K.: Entrauschen chemischer Messsignale zur Verbesserung der Nachweisgrenze, Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek Jena Jena, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Diss., 2011. Jena 2012

- [69] Kaiser, H.: Zur Definition der Nachweisgrenze, der Garantiegrenze und der dabei benutzten Begriffe. *Z. Anal. Chem. (Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie)* 216 (1966) 1, S. 80–94
- [70] Reh, E.: Chemometrie. Grundlagen der Statistik, Numerischen Mathematik und Software Anwendungen in der Chemie. In: *EBOOK PACKAGE COMPLETE 2017 : EBOOK PACKAGE Physics, Chemistry, Materials Sc, Geosc 2017*. Berlin, Boston: De Gruyter
- [71] Danzer, K., Hobert, H., Fischbacher, C. u. Jagemann, K.-U.: *Chemometrik. Grundlagen und Anwendungen*. Berlin: Springer 2001
- [72] DIN 32645; November 2008. *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*
- [73] Funk, W., Dammann, V. u. Donnevert, G.: *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. Anwendungen in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik*. Weinheim: WILEY-VCH 2005
- [74] National Bureau of Standards Certificate: Standard Reference Materials 1655, Potassium chloride, KCl for solution calorimetry. Washington DC, 2018
- [75] DIN ISO 5725-3; Februar 2013. *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen*
- [76] Leonhardt, J.: *Thermokinetische Messverfahren im Vergleich*. Berlin: Wiss.-und-Technik-Verl. 1997
- [77] Mettler-Toledo: RC1e mit Wärmefluss-Option. *Bedienerhandbuch*. ME-51710478. 2007
- [78] Haines, P. (Hrsg.): *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. RSC Paperbacks. Cambridge: Royal Society of Chemistry 2002
- [79] Schildknecht, J.: Reaction calorimeter for applications in chemical process industries. Performance and calibration. *Thermochimica Acta* 49 (1981) 1, S. 87–100
- [80] Shatynski, J. J. u. Hanesian, D.: Adiabatic kinetic studies of the cytidine/acetic anhydride reaction by utilizing temperature versus time data. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 4, S. 594–599
- [81] Kahlert, J.: *Crash-Kurs Regelungstechnik. Eine praxisorientierte Einführung mit Begleit-Software*. Berlin: VDE-Verl. 2010
- [82] IEC 60050-351:2013; September 2014. *Internationales Elektrotechnisches Wörterbuch, Teil 351: Leittechnik*
- [83] Brall, F.: PID - Regler, 2019. <https://rn-wissen.de/wiki/index.php/Regelungstechnik#PID-Regler>, abgerufen am: 20.12.2019
- [84] JUMO GmbH & Co. KG: FAQ zum Thema Regler, 2019. <https://www.jumo.de/web/services/faq/controller>, abgerufen am: 23.12.2019
- [85] Ziegler, J. G. u. Nichols, N. B.: Optimum settings for automatic controllers. *Trans. ASME* (1942) 64, S. 759–768
- [86] Zadeh, L. A.: Fuzzy sets. *Information and Control* 8 (1965) 3, S. 338–353
- [87] Kodosky, J., MacCriskin, J. u. Rymar, G.: Visual programming using structured data flow. 1991 IEEE Workshop on Visual Languages. 1991, S. 34–39

- [88] Mütterlein, B.: Handbuch für die Programmierung mit LabVIEW. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl. 2009
- [89] Sans, V., Porwol, L., Dragone, V. u. Cronin, L.: A self optimizing synthetic organic reactor system using real-time in-line NMR spectroscopy. *Chemical science* 6 (2015) 2, S. 1258–1264
- [90] Venkata Krishnan, R., Jogeswararao, G., Parthasarathy, R., Premalatha, S., Prabhakar Rao, J., Gunasekaran, G. u. Ananthasivan, K.: Development of a semi-adiabatic isoperibol solution calorimeter. *The Review of scientific instruments* 85 (2014) 12, S. 124904
- [91] Flandorfer, H., Gehringer, F. u. Hayer, E.: Individual solutions for control and data acquisition with the PC. *Thermochimica Acta* 382 (2002) 1-2, S. 77–87
- [92] Plötzeneder, F. u. Plötzeneder, B.: *Praxiseinstieg LabView. 12 Experimente mit LabView zeigen Ihnen die praktische Anwendung.* Franzis PC & Elektronik. Poing: Franzis 2010
- [93] Ponce-Cruz, P. u. Ramírez-Figueroa, F. D.: *Intelligent control systems with LabVIEW.* London: Springer 2010
- [94] Dr. M. Wulkow: Predici. Model input tutorial. CiT GmbH, Rastede
- [95] Telgmann, R.: *Computer aided Modeling. Computer- und Softwarekonzepte unterstützen das Modellieren am Beispiel der Technischen Chemie und der Pharmakologie.* Berlin, Freie Univ., Diss, 2007. Göttingen: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek
- [96] Rasenack, C.: *Untersuchungen zur Kinetik der Styrol/Butylacrylat-Copolymerisation in Emulsion,* Wissenschaft und Technik Verlag u. Wissenschaft & Technik Verlag Inh.: Dr. Jürgen Groß Dissertation. Berlin 2015
- [97] Hungenberg, K.-D. u. Wulkow, M.: *Modelling and Simulation of Polymer Reaction Engineering. A Practical Guide.* Newark: John Wiley & Sons Incorporated 2018
- [98] Wulkow, M.: PREDICI 11, 2019. <https://www.cit-wulkow.de/products/predici-polymerization>, abgerufen am: 30.11.2019
- [99] Hugo, P.: Allgemeine Regeln und Auswerteverfahren für thermokinetische Messungen. *Chem.-Ing.-Tech.* 65 (1993) Nr. 12, S. 1497-1500 65 (1993) 12, S. 1497–1500
- [100] Riesen, R.: Wahl der Basislinien, 2007. https://www.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Simple/0/basislinien_ta_usercom25ds0106.pdf, abgerufen am: 19.07.2018
- [101] Hammerschmidt, J. u. Scholl Stephan: Bestimmung von Wärmeübergangskoeffizienten mit Hilfe des Wilson-Plot-Verfahrens. *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011) 3, S. 358–364
- [102] Baehr, H. D. u. Stephan, K.: *Wärme- und Stoffübertragung.* Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg 2016
- [103] Rose, J. W.: Heat-transfer coefficients, Wilson plots and accuracy of thermal measurements. *Experimental Thermal and Fluid Science* (2004) 28, S. 77–86
- [104] Bourne, J. R., Buerli, M. u. Regenass, W.: Heat transfer and power measurements in stirred tanks using heat flow calorimetry. *Chemical Engineering Science* 36 (1981) 2, S. 347–354
- [105] Jahn, L. u. Däbritz, S.: *Physikalisches Praktikum: Wärmeverlust eines Kalorimeters.* Technische Universität Dresden - Fachrichtung Physik. Dresden 1999

- [106] Wikipedia.de: Prandtl-Zahl. 2018. <https://de.wikipedia.org/wiki/Prandtl-Zahl>, abgerufen am: 24.07.2018
- [107] Glückert, U.: Erfassung und Messung von Wärmestrahlung. Eine praktische Einführung in die Pyrometrie und Thermographie. Franzis-Einführung. München: Franzis 1992
- [108] Schuster, N. u. Kolobrodov, V. G.: Infrarotthermographie. s.l.: WILEY-VCH 2009
- [109] Gleiter, A. u. Busse, G.: Mess- und Auswertemethoden für die dynamische Thermografie, Universitätsbibliothek der Universität Stuttgart Stuttgart, Universität Stuttgart, Diss., 2011. Stuttgart 2012
- [110] Schwister, K. u. Leven, V.: Verfahrenstechnik für Ingenieure. Lehr- und Übungsbuch : Tabellen. München: Hanser 2013
- [111] DIN EN ISO 10628-1; April 2015. *Schemata für die chemische und petrochemische Industrie - Teil 1: Spezifikation der Schemata*
- [112] Knorr, A.: Anwendung der TRAS 410 auf die sicherheitstechnische Beurteilung einer Perestersynthese, Techn. Univ. Berlin, Berlin
- [113] Neuenfeld, S.: Ermittlung kinetischer Parameter, DECHEMA-Kurs "Sicherheitstechnik in der chemischen Industrie", Präsentation. Berlin 2014
- [114] Markopoulos, J. u. Kontogeorgaki, E.: Trombenbildung in unbewehrten Rührbehältern mit ein- und zweistufiger Rühreranordnung. Chemie Ingenieur Technik 65 (1993) 7, S. 839–841
- [115] DIN 28011; Juni 2012. *Gewölbte Böden - Klöpperform*
- [116] ThyssenKrupp Europe: Werkstoffblatt Nichtrostender Austenitischer Strahl X5CrNi18-10. Werkstoffblatt. 2006. www.thyssenkrupp.at/files/rohre/Werkstoffdatenblaetter/1.4301.pdf, abgerufen am: 09.07.2018
- [117] Lotter Kummstat Stahl: Datenblatt Werkstoffgruppe 1.4571. X6CrNiMoTi 17-12-2, S. 1–2. www.kummstat.de/download/14571.pdf, abgerufen am: 09.07.2018
- [118] Zlokarnik, M.: Rührtechnik. Theorie und Praxis. Chemische Technik, Verfahrenstechnik. Berlin: Springer 1999
- [119] VDI-Wärmeatlas. Mit 320 Tabellen. VDI-Buch. Berlin: Springer Vieweg 2013
- [120] Gnielinski, V.: Berechnung mittlerer Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten an laminar und turbulent überströmten Einzelkörpern mit Hilfe einer einheitlichen Gleichung. Forschung im Ingenieurwesen 41 (1975) 5, S. 145–153
- [121] Kralj, A. K.: Checking the Kinetics of Acetic Acid Production by Measuring the Conductivity. J. Ind. Eng. Chem. 13 (2007) 4, S. 631–636
- [122] Roux, A., Perron, G., Picker, P. u. Desnoyers, J. E.: Enthalpies of reaction and reaction rates by flow microcalorimetry. Ester hydrolysis in basic medium. Journal of Solution Chemistry 9 (1980) 1, S. 59–73
- [123] Papoff, P. u. Zamboni, P. G.: Applicability of the quasi-adiabatic enthalpimetric method for the study of chemical kinetics. Talanta 14 (1967) 5, S. 581–590
- [124] Becker, F. u. Spalink, F.: Untersuchung des zeitlichen Ablaufes chemischer Reaktionen durch kalorimetrische Messungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 26 (1960) 1_2, S. 1–15

- [125] Johnson, R. E. u. Biltonen, R. L.: Determination of reaction rate parameters by flow microcalorimetry. *Journal of the American Chemical Society* 97 (1975) 9, S. 2349–2355
- [126] Gustav Parmentier GmbH: Wichtige Kennzahlen von Gelatine. <http://www.parmen-tier.de/gpfneu/gelatine/deutsch/kennzahl.php>, abgerufen am: 02.10.2018
- [127] Archer, D. G.: Thermodynamic Properties of the KCl+H₂O System. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 28 (1999) 1, S. 1–17
- [128] Prosen, Edward J., Kilday, Marthada: Enthalpies of Reaction of Tris(hydroxymethyl)aminomethane in HCl(aq) and in NaOH(aq). *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* 1973 (1973) Vol. 77A, No. 5
- [129] Zogg, A.: A Combined Approach using Calorimetry and IR-ATR Spectroscopy for the Determination of Kinetic and Thermodynamic Reaction Parameters, ETH Zürich Dissertation. Zürich 2003
- [130] Papee, H. M., Canady, W. J. u. Laidler, K. J.: THE HEAT OF NEUTRALIZATION OF STRONG ACIDS AND BASES IN HIGHLY DILUTE AQUEOUS The heat of neutralization of strong acids and bases in highly dilute aqueous solutions. *Canadian Journal of Chemistry* 34 (1956) 12, S. 1677–1682
- [131] Brimah, T.: Chemische Reaktionen zur Kalibrierung von Reaktionskalorimetern. Diplomarbeit. 2013
- [132] Wadsö, L. u. Arndt, M.: An international round robin test on isothermal (conduction) calorimetry for measurement of three-day heat of hydration of cement. *Cement and Concrete Research* 79 (2016), S. 316–322
- [133] Ubrich, O., Srinivasan, B., Lerena, P., Bonvin, D. u. Stoessel, F.: The use of calorimetry for on-line optimisation of isothermal semi-batch reactors. *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 17, S. 5147–5156
- [134] Snee, T.J., Bassani, C. u. Ligthart, J.A.M.: Determination of the thermokinetic parameters of an exothermic reaction using isothermal, adiabatic and temperature-programmed calorimetry in conjunction with spectrophotometry. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 6 (1993) 2, S. 87–94
- [135] Barale, S., Vincent, L., Sauder, G. u. Sbirrazzuoli, N.: Deconvolution of calorimeter response from electrical signals for extracting kinetic data. *Thermochimica Acta* 615 (2015), S. 30–37
- [136] Kryk, H., Schmitt, W., Hessel, G., Tefera, N. u. St. Böhm: Prozesskinetische Untersuchungen zur Modellierung reaktionsgetriebener Druckendlastungen, Rossendorf 2017. <https://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=23793>, abgerufen am: 31.07.2017
- [137] Vernières-Hassimi, L., Abdelghani-Idrissi, M. A. u. Seguin, D.: Experimental and Theoretical Steady State Maximum Temperature Localization along an Exothermic Tubular Chemical Reactor. *The Open Chemical Engineering Journal* 2 (2008) 1, S. 57–65
- [138] Ortiz, M. I., Romero, A. u. Irabien, A.: Integral kinetic analysis from temperature programmed reaction data. Alkaline hydrolysis of ethyl acetate as test reaction. *Thermochimica Acta* 141 (1989), S. 169–180
- [139] Balland, L., Mouhab, N., Cosmao, J. -M. u. Estel, L.: Kinetic parameter estimation of solvent-free reactions: application to esterification of acetic anhydride by methanol. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 41 (2002) 5, S. 395–402

- [140] Aylward, G. H. u. Findlay, T. J. V.: Datensammlung Chemie in SI-Einheiten. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: WILEY-VCH 1999
- [141] Ubrich, O., Srinivasan, B. u. Stoessel, F., Bonin, D.: Optimization of an semi-batch reaction system unter safety constraints, Ecole Polytechnique Fédérale Paper. Lausanne 1999
- [142] Product Data Sheet Perkadox 16, AkzoNobel, 2015
- [143] Asprey, S. P., Wojciechowski, B. W., Rice, N. M. u. Dorcas, A.: Applications of temperature scanning in kinetic investigations. The hydrolysis of acetic anhydride. Chemical Engineering Science 51 (1996) 20, S. 4681–4692
- [144] Zogg, A., Fischer, U. u. Hungerbühler, K.: A New Small-Scale Reaction Calorimeter That Combines the Principles of Power Compensation and Heat Balance. Industrial & Engineering Chemistry Research 42 (2003) 4, S. 767–776
- [145] Wadsö, I., Linturi, M. K., Virtanen, A. I., Motzfeldt, K., Theander, O. u. Flood, H.: Heats of Aminolysis and Hydrolysis of Some N-Acetyl Compounds and of Acetic Anhydride. Acta Chemica Scandinavica 16 (1962), S. 471–478
- [146] Rudolf Biedermann, I. Koppel, W. A. Roth: Chemiker-Taschenbuch. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Hüttenmänner, Industrielle, Mediziner und Pharmazeuten. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 1939
- [147] Ans, J. d.' u. Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker - Band II Organische Verbindungen. Berlin: Springer 1983
- [148] Bunce, N. J., Forber, C. L., McInnes, C. u. Hutson, J. M.: Single-step methods for calculating activation parameters from raw kinetic data. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 (1988) 3, S. 363
- [149] Robinson, B. A. u. Tester, J. W.: Kinetics of alkaline hydrolysis of organic esters and amides in neutrally-buffered solution. International Journal of Chemical Kinetics 22 (1990) 5, S. 431–448
- [150] Schmeer, G., Barthel, G.: Untersuchung zum Substituenten- und Lösungsmiteleinfluß auf Solvolysereaktionen. V. Die neutrale Hydrolyse polar substituierter Essigsäureethyl-ester im Vergleich mit basischer und saurer Hydrolyse. Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge (1984) Bd. 140, S. 17–30
- [151] Schoenemann, E., Hahn, H. u. Bracht, A.: Bestimmung kinetischer parameter aus nicht-isothermen leitfähigkeitsmessungen nach einer integralmethode. Thermochemica Acta 185 (1991) 1, S. 171–176
- [152] Brown, L. F. u. Robinson, B. A.: Using temperature-programmed reaction for kinetics analysis of liquid-phase reactions. Chemical Engineering Science 41 (1986) 4, S. 963–970
- [153] R.G. Compton C.H. Bamford C.F.H. Tipper† (Hrsg.): Ester Formation and Hydrolysis and Related Reactions, Volume 10, 1st Edition. Comprehensive Chemical Kinetics. Elsevier 1972
- [154] TU Clausthal, Institut für Physikalische Chemie: Esterverseifung, Praktikum Teil A und B. Stand 30/10/2008, 2017. www.pc.tu-clausthal.de/fileadmin/homes/praktikum/15-ESTERVERSEIFUNG.pdf, abgerufen am: 06.03.2017
- [155] Kaiser, R. u. Henning, I.: Physikalische Chemie für die Sekundarstufe II. Bad Homburg 1993

- [156] GETIS-Stoffdatenbank: Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, 2019. <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, abgerufen am: 15.05.2019
- [157] Hirschberg, H. G.: Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau. Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit. Berlin, Heidelberg, s.l.: Springer Berlin Heidelberg 1999
- [158] Inglese, A., Sedlbauer, J. u. Wood, R. H.: Apparent molar heat capacities of aqueous solutions of acetic, propanoic and succinic acids, sodium acetate and sodium propanoate from 300 to 525 K and a pressure of 28 MPa. *Journal of Solution Chemistry* 25 (1996) 9, S. 849–864
- [159] Wei, H.-Y., Guo, Z.-C., Hao, L., Bai, W.-S., Wang, R. u. Li, S.: Identification of the Kinetic Parameters and Autocatalytic Behavior in Esterification via Isoperibolic Reaction Calorimetry. *Organic Process Research & Development* 20 (2016) 8, S. 1416–1423
- [160] Mata-Perez, F. u. Perez-Benito, J. F.: The kinetic rate law for autocatalytic reactions. *Journal of Chemical Education* 64 (1987) 11, S. 925
- [161] H. Kryk, W. S. G. H. a. N. T.: Chemie Ingenieur Technik - Volume 76, Issue 9 - September, 2004 - Wiley Online Library. Prozesskinetische Untersuchungen zur Modellierung reaktionsgetriebener Druckentlastungen (page 1312). <http://online-library.wiley.com/doi/10.1002/cite.v76:9/issuetoc>, abgerufen am: 10.07.2013
- [162] Friedel, L. u. Wehmeier, G.: Modelling of the vented methanol/acetic anhydride runaway reaction using SAFIRE. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 4 (1991) 2, S. 110–119
- [163] Wehmeier, G.: Theoretische und experimentelle Untersuchung der Vorgänge bei der Druckentlastung von Chemiereaktoren. *Fortschritt-Berichte / VDI Reihe 3, Verfahrenstechnik*, Bd. 373. Düsseldorf: VDI-Verl. 1994
- [164] Duh, Y.-S., Hsu, C.-C., Kao, C.-S. u. Yu, S. W.: Applications of reaction calorimetry in reaction kinetics and thermal hazard evaluation. *Thermochimica Acta* 285 1, S. 67–79
- [165] Wiss, J., Stoessel, F. u. Killé, G.: Determination of Heats of Reaction under Refluxing Conditions. *CHIMIA International Journal for Chemistry* 1990 (1990) Volume 44, Number 12, S. 401–405
- [166] Wright, T. K. u. Rogers, R. L.: ADIABATIC DEWAR CALORIMETER. *I.CHEM.E. SYMPOSIUM SERIES* (1986) 97, S. 121–132
- [167] Baillagou, P. E. u. Soong, D. S.: Molecular weight distribution of products of free radical nonisothermal polymerization with gel effect. Simulation for polymerization of poly(methyl methacrylate). *Chemical Engineering Science* 40 (1985) 1, S. 87–104
- [168] Brahm, M.: Polymerchemie kompakt. Grundlagen - Struktur der Makromoleküle ; technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme ; mit 20 Tabellen. Stuttgart: Hirzel 2009
- [169] Elias, H.-G.: Makromoleküle. Band 1 ; Chemische Struktur und Synthesen. *ELIAS Makromoleküle*. Hoboken: WILEY-VCH 2009
- [170] Mosebach, M. u. Reichert, K.-H.: Bestimmung kinetischer Konstanten der radikalischen Polymerisation mittels adiabatischer Reaktionskalorimetrie unter Berücksichtigung der Molmassenverteilung. *Chemie Ingenieur Technik* 67 (1995) 12, S. 1655–1658
- [171] Budde, U. u. Wulkow, M.: Computation of molecular weight distributions for free radical polymerization systems. *Chemical Engineering Science* 46 (1991) 2, S. 497–508

- [172] Chen, M. u. Reichert, K.-H.: Studies on Free Radical Polymerization by Adiabatic Reaction Calorimetry. *Polymer Reaction Engineering* 1 (1993) 1, S. 145–170
- [173] Matyjaszewski, K.: *Handbook of Radical Polymerization*. s.l.: s.n 2002
- [174] Weickert, G.: *Modellierung von Polymerisationsreaktoren. PolyReace - eine PC-Einführung in die Reaktionstechnik der radikalischen Polymerisation ; mit 25 Tabellen*. Berlin: Springer 1997
- [175] Joshi, R. M.: Heats of polymeric reactions. Part I. Construction of the calorimeter and measurements on some new monomers. *Journal of Polymer Science* 56 (1962) 164, S. 313–338
- [176] Fortini, S., Lavanchy, F. u. Meyer, T.: Reaction Calorimetry in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromolecular Materials and Engineering* 289 (2004) 8, S. 757–762
- [177] Evans, A. G. u. Tyrrell, E.: Heats of polymerization of acrylic acid and derivatives. *Journal of Polymer Science* 2 (1947) 4, S. 387–396
- [178] Brandrup, J., Immergut, E.H. (Hrsg.): *Polymer handbook*. New York, NY: Wiley 1989
- [179] Horie, K., Mita, I. u. Kambe, H.: Calorimetric investigation of polymerization reactions. I. Diffusion-controlled polymerization of methyl methacrylate and styrene. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 6 (1968) 9, S. 2663–2676
- [180] Appel, J. u. Wachsen, O.: Process intensification with detailed kinetic models. Selectivity increase by model predictive control. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 18–20, S. 4910–4914
- [181] Tracht, U. u. Kloppenburg, H.: Modeling Nd-Catalyzed Butadiene Rubber Production. *Macromolecular Symposia* 259 (2007) 1, S. 76–84
- [182] Kleppmann, W.: *Taschenbuch Versuchsplanung. Produkte und Prozesse optimieren. Praxisreihe Qualitätswissen*. München: Hanser 2011
- [183] Siebertz, K., van Bebber, D. u. Hochkirchen, T.: *Statistische Versuchsplanung. Design of Experiments (DoE)*. VDI-Buch Ser. Berlin, Heidelberg: Vieweg 2017
- [184] Lechner, M. D., Gehrke, K. u. Nordmeier, E. H.: *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Basel: Birkhäuser Basel 2010
- [185] TAKAHASHI, Y., CHAN, C. S. u. AUSLANDER, D. M.: Parametereinstellung bei linearen DDC-Algorithmen. *Zeitschrift für Steuern, Regeln und Automatisieren* 19 (1971) 6, S. 237–284
- [186] Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Karlsruher Institut für Technologie: *Polymer - Praktikum*, Karlsruhe 2015. <http://www.itcp.kit.edu/wilhelm/207.php>, abgerufen am: 18.01.2020

14 Curriculum Vitae

entfällt aus datenschutzrechtlichen Gründen