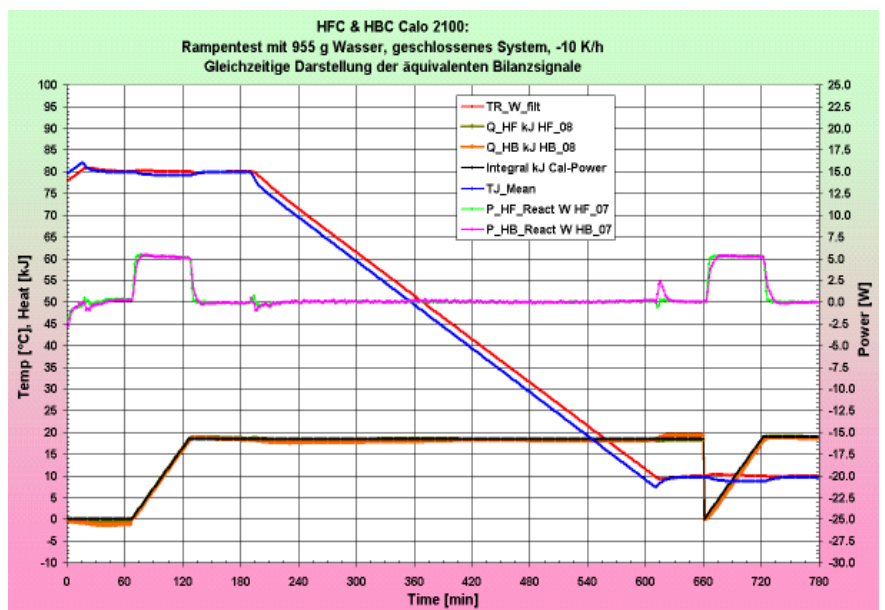


Reaktions- Kalorimetrie

Das Kriterium „Basislinie“ zur Entscheidung über die Brauchbar- keit eines Reaktionskalorimeters

von Peter E. Meier, dipl. Ing. ETH, SYSTAG



Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Reaktions-Kalorimetrie - | |
| Das Kriterium „Basislinie“ zur Entscheidung über die Brauchbarkeit eines Reaktionskalorimeters | 1 |
| 1 Einleitung | 3 |
| 2 Definition “nicht-isotherme Kalorimetrie” | 3 |
| 3 Kriterium “Basislinie” | 4 |
| 3.1 Was ist eigentlich eine Basislinie? | 4 |
| 3.2 Von was allem hängt die korrekte Basislinie ab? | 4 |
| 4 Wie überprüft man eine Basislinie? | 5 |
| 5 Praktische Beispiele | 5 |
| Rohsignale im Reaktionskalorimeter | 6 |
| Vorverarbeitetes Signal - noch in der „Kelvin-Signalebene“ | 8 |
| Berechnung der chemischen Reaktionsleistung mittels Modell in der „Watt-Signalebene“ | 10 |
| Zoomen vom Wechsel Rampe zu Isotherm mit anschließender 5.2 W Kalibrierung | 12 |
| Leistungsintegration der elektrischen Kalibrierung und der chemischen Leistung | 14 |
| Leistung und Energie von HFC & HBC des gleichen Experimentes im Vergleich | 16 |
| HFC & HBC bei +60 K/h (Batch-Simulation) | 18 |
| Schlussfolgerung | 20 |
| 6 Anforderungen an die Kalorimetriewahl | 20 |
| Anhang | 20 |
| 7 Experiment-Voraussetzungen | 20 |
| 8 Schulungen und Testmessungen | 20 |
| 9 Literaturnachweis | 20 |

Begriffsdefinitionen

| | | |
|-----|--------------------------|----------------------------|
| HFC | Heat Flow Calorimetry | = Wärmefluss-Kalorimetrie |
| HBC | Heat Balance Calorimetry | = Wärmebilanz-Kalorimetrie |

Das Kriterium „Basislinie“ zur Entscheidung über Brauchbarkeit eines Reaktionskalorimeters

1 Einleitung

Ich werde des öfters gefragt:

“Was unterscheidet denn das Calo 2000 Prinzip von einem RC1, einem HEL-Simular, oder auch von unseren eigenen Kalorimetern SC1 ... SC4?”

Die Antwort lautet:

“Das Calo 2000 Prinzip ist das erste Reaktionskalorimetersystem auf dem Markt, das die chemische Leistung in absoluten Watt darstellen kann und praktisch keine weiteren zeitlichen Fehler - ausser der Filterzeitkonstante von 60 sec. für die Messsignalaufbereitung - aufweist.”

Dazu muss natürlich die Basislinie exakt bei 0 Watt liegen. Infolge verschiedener Störeinflüsse (Temp.-Rampen, Dosierungen u.s.w.) ist dies nicht in allen Fällen exakt möglich.

Daher ist die Aussage über das reale Verhalten der Basislinie ein Qualitätskriterium.

Um diese Problemstellung im Detail zu verstehen, müssen einige Voraussetzungen bekannt sein. Eine detaillierte Beschreibung ist unter [1] bereits gemacht worden. Ich empfehle dem Leser, diese Publikation genau zu studieren, um die Zusammenhänge bezüglich Wasserwert und cp des Samples sowie all der verschiedenen Störeinflüsse zu begreifen.

In dieser Abhandlung möchte ich Ihnen zeigen, welche Rolle die Basislinie für nicht-isotherme Kalorimetrie spielt und wie Sie die Fähigkeiten Ihres bestehenden Systems mit einem ganz einfachen Experiment überprüfen können.

2 Definition “nicht-isotherme Kalorimetrie”

Grundsätzlich ist jede Kalorimetrie eine “nicht-isotherme”, da ja bei einer Reaktion sich immer Wärme bildet (oder verbraucht wird) und damit das gemessene System seine Temperatur ändert. Jede Temperaturänderung hat aber zur Folge, dass Ener-

gie verbraucht oder frei wird, die man nach aussen nicht messen kann. Zum Beispiel wird das Aufheizen des Samples mit der Gleichung $Q_s = c_p \cdot m_s \cdot \Delta T_s$ beschrieben (s steht für Sample). Diese Wärme wird also intern “verbraucht” und kann nach aussen daher nicht als Wärmestrom gemessen werden. Aus diesem Grunde muss dieser Teil “bilanziert”, also rechnerisch nachgebildet werden. Dadurch kann Q (Energie) oder P (Leistung) erst messbar gemacht werden.

Daher versuchen die meisten Kalorimeter, die Temperatur konstant zu halten, sei es im Mantel (isoperibol) oder besser im Reaktor (isotherm). Dies wirkt sich so aus: zuerst fliesst die Energie ins Sample, kann also zu diesem Zeitpunkt nicht gemessen werden. Anschliessend fliesst die Energie infolge der Temperaturregelung wieder aus dem Sample heraus. Erst jetzt kann der Wärmefluss gemessen werden. Mit dieser Methode, die damit schlussendlich einer isothermen Methode entspricht, haben wir zwar eine genaue Bestimmungsmöglichkeit der Energie Q. Der grosse Nachteil dabei ist, dass die momentane chemische Leistung P nicht erfasst werden kann, da diese ja zum Aufbau der Temperatur des Samples und auch des Wasserwertes (siehe [1]) verwendet wird und mit einer Temperatur-Differenzmessung nicht sofort messbar wird. Erst wenn wir ein Modell anwenden und in dem dasselbe Verhalten simulieren, können wir indirekt Schlüsse über die Reaktionsleistung P ziehen. Erst mit einer solchen Methode wird es also möglich, eine zeitlich genauere Leistungsmessung zu realisieren, die auch für kinetische Auswertungen verwendet werden kann.

Sobald Sie aber eine Batchreaktion durchführen, haben Sie es mit einer echten nicht-isothermen Kalorimetrie zu tun, da die Anfangstemperatur nicht mehr dieselbe ist wie die Schlusstemperatur. Hier hilft also nur noch das Bilanzieren des Gesamtsystems mit all seinen Störeinflüssen (siehe [1]) weiter. Ein bekanntes Kalorimeter macht zwar eine einfache Bilanzierung, die aber nur bei geringen Temperaturänderungen genaue Resultate liefert. Hingegen fehlen entsprechende Modellrechnungen, die den Schluss auf eine absolute Leistungsmessung der chem. Reaktion ermöglichen. Hier setzt nun das Calo 2000 Prin-

Basislinien-Definition

zip den Hebel an und ermöglicht erstmalig eine absolute Leistungsmessung über einen grossen Temperaturbereich. Als gross definieren wir einen Bereich von rund 100 K zwischen Anfang und Ende.

Sobald ein vernünftig gutes Modell vorhanden ist, muss auch nicht mehr auf isotherme oder isoperibole Betriebsart (resp. Reaktor- oder Mantelregelung) geachtet werden. Die Messergebnisse sind gleich gut, egal ob eine Reaktorregelung oder "nur" eine Mantelregelung eingesetzt wird. Es hat sich sogar gezeigt, dass dank der einfachen Mantelregelung die Dynamik der Chemie viel präziser dargestellt werden kann, da ohne Führungsregler weit weniger Störeinflüsse (Schwingneigungen) produziert werden.

3 Kriterium "Basislinie"

3.1 Was ist eigentlich eine Basislinie?

Bei einem Experiment messen wir nur indirekt die Leistung. Diese indirekte Messung wird von vielen Störfaktoren beeinflusst. Die Modellrechnung hat nun die Aufgabe, diese Störeinflüsse möglichst gut zu berücksichtigen und zu eliminieren. Dass dies nicht perfekt geschehen kann, leuchtet ein. Ein Reaktorsystem ist nämlich ein ganz komplexes Gebilde. Wenn man dies genau erfassen möchte, müsste man unendlich viele Sensoren einbauen, und zwar im Sample wie auch im ganzen Reaktorsystem (Wand, Mantel, Rührer etc.). Meist haben wir jedoch nur einen einzigen Sensor für ein entsprechendes Teilsystem (z.B. TR, TJ, TH, Tamb etc.). Dieser bildet daher nur einen einzigen Punkt des entsprechenden Teilsystems ab. Dass dieser einzelne Messpunkt in jedem Falle relevant ist, muss klar verneint werden. Vor allem bei stark ändernden Temperaturen (Sprünge, Knickpunkte) sind klar unterschiedliche Punkte infolge grosser Wärmeströme im System vorhanden, die dann ungenügend genau von einem einzigen Sensor dargestellt werden können. In dieser Situation versagen natürlich alle Modelle, es entstehen Fehler. Es geht letztlich darum, diese Fehler zu kennen, um eine Qualitätsaussage über ein Kalorimetriesystem machen zu können.

Eine Basislinie ist daher die Bezugslinie für 0 Watt chemische Reaktionsleistung. Diese rechnerisch gebildete Bezugslinie kann also vom Ideal abweichen und daher eine Leistung darstellen, die real gar nicht existiert. Es gilt also herauszufinden, wie genau diese Basislinie sich in unterschiedlichen Kalorimetern und unter unterschiedlichen Bedingungen verhält.

3.2 Wovon hängt nun die korrekte Basislinie ab?

Die Basislinie ist nichts anderes als der Term $dQ_{\text{react}}/dt = P_{\text{react}}$ bei einem Experiment ohne chemische Reaktion. Dazu nochmals das Systembild:

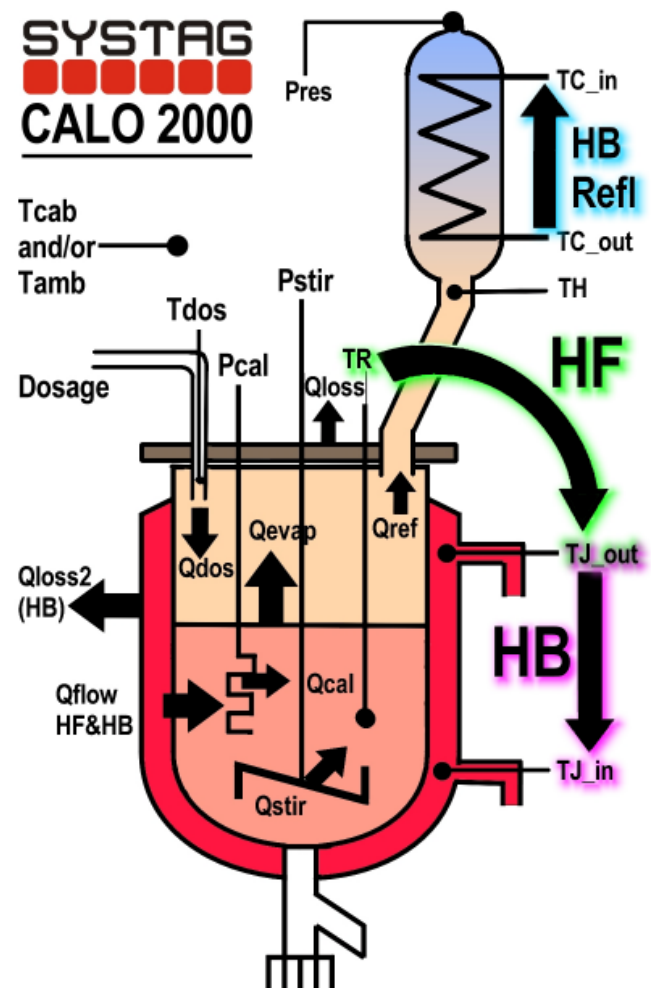


Bild 1 Zusammenstellung der meisten Einflussfaktoren

Begriffsdefinitionen

| | |
|--------------------------|---|
| Q_{flow} | Wärmefluss, durch die Wand eingetragen und via HF oder HB gemessen |
| Q_{react} | Reaktionsenergie |
| Q_{we} | Energie für den Wasserwert |
| Q_{loss} | Verluste gegen Umgebung (bei HFC und HBC) |
| Q_{loss2} | Zusatzverluste vom Mantel bei HBC |
| Q_{cal} | Eichheizenergie zum Kalibrieren |
| Q_{stir} | Rührerenergie |
| Q_{evap} | Verdunstungs- oder Verdampfungsenergie |
| Q_{dos} | Energie beim Dosieren infolge unterschiedlicher Zudosiertemperatur gegenüber TR |
| Q_{ref} | Im Refluxkühler anfallende Energie |
| HF | Wärmeflussmessung |
| HB | Wärmebilanzmessung |
| HB Refl | Wärmebilanzmessung im Refluxkühler |

Die Summe aller Energien muss null betragen:

$$Q_{\text{flow}} + (Q_{\text{react}} + Q_{\text{we}}) + Q_{\text{cal}} + Q_{\text{stir}} + Q_{\text{dos}} + Q_{\text{evap}} + Q_{\text{loss}} + Q_{\text{ref}} = 0$$

| | |
|---|---|
| Q_{flow} | ist das, was wir über den Wärmefluss HF oder über die Wärmebilanz HB messen |
| (Q_{react} + Q_{we}) | stellen die Energien für die Reaktion und den Wasserwert dar (we = water equivalent) |
| Q_{cal} | wird direkt elektrisch gemessen |
| Q_{stir} | berechnet sich aus gemessener Drehzahl und Drehmoment |
| Q_{dos} | muss errechnet werden auf Grund von $c_p \cdot m \cdot (TR - T_{\text{dos}})$ |
| Q_{evap} | ist fast nicht messbar, es betrifft vor allem die Verdunstung, die aber nicht vernachlässigt werden darf! |
| Q_{loss} | kann in einer Systemskalibrierung ermittelt werden als Funktion $F\{T_J, TR, T_{\text{cab}} \text{ und/oder } T_{\text{amb}}\}$ |
| Q_{ref} | entspricht der Messung HB am Refluxkondensator |

Damit ergibt sich für Q_{react}:

$$-Q_{\text{react}} = \sum Q_n$$

wobei n für alle übrigen Indices steht

Beim Wärmeflusskalorimeter muss zusätzlich noch ein besonderes Augenmerk auf die Übertragungsfläche **A** und den Wärmedurchgangskoeffizienten **U** gelegt werden, da diese beide unmittelbar in die Berechnung mit eingehen! Eine unkontrollierte Änderung bewirkt unmittelbar einen Basislinienfehler!

Auf Grund dieser Betrachtung wird sofort klar, dass ein offener Reaktor ohne grosse Isolation in schwankender Umgebungstemperatur riesige Probleme bezüglich einer genauen Basislinie machen wird. Dies ist auch der Grund, dass für das höchst empfindliche Kalorimeter, das Calo 2100 oder Calo 2200, eine kontrollierte Umgebung um den Reaktor herum realisiert wurde.

4 Wie überprüft man eine Basislinie?

So schwierig es ist, eine gute Basislinie zu erhalten, so einfach ist deren Überprüfung! Was sie benötigen, ist das zu prüfende Kalorimeter, in dem Sie mit einer chemisch neutralen Substanz eine Temperaturrampe fahren. Das ist alles! Damit ein System geeicht werden kann, ist es zweckmässig, mit einer Eichheizung noch je eine Kalibrierung vor und nach einer solchen Rampe vorzunehmen.

Im folgenden Beispiel zeigen wir Ihnen die Resultate mit 1 l Wasser, das von 80°C mit -10 K/h auf 10°C abgekühlt wird. Zusätzlich zeigen wir Ihnen einige Zwischenschritte der Mess- und Rechen-signale, damit Sie sich ein genaueres Bild vom Werdegang der Auswertung machen können.

Weiter zeigen wir auch noch eine sehr schnelle Rampe von 10°C (5°C) mit +60 K/h (1 K/min) auf 80°C (75°C), die naturgemäss stärkere Modellabweichungen zur Folge haben muss. Diese Rampe könnte z.B. bei einem Batchprozess in Anwendung kommen.

Damit sind Sie in der Lage, selber einen Vergleich anzustellen, die zu erwartenden Fehler abzuschätzen und schlussendlich daraus den logischen Entscheid zu treffen, welches Gerät für Sie notwendig ist.

5 Praktische Beispiele

Es wurden mit 1 l Wasser in einem zylindrischen 1 l Dreifachmantel-Reaktor (mit Vakuumisolation) Abkühl-, resp. Aufheizversuche durchgeführt. Resultate und Kommentare ab nächster Seite.

Rohsignale im Reaktionskalorimeter

Bild 2

Rohsignale für
Calo 2300 oder
Calo 2904

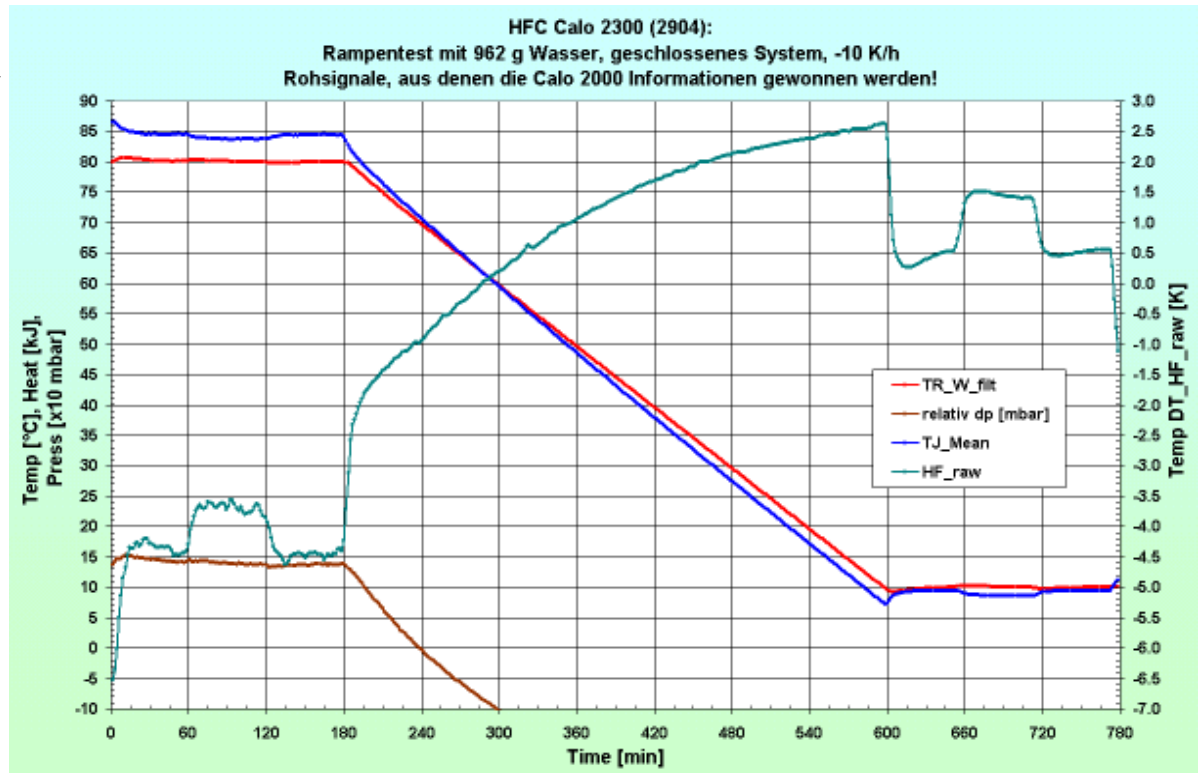
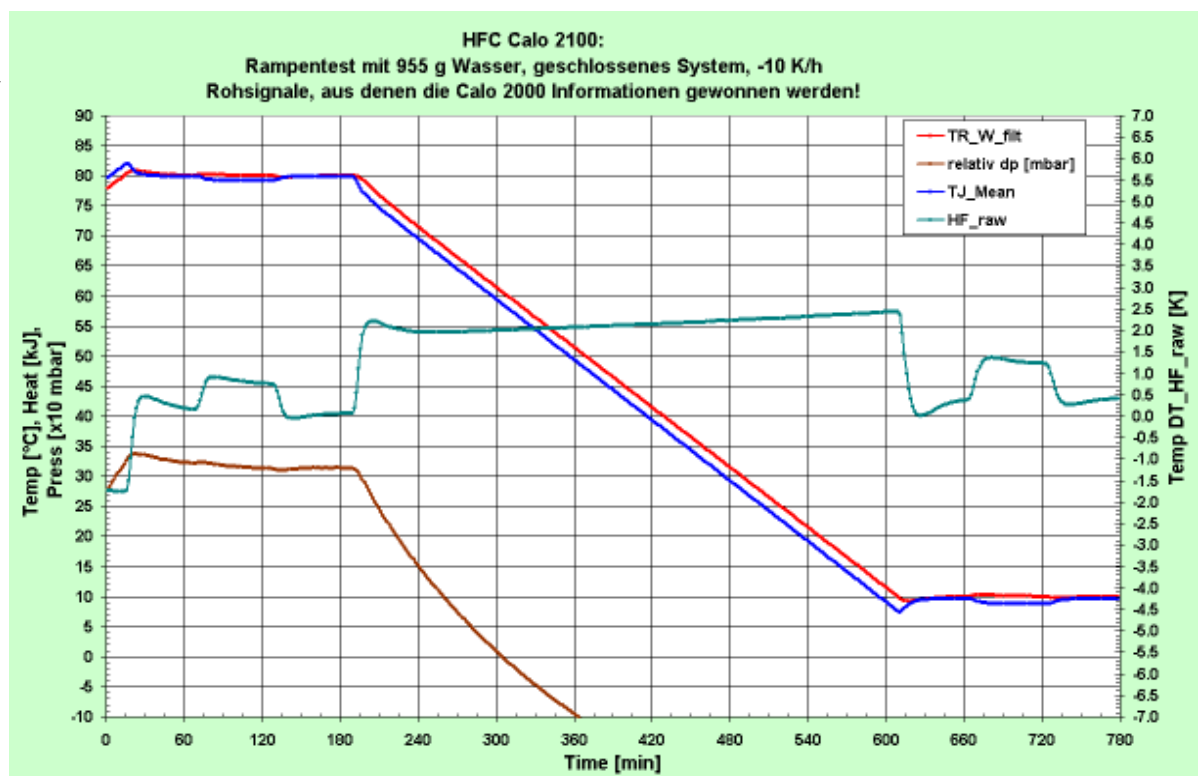


Bild 3

Rohsignale für
Calo 2100 oder
Calo 2200



Kommentar

Signale Calo 2300, Calo 2904, je ohne Schrank

Der Beweis, dass das System geschlossen und dicht war, liefert die Druck-Differenzmessung mit rund +150 mbar bei 80°C. Beim Abkühlen sinkt der Druck, für die Luft der Gasgleichung und für die Feuchtigkeit der Dampfdruckkurve entsprechend.

Der Verlauf der Manteltempertur TJ_Mean entspricht dem eines in freier Umgebung stehenden Systems: Die höherer Reaktortemperatur muss - trotz abkühlen - die Manteltemperatur noch höher sein, um die Abstrahlverluste zu decken.

Die Reaktortemperatur verhält sich so, wie sie bei einer Reaktorreglung sein muss. Beim Einschalten der Kalibrierheizung steigt sie ganz leicht an um hinterher wieder auf den Sollwert zurück zu kommen (siehe auch gezoomtes Bild 8 und 9), was ein Herunterregeln der Manteltemperatur (zum Abführen der Kalibrierleistung) bewirkt.

Die Temperaturdifferenz HF_raw zwischen Reaktor und Mantel zeigt jedoch ein frappantes Ansteigen von -4.5 K bei 80°C auf +0.5 K bei 10°C, und dies erst noch stark gekrümmt. Sehr schön ist auch der Sprung vom isothermen Zustand zur Rampe festzustellen, der rund 2 K beträgt. Diese Differenz ist ungefähr proportional zur Summe von C_p des Samples und dem C_p des Wasserwertes WE. Da dies aber keiner chemischen Reaktion entspricht, muss dieser Teil später in der Auswertung „neutralisiert“ werden.

Ein weiterer Hinweis auf eine Systems-Veränderung ist die Amplitude dieser Temperaturdifferenz bei der gleichen Kalibrierleistung: bei hoher Temperatur (80°C) ist sie ca. 0.75 K und bei tiefer Temperatur (10°C) jedoch rund 0.9 K. Dies entspricht einer Veränderung von ungefähr 15%. Die Ursachen liegen in Variationen von Wasserwert, Wärmedurchgangszahl U und auch der Filmdicke an der Reaktorwand, und zwar beidseitig, auf der Wasser-Innenseite wie auf der Siliconöl-Mantelseite.

Einen anderen Hinweis finden wir am „Rausch“-Verhalten der Temperaturdifferenz bei 80°C und 10°C. Bei 80°C stellen wir ein „Rauschen“ von rund 0.3 K (Spitze-Spitze) fest. Die Erklärung ist einfach, aber leider nicht erfreulich: ab einer bestimmten Temperatur (ca. 45°C) stellen wir ein verstärktes Verdunsten des Wassers fest, das am Deckel des Systems kondensiert und, sobald genügend vorhanden ist, wieder zurück läuft oder tropft. Es findet also gewissermassen ein Refluxieren statt, das aber bereits unterhalb des Siedepunktes stark störend in Erscheinung tritt.

Signale Calo 2100 und Calo 2200 - Temperatur kontrollierter Schrank

Auch hier stellen wir Dichtheit bei über 300 mbar Überdruck und 80°C fest. Im Gegensatz zum schranklosen System verlaufen hier die beiden Temperaturen TJ und TR sehr parallel, was auch aus der Temperaturdifferenz ersichtlich ist. Der Unterschied von 80°C zu 10°C ist beim HF_raw nur etwa 0.4 K und nicht 5 K wie vorher. Die Pegelunterschiede bei der Kalibrierheizung sind vergleichbar wie vorher, da dieselben physikalischen Bedingungen herrschen. Hingegen ist das „Rauschen“ bei hohen Temperaturen komplett verschwunden, damit kriegen wir endlich keine Fehler durch Verdunsten und „Refluxieren“. Dies konnte durch ein Temperieren des Schrank-Innenraumes auf etwas höhere Temperatur als TR bewirkt werden.

Die Calo 2100/2200 Kurven sehen wesentlich vertrauenswürdiger aus als die der übrigen Systeme. Dies muss aber mit einem entsprechend höheren Aufwand realisiert werden.

Vorverarbeitetes Signal - noch in der „Kelvin-Signalebene“

Bild 4

Vorverarbeitetes Signal in Watt, aber noch zeitgleiches Verhalten wie Temp.-Diff. für Calo 2300 oder Calo 2904

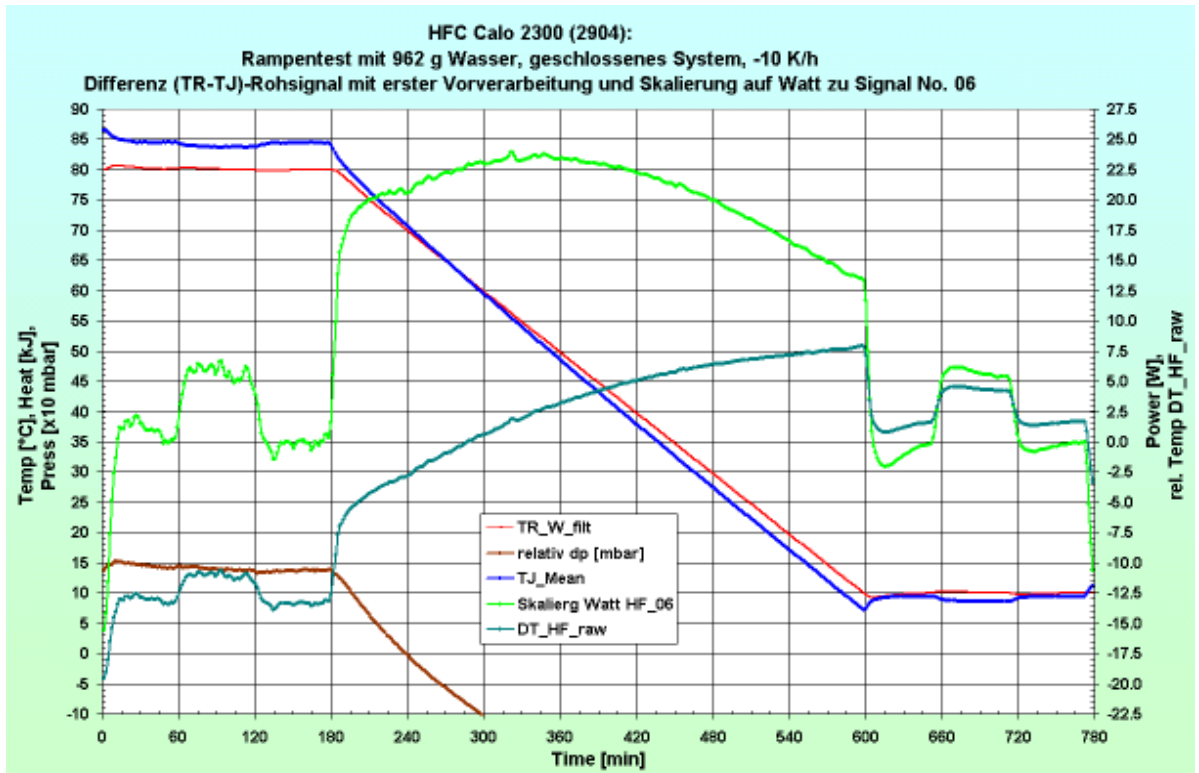
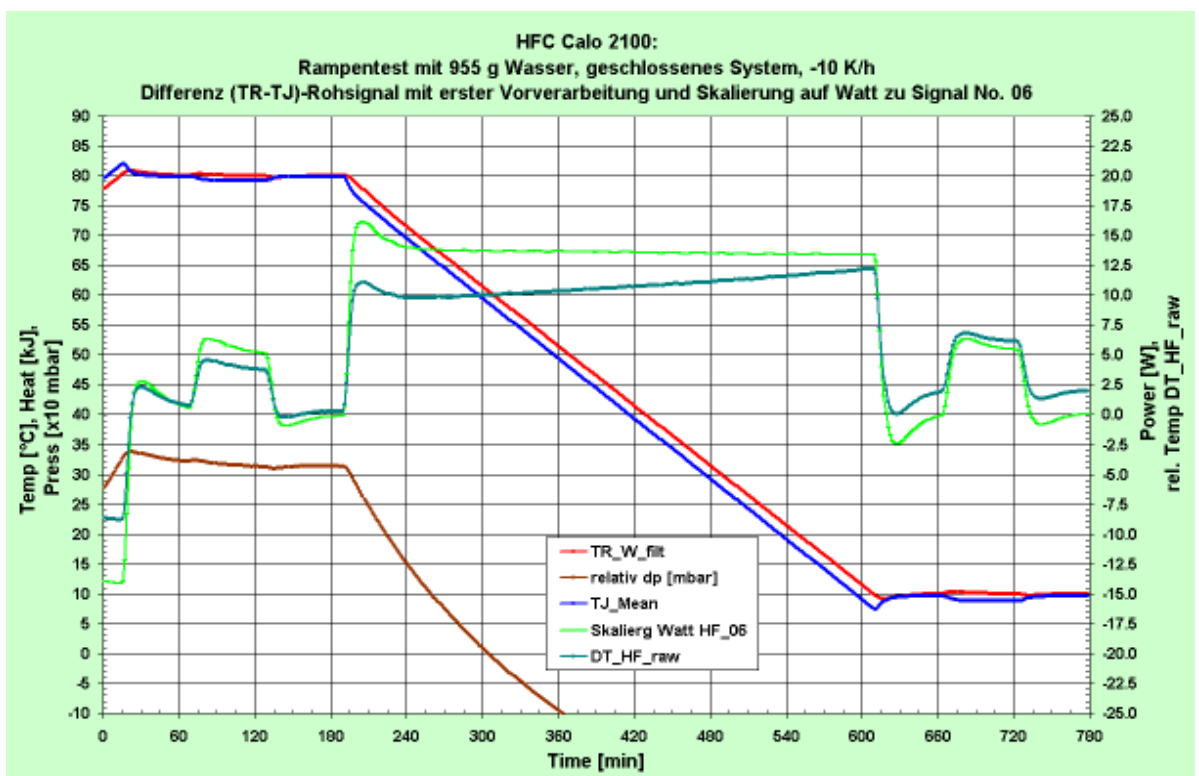


Bild 5

Vorverarbeitetes Signal in Watt, aber noch zeitgleiches Verhalten wie Temp.-Diff. für Calo 2100 oder Calo 2200



Kommentar

Signale Calo 2300, Calo 2904, je ohne Schrank

Wir haben es mit einigen Transformationen beim Calo 2000 zu tun:

Zuerst bearbeiten wir die Signale der Temperaturdifferenz (ab hier nur noch relativ skaliert) mit all den notwendigen Korrekturen, um die Störeinflüsse, denen das System in der Realität ausgeliefert ist, so gut wie möglich zu kompensieren. Dies sind Modell-Korrekturen, die direkt am Temperaturdifferenzsignal angreifen, daher die Bezeichnung „Kelvin-Signalebene“.

Anschliessend wird das Signal in eine proportionales Watt-Signal mit entsprechender Normierung umgewandelt. Ab diesem Zeitpunkt bewegen wir uns nur noch in der „Watt-Signalebene“. Erst zu diesem Zeitpunkt wird dann der Rest der Modellberechnungen vorgenommen, die zur effektiven chemischen Reaktionsleistung führen.

Alle bis heute bekannten Kalorimeter machen nur Bruchteile aller Calo 2000 Tätigkeiten in der „Kelvin-Signalebene“ mit anschliessend reinem Umskalieren auf Watt, ohne jegliche weitere Modellrechnungen - ausser einem fix angenommenen Wasserwert WE - in der „Watt-Signalebene“. Das ist der Grund, warum keine echte Basislinie realisiert werden kann.

Betrachten wir nun die hellgrüne Kurve HF_06 (auf Watt skaliert), so sehen wir, dass beide Nulllinien bei 80°C und 10°C je bei 0 W liegen und die Pegel rund 5..6 Watt entsprechen. Beim Rampenknickpunkt bei 80°C ist diese Kurve HF_06 massiv überhöht gegenüber dem Knickpunkt bei 10°C, was mehrheitlich auf Asymmetrien zurückzuführen ist und auf (zum Teil schlecht kompensierbare) Ausseneinflüsse. Dies bedingt später stärkere Korrekturen, die nicht vollständig fehlerfrei durchgeführt werden können.

Durch diese Normierung tritt auch das „Rauschen“ der Kondensation bei 80°C noch viel stärker in Erscheinung; sie schlägt mit ca. 2 Watt (Spitze-Spitze) zu Buche!

Signale Calo 2100 und Calo 2200 - Temperatur kontrollierter Schrank

Dieselbe hellgrüne Kurve HF_06 im Calo 2100 und 2200 sieht sehr geradlinig aus. Besonders schön sieht die lange Rampe aus: nach dem Knickpunkt von 80°C zur Rampe verläuft die hellgrüne Kurve HF_06 fast horizontal, d.h. Ausseneinflüsse sind sehr konstant und ändern kaum!

Diese Feststellung erlaubt schon jetzt den Schluss, dass mit dieser Information in einem Modell viel genauere Werte errechenbar sein werden!

WICHTIG:

Bei beiden Experimenten zeigt die hellgrüne Kurve HF_06 noch ein zeitlich synchrones Verhalten zur rohen Temperaturdifferenz DT_{HF_raw} (TR-TJ), d.h. alle Verzögerungen im System sind hier ebenfalls voll enthalten, was auch bei den meisten anderen Kalorimetern der Fall ist! Beim Test mit Wasser ist dies besonders krass, da der cp von Wasser 4.18 J/g.K beträgt, hingegen liegen die meisten organischen Lösungsmittel in der Region von 2 J/g.K.

Damit kann jetzt schon gesagt werden, dass diese rohe „Watt“-Kurve DT_{HF_raw} nie und nimmer der chemischen Reaktionsleistung (in diesem Beispiel der Kalibrierheizung) entspricht. Kinetische Aussagen lassen sich damit nicht machen! Erst mit den nachfolgenden Rechenschritten wird eine kinetische Aussage möglich.

Berechnung der chemischen Reaktionsleistung mittels Modell in der „Watt-Signalebene“

Bild 6

Chem. Leistung für Calo 2300 oder Calo 2904

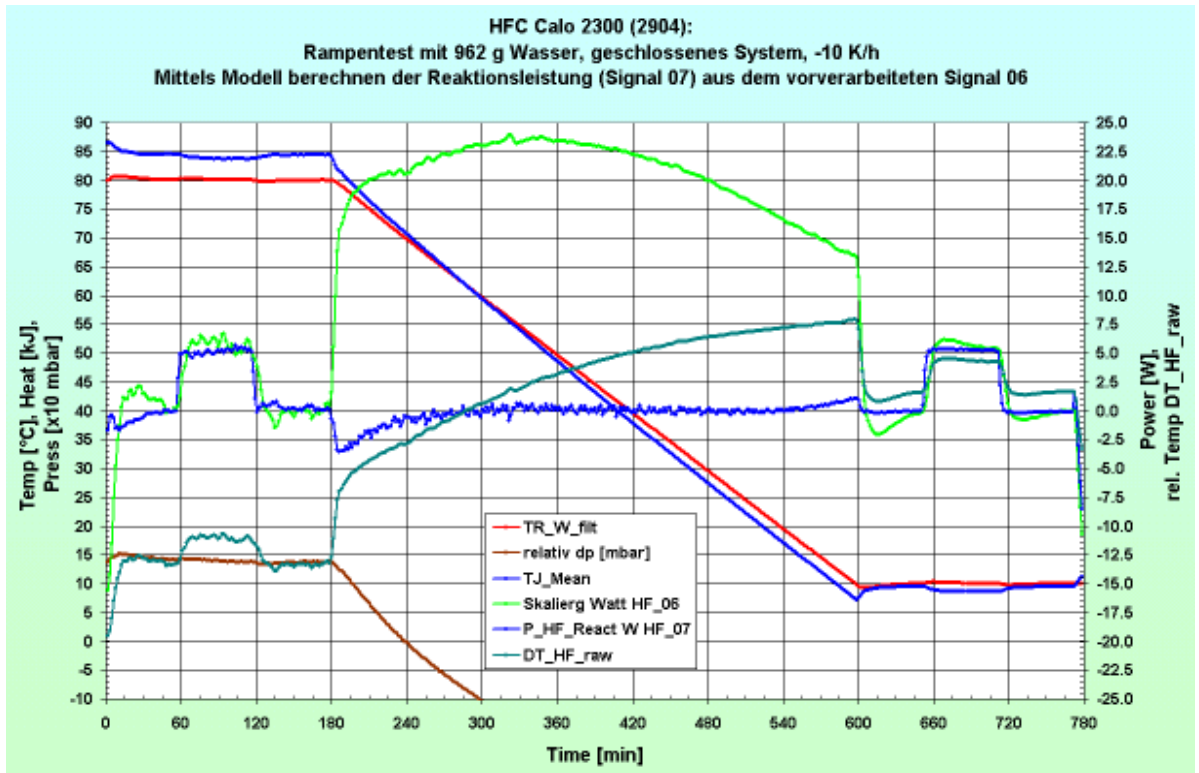
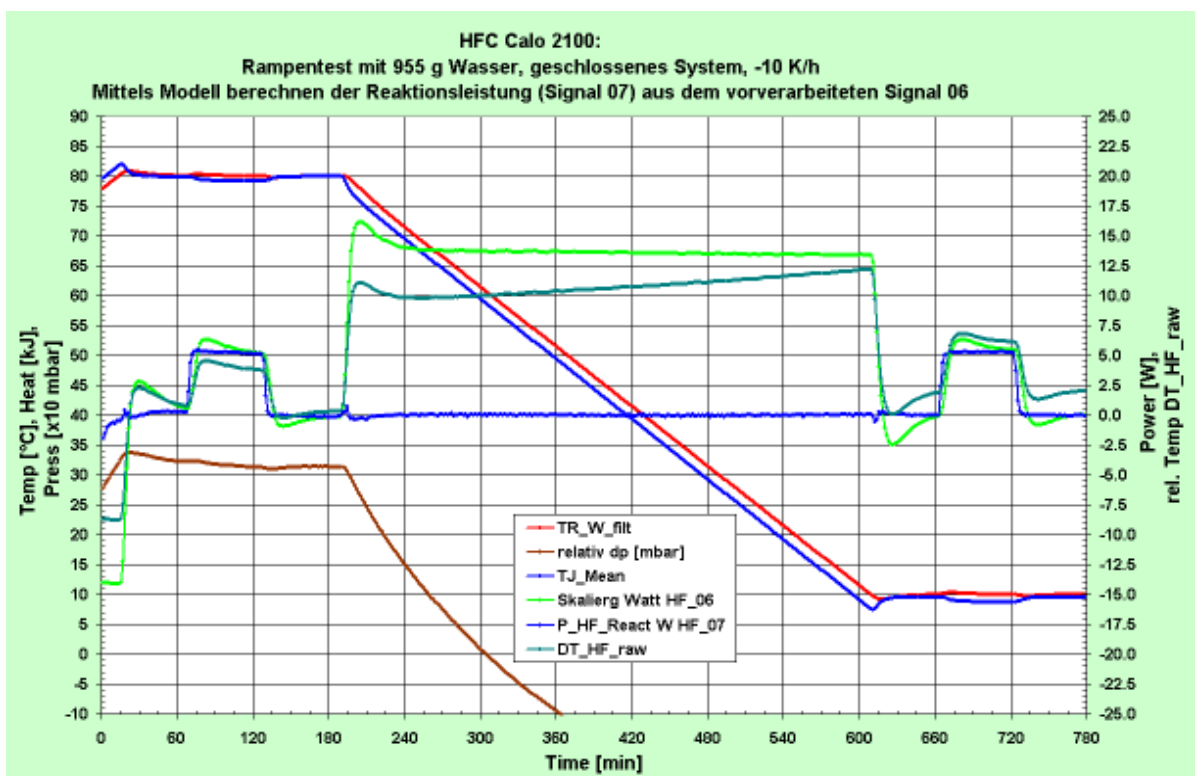


Bild 7

Chem. Leistung für Calo 2100 oder Calo 2200



Kommentar

Signale Calo 2300, Calo 2904, je ohne Schrank

Wir bewegen uns in der „Watt-Signalebene“. Nach Durchführung der Modellberechnungen erhalten wir die effektive chemische Reaktionsleistung - allenfalls mehr oder weniger fehlerbehaftet! Dies zeigt die dunkelblaue Kurve P_HF_React oder abgekürzt das Signal HF_07.

Zwei Punkte fallen einem sofort auf: a) die Kalibrierheizimpulse wirken „rechteckiger“ und b) die Rampe ist mit einer Störung in der Nähe der Knickpunkte versehen. Dazwischen erhalten wir eine recht brauchbare Basislinie, die über eine länger Strecke bei 0 Watt liegt.

Was weiter auffällt, ist die Reduktion der Kondensat-Refluxleistung gegenüber Bild 4 von vorher. Auf Grund des Bildes 4 haben wir noch von rund 2 Watt gesprochen, jetzt zeigt die Auswertung, dass es doch nur ca. 0.5 ..1 W sind. Dies zeigt sehr eindrücklich, wie trügerisch das Bild der reinen Temperaturdifferenz ist und wie wenig man dem trauen darf!

Signale Calo 2100 und Calo 2200 - Temperatur kontrollierter Schrank

Die auf der vorherigen Seite gemachte Aussage, dass das Bild des HF_06 vertrauenswürdiger erscheine, ist hier auch deutlich mit der dunkelblauen Kurve P_HF_React (HF_07) bewiesen! Die Basislinie (d.h. Reaktionsleistung = 0W) der Rampe von 80°C auf 10°C ist ein Traum! Einzig ein etwas höheres Rauschen ist festzustellen, verglichen zu den isothermen Bedingungen bei 80°C oder 10°C. Ebenso ergibt der Knickpunkt von Isotherm auf Rampe und umgekehrt nur noch eine sehr schwache und vor allem kurzzeitige Störung von rund 1W Spitze.

Es leuchtet daher ein, dass mit dieser Art Kalorimeter eine Kristallisation* oder auch eine sehr schwache Reaktion einwandfrei und sehr genau über einen grossen Temperaturbereich vermessen werden kann, was mit keinem anderen Gerät bis heute möglich ist! Bedenken Sie zudem, dass wir mit 80°C nur rund 20 K unterhalb des Siedepunktes liegen und keinen Fehler erkennen können!

Vergleichen Sie die Rohkurve DT_HF_raw (relative Skalierung), sowie die temperaturproportionale Watt-Kurve HF_06 mit dem Rechenresultat der echten chemischen Reaktionsleistung HF_07: es liegen Welten dazwischen!

* Einschränkung:

Mit HFC nur messbar, solange keine Inhomogenitäten oder Viskositätsänderungen auftreten, sonst hilft nur noch die HBC weiter!

Zoomen vom Wechsel Rampe zu Isotherm mit anschliessender 5.2 W Kalibrierung

Bild 8

Zoom von Bild 6 mit Zeitmarken für Calo 2300 oder Calo 2904

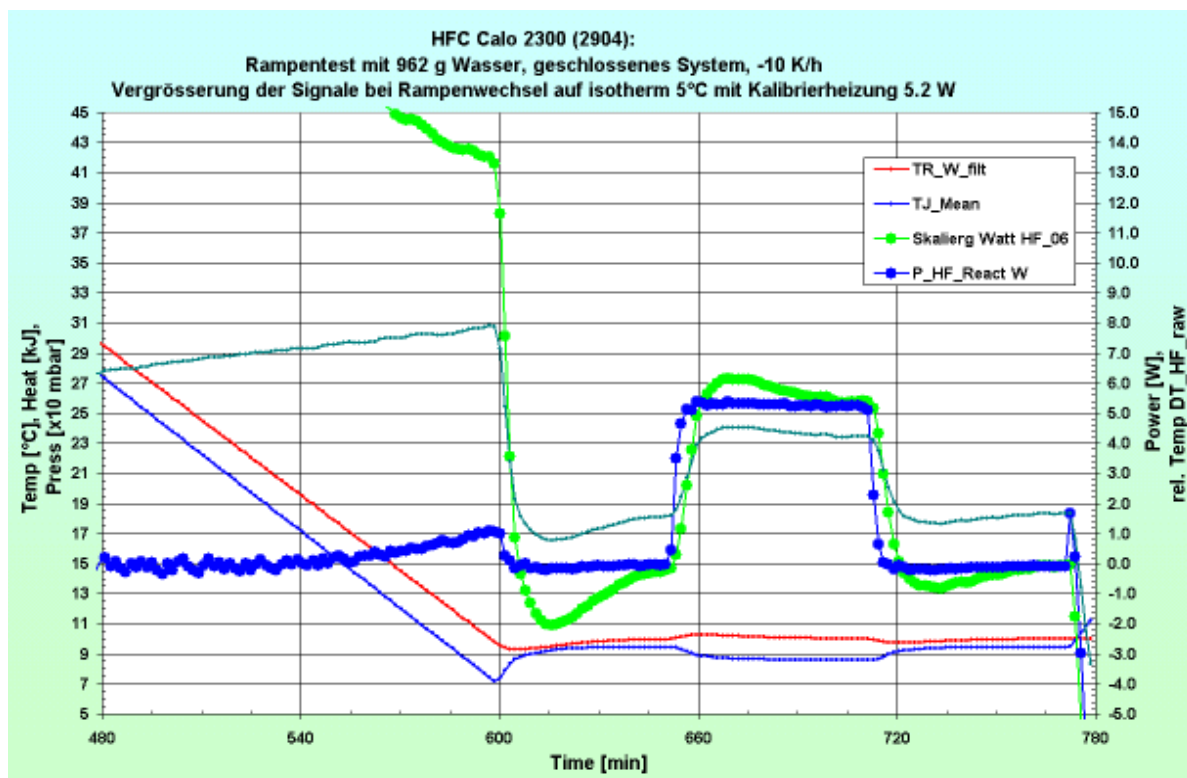
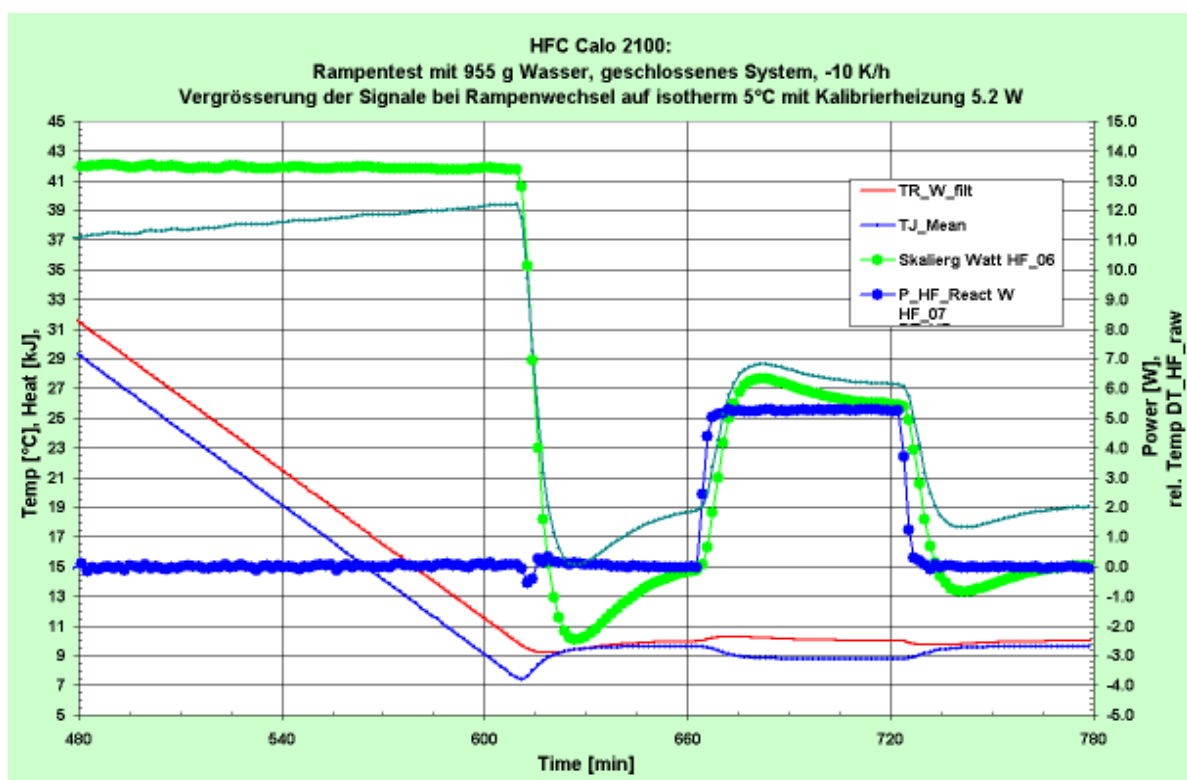


Bild 9

Zoom von Bild 7 mit Zeitmarken für Calo 2100 oder Calo 2200



Kommentar

Signale Calo 2300, Calo 2904, je ohne Schrank

Dieses Zoom zeigt die beiden Watt-Kurven mit speziellen Zeitmarkern. Der gesamte Bereich von 780 Minuten ist in 500 Punkte aufgeteilt, damit wird ein Zeitmarker-Abstand zu rund 94 sec (93.6 s). Bei einer Zeitkonstanten von 60 sec für das gesamte Messsystem dauert der Anstieg eines rechteckigen Sprunges von 0 auf 100% genau 60 sec bis 63% erreicht sind.

Unsere Kalibrierheizung hat aber selber auch noch eine Zeitkonstante (Metallpatrone in einem Glasrohr, mit Luftspalt, ohne Wärmeleitpaste). 63% von 0 auf 5.2 Watt entsprechen 3.28 W oder bei einem Sprung von 5.2 Watt auf 0 Watt sind 63% 1.92 Watt (= 37% von 5.2 W).

Beim Betrachten der dunkelblauen Kurve P_HF_React dauert es gerade ca. 1.2 ... 1.5 Zeittakts zu 94 sec, was ca. 120..150 sec als Gesamtzeitkonstante sind. Die Kalibrierheizung hat demnach eine eigene Zeitkonstante von rund 60..90 sec, was sehr gut hinkommt.

Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Kalibrierdauer von 10 min als Minimum nicht unterschritten werden sollte, damit noch genügend genaue Resultate erhalten werden (je länger, je genauer).

Betrachten wir das von der Temperatur abgeleitete Signal HF_06, so braucht dieses für denselben Pegel rund 3 Zeittakts, also ca. 280 sec oder rund 2 ... 2.5 mal länger! Damit ist sehr schön gezeigt, dass das der Temperatur proportionale Signal nicht die korrekte Kinetik widerspiegelt!

Nebenbei können wir noch das Rauschen der Rampe ablesen: ca. 0.5 Watt (Spitze-Spitze).

Signale Calo 2100 und Calo 2200 - Temperatur kontrollierter Schrank

Die Signalverhältnisse liegen hier in etwa gleich. Einzig das Rauschen der Rampe ist geringer und liegt bei ungefähr 0.2 Watt (Spitze-Spitze). Dieser Spitzenwert entspricht einem mittleren Wert von unter 100 mW! Bei isothermen Situationen liegt dieser Wert noch einiges tiefer.

Die gute Modellbildung liefert hier bei einem Rampenknicke von -10 K/h auf 0 K/h einen kurzzeitigen Fehler von ca. 0.8 W über rund 4 Zeittakts (also 6 min).

Die Stabilität der Nulllinie = Basislinie ist hervorragend.

Leistungsintegration der elektrischen Kalibrierung und der chemischen Leistung

Bild 10

Integration der chem. Leistungskurve wie auch der Eichheizung (Nullsetzen unmittelbar vor Eichung) für Calo 2300 oder Calo 2904

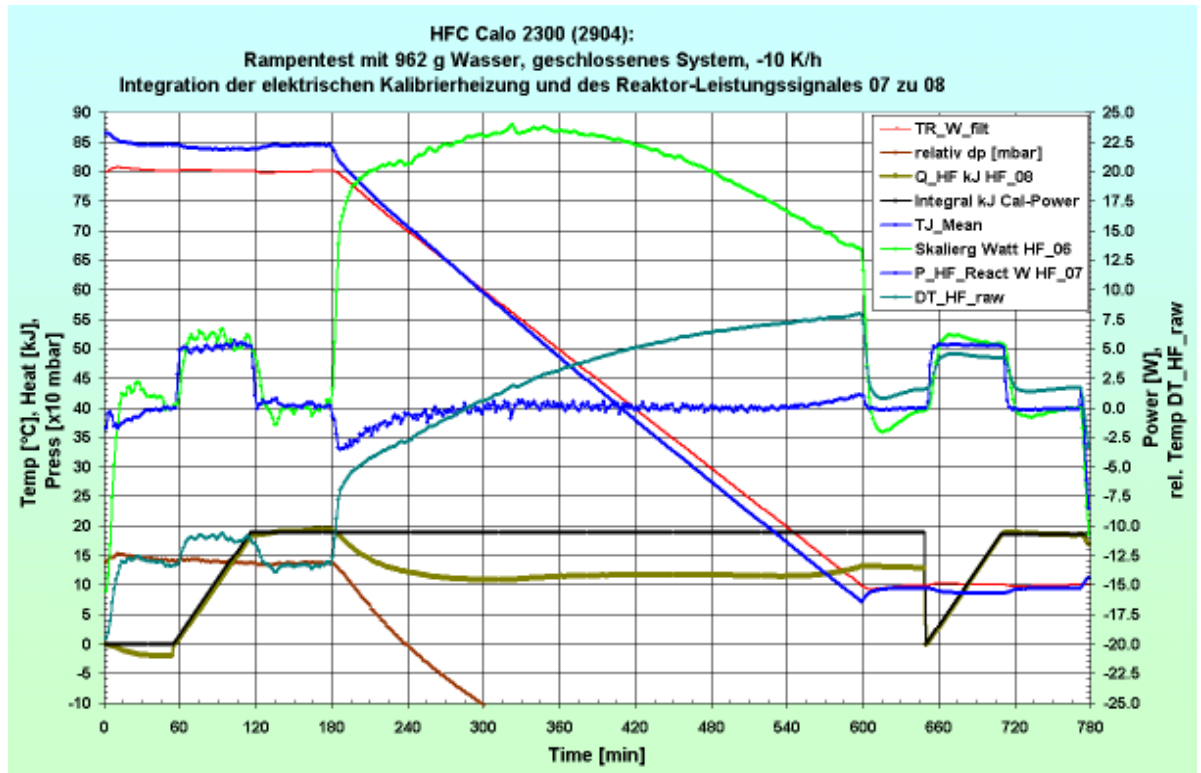
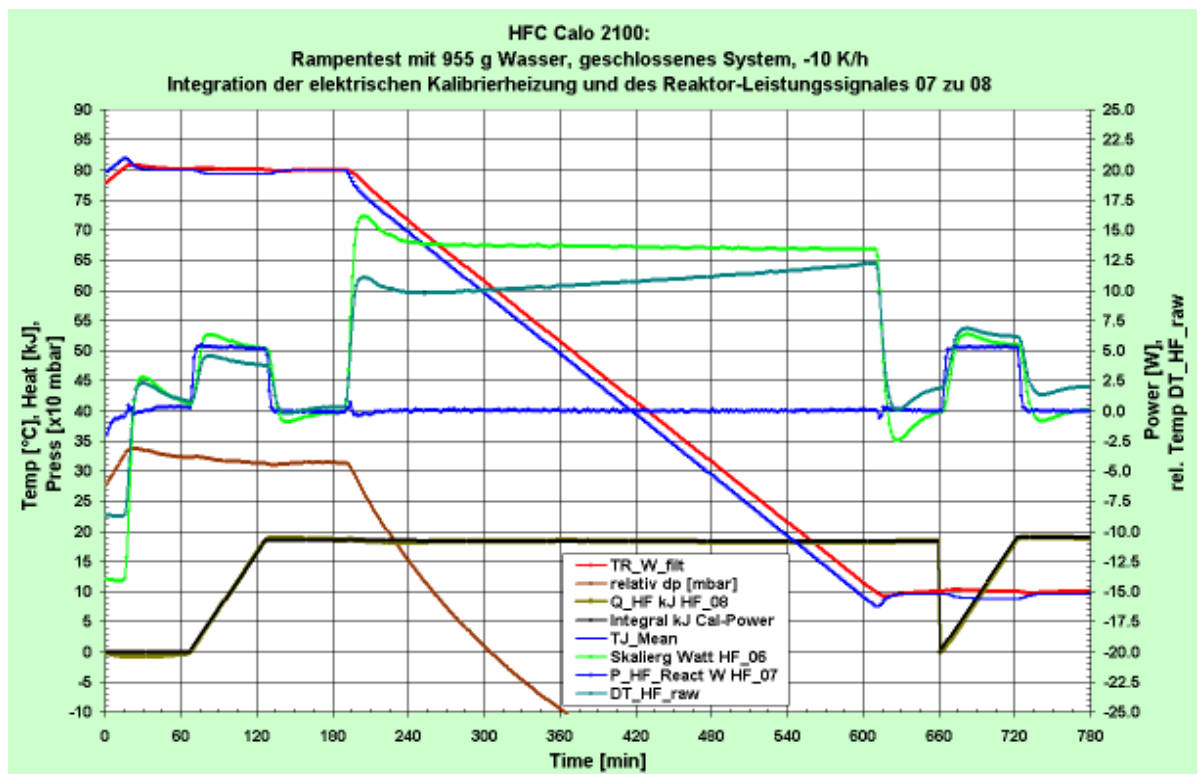


Bild 11

Integration der chem. Leistungskurve wie auch der Eichheizung (Nullsetzen unmittelbar vor Eichung) für Calo 2100 oder Calo 2200



Kommentar

Signale Calo 2300, Calo 2904, je ohne Schrank

Alle bisherig besprochenen Kurven sind auch in diesen Bildern enthalten. Neu hinzu gekommen sind zwei Integrale: das Integral der elektrischen Kalibrierheizung (schwarz) und dasjenige der chemischen Reaktionsleistung (gelb-grün). Beide Integratoren sind immer unmittelbar vor dem Einschalten der Kalibrierheizung auf 0 zurück gesetzt worden.

Die gelb-grüne Energiekurve Q_{HF} , Signal HF_08 in [kJ] zeigt die gemessene Gesamtenergie vom Start der ersten Kalibrierheizung bei 80°C bis vor dem Start der zweiten Kalibrierung bei 10°C. Was voraus zu ahnen war ist eingetroffen: der Fehler beim Übergang vom isothermen Zustand zur Rampe schlägt sich massiv mit rund 9 kJ nieder. Hingegen bleibt das Integral ab ca. 70°C relativ stabil (Änderungen kleiner als +/- 2 kJ).

Das Fazit aus dieser Betrachtung: bei Übergängen ist immer mit einem Fehler zu rechnen, der - je nach Rampensteilheit - grösser oder kleiner sein kann. Sind hingegen die chemischen Leistungen in der Grössenordnung von z.B. 100...200 kJ, so ist dieser Fehler nicht mehr von allzu grosser Bedeutung, hingegen bei kleinen Reaktionsenergien muss er vermieden, resp. solche Knicke ausserhalb der ausgewerteten Zone gelegt werden.

Signale Calo 2100 und Calo 2200 - Temperatur kontrollierter Schrank

Ein Blick sagt mehr als tausend Worte! Das Integral von 80°C bis auf 10°C ist phantastisch stabil und lässt keine Wünsche offen. Kleinste Energien können spielend gemessen werden, auch über Knickstellen hinweg.

Dies ist daher das System für geringste Reaktionsenergien, wie sie bei Kristallisationen in organischen Lösungsmitteln vorkommen. Beispiel eines Pharmaproduktes: ca. 50..100 J/g bei z.B. nur 80 g Substanz in 1 lit Lösungsmittel ergeben magere 4 bis 8 kJ. Dank der guten Kinetik sehen Sie auch, was wann passiert und ob zwischendurch sogar Umkristallisationen vorkommen und, und, und...

Leistung und Energie von HFC & HBC des gleichen Experimentes im Vergleich

Bild 12

Vergleich von HFC & HBC des gleichen Experimentes für Calo 2300 oder Calo 2904

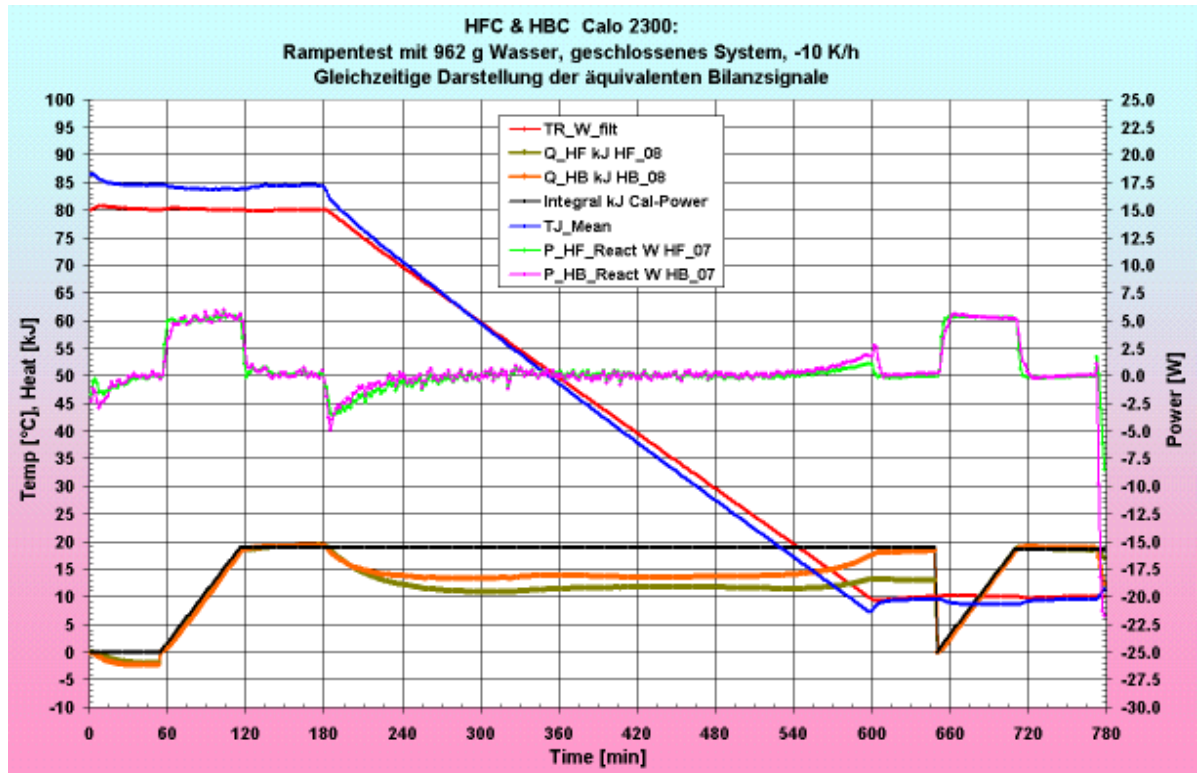
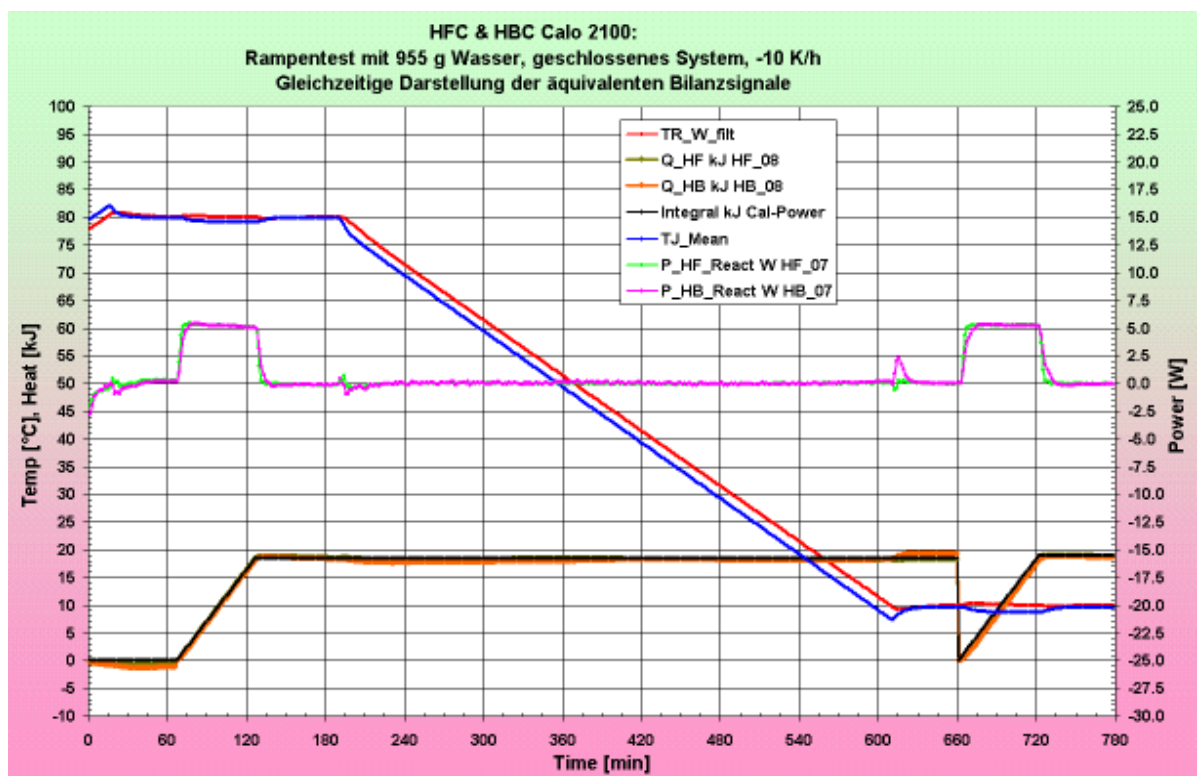


Bild 13

Vergleich von HFC & HBC des gleichen Experimentes für Calo 2100 oder Calo 2200



Kommentar

Signale Calo 2300, Calo 2904, je ohne Schrank

Bis jetzt haben wir immer nur die Signale der Wärmeflussmessung gezeigt. Dies daher, damit Sie einen besseren Vergleich zu den heutigen, konventionellen Kalorimetern machen können. Die Wärmebilanzmessung verläuft sehr ähnlich, so dass eine doppelte Darstellung nicht relevant ist. Hier zeigen wir Ihnen nun den direkten Schlussvergleich der beiden unabhängigen Messmethoden.

Zur Beachtung:

Diese beiden Messmethoden gelangen im Calo 2100, Calo 2200 und Calo 2300 simultan im gleichen Experiment zum Einsatz. Daher haben Sie immer zwei unabhängige Messungen gleichzeitig, gewissermassen Ihr eigener Ringversuch! In allen Kalorimetern der Typen Calo 290X existiert nur eine Wärmefluss-Kalorimetrie, also keine Wärmebilanzmessung im Reaktor. Dies kann zur Falle werden, wenn inhomogene Samples, oder solche die sich während der Reaktion verändern, zum Einsatz kommen (siehe auch [1]).

Die Auswertung zeigt bei diesem Experiment ein fast identisches Verhalten der Wärmebilanzmessung zur Wärmeflussmessung. Einzig das Rauschen und auch die Störung bei Knickpunkten ist leicht grösser. Dies gilt generell für die Bilanzmessung, da diese kritischer ist und auch weniger Rohsignal zur Verfügung stellt. Hingegen hat sie sich im Laufe vieler Applikationen als wesentlich robuster erwiesen, so dass deren Aussagekraft einen wesentlich höheren Wahrscheinlichkeitsgrad aufweist!

Erstaunlicherweise ist auch die Integration der Bilanzmessung, sie liefert ein Signal mit weniger Abweichung, nur -6 kJ im Vergleich zur Wärmeflussmessung mit -9 kJ.

Diese Übereinstimmung gilt jedoch nur solange, wie keine Inhomogenitäten oder Viskositätsänderungen im gemessenen System auftreten. Mehr Information dazu erhalten Sie in der Publikation [1].

Signale Calo 2100 und Calo 2200 - Temperatur kontrollierter Schrank

Die Integration beider Signale P_HF und P_HB überzeugen grundsätzlich. Das Q_HB hat eine kleine Welligkeit im Vergleich zum Q_HF, was durch die leicht höhere Störung an den Übergängen von Isotherm zur Rampe - und umgekehrt - herrührt. Die Messung von Q_HB ist also innerhalb +/-1 kJ über den ganzen Bereich stabil.

Information:

Der Leistungseintrag für das Aufheizen von Reaktor und Sample während der Rampe betrug beim Calo 2300 (2904) rund 25 W (Abstrahlung und Verdunstung) und beim Calo 2100 (2200) ca. 15 W (weniger Leistung nötig wegen Unterstützung aus dem temperierten Schrank, keine Verluste, sondern schwache Einstrahlung). Ein Restfehler von z.B. 1 W, resp. 0.5 W entspricht demnach ca. 4 %, resp. 3 % der eingetragenen Leistung.

HFC & HBC bei +60 K/h (Batch-Simulation)

Bild 14
Schnelle Aufwärtssrampe für Calo 2300 oder Calo 2904

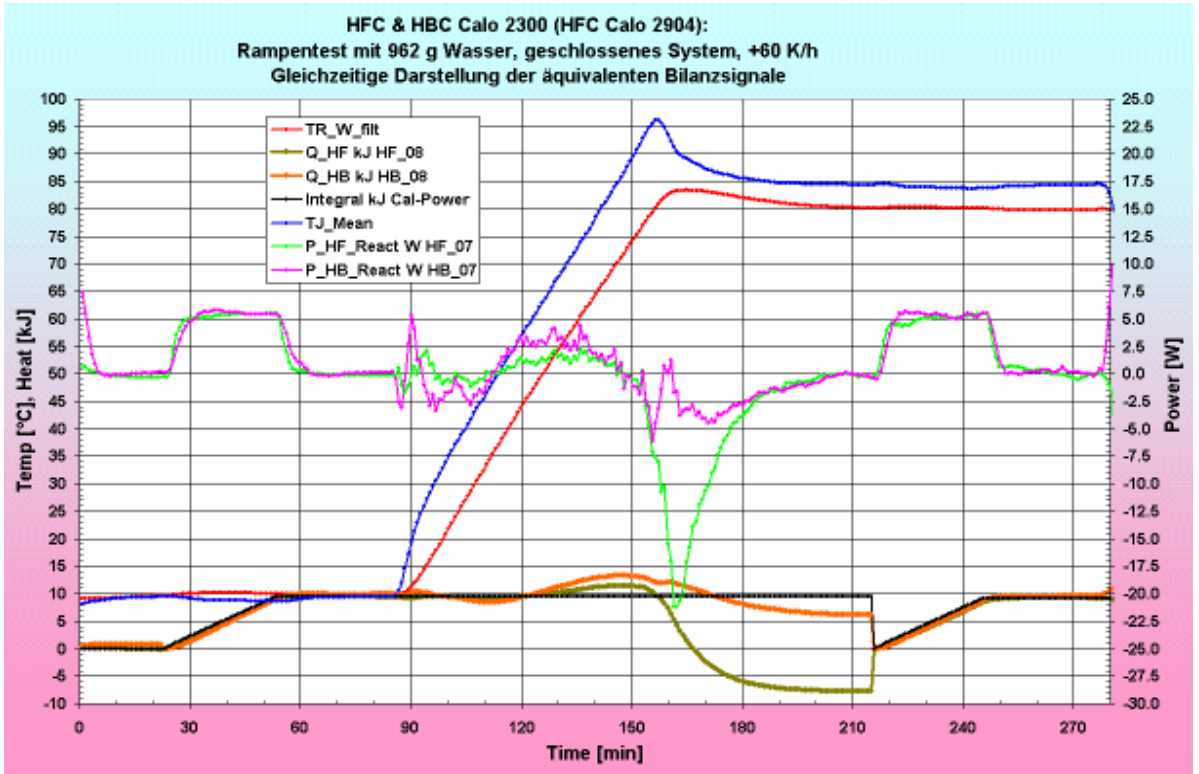
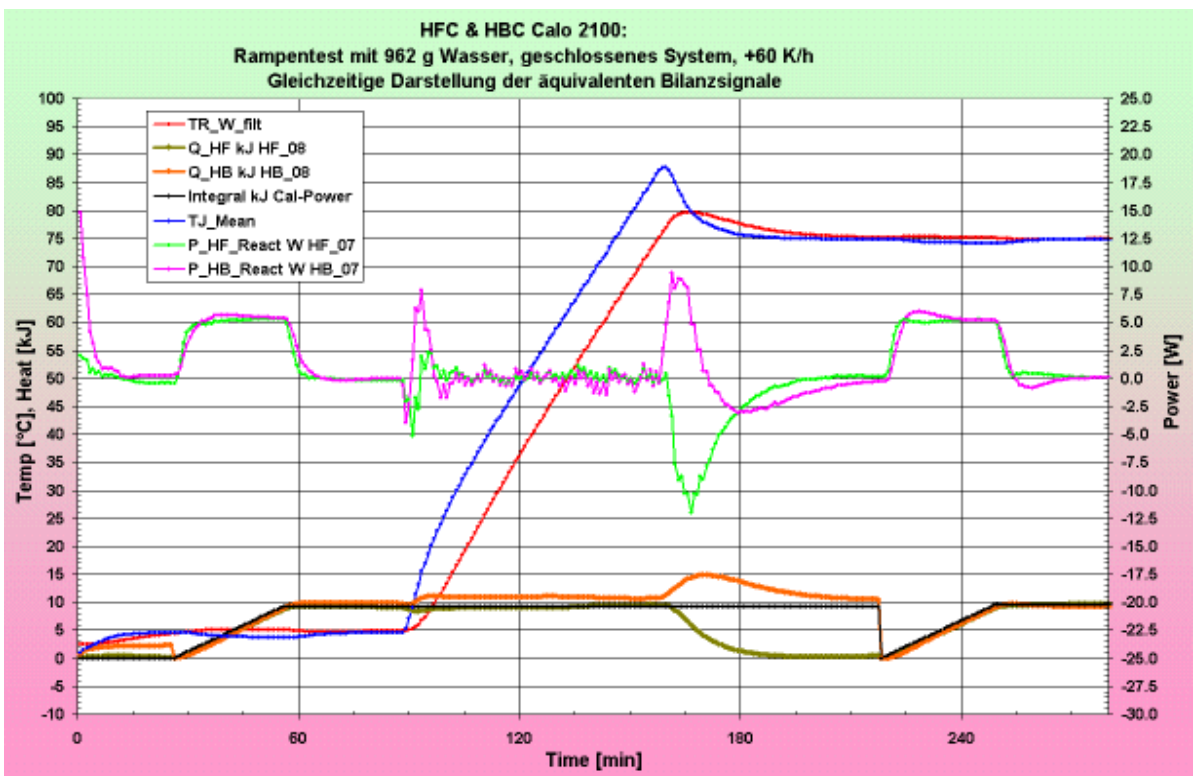


Bild 15
Schnelle Aufwärtssrampe für Calo 2100 oder Calo 2200



Kommentar

Signale Calo 2300, Calo 2904, je ohne Schrank

Bis jetzt haben wir die langsame, negative Rampe betrachtet. Diese ist für empfindliche Kristallisationen sehr von Interesse und zeigt Grundsätzliches über das gesamte System bei langsamen Rampen auf. In der Praxis werden aber auch schnelle Aufwärtsrampen benötigt (Vorlegen des Reaktionsgemisches; Aufheizen, um die Reaktion zu starten, allenfalls bis zum Reflux für Abschluss der Reaktion).

Was sofort auffällt: Die Störungen sind markant stärker und vor allem die Übergänge von Isotherm zur Rampe produzieren grössere Störungen. Dies kommt von der Modellbildung, die nur einen einzigen Referenzpunkt pro Teilsystem und kein verteiltes System kennt. Gerade beim Betrachten des starken Überschwingens der Manteltemperatur beim Erreichen des Rampenendwertes von 80°C im Reaktor wird offensichtlich, dass zu diesem Zeitpunkt starke thermische Ströme im gesamten Reaktorsystem, inkl. der Wand (Wasserwert) herrschen, die auch eine Inhomogenität im Reaktorsystem (nicht nur Sample!) bewirken. Dies wirkt sich besonders krass für die Wärmeflussmessung aus, deren Fehler in der Integration auch offensichtlich ist. Da verhält sich die Integration der Wärmebilanz direkt zahm mit nur +/-4 kJ Fehler gegenüber der Wärmeflussmessung mit rund -18 kJ. Hier ist erneut die viel gerühmte Robustheit der Wärmebilanzmessung zu erkennen.

Alles in allem muss mit einer Unsicherheit von rund +/-4 W (Spitze) im Rampenteil gerechnet werden, und zwar für beide Messmethoden. Bei starken Reaktionsleistungen wird die Unsicherheit der Messung prozentual jedoch nicht stark beeinträchtigt.

Signale Calo 2100 und Calo 2200 - Temperatur kontrollierter Schrank

Dieses Experiment wurde als eines der ersten von 5°C auf 75°C betrieben. Wegen Einfriergefahr im Reaktor beim Herunterkühlen auf 5°C wurde später der Bereich auf 10°C bis 80°C verschoben.

Im Vergleich zum Calo 2300 ist hier die Rampenphase wesentlich stabiler ausgefallen und hat noch Fehler in der Größenordnung von +/-1.5 W, also rund 2.5x besser als oben. Die Integration der Leistung zeigt dies sehr schön: beide Kurven Q_{HF} und Q_{HB} verlaufen im Bereich der Rampe horizontal.

Information:

Der Leistungseintrag für das Aufheizen von Reaktor und Sample während der Rampe betrug in beiden Fällen knapp 100 Watt. Ein Restfehler von 1.5 ... 4 W ist demnach ca. 1.5 ... 4% der eingetragenen Leistung.

Schlussfolgerung

6 Anforderungen an die Kalorimetriewahl

Die Darstellung der Kinetik in nicht-isothermen Systemen bedingt eine umfassende Modellierung des Gesamtsystems. Erst damit gelingt es, die meisten Störeinflüsse zu eliminieren - oder mindestens genügend abzuschwächen - damit eine zuverlässige Aussage über die absoluten Leistungswerte und deren zeitliche Abfolge gemacht werden kann.

Aber auch die Untersuchung und Energiebestimmung bei nicht-isothermem Verhalten stellt markant höhere Ansprüche an ein Gerät als was die bisher marktüblichen zu leisten in der Lage sind.

Die Wahl eines geeigneten Kalorimeters ist daher von den zu erfüllenden Anforderungen und von nichts anderem abhängig.

Für viele Neuanwender ist die Kalorimetrie ein Buch mit sieben Siegel, und es fällt ihnen ausserordentlich schwer, die richtige Spezifikation dafür festzulegen.

Diese Abhandlung soll etwas Licht ins Dunkel der nicht ganz so einfachen Materie „Reaktions-Kalorimetrie“ bringen. Zusammen mit dem Artikel unter [1] sollten Sie sich in die Lage versetzt fühlen, ein entsprechende Anforderungsprofil zu erstellen und die kritischen Eckpunkte festzulegen.

7 Schulungen und Testmessungen

Wir führen periodisch Schulungen durch, bitte erkundigen Sie sich bei Ihrem nächsten Vertreter.

Sollten Sie mal eine Testmessung benötigen, so kontaktieren Sie ebenfalls Ihren nächsten Vertreter.

Anhang

8 Experiment-Voraussetzungen

Als Sample wurden rund 960 g entmineralisiertes Wasser verwendet.

Das Experiment wurde in einem zylindrischen 1 l Glasreaktor mit Vakuum-Mantel (Reduzierung von **Qloss**) durchgeführt.

Alle Beispiele wurden in einem dicht verschlossenen Reaktor durchgeführt, damit die Verdunstung, und damit **Qevap**, minimal blieb.

Im **Calo 2100** war der Reaktor in einem temperaturkontrollierten Schrank eingebaut und zusätzlich mit einer Feinheizung für die Manteltemperatur ausgerüstet.

Beim **Calo 2300** (resp. **Calo 2904**, dann nur reine HFC) stand der Reaktor in normaler Raumatmosphäre, die Manteltemperatur wurde nur vom Thermostat geregelt, ohne weitere Feinheizung wie im Calo 2100.

9 Literaturnachweis

- [1] Peter E. Meier, 'Reaktionskalorimetrie - Untersuchung über Tauglichkeit von Wärmefluss- und Wärmebilanzkalorimetern bei nicht-isothermen, homogenen und inhomogenen 2-Phasen Systemen (fest-flüssig)', **SYSTAG**, Juli 2000, **Symposium PhandTA in Basel**, 27.9.2000.

Der Autor kann unter peter_meier@systag.ch erreicht werden