



Calo 2000

KUNDEN fragen, SYSTAG antwortet

Die häufigst gestellten Fragen zum Calo 2000

Fragen

Fragen zum Calo 2000 aus der Sicht des Ingenieurs

Dynamisches Verhalten

Experimental-Technik

Mehrfachnutzung auch möglich?

Computer Betriebssysteme wechseln heutzutage so schnell, was ist dazu vorgekehrt worden?

Umso billiger, je mehr Benutzer?

Was ist mit all den Einflüssen, wie Verlustleistung, cp, dT bei Dosierung, Niveauänderungen etc.

Vergleich mit anderen Kalorimetern und Herstellern

Wie können Experimente beschleunigt werden?

Wir lieben keine Black-boxes! Wie arbeitet das Calo 2000?

Werden andere Hersteller dem Calo 2000 System folgen?

Fragen vom Pharma-Entwickler

Problem Basislinien-Bestimmung

Braucht Calo 2000 auch Angaben über den Wasserwert von Fühlern, Rührern etc.?

Kann ich den Wasserwert auf Grund der Experiment- und Stoffdaten einfach berechnen?

Die häufigst gestellten Fragen zum Calo 2000

Original-Kundenfragen zum Calo 2000 System

Die nachfolgenden **Original-Fragen** sind von Kunden gestellt worden und geben sicher auch Ihnen auf Ihre eigenen Fragen die eine oder andere Antwort. Die blauen Titel sind zum besseren Einordnen der Fragen von uns eingefügt.

Fragen zum Calo 2000 aus der Sicht des Ingenieurs

Wie wurden die Komponenten des CALO2000 ausgelegt, um optimale isotherme Konditionen zu erhalten? Damit ist gemeint, konstante Temperaturen zu kontrollieren, auch bei sehr grossen Exothermien.

- Thermostat und die Zirkulation des Wärmeträger Öls sowie dessen Volumen
- Verbindungen zwischen dem Thermostaten und dem Reaktor
- Temperatur-Regelsystem und andere Regelkreise
- Form und Design des Reaktors
- Weitere wichtige Komponenten die einen Einfluss auf isotherme Konditionen haben können

Da wir genauso, wie unsere Konkurrenz ebenfalls, nur mit "Wasser kochen", dürfen keine Wunder erwartet werden.

Auch wir können die "perfekte isotherme Situation" nicht erreichen. Dies wäre nur der Fall, wenn man ein System hätte ohne jegliche Masse und unbeschränkte – und damit meinen wir wirklich unbeschränkte – Heiz- und Kühlleistung. Sobald eine Masse, zusammen mit einem gegebenen Wärmewiderstand im Spiel ist, erhalten wir immer eine Exponentialfunktion, um eine Endtemperatur zu erreichen. Daher erhalten wir ein physikalisch limitiertes, kontrollierbares System. Es kann niemals eine perfekte Regelung erhalten werden, solange wie das System nicht absolut bekannt ist. Dies ist immer der Fall, da normalerweise Komponenten zugegeben werden usw. Das System ändert sich auch im Fall von Verdampfung (und die ist immer vorhanden) oder durch chemische Reaktionen. Deshalb müssen wir die Situation der idealen isothermen Regelung vergessen

Als erstes müssen wir hinterfragen weshalb wir ein "ideales", isothermes System benötigen.

Die Antwort ist einfach. Haben wir ein "ideales", isothermes System, können wir den cp des Reaktorinhalts, den Wasserwert (WE) des Reaktors und all seiner Sensoren vergessen. Andererseits haben Sie in einer Produktionsanlage nie ein solches Verhalten. Deshalb müssen wir lernen, mit einem "nicht idealen" isothermen System zu leben!

In einem Wärmebilanzkalorimeter ist eine sehr gute Temperaturregelung unumgänglich. Jegliches Schwingen (oszillieren) muss unterdrückt werden, denn dies ist der Tod der Wärmebilanz. Um ein Oszillieren zu verhindern, darf das System nicht zu agil reagieren. Dies führt wiederum zu nicht isothermen Bedingungen. Wie weiter?

Ändert die Reaktortemperatur, der cp des Inhaltes oder der WE, muss dies immer mathematisch korrigiert werden. Und das ist das "Geheimnis" des CALO2000!

Daraus resultiert der Vorteil, dass Sie im CALO2000 jederzeit auch ohne Reaktorregelung (Kaskadenregelung) arbeiten können. Selbst grössere Änderungen der Reaktortemperatur können kompensiert werden und liefern stets die korrekten Resultate.

Die Limiten des Systems sind vergleichbar mit anderen Kalorimetern. Die Temperaturdifferenz zwischen TR und TJ hängen zum grössten Teil vom Wärmeflusswiderstand der Reaktorwand ab und von der Drehzahl sowie der Umwälzung und der Flussgeschwindigkeit.

Da wir für die Wärmebilanz eine stark reduzierte Fliessgeschwindigkeit des Wärmeträgers benötigen (um genügend grosse Differenzen zwischen Ein- und Auslass zu erhalten) müssen wir einen Trick anwenden, um dennoch eine gute Umspülung des Reaktors zu erhalten. Das CALO2000 verfügt über eine Düse am Wärmeträgereinlass, welche mittels einer Zahnradpumpe eine sehr hohe Fliessgeschwindigkeit auch bei niedrigem Durchfluss erzielt.

Durch die reduzierte Fliessgeschwindigkeit erhalten wir – wie schon weiter oben erwähnt – eine grössere Temperaturdifferenz zwischen dem Wärmeträgereintritt und dem -austritt. Da dieses Signal zur Bilanzierung benötigt wird, erhöhen wir mit dem geringeren Durchfluss gleichzeitig die Sensivität des Systems.

Bei der Wärmebilanzierung zwischen Mantel-einlass und -auslass erhalten wir ein Signal, das etwa 5..7 mal kleiner ist als des Signal der Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Mantelauslass! Wohlverstanden bei gleicher Leistung. Erhält man eine Temperaturdifferenz TR-TJ bei der Wärmeflusskalorimetrie von ca. 1.5K für 100W, so ergibt dies bei der Wärmebilanz noch ca. 2.5K. Die durchschnittliche Temperaturdifferenz ist um rund die Hälfte, also ca. 1.25K, grösser als bei einem RC1 oder anderem HFC mit hoher Fliessgeschwindigkeit. Das bedeutet bei der Wärmebilanzmethode, dass der Thermostat etwa 1.25K tiefer kühlen muss als bei der bekannten Wärmeflusskalorimetrie.

Dynamisches Verhalten

Ich nehme an, dass die bisher erhältlichen Kalorimeter die Dynamik des Systems nicht in Betracht ziehen. Denn in einigen Systemkomponenten verbirgt sich die Dynamik verzögert. Als Beispiel: die

Temperatursensoren, das Umwälzsystem, die Stellglieder und die Reaktorwandung verfügen über einen dynamischen Charakter, was zu einer Verzögerungszeit der Messsignale gegenüber der echten Kinetik führt. Wenn diese Annahme stimmt, wie wurde dies im CALO2000 gelöst?

Diese Annahme trifft absolut zu. Die Dynamik und die Verzögerung der Messung sind ein wirkliches Problem. Wir behaupten nicht, dass wir alle Einflussfaktoren kompensieren können. Die meisten jedoch werden mit einem vereinfachten Modell kompensiert. Doch auch wir sind bei der Komplexität eines solchen Kalorimeters limitiert. Die Schwierigkeit bestand darin, den optimalen Kompromiss zwischen Dynamik und Sensitivität zu finden. Dabei muss man auch bereit sein, gewisse Kompromisse einzugehen. Um eine Sensitivität von 50mW zu erhalten, sahen wir uns gezwungen, einige Filter einzubauen. Diese Filter erhöhen die Zeitantwort (Zeitkonstante) eines Systems. Zur Zeit liegen wir bei etwa 60 Sekunden. Diese sehr kurze Verzögerung gegenüber der wahren Kinetik basiert auf den Rohsignalen welche 10...20Minuten verzögert gemessen werden!

Näher wollen wir jedoch nicht auf die eingesetzten Modellgleichungen eingehen. Diese führen uns ja schlussendlich auch zum entscheidenden Vorsprung gegenüber der Konkurrenz!

Das korrekte Zeitverhalten ist jedoch auch nicht jederzeit gegeben. Je näher man an den Siedepunkt einer Reaktionslösung kommt, umso mehr wird auch der Reaktordeckel thermisch kontaktiert. Dies führt zu einer Änderung von A und WE.

Nur durch die Reduktion der Filterzeiten könnte die Zeitantwort verbessert werden. Da dies jedoch wiederum zu neuen Problemen führt, steht dies zur Zeit nicht zur Diskussion.

Experimental-Technik

Muss etwas bei der experimentellen Reaktionsführung im CALO2000 berücksichtigt werden um genaueste Ergebnisse zu erhalten? Z. B. Verbindungen zwischen dem Reaktor und anderen Bauteilen oder experimentelle Bedingungen die eingehalten werden müssen?

Ja, einige Restriktionen sind vorhanden. Ein Punkt ist z.B. die Dichtheit des Reaktors. Verdampfung der Reaktionslösung muss verhindert werden. Ist der Reaktor nicht dicht und geht dadurch Flüssigkeit in Form von Dampf verloren, resultiert ein mitunter gravierender Fehler. Unter isothermen Bedingungen spielt dies wiederum keine Rolle, da der Fehler vor und nach der Reaktion kalibriert wird.

Im dichten Reaktor hingegen erhält man auch ohne eine Kalibrierung bereits erste Informationen über die Reaktionsleistung on-line in Watt. Dies auf Grund der exakten Systemkalibrierung (normalerweise) durch SYSTAG. Gleichzeitig haben wir auch das Problem des erweiterten Arbeitsbereiches im Glasreaktor und dem ändernden Reaktordruck gelöst. Das System verfügt über eine Sicherheitsventil welches im Falle eines zu hohen Überdrucks kurzfristig kon-

trolliert entlüftet. Wird einmal gezielt entlüftet, gehen vielleicht einige Joules verloren, im Gegensatz zu einigen kJoules bei permanentem Dampfverlust.

Beim Einsatz von entzündlichen Lösungen wird der gesamte Schrank mit Stickstoff inertisiert. Dieser wird ebenfalls kontrolliert zugegeben (ca. 1l/h). Beim Abkühlen wird die Stickstoffmenge bis auf 8l/h erhöht, um die Volumenreduktion beim Abkühlen zu kompensieren. Ansonsten würde Luft (Sauerstoff) durch die Volumenreduktion hinein gesaugt.

Mehrfachnutzung auch möglich?

Die gängigen Reaktionskalorimeter sind meines Erachtens zu sehr auf reaktionskalorimetrische Untersuchungen ausgelegt. Durch langwierige Arbeitsschritte wird die Effizienz bei der Standardsynthese stark reduziert. Könnte das System für weitere Arbeiten, wie z.B. die Probenaufbereitung oder für Batchdestillationen eingesetzt werden, würde sich die Berechtigung eines Kalorimeters erhöhen. Haben Sie eine Idee um den Einsatzbereich eines Kalorimeters für Routinearbeiten zu verbessern?

Ihre Frage spricht uns aus dem Herzen! Meistens wird ein Kalorimeter zur Entwicklung von Synthesen eingesetzt. Ab und zu werden dann auch mehr oder weniger zuverlässige kalorimetrische Daten benötigt. Deshalb muss ein gutes Kalorimeter auch immer eine gute Laborautomationslösung sein!

Unser Konzept lautet – seit wir Kalorimeter entwickeln: Dem Kunden bei der Entwicklung behilflich zu sein (vor allem bei repetitiven Arbeitsschritten). All unsere Systeme sind hervorragende Automationslösungen mit sehr flexiblen Rezeptursteuerungen. Ferner können alle Systeme auch manuell (ohne Rezept) via PC gesteuert werden. Während einem Rezept kann der Chemiker auch stets manuelle Eingriffe vornehmen. Sämtliche Aktionen, ob manuell oder durch die Rezeptursteuerung, werden in einem File dokumentiert. Somit kann ein Prozess jederzeit mit sämtlichen Details reproduziert werden.

Computer Betriebssysteme wechseln heutzutage so schnell, was ist dazu vorgekehrt worden?

Die Computertechnologie ändert sich rapide. Alle zwei bis drei Jahre ändert sich das Betriebssystem oder der Prozessortyp oder ander Komponenten. Wie wird dies im CALO 2000 berücksichtigt?

Wir konnten diese Entwicklung schon vor Jahren verfolgen. Unser erstes Automationssystem, das PC-COMBILAB wurde 1985 entwickelt und lief auf dem Betriebssystem QNX (wie das RC 1 bis vor kurzem). 1990 versuchten wir das Betriebssystem auf QNX-Windows umzustellen. Wir mussten jedoch feststellen, dass dies der falsche Weg war. Deshalb haben wir die Entwicklung in Richtung Windows

(damals 3.x) vorangetrieben. Wir mussten feststellen, dass die Entwicklung eines eigenen Prozessleit-Systems zu komplex war. Deshalb haben wir uns entschlossen, FIX von Intellution als Basis einzusetzen. Dieses Produkt existiert seit 1975, damals auf dem PDP-11.

Seit 1993 haben wir 2 Betriebssysteme eingesetzt. Zuerst Windows 3.11 (für eine pharmazeutische Produktionsanlage, welche sogar durch die FDA validiert wurde!) und nun Windows NT4.0. Parallel dazu wurde auch FIX von Intellution stets weiterentwickelt. Mit dieser Lösung werden wir auch zukünftig technologisch führend bleiben.

Umso billiger, je mehr Benutzer!?

Man sagt je günstiger ein Kalorimeter ist, umso einfacher ist es für Chemiker und Ingenieure das System zu verstehen und umso einfacher ist deren Benutzung. Was ist Ihre Meinung?

Das stimmt in gewisser Hinsicht. Kalorimetrie ist ein sehr anspruchsvolles Gebiet der Chemie und nicht sehr viele Anwender haben genügend Kenntnisse über die Physik der Kalorimetrie. Diese Erkenntnis ist bitter, aber wahr. Deshalb sehen wir den Markt wie folgt:

1. Die meisten Anwender wollen ein günstiges Automations-system mit der Möglichkeit für kalorimetrische Auswertungen. Eine Vielzahl der Anwender sind zufrieden, wenn sie wissen, dass das Automationssystem zu einem späteren Zeitpunkt zu einem Kalorimeter aufrüstbar ist. Unsere Antwort lautet daher: LR-S bis LR-XL! Dies sind bedienerfreundliche, automatisierte Labor-Reaktoren mit der Upgrade-Möglichkeit zum Kalorimeter (siehe auch unsere Homepage). Oder SysCalo SC1 bis SC4 (identisch mit LR-S bis LR-XL jedoch bereits mit der Option Kalorimetrie). Diese Kalorimeter sind alles "isotherme Wärmefluss Kalorimeter". Grund: Isotherme Wärmeflusskalorimetrie ist die weit verbreitetste Methode. Mit dem entsprechenden Upgrade zum CALO 2902 bis 2904 bekommt man ein richtiges "NON-Isothermal" Kalorimeter. Für die meisten Untersuchungen ist man also mit einem "einfacheren" isothermen Kalorimeter der SysCalo SC1 bis SC4 Reihe bestens bedient. Ein weiterer Upgrade ist ebenfalls möglich.
2. Für professionelle und versierte Kalorimetrie-Spezialisten wird oft ein spezielles Kalorimeter benötigt. Dafür bieten wir die CALO 2000 Serie (2100, 2200, 2300 und 2400) für speziellen Einsatzgebiete mit grösst möglicher Genauigkeit und Empfindlichkeit an.

Fazit: SYSTAG bietet für alle Kalorimetrie-Anwender das geeignetste Kalorimeter an.

Was ist mit all den Einflüssen, wie Verlustleistung, cp, dT bei Dosierung, Niveauänderungen etc.

Um die korrekte Reaktionswärme zu messen, müssen einige Punkte exakt berücksichtigt werden. Was ist Ihr Kommentar zu den nachfolgenden Punkten:

1. Wärmeverlust über die äussere Reaktorwand oder über den Reaktordeckel?

Wärmeverlust über die Reaktorwand ist für die Wärmeflusskalorimetrie nicht so entscheidend wie bei der Wärmebilanzkalorimetrie. Der temperierte Mantel wirkt bei der HFC als sehr gute Isolierung.

Der Reaktordeckel ist ein anderes Problem – bei HFC als auch bei der HBC. Solange man vom Siedepunkt weit entfernt arbeitet, ist dies kein allzu grosses Problem. Bei der isothermen Kalorimetrie sind die Einflussfaktoren vor und nach der Reaktion mehr oder weniger identisch. Mit der Kalibrierung können diese Wärmeverluste noch kalibriert werden.

Je näher man an den Siedepunkt kommt, umso mehr Dampf wird produziert. Dieser bezieht den Deckel immer mehr mit ein und verfälscht daher das Ergebnis. Dieser Einfluss ist zudem stark abhängig von der Aussen-temperatur des Deckels. Was passiert?

- Ist der Deckel wärmer als die Reaktortemperatur, erhöht der Deckel den Wasserwert erheblich und wirkt als Wärmebrücke (Heat pipe) zur Aussenseite und führt Energie in unser System hinein.
- Ist der Deckel kälter als die Reaktortemperatur, ändert sich nicht nur der Wasserwert, der Deckel wird auch zur Wärmebrücke, man erhält aber zudem ein Kondensat, welches Wärme dem System entzieht, ein „Mini-Refluxieren“ tritt ein.

Was also ist zu tun? Um dieses Problem zu lösen, muss die unmittelbare Umgebungstemperatur des Reaktordeckels mit einem kleinen Offset zur Reaktions-temperatur nach geführt (resp. voraus geführt) werden. Das ist der Grund für den temperierten Schrank im CALO 2100 resp. 2200.

2. Wärmekapazität und Temperatur der Zudosierungen?

Beide Grössen müssen bekannt sein, um diese laufend zu kompensieren. Hat man eine sehr kleine Reaktionsleistung, muss der cp und die Temperatur der Dosierung exakt bekannt sein, da der prozentuale Einfluss grösser ist. Bei der Auswertung werden diese Grössen kompensiert. Um die Genauigkeit zu erhöhen, bieten wir Systeme an, bei welchen die Temperaturen der Dosierungen sehr genau gemessen werden. Wird eine Mischung zudosiert, reicht oft die Mischrechnung der cp's. Ansonsten muss die Zugabe erst im Reaktor einer cp-Bestimmung unterzogen werden. Dazu ist jedoch wiederum der genaue, temperaturkompensierte Wasserwert des Systems nötig (nur CALO 2000).

3. Wärmeeintrag des Rührers?

Auch hier gilt, dass der Leistungseintrag kompensiert werden muss, vor allem bei kleinen Reaktionsleistungen. Schon das "Leerlauf-Drehmoment" ändert sich über die Temperatur je nach Rührerschaft von ca. 6...9 Ncm. Im CALO 2000 wird dies ebenfalls kompensiert. Der Restfehler ist ca. 0.5...1 Ncm. Bei mittleren Drehzahlen führt dies jedoch lediglich zu einem Fehler in der Größenordnung von 0.25 bis 0.5 Watt. Ein nicht temperaturkompensierter Wasserwert-Einfluss kann ein Vielfaches davon ausmachen!

4. Füllstandsänderung oder Druckänderungen im Reaktor?

Hier müssen wir zwischen der Wärmeflusskalorimetrie (HFC) und der Wärmebilanzkalorimetrie unterscheiden.

A) Wärmeflusskalorimetrie:

- Beim Wärmefluss (HFC) wird die Änderung des Füllstandes über die Masse und die Dichte kompensiert (CALO 2000 resp. CALO 290x). Die allfällige Änderung des Vortex kann ebenfalls kompensiert werden, muss jedoch manuell gemessen und bei der Auswertung eingetragen werden.
- Solange fernab vom Siedepunkt gearbeitet wird, spielt die Dampfphase keine entscheidende Rolle. Je näher wir jedoch dem Siedepunkt kommen, umso grösser wird die Fehlerquelle. Näheres dazu wurde weiter oben erläutert.

B) Wärmebilanzkalorimetrie:

- Die Wärmebilanzierung (HBC) ist von der Füllstandsänderung (A), wie auch Vortexänderungen und Viskositätsänderungen weitgehendst unbeeinflusst! Nur nahe am Siedepunkt kommen die bekannten Faktoren vermehrt zum tragen

C) Druckänderungen:

- Dies ist ein weiteres Kapitel. Wie schon weiter oben erwähnt, führt ein höherer Dampfdruck zu einem grösseren Wärmetransport über den Reaktordeckel usw. Sobald man jedoch wieder am Rückfluss arbeitet, hat man ein stabiles System und die Fehler können wegkalibriert werden.

Arbeitet man 10 bis 15K unterhalb des Siedepunktes, ist dies jedoch kein Problem mehr (CALO 2000), sofern man über ein absolut dichtes System verfügt. Die Änderung des WE kann offline während der Auswertung mittels einer quadratischen Gleichung für die Basislinie kompensiert werden.

Im CALO 2100 wurde dies mit Ethanol / Wasser während einer Kristallisation mit einer Reaktionsleistung von nur 0.5 bis 3 Watt durchgeführt. Dies führte zu sehr genauen Resultaten über einen Arbeitsbereich von immerhin 60K.

5. Wärmeverlust im Rückflusskühler?

Diese Einflüsse sind dank der Isolation des doppelwandigen, evakuierten und verspiegelten Rückflusskühlers und -teilers gering. Die Temperaturstabilität des Kopffühlers am Rückfluss, sowie die Temperaturdifferenz des Kühlwasseraus- und einlasses ist selbst bei variierender

Schranktemperatur sehr stabil. Zusätzlich wird die Differenz dieser Temperaturen zur Kabinentemperatur kompensiert. Einzig die Zu- und Wegleitungen des Kühlwassers und deren Fühler müssen im temperierten Schrank zusätzlich isoliert werden.

Vergleich mit anderen Kalorimetern und Herstellern

Um ein Kalorimeter und den Hersteller zu evaluieren, muss die Fähigkeit des Herstellers zu seinen Konkurrenten untersucht werden. Bitte vergleichen Sie Ihre Systeme mit jenen der Konkurrenz bezüglich folgender Punkte: Genauigkeit und Methode Ihrer kalorimetrischen Messung

Viele Anwender arbeiten zwar auch mit „Wärmebilanzkalorimetern“, aber SYSTAG hat dies als erste Firma auf professionelle Art realisiert. Einige namhafte Kalorimetriespezialisten untersuchten auch die Probleme von variierendem U in der Wärmeflusskalorimetrie während einer Kristallisation oder Polymerisation. Eine Idee stammt von Prof. Reichert, TU Berlin, welche auf das RC1 adaptiert werden soll. Das Problem bei der Zugabe, also vom sich ändernden A, muss noch gelöst werden. Diese Methode funktioniert vorwiegend bei stabilem A, also für ein reines Batchkalorimeter.

Wir haben bei unserer Entwicklung festgestellt, dass sich die HBC und die HFC sehr komplementär verhalten. Mit dem SYSTAG Calorimeter CALO 2100, 2200, 2300 erhält man beide Resultate aus einem einzigen Versuch. Nun haben wir 2 Resultate von 2 komplett unterschiedlichen Methoden. Sind die Resultate identisch, ist der Ringversuch überflüssig. Im RC1 oder im HEL SIMULAR bekommt man nur ein einziges Resultat und muss diesem Glauben schenken. Ob's stimmt, wer weiss es?

Liegen die Resultate aus der HBC und HFC weit auseinander, müssen die Resultate hinterfragt werden. Hat man eine starke Viskositätsänderung im System erhalten oder es fand eine Kristallisation statt – und dazu gehören auch Reaktionen die sich mit einer Fällung oder einer Schlammabildung äussern – funktioniert die Methode der HFC nicht mehr und man kann annehmen, dass das Resultat der HBC stimmt. Im "Non-isothermal" Modus (was ja mit RC1 oder HEL schlechthin nicht machbar ist) haben wir festgestellt, dass das HBC Signal bei einer negativen Rampe (bei Kristallisation) das bessere Resultat liefert als das HFC Signal. Bei einer positiven Rampe können beide Signale als Resultat herangezogen werden.

Das HFC Resultat basiert auf einem grösseren Signal und ist weniger komplex hinsichtlich Gesamtmasse und Verzögerungszeiten. Daher erscheinen die Signale als einfacher interpretierbar. Das HBC Resultat hat mehr die Tendenz zum Oszillieren, weil das System sehr viel komplexer ist und das zugehörige Modell vergleichsweise eher einfach.

Liegen die beiden Resultate innerhalb von 5...10%, darf angenommen werden, dass die Resultate stim-

men. Liegen Sie jedoch weiter auseinander, müssen die Resultate hinterfragt werden. Um eine Genauigkeit besser 5% zu erhalten, muss jeweils immer mit 2 Kalibrierungen gearbeitet werden. Damit erzielt man leicht Resultate von 1..3% Genauigkeit gegenüber der Theorie.

Ohne Kalibrierung vor und nach der Reaktion werden Resultate (ob Mantel- oder Reaktorregelung) mit einer Genauigkeit von 5%...10% erwartet.

Wie können Experimente beschleunigt werden?

Wir setzen zur Zeit ein bekanntes Kalorimeter ein. Mit der Performance sind wir jedoch nicht zufrieden. Eine Untersuchung dauert einfach viel zu lange. Die Vorgehensweise in diesem ist Kalibrierung, Cp-Messung, Kalibrierung, Reaktion, Kalibrierung, Cp-Messung, Kalibrierung. Wir wünschen uns ein System welches einfacher zu handhaben ist und schneller die Resultate liefert.

Diese Prozeduren müssen in einigen Fällen leider gemacht werden, jedoch nicht in jedem Fall. Untersuchungen haben ergeben, dass die Kalibrationen nur für höchste Genauigkeit benötigt werden (siehe auch weiter oben).

Will man jedoch höchste Genauigkeit erreichen, ist eine Kalibrierung vor und nach der Reaktion unumgänglich. Des weiteren wird noch eine reaktionsfreie Zone in einer Rampe benötigt, um P_{Cp} , P_{WE} und $P_{stirrer}$ zu errechnen. P_{total} setzt sich nämlich aus $P_{Cp} + P_{WE} + P_{stirrer} + P_{reaktion}$ zusammen. Haben wir eine Reaktionsfreie Zone und ist $P_{Cp} + P_{WE} + P_{stirrer}$ bekannt, ist alles sehr einfach.

In den meisten Fällen sind diese drei Grössen jedoch nicht exakt bekannt und müssen daher ermittelt werden.

- $P_{stirrer}$ wird gemessen und ist meistens auf +/-1Watt bekannt. Daher muss diese Grösse nur bei sehr kleinen Reaktionsleistungen ermittelt werden.
- P_{Cp} ist von den meisten Verbindungen bekannt oder kann als Mischrechnung errechnet werden.
- P_{WE} dito. Aus den Kalibrierungen ist uns der Wasserwert bekannt, auch sein Verhalten bezüglich absoluter Temperatur.

Also was wird genau gerechnet? Wir schätzen den cp des Eduktes und errechnen permanent den Cp_{mix} . Dies funktioniert sehr gut, weil der grösste Teil in den meisten Fällen Lösungsmittel ist und sich deren cp nicht ändert.

Das gleiche gilt für den WE. Zum Schluss stimmt jedoch die Summe nicht mit dem gemessenen Signal überein! Nun stellen wir die Parameter der Gleichung ein. Dazu benötigen wir eine reaktionsfreie Zone, in welcher die Werte exakt gemessen werden. Über ein Rampensegment von ca. 20...30K können wir dies sehr gut errechnen. Mit diesen Werten kompensieren wir die Restfehler vom Cp , WE und Rührer.

Andere Kalorimeter machen übrigens einen ähnlichen Ansatz, bekommen jedoch weniger exakte Werte, da deren WE nur mit einer fixen Temperatur (z.B) 50°C kompensiert werden kann.

Wir lieben keine Black-boxes! Wie arbeitet das Calo 2000?

Wir möchten gerne das Basic Design verstehen. Die meisten Systeme sind Black-boxes und der Anwender hat keine Ahnung, wie die korrekten Werte ermittelt werden, resp. weshalb die Rohsignale kalibriert werden müssen.

Das Basic Design wurde schon weiter oben eingehend beschrieben. Das System liefert uns in erster Linie Signale der Einheit Kelvin. Bevor wir nun Umrechnungen in Watt machen können, müssen wir das System und die Einflussfaktoren wie Wärmeträgeröl, Umgebungstemperatur, Schranktemperatur kalibrieren. Deshalb sind die Rohsignale danach keine eigentlichen Rohsignale mehr, sondern um die Einflussfaktoren kalibriert. Anschliessend können wir in Watt umrechnen und erhalten schon erste Resultate. Diese sind zwar noch nicht absolut genau aber immerhin bereits mit der Dosierung und cp-korrigiert. Für den Wärmefluss wird auch schon das sich ändernde A einbezogen. Diese Ergebnisse werden auch on-line geliefert. Bei der eigentlichen Auswertung werden die Resultate noch korrigiert mittels genauem Zero und Span sowie mit dem korrekten WE, cp, und Rührerleistung, die aus der reaktionsfreien Zone gewonnen werden.

Werden andere Hersteller dem Calo 2000 System folgen?

Wir wissen mittlerweile, dass das CALO 2000 ein hochentwickeltes System ist. Nun interessiert uns noch die Frage, ob das CALO 2000 eine Trendwende einleiten wird und andere Hersteller diesem Beispiel folgen werden.

Wären wir Gott, könnten wir die Antwort geben, da wir dies aber nicht sind, bleibt lediglich eine Annahme. Wir denken, dass das Hauptproblem bei der sehr kostspieligen und zeitintensiven Entwicklung liegt. Nur sehr wenige Personen haben das Wissen und die Möglichkeit, überhaupt eine solche Entwicklung voranzutreiben. Daher nehmen wir an, dass manch Einer bei dieser Entwicklung aufgeben wird, oder einen anderen Weg einschlägt, der jedoch schlussendlich für den Kunden nicht günstiger sein wird. Irgend etwas wird jedoch geschehen müssen, da zuviele Anwender mit der heutigen Situation am Markt unzufrieden sind.

Fragen vom Pharma-Entwickler

Da wir in einem sehr speziellen Bereich der pharmazeutischen Entwicklung tätig sind, möchten wir gerne erfahren, wie das CALO 2000 folgende Pro-

blemstellungen löst:

1. wie wird die Basislinie vor und nach der Reaktion eingemessen
2. wie erhält man die exakte Basislinie
3. wie wird der cp des Reaktorinhalts errechnet
4. wie wird der permanente WE errechnet

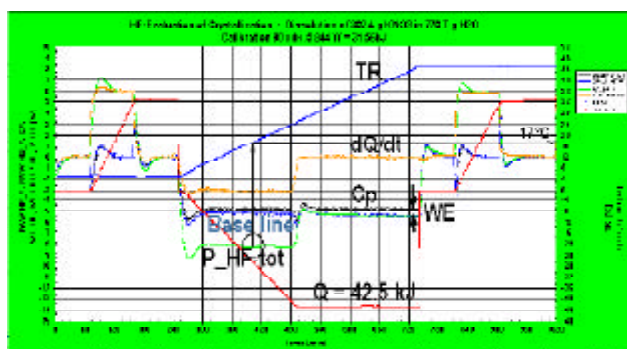
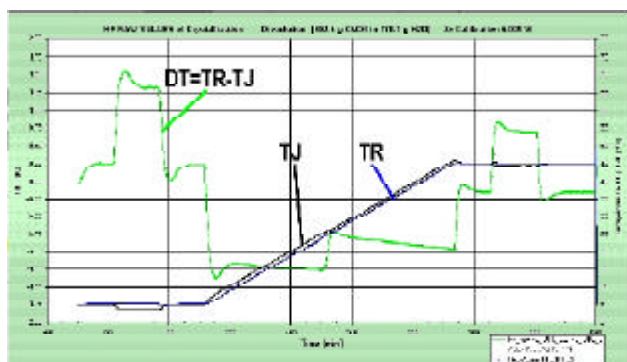
Können Sie uns den technischen Background dazu erläutern.

Einige dieser Fragen wurden schon weiter oben erläutert. Näher wollen wir nicht darauf eingehen, da dies nicht im Sinne (Know-how Preisgabe) der Firma SYSTAG wäre.

Problem Basislinien-Bestimmung

Wie kann das CALO 2000 die richtige Basislinie im "nicht-isothermen" Modus finden?

Auf dem oberen Bild sehen wir die grüne Linie. Diese stellt die gemessene Temperaturkurve (TR-TJ_out) dar. Wie man sehen kann, dauert das Lösen des KNO_3 von Minute 250 bis Minute 500; resp. von 5 bis 25°C. Danach, also über 25°C, findet keine Reaktion (Lösen von Kristallen) mehr statt. Wir nennen dies auch eine reaktionsfreie Phase in der Rampe.



Daher können wir das Verhalten der Temperaturdifferenz zwischen (TR-TJ_out) als Kalibration für den Wasserwert (WE) heranziehen.

Andererseits nutzen wir die Kalibrierleistung im isothermen Modus bei 5°C und 45°C, um das unterschiedliche Verhalten des Öls, Glases usw. zu kalibrieren. Damit erhalten wir dieselbe Sensitivität für die 6 Watt Leistung bei 5°C wie auch bei 45°C. Das ist das Grundprinzip des CALO

2000 (und noch einiges mehr, das jedoch als unser Know-how nicht veröffentlicht wird).

Mit diesem Segment sind wir nun in der Lage, die Basislinie von 5°C bis 26°C zu errechnen (siehe unteres Bild). Nachdem wir die richtige Basislinie kennen, können wir die echte Leistung der Reaktion (Lösen von Kristallen) dQ/dt sehr genau berechnen.

Die Genauigkeit beträgt 50 bis 100mW über den gesamten Arbeitsbereich (CALO 2100).

Braucht das Calo 2000 auch Angaben über den Wasserwert von Fühlern, Rührern etc.?

Beim Reaktionskalorimeter RC1 kann ein Faktor für die Wasserwertkorrektur eingegeben werden. Damit werden Sensoren wie Pt-100 Fühler für TR, Kalibrierheizung und natürlich auch die Rührwelle kompensiert. Dieser Faktor ist natürlich vom jeweiligen Reaktortyp abhängig. Dieser Faktor bezieht sich jedoch nur auf den Arbeitsbereich von 50°C. Ich weiss mittlerweile sehr gut, dass sich der cp von Glas um mehr als 30% ändern kann im Bereich von -30°C bis +130°C! Meine Schlüsselfrage: benötigt das CALO 2000 ebenfalls einen solchen Faktor für den Wasserwert oder nicht?

Wie wir sehen, haben Sie die Problematik verstanden! Als Beispiel: der Wasserwert eines Glasrührers im 1 lt. Reaktor bei 50°C ist ca. 75J/K. Dies ist schon beinahe vernachlässigbar bei einem Reaktor mit ca. 1000g Glas und variierender Temperatur.

Zum Temperaturkoeffizient:

Die meisten Materialien im Reaktor werden zuerst mittels Mathematik wegkompensiert (nicht nur variierender cp sondern auch die Wärmeleitfähigkeit und die Zeitverzögerung der Messsignale im System!)

Der Restfehler, der danach noch bleibt – unbekanntes Verhalten des Wärmeträgeröls, cp und Dichte, sowie der Mix aus Stahl, Glas und PTFE im System – werden über den gesamten Arbeitsbereich mittels eines Kalibrierprogrammes vorgängig bei SYSTAG kalibriert!

Oder aber der Kunde tut dies mittels mitgelieferten Rezepten selber und übermittelt die erhaltenen Daten an SYSTAG. Wir errechnen dann die Korrekturwerte über den gesamten Arbeitsbereich. Daraus resultiert die höchste Flexibilität für den Kunden, um später auch eigene Reaktoren einsetzen zu können.

Anmerkung zu den nachfolgenden Fragen

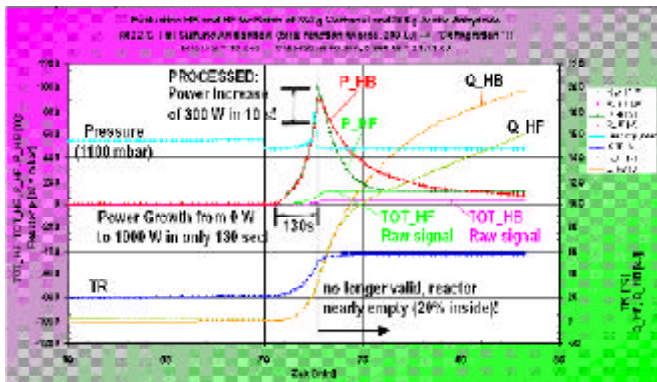
Auf unserer Folien (siehe nachfolgendes Bild) wird ein Versuch mit 3 mol Acetanhydrid als BATCH in 12 mol Methanol illustriert. Dieses Experiment wurde als Batch bei 20°C gestartet. Später verpuffte die Reaktion, wobei ein immenser Überdruck im Reaktor entstand und den Reaktordeckel kurzzeitig abhob und 80% des Inhaltes in den Schrank ausgeblä-

sen wurde! Die Resultate sind daher selbstverständlich nicht mehr repräsentativ auswertbar!

Daher basieren die nachfolgenden Fragen teilweise auf einem Informationsmangel des Kunden. Das System wurde nach diesem Zwischenfall mit der Not-Aus Taste abgeschaltet, da Explosionsgefahr bestand, die Messung lief aber weiter.

Ist das Experiment aktiv geregelt?

Können die Daten aus dem Versuch (siehe obiges Diagramm) zum besseren Verständnis erläutert werden?



Wurde dieses Experiment im aktiven oder im passiven Modus durchgeführt?

An Hand der Daten scheint die aktive Regelung gewählt, die Reaktortemperatur kommt jedoch nach der Verpuffung nicht mehr auf den ursprünglichen Wert zurück. Wieso das?

Nach Ihrer Lesart (Aktiv = Reaktorregelung, Passiv = Mantelregelung) wurde das Experiment im aktiven Modus durchgeführt. Das System wurde nach der Verpuffung sofort in den Notaus-Zustand geschaltet und sämtliche Verbraucher wurden abgeschaltet (Explosionsgefahr!). Die Datenaufzeichnung lief jedoch weiter, daher war jegliche Regelung ausser Betrieb.

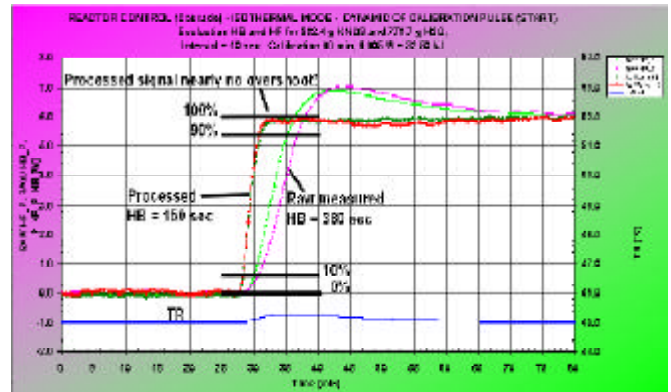
Kann ich den Wasserwert auf Grund der Experiment- und Stoffdaten einfach berechnen?

In diesem Experiment wird ein Cp des Methanol mit 2.52 J/g.K bei Raumtemperatur angenommen. Wenn wir ein Cp von 2 J/g.K für das Acetanhydrid annehmen und mit der Differenz der Reaktortemperatur den Wasserwert WE berechnen, erhalten wir ein anderes Resultat als Sie mal angegeben hatten. Wieso das?

$$\text{„WE}_{total}\text{“} = (384.0 \text{ g} \cdot 2.52 \text{ J/g.K} + 306 \text{ g} \cdot 2 \text{ J/g.K}) \cdot (58 - 20 \text{ K}) = 60 \text{ kJ}$$

Die Berechnung ist nicht so einfach wie angenommen! Diese Berechnung ergibt den Cp und nicht den WE. Der WE ist die Wärme, die benötigt wird um den be-

netzten Teil des Reaktors mit Sonden, Rührwelle usw. zu temperieren!



Als erstes: die Verzögerungszeit, die bei der Messung entstand, ist mind. 60 sec. Im obigen Bild sehen Sie ca. 100...150 Sekunden. Bei diesen 150 sec ist aber die Verzögerungszeit der Eichheizung selber auch noch enthalten! Berücksichtigt man diese Zeit, ist das gemessene Signal nach der Verpuffung bei etwa 60°C 120kJ. Das thermische Verhalten hat sich jedoch nach dem Entlüften (Verpuffung) grundlegend verändert. Es war keine Ölzirkulation mehr vorhanden, wobei es um so länger dauert, um eine Temperaturdifferenz zu messen. Ferner ist diese Differenzmessung mangels fehlender Zirkulation nicht mehr aussagekräftig.

Wie man aus dem vorherigen Bild erkennen kann: die Gesamtwärme Q des HB-Signals erreicht ca. 200kJ, ca. 10 Minuten nach dem Power off. Dieses Resultat ist natürlich nicht mehr aussagekräftig! Die theoretische Wärme der Reaktion liegt bei ca. 67,9 kJ/mol, das Signal von ca. 200kJ (aus der Kurve gelesen) ist für einen 3 mol Ansatz zwar nicht so weit von den theoretischen 204 kJ entfernt, aber trotzdem nicht verlässlich.

Das WE wird mittels der Auswertesoftware berechnet und von der gemessenen Gesamtleistung des HF und HB Signals subtrahiert. Dasselbe geschieht mit dem Cp der Sonden usw.

Das WE des Reaktor ist vergleichbar mit dem Ergebnis obiger Auswertung. Bei diesem Experiment kommen etwa 4kg Glas zur Wirkung im HB Signal. Dabei gilt: 4000 g Glas mit einem cp von ca. 1 J/K.g und einem dT von 38 K ergeben ein WE von rund 152 kJ.

Daraus leitet sich ab, dass die Reaktionsleistung aus dem Cp der Sensoren usw., dem WE des Reaktors und dem gemessenen Delta-T (TR - T_{J_out} für HF und T_{J_out} - T_{J_in} für HB) errechnet wird.

Die Summe dieser Komponenten wird für die Berechnung von Q-HB und Q-HF herangezogen.

Nachträgliche Anmerkung

Um die Resultate korrekt zu interpretieren, muss unbedingt genügend Basiswissen in Kalorimetrie vorhanden sein, insbesondere wie das Calo 2000 im Grundsatz arbeitet. Obige Problemstellung der Interpretation zeigt, dass weltweit ein Bedürfnis nach Ausbildung im Bereich der Kalorimetrie vorhanden ist. Daher bietet SYSTAG auch spezifische Kurse an. Erkundigen Sie sich nach dem „Coaching zum Erfolg“ bei Ihrer nächsten Vertretung.