Untersuchungen zur Methode der Temperaturschwingungskalorimetrie in einem Rührkesselreaktor

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Ingrid S. Lüdke
aus Berlin

Vom Fachbereich Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
— Dr.-Ing. —
genehmigte Dissertation.

Promotionsausschuß:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Ing. King
Gutachter:	Prof. Dr. Ing. Jörg Steinbach
Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Karl-Heinz Reichert

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 5. November 1999

Berlin 2000
D 83

Abstract

Untersuchungen zur Methode der Temperaturschwingungskalorimetrie in einem Rührkesselreaktor

Dipl. Ing. Ingrid S. Lüdke

Die Temperaturschwingungskalorimetrie ist eine quasiisotherme Wärmeflußmethode. Die Versuche wurden in einem doppelwandigen Edelstahlreaktor (2 l), der mit einem wendelartigen Rührer (Paravisk der Firma Fluid) ausgestattet ist, durchgeführt. Die Reaktorinnentemperatur wird mit einem PI-Kaskadenregler, der den dynamischen Thermostaten mit einschließt, geregelt. Das Kühlmedium ist Wasser. Die untersuchten Stoffsysteme sind nicht-reaktive und reaktive Systeme.

Bei den nicht-reaktiven Stoffsystemen wurden die Systeme: Wasser, Toluol, wasserlösliche Polymere in Wasser und öllösliche Polymere in Toluol untersucht. In den durchgeführten Versuchen wurden Temperaturschwingungsdauern, -amplituden, eingetragene Wärmemengen und die Drehzahl des Rührers verändert.

Bei den reaktiven Stoffsystemen wurde die Lösungspolymerisation von Methylmethacrylat in Toluol und die Lösungspolymerisation eines kationischen Monomers in Wasser untersucht.

Die Reaktortemperatur, die Manteleingangs- und Mantelausgangstemperatur, die Rührerdrehzahl und das Drehmoment des Rührers wurden in zeitlich äquidistanten Abständen aufgenommen. Die mittlere Manteltemperatur wird in dieser Arbeit aus dem logarithmischen Mittel der Manteleingangs- und Mantelausgangstemperatur berechnet. Bei den Lösungspolymerisationen wurde der Endumsatz auf chemischem Wege bestimmt und bei allen Systemen die Viskosität der Reaktionsmasse ermittelt. Zur Temperaturzerlegung wurde der Algorithmus von Tietze in einer modifizierten Form sowie eine Fourier-Analyse verwendet.

Die Berechnung des Wärmedurchgangsfaktors wurde sowohl nach der bisherigen Auswertung mit einer Darstellung als reelle Zahl, als auch mit einer Darstellung als

komplexe Zahl durchgeführt.
In dieser Arbeit wurde der Frage nachgegangen, mit welcher Genauigkeit eingetragene Wärmemengen wiedergegeben werden können. Dabei wurde der Einfluß der Schwingungsparameter auf die Wiedergabegenauigkeit untersucht. Ferner wurde der bestehende Auswertealgorithmus geprüft und modifiziert, um die Wiedergabegenauigkeit der Wärmemengen zu verbessern. Die Möglichkeit einer Empfehlung der Regelparameter und die Berechnung der Wärmekapazität des Systems wurden untersucht.
Dabei stellte sich heraus, daß die Wiedergabegenauigkeit der Wärmemengen unabhängig von der Schwingungsdauer ist. Allerdings sinkt mit steigender Schwingungsdauer die Genauigkeit der zeitlichen Darstellung des Wärmestromes. Bei der Auswertung der Temperaturschwingungen erwies sich die Fourier-Analyse bisher bekannten Vorgehensweisen überlegen.
Durch Aufnahme eines Manteltemperatursprunges im ungeregelten System ist es möglich die Zeitkonstante des Systems zu bestimmen. Mit Hilfe der Zeitkonstanten und einem elektrischen Heizleistungssprung, der ebenfalls ins ungeregelte System eingetragen wird, können sowohl die Regelparameter der PI-Kaskade für den jeweiligen Versuch, als auch die Wärmekapazität des Systems bestimmt werden.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Durchführung von Lehrveranstaltungen am Institut für Technische Chemie der TU-Berlin von Oktober 1995 bis Dezember 1998 finanziert.
Herrn Prof. Dr. Steinbach und Herrn Prof. Dr. Reichert möchte ich für die gemeinsame Betreuung meiner Arbeit und die interessanten Diskussionen danken.
Dabei gilt mein Dank für die herausfordernde Themenstellung sowie vor allem der experimentellen Betreuung und der Einarbeitung in die Polymerisationstechnik Herrn Prof. Dr. Reichert.
Herr Prof. Dr. Steinbach möchte ich besonders für die Einbindung in seinen mit vorwiegend kalorimetrischen Fragen beschäftigten Arbeitskreis danken, was die Grundlage für viele anregende fachliche Diskussionen bildete.

Herrn Dr. Tietze danke ich für die Einarbeitung in die Meßapparatur, wodurch ein produktives Weiterarbeiten möglich wurde. In diesem Rahmen möchte ich ebenfalls der Fa. Büchi für ihr Interesse an der Arbeit sowie für die Überlassung des Autoklavenaufbaus danken.

Dem Graduiertenkolleg *Polymerwerkstoffe* der DFG an der TU Berlin, insbesondere Herrn Prof. Dr. Hinrichsen, danke ich für die fachlichen Anregungen und finanziellen Sachleistungen. Ebenso möchte ich Frau Erhardt an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Herrn Dipl.-Chem. Lade danke ich für die im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführten Messungen. Frau Bögel möchte ich ganz besonders für die Durchführung zahlreicher Messungen und Analysen danken, ebenso wie ihre selbstständige Arbeit.
Frau Hoffmann danke ich für die Durchführung der gaschromatographischen Analysen.

Ferner möchte ich allen danken, mit denen ich in der Lehre zusammengearbeitet habe, sowie den vielen Leuten, die durch zahlreiche Gespräche fachliche und persönliche

Anregungen an mich herantrugen.
Ganz besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Michael Mosebach, der mich durch fachliche Anregungen persönlich unterstützte.
Mein Dank gilt auch den folgenden Mitarbeitern für ihre Unterstützung: David Schaich und Andreas Bamberg für ihre Diskussionen über die Systemidentifikation und Parametererkennung. Herr Prof. Möser und Kai Johannsen für ihre Anregungen zur Fourier-Analyse. Iven Clausen und Thomas Tork für die thermodynamischen Diskussionen sowie allen Mitarbeitern der Institute für Prozeß- und Anlagentechnik und Technischen Chemie für ihre Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit.
Frau Schmidt und Frau Schott möchte ich ebenfalls herzlich danken.

Ein spezieller Dank sei hier allen Leuten aus meinem privaten Umfeld gegeben, die durch ihre Geduld und Unterstützung dazu beigetragen haben, daß diese Arbeit entstehen konnte.

Inhaltsverzeichnis

1 Zielstellung der Arbeit **1**

2 Einleitung **2**

2.1 Kalorimetrische Methoden 6

2.1.1 $\dot{Q}_{akku} = \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{kond} + P_{el} + \dot{Q}_{Verlust} + P_{ruehr}$ 7

2.2 Allgemeine Anforderungen an Kalorimeter 15

2.3 Adiabatische Kalorimetrie 17

2.4 Isoperibole Kalorimetrie 18

2.5 Isotherme Kalorimetrie 20

2.5.1 Kontrolle der Reaktortemperatur durch Kompensationsheizung 21

2.5.2 Wärmeflußkontrolle 21

2.6 Literaturübersicht 24

3 Experimentelle Untersuchungen **30**

3.1 Verwendetes Kalorimeter 30

3.2 Versuchsdurchführung und begleitende Analytik 35

3.2.1 Generelles Vorgehen bei Polyreaktionen 35

3.2.2 Generelles Vorgehen bei nichtreaktiven Systemen 36

3.2.3 Polymerisation von MMA in Toluol 37

3.2.4 Polymerisation von MADAM in Wasser 38

3.2.5 Versuche mit nichtreaktiven Reaktorfüllungen 40

4 Die Methode der Temperaturschwingungskalorimetrie **43**

4.1 Die Methode von Carloff 43

4.2 Die Methode von Tietze 46

4.3 Verwendetes Auswertungsprogramm 52

4.4 Auswertung unter Berücksichtigung von Verlustwärmestrom und Basislinie 57
4.5 Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors 66
4.6 Korrekturterm für die Bestimmung von Wärmedurchgangsfaktoren mit Hilfe von einem modifizierten Wilson-Plot 73
4.7 Fehler in der Wiedergabe des Wärmedurchgangsfaktors durch Mittelwertbildung der Temperaturverläufe 79

5 Modifikation der Temperaturschwingungsmethode 84
5.1 Fourier-Analyse der Temperaturschwingungen 84
5.2 Vergleichende Ermittlung der Wärmeströme 96

6 Einflußparameter der Temperaturschwingungskalorimetrie 111
6.1 Langzeit- und Kurzzeitrauschen der Meßsignale des Kalorimeters 111
6.2 Wiedergabegenauigkeit bei verschiedenen Reaktionsvolumina 119
6.2.1 Ermittlung der Wärmekapazität des Reaktionsinhaltes 119
6.2.2 Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors 120
6.2.3 Basislinie und Temperaturamplituden 123
6.2.4 Wiedergabe von elektrischen Wärmeströmen 123
6.3 Einfluß der Amplitudengröße auf die Temperaturschwingung 128
6.4 Einfluß der Schwingungsdauer der Temperaturschwingung 134
6.5 Dauer des Wärmeeintrages 144
6.6 Vergleich von Temperaturschwingungskalorimetrie und Wärmeflußkalorimetrie mit Eichheizung 150
6.7 Die Zeitkonstante des Systems 154
6.8 Wärmekapazitäten der Reaktorinhalte 168

7 Wahl der Regelparameter 174

8 Zusammenfassung 187

9 Anhang **191**

9.1 Abkürzungen und Formelzeichen 191

9.2 Bilder und Herleitungen 200

9.2.1 Temperaturverläufe 200

9.2.2 Ermittlung der Reynoldszahl 202

9.2.3 Ermittlung der Apparatefunktion 203

9.2.4 Alternative Herleitung des Wärmedurchgangsfaktors 206

9.2.5 Basislinie mit und ohne Deckelheizung 208

9.2.6 Reaktor des Temperaturschwingungskalorimeters 210

9. 3 Literaturverzeichnis 211

Kapitel 1

Zielstellung der Arbeit

Die Methode der Temperaturschwingungskalorimetrie wurde am Institut für Technische Chemie der TU-Berlin entwickelt. Sie ist eine Methode zur Bestimmung des Wärmedurchgangsfaktors von Rührkesselreaktoren und kann auch dann eingesetzt werden, wenn thermokinetische Messungen an reagierenden Systemen mit sich zeitlich ändernden Wärmedurchgangsverhältnissen durchgeführt werden. Sie ist deshalb besonders geeignet zur Bestimmung der Kinetik und thermodynamischer Parameter von Polyreaktionen mit starker Änderung der Viskosität der Reaktionsmasse. Die bisherigen Ergebnisse zur Temperaturschwingungskalorimetrie sind in den Veröffentlichungen [1] bis [5] zusammengefaßt. Maßgebliche Beiträge zur Entwicklung der Temperaturschwingungskalorimetrie gehen auf R.Carloff und A.Tietze zurück.
Diese Arbeit untersucht folgende Fragestellungen:
Wie genau können die eingetragenen Wärmemengen wiedergegeben werden?
Eine hohe Wiedergabegenauigkeit ist für die Berechnung der thermodynamischen und kinetischen Parameter wichtig. Der Einfluß der Schwingungsparameter, der Viskosität der Reaktionsmasse, der Höhe des eingetragenen Wärmestromes und der Dauer des Wärmestromes soll ermittelt werden. Gegebenenfalls soll während der Untersuchungen der bisherige Auswertungsalgorithmus modifiziert werden, um die Wiedergabegenauigkeit der Wärmemengen zu erhöhen.
Wie gut ist die Reproduzierbarkeit der Messungen bzw. der Wärmemengen voneinander unabhängiger Messungen?
Wie gut ist die zeitliche Wiedergabe eingetragener Wärmeströme?
Der genaue Zeitpunkt eines Reaktionsstartes und eine möglichst gute Wiedergabe des maximalen Wärmestromes sind besonders wichtig für kinetische Berechnungen und bei der Detektion von Nebenreaktionen. Die Abhängigkeit der Wärmestromwiedergabe von den Schwingungsparametern soll untersucht werden.
Besteht die Möglichkeit einer Regelparameterschätzung und der Wärmekapazitätsbestimmung des Systems vor dem Versuch?

Kapitel 2

Einleitung

Bei der technischen Durchführung chemischer Reaktionen sind wesentliche Zielgrößen eine gleichbleibend hohe Produktqualität, Selektivität und Leistung des chemischen Reaktors, sowie ein hohes Maß an Betriebssicherheit. Dazu müssen die grundlegenden kinetischen und thermodynamischen Daten der chemischen Reaktion, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Reaktionsmasse und das dynamische Verhalten des Reaktors bekannt sein.
Heute werden viele dieser Daten in Bench-Scale-Kalorimetern mit Volumina von $0.2\,l$ bis $1.5\,l$ ermittelt. Die Geometrie des Reaktionsraumes entspricht dabei oft die der üblicherweise verwendeten Rührkesselreaktoren [6], die Reaktionsmasse kann gerührt werden und die Wärmedurchgangsbedingungen weisen betriebsähnliche Charakteristika auf.
Im Gegensatz dazu besteht bei Mikrokalorimetern mit Probenvolumen kleiner als $1ml$, wie z.B. der DTA (Differential-Thermoanalyse) und der DSC (Differential Scanning Calorimeter) ebenso wie bei Minikalorimetern mit Probenvolumen kleiner als $0.1\,l$ hinsichtlich Durchmischung und Wärmedurchgangsverhältnissen keine Vergleichbarkeit mit Betriebsreaktoren [6].
Die Grundlage der kalorimetrischen Messung ist eine Wärmebilanz bzw. Energiebilanz [1], welche sich je nach kalorimetrischer Methode über den Reaktor- oder den Mantelraum erstreckt. In den Wärmebilanzen sind meßbare Größen (wie Reaktor- und Manteltemperaturen) und berechenbare Terme (wie Temperaturgradient, Rührerleistung, Basislinie des Wärmeverlustes, Wärmedurchgangszahl, chemische Reaktionswärme) enthalten.
Speziell bei Polyreaktionen können während der Reaktion Bedingungen auftreten,

[1] Da in der Literatur meist von der Wärmebilanz - und im Gegensatz zur Thermodynamik - selten von der Energiebilanz gesprochen wird, wird in dieser Arbeit die Benutzung des Begriffes 'Wärmebilanz' weitergeführt.

die den Einsatz bestimmter Kalorimeter erschweren. Durch Viskositätsanstieg während der Polymerisation in homogenen Stoffsystemen (Masse- und Lösungspolymerisation) kann es zur Änderung der dissipierten Rührerleistung, des produktseitigen Wärmeübergangskoeffizienten und durch Änderung der Trombenform zu veränderten benetzen Wärmeaustauschflächen kommen.
Belagsbildung auf der Reaktorwand, den Temperaturfühlern im Reaktor sowie der elektrischen Heizung können die Messung stören oder unmöglich machen.

Die dissipierte Rührerleistung kann durch den Einbau einer Drehmomentmessung sowie einer Drehzahlmessung ermittelt werden.
Ein Problem stellt die Ermittlung der Wärmedurchgangszahl k_w dar, die für die korrekte Wiedergabe der chemischen Reaktionswärme bei Polyreaktionen entscheidend ist. Zur Berechnung der Wärmedurchgangszahl gibt es mehrere Ansätze. So benutzt z.B. Stockhausen [7] ein isoperiboles Wärmebilanzkalorimeter mit Ballastgefäß, dessen Temperaturgradient $\frac{dT_B}{dt}$ identisch mit dem Temperaturgradienten des Reaktorraumes $\frac{dT_R}{dt}$ ist. Dadurch ist es möglich im isoperibolen Betrieb den k_w -Wert direkt zu berechnen.
Proß [8] hingegen benutzt ein quasiisothermes Wärmebilanzkalorimeter, in dem durch Erweiterung des Kühlkreislaufes ebenfalls der k_w -Wert verläßlich bestimmt werden kann.
Allgemein ist durch Modellierung des Gesamtsystems mit bekannter Wärmeleitzahl der Reaktorwand λ_w sowie Wärmeübergangszahl des Mantelraumes α_M die Wärmeübergangszahl des Reaktorraumes α_R und somit der k_w -Wert simultan zum chemischen Reaktionswärmestrom $\dot{Q}_{chem}$ bestimmbar [9, 10, 11, 12].
Eine neue Methode zur Bestimmung der Wärmedurchgangszahl in Rührkesselreaktoren ist die von Carloff, Proß und Reichert erstmals vorgestellte Temperaturschwingungskalorimetrie. Auf die Reaktorsolltemperatur werden sinusförmige Temperaturschwingungen in einem Rührkesselreaktor mit gekühltem Doppelmantel aufgeprägt. Dadurch wird zunächst die Manteltemperatur in sinusförmige Schwingungen versetzt und danach beginnt mit einer Phasenverzögerung, die im wesentlichen durch den Wärmeübergang hervorgerufen wird, die Reaktortemperatur zu schwingen. Durch Analyse der Phasenverschiebung und der Schwingungsamplituden kann dann der Wärmedurchgangskoeffizient ermittelt werden. [1, 2, 3, 4, 5].

Über die korrekte Wiedergabe des Wärmedurchgangskoeffizienten hinaus sollte ein Wärmeflußkalorimeter aber ebenfalls in der Lage sein, die entstehenden Wärmemengen hinsichtlich ihres zeitlichen Auftretens und ihres Betrages exakt wiederzugeben. Daraus ergeben sich laut Regenass [13] die Forderungen nach:

- *der genauen Wiedergabe der eingetragenen Wärmemenge.*
  D.h. ein maximaler Fehler von 10% in der Wiedergabe der tatsächlich auftretenden Wärmemenge,

- *Sensitivität hinsichtlich der zu erkennenden Wärmemengen.*
  D.h. 5% des maximalen Wärmeeintrages sollen eindeutig detektierbar sein,

- *einer guten Dynamik des Systems.*
  D.h. Wärmeeinträge müssen zur Zeit ihres Auftretens verzögerungsfrei sichtbar sein.

Durch kalorimetrische Messungen kann nicht zwischen parallel im Reaktor ablaufenden enthalpischen Prozessen differenziert werden. Die Reaktionskalorimetrie mißt einen Brutto-Wärmestrom. Eine Kombination mit anderen quantitativen Meßmethoden (FTIR-Sonde, Chromatographie u.ä.) ist daher für eine vollständige Systembeschreibung nötig.

In der folgenden Arbeit wird in den Abschnitten 2.1 bis 2.5 eine allgemeine Einführung in die Kalorimetrie gegeben. Meßanordnungen und Fragestellungen, sowie allgemeine Bedingungen für Meßapparaturen werden vorgestellt.
In Abschnitt 2.6 erfolgt eine Kurzübersicht über aktuell veröffentlichte Neuerungen auf diesem Gebiet.
In den Abschnitten 3.1 und 3.2 wird auf das in dieser Arbeit verwendete Kalorimeter und die an ihr untersuchten Systeme eingegangen. Der Meßaufbau wird beschrieben und die Systeme charakterisiert, sowie eine kurze Übersicht über die durchgeführten Experimente gegeben.
In den Abschnitten 4.1 bis 4.7 wird die bisherige Methode der Temperaturschwingungskalorimetrie nach Carloff und Tietze erläutert und die Einschränkungen diskutiert. Mit einem freundlicherweise zur Verfügung gestellten Algorithmus werden erste Auswertungen gezeigt. Die sich ergebenen Fragestellungen werden erörtert und der Algorithmus modifiziert.
Im Abschnitt 5.1 wird eine Fourier-Analyse für die Temperaturzerlegung in ihre Amplitude, ihren Mittelwert und ihren Phasenwinkel eingeführt. Die Wahl der Bezugsschwingung wird diskutiert und die Fourier-Analyse an Meßwerten getestet.
Im Abschnitt 5.2 wird die bisherige Berechnung des Wärmedurchgangsfaktors und

seine Grenzen verdeutlicht. Eine komplexe Darstellung des Wärmedurchgangsfaktors, welche allgemeiner ist, wird erklärt und die neuen Grenzen genannt. Beispielhaft wird an den reaktiven Systemen und an einem nichtreaktiven System eine vergleichende Auswertung der Wärmeströme vorgenommen.
In den Abschnitten 6.1 bis 6.8 schließt sich eine Parameterstudie an. Generelle Effekte, wie Rauschen und Reproduzierbarkeit, werden untersucht. Der Einfluß der Schwingungsparameter auf Wärmeströme und -mengen wird getestet. Die Wiedergabegenauigkeit wird bei Heizleistungen unterschiedlicher Dauer ermittelt. Es folgt ein Vergleich der Temperaturschwingungskalorimetrie mit der isothermen Wärmeflußkalorimetrie. Verschiedene Berechnungen der Zeitkonstanten und der Wärmekapazität des Systems werden gezeigt. In diesen Betrachtungen werden die Wärmeströme und Wärmemengen mit dem bisherigen Auswertealgorithmus berechnet, da sich keine qualitativ unterschiedlichen Aussagen ergeben.
Anschließend wird in Abschnitt 7 die Wahl der Regelparameter diskutiert.

2.1 Kalorimetrische Methoden

Der Begriff Kalorimetrie leitet sich aus dem lateinischen Wort *calor* Wärme und dem griechischen Wort *metry* Messung her. Kalorimetrie ist also die Messung einer Wärmemenge, welche üblicherweise in Joule [J] oder Wattsekunden [Ws] angegeben wird. Die Grundlage einer kalorimetrischen Messung ist die Wärmebilanzierung des Reaktionsraumes.
Dabei kann die freigesetzte chemische Wärme durch Gegenüberstellen der Bilanzterme, die Wärmeerzeugung und Wärmeabfuhr beschreiben, in einer allgemeinen makroskopischen Wärmebilanz ermittelt werden. D.h., daß das gesamte Reaktionsvolumen einschließlich des Reaktors und der Kühlflüssigkeit als Bilanzraum betrachtet wird. Wärmeströme aus der Reaktionsmasse heraus erzeugen Wärmesenken und sind mit einem negativen Vorzeichen behaftet. Wärmeströme in die Reaktionsmasse hinein erzeugen Wärmequellen und sind mit einem positiven Vorzeichen behaftet.
Die Wärmequellen sind hierbei die chemische Reaktionswärme, die durch Rühren

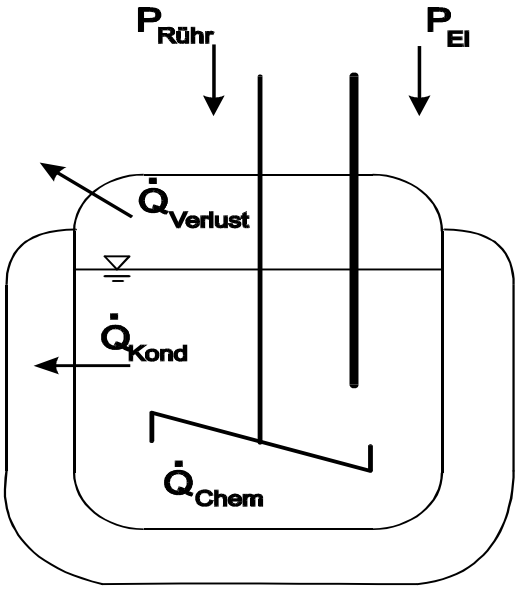


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Energieströme eines Batch-Reaktors

dissipierte Wärme und gegebenenfalls eine durch elektrische Heizleistung erzeugte Wärme sowie die Akkumulation im Reaktionsraum. Wärmesenken erzeugen der Wärmedurchgangsstrom (Konduktion) durch die Behälterwand sowie Wärmeverlustströme, die durch die Festlegung einer Basislinie kompensiert werden können.
Vereinfachend wird die Reaktionsmasse als ideal durchmischt betrachtet. Zusätzlich wird angenommen, daß die Wärmeleitung in der Reaktorwand stationär ist, so daß auf die Anwendung des 2. Fourierschen Gesetzes verzichtet werden kann. Die Wärmebilanz für einen absatzweise betriebenen Rührkessel (BATCH) lautet dem-

nach:

$$\dot{Q}_{akku} = \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{kond} + P_{el} + \dot{Q}_{Verlust} + P_{ruehr} \tag{2.1}$$

vollständig ausgeschrieben ergibt sich die Gleichung:

$$\begin{aligned}(\sum_k c_{p,k} m_k)\frac{dT_R}{dt} &= V_R \sum_i r_i(-\Delta H_{R,i}) + k_w A(T_M - T_R) \\ &\quad + UI + \dot{Q}_{Verlust} + 2\pi N M_d \ .\end{aligned} \tag{2.2}$$

Das Produkt der Wärmekapazitäten des Reaktorinhaltes und der beteiligten Meßeinrichtungen mit den jeweiligen Massen wird nach folgender Berechnung als die Wärmekapazität des Systems C_p bezeichnet:

$$C_p = \sum c_{p,k} m_k \ . \tag{2.3}$$

Die Zielgrößen einer kalorimetrischen Messung sind die chemische Reaktionswärme bzw. Mischungswärmen oder Phasenumwandlungswärmen, die Wärmekapazität der Reaktionsmasse, maximale Temperaturerhöhungen, Inhibitionszeiten und andere sicherheitstechnische Kenngrößen. Mittels des beobachteten Leistungssignales können z.B. kinetische Konstanten und Aktivierungsernergien bestimmt werden. Die problematischste Größe beim Lösen der Energiebilanz bzw. Wärmebilanz (Gleichung (2.1) ist der Wärmedurchgangsfaktor. Je nach kalorimetrischer Methode existieren verschiedene Ansätze diese Größe zu bestimmen oder aus der Auswertung zu eliminieren.
Die einzelnen Terme der Wärmebilanz (2.2) werden nun weiter erörtert.

2.1.1 $\dot{Q}_{akku} = \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{kond} + P_{el} + \dot{Q}_{Verlust} + P_{ruehr}$

Man unterscheidet die primären Wärmeströme (den durch die chemische Reaktionswärme hervorgerufenen Wärmestrom, den konduktiven Term sowie den durch Akkumulation hervorgerufenen Wärmestrom) von den sekundären Wärmeströmen (die dissipierte Rührerleistung, die Wärmeverlustströme und gegebenenfalls eine elektrische Heizleistung) [10].

$\dot{Q}_{chem}$

Der chemische Reaktionswärmestrom setzt sich aus dem Produkt der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Summe der einzelnen Reaktionsenthalpien zusammen. Da es kalorimetrisch weder möglich ist zwischen unterschiedlichen Reaktionen in einem

System noch zwischen physikalischen und chemischen Effekten zu unterscheiden, kann lediglich ein Bruttowert des Wärmestromes ermittelt werden [14]:

$$\dot{Q}_{chem} = V_R \cdot \sum_j r_j \cdot (-\Delta H_{R,j}) \tag{2.4}$$

In diesem Bruttowärmestrom wird dann angenommen, daß eine Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und eine Bruttoreaktionsenthalpie ermittelt werden können. Beide Werte enthalten sämtliche physikalischen und chemischen Effekte, die auftreten.

$$\dot{Q}_{chem} = V_R \cdot r_{brutto} \cdot (-\Delta H_{R,brutto}) \tag{2.5}$$

$\dot{Q}_{kond}$

Die Leistung, die als Wärmedurchgang durch die Behälterwand pro Zeiteinheit abgeführt wird, bzw. der konduktive Term, setzt sich aus dem Produkt des Wärmedurchgangskoeffizienten mit der Wärmeübertragungsfläche und der Temperaturdifferenz zwischen Mantel- und Reaktorraum zusammen. Das Produkt aus Wärmedurchgangszahl und Wärmeübertragungsfläche soll als Wärmedurchgangsfaktor bezeichnet werden.
Zur Ermittlung der Manteltemperatur wird dabei sowohl am Eingang als auch am Ausgang des Kühlkreislaufes die Temperatur gemessen und eine logarithmische Mittelung vorgenommen [15]. Die Reaktortemperatur wird durch einen oder mehrere Meßfühler bestimmt, wobei es zu einer fehlerhaften Wiedergabe der Temperatur durch Belagsbildung oder ungenügende Durchmischung kommen kann [6].
Im allgemeinen gilt, daß eine genaue Temperaturmessung bei Laborkalorimetern mit kleinen Wärmeübertragungsflächen zu einer guten Wiedergabe des konduktiven Termes führt, da die Temperaturdifferenz zwischen Reaktor- und Mantelraum groß ist im Vergleich zum Wärmedurchgangsfaktor [16].
Bei Polyreaktionen ist die kritische Größe der Wärmedurchgangsfaktor. Durch Zunahme der Viskosität der Reaktionsmasse sowie durch deren Volumenkontraktion im Reaktionsverlauf, kann sich sowohl der Wärmedurchgangsfaktor als auch die Wärmeübertragungsfläche ändern.
Eine gängige Lösung dieses Problems ist die Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors vor und nach der Reaktion mittels Eintrag einer elektrischen Heizleistung in die Reaktionsmasse. Der Wärmedurchgangsfaktor wird nach [17] durch:

$$k_w A = \frac{P_{el}}{(T_{R,heiz} - T_{M,heiz}) - (T_{R,basis} - T_{M,basis})} \tag{2.6}$$

bestimmt. Der zeitliche Verlauf des Wärmedurchgangsfaktors während der Reaktion wird durch eine lineare Näherung approximiert. Andere Ansätze schlagen exponentielle oder zum thermischen Umsatz proportionale Approximationen des tatsächlichen

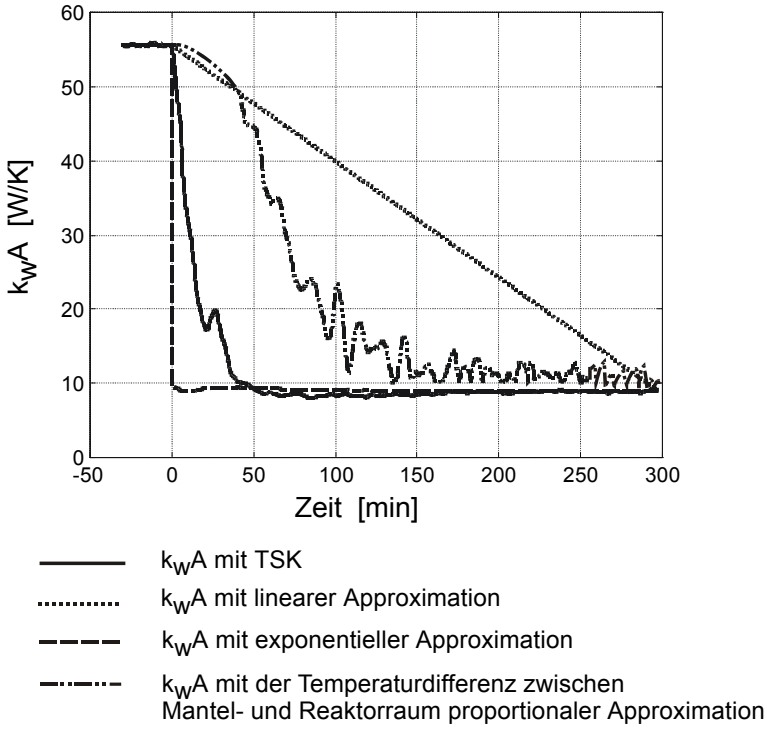


Abbildung 2.2: Wärmedurchgangsfaktoren der Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur I bei 50 $^{\circ}C$ für verschiedene Approximationen

k_wA-Wertes während der Reaktion vor [18]. In Abbildung 2.2 werden die Auswirkungen der Approximationen des k_wA-Wertes am Beispiel einer Polymerisation von MADAM in Toluol, (siehe Abschnitt 3.2.3) bei 50 $^{\circ}C$ und einer Drehzahl von 160/min dargestellt. Die lineare Näherung des k_wA-Wertes bei einer Polyreaktion ist meist fehlerbehaftet und stellt den Wärmestrom und damit die Reaktionsenthalpie als zu hoch dar. Der dem thermischen Umsatz proportionale und die exponentielle Approximation stellen den chemischen Wärmestrom und damit in Folge die Reaktionsenthalpie als zu niedrig dar. Wobei sich die exponentielle Approximation, welche der Auswertung der Fa. Mettler Toledo für das RC1 entnommen wurde, wie eine Sprungfunktion darstellt. Die Temperaturschwingungskalorimetrie kommt den tatsächlich ermittelten Reaktionsenthalpien am nächsten, wie folgende Tabelle zeigt:

Approximation des k_wA-Wertes	$\lvert Q_{chem,mess}\rvert$ [J/mol]	relativer Fehler zum Literaturwert von $-\Delta H_R = -53200 J/mol$ (siehe Abschnitt 3.2.4)
Temperaturschwingungskalorimetrie	56359	0.06
linear	307510	4.80
exponentiell	39134	0.26
proportional der Temperaturdifferenz	69885	0.31

Um die Fehler derartiger Näherungen des Wärmedurchgangsfaktors zu minimieren finden sich verschiedene Lösungsansätze:
Zum einen kann mit Hilfe des modifizierten Wilson-Plots der mantelseitige Wärmeübergang ermittelt werden und dann, unter Hinzunahme der Wanddynamik, der reaktionsseitige Wärmeübergang berechnet werden. Um diesen Ansatz so einfach wie möglich zu gestalten, wird die Wärmedurchgangszahl nach Peclet unter der Annahme einer ebenen Wand ohne Belagsbildung dargestellt als:

$$\frac{1}{k_w} = \frac{1}{\alpha_R} + \frac{l}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_M} \tag{2.7}$$

[15], wobei α_R und α_M die Wärmeübergangszahlen $[\frac{W}{m^2K}]$ des Reaktors und Mantels sowie λ_W in $[\frac{W}{mK}]$ die Wärmeleitzahl der Wand ist. Streng genommen gilt Gleichung (2.7) nur im Grenzschichtbereich l_{grenz} (siehe auch Bild 2.3). Für den Reaktor- und

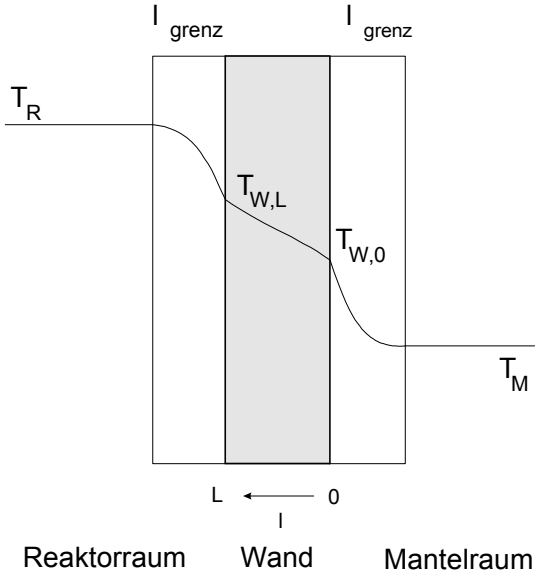


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des stationären Temperaturverlaufes von Reaktortemperatur zu Manteltemperatur unter der Annahme einer ebenen Wand

Mantelraum ist bereits die Annahme der idealen Durchmischung getroffen worden [19].
Mit der Wilson-Methode können über einen Drehzahlbereich für ein Fluid gleicher Temperatur und Viskosität die Terme α_M und α_R bestimmt werden. λ_w und l sind im allgemeinen gegeben. Der modifizierte Ansatz nach Wilson zur Beschreibung der Wärmedurchgangszahl lautet:

$$\frac{1}{k_w} = \Phi(T) + c \cdot N^{-\frac{2}{3}} \quad . \tag{2.8}$$

Ein Koeffizientenvergleich mit der Peclet-Gleichung (2.7) zeigt, daß die Wärmeübergangszahlen des Mantels und Reaktors in Abhängigkeit der Wilson-Parameter wie folgt dargestellt werden können:

$$\alpha_M = \frac{1}{\Phi(T) - \frac{l}{\lambda_w}} \tag{2.9}$$

und

$$\alpha_R = \frac{N^{\frac{2}{3}}}{c} = \frac{1}{\frac{1}{k_w} - \Phi(T)} \quad . \tag{2.10}$$

Im dazugehörigen Experiment wird k_w nach Gleichung (2.6) ermittelt. Trägt man die Wertepaare $(k_w, N^{-\frac{2}{3}})$ in ein entsprechendes Diagramm, kann an der Ordinate der Parameter $\Phi(T)$ und aus der Steigung der Parameter c bestimmt werden [20]. Streng genommen gilt die Wilson-Methode nur für Newton-Fluide in Rührkesseln mit Strombrechern, die turbulent gerührt werden. Bei anderen Bedingungen kann sich der Exponent der Drehzahl ändern. Es wurde allerdings festgestellt, daß selbst bei von $-\frac{2}{3}$ unterschiedlichen Exponenten die α-Werte mit nur wenigen Prozentpunkten an Abweichung behaftet waren [21]. Um die Wärmedurchgangszahl als eine Gerade darzustellen, wie in Gleichung (2.8) gezeigt, und die Wärmedurchgangszahl damit in einen mantelseitigen und einen apparateseitigen Teil zu zerlegen, müssen noch folgende Annahmen getroffen werden:

- Die Strömungsgeschwindigkeit des Kühlmediums ist konstant.
- Der Rührkessel besitzt eine einschichtige Wand ohne Ablagerungen.
- Die Wärmeübertragungsbedingungen sind über die betrachtete Fläche konstant.

Dann ist der Ordinatenabschnitt $\Phi(T)$ bei einer bestimmten Temperatur konstant. Zu beachten ist, daß $\Phi(T)$, genauso wie die Stoffwerte, eine temperaturabhängige Größe ist, die daher für die jeweilige Reaktionstemperatur bestimmt werden muß [20]. Bei Polyreaktionen wird nun angenommen, daß α_M und λ_w während der Reaktion konstant bleiben, ebenso wie die Wärmekapazität des Systems. Berücksichtigt man jetzt die Wanddynamik mit den Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\rho_w c_{p,w}}{\lambda_w} \cdot \frac{\partial T_w(l,t)}{\partial t} &= \frac{\partial^2 T_w(l,t)}{\partial l^2} \\ -\lambda_w \frac{\partial T_w}{\partial l} \mid_{l=0} &= \alpha_M \cdot (T_M(t) - T_w(0,t)) \\ \lambda_w \frac{\partial T_w}{\partial l} \mid_{l=L} &= \alpha_R \cdot (T_R(t) - T_w(L,t)) \end{aligned} \tag{2.11}$$

kann simultan zur Ermittlung der chemischen Reaktionsleistung nach Gleichung (2.2) der α_R-Wert korrigiert werden [9, 10, 11, 12].

Eine andere Möglichkeit, Gleichung (2.2) zu lösen, ist die Hinzunahme eines weiteren Bilanzraumes (des Mantelraumes). Auf diese Weise kann man die Bestimmung von $k_w A$ umgehen [6, 8, 22]. Dies ist allerdings mit einem höheren Apparate- und Meßaufwand verbunden, da die Temperaturdifferenz von Manteleingangstemperatur und Mantelausgangstemperatur für eine Auswertung genügend groß sein muß.
Die Vernachlässigung der Wanddynamik ist nach Karlsen zulässig, da sich der Wärmestrom durch Wärmeleitung nur verändert, wenn sich α_R ändert. Die Zeitkonstanten dieser Änderung sind im allgemeinen größer als die Zeitkonstanten der Wärmeleitung, so daß keine Verzerrung der Wärmekurve durch Vernachlässigung der Wanddynamik auftreten kann [23].
Um ein Maß für die zeitliche Begrenzung der Aufnahme von Wärmestromänderungen zu erhalten, kann die Zeitkonstante der Wand τ_w berechnet werden. Nur zeitliche Wärmestromänderungen (z.B. durch eine Reaktion) über einen Zeitraum größer als τ_w können im entsprechenden Meßaufbau detektiert werden. Bei schnelleren Änderungen, muß eine Apparatefunktion aufgenommen werden, um die Wärmestromkurve zu entzerren [22].
Nach [24] ergibt sich die Zeitkonstante der Wand nach folgender Gleichung

$$\tau_{w,lam} = \frac{T_M - T_R}{\frac{dT_R}{dt}} - \frac{C_p}{k_w A} \quad , \tag{2.12}$$

die die laminare Grenzschicht an der Wand mit berücksichtigt. Für die Auswertung müssen die Meßdaten aus einem Versuch mit einer Temperaturrampe vorliegen.
Nach [9] ermittelt sich die Zeitkonstante der Wand aus folgender Gleichung

$$\tau_w = \frac{l^2 \cdot \rho_w \cdot c_{p,w}}{\lambda_w}. \tag{2.13}$$

Die in dieser Arbeit diskutierte Temperaturschwingungskalorimetrie benötigt wesentlich weniger Annahmen zur Modellierung des Apparates als andere Methoden. Auf einen zusätzlichen Bilanzraum kann bei einer Auswertung mit der Temperaturschwingungsmethode vollständig verzichtet werden.

$\dot{Q}_{akku}$

Der Akkumulationsterm wird durch das Produkt des Reaktortemperaturgradienten ($\frac{dT_R}{dt}$) mit der Wärmekapazität des Systems dargestellt:

$$\dot{Q}_{akku} = C_p \cdot \frac{dT_R}{dt} \quad .$$

Um den Reaktortemperaturgradienten zu berechnen muß die Reaktortemperatur in bekannten zeitlichen Abständen gemessen werden.
Dabei ist die Form:

$$(\sum c_{p,k} m_k) \frac{dT_R}{dt}$$

bereits eine Vereinfachung der ursprünglichen Schreibweise:

$$\frac{d(\sum c_{p,k} m_k) \cdot T_R}{dt} = \frac{dT_R C_p}{dt}$$

wobei auch Änderungen der Wärmekapazität des Systems C_p mit in die Auswertung einbezogen werden [25].
Um den chemischen Reaktionswärmestrom nach Gleichung (2.1) bestimmen zu können, muß C_p zu jedem Zeitpunkt der Reaktion bekannt sein. In der Praxis stellte sich heraus, daß sich C_p im Reaktionsverlauf verändert, da sich die Wärmekapazität der Reaktionsmasse ändern kann [14] und die Elemente des Meßsystems, wie Reaktorwand, Rührer, Einbauten, unterschiedlich stark an den Temperaturänderungen teilnehmen können [22].
Man geht auch davon aus, daß die Wandung des Reaktors je nach Versuchsbedingungen einen Einfluß auf die Wärmekapazität des Systems hat, der sich ebenfalls im Laufe der Reaktion verändern kann [8, 26].
Eine Möglichkeit sich der Lösung dieses Problems zu nähern, stellt einerseits die Annahme des instationären Wärmeüberganges während der Reaktion dar. Dies ist eine Erweiterung der Gleichung (2.2), die von der Annahme des stationären Wärmetransportes ausgeht. Durch eine Reaktormodellierung können somit die treibenden Temperaturdifferenzen korrigiert werden [27]. Eine andere Herangehensweise, sich der Lösung des Problems zu nähern, ist eine Modellierung der Wanddynamik nach Gleichung (2.11) [10], oder eine strenge Einhaltung der Isothermie ($\frac{dT_R}{dt} = 0$), wodurch der C_p -Term nicht in die Auswertung mit einfließt [28].
In dieser Arbeit wird die zeitliche Abhängigkeit des C_p -Termes vernachlässigt, obwohl damit ein Teil der Wärmeströme nicht detektierbar sind. Dies begründet sich damit, daß eine Aufheiz- und Einschwingzeit des Systems von 2-2$\frac{1}{2}$ Stunden gewählt wurde. Nach dieser Zeit kann davon ausgegangen werden, daß die Reaktionswärme nicht zum Aufheizen der Meßapparatur benötigt wird. Weiterhin unberücksichtigt

bleiben Änderungen der Wärmekapazität der Reaktionsmasse.
Es ist zu beachten, daß die Wärmekapazität der Einbauten so gering wie möglich zu halten ist, da sich sonst die Empfindlichkeit der Messung verschlechtert [22].

P_{ruehr}

Der Leistungseintrag durch den Rührer setzt sich aus dem Produkt des Drehmomentes mit der Umfangsgeschwindigkeit zusammen. Um den Änderungen dieses Wertes gerade bei Polyreaktionen gerecht zu werden, müssen beide Größen während der Reaktion aufgezeichnet werden. In hochviskosen Systemen kann sich alleine durch Rühren die Reaktortemperatur erhöhen [22].

$\dot{Q}_{verlust}$

Als Wärmeverluststrom bezeichnet man alle nicht detektierten Wärmeströme. Um ein Maß für die Wärmeverluste zu haben, führt man die Basislinie ein. Sind die Wärmeverluste während der Reaktion konstant, stellt die Basislinie in Form von $\dot{Q}_{verlust}$ eine Nullpunktskalibrierung des Wärmestromes dar [22].
Unter diesen Bedingungen findet sich in der Literatur der Ansatz

$$\dot{Q}_{verlust} = (k_w A)_{verlust} \cdot (T_{Umgebung} - T_R)$$

[10], der in der isothermen Kalorimetrie zu einem konstanten Wert führt.
Bei vielen kommerziellen Kalorimetern wird der Leistungseintrag durch den Rührer nicht experimentell ermittelt, so daß Viskositätsänderungen in der Basislinie aufgefangen werden müssen. In der Gebrauchsanleitung des RC1 von METTLER finden sich hierzu sechs verschiedene Basislinientypen, die je nach Erfahrung des Bedieners ausgewählt werden.

P_{el}

Die elektrische Heizleistung wird durch folgende Gleichung beschrieben [17]

$$\begin{aligned} P_{el} &= (k_w A)_{el} \cdot (T_{Heizstab} - T_R) \\ &= U \cdot I - (c_p m)_{Heizstab} \cdot \frac{\partial T_{Heizstab}}{\partial t} \quad . \end{aligned}$$

Wie man in Gleichung (2.2) sieht, ist bereits die Annahme getroffen worden, daß die Temperatur des Heizstabes während der stationären Phase der Kalibrierung zeitlich

konstant ist.
In Kalorimetern bei denen die Heizleistung ausschließlich der Kalibrierung dient, ist diese Annahme unproblematisch. Bei Kompensationskalorimetern hingegen ist $\frac{\partial T_{Heizstab}}{\partial t}$ nicht konstant. Hier wird die Annahme getroffen, daß dieser Wert klein gegenüber dem Term $U \cdot I$ ist.
Die elektrische Heizung wird zum Eintrag von Kompensationsheizungen, zum Aufwärmen der Reaktionsmasse (z.B. in adiabatischen Kalorimetern) und zur Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors eingesetzt [22]. Ebenso wie bei der Messung der Reaktortemperatur, kann es durch Belagsbildung zu Störungen der in die Reaktionsmasse übertragenen Heizleistung kommen [14]. Ein zusätzliches Problem ist die Zersetzung temperatursensitiver Reaktionsmassen und die Ausbildung von Temperaturgradienten bei schlechter Durchmischung der Reaktionsmasse.

2.2 Allgemeine Anforderungen an Kalorimeter

Generell sollte eine Apparatur für kalorimetrische Messungen auf folgende Kriterien hin untersucht werden [22]:

Rauschen Das sind statistische bzw. zufällige Schwankungen des Ausgangssignales $\delta\dot{Q}$, die das Auflösungsvermögen begrenzen.
Als Rauschformen unterscheidet man das Kurzzeitrauschen vom Langzeitrauschen. Als Kurzzeitrauschen bezeichnet man schnelle statistische Schwankungen, die durch Mittelung eliminierbar sind. Das Langzeitrauschen ist ein Schwanken oder Driften der Basislinie über einen längeren Zeitraum.
Um beide Rauschformen zu ermitteln, wird das Kalorimeter ohne Reaktion 10 bis 20 Stunden betrieben und die Schwankungen des Signals gemittelt, woraus sich die Auflösungsgrenze ergibt. Dann wird in einem zweiten Versuch eine elektrische Heizleistung, welche doppelt so groß wie die Auflösungsgrenze ist, eingetragen und wieder 10 bis 20 Stunden geprüft, ob dieser Wärmeeintrag langfristig von der Basislinie trennbar ist.

Linearität Es sollte eine Proportionalität von Meßsignal (ΔT) und zu ermittelnder Größe ($\dot{Q}$) bestehen, welche die Form

$$\dot{Q} = K \cdot \Delta T$$

annimmt. Eine gute Linearität existiert dann, wenn die Empfindlichkeit $\frac{1}{K}$ nicht von Probenparametern wie Art der Probe, Masse, Leitfähigkeit etc. abhängt. Je besser die Linearität, desto verläßlicher sind die ermittelten Ergebnisse.

Apparatefunktion Die Apparatefunktion $H(t)$ ist die Übertragungsfunktion der Kalorimeterapparatur. Sie gibt Auskunft über die Deformation des Wärmesignals und berechnet sich aus

$$H(t) = \frac{\dot{Q}(T)}{\int \dot{Q}(T)dt} \tag{2.14}$$

nach dem Eintrag eines Wärmeimpulses mittels elektrischer Heizung. Hierbei muß $H(t)$ unabhängig von Proben- und Versuchsparametern sein.
Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß in den meisten Fällen die Ermittlung der Apparatefunktion überflüssig ist, da die Wanddynamik vernachlässigbar ist.

Empfindlichkeit Als Empfindlichkeit wird das Verhältnis von Wirkung (Wärmestrom $\dot{Q}$) und Ursache (Temperaturdifferenz ΔT) bezeichnet. Sie berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\frac{1}{K} = |\frac{\Delta T}{\dot{Q}}| \tag{2.15}$$

Eine hohe Empfindlichkeit ist anzustreben. Das bedeutet, daß die Temperaturdifferenz von Reaktor und Mantelraum möglichst groß sein soll. Erhöht sich aber dadurch das Rauschen des Signals, verschwindet der gewünschte Effekt der Genauigkeitserhöhung.

Fehler Der Fehler der Wärmestromwiedergabe ist ein Maß für die Meßgenauigkeit. Der relative Fehler wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$f_{relativ} = \frac{\mid \dot{Q}_{mess} - \dot{Q}_{wahr} \mid}{\dot{Q}_{wahr}} \tag{2.16}$$

Ist die Kalibrierung der Meßapparatur mit der Basislinie exakt und das Kalorimeter linear, so treten keine systematischen Fehler auf und die Genauigkeit ist lediglich von der Reproduzierbarkeit abhängig. D.h., daß der relative Fehler nur noch von der Möglichkeit abhängt, die einzelnen Mess- und Rechenwerte unabhängig voneinander zu reproduzieren.

Reproduzierbarkeit Als Reproduzierbarkeit wird der Grad der Übereinstimmung mehrerer Messungen beim Vorliegen statistischer Schwankungen $\frac{\delta\dot{Q}}{\dot{Q}}$ bezeichnet.

2.3 Adiabatische Kalorimetrie

Durch Anpassen der Manteltemperatur des Kalorimeters an die Temperatur im Reaktor wird im Idealfall erreicht, daß die gesamte freiwerdende Wärme in der Reaktionsmasse gespeichert wird - es fließt keine Wärme über den Mantel ab. Das gleiche Resultat wird erzielt, wenn der Wärmedurchgangswiderstand zwischen Reaktor und Umgebung sehr groß, im Idealfall unendlich ist. Aufgrund der Kopplungsgleichung läßt sich aus der Temperaturänderung ΔT direkt der Umsatz der Unterschußkomponente bestimmen.
Nachteilig bei dieser Betriebsart ist, daß im Falle mehrerer auftretender Reaktionen Stoff- und Wärmebilanz über die Reaktionsgeschwindigkeiten gekoppelt sind, so daß die Auswertung der Messungen ein adäquates kinetisches Modell voraussetzt [6, 22].
Entscheidender Vorteil ist ein relativ einfacher Versuchsaufbau, mit dem es möglich

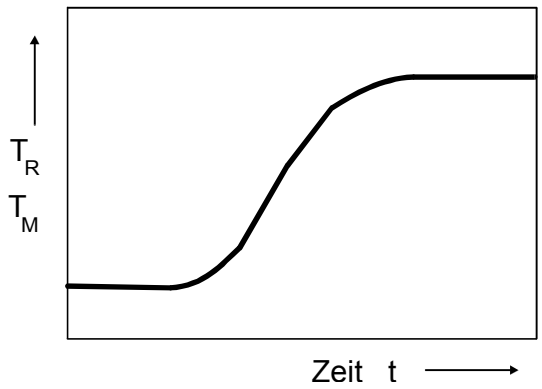


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der zeitlichen Mantel- und Reaktortemperaturverläufe eines adiabatisch betriebenen Kalorimeters

ist schnelle chemische Reaktionen zu untersuchen, die isotherm nicht zu regeln wären. Die Methode ist zudem sehr empfindlich, da die gemessenen Temperaturanstiege direkt in die Auswertung eingehen [29]. Aus sicherheitstechnischer Sicht ist das Auffinden von Nebenreaktionen, auch wenn diese unter Umständen nicht kinetisch ausgewertet werden können, ein wichtiger Aspekt der adiabatischen Kalorimetrie.
Benutzt man ein sehr gut isoliertes Dewar-Gefäß als Reaktor, ist vorteilhafterweise das Wärmedurchgangsverhalten dieses Reaktors identisch mit dem von ungekühlten Betriebsreaktoren bis zu einem Reaktionsvolumen von $10m^3$ [16].
Die Reaktortemperatur ist eine Funktion der Zeit. Es gilt im idealen Fall:

$$\begin{aligned} T_R &= f(t) \\ T_R &= T_M \ . \end{aligned}$$

Die Wärmebilanz nach Gleichung (2.1) reduziert sich zu:

$$\dot{Q}_{akku} = C_p \frac{dT_R}{dt} = \dot{Q}_{chem} + P_{ruehr} \quad .$$

Bei dieser Art von Kalorimetrie muß der $k_w A$-Wert nicht ermittelt werden.
Aus den adiabatisch gewonnenen Meßdaten kann mittels des Φ-Faktors (Thermoverdünnungsfaktors), welcher ein Maß für die Inertheit des Kalorimeters ist, die adiabatische Temperaturerhöhung bestimmt werden [16]. Der Φ-Faktor ist eine Apparatekonstante, die den Wärmeakkumulationsanteil des Kalorimeters zur Reaktionsmasse beschreibt und wird durch die Gleichung:

$$\Phi - Faktor = \frac{C_p}{c_{p,inhalt} m_{inhalt}}$$

definiert. Ein Φ-Faktor von eins, bedeutet, daß keine Wärmeakkumulation im Kalorimeter vorhanden ist, so daß die Temperaturmessung nicht durch derartige Wärmeverluste beeinträchtigt ist. Die adiabatische Temperaturerhöhung berechnet sich aus der maximalen Temperaturerhöhung zu:

$$\Delta T_{ad} = \Phi - Faktor \cdot \Delta T_{max} \quad .$$

Diese Größe ist eine wichtige sicherheitstechnische Kenngröße. Weitere sicherheitstechnisch relevante Größen, die direkt aus den Versuchsdaten entnommen werden können, sind die adiabatische Induktionszeit und der Maximaldruck, sofern die Messung im geschlossenen System stattfindet [16, 29].

2.4 Isoperibole Kalorimetrie

Bei der isoperibolen Betriebsart wird die Manteltemperatur des Kalorimeters konstant gehalten. Die im Reaktor freiwerdende Wärme wird sowohl gespeichert als auch über den Mantel abgeführt. Isoperibole Kalorimeter sind passive Wärmefluß-kalorimeter, d.h. es erfolgt kein Eingriff in die Wärmeaustauschvorgänge durch eine Regelung [22].
Es gilt:

$$\begin{aligned} T_R &= f(t) \\ T_M &= const \quad . \end{aligned}$$

Die Wärmebilanz nach Gleichung (2.1) reduziert sich zu [6]:

$$\dot{Q}_{akku} = C_p \frac{dT_R}{dt} = \dot{Q}_{kond} + \dot{Q}_{chem} + P_{ruehr} \quad .$$

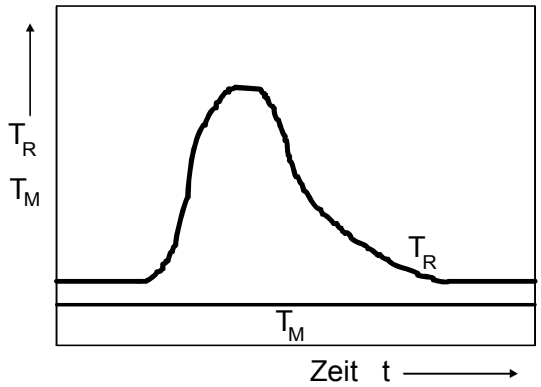


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der zeitlichen Mantel- und Reaktortemperaturverläufe eines isoperibol betriebenen Kalorimeters

Da die Manteltemperatur konstant ist, hängt der konduktive Wärmestrom von der Reaktortemperatur ab [22].
Auf die Problematik der Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors ist bereits in Abschnitt 2.1 ausführlich eingegangen worden.
Zur Vermeidung der Bestimmung des Wärmedurchgangsfaktors bietet sich das Kalorimeter von Stockhausen [7] an, der ein isoperiboles Kalorimeter mit einem Ballastgefäß umschloß. Mit Hilfe des Ballastgefäßes wird der sonst übliche erweiterte Kühlkreislauf der Wärmebilanzkalorimetrie umgangen und direkt aus dem Ballasttemperaturgradienten $\frac{dT_B}{dt}$ der chemische Wärmestrom durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\dot{Q}_{chem} = C_p \frac{T_R}{dt} + C_{p,B} \frac{T_B}{dt} + (k_w A)_B (T_B - T_M) - P_{ruehr,R} - P_{ruehr,B} \quad .$$

Im Meßaufbau ist der Reaktionsraum von einem Ballastgefäß, welches mit einem Rührer ausgestattet ist, umgeben. Direkt an das Ballastgefäß schließt sich der Mantelraum an. Da im Ballastgefäß keine Reaktion stattfindet, ist der Wärmedurchgangsfaktor vom Ballastgefäß zum Mantelraum $(k_w A)_B$ durch eine vorherige Kalibrierung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmbar.
Zusätzlich kann der Wärmedurchgangsfaktor vom Reaktor zum Ballastgefäß $(k_w A)_R$ berechnet werden:

$$(k_w A)_R = \frac{C_{p,B} \frac{dT_B}{dt} + (k_w A)_B (T_B - T_M) - P_{ruehr,B}}{T_R - T_B} \quad .$$

2.5 Isotherme Kalorimetrie

Bei der isothermen Betriebsart eines Reaktionskalorimeters wird die Reaktortemperatur konstant gehalten. Im Idealfall erfolgt die Wärmekontrolle vom Reaktorinneren unendlich schnell, so daß keine Temperaturerhöhung im Reaktionsvolumen zu beobachten ist. Um das zu gewährleisten, kann z.B. ein mengenmäßig zeitlich konstanter Wärmeträgerstrom (Kühlflüssigkeit) derart temperiert werden, daß dem Reaktorraum soviel Wärme entzogen wird, wie von einer exothermen chemischen Reaktion erzeugt wird [30].

In der Praxis ist es nicht möglich streng isotherme Betriebsbedingungen einzuhalten,

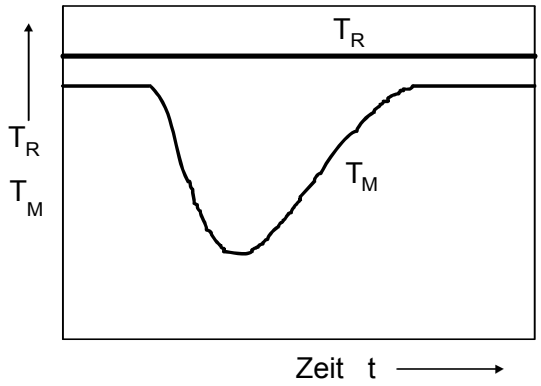


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der zeitlichen Mantel- und Reaktortemperaturverläufe eines isotherm betriebenen Kalorimeters mit Kühlung durch einen Wärmeträgerstrom im Mantel

da sich weder Abweichungen der Reaktortemperatur von ihrem Sollwert vermeiden lassen, noch der Wärmedurchgangsfaktor beliebig groß gestaltet werden kann. Aus diesen Gründen wird der Begriff der Isothermie in der Praxis auch dann angewandt, wenn der Sollwert der Reaktortemperatur mit Abweichungen von maximal $\pm 0.5K$ behaftet ist. Zusätzlich sollte aber immer der Akkumulationsterm in der Wärmebilanzierung berücksichtigt werden [6, 22].

Die isotherme Kalorimetrie weist gegenüber der adiabatischen Kalorimetrie den Vorteil auf, daß die Reaktionsenthalpie bei einer Temperatur bestimmt wird. Dies ermöglicht die Bestimmung von reaktionskinetischen Parametern, die insbesondere bei Polyreaktionen von großem technischen und wissenschaftlichen Interesse sind [30]. Eine Klassifizierung der isothermen Kalorimeter ist laut [23] nach ihren Kontrollmechanismen für die Reaktortemperatur sowie nach der Ermittlungsweise des konduktiven und elektrischen Wärmestromes möglich. Dabei unterscheidet man Kalorimeter mit Kompensationsheizung von Kalorimetern mit Wärmeflußkontrolle.

2.5.1 Kontrolle der Reaktortemperatur durch Kompensationsheizung

Der konduktive Wärmestrom sowie der Wärmeverluststrom werden durch die Heizung und den chemischen Wärmestrom kompensiert, so daß die Reaktortemperatur konstant bleibt. Der konduktive Wärmestrom wird konstant gehalten. Da die elektrische Heizung, um möglichst schnell wirksam zu sein, im Reaktorinneren eingebaut ist, beansprucht sie meist relativ viel Platz, so daß die Ergebnisse eine geringe Vergleichbarkeit mit Prozessen in der Praxis aufweisen. Diese Problematik kann z.B. mit dem Einsatz elektrisch beheizbarer Reaktorwände umgangen werden.
Das wichtigste dynamische Element in dieser Vorgehensweise ist die Heizung.

2.5.2 Wärmeflußkontrolle

Wärmeflußkontrolle durch Wandheizung

Die Wandheizung funktioniert wie eine Kompensationsheizung im Reaktor. Der konduktive Wärmestrom wird lediglich kontrolliert. Die Heizung benötigt keinen Platz im Reaktorinneren und leistet auch keinen zusätzlichen Beitrag zur Wärmekapazität des Systems, so daß die Empfindlichkeit der Messung nicht gestört ist. Allerdings gelangt bei dieser Anordnung nur ein Teil der elektrischen Heizleistung in den Reaktor.
Das wichtigste dynamische Element ist die Reaktorwand.

Wärmeflußkontrolle durch Peltier-Elemente

Statt direkt elektrisch zu heizen, können auch Peltier-Elemente in die Wand eingebracht werden. Der entscheidende Nachteil dieser Vorgehensweise ist, daß Peltier-Elemente lediglich bis zu Temperaturen von 90°C eingesetzt werden können.
Das wichtigste dynamische Element dieser Vorgehensweise ist die Reaktorwand.

Wärmeflußkontrolle durch Kontrolle der Manteltemperatur

1. **mittels Wärmebilanzkalorimetrie**
   Bei den Wärmebilanzkalorimetern werden sowohl die Bilanz für den Reaktor- als auch für den Mantelraum mit in die Auswertung einbezogen

$$C_p \frac{dT_R}{dt} = \dot{Q}_{chem} + P_{el} + \dot{Q}_{verlust} + P_{ruehr} + k_w A(T_M - T_R) \tag{2.17}$$

$$C_{p,M}\frac{dT_M}{dt} = \dot{Q}_{verlust} + \dot{m}_M c_{p,M}(T_{M,ein} - T_{M,aus}) - k_w A(T_M - T_R) \quad (2.18)$$

Der Vorteil eines Wärmebilanzkalorimeters liegt vor allem darin, daß für die Auswertung des chemischen Wärmestromes der k_wA-Wert nicht bekannt sein muß. Der chemische Wärmestrom berechnet sich zu:

$$\dot{Q}_{chem} = C_p\frac{dT_R}{dt} + C_{p,M}\frac{dT_M}{dt} + \dot{m}_M c_{p,M}(T_{M,aus} - T_{M,ein}) - P_{ruehr}$$

Nach Beenden der Reaktion kann der k_wA-Wert mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$k_wA = \frac{\dot{m}_M c_{p,M}(T_{M,aus} - T_{M,ein}) + C_{p,M}\frac{dT_M}{dt}}{T_R - T_M}$$

Von großem Nachteil ist, daß für eine vernünftige Auswertung eine Vielzahl von Meßwerten ($T_{M,ein}, T_{M,aus}, T_R, M_d, N, \dot{m}_M$) zur Verfügung stehen muß, und daß sich die Manteleingangstemperatur $T_{M,ein}$ deutlich von der Mantelausgangstemperatur $T_{M,aus}$ unterscheiden muß. Zusätzlich muß der Durchfluß des Mantelraumes $\dot{m}_M$ für eine schnelle Kontrolle der Reaktortemperatur hoch sein. Dabei senkt sich die Differenz zwischen Mantelausgangs- und Eingangstemperatur, weshalb der Durchfluß nicht beliebig hoch sein darf. Aus diesem Grund ist es notwendig einen erweiterten Kühlkreislauf zu benutzen wodurch ein zusätzlicher Wärmeeintrag durch Pumpenleistung in Gleichung (2.18) einfließt [6, 22, 23].

2. **mittels Wärmeflußkalorimetrie**
   In der Wärmeflußkalorimetrie wird nur die Bilanzgleichung des Reaktorraumes (2.17) für die Ermittlung des chemischen Wärmestromes herangezogen. Nachteilig dabei ist, daß der k_wA-Wert, wie bereits beschrieben, ermittelt werden muß.
   Für eine schnelle Reaktortemperaturkontrolle sollte der k_wA-Wert so groß wie möglich sein. Ein hoher k_wA-Wert, welcher gleichbedeutend mit einem guten Wärmedurchgang ist, führt zu einer Senkung der Temperaturdifferenz zwischen Mantel- und Reaktorraum. Zu geringe Temperaturdifferenzen erhöhen die Auswertungsfehler, weshalb der k_wA-Wert nicht zu hoch sein darf. Die Manteltemperatur sollte aber dennoch möglichst schnell auf Änderungen der

Reaktortemperatur ansprechen. Es wird eine Verzögerungszeit, d.h. eine Ansprechzeit der Manteltemperatur auf Änderungen der Reaktortemperatur, von kleiner als 3.5 s empfohlen ($\tau_{response} <= 3.45s$). Wird dieser Wert überschritten ergeben sich Verzerrungen der Wärmekurve [22].
Für die Auswertung werden drei Meßwerte benötigt: T_R, T_M und P_{ruehr}. Die Rührerleistung kann mit Hilfe von M_d und N ausgedrückt werden [6, 8, 23]. Um ein möglichst geringes Temperaturgefälle zwischen Manteleingangs- und Mantelausgangstemperatur zu erreichen, also keine Strömungstoträume im Mantel zu haben, muß der Mantelraum gut durchströmt sein.

2.6 Literaturübersicht

In letzter Zeit haben sich in der Reaktionskalorimetrie einige Neuerungen durchgesetzt, die hier kurz angerissen werden sollen.

Zur besseren thermischen und kinetischen Beschreibung der Systeme wurden an den Meßapparaturen und Auswertungsprogrammen Veränderungen vorgenommen. Die bereits bestehenden Methoden wurden hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit verläßlicher gestaltet und durch modifizierte Auswertungsmethoden ihr Anwendungsbereich erweitert. Dank des Einsatzes neuerer Meßmethoden und der Optimierung bestehender Meßanordnungen konnten Anwendungsbereiche einzelner Methoden erweitert werden.

So wurden auf dem Gebiet der adiabatischen Kalorimetrie für die Anwendung im Niedrigtemperaturbereich, in der Sensorik und in der Auswertung der Meßdaten Weiterentwicklungen vorgestellt.
Für die Anwendung im Niedrigtemperaturbereich wurde ein Kalorimeter mit Kopfbeschickung konstruiert, welches innerhalb von zehn Minuten eine Probenzudosierung bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff ($77K$) gestattet. Damit können tiefgekühlte Proben erstmals untersucht werden ohne, wie bei vorherigen Kalorimetern, eine Temperaturerhöhung auf $100K$ zu durchlaufen. Die Genauigkeit der Wärmekapazitäten liegt mit $\pm 0.2 J/molK$ in der Größenordung anderer adiabatischer Kalorimeter [31].
Durch den Einbau eines Dilatometers in die Zellenwand konnte in einem Temperaturbereich von $80K$ bis $380K$ bei Drücken niedriger als $100MPa$ im isobaren Zustand die Enthalpieänderung simultan zur Volumenänderung gemessen werden. Die Probe wird durch eine inerte Übertragungsflüssigkeit mit Druck beaufschlagt, wobei die Volumenänderung durch das Dilatometer aufgenommen wird [32].
Eine Weiterentwicklung der Wärmekapazitätsermittlung fand für eine Betriebstemperatur im Bereich von $2K$ statt. Dazu wurde ein Thermofühler entwickelt, der nicht mehr ein Meßsignal proportional der Probentemperatur liefert, sondern ein Meßsignal proportional zur zeitlichen Änderung der Temperatur [33].
Auf dem Gebiet der Auswertung von adiabatischen Messungen führte Mosebach [29, 34] die Arbeiten von Chen [35, 36] weiter. Ein wesentliches Problem der Bestimmung von kinetischen Werten der adiabatischen Messung ist die Koppelung der Wärme- und Stoffbilanz. Da eine mathematische Entkopplung nicht möglich ist, muß der Polymerisationsversuch z.B. bei verschiedenen Starttemperaturen durchgeführt werden, um die Aktivierungsenergie und die Reaktionsordnung zu bestim-

men [34, 35]. Dank einer Fehlerquadratsummenminimierung, die sowohl die Temperatur als auch den Temperaturgradienten berücksichtigt, konnte Chen kinetische Daten für die radikalische Polymerisation von DADMAC, Styrol und MMA [35, 36] bestimmen. Mosebach erweiterte die Anwendung auf Lösungs-, Masse-, Suspensions- und Emulsionspolymerisationen [34, 29].
Eine weitere Arbeit befaßt sich mit der Verbesserung der Methode der kleinsten Quadrate und erreicht damit eine verbesserte Wiedergabe der Wärmekapazität über den gesamten Temperaturbereich. Ein Nebeneffekt ist, daß mit dieser Methode die Wärmekapazität auch dann bestimmt werden kann, wenn die Probe nicht adiabatisch isoliert ist [37].
Adiabatische Kalorimeter werden in der Sicherheitstechnik zur Abgrenzung von Runaway-Szenarien eingesetzt. Zur Erhöhung der Meßsicherheit nicht vollständig ablaufender Reaktionen erfolgte basierend auf dem ACTRON5.0, einem Kalorimeter welches sowohl adiabatisch als auch isoperibol betrieben werden kann, eine Weiterentwicklung. Die Aktivierungsenergien sind häufig mit Meßfehlern belegt, so daß die Vorhersage von Runaway-Szenarien schwierig ist. An diesem Kalorimeter wird eine modifizierte Sicherheitsausrüstung mit einer on-line Datenauswertung kombiniert, die parallel zur Reaktion eine Vorausschau der Ereignisse liefert und dann präventiv in der Lage ist den Versuch zu unterbrechen. Findet ein Abbruch statt, wird die Reaktionsmasse in ein gesichertes Gefäß gepumpt. [38].

Eines der bekanntesten Geräte zur kalorimetrischen Messung mit geführten Temperaturverläufen ist die DSC. Die Methode der DSC ist seit dem ersten Gerät von Perkin-Elmer zur temperaturmodellierten dynamischen Differenzkalorimetrie (MDSC bzw. TMDSC) weiterentwickelt worden. In der MDSC bzw. der TMDSC wird der zeitlich steigenden oder fallenden Temperatur des Scanning-Betriebes eine sinusförmig oszillierende Komponente überlagert. Dadurch ist es möglich, nicht nur die chemische Reaktionswärme, sondern auch die Wärmekapazität der Probe im selben Versuch zu bestimmen [39, 40, 41]. Die temperaturmodellierte DSC offeriert nach Untersuchungen drei Methoden zur Ermittlung der Wärmekapazitäten:

- Die traditionelle Methode, bei der durch Ermittlung des Wärmestromes in die Probe während durchlaufen eines bekannten Temperaturprofiles die Wärmekapazität berechnet wird.

- Die quasi-isotherme Methode, bei der die maximale Amplitude des periodischen Wärmestromes gesucht wird, mit deren Hilfe dann die Wärmekapazität bestimmt wird. Der periodische Wärmestrom entsteht durch die Überlagerung einer konstanten Basistemperatur mit einer Temperaturmodulation, die

sinusförmig ist.

- Die pseudo-isotherme Analyse, bei der ein temperaturmodelliertes Scanning-Experiment durchgeführt wird, bei dem der konstante Wärmefluß subtrahiert wird und die oscillierenden Anteile wie beim quasi-isothermen Betrieb ausgewertet werden [42].

Die Wärmekapazität der Probe ist in der TMDSC der Betrag eines komplexen Rechenwertes. Die komplexe Darstellung ergibt sich aus der Schwingungsauswertung der Temperaturen. Diese 'dynamische' Wärmekapazität ist eine wichtige Größe, um das Probenverhalten zu beschreiben und liefert wesentliche Anhaltspunkte zum dynamischen Verhalten der Probensubstanz [43, 44].
Wärmekapazitäten der Inhaltsstoffe bzw. Reaktanden werden oft in der Auswertung von TMDSC-Versuchen als konstant angesetzt, obwohl Änderungen während des Beobachtungszeitraumes auftreten können. Um derartige mögliche Änderungen der Wärmekapazitäten zu berücksichtigen, ist eine mathematische Analyse erstellt worden. Die Veränderung der Wärmekapazität kann nun mit einem Algorithmus berechnet werden [45].
Die Auswertung der temperaturmodellierten Signale erfolgt mit einer Fourier-Analyse, welche die Temperatursignale und die Wärmeströme in Gleichanteile, Amplituden und Phasenverschiebungen zerlegt. Um die Zusammenhänge von Temperatursignalen zu dem Proben- und Geräteverhalten besser zu verstehen, wurde von Wunderlich eine Untersuchung durchgeführt, die die Effekte tabelliert [46].
Eine weiterführende Analyse dieser Zusammenhänge wurde mittels einer Finite-Elemente-Simulation untersucht. Hier wurden die Einflüsse der Amplituden und Phasenverschiebungen der Temperaturschwingungen wie auch der Einfluß der Schwingungsdauer auf die Probe untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Wärmekapazität der Probe einen entscheidenden Einfluß auf die Temperaturschwingungen hat. Der Zusammenhang von Amplitudenänderung und Phasenverschiebung ist nur für kleine Wärmekapazitäten linear. Der Wärmedurchgangswert hingegen hat auf die Amplitude und die Phasenverschiebung einen unbedeutenden Einfluß [47].
Für eine quantitative Auswertung der TMDSC-Daten ist eine genaue Kalibrierung des Systems nötig. Dafür werden Flüssigkristalle empfohlen, deren Verhalten zum System bei sich verändernden Wärmeübergangsbedingungen linear ist. Nur bei Linearität von Probe und Referenz sind die Temperaturprofile während der Kalibrierung ungestört [48]. Eine generelle Limitierung zur Anwendung der TMDSC ergibt sich durch die geeignete Wahl der Schwingungsdauern, die sich in der Probe gleichförmig ausbreiten müssen [49]. Eine Zusammenstellung aller bisherigen Methoden sowie ihrer Vor- und Nachteile findet sich bei Gmelin [50].

Bei starker Änderung der Wärmeübertragungsbedingungen während eines Versuches bietet sich die Wärmebilanzkalorimetrie an. Auf diesem Gebiet entstand ausgehend von Moritz [51] ein Kalorimeter, welches von Poersch-Panke [52] und Proß [8] optimiert wurde. Verschiedene Polymerisationstypen und Systeme wurden getestet. Die Temperaturdifferenz von Manteleingang und Mantelausgang betrug $\pm 0.3K$.
Eine Kombination mehrerer Kalorimetertypen ermöglicht die unterschiedlichen Vorteile der einzelnen Methoden zu nutzen. So wurde der Volumenstrom der Kühlung derart erhöht, daß sich lediglich Temperaturdifferenzen von $0.1K$ zwischen Ein- und Austrittstemperatur einstellen können. Gleichzeitig wurde strenge Isothermie im Reaktor durch eine Kompensationsheizung realisiert. Mit diesen apparativen Voraussetzungen ist es möglich, die Wärmekapazität des Systemes zu vernachlässigen und damit die Auswertung rauschärmer zu gestalten. [53].

Das Bestreben die Temperaturmessung so unmittelbar wie möglich am Ort der Initiatorzugabe beziehungsweise des Reaktionsgeschehens vorzunehmen, führte zur Entwicklung von Mikrokalorimetern. Hier wurde in Anlehnung an die Fluß-Injektions-Analyse (FIA) für Volumina im μl-Bereich und für Volumenströme im $\mu l/min$-Maßstab ein Mikrochip entwickelt. Die Mischung erfolgt durch das Einströmen der Reaktanden in die Meßkammer, welche mit einem dünnen Heizfilm zur Kalibrierung ausgestattet ist. Entlang der Kammer sind Thermoelemente in Serienschaltung montiert [54].
Durch die Aufprägung von Temperaturschwingungen können die Vorteile eines gut durchmischten Systemes mit denen der TMDSC verbunden werden. Es werden Frequenzen von $0.5mHz$ eingesetzt. Die Auflösung zur Ermittlung der Wärmekapazität beträgt 1% [55].
Für Proben von etwa $4\mu g$ wurde anstelle einer Kontaktheizung einen Laser benutzt und damit die Zeitkonstante des Systems gesenkt. Daher ist die Wahl der möglichen Frequenzen der Temperaturschwingung größer und befindet sich im Bereich von $0.2Hz$ bis $50Hz$ [56].
Die Einflüsse von Probenaufnehmer und Thermoelementen zur Temperaturmessung auf die Temperaturschwingungen sind untersucht worden. Dies ist notwendig, da die Sensitivität sowie eine breite Frequenzauswahl wichtig sind, um den komplexen Wert der Wärmekapazität korrekt bestimmen zu können [57].
Die Kalibrierung wurde vereinfacht, indem zwischen das System, bestehend aus Probe-Thermometer-Heizung und dem Bad, eine Referenzmasse mit Heizung eingebaut wurde. Basierend auf der stationären Methode wird eine Kalibrierung der

Thermometer damit hinfällig [58].

Eine weitere kalorimetrische Methode, in der ebenfalls Temperaturschwingungen eingesetzt werden, dient der Ermittlung von Wärmeleitzahlen und wird in ruhenden Flüssigkeiten angewendet. Dazu werden Flüssigkeiten in Behältern verschiedener Formen (Zylinder, Kugel, Rohr) untergebracht und dann mit sinusförmigen elektrischen Heizschwingungen beaufschlagt. Die Heizschwingungen wurden mittels Peltier-Elementen in der Gefäßwandung erzeugt. Nach Auswertung der Fundamentalschwingung [2] und Lösung der Wärmebilanz konnten Wärmeleitzahlen mit einem Fehler von maximal 8% gegenüber den jeweiligen Literaturwerten bestimmt werden [59].

Bei der Beschreibung von biologischen Prozessen ist das Auflösungsvermögen des RC1-Mettler von $20 - 1000 mW/l$ auf $2 - 15 mW/l$ verbessert worden. Damit ist die Möglichkeit gegeben, schwache Energieänderungen detektieren zu können, was besonders bei biologischen Prozessen entscheidend ist. Dazu wurden die apparativen Voraussetzungen des Gerätes modifiziert. So wurde der Kühlkreislauf dynamischer gestaltet, die Auflösung des A/D-Wandlers wurde verbessert, ein PI-Regler wurde eingesetzt, der gesamte Reaktor wurde isoliert und letztendlich wurde eine kontinuierliche Drehmomentenmessung eingesetzt. Die Drehmomentenmessung stellte sich auch bei konstanten rheologischen Bedingungen als wichtiger Faktor der Wärmebilanz heraus [60].

Ein generelles Problem bei der Nutzung von Bench-Scale-Kalorimetern ist die Kalibrierung der Geräte, um verläßliche Ergebnisse zu erhalten. Dabei können nur eine eingeschränkte Zahl von Reaktionen, deren Kinetiken exakt bekannt sind, Aufschluß über das Systemverhalten während einer Reaktion liefern. Die allgemeine Kalibrierung mit einer konstanten Heizleistung ist hier ungenügend. Daher wurde mittels eines über einen Rechner gesteuerten Heizstabes die Kinetik einer bekannten Reaktion simuliert und im Kalorimeter der Wärmestrom ermittelt. Vorausgesetzt es finden während der Reaktion keine Viskositätsänderungen statt, können auf diese Art die Verschmierungen der Meßkurve während der Reaktion genau detektiert werden [61].

Zur Untersuchung des thermochemischen Verhaltens von Polymeren wurde ein pVT-Kalorimeter entwickelt, daß über eine Druckveränderung in einem breiten Temperaturbereich eine vollständige thermodynamische Beschreibung erstellen kann [62].

[2] Abbruch der Fourier-Entwicklung nach dem ersten Glied

Auf dem Gebiet der Beschreibung von Polymerisationen wurde die herkömmliche DSC hinsichtlich ihrer Auswertung modifiziert. So werden die Kinetiken mittels nichtlinearer Methoden an die Meßdaten angepaßt, womit eine genauere Beschreibung von Polymerisationen möglich ist [63].

Zur kinetischen Berechnung von Multikomponentenreaktionen wurde mit der Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeiten auf Differenzenquotienten ein Algorithmus vorgelegt, der in der Lage ist, industrielle Prozesse zu beschreiben. Die Anpassung der kinetischen Konstanten der Arrheniusansätze erfolgt mittels einer Minimierung der Gibb'schen Energie, die jedem Reaktanden separat zugeordnet ist. Dieser Ansatz soll auch auf die Reaktionskalorimetrie übertragen werden [64].

Kalorimeter wurden auch benutzt, um industrielle Prozesse zu regeln. So ist das Beispiel der geregelten Emulsionspolymerisation mit Hilfe eines isothermen Wärmeflußkalorimeters (RC1 von Mettler Toledo) in der Literatur zu finden [65, 66]. Um eine derartige Regelung zu realisieren, muß der Viskositätsverlauf der Reaktionsmasse, die Reaktionsenthalpie und der zeitliche Verlauf des chemischen Wärmestromes vor Durchführung der Reaktion bekannt sein. Ist dies der Fall, kann mit der Gleichung (2.11) der momentane thermische Umsatz berechnet und on-line verfolgt werden. Diese Methode ist jedoch problematisch. Bei unvorhergesehenen Wärmeentwicklungen oder Viskositätsänderungen, ist eine on-line Interpretation der Vorgänge nicht mehr möglich [66].

Kapitel 3

Experimentelle Untersuchungen

3.1 Verwendetes Kalorimeter

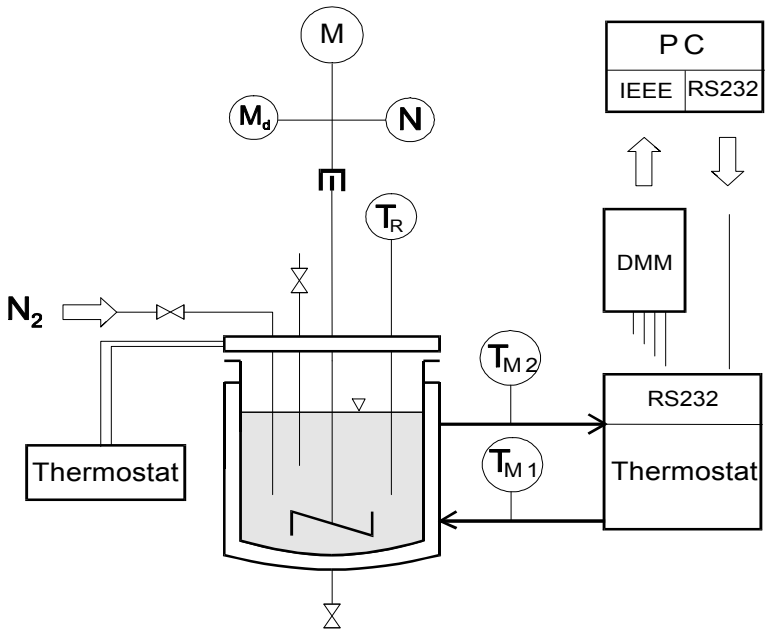


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Kalorimeteraufbaus

Das hier beschriebene Kalorimeter ist von Tietze [2, 3, 4, 5] aufgebaut worden und diente auch bei dieser Arbeit der Untersuchung der Temperaturschwingungskalorimetrie.

Der Reaktor ist ein $2l$-Druckreaktor (Rührgefäß Typ III) aus Edelstahl der Fa. Büchi, mit einem beheizbaren Mantelraum und einem Auslaßventil am Klöpperboden des Reaktors. Die mittlere Wanddicke beträgt $l = 5.3mm$, die Höhe der beheizbaren Fläche $H = 180mm$, der Innendurchmesser $D_i = 115mm$, so daß sich, unter Berücksichtigung der unbeheizbaren Fläche des Auslaßventiles von $A_{Ventil} = 1.4 \cdot 10^{-3}m^2$,

eine beheizbare Fläche von $A = 7.3 \cdot 10^{-2} m^2$ ergibt. Der Mantel hat eine Durchflußbreite von $\delta = 6.5mm$. Der Außendurchmesser des Reaktors beträgt $D_a = 142mm$ mit einer Wanddicke von $l_a = 2.2mm$. Der Reaktor ist aus Chrom-Nickel-Stahl Nr.1.4571 X10CrNiMoTi18/10 gefertigt [67]. Laut VDI-Wärmeatlas weist dieses Material eine Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{stahl} = 19\frac{W}{mK}$ bis $25\frac{W}{mK}$ bei 20 $^{\circ}C$ auf [68]. In [5] wird ein Wert von $21\frac{W}{mK}$ angesetzt.
Der Reaktor wird an ein Gestell mit einem beheizbaren Deckel montiert, welcher über fünf Bohrungen verfügt. In der zentralen Bohrung wird die Magnetkupplung des Rührers eingeschraubt. Zwei kleinere Bohrungen dienen als Aufnahme für den Temperaturfühler des Reaktorraumes und die Stickstoffbegasung. Eine weitere Bohrung ist mit einer Einspritzvorrichtung versehen, die durch ein Septum verschlossen ist. Die Einspritzvorrichtung kann abgeschraubt werden, so daß diese Bohrung auch der Aufnahme einer elektrischen Heizung dienen kann. Eine weitere Bohrung ist unbenutzt und verschlossen.
Der Reaktor ist mit durchsichtigen PVC-Platten, die am Reaktorgestell abnehmbar montiert sind, gegen Konvektion geschützt.
Der Rührer ist ein wandgängiger Paravisk der Fa. Fluid (Lörrach), der eine Kombination von Wendel- und Ankerrührer darstellt und sich besonders gut zum Homogenisieren viskoser Flüssigkeiten eignet. Der Rührer, mit einem Durchmesser von $d = 0.09m$, ist über eine Magnetkupplung, deren maximal übertragbares Drehmoment $M_d = 75Ncm$ beträgt, mit dem Rührmotor verbunden. Die Rührerdrehzahl kann stufenlos von $\frac{10}{min}$ bis $\frac{1600}{min}$ variiert werden. Das Nulldrehmoment von wässrigen Medien liegt bei $M_{d,0} = 0.3 - 0.4Ncm$. Das Reibdrehmoment der Magnetkupplung beträgt etwa $M_{d,reib} = 3Ncm$. Um das korrekte Drehmoment wiederzugeben, muß vom Meßwert $M_{d,mess}$ das Nulldrehmoment und das Anfangsdrehmoment $M_{d,1}$, in dem auch das Reibdrehmoment enthalten ist, abgezogen werden. so daß für die Berechnung folgende Gleichung benutzt wird.

$$M_d = M_{d,mess} - M_{d,0} - M_{d,1}$$

Sowohl Drehzahl als auch Drehmoment des Rührers werden im Meßrührer-System MR-D1 mit Hilfe des elektronischem Regelgerätes RE 162 E aufgenommen. Es ergeben sich folgende Kalibrierfunktionen:

$$\begin{aligned} N &= U \cdot 995 \\ M_d &= U \cdot 50 \end{aligned}$$

wobei U die Spannungsausgabe des Gerätes in $[V]$ bedeutet.
Für einen optischen Eindruck ist der Rührbehälter mit seinen Einbauten nach Angaben von Moritz [67] und nach aufgenommenen Maßen in Abbildung 3.2 dargestellt:

Um eine möglichst hohe Dynamik, also eine schnelle Änderung der Stellgröße Man-

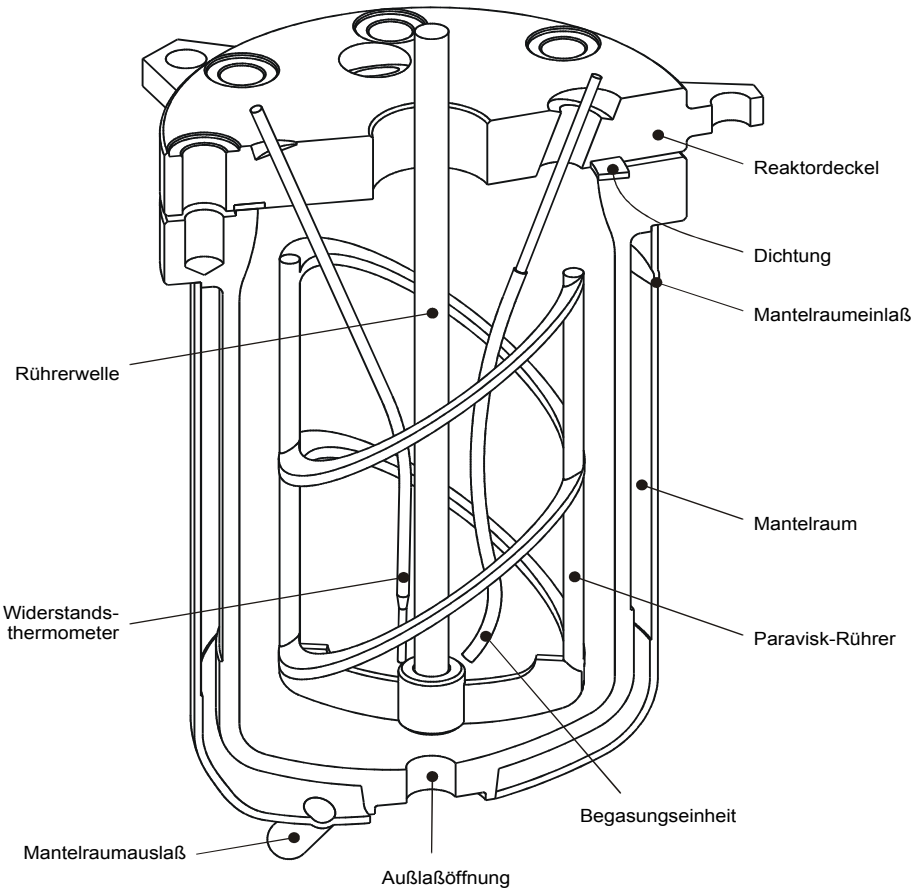


Abbildung 3.2: Darstellung des verwendeten Rührgefäßes mit Rührer, Thermofühler und Begasungsvorrichtung.

teltemperatur, zu ermöglichen wird der Unistat Tango der Fa. Huber zur Thermostatisierung des Mantelraumes eingesetzt, welcher über eine RS232-Schnittstelle direkt mit dem Meßrechner verbunden ist. Dieser Thermostat verzichtet auf ein Temperierbad. Stattdessen sind die Kühl- und Heizstrecke rohrförmig ausgelegt, wodurch das Volumen des Kühlmediums klein gehalten wird. Die Heizstrecke ist mit einer maximalen Leistung von $1600\,W$ und die Kühlstrecke mit $800\,W$ bei $20\,^{\circ}C$ ausgelegt. Die Pumpe des Thermostaten sorgt für einen schnellen Kühlmittelumlauf, der eine Förderleistung von $8.7\frac{l}{min}$ aufweist [5]. Mit diesem Thermostaten werden die Temperaturschwingungen der Manteltemperatur reguliert.
Der beheizbare Deckel wird von einem Badthermostaten der Fa. Julabo temperiert. Die Temperatur des Deckels wird auf $5\,^{\circ}C$ höher als die Reaktortemperatur eingestellt. Hier werden keine Schwingungen aufgeprägt, da die Beheizung des Deckels in erster Linie der Minimierung des Wärmeverlusttermes dient.
Die Reaktortemperatur sowie die Manteleingangs- und Ausgangstemperaturen werden mit Temperaturfühlern W-EYK(RZ) der Fa. Heraeus Sensor GmbH. (Hanau)

gemessen. Es handelt sich hierbei um gehülste PT-100 Widerstandsthermometer der Genauigkeitsklasse A nach DIN IEC 751 mit verjüngter Meßspitze. Die Ansprechzeit beträgt in Wasser bei 90 ˚C $\tau_{PT} = 1.3s$. Die Temperaturfühler wurden im Bad eines möglichst genauen Thermostaten dicht beieinander hängend kalibriert, wobei sich folgende Kalibrierfunktionen ergaben:

$$\begin{aligned} T_R &= -210.7038 + 1.774698 \cdot R + 0.003405638 \cdot R^2 \\ T_{M,ein} &= -210.1105 + 1.770384 \cdot R + 0.003417021 \cdot R^2 \\ T_{M,aus} &= -209.5073 + 1.757899 \cdot R + 0.003478903 \cdot R^2 \end{aligned}$$

R gibt den Widerstand der Temperaturfühler in [-] an.
Sämtliche analogen Meßgrößen ($T_R, T_{M,ein}, T_{M,aus}, N, M_d$) werden durch ein $6\frac{1}{2}$- stelliges Digitalmultimeter DMM2000 der Fa. Keithley Instrument aufgenommen, daß über einen Meßstellenumschalter die einzelnen Meßkanäle innerhalb einer Sekunde abtastet. Im Digitalmultimeter werden die analogen Meßgrößen digitalisiert und über einen IEEE-Bus zum Meßrechner weitergeleitet. Die Abtastzeit für die einzelnen Meßgrößen wurde zu $\Delta t = 4s$ gewählt.
Der Meßrechner ist ein Personalcomputer 486 DX2/66 mit $16MB$ RAM der Fa. Human Art GmbH (Berlin). Er ist mit der Meßerfassungssoftware TESTPOINT Version 1.1c der Fa. Keithley Instruments GmbH ausgestattet. TESTPOINT ermöglicht nicht nur eine Visualisierung der Meßdaten, sondern auch eine Regelung des Systems und eine Weiterverarbeitung der elektrisch eingehenden Signale (z.B. eine Umrechnung nach den Kalibrierfunktionen).
Die Regelung der Reaktortemperatur erfolgt in einer Kaskadenregelung mit einem PI-Führungsregler, der im Meßrechner programmiert ist, und einem P-Folgeregler, der im dynamischen Thermostaten realisiert ist. Der Führungsregler reagiert auf Abweichung der Reaktor-ist-Temperatur, welche mit einer gegebenen Reaktor-soll-Temperatur verglichen wird. Der Führungsregler ermittelt nun anhand einer Regelungsgleichung eine Mantel-soll-Temperatur, die über die RS232-Schnittstelle an den Thermostaten weitergegeben wird.

$$T_{M,soll} = K((T_{R,soll}(t) - T_R(t)) + \frac{1}{t_i}\int_0^t (T_{R,soll}(t) - T_R(t))dt) \tag{3.1}$$

Der Folgeregler (im Thermostaten) reagiert auf Abweichungen der Thermostattemperatur und heizt bzw. kühlt entsprechend.

$$P_{el,Thermostat} = K_{thermos}(T_{M,soll} - T_M)$$

Die Regelparameter des Führungsreglers sind der Verstärkungsfaktor K und die Nachstellzeit t_i, beide Parameter können im Meßerfassungsprogramm verändert wer-

den. Die Regelparameter des Folgereglers sind die maximalen Temperaturabweichungen von einer gegebenen Solltemperatur der Thermostattemperatur. Hier wurde den Angaben des Herstellers für $K_{thermos}$ gefolgt, so daß der Folgeregler insgesamt P-Verhalten aufweist.
Als Solltemperatur der Reaktortemperatur kann theoretisch jede beliebige Funktion vorgegeben werden. In dieser Arbeit wird als Solltemperatur eine Sinusfunktion eingestellt, deren Periode, Mittelwert und Amplitude im Meßerfassungsprogramm vorgegeben werden können.
Für den konstanten Volumenstrom im Mantelraum wird in [5] ein Wert von $0.145 l/s$ angegeben. Das Strömungsregime in den zum Reaktor führenden Rohren mit einem Innendurchmesser von $9.53 mm$ ist damit turbulent. Der angegebene Volumenstrom erscheint vergleichsweise hoch. Das Verhalten des Mantelraumes bei den unterschiedlichen Versuchen läßt aber darauf schließen, daß die Dynamik des Systems gut ist. Hierzu wird die Differenz der Mantelausgangs- und Manteleingangstemperatur herangezogen. Wie in Abbildung 3.3 sichtbar, reagiert die Differenz schnell auf eingetragene Heizleistungen. Nach einem kurzen Ausschlag der Temperaturdifferenz stellt sich ein konstanter Wert ein. Die Schwankungsbreite der Manteltemperatur-

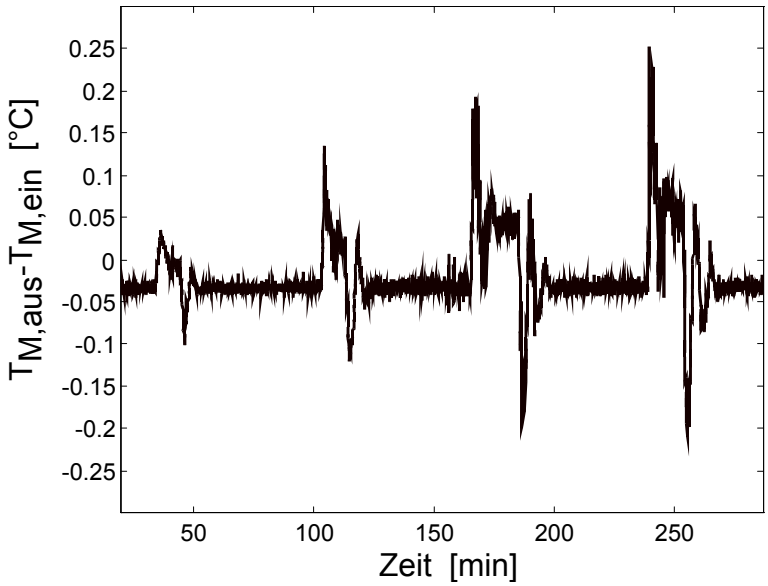


Abbildung 3.3: Differenz von Mantelaus- und Manteleintrittstemperatur für Heizleistungseinträge in das System MMA in Toluol nach Rezeptur II, ohne daß eine Reaktion stattfindet. Parameter: $T = 60\,^{\circ}C$, $K = 2.0$, $t_i = 900s$; Heizleistungseinträge: $18.66W$ von $34.21min$-$44.30min$ / $33.21W$ von $102.97min$-$112.93min$ / $48.22W$ von $164.99min$-$184.84min$ / $59.6W$ von $238.76min$-$253.37min$

differenz ist mit $\pm 0.02K$ gering. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß das Strömungsverhalten des Mantelraumes für die folgenden Untersuchungen nicht von Bedeutung ist.

3.2 Versuchsdurchführung und begleitende Analytik

3.2.1 Generelles Vorgehen bei Polyreaktionen

Der Reaktor wird mit Monomer und Lösungsmittel befüllt. Der Rührer wird auf eine Drehzahl von $160/min$ gestellt. Auf die freie Bohrung im Deckel wird ein Rückflußkühler aufgesetzt. Dann wird für $20 - 30min$ eine Stickstoffbegasung durchgeführt. Bei einem geringen Volumenstrom des Stickstoffes wird der Rückflußkühler entfernt und die Bohrung verschlossen. Nun wird der Mantelraum mittels eines Thermostaten auf die gewünschte Reaktorinnentemperatur erhitzt und der Deckel auf 5 °C oberhalb dieser Temperatur thermostatisiert. Sind die Temperaturen in Mantel- und Reaktorraum konstant, wird durch die Wahl der Schwingungsdauer und Amplitude der Reaktorsolltemperatur sowie der Regelparameter eine Sinusschwingung auf den Sollwert der Reaktorinnentemperatur gegeben. In der Praxis zeigte sich, daß die Schwingungen nach etwa 2-2$\frac{1}{2}$ Stunden stabilisiert sind. Wird die Polyreaktion früher eingeleitet, befindet sich das System noch nicht im Gleichgewicht und der Bezugspunkt, bzw. die Basislinie, ist nicht genau definiert. In Abbildung 3.4 sieht man, wie bei ungenügender Schwingungsstabilisierung die mittlere Manteltemperatur für eine Schwingungsdauer von $6min$ noch nicht den Sollwert von $50\,^{\circ}C$ erreicht hat. In den beiden anderen Messungen ist die Schwingung ausreichend stabilisiert. Nach

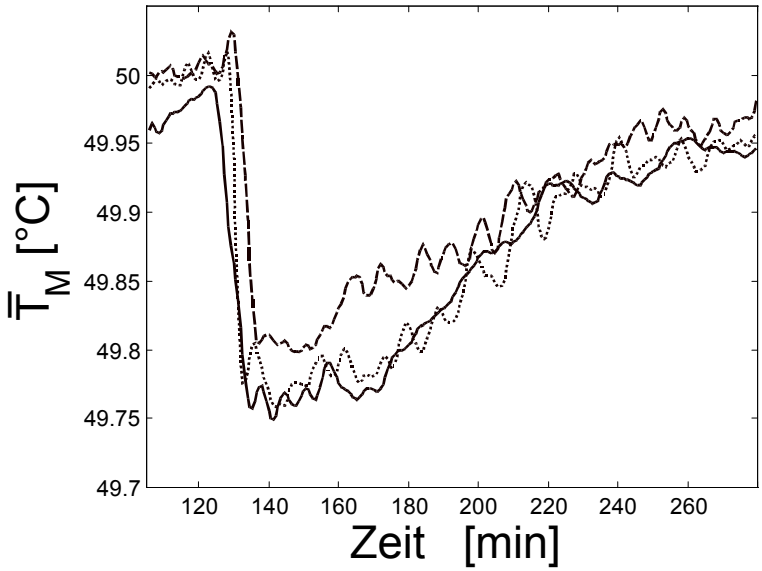


Abbildung 3.4: Mittlere Manteltemperatur der Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur I bei $50\,^{\circ}C$
—— $periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$
- - - $periode = 3min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$
..... $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5$

der Stabilisation der Schwingungen wird der Initiator im Lösungsmittel gelöst und auf den Mittelwert der Reaktortemperatur temperiert. Die Flüssigkeit wird auf eine Spritze gezogen, deren Spitze durch das Septum der Einspritzvorrichtung gestoßen wird, um möglichst tief in das Reaktionsvolumen einzutauchen. Die Injektion des gelösten Initiators soll zu dem Zeitpunkt erfolgen, an dem die Reaktortemperatur aufsteigend den Mittelwert ihres Sollwertes schneidet. Dadurch werden Störungen der Temperaturschwingungen durch den Beginn der chemischen Reaktion minimiert. Die chemische Reaktion wird so lange verfolgt, bis sich das Drehmoment etwa 2 Stunden lang auf einen konstanten Wert eingestellt hat. Dadurch wird die Basislinie nach Beenden der chemischen Reaktion definiert.
Nun kann der Reaktor entleert werden. Vor einer neuen Benutzung wird er dreimal mit destilliertem Wasser gespült, welches vorher auf 50 °C erwärmt wurde. Dadurch sollen sich Randbeläge lösen.

3.2.2 Generelles Vorgehen bei nichtreaktiven Systemen

Der Reaktor wird mit dem gewünschten Inhalt befüllt. Nun wird der Mantelraum mittels eines Thermostaten auf die gewünschte Reaktorinnentemperatur erhitzt und der Deckel auf 5 °C oberhalb dieser Temperatur thermostatisiert. Sind die Temperaturen in Mantel- und Reaktorraum konstant, wird durch die Wahl der Schwingungsdauer und Amplitude der Reaktorsolltemperatur sowie der Regelparameter eine Sinusschwingung auf den Sollwert der Reaktorinnentemperatur gegeben. Nach etwa 2-2$\frac{1}{2}$ Stunden werden entsprechende Versuche durchgeführt. Nach der Entleerung wird der Reaktor dreimal mit destilliertem Wasser gespült, welches vorher auf 50 °C erwärmt wurde. Die Versuche bestanden aus :

- Dauerschwingversuchen mit verschiedenen Schwingungsdauern über einen Zeitraum von 12-18 Stunden mit und ohne Eintrag einer elektrischen Heizleistung zum Langzeit- und Kurzzeitrauschen.
- dem Erhitzen und Abkühlen des Reaktorinhaltes mit Temperaturrampen, um die Wärmekapazität des Systems zu bestimmen.
- der Veränderung der Schwingungsamplitude und Schwingungsdauer, um deren Einfluß auf den gemessenen Wärmestrom und den Wärmedurchgangsfaktor zu ermitteln.

- dem Eintrag einer elektrischen Heizleistung unterschiedlicher Dauer und Höhe um die Wiedergabegenauigkeit des Wärmestromes und der Wärmemenge zu bestimmen.

- der Untersuchung des Wärmedurchgangswertes und der Wärmeströme sowie der Wärmemengen bei Reaktorfüllungen von $1.02l$, $1.54l$ und $1.82l$.

- dem Vergleich der Temperaturschwingungskalorimetrie mit der isothermen Wärmeflußkalorimetrie. Dazu wurden isotherme Wärmeflußversuche im selben Meßsystem mit identischen Regelparametern durchgeführt.

- dem Aufprägen eines Temperatursprunges in den Reaktorinnenraum durch den Mantelraum oder eine elektrische Heizleistung in das ungeregelte System, um die Zeitkonstante zu ermitteln.

3.2.3 Polymerisation von MMA in Toluol

MMA, Methylmethacrylat, ein Monomer der Molmasse $M_{MMA} = 100.12g/mol$, Fa. Roehm, wurde destilliert und in ebenfalls destilliertem Toluol mit ADVN, 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valeronitril), $M_{ADVN} = 239.01g/mol$, Fa. Wako, polymerisiert. Auf Grund bereits vorliegender experimenteller Erfahrungen im Institut für Technische Chemie und in Absprache mit Herr Prof. Dr. K.-H. Reichert wurde bewußt eine niedrige Monomerkonzentration gewählt, so daß ein geringer Viskositätsanstieg zu erwarten ist und die Volumenkontraktion während der Polymerisation vernachlässigt werden kann [69].
Die Lösungspolymerisation wurde in einem Reaktionsvolumen von $1.32l$ und bei einer Temperatur von $60\,^{\circ}C$ durchgeführt. $160.0 \pm 3.0g$ MMA wurde in $1000.0 \pm 10.0g$ Toluol gelöst und mit $16.0 \pm 0.05g$ ADVN versetzt.
Die spezifische Wärmekapazität von Toluol beträgt $c_{p,toluol} = 1.712J/gK$, von MMA $c_{p,mma} = 1.876J/gK$ und von PMMA (Polymethylmethacrylat), welches bei der Polyreaktion entsteht, $c_{p,pmma} = 1.420J/gK$. Das führt zu einer Wärmekapazität des Reaktionssystemes von $C_p = 2124.38J/K$.
Die Reaktionsenthalpie beträgt $-57000J/mol$ [29, 70, 71].
Mittels Gaschromatographie wurde aus den gezogenen Proben, welche zum Stoppen der Reaktion mit Hydrochinon versetzt wurden, die Peakflächen des Toluols und des MMAs ermittelt. Aus den Flächenanteilen und der Anfangskonzentration des MMAs konnte dann der zum Zeitpunkt der Probennahme erfolgte Umsatz des MMAs bestimmt werden. Zur Verifikation des Ergebnisses wurde jede Probe dreimal gaschromatographisch untersucht.

Die Viskosität ändert sich während der Polymerisation nur unwesentlich. Zu Beginn der Polymerisation liegt sie bei $0.42mPas$ und am Ende der Polymerisation bei etwa $1mPas$ [70]. Dies spiegelt sich auch im aufgenommenen Drehmoment wieder, welches während der Polymerisation um $1Ncm$ ansteigt.

3.2.4 Polymerisation von MADAM in Wasser

MADAM, Methacryloyl-oxyethyl-trimethyl-ammonium-chlorid, ist ein wasserlösliches ionisches Monomer der Molmasse $M_{MADAM} = 207.75g/mol$, Fa. Elf Atochem. Die Polymerisation wird mit dem ebenfalls wasserlöslichen AIBA bzw. V50,

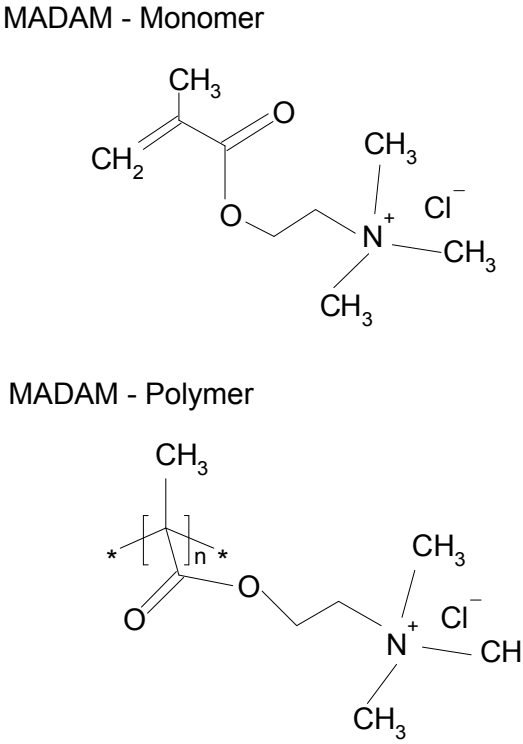


Abbildung 3.5: Strukturformel des MADAM-Monomeren und Polymeren

2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, $M_{AIBA} = 271.19g/mol$, Firma Wako als Initiator in Wasser durchgeführt. Die Lösungspolymerisationen wurden bei $50\,^{\circ}C$, $60\,^{\circ}C$ und $70\,^{\circ}C$ in einem Reaktionsvolumen von $1.49l$ durchgeführt, wobei folgende Einwaagen benutzt wurden:

Rezeptur	Monomer-einwaage [g]	Initiator-einwaage [g]	Wasser-einwaage [g]	C_p [J/K]
I	150.0	1.0	1350.0	6048.30
II	296.0	1.0	1210.0	5845.96
III	597.0	4.0	900.0	5339.31

Tabelle 3.1: Rezepturen für die Polymerisation von MADAM in Wasser mit AIBA als Initiator in einem Reaktionsvolumen von $1.49l$.

Die spezifische Wärmekapazität von Wasser beträgt $c_{p,wasser} = 4.188 J/gK$ [68] und von MADAM $c_{p,madam} = 2.630 J/gK$, die Wärmekapazitäten der Reaktionssysteme sind obiger Tabelle zu entnehmen.
Die Reaktionsenthalpie beträgt $-\Delta H_R = -53200 J/mol$ [72]. Mittels Fällung des Polymers und anschließender Titration der Lösung kann die Menge an nicht polymerisiertem MADAM bestimmt werden, woraus sich der Umsatz berechnen läßt. Die gezogene Probe wird zunächst mit Hydrochinon versetzt, um die Polymerisation zu stoppen. Dann wird eine definierte Probenmenge unter Rühren in Aceton gespritzt, wo das Polymere ausfällt. Die Flüssigkeit wird dann mit einer Nutsche, die Öffnungen von $4 \cdot 10^{-7} mm$ besitzt, abgenutscht. Die Flüssigkeit wird jetzt mit Silbernitrat bis zum Umschlagspunkt des elektrischen Potentials titriert. Dabei findet folgende Reaktion statt:

$$Ag^+NO_3^- + Cl^- \longrightarrow AgCl \downarrow + NO_3^- \quad .$$

Am Umschlagspunkt wird das bis zu diesem Zeitpunkt eintitrierte Silbernitratvolumen V_{AgNO} notiert. Der Umsatz berechnet sich aus der zu Polymerisationsbeginn eingesetzten Molzahl n_0, dem Reaktionsvolumen V_R, dem zur Fällung angesetzten Probenvolumen V_p des zutitriertem Silbernitratvolumens und der molaren Konzentration der Silbernitratlösung $c_{AgNO} = 0.048 mol/l$ nach:

$$X = 1 - \frac{V_{AgNO} \cdot c_{AgNO} \cdot V_R}{n_0 \cdot V_p} \quad .$$

Bei dieser Umsatzberechnung wird vorausgesetzt, daß keine zusätzlichen Chlorionen ins System eingetragen werden. Damit sind alle Chlorionen eindeutig dem Monomer zuzuordnen.
Dazu wurden Vorversuche mit einem bekannten Anteil von Monomerem und Polymerem im verwendeten Lösungsmittel mit identischer Durchführung vorgenommen. Dabei stellte sich heraus, daß die eingewogenen Anteile von Monomer und Polymer

mit dieser Art der Auswertung verläßlich ermittelt werden konnten.
Die Viskosität vor der Polymerisation ist für alle Rezepturen etwa $1mPas$. Nach der Polymerisation beträgt die Viskosität $40mPas$ für Rezeptur I, für Rezeptur II etwa $3Pas$ und für Rezeptur III etwa $4Pas$. Dies spiegelt sich auch im Drehmoment wieder, welches von $3Ncm$ vor der Polymerisation auf einen Wert von $7Ncm$ für Rezeptur I, auf $40Ncm$ für Rezeptur II und auf $45Ncm$ für Rezeptur III steigt.

3.2.5 Versuche mit nichtreaktiven Reaktorfüllungen

Bei den folgenden nichtreaktiven Systemen sind Charakterisierungen der Systeme hinsichtlich ihrer Viskosität durchgeführt worden, um eine spätere Bewertung der Ergebnisse durchführen zu können.
Die Viskositätsmessungen wurden mit dem Rotationsviskosimeter Rheomat 115 der Fa.Contraves durchgeführt.
In allen Systemen konnte in unabhängigen Rührkesselaufbauten mit dem hier eingesetzten Rührer keine wesentliche Trombenbildung beobachtet werden.
Die Berechnung der Reynoldszahl befindet sich im Anhang.

Wasser: $1.5l$ entionisiertes Wasser einer Molmasse von $M_{Wasser} = 18.0g/mol$, einer Dichte von $\rho_{Wasser} = 998.3g/l$ und einer spezifischen Wärmekapazität von $c_{p,20°C} = 4.188J/gK$ wird in den Reaktor gefüllt. Wasser ist ein Newton-Fluid mit einer dynamischen Viskosität von $1.0mPas$ bei 20 ˚C und von $0.55mPas$ bei 50 ˚C[68]. Für den vorliegenden Rührkesselreaktor mit Rührer ergeben sich bei Drehzahlen größer als 30/min Reynoldszahlen größer als 4000. Laut einer vorliegenden Rührleistungscharakteristik dieses Aufbaus in [5] ist bei einer Reynoldszahl größer als 1000 der turbulente Bereich eingestellt. Damit kann bei den verwendeten Drehzahlen von einer turbulenten Durchmischung ausgegangen werden.

Metylan in Wasser: 9.99g Metylan werden in $1.43l$ entionisiertem Wasser gelöst und in den Reaktor gefüllt. Metylan ist Methylzellulose der Fa. Henkel KGaA Düsseldorf (Metylan normal, Tapetenkleister für Papiertapeten). Die Wärmekapazität der gesamten Mischung wurde der Wärmekapazität von Wasser gleichgesetzt. Die Lösung verhält sich strukturviskos, wie in Abbildung 3.6 sichtbar ist. Für eine in den Versuchen verwendete Temperatur von $60\,˚C$ beträgt die dynamische Viskosität etwa $35mPas$ bei einer Drehzahl von $160/min$. Die Reynoldszahl liegt bei Drehzahlen von $30/min$ bis $220/min$ im Bereich von 90 bis 850. Damit ist der hier betrachtete Strömungszustand bei Drehzahlen bis $120/min$ laminar und bei größeren Drehzahlen im Übergangsbereich von laminarer Strömung zu turbulenter Strömung.

Polyarcrylsäure in Wasser: Hier wurde $1.5l$ eines Polymerisates aus $152g$ Acrylsäure in $1350g$ entionisiertem Wasser mit $3g$ AIBA aus Versuchen einer Diplomarbeit [73] verwendet. Die Wärmekapazität der gesamten Mischung wurde der von Wasser gleichgesetzt. Die Lösung verhält sich strukturviskos, wie in Abbildung 3.7 sichtbar ist. Für eine in den Versuchen verwendete Temperatur von $60\,^{\circ}C$ beträgt die dynamische Viskosität etwa $60mPas$ bei einer Drehzahl von $160/min$. Die Reynoldszahl liegt bei Drehzahlen von $30/min$ bis $220/min$ im Bereich von 140 bis 480. Damit ist der hier betrachtete Strömungszustand laminar.

Toluol: $1.5l$ destilliertes Toluol $M_{Toluol} = 100.12g/mol$ mit der Dichte von $\rho_{Toluol} = 867.0g/l$ und einer spezifischen Wärmekapazität von $c_{p,20^{\circ}C} = 1.876J/gK$ wird in den Reaktor gefüllt. Toluol ist ein Newton-Fluid mit einer dynamischen Viskosität von $0.5mPas$ bei 30 °C und von $0.42mPas$ bei 50 °C[68]. Über einen Drehzahlbereich von $30/min$ bis $220/min$ berechnen sich Reynoldszahlen von 6600 bis 49000. Das Strömungsverhalten der Flüssigkeit im Reaktor ist im turbulenten Bereich.

Polystyrol in Toluol: 69.99g Polystyrol der Fa. Carl Roth GmbH&Co. werden in $1.51l$ destilliertem Toluol gelöst. Die Wärmekapazität der Mischung wurde zur Wärmekapazität von Toluol angenommen. Aufgrund der Meßgrenzen des Viskosimeters konnte im hier verwendeten Strömungsbereich bei einer Temperatur von $60\,^{\circ}C$ eine dynamische Viskosität von $7mPas$ ermittelt werden, wobei über das Strukturverhalten keine definierte Aussage getroffen werden konnte.
Um sicherzugehen, daß die ermittelten Viskositäten sich nicht bereits im Meßfehlerbereich des Rotationsviskosimeters befinden, wurde die Ruhescherviskosität von Polystyrol in Toluol mit folgender Formel nachgerechnet:

$$\eta_0 = 4.81 \cdot 10^{-3} \cdot c \cdot M_w^{0.736} + 1.685 \cdot 10^{-5} \cdot c^2 \cdot M_w^{1.472} + 5.579 \cdot 10^{-13} \cdot c^{4.55} \cdot M_w^{3.55} + 0.558$$

Dies ist eine empirische Formel wobei das Gewichtsmittel der Molmassenverteilung M_w in $[g/mol]$, die Konzentration des Polystyrols c in $[g/cm^3]$ und die Ruhescherviskosität in $[mPas]$ angegeben wird [74]. Laut Herstellerangaben weist dieses Polystyrol ein Gewichtsmittel von $320000g/mol$ auf [75]. Die aus den Einwaagen berechnete Konzentration beträgt $0.04632g/cm^3$ und die damit berechnete Ruhescherviskosität $24.22mPas$. In [74] zeigt sich, daß Polystyrol in Toluol bei dem hier vorliegenden Gewichtsmittel und einer Temperatur von $25\,^{\circ}C$ Newtonsches Fließverhalten aufweist. Die Ruhescherviskosität entspricht damit der Viskosität des Mediums. Über einen Drehzahlbereich von $30/min$ bis $220/min$ berechnet man Reynoldszahlen von 145 bis 1000. Das Strömungsverhältnis im Reaktor ist im Übergangsbereich von laminar

zu turbulent.

Im Sinne der Rührtechnik sind sämtliche hier verwendeten Fluide niederviskos [76]. Zur besseren Unterscheidung wird im folgenden der Terminus benutzt:
niedrige Viskosität: für Wasser, Toluol, Polymerisation von MMA in Toluol
hohe Viskosität: für alle anderen Systeme

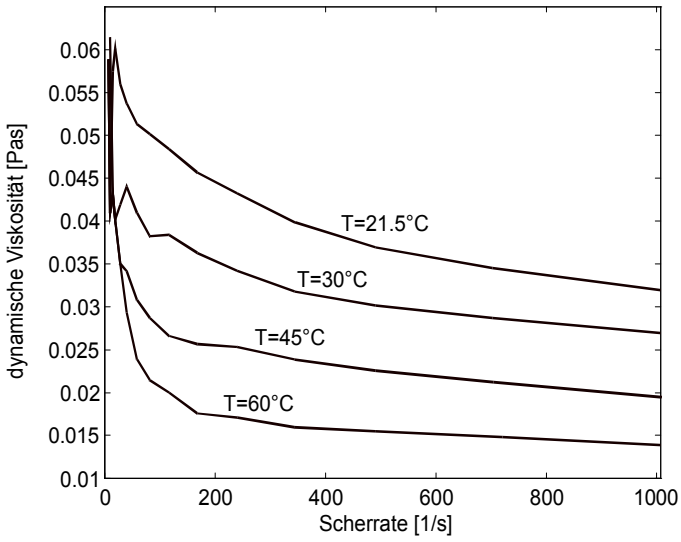


Abbildung 3.6: Viskositätsverlauf über der Scherrate für Metylan in Wasser bei verschiedenen Temperaturen

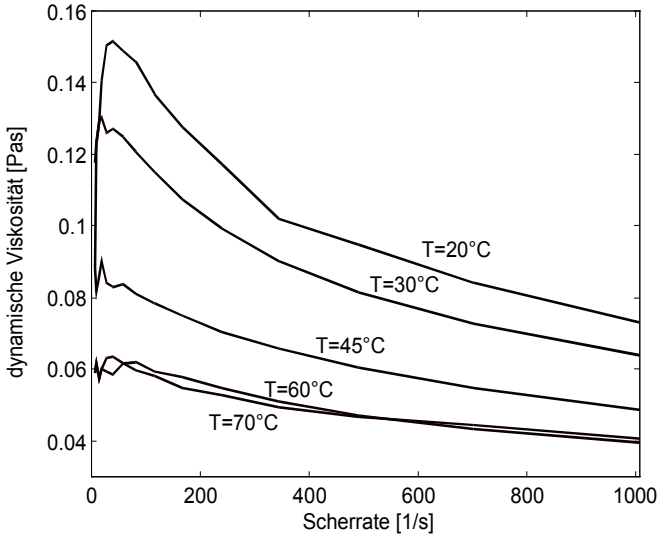


Abbildung 3.7: Viskositätsverlauf über der Scherrate für Polyacrylsäure in Wasser bei verschiedenen Temperaturen

Kapitel 4

Die Methode der Temperaturschwingungskalorimetrie

Die Temperaturschwingungskalorimetrie ist eine isotherme Wärmeflußmethode (siehe Abschnitt 2.5).
Zunächst soll die Methode, wie sie von Carloff [1] entwickelt wurde beschrieben werden und dann auf die weiterführenden Arbeiten von Tietze [2, 3, 4, 5] eingegangen werden.

4.1 Die Methode von Carloff

Das Ziel war es, den Wärmedurchgangsfaktor unabhängig vom chemischen Reaktionswärmestrom zu bestimmen. Dazu sollten entweder in der Reaktionsmasse selbst oder im Mantelraum sinusförmige Temperaturschwingungen aufgeprägt werden. Die jeweils andere Temperatur, die durch die Regelung so gehalten wird, daß Isothermie im Reaktorraum besteht, wird benutzt um den Wärmedurchgangsfaktor zu bestimmen.
The concept of evaluation is based on the assumption that the overall conductive heat flow may be subdivided into a slowly changing part representing the heat of reaction as well as the heat transfer and an oscillating part representing the heat transfer alone [1]. Das bedeutet, daß der konduktive Wärmestrom in einen sich zeitlich langsam ändernden Term und in einen sich zeitlich schnell ändernden Term trennbar ist. Der sich langsam ändernden Teil repräsentiert die chemische Reaktionswärme und den Wärmedurchgang durch Konduktion. Der sich schnell ändernden Teil repräsentiert nur den Wärmedurchgang. Das führt dazu, daß die Mittelwerte der Temperaturschwingungen zur Auswertung der Wärmebilanzgleichung, also zur Ermittlung des chemischen Wärmestromes herangezogen werden. Die schwingenden

Anteile der Temperaturen machen eine Aussage über den Wärmedurchgang. Diese Wechselanteile der Reaktortemperatur (schwingende Anteile) sind gegenüber einem idealen Sinus mit einer Amplitude δT und einer Phasenverschiebung φ belegt. Die Annahme ist nun, daß die Amplitude und Phasenverschiebung einen eindeutigen Zusammenhang mit dem Wärmedurchgangsfaktor aufweisen.
Die Periode der Temperaturschwingungen wurde klein im Vergleich zur Änderung des chemischen Wärmestromes gewählt. Unter der Annahme, daß die Isothermie durch die Temperaturschwingungen nicht zu sehr gestört wird, ist der chemische Reaktionswärmestrom während einer Schwingungsperiode konstant. Alle nicht oszillierenden Terme in den Gleichungen (2.1) und (2.2) werden durch die Multiplikation der Gleichung mit einer Sinusfunktion und anschließender Integration über eine Periode eliminiert, wie die folgenden Gleichungen zeigen:

$$\int_0^{2\pi} \sin(\omega t + \beta) \cdot C_p \cdot \frac{dT_R}{dt} \cdot d(\omega t) =$$

$$\int_0^{2\pi} \sin(\omega t + \beta) \cdot k_w A \cdot (T_M - T_R) \cdot d(\omega t) + \int_0^{2\pi} \sin(\omega t + \beta) \cdot \dot{Q}_{chem} \cdot d(\omega t)$$

$$+ \int_0^{2\pi} \sin(\omega t + \beta) \cdot P_{ruehr} \cdot d(\omega t) + \int_0^{2\pi} \sin(\omega t + \beta) \cdot \dot{Q}_{verlust} \cdot d(\omega t)$$

$$+ \int_0^{2\pi} \sin(\omega t + \beta) \cdot P_{el} \cdot d(\omega t) \quad . \tag{4.1}$$

Die Integration der Sinusschwingung über eine Schwingungsdauer ergibt:

$$\int_0^{2\pi} \sin(\omega t + \beta) \cdot d(\omega t) = 0 \quad . \tag{4.2}$$

Nun werden alle Terme, welche als konstant über eine Schwingungsdauer angenommen werden vor das Integral gezogen, d.h. alle Terme mit Ausnahme der Temperaturen und der elektrischen Heizleistung. Ferner wird angenommen, daß die sinusförmige Heizleistung der Form:

$$P_{el} = P_0 \cdot (1 + \sin(\omega t)) \tag{4.3}$$

die Temperaturschwingungen induziert. Dabei ist $\omega = \frac{2\pi}{Periodendauer}$ die Kreisfrequenz der Schwingungen.
Mit allen bisher getroffenen Annahmen ergibt sich aus den Gleichungen (4.2) und (4.3) für den Wärmedurchgangsfaktor folgende Form:

$$k_w A = \frac{C_p \int_0^{2\pi} \sin(\omega t + \beta) \cdot \frac{dT_R}{dt} \cdot d(\omega t) - P_0 \pi \cos(\beta)}{\int_0^{2\pi} \sin(\omega t + \beta) \cdot (T_M - T_R) \cdot d(\omega t)} \tag{4.4}$$

Da die Meßwerte der Reaktortemperatur verrauscht sein können, ist die Berechnung

des Temperaturgradienten $\frac{dT_R}{dt}$ problematisch. Hier schlägt Carloff einen Vorgang, den er *Faltung des Akkumulationstermes* nennt, vor und gelangt so zu der Form:

$$k_w A = \frac{-C_p \int_0^{2\pi} \cos(\omega t + \beta) \cdot dT_R \cdot d(\omega t) - P_0 \pi \cos(\beta)}{\int_0^{2\pi} \sin(\omega t + \beta) \cdot (T_M - T_R) \cdot d(\omega t)} \quad . \tag{4.5}$$

Die Phase β ist sensitiv und muß derart gewählt werden, daß Nenner und Zähler der Gleichung (4.5) keinem Vorzeichenwechsel während der Berechnung unterliegen [1]. Die Phasenverschiebung der Reaktortemperatur φ gegenüber der oszillierenden elektrischen Heizung und die Amplitude δT der Temperaturschwingung für Mantel und Reaktor werden nach der harmonischen Analyse mit Abbruch nach dem ersten Term wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} \varphi &= \arctan(\frac{u_c}{u_s}) \\ \delta T &= \sqrt{u_c^2 + u_s^2} \\ u_s &= \frac{1}{\pi} \cdot \int_0^{2\pi} T(t) \cdot \sin(\omega t) \cdot d(\omega t) \\ u_c &= \frac{1}{\pi} \cdot \int_0^{2\pi} T(t) \cdot \cos(\omega t) \cdot d(\omega t) \end{aligned} \tag{4.6}$$

Für die Auswertung der Meßdaten wurde zunächst der $k_w A$-Wert nach Gleichung (4.5) berechnet. Anschließend wurde der chemische Wärmestrom nach Gleichung (2.2) für die über eine Periode gemittelten Temperaturen sowie den gemittelten Akkumulationsterm erstellt.
Die dann nach:

$$X = \frac{\int_0^t \dot{Q}_{chem}(t) \cdot dt}{Q_{chem,\sum}} = \frac{\int_0^t \dot{Q}_{chem}(t) \cdot dt}{n_0 \cdot (-\Delta H_R)} \tag{4.7}$$

ermittelten Umsätze stimmen gut mit aus Dichtemessungen separat erhaltenen Ergebnissen überein [1].
Trotz dieses positiven Ergebnisses ist der hier eingeschlagene Weg nicht völlig unproblematisch. So wird zur Ermittlung des $k_w A$-Wertes nach Gleichung (4.5) wird ein β-Faktor benutzt, der empirisch gewählt werden muß. Weiterhin gehen die Phasenverschiebung φ und die Amplitude δT in die Auswertung nicht ein, was aber konzeptionsgemäß möglich sein sollte.
Die hier durchgeführte Multiplikation der Wärmebilanz mit der Sinusfunktion $\sin(\omega t + \beta)$ (Gleichung (4.1)) ist für die Auswertung nicht ohne Konsequenz, da dadurch empirische Elemente in Form des β-Faktors in die Wärmebilanz eingeführt werden, die zudem oszillieren. Rein rechnerisch kann dadurch die Oszillation der

Reaktor- und Manteltemperatur unterdrückt werden, so daß eigentlich eine Auswertung des k_wA-Wertes nach Gleichung (2.6) stattfindet. Dann würde die Methode in die isotherme Wärmeflußmethode übergehen. Die Methode entspricht im wesentlichen einer stetigen Kalibrierung mit einer oszillierenden Eichheizung. Hieraus folgt unmittelbar die Motivation zu einer Weiterentwicklung der Methode.

4.2 Die Methode von Tietze

Da die Erzeugung von sinusförmigen Temperaturschwingungen mittels eines elektrischen Heizstabes umständlich ist und der Heizstab im Reaktionsverlauf verkrusten kann, wurde eine andere Möglichkeit der Oszillationserzeugung gewählt.
Nunmehr wurde dem Sollwert der Reaktorinnentemperatur, der ja in der isothermen Kalorimetrie üblicherweise einen konstanten Wert annimmt, eine Sinusschwingung aufgeprägt. Da auf Grund der Regelung der Reaktorinnentemperatur die Manteltemperatur über einen Thermostaten beeinflußt wird, beginnt zunächst die Manteltemperatur zu schwingen. Durch den konduktiven Wärmedurchgang beginnt die Reaktortemperatur phasenversetzt ebenfalls zu schwingen.
Für die Reaktortemperatur T_R und die Manteltemperatur T_M werden folgende Ansätze gemacht:

$$T_M = \bar{T}_M + \delta T_M \cdot e^{i\omega t} = \bar{T}_M + \tilde{T}_M \tag{4.8}$$

$$T_R = \bar{T}_R + \delta T_R \cdot e^{i(\omega t+\varphi)} = \bar{T}_R + \tilde{T}_R \ . \tag{4.9}$$

Dabei wird die Temperatur in einen Gleichanteil $\bar{T}$ und einen Wechselanteil $\tilde{T}$ zerlegt. Es gilt weiterhin:

$$\tilde{T}_M = \delta T_M \cdot e^{i\omega t} = \delta T_M \cdot (\cos(\omega t) + i \cdot \sin(\omega t)) \tag{4.10}$$

$$\tilde{T}_R = \delta T_R \cdot e^{i(\omega t+\varphi)} = \delta T_R \cdot (\cos(\omega t + \varphi) + i \cdot \sin(\omega t + \varphi)) \ . \tag{4.11}$$

Dann ergibt sich nach Einsetzen der Ansätze (4.8) und (4.9) in die Wärmebilanz nach (2.1), sowie einer Taylor Entwicklung für den chemischen Wärmestrom mit Abbruch nach dem ersten Glied:

$$
\begin{aligned}
C_p\frac{d\bar{T}_R}{dt} + C_p\frac{d\delta T_R \cdot e^{i(\omega t+\varphi)}}{dt} = \\
& k_w A \cdot (\bar{T}_M - \bar{T}_R) + k_w A \cdot (\delta T_M \cdot e^{i\omega t} - \delta T_R \cdot e^{i(\omega t+\varphi)}) \\
& +\dot{Q}_{chem}(\bar{T}_R) + \frac{E}{\mathcal{R}\bar{T}_R^2} \cdot \dot{Q}_{chem}(\bar{T}_R) \cdot \delta T_R \cdot e^{i(\omega t+\varphi)} \\
& +\bar{P}_{ruehr} + \tilde{P}_{ruehr} + \bar{\dot{Q}}_{verlust} + \tilde{\dot{Q}}_{verlust} \quad . \qquad (4.12)
\end{aligned}
$$

Wird von Gleichung (4.12) die Wärmebilanzgleichung der Gleichanteile (2.1) abgezogen, bleiben nur noch die Wechselanteile übrig und es ergibt sich nach Ausführen der Ableitung und Kürzen des Terms $e^{i\omega t}$ folgende Form:

$$
i\omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot e^{i\varphi} = k_w A \cdot (\delta T_M - \delta T_R \cdot e^{i\varphi}) + \frac{E}{\mathcal{R}\bar{T}_R^2} \cdot \dot{Q}_{chem}(\bar{T}_R) \cdot \delta T_R \cdot e^{i(\omega t+\varphi)} \quad . \qquad (4.13)
$$

Um den $k_w A$-Wert zu berechnen, wird die Gleichung (4.13) in einen realen und einen imaginären Teil aufgespalten. Unter zusätzlicher Benutzung der Gleichungen (4.10) und (4.11), sowie einigen Umformungen ergibt sich für den realen Teil der Gleichung (4.13):

$$
k_w A = \frac{-\omega C_p \delta T_R \sin\varphi - \frac{E}{\mathcal{R}\bar{T}_R^2}\dot{Q}_{chem}\delta T_R \cos\varphi}{\delta T_M - \delta T_R \cos\varphi} \qquad (4.14)
$$

sowie für den imaginären Teil:

$$
k_w A = \frac{-\omega C_p}{\tan\varphi} + \frac{E}{\mathcal{R}\bar{T}_R^2}\dot{Q}_{chem} \quad . \qquad (4.15)
$$

Die Methode der Temperaturschwingungskalorimetrie beruht konzeptionell auf der Annahme einer nahezu von der Reaktionsleistung unbeeinflußten Beobachtung des Wärmedurchganges bei der reinen Auswertung der Schwingungen. Geht man deshalb davon aus, daß $\dot{Q}_{chem}(\tilde{T})$ sehr klein ist, darf der zweite Term der Gleichungen (4.14) und (4.15) zunächst vernachlässigt werden [5].
Daraus folgend ergibt sich aus den Gleichungen (4.14) und (4.15) für den realen Teil der Gleichung (4.13):

$$
k_w A = -\frac{\omega C_p \delta T_R \sin\varphi}{\delta T_M - \delta T_R \cos\varphi} \qquad (4.16)
$$

sowie für den imaginären Teil:

$$
k_w A = -\frac{\omega C_p}{\tan\varphi} \quad . \qquad (4.17)
$$

Beide k_wA-Werte müssen nach diesem Ansatz identisch sein. Aus der Gleichsetzung von (4.16) und (4.17) ergibt sich eine Darstellung der Phasenverschiebung φ aus den Schwingungsamplituden der Reaktor- und Manteltemperatur

$$\cos\varphi = \frac{\delta T_R}{\delta T_M} \tag{4.18}$$

Diese Beziehung wird in Gleichung (4.17) eingesetzt:

$$k_wA = -\frac{\omega C_p}{\tan(\arccos(\frac{\delta T_R}{\delta T_M}))} = -\frac{\omega C_p}{\sqrt{1-(\frac{\delta T_R}{\delta T_M})^2}} \cdot \frac{\delta T_R}{\delta T_M} \tag{4.19}$$

Der reale Term (Gleichung (4.16)) hat sich bei der numerischen Auswertung als stark verrauscht herausgestellt.
Bei näherer Betrachtung muß für den Winkel φ sowohl Bedingung (4.17) als auch die Bedingung $sin\varphi = \pm\sqrt{1-cos^2\varphi}$ eingehalten werden. Es wird nun eine Fallunterscheidung vorgenommen. Für den Fall eines positiven Wertes von φ ist der k_wA-Wert negativ. Bei einem negativen Wert von φ ist der k_wA-Wert positiv. Auf Grund der Definition der Phasenverschiebung in der Form $sin(\omega t+\varphi)$ für die Reaktortemperatur, muß φ negativ sein. Das Auswertungsprogramm sieht eine derartige Fallunterscheidung nicht vor. Daher wird im weiteren nur der Betrag von Gleichung (4.19) weiterdiskutiert.
Bei dieser Art der Herleitung des k_wA-Wertes wird davon ausgegangen, daß sich dieser Wert durch eine reelle Zahl darstellen läßt. Die Lösung der Gleichung (4.13), bei der die Gleichheit zweier komplexer Zahlen gefordert ist, führt dann zu der Bedingung in Gleichung (4.18). Die Gleichheit der Amplitudenverhältnisse mit dem Cosinus des Phasenwinkels oder der Phasendifferenz ist keine Trivialität, da sie voraussetzt, daß Phasenverschub und Amplitudenänderung den gleichen physikalischen Effekt beschreiben.
Da die Temperaturen nach der Messung in ihre Gleich- und Wechselanteile zerlegt werden müssen, ist eine entsprechende Datenverarbeitung notwendig. Hierzu wurde eine Fourierreihe mit Abbruch nach dem ersten Glied benutzt:

$$f(\omega t) = a_0 + a_1\cos(\omega t) + b_1\sin(\omega t) \quad . \tag{4.20}$$

Wobei $f(\omega t)$ die Darstellung der Temperatur in der nach Mittelwert, Phase und Amplitude zerlegten Form ist. Nach Fourier berechnen sich die Koeffizienten der trigonometrischen Funktionen folgendermaßen:

$$a_0 \;=\; \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f(t)d\omega t \tag{4.21}$$

$$a_1 = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f(t)\cos(\omega t)d\omega t \tag{4.22}$$

$$b_1 = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f(t)\sin(\omega t)d\omega t \tag{4.23}$$

wobei hier die Temperaturen der Einfachheit halber wie folgt angesetzt wurden:

$$T_R = \bar{T}_R + \delta T_R \sin(\omega t + \varphi) \tag{4.24}$$

$$T_M = \bar{T}_M + \delta T_M \sin(\omega t) \ . \tag{4.25}$$

Laut Tietze können dann die Koeffizienten folgendermaßen ermittelt werden:

$$a_{0,R} = \tfrac{1}{2\pi}(\textstyle\int_0^{2\pi} \bar{T}_R(t)d\omega t + \int_0^{2\pi} \delta T_R \sin(\omega t + \varphi)d\omega t) = \bar{T}_R(t^*) \tag{4.26}$$

$$a_{0,M} = \tfrac{1}{2\pi}(\textstyle\int_0^{2\pi} \bar{T}_M(t)d\omega t + \int_0^{2\pi} \delta T_M \sin(\omega t)d\omega t) = \bar{T}_M(t^*) \ . \tag{4.27}$$

Hier werden die über eine Periode gemittelten Werte auf die Mitte des Auswertungsintervalls $\bar{T}_M(t^*)$ bzw. $\bar{T}_R(t^*)$, also der Periode, übertragen. Das Periodenfenster wird während der Auswertung, bzw. der Zerlegung der Temperaturschwingungen, kontinuierlich vom Meßpunkt t^* zum Meßpunkt t^*_{+1} geführt, bei dem ebenfalls eine Mittelung nach den Gleichungen (4.26) und (4.27) erfolgt. Der Gleichanteil $\bar{T} = a_0$ berechnet sich um so genauer je geringer dessen Änderungen sind.
Nach einigen Umformungen ergibt sich ferner:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{\pi\delta T_M}\int_0^{2\pi} \bar{T}_R \delta T_M \cos(\omega t)d(\omega t) \\ &\quad + \frac{1}{\pi\delta T_M}\int_0^{2\pi} \delta T_R \sin(\omega t + \varphi)\cdot \delta T_M \cos(\omega t)d(\omega t) \\ &= \delta T_R \cdot \sin\varphi \end{aligned} \tag{4.28}$$

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{\pi\delta T_M}\int_0^{2\pi} \bar{T}_R \delta T_M \sin(\omega t)d(\omega t) \\ &\quad + \frac{1}{\pi\delta T_M}\int_0^{2\pi} \delta T_R \sin(\omega t + \varphi)\cdot \delta T_M \sin(\omega t)d(\omega t) \\ &= \delta T_R \cdot \cos\varphi \ . \end{aligned} \tag{4.29}$$

Nun wird angenommen, daß $\bar{T}_R = const$ über eine Periode erfüllt ist. Dann vereinfachen sich die Gleichungen (4.28) und (4.29) zu:

$$\begin{aligned} a_1\pi\delta T_M &= \delta T_R \cdot \delta T_M \cdot \pi \cdot \sin\varphi \\ &= \int_0^{2\pi} \delta T_R \sin(\omega t + \varphi)\delta T_M \cos(\omega t)d(\omega t) \end{aligned} \tag{4.30}$$

$$\begin{aligned} b_1\pi\delta T_M &= \delta T_R \cdot \delta T_M \cdot \pi \cdot \cos\varphi \\ &= \int_0^{2\pi} \delta T_R \sin(\omega t + \varphi)\delta T_M \sin(\omega t)d(\omega t) \ . \end{aligned} \tag{4.31}$$

Der Term $\delta T_M \cos(\omega t)$ wird nach Abzug des Mittelwertes, nach Gleichung (4.26), vom gemessenen Wert der Manteltemperatur durch den Rückgriff um eine Viertelperiode erhalten. Es ergibt sich dann direkt für die Amplitude der Reaktortemperatur:

$$\delta T_R = \sqrt{\frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} \tilde{T}_R^2(t) d(\omega t)} \tag{4.32}$$

mit

$$\tilde{T}_R = T_R - \bar{T}_R = T_R - a_{0,R} \quad . \tag{4.33}$$

Eine analoge Berechnung der Gleichungen (4.28) bis (4.33) wird für die Amplitude der Manteltemperatur δT_M durchgeführt. Eine separate Phasenauflösung wird nicht vorgenommen [5].

Für den $k_w A$-Wert ergibt sich dann nach einsetzen in Gleichung (4.19) direkt:

$$\begin{aligned} k_w A &= \omega C_p \frac{\int_0^{2\pi} \tilde{T}_R \cos(\omega t) d(\omega t)}{\int_0^{2\pi} (\tilde{T}_M - \tilde{T}_R) \sin(\omega t) d(\omega t)} \\ &= \frac{\omega C_p}{\tan(\arccos(\sqrt{\frac{\int_0^{2\pi} \tilde{T}_R^2 d(\omega t)}{\int_0^{2\pi} \tilde{T}_M^2}}))} \\ &= \frac{\omega C_p}{\sqrt{1 - \frac{\int_0^{2\pi} \tilde{T}_R^2 d(\omega t)}{\int_0^{2\pi} \tilde{T}_M^2 d(\omega t)}}} \cdot \sqrt{\frac{\int_0^{2\pi} \tilde{T}_R^2 d(\omega t)}{\int_0^{2\pi} \tilde{T}_M^2 d(\omega t)}} \quad . \end{aligned} \tag{4.34}$$

Um die Wiedergabegenauigkeit der eingetragenen Wärmemengen zu erhöhen, ist von Tietze zusätzlich die Beteiligung der Reaktorwand an der Wärmekapazität des Systemes in Form einer Zeitkonstanten $\tau_\sum$ eingeführt worden. Die ursprüngliche Zeitkonstante des Reaktorinhaltes, die auch als Zeitkonstante der Kühlung bezeichnet wird, beträgt:

$$\tau_{system} = \frac{\tan \varphi}{\omega} = \frac{C_p}{k_w A} \quad . \tag{4.35}$$

Diese wird nun unter Berücksichtigung der Wanddynamik erweitert zu einer Zeitkonstante des gesamten Systems:

$$\tau_\sum = \tau_{system} + \frac{c_{p,w} m_w}{A} \cdot (\frac{1}{\alpha_M} + \frac{l}{2\lambda_w}) \quad . \tag{4.36}$$

Wird die Zeitkonstante $\tau_\sum$ nun in der Berechnung des $k_w A$-Wertes berücksichtigt, ergibt sich folgende Formel:

$$k_w A = \frac{C_p}{\frac{\tan \varphi}{\omega} - \frac{c_{p,w} m_w}{A} \cdot (\frac{1}{\alpha_M} + \frac{l}{2\lambda_w})} \quad . \tag{4.37}$$

Unter der weiteren Vereinfachung, daß die Reaktorwand eine ebene Platte ist ergibt sich für einen Edelstahlreaktor aus (4.37) ein korrigierter Wärmedurchgangsfaktor:

$$k_w A_F = \frac{C_p}{\frac{\tan\varphi}{\omega} - \frac{\rho_w c_{p,w} l}{\alpha_M}} \quad . \tag{4.38}$$

[5]. In Gleichung (4.38) ist der Korrekturterm F nach folgender Gleichung eingeführt worden:

$$F = \frac{\rho_w c_{p,w} l}{\alpha_M} = 6.63s \quad .$$

Der Wert von 6.63 wird in [5] für die verwendete Apparatur gegeben. In Gleichung (4.38) wird die Wärmeleitung der Wand λ_w nicht mehr berücksichtigt, da sich in Simulationsstudien gezeigt hatte, daß sie bei einem Edelstahlreaktor vernachlässigt werden kann [5].
Durch den eingeführten Korrekturterm wird der Wärmedurchgangsfaktor generell erhöht.
Hier zeigt sich ein generelles Problem bei der Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors mit der Temperaturschwingungsmethode. Die Temperaturkurven eines geregelten Systems, welches während der Reaktion im thermischen Ungleichgewicht ist, werden zur Bestimmung des Wärmedurchgangsfaktors herangezogen. Das bedeutet, daß die gemessenen Werte an einem geschlossenen System aufgenommen werden. Die Auswertungsgleichungen beziehen sich trotzdem alle auf ein offenes, d.h. ungeregeltes System. Im Besonderen heißt dies, daß in der ermittelten Zeitkonstante, also auch im Wärmedurchgangsfaktor, die Nachstellzeit der Regelung enthalten ist, die nicht durch eine Rechnung trennbar ist (siehe Abschnitt 7). Diese Problematik zeigt sich bei den bisher üblichen isothermen Methoden nicht, da die Wärmedurchgangsfaktoren mittels elektrischer Heizung vor und nach der Reaktion bestimmt werden. Dabei werden stationäre Temperaturwerte zur Berechnung des Wärmedurchgangsfaktors herangezogen, das System befindet sich dabei im thermischen Gleichgewicht. Die Wirkung des Korrekturfaktors wird in den folgenden Abschnitten näher untersucht, wobei in Abschnitt 6.7 die Zeitkonstante erörtert wird.
Die Wärmeübergangszahl des Mantels α_M, welche im Korrekturfaktor enthalten ist, wird mit Hilfe eines modifizierten Wilson-Diagramms ermittelt, siehe Gleichungen (2.8), (2.9), (2.10) in Abschnitt 2.1. Dabei korrigiert sich die Berechnungsgleichung (2.9) zu:

$$\alpha_M = \frac{1 + \frac{c_{p,w}}{c_p}}{\Phi - \frac{l}{\lambda_w}} \tag{4.39}$$

[5]. Auf die damit verbundene Problematik wird in Abschnitt 4.6 eingegangen.
Das von Tietze freundlicherweise zur Verfügung gestellte Auswertungsprogramm, welches in MATLAB programmiert ist, wird in Abschnitt 4.3 vorgestellt.

4.3 Verwendetes Auswertungsprogramm

Zur Auswertung der mit der Temperaturschwingungskalorimetrie erhaltenen Meßwerte, wurde zunächst das bisher verwendete Auswerteprogramm benutzt. Ein programmiersprachenfreier Algorithmus der bisherigen Temperaturzerlegung befindet sich in der Dissertationsschrift [5]. Im Auswertungsalgorithmus wird das Auswertungsfenster, welches sich über eine Schwingungsdauer erstreckt, kontinuierlich auf die Meßwerte angewendet. Das bedeutet, daß jeder Meßpunkt über eine Schwingungsperiode hinweg die Berechnung beeinflußt.
Die in Teil 4.2 beschriebenen Auswertungsgleichungen wurden in MATLAB (The Mathworc, Inc.) programmiert, wobei zunächst auf einen implementierten Algorithmus zurückgegriffen wurden, der von Tietze freundlicherweise zur Verfügung stand. Hier soll kurz beschrieben werden, wie nach der Zerlegung der Temperaturen in ihre Gleich- und Wechselanteile die analytischen Gleichungen im bereits bestehenden Algorithmus numerisch umgesetzt wurden.
Für die numerische Bearbeitung der Meßdaten wurde die Zeitachse durch eine Achse von fortlaufenden Meßpunkten ersetzt. Nach Zerlegung der Temperaturen in Gleich- und Wechselanteile einer Schwingungsperiode kann der k_wA-Wert berechnet werden. Der k_wA-Wert wird zunächst nach Gleichung (4.19) geschätzt und dann nach Gleichung (4.38) auf seinen Endwert korrigiert. Anstelle der Amplituden δT_M und δT_R werden die Wechselanteile der Temperaturen $\delta T_M \sin(\omega t)$ und $\delta T_R \sin(\omega t + \varphi)$ benutzt. So ergibt sich nach Überführen des Integrals in eine Summe aus Gleichung (4.34) für den Schätzwert des k_wA-Wertes folgende Form:

$$k_wA = \frac{C_p\omega}{\tan(\arccos(\sqrt{\frac{\sum_{periode}\delta T_R \sin(\omega t+\varphi)}{\sum_{periode}\delta T_M \sin(\omega t)}}))} \quad . \tag{4.40}$$

Der korrigierte Wert des Wärmedurchgangsfaktors berechnet sich folgendermaßen:

$$k_wA_F = \frac{C_p}{\frac{C_p}{k_wA} - F} \quad mit \;\; F = 6.63s \;\; . \tag{4.41}$$

Die Wärmekapazität des Systems setzt sich nach Gleichung (2.3) aus den Wärmekapazitäten der Reaktorinhaltsstoffe, die aus Literaturwerten berechnet werden, und einem Wert von $100\frac{J}{K}$ für die Reaktoreinbauten (Rührer, Temperatursensor, Begasung) zusammen.
Nach der Berechnung wird der k_wA-Wert gemittelt und über Unstetigkeiten interpoliert. Zwei Schwingungsdauern vor Initiatorzugabe wird der k_wA-Wert auf seinen Ausgangswert gesetzt, um Vorwirkungen durch die Schwingungsauswertung, welche mathematische Artefakte sind, auszuschalten. Nach Initiatorzugabe entsteht

eine Unstetigkeitsstelle in den Temperaturschwingungen, welche durch eine lineare Interpolation des k_wA-Wertes über zwei Schwingungsdauern ausgeglichen wird. Nach diesen Mittelungen werden Eckfrequenzen der so erhaltenen Werte zusätzlich geglättet.
Der chemische Reaktionswärmestrom berechnet sich nach:

$$\dot{Q}_{chem} = k_w A(\bar{T}_R - \bar{T}_M) + \dot{Q}_{verlust} - P_{ruehr} + C_p \frac{d\bar{T}_R}{dt} \tag{4.42}$$

Hier werden die mittleren Temperaturen, also die Gleichanteile der Temperaturschwingungen, zur Auswertung herangezogen.
Im folgenden wird der chemische Reaktionswärmestrom und dann auch die Bruttoreaktionsenthalpie sowohl mit dem Wärmedurchgangsfaktor nach Gleichung (4.40) als auch nach Gleichung (4.41) bestimmt. Die mit einem nach Gleichung (4.41) bestimmten Wärmedurchgangsfaktor berechneten Werte erhalten den Index F.
Der Akkumulationsterm $C_p \frac{d\bar{T}_R}{dt}$ wurde durch seinen Differenzenquotienten:

$$C_p \frac{\bar{T}_{R,2} - \bar{T}_{R,1}}{t_2 - t_1}$$

ersetzt. Die hier verwendeten Gleichanteile der Reaktortemperatur $\bar{T}_{R,1}$ und $\bar{T}_{R,2}$ wurden dabei über je sieben Werte der Gleichanteile gemittelt. Für den Verlustwärmestrom bzw. die Basislinie wurde der empirische Ansatz:

$$\dot{Q}_{verlust} = a_{basis} + b_{basis} \cdot k_w A \tag{4.43}$$

verwendet. Dadurch entsteht ein Verlustwärmestrom der proportional zum k_wA-Wert verläuft.
Der Wärmeeintrag durch Rührerleistung berechnet sich nach:

$$P_{ruehr} = 2 \cdot \pi \cdot N \cdot M_d \ . \tag{4.44}$$

Ist das aufgenommene Anfangs- oder Enddrehmoment kleiner als $3.4\,Ncm$, so wird der Wert der Rührerleistung negativ. Dies ergibt sich, da vom gemessenen Drehmoment das Nulldrehmoment und das Anfangsdrehmoment abgezogen wird (siehe Abschnitt 3.1). Für die Auswertung ist das Vorzeichen der Anfangs- oder Endrührerleistung unerheblich, da dieser konstante Wert durch die Basislinie ausgeglichen werden kann.
Hier wurde für die Drehzahl über den gesamten Versuch ein Mittelwert gebildet und verwendet. Das Drehmoment wurde wie in Abschnitt 3.1 beschrieben ermittelt.

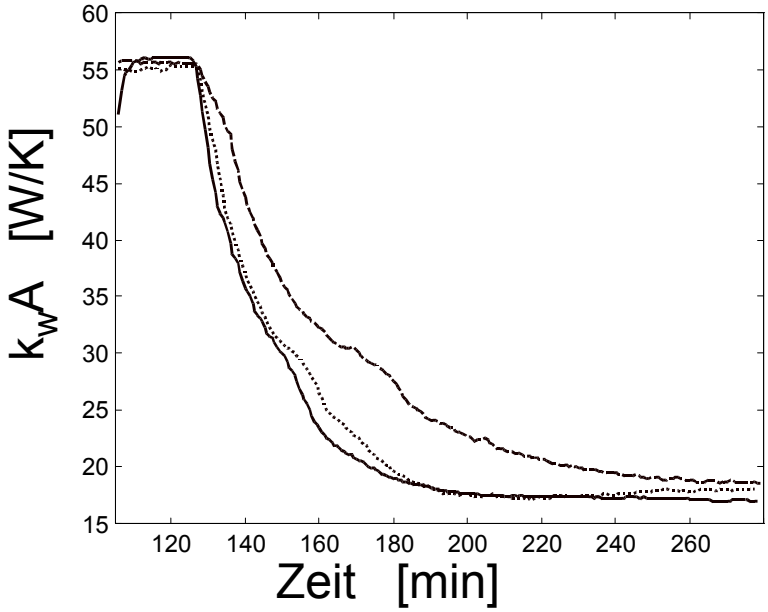


Abbildung 4.1: Wärmeübertragungsfaktor der Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur I bei 50 $^{\circ}C$

——— $periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$

– – – $periode = 3min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$

..... $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5$

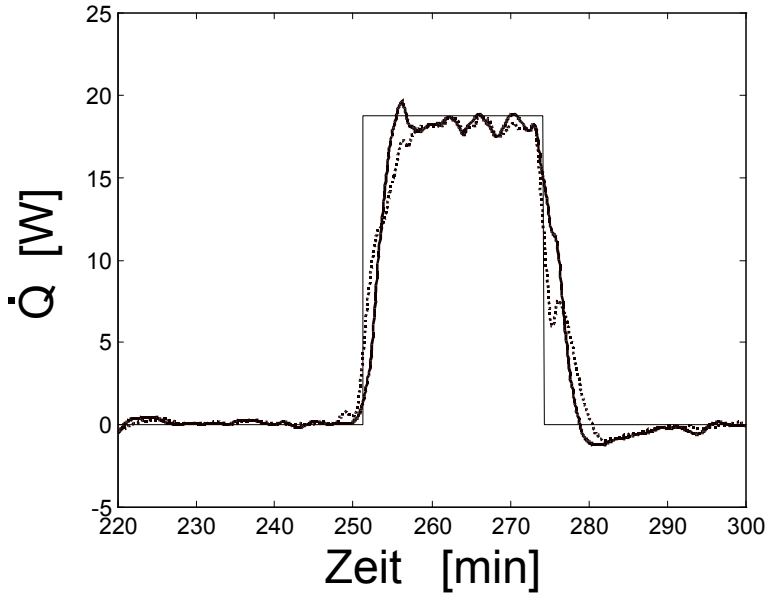


Abbildung 4.2: Elektrischer Heizleistungseintrag von 18.735W in PAS in Wasser bei 60 $^{\circ}C$, einer Drehzahl von 160/min und den Regelparametern $K = 2.0,\ t_i = 900s,\ periode = 2min,\ ampl = 2.0$

——— eingetragene Heizleistung ——— Auswertung ohne Näherungen und Mittelungen

..... Auswertung mit Näherungen und Mittelungen nach Tietze

Die Temperaturdifferenz im konduktiven Wärmestrom $k_w A(\bar{T}_R - \bar{T}_M)$ wird zum Meßpunkt t^* durch die Gleichung:

$$\bar{T}_R(t^* - k) - \bar{T}_M(t^*)$$

ermittelt. Der Verschiebungsterm k ist ein empirischer Wert von:

$$k = \frac{C_p}{k_w A \cdot 5} \tag{4.45}$$

mit dem eine Berücksichtigung der Zeitkonstante für die Wärmeleitung der Wand stattfinden soll.
Anschließend wurde ein thermischer Umsatz mit der Gleichung:

$$X(t_2) = X(t_1) + (t_2 - t_1) \cdot \frac{\dot{Q}_{chem}}{n_0 \cdot |-\Delta H_R|} \tag{4.46}$$

ermittelt. Dieser Umsatz berechnet sich sukzessive aus den jeweils vorhergehenden Werten, wobei eine vorher bekannte Reaktionsenthalpie eingesetzt wurde, um den Umsatz on-line zu bestimmen. Dieser Umsatz soll nach Angaben von Carloff und Tietze gut mit davon unabhängig analytisch bestimmten Meßwerten übereinstimmen [1, 5].

Durch die Temperaturverschiebungen nach Gleichung (4.45) und der Mittelung der Akkumulationsterme sowie der nachfolgenden Glättungen, erfolgt eine Mittelung sämtlicher Werte über $2\frac{1}{2}$ Schwingungsdauern.
Die Anwendung dieser Methode wirkt sich vor allem auf die Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors aus, wie folgendes Beispiel veranschaulicht. So ist in Abbildung 3.4 die noch nicht erfolgte Stabilisierung der Schwingungen sichtbar. Dies ist daran erkennbar, daß sich der Gleichanteil der Manteltemperatur bei einer Periode von $6min$ noch nicht stationär eingestellt hat. Diese Instabilität ist nicht mehr im Wärmedurchgangsfaktor in Abbildung 4.1 zu beobachten. Bei der Kurve für eine Schwingungsdauer von $6min$ sieht man, daß eine rechnerische Mittelung und Glättung vor der Initiatorzugabe erfolgte, die verdeckt, daß das System noch nicht thermisch stabilisiert war.
Demnach ist die Anwendung nicht völlig problemlos. In Abbildung 4.2 ist ein Vergleich der berechneten Wärmeströme nach Tietzes Algorithmus mit einem Algorithmus ohne den Verschiebungsterm, die Glättung der Kurven und die Mittelung des Akkumulationstermes über 7 Temperaturwerte dargestellt. Bei Anwendung des bisherigen Algorithmus treten mathematische Artefakte im Anstieg und Abfall des Wärmestromes auf. Bei Entfernung des Verschiebungstermes, der $k_w A$-Wert-Glättung und der Mittelung des Akkumulationstermes über 7 Temperaturwerte ist

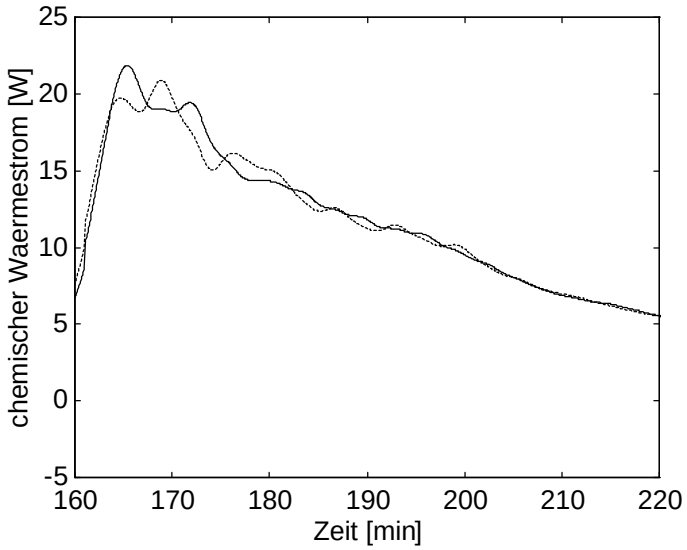


Abbildung 4.3: Chemischer Wärmestrom einer Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur I. $K = 2.5$, $t_i = 900$, $periode = 4min$, $ampl = 2.0$, $T = 50\,^{\circ}C$

——— ohne Verschiebungsterm und Mittelungen - - - - - - mit Verschiebungsterm und Mittelungen

der nahezu konstante Wärmestrombereich mit Schwankungen verrauscht, die identisch mit den stochastischen Schwankungen einer isothermen Wärmeflußmethode sind.
Ähnliche Effekte sind in Abbildung 4.3 zu sehen. Der mit Verschiebungsterm und Näherungen berechnete Wärmestrom weist eine höhere Welligkeit auf, als der ohne Verschiebungsterm und Näherungen berechnete Wärmestrom.
Aufgrund dieser Beobachtungen ist bei den folgenden Auswertungen auf eine Glättung des k_wA-Wertes, auf den Verschiebungsterm und auf die Mittelung des Akkumulationstermes über 7 Temperaturwerte verzichtet worden.

FAZIT:
Da durch Näherungen und Mittelungen verstärkt mathematische Artefakte auftreten, wird auf die zeitliche Verschiebung der Reaktortemperatur mit dem Verschiebungsterm, die Glättung der Kurven und die Mittelung des Akkumulationstermes über 7 Temperaturwerte verzichtet.

4.4 Auswertung unter Berücksichtigung von Verlustwärmestrom und Basislinie

Der zur Verfügung gestellte Auswertungsalgorithmus (siehe Abschnitt 4.3) wird in einem nächsten Schritt an Daten einer Polymerisation von MADAM in Wasser getestet.
Wie schon im Abschnitt 2.1 erwähnt, sollte der Basislinienverlauf konstant über den Reaktionsverlauf sein. Damit sollte es möglich sein, mit dem Auswertungsmodell den chemischen Reaktionswärmestrom bzw. die chemische Reaktionsenthalpie laut Gleichung (4.42) korrekt zu bestimmen.
Hierzu wurden drei Polymerisationsversuche von MADAM in Wasser nach Rezeptur II (siehe Abschnitt 3.2.4) durchgeführt. Die Reaktionsenthalpie beträgt nach Literaturangaben $-53200 J/mol$ (siehe Abschnitt 3.2.4). Die Verläufe der mittleren Temperaturen von Reaktor- und Mantelraum aller drei Versuche sind im Anhang sichtbar.
Nach dem bisher verwendeten Konzept wird der Verlustwärmestrom vor dem Reaktionsstart als konstant angenommen und nach der Zugabe von Initiator mit Gleichung (4.43) berechnet. Die Parameter a und b werden derart angepaßt, daß am Ende der Meßwertaufnahme der Wärmestrom wieder die Nullinie erreicht. Eine Kontrolle der Parameteranpassung ist der Verlauf des Umsatzes, der durch den Verlustwärmestrom so gesteuert werden soll, daß er den Endwert von eins erreicht.
Zum Vergleich wurde der chemische Wärmestrom in Gleichung (4.42) einmal mit dem Schätzwert des k_wA-Wertes (Gleichung (4.40)) und einmal mit dem korrigierten k_wA-Wert (Gleichung (4.41)) berechnet.

Die Versuche wurden zuerst mit der Annahme ausgewertet, daß keine Verlustwärmeströme auftreten.
Dabei ergab sich laut Bild 4.4 vor der Polyreaktion ein zufriedenstellender Verlauf der Wärmestromkurve. Wie zu sehen ist, tritt vor der Polyreaktion ein vernachlässigbar kleiner Wärmeverluststrom von maximal $0.7W$ auf.
Nach der Polyreaktion hingegen sinkt der Wärmestrom auf einen negativen Wert, was normalerweise auf ein Wärmeleck hinweist. Dies kann durch die Isolierung des Reaktors ausgeschlossen werden. Eine andere Erklärung dieses Kurvenverlaufes wäre eine Volumenkontraktion der Reaktionsmasse, die ebenfalls ausgeschlossen werden kann.
Bei den Umsätzen (Bild 4.5) zeigt sich ein unplausibler Verlauf, da ein Maximum während der Polyreaktion auftritt. Dieser Verlauf kommt durch das Absinken des

chemischen Wärmestromes auf einen negativen Wert zustande.
Eine der drei Umsatzkurven ist deutlich niedriger als die beiden anderen. Dies ist auf die Sensibilität der Umsatzkurven hinsichtlich der Wärmestromkurven zurückzuführen. Die dazugehörige Wärmestromkurve zeigt zunächst einen steileren Anstieg und darauf folgend einen steileren Abfall, der zu einem geringeren Wärmemengenwert führt.
Deutlich sichtbar wird, daß ohne Berücksichtigung von Verlustwärmeströmen keine vernünftige Auswertung der Wärmemengen möglich ist.

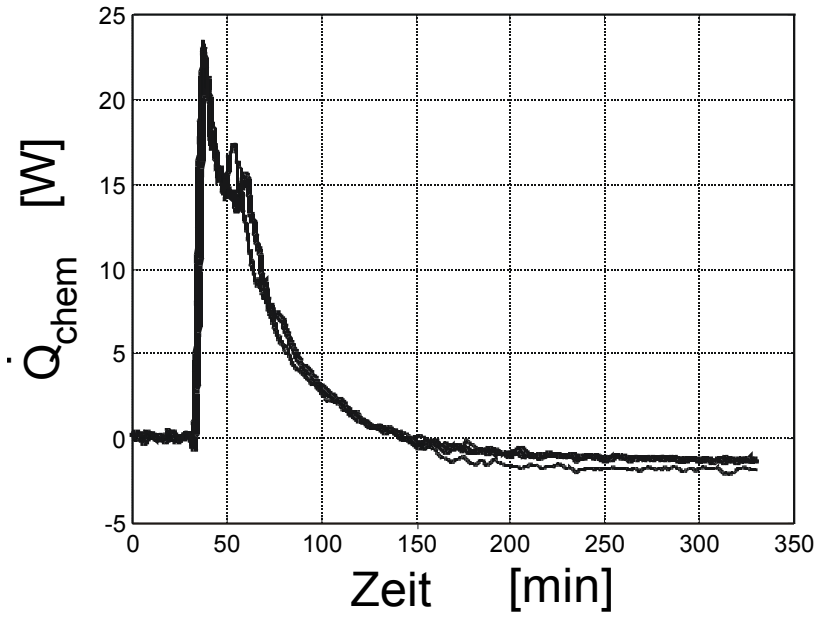


Abbildung 4.4: Chemische Reaktionswärmeströme von drei gleichen Lösungspolymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II bei einer Temperatur von 50 $^{\circ}C$ in einem Reaktionsvolumen von 1.52l mit der Annahme, daß kein Verlustwärmestrom auftritt. Regelparameter: $periode = 3min$, $ampl = 3.0$, $t_i = 300s$, $K = 2.5$ Wärmeströme vor Initiatorzugabe: $0.0973/0.7062/0.6441W$ Wärmeströme nach der Polyreaktion $-1.2301/-1.8010/-1.1907W$ (Versuch 2: dickere Linie)

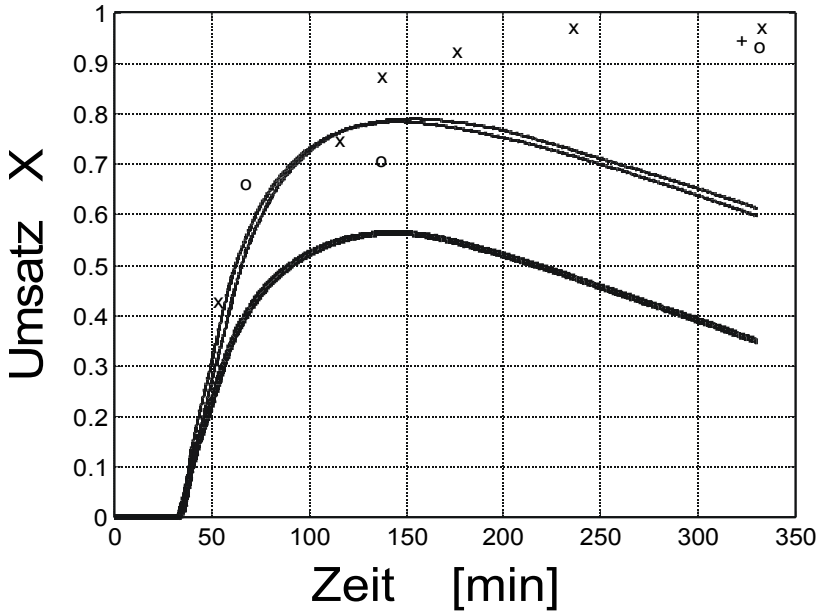


Abbildung 4.5: Umsatzverläufe nach Gleichung (4.46) drei gleicher Lösungspolymerisationen von MADAM in Wasser nach Rezeptur II bei einer Temperatur von $50\,^{\circ}C$ in einem Reaktionsvolumen von $1.52l$ mit der Annahme, daß kein Verlustwärmestrom auftritt. Die Umsatzbestimmungen durch Titration sind für die jeweiligen Versuche mit x, o und $+$ gekennzeichnet. Regelparameter: $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5$.
(Versuch 2: dickere Linie)

Als nächstes wurde der variable Verlustwärmestrom laut Gleichung (4.43) mit den Parametern $a = 0.0W$ sowie $b = \frac{5}{41}K/\frac{8.5}{41}K/\frac{5}{41}K$ zur Auswertung des Wärmestromes nach Zugabe des Initiators herangezogen. Vor Einsetzen der Polyreaktion wurde der Verlustwärmestrom bzw. die Basislinie zu $0.0W$ gesetzt. Wie man in Bild 4.6 sieht, ist der Wärmestrom nach Beenden der Polyreaktion auf das Niveau der Basislinie vor der Polyreaktion gesunken. Der relative Fehler:

$$f_{relativ} = |\frac{\Delta H_{R,literatur} - \Delta H_R}{\Delta H_{R,literatur}}| \ , \tag{4.47}$$

die berechnete Reaktionsenthalpie aus der Wärmestromkurve nach den Gleichungen:

$$Q_{chem} = \int_0^t \dot{Q}_{chem} dt \tag{4.48}$$

und:

$$-\Delta H_R = \frac{Q_{chem}}{V_R \cdot n_0} \tag{4.49}$$

ist in folgender Tabelle dargestellt:

Versuch	$\lvert-\Delta H_R\rvert$ mit Gleichung (4.40) [J/mol]	$f_{relativ}$	$\lvert-\Delta H_{R,F}\rvert$ mit Gleichung (4.41) [J/mol]	$f_{relativ,F}$
1	53541	0.01	55288	0.04
2	43173	0.19	44431	0.16
3	53896	0.02	55790	0.05

Tabelle 4.1: Tabelle der mit variabler Basislinie berechneten Reaktionsenthalpien und der relativen Fehler zum Literaturwert von 53200J/mol für drei Polymerisationen von MADAM in Wasser mit Rezeptur II bei 50 °C mit $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5,\ V = 1.52l$

Dabei ist zu beobachten, daß ein erhöhter Fehler in den Werten der Reaktionsenthalpie bei Versuch 2 auftritt. Die Wärmestrom- und Umsatzkurven dieses Versuches weichen von den anderen beiden ab und sind in den Bildern durch eine dickere Linie gekennzeichnet. Die starke Abweichung in Versuch 2 ist darauf zurückzuführen, daß zunächst ein deutlich erhöhter Wärmestrom auftritt, welcher dann in der Summe niedriger ist als der der beiden Vergleichsversuche. Dies zeigt sich auch in der Darstellung des thermischen Umsatzes. Bei Versuch 2 steigt der Umsatz zunächst schneller, um dann früher als in den Vergleichsversuchen abzuflachen. Der Umsatz, welcher in Bild 4.7 dargestellt ist, nimmt auch Werte größer als 1.0 an, was chemisch nicht möglich ist. Dieses Rechenergebnis entsteht hier, da die im Auswertungsalgorithmus verwendete Umsatzdefinition den Literaturwert der chemischen Reaktionsenthalpie enthält. Ist der aus den Versuchen berechnete Wert der Reaktionsenthalpie größer als der Literaturwert (wie bei Versuch 1 und 3), so ergibt sich ein berechneter Umsatz mit Werten größer als 1. Die unabhängig durch Titration ermittelten Umsätze, sind dementsprechend nicht mit den berechneten Umsatzkurven in Übereinstimmung zu bringen.

Zusätzlich zeigt sich, daß die Korrektur des k_wA-Wertes nach Gleichung (4.41) nur dann zu einer Senkung des relativen Fehlers führt, wenn der Rechenwert der Reaktionsenthalpie kleiner ist als der Literaturwert.
Die Reproduzierbarkeit, d.h. die Wiedergabe gleicher Werte der Reaktionsenthalpie bei voneinander unabhängigen Versuchen im selben Meßsystem, ist in drei identisch ausgeführten Versuchen gut.

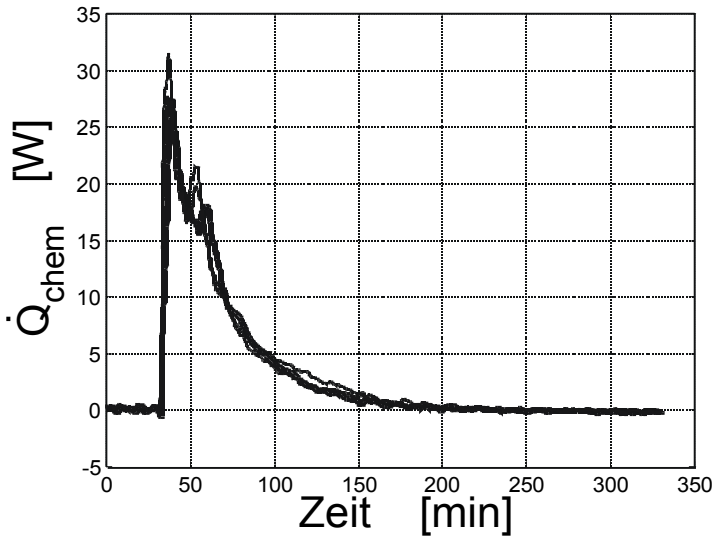


Abbildung 4.6: Chemische Reaktionswärmeströme von drei gleichen Lösungspolymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II bei einer Temperatur von 50 $^{\circ}C$ in einem Reaktionsvolumen von 1.52l mit einem variablen Verlustwärmeströme nach Gleichung (4.43). Regelparameter: $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5$ Wärmeströme vor Initiatorzugabe: $0.0973/0.7062/0.6441W$ Wärmeströme nach der Polyreaktion $-1.2301/-1.8010/-1.1907W$ (Versuch 2: dickere Linie)

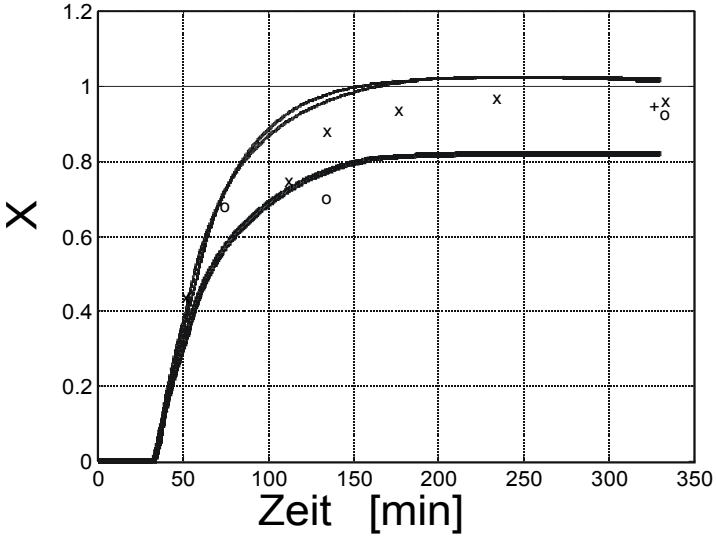


Abbildung 4.7: Umsatzverläufe nach Gleichung (4.46) drei gleicher Lösungspolymerisationen von MADAM in Wasser nach Rezeptur II bei einer Temperatur von 50 $^{\circ}C$ in einem Reaktionsvolumen von 1.52l mit einem variablen Verlustwärmeströme nach Gleichung (4.43). Die Umsatzbestimmungen durch Titration sind für die jeweiligen Versuche mit x, o und $+$ gekennzeichnet. Regelparameter: $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5$.
(Versuch 2: dickere Linie)

Die letzte Art der Auswertung berücksichtigt vor und nach Beginn der Polyreaktion je einen konstanten Verlustwärmestrom. So ist die Basislinie vor der Polyreaktion zu $0.0W$ und nach Zugabe des Initiators zu $1.2/1.8/1.3W$ gesetzt worden. Wie man in Abbildung 4.8 sieht, endet die Linie der Wärmeströme nach der Polyreaktion wieder auf der Basislinie. Die berechneten relativen Fehler der so erhaltenen Reaktionsenthalpie sind Tabelle 4.2 zu entnehmen.

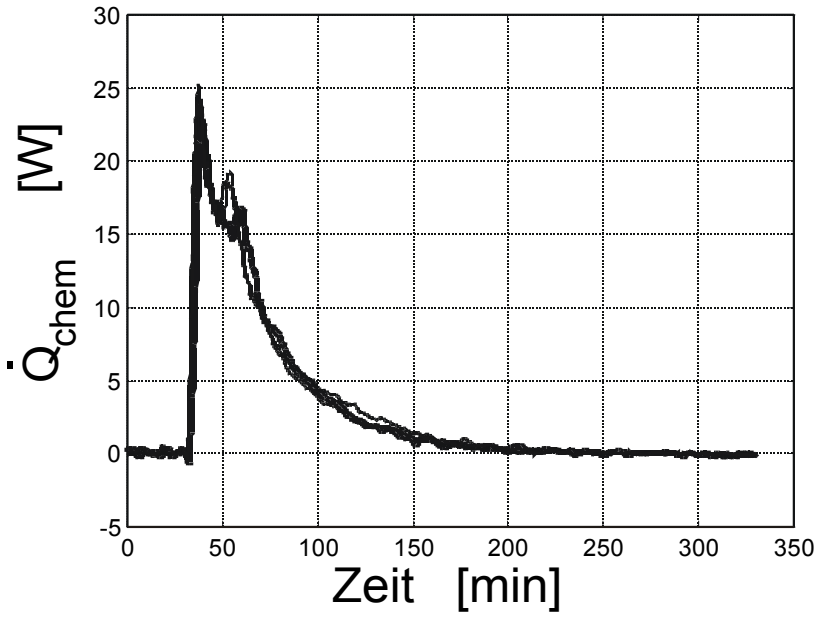


Abbildung 4.8: Chemische Reaktionswärmeströme von drei gleichen Lösungspolymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II bei einer Temperatur von $50\,^{\circ}C$ in einem Reaktionsvolumen von $1.52l$ mit einem konstanten Verlustwärmestrom. Regelparameter: $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5$ Verlustwärmestrom vor Initiatorzugabe: $0.0W$ Verlustwärmestrom ab Start der Polyreaktion $1.2/1.8/1.3W$

Versuch	$\lvert-\Delta H_R\rvert$ mit Gleichung (4.40) [J/mol]	$f_{relativ}$	$\lvert-\Delta H_{R,F}\rvert$ mit Gleichung (4.41) [J/mol]	$f_{relativ,F}$
1	53157	0.003	54967	0.04
2	60511	0.14	62580	0.18
3	51547	0.03	53428	0.01

Tabelle 4.2: Tabelle der mit konstanter Basislinie berechneten Reaktionsenthalpien und der relativen Fehler zum Literaturwert von 53200J/mol für drei Polymerisationen von MADAM in Wasser mit Rezeptur II bei $50\,^{\circ}C$ mit $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5,\ V = 1.52l$ (Versuch 2: dickere Linie)

Die mit einem konstanten Verlustwärmestrom berechneten Reaktionsenthalpien sind damit genauer, als die mit einem variablen Verlustwärmestrom berechneten Werte. Die Umsatzkurven, Abbildung 4.9, zeigen, daß jetzt für sämtliche Werte der Umsatz kleiner als 1.0 ist und damit in einem plausiblen Bereich liegen. Die Übereinstimmung mit den unabhängig durch Titration gewonnenen Umsätzen ist relativ gut. Dies ist aber irreführend, da bei einer kalorimetrischen Messung der thermische Umsatz bestimmt wird, wohingegen bei einer Titrationsmessung der chemische Umsatz bestimmt wird [22]. Bei Tietze und Carloff liegt eine Übereinstimmung der thermischen Umsatzkurven mit unabhängig gewonnenen chemischen Umsätzen vor [1, 2, 3, 4, 5]. Dies stimmt offenbar für die von ihnen untersuchten Systeme. In der weiteren Berechnung wurde der thermische Umsatz zunächst normiert und dann auf den unabhängig gewonnenen chemischen Umsatz bezogen, so daß für den Fall einer einzigen Reaktion ein gewisser Rückschluß auf die chemische Reaktion und deren Umsatz möglich ist [22]. Das Ergebnis dieses Vorgehens ist in Abbildung 4.10 zu sehen.

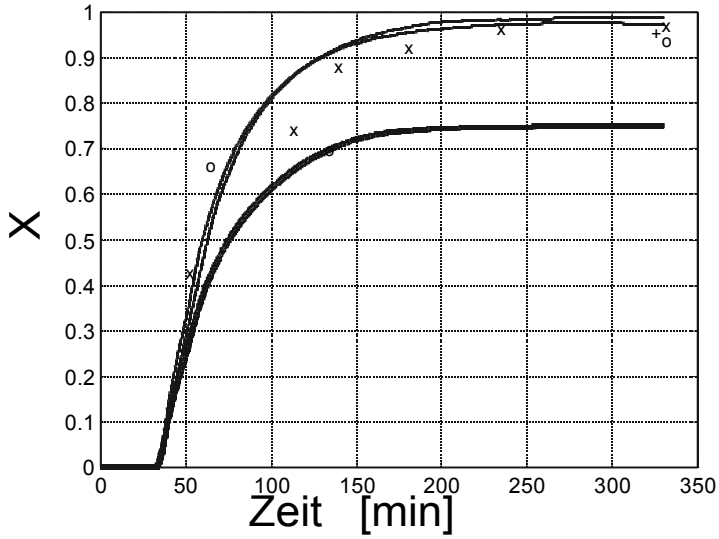


Abbildung 4.9: Umsatzverläufe nach Gleichung (4.46) drei gleicher Lösungspolymerisationen von MADAM in Wasser nach Rezeptur II bei einer Temperatur von $50\,^{\circ}C$ in einem Reaktionsvolumen von $1.52l$ mit Annahme eines konstanten Verlustwärmestromes. Die Umsatzbestimmungen durch Titration sind für die jeweiligen Versuche mit x, o und $+$ gekennzeichnet. Regelparameter: $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5$; Verlustwärmestrom vor der Polyreaktion $0.0W$; Verlustwärmestrom ab Start der Polyreaktion $1.2/1.8/1.3W$ (Versuch 2: dickere Linie)

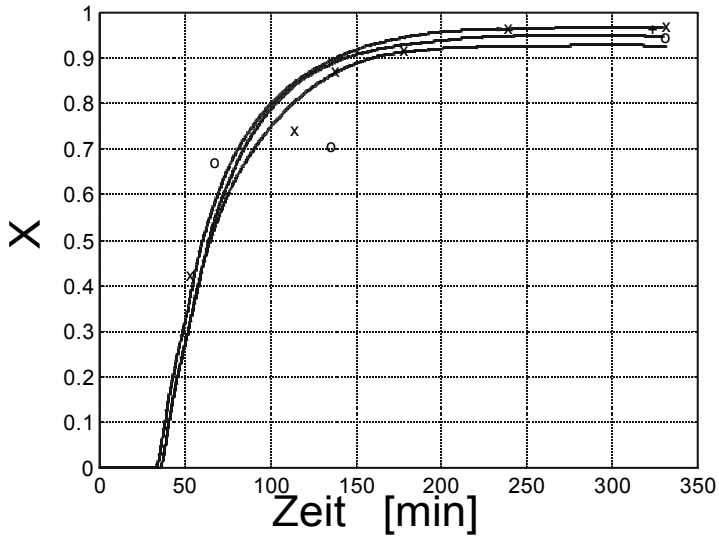


Abbildung 4.10: Normierter Umsatzverlauf drei gleicher Lösungspolymerisationen von MADAM in Wasser nach Rezeptur II bei einer Temperatur von $50\,^{\circ}C$ in einem Reaktionsvolumen von $1.52l$ mit Annahme eines konstanten Verlustwärmestromes. Die Umsatzbestimmungen durch Titration sind für die jeweiligen Versuche mit x, o und $+$ gekennzeichnet. Regelparameter: $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5$; Verlustwärmestrom vor der Polyreaktion $0.0W$; Verlustwärmestrom ab Start der Polyreaktion $1.2/1.8/1.3W$

Für die weitere Auswertung wurde eine konstante Basislinie vor und nach der Initiatorzugabe verwendet, so daß Gleichung (4.43) aus dem Auswertungsalgorithmus entfernt wurde. Die Basislinie wurde über 200 Meßpunkte vor Initiatorzugabe für den Zeitraum vor Reaktionsbeginn gemittelt. Für den Zeitraum der Reaktion wurde die Basislinie über 200 Zeitpunkte nach Ablauf der Reaktion gemittelt. Die Reaktion wurde als abgeschlossen betrachtet, wenn der Wärmestrom zeitlich konstant verläuft.
Die Umsatzgleichung (4.46) wurde durch:

$$X_{th}(t) = \frac{\int_0^t \dot{Q}_{chem} dt}{\int_0^{t_{ende}} \dot{Q}_{chem} dt} \tag{4.50}$$

ersetzt, welche den thermischen Umsatz (normierter Umsatz) beschreibt [16]. Eine Verknüpfung mit dem chemischen Umsatz kann nach folgender Gleichung:

$$X_{chem}(t) = X_{th}(t) \cdot X_{ende} \tag{4.51}$$

vorgenommen werden, was allerdings lediglich für Systeme mit einer Reaktion zulässig ist.
Offensichtlich können nicht sämtlich Einflußparameter einer Polyreaktion durch den Verlauf einer konstanten Basislinie erfaßt werden. Im folgenden werden deshalb die einzelnen Parameter der Auswertungsgleichungen untersucht und diskutiert, mit

dem Ziel die Genauigkeit der Auswertung zu erhöhen.
Weiterhin soll in Kapitel 6 eine Untersuchung der Einflußparameter der Temperaturschwingungen vorgenommen werden.

FAZIT:
Die Basislinie wird über den Versuchszeitraum konstant gehalten. Der Umsatz wird aus der gesamtem im Versuch freigesetzten Wärmemenge berechnet. Damit ist eine on-line Umsatzbestimmung nicht mehr möglich.
Der bisher verwendete on-line Umsatz kann, da die Reaktionsenthalpie, bzw. die freigesetzte Wärmemenge bekannt sein muß, als erste Näherung zur Reaktionsbeobachtung benutzt werden.

4.5 Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors

Hier soll beispielhaft eine Lösungspolymerisation von MMA in Toluol untersucht werden (siehe Abschnitt 3.2.3). Die Wärmedurchgangsfaktoren wurden mittels Temperaturschwingungskalorimetrie und isothermer Wärmeflußmethode vor und nach der Polymerisation ermittelt und verglichen.
Um die Reproduzierbarkeit der Daten auch bei chemischen Reaktionen zu zeigen, wurden vier Polymerisationen nach derselben Rezeptur durchgeführt. Die mittlere Wärmekapazität beträgt $2124,38\,\mathrm{J/K}$ mit einer Schwankungsbreite von $10\,\mathrm{J/K}$. Die Betriebsbedingungen $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0$ und die Regelparameter $t_i = 900s$ bzw. $K = 2.0$ waren bei allen Versuchen identisch. Die gemittelten Temperaturen des Reaktor- und Mantelraumes aller vier Versuche sind im Anhang gezeigt. Die Isothermie wurde während der Versuche eingehalten, wie die Amplituden vor (δT_a) und nach (δT_e) der Polymerisation zeigen:

Polymerisation	$\delta T_{R,a}$ [°C]	$\delta T_{R,e}$ [°C]	$\delta T_{M,a}$ [°C]	$\delta T_{M,e}$ [°C]
Versuch 1	0,41	0,37	0,80	0,83
Versuch 2	0,44	0,40	0,87	0,88
Versuch 3	0,44	0,39	0,87	0,87
Versuch 4	0,46	0,41	0,91	0,91

Tabelle 4.3: Amplituden der Reaktor- und Manteltemperaturschwingung vor und nach der Polymerisation von MMA in Toluol für 4 Versuche. $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ V = 1.5l,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Man sieht, daß die Amplituden der Manteltemperatur nahezu konstant bleiben, während die der Reaktortemperatur sich während der Reaktion verkleinern. Die Viskosität der Reaktionsmasse steigt von $0.42\,mPas$ vor der Polymerisation auf $1\,mPas$ nach der Polymerisation. Die geringe Amplitudenänderung ist auf die geringe Viskositätsänderung der Reaktionsmasse zurückzuführen. Die Reaktionsenthalpie der Polymerisation von MMA in Toluol beträgt $-57000\,\mathrm{J/mol}$ (siehe Abschnitt 3.2.3). Dieser Wert wird mit dem aus der Temperaturschwingungskalorimetrie erhaltenen verglichen. Der Endumsatz wurde mittels Gaschromatographie, wie in Abschnitt 3.2.3 erläutert, bestimmt.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	$\dot{Q}_{basis,a}$ [W]	$\dot{Q}_{basis,e}$ [W]	$\frac{1}{K}$ [K/W]	X_{ende}
Versuch 1	-0.21 ±0.08	0.23 ±0.06	0.0309	0.95
Versuch 2	-0.21 ±0.15	0.23 ±0.19	0.0280	0.93
Versuch 3	0.04 ±0.07	0.32 ±0.08	0.0262	0.93
Versuch 4	-0.79 ±1.65	-0.10 ±0.08	0.0102	0.93
	$\lvert-\Delta H_{R,mess}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$	$\lvert-\Delta H_{R,mess,F}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ,F}$
Versuch 1	44083	0.23	48634	0.15
Versuch 2	40607	0.29	44869	0.21
Versuch 3	41347	0.27	45666	0.20
Versuch 4	48949	0.14	53928	0.05

Tabelle 4.4: Basislinie vor und nach der Polymerisation, aus gemessenen Werten ermittelte Reaktionsenthalpie, relativer Fehler zum Literaturwert der Reaktionsenthalpie, Empfindlichkeit und gaschromatographisch bestimmter Endumsatz von 4 Versuchen gleichen Ansatzes einer Lösungspolymerisation von MMA in Toluol. Index F: mit Korrekturfaktor berechneter Wärmedurchgangsfaktor

$T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ V = 1.5l,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Es ergibt sich eine Verschiebung der Basislinie während der Reaktion um etwa 0.5 W, wie in Abbildung 4.11 und in Tabelle 4.4 sichtbar. Dieser Wert liegt über dem Grundrauschen von $\delta\dot{Q}_{Basis} \approx 0.15$ W und ist unabhängig von der Dauer des Versuches. Die Lösungspolymerisationen wurden ab dem Zeitpunkt der Initiatorzugabe für 10-19 Stunden beobachtet. Um zu überprüfen, ob eine noch nicht abgeschlossene Reaktion vorliegt und der Basislinienverschub von 0.5 W einen Wärmestrom repräsentiert, welcher der Reaktion zugeordnet werden muß, sind die Endumsätze mittels Gaschromatographie bestimmt worden. Hierbei stellte sich heraus, daß die Reaktion als nahezu abgeschlossen betrachtet werden kann. Zusätzlich ist eine Auswertung der Reaktionsenthalpie vorgenommen worden, bei der die Basislinie konstant zu ihrem Wert vor der Initiatorzugabe gesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgelistet:

	$\lvert-\Delta H_{R,mess}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$	$\lvert-\Delta H_{R,mess,F}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ,F}$
Versuch 1	54979	0.04	60639	0.06
Versuch 2	49904	0.12	55123	0.03
Versuch 3	48532	0.15	53471	0.06
Versuch 4	76491	0.34	86078	0.51

Tabelle 4.5: Aus gemessenen Werten ermittelte Reaktionsenthalpie mit dem relativen Fehler zum Literaturwert der Reaktionsenthalpie bei einem Basislinienwert, der vor der Initiatorzugabe ermittelt wurde, für eine Lösungspolymerisation von MMA in Toluol. Index F: mit Korrekturfaktor berechneter Wärmedurchgangsfaktor
$T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ V = 1.5l,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

In Tabelle 4.5 sind die Werte der Reaktionsenthalpie mit etwa 10% Fehler deutlich weniger fehlerbehaftet als mit etwa 20% Fehler in Tabelle 4.4. Versuch 4 bildet wegen seines deutlich höheren Fehlers eine Ausnahme. Auch hier ist bei Anwendung des Korrekturterms eine bessere Wiedergabe der Wärmemenge möglich. Allerdings nur dann, wenn der Schätzwert unterhalb des wahren Wertes (Literaturwertes) ist. Aufgrund der Ergebnisse der Reaktionsenthalpie könnte vermutet werden, daß der Basislinienverschub in der Reaktionsenthalpie berücksichtigt werden muß. Eine Nachrechnung des Wärmestromes mit kinetischen Konstanten aus [29] zeigt, daß die Reaktion nach 6 Stunden als abgeschlossen betrachtet werden kann. Demnach wäre die Auswertung nach Tabelle 4.4 die richtige Herangehensweise. Die Wärmedurchgangsfaktoren für die isotherme Wärmeflußmethode und für die Temperaturschwingungskalorimetrie berechneten sich zu:

	$k_wA_{WF,a}$ [W/K]	$k_wA_{WF,e}$ [W/K]	$k_wA_{TSK,a}$ [W/K]	$k_wA_{TSK,e}$ [W/K]	$k_wA_{TSK,F,a}$ [W/K]	$k_wA_{TSK,F,e}$ [W/K]
1	36.44 ±1.34	35.02 ±1.40	31.84 ±0.66	27.66 ±0.08	35.37 ±0.81	30.29 ±0.09
2	36.68 ±1.83	32.72 ±1.64	32.32 ±0.94	27.94 ±0.14	35.95 ±1.15	30.62 ±0.17
3	36.39 ±1.09	30.86 ±1.08	32.49 ±0.34	27.47 ±0.07	36.15 ±0.41	30.04 ±0.09
4	37.56 ±1.08	33.36 ±0.67	30.96 ±1.82	27.26 ±0.08	34.81 ±1.36	29.79 ±0.10

Tabelle 4.6: Wärmedurchgangsfaktoren mittels Gleichung (2.6), (4.40) und (4.41) vor und nach der Lösungspolymerisation von MMA in Toluol.
$T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ V = 1.5l,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

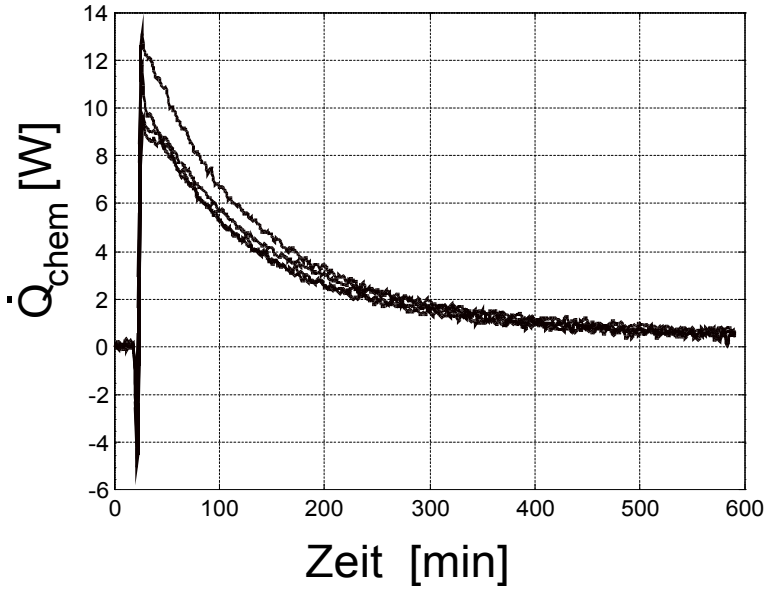


Abbildung 4.11: Chemischer Wärmestrom der vier Polymerisationen von MMA in Toluol derselben Rezeptur, bei $T = 60\,^{\circ}C$ und $N = 160/min$ bei einer Schwingungsdauer von $periode = 4min$ und den Regelparametern $ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

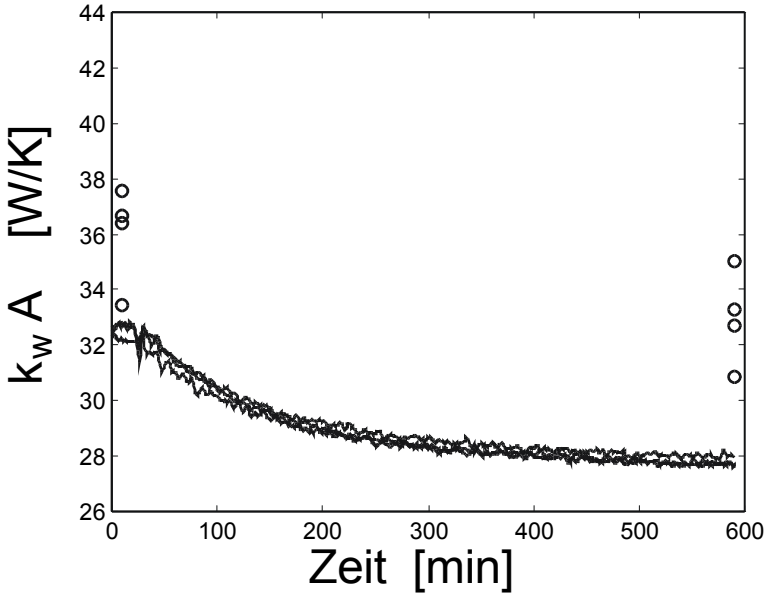


Abbildung 4.12: Wärmeübertragungsfaktor der vier Polymerisationen von MMA in Toluol derselben Rezeptur, bei $T = 60\,^{\circ}C$ und $N = 160/min$ bei einer Schwingungsdauer von $periode = 4min$ und den Regelparametern $ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

— mit der Temperaturschwingungskalorimetrie bestimmte Werte
○ mit der Wärmeflußmethode bestimmte Werte

Betrachtet man die Werte in Abbildung 4.12, so fällt auf, daß die Reproduzierbarkeit gut ist. Sämtliche k_wA-Werte der Temperaturschwingungskalorimetrie liegen

unterhalb der durch die isotherme Wärmeflußkalorimetrie bestimmten. Eine Benutzung der durch die isotherme Wärmeflußmethode bestimmten k_wA-Werte anstelle der durch Temperaturschwingungskalorimetrie bestimmten k_wA-Werte erhöht den relativen Fehler. Da die benutzte Temperaturdifferenz zwischen Reaktor- und Mantelraum gleich bleibt, führte ein höherer k_wA-Wert zu einer höheren Reaktionsenthalpie.
Die Schwankungsbreite des k_wA-Wertes beeinflußt direkt die Genauigkeit der Reaktionsenthalpie. Um das Rauschen der k_wA-Wert Bestimmung in der isothermen Kalorimetrie weniger ausschlaggebend in der Berechnung der Reaktionsenthalpie werden zu lassen, müssen die Temperaturdifferenzen zwischen Reaktor- und Mantelraum hoch sein [16].
Das Rauschen des k_wA-Wertes nach der isothermen Wärmeflußmethode ist abhängig von der Höhe des elektrischen Wärmestromes, der eingetragen wird. Obwohl hier bereits eine Mittelwertbildung über drei Signale mit dem geringsten Rauschen vorgenommen wurde, ist es noch deutlich stärker als in der Temperaturschwingungsmethode. Die Temperaturdifferenz in der Temperaturschwingungsmethode ist, wie auch später in Abbildung 6.29 sichtbar, beim Eintrag eines Wärmeflusses kleiner. Da das Rauschen des k_wA-Wertes geringer ist, kann die Wärmemenge trotzdem akkurat berechnet werden. Andererseits bedeutet diese geringe Temperaturdifferenz, daß die Bestimmung des k_wA-Wertes sehr präzise sein muß, da sein Einfluß auf die Genauigkeit sehr groß ist.

Bei den Versuchen mit MMA in Toluol zeigte sich, daß die Anwendung des Korrekturterms zur Berechnung des Wärmedurchgangswertes mit wenigen Ausnahmen zu einer Verbesserung der Wärmemengenwiedergabe führt. In Abschnitt 4.4 sind drei Versuche mit MADAM in Wasser gezeigt worden, bei denen die Benutzung des Korrekturfaktors zu einer Verschlechterung der Wärmemengenwiedergabe führt, ebenso wie bei einigen der Versuche mit Eintrag einer elektrischen Heizleistung. Der maximale Wärmestrom der MMA-Toluol-Polymerisation beträgt etwa $12\,W$. Bei der MADAM-Wasser-Polymerisation sind es etwa $25\,W$. Um einen Vergleich unterschiedlicher maximaler Wärmeströme zu erhalten sind drei Polymerisationen unterschiedlicher Temperatur von MADAM in Wasser nach Rezeptur II durchgeführt worden. Die chemischen Wärmeströme sind in Abbildung 4.13 sichtbar. Die maximalen Wärmeströme variieren mit der Reaktionstemperatur von $105\,W$ bei $70\,^{\circ}C$, $60\,W$ bei $60\,^{\circ}C$ und $30\,W$ bei $50\,^{\circ}C$. Die dazugehörigen Reaktionsenthalpien mit und

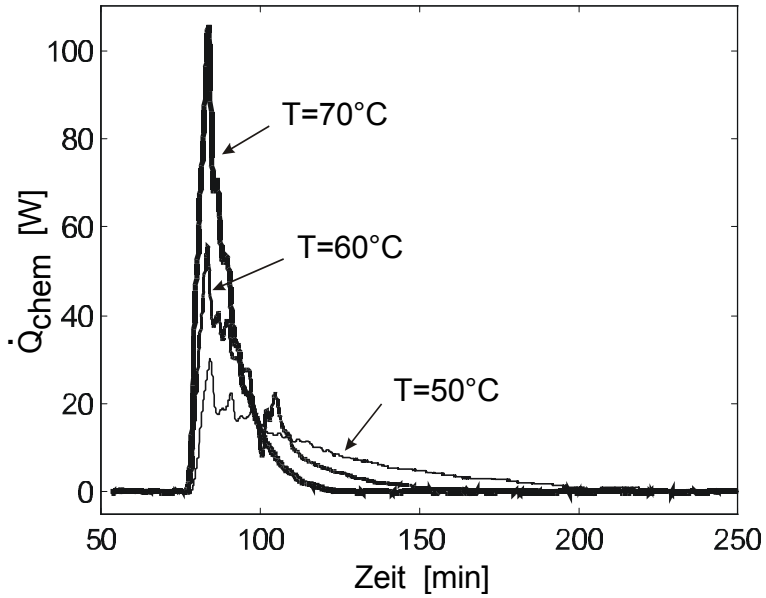


Abbildung 4.13: Chemische Wärmeströme dreier Polymerisationen von MADAM in Wasser bei $T = 70\,^{\circ}C$, $T = 60\,^{\circ}C$ und $T = 50\,^{\circ}C$ nach Rezeptur II.

$N = 160/min,\ V = 1.5l,\ periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.5,\ t_i = 500s$

ohne Benutzung des Korrekturterms sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Temperatur [°C]	$\lvert-\Delta H_{R,mess}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$	$\lvert-\Delta H_{R,mess,F}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$
70	58102	0.10	60465	0.14
60	53774	0.01	55613	0.05
50	55783	0.05	57966	0.09

Tabelle 4.7: Aus Messungen berechnete Reaktionsenthalpien mit und ohne Korrekturterm bei verschiedenen Temperaturen einer Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II.

$N = 160/min,\ V = 1.5l,\ periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.5,\ t_i = 500s$

Bis auf eine Ausnahme ($-\Delta H_{R,mess}$ bei 60 °C) sind alle Werte der in obiger Tabelle ermittelten Reaktionsenthalpien oberhalb ihres Literaturwertes. Der Korrekturterm führt zu einer Verschlechterung der Wärmemengenwiedergabe. Das liegt daran, daß durch den Korrekturterm der Schätzwert des Wärmedurchgangsfaktors generell erhöht wird. Da man bei Untersuchung einer unbekannten Reaktion nicht weiß, ob die berechnete Wärmemenge im Vergleich zum wahren Wert zu hoch oder zu niedrig wiedergegeben wird, ist die Benutzung des Korrekturterms nicht empfehlenswert.
Was als erstes Ergebnis gegeben werden kann ist, daß bei niedrigen Wärmekapazitäten und geringen Viskositätsänderungen der Reaktionsmasse während der Po-

lymerisation die Benutzung des Korrekturterms zu einer Verbesserung führt. Bei höheren Wärmekapazitäten und bei einer stärkeren Änderung der Viskosität der Reaktionsmasse im Versuch führt die Benutzung des Korrekturterms zu einer Verschlechterung der Wärmemengenwiedergabe. Dieses Ergebnis bedarf jedoch noch weiterer Untersuchungen.

FAZIT:
Die Wiedergabegenauigkeit der chemischen Reaktionswärme ist in den Versuchen mit MMA-Toluol mit etwa 10% bis 20% relativem Fehler akzeptabel. Die Reproduzierbarkeit der ermittelten Wärmeströme ist gut. Die Anwendung des Korrekturterms führt in diesem Beispiel zu einer Verbesserung der Wärmemengenwiedergabe.
Das Rauschen des Wärmedurchgangsfaktors ist bei der Temperaturschwingungsmethode geringer als bei der isothermen Wärmeflußmethode. Da die Temperaturdifferenz zwischen Mantel- und Reaktorraum bei der Temperaturschwingungskalorimetrie klein ist, ist die Genauigkeit des Wärmedurchgangsfaktors für die Auswertung von großer Bedeutung.
Die Wiedergabegenauigkeit der chemischen Reaktionswärme ist in Versuchen mit MADAM-Wasser bei verschiedenen Temperaturen mit 5% bis 10% relativem Fehler gut. Die Anwendung des Korrekturterms führt hier jedoch zu einer Verschlechterung der Wärmemengenwiedergabe.
Generell kann die Benutzung des Korrekturterms nicht empfohlen werden.

4.6 Korrekturterm für die Bestimmung von Wärmedurchgangsfaktoren mit Hilfe von einem modifizierten Wilson-Plot

In [5] wird ein Korrekturterm für den k_wA-Wert vorgeschlagen, der zur Berechnung nach Gleichung (4.41) führt. Die Wärmeübergangszahl in dem Mantelraum α_M wird nach Gleichung (4.39) mit der Wilson-Methode berechnet (siehe Abschnitt 2.1).
Der Korrekturterm F berechnet sich nach [5] für Messungen mit Wasser und Ethylacetat zu:

$$F = \frac{\rho_W \cdot c_{p,W} \cdot l}{\alpha_M} = 6.63\ s \qquad .$$

Dies spiegelt offensichtlich die Zeit wieder, die der Wärmedurchgang durch die Wand in den Mantelraum erfordert. Eine Temperatur für diesen Gültigkeitsbereich ist in [5] nicht angegeben. Wie schon in Abschnitt 2.1 diskutiert, ist dies für die Benutzung der Wilson Methode notwendig, da sich sowohl die Wärmeübergangszahlen als auch die Abzissenabschnitte mit der Temperatur ändern und somit der Korrekturfaktor streng genommen nur bei der Temperatur angewendet werden darf, bei der er ermittelt wurde.
Der Korrekturterm sollte für alle Medien im Reaktor konstant sein, vorausgesetzt der Volumenstrom des Kühlmediums ändert sich nicht und die Bedingungen, die in Abschnitt 2.1 vorgestellt wurden, sind erfüllt. Um dies auch bei Medien höherer Viskosität als Ethylacetat oder Wasser zu überprüfen, wurde der Reaktor mit je $1.5\,l$ Wasser, Metylan in Wasser, PAS in Wasser, Toluol und PS in Toluol gefüllt. Bei Drehzahlen von $N = 30\,/\,60\,/\,90\,/\,120\,/\,160\,/\,220\ \mathrm{min}^{-1}$ wurde der k_wA-Wert nach der isothermen Wärmeflußmethode und der Temperaturschwingungsmethode ohne Korrekturfaktor bestimmt. Da die Temperaturen auf $0.001K$ genau bestimmt werden und die Wärmekapazitäten gut wiedergegeben werden können, werden die Wärmedurchgangsfaktoren mit zwei Dezimalstellen wiedergegeben. Die Dezimalstellen sind dabei als Tendenzen zu betrachten. Die Werte sind in Tabelle 4.8 zusammengefaßt.
Es zeigt sich auch hier, daß im Rahmen der Fehlergenauigkeit die Ergebnisse beider Methoden recht gut übereinstimmen. Mit einer als konstant angenommenen Wärmeübertragungsfläche von $A = 0,068992\,\mathrm{m}^2$ und einer Auftragung von $\frac{1}{k_w}$ über $N^{-2/3}$ sind je ein Wilson-Plot für die Lösungsmittel (Wasser, Toluol) und für die gelösten Polymere erstellt worden (Bilder 4.14 und 4.15).

Inhalt	N $[min^{-1}]$	$k_w A_{WF}$ [W/K]	$k_w A_{TSK}$ [W/K]	$\tau_{system,WF}$ [s]	$\tau_{system,TSK}$ [s]
Wasser	30	44,44	—	147.05	—
$C_p = 6534.82\,J/K$	60	54,14	49,32	120.70	132.50
	120	—	60,51	—	108.00
	160	72,31	66,98	90.37	97.56
	220	87,94	—	74.31	—
Metylan	30	19,84	23,49	307.11	259.39
in Wasser	60	30,55	31,34	199.44	194.42
$C_p = 6093.03\,J/K$	160	47,34	45,77	128.71	133.12
	220	59,14	52,92	103.03	115.14
PAS	30	5,75	4,53	1064.38	1351.04
in Wasser	60	9,17	10,20	667.42	600.02
$C_p = 6120.21\,J/K$	90	11,67	—	524.44	—
	120	15,34	18,38	398.97	332.98
	160	19,82	21,23	308.79	288.28
	220	30,50	24,09	200.66	254.06
Toluol	30	18,04	14,64	129.89	160.06
$C_p = 2343.23\,J/K$	60	18,39	20,75	127.42	112.93
	120	29,56	29,83	79.27	78.55
	160	33,76	34,47	69.41	67.98
	220	43,48	38,69	53.89	60.56
PS	30	12,63	9,85	187.14	239.96
in Toluol	60	16,17	13,27	146.17	178.12
$C_p = 2363.61\,J/K$	120	21,38	18,72	110.55	126.26
	160	24,41	21,55	96.83	109.68
	220	30,55	24,36	77.37	97.03

Tabelle 4.8: Wärmekapazität des Systems, Drehzahl, Wärmedurchgangsfaktoren nach Gleichung (2.6) und (4.40) sowie die dazugehörigen Zeitkonstanten für verschiedene Reaktorfüllungen. Die Wärmedurchgangsfaktoren und Zeitkonstanten sind mit einem Fehler von 5% behaftet.

$V = 1.5l,\ T = 60\,^{\circ}C,\ \dot{Q}_{el} = 18.8W,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

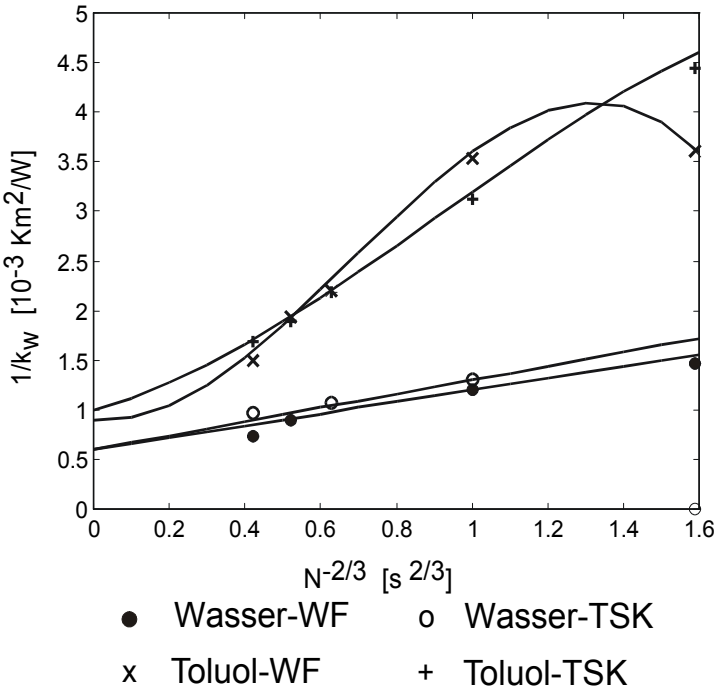


Abbildung 4.14: Wilson-Plot für Wasser und Toluol im turbulenten Strömungszustand mit Anpassungskurven der Meßwerte.

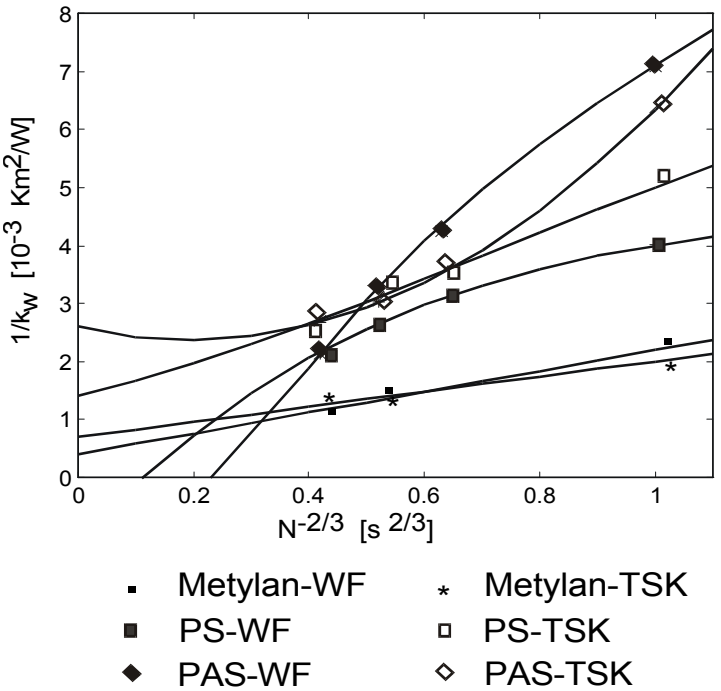


Abbildung 4.15: Wilson-Plot für Metylan in Wasser und PS in Toluol im Übergangsszustand und für PAS in Wasser im laminaren Strömungszustand mit Anpassungskurven der Meßwerte.

Bei Wasser und Toluol, in Abbildung 4.14, liegt ein turbulenter Strömungszustand vor. Dennoch ist eine leichte s-Form der Anpassung für die Meßwerte bei Toluol erkennbar. Dieses Ergebnis dokumentiert auch Pöschl [20]. In Abbildung 4.15 der Meßwerte der Polymerlösungen, ist ersichtlich, daß sich nur die Meßwerte für Metylan in Wasser mit einer Geraden anpassen lassen. Bei den Polymerlösungen liegt entweder ein laminarer Strömungszustand (PAS-Wasser) oder ein Strömungszustand im Übergangsbereich von laminar zu turbulent vor. Die Werte der Reynoldszahlen sind in Abschnitt 3.2.5 gegeben, die Berechnung findet sich im Anhang.
Die Anpassungskurven sind in folgender Tabellen mit $y = \frac{1}{k_w}$ und $x = N^{-2/3}$ gegeben. Für die Wärmeflußkalorimetrie erhält man folgende Anpassungskurven:

Inhalt	Anpassung an Meßpunkte mit WF
Wasser	$y = 0.0006 \cdot x + 0.0006$
Toluol	$y = -0.003 \cdot x^3 + 0.0061 \cdot x^2 - 0.0004 \cdot x + 0.0009$
Metylan in Wasser	$y = 0.0018 \cdot x + 0.0004$
PS in Toluol	$y = 0.0021 \cdot x^3 - 0.0076 \cdot x^2 + 0.0106 \cdot x - 0.0011$
PAS in Wasser	$y = 0.0043 \cdot x^3 - 0.0143 \cdot x^2 + 0.022 \cdot x - 0.0049$

Tabelle 4.9: Anpassungspolynome bei verschiedenen Systemen im Wilson-Plot für mit der isothermen Wärmeflußkalorimetrie ausgewertete Daten.

Für die Temperaturschwingungskalorimetrie ergibt sich:

Inhalt	Anpassung an Meßpunkte mit TSK
Wasser	$y = 0.0007 \cdot x + 0.0006$
Toluol	$y = -0.0007 \cdot x^3 + 0.0019 \cdot x^2 + 0.001 \cdot x + 0.001$
Metylan in Wasser	$y = 0.0013 \cdot x + 0.0007$
PS in Toluol	$y = -0.001 \cdot x^3 + 0.0022 \cdot x^2 + 0.0024 \cdot x + 0.0014$
PAS in Wasser	$y = 4 \cdot 10^{-5} \cdot x^3 + 0.0061 \cdot x^2 - 0.0024 \cdot x + 0.0026$

Tabelle 4.10: Anpassungspolynome bei verschiedenen Systemen im Wilson-Plot für mit der Temperaturschwingungskalorimetrie ausgewertete Daten.

Die Punkte der einzelnen Messung eines Reaktorinhaltes sollten unter bestimmten Voraussetzungen auf einer Geraden liegen. Dies ist hier nicht der Fall.
Dazu ist einschränkend zu bemerken, daß die Wilson-Methode streng genommen nur für Newton-Fluide in Rührkesselreaktoren mit Stromstörern im turbulenten Bereich

gültig ist. Geht man nach Pöschl [20] vor, der sämtliche Meßpunkte durch Geraden approximierte und führt die Approximation lediglich für die höheren Drehzahlen durch, so erhält man für die Steigung c und den Ordinatenabschnitt Φ sowie die Wärmeübergangszahlen folgende Werte:

Inhalt	c_{WF} $[Km^2W^{-1}]$	Φ_{WF} $[s^{2/3}]$	$\alpha_{R,WF}$ $[W/m^2K]$	$\alpha_{M,WF}$ $[W/m^2K]$
Wasser	0.0006	0.0006	3204.98	2876.70
Toluol	0.0018	0.0010	1068.33	2876.70
Metylan in Wasser	0.0018	0.0004	1068.33	6774.15
PAS in Wasser	0.0005	0.0049	2747.00	215.16
PS in Toluol	0.0025	0.0013	796.20	954.54
Inhalt	c_{TSK} $[Km^2W^{-1}]$	Φ_{TSK} $[s^{2/3}]$	$\alpha_{R,TSK}$ $[W/m^2K]$	$\alpha_{M,TSK}$ $[W/m^2K]$
Wasser	0.0007	0.0006	2747.13	2876.70
Toluol	0.0024	0.0007	801.25	2234.04
Metylan in Wasser	0.0013	0.0007	1479.22	2234.04
PAS in Wasser	0.0040	0.0005	480.73	266.84
PS in Toluol	0.0034	0.0013	565.59	954.54

Tabelle 4.11: Anpassungsgeraden bei verschiedenen Systemen im Wilson-Plot für mit der isothermen Wärmeflußmethode und der Temperaturschwingungskalorimetrie ausgewerteten Daten.

Die damit vorgenommene Linearisierung der Kurven hebt die gemessenen Verläufe auf, so daß die berechneten Wärmedurchgangswerte stark fehlerbehaftet sind. Eine Berechnung des Korrekturterms mit Wärmedurchgangszahlen der isothermen Wärmeflußmethode und der Temperaturschwingungsmethode liefert folgende Werte:

Inhalt	F_{WF}	F_{TSK}
Wasser	7.37	7.37
Toluol	15.85	9.49
Metylan in Wasser	3.13	9.49
PAS in Wasser	98.53	79.45
PS in Toluol	22.21	22.21

Die Spannbreite der Werte ist relativ groß. Ein einheitlicher Wert, der für alle Systeme gültig ist, konnte damit bei der gegebenen Temperatur nicht ermittelt werden.

Tabelle 4.12: Mit Daten aus der isothermen Wärmeflußkalorimetrie und der Temperaturschwingungskalorimetrie auf Grund eines Wilson-Plots berechnete Korrekturterme verschiedener Systeme bei 60 °C.

Beispielhaft ist eine Polymerisation von MMA in Toluol mit und ohne Berücksichtigung des Korrekturterms in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Korrektur wirkt sich

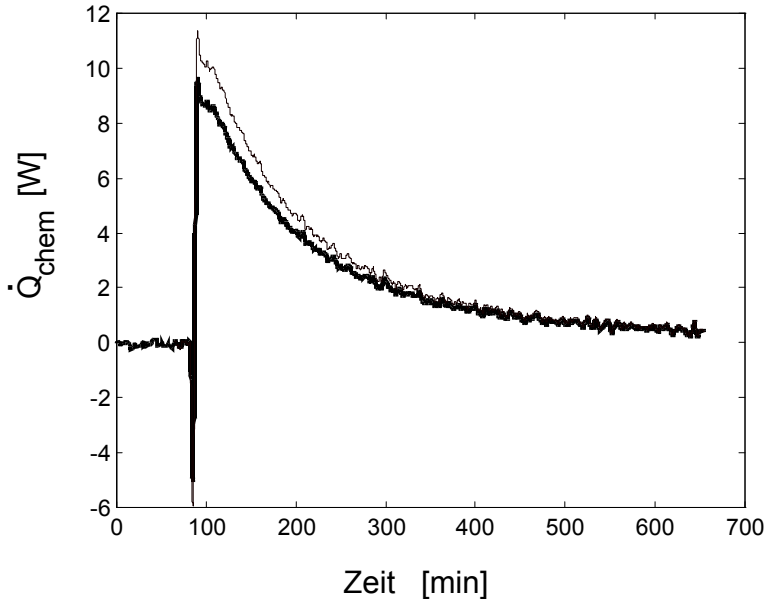


Abbildung 4.16: Chemischer Wärmestrom einer Polymerisation von MMA in Toluol, bei 60 °C und $N = 160/min$ bei einer Schwingungsdauer von $4min$ und den Regelparametern $ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

ohne Korrekturterm F —— mit Korrekturterm F

im wesentlichen am Beginn der Reaktion aus. Gegen Ende der Reaktion, wo der Basislinienverschub beobachtet wird (siehe Abschnitt 4.5), gehen beide Kurven ineinander über.

Da man einerseits eine generelle Verbesserung der Wärmemengenwiedergabe mit Berücksichtigung des Korrekturterms nicht beobachten kann und andererseits hier deutlich wurde wie problematisch eine Ermittlung des Korrekturfaktors ist, sollte in der Rechnung auf ihn verzichtet werden.

FAZIT:
Ein für alle Reaktorfüllungen identischer Korrekturterm des Wärmedurchgangsfaktors konnte nicht ermittelt werden. Auf Grund der sich ergebenen Probleme bei der Bestimmung des Korrekturterms wird eine Berücksichtigung in der Rechnung nicht empfohlen.

4.7 Fehler in der Wiedergabe des Wärmedurchgangsfaktors durch Mittelwertbildung der Temperaturverläufe

Zieht man von den Temperaturschwingungen den Mittelwert ab, so erhält man die Wechselterme $\tilde{T} = \delta T \cdot sin(\omega t + \varphi)$. Bildet man nun das Integral dieses Wechseltermes, so sollte, bei korrekter Mittelung und ohne weitere Wärmeeffekte, der Wert des Integrales null betragen. D.h. die Bäuche der Sinusschwingungen des Wechselanteiles sind auf beiden Seiten des Mittelwertes flächengleich.
Ist das Integral kleiner als null, sind die Bäuche der Sinusschwingungen unter dem Mittelwert größer als oberhalb des Mittelwertes und es sind Wärmeverluste aufgetreten. Ist das Integral größer als null, sind die Bäuche der Sinusschwingungen oberhalb des Mittelwertes im Schnitt größer als unterhalb des Mittelwertes und das System heizte sich auf. Für verschiedene Reaktorfüllungen nichtreaktiver Systeme ohne Eintrag einer elektrischen Heizleistung und in reaktiven Systemen ist das Integral

$$Int_1 = \int_{t_a}^{t_e} (T_R(t) - \bar{T}_R)\, dt$$

und

$$Int_2 = \int_{t_a}^{t_e} (T_R(t) - \bar{T}_R(t))\, dt$$

gebildet worden. $\bar{T}_R$ bezeichnet den Mittelwert der Reaktortemperatur über den gesamten Versuch und $\bar{T}_R(t)$ den periodenbezogenen Mittelwert der Reaktortemperatur, der wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, über eine Schwingungsdauer gebildet wird. Beide Integrale Int_1 und Int_2 sollten identisch null sein. Die Werte sind in folgender Tabelle für Reaktorfüllungen von je $1.5l$ zusammengefaßt:

Inhalt	Nr.	$\bar{T}_R$ [°C]	Bedingungen	Int_1 [Ks]	Int_2 [Ks]
PAS in Wasser	1	60.01	periode=4min	0.0	9.37
	2	60.01	periode=2min	0.0	-0.46
			periode=4min	0.0	-6.28
			periode=6min	0.0	2.90
			periode=8min	0.0	2.90
Toluol	1	60.00	periode=2min	0.0	1.10
			periode=4min	0.0	-15.93
			periode=6min	0.0	28.09
			periode=8min	0.0	-26.94
PS in Toluol	1	60.01	periode=2min	0.0	1.74
			periode=4min	0.0	0.99
			periode=6min	0.0	7.52
			periode=8min	0.0	16.19
	2	59.99	periode=4min	0.0	21.73
	3	60.05	periode=4min	0.0	46.89
MMA in Toluol Polymerisation	1	60.00	periode=4min	0.0	1.57
	2	60.01	periode=4min	0.0	2.76
	3	60.00	periode=4min	0.0	-22.60
	4	60.00	periode=4min	0.0	-5.92
MADAM in Wasser Polymerisation	1	50.01	periode=6min	0.0	-4.49
	2	50.01	periode=6min	0.0	-22.45
	3	50.01	periode=6min	0.0	-11.77
	4	70.00	periode=6min	0.0	-37.51
	5	60.01	periode=6min	0.0	-18.09
	6	50.01	periode=3min	0.0	-2.95
	7	50.00	periode=3min	0.0	-6.47
	8	50.01	periode=3min	0.0	-12.35

Tabelle 4.13: Versuchsnummer, Mittelwert der Reaktortemperatur über den gesamten Versuch, Schwingungsdauer und Wert der Integrale Int_1 und Int_2 für verschiedene Systeme.

Wie man in der Tabelle sieht, sind die Werte des Integrales Int_1 null, was besagt, daß über den gesamten Versuchszeitraum keine Aufheizung oder Wärmeverluste auftreten. Berücksichtigt man den periodenbezogenen Mittelwert $\bar{T}_R(t)$ in Integral Int_2,

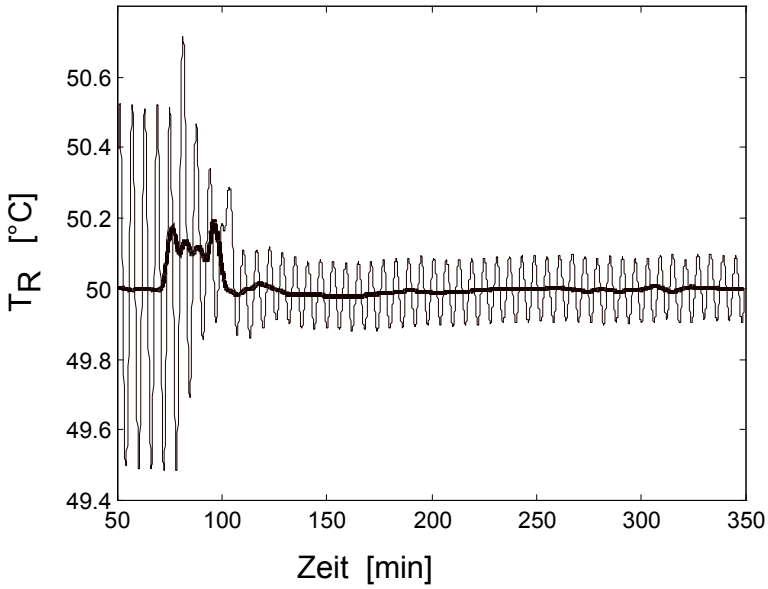


Abbildung 4.17: ___ mittlere Reaktortemperatur und —— gemessene Reaktortemperatur einer Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II, bei 50 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$, sowie $periode = 6min$, $ampl = 2.0$, $t_i = 500s$, $K = 2.5$. Der Initiator wurde nach 93.78 min zugegeben.

so zeigen sich deutliche Abweichungen vom Nullwert. Tendenziell sind die Integralwerte für kleinere Schwingungsdauern geringer, was sich mit der besseren Dynamik erklären läßt. Ein Optimum existiert offensichtlich für eine Schwingungsdauer von $4min$. In Abbildung 4.17 sieht man, daß durch die Mittelwertbildung $a_0 = \bar{T}_R(t)$ nach Gleichung (4.21) erhebliche Störungen auftreten, die weit vor der eigentlichen Zugabe des Initiators zum Zeitpunkt $t = 93.78min$ sichtbar sind. Dies erklärt sich durch die Zerlegung der Temperaturschwingungen über ein Periodenfenster, das je eine halbe Periode vor und nach dem aktuellen Auswertungspunkt aufgespannt wird und sich kontinuierlich über die Meßpunkte schiebt, siehe Abschnitt 4.2 und [5]. Dadurch wird jeder Meßpunkt über zwei Schwingungsdauern mit in die Auswertung einbezogen. Dieser Effekt ist im Vergleich mit der Wärmeflußmethode auch in Abbildung 6.29 sichtbar. Je nach Größe des ermittelten $k_w A$-Wertes zeigen sich diese mathematischen Artefakte in den Wärmestromkurven, da die Wärmebilanz (Gleichung (2.2)) mit den mittleren Temperaturen gelöst wird. Eine Erhöhung oder Störung der tatsächlichen Schwingungen ist an diesen Stellen nicht sichtbar. Mit Erhöhung der Schwingungsdauer tritt im allgemeinen eine Zunahme der mathematischen Artefakte auf, was auch in Abbildung 6.19 sichtbar wird.
Offensichtlich tritt die Werteverschiebung des Integrales bei Benutzung der örtlichen mittleren Temperaturen durch eine fehlerbehaftete Wiedergabe dieser Werte auf. Denn eine tatsächliche Aufheizung kann bei Betrachtung des gesamten Temperaturmittelwertes nicht festgestellt werden. Durch die fehlerbehaftete Wiedergabe des

periodenbezogenen Mittelwertes werden, bei der Zerlegung der Temperaturen in ihre Gleich- und Wechselanteile, ebenfalls der Wechselanteil $\tilde{T}_R = \delta T_R \cdot sin(\omega t + \varphi)$ und $\tilde{T}_M = \delta T_M \cdot sin(\omega t)$ fehlerbehaftet dargestellt. Verdeutlicht wird dies in Abbildung

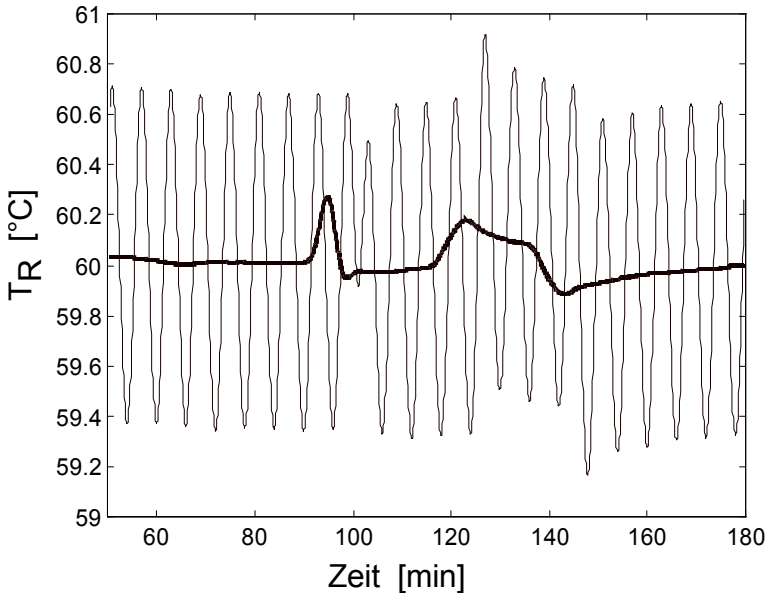


Abbildung 4.18: ▬ mittlere Reaktortemperatur und ── gemessene Reaktortemperatur einer Reaktorfüllung von Toluol, bei 60 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$, sowie $periode = 4min$, $ampl = 2.0$, $t_i = 900s$, $K = 2.0$

4.18, wo bei Schwingungsstörungen im Betrieb der periodenbezogene Mittelwert bereits vor der Störung seinen Wert verändert. Durch diese Fehler werden auch die Amplituden der Schwingungen nach Gleichung (4.32) fehlerbehaftet ermittelt. Ein Vergleich mit den tatsächlichen Amplituden zeigt nach der in [5] dargestellten Gleichung (4.32) stets zu niedrige Werte. Da die Wechselanteile direkt in die Berechnung des Wärmedurchgangsfaktors einfließen, ist untersucht worden, welchen Einfluß die durch Mittelwertbildung entstehenden Artefakte auf den Wärmedurchgangsfaktor haben. Dabei stellte sich heraus, daß lediglich durch die zusätzliche Mittelung und Filterung der Daten während der k_wA-Wert-Bestimmung ein unverrauschtes Signal erzeugt wird. Die zusätzliche Mittelwertbildung der bereits über eine Periode gemittelten Werte, erstreckt sich nochmals über eine Periode, so daß die Integralbildung in Gleichung (4.34) über zwei Perioden erfolgt. Durch die Integration findet die Glättung statt. Die nach Auswertungsgleichung (4.34) berechneten k_wA-Werte sind, wie in Abbildung 4.19 sichtbar, stark verrauscht, so daß ein Trend schwer erkennbar ist. Hier wurde, wie ursprünglich vorgesehen, mit dem zum jeweiligen Zeitpunkt ermittelten Wechselanteilen gerechnet.

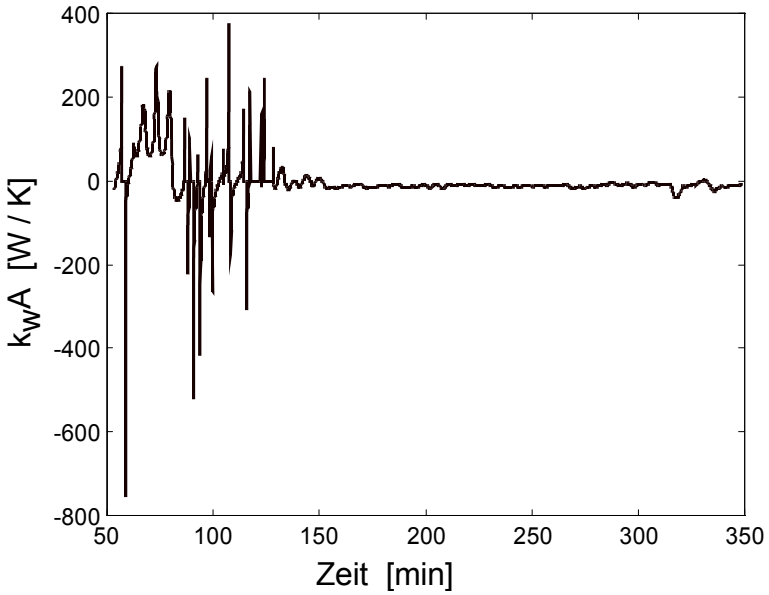


Abbildung 4.19: Wärmedurchgangsfaktor nach Gleichung (4.34) mit zum jeweiligen Zeitpunkt ermittelten Wechselanteilen einer Polymerisation MADAM in Wasser nach Rezeptur II.

$T = 50\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$

Da man von Temperatureffekten im eigentlichen Sinn nicht sprechen kann, denn die Störungen ergeben sich durch die Art der Auswertung; und da der $k_w A$-Wert nach Gleichung (4.34) ohne die vorgenommenen Mittelungen über zwei Perioden stark verrauscht ist, wurden andere Möglichkeiten der Temperaturzerlegung und der $k_w A$-Bestimmung gesucht, um die Fehlerfortpflanzung zu minimieren.

FAZIT:
Durch die zweimalige Benutzung der Temperaturmeßpunkte der bisherigen Temperaturzerlegung, entstehen gestörte Temperaturmittelwerte. Diese Störungen führen zu einer fehlerbehafteten Amplitudenermittlung. Diese Störungen zeigen sich ebenfalls im berechneten Wärmedurchgangsfaktor. Der Wärmedurchgangsfaktor ist lediglich durch eine abschließende Filterung störungsfrei.
Diese Störungen sind mathematische Artefakte, die aufgrund der bisherigen Meßwertbehandlung entstehen.

Kapitel 5

Modifikation der Temperaturschwingungsmethode

5.1 Fourier-Analyse der Temperaturschwingungen

Bei der Anwendung der Fourier-Analyse auf die Temperaturschwingung wird im folgenden auf die kontinuierliche Mitführung des Auswertungsfensters, welches sich über eine Schwingungsdauer erstreckt, verzichtet. Dadurch soll verhindert werden, daß sich beobachtete Störungen der Schwingungen durch die Rechnung zeitlich ausbreiten können. Die dadurch entstehenden $k_w A$-Werte und chemischen Wärmeströme haben einen stufenförmigen Charakter, der kontrolliert geglättet werden kann, indem z.B. ein Hamming Fenster eingesetzt wird [77]. Die äquidistanten Daten werden in Abschnitte über je eine Schwingungsdauer geteilt. Die so erhaltenen Amplituden und Phasenwinkel sind, laut getroffener Annahme, über die Schwingungsdauer konstant. Der folgende Algorithmus wird für jede Schwingungsdauer angewendet:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{punkte} \cdot \sum_{j=1}^{punkte} T_{j,mess} = \bar{T} \\ a_1 &= \frac{2}{punkte} \cdot \sum_{j=1}^{punkte} T_{j,mess} \cdot \cos(\frac{2j\pi}{punkte}) \\ b_1 &= \frac{2}{punkte} \cdot \sum_{j=1}^{punkte} T_{j,mess} \cdot \sin(\frac{2j\pi}{punkte}) \end{aligned} \tag{5.1}$$

wobei *punkte* die Zahl der Meßpunkte pro Schwingungsdauer darstellt. Die gemessene Temperatur läßt sich zerlegen in die Amplitude δT und den Phasenwinkel φ nach:

$$\delta T = \sqrt{a_1^2 + b_1^2} \qquad \varphi = \arctan(\frac{a_1}{b_1}) \tag{5.2}$$

wobei die Darstellung innerhalb einer Schwingungsdauer wie folgt ist:

$$\begin{aligned} T &= a_0 + a_1 \cdot \cos(\frac{2j\pi}{periode}) + b_1 \cdot \sin(\frac{2j\pi}{periode}) \\ &= a_0 + \delta T \cdot \sin(\frac{2j\pi}{periode} + \varphi) \quad . \end{aligned} \tag{5.3}$$

Nach Dirichlet können damit sämtliche Funktionen beschrieben werden, die in unterteilbaren Abschnitten stetig sind. Selbstverständlich muß dann die Summe weiter geführt werden und die Terme a_i und b_i für $i = 1, 2, ...$ mit berücksichtigt werden. Für die Auswertung einer realen Sinusschwingung reicht ein Abbruch nach dem ersten Glied der Summe, wie in Gleichung (5.4) dargestellt [78, 79, 77].
Damit werden die Sinus- und Cosinusanteile der Schwingungen berücksichtigt und da die Fourier-Analyse eine komplexe Analyse ist, deren reale Projektion hier benutzt wird, kann sie ohne Einschränkungen angewendet werden. Laut der Zerlegung nach der Fourier-Analyse haben sowohl die Mantel- als auch die Reaktortemperatur einen Phasenwinkel, da sie gegenüber einer idealen Sinusschwingung phasenverschoben sind. Nach dem in [5] vorgestellten Algorithmus müßte die Auswertung streng genommen derart initialisiert werden, daß die Manteltemperatur in Phase mit der idealen Sinusschwingung ist. Darauf wurde verzichtet und stattdessen angenommen, daß die Phasendifferenz immer negativ ist.
Das Hauptproblem ist die Wahl einer geeigneten Bezugsschwingung. Wenn man, wie in [5] annimmt, daß die Manteltemperaturschwingung nicht phasenverschoben ist, so impliziert man damit, daß sie regelmäßig ohne Veränderung der eigenen Schwingungsdauer und der Amplitude verläuft. Das würde dem Charakter einer Größe, die zur Regelung der Reaktorinnentemperatur benutzt wird, nicht entsprechen. Anzunehmen ist vielmehr, daß gerade die Manteltemperatur stärkeren Schwankungen unterworfen ist. Zur Wahl der Bezugsschwingung stehen drei Größen potentiell zur Auswahl: die Reaktorsolltemperatur, die Manteltemperatur und die Reaktortemperatur. In die Fourier-Analyse und den in [5] vorgestellten Algorithmus geht die Bezugsschwingung durch die Festlegung der Schwingungsperiode ein. Diese einzelnen Ansätze werden mit der Fourier-Analyse untersucht und bewertet, sowie die tatsächliche Schwingungsdauer der Mantel- und Reaktortemperatur ermittelt.
Um zu testen wie sich die Fourier-Analyse mit der Sollschwingung als Bezugsgröße und die in [5] vorgestellte Auswertung verhalten, ist eine Testfunktion mit zur Meßaufnahme identischen äquidistanten Zeitabständen von $\Delta t = 4s$ generiert und ausgewertet worden. Die Funktion hat die Form:

$$funktion = 3 + 2 \cdot \sin(\omega t + 0.9) \quad mit \quad \omega = \frac{2\pi}{periode} \quad .$$

Für die Schwingungsdauer wurde $periode = 6min$ gewählt. In Abbildung 5.1 ist die

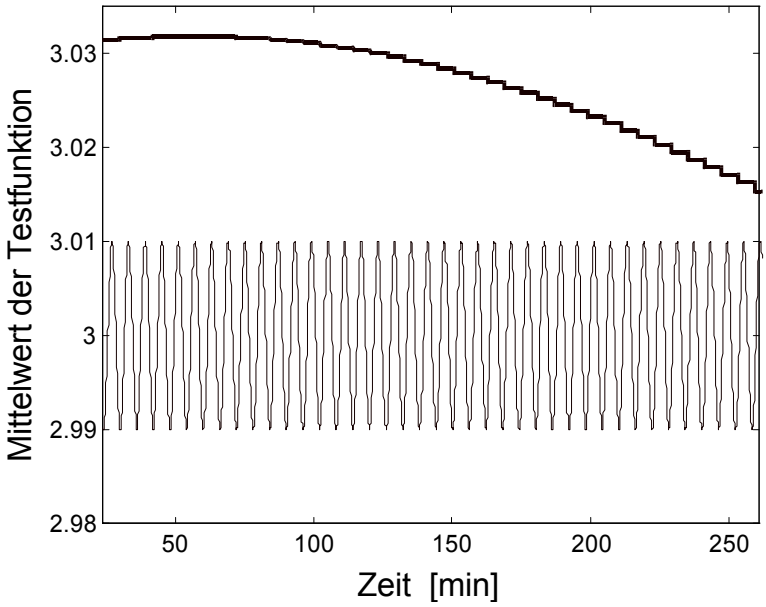


Abbildung 5.1: ___ mit Fourier-Analyse und —— nach dem bisherigen Algorithmus berechnete Mittelwerte der Testfunktion. Der Sollwert beträgt $a_0 = 3$

Wiedergabe des Mittelwertes gezeigt. Die in [5] vorgestellte Auswertung führt zu Oszillationen des Wertes um den eigentlichen Mittelwert $a_0 = 3$. Diese Oszillationen werden im Algorithmus der Temperaturzerlegung nach [5] durch zusätzliche Mittelungen geglättet. Die Fourier-Analyse liegt mit einem relativen Fehler von 0.01 leicht über dem tatsächlichen Mittelwert, aber ist dort stabil und bedarf keiner zusätzlichen Glättung.
In Abbildung 5.2 ist die Amplitude dargestellt. Nach Gleichung (4.32) ergibt sich ein deutlich überhöhter Wert, der zusätzlich mit minimalen Schwingungen überlagert ist. Die Auswertung mit der Fourier-Analyse zeigt eine exakte Wiedergabe der Amplitude $\delta T = 2$.
Die Wiedergabe des Phasenwinkels $\varphi = 0.9$ ist zeitlich nicht konstant, wie in Abbildung 5.3 sichtbar. Lediglich am Beginn der Auswertung wird mit einem relativen Fehler von $f_{relativ} = 0.44$ ein stark fehlerbehafteter Phasenwinkel wiedererkannt. Hier sind noch die Digitalisierungsfehler enthalten, die durch die äquidistanten Abstände der Meßwerte und durch die digitalisierte Fourier-Analyse entstehen [80]. Das lineare Driften des Phasenwinkels spiegelt die Differenz der Abstände der Meßwerte zu den Abständen der digitalen Abtastwerte der Fourier-Analyse wieder.
Im weiteren werden die Auswirkungen der Auswertung beider Algorithmen auf aktuelle Meßwerte geprüft. Hierzu werden die Verläufe von Mittelwert, Amplitude und Phasenwinkel einer Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II und von MMA in Toluol verglichen. Die Mittelwerte beider Auswertungen entsprechen

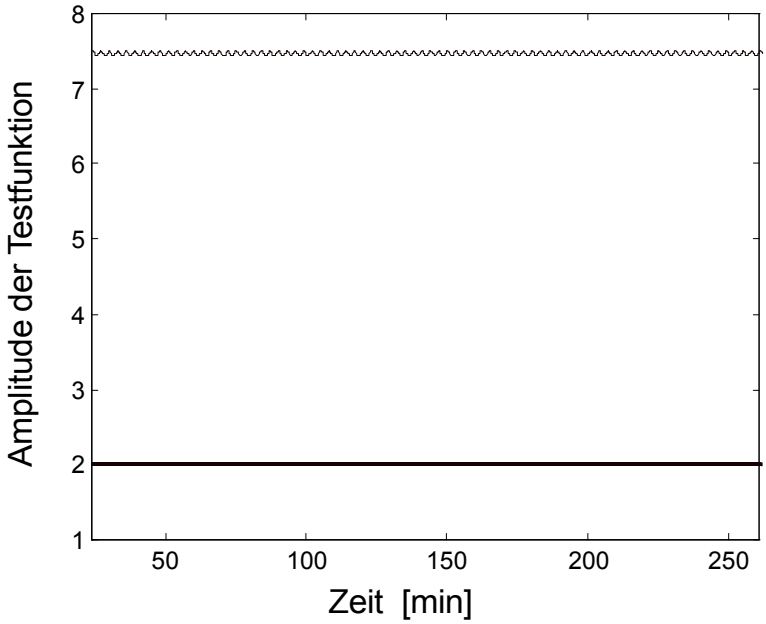


Abbildung 5.2: ——mit Fourier-Analyse und —— nach Gleichung (4.32) berechnete Amplituden der Testfunktion. Der Sollwert beträgt $\delta T = 2$

sich, wobei die durch Fourier-Analyse ermittelten Werte weniger zeitverzerrt sind. Die geringe Zeitverzerrung ist bedingt durch die Festlegung der Auswertungsfenster, wodurch jeder Meßpunkt die Auswertung nur noch über eine Schwingungsdauer, anstelle von zweieinhalb Schwingungsdauern, beeinflußt. Die Amplituden der Fourier-Analyse und der Gleichung (4.32) entsprechen sich nicht, wie in den Abbildungen 5.4 und 5.5 sichtbar ist.

Die Amplituden der Fourier-Analysen entsprechen denen der gemessenen Temperaturen wie ein Vergleich zeigte. Für MMA in Toluol wurden die Amplituden über vier Versuche vor der Polymerisation zu $\delta T_{R,a} \approx 0.44\,^{\circ}C$ und $\delta T_{M,a} \approx 0.87\,^{\circ}C$ sowie nach der Polymerisation zu $\delta T_{R,e} \approx 0.39\,^{\circ}C$ und $\delta T_{M,e} \approx 0.87\,^{\circ}C$ ermittelt. Bei der Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II werden die experimentellen Werte von $\delta T_{R,a} \approx 0.53\,^{\circ}C$ und $\delta T_{M,a} \approx 1.01\,^{\circ}C$ sowie von $\delta T_{R,e} \approx 0.12\,^{\circ}C$ und $\delta T_{M,e} \approx 0.92\,^{\circ}C$ ebenfalls wiedergefunden.

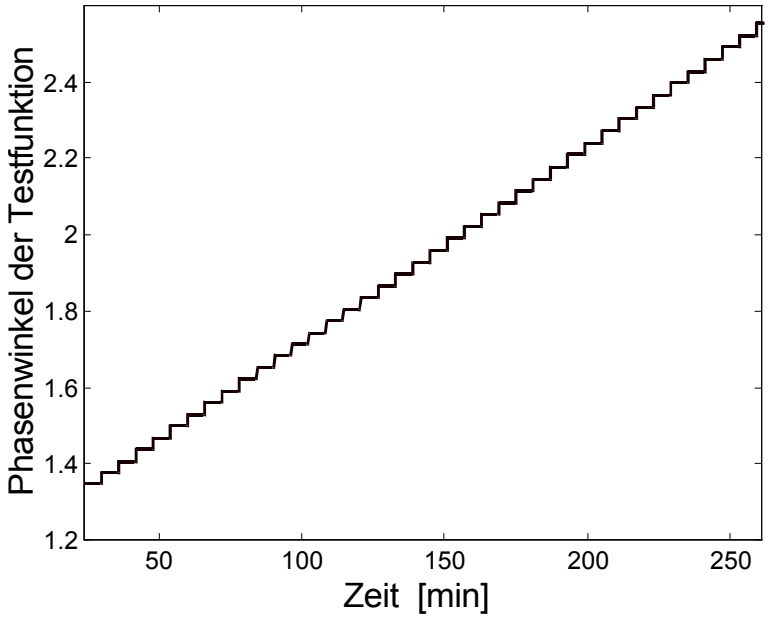


Abbildung 5.3: Mit Fourier-Analyse berechneter Phasenwinkel der Testfunktion. Der Sollwert beträgt $\varphi = 0.9$

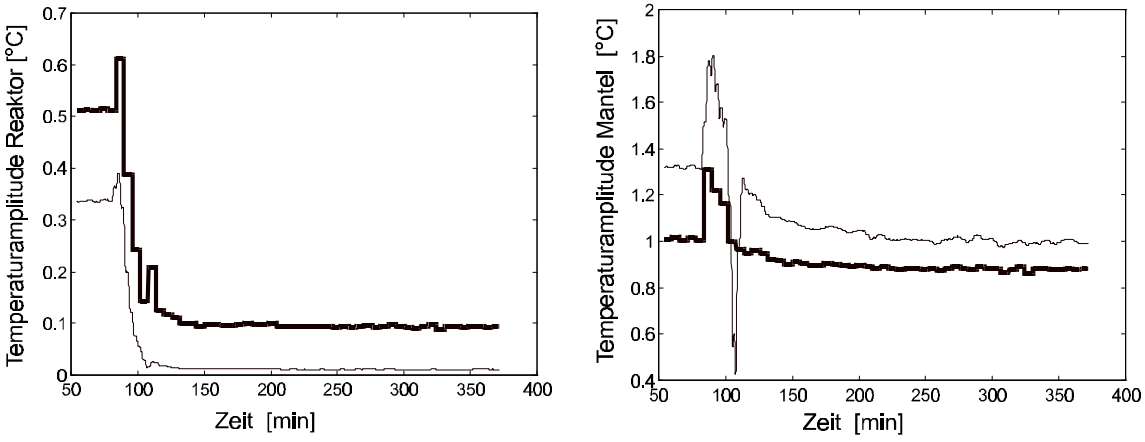


Abbildung 5.4: ▬ mit Fourier-Analyse und ── nach Gleichung (4.32) berechnete Amplituden einer Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II , bei 50 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$, sowie $periode = 6min$, $ampl = 2.0$, $t_i = 500s$, $K = 2.5$

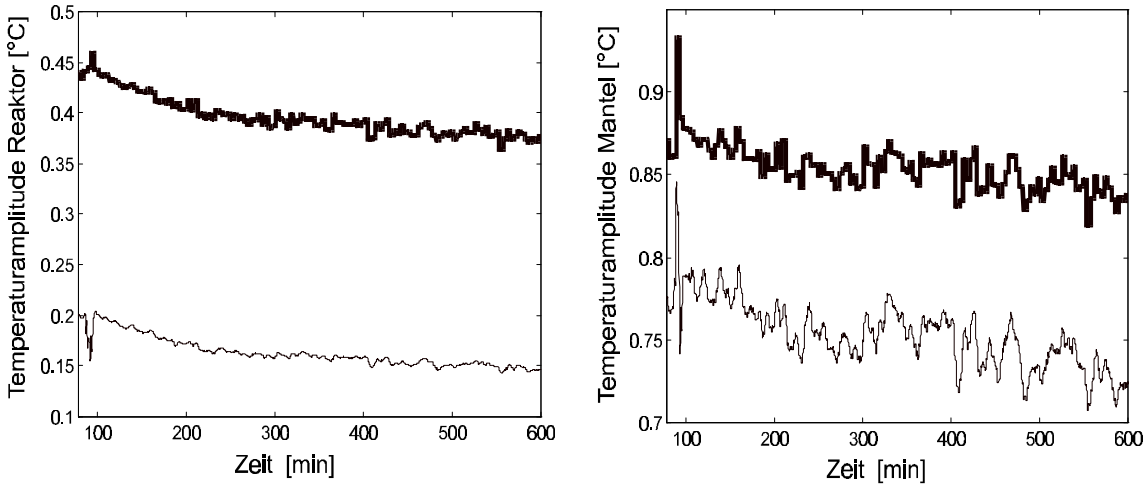


Abbildung 5.5: ___ mit Fourier-Analyse und —— nach Gleichung (4.32) berechnete Amplituden einer Polymerisation von MMA in Toluol, bei 60 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$ bei einer Schwingungsdauer von $periode = 4min$ und den Regelparametern $ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

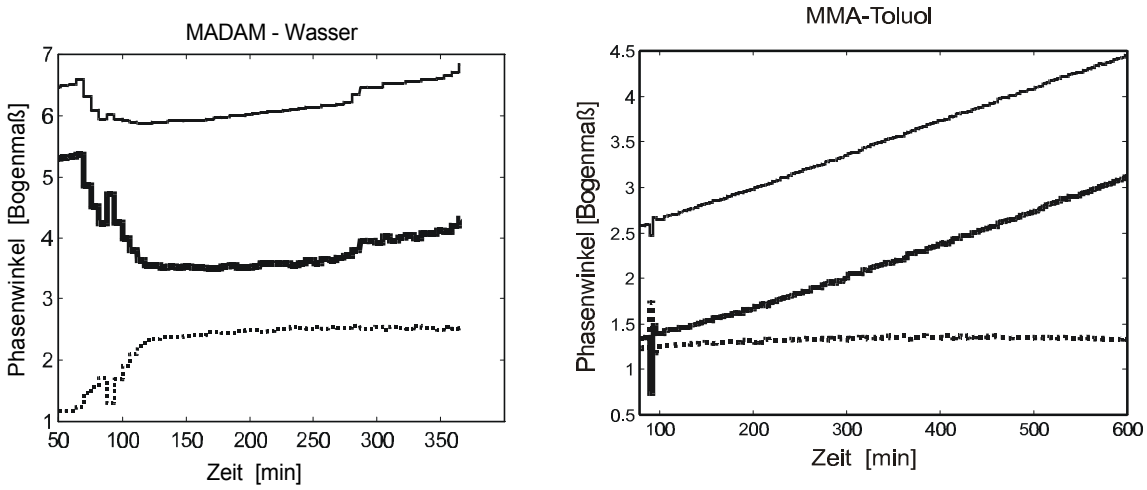


Abbildung 5.6: ___für die Reaktortemperatur und —— die Manteltemperatur berechnete Phasenwinkel sowie ..... die Phasendifferenz von Mantel- und Reaktorschwingung einer Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II, bei 50 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$, sowie $periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$ zur linken und einer Polymerisation von MMA in Toluol, bei 60 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$ bei einer Schwingungsdauer von $periode = 4min$ und den Regelparametern $ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Die Phasenwinkel und ihre Differenz sind nur für die Fourier-Analyse in Abbildung 5.6 dargestellt, da nach dem bisherigen Algorithmus keine separate Auflösung erfolgte. Hier stellte sich heraus, daß die Phasenwinkel zunächst sehr schwankten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in MATLAB die Wiedergabe des Winkels im Bogenmaß lediglich für den IV. und I. Quadranten erfolgt. Im Auswertungsalgorithmus ist der Phasenwinkel deshalb derart verändert worden, daß er vom IV. Quadranten in den II. Quadranten transformiert wurde, um einen kontinuierlichen Kurvenverlauf zu erhalten. Ausgehend von den Meßergebnissen, in denen die Reaktortemperaturschwingung der Manteltemperaturschwingung nachläuft, ist durch Addition von 2π dafür gesorgt worden, daß der Phasenwinkel des Mantels größer als der des Reaktors ist. Da sowohl die Sinus- als auch die Cosinusfunktion periodisch in 2π sind, wird dadurch keine Veränderung des Ergebnisses herbeigeführt.
Für das System MADAM-Wasser ergibt sich eine stärkere Phasenverschiebung als für das System MMA-Toluol. Die Phasenwinkel sind zwar durch die Digitalisierungsfehler fehlerbehaftet, da aber der selbe Digitalisierungsfehler in jeder Messung gemacht wird (siehe oben), sind die Werte durchaus vergleichbar.
In den Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6 wird deutlich, daß die Phasenwinkel und die Amplituden sich zu unterschiedlichen Zeiten ändern. So sind bei der Polymerisation von MADAM in Wasser konstante Amplituden nach $150\,min$ zu beobachten, während die Differenz der Phasenwinkel erst nach $250\,min$ konstant ist. Bei der Polymerisation von MMA in Toluol erreichen die Amplituden keinen konstanten Wert, während die Differenz der Phasenwinkel sich kaum ändert. Dieser Effekt dürfte nach der Grundannahme aus [5], welche die Berechnung des Wärmedurchgangsfaktors in dieser Form möglich macht, nicht auftreten. Nach Gleichung (4.18) ist der Cosinus der Phasenwinkeldifferenz identisch dem Amplitudenverhältnis. Dies legt eine synchrone Änderung der Größen fest. In den Bildern 5.7 und 5.8 ist sichtbar, daß weder der Cosinus des Phasenwinkels der Reaktortemperatur noch der Cosinus der Phasenwinkeldifferenz identisch mit dem Amplitudenverhältnis (Gleichung (4.18)) sind.

Wahrscheinlich werden durch den Phasenwinkel und die Amplitude unterschiedliche physikalische Effekte beschrieben. Aufgrund durchgeführter Versuche liegt die Vermutung nahe, daß die Amplitude in erster Linie die Viskosität der Reaktionsmasse beschreibt. Dies wird durch die Abbildungen 5.4 und 5.5 gestützt.

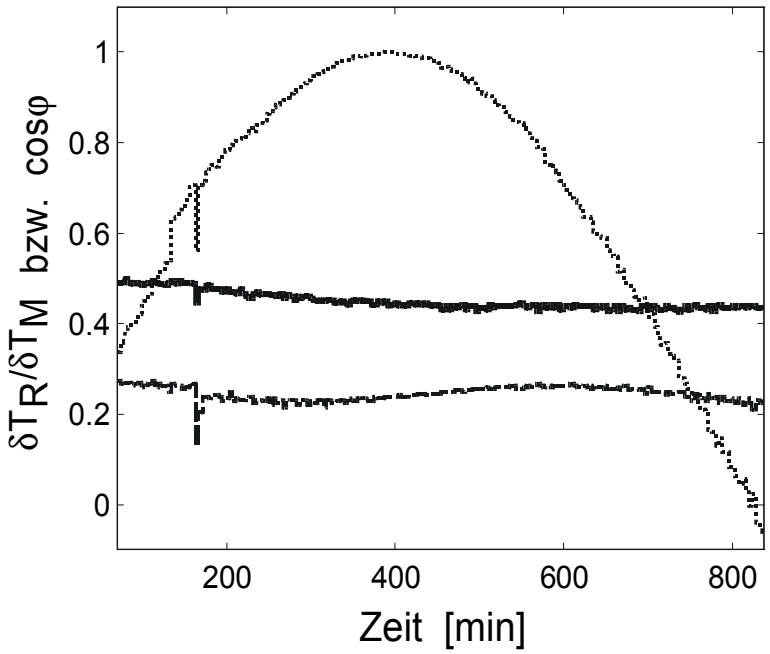


Abbildung 5.7: ___ Amplitudenverhältnis und - - - - - Cosinus der Phasenwinkeldifferenz sowie ..... der Cosinus des Phasenwinkels der Reaktortemperatur einer Polymerisation von MMA in Toluol, bei 60 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$ bei einer Schwingungsdauer von $periode = 4min$ und den Regelparametern $ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

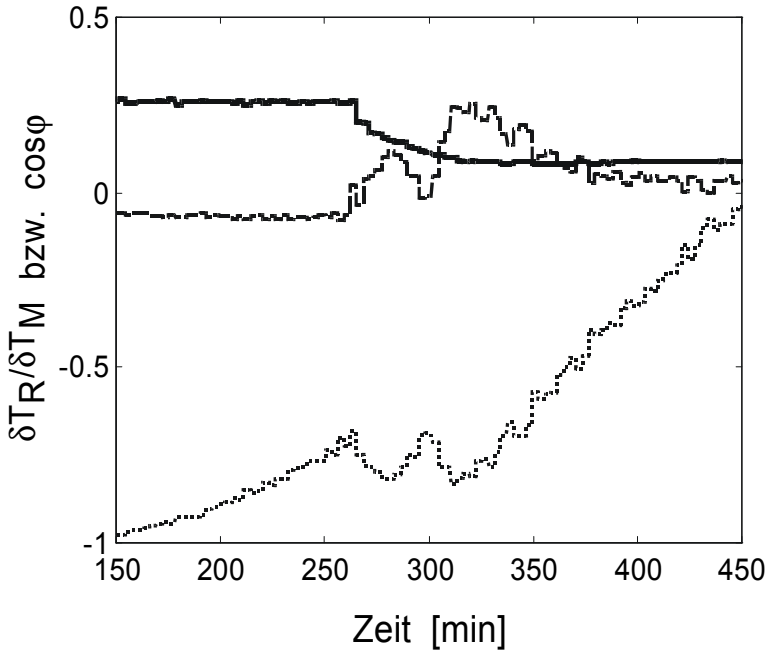


Abbildung 5.8: ___ Amplitudenverhältnis und - - - - - Cosinus der Phasenwinkeldifferenz sowie ..... der Cosinus des Phasenwinkels der Reaktortemperatur einer Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II, bei 50 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$, sowie $periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$

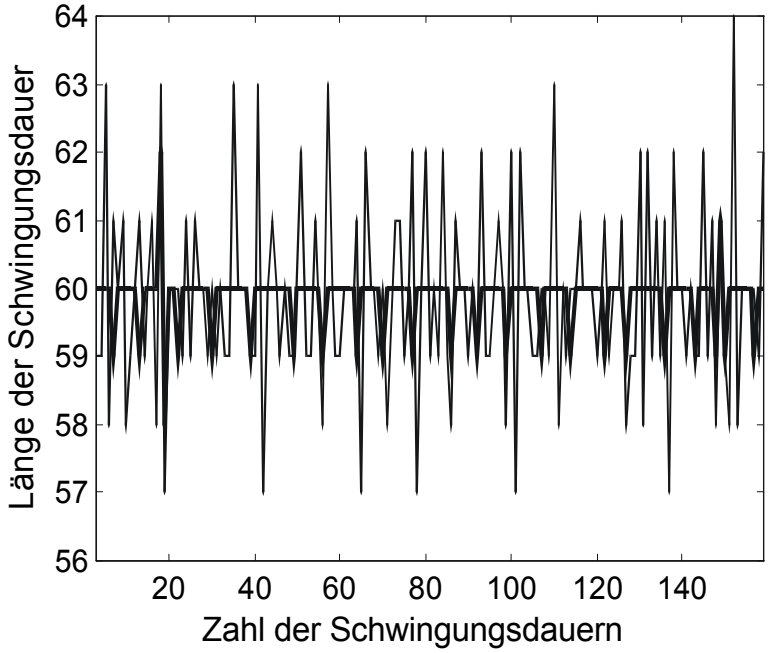


Abbildung 5.9: ___ Meßpunktzahl einer Reaktortemperaturschwingung und —— Meßpunktzahl einer Manteltemperaturschwingung ermittelt für eine Polymerisation von MMA in Toluol, bei 60 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$ bei einer Schwingungsdauer von $periode = 4min$ und den Regelparametern $ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

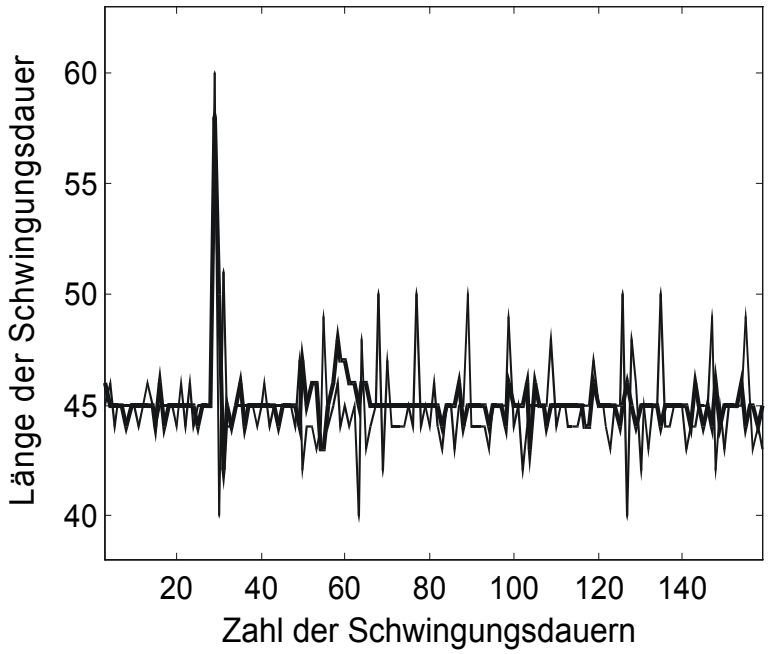


Abbildung 5.10: ___Meßpunktzahl einer Reaktortemperaturschwingung und —— Meßpunktzahl einer Manteltemperaturschwingung ermittelt für eine Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II, bei 50 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$, sowie $periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$

Bei der Polymerisation von MADAM in Wasser kommt es zu einer stärkeren Änderung der Viskosität der Reaktionsmasse als bei der Polymerisation von MMA in Toluol (siehe Abschnitt 3.2). Der Phasenwinkel beschreibt zwar auch die Viskositätsänderung der Reaktionsmasse, wird aber höchstwahrscheinlich in einem starken Maße von der Änderung der Wärmeübergangsbedingungen beeinflußt sein.

Die Frage der Bezugsschwingung, die am Anfang dieses Abschnittes diskutiert wurde, kann jetzt beantwortet werden.
Zunächst werden mit einem Algorithmus jeder zweite Wendepunkt ausgehend vom Zeitpunkt der Initiatorzugabe gesucht. Dieser Zeitpunkt wird gewählt, weil an diesem Punkt die größte Störung der Schwingung auftritt. Dieser Ausgangspunkt stellt sich auch für die Anwendung der Fourier-Analyse auf Meßdaten als günstig heraus. Die Wendepunkte sind ein Maß für die Schwingungsdauer. Der Abstand zweier Wendepunkte beträgt eine halbe Schwingungsdauer, so daß zwischen jedem zweiten Wendepunkt genau eine Schwingungsdauer liegt. Wie in den Abbildungen 5.9 und 5.10 sichtbar sind die Schwingungsdauern von Mantel- und Reaktortemperaturschwingungen starken Schwankungen unterworfen. In beiden Abbildungen ist die Zahl der äquidistanten Meßpunkte einer Schwingungsdauer über der Anzahl der Schwingungsdauern aufgetragen. Die Schwankungen in der Schwingungsdauer der Reaktortemperatur sind geringer als die der Manteltemperatur. Bei einer Schwingungsdauer der Reaktorsolltemperatur von $3\,min = 180\,s$ bei der Polymerisation von MADAM in Wasser ergeben sich für die Reaktortemperatur Schwingungsdauern von $2.98\,min \pm 15\,s = 179\,s \pm 15\,s$ sowie für die Manteltemperatur Schwingungsdauern von $2.97\,min \pm 16\,s = 178\,s \pm 16\,s$. Bei der Polymerisation von MMA in Toluol erhält man bei einer Schwingungsdauer von $4\,min = 240\,s$ für die Reaktortemperatur eine Schwingungsdauer von $3.97\,min \pm 17\,s = 238\,s \pm 17\,s$ und für die Manteltemperatur eine Schwingungsdauer von $3.99\,min \pm 24\,s = 239\,s \pm 24\,s$. Hier wird offensichtlich, daß bei der Anwendung einer konstanten Schwingungsperiode Fehler entstehen, die sich z.B. im periodischen Schwanken der mittleren Temperaturen äußern, oder in der Drift der Phasenwinkel.
Wird die tatsächliche Schwingungsdauer der Reaktor- bzw. Manteltemperaturschwingung in der Ermittlung der Phasenwinkel berücksichtigt, ergeben sich die in Abbildung 5.11 und 5.12 gezeigten Verläufe. Ein Vergleich des rechten Teiles in Abbildung 5.6 mit der Abbildung 5.11 zeigt, daß die Phasenwinkel von Mantel- und Reaktortemperatur je nach Wahl der Bezugsschwingung unterschiedlich verlaufen. Unabhängig von der Wahl der Bezugsschwingung läßt sich die Differenz der Phasenwinkel zu einem identischen Verlauf ermitteln. In Abbildung 5.11 ist deutlich

sichtbar, wie sich die Schwankungen der Schwingungsperiode auf die Phasenwinkel auswirken, die im Gegensatz zu Abbildung 5.6 nun auch Schwankungen zeigen.
Ein Vergleich des linken Teiles in Abbildung 5.6 mit Abbildung 5.12 zeigt ebenfalls, daß sich die Phasendifferenz unabhängig von der Bezugsschwingung zu einem identischen Wert ermitteln läßt. Bei der Wahl der Manteltemperatur als Bezugsschwingung ist der Wert genau um 2π größer als die Werte der Phasendifferenzen, die durch andere Bezugsschwingungen ermittelt worden. Da die trigonometrischen Funktionen in 2π periodisch sind, ist dieser Wert quasi identisch. Anhand dieses Beispiels ist gut zu beobachten, daß der Phasenwinkel der als Bezugsschwingung gewählten Temperatur jeweils konstant bleibt, wie es definitionsgemäß auch sein sollte. Durch die Wahl der Bezugsschwingung wird eindeutig festgelegt welche Temperaturschwingung keine Phasenwinkeländerung durchläuft. Während der Reaktion ist die relative Änderung der Phasenwinkel zueinander gut zu beobachten.
Unmittelbar einsichtig ist nun, daß man nicht, wie in [5] vorgeschlagen, die Manteltemperaturschwingung ohne Phasenwinkel darstellen sollte oder den Phasenwinkel der Reaktortemperaturschwingung zur Auswertung benutzen kann. Die Phasendifferenz ist die einzig sinnvolle Größe mit einer möglichen physikalischen Interpretation. Demnach ist es sinnvoll, den in [5] eingeführten Phasenwinkel als Phasendifferenz zu interpretieren. Um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten, wird mit der Reaktorsolltemperatur als Bezugsschwingung gearbeitet. Die dabei entstehende Phasendrift der Mantel- und Reaktortemperatur ist auf die Schwankungen der experimentellen Schwingungsdauern gegenüber der Schwingungsdauer der Reaktorsolltemperatur zurückzuführen.

FAZIT:
Störungen werden bei der Fourier-Analyse auf eine Schwingungsdauer beschränkt, da jeder Meßwert nur einmal, statt wie bisher zweieinhalbmal, in die Auswertung einfließt.
Die mittels Fourier-Analyse berechneten Amplituden entsprechen den gemessenen Werten. Die Phasendifferenz der Mantel- und Reaktorschwingung ist die zur Auswertung sinnvoll heranzuziehende Größe. Als Bezugsschwingung wird die Reaktorsolltemperatur gewählt. Die Phasendrift entsteht durch die Abweichung der tatsächlichen Schwingungsdauer von der gewählten Bezugsschwingungsdauer.

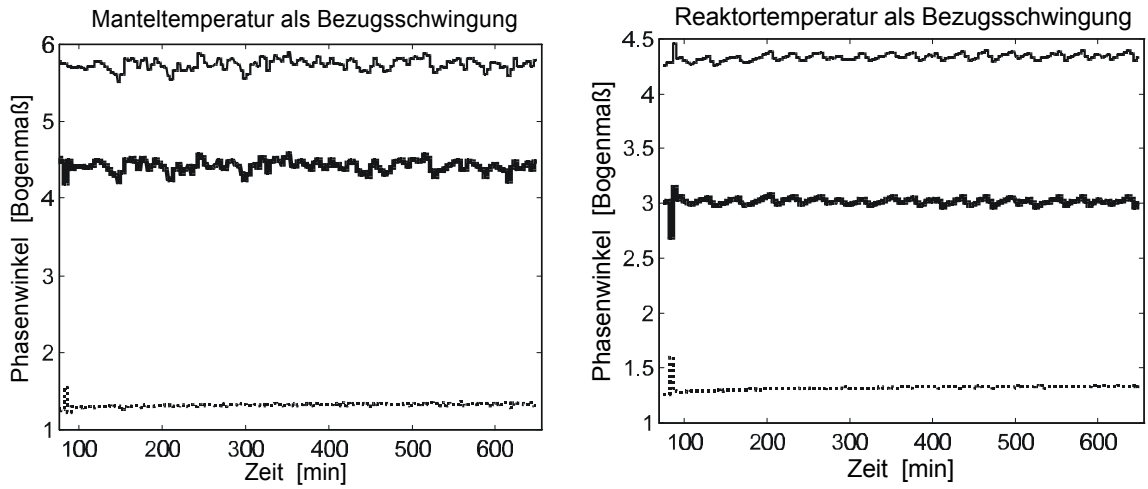


Abbildung 5.11: ___ Phasenwinkel der Reaktortemperaturschwingung und —— Phasenwinkel der Manteltemperaturschwingung sowie ..... die Phasendifferenz bei einer Polymerisation von MMA in Toluol, bei 60 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$ bei einer Schwingungsdauer von $periode = 4min$ und den Regelparametern $ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

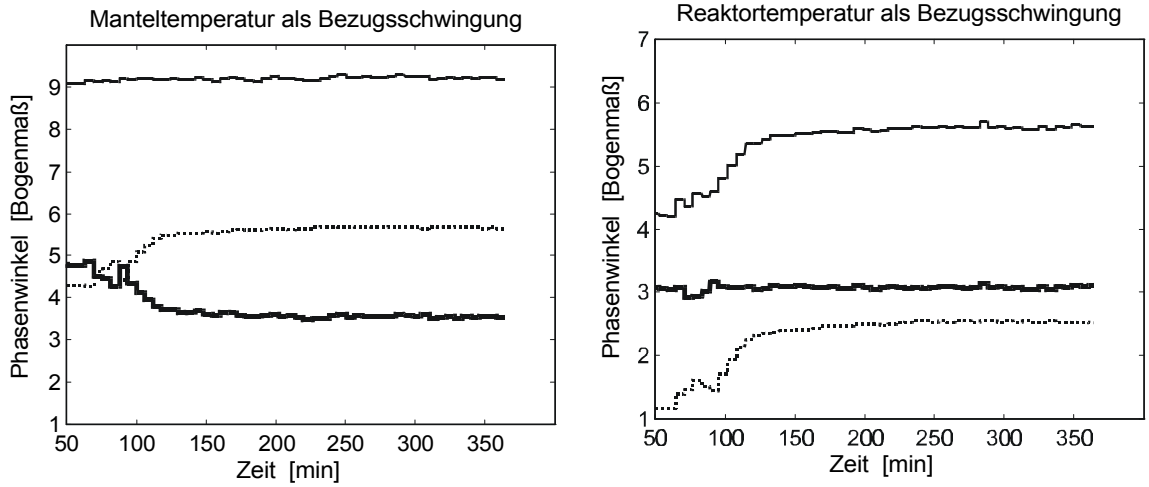


Abbildung 5.12: ___Phasenwinkel der Reaktortemperaturschwingung und —— Phasenwinkel der Manteltemperaturschwingung sowie ..... die Phasendifferenz bei einer Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II, bei 50 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$, sowie $periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$

5.2 Vergleichende Ermittlung der Wärmeströme

Die Gleichung zur Berechnung des Wärmedurchgangsfaktors leitet sich nach [5] aus dem Koeffizientenvergleich der komplexen Zahlen in Gleichung 5.4 her.

$$i \cdot \omega \cdot C_p \cdot \delta T_R e^{i\omega} = k_w A \cdot (\delta T_M - \delta T_R e^{i\omega}) \quad . \tag{5.4}$$

Dabei ist die Annahme getroffen worden, daß der chemische Wärmestrom über eine Schwingungsdauer konstant ist. Mit der Identität:

$$e^{i\omega} = \cos\varphi + i \cdot \sin\varphi$$

können die komplexen Zahlen in die trigonometrische Darstellung umgewandelt werden:

$$\omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot (-\sin\varphi + i \cdot \cos\varphi) = k_w A \cdot (\delta T_M - \delta T_R \cdot (\cos\varphi + i \cdot \sin\varphi)) \quad . \tag{5.5}$$

Wie in Abschnitt 5.1 gezeigt, lauten die Temperaturansätze:

$$\begin{aligned} T_R &= \bar{T}_R + \delta T_R \cdot e^{i(\omega t + \varphi_R)} \\ T_M &= \bar{T}_M + \delta T_M \cdot e^{i(\omega t + \varphi_M)} \quad . \end{aligned} \tag{5.6}$$

Wobei die Differenz der Phasenwinkel wie folgt definiert ist:

$$\varphi = \Delta\varphi = \varphi_M - \varphi_R \quad . \tag{5.7}$$

In der bisherigen Darstellung wird der Wärmedurchgangsfaktor nach Gleichung (4.40) geschätzt und durch Einführen eines Korrekturterms von $F = 6.63\,s$ verbessert (Gleichung (4.41)). Die Einführung des Korrekturterms stellte sich als nicht empfehlenswert heraus.
Die bisherige Darstellung des Wärmedurchgangsfaktors geht davon aus, daß dieser eine reelle Zahl ist. Durch den Koeffizientenvergleich und die Betragsgleichheit beider komplexer Zahlen in Gleichung (5.5) ergibt sich folgende Form:

$$k_w A = \frac{\omega \cdot C_p \cdot \delta T_R}{\sqrt{\delta T_M^2 - 2\delta T_R \delta T_M \cos\varphi + \delta T_R^2}} = \frac{\omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot \sin\varphi}{\delta T_M - \delta T_R \cdot \cos\varphi} = \frac{\omega \cdot C_p \cdot \cos\varphi}{\sin\varphi} \quad . \tag{5.8}$$

Alle drei Darstellungen in Gleichung (5.8) sollten bei Berechnung einen identischen Wert des Wärmedurchgangsfaktors liefern. Durch diese Darstellung werden eindeutige Bedingungen für die Abhängigkeit der Phasenwinkeldifferenz und des Amplitudenverhältnisses $\delta T_R / \delta T_M$ festgelegt.

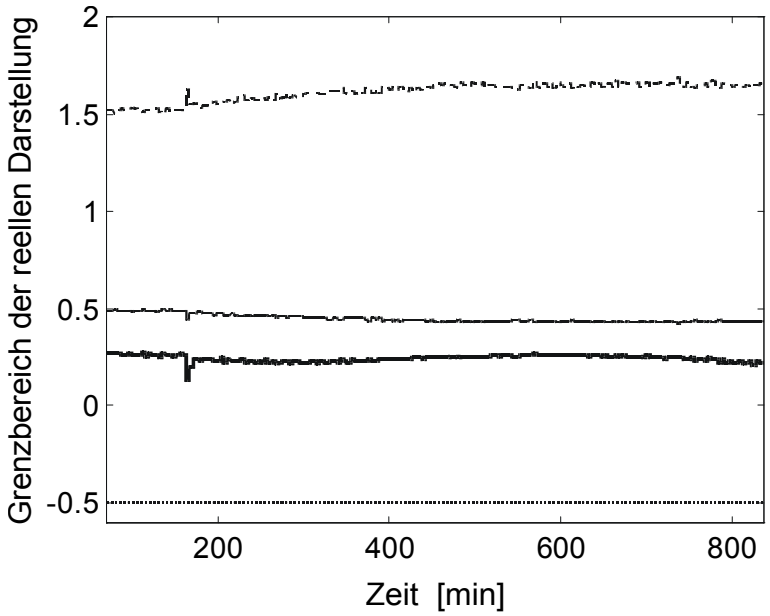


Abbildung 5.13: —— Cosinus der Phasenwinkeldifferenz —— Amplitudenverhältnis
- - - Bedingung (2) in Gleichung (5.9) ..... Bedingung (3) in Gleichung (5.9)
für eine Polymerisation von MMA in Toluol, bei 60 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$ bei einer Schwingungsdauer von $periode = 4min$ und den Regelparametern $ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

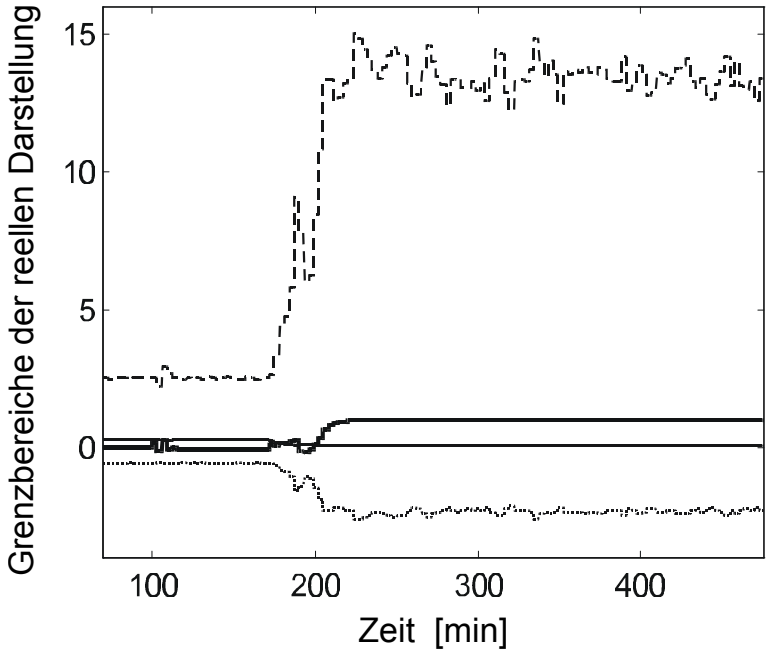


Abbildung 5.14: —— Cosinus der Phasenwinkeldifferenz —— Amplitudenverhältnis
- - - Bedingung (2) in Gleichung (5.9) ..... Bedingung (3) in Gleichung (5.9)
für eine Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II, bei 50 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$, sowie $periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$

Damit Gleichung (5.8) und Gleichung (5.4) erfüllt sind und diese Auswertung angewendet werden darf, muß eine der drei folgenden Bedingungen eingehalten werden:

$$\begin{aligned}
(1)\quad \cos\varphi &= \frac{\delta T_R}{\delta T_M} \\
(2)\quad \cos\varphi &= \frac{\delta T_M}{4\cdot\delta T_R} + \frac{1}{4\cdot\delta T_R}\sqrt{2\cdot(\delta T_M^2 + 4\cdot\delta T_R^2)} \\
(3)\quad \cos\varphi &= \frac{\delta T_M}{4\cdot\delta T_R} - \frac{1}{4\cdot\delta T_R}\sqrt{2\cdot(\delta T_M^2 + 4\cdot\delta T_R^2)}
\end{aligned} \tag{5.9}$$

In [5] wurde die erste Bedingung der Gleichung (5.9) ohne Angabe der getroffenen Voraussetzungen bereits genannt. In Abschnitt 5.1 zeigen die Abbildungen 5.7 und 5.8, daß diese Bedingung nicht erfüllt ist. Das heißt, daß die aus den Temperaturmessungen berechneten Werte des Amplitudenverhältnisses nicht identisch sind mit der Cosinus der Phasenwinkeldifferenz. Rein mathematisch, allein durch die Annahme, daß der Wärmedurchgangsfaktor eine reelle Zahl ist, ist die Bedingung (5.9) exakt. Eine Überprüfung durch existierende Meßwerte, zeigt sich, daß die Darstellung des Wärmedurchgangsfaktors als reelle Zahl unvollständig ist.
Der Cosinus der Phasenwinkeldifferenz und die drei in Gleichung (5.9) genannten Bedingungen sind für die Polymerisation von MMA in Toluol und von MADAM in Wasser nach Rezeptur II in den Abbildungen 5.13 und 5.14 dargestellt.
Keine der gestellten Bedingungen ist eingehalten. Das Amplitudenverhältnis approximiert den Cosinus des Phasenwinkels relativ gut. Es kann eine Fehlerabschätzung vorgenommen werden, dazu benutzt man statt Gleichung (4.40) eine für die Fourier-Analyse günstige Form (Gleichung (4.19) so erhält man mit Gleichung (5.8):

$$k_w A = \frac{\omega\cdot C_p}{\sqrt{1-(\frac{\delta T_R}{\delta T_M})^2}}\cdot\frac{\delta T_R}{\delta T_M} = \frac{\omega\cdot C_p\cdot\cos\varphi}{\sin\varphi} = \frac{\omega\cdot C_p\cdot\frac{\delta T_R}{\delta T_M}\cdot\sin\varphi}{1-\frac{\delta T_R}{\delta T_M}\cdot\cos\varphi}\quad . \tag{5.10}$$

Bei Einsetzen der experimentell ermittelten Amplituden und Phasenwinkel (siehe Abschnitt 5.1) und der Beibehaltung von $\omega\cdot C_p$ als Variablen erhält man für beide Polymerisationen die in Tabelle 5.1 dargestellten Werte.

Dabei wird sichtbar, daß die einzelnen Terme der Gleichung (5.10) nicht identisch sind. So weichen die k_wA-Werte für MADAM-Wasser um 21% vor der Polymerisation und um 95% nach der Polymerisation voneinander ab. Bei MMA-Toluol sind es 44% vor der Polymerisation und 48% nach der Polymerisation. Da der wahre Wert des Wärmedurchgangsfaktors nicht bekannt ist, stellt sich die Frage welcher der Werte für eine adäquate Auswertung verwendbar ist.

Inhalt	$-\frac{\omega \cdot C_p}{\sqrt{1-(\frac{\delta T_R}{\delta T_M})^2}} \cdot \frac{\delta T_R}{\delta T_M}$ [W/K]	$-\frac{\omega \cdot C_p \cdot \cos\varphi}{\sin\varphi}$ [W/K]	$-\frac{\omega \cdot C_p \cdot \frac{\delta T_R}{\delta T_M} \cdot \sin\varphi}{1-\frac{\delta T_R}{\delta T_M} \cdot \cos\varphi}$ [W/K]
MMA-Toluol vor Polymerisation	$-\omega \cdot C_p \cdot 0.59$	$-\omega \cdot C_p \cdot 0.33$	$-\omega \cdot C_p \cdot 0.56$
MMA-Toluol nach Polymerisation	$-\omega \cdot C_p \cdot 0.50$	$-\omega \cdot C_p \cdot 0.26$	$-\omega \cdot C_p \cdot 0.49$
MADAM-Wasser vor Polymerisation	$-\omega \cdot C_p \cdot 0.61$	$-\omega \cdot C_p \cdot 0.48$	$-\omega \cdot C_p \cdot 0.61$
MADAM-Wasser nach Polymerisation	$-\omega \cdot C_p \cdot 0.13$	$+\omega \cdot C_p \cdot 1.34$	$-\omega \cdot C_p \cdot 0.07$

Tabelle 5.1: Darstellung der $k_w A$-Werte nach Gleichung (5.10) unter Benutzung der experimentellen Werte aus Abschnitt 5.1 für die Polymerisation von MMA in Toluol ($T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$) und von MADAM in Wasser nach Rezeptur II ($T = 50\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$).

Die folgende Auswertung wird nach den Gleichungen (4.40) und (4.41) mit dem in dieser Arbeit modifizierten Algorithmus aus [5] durchgeführt.
Ferner wird mittels Fourier-Analyse eine Berechnung des Wärmedurchgangsfaktors nach den Gleichungen:

$$k_w A_{ampl} = \frac{\omega \cdot C_p}{\sqrt{1-(\frac{\delta T_R}{\delta T_M})^2}} \cdot \frac{\delta T_R}{\delta T_M} \tag{5.11}$$

$$k_w A_{\varphi} = \frac{\omega \cdot C_p \cdot \cos\varphi}{\sin\varphi} \tag{5.12}$$

durchgeführt.
Anhand bekannter Heizleistungseinträge und Reaktionsenthalpien soll untersucht werden, ob die Darstellung des Wärmedurchgangsfaktors zu verläßlichen Ergebnissen führt.
Prinzipiell gibt es auch eine andere Möglichkeit Gleichung (5.5) zu lösen. Anstatt den Wärmedurchgangsfaktor als reelle Zahl darzustellen, kann Gleichung (5.5) allgemein komplex gelöst werden. Nach einigen Umformungen ergibt sich die Gleichung:

$$k_w A_{comp} = \frac{-\omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot \delta T_M \cdot \sin\varphi + i \cdot \omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot (\delta T_M \cdot \cos\varphi - \delta T_R)}{\delta T_M^2 - 2 \cdot \delta T_R \cdot \delta T_M \cdot \cos\varphi + \delta T_R^2} \tag{5.13}$$

mit dem Realteil:

$$Re\{k_w A_{comp}\} = -\frac{\omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot \delta T_M \cdot \sin\varphi}{\delta T_M^2 - 2 \cdot \delta T_R \cdot \delta T_M \cdot \cos\varphi + \delta T_R^2} \tag{5.14}$$

und dem Imaginärteil:

$$Im\{k_w A_{comp}\} = \frac{\omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot (\delta T_R - \delta T_M \cdot \cos\varphi)}{\delta T_M^2 - 2 \cdot \delta T_R \cdot \delta T_M \cdot \cos\varphi + \delta T_R^2} \tag{5.15}$$

Der Imaginärteil des Wärmedurchgangsfaktors kann vernachlässigt werden, wenn er identisch null ist. Das ist der Fall, wenn Bedingung (1) in Gleichung (5.9) erfüllt ist. Wie schon gezeigt, ist dies nur näherungsweise erfüllt.
In der allgemeinen komplexen Darstellung ist nicht nur der Wärmedurchgangsfaktor sondern auch der chemische Wärmestrom eine komplexe Größe. In Anlehnung an Arbeiten zur temperaturmodellierten DSC, wird der Betrag des Wärmedurchgangsfaktors $\left|k_w A_{comp}\right|$ oder der Betrag des chemischen Wärmestromes $|Q_{chem}|$ benutzt. Diese Form der Berechnung wird mit bekannten Heizleistungseinträgen und Reaktionsenthalpien geprüft.
Der Imaginärteil kann durch die weitere Benutzung des Betrages auch dann vernachlässigt werden, wenn er kleiner als der Realteil ist. Es ergibt sich für die Berechnung des Betrages des Wärmedurchgangsfaktors die Form:

$$\left|k_w A_{comp}\right| \approx 1.41 \cdot Re\{k_w A_{comp}\} = 1.41 \cdot Im\{k_w A_{comp}\} \ . \tag{5.16}$$

Für die Gleichheit von Imaginärteil und Realteil des $k_w A$-Wertes, muß für den Cosinus der Phasenwinkeldifferenz eine der beiden folgenden Bedingungen gelten:

$$\begin{aligned} (1) \quad \cos\varphi &= \frac{\delta T_R}{2 \cdot \delta T_M} + \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\delta T_R^2}{4 \cdot \delta T_M^2}} \\ (2) \quad \cos\varphi &= \frac{\delta T_R}{2 \cdot \delta T_M} - \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\delta T_R^2}{4 \cdot \delta T_M^2}} \end{aligned} \tag{5.17}$$

Faßt man beide Bedingungen als '*weiche*' Bedingungen auf, so muß der Cosinus der Phasenwinkeldifferenz zwischen dem Wert von Bedingung (1) in Gleichung (5.9) und Bedingung (2) in (5.17) liegen. Der Imaginärteil des $k_w A$-Wertes ist dann kleiner als der Realteil.
Dies ist für die hier betrachteten Systeme annähernd erfüllt (siehe Abbildung 5.15 und 5.16). Dadurch können die in [5] gegebenen Gleichungen ohne Korrekturterm den Wärmestrom relativ gut wiedergeben.

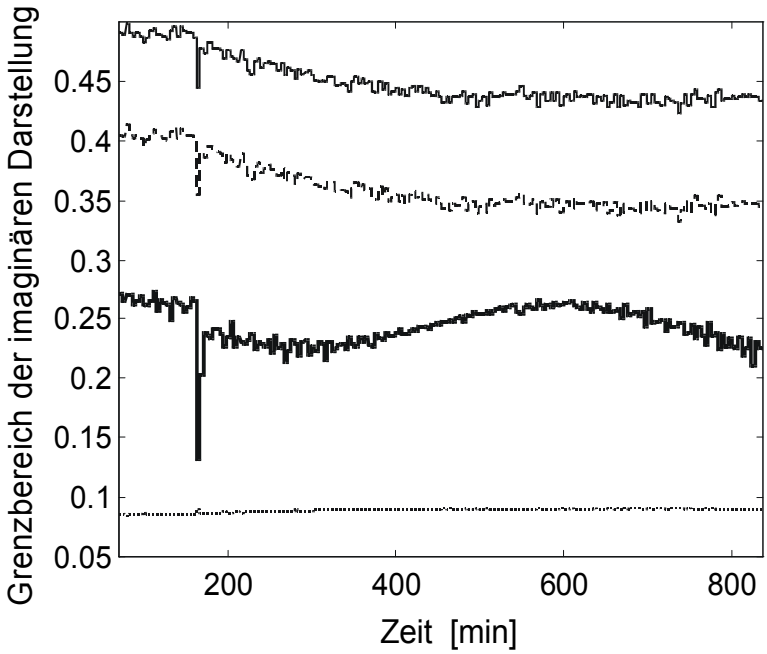


Abbildung 5.15: —— Cosinus der Phasenwinkeldifferenz —— Amplitudenverhältnis
- - - Bedingung (1) in Gleichung (5.17) ..... Bedingung (2) in Gleichung (5.17)
für eine Polymerisation von MMA in Toluol, bei 60 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$ bei einer Schwingungsdauer von $periode = 4min$ und den Regelparametern $ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

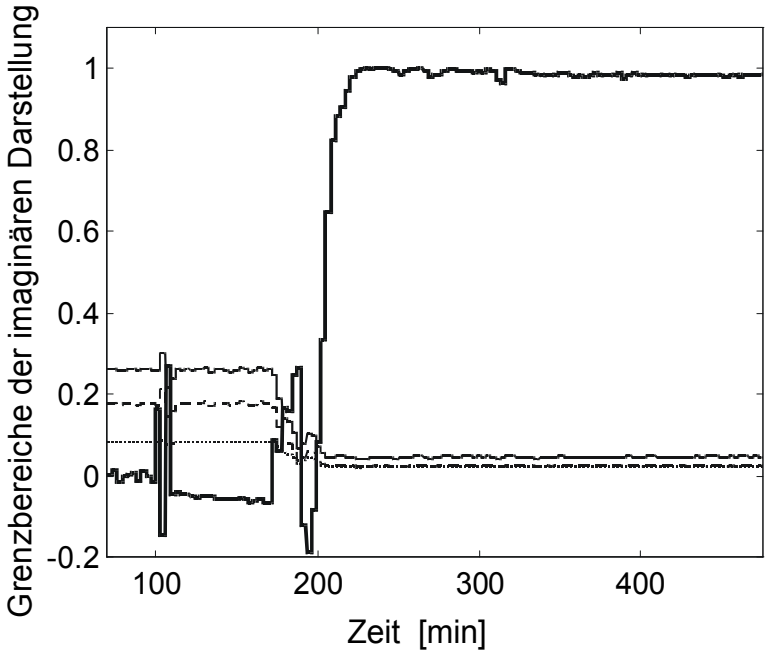


Abbildung 5.16: —— Cosinus der Phasenwinkeldifferenz —— Amplitudenverhältnis
- - - Bedingung (1) in Gleichung (5.17) ..... Bedingung (2) in Gleichung (5.17)
für eine Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II, bei 50 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$, sowie $periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$

In den Tabellen 5.2, 5.3 und 5.4 sind für beide Polymerisationen die unterschiedlichen Reaktionsenthalpien mit ihren relativen Fehlern zum jeweiligen Literaturwert gegeben.
Es fällt auf, daß in den meisten Fällen bei Anwendung der Fourier-Analyse die Ergebnisse unter Benutzung von Gleichung (5.12) genauer sind, als die nach [5] ermittelten Werte mit und ohne Berücksichtigung des Korrekturterms. Dies ist ein angenehmer Nebeneffekt, der darauf beruht, daß jeder Meßwert nur noch einmal, statt wie bisher zweieinhalbmal, in die Auswertung einfließt.
Bei MMA-Toluol ähneln sich die relativen Fehler der Werte von $k_w A_{ampl}$ und $k_w A_\varphi$, während diese Werte im System MADAM-Wasser stärker differieren. Wie vorher gezeigt, ist die Schwankungsbreite zwischen beiden Werten, die eine alternative Berechnungsmethode darstellen und eigentlich identisch sein sollten, im System MMA-Toluol geringer als im System MADAM-Wasser. In der Praxis ist der wahre Wert der Reaktionswärme, bzw. der Reaktionsenthalpie, unbekannt. Durch die bereits diskutierten Randbedingungen ist bekannt, daß der wahre Wert zwischen den Werten der mit $k_w A_{ampl}$ und $k_w A_\varphi$ ermittelten Wärmemengen liegt. Bildet man den Mittelwert beider Wärmemengen, bzw. Reaktionsenthalpien, kann man die Wiedergabegenauigkeit insgesamt verbessern. Bei den Systemen MMA-Toluol und MADAM-Wasser mit einer Schwingungsdauer von $6\,min$ führt dies zu einer vernachlässigbaren Änderung der Wiedergabegenauigkeit. Beim System MADAM-Wasser mit einer Schwingungsdauer von $3\,min$ beträgt der durchschnittliche Fehler nach der Mittelung 10%.

Inhalt	benutzter k_wA-Wert bzw. Berechnung	Versuch	$\lvert-\Delta H_{R,mess}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$
MMA-Toluol		1	44084	0.23
$T = 60\,^{\circ}C$	k_wA	2	40607	0.29
$periode = 4min$		3	41347	0.27
		4	48949	0.14
		1	48634	0.15
	k_wA_F	2	44869	0.21
		3	45666	0.20
		4	53928	0.05
		1	46943	0.18
	k_wA_{ampl}	2	36576	0.36
		3	52872	0.07
		4	55688	0.02
		1	45808	0.20
	k_wA_{φ}	2	35481	0.38
		3	56611	0.09
		4	54805	0.04
		1	48620	0.15
	$\left\lvert k_wA_{comp}\right\rvert$	2	48931	0.14
		3	43979	0.23
		4	70860	0.24
		1	48839	0.14
	$\lvert Q_{mess,comp}\rvert$	2	49705	0.13
		3	45471	0.20
		4	72264	0.27

Tabelle 5.2: Vergleich der Reaktionsenthalpien mit verschiedenen Berechnungsmethoden der k_wA-Werte: k_wA: Gleichung (4.40); k_wA_F: Gleichung (4.41); k_wA_{ampl}: Gleichung (5.12); k_wA_{φ}: Gleichung (5.12); $\left\lvert k_wA_{comp}\right\rvert$: Betragsbildung des Wertes aus Gleichung (5.13); $\lvert Q_{mess,comp}\rvert$: Berechnung mit Gleichung (5.13) und Betragsbildung des Wärmestromwertes, für eine Polymerisation von MMA in Toluol.

Inhalt	benutzter k_wA-Wert bzw. Berechnung	Versuch	$\lvert-\Delta H_{R,mess}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$
MADAM-Wasser		1	53157	0.003
$T = 50\,^{\circ}C$	k_wA	2	60511	0.14
$periode = 3min$		3	51547	0.03
Rezeptur II		1	54967	0.04
	k_wA_F	2	62580	0.18
		3	53428	0.01
		1	50051	0.06
	k_wA_{ampl}	2	53557	0.01
		3	52265	0.01
		1	36314	0.31
	k_wA_{φ}	2	41594	0.22
		3	51417	0.03
		1	49378	0.07
	$\left\lvert k_wA_{comp}\right\rvert$	2	51987	0.02
		3	49812	0.06
		1	59550	0.12
	$\lvert Q_{mess,comp}\rvert$	2	59535	0.12
		3	56777	0.06

Tabelle 5.3: Vergleich der Reaktionsenthalpien mit verschiedenen Berechnungsmethoden der k_wA-Werte: k_wA: Gleichung (4.40); k_wA_F: Gleichung (4.41); k_wA_{ampl}: Gleichung (5.12); k_wA_{φ}: Gleichung (5.12); $\left\lvert k_wA_{comp}\right\rvert$: Betragsbildung des Wertes aus Gleichung (5.13); $\lvert Q_{mess,comp}\rvert$: Berechnung mit Gleichung (5.13) und Betragsbildung des Wärmestromwertes, für eine Polymerisation von MADAM in Wasser.

Inhalt	benutzter k_wA-Wert bzw. Berechnung	Versuch	$\lvert-\Delta H_{R,mess}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$
MADAM-Wasser		50 °C	57783	0.05
$periode = 6min$	k_wA	60 °C	53774	0.01
Rezeptur II		70 °C	58102	0.10
		50 °C	57966	0.09
	k_wA_F	60 °C	55613	0.05
		70 °C	60465	0.14
		50 °C	51650	0.03
	k_wA_{ampl}	60 °C	54659	0.03
		70 °C	59659	0.13
		50 °C	55789	0.05
	k_wA_φ	60 °C	51053	0.02
		70 °C	55390	0.05
		50 °C	52556	0.01
	$\left\lvert k_wA_{comp}\right\rvert$	60 °C	59300	0.12
		70 °C	49071	0.07
		50 °C	60241	0.14
	$\lvert Q_{mess,comp}\rvert$	60 °C	56940	0.07
		70 °C	43688	0.18

Tabelle 5.4: Vergleich der Reaktionsenthalpien mit verschiedenen Berechnungsmethoden der k_wA-Werte: k_wA: Gleichung (4.40); k_wA_F: Gleichung (4.41); k_wA_{ampl}: Gleichung (5.12); k_wA_φ: Gleichung (5.12); $\left\lvert k_wA_{comp}\right\rvert$: Betragsbildung des Wertes aus Gleichung (5.13); $\lvert Q_{mess,comp}\rvert$: Berechnung mit Gleichung (5.13) und Betragsbildung des Wärmestromwertes, für eine Polymerisation von MADAM in Wasser.

Wenn man beachtet, daß normalerweise der wahre Wert unbekannt ist, ist dieses Vorgehen sinnvoll, wenn der Wert des durch $k_w A_{ampl}$ und $k_w A_\varphi$ ermittelten Wärmestromes deutlich differieren.
Eleganter ist die Anwendung der komplexen Lösung, welche in vielen Fällen genauer als die reelle Betrachtung ist.
Die Anwendung der oben diskutierten Auswertung ist in Tabelle 5.5 und 5.6 beispielhaft für das nichtreaktive System PAS-Wasser aufgelistet.

P_{el} [W]	Q_{el} [Ws]	Q_{mess} [Ws]	$f_{relativ}$	$Q_{mess,F}$ [Ws]	$f_{relativ}$	$Q_{mess,ampl}$ [Ws]	$f_{relativ}$
0.336	470	367	0.22	378	0.20	492	0.05
0.7525	1156	935	0.19	963	0.17	1159	0.003
1.339	1698	1567	0.05	1614	0.05	1829	0.08
5.2347	8082	7850	0.03	8088	0.001	8281	0.02
12.02	30290	28888	0.05	29773	0.02	29723	0.02
18.735	25555	22919	0.10	23641	0.07	23775	0.07
33.232	34162	29902	0.12	30890	0.10	29093	0.15
48.16	80331	69185	0.14	71419	0.11	81238	0.01
60.3	118188	99790	0.16	103080	0.13	101160	0.14
70.2	96314	75944	0.21	78392	0.19	78598	0.18
80.2	97844	80325	0.18	83214	0.15	106840	0.09
99.3	134250	98850	0.26	102290	0.24	141720	0.06

Tabelle 5.5: Vergleich der Wärmemengen mit verschiedenen Berechnungsmethoden der $k_w A$-Werte: Q_{mess} : Gleichung (4.40); $Q_{mess,F}$: Gleichung (4.41); $Q_{mess,ampl}$: Gleichung (5.12), für das nichtreaktive System PAS-Wasser bei Eintrag verschiedener Heizleistungen.

Auch hier bestätigen sich die bereits getroffenen Aussagen. So werden durch $k_w A_{ampl}$ und $k_w A_\varphi$ ermittelte Wärmeströme gleich oder wesentlich besser wiedergegeben als nach der in [5] vorgestellten Methode. Dies gilt für den gesamten Wertebereich. Eine deutliche Verbesserung der Wiedergabegenauigkeit gegenüber der in [5] vorgestellten Auswertung ist bei Benutzung des komplexen $k_w A$-Wertes für Wärmeströme größer als $5\,W$ zu beobachten. Bei Wärmeströmen größer als $33\,W$ ist der komplexe Ansatz genauer als die Auswertung mit $k_w A_{ampl}$ und $k_w A_\varphi$.
Obwohl bei einer reellen Betrachtung des $k_w A$-Wertes starke Differenzen der Ergebnisse vermutet wurden, stellt sich das Ergebnis als gleichwertig heraus. Dies hängt damit zusammen, daß der Wärmedurchgangsfaktor mit der Temperaturdifferenz von

Mantel- und Reaktorraum multipliziert wird, um den Wärmestrom zu bestimmen. Sind die Temperaturdifferenzen vergleichsweise klein, so wirken sich starke Schwankungen nicht aus.

P_{el} [W]	Q_{el} [Ws]	$Q_{mess,\varphi}$ [Ws]	$f_{relativ}$	$Q_{mess,\lvert k_w A_{comp}\rvert}$ [Ws]	$f_{relativ}$	$\lvert Q_{mess,comp}\rvert$ [Ws]	$f_{relativ}$
0.336	470	484	0.03	352	0.26	357	0.25
0.7525	1156	1139	0.02	672	0.42	670	0.42
1.339	1698	1799	0.06	1092	0.36	1094	0.36
5.2347	8082	8182	0.01	7967	0.01	7966	0.01
12.02	30290	29016	0.04	28385	0.06	28385	0.06
18.735	25555	23108	0.10	23431	0.08	23418	0.06
33.232	34162	28198	0.17	36306	0.06	36276	0.06
48.16	80331	77134	0.04	84091	0.05	84074	0.05
60.3	118188	94810	0.20	121450	0.03	121420	0.03
70.2	96314	75104	0.22	91542	0.05	91509	0.05
80.2	97844	101220	0.03	148120	0.51	148580	0.52
99.3	134250	127660	0.05	128240	0.04	128720	0.04

Tabelle 5.6: Vergleich der Wärmemengen mit verschiedenen Berechnungsmethoden der $k_w A$-Werte: $Q_{mess,\varphi}$: Gleichung (5.12); $Q_{mess,|k_w A_{comp}|}$: Betragsbildung des Wertes aus Gleichung (5.13); $|Q_{mess,comp}|$: Berechnung mit Gleichung (5.13) und Betragsbildung des Wärmestromwertes, für das nichtreaktive System PAS-Wasser bei Eintrag verschiedener Heizleistungen.

Ein weiteres Beispiel soll zeigen, wie stabil die Fourier-Analyse gegenüber dem bisher gebräuchlichen Algorithmus ist.
Der Temperaturverlauf der Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur III bei 65 $^{\circ}C$ und einer Schwingungsdauer von $12 min$ sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Im Zeitbereich von 100min sieht man eine Störung unbekannten Ursprungs, bei Initiatorzugabe ist eine deutliche Auslenkung der Temperaturschwingungen sichtbar. Die Amplitude der Reaktortemperatur verringert sich, während die Amplitude der Manteltemperatur steigt, welches eine starke Viskositätserhöhung der Reaktionsmasse anzeigt (siehe Abschnitt 3.2).
Die Amplitudenverläufe sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Die nach der Fourier-Analyse bestimmten Werte weisen weniger Störungen und eine bessere Wiedergabe der experimentell ermittelten Amplituden auf.
Die Phasenwinkel und die Phasendifferenz sind in Abbildung 5.19 sichtbar. Zum

Zeitpunkt der Initiatorzugabe entstehen auch hier Störungen im ansonsten stetigen Verlauf.
Eine Darstellung der ermittelten Reaktionsenthalpien und ein Vergleich mit dem Literaturwert ist in folgender Tabelle sichtbar:

$\lvert-\Delta H_{R,mess}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$	$\lvert-\Delta H_{R,mess,ampl}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$	$\lvert-\Delta H_{R,mess,\varphi}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$
116460-i78236	—	58896	0.11	51193	0.03

Tabelle 5.7: Vergleich der Reaktionsenthalpien mit verschiedenen Berechnungsmethoden der k_wA-Werte: $-\Delta H_{R,mess}$: Gleichung (4.40); $-\Delta H_{R,mess,ampl}$: Gleichung (5.12); $-\Delta H_{R,mess,\varphi}$: Gleichung (5.12), für die Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur III bei $T = 65\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 12min,\ ampl = 3.0,\ K = 2.5,\ t_i = 500s$.

Hier zeigt sich deutlich der Vorteil einer Fourier-Analyse.

FAZIT:
Die Anwendung der Fourier-Analyse ist der Benutzung des in [5] vorgestellten Algorithmus vorzuziehen, da die Fourier-Analyse robuster gegen Störungen ist.
Für die Interpretation des Wärmedurchgangsfaktors als eine reelle Zahl, ist die Fourier-Analyse gegenüber dem modifizierten Algorithmus aus [5] leistungsfähiger. Bei deutlicher Differenz der mittels Amplitudenverhältnis und mittels Phasenwinkeldifferenz berechneten Wärmeströme ist ein Mittelwert beider berechneter Wärmeströme zu bilden.
Bei Wärmeströmen größer als $33\,W$ ist die komplexe Betrachtung des Wärmedurchgangsfaktors genauer als die reelle Betrachtung. Bei Wärmeströmen kleiner als $5\,W$ und in Systemen mit geringer Änderung der Viskosität der Reaktionsmasse ist die komplexe Betrachtung gleichwertig oder schlechter.

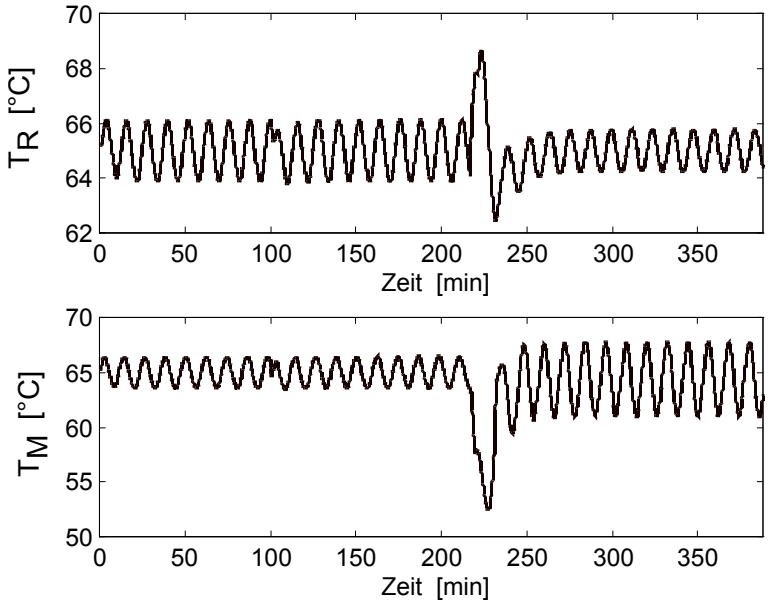


Abbildung 5.17: Reaktor- und Manteltemperatur der Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur III bei $T = 65\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 12min,\ ampl = 3.0,\ K = 2.5,\ t_i = 500s$. Initiatorzugabe bei $216.65\,min$

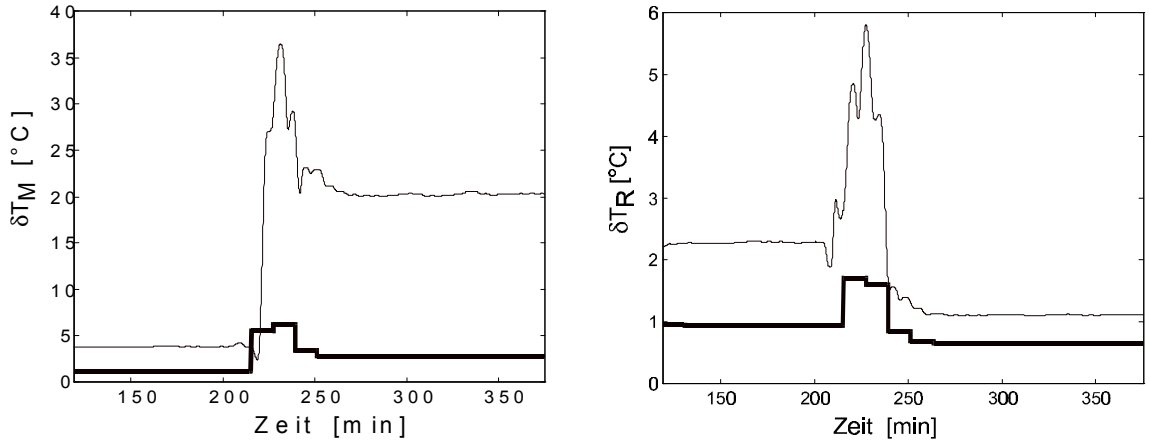


Abbildung 5.18: Amplitude der Reaktor- und Manteltemperatur der Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur III bei $T = 65\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 12min,\ ampl = 3.0,\ K = 2.5,\ t_i = 500s$.
nach der Fourier-Analyse —— nach Gleichung (4.32)

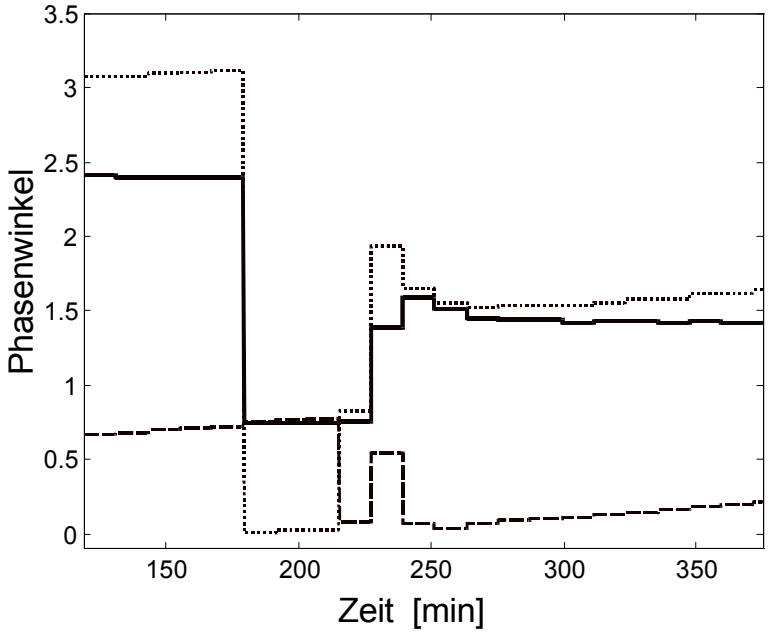


Abbildung 5.19: ___ Phasendifferenz - - - Phasenwinkel des Reaktors; ..... Phasenwinkel des Mantels der Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur III

$T = 65\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 12min,\ ampl = 3.0,\ K = 2.5,\ t_i = 500s.$

Kapitel 6

Einflußparameter der Temperaturschwingungskalorimetrie

Um das Verhalten des Meßaufbaus kennenzulernen und das System zu charakterisieren, wie auch die Einflußparameter der Temperaturschwingungskalorimetrie zu definieren, werden hier grundlegende Untersuchungen durchgeführt und analysiert. Dazu werden die Wärmeströme mit dem Schätzwert des Wärmedurchgangsfaktors (Gleichung (4.40)) und mit dem korrigierten Wert (Gleichung (4.41)) ermittelt. Auch eine vergleichende Untersuchung mit der Fourier-Analyse wurde vorgenommen.

6.1 Langzeit- und Kurzzeitrauschen der Meßsignale des Kalorimeters

So wurde zunächst das Langzeit- und Kurzzeitrauschen (siehe Abschnitt 2.2) untersucht. Das Kalorimeter wurde dabei mit $1.5l$ Wasser befüllt. Die Wärmekapazität des Systems beträgt $6175.91 J/K$. Der Sollwert des Gleichanteiles der Reaktortemperatur wurde zu $55\,^{\circ}C$ gesetzt. Die Regelparameter wurden zu $t_i = 900s$ für die Nachstellzeit und zu $K = 2.0$ für den Verstärkungsfaktor eingestellt. Vier Versuche wurden über einen Zeitraum von je 12-18 Stunden durchgeführt. Gewählt wurden Schwingungsdauern von $2min$ und $8min$ mit einer eingestellten Amplitude von 2.0. Es wurde pro Schwingungsdauer ein Versuch zur Stabilität der Schwingung durchgeführt und in einem zweiten Versuch eine elektrische Heizleistung von $2.085W$ über die Versuchsdauer eingetragen. Der Eintrag erfolgte mit einem Heizstab, dessen elektrische Heizleistung von einem Spannungsgeber der Firma Keithley erzeugt wurde. Die Anzeige der Spannung und der Stromstärke sind je ein tausendstel genau. Eine

Multiplikation beider Werte ergibt die eingetragene elektrische Heizleistung unter der getroffenen Annahme, daß keine Verluste auftreten.
Damit sollte getestet werden, ob sich die Heizleistung langfristig vom Grundsignal trennen läßt. Für die Auswertung wurde das in Abschnitt 4.3 vorgestellte reduzierte Programm mit den in Abschnitt 4.4 eingeführten Änderungen verwendet, wobei der Verlustwärmestrom konstant zu $0.0W$ gesetzt wurde.
Die Gleichanteile der Reaktortemperatur, bzw. die mittlere Reaktortemperatur, berechnete sich in allen Versuchen zu $54.99\,^{\circ}C \pm 0.002\,^{\circ}C$ und die mittlere Manteltemperatur zu $55.00\,^{\circ}C \pm 0.002\,^{\circ}C$. Störungen durch starke Temperaturschwankungen der Gleichanteile traten während der Dauerschwingversuche nicht auf.
Die über die Versuchsdauer gemittelten Drehzahlen nahmen einen Wert von $160.26/min \pm 0.1/min$ an. Die Drehmomente mittelten sich zu $3.07Ncm \pm 0.02Ncm$. Auf Grund der geringen Fehlerabweichung ist es gerechtfertigt die Drehzahl als konstant über die Versuche anzunehmen. Das Drehmoment darf bei Polyreaktionen nicht gemittelt werden, da es ein Indikator der Viskositätsänderung der Reaktionsmasse ist.
Für die Schwingungsdauer von $2min$ zeigte sich eine Überlagerungsschwingung mit einer Schwingungsdauer von 4 Stunden (siehe Abbildung 6.1). Diese überlagerte Schwingung hat auf die unmittelbare Auswertung jedoch keinen Einfluß, da die Abweichungen in einem kleineren Maßstab zu gering sind.
Für die Reaktortemperatur ließ sich durch Ermittlung der Schwingungsmaxima und -minima ein mittlerer Amplitudenausschlag von $\overline{\delta T_R} = 0.07\,^{\circ}C$ ermitteln. Für die Manteltemperatur betrug er $\overline{\delta T_M} = 0.39\,^{\circ}C$. In Abbildung 6.2 sind die berechneten Wärmeströme mit und ohne elektrische Heizleistung für den Schätzwert des Wärmestromes eingetragen. Für die Basislinie bzw. den Wärmeverluststrom des Schätzwertes (Gleichung (4.40)) ergibt sich ein Wert von $0.1471\,W \pm 0.34\,W$ mit einem Maximum von $1.3711\,W$ und einem Minimum von $-0.918\,W$. Der Wärmedurchgangsfaktor beträgt $k_w A = 63.75\,W/K \pm 0.56\,W/K$. Bei Eintrag einer elektrischen Heizleistung von $2.085\,W$ ergibt sich ein Schätzwert des Wärmestromes von $2.2532\,W \pm 0.27\,W$ mit einem Maximum von $3.5135\,W$ und einem Minimum von $1.6206\,W$. Der Wärmedurchgangsfaktor beträgt $k_w A = 64.22\,W/K \pm 0.68\,W/K$.
Zieht man vom gemessenen Wärmestrom die Basislinie ab, erhält man einen errechneten Eintrag von $2.1668\,W \pm 0.59\,W$. Dies ergibt nach Gleichung (2.16) einen relativen Fehler von 0.01, welches einem Fehler von 1% entspricht.
Obwohl durch das statistische Rauschen Schwankungen der Wärmeströme von etwa $\delta\dot{Q} = \pm 0.6\,W (\pm 0.4\,W/l)$ entstehen, kann die eingetragene Heizleistung sehr genau und vor allem zeitlich stabil wiedergegeben werden. Dies ist für diese Schwingungs-

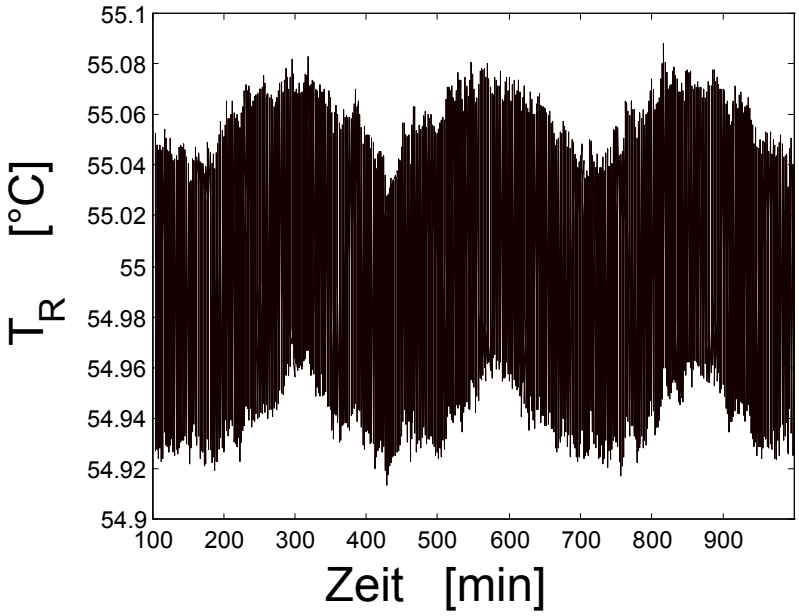


Abbildung 6.1: Reaktortemperatur über der Zeit aufgetragen bei einer Schwingungsdauer von 2min mit $t_i = 900s$ und $K = 2.0$ von $1.5l$ Wasser ohne Heizleistungseintrag

dauer überraschend, da in Simulationen Instabilitäten bei derart kleinen Schwingungsdauern detektiert wurden [5].
Für die korrigierten Werte des Wärmedurchgangsfaktors nach Gleichung (4.41) ergibt sich für die Basislinie ein Wert von $0.1569\,W \pm 0.36\,W$, welcher dem korrigierten entspricht. Für den Wärmedurchgangsfaktor ergibt sich ein Wert von $k_w A_F = 67.84\,W/K \pm 0.76\,W/K$. Bei Eintrag der elektrischen Heizleistung ergibt sich ein Wert von $2.4197\,W \pm 0.29\,W$ mit einem Wärmedurchgangsfaktor von $k_w A_F = 68.97\,W/K \pm 0.79\,W/K$. Zieht man vom Wärmestrom die Basislinie ab, erhält man einen Wert von $2.2627\,W \pm 0.65\,W$. Dies entspricht einem relativen Fehler von 0.085, d.h. 8.5%. Die Wiedergabegenauigkeit des Wärmestromes ist schlechter als mit dem Schätzwert des Wärmedurchgangsfaktors nach Gleichung (4.40).
Ein Vergleich der berechneten Wärmemengen ist in folgender Tabelle sichtbar:

Q_{el} [Ws]	$Q_{el,mess}$ [Ws]	$f_{relativ}$	$Q_{el,mess,F}$ [Ws]	$f_{relativ,F}$
99846	107900	0.08	115870	0.16

Tabelle 6.1: Eingetragene und berechnete Wärmemengen eines Dauerschwingversuches mit Wasser bei T=55 °C und einer Schwingungsdauer von $2min$. $t_i = 900s$, $K = 2.0$, $ampl = 2.0$, $C_p = 6175.91W/K$, $dotQ_{el} = 2.085W$

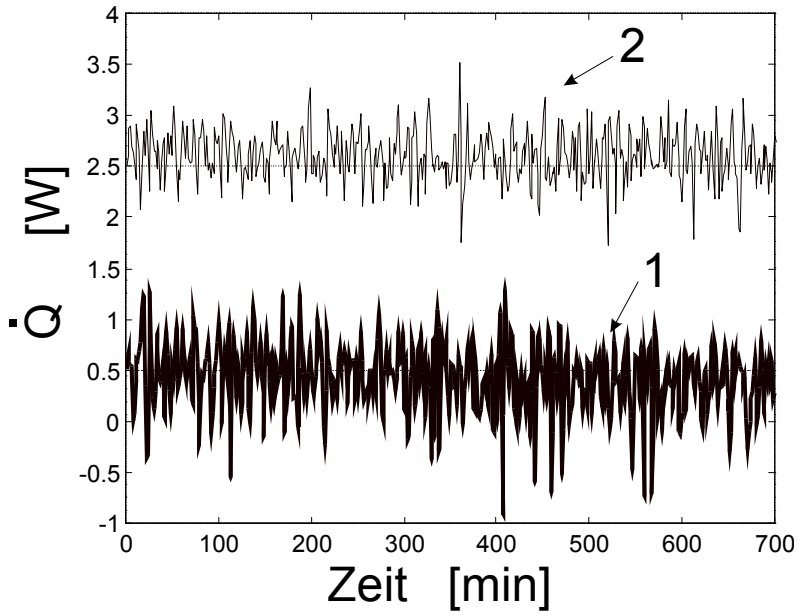


Abbildung 6.2: Wärmeströme bei einer Schwingungsdauer von 2min mit $t_i = 900s$ und $K = 2.0$ sowie einer Wasserfüllung von $1.5l$

1 - ohne Heizleistungseintrag und 2 - mit Heizleistungseintrag von $2.085W$

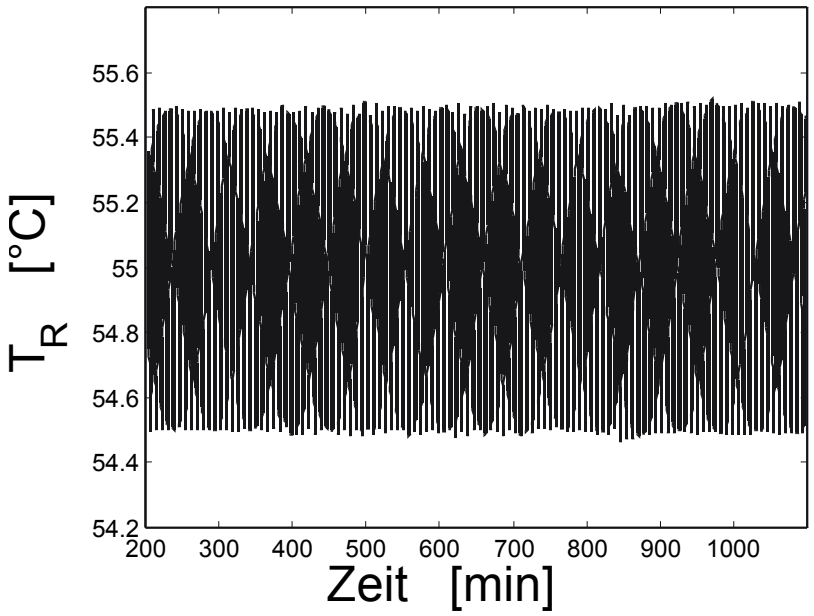


Abbildung 6.3: Reaktortemperatur über der Zeit aufgetragen bei einer Schwingungsdauer von 8min mit $t_i = 900s$ und $K = 2.0$ für $1.5l$ Wasser ohne Heizleistungseintrag

Bei einer Periodendauer von $8min$ tritt keine Überlagerungsschwingung auf, wie in Abbildung 6.3 zu sehen ist. Für die Reaktortemperatur ergibt sich eine Amplitude von $\overline{\delta T_R} = 0.49\,^{\circ}C$ und für die Manteltemperatur $\overline{\delta T_M} = 0.78\,^{\circ}C$.

In Abbildung 6.4 sind die Wärmeströme mit und ohne elektrische Heizleistung

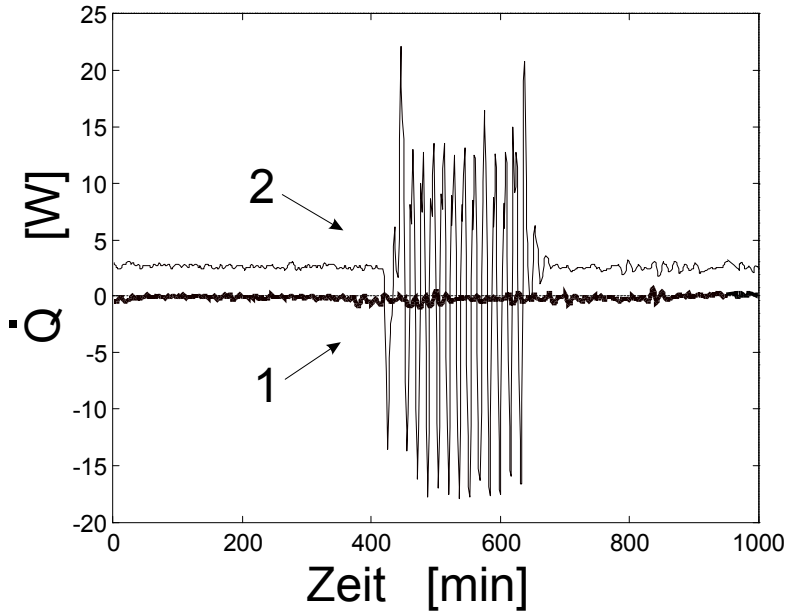


Abbildung 6.4: Wärmeströme bei einer Schwingungsdauer von 8min mit $t_i = 900s$ und $K = 2.0$ sowie einer Wasserfüllung von $1.5l$

1 ohne Heizleistungseintrag und 2 mit Heizleistungseintrag von $2.085W$

eingetragen. Für den Schätzwert der Basislinie (k_wA-Wert nach Gleichung (4.40)) ergibt sich $-0.4422\,W \pm 0.28\,W$, welches der Auflösungsgrenze entspricht, mit einem maximalen Wert von $0.6599\,W$ und einem minimalen Wert von $-0.9566\,W$. Der k_wA-Wert beträgt $k_wA = 65.38\,W/K \pm 0.32\,W/K$. Für den Wärmestrom bei Eintrag einer elektrischen Heizleistung zeigt sich nach etwa 7 Stunden eine Instabilität im Wärmestrom, die 5 Stunden nach dieser Störung wieder abklingt, wobei sich der Wärmestrom auf seinen alten Wert einschwingt. Dieser Effekt ist auf eine Störung in der Temperaturschwingung zurückzuführen, wie in Abbildung 6.5 beispielhaft zu sehen ist. Hierbei handelt es sich um zufällige Störungen, wie sie bei Messungen auftreten können, es zeigte sich, daß längere Schwingungsdauern auf Störungen sensibler reagieren als kürzere Schwingungsdauern. So mußten z.B. Einschwingvorgänge bei langen Schwingungsdauern oftmals abgebrochen werden, da Schwingungsverstärkungen einsetzten, die zu einem unkontrollierten Schwingverhalten führten.

Nach Abklingen der Störung schwingt sich das Signal in einer niedrigeren Amplitude für die Reaktorschwingung $\overline{\delta T_R} = 0.36\,^{\circ}C$ und für die Mantelschwingung

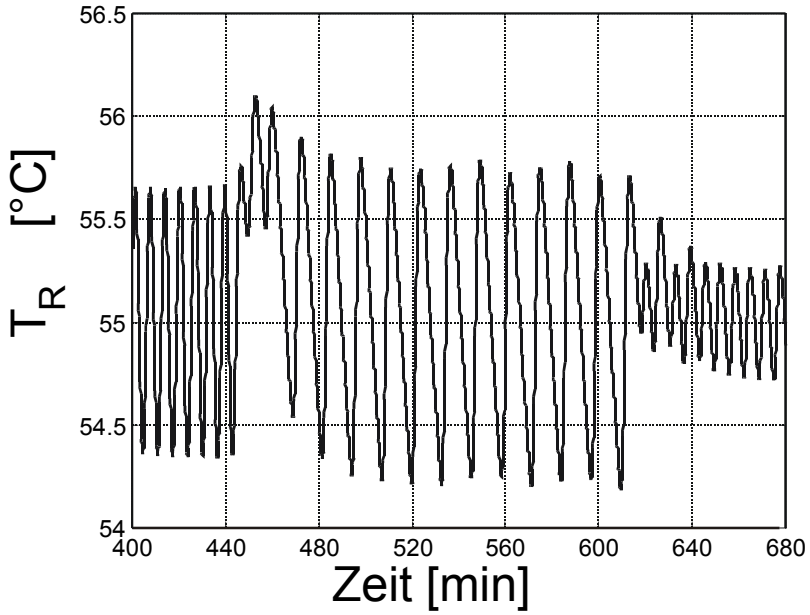


Abbildung 6.5: Reaktortemperatur über der Zeit aufgetragen bei einer Schwingungsdauer von 8min mit $t_i = 900s$ und $K = 2.0$ für $1.5l$ Wasser

$\overline{\delta T_M} = 0.66\,^{\circ}C$ wieder ein. Für die Auswertung wurde der Bereich der Störung nicht berücksichtigt. Es ergibt sich ein Wärmestrom von $2.3187\,W \pm 0.19\,W$ mit einem Maximum von $3.4420\,W$ und einem Minimum von $2.3032\,W$, bei einem k_wA-Wert von $k_wA = 66.01\,W/K \pm 0.27\,W/K$.
Nach Abzug der Basislinie vom gemessenen Wärmestrom erhält man für den Eintrag der elektrischen Leistung $2.7454\,W \pm 0.41\,W$ welches einem relativen Fehler von 0.317 d.h. von 31.7% entspricht. Das statistische Rauschen liegt bei $\delta\dot{Q} = \pm 0.4\,W$ $(\pm 0.27\,W/l)$.
Bei Verwendung des korrigierten k_wA-Wertes (Gleichung (4.41)) ergibt sich für die Basislinie ein Wert von $-0.4772\,W \pm 0.30\,W$, welcher dem Schätzwert entspricht. Der Wärmedurchgangsfaktor beträgt $k_wA_F = 70.32\,W/K \pm 0.37\,W/K$. Bei Eintrag der elektrischen Heizleistung berechnet sich ein Wärmestrom von $2.4952\,W \pm 0.21\,W$ bei einem Wärmedurchgangsfaktor von $k_wA_F = 71.05\,W/K \pm 0.31\,W/K$. Bei Abzug der Basislinie vom Wärmestrom ergibt sich ein berechneter Wärmestrom von $2.9724\,W \pm 0.30\,W$ mit einem relativen Fehler von 0.426, d.h. 42.6%, gegenüber dem elektrisch eingetragenen Heizstrom.

Zum Vergleich sind die Wärmemengen mit ihren relativen Fehlern in folgender Tabelle dargestellt:

Q_{el} [Ws]	$Q_{el,mess}$ [Ws]	$f_{relativ}$	$Q_{el,mess,F}$ [Ws]	$f_{relativ,F}$
26340	26472	0.01	28564	0.08

Tabelle 6.2: Eingetragene und berechnete Wärmemengen eines Dauerschwingversuches mit Wasser bei T=55 °C und einer Schwingungsdauer von $8min$. $t_i = 900s$, $K = 2.0$, $ampl = 2.0$, $C_p = 6175.91W/K$, $dotQ_{el} = 2.085W$

Obwohl das Rauschen niedriger ist, als bei einer Schwingungsdauer von $2min$ zeigt sich in der Wiedererkennung des Wärmestromes ein größerer Fehler. In durchgeführten Simulationen [5] zeigte sich, daß Schwingungsdauern von $6 - 8min$ stabil und sicher in den Schwingungen und der Auswertung sind, was sich in der Praxis nicht vollständig bestätigt. Dies liegt vor allem daran, daß eine Simulation minimale Störungen, die bei der Signalweiterleitung entstehen können, nicht berücksichtigt.
Wie auch bei den Polymerisationen von MADAM in Wasser (siehe Abschnitt 4.4) führt die Benutzung des korrigierten Wärmedurchgangsfaktors zu einer Verschlechterung der Wiedergabegenauigkeit eingetragener Wärmemengen.
Die Empfindlichkeit der beiden Schwingungsdauern berechnet sich nach Gleichung (2.15) zu $0.0135\,K/W \pm 0.0002\,K/W$ für eine Schwingungsdauer von $2min$ und zu $0.0132\,K/W \pm 0.0001\,K/W$ für eine Schwingungsdauer von $8min$. Der Wert der Empfindlichkeit soll möglichst hoch sein. Zum Vergleich sind Empfindlichkeiten aus Meßwerten der Arbeiten von Proß und Moritz herangezogen worden. Die aus den Meßwerten ermittelten Empfindlichkeiten betragen $0.03\,K/W$ bei einem elektrischen Heizleistungseintrag von $59\,W$ [8] und $0.02\,K/W$ bei einem chemischen Wärmestrom von $150\,W$ [67]. Die im Temperaturschwingungskalorimeter gemessenen Empfindlichkeiten liegen also in der Größenordnung anderer Kalorimeter und sind offenbar unabhängig von der Schwingungsdauer.
Der ermittelte Wärmedurchgangsfaktor nimmt je nach Schwingungsdauer einen anderen Wert an. Die Differenz der bei unterschiedlichen Schwingungsdauern ermittelten Werte beträgt $\Delta k_w A = 2\,W/K$ und liegt damit über dem Meßrauschen. Dadurch können Fehler in der Berechnung der Wärmemenge entstehen da die Gleichanteile der Temperaturschwingungen für beide Schwingungsdauern identisch sind. Damit berechnet sich für jede Schwingungsdauer ein anderer konduktiver Wärmestrom bei ansonsten gleichen Rahmenbedingungen.
Bei beiden Schwingungsdauern ist zu beobachten, daß der berechnete Wärmedurchgangsfaktor bei Eintrag einer elektrischen Heizleistung niedriger ist als ohne Ein-

trag einer Heizleistung. Offensichtlich wird hier die schon in Abschnitt 4.2 erwähnte Problematik der Bestimmung eines Wärmedurchgangsfaktors an einem geregelten System deutlich.
Der Wärmestrom wird durch die Schwingungsdauer von $2min$ besser wiedergegeben, während die Wärmemenge bei einer Schwingungsdauer von $8min$ genauer wiedergegeben wird.

FAZIT:
Sowohl in der Schwingungsstabilität, als auch beim Trennen eines Wärmestromes von $2.085W$ vom Grundrauschen erwies sich eine Schwingungsdauer von $2min$ mit einem relativen Fehler der Wärmestromwiedergabe von etwa 1% als günstig.
Bei einer Schwingungsdauer von $8min$ können Schwingungsinstabilitäten auftreten und die Wiedergabe des Wärmestromes ist mit einem relativen Fehler von etwa 32% deutlich schlechter.
Die Wärmedurchgangsfaktoren wurden bei den unterschiedlichen Schwingungsdauern, bei gleicher Empfindlichkeit, mit unterschiedlichen Werten wiedergegeben.
Die Auflösungsgrenzen sind bei beiden Schwingungsdauern unterschiedlich und müssen von Versuch zu Versuch neu bestimmt werden.
Die Basislinie bzw. der Wärmeverluststrom ist bei Benutzung des korrigierten und des geschätzten Wärmedurchgangsfaktors praktisch identisch.

6.2 Wiedergabegenauigkeit bei verschiedenen Reaktionsvolumina

Die Reproduzierbarkeit, die sich bis jetzt als sehr gut erwies, da in mehreren Experimenten identischer Reaktorfüllungen im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmende Werte gefunden wurden, soll nun weiter untersucht werden. In Abhängigkeit von verschiedenen Füllständen soll ermittelt werden inwieweit Variabilität hinsichtlich des Reaktorvolumens besteht. Dazu wurden je $1.02l$, $1.54l$ und $1.82l$ Wasser in den Reaktor gefüllt und Versuche gestartet.
Dieses Vorgehen stellt eine experimentelle Abgrenzung der zu nutzenden Volumina dar. Durch das Rühren und die prinzipielle Möglichkeit verschiedene Füllstände zu erzeugen, können Benetzungsphänomene auftreten. Um Bereiche festzulegen, in denen diese Effekte noch keine gravierende Rolle spielen, wurden folgende Versuche durchgeführt.

6.2.1 Ermittlung der Wärmekapazität des Reaktionsinhaltes

Die Wärmekapazitäten wurden, wie in Abschnitt 6.8 beschrieben durch das Fahren von Temperaturrampen ermittelt, wobei sich folgende Werte ergaben:

Volumen von Wasser [l]	$C_{p,Literatur}$ [J/K]	$C_{p,exp}$ [J/K]	Differenz der Wärmekapazitäten [J/K]
1.02	4344.45	5423.98	1079.53
1.54	6534.82	7567.19	1032.37
1.82	7711.27	9951.34	2240.07

Tabelle 6.3: Literaturwert der Wärmekapazität des Systems Wasser, mit Gleichung (6.19) ermittelte Wärmekapazität des Systems und die Differenz beider Werte.

Die hier gewonnenen Ergebnisse entsprechen qualitativ den in Abschnitt 6.8 diskutierten.

6.2.2 Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors

Der k_wA-Wert wurde zunächst mit der isothermen Wärmeflußmethode nach Gleichung (2.6) bestimmt. Hierzu werden die Regelparameter in allen Versuchen auf $t_i = 900s$ und $K = 2.0$ gesetzt. Die Sollwerttemperatur im Reaktor betrug 60 °C. Es wurde gewartet, bis sich die Reaktor- und Manteltemperatur stabilisiert haben. Die stabilisierten Temperaturen werden als $T_{R,basis}$ und $T_{M,basis}$ angesetzt. Dann wird eine definierte elektrische Heizleistung mittels Heizstab für 10min in das Volumen eingetragen, wobei sich der elektrische Wärmestrom wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, berechnet. Zu Beginn des Heizleistungseintrages schwanken die Temperaturen stark und stellen sich dann asymptotisch wieder auf ein konstantes Niveau ein, siehe Abbildung 6.6. Diese Einstellzeit wurde hier bewußt kurz gewählt, um die Wiedergabegenauigkeit bei kurzen Signalen zu testen.

Der k_wA-Wert wird erst im stabilisierten Bereich aussagekräftig. Ein über alle

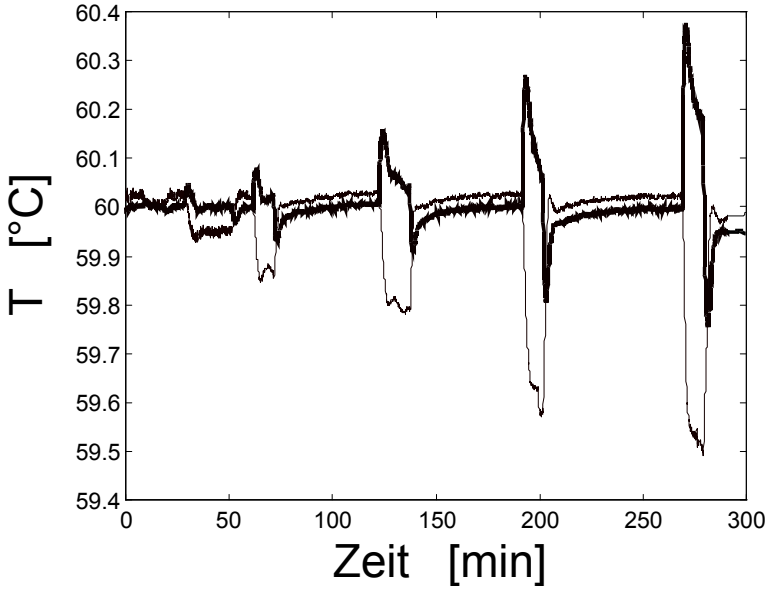


Abbildung 6.6: ___ Reaktor- und —— Manteltemperatur beim Eintrag elektrischer Heizleistungen von $1.34/5.37/11.96/18.83/33.52/47.74W$ nach der isothermen Wärmeflußmethode in $1.5l$ Wasser bei $T = 60\,^{\circ}C$, $N = 160/min$ sowie den Regelparametern $t_i = 900s$, $K = 2.0$

Heizleistungseinträge gemittelter Wert wird in folgender Tabelle gegeben. Ein vergleichender Wert wurde mit der Temperaturschwingungskalorimetrie nach Gleichung (4.40) ermittelt, wobei eine Schwingungsdauer von $4min$ und eine Amplitude von 2.0 bei ansonsten gleichen Regelparametern gewählt wurde. Die Werte sind:

Volumen [l]	$k_w A_{WF}$ [W/K]	$k_w A_{TSK}$ [W/K]	$k_w A_{TSK,F}$ [W/K]
1.02	98.38 ± 3.94	51.49 ± 0.15	55.66 ±0.21
1.54	67.93 ± 3.49	69.12 ± 0.16	73.91 ±0.23
1.82	69.81 ± 4.19	67.56 ± 0.12	71.52 ±0.22
Volumen [l]	τ_{WF} [s]	τ_{TSK} [s]	$\tau_{TSK,F}$ [s]
1.02	44.16	84.37	78.05
1.54	96.29	94.54	88.42
1.82	110.46	114.14	107.82

Tabelle 6.4: Wärmedurchgangsfaktoren nach den Gleichungen (2.6),(4.40) und (4.41) sowie die dazugehörigen Zeitkonstanten bei verschiedenen Volumina.

$T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Es ergeben sich bei der isothermen Wärmeflußmethode stärkere Schwankungen der Wärmedurchgangsfaktoren als bei der Temperaturschwingungskalorimetrie. Das ist im wesentlichen auf die Mittelungen über eine Schwingungsdauer bei der Temperaturzerlegung in Gleich- und Wechselanteile bei der Temperaturschwingungskalorimetrie zurückzuführen. Ferner wird nach der isothermen Wärmeflußmethode die Auswertung des Wärmedurchgangsfaktor erst durchgeführt, wenn sich die Temperaturen stabilisiert haben. Durch die hier gewählte kurze Zeit des Heizleistungseintrages, fand diese Stabilisierung nicht statt. Gemessen an den Versuchsbedingungen ist also auch diese Wiedergabe der Wärmedurchgangswerte gut.
In dieser Form sind die Werte jedoch noch wenig aussagekräftig. Mit Hilfe der Konstruktionsmaße in Abschnitt 3.1 und genaueren Angaben zu dem hier verwendeten Reaktortyp bei Moritz [67] ergaben sich mittlere Wärmedurchgangsflächen von:

Volumen [l]	Wärmedurchgangsfläche $[m^2]$
1.02	0.027390
1.54	0.068992
1.82	0.079207

Tabelle 6.5: Wärmedurchgangsflächen der verschiedenen Reaktionsvolumina im verwendeten Reaktor ohne Berücksichtigung einer Trombenbildung.

Bei einem Volumen von $1.82l$ ist nicht die gesamte vom Reaktionsvolumen benetzte Fläche thermostatisierbar. So sind $0.0057626m^2$, also 7% der benetzten Fläche direkt mit der Stahlwand des Reaktors im Kontakt, die nicht thermostatisierbar ist. Die Stahlwand hat eine Wärmeleitzahl von $\lambda_w = 21\frac{W}{m^2K}$. In dem nicht thermostatisierbaren Segment ist mit Wärmeeinträgen zu rechnen, da eine Wärmebrücke zum gesamten Reaktoraufbau existiert. Das bedeutet, daß die Reaktorhalterung, der Deckel, die Rührwelle etc., mit dem Reaktionsvolumen im Hinblick auf die Wärmeleitung verknüpft sind. Durch die lange Vorwärmzeit von 2-2$\frac{1}{2}$ Stunden und der Thermostatisierung des Deckels ist auch die nahe Umgebung der Verschraubung erhitzt. Dieser Teil des Aufbaus reagiert träge auf plötzliche Änderungen der Wärmedurchgangsverhältnisse.
Es ergeben sich mit den Wärmedurchgangsflächen k_w-Werte von:

Volumen [l]	$k_{w,WF}$ $[\frac{W}{m^2K}]$	$k_{w,TSK}$ $[\frac{W}{m^2K}]$	$k_w A_{w,TSK,F}$ $[\frac{W}{m^2K}]$
1.02	3591.82	1879.88	2032.13
1.54	984.61	1001.86	1071.28
1.82	881.36	852.95	902.95

Tabelle 6.6: Wärmedurchgangszahlen der verschiedenen Reaktionsvolumina von Wasser für die isotherme Wärmeflußmethode mittels Eichheizung und die Temperaturschwingungskalorimetrie nach den Gleichungen (4.40) und (4.41).

Für die Volumina von $1.54l$ und $1.82l$ ergeben sich durchaus vergleichbare Ergebnisse. Bei einem Volumen von $1.02l$ scheinen die Ergebnisse fehlerbehaftet zu sein, worauf bei der Diskussion der Wärmemengen näher eingegangen wird.

6.2.3 Basislinie und Temperaturamplituden

Für das Temperaturschwingungskalorimeter wurden Basislinien und experimentelle Amplituden der Temperaturschwingungen in Mantel- und Reaktorraum für unterschiedliche Füllmengen ermittelt. Diese Werte sind in folgender Tabelle dargestellt:

Volumen [l]	$\dot{Q}_{basis}$ [W]	$\overline{\delta T_R}$ [˚C]	$\overline{\delta T_M}$ [˚C]
1.02	-0.77 ± 0.15	0.36	0.86
1.54	-1.74 ± 0.29	0.32	0.81
1.82	+2.31 ± 0.24	0.26	0.80

Tabelle 6.7: Basislinie und die experimentellen Amplituden der Reaktor- und Manteltemperaturschwingung von Wasser. $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Die Basislinien sind mit und ohne Benutzung des Korrekturfaktors praktisch identisch. Es zeigt sich, daß in den unterschiedlichen Befüllungen verschieden große Basislinien auftreten. Bei den Volumina von $1.02\,l$ und $1.54\,l$ treten Wärmeverluste auf, während bei einem Volumen von $1.82\,l$ ein Wärmeeintrag stattfindet. Offenbar ist bei einem Volumen von $1.82\,l$ die Wechselwirkung mit der unthermostatisierten Wand stärker. Die unthermostatisierte Fläche reagiert träge auf Änderungen der Wärmedurchgangsbedingungen. Eine Heizung durch den Deckel bei dem Volumen von $1.82l$ kann ausgeschlossen werden, da die Heizung im wesentlichen die Kondensation verhindert und dadurch zusätzliche Wärmeleckagen minimiert (siehe Anhang). Mit steigendem Volumen der Reaktorfüllung werden die Temperaturamplituden gedämpft. Wahrscheinlich ist dies auf die Erhöhung der Schwungmasse ($\rho{\cdot}V$) zurückzuführen, welche die thermischen Schwingungen nachvollziehen muß.

6.2.4 Wiedergabe von elektrischen Wärmeströmen

Elektrische Heizleistungen unterschiedlicher Stärke wurden in die verschiedenen Volumina für die Dauer von $10min$ eingetragen. Die Reaktortemperatur wird dabei zu $60\,^{\circ}C$ und die Drehzahl zu $160/min$ gewählt. Die Regelparameter wurden zu $t_i = 900s$ und $K = 2.0$ gesetzt. Für die Schwingungsdauern wurden $4min$ und für die Amplitude der Reaktorsolltemperatur 2.0 gewählt. Nach der Temperaturschwingungsmethode fanden sich dabei folgende Ergebnisse:

Volumen [l]	$\dot{Q}_{el}$ [W]	Q_{el} [Ws]	Q_{mess} [Ws]	$f_{relativ}$	$\frac{1}{K}$ [K/W]	$Q_{mess,F}$ [Ws]	$f_{relativ}$
1.02	1.33	798	406	0.50	0.0084	399	0.50
	5.31	3186	1396	0.56	0.0114	1473	0.54
	12.07	7339	2806	0.62	0.0152	3002	0.59
	18.53	11266	3896	0.65	0.0160	4227	0.62
	32.68	19869	5905	0.70	0.0174	6505	0.67
	49.04	30405	11063	0.64	0.0183	11993	0.61
1.54	1.33	809	870	0.07	0.0052	935	0.16
	5.37	3115	3202	0.03	0.0095	3443	0.11
	11.93	7110	6871	0.03	0.0119	7393	0.04
	20.86	13100	11359	0.13	0.0125	12214	0.07
	33.44	20064	19436	0.03	0.0132	20935	0.04
	47.78	38988	38345	0.02	0.0134	41344	0.06
1.82	1.34	799	785	0.02	0.0485	834	0.04
	5.36	3195	2899	0.09	0.0224	3079	0.04
	11.97	7134	6233	0.13	0.0183	6620	0.07
	18.45	11513	10134	0.12	0.0169	10763	0.07
	33.40	43554	39308	0.10	0.0157	41774	0.04
	47.88	28920	24960	0.14	0.0154	26555	0.08

Tabelle 6.8: Elektrische Heizleistung, elektrisch eingetragene Wärmemenge, aus Meßwerten mit und ohne Korrekturterm berechnete Wärmemenge mit den relativen Fehlern zur elektrischen Wärmemenge und die Empfindlichkeit für verschiedene Reaktionsvolumina von Wasser.

$T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Die Empfindlichkeiten liegen für alle Volumina in vergleichbarer Größenordnung. Eine gute Wiedergabegenauigkeit mit einem relativen Fehler kleiner als 0.10 ist nur für die Volumina von $1.54\,l$ und $1.82\,l$ erreichbar. Die Wiedergabefehler von über 50% bei $1.02l$ sind zu hoch. In Abbildung 6.7 ist zu sehen, daß sich bei Messungen mit diesem Volumen sehr starke Deformationen der Wärmestromkurven ergeben, die in ihrer Form Verzögerungsgliedern 1. Ordnung entsprechen [81]. Da die Reaktorinnentemperatur mit einem Widerstandsthermometer gemessen wird und dieses nur genau arbeitet, wenn mindestens $\frac{2}{3}$ seiner Länge mit der Flüssigkeit in Kontakt ist, liegt die Vermutung nahe, daß dies die Fehlerquelle ist. Nicht vollständig eingetauchte Widerstandsthermometer zeigen hinsichtlich ihrer Temperaturleitung und -weitergabe ein ausgeprägtes Verhalten von Verzögerungsgliedern 1. Ordnung,

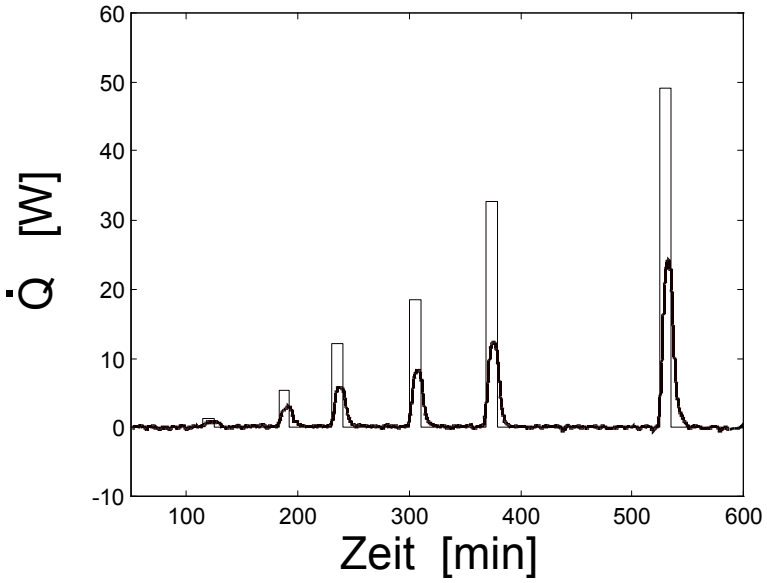


Abbildung 6.7: ___ gemessener und —— eingetragener Wärmestrom beim Eintrag elektrischer Heizleistungen von $1.33/5.31/12.07/18.53/32.68/49.04W$ nach der Temperaturschwingungsmethode in $1.02l$ Wasser bei $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 900s,\ K = 2.0$

da die Übertragungszeiten länger werden [82]. Das bedeutet, daß die Temperatur des Reaktors nach einer Differentialgleichung erster Ordnung zeitverzögert angezeigt wird.

Der Kontakt mit der nicht thermostatisierten Fläche ist offensichtlich für die Wiedergabegenauigkeit von geringerer Bedeutung. Die Dynamik, d.h. die zeitliche Genauigkeit, ist im Volumen von $1.54l$ am besten, wo auch geringere Wärmestromausschläge als Vor- und Nachwirkungen, bzw. mathematische Artefakte, zu beobachten sind. Das bedeutet, daß bei einem Volumen von $1.54l$ die Temperaturschwingungen, im Vergleich zu den anderen Volumina, am geringsten gestört werden. Dies ist in den Abbildungen 6.8 und 6.9 dargestellt. Zu empfehlen ist, ein Volumen von etwa $1.5l$ zu wählen, da sich dort die Flüssigkeit beim Rühren vollständig im Kontakt mit der thermostatisierten Wand befindet und der Temperaturfühler genügend in das Volumen eintaucht. Die Dynamik und Wiedergabegenauigkeit ist dann am besten.

Diese untere Grenze des Reaktionsvolumens ist in Übereinstimmung mit am CONTRAVIS-Kalorimeter (PC-Combilab) durchgeführten Experimenten. Auch an diesem Reaktionskalorimeter zeigten sich starke Schwankungen in der Wiedergabe der Wärmemengen beim Arbeiten mit vergleichsweise kleinen Reaktionsvolumina [83].

FAZIT:
Reaktionsvolumina von etwa $1.5\,l$ führen in diesem Kalorimeter zu den verläßlichsten Ergebnissen.

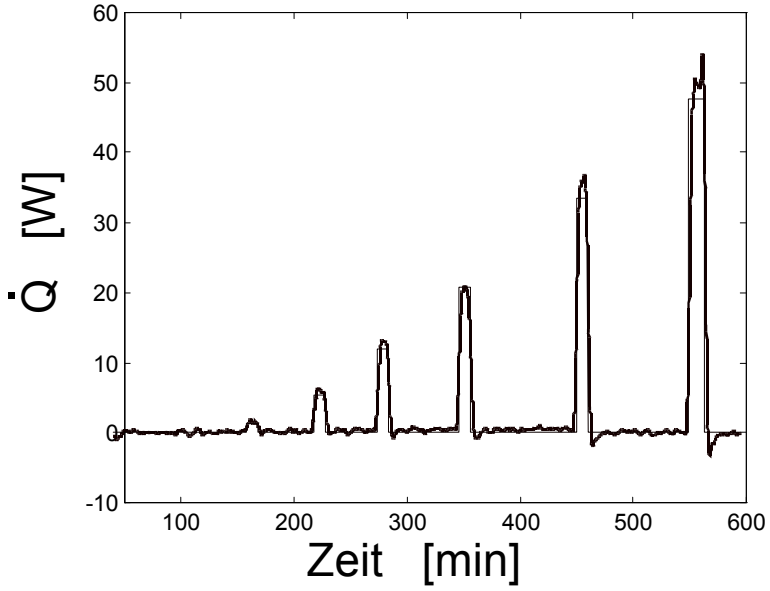


Abbildung 6.8: ___ gemessener und —— eingetragener Wärmestrom beim Eintrag elektrischer Heizleistungen von $\dot{Q}_{el} = 1.33/5.37/11.93/20.86/33.44/47.78W$ nach der Temperaturschwingungskalorimetrie in $1.54l$ Wasser bei $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 900s,\ K = 2.0$

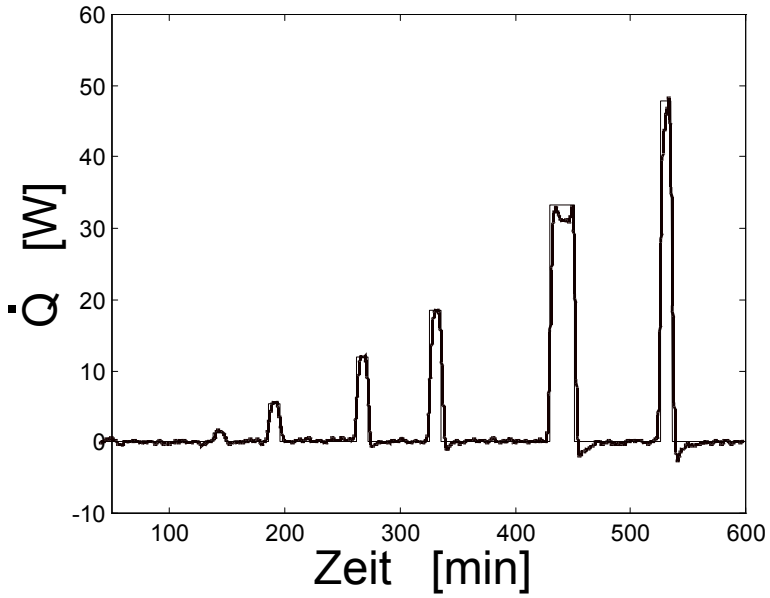


Abbildung 6.9: ___ gemessener und —— eingetragener Wärmestrom beim Eintrag elektrischer Heizleistungen von $1.34/5.36/11.97/18.45/33.40/47.88W$ nach der Temperaturschwingungskalorimetrie in $1.82l$ Wasser bei $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 900s,\ K = 2.0$

6.3 Einfluß der Amplitudengröße auf die Temperaturschwingung

Die Amplitude der Schwingung (siehe Gleichungen (4.8) und (4.9)) ist sensitiv hinsichtlich der chemischen Reaktion.
Während die Amplitude der Manteltemperaturschwingung δT_M nahezu konstant bleibt, obwohl sich der Mittelwert $\bar{T}_M$ ändert, verringert sich die Amplitude der Reaktortemperaturschwingung δT_R schlagartig mit Einsetzen der chemischen Reaktion und der gegebenenfalls damit verbundenen Zunahme der Viskosität der Reaktionsmasse, während der Mittelwert $\bar{T}_R$ nahezu konstant bleibt. Dies ist beispielhaft für die Polymerisation eines wasserlöslichen Polymeren in Abbildung 6.10 dargestellt.
Wegen der Amplitudenverringerung während des Reaktionsverlaufes ist es wichtig

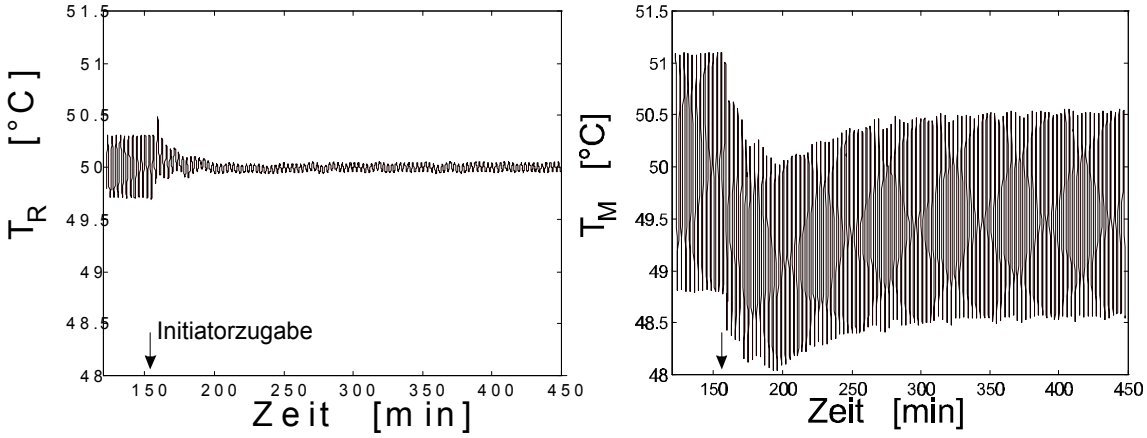


Abbildung 6.10: Verlauf der Reaktor- und Manteltemperaturschwingung der Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur II bei 50 $^{\circ}C$, $V = 1.52l$ und $N = 160/min$, sowie den Regelparametern $K = 2.5$ $t_i = 300s$ $ampl = 3.0$ $periode = 3min$

die Amplitude der Reaktorsolltemperaturschwingung am Anfang der Reaktion groß genug zu wählen, um noch eine Auswertung durch Schwingungsanalyse zu ermöglichen, wenn die Reaktion abgeschlossen ist.
Da die Viskositätsänderung der Reaktionsmasse am Anfang der Reaktion unbekannt ist, kann es unter Umständen nötig sein, den Versuch mit einer anderen Amplitudengröße der Reaktorsolltemperatur zu wiederholen.
Die Amplitude der Reaktorsolltemperatur darf auch nicht zu groß gewählt werden, da sonst die Einhaltung der Isothermie (siehe Abschnitt 2.5), verletzt ist, welche nach gängiger Auffassung Schwingungen um den Mittelwert $\bar{T}$ von maximal $\pm 0.5\,^{\circ}C$ zuläßt (siehe Abschnitt 2.5).
Im folgenden ist in nichtreaktiven Reaktorfüllungen die Auswirkung verschiedener Amplitudengrößen der Reaktorsolltemperatur auf die Ermittlung des Wärmedurch-

gangsfaktors und der Basislinie untersucht worden. Hierzu wurden je $1.5l$ Wasser, Toluol und Polyacrylsäure (PAS) in Wasser in den Reaktor gefüllt und bei $60\,^{\circ}C$ mit einer Drehzahl von $160/min$ gerührt. Die Schwingungsdauer betrug $4min$ bei den Regelparametern $K = 2.0$ und $t_i = 900s$. Im Auswertungsalgorithmus ist der Verlustwärmestrom bzw. die Basislinie zu $0.0\,W$ gesetzt worden. Die Berechnung wurde mit dem Schätzwert des Wärmedurchgangsfaktors nach Gleichung (4.40) durchgeführt. Die Benutzung des korrigierten Wärmedurchgangsfaktor hat auf die Aussage der hier gewonnenen Ergebnisse keinen Einfluß.
Die Ergebnisse finden sich in folgender Tabelle:

Inhalt	$\dot{Q}_{basis}$ [W]	k_wA-Wert [W/K]	ampl	$\overline{\delta T_M}$ [$^{\circ}$C]	$\overline{\delta T_R}$ [$^{\circ}$C]
Wasser	-0.79 ± 0.12	68.46 ± 0.49	0.5	0.15	0.06
	-0.78 ± 0.17	68.53 ± 0.28	1.0	0.33	0.13
	-0.91 ± 0.20	68.50 ± 0.17	2.0	0.83	0.34
	-0.27 ± 2.51	68.57 ± 0.69	4.0	2.23	0.95
	-0.39 ± 1.65	68.44 ± 0.39	6.0	2.33	0.92
PAS	-0.29 ± 0.69	24.94 ± 1.44	0.5	0.21	0.06
in Wasser	-0.13 ± 0.20	24.78 ± 0.26	1.0	0.31	0.05
	-0.22 ± 0.22	24.58 ± 0.09	2.0	0.77	0.12
	+0.02 ± 1.36	24.78 ± 0.28	4.0	2.08	0.35
	+0.38 ± 1.79	24.78 ± 0.29	6.0	2.55	0.52
Toluol	-0.58 ± 0.06	34.57 ± 0.23	0.5	0.16	0.08
	-0.56 ± 0.12	34.68 ± 0.53	1.0	0.69	0.36
	-0.62 ± 0.09	34.57 ± 0.14	2.0	0.91	0.44

Tabelle 6.9: Basislinie, geschätzter Wärmedurchgangsfaktor, gewählte Amplitude der Reaktorsolltemperatur und Mittelwerte der experimentell ermittelten Amplitude der Mantel- und Reaktortemperatur.
$periode = 4min,\ K = 2.0,\ t_i = 900s,\ T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ V = 1.5l.$

Zur Anschaulichkeit sind in Abbildung 6.11 und 6.12 der Verlauf des Wärmedurchgangsfaktors sowie der Basislinie über die Zeit für verschiedene Amplituden der Reaktorsolltemperatur an einem Beispiel aufgetragen.

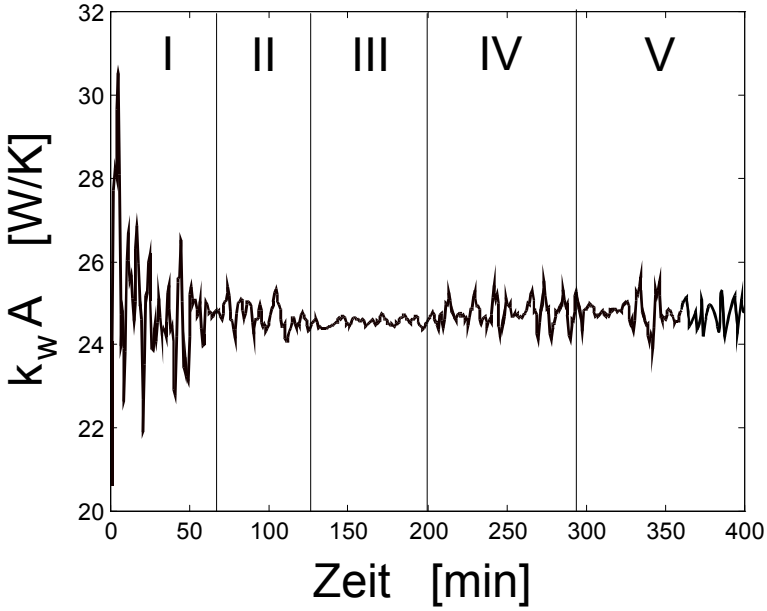


Abbildung 6.11: Wärmedurchgangsfaktor von 1.5l PAS in Wasser bei $N = 160/min$ und $T = 60\,^{\circ}C$, sowie den Regelparametern $K = 2.0, t_i = 900S$ und $periode = 4min$.

Amplituden in I $ampl = 0.5$ / II $ampl = 1.0$ / III $ampl = 2.0$ / IV $ampl = 4.0$ / V $ampl = 6.0$

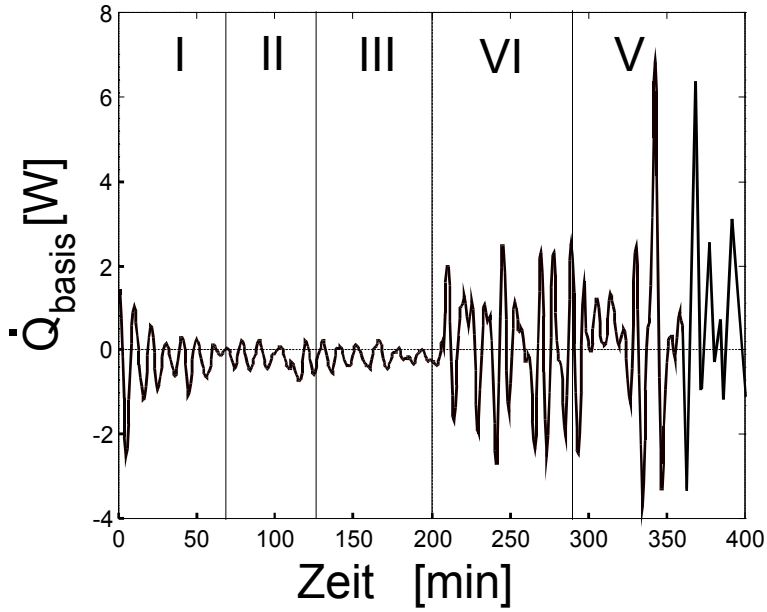


Abbildung 6.12: Basislinie von 1.5l PAS in Wasser bei $N = 160/min$ und $T = 60\,^{\circ}C$, sowie den Regelparametern $K = 2.0, t_i = 900s$ und $periode = 4min$.

Amplituden in I $ampl = 0.5$ / II $ampl = 1.0$ / III $ampl = 2.0$ / IV $ampl = 4.0$ / V $ampl = 6.0$

In Abbildung 6.11 sieht man deutlich, daß der k_wA-Wert mit Zunahme der Amplitudengröße der Reaktorsolltemperatur zunächst weniger verrauscht ist, um dann bei hohen Amplituden wieder eine Rauschzunahme aufzuweisen. Auffallend ist, daß das Rauschen bei kleineren Amplituden besonders ausgeprägt ist. Diese Ergebnisse spiegeln sich auch in Tabelle 6.9 wieder, wobei ein Optimum hinsichtlich des Rauschens bei einer gewählten Amplitude der Reaktorsolltemperatur von 2.0 für alle Systeme erkennbar ist. Der Mittelwert des Wärmedurchgangsfaktors ist in allen Fällen für das jeweilige System identisch.
In Abbildung 6.12 und Tabelle 6.9 ist ebenfalls zu beobachten, daß ein Optimum hinsichtlich des Rauschens der Basislinie bei einer Amplitude der Reaktorsolltemperatur von 2.0 existiert. Hier ist das Rauschen besonders stark bei hohen Amplituden und ermöglicht kein Erfassen von Wärmeströmen kleiner als $2.0\,W$.
Das starke Rauschen des k_wA-Wertes bei niedrigen Amplituden, ist darauf zurückzuführen, daß laut Gleichung (4.19) diese Amplituden direkt in die Ermittlung des k_wA-Wertes eingehen. Bei kleinen Schwingungsamplituden ist der prozentuale Anteil der ohnehin auftretenden stochastischen Störungen des Meßsignales höher.
Das starke Rauschen der Basislinie bei hohen Amplituden, die aus den Mittelwerten der Temperaturschwingung berechnet wird, ist auf die Gewichtung des Mittelwertes bei geringen Schwingungsstörungen zurückzuführen.
Bei Amplituden größer als 4.0 wird die Isothermie im Reaktor nicht mehr eingehalten.
Zum Vergleich sind die mittleren Temperaturen des Reaktorinnenraumes und des Mantels in den Abbildungen 6.13 und 6.14 dargestellt.
Es ist zu sehen, daß die mittlere Manteltemperatur deutlich stärkere Schwankungen zeigt. Das ist darauf zurückzuführen, daß über die Manteltemperatur die Reaktorinnentemperatur geregelt wird. Im Bereich einer Amplitude für die Reaktorsolltemperatur von 2.0 sind die Schwankungen beider mittleren Temperaturen am kleinsten.
Da in allen drei Systemen unterschiedlicher Viskosität und Wärmekapazität der Reaktionsmasse eine Amplitude der Reaktorsolltemperatur von 2.0 sich als optimal herausstellt, wird diese für die Mehrzahl der Versuche eingestellt. Dieser Wert stellt ein Optimum hinsichtlich des Rauschens der Basislinie dar. Selbst wenn während einer Reaktion eine Viskositätserhöhung der Reaktionsmasse auftritt (siehe System höherer Viskosität von PAS in Wasser), ist die Amplitude noch detektierbar. In Systemen niedrigerer Viskosität der Reaktionsmasse (Wasser, Toluol) ist die Isothermiebedingung trotz größerer experimenteller Amplitudenausschläge bei gleicher gewählter Amplitude der Reaktorsolltemperatur in Gegensatz zu Systemen höherer Viskosität der Reaktionsmasse noch eingehalten.

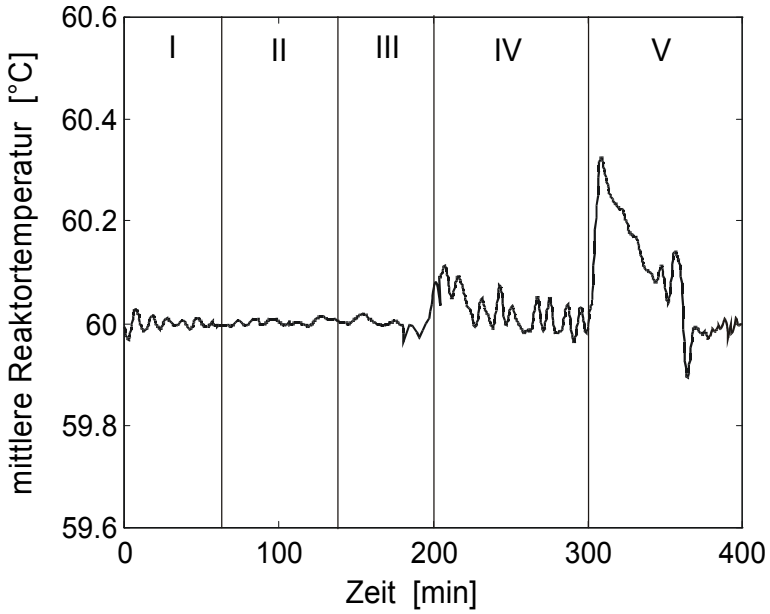


Abbildung 6.13: Mittlere Reaktortemperatur von $1.5l$ PAS in Wasser bei $N = 160/min$ und $T = 60\,^{\circ}C$, sowie den Regelparametern $K = 2.0, t_i = 900S$ und $periode = 4min$.

Amplituden in I $ampl = 0.5$ / II $ampl = 1.0$ / III $ampl = 2.0$ / IV $ampl = 4.0$ / V $ampl = 6.0$

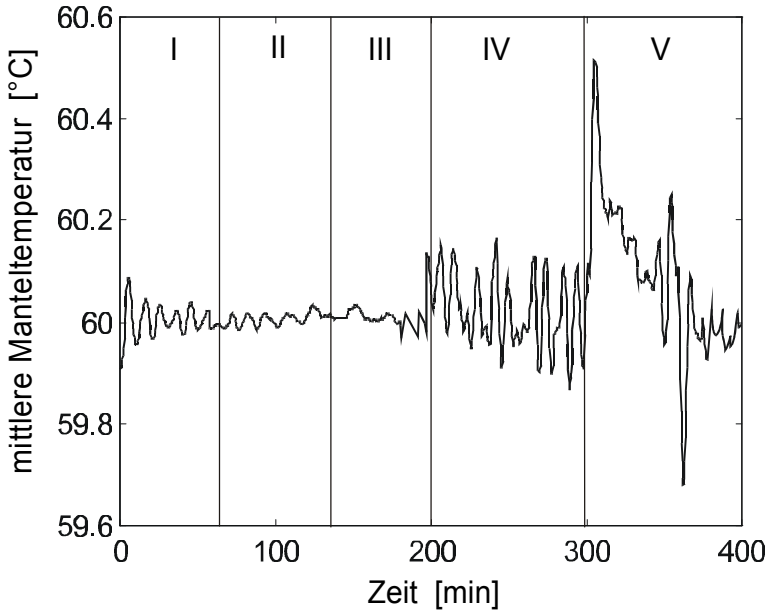


Abbildung 6.14: Mittlere Manteltemperatur von $1.5l$ PAS in Wasser bei $N = 160/min$ und $T = 60\,^{\circ}C$, sowie den Regelparametern $K = 2.0, t_i = 900S$ und $periode = 4min$.

Amplituden in I $ampl = 0.5$ / II $ampl = 1.0$ / III $ampl = 2.0$ / IV $ampl = 4.0$ / V $ampl = 6.0$

FAZIT:
Bei einer Schwingungsdauer von $4min$ ergibt sich hinsichtlich des Rauschens ein Optimum bei einer eingestellten Amplitude der Reaktorsolltemperatur von 2.0. Bei anderen Amplituden wird der Wärmedurchgangsfaktor identisch, wenn auch mit einem stärkeren Rauschen wiedergegeben.
Mit steigender Wärmekapazität und Viskosität des Systems sinkt, bei gleicher eingestellter Amplitude, die gemessene Amplitude der Reaktortemperaturschwingung.

6.4 Einfluß der Schwingungsdauer der Temperaturschwingung

Die Schwingungsdauer hat einen entscheidenden Einfluß auf die Signalschärfe der Wiedergabe einer Änderung im Wärmestrom. Auf Grund der Regelung sollen die Schwingungsdauern während einer chemischen Reaktion konstant bleiben. Zunächst wird in nichtreaktiven Reaktorfüllungen die Auswirkung verschiedener Schwingungsdauern auf die Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors und der Basislinie untersucht. Hierzu wurden je $1.5l$ Toluol und Polyacrylsäure (PAS) in Wasser in den Reaktor gefüllt und bei $60\,^{\circ}C$ mit $N = 160/min$ gerührt. Die Amplitude der Reaktorsolltemperatur betrug 2.0 bei den Regelparametern $K = 2.0$ und $t_i = 900s$. Im Auswertungsalgorithmus ist der Verlustwärmestrom bzw. die Basislinie zu $0.0\,W$ gesetzt worden. Die Berechnung wurde mit dem Schätzwert des Wärmedurchgangsfaktors nach Gleichung (4.40) durchgeführt. Die Benutzung des korrigierten Wärmedurchgangsfaktors hat auf die hier gezeigten Ergebnisse qualitativ keinen Einfluß. In der folgenden Tabelle sind die Werte dargestellt:

Inhalt	$\dot{Q}_{basis}$ [W]	k_wA-Wert [W/K]	periode [min]	$\overline{\delta T_M}$ [°C]	$\overline{\delta T_R}$ [°C]
PAS	-0.21 ± 0.24	23.45 ± 0.33	2.0	0.38	0.04
in Wasser	-0.26 ± 0.14	24.33 ± 0.07	4.0	0.77	0.13
	-0.24 ± 0.12	24.64 ± 0.04	6.0	1.08	0.25
	-0.25 ± 0.10	24.68 ± 0.04	8.0	1.32	0.39
Toluol	-0.25 ± 0.17	33.57 ± 0.26	2.0	0.39	0.13
	-0.38 ± 0.09	34.68 ± 0.07	4.0	0.89	0.44
	-0.43 ± 0.06	34.64 ± 0.06	6.0	1.05	0.68

Tabelle 6.10: Basislinie, Wärmedurchgangsfaktor, gewählte Schwingungsdauer und die experimentellen Amplituden der Reaktor- und Manteltemperatur. $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ V = 1.5l,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Zur Anschaulichkeit sind in Abbildung 6.15 und 6.16 der Verlauf des Wärmedurchgangsfaktors sowie der Basislinie über die Zeit für verschiedene Schwingungsdauern an einem Beispiel aufgetragen.
In Abbildung 6.15 ist zu sehen, daß der k_wA-Wert kleinen Anstiegen bei einem Wechsel zu einer höheren Schwingungsdauer unterworfen ist. Die Verrauschung des k_wA-Wertes sinkt mit steigender Schwingungsdauer, da die gemessenen Amplitudenausschläge groß genug sind, um leichte Schwankungen anteilmäßig zu unterdrücken.

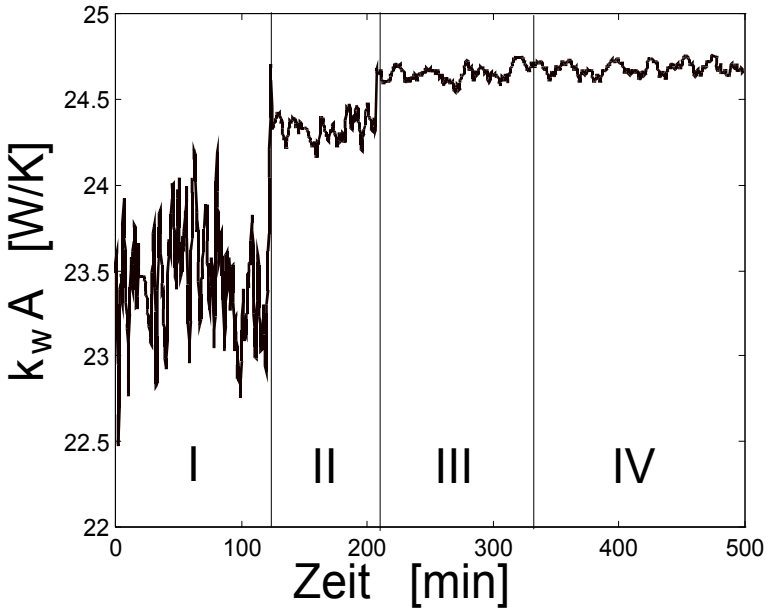


Abbildung 6.15: Wärmedurchgangsfaktor von $1.5l$ PAS in Wasser bei $N = 160/min$ und $T = 60\,^{\circ}C$, sowie den Regelparametern $K = 2.0, t_i = 900s$ und $ampl = 2.0$

Schwingungsdauern in I $periode = 2.0min$ / II $periode = 4.0min$ / III $periode = 6.0min$ / IV $periode = 8.0min$

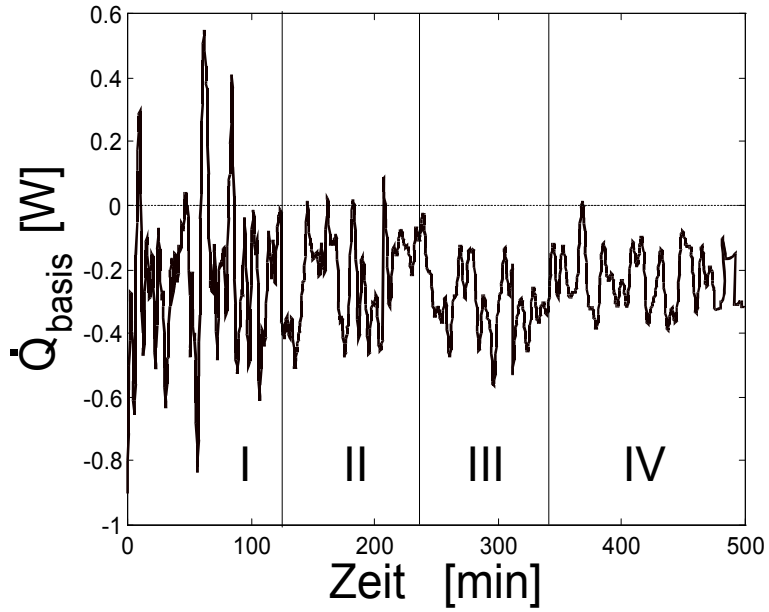


Abbildung 6.16: Basislinie von $1.5l$ PAS in Wasser bei $N = 160/min$ und $T = 60\,^{\circ}C$, sowie den Regelparametern $K = 2.0, t_i = 900s$ und $ampl = 2.0$

Schwingungsdauern in I $periode = 2.0min$ / II $periode = 4.0min$ / III $periode = 6.0min$ / IV $periode = 8.0min$

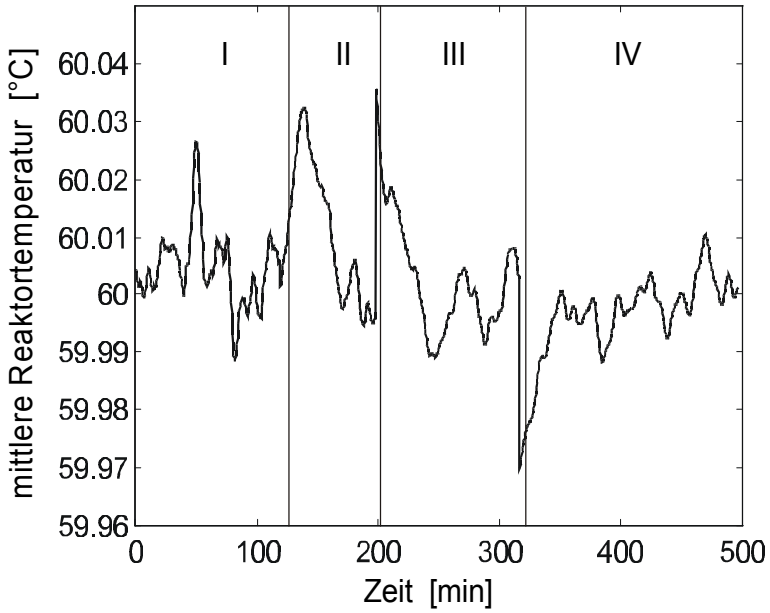


Abbildung 6.17: Mittlere Reaktortemperatur von $1.5l$ PAS in Wasser bei $N = 160/min$ und $T = 60\,^{\circ}C$, sowie den Regelparametern $K = 2.0, t_i = 900s$ und $ampl = 2.0$

Schwingungsdauern in I $periode = 2.0min$ / II $periode = 4.0min$ / III $periode = 6.0min$ / IV $periode = 8.0min$

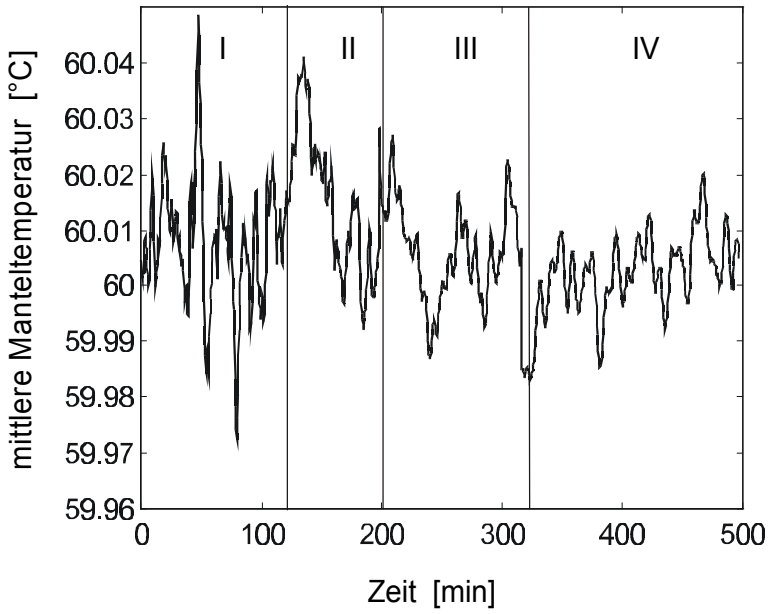


Abbildung 6.18: Mittlere Manteltemperatur von $1.5l$ PAS in Wasser bei $N = 160/min$ und $T = 60\,^{\circ}C$, sowie den Regelparametern $K = 2.0, t_i = 900s$ und $ampl = 2.0$

Schwingungsdauern in I $periode = 2.0min$ / II $periode = 4.0min$ / III $periode = 6.0min$ / IV $periode = 8.0min$

In Abbildung 6.16 ist der selbe Effekt der Verrauschung bei kleinen Schwingungsdauern zu beobachten, während die Basislinie einen nahezu identischen Wert für das jeweilige System annimmt.
Im Gegensatz zu den Amplitudenvergrößerungen, wo Wärmeströme kleiner als $2.0\,W$ nicht mehr vom Rauschen zu unterscheiden sind, kann hier selbst bei maximalen Rauschen, d.h. bei Schwingungsdauern von $2\,min$, ein Wärmestrom größer als $0.5\,W$ unterschieden werden. Das bedeutet zunächst, daß die Schwingungsdauer in Abstimmung mit der Zeitkonstante des Systems - welche kleiner sein sollte als die Schwingungsdauer - beliebig gewählt werden kann.
In Abbildung 6.17 und 6.18 sind die Reaktor- und Manteltemperaturen der Versuche sichtbar. Die Manteltemperatur ist stärker verrauscht als die Reaktortemperatur, was auf die Regelung der Reaktortemperatur durch die Manteltemperatur zurückzuführen ist. Wie auch bei den Basislinien und den Wärmedurchgangsfaktoren ist zu beobachten, daß zu längeren Schwingungsdauern hin die Schwankungen der mittleren Temperaturen abnehmen.
Diese Ergebnisse werden verifiziert indem nun in nichtreaktiven Reaktorfüllungen bei unterschiedlichen Schwingungsdauern eine elektrische Heizleistung eingetragen wird. Anhand dieses bekannten Wärmestromes wird die Wiedergabefähigkeit der Wärmemenge [13, 22], die Sensitivität, die Empfindlichkeit laut Gleichung (2.15) und die Dynamik untersucht. Hierzu werden je $1.5l$ Toluol und Polystyrol (PS) in Toluol in den Reaktor gefüllt und bei $60\,^{\circ}C$ mit $N = 160/min$ gerührt. Die Amplitude der Reaktorsolltemperatur betrug 2.0 bei den Regelparametern $K = 2.0$ und $t_i = 900s$. Die elektrische Heizleistung betrug $18.78\,W$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.11 aufgelistet.

Wie man auch in Abbildung 6.19 sieht, sind bei niedrigeren Schwingungsdauern die Basislinien verrauschter als bei längeren Schwingungsdauern. Mit zunehmender Schwingungsdauer kann man beobachten, daß ein Anstieg des aus der Messung ermittelten Wärmestromes erfolgt bevor der eigentliche Eintrag der Heizleistung stattfindet. Dies bezeichnet man als Vorwirkung. Die Vorwirkung entsteht durch die Mittelwertbildung der Temperaturen (Gleichanteil $\bar{T}$), welche über eine Schwingungsdauer erfolgt (siehe Abschnitt 4.3). Daher beträgt die Vorwirkung etwa die Hälfte der Schwingungsdauer. Ebenso tritt eine Nachwirkung, mit je nach Schwingungsdauer mehr oder weniger kräftigem Ausschlag des Wärmestromes auf. Bei vorher bekannten Wärmeströmen ist eine Verschiebung des Wärmesignals auf der Zeitachse möglich. Bei unbekannten Wärmeströmen sollte dies nicht geschehen, da sonst die Wärmestromkurve unkontrolliert deformiert wird und eventuelle Wärmeeffekte, wie z.B. Sekundärreaktionen nicht mehr sichtbar sind. Die Dynamik der

Inhalt	$\dot{Q}_{basis}$ [W]	periode [min]	Q_{el} [Ws]	Q_{mess} [Ws]	f_{rela}	$\frac{1}{K}$ [K/W]	$Q_{mess,F}$ [Ws]	$f_{relativ}$
Toluol	-0.34 ± 0.16	2.0	22554	20596	0.09	0.0282	22689	0.01
	-0.36 ± 0.09	4.0	22386	20861	0.06	0.0289	23046	0.03
	-0.49 ± 0.07	6.0	22461	21315	0.05	0.0266	23674	0.05
	-0.38 ± 0.04	8.0	22497	21486	0.04	0.0258	23983	0.07
PS in	-0.40 ± 0.12	2.0	22536	18454	0.18	0.0469	19556	0.13
Toluol	-0.42 ± 0.09	4.0	22461	19086	0.15	0.0453	20277	0.10
	-0.43 ± 0.10	6.0	22461	19011	0.15	0.0435	20252	0.10
	-0.42 ± 0.03	8.0	22479	18594	0.17	0.0431	19809	0.12

Tabelle 6.11: Basislinie, Schwingungsdauer der Reaktorsolltemperatur, elektrisch eingetragene Wärmemenge, Schätzwert und korrigierter Wert der aus Messungen berechneten Wärmemenge mit den dazugehörigen relativen Fehlern zur eingetragenen Heizleistung, sowie die relative Empfindlichkeit.

$V = 1.5l,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s,\ N = 160/min,\ T = 60\,^{\circ}C$

Wärmestromwiedergabe nimmt also mit zunehmender Schwingungsdauer ab.
Nur bei niedrigen Schwingungsdauern ähnelt die ermittelte Wärmestromkurve denen durch isotherme Wärmeflußkalorimetrie ermittelten Verläufen. Die starken Wärmestromspitzen am Anfang und Ende eines Wärmeeintrages sowie die Vor- und Nachwirkungen sind typisch für diese Methode.
Unabhängig von der Schwingungsdauer ist die Wiedergabe der gesamten eingetragenen Wärmemenge mit einem relativen Fehler von etwa 0.01 bis 0.09, das sind 1% bis 9%, für Systeme niedriger Viskosität der Reaktionsmasse zufriedenstellend. Es ist zu beobachten, daß die Anwendung des Korrekturterms nur bei niedrigen Schwingungsdauern zu einer Verbesserung der Wärmemengenwiedergabe führt. In Systemen höherer Viskosität der Reaktionsmasse (PS in Toluol) ist der relative Fehler von 0.10 bis 0.19 wesentlich höher. Der Fehler ist dabei unabhängig von der Schwingungsdauer. Hier tritt bei Anwendung des Korrekturterms eine Verbesserung der Wärmemengenwiedergabe auf.
Die Sensitivität, welche laut Regenass [13] so definiert ist, daß mindestens 5% des maximalen Wärmeeintrages in $[W/l]$ eindeutig erkennbar sein sollen, ist zufriedenstellend. Bei einem hier eingetragenen Wärmestrom von $12.52\,W/l$ müssen $0.63\,W/l$ von der Basislinie zu unterscheiden sein. Das bedeutet dieser Wert muß größer sein als der Wärmeverluststrom bzw. die Basislinie einschließlich des Rauschens. Nimmt man die zwei ungüngstigsten Werte aus der Tabelle mit $\dot{Q}_{basis} = -0.49\,W$ und ein Rauschen von $\delta\dot{Q} = \pm 0.16\,W$, dann ergeben sich $0.43\,W/l$, die nicht mehr eindeutig

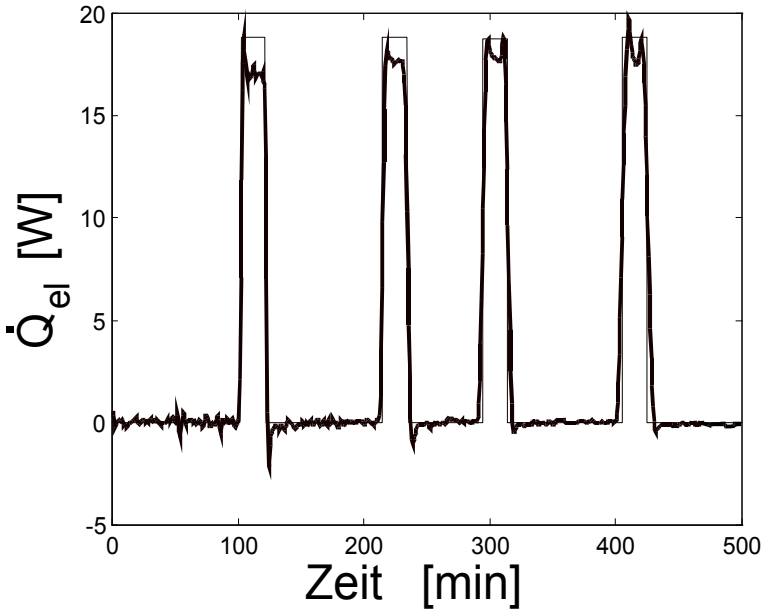


Abbildung 6.19: Gemessene ___ und eingetragene — elektrische Heizleistung in Toluol bei $V = 1.5l, N = 160/min$ und $T = 60\,^{\circ}C$, sowie den Regelparametern $K = 2.0, t_i = 900s$ und $ampl = 2.0$.
Schwingungsdauern I $periode = 2.0min$ / II $periode = 4.0min$ / III $periode = 6.0min$ / IV $periode = 8.0min$

einem Wärmestrom zuzuordnen sind. Damit ist ein Wärmestrom von $0.63\,W/l$ vom Grundrauschen trennbar.
Die Empfindlichkeit beträgt bei den Kalorimetern, wie schon in Abschnitt 6 beschrieben, von Proß $0.03K/W$ [8] und von Moritz $0.02K/W$ [67]. Bei den Ermittlungen des Langzeitrauschens der hier verwendeten Apparatur ergab sich ein Wert von $0.013K/W$. Dieser Empfindlichkeitswert wird bei den durchgeführten Experimenten überschritten. Offensichtlich ist die Empfindlichkeit von der Höhe des eingetragenen Wärmestromes abhängig, so wie von der Viskosität der Reaktorinhaltsstoffe und den sich daraus ergebenen Temperaturdifferenzen zwischen Mantel- und Reaktorraum. Tendenziell erhöht sich die Empfindlichkeit bei niedrigeren Schwingungsdauern.
Um eine detailliertere Aussage zu treffen wurde $1.5l$ Polyacrylsäure (PAS) in Wasser in den Reaktor gefüllt und bei $60\,^{\circ}C$ mit $N = 160/min$ gerührt. Die Amplitude der Reaktorsolltemperatur betrug 2.0, die Regelparameter waren $K = 2.0$ und $t_i = 900s$. Die elektrischen Heizleistungen betrugen $1.339/18.73/60.3/99.3\,W$ und wurden über eine Dauer von $20min$ eingetragen.
Die ermittelten Basislinien der einzelnen Perioden sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

periode [min]	$\dot{Q}_{basis}$
2.0	-0.48 ± 0.21
4.0	-0.48 ± 0.14
6.0	-0.48 ± 0.11
8.0	-0.44 ± 0.09

Tabelle 6.12: Basislinien der unterschiedlichen Schwingungsdauern bei 1.5l PAS in Wasser. $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Die Vergleiche von eingetragenen und gemessenen Wärmemengen für die verschiedenen Schwingungsdauern ergaben folgende Werte:

$\dot{Q}_{el}$ [W]	periode [min]	Q_{el} [Ws]	Q_{mess} [Ws]	$f_{relativ}$	$\frac{1}{K}$ [K/W]	$Q_{mess,F}$ [Ws]	$f_{relativ}$
1.34	2.0	1794	1890	0.10	0.0183	2014	0.12
	4.0	1698	1567	0.08	0.0200	1614	0.05
	6.0	2153	2137	0.01	0.0157	2180	0.01
	8.0	2212	2258	0.02	0.0163	2308	0.04
18.74	2.0	25854	22203	0.14	0.0292	22959	0.11
	4.0	25555	22919	0.10	0.0329	23641	0.07
	6.0	24411	20554	0.16	0.0257	21299	0.13
	8.0	25405	21725	0.14	0.0249	22534	0.11
60.30	2.0	85243	68918	0.19	0.0280	71572	0.16
	4.0	118188	99790	0.16	0.0326	103080	0.13
	6.0	176076	142630	0.18	0.0273	148110	0.16
	8.0	90782	74687	0.18	0.0249	77740	0.14
99.30	2.0	124720	92431	0.26	0.0272	96026	0.23
	4.0	134250	98850	0.26	0.0324	102290	0.24
	6.0	289956	142630	0.51	0.0287	148110	0.49
	8.0	124720	90117	0.28	0.0258	93593	0.25

Tabelle 6.13: In 1.5l PAS in Wasser eingetragene Heizleistung, Schwingungsdauer, elektrisch eingetragene Wärmemenge, aus Meßwerten berechnete Wärmemengen mit relativem Fehler zur elektrisch eingetragenen Wärmemenge sowie die Empfindlichkeit. $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Wie auch schon bei der Toluolfüllung ist zu bemerken, daß der aus den Messungen ermittelte Wärmeeintrag stets niedriger ist, als die tatsächliche elektrisch eingetragene Wärmemenge. Auch hier ist zu sehen, daß unabhängig von der Schwingungsdauer die Wärmeeinträge mit einem ähnlichen Fehler wiedergegeben werden können. Mit zunehmender Höhe des elektrischen Wärmeeintrages steigt auch der Fehler in der Wiedergabe. Besonders gut sind demnach Wärmeströme kleiner als $19\,W$ (d.h. $12.67\,W/l$) wiederzugeben. Bei Anwendung des Korrekturfaktors findet in allen Fällen eine Verbesserung der Wärmestromwiedergabe statt. Die Sensitivität ist bei sämtlichen Schwingungsdauern gut. Bei einem maximalen Wärmestrom von $66.2\,W/l$ müssen $3.31\,W/l$ eindeutig identifizierbar sein. In der Temperaturschwingungskalorimetrie sind Wärmeströme größer $0.46\,W/l$ detektierbar.
Ein Optimum hinsichtlich der Empfindlichkeit existiert bei einer Schwingungsdauer von $4min$. Es besteht eine schwache Tendenz zu sinkenden Empfindlichkeiten bei kleinen Wärmeströmen.
Die Dynamik der Messung verschlechtert sich mit zunehmender Schwingungsdauer, wie man in den Abbildungen 6.20, 6.21, 6.22 und 6.23 beobachten kann. Wie schon bei der Reaktorfüllung von Toluol zu beobachten, betragen die Vor- und Nachwirkungen die Hälfte der Schwingungsdauer, so daß bei längeren Schwingungsdauern der Anfang und das Ende des Wärmesignals zeitlich nicht eindeutig zuzuordnen ist. Besonders hohe Ausschläge des Wärmestromes ergeben sich bei einer niedrigen Schwingungsdauer (Abbildung 6.20), wobei es sich um mathematische Artefakte handelt.
Weiterhin wird die Schwingungsdauer von $4min$ für die Mehrzahl der Versuche benutzt, da sie eine Optimierung der Empfindlichkeit, der Dynamik und der Wiedergabegenauigkeit darstellt.

FAZIT:
Die Verrauschung der Wärmeströme und der Wärmedurchgangswerte sinkt mit zunehmender Schwingungsdauer. Die Wiedergabegenauigkeit des Wertes der Wärmemenge ist nahezu unabhängig von der Schwingungsdauer. Die zeitliche Genauigkeit der Wärmestromwiedergabe sinkt mit steigender Schwingungsdauer, d.h. die Dynamik verschlechtert sich. Die Sensitivität des Kalorimeters ist gut. Wärmeströme größer als $0.46\,W/l$ sind detektierbar. Besonders geringe Wiedergabefehler treten bei Wärmeströmen bis zu $12.67\,W/l$ auf.

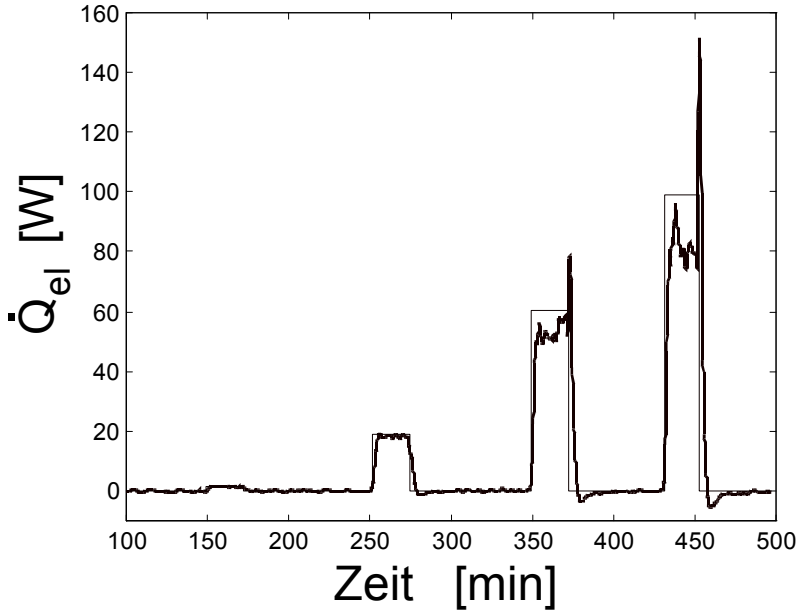


Abbildung 6.20: Eintrag von verschiedenen elektrischen Heizleistungen 1.339/18.735/60.3/99.3W in 1.5l PAS in Wasser bei 60 $^{\circ}C$, $N = 160/min$ und den Regelparametern $t_i = 900s,\ K = 2.0,\ ampl = 2.0$

$periode = 2min$ —— eingetragene Heizleistung
—— gemessene Heizleistung

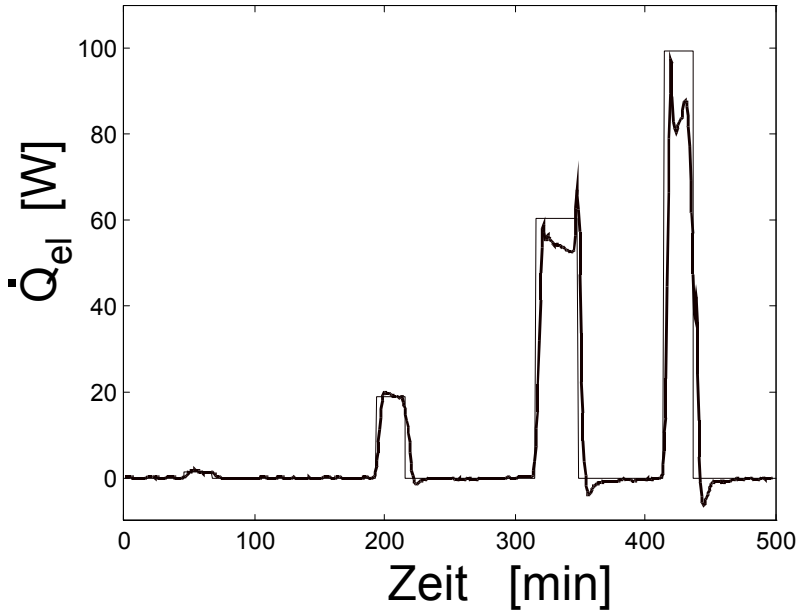


Abbildung 6.21: Eintrag von verschiedenen elektrischen Heizleistungen 1.339/18.735/60.3/99.3W in 1.5l PAS in Wasser bei $T = 60\ ^{\circ}C$, $N = 160/min$ und den Regelparametern $t_i = 900s,\ K = 2.0,\ ampl = 2.0$

$periode = 4min$ —— eingetragene Heizleistung
—— gemessene Heizleistung

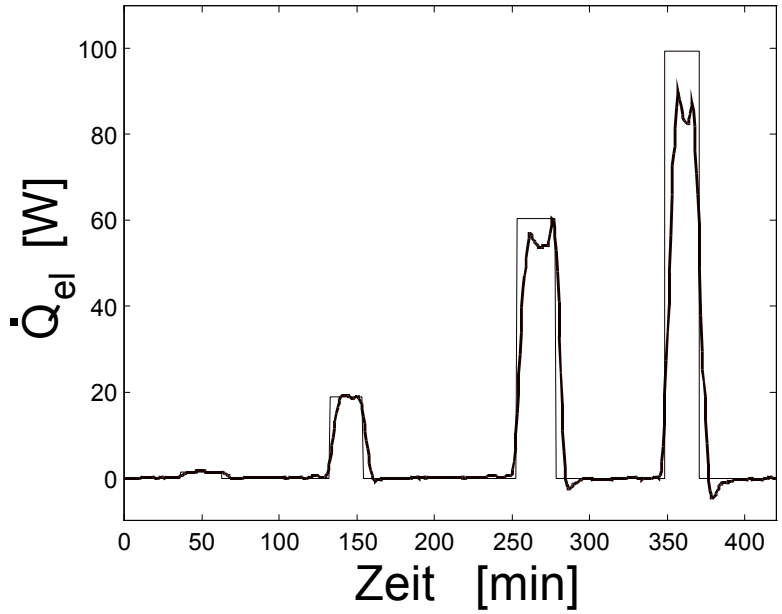


Abbildung 6.22: Eintrag von verschiedenen elektrischen Heizleistungen 1.339/18.735/60.3/99.3W in 1.5l PAS in Wasser bei $T = 60\,^{\circ}C$, $N = 160/min$ und den Regelparametern $t_i = 900s$, $K = 2.0$, $ampl = 2.0$
$periode = 6min$ —— eingetragene Heizleistung
—— gemessene Heizleistung

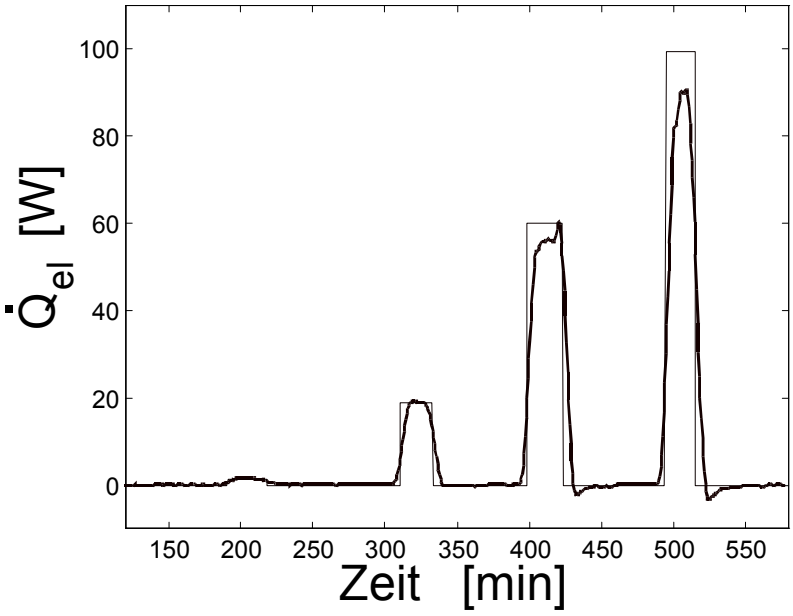


Abbildung 6.23: Eintrag von verschiedenen elektrischen Heizleistungen 1.339/18.735/60.3/99.3W in 1.5l PAS in Wasser bei $T = 60\,^{\circ}C$, $N = 160/min$ und den Regelparametern $t_i = 900s$, $K = 2.0$, $ampl = 2.0$
$periode = 8min$ —— eingetragene Heizleistung
—— gemessene Heizleistung

6.5 Dauer des Wärmeeintrages

Um die Dynamik des Kalorimeters besser zu beschreiben und um generell festzustellen wie gut unterschiedlich lange Wärmeeinträge wiedergegeben werden, wurden in Reaktorfüllungen von je $1.5l$ Wasser, Metylan in Wasser, PAS in Wasser, Toluol und PS in Toluol eine elektrische Heizleistung von $18.80\,W$ für die Dauer von 4/8/12/20/30/40 bzw. $60min$ eingetragen. Die gewählte Schwingungsdauer betrug $4min$ bei einer Amplitude der Reaktorsolltemperatur von 2.0 mit den Regelparametern $t_i = 900s$ und $K = 2.0$ und bei einer mittleren Reaktortemperatur von $60\,^{\circ}C$, sowie einer Drehzahl von $160/min$.
In folgender Tabelle sind die experimentell ermittelten Amplituden der Mantel- und Reaktortemperatur für unterschiedliche Reaktorfüllungen aufgelistet:

Inhalt $1.5l$	$\overline{\delta T_R}$ [°C]	$\overline{\delta T_M}$ [°C]	$C_{p,Literatur}$ [J/K]	η [mPas]
Wasser	0.38	1.02	6379.91	0.55
Metylan in Wasser	0.23	0.80	6135.75	35
PAS in Wasser	0.12	0.90	6379.91	60
Toluol	0.52	1.10	2363.61	0.42
PS in Toluol	0.35	1.09	2363.61	24

Tabelle 6.14: Experimentell ermittelte Amplitude der Reaktor- und Manteltemperaturschwingung, Literaturwert der Wärmekapazität des Systems und dynamische Viskosität der Reaktionsmasse.
$T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Bei allen Versuchen, bis auf die Reaktorfüllung mit Toluol, wurde die Isothermiebedingung eingehalten, was daran zu sehen ist, daß die mittleren Amplituden der Reaktortemperatur den Wert von $0.5\,^{\circ}C$ nicht überschreiten. Man sieht, daß mit zunehmender Wärmekapazität des Reaktorinhaltes und mit zunehmender Viskosität der Reaktorinhaltsstoffe (siehe Abschnitt 3.2.5) bei ansonsten identischen Versuchsbedingungen die experimentell ermittelte Amplitude der Reaktorschwingung abnimmt. Dies ist im wesentlichen auf die Erhöhung der Zeitkonstanten des Systemes zurückzuführen, die auf einen schlechteren k_wA-Wert in Systemen mit polymeren Anteilen hinweist, siehe auch die Ergebnisse folgender Tabelle.
Für die Zeitkonstante des Systems, die Basislinien und die Wärmedurchgangsfaktoren ergaben sich folgende Werte:

Inhalt $1.5l$	$\dot{Q}_{basis}$ [W]	k_wA [W/K]	τ_{system} [s]
Wasser	-0.37 ± 0.22	68.37 ± 0.19	93.31
Metylan in Wasser	-0.34 ± 0.18	46.31 ± 0.25	132.49
PAS in Wasser	-0.09 ± 0.12	21.26 ± 0.10	300.09
Toluol	-0.53 ± 0.07	34.66 ± 0.07	68.19
PS in Toluol	-0.46 ± 0.09	21.59 ± 0.05	109.48

Tabelle 6.15: Basislinie und Wärmedurchgangsfaktor sowie die Zeitkonstante des Systems.
$T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Wie bisher zu beobachten ist, stellt sich die Basislinie überwiegend auf einen negativen Wert ein, was besagt, daß am Versuchsaufbau geringe Wärmeleckagen existieren. Selbst bei gleichen Reaktorfüllungen ist die Basislinie von Versuch zu Versuch unterschiedlich. Das liegt daran, daß die Basislinie im Konzept dieser Arbeit den Wärmeverlust an die Umgebung beschreibt und dieser abhängig von der Außentemperatur ist. Freie Konvektion wurde weitgehend durch Abschirmung des Reaktors mit Platten verhindert. Die Basislinie muß also für jeden Versuch neu bestimmt werden. Die Schätzwerte des Wärmedurchgangsfaktors entsprechen denen vorangehender Versuche mit gleichen Reaktorinhalten, so daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse trotz unterschiedlicher Basislinien vorhanden ist. Bei den Messungen unterschiedlich langer Einträge einer Heizleistung von $18.8\,W$ ergaben sich die Werte in Tabelle 6.16

Tendenziell ist zu beobachten, daß mit zunehmender Dauer des Wärmeeintrages der relative Fehler sinkt. Bei gleichem Reaktorinhalt steigt der relative Fehler bei wachsender Empfindlichkeit. Da hier immer die gleiche elektrische Heizleistung eingetragen wird, ist die Empfindlichkeit ein Maß der Temperaturdifferenz zwischen Reaktor- und Mantelraum. Das heißt, daß mit zunehmender Temperaturdifferenz zwischen Reaktor- und Mantelraum die Genauigkeit der Messung sinkt.

Höhere Wärmekapazitäten des Reaktorinhaltes führen offenbar zu einem niedrigeren relativen Fehler. Wobei zu sehen ist, daß bei der Reaktorfüllung mit Wasser und Toluol die berechneten Wärmemengen größer wiedergegeben werden können als die elektrisch eingetragenen. Bei diesen beiden Systemen verschlechtert sich die Wärmemengenwiedergabe mit zunehmender Eintragsdauer wieder, wenn der Korrekturterm benutzt wird.

Inhalt $1.5l$	$t_{eintrag}$ [min]	Q_{el} [Ws]	Q_{mess} [Ws]	$f_{relativ}$	$\frac{1}{K}$ [K/W]	$Q_{mess,F}$ [Ws]	$f_{relativ}$
Wasser	4	4436	3325	0.25	0.0134	3565	0.20
$C_p = 6279.91\,J/K$	8	8954	8029	0.10	0.0137	8610	0.04
$M_d = 3.39\,Ncm$	12	13457	12877	0.04	0.0138	13813	0.03
	20	22572	22072	0.02	0.0138	23678	0.05
	30	33708	34168	0.01	0.0138	36630	0.09
	60	69597	70874	0.02	0.0138	75971	0.09
Metylan	4	4432	2272	0.49	0.0208	2383	0.46
in Wasser	8	8939	6371	0.29	0.0206	6695	0.25
$C_p = 5993.87\,J/K$	12	13446	10144	0.25	0.0204	10667	0.21
$M_d = 4.04\,Ncm$	20	22461	18178	0.19	0.0200	19141	0.15
	30	39050	32853	0.16	0.0199	34606	0.11
	40	64782	57611	0.11	0.0195	60767	0.06
PAS	4	4579	1565	0.66	0.0500	1605	0.65
in Wasser	8	8892	5521	0.38	0.0504	5667	0.36
$C_p = 6020.21\,J/K$	12	14510	10753	0.26	0.0508	11036	0.24
$M_d = 5.52\,Ncm$	20	24135	19311	0.20	0.0489	19813	0.18
	30	33675	27873	0.17	0.0484	28591	0.15
	60	67024	57191	0.15	0.0479	58672	0.12
Toluol	4	4436	3284	0.26	0.0280	3624	0.18
$C_p = 2458.12\,J/K$	8	9036	7903	0.13	0.0279	8729	0.03
$M_d = 3.08\,Ncm$	12	13393	12116	0.10	0.0281	13377	0.001
	20	22479	20815	0.07	0.0280	22988	0.02
	30	40823	38614	0.05	0.0278	42673	0.05
	40	67168	63400	0.06	0.0280	70008	0.04
PS	4	4429	2879	0.35	0.0452	3056	0.31
in Toluol	8	8939	7001	0.22	0.0457	7430	0.17
$C_p = 2458.12\,J/K$	12	15625	13178	0.16	0.0443	14011	0.10
$M_d = 3.32\,Ncm$	20	22461	18965	0.16	0.0453	20143	0.10
	30	33756	29188	0.14	0.0447	31020	0.08
	60	78125	68060	0.18	0.0449	72326	0.07

Tabelle 6.16: Eintragszeit und Wärmemenge einer elektrischen Heizleistung von $18.8\,W$, aus Meßwerten bestimmte Wärmemenge, relativer Fehler und Empfindlichkeit.

$T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

In Systemen höherer Viskosität führen erst Wärmeströme die über einen Zeitraum länger als 8 Schwingungsdauern eingetragen werden zu Ergebnissen mit relativen Fehlern kleiner als 0.15. Bei Systemen niedrigerer Viskosität reichen Wärmeströme länger als 2 Schwingungsdauern, um zu relativen Fehlern kleiner als 0.15 zu gelangen. Je niedriger die Zeitkonstante des Systems und je niedriger die Viskosität der Reaktionsmasse, desto besser können die Wärmemengen auch bei kurzen Einträgen einer elektrischen Heizleistung wiedergegeben werden.
Generell ist die Wiedergabegenauigkeit der Wärmemengen höher, wenn der Korrekturterm zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten berücksichtigt wird.
Zur Veranschaulichung sind die eingetragenen und gemessenen Heizleistungen für die Systeme Wasser, Metylan in Wasser und PAS in Wasser in den Abbildungen 6.24, 6.25 und 6.26 dargestellt. Deutlich ist zu sehen, daß in allen Messungen für eine

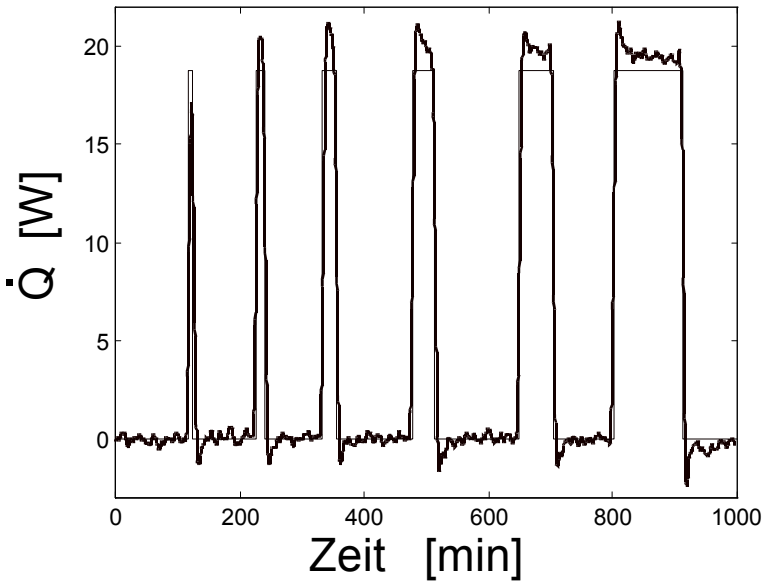


Abbildung 6.24: ___ gemessene Heizleistung und ___ eingetragene Heizleistung bei einer Wasserfüllung von $1.5l$ bei $60\,^{\circ}C$ sowie $N = 160/min$ und den Regelparametern

$t_i = 900s,\ K = 2.0,\ ampl = 2.0,\ periode = 4min$

Zeitdauer des Wärmeeintrages von einer Schwingungsdauer die Wärmestromkurve nur ungenügend dem tatsächlichen Wärmesignal folgt. Je länger der Wärmeeintrag erfolgt, desto genauer wird die gemessene Wärmestromkurve. Im System mit der höchsten Empfindlichkeit (PAS in Wasser) in Abbildung 6.26 ist zu sehen, daß die gemessene Wärmestromkurve hohe Ausschläge beim Einstellen auf den Endwert ausführt. Beachtlich ist, daß das System Metylan in Wasser ähnliche relative Fehler aufweist, aber nur die Hälfte der Empfindlichkeit. In Abbildung 6.25 sieht man deutlich geringere Ausschläge und eine zeitlich bessere Wiedergabe der tatsächlichen Wärmestromkurve.

Um die Genauigkeit und die Erfassung von Wärmeimpulsen zu verbessern ist es also sinnvoll die Schwingungsdauer so gering wie möglich zu wählen. Bei gleichem Reaktorinhalt verbessert das nicht die generelle Wiedergabegenauigkeit der Wärmeeinträge, siehe Abschnitt 6.4. Die Möglichkeit Wärmestromänderungen zu dokumentieren wird aber entscheidend verbessert, was für die Beobachtung chemischer Reaktionen wichtig ist, da nicht nur konstante Wärmeentwicklungen über einen längeren Zeitraum auftreten.
Eine Erklärung der geringen Wiedergabegenauigkeit bei viskoseren Reaktionsmassen könnte die unvollständige Durchmischung in den Systemen Metylan-Wasser, PAS-Wasser und PS-Toluol sein. Die vollständige Durchmischung ist eine der Grundannahmen für die Auswertung. Ein Indiz für die Durchmischung ist die Reynoldszahl (siehe Abschnitt 3.2.5), die in allen drei Systemen auf nicht-turbulentes Strömungsverhalten hinweist. Das System PAS-Wasser befindet sich im laminaren Strömungszustand, während Metylan-Wasser und PS-Toluol sich im Übergangsbereich von laminar zu turbulent befinden. Da bereits ein für Polymere geeigneter Rührertyp gewählt wurde, besteht entweder die Möglichkeit ausschließlich in verdünnten Systemen zu arbeiten, um die Wiedergabegenauigkeit der Wärmemenge und die Dynamik zu steigern, oder die Drehzahlabhängigkeit zu ermitteln.

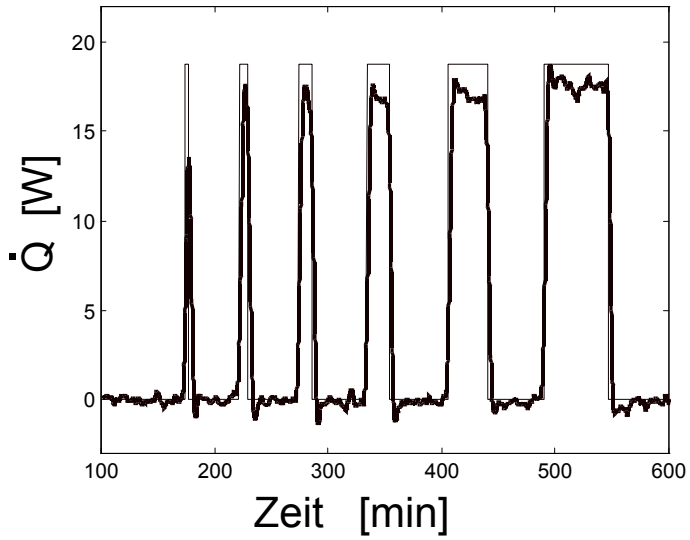


Abbildung 6.25: ___ gemessene Heizleistung und —— eingetragene Heizleistung bei einer Füllung von 1.5l Metylan in Wasser bei 60 $^{\circ}C$ sowie $N = 160/min$ und den Regelparametern

$t_i = 900s,\ K = 2.0,\ ampl = 2.0,\ periode = 4min$

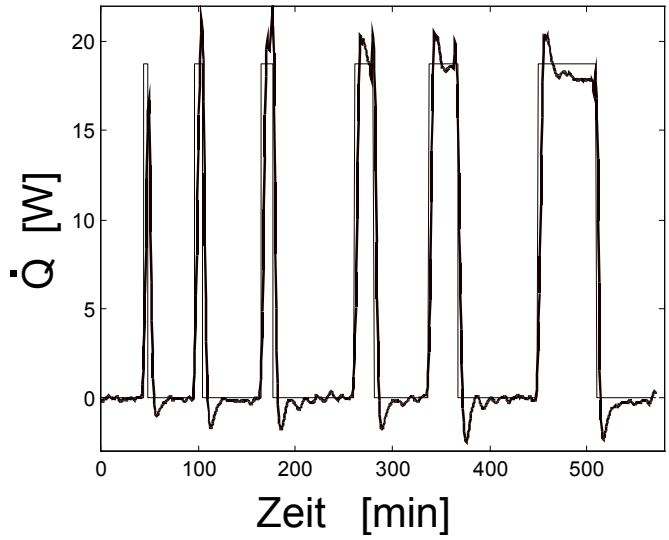


Abbildung 6.26: ▬ gemessene Heizleistung und ── eingetragene Heizleistung bei einer Füllung von 1.5l PAS in Wasser bei 60 $^{\circ}C$ sowie $N = 160/min$ und den Regelparametern

$t_i = 900s,\ K = 2.0,\ ampl = 2.0,\ periode = 4min$

FAZIT:
In Systemen niedrigerer Viskosität der Reaktionsmasse und einer niedrigen Zeitkonstante führen Wärmeströme über einen Zeitraum länger als 2 Schwingungsdauern zu relativen Fehlern der Wärmemengenwiedergabe kleiner als 15%.
Bei Systemen höherer Viskosität der Reaktionsmasse und einer höheren Zeitkonstante sind dazu Wärmeströme über einen Zeitraum länger als 8 Schwingungsdauern notwendig.
Generell ist in den Kalorimetern zu prüfen, ob das Strömungsregime im Reaktor turbulent ist. Gegebenenfalls muß in verdünnteren Systemen gearbeitet werden, oder die Drehzahl angepaßt werden.

6.6 Vergleich von Temperaturschwingungskalorimetrie und Wärmeflußkalorimetrie mit Eichheizung

In einer vergleichenden Messung mit $1.54l$ Wasser bei $60\,^{\circ}C$ und $N = 160/min$, wurden die ermittelten Wärmestromkurven und Temperaturen aus der isothermen Wärmeflußkalorimetrie und der Temperaturschwingungskalorimetrie für Wasser gegenübergestellt. Die Regelparameter wurden in beiden Fällen zu $t_i = 900s$ und $K = 2.0$ gewählt. Für die Temperaturschwingungskalorimetrie sind die Werte bereits in vorangegangenen Tabellen und Abbildung 6.8 dargestellt. Für die isotherme Wärmeflußkalorimetrie ergibt sich eine Basislinie von $-1.72 \pm 0.21\,W$, die praktisch der mittels Temperaturschwingungskalorimetrie ermittelten Basislinie entspricht, und folgende Werte:

$\dot{Q}_{el}$ [W]	Q_{el} [Ws]	Q_{mess} [Ws]	$f_{relativ}$	$\frac{1}{K}$ [K/W]
1.34	788	842	0.07	0.0028
5.37	7325	7084	0.03	0.0091
11.96	7224	6984	0.03	0.0046
18.83	16721	16444	0.02	0.0122
33.52	19978	19593	0.02	0.0096
47.74	28644	27252	0.05	0.0025

Tabelle 6.17: Eingetragene Heizleistungen, elektrisch eingetragene Wärmemengen, mit Meßwerten berechnete Wärmemengen, der relative Fehler und die Empfindlichkeit für das System Wasser nach der Wärmeflußmethode. $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ V = 1.54l,\ K = 2.0,\ t_i = 900s$

Die Werte dieser Tabelle sind in Abbildung 6.27 dargestellt. Der gezeigte Wärmestrom ähnelt in seinem Charakter den mittels Temperaturschwingungskalorimetrie ermittelten Wärmeströmen für niedrige Schwingungsdauern. Die relativen Fehler sind in der Wärmeflußmethode durchschnittlich niedriger als in der Temperaturschwingungsmethode. Die Empfindlichkeiten sind ebenfalls deutlich niedriger. Die herausragenden niedrigen relativen Fehler der Wärmeflußmethode sind im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß der k_wA-Wert hier mittels elektrischer Heizleistung bestimmt wird und dann in einem nichtreaktiven System die elektrische Heizleistung mit dem ermittelten Wärmedurchgangsfaktor zurückgerechnet wird. Der Vorteil der Temperaturschwingungsmethode liegt gerade darin, daß der k_wA-Wert ohne

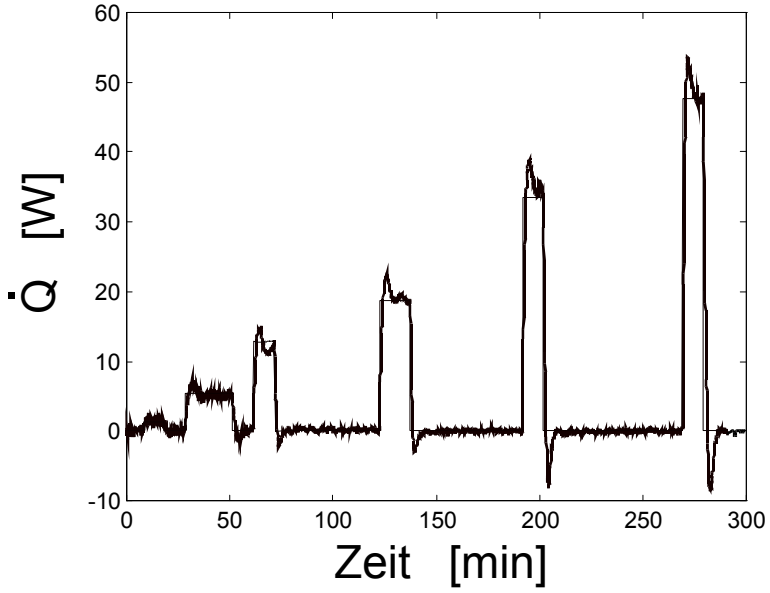


Abbildung 6.27: ___ gemessener und —— eingetragener Wärmestrom beim Eintrag elektrischer Heizleistungen von $1.34/5.37/11.96/18.83/33.52/47.74W$ nach der isothermen Wärmeflußkalorimetrie in $1.54l$ Wasser bei $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min$ sowie den Regelparametern $t_i = 900s,\ K = 2.0$

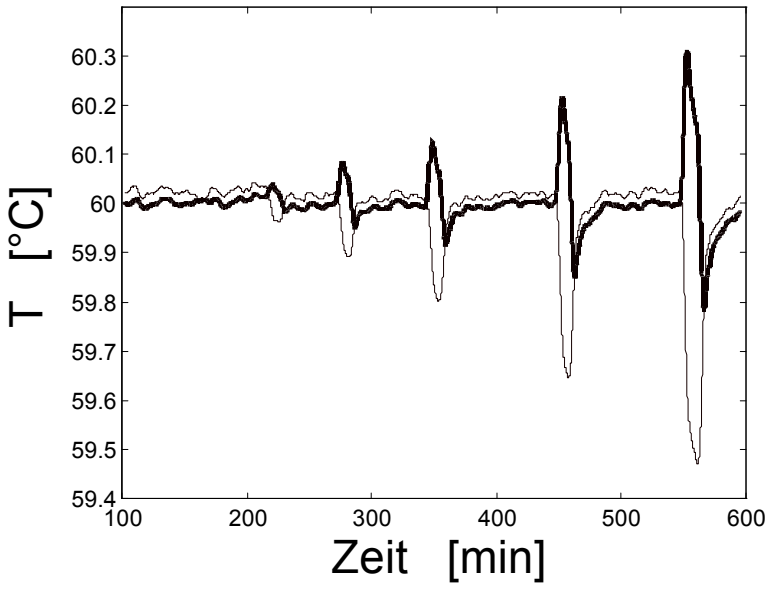


Abbildung 6.28: ___ Reaktor- und —— Manteltemperatur beim Eintrag elektrischer Heizleistungen von $1.33/5.37/11.93/20.86/33.44/47.78W$ nach der Temperaturschwingungskalorimetrie in $1.54l$ Wasser bei $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160/min$ sowie den Regelparametern $t_i = 900s,\ K = 2.0,\ periode = 4min,\ ampl = 2.0$

Heizleistungseintrag bestimmbar ist, so daß speziell in temperatursensitiven Fluiden die sich etwas höheren relativen Fehler dieser Methode in Kauf genommen werden können. In Abbildung 6.29 ist eine Gegenüberstellung der Temperaturverläufe beider Methoden für einen Wärmeeintrag von etwa $19\,W$ zu sehen. Dabei zeigt sich, daß die stabilen Grundlinien beider Methoden in etwa identisch sind. Beim Eintrag der Heizleistung sind jedoch deutliche Unterschiede erkennbar. Die Temperaturen der isothermen Wärmeflußmethode lassen deutlich das plötzliche Auftreten des elektrischen Wärmestromes und dessen Rechteckcharakter erkennen. Bei der

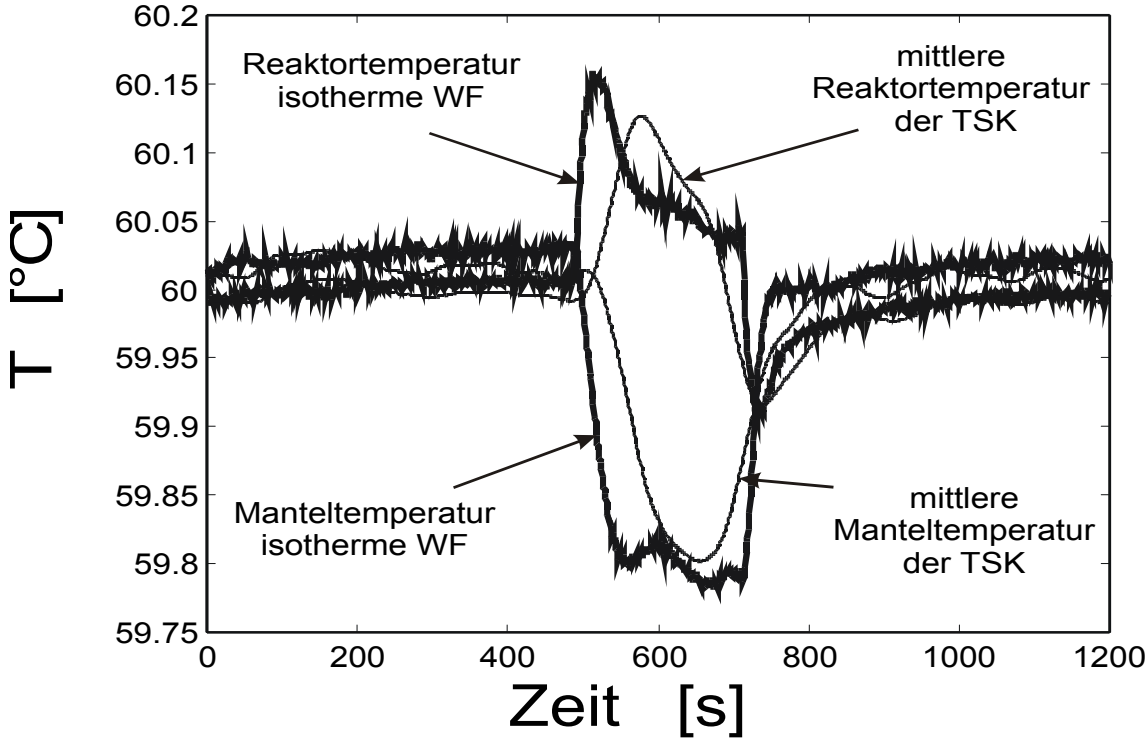


Abbildung 6.29: Reaktor- und Manteltemperaturverläufe beim Eintrag einer elektrischer Heizleistungen von $\dot{Q}_{el} \approx 19W$ für die isotherme Wärmeflußkalorimetrie und die Temperaturschwingungskalorimetrie bei einer Schwingungsdauer von $4\,min$ $(ampl = 2.0)$ in $1.54l$ Wasser bei $T = 60\,^{\circ}C$, $N = 160/min$ sowie den Regelparametern $t_i = 900s$, $K = 2.0$

Temperaturschwingungskalorimetrie hingegen sind die Mittelungen durch die Mittelwertsbildungen der Temperaturschwingungen zu erkennen. Dies führt dazu, daß der Rechteckcharakter des Wärmesignals verzerrt wird und die mittlere Reaktortemperatur verspätet auf ihre Basislinie zurückkehrt. Bei größeren Schwingungsdauern verstärken sich diese Effekte merklich, siehe Abschnitt 6.4. Nach Beenden der elektrischen Heizleistung gibt es bei beiden Methoden einen Zeitpunkt, an dem die Reaktortemperatur, bedingt durch die verzögerte Reaktion der Regelung, identisch mit der Manteltemperatur ist. Dieses Absinken der Reaktortemperatur ist für die

Ausschläge der Wärmestromkurve in den negativen Bereich am Ende der Heizleistungseinträge verantwortlich. Vergleichend sind in den Abbildungen 6.28 und 6.6 die Temperaturverläufe für sämtliche Heizleistungseinträge dargestellt. Man sieht, daß der beschriebene Charakter bei den verschiedenen Eintragsgrößen erhalten bleibt.
Ein Vergleich der Zeitachsen zeigt, daß für eine Messung identischer Heizleistungseinträge in der Temperaturschwingungskalorimetrie doppelt so viel Zeit veranschlagt werden muß, als für die isothermen Wärmeflußkalorimetrie. Wie schon beschrieben, ist dies ein Mittelungsproblem und dient der Erzeugung einer stabilen Basislinie. Deutlich zu sehen sind die kleinen, scharfen stochastischen Schwankungen der isothermen Wärmeflußkalorimetrie in Abbildung 6.6 gegenüber den ruhigeren, dafür mit langfristigeren Störungen belegten, mittleren Temperaturen der Temperaturschwingungskalorimetrie. Diese durch Mittelung über eine Periode erzeugten Segmentierungen sind methodenbedingt und führen dazu, daß eine längere Stabilisierungszeit notwendig ist.

FAZIT:
Die isotherme Wärmeflußmethode mit Eichheizung ist bei gleichbleibendem Wärmedurchgangsfaktor genauer als die Temperaturschwingungsmethode.
Bei der Temperaturschwingungsmethode treten, bedingt durch die Schwingungszerlegung, mathematische Artefakte auf, die eine längere Stabilisierungszeit erfordern, um eine konstante Basislinie für die Berechnung zu erhalten. Daher dauern die Versuche in einem Temperaturschwingungskalorimeter, wenn man von der langen Einschwingzeit von 2-3 Stunden absieht, tendenziell länger als in einem isothermen Wärmeflußkalorimeter.

6.7 Die Zeitkonstante des Systems

Die Zeitkonstanten wurden berechnet, um ein Maß für das zeitliche Antwortverhalten des Meßsystems auf Temperaturänderungen unabhängig von den Schwingungen zu erhalten.
Nach Gleichung (2.13) errechnet sich für den hier verwendeten Reaktortyp mit der Wanddicke $l = 5.3 \cdot 10^{-3} m$, der Wärmeleitzahl $\lambda_w = 21 \frac{W}{mK}$, der Dichte $\rho_w = 8000 \frac{kg}{m^3}$ und der spezifischen Wärmekapazität $c_{p,w} = 500 \frac{J}{kgK}$ der Wand ein Wert von

$$\tau_w = \frac{l^2 \rho_w c_{p,w}}{\lambda_w} = 5.35 s$$

Dieser Wert entspricht der Zeit, welche die Wärmeleitung durch die Wand des Reaktors vom Reaktorinnenraum zum Kühlmedium beansprucht.
Die in Abschnitt 2.5 empfohlene Verzögerungszeit von $\tau_{response} = 3.45 s$ zum Ansprechen der Manteltemperatur auf Änderungen der Reaktortemperatur wird überschritten. Damit sind Verzerrungen der Wärmestromkurve durch die Wärmeübertragung der Wand möglich.
Nach Gleichung (2.12) muß eine Temperaturrampe der Reaktortemperatur realisiert werden, um die Zeitkonstante der Reaktorwand unter Berücksichtigung der laminaren Grenzschichten $\tau_{w,lam}$ zu bestimmen. Im Vergleich ist die Zeitkonstante des Systems nach Gleichung (4.35) dargestellt. Die Werte für verschiedene nichtreaktive Stoffsysteme mit einem Volumen von je $1.5 l$ sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. Das System MMA-Toluol ist einmal vor der Polymerisation (MMA in Toluol) und einmal nach der Polymerisation (PMMA in Toluol) untersucht worden.

Reaktorinhalt	$C_{p,Literatur}$ [J/K]	$k_w A$-Wert [W/K]	τ_{system} [s]	$\tau_{w,lam}$ [s]	Anteil von $\tau_{w,lam}$ an τ_{system} [%]
Wasser	6175.91	64.0	96.50	12.93	13.4
PAS in Wasser	6120.21	28.0	218.58	75.33	34.5
Metylan in Wasser	6093.03	48.0	126.94	40.11	31.6
Toluol	2343.23	35.0	66.95	12.85	19.2
MMA in Toluol	2120.53	35.0	60.59	16.09	26.6
PMMA in Toluol	1942.04	32.0	60.69	38.19	62.9

Tabelle 6.18: Wärmekapazität des nichtreaktiven Systems, Wärmedurchgangsfaktor, die Zeitkonstante des Reaktorinhaltes und der Wand unter Berücksichtigung der laminaren Grenzschicht.

Es zeigt sich, daß in Abhängigkeit des Wärmedurchgangsfaktors und der Zeitkonstante des Systems, die Zeitkonstante nach Gleichung (2.12) unterschiedliche Werte

annimmt. Zu beachten ist, daß hier die laminaren Grenzschichten, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, in der Zeitkonstanten mit berücksichtigt werden, wohingegen die Zeitkonstante nach Gleichung (2.13) ausschließlich die Wand berücksichtigt. Die Strömungsverhältnisse sind in den Systemen PAS in Wasser und Metylan in Wasser nicht mehr turbulent. Innerhalb der Systeme mit Wasser verhält sich die Zeitkonstante der Wand unter Grenzschichtberücksichtigung analog zur Zeitkonstanten des Reaktorinhaltes. Innerhalb der Toluolsysteme nehmen die Zeitkonstanten der Reaktorinhalte nahezu identische Werte an, während die Zeitkonstanten der Wand unter Grenzschichtberücksichtigung für PMMA in Toluol stark von den anderen Systemen differiert.
Die Zeitkonstante des Wärmedurchganges durch die Wand mit $\tau_w = 5.35s$ ist klein gegenüber der Zeitkonstanten unter Berücksichtigung der laminaren Grenzschichten. Wahrscheinlich wird es nicht aufgrund der Wärmeleitung in der Wand zu Verschmierungen der Wärmekurve kommen, obwohl die Zeitkonstante der Wand größer ist als ihr empfohlener Wert. Bestimmend für das zeitliche Antwortverhalten der Manteltemperatur auf Änderungen der Reaktortemperatur sind die Reaktionsmasse und die Strömungsverhältnisse im Reaktor. So zeigt Tabelle 6.18, daß bei gleichem Kühlmedium (Wasser) die Zeitkonstanten Werte von $13\,s$ bis $97\,s$ annimmt.

Analog zur Zeitkonstanten laut Gleichung (2.12) ist von Tietze eine Definition (Gleichung (4.36)) getroffen worden, die sich in einen konstanten Geräteterm und einen je nach Reaktorfüllung variablen Term teilt. Diese Zeitkonstante ergibt sich durch die Verknüpfung der Wanddynamik (Gleichung (2.11)) mit der Wärmebilanz des Reaktors (Gleichung (2.2)).
Für die Herleitung wurden die Parameter der Wanddynamik als verteilte Parameter dargestellt. Die Differentialquotienten wurden durch Differenzenquotienten ersetzt. Unter der Vereinfachung, daß kein Wärmestrom in das System eingetragen wird und das folgende Bedingungen gelten:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_M l}{\lambda_w} &= 1 \\ \frac{\alpha_R l}{\lambda_w} &= 1 \ , \end{aligned} \tag{6.1}$$

die zu der Annahme:

$$\alpha_M = \alpha_R \tag{6.2}$$

führen, ist die Übertragungsfunktion des ungeregelten Systems hergeleitet worden. Die Darstellung der Übertragungsfunktion im Laplace-Bereich, d.h. im Frequenzbe-

reich mit der Variable s, hat folgende Gestalt:

$$\frac{T_R}{T_M} = \frac{1}{\Theta_3 s^3 + \Theta_2 s^2 + \Theta_1 s + \Theta_0} \quad . \tag{6.3}$$

Nach einer Normierung ergibt sich:

$$\frac{T_R}{T_M} = \frac{\frac{1}{\Theta_3}}{s^3 + \frac{\Theta_2}{\Theta_3} s^2 + \frac{\Theta_1}{\Theta_3} s + \frac{\Theta_0}{\Theta_3}} \tag{6.4}$$

Die Darstellung im Laplace-Bereich, d.h. im Frequenzbereich, wird deshalb gewählt, da sich die Differentialgleichungssysteme leichter lösen lassen.
Nach Angaben in [5] können die Terme Θ_3 und Θ_2 vernachlässigt werden. Der Term Θ_1 entspricht der Zeitkonstante $\tau_{\sum}$ und der Term Θ_0 dem Verstärkungsfaktor, welcher identisch '1' sein soll. Bei einer Nachrechnung des Verstärkungsfaktors mit in Abschnitt 4.6 ermittelten Werten für das System Wasser, ergibt sich ein Wert von:

$$\begin{aligned} \Theta_0 &= \frac{\lambda_w}{s\alpha_M} \cdot (1 + \frac{\alpha_M}{\lambda_w})(1 + \frac{\alpha_R}{\lambda_w}) - \frac{\lambda_w}{s\alpha_M} - \frac{\alpha_R}{\alpha_M}(1 + \frac{s\alpha_M}{\lambda_w}) \\ &= 0.999 \quad . \end{aligned}$$

Für die vernachlässigten Terme ergeben sich Werte von:

$$\begin{aligned} \Theta_2 &= 344.08\, s^2 \\ \Theta_3 &= 10.74\, s^3 \end{aligned}$$

Diese Werte sind sehr hoch. Man muß aber bedenken, daß diese Werte mit den Frequenzen multipliziert werden. Die hier verwendeten Schwingungsdauern von 2 bis 12 min entsprechen Frequenzen von 0.001 bis $0.008/s$. Da die Frequenzen in der zweiten bzw. dritten Potenz mit den Θ-Werten multipliziert werden, sind die entsprechenden Ergebnisse vernachlässigbar klein.
In der weiteren Betrachtung werden sämtliche Terme der Vollständigkeit halber mitgeführt. Mit den Werten für Wasser als Reaktorinhalt erhält die Übertragungsfunktion $G_1(s)$ nach Gleichung (6.4) die Form:

$$G_1(s) = \frac{T_R}{T_M} = \frac{0.00246}{s^3 + 0.03034\, s^2 + 0.28429\, s + 0.00291} \quad . \tag{6.5}$$

Die Pole der Übertragungsfunktion, das heißt die Nullstellen des Nennerpolynoms, sind alle negativ:

$$\begin{aligned} s_{0,1} &= -0.0101 + i \cdot 0.5329 \\ s_{0,2} &= -0.0101 - i \cdot 0.5329 \\ s_{0,3} &= -0.0108 \end{aligned}$$

und der reelle Anteil der Nullstellen des Nenners $s_{0,1},\ s_{0,2},\ s_{0,3}$ betragsmäßig kleiner ist als 1 worauf folgt, daß das System stabil ist [81].
Für eine Rücktransformation der Übertragungsfunktion in den Zeitbereich muß eine Partialbruchzerlegung der Gleichung (6.5) erfolgen:

$$G_1(s) = \frac{T_R}{T_M} = \frac{0.00291}{(s - s_{0,1})\,(s - s_{0,2})\,(s - s_{0,3})} \quad . \tag{6.6}$$

Die konjugiert komplexen Nullstellen $s_{0,1}$ und $s_{0,2}$ werden ausmultipliziert. Es kann eine Übertragung in den Zeitbereich vorgenommen werden.
Die in [5] ermittelte Wärmeübergangszahl des Mantelraumes beträgt:

$$\alpha_M = 3199.00 \frac{W}{m^2 K}$$

Mit einer berechneten Wärmeaustauschfläche von $0.0689 m^2$ ergibt sich bei einem Füllvolumen von $1.5 l$ ein konstanter Geräteterm von:

$$\tau_{const} = \frac{C_{p,w}}{A} \cdot (\frac{1}{\alpha_M} + \frac{l}{2\lambda_w}) = 156.60 s = 2.61 min$$

Zu diesem Anteil addieren sich je nach Inhalt die variablen Anteile $\tau_{system} = \frac{C_p}{k_w A}$ aus Tabelle 6.18 zu folgenden Werten:

Reaktorinhalt	$\tau_{\sum} = \tau_{const} + \tau_{inhalt}$ [s]
Wasser	253.09
PAS in Wasser	471.68
Metylan in Wasser	283.54
Toluol	223.55
MMA in Toluol	217.19
PMMA in Toluol	217.29

Tabelle 6.19: In [5] definierte Zeitkonstante für verschiedene Reaktorinhalte

Die Zeitkonstanten des gesamten Wärmedurchganges nehmen hier Werte von bis zu $8\,min$ an.

Da die Herleitung der Zeitkonstanten des Systems nach Tietze auf Grund der zu treffenden Annahmen sehr speziell ist, werden andere Herleitungen der Übertragungsfunktion erstellt. Dabei wird generell die Annahme getroffen, daß der Wärmeeintrag durch Rühren vernachlässigbar klein ist und daß keine Wärmeströme in das System

eingetragen werden. D.h. es findet keine chemische Reaktion, Phasenumwandlung oder Mischungen statt und es wird keine elektrische Heizleistung eingetragen. Die Übereinstimmung mit experimentellen Daten wird an einem Sprungversuch am ungeregelten System Wasser geprüft. Die Temperaturverläufe des Sprungversuches sind in Abbildung 6.30 dargestellt.
Zur Berechnung der einzelnen Terme dienen die Werte:

$$\alpha_R = 3204.98\,\frac{W}{m^2K} \quad \alpha_M = 2876.70\,Wm^2K$$
$$C_p = 6175.71\,\frac{J}{K} \qquad c_{pw} = 500\,\tfrac{J}{kgK}$$
$$\rho = 8000\,\frac{kg}{m^3} \qquad l = 0.0053\,m$$
$$A = 0.068992\,m^2 \qquad a = 5.25 \cdot 10^{-6}\,\tfrac{m^2}{s}$$

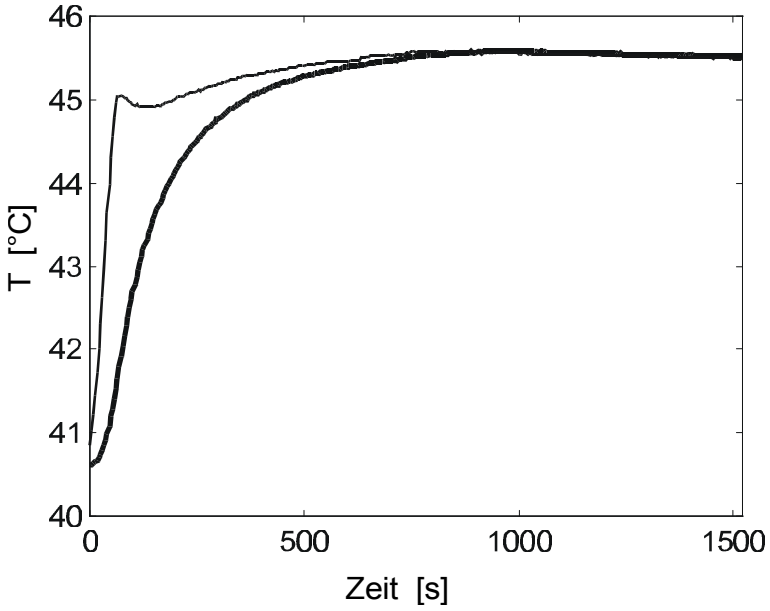


Abbildung 6.30: ▬ experimentelle Reaktortemperatur ——— experimentelle Manteltemperatur eines Temperatursprunges der Manteltemperatur im ungeregelten System Wasser. $N = 160/min$

Herleitung der in [5] gezeigten Übertragungsfunktion ohne Vereinfachungen

Ohne die Vereinfachung, daß die Wärmeübergangszahl im Mantel- und Reaktorraum identisch sind ergibt sich aufbauend auf dem Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} C_p \frac{dT_R}{dt} &= \alpha_R A \cdot (T_{wR} - T_R) \\ \frac{dT_{wR}}{dt} &= \frac{a}{l^2}(T_R - 2 \cdot T_{wR} + T_{wM}) \\ \frac{dT_{wM}}{dt} &= \frac{a}{l^2}(T_{wR} - 2 \cdot T_{wM} + T_M) \end{aligned} \tag{6.7}$$

folgende Form der Übertragungsfunktion:

$$\begin{aligned} G_2(s) = \frac{T_R}{T_M} &= \frac{1}{\theta_3\, s^3 + \theta_2\, s^2 + \theta_1\, s + 1} \\ mit \quad \theta_3 &= \frac{C_p \cdot l^4}{\alpha_R \cdot A \cdot a^2} \\ \theta_2 &= \frac{l^4}{a^2} + \frac{4 \cdot C_p \cdot l^2}{\alpha_R \cdot A \cdot a} \\ \theta_1 &= \frac{3 \cdot l^2}{a} + \frac{3 \cdot C_p}{\alpha_R \cdot A} \end{aligned} \tag{6.8}$$

Analog zur Herleitung der in [5] gezeigten Übertragungsfunktion, wird eine Partialbruchzerlegung und eine Transformation in den Zeitbereich vorgenommen.
Für das System Wasser berechnet sich mit den in Abschnitt 4.6 ermittelten Werten:

$$\begin{aligned} \theta_3 &= 799.55\, s^3 \\ \theta_2 &= 626.37\, s^2 \\ \theta_1 &= 99.84\, s \end{aligned}$$

Die Polstellen der Übertragungsfunktion lauten:

$$\begin{aligned} s_{01} &= -0.5671 \\ s_{02} &= -0.2056 \\ s_{03} &= -0.0107 \end{aligned}$$

Das beschriebene System ist stabil.

Herleitung unter Berücksichtigung der Wanddynamik

Bei Approximation der Differentialgleichung der Wanddynamik mit einem Differenzenquotienten erhält man laut [25] folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} C_p \frac{dT_R}{dt} &= \alpha_R A\,(T_{wR} - T_R) \\ \frac{dT_{wR}}{dt} &= \frac{a}{l^2}(T_R - 2 \cdot T_{wR} + T_{wM}) \\ c_{pw}\rho\, l\, \frac{dT_{wM}}{dt} &= \alpha_M (T_M - T_{wM}) \qquad (6.9) \\ mit \quad a &= \frac{\lambda_w}{\rho_w c_{p,w}} \qquad (6.10) \end{aligned}$$

Nach Transformation in den Laplace-Bereich und einigen Umformungen erhält man eine Übertragungsfunktion der Form:

$$\begin{aligned} G_3(s) = \frac{T_R}{T_M} &= \frac{1}{\gamma_3 s^3 + \gamma_2 s^2 + \gamma_1 s + 1} \\ mit \quad \gamma_3 &= \frac{C_p \cdot c_w \cdot \rho \cdot l^3}{\alpha_R \cdot \alpha_M \cdot A \cdot a} \\ \gamma_2 &= \frac{2 \cdot C_p \cdot c_w \cdot \rho \cdot l}{\alpha_R \cdot \alpha_M \cdot A} + \frac{c_w \cdot \rho \cdot l^3}{\alpha_M \cdot a} + \frac{C_p \cdot l^2}{\alpha_R \cdot A \cdot a} \\ \gamma_1 &= \frac{c_w \cdot \rho \cdot l}{\alpha_M} + \frac{2 \cdot C_p}{\alpha_R \cdot A} + \frac{l^2}{a} \end{aligned} \qquad (6.11)$$

Analog zur Herleitung der in [5] gezeigten Übertragungsfunktion, wird eine Partialbruchzerlegung und eine Transformation in den Zeitbereich vorgenommen.
Für das System Wasser berechnet sich mit den in Abschnitt 4.6 ermittelten Werten:

$$\begin{aligned} \gamma_3 &= 1101.28\ s^3 \\ \gamma_2 &= 230.03\ s^2 \\ \gamma_1 &= 68.58\ s \end{aligned}$$

Die Polstellen der Übertragungsfunktion lauten:

$$\begin{aligned} s_{01} &= -0.0968 + i \cdot 0.2235 \\ s_{02} &= -0.0968 - i \cdot 0.2235 \\ s_{03} &= -0.0153 \end{aligned}$$

Das beschriebene System ist stabil.

Allgemeiner faktorieller Ansatz

Das Systemverhalten läßt sich schematisch wie in Abbildung 6.31 gezeigt darstellen. Dabei repräsentieren die einzelnen Übertragungsfunktionen je eine Differentialglei-

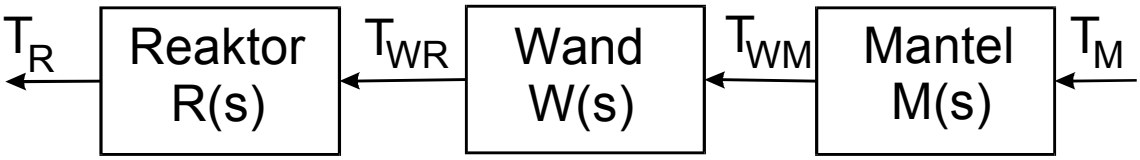


Abbildung 6.31: Schema zur Darstellung des Wärmeüberganges an einem Rührkesselreaktor

chung der Wärmeübertragung. Die Übertragungsfunktion des Reaktors $R(s)$ stellt den Wärmeübergang in der laminaren Grenzschicht des Reaktors dar. Die Übertragungsfunktion der Wand $W(s)$ die Wärmeleitung durch die Wand und die Übertragungsfunktion des Mantels $M(s)$ den Wärmeübergang in der laminaren Grenzschicht des Mantels dar. Der gesamte Wärmedurchgang mit der Übertragungsfunktion $G_4(s)$ ergibt sich demnach zu:

$$G_4(s) = \frac{T_R}{T_M} = R(s) \cdot W(s) \cdot M(s) = \frac{T_R}{T_{wR}} \cdot \frac{T_{wR}}{T_{wM}} \cdot \frac{T_{wM}}{T_M} \quad . \tag{6.12}$$

Die einzelnen Übertragungsfunktionen lassen sich als VZ1-Glieder, d.h. Differentialgleichungen erster Ordnung darstellen. Mit der Annahme, daß alle Verstärkungsfaktoren identisch '1' sind, läßt sich die Übertragungsfunktion in der Form:

$$G_4(s) = \frac{1}{\tau_{reaktor} s + 1} \cdot \frac{1}{\tau_{wand} s + 1} \cdot \frac{1}{\tau_{mantel} s + 1} \tag{6.13}$$

schreiben. Die Zeitkonstante der Wärmeübertragung entsprechen den Verzögerungszeiten des Teilsystems. Diese Übertragungsfunktion kann problemlos in den Zeitbereich transformiert werden. Bei einer Anpassung an den in Abbildung 6.30 dargestellten näherungsweisen Temperatursprung ergaben sich die Werte:

$$\begin{aligned} \tau_{reaktor} &= 120\ s \\ \tau_{wand} &= 5.35\ s \\ \tau_{mantel} &= 20\ s \end{aligned}$$

Die Zeitkonstante der Wand wurde zu ihrem vorher berechneten Wert gesetzt.

Berücksichtigt man, daß für die einzelnen Übertragungsfunktionen Differentialgleichungen bekannt sind, so ergeben sich die Werte:

$$\begin{aligned} \tau_{reaktor} &= \frac{C_p}{\alpha_R A} = 27.93\ s \\ \tau_{wand} &= \frac{l^2}{a} = 5.35\ s \\ \tau_{mantel} &= \frac{c_{pw}\rho l}{\alpha_M} = 7.37\ s \end{aligned} \tag{6.14}$$

Herleitung eines VZ1-Ansatzes nach der Wärmebilanz

Die Wärmebilanz (Gleichung (2.2)) entspricht einem VZ1-Glied. Da die experimentellen Temperaturen eine Verzögerungszeit aufweisen, ist diese in folgender Form berücksichtigt worden:

$$G_5(s) = \frac{1}{\tau_{system} s + 1} e^{-\tau s} \quad . \tag{6.15}$$

Für das System Wasser wird die in Abschnitt 7 gefundene Zeitkonstante des Systems eingesetzt:

$$\begin{aligned} \tau_{system} &= 104.9\ s \\ \tau &= 5.35\ s \end{aligned}$$

Sollen die in den Zeitbereich transformierten Übertragungsfunktionen einen Temperaturverlauf beschreiben, so folgt die Reaktortemperatur theoretisch nach der Formel:

$$T_R(t) = \int_0^t T_M(t-x) \cdot g(x)\, dx \tag{6.16}$$

Diese Operation wird in der Regelungstechnik als eine Faltung bezeichnet.
Für einen Sprung der Manteltemperatur, ergibt sich die Form:

$$T_R(t) = T_M \int_0^t g(x)\, dx \tag{6.17}$$

Die experimentellen Verläufe der Mantel- und Reaktortemperatur sind in Abbildung 6.30 gezeigt. Nach Gleichung (6.16) wird unter Berücksichtigung der experimentellen Manteltemperatur mit den jeweiligen Übertragungsfunktionen die Reaktortemperatur nachgerechnet. Die Kurven sind in Abbildung 6.32 und 6.33 dargestellt.

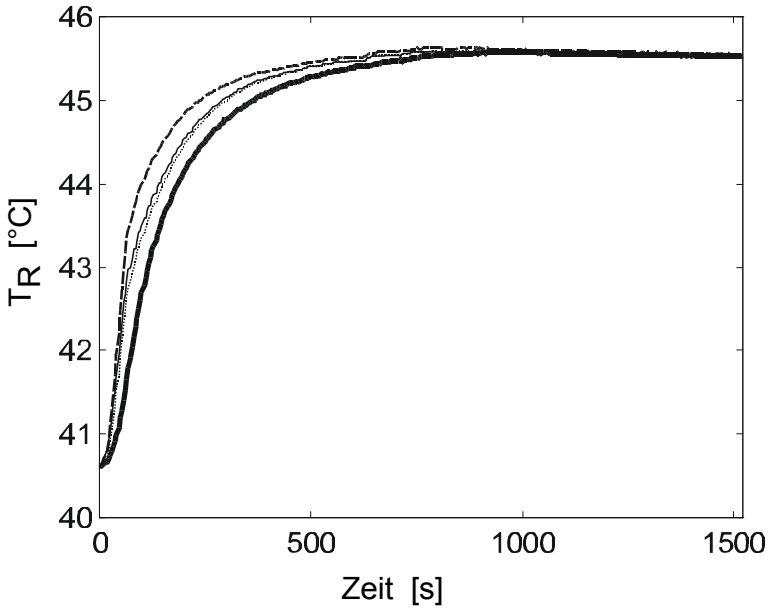


Abbildung 6.32:
——— experimentelle Reaktortemperatur
- - - - mit Wanddynamik nach (6.13) berechnete Reaktortemperatur
——— nach [5] mit (6.3) berechnete Reaktortemperatur
..... in Anlehnung an [5] mit (6.8) berechnete Reaktortemperatur
eines Temperatursprunges der Manteltemperatur im ungeregelten System Wasser mit Werten aus Abschnitt 4.6. $N = 160/min$

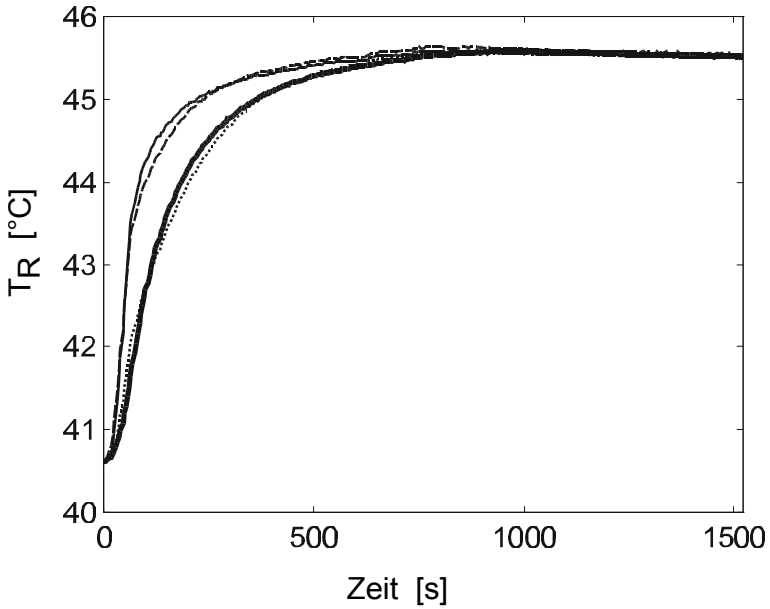


Abbildung 6.33:
——— experimentelle Reaktortemperatur
- - - - mit Wanddynamik nach (6.13) berechnete Reaktortemperatur
——— mit faktoriellem Ansatz und Werten in (6.14) berechnete Reaktortemperatur
..... aus der Wärmebilanz mit (6.15) und mit angepaßten Parametern (6.12)
berechnete Reaktortemperatur eines Temperatursprunges der Manteltemperatur im ungeregelten System Wasser mit Werten aus Abschnitt 4.6. $N = 160/min$

Der allgemeine faktorielle Ansatz (6.12) mit den angepaßten Parametern gibt erwartungsgemäß die experimentelle Reaktortemperatur am besten wieder. Die Beschreibung des Verhaltens durch eine Differentialgleichung erster Ordnung (6.15) mit einer experimentell ermittelten Zeitkonstante ist ebenfalls sehr gut.
Die Übertragungsfunktion nach [5] mit Vereinfachungen (6.3) und ohne Vereinfachungen (6.8) sind praktisch identisch. Sie approximieren den Verlauf der Reaktortemperatur gut.
Die Kurvenverläufe der Übertragungsfunktion unter Berücksichtigung der Wanddynamik (6.13) und der faktorielle Ansatz mit den Werten aus (6.14) stellen die Änderungen der experimentellen Reaktortemperatur als zu dynamisch dar.

Die Ermittlung der Wärmeübergangszahlen mit dem Wilson-Plot ist problematisch (siehe Abschnitt 4.6). Deswegen wurden die Wärmeübergangszahlen mit einer Nusselt-Näherung nachgerechnet. Laut [25] beträgt die mittlere Nusselt-Zahl des Reaktorraumes:

$$Nu_{mittel} = \frac{\alpha_R d}{\lambda} = c \cdot Re^m \cdot Pr^n \cdot (\frac{Pr}{Pr_w})^p \quad . \tag{6.18}$$

Mit dem Rührerdurchmesser von $d = 0.09\,m$ ergibt sich für Wasser eine Reynolds-Zahl von:

$$Re = \frac{N \cdot d^2 \cdot \rho}{\eta} = \frac{\frac{160}{60s} \cdot 0.09^2 m^2 \cdot 998.3 \frac{kg}{m^3}}{10^{-3} \frac{kgsm}{s^2 m^2}} = 21563.28$$

und eine Prandtl-Zahl von:

$$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} = \frac{10^{-3} \frac{kgsm}{s^2 m^2} \cdot 4.188 \frac{Ws}{kgK}}{0.598 \frac{W}{mK}} = 7.003$$

Damit erhält man aus einer Tabelle in [25] die Parameter: $c = 0.023,\ m = 0.8,\ n = 0.4$. Mit der Vereinfachung, daß die Prandtl-Zahl der Wand identisch mit der Prandtl-Zahl im Medium ist, berechnet sich eine mittlere Nusseltzahl von $Nu_{mittel} = 146.83$. Die Wärmeübergangszahl des Reaktorraumes berechnet sich zu:

$$\alpha_R = \frac{Nu_{mittel} \cdot \lambda}{d} = \frac{146.83 \cdot 0.598 \frac{W}{mK}}{0.09m} = 975.60 \frac{W}{m^2 K}$$

Der Volumenstrom des Mantelraumes wurde nicht gemessen. In [5] wurde ein hoher Wert des Volumenstromes angegeben, mit dem sich Wärmeübergangszahlen des Mantelraumes von über $10000\,W/K$ berechneten. Deshalb wurde die Wärmeübergangszahl des Mantelraumes zu einem plausiblen Wert von $2500\,W/K$ geschätzt [83]. Eine Berechnung der Reaktortemperatur mit den neuen Wärmeübergangszahlen ist in den Abbildungen 6.34 und 6.35 dargestellt.

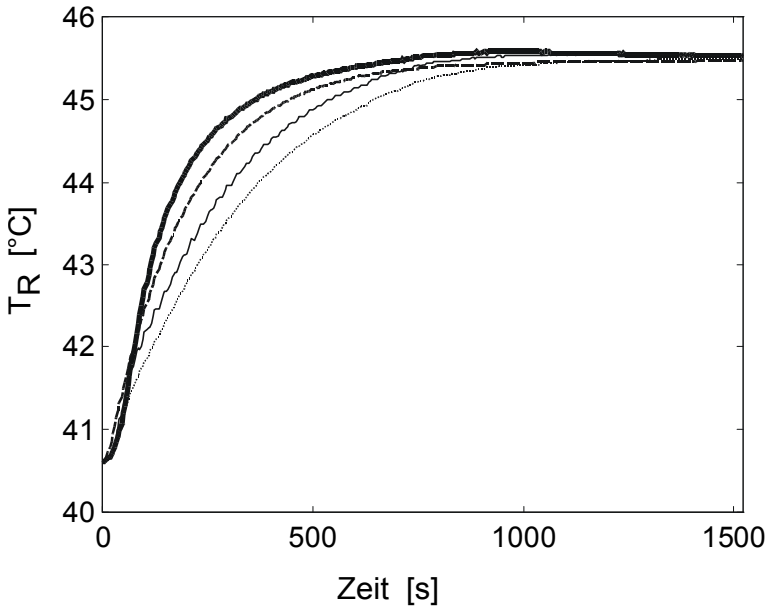


Abbildung 6.34:
——— experimentelle Reaktortemperatur
- - - - mit Wanddynamik nach (6.13) berechnete Reaktortemperatur
——— nach [5] mit (6.3) berechnete Reaktortemperatur
..... in Anlehnung an [5] mit (6.8) berechnete Reaktortemperatur
eines Temperatursprunges der Manteltemperatur im ungeregelten System Wasser mit Werten aus der Nusselt-Gleichung. $N = 160/min$

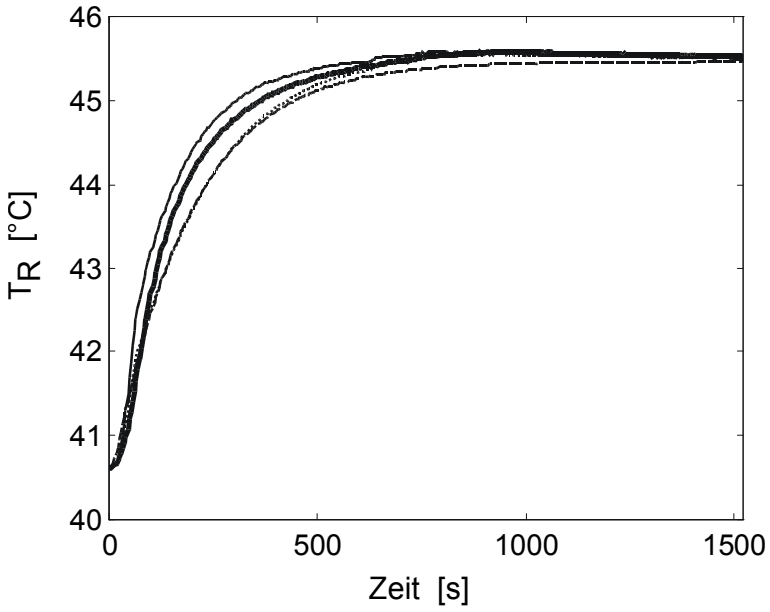


Abbildung 6.35:
——— experimentelle Reaktortemperatur
- - - - mit Wanddynamik nach (6.13) berechnete Reaktortemperatur
——— mit faktoriellem Ansatz berechnete Reaktortemperatur
..... aus der Wärmebilanz mit (6.15) und mit angepaßten Parametern (6.12)
berechnete Reaktortemperatur eines Temperatursprunges der Manteltemperatur im ungeregelten System Wasser mit Werten aus der Nusselt-Gleichung. $N = 160/min$

Die Parameter des allgemeinen faktoriellen Ansatzes (6.12) wurden aus der vorigen Anpassung beibehalten. Die Übertragungsfunktionen des faktoriellen Ansatzes mit den alten Parametern, des faktoriellen Ansatzes mit den berechneten Zeitkonstanten, des Ansatzes nach der Wärmebilanz und des Ansatzes unter Berücksichtigung der Wanddynamik approximieren die experimentelle Reaktortemperatur ähnlich gut.
Die Übertragungsfunktionen nach [5] mit und ohne Näherungen stellen die Änderungen der Reaktortemperatur als zu langsam dar.

Eine Gegenüberstellung der ermittelten Zeitkonstanten der einzelnen Ansätze zeigt Folgendes:

Ansatz	Zeitkonstante aus Wilson [s]	Zeitkonstante aus Nusselt [s]
nach [5] mit (6.3)	96.5	150.2
nach [5] mit (6.8)	99.8	291.3
mit Wanddynamik (6.13)	68.6	197.3
faktorieller Ansatz (6.14)	40.7	105.6
angepaßte Parameter (6.13) und nach VZ1 (6.15)	145.4	145.4

Die berechneten Werte der Zeitkonstanten des Systems differieren von dem in Abschnitt 7 gefundenen experimentellen Wert von 104.9 s, obwohl die verwendeten Differentialgleichungen ein ungeregeltes System beschreiben. Lediglich die Wärmebilanz und der allgemeine faktorielle Ansatz approximieren die experimentelle Reaktortemperatur gut. Dies ist vor allem deshalb der Fall, weil einerseits die experimentell ermittelte Zeitkonstante verwendet wird und andererseits eine Parameteranpassung durchgeführt wird. Es zeigt sich, daß die Vereinfachungen, die beim Ansatz der Differentialgleichungen getroffen werden, entscheidend für die Wiedergabegenauigkeit experimenteller Werte sind. Eine Approximation der Meßwerte mit nach Nusselt berechneten Wärmeübergangszahlen ist besser möglich als mit den nach der Wilson-Methode bestimmten Werten.
So wurde z.B. der Ansatz getroffen, daß sämtliche Stoffwerte temperaturunabhängig sind. Diese Bedingung dürfte in erster Näherung erfüllt sein.
Dann wurde angenommen, daß die Wärmeübergangsbedingungen an allen Stellen der thermostatisierten Fläche identisch sind. Die Rotationssymmetrie des Reaktors läßt diese Annahme zu. Im Anhang befindet sich ein Querschnitt des Reaktors, der zeigt, daß die Wandstärke des Reaktors im Klöpperboden dicker ist, als im zylindrischen Teil. Außerdem befindet sich im Boden ein Auslaßventil, so daß dort

kein Wärmedurchgang in den Mantelraum möglich ist. Zur Berechnung wurde die Wanddicke des zylindrischen Teiles benutzt und die Fläche des Auslaßventiles von der thermostatisierten Fläche abgezogen. Trotzdem können natürlich in der Praxis Abweichungen von der getroffenen Annahme auftreten.
Eine der wesentlichen Annahmen ist die vollständige Durchmischung der Reaktionsmasse. Hier zeigt sich, daß für Wasser diese Annahme gerechtfertigt ist, wenn man von der Reynoldszahl als Indikator ausgeht.

FAZIT:
Die Zeitkonstante der Wand beträgt $5.35s$, womit die empfohlene Ansprechzeit von $3.45s$ überschritten ist. Dieser Wert ist klein gegenüber denen auf andere Art ermittelten Zeitkonstanten des gesamten Meßsystems oder der Reaktorinhaltsstoffe, so daß nicht damit gerechnet wird, daß die Wärmeleitung der Wand einen störenden Einfluß auf die Auswertung hat.
Wegen einschränkender Anwendungsvoraussetzungen der Zeitkonstantendefinition nach [5], werden andere Ansätze vorgestellt, die das reale Temperaturverhalten besser beschreiben können.
Es zeigt sich, daß die bei der Aufstellung der Differentialgleichungen getroffenen Annahmen nicht vollständig erfüllt sind.

6.8 Wärmekapazitäten der Reaktorinhalte

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Systems wurden Temperaturrampen in verschiedenen Stoffsystemen, die in den Reaktor gefüllt wurden, gefahren und die Daten mit folgender Gleichung ausgewertet:

$$C_p = \frac{k_w A(T_M - T_R) + P_{ruehr}}{\frac{dT_R}{dt}} \quad . \tag{6.19}$$

Der Wärmedurchgangsfaktor muß zur Ermittlung der Wärmekapazität des Systems bekannt sein.
Die aus Literaturwerten ermittelten Wärmekapazitäten der Reaktorinhalte wurden mit den experimentell ermittelten Werten verglichen. Es sollte geprüft werden, ob wie im zur Verfügung gestellten Auswertungsalgorithmus vorgesehen ein Wert von $C_{p,Einbauten} = 100\frac{J}{K}$ für die Einbauten angesetzt werden kann.
Je Stoffsystem wurden Versuche mit Temperaturrampen unterschiedlicher Steigung durchgeführt und daraus die Wärmekapazität errechnet. Für die Auswertung nach Gleichung (6.19) wurde ein Wärmedurchgangsfaktor verwendet, der zuvor durch Eintragen verschiedener elektrischer Heizleistungen bei einer Reaktortemperatur von 60 $^{\circ}C$ bestimmt wurde. Die Abweichungen aller Wärmedurchgangswerte eines Systems betrugen maximal 5%. Die Standardabweichung der einzelnen Wärmekapazitätswerte einer Rampe lagen maximal bei 10%. Die Mittelwerte der Wärmekapazität des Systems, die Wärmedurchgangsfaktoren, die Steigung der Temperaturrampe und die aus experimentellen Werten berechnete Wärmekapazität des Systems sind in Tabelle 6.8 dargestellt.
Aus Temperaturrampen unterschiedlicher Steigung berechnete Wärmekapazitäten führen zu nahezu gleichen Werten bei identischem Reaktorinhalt. Lediglich beim System PAS in Wasser tritt eine Verschlechterung der Wiedergabegenauigkeit der Wärmekapazität bei einer negativen Temperaturrampe auf. Trotz der Stabilität der Werte ist die Wiedergabegenauigkeit mit Fehlern von durchschnittlich 30% unbefriedigend. Eine Berechnung der Reaktionsenthalpie mit den durch Temperaturrampen gewonnenen Wärmekapazitäten führt zu einem zusätzlichen Fehler durch die Ungenauigkeit der Bestimmung des Wärmekapazitätswertes.

Inhalt	$C_{p,Literatur}$ [J/K]	k_wA [W/K]	dT_R/dt [K/s]	$C_{p,exp}$ [J/K]	$f_{relativ}$
1.54l Wasser	6534.86	69.43	0.0164	7393±413	0.13
			0.0299	7496±425	0.15
			-0.0291	7745±406	0.19
1.46l	6240.28	19.82	0.0166	6421±774	0.03
PAS in Wasser			0.0235	6423±393	0.03
			-0.0163	7385±679	0.18
			-0.0247	6981±454	0.12
1.43l	5978.66	49.26	0.0169	8257±750	0.38
Metylan in Wasser			0.0238	8327±814	0.39
			0.0303	8298±698	0.39
			-0.0167	8468±761	0.42
			-0.0241	8086±666	0.35
			-0.0292	8338±692	0.39
1.53l Toluol	2488.53	35.00	0.0248	2786±130	0.11
			0.0313	2758±107	0.11
			-0.0263	2829±174	0.14
			-0.0352	2799±141	0.12
1.32l	2120.53	32.00	0.0162	2448.16±172	0.15
MMA in Toluol			0.0171	2438±157	0.15
			0.0233	2448±140	0.15
			0.0245	2430±169	0.15

Tabelle 6.20: Literaturwert der Wärmekapazität des Systems, Mittelwert der mittels Heizleistung berechneten Wärmedurchgangsfaktors, Steigung der Temperaturrampe und aus experimentellen Werten nach Gleichung (6.19) berechnete Wärmekapazität des Systems sowie den relativen Fehler der experimentell ermittelten Wärmekapazität zum Literaturwert.

Eine andere Methode die Wärmekapazität zu bestimmen berücksichtigt die Zeitkonstanten des Systems. Wie in Abschnitt 7 beschrieben, werden die Zeitkonstanten entweder aus einer Sprungantwort am ungeregelten System abgelesen oder mit einer Parameteridentifikation ermittelt. Berechnet man die Zeitkonstante des Systems mit:

$$\tau_{system} = \frac{C_p}{k_w A}$$

und setzt dies in die Wärmebilanz ein, so erhält man nach einigen Umformungen:

$$C_p = \frac{P_{el}}{\frac{dT_R}{dt} - \frac{1}{\tau}(T_M - T_R)} \quad . \tag{6.20}$$

Der Leistungseintrag durch den Rührer wurde hier vernachlässigt. Berechnet man die Wärmekapazität des Systems lediglich im Bereich einer konstanten Reaktortemperatur beim Eintrag einer Heizleistung, kann der Temperaturgradient vernachlässigt werden. Zur Auswertung wurden isotherme Wärmeflußexperimente mit unterschiedlichen elektrischen Heizleistungen herangezogen. Die Ergebnisse sind bei Benutzung von Zeitkonstanten aus Parameteridentifikationen und aus ungeregelten Sprüngen (siehe Abschnitt 7) in Tabelle 6.21 dargestellt.
Lediglich für Reaktorfüllungen mit Wasser sowie mit Wasser und Metylan konnte mit Gleichung (6.20) ein besseres Ergebnis als bei einem Versuch mit einer Temperaturrampe (Gleichung (6.19)) erzielt werden. Die Anwendungsgenauigkeit der Gleichung (6.20) wird entscheidend von der Genauigkeit der Zeitkonstanten des Systems beeinflußt. Die Parameteridentifikation scheint zur Ermittlung der Zeitkonstanten des Systems ungenauer zu sein als die Sprungantwort eines ungeregelten Systems. Vermutlich ist das darauf zurückzuführen, daß die Parameteridentifikationen an geregelten Systemen durchgeführt wurden, so daß die Nachstellzeit der Regelung im Wert der Zeitkonstanten enthalten ist.

Inhalt	$C_{p,Literatur}$ [J/K]	τ [s]	P_{el} [W]	$C_{p,exp}$ [J/K]	$f_{relativ}$
1.54l Wasser	6534.86	83.70	11.96	6874±294	0.05
		geregeltes	18.83	6224±136	0.05
		System	33.52	5975±285	0.09
			47.74	6060±207	0.07
		104.9	11.96	6993±660	0.07
		ungeregeltes	18.83	6617 ±148	0.01
		System	33.52	6017 ±260	0.08
			47.74	6186 ±161	0.05
1.46l	6240.28	269.07	11.98	7422± 347	0.19
PAS in Wasser		geregeltes	18.78	7605±191	0.27
		System	33.38	7220±135	0.16
			47.96	7405±212	0.19
1.43l	5978.66	83.53	11.98	4523±257	0.24
Metylan in Wasser		geregeltes	18.21	4539±197	0.24
		System	33.83	4414±109	0.26
			48.20	4348±110	0.27
1.51l	2456.00	196.09	18.77	4851±220	0.98
PS in Toluol		geregeltes	18.78	4935 ±121	1.00
		System			
1.32l	2120.53	2159.70	11.69	80226±2895	∞
MMA in Toluol		geregeltes	33.20	81314±2234	∞
		System	48.16	82581±1379	∞
		89.1	11.69	3314±119	0.56
		ungeregeltes	33.20	3361±88	0.59
		System	48.16	3419±33	0.61

Tabelle 6.21: Literaturwert der Wärmekapazität des Systems, Zeitkonstante mit Parameteridentifikation oder aus einem ungeregelten Sprung, elektrische Heizleistung und mit Gleichung (6.20) ermittelte Wärmekapazität sowie der relative Fehler des experimentellen Wertes zum Literaturwert.

Da aus beiden Ansätzen zur Bestimmung der Wärmekapazität keine allgemein verläßlichen Werte ermittelt werden konnten, die einen Rückschluß auf die Wärmekapazität der Reaktoreinbauten zuließen, wird nach einem anderen Weg zu deren Abschätzung gesucht.
In der Literatur [24] finden sich, für identische Einbauten des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Versuchsaufbaus, folgende Gleichungen zur Berechnung der Wärmekapazität in $[J/K]$:

$$\begin{aligned} C_{p,Heizstab} &= 0.5421 \cdot h - 0.001878 \cdot h^2 \\ C_{p,Thermofuehler} &= 0.2106 \cdot h - 0.000693 \cdot h^2 \\ C_{p,Ruehrer} &= 0.3320 \cdot h - 0.000769 \cdot h^2 \end{aligned}$$

mit der Eintauchtiefe h in $[mm]$. Nimmt man an, daß, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, die maximale Eintauchtiefe die Höhe der beheizbaren Fläche ist und setzt $h = 180mm$, erhält man für die Wärmekapazitäten:

$$\begin{aligned} C_{p,Heizstab} &= 36.73\frac{J}{K} \\ C_{p,Thermofuehler} &= 15.45\frac{J}{K} \\ C_{p,Ruehrer} &= 34.84\frac{J}{K} \\ C_{p,\sum} &= 87.03\frac{J}{K} \quad . \end{aligned}$$

Dieser Wert entspricht in seiner Größenordnung dem im Auswertungsalgorithmus angenommenen Wert.
Damit würde der Anteil der Wandung an der Wärmekapazität des Systemes unberücksichtigt bleiben.

Ist bei einer Reaktorfüllung kein Literaturwert der Wärmekapazität verfügbar, so ist zu empfehlen mit Gleichung (6.20) zu arbeiten. Zunächst wird die Zeitkonstante des Systems mittels eines Sprunges bestimmt und dann die Wärmekapazität berechnet (siehe Abschnitt 7).

FAZIT:
Die Bestimmung der Wärmekapazität eines Systems ist stark fehlerbehaftet. Bei einer Bestimmung mittels Temperaturrampen befinden sich die Wiedererkennungsfehler zwischen 10% bis 40%. Unter Berücksichtigung der Zeitkonstanten der Reaktorinhaltsstoffe ergeben sich für eine im ungeregelten Systeme ermittelte Zeitkonstante genauere Werte. Die Fehler der Wärmekapazitäten befinden sich zwischen 5% und ∞. Bei unbekannter Wärmekapazität des Systems sollte vor Reaktionsbeginn ein Temperatursprung im ungeregelten System durchgeführt werden, um die Zeitkonstante zu bestimmen und dann daraus die Wärmekapazität zu ermitteln.
Bei bereits bekannter Wärmekapazität der Inhaltsstoffe kann ein Wert von $100 J/K$ für die Einbauten addiert werden. Der Wandeinfluß auf die Wärmekapazität bleibt in der Auswertung unberücksichtigt.

Kapitel 7

Wahl der Regelparameter

Die Wahl der Regelparameter ist für den Erhalt von stabilen Schwingungen und auch für den Betrieb des Kalorimeters wie auch für die Güte der Meßergebnisse entscheidend, wie folgendes Beispiel zeigen soll.
In Abbildung 3.4 in Abschnitt 3.2 ist zu sehen, wie die Wahl anderer Regelparameter einer Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur I bei gleich gewählter Schwingungsdauer und Amplitude den mittleren Temperaturverlauf beeinflussen. Eine Erniedrigung der Nachstellzeit von $t_i = 500s$ auf $t_i = 300s$ bei einer Schwingungsdauer von $3\,min$ führt zu einem dynamischeren Verhalten und einer größeren Temperaturdifferenz von Reaktor- und Mantelraum. Dies wirkt sich direkt auf den chemischen Wärmestrom aus, wie in Abbildung 7.1 sichtbar. Hier bestätigt sich, daß die Wahl der Schwingungsdauer und der Amplitude die Dynamik des Kalorimeters mitbestimmen. Dies scheint auch mit den Regelparametern der Fall zu sein. Eine niedrigere Schwingungsdauer von $3min$ führt nicht notwendigerweise zu einer besseren Dynamik, wenn die Nachstellzeit zu hoch gewählt wurde (hier $t_i = 500s$). Das zeitliche Nachlaufen dieser Wärmestromkurve im maximalen Wärmeausschlag ist sogar noch schlechter als das bei einer Schwingungsdauer von $6\,min$.
Die Bedeutung einer guten Dynamik zeigt sich in Abbildung 7.2. Zur Bestimmung von kinetischen Konstanten wird die Reaktionsgeschwindigkeit über dem Umsatz aufgetragen. Die kinetischen Konstanten am Reaktionsende bestimmen sich zu identischen Werten. Die Anfangswerte der Reaktionsgeschwindigkeit sind in allen drei Messungen unterschiedlich wiedergegeben.
In Tabelle 7.1 sind die Reaktionswärmen der in Abbildung 7.1 präsentierten Polymerisation von MADAM in Wasser mit AIBA bei $T = 50\,^{\circ}C$ und $N = 160/min$ dargestellt.

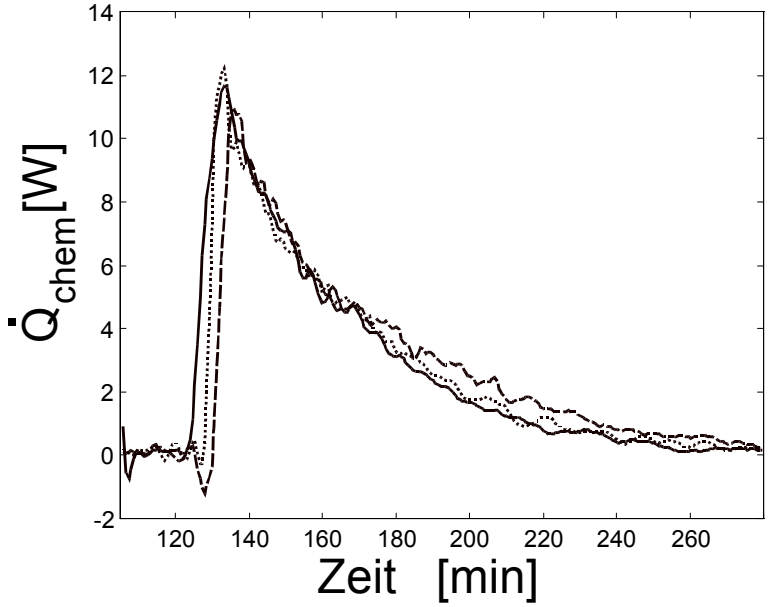


Abbildung 7.1: Chemischer Wärmestrom dreier Polymerisationen von MADAM in Wasser nach Rezeptur I, bei 50 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$

—— $periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$
- - - $periode = 3min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$
..... $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5$

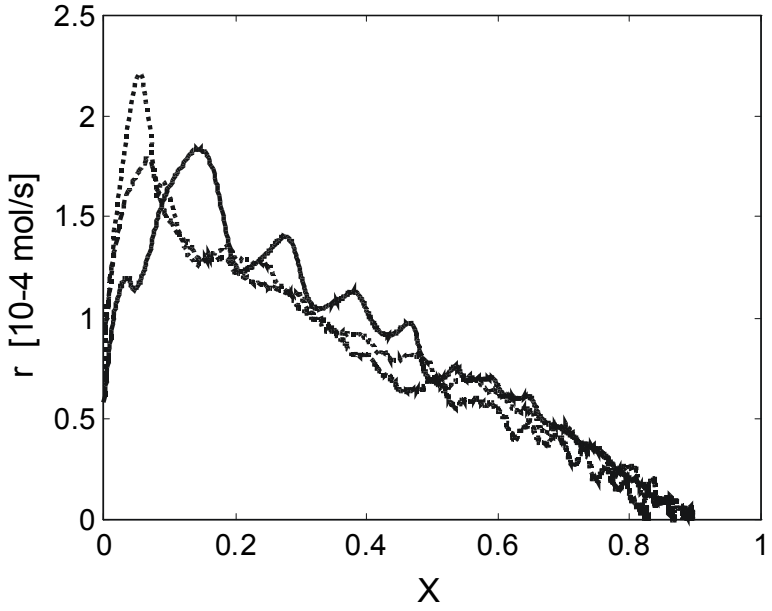


Abbildung 7.2: Reaktionsgeschwindigkeit über dem Umsatz dreier Polymerisationen von MADAM in Wasser nach Rezeptur I, bei 50 $^{\circ}C$ und $N = 160/min$

—— $periode = 6min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$
- - - $periode = 3min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 500s,\ K = 2.5$
..... $periode = 3min,\ ampl = 3.0,\ t_i = 300s,\ K = 2.5$

Parameter	$\lvert-\Delta H_{R,mess}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$	$\lvert-\Delta H_{R,mess,F}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$
$periode = 6min$ $ampl = 2.0,\ t_i = 500s$	47699	0.10	49808	0.06
$periode = 3min$ $ampl = 2.0,\ t_i = 500s$	46377	0.13	48550	0.08
$periode = 3min$ $ampl = 3.0,\ t_i = 300s$	55784	0.05	45812	0.14
Parameter	$\lvert-\Delta H_{R,mess,ampl}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$	$\lvert-\Delta H_{R,mess,\varphi}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$
$periode = 6min$ $ampl = 2.0,\ t_i = 500s$	50688	0.04	49928	0.06
$periode = 3min$ $ampl = 2.0,\ t_i = 500s$	47063	0.11	44093	0.17
$periode = 3min$ $ampl = 3.0,\ t_i = 300s$	49773	0.06	48421	0.09
Parameter	$\left\lvert-\Delta H_{R,mess,\lvert k_w A_{comp}\rvert}\right\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$	$\lvert-\Delta H_{R,mess,comp}\rvert$ [J/mol]	$f_{relativ}$
$periode = 6min$ $ampl = 2.0$ $t_i = 500s$	46339	0.13	45551	0.14
$periode = 3min$ $ampl = 2.0$ $t_i = 500s$	43296	0.18	43140	0.19
$periode = 3min$ $ampl = 3.0$ $t_i = 300s$	54627	0.03	54026	0.02

Tabelle 7.1: Parameter und auf unterschiedliche Art und Weise berechnete Reaktionsenthalpien: $-\Delta H_{R,mess}$: Gleichung (4.40); $-\Delta H_{R,mess,F}$: Gleichung (4.41); $-\Delta H_{R,mess,ampl}$: Gleichung (5.12); $-\Delta H_{R,mess,\varphi}$: Gleichung (5.12); $-\Delta H_{R,mess,\lvert k_w A_{comp}\rvert}$: Betragsbildung des Wertes aus Gleichung (5.13); $\left\lvert-\Delta H_{R,mess,comp}\right\rvert$: Berechnung mit Gleichung (5.13) und Betragsbildung des Wärmestromwertes für eine Polymerisation von MADAM in Wasser nach Rezeptur I bei $T = 50\,^{\circ}C,\ N = 160/min,\ K = 2.5$

Wie in Tabelle 7.1 sichtbar, hat die Wahl der Regelparameter auf die Wiedergabegenauigkeit der Reaktionsenthalpien einen geringen Einfluß. Hier bestätigen sich die in Abschnitt 5.2 dargestellten Ergebnisse.
Die Wahl der Regelparameter beeinflußt also in erster Linie die Stabilität einer Messung. Weiterhin sind die Regelparameter, in erster Linie die Nachstellzeit, für die Dynamik der Messung verantwortlich.
Eine vorherige Abschätzung der Regelparameter ist notwendig, da sonst eine erfolgreiche Messung nicht durchgeführt werden kann.

In Abschnitt 6.7 ist bereits kurz umrissen worden, wie eine Übertragungsfunktion für ein offenes System gestaltet werden kann. Ein offenes System ist hier der Reaktor mit Inhalt und Thermostat ohne die Regelung der Reaktorinnentemperatur. In Abbildung 6.31 ist das Blockschaltbild mit Übertragungsfunktion für den Wärmeübergang vom Reaktorraum an den Mantelraum dargestellt, die in Gleichung (6.12) ihr mathematisches Äquivalent findet. Zur Vereinfachung der Wärmeübertragungsstrecke wird Gleichung (6.15) benutzt, die sich ganz auf die Wärmebilanz (Gleichung (2.2)) stützt. Diese Vereinfachung ist für eine Abschätzung zulässig, wie in Abbildung 6.35 sichtbar. Das bedeutet, daß das Kalorimeter mit Thermostat als ein VZ1-Glied (Verzögerungsglied erster Ordnung) dargestellt wird und nicht als ein System 3.Ordnung, wie Abbildung 6.31 zeigt. Die Übertragungsfunktion des offenen Kreises, also des ungeregelten Systems, hat die Form:

$$G(s) = \frac{T_R}{T_M} = \frac{1}{\frac{C_p}{k_w A}\, s + 1} = \frac{K_{system}}{t_{system}\, s + 1} \tag{7.1}$$

Der Verstärkungsfaktor K_{system} ergibt sich hier zu eins, die Zeitkonstante des Systems t_{system} bestimmt sich aus den Stoffwerten und den Wärmeübergangsbedingungen. Dieser Wert ist identisch der Zeitkonstante des Systems laut Gleichung (4.35). Für Verzögerungsglieder erster Ordnung können die Parameter K_{system} und t_{system} direkt aus einer Sprungantwort bestimmt werden. Das heißt, daß im ungeregelten System die Manteltemperatur über den dynamischen Thermostaten sprungartig auf einen höheren Wert eingestellt wird. Die Reaktortemperatur folgt dann im gerührten Reaktor nach. Der selbe Effekt kann mit dem Eintrag einer elektrischen Heizleistung in das ungeregelte System erzeugt werden. Aus der Zeit, welche die Reaktortemperatur benötigt um 63% ihres stabilen Endwertes zu erreichen berechnet sich die Nachstellzeit. Der Verstärkungsfaktor bestimmt sich aus dem Verhältnis des von der Manteltemperatur ausgeführten Sprunges zum Endwert der Reaktortemperatur [81]. Die schematische Auswertung und der ideale Verlauf eines Verzögerungsgliedes erster Ordnung ist in Abbildung 7.3 zu sehen. Sprungexperimente, die eine

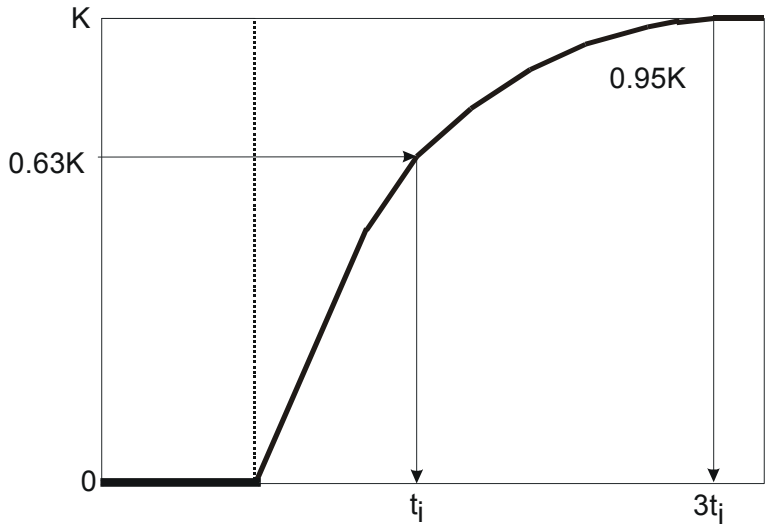


Abbildung 7.3: Ermittlung der Parameter einer Übertragungsfunktion für ein Verzögerungsglied erster Ordnung aus der Systemantwort auf eine Sprungfunktion

derartige Bestimmung der Parameter einer Übertragungsfunktion 'per Hand' zulassen sind für Reaktorfüllungen von je $1.5l$ Wasser, MMA in Toluol nach Rezeptur II und einem polymerisierten PMMA-Toluol System nach Rezeptur II durchgeführt worden. Beispielhaft sieht man in Abbildung 7.4 den Verlauf der Reaktor- und Manteltemperaturen für die Versuche mit Wasser. Deutlich ist sichtbar, daß die Kurven

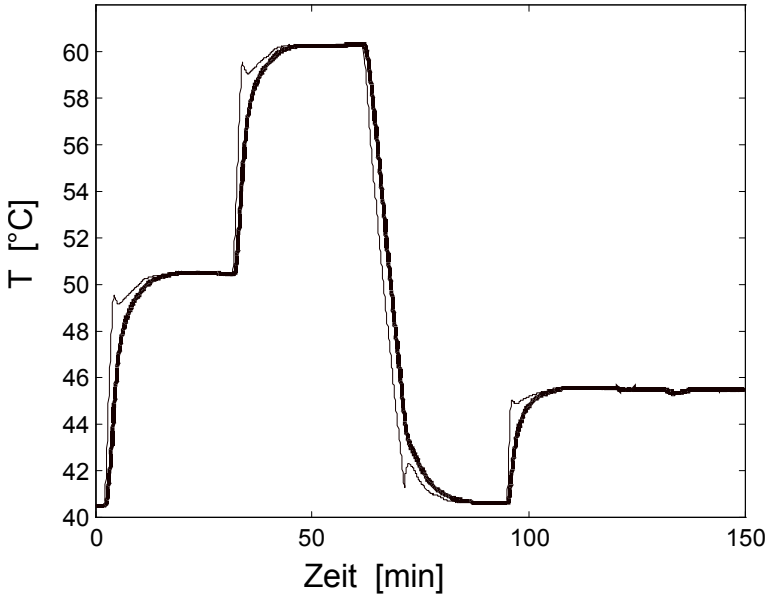


Abbildung 7.4: ___Reaktortemperatur und — Manteltemperatur bei der Durchführung eines näherungsweisen Sprunges der Reaktortemperatur in einem mit $1.5l$ Wasser gefüllten Rührkesselreaktor.

tatsächlich durch Verzögerungsglieder erster Ordnung angenähert werden können. Die Mantel- und Reaktortemperaturen nehmen in ihrer stabilen Lage identische

Temperaturen ein. Daraus folgt, daß, wie schon in Gleichung (7.1) angenommen, der Verstärkungfaktor des offenen Systemes $K_{system} = 1.0$ gesetzt werden kann. Die über alle Sprünge gemittelten Zeitkonstanten sind in folgender Tabelle gemeinsam mit den sich daraus ergebenen Wärmedurchgangswerten zusammengefaßt:

Inhalt 1.5l	t_{system} [s]	k_wA-Wert [W/K]	τ_{system} [s]	k_wA-Wertebereich [W/K]
Wasser	104.9	62.30	96.88 - 90.37	63.75 - 72.31
MMA-Toluol	89.1	23.76	66.27 - 60.59	32 - 35
PMMA-Toluol	105.2	20.23	71.93 - 60.69	27-32

Tabelle 7.2: Zeitkonstante des Systems, bzw. Nachstellzeit, daraus berechnete Wärmedurchgangsfaktoren (Gleichung (4.35)) an einem ungeregelten System, sowie Wertebereich der Zeitkonstanten und des Wärmedurchgangsfaktors aus Messungen an geregelten Systemen.

Die Zeitkonstanten des ungeregelten Systems sind höher als die des geregelten Systems. Das in Abschnitt 4.2 angesprochene Problem der Bestimmung des Wärmedurchgangsfaktors an einem geregelten System wird deutlich. In dem Wert des geregelten Systemes sind die Nachstellzeiten der Regelung mit enthalten.

Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung der Systemparameter, der auch im schwingenden System angewendet werden kann, soll hier untersucht werden. Um diesen diskontinuierlichen Ansatz anzuwenden ist die optionale Verwendung einer Totzeit eingeführt worden. Dies bedeutet, daß das System einen Moment verharrt ehe es der Temperaturänderung folgt. Betrachtet man die Ansätze der Reaktortemperaturen beim Sprung in Abbildung 7.4 genauer, stellt man fest, daß diese Verzögerung existiert. Der Ansatz für die Übertragungsfunktion gestaltet sich im offenen Kreis dann folgendermaßen [84]:

$$G(s) = \frac{K_{system}}{t_{system}\, s + 1} \cdot \exp^{-t_{tot}\, s} \tag{7.2}$$

Diese Auswertung muß mit einem Rechenprogramm in MATLAB durchgeführt werden, das hier kurz skizziert werden soll. Zunächst werden die Temperaturschwingungen mittels Fourier-Analyse in ihre Gleich- und Wechselanteile gespalten. Die Gleichanteile werden dann zu einer Systemidentifikation, d.h. zu einer Parameterermittlung, weiterverwendet. Dabei wird das Datenformat der Eingangsgröße, also der Manteltemperatur, und der Ausgangsgröße, der Reaktortemperatur, zunächst in

ein rechnerlesbares Format überführt. Dann erfolgt die optionale Einführung mehrerer Totzeiten, die vom Programm so optimiert werden, daß der passende Wert gefunden wird. Die Übertragungsfunktion wird dabei so gewählt, daß sie einem Verzögerungsglied erster Ordnung entspricht. Die zeitdiskreten Parameter werden dann vom verwendeten Rechenprogramm in den Laplace-Bereich überführt. Die so gefundenen Parameter sollen den Systemparametern entsprechen. Der Algorithmus in MATLAB wird im folgenden in seiner kommentierten Form angeführt:

```
close all                   - schliessen aller anderen Fenster
clear all                   - loeschen aller Variablen
load c:\..\...              - laden des Datenfiles

m1=1000;                    - erster der Auswertung
m2=length(a);               - letzter Punkt der Auswertung
periode=4;                  - Schwingungsdauer in Minuten
sample=4;                   - aequidistanter Messabstand [s]
dp=periode*60/sample;       - Messpunkte pro Schwingungsdauer
omega = 2*pi/periode;       - Kreisfrequenz

zeit=a(1,m1:m2);            - ueberfuehren der benoetigten Daten
tr=a(2,m1:m2);              - in entsprechende Variablen
tm=a(4,m1:m2);              - tr=Reaktortemp. tm=Manteltemp.
clear a                     - loeschen des Datenvektors

an=1;en=m2-m1;              - neue Zaehlvariablen

vektor=1:1:dp+1;            - normieren der Daten durch Abzug der
beg=an;                     - Mittelwerte nach der Fourier-Analyse
for m=beg:dp:en ,
  beginn=m;
  if (beginn+dp)<en,
    trm=mean(tr(beginn:beginn+dp));
    tmm=mean(tm(beginn:beginn+dp));
    mitttr(beginn:beginn+dp)=tr(beginn:beginn+dp)-trm;
    mitttm(beginn:beginn+dp)=tm(beginn:beginn+dp)-tmm;
    for k=beginn:beginn+dp ,
      ntr(k)=trm;           - Mittelwert der Reaktor-
      ntm(k)=tmm;           - und Manteltemperatur
```

```
    end
  end
end
en=length(ntr);            - neue Zaehlvariable

zn=[ntr' ntm'];            - Eingangsvektor in die Identifikation
zeit2=zeit*60;
dt=mean(diff(zeit2));      - aequidistantes Abtastsignal [s]
ttotselec=struc(1,1,0:1:20); - Festlegung des VZ1-Gliedes mit Totzeit

modellwr=arxstruc(zn,zn,ttotselec); - Erstellen des Modelles
parwr=selstruc(modellwr,'AIC')      - Suchen der Parameter
modwr=arx(zn,parwr,[],dt);          - Ausgabe des Systemmodelles

a1wr=modwr(3,1);           - Modellparameter im diskontinuierlichen
b0wr=modwr(3,2);           - Zeitbereich
kwr=b0wr/(1+a1wr)   - kontinuierlicher Verstaerkungsfaktor
twr=-dt/log(-a1wr)  - kontinuierliches Nachstellzeit
ttotwr=parwr(3)*dt  - kontinuierliche Totzeit
```

Nach Anwendung dieses Algorithmus wurde die Reaktortemperatur mit der Manteltemperatur als Eingangsgröße und den ermittelten Systemparametern nachsimuliert. Die Abweichungen sind als relativer Fehler in der Tabelle enthalten. Die derart ermittelten Systemparameter für sind in Tabelle 7.3 festgehalten.
Für die Systeme MADAM-Wasser und MMA-Toluol wurde die Parameteridentifikation während der Polymerisation durchgeführt. Die Zeitkonstanten der Systeme werden nach Gleichung (4.35) in Wärmedurchgangsfaktoren umgerechnet und diese mit aus anderen Experimenten erhaltenen Werten in Tabelle 7.4 verglichen.

Inhalt	$f_{relativ}$	t_{system} [s]	K_{system}	t_{tot} [s]	VZ1-Modell des Programmes
Wasser	0.02	83.70	0.9995	2.0	0.0266/(s-0.9733)
PAS-Wasser	0.01	269.07	1.0002	4.0	0.0148/(s-0.9852)
MADAM-Wasser	0.54	10302	1.0116	0.0	0.0027/(s-0.9997)
Metylan-Wasser *	0.04	83.53	1.0000	0.0	0.0161/(s-0.9839)
Toluol	0.02	196.09	1.0002	0.0	0.0085/(s-0.9915)
PS-Toluol	0.15	1712.7	1.0013	4.0	0.0023/(s-0.9977)
MMA-Toluol *	0.06	2159.7	1.0013	2.0	0.0019/(s-0.9981)

Tabelle 7.3: Relativer Fehler der nachgerechneten Temperaturkurve zur experimentellen Kurve, Zeitkonstante des Systems und Verstärkungsfaktor aus der Parameteridentifikation, Totzeit des Systems und Übertragungsfunktion im Laplace-Bereich. *: während der Polymerisation aufgenommene Werte

Inhalt	$C_{p,Literatur}$ [J/K]	k_wA aus t_{system} [W/K]	k_wA [W/K]
Wasser	6534.82	78.07	64-68
PAS-Wasser	6120.21	22.75	21-28
MADAM-Wasser Polymerisation	6048.30	0.59	20-55
Metylan-Wasser	6093.03	72.94	46.48
Toluol	2343.23	11.95	34-35
PS-Toluol	2363.61	1.38	22
MMA-Toluol Polymerisation	2124.38	0.98	27-35

Tabelle 7.4: Literaturwert der Wärmekapazität des Systems, Wärmedurchgangsfaktor aus der Zeitkonstante des Systems mittels Parameteridentifikation nach Gleichung (4.35) und Wertebereich des Wärmedurchgangsfaktors aus anderen Experimenten.

Die Übereinstimmung der meisten Wärmedurchgangswerte ist mangelhaft obwohl beide an einem geregelten System ermittelt wurden. Die simplifizierende Anwendung eines Verzögerungsgliedes erster Ordnung für ein geregeltes System ist dabei ausschlaggebend. Es fällt auf, daß in Systemen höherer Viskosität der Reaktionsmasse (MADAM-Wasser und PS-Toluol) der Wiedergabefehler höher ist als in den anderen Systemen. Sämtliche der mit dem Laplace-Modell ermittelten Parametersätze zur Beschreibung des Systemes führen auf instabiles Verhalten, da die Polstellen

der Übertragungsfunktion positiv sind [81]. In der weiteren Behandlung sind diese Übertragungsfunktionen deshalb nicht weiter berücksichtigt worden.
Der PI-Kaskadenregler hat die Übertragungsfunktion

$$G_{regler}(s) = K \cdot K_{thermos} \cdot \frac{1 + t_i\, s}{t_i \cdot s} \tag{7.3}$$

Nach dem Regelungsschema in Abbildung 7.5 ergibt sich für den geschlossenen Kreis, d.h. für den Reaktor, den Thermostaten und den PI-Regler folgende Übertragungs-

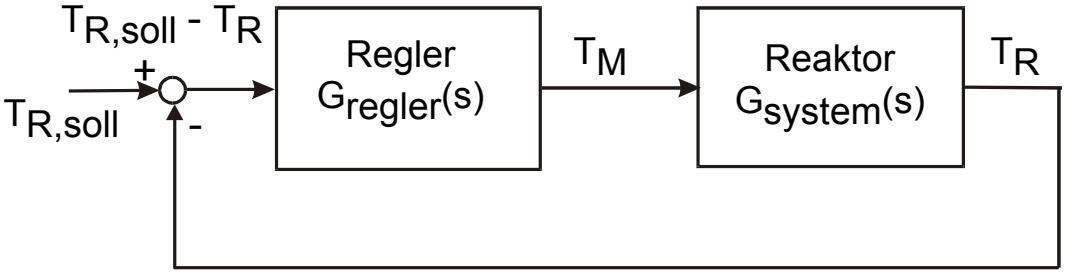


Abbildung 7.5: Schema eines geschlossenen Regelkreises mit Feedback-Regelung

funktion:

$$G_{geschlossen}(s) = \frac{T_R}{T_{R,soll}} = \frac{G_{regler}(s) \cdot G_{system}}{1 + G_{regler}(s) \cdot G_{system}} \tag{7.4}$$

Die Parameter der Übertragungsfunktion des Reglers werden derart gewählt, daß die Regelabweichung $T_{R,soll} - T_R$ so gering wie möglich ist, bei gleichzeitigem Verhindern größerer Ausschläge in der Reaktortemperatur während des Regelvorganges. Die Wahl der Reglerparameter ist damit nicht mehr frei. Um eine aperiodisch möglichst schnelle Regelung ohne zusätzliche Schwingungen zu erhalten, ergeben sich für die Regelparameter unter dem hier vorliegenden Fall der schwingenden Reaktorsolltemperatur folgende Bedingungen [81, 84]:

$$\begin{aligned} K_{regler} = K \cdot K_{thermos} &\approx \frac{0.35 \cdot t_{system}}{K_{system} \cdot t_{tot}} \\ t_i &\approx 1.2 \cdot t_{system} \end{aligned} \tag{7.5}$$

Laut Herstellerangaben (Peter Huber Kältemaschinen GmbH) weist der Thermostat ein VZ1-Verhalten auf. Der interne Parameter der Nachstellzeit ist mit $t_{thermos} = 5s$ jedoch klein genug, um gegenüber den Zeitkonstanten des Systems vernachlässigt werden zu können. Der Verstärkungsfaktor ist zu $K_{thermos} = 7$ gesetzt. Damit ergeben sich für die hier ausgewerteten Versuch folgende Werte:

Inhalt	t_i [s]	K_{regler}	K
Wasser	100.44	14.72	2.10
PAS-Wasser	322.88	23.54	3.36
MADAM-Wasser Polymerisation	12362	891.48	127.35
Metylan-Wasser	102.64	7.48	1.07
Toluol	235.31	17.16	2.45
PS-Toluol	2055.24	149.86	21.41
MMA-Toluol Polymerisation	2591.64	188.97	26.99

Tabelle 7.5: Aus Parameteridentifikationen am geregelten System berechnete Werte der Nachstellzeit des PI-Reglers, des Verstärkungsfaktors der Regelung und des Verstärkungsfaktors des PI-Reglers.

Die Werte t_i und K können direkt im Meßerfassungsalgorithmus von TESTPOINT eingegeben werden. Zum Vergleich sind Reglerparametern aufgeführt, bei denen im Betrieb eine konstante Schwingung beobachtet wurde:

Inhalt	K	t_i [s]
Wasser	2.0	450
	2.0	500
	2.0	900
	2.5	300
	2.5	500
MADAM-Wasser Polymerisation	2.0	550
	2.5	300
	2.5	500
	3.0	300
Metylan-Wasser	2.0	900
Toluol	2.0	900
PS-Toluol	2.0	900
MMA-Toluol Polymerisation	2.0	900
	2.5	900

Tabelle 7.6: Verstärkungsfaktor und Nachstellzeit des PI-Reglers, die sich in Experimenten als stabile Regelungen herausstellten.

Auffällig ist, daß in den Systemen höherer Viskosität der Reaktionsmasse (PS-Toluol) sowie während der Polymerisation (MADAM-Wasser, MMA-Toluol) offenbar keine adäquate Systemidentifikation durchgeführt werden kann. Die Werte der Regelparameter beider Tabellen müßten sich sonst entsprechen. Das bedeutet, daß zur Systemidentifikation Daten eines über einen längeren Zeitraum störungsfreien Betriebes vorliegen müssen. Außerdem sollte die Übertragungsgleichung (7.4) als Anpassungsfunktion genutzt werden, obwohl sich der Rechenaufwand dann um einiges vervielfacht.

Eine Abschätzung der Regelparameter kann mit Auswertung eines Sprungexperimentes erfolgen. Nach Gleichung (7.5) berechnen sich, aus der Zeitkonstante des Sprunges und des Verstärkungsfaktors des Systems Wasser, Werte der Regelparameter von $K \approx 1.9$ und $t_i \approx 200s$. Damit ist in den meisten Fällen die Nachstellzeit der Regelung zu hoch gewählt worden. Es stellt sich heraus, daß ein Verstärkungsfaktor von $K = 2.0$ adäquat ist. Der Algorithmus zur Parameteridentifikation kann auch auf Meßwerte eines Temperatursprunges angewendet werden. Hier ist aber auch eine einfachere Programmierung denkbar.
Es kann leicht, z.B. während des Aufheizens, während eines Temperatursprunges durch Eintrag einer elektrischen Heizleistung oder während eines Manteltemperatursprunges, eine Parameteridentifikation vorgenommen werden, die dann im Meßerfassungsprogramm eingegeben wird.

Wie schon in Abschnitt 6.8 behandelt, kann mit der bestimmten Zeitkonstante die Wärmekapazität ermittelt werden. Damit bietet sich bei der Anwendung der Temperaturschwingungskalorimetrie folgendes Vorgehen an:

- Erwärmen des Systems auf die gewünschte Temperatur.
- Ausschalten der Regelung und Aufgabe einer elektrischen Heizleistung und eines Manteltemperatursprunges auf das ungeregelte System.
- Durchführen einer Parameteridentifikation zur Ermittlung der Zeitkonstanten.
- Mittels der elektrischen Heizleistung, der aufgezeichneten Temperaturverläufe und der berechneten Zeitkonstanten wird die Wärmekapazität des Systems bestimmt. Ein Anfangswert für den Wärmedurchgangsfaktor wird berechnet.
- Mit der Zeitkonstanten wird die Nachstellzeit der Regelung und der Verstärkungsfaktor bestimmt.

- Die Schwingungsdauer wird größer als die ermittelte Zeitkonstante des Systems gewählt.
- Die Schwingungsamplitude wird zu 2.0 gewählt. Gegebenenfalls muß der Versuch wiederholt werden, wenn sich die Viskosität der Reaktionsmasse zu stark während des Versuches ändert.
- Die Einschwingzeit und die Initiatorzugabe wird, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, durchgeführt.

FAZIT:
Mit der Parameteridentifikation kann bei einem Temperatursprung oder bei einem Aufheizvorgang die Zeitkonstante des Systems bestimmt werden. Die Nachstellzeit und der Verstärkungsfaktor der Regelung können mit der Zeitkonstanten berechnet werden. Für die Schwingungsdauer läßt sich eine untere Grenze mittels der Zeitkonstanten angeben.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die Versuche wurden in einem vorhandenen doppelwandigen gekühlten Edelstahlreaktor ($2\,l$), der mit einem wendelartigen Rührer ausgestattet ist, durchgeführt. Die verwendeten Stoffsysteme waren Wasser, Toluol, in Wasser und Toluol gelöste Polymere (Polyacrylsäure, Metylan, Polystyrol) sowie zwei polymerisierende Systeme (MMA in Toluol, MADAM in Wasser).
Zur Datenauswertung ist der ursprüngliche Algorithmus dahingehend modifiziert worden, daß auf Näherungen und zeitliche Verschiebungen der Temperaturen gegeneinander verzichtet wurde, da sich mathematische Artefakte zeigten. Die Basislinie wurde während der Versuche auf einen konstanten Wert vor und nach Initiatorzugabe gesetzt, da bei variabler Darstellung des Wärmeverluststromes größere Wiedergabefehler der Wärmemengen auftraten. Der im bisherigen Algorithmus verwendete on-line Umsatz wird für erste Schätzungen empfohlen, da die gesamte freiwerdende Wärmemenge vor der Versuchsdurchführung bekannt sein muß. Für eine genauere Auswertung empfiehlt sich die Umsatzermittlung nach dem Versuch mit der tatsächlich freigesetzten Wärmemenge.
Reaktionsvolumina von etwa $1.5\,l$ stellten sich im hier verwendeten Kalorimeter als optimal heraus.

Zur Fragestellung der Wiedergabegenauigkeit der eingetragenen Wärmemengen wurden Langzeitversuche zur Ermittlung des Grundrauschens und Versuche mit Eintrag elektrischer Heizleistungen unterschiedlicher Größe durchgeführt.
Die Langzeitversuche wurden bei Schwingungsdauern von $2min$ und $8min$ in Wasser durchgeführt. Es zeigte sich, daß bei einer Schwingungsdauer von $8min$ die Instabilitäten der Temperaturschwingungen zunahm. Zusätzlich war die Wiedergabe der langzeitig eingetragenen Heizleistungen schlechter, obwohl das Grundrauschen niedriger war.

In den durchgeführten Versuchen zeigte sich, daß die Wiedergabegenauigkeit der Wärmemenge, bei Einträgen elektrischer Heizleistungen über einen Zeitraum von $20min$, unabhängig von der Schwingungsdauer ist. Es ergaben sich Abhängigkeiten der Wiedergabegenauigkeit von der Viskosität der Reaktionsmasse, der Höhe des eingetragenen Wärmestromes und der Dauer des Wärmeeintrages.
So sinkt mit steigender Viskosität der Reaktionsmasse die Wiedergabegenauigkeit der Wärmeströme. Bei Viskositäten der Reaktionsmasse bis $1mPas$ beträgt der Wiedergabefehler 10% und bei Viskositäten der Reaktionsmasse über $20mPas$ 20%.
Bei Wärmeströmen unterschiedlicher Höhe zeigte sich, daß Einträge bis zu $12.67\,W/l$ mit Fehlern geringer als 10% behaftet sind, wobei schon geringe Wärmeströme ab $0.46\,W/l$ wiedergegeben werden können. Mit steigender Höhe des Wärmestromes steigt der Fehler der Wärmemengenwiedergabe. So beträgt der Fehler der Wärmemengenwiedergabe 25%, wenn ein Wärmestrom von $66.2\,W/l$ eingetragen wird.
Je länger ein konstanter Wärmestrom in das System eingetragen wird, desto besser ist die Wiedergabegenauigkeit der Wärmemenge. Die Zeitdauer des Eintrages, um einen geringen Wiedergabefehler zu erhalten, ist länger je höher die Viskosität der Reaktionsmasse oder die Zeitkonstante des Systems ist. So ist der Wiedergabefehler der Wärmemenge bei Viskositäten der Reaktionsmasse bis $1mPas$ kleiner als 15%, wenn Wärmeströme von $18.8\,W$ länger als 2 Schwingungsdauern eingetragen werden. Bei Viskositäten der Reaktionsmasse größer als $20mPas$ ist der Wiedergabefehler kleiner als 15% wenn Wärmeströme von $18.8\,W$ länger als 8 Schwingungsdauern eingetragen werden.
Um die Genauigkeit der Wärmemengenwiedergabe zu erhöhen sollten kleine Schwingungsdauern gewählt werden.

Bei der Untersuchung der Reproduzierbarkeit voneinander unabhängiger Messungen stellte sich heraus, daß diese gut ist.
So wurden beim viermaligen Wiederholen der Polymerisation von MMA in Toluol bei $60\,^{\circ}C$, einer Schwingungsdauer von $4min$ und einer gewählten Amplitude von 2.0 nahezu deckungsgleiche Wärmeströme erzeugt. Die chemischen Wärmemengen berechneten sich zu $44083J/mol$, $40607J/mol$, $41347J/mol$ und $48949J/mol$ gegenüber einem Literaturwert von $57kJ/mol \pm 0.5kJ/mol$. Das entspricht einem durchschnittlichen relativen Fehler von etwa 23% ohne Korrekturterm und bei 18% mit Verwendung des Korrekturterms. Die Lösungspolymerisation wurde zu einem chemischen Umsatz von mindestens 93% auspolymerisiert. Da das MMA nicht 100% rein war, kann es durch Verschmutzungseffekte zu einem unvollständigen chemischen Umsatz kommen. Der Fehler in der Wiedergabe der chemischen Wärmemenge ist

dementsprechend groß, obwohl sich die Verwertung des Korrekturtermes als vorteilhaft erweist.
Der relative Fehler bei Berechnung der Reaktionsenthalpien der Polymerisation von MADAM in Wasser wird bei Verwendung des Korrekturterms größer.

Die zeitliche Wiedergabegenauigkeit der Wärmeströme sinkt mit steigender Schwingungsdauer. So können Vor- und Nachwirkungen von einer halben Schwingungsdauer beobachtet werden, wenn eine zeitlich definierte elektrische Heizleistung eingetragen wird. Diese Vor- und Nachwirkung äußert sich darin, daß die Berechnung einen Wärmestrom detektiert, obwohl kein Eintrag stattfand. Da in realen Reaktionssystemen die Information des Einsetzens eines Wärmestromes meist nicht vorhanden ist, kann eine definierte Fehlerunterdrückung in dieser Hinsicht nicht stattfinden. Deshalb ist zur zeitlich besseren Wiedergabe der Wärmeströme die Wahl einer geringen Schwingungsdauer empfehlenswert.

Das bedeutet, daß die Schwingungsdauer zum Erreichen einer guten Dynamik und einer guten Wiedergabegenauigkeit der Wärmeströme möglichst niedrig gewählt werden sollte. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Schwingungsdauer größer ist als die Zeitkonstante des verwendeten Systems.

Die individuelle Zeitkonstante eines Systems muß vor jedem Versuch mit Hilfe eines Temperatursprunges der Manteltemperatur ermittelt werden.
Mit dem Wert der Zeitkonstanten können direkt die Regelparameter, also die Nachstellzeit und der Verstärkungsfaktor, für das jeweilige System bestimmt werden.
Die Durchführung eines Versuches mit einem elektrischen Heizleistungssprung, kann dazu genutzt werden, die Wärmekapazität des Systems mit der bereits bekannten Zeitkonstanten zu berechnen.

Durch dieses Vorgehen ist es möglich, vor der Durchführung eines Versuches die Regelparameter, die Schwingungsparameter und den Wert der Wärmekapazität zu bestimmen.

Der am Anfang dieser Arbeit zur Verfügung stehende Auswertungsalgorithmus wurde hinsichtlich seiner Temperaturauswertung optimiert. Die Betrachtung des Wärmedurchgangsfaktors als eine reelle Zahl wurde überführt in eine Interpretation als komplexe Zahl:

$$k_w A_{comp} = \frac{-\omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot \delta T_M \cdot \sin\varphi + i \cdot \omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot (\delta T_M \cdot \cos\varphi - \delta T_R)}{\delta T_M^2 - 2 \cdot \delta T_R \cdot \delta T_M \cdot \cos\varphi + \delta T_R^2}$$

Die Darstellung als komplexe Zahl ermöglichte bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen eine bessere Wiedergabe der Wärmemengen. Der Wärmestrom erhält bei seiner Berechnung mit einem komplexen Wärmedurchgangsfaktor ebenfalls einen komplexen Wert. Der für die Auswertung maxgebliche Wert ist der Betrag des komplexen Wärmestromwertes, so daß sowohl der Realteil als auch der Imaginärteil in die Auswertung mit einfließen.
Durch die Modifikation der Temperaturauswertung sind auswertungsbedingte Störungen minimiert worden. Der Wiedergabefehler ließ sich durch diese Modifikationen verringern.
Als besonders stabil erwies sich der neue Algorithmus bei einer Polymerisation von MADAM in Wasser, bei der erhebliche Schwingungsstörungen bei Reaktionsstart auftraten. Nach dem vorherigen Algorithmus konnte dieser Versuch nicht ausgewertet werden.

Weiterführende Untersuchungen:
Eine weitere Entwicklung der Temperaturschwingungsauswertung und der Methode ist wichtig, da sie mit immer weiter reduzierbaren Fehlern eine genaue Wärmemengen- und Wärmestrombestimmung für Polyreaktionen ermöglichen kann.
So sind Anstrengungen nötig, um die Wahl der Regel- und Schwingungsparameter leichter zu gestalten. Der Einfluß der Regelparameter auf den Wärmedurchgangsfaktor muß näher untersucht und gegebenenfalls rechnerisch quantifiziert werden. So zeigte sich, daß die Regelparameter auf den zeitlichen Verlauf der Wärmeströme einen erheblichen Einfluß haben, der bisher nicht quantifiziert werden kann.

Kapitel 9

Anhang

9.1 Abkürzungen und Formelzeichen

a	$[\frac{m^2}{s}]$	Temperaturleitzahl
$a_{basis},\ b_{basis}$		Parameter der empirischen Basislinie nach der Fourier-Entwicklung
A	$[m^2]$	thermostatisierte Fläche
ADVN		2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valeronitril)
AIBA		2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid
ampl		Amplitude der Reaktorsolltemperatur
$a_0,\ a_1,\ b_1$		Parameter der Fourier Entwicklung
$a_{0,R},\ a_{0,M}$	[°C]	Mittelwerte der Reaktor- und Manteltemperatur
c	$[\frac{g}{cm^3}]$	spezifische Konzentration
c,m,n		Konstanten der Nusselt Beziehung
c_{AgNO}	$[\frac{mol}{l}]$	molare Konzentration der Silbernitratlösung
c_p	$[\frac{J}{kgK}]$	spezifische Wärmekapazität des Systems
C_p	$[\frac{J}{K}]$	Wärmekapazität des Systems
$C_{p,einbauten}$	$[\frac{J}{K}]$	Wärmekapazität der Einbauten
$C_{p,exp}$	$[\frac{J}{K}]$	experimentell ermittelte Wärmekapazität des Systems
$C_{p,Heizstab}$	$[\frac{J}{K}]$	Wärmekapazität des Heizstabes
$C_{p,Literatur}$	$[\frac{J}{K}]$	Literaturwert der Wärmekapazität des Systems
$c_{p,M}$	$[\frac{J}{kgK}]$	spezifische Wärmekapazität des Kühlmediums
$C_{p,M}$	$[\frac{J}{K}]$	Wärmekapazität des Kühlmediums
$c_{p,madam}$	$[\frac{J}{kgK}]$	spezifische Wärmekapazität von MADAM
$c_{p,mma}$	$[\frac{J}{kgK}]$	spezifische Wärmekapazität von MMA
$c_{p,pmma}$	$[\frac{J}{kgK}]$	spezifische Wärmekapazität von PMMA
$C_{p,Ruehrer}$	$[\frac{J}{K}]$	Wärmekapazität des Rührers

$C_{p,Thermofuehler}$	$[\frac{J}{K}]$	Wärmekapazität des Widerstandsthermometers
$c_{p,toluol}$	$[\frac{J}{kgK}]$	spezifische Wärmekapazität von Toluol
$c_{p,w}$	$[\frac{J}{kgK}]$	spezifische Wärmekapazität der Reaktorwand
$c_{p,wasser}$	$[\frac{J}{kgK}]$	spezifische Wärmekapazität von Wasser
$C_{p,\sum}$	$[\frac{J}{K}]$	Summe der Wärmekapazitäten
$c_{p,20°C}$	$[\frac{J}{kgK}]$	spezifische Wärmekapazität bei 20 °C
C_W	$[\frac{J}{K}]$	Wärmekapazität der Wand
d	[m]	Durchmesser des Rührers
D_a	[m]	Außendurchmesser des Reaktors
DADMAC		Diallyldimethylammoniumchlorid
D_i	[m]	Innendurchmesser des Reaktors
DSC		Differenzkalorimetrie
E	$[\frac{J}{mol}]$	Aktivierungsenergie
F	[s]	Korrekturterm aus dem modifizierten Wilson-Plot
F_{TSK}	[s]	Korrekturterm mit Werten der TSK
F_{WF}	[s]	Korrekturterm mit Werten der WF
f(t)	[°C]	Darstellung der Temperaturschwingung mit der Fourier Entwicklung
FIA		Fluß-Injektions-Analyse
$f_{relativ}$		relativer Fehler
$f_{relativ,F}$		relativer Fehler mit F
FTIR		mobile Infrarotsonde
funktion		Testfunktion für die Fourier Entwicklung
g(t)		Übertragungsfunktion im Zeitbereich
G(s)		Übertragungsfunktion im Laplace-Bereich bzw. im Bildbereich
$G_{geschlossen}(s)$		Übertragungsfunktion des geschlossenen Regelkreises
$G_{Regler}(s)$		Übertragungsfunktion des Reglers im offenen Kreis
$G_{System}(s)$		Übertragungsfunktion des Systems im offenen Kreis
h	[m]	Eintauchtiefe der Einbauten im Reaktor
H	[m]	Höhe der beheizbaren Fläche des Reaktors
H(t)		Apparatefunktion des Reaktors
i		imaginäre Einheit
I	[A]	Stromstärke
Int1	[Ks]	Temperaturintegral mit dem gesamtem Temperaturmittelwert

Int2	[Ks]	Temperaturintegral mit dem periodenbezogenen Temperaturmittelwert
k	[s]	Verschiebungsterm für die Temperaturen
$K,\ K_1,\ K_2,\ K_3$		Verstärkungsfaktoren der Regelung
$\frac{1}{K}$	$[\frac{K}{W}]$	Empfindlichkeit
K_{regler}		Verstärkungsfaktor des PI-Kaskadenreglers
K_{system}		Verstärkungsfaktor des Systems
$K_{thermos}$		Verstärkungsfaktor des Thermostaten
k_w	$[\frac{W}{m^2K}]$	Wärmedurchgangszahl
$k_{w,TSK}$	$[\frac{W}{m^2K}]$	Wärmedurchgangszahl mit der Temperaturschwingungskalorimetrie bestimmt
$k_{w,WF}$	$[\frac{W}{m^2K}]$	Wärmedurchgangszahl mit der Wärmeflußkalorimetrie bestimmt
k_wA	$[\frac{W}{K}]$	Wärmedurchgangsfaktor
k_wA_{ampl}	$[\frac{W}{K}]$	Wärmedurchgangsfaktor mit Fourier-Analyse und dem Amplitudenverhältnis
$(k_wA)_B$	$[\frac{W}{K}]$	Wärmedurchgangsfaktor vom Ballastgefäß zum Mantelraum
k_wA_{comp}	$[\frac{W}{K}]$	komplexer Wärmedurchgangsfaktor
$(k_wA)_{el}$	$[\frac{W}{K}]$	Wärmedurchgangsfaktor vom Heizstab zum Reaktorinnenraum
k_wA_F	$[\frac{W}{K}]$	Wärmedurchgangsfaktor mit Korrekturterm
$(k_wA)_R$	$[\frac{W}{K}]$	Wärmedurchgangsfaktor vom Reaktorinnenraum zum Ballastgefäß
$(k_wA)_{TSK}$	$[\frac{W}{K}]$	mit der Temperaturschwingungskalorimetrie bestimmter Wärmedurchgangsfaktor
$k_wA_{TSK,a}$	$[\frac{W}{K}]$	Wärmedurchgangsfaktor der TSK vor der Polymerisation
$k_wA_{TSK,e}$	$[\frac{W}{K}]$	Wärmedurchgangsfaktor der TSK nach der Polymerisation
$k_wA_{TSK,F,a}$	$[\frac{W}{K}]$	Wärmedurchgangsfaktor der TSK mit F vor der Polymerisation
$k_wA_{TSK,F,e}$	$[\frac{W}{K}]$	Wärmedurchgangsfaktor der TSK mit F nach der Polymerisation
$(k_wA)_{Verlust}$	$[\frac{W}{K}]$	Wärmedurchgangsfaktor vom Reaktor an die Umgebung
$(k_wA)_{WF}$	$[\frac{W}{K}]$	mit der Wärmeflußkalorimetrie bestimmter Wärmedurchgangsfaktor

$(k_wA)_{WF,a}$	$[\frac{W}{K}]$	mit der Wärmeflußkalorimetrie bestimmter Wärmedurchgangsfaktor vor der Polymerisation
$(k_wA)_{WF,e}$	$[\frac{W}{K}]$	mit der Wärmeflußkalorimetrie bestimmter Wärmedurchgangsfaktor nach der Polymerisation
l	[m]	Wanddicke des Reaktors
l_{grenz}	[m]	Grenzschichtdicke
m_w	[kg]	Masse der Wand
M	$[\frac{g}{mol}]$	Molmasse
$\dot{m}$	$[\frac{kg}{s}]$	Massenstrom
M_{ADVN}	$[\frac{g}{mol}]$	Molmasse von ADVN
MADAM		Methacryloyl-oxyethyl-trimethyl-ammonium-chlorid
M_{AIBA}	$[\frac{g}{mol}]$	Molmasse von AIBA
M_d	[Ncm]	Drehmoment
$M_{d,mess}$	[Ncm]	gemessenes Drehmoment
$M_{d,reib}$	[Ncm]	Reibdrehmoment des Drehmomentaufnehmers
MDSC		temperaturmodellierte dynamische Differenzkalorimetrie
$M_{d,0}$	[Ncm]	Nulldrehmoment
$M_{d,1}$	[Ncm]	Anfangsdrehmoment
$\dot{m}_M$	$[\frac{kg}{s}]$	Massenstrom des Kühlmediums
MMA		Methylmethacrylat
M_{MADAM}	$[\frac{g}{mol}]$	Molmasse von MADAM
M_{MMA}	$[\frac{g}{mol}]$	Molmasse des MMA
M(s)		Übertragungsfunktion des Mantelraumes
M_{Toluol}	$[\frac{g}{mol}]$	Molmasse des Toluols
M_w	$[\frac{g}{mol}]$	Gewichtsmoment der Molmassenverteilung
M_{Wasser}	$[\frac{g}{mol}]$	Molmasse des Wassers
n_0	[mol]	Molzahl am Anfang der Polyreaktion
N	$[\frac{1}{s}]$	Drehzahl des Rührers
Nu_{mittel}		mittlere Nusselt-Zahl
PAS		Polyacrylsäure
P_{el}	[W]	elektrische Heizleistung
$P_{el,Thermostat}$	[W]	elektrische Heizleistung des Thermostaten
periode	[min]	Schwingungsdauer der Temperaturschwingungen
PMMA		Polymethylmethacrylat

Pr		Prandtl-Zahl
Pr_w		Prandtl-Zahl der Wand
P_{ruehr}	[W]	durch den Rührer eingetragene Leistung
$\bar{P}_{ruehr}$	[W]	Gleichanteil der Rührerleistung
$\tilde{P}_{ruehr}$	[W]	Wechselanteil der Rührerleistung
$P_{ruehr,B}$	[W]	im Ballastgefäß eingetragene Rührerleistung
$P_{ruehr,R}$	[W]	im Reaktorgefäß eingetragene Rührerleistung
PS		Polystyrol
punkte		Zahl der Meßpunkte einer Schwingungsdauer
P_0	[W]	konstanter Teil der Rührerleistung
$\dot{Q}_{akku}$	[W]	akkumulativer Wärmestrom
$\dot{Q}_{basis}$	[W]	Basislinie
$\dot{Q}_{basis,a}$	[W]	Basislinie vor der Polymerisation
$\dot{Q}_{basis,e}$	[W]	Basislinie nach der Polymerisation
Q_{chem}	[Ws]	chemische Wärmemenge
$\dot{Q}_{chem}$	[W]	chemischer Wärmestrom
$Q_{chem,mess}$	[Ws]	aus Messungen bestimmte chemische Wärmemenge
Q_{el}	[Ws]	durch elektrische Heizleistung eingetragene Wärmemenge
$Q_{el,mess}$	[Ws]	aus Messungen bestimmte elektrische Wärmemenge
$Q_{el,mess,F}$	[Ws]	aus Messungen bestimmte elektrische Wärmemenge mit F
$\dot{Q}_{kond}$	[W]	konduktiver Wärmestrom
Q_{mess}	[Ws]	aus Messungen bestimmte Wärmemenge
$Q_{mess,ampl}$	[Ws]	aus Messungen bestimmte Wärmemenge mit Fourier-Analyse und dem Amplitudenverhältnis
$Q_{mess,comp}$	[Ws]	aus Messungen bestimmte komplexe Wärmemenge
$Q_{mess,F}$	[Ws]	aus Messungen bestimmte Wärmemenge mit F
$Q_{mess,\lvert k_w A_{comp}\rvert}$	[Ws]	mit $\lvert k_w A_{com}\rvert$ bestimmte Wärmemenge
$Q_{mess,\varphi}$	[Ws]	aus Messungen bestimmte Wärmemenge mit Fourier-Analyse und der Phasenwinkeldifferenz
$\dot{Q}_{mess}$	[W]	aus Messungen bestimmter Wärmestrom
$\dot{Q}_{Verlust}$	[W]	Verlustwärmestrom
$\bar{\dot{Q}}_{Verlust}$	[W]	Gleichanteil des Verlustwärmestromes
$\tilde{\dot{Q}}_{Verlust}$	[W]	Wechselanteil des Verlustwärmestromes
$\dot{Q}_{wahr}$	[W]	wahrer Wert des Wärmestromes
r	$[\frac{mol}{s}]$	Reaktionsgeschwindigkeit

R	[-]	Widerstand
$\mathcal{R}$	$[8.314\frac{J}{molK}]$	ideale Gaskonstante
Re		Reynolds-Zahl
R(s)		Übertragungsfunktion des Reaktorraumes
r_{brutto}	$[\frac{mol}{s}]$	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit
s		Variable im Frequenzbereich
$s_{0,1},\ s_{0,2},\ s_{0,3}$		Polstellen der Übertragungsfunktion
t	[s]	Zeit
T	[°C]	Temperatur
$\bar{T}$	[°C]	Gleichanteil der Temperatur
$\tilde{T}$	[°C]	Wechselanteil der Temperatur
T_B	[°C]	Temperatur des Ballastgefäßes
$t_{eintrag}$	[s]	Eintragsdauer der Heizleistung
$T_{Heizstab}$	[°C]	Temperatur des Heizstabes
t_i	[s]	Nachstellzeit der Regelung
T_M	[°C]	Temperatur des Mantelraumes
$\bar{T}_M$	[°C]	Gleichanteil der Manteltemperatur
$\tilde{T}_M$	[°C]	Wechselanteil der Manteltemperatur
$T_{M,aus}$	[°C]	Mantelaustrittstemperatur des Kühlmediums
$T_{M,basis}$	[°C]	Manteltemperatur ohne Eintrag von Wärmeströmen
TMDSC		temperaturmodellierte dynamische Differenzkalorimetrie
$T_{M,ein}$	[°C]	Manteleintrittstemperatur des Kühlmediums
T_{mess}	[°C]	gemessene Temperatur
$T_{M,heiz}$	[°C]	Manteltemperatur bei Eintrag von Wärmeströmen
$T_{M,soll}$	[°C]	Mantelsolltemperatur
T_R	[°C]	Temperatur des Reaktorraumes
$\bar{T}_R$	[°C]	Gleichanteil der Reaktortemperatur
$\tilde{T}_R$	[°C]	Wechselanteil der Reaktortemperatur
$T_{R,basis}$	[°C]	Reaktortemperatur ohne Eintrag von Wärmeströmen
$T_{R,heiz}$	[°C]	Reaktortemperatur bei Eintrag von Wärmeströmen
$T_{R,soll}$	[°C]	Reaktorsolltemperatur
$T_{R,1}$	[°C]	Reaktortemperatur zum Zeitpunkt t_1
$T_{R,2}$	[°C]	Reaktortemperatur zum Zeitpunkt $t_2 > t_1$
TSK		Temperaturschwingungskalorimetrie

t_{system}	[s]	Nachstellzeit des Systems
t_{tot}	[s]	Totzeit des Systems
$T_{Umgebung}$	[°C]	Umgebungstemperatur
T_w	[°C]	Temperatur der Reaktorwand
$T_{w,M}$	[°C]	mantelseitige Temperatur der Reaktorwand
$T_{w,R}$	[°C]	reaktorseitige Temperatur der Reaktorwand
t_1	[s]	Zeitpunkt '1'
t_2	[s]	Zeitpunkt '2' mit $t_2 > t_1$
U	[V]	Spannung
$u_c,\ u_s$		Parameter der Fourier-Entwicklung
V	[l]	Volumen
V_{AgNO}	[l]	Silbernitratvolumen
V_p	[l]	Probenvolumen bei der Titration
V_R	[l]	Reaktionsvolumen
WF		Wärmeflußkalorimetrie
W(s)		Übertragungsfunktion der Reaktorwand
x,y		Variablen
X		Umsatz
X_{chem}		chemischer Umsatz
X_{ende}		Endumsatz
X_{th}		thermischer Umsatz
$X(t_1)$		Umsatz zum Zeitpunkt t_1
$X(t_2)$		Umsatz zum Zeitpunkt $t_2 > t_1$
α_M	$[\frac{W}{m^2K}]$	Wärmeübergangszahl des Mantelraumes
α_R	$[\frac{W}{m^2K}]$	Wärmeübergangszahl des Reaktorraumes
$\alpha_{R,PAS}$	$[\frac{W}{m^2K}]$	Wärmeübergangszahl des Reaktorraumes mit Polyacrylsäure als Inhalt
$\alpha_{R,wasser}$	$[\frac{W}{m^2K}]$	Wärmeübergangszahl des Reaktorraumes mit Wasser als Inhalt
β		Carloff's Parameter (Phasenverschiebung)
δ	[m]	Durchflußbreite des Mantelraumes
$\delta\dot{Q}$	[W]	statistisches Rauschen des Wärmestromes
δT	[°C]	Amplitude der Temperaturschwingungen
δT_M	[°C]	Amplitude der Manteltemperatur
$\delta T_{M,a}$	[°C]	Amplitude der Manteltemperatur vor der Polymerisation
$\delta T_{M,e}$	[°C]	Amplitude der Manteltemperatur nach der Polymerisation

$\delta\bar{T}_M$	[°C]	mittlere Amplitude der Manteltemperatur
δT_R	[°C]	Amplitude der Reaktortemperatur
$\delta T_{R,a}$	[°C]	Amplitude der Reaktortemperatur vor der Polymerisation
$\delta T_{R,e}$	[°C]	Amplitude der Reaktortemperatur nach der Polymerisation
$\delta\bar{T}_R$	[°C]	mittlere Amplitude der Reaktortemperatur
$\delta\dot{Q}$	[W]	stochastische Schwankungen des Wärmestromes
$-\Delta H_R$	$[\frac{J}{mol}]$	Reaktionsenthalpie
$-\Delta H_{R,brutto}$	$[\frac{J}{mol}]$	Bruttoreaktionsenthalpie
$-\Delta H_{R,f}$	$[\frac{J}{mol}]$	Bruttoreaktionsenthalpie mit F
$-\Delta H_{R,literatur}$	$[\frac{J}{mol}]$	Literaturwert der Reaktionsenthalpie
$-\Delta H_{R,mess}$	$[\frac{J}{mol}]$	aus Messungen bestimmte Reaktionsenthalpie
$-\Delta H_{R,mess,ampl}$	$[\frac{J}{mol}]$	aus Messungen mit Amplitude bestimmte Reaktionsenthalpie
$-\Delta H_{R,mess,F}$	$[\frac{J}{mol}]$	aus Messungen bestimmte Reaktionsenthalpie mit F
$-\Delta H_{R,mess,\varphi}$	$[\frac{J}{mol}]$	aus Messungen mit Phasenwinkeldifferenz bestimmte Reaktionsenthalpie
Δt	[4s]	äquidistante Abtastzeit der Meßsignale
ΔT_{ad}	[°C]	adiabatische Temperaturerhöhung
ΔT_{max}	[°C]	maximale Temperaturerhöhung
ϵ		Volumenkontraktion während der Polymerisation
η	[Pas]	dynamische Viskosität
η_0	[Pas]	Ruhescherviskosität
$\Theta_0,\ \Theta_1,\ \Theta_2,\ \Theta_3$		Parameter der Übertragungsfunktion des Systems
λ	$[\frac{W}{mK}]$	Wärmeleitzahl
λ_w	$[\frac{W}{mK}]$	Wärmeleitzahl der Wand
ν	$[\frac{m^2}{s}]$	kinematische Viskosität
ρ	$[\frac{kg}{m^3}]$	Dichte
ρ_{Toluol}	$[\frac{kg}{m^3}]$	Dichte von Toluol
ρ_w	$[\frac{kg}{m^3}]$	Dichte der Wand
ρ_{Wasser}	$[\frac{kg}{m^3}]$	Dichte von Wasser
τ	[s]	Totzeit
τ_{const}	[s]	konstanter Anteil der Zeitkonstanten des Systems
τ_{mantel}	[s]	Zeitkonstante des Mantelraumes
τ_{PT}	[s]	Ansprechzeit des Widerstandsthermometers

$\tau_{reaktor}$	[s]	Zeitkonstante des Reaktorraumes
$\tau_{response}$	[s]	Ansprechzeit des Mantelraumes auf Änderungen im Reaktorraum
τ_{system}	[s]	Zeitkonstante des Systems
τ_w	[s]	Zeitkonstante der Wand
$\tau_{w,lam}$	[s]	Zeitkonstante der Wand unter Berücksichtigung laminarer Grenzschichten
τ_3	[s]	Summe der Terme $\tau_{reaktor}$, τ_w und τ_{mantel}
$\tau_{\sum}$	[s]	Summe der Terme τ_{system} und τ_{const}
Φ,c		Wilson Parameter
Φ-Faktor		Maß für die Inertheit eines Kalorimeters
φ		Phasenverschiebung
φ_M		Phasenverschiebung der Manteltemperatur
φ_R		Phasenverschiebung der Reaktortemperatur
ω	$[\frac{1}{min}]$	Kreisfrequenz

9.2 Bilder und Herleitungen

9.2.1 Temperaturverläufe

Die mittels Temperaturzerlegung ausgewerteten Temperaturschwingungen der Reaktortemperatur und der mittleren Manteltemperatur werden über die Zeit dargestellt.
Die in Abschnitt 4.4 diskutierten Versuche zeigen folgende Temperaturverläufe:

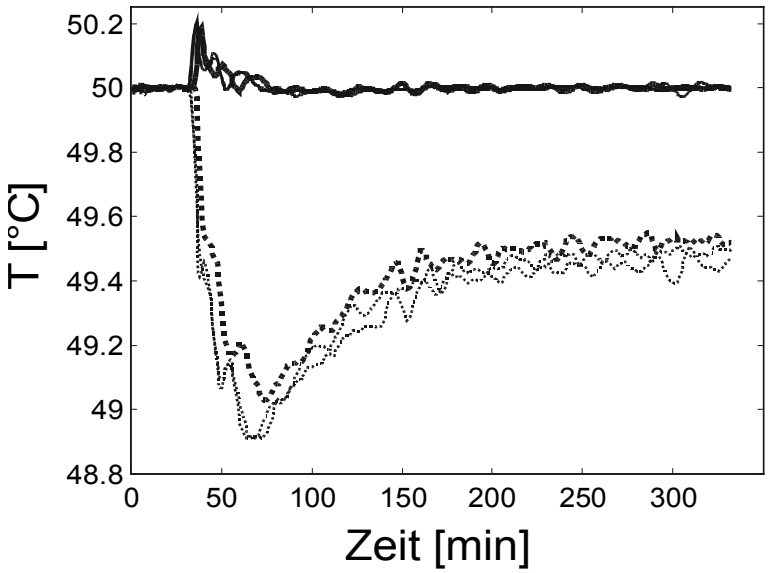


Abbildung 9.1: Mittlere Temperaturen des Reaktor- und Mantelraumes dreier gleicher Lösungspolymerisationen von MADAM in Wasser nach Rezeptur II bei einer Temperatur von 50 $^{\circ}C$ in einem Reaktionsvolumen von 1.52l. Regelparameter: $periode = 3min$, $ampl = 3.0$, $t_i = 300s$, $K = 2.5$. Die durchgehende Linie bezeichnet die Reaktortemperatur die gestrichelte Linie die Manteltemperatur; Versuch 2 ist durch dickere Linien gekennzeichnet.

Die Temperaturverläufe der in Abschnitt 4.5 gezeigten Versuche sind in folgenden beiden Bildern dargestellt:

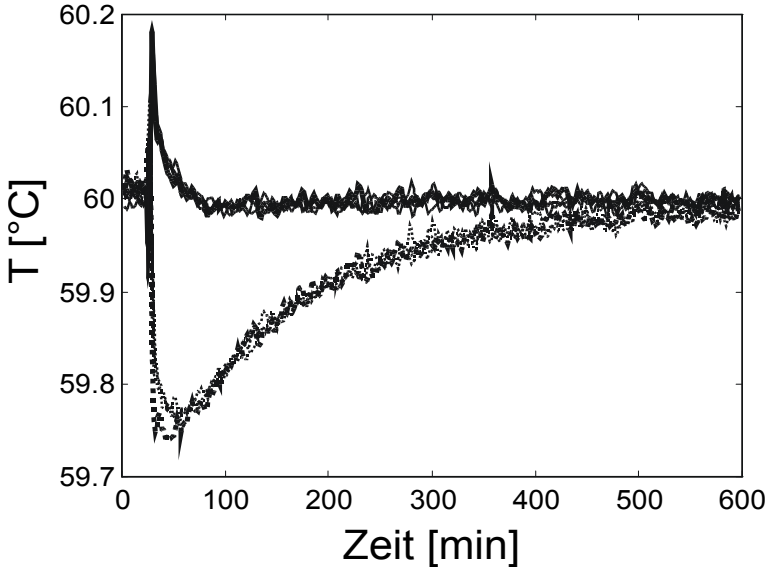


Abbildung 9.2: Mittlere Temperaturen des Reaktor- und Mantelraumes von 4 Versuchen gleichen Ansatzes einer Lösungspolymerisation von MMA in Toluol. $T = 60\,^{\circ}C$, $N = 160/min$, $V = 1.5l$, $periode = 4min$, $ampl = 2.0$, $K = 2.0$, $t_i = 900s$ Die durchgehende Linie bezeichnet die Reaktortemperatur die gestrichelte Linie die Manteltemperatur; Versuch 2 ist durch dickere Linien gekennzeichnet.

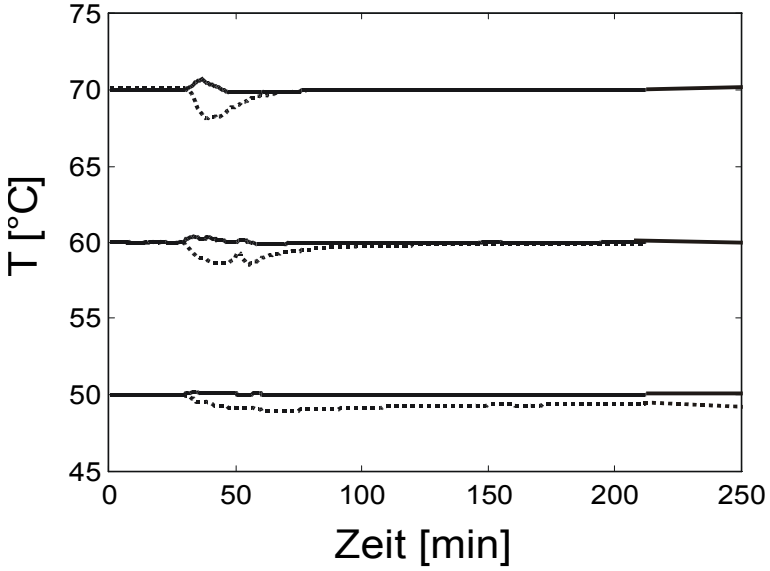


Abbildung 9.3: Mittlere Temperaturen des Reaktor- und Mantelraumes dreier Polymerisationen von MADAM in Wasser bei $T = 70\,^{\circ}C$, $T = 60\,^{\circ}C$ und $T = 50\,^{\circ}C$ nach Rezeptur II.

$N = 160/min$, $V = 1.5l$, $periode = 6min$, $ampl = 2.0$, $K = 2.5$, $t_i = 500s$ Die durchgehende Linie bezeichnet die Reaktortemperatur die gestrichelte Linie die Manteltemperatur; Versuch 2 ist durch dickere Linien gekennzeichnet.

9.2.2 Ermittlung der Reynoldszahl

Laut einer vorliegenden Rührleistungscharakteristik dieses Aufbaus in [5] ist bei einer Reynoldszahl größer als 1000 der turbulente Bereich eingestellt. Bei Reynoldszahlen kleiner als 400 kann von laminaren Strömungsverhältnissen ausgegangen werden. Zwischen dem laminaren und dem turbulenten Strömungsbereich befindet sich das System in einem Übergangsstadium.
Die Reynoldszahl berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$Re = \frac{N \cdot d^2 \cdot \rho}{\eta}$$

Für die in Abschnitt 3.2.5 beschriebenen reaktiven Systeme ergeben sich unter Berücksichtigung der jeweiligen Viskositäten folgende Reynoldszahlen:

Reaktorinhalt	Dichte bei 20 ˚C $[kg/m^3]$	Viskosität [Pas]	Drehzahl [1/min]	Reynoldszahl
Wasser	998.3	0.001*	30	4043
			60	8086
			90	12130
			120	16172
			160	21563
			220	29649
Metylan in Wasser	998.3	0.008	60	92
		0.006	90	197
		0.004	120	376
		0.004	160	537
		0.003	220	847
Polyacrylsäure in Wasser	1017.2	0.006	60	140
		0.006	90	200
		0.006	120	287
		0.006	160	365
		0.006	220	480
Toluol	867.0	0.00526*	30	6676
			60	13351
			90	20027
			120	26702
			160	35603
			220	48954

Reaktorinhalt	Dichte bei 20 °C $[kg/m^3]$	Viskosität [Pas]	Drehzahl [1/min]	Reynoldszahl
Polystyrol in Toluol	867.0	0.024*	30	145
			60	290
			90	435
			120	580
			160	773
			220	1063

Tabelle 9.1: Dichten aus Literaturwerten, Viskositäten aus Literaturwerten * und Messungen, Drehzahlen, sowie Reynoldszahlen für nichtreaktive Reaktorfüllungen.

9.2.3 Ermittlung der Apparatefunktion

In Abschnitt 2.2 wird eine Apparatefunktion laut Gleichung (2.14) gegeben, die Auskunft über die Deformation des Wärmesignals gibt. Die Gleichung der Apparatefunktion lautet:

$$H(t) = \frac{\dot{Q}(T)}{\int \dot{Q}(T)dt}$$

Der Wärmestrom und die Wärmemenge werden mittels einer elektrischen Heizleistung eingetragen. Die Apparatefunktion $H(t)$ soll unabhängig von Proben- und Versuchsparametern sein.
Da der Wärmestrom zur Ermittlung der Apparatefunktion benutzt wird, ist diese Funktion nicht nur eine Aussage über die Verzerrungen, die z.B. an der Meßapparatur selbst auftreten können, sondern auch eine Aussage über die Auswertung bzw. die Berechnung des Wärmestromes.
Die Auswertung der Wärmeströme wird nach dem beschriebenen modifizierten Algorithmus aus [5] ohne Benutzung des Korrekturterms durchgeführt.
Bei einem Volumen von $1.5\,l$ wird bei $60\,^{\circ}C$ und den Regelparametern $t_i = 900s,\ K = 2.0,\ ampl = 2.0$ in Reaktorfüllungen von Wasser, Metylan in Wasser, PAS in Wasser, Toluol und PS in Toluol eine elektrische Heizleistung von etwa $20\,W$ in das gerührte System eingetragen. Die Schwingungsdauern variieren von 2, 4, 6 und $8\,min$.
In Abbildung 9.4 sind für eine Schwingungsdauer von $4\,min$ die normierten Apparatefunktionen für sämtliche Reaktorinhalte dargestellt. Der ideale Verlauf der Apparatefunktion, d.h. eine verzerrungsfreie Wiedergabe des Wärmestromes tritt dann ein, wenn zum Zeitpunkt null des Heizleistungseintrages der Wert der Apparatefunktion eins ist und dies bis zum Ende des Heizleistungseintrages so bleibt. Dieser ideale

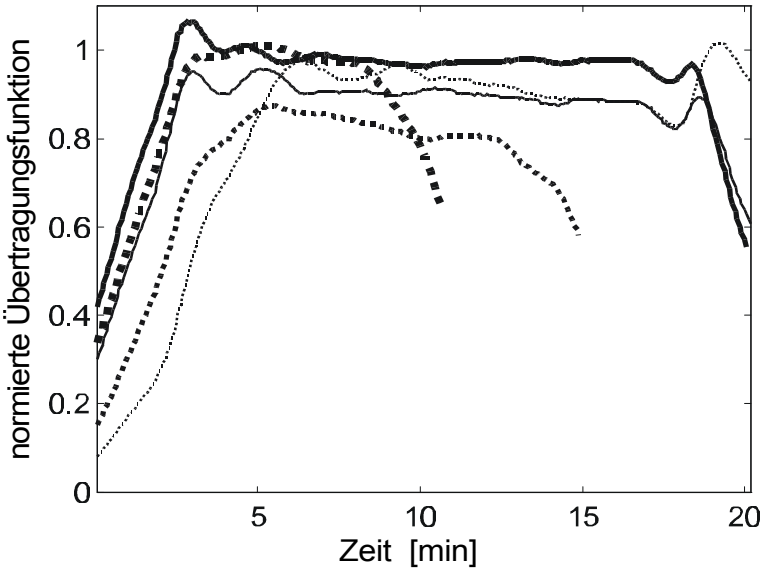


Abbildung 9.4: Normierte Übertragungsfunktion über die Zeit für einen Heizleistungseintrag von etwa $20\,W$ bei $60\,^{\circ}C$ und einer Schwingungsdauer von $4\,min$ für die Systeme:

———	Toluol	——	PS in Toluol
dick	Wasser	mittel	Metylan in Wasser
dünn	PAS in Wasser		

Verlauf wird lediglich von Wasser und Toluol annähernd erreicht, deren Wiedergabegenauigkeit der Wärmemengen 13% und 6% beträgt. Die Apparatefunktionen für Metylan und PAS in Wasser weichen deutlich von dem idealen Funktionsverlauf ab. Die Wiedergabegenauigkeit beträgt 28% und 20%.
Am Anfang und Ende des Heizleistungseintrages ist ein Absinken des Kurvenverlaufes zu beobachten. Dies sind die Vor- und Nachwirkungen, die sich durch die Mittelwertsbildung über eine Schwingungsdauer ergeben. Bei Wasser, Toluol und PS in Toluol verlaufen die Apparatefunktionen annähernd synchron. Die Vorwirkung erstreckt sich etwa über $3\,min$. Bei den anderen beiden Systemen kann keine Übereinstimmung gefunden werden.
Eine von Inhaltsstoffen unabhängige Apparatefunktion konnte damit nicht gefunden werden.

In den Abbildungen 9.5 und 9.6 wird für die Reaktorinhalte Toluol und PS in Toluol der Eintrag einer Heizleistung von $20\,W$ bei verschiedenen Schwingungsdauern dargestellt. Die qualitativen Verläufe der Apparatefunktionen beider Abbildungen entsprechen sich. Mit zunehmender Schwingungsdauer wird die zeitliche Ausdehnung der Vor- und Nachwirkung größer.
Eine Apparatefunktion, die unabhängig von den Versuchsparametern ist, konnte damit nicht gefunden werden.

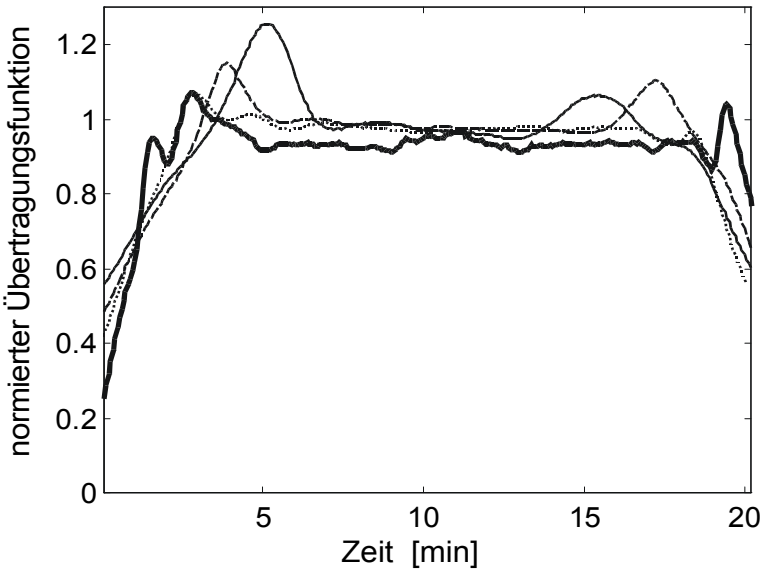


Abbildung 9.5: Normierte Übertragungsfunktion über die Zeit für einen Heizleistungseintrag von etwa $20\,W$ bei $60\,^{\circ}C$ für das System Toluol bei einer Schwingungsdauer von: —— $periode = 2min$ ..... $periode = 4min$ - - - $periode = 6min$ —— $periode = 8min$

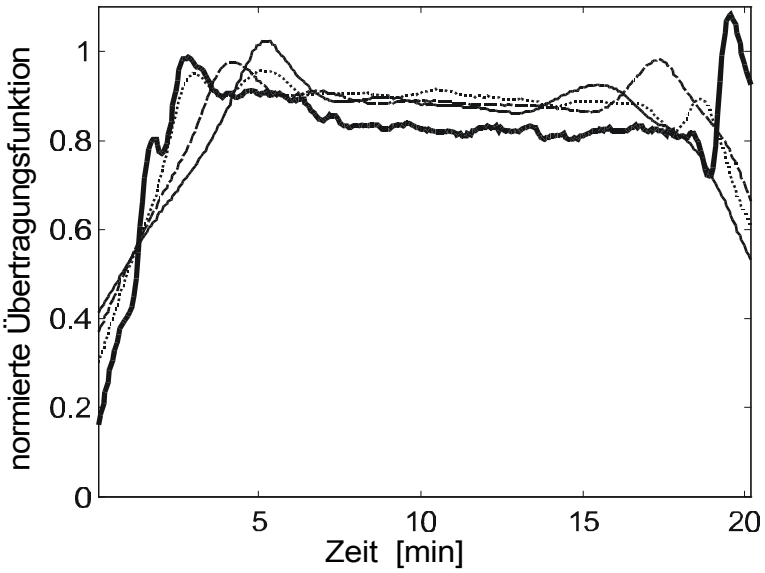


Abbildung 9.6: Normierte Übertragungsfunktion über die Zeit für einen Heizleistungseintrag von etwa $20\,W$ bei $60\,^{\circ}C$ für das System PS in Toluol bei einer Schwingungsdauer von: —— $periode = 2min$ ..... $periode = 4min$ - - - $periode = 6min$ —— $periode = 8min$

9.2.4 Alternative Herleitung des Wärmedurchgangsfaktors

Benutzt man zur Herleitung des Wärmedurchgangsfaktors aus der Wärmebilanz statt der imaginären Darstellung der Temperaturen den Ansatz:

$$\begin{aligned} T_R &= \bar{T}_R + \delta T_R \sin(\omega t + \varphi) \\ T_M &= \bar{T}_M + \delta T_M \sin(\omega t) \end{aligned}$$

und setzt diese Temperaturansätze in die Wärmebilanz ein, so erhält man die Form:

$$\begin{aligned} \omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot \cos(\omega t + \varphi) &= k_w A \cdot (\bar{T}_M + \delta T_M \sin(\omega t) - \bar{T}_R - \delta T_R \sin(\omega t + \varphi)) \\ &\quad + \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{basis} + P_{ruehr} \end{aligned}$$

Trifft man nun die bereits bekannte Annahme, daß während einer Schwingungsdauer die Mittelwerte der Temperaturen, der chemische Reaktionswärmestrom, die Basislinie und die Rührerleistung konstant sind, so erhält man:

$$\omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot \cos(\omega t + \varphi) = k_w A \cdot (\delta T_M \sin(\omega t) - \delta T_R \sin(\omega t + \varphi))$$

Eine Auflösung nach dem Wärmedurchgangsfaktor liefert die Bestimmungsgleichung:

$$k_w A = \frac{\omega \cdot C_p \cdot \delta T_R \cdot \cos(\omega t + \varphi)}{\delta T_M \sin(\omega t) - \delta T_R \sin(\omega t + \varphi)}$$

Eine beispielhafte Berechnung des Wärmedurchgangsfaktors der Polymerisation von MMA in Toluol zeigt ein starkes oszillieren des Wärmedurchgangsfaktors (Abbildung 9.7).
Der Nenner des $k_w A$-Wertes oszilliert bedingt durch die Phasenverschiebung der Temperaturen im Reaktor und Mantelraum. Dabei nimmt der Nenner periodisch wiederkehrend den Wert null an, wodurch der gesamte $k_w A$-Wert sehr groß wird. Eine sinnvolle Auswertung ist mit diesem Ansatz deshalb nicht möglich.

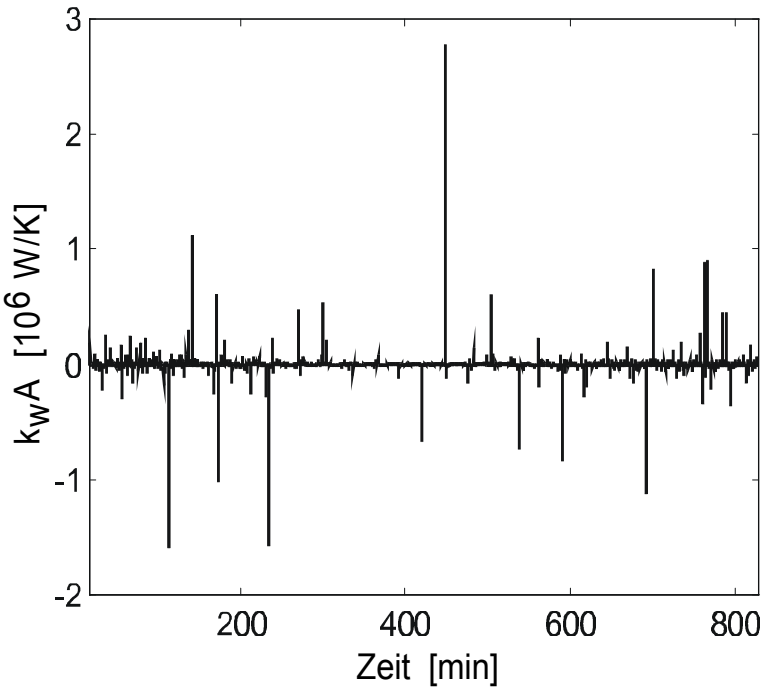


Abbildung 9.7: Wärmedurchgangsfaktor mit den trigonometrischen Temperaturansätzen einer Polymerisation von MMA in Toluol bei $T = 60\,^{\circ}C,\ N = 160\,\mathrm{min},\ periode = 4min,\ ampl = 2.0,\ t_i = 900s,\ K = 2.0.$

9.2.5 Basislinie mit und ohne Deckelheizung

Bei einer Reaktorfüllung von $1.5\,l$ Wasser wird mit einer Schwingungsdauer von $6\,min$ bei 50 °C und den Regelparametern $t_i = 500s,\ K = 2.5,\ ampl = 2.0$ der eingeschwungene Zustand des Systems betrachtet.
Mit Temperierung des Deckels ergeben sich die folgende Tabelle und Abbildung:

$\delta\bar{T}_R$ [°C]	$\delta\bar{T}_M$ [°C]	Basislinie [W]	k_wA-Wert [W/K]
0.51±0.002	1.01±0.004	0.04±0.14	56.33±0.15

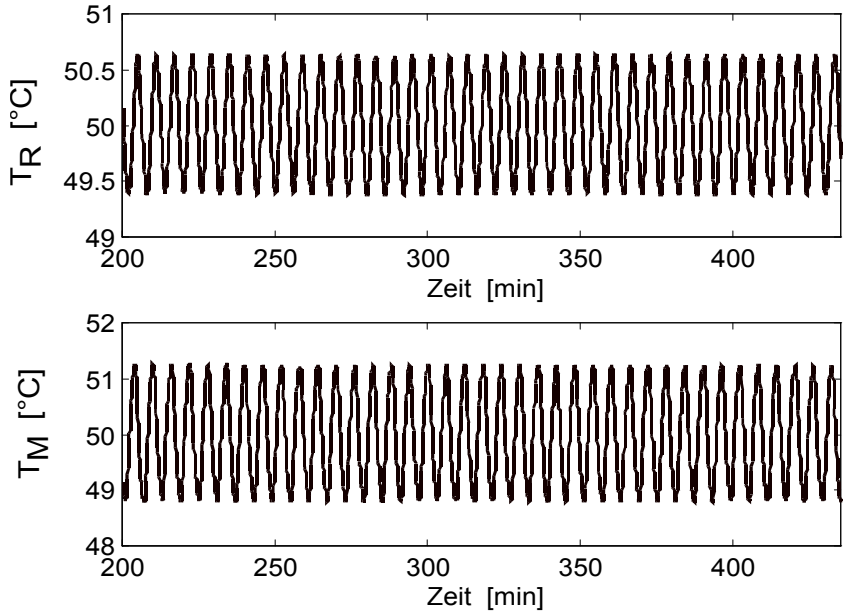


Abbildung 9.8: Reaktor- und Manteltemperatur von Wasser bei $T = 50\,°C,\ t_i = 500s,\ K = 2.5,\ ampl = 2.0,\ periode = 6min$

Ohne Temperierung des Deckels ergeben sich folgende Tabelle und Abbildung:

$\delta\bar{T}_R$ [˚C]	$\delta\bar{T}_M$ [˚C]	Basislinie [W]	k_wA-Wert [W/K]
0.51±0.002	1.00±0.004	-3.67±0.40	56.46±0.29

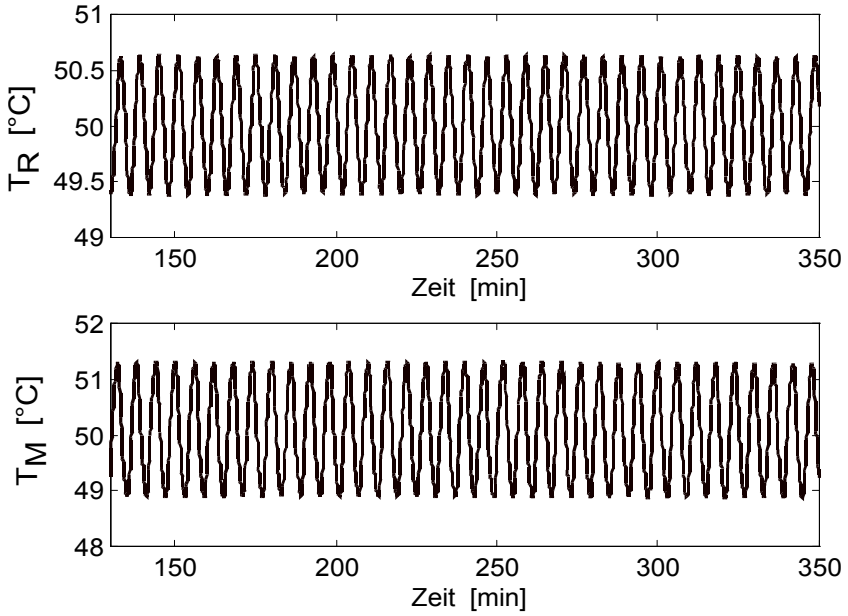
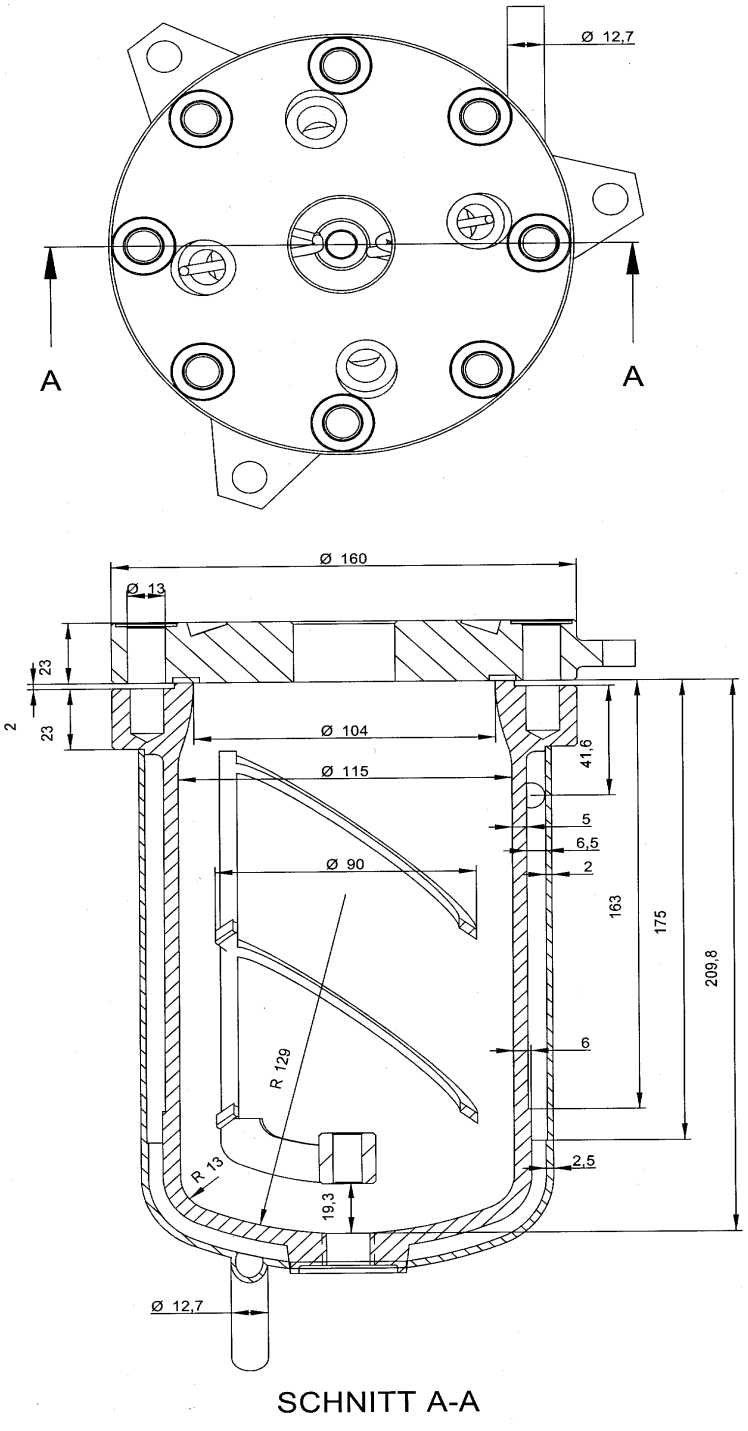


Abbildung 9.9: Reaktor- und Manteltemperatur von Wasser bei $T = 50\,^{\circ}C$, $t_i = 500s$, $K = 2.5$, $ampl = 2.0$, $periode = 6min$

9.2.6 Reaktor des Temperaturschwingungskalorimeters

Nach Zeichnungen, die von Moritz in [67] angegeben werden, und dem vorhandenen Reaktoraufbau sind die untenstehenden Zeichnungen erstellt worden.



Literaturverzeichnis

[1] R. Carloff, A. Proß, K.-H. Reichert
Temperature Oscillation Calorimetry in Stirred Tank Reactors with Variable Heat Transfer
Chem. Eng. Technol., 17, (1994), 406-413

[2] A. Tietze, A. Proß, K.-H. Reichert
Temperature Oscillation Calorimetry in Stirred Tank Polymerization Reactors
DECHEMA Monographs, Papers of the 5th International Workshop on Polymer Reaktion Engineering, Vol. 131(1995), 673-680, ISBN 3.527-10225-6

[3] A. Tietze, A. Proß, K.-H. Reichert
Temperaturschwingungskalorimetrie in Rührkesselreaktoren
Chem. Ing. Tech., 68(1996), 97-100, (Nr. 1 u. 2)

[4] A. Tietze, I. Lüdke, K.-H. Reichert
Temperature Oscillation Calorimetry in Stirred Tank Reactors
Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 11, pp. 3131-3137, 1996

[5] A. Tietze
Möglichkeiten und Grenzen der Temperaturschwingungskalorimetrie
Dissertationsschrift, ISBN 3-89685-462-3, Wissenschaft und Technik Verlag Berlin 1998

[6] T. Stockhausen
Entwicklung isothermer und isoperiboler Reaktionskalorimeter und ihre Erprobung am Beispiel der Emulsionspolymerisation von Styrol
Dissertationschrift, Paderborn 1995

[7] T. Stockhausen et al.
Ein neues isoperiboles Reaktionskalorimeter zur Bestimmung von kinetischen und thermodynamischen Daten chemischer und physikalischer Prozesse
Tagungsband des 2. DECHEMA-Workshop Reaktionskalorimetrie 95

[8] A. Proß
Die inverse Emulsionspolymerisation von Acrylamid mit einem reinen Emulgator
Dissertationschrift, ISBN 3-928943-77-4, Wissenschaft und Technik Verlag Berlin 1996

[9] L. G. Karlsen, J. Villadsen
Isothermal Reaction Calorimeters - II Data Treatment
Chemical Engineering Science, Vol. 42, No. 5, pp1165-1175, 1987

[10] H. Schuler, C.-U. Schmidt
Calorimetric-State Estimators for Chemical Reactor Diagnosis and Control:
Review of Method and Applications
Chemical Engineering Science, Vol. 47, No. 4, pp899-915, 1992

[11] D. Bonvin, P. de Valliére, D. W. T. Rippin
Application of Estimation Techniques to Batch Reactors -
I Modelling Thermal Effects
Computers chem. Engng., Vol. 13, No. 1/2, pp1-9, 1989

[12] S. Engell
Entwurf nichtlinearer Regelungen
ISBN 3-486-23065-4, R. Oldenbourg Verlag München Wien 1995, S. 425-433

[13] W. Regenass
The Development of Stirred-Tank Heat Flow Calorimetry as a Tool for Process Optimization and Process Safety
Chimia, 51, (1997), 189-200

[14] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken
Chemische Reaktionstechnik
ISBN 3-13-687502-8, Georg Thieme Verlag Stuttgart NewYork

[15] H. Y. Wong
Handbook of Essential Formulae and Data on HEAT TRANSFER FOR ENGINEERS
ISBN 0-582-46050-6, Longman London and NewYork 1977

[16] J. Steinbach
Chemische Sicherheitstechnik
ISBN 3.527-28710-8, VCH Weinheim NewYork Basel Cambridge Tokyo 1995

[17] L. G. Karlsen, H. Søeberg, J. Villadsen
Optimal data Aquisistion for Heat Flow Calorimeters
Thermochimica Acta, 72, (1984), 83-94

[18] Bedienungsanleitung RC1 METTLER

[19] W. R. A. Vauck, H. A. Müller
Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik
ISBN 3-342-00629-3, Interdruck Leipziz GmbH, S. 419-454

[20] T. Pöschl
Vergleichende Untersuchung zum Wärmeübergang in Labor- und Technikumsapparaturen
Diplomarbeit, Fachhochschule Darmstadt 1996

[21] J. R. Bourne, M. Buerli, W. Regenass
Heat Transfer and Power Measurements in Stirred Tanks Using Heat Flow Calorimetry
Chemical Engineering Science, Vol. 36, pp347-354, 1981

[22] W. Hemminger, G. Höhne
Grundlagen der Kalorimetrie
ISBN 2-527-25827-2, Verlag Chemie Weinheim NewYork 1979

[23] L. G. Karlsen, J. Villadsen
Isothermal Reaction Calorimeters - I A Literature Review
Chemical Engineering Science, Vol. 42, No. 5, pp1153-1164, 1987

[24] R. N. Landay
Design, Construction and Validation of a Variable Volume RC1-Campatible Reaction System
Tagungsband des User Forum Mettler, Mettler Toledo Publication 1993

[25] H. D. Baehr, K. Stephan
Wärme- und Stoffübertragung
ISBN 3-540-55086-0, Springer Verlag 1994,

[26] H. U. Moritz, Institut für Technische
und Makromolekulare Chemie Univerität Hamburg
persönliches Gespräch auf der DECHEMA Sitzung der Sicherheitsgruppe im April 1998

[27] E. Molga
Heat transfer model for the reaction calorimeter
Inz. chem. i proces., Wroclaw, 18, (1997), 3, 395/410

[28] M. Schlegel, A. Löwe
A reaction calorimeter with compensation heater and differential cooling
Chemical Engineering and Processing, 37, (1998), 61-67

[29] M. Mosebach
Adiabatische Reaktionskalorimetrie zur Bestimmung kinetischer Daten von radikalischen Polymerisationen
Dissertationsschrift, ISBN 3-89685-449-6, Wissenschaft und Technik Verlag Berlin 1997

[30] B. Hentschel
Ein automatisches, kontinuierlich registrierendes isothermes Kalorimeter - insbesondere zur Bestimmung der Polymerisationskinetik
Chem.-Ing.-Tech., 51, (1979), Nr. 8

[31] I. Tsukushi, O. Yamamuro, K. Sadanami, M. Nishizawa, T. Matsuo, K. Takeda
Construction of a top-loading adiabatic calorimeter and enthalpy relaxation of glassy (1, 3-propanediol)0.5(1, 2-propanediamine)0.5
Rev. Sci. Instrum. 1998, 69(1), 179-184

[32] S. Takahara, O. Yamamuro, M. Ishikawa, T. Matsuo, H. Suga
Development of an adiabatic calorimeter for simultaneous measurement of enthalpy and vomume under high pressure
Rev. Sci. Instrum. 1998, 69(1), 185-192

[33] G. M. Zassenhaus, A. L. Woodcraft, J. D. Reppy
A novel method for heat capacity measurements near 2K
J. Low Temp. Phys. 1998, 110(1/2), 275-280

[34] Michael Mosebach, Karl-Heinz Reichert
Adiabatische Reaktionskalorimetrie am Beispiel der radikalischen Suspensionspolymerisation
Chem.-Ing.-Tech. 66 (1994) Nr. 8, S. 1058-1061

[35] Mingguang Chen, Karl-Heinz Reichert
Adiabatische Reaktionskalorimetrie am Beispiel der radikalischen Polymerisation
Chem.-Ing.-Tech. 65 (1993) Nr. 1, S. 78-80

[36] Mingguang Chen, Karl-Heinz Reichert
Studies On Free Radical Polymerization By Adiabatic Reaction Calorimetry
Polymer Reaction Engineering, 1(1), 145-170 (1992-93)

[37] J. S. Hwang, K. J. Lin, C. Tien
Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter
Rev. Sci. Instrum. 1997, 68(1, Pt. 1), 94-101

[38] A. Kemmler, H. L. Anderson, D. Haberland, K. Heldt, R. Strey
Communication between calorimetric experiment and continuous data evaluation during the incomplete reaction run
Thermochim. Acta 1998, 310(1-2), 173-178

[39] F. Cser, F. Rasoul, E. Kosior
Modulated differential scanning calorimetry - The effect of experimental variables
J. of therm. Anal., Budapest, Chichester, 50, (1997), 5& 6, 727-744

[40] K. J. Jones, I. Kinshott, M. Reading, A. A. Lacey, C. Nikolopoulos, H. M. Pollock
The origin and interpretation of the signals of MTDSC
Thermochim. Acta 1997, 304/305, 187-199

[41] S. Cerizza
Modern power compensation DSC
Boll. Chim. Farm. 1996, 135(9), 570-574

[42] B. Wunderlich, A. Boller, I. Okazaki, K. Ishikiriyama
Heat-capacity determination by temperature-modulated DSC and its separation from transition effects
Thermochim. Acta 1997, 304/305, 125-136

[43] Y.-H. Jeong
Progress in experimental techniques for dynamic calorimetry
Thermochim. Acta 1997, 304/305, 67-98

[44] S. R. Aubuchon, R. L. Blaine
Optimization of the thermal conductivity measurement by modulated DSC
Therm. Conduct. 1996, 23, 66-71

[45] K. Kanari, T. Ozawa
Simulation of temperature modulated DSC of temperature dependent heat capacity
Thermochim. Acta 1997, 304/305, 201-207

[46] B. Wunderlich
Modeling the heat flow and heat capacity of modulated differential scanning calorimetry
J. Therm. Anal. 1997, 48(2), 207-224

[47] G. W. H. Hohne, N. B. Shenogina
Finite-element calculations on the behaviour of a DSC in temperature modulated mode
Thermochim. Acta 1998, 310(1-2), 47-51

[48] A. Hensel, C. Schick
Temperature calibration of temperature-modulated differential scanning calorimeters
Thermochim. Acta 1997, 304/305, 229-237

[49] B. Schenker, F. Stager
Influence of the thermal conductivity on the C_p-determination by dynamic methods
Thermochim. Acta 1997, 304/305, 219-228

[50] E. Gmelin
Classical temperature-modulated calorimetry: a review
Thermochim. Acta 1997, 304/305, 1-26

[51] Hans-Ulrich Moritz, Tad W. Taylor, Karl-Heinz Reichert
Kinetic Studies of Steric Stabilized Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate
Polym. Mater. Sci. Eng. (1985), 53, 524-8

[52] Hans Günter Poersch-Panke, Arno Avela, Karl-Heinz Reichert
Ein Reaktionskalorimeter zur Untersuchung von Polymerisationen
Chem.-Ing.-Tech. 61 (1989) Nr. 10, S. 808-810

[53] M. Schlegel, A. Lowe
A reaction calorimeter with compensation heater and differential cooling
Chem. Eng. ProcesS. 1998, 37(1), 61-67

[54] J. M. Kohler, M. Zieren
Chip Reactor for microfluid calorimetry
Thermochim. Acta 1998, 310(1-2), 25-35

[55] K. Ema, H. Yao
Some aspects of recent improvements of temperature-modulated calorimeters
Thermochim. Acta 1997, 304/305, 157-163

[56] M. J. Marone, J. E. Payne
An ac microcalorimeter employing a diode laser as a heater
Rev. Sci. Instrum. 1997, 68(12), 4516-4520

[57] A. A. Minakov
Low-temperature AC microcalorimetry: possibilities and limitations
Thermochim. Acta 1997, 304/305, 165-170

[58] F. Forminaya, J. Chaussy, P. Gandit
A method of heat capacity measurement without thermomenter calibration
Rev. Sci. Instrum. 1998, 69(1), 168-171

[59] W. Roetzel
Measurement of thermal diffusivity using temperature oscillations
Thermal Conductivity, 21, Plenum Press, pp. 201-207, (1990)

[60] I. Marison, J.-S. Liu, S. Ampuero, U. von Stockar, B. Schenker
Biological reaction calorimetry: development of high sensitivity biocalorimeters
Thermochim. Acta 1998, 309(1-2), 157-174

[61] R. Kirchner, J. Seidel, G. Wolf
Electrical calibration and testing of calorimeters with simulated, time-variable reaction power
Thermochim. Acta 1998, 310(1-2), 19-24

[62] J.-P. E. Grolier
From simple fluids to polymers, recent developments of calorimetric techniques and their contribution of thermodynamics
Pure Appl. Chem. 1997, 69(11), 2231-2238

[63] R. Strey, G. W. Hohne, H. L. Anderson
Determination of kinetic parametersof polymerizations by differential scanning calorimetry
Thermochim. Acta 1998, 310(1-2), 161-165

[64] P. Koukkari, I. Laukkanen, S. Liukkonen
Combination of overall reaction rate with Gibbs energy minimization
Fluid Phase Equilib. 1997, 136(1-2), 345-362

[65] J. M. Asua, I. Sáenz de Buruaga, M. Arotcarena, A. Urretabitzkaia, P. D. Armitage, L. M. Gugliotta, J. R. Leiza
On-line control of emulsion polymerization reactors
DECHEMA Monographs vol. 131 VCH 1995 S. 655-671

[66] J. Sáenz de Buruaga, P. D. Armitage, J. R. Leiza, J. M. Asua
On-line Control For Maximum Production Rate Of Emulsion Polymers Of Well Defined Polymer Composition
Tagungsband ECCE1, Florenz, Italy May 4-7, 1997

[67] H. U. Moritz
Rechnergestützter Laborreaktor zur Emulsionspolymerisation von Vinylacetat
Habilitationschrift, TU-Berlin 1988

[68] Verein deutscher Ingenieure
VDI-Wärmeatlas : Berechnungsblätter für den Wärmeübergang
ISBN 3-18-400415-5, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), VDI-Verlag GmbH

[69] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier
Makromolekulare Chemie - Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker
ISBN 3-7643-2978-4, Birkhäuser Verlag 1993

[70] J. Brandrup, E. H. Immergut
Polymer Handbook
ISBN 0-471-81244-7, John Wiley & Sons 1989

[71] T. Lewin
Wärmeübergang während der Polymerisation von Methylmethacrylat in Essigsäureethylester im Rührkessel
Diplomarbeit, TU-Berlin 1991

[72] O. Lade
Vergleich der dynamischen-Differenz-Kalorimetrie mit Rührkesselkalorimetern am Beispiel einer Polyreaktion
Diplomarbeit, TU-Berlin 1996

[73] J. Wesenfeld
Untersuchungen zum Chemischen Abstoppen durchgehender Polymerisationen von Acrylsäure
Diplomarbeit, TU-Berlin 1998

[74] W.-M. Kulicke
Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen
ISBN 3-85739-115-4, Hüthig und Wepf Verlag 1986, S. 215-218

[75] O. Lautenschläger
aus einem perönlichen Telefonat mit einem Dipl-Chem. der Fa. Carl Roth GmbH& Co. am 17.11.1998

[76] EKATO
Handbuch der Rührtechnik
920-02-053/2000, 1990 EKATO Rühr- und Mischtechnik GmbH

[77] M. R. Spiegel
Fourier-Analysis Theorie und Anwendung
mit Anwendungen auf Grenzwertprobleme
ISBN 0-07-084359-7, McGraw-Hill Book Company GmbH 1976

[78] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew
Taschenbuch der Mathematik ISBN 3-87144-492-8, Harri Deutsch 1984

[79] E. O. Brigham
The Fast Fourier Transform
ISBN 0-13-307496-X, Prentice-Hall Inc. 1974

[80] R. W. Hamming
Digitale Filter
ISBN0931-3060, VCH Verglagsgesellschaft Weinheim

[81] O. Föllinger
Regelungstechnik Einführung in die Methoden und ihre Anwendung
ISBN 3-7785-2336-8, Hüthig

[82] K. W. Bonfig und 8 Mitautoren
Temperatursensoren Prinzipien und Applikationen
ISBN 3-8169-1261-3, Expert Verlag 1995

[83] J. Steinbach
persönliche Kommunikation am 4.12.1998

[84] R. Kunert
Untersuchungen zur Anwendung der Temperaturschwingungskalorimetrie an einem temperaturgeregelten Laborreaktor
Diplomarbeit, TU-Berin 1995

Tabellarischer Lebenslauf

Name:	Ingrid Stefanie Lüdke
geboren am:	16. Juni 1965 in Berlin-Neukölln
Familienstand:	ledig
.	
Ausbildung	
1971 - 1977	Theodor-Storm-Schule
1977 - 1983	Friedrich-Ebert-Schule (Gymnasium)
	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife 12/1983
1984 - 1985	Studium der Verfahrenstechnik an der TU-Berlin
1985 - 1988	Unterbrechen der Ausbildung wegen eines schweren
	Autounfalls, welcher ohne Folgeschäde blieb
1989	Wiederaufnahme des Studiums
07/1993 - 11/1993	Studienaufenthalt an der TU-Graz über das
	ERASMUS-Programm
1995	Abschluß des Studiums mit dem Diplom-Ingenieur (sehr gut)
	Die Diplomarbeit *Modellierung von flüssig-flüssig*
	Extraktionssystemen wurde in Zusammenarbeit der
	TU-Berlin und der TU-Graz geschrieben
03/1996 - 12/1998	Mitglied im Graduiertenkolleg *Polymerwerkstoffe*
10/1995 - 11/1999	Promotionsarbeit in einer Kooperation des Institutes für
	Anlagen- und Prozeßtechnik Fachgebiet Sicherheitstechnik
	mit dem Institut für Technische Chemie Fachgebiet
	Polymerisationstechnik der TU-Berlin
seit 8/1999	Arbeit in der Axiva GmbH. in Frankfurt am Main
.	
Weiterbildung	
	diverse Industriepraktika während des Studiums
	(Eindampfen halogenbeladener Abwässer,
	Phosphatelimination durch Adsorption, Regelung der
	Austrittskonzentration eines Reaktors)
10/1992 - 9/1994	Betreuung von Seminaren und Praktika zur Thermodynamik
	und Gleichgewichtsthermodynamik als studentische
	Hilfskraft
9/1996	Lehrgang zur Datenbankrecherche im Internet
2/1997	Lehrgang zum Projektmanagment
9/1997	DECHEMA Fortbildungskurs Polymerisationstechnik
10/1998	6th International Meeting on Polymer Reaction Engineering, Berlin
1995 - 1998	Betreuung von Seminaren und Praktika auf den Gebieten:
	numerische Mathematik, Verfahrenstechnik
	Polymerisationstechnik und Reaktionstechnik