

EINFLUß DER SENSOR-ZEITKONSTANTEN AUF DIE AUSWERTBARKEIT VON TA-DATEN

H. L. Anderson, A. Kemmler, K. Heldt und R. Strey

Institut für Physikalische Chemie der Universität Greifswald, Soldtmannstr. 23, D-17489 Greifswald, Deutschland

(Eingegangen Februar 10, 1996)

Abstract

All temperature sensors have a finitely time constant. The influence of the sensor time constant τ_s on the results of kinetic evaluation is demonstrated at four reaction types. The ignorance of the sensor indolence gives incorrect activation parameters. Therefore the determination of τ_s is necessary.

For the estimation of parameters the nonlinear evaluation program TA-kin was used. With its help it is possible to find the real parameters, also when $\tau_s = 32$ s, if the real τ_s -value was entered.

Keywords: kinetics, non-linear optimization, reactor time constants, software, time constants of sensors

Einleitung

Die Thermische Analyse ist in den letzten Jahrzehnten zunehmend als Methode diskutiert worden, mit deren Hilfe die Kinetik von chemischen Prozessen interpretiert werden kann [1, 2]. Im Rahmen derartiger kinetischer Betrachtungen wird sehr häufig der Versuch unternommen, die typischen Parameter der kinetischen Prozeßbeschreibung zu ermitteln. Dabei besteht meist der Wunsch, allein aus Dateien der Thermischen Analyse bzw. der Kalorimetrie Geschwindigkeitskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit zu gewinnen. In dieser Weise hat es in der Vergangenheit eine Vielzahl von Ansätzen gegeben, die unter Heranziehung von linearisierenden Auswertverfahren als Aktivierungsparameter die Aktivierungsenergie E_A sowie den präexponentiellen Faktor k_0 zu berechnen [3–5].

Auf einem formal gleichen Wege sind u.a. auch die kinetischen Parameter für Festkörpereaktionen ermittelt worden. Charakteristisch für die vorliegenden Berichte in der Literatur ist die Tatsache, daß für eine bestimmte chemische Reaktion nicht von jedem Autor derselbe Parametersatz abgeleitet werden konnte. Vielmehr traten in der Regel sehr stark streuende kinetische Parameter auf. Dieser Fakt war der Anlaß zu einer immer gegensätzlicher werdenden Diskussion über den rationalen Sinn kinetischer Analysen in der Festkörperchemie.

Diese Umstände haben den Wunsch entstehen lassen, durch Vergleich von simultan in verschiedenen Laboratorien erzielten Ergebnissen festzustellen, ob bei Einsatz

identischer Chemikalien sowie bei Anwendung des gleichen kinetischen Auswerteverfahrens eine befriedigende Übereinstimmung gefunden werden kann (Europäisches Ringexperiment).

Es zeigte sich spätestens an dieser Stelle, daß die Anwendung linearisierender Methoden aus mehreren Gründen nicht empfohlen werden kann. Erstens sind fast alle linearisierenden Verfahren, die ohne zusätzliche Korrekturen durchgeführt werden, aus mathematischen Näherungen hervorgegangen und zweitens führen derartige Verfahren zwangsläufig zu einer ungleichen Bewertung der Meßergebnisse für die einzelnen Kurventeile. Startregion, Hauptreaktionsbereich und Reaktionsausklang können schon wegen ihrer unterschiedlichen experimentellen Sicherheit nicht gleichberechtigt in die Auswertung eingehen. Eine identisch angenommene experimentelle Datenstreuung hat im Startbereich eine ganz andere Wirkung als im Bereich des Hauptprozesses u.s.w. Nunmehr gibt es Softwareprogramme, die aufgrund ihrer mathematischen Eigenschaften prinzipiell die genannten Schwächen vermeiden können (Thermokinetic Analysis Multiple Scan [6] TA-kin [7], Kinetics MK [8], BatchCad [9]). Sie gehen die bekannten Wege der nichtlinearen Regression bzw. nutzen die neuen Prozeduren der Parameteranpassung durch nichtlineare Optimierung (NLO). In unseren Laboratorien sind die vier genannten Softwareprogramme angewendet und verglichen worden. Wie sich zeigte, sind die mathematischen Unterschiede gradueller Natur, wobei die Anwendungsgebiete jedoch durchaus unterschiedlich angelegt sind.

Zu den höchstentwickelten Produkten kann das von uns bevorzugte Softwarepaket TA-kin gerechnet werden, da es durch seine anwenderfreundliche Oberfläche und die große Zahl der vordefinierten Modelle sowie die aussagekräftige grafische Darstellung für einfache und komplexe Reaktionen sich besonders auszeichnet. Es entstand an der Universität Greifswald unter Nutzung der Programme von Tiller und Mathiszik aus Halle/Sa. Als wesentliche Erleichterung gilt dabei der komfortable Im- und Export von Dateien.

Bei mehr als 1000-facher Anwendung nichtlinearer Prozeduren ergaben sich Erfahrungen, die den kritischen Blick für die kinetische Auswertung von chemischen Reaktionen sehr geschärft haben.

Die Probleme, welche sich aus der mathematischen Struktur dieser Verfahren ableiten [10], sind gerade in jüngster Zeit vertieft behandelt worden [11]. Wesentliche Aspekte beziehen sich jedoch auf die Notwendigkeit der genaueren Beschreibung der experimentellen Bedingungen und deren sichere Einhaltung. Hierher gehört die Notwendigkeit der Homogenität bezüglich der Temperatur und der Konzentrationen im reagierenden Medium, was bei Flüssigphasenreaktionen kaum, aber bei Festkörperreaktionen eine eminente Rolle spielt.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Betrachtung soll jedoch ein anderer Einfluß stehen, der bei der Durchführung kinetischer Auswertungen in den seltensten Fällen beachtet wird. Es handelt sich um die Tatsache, daß bei allen Experimenten, deren Verlauf durch die Aufnahme von Temperatursignalen gekennzeichnet wird, die Trägheit des Temperaturmeßinstruments gemeinsam mit dem Temperatursensor einen erheblichen Einfluß gewinnen kann. Gehen wir davon aus, daß Sensoren mit

endlichen Zeitkonstanten τ_s zum Einsatz kommen, so führt dies schon bei den Temperatur-Zeit-Dateien zu einer Deformation, die sich um so stärker auswirken muß, desto größer diese Zeitkonstanten sind und desto schneller die Temperaturänderungen eintreten.

Im Zusammenhang mit den oben genannten europäischen Ringexperiment wurde auch diese Frage intensiv von uns untersucht.

Da die nichtlineare Optimierung mit einer Parameterschar zu rechnen hat, die leicht durch Kurvendehformationen beeinflusst werden kann, haben wir vier Modellreaktionen unter Variation ihrer Bedingungen einerseits und gleichzeitig unter Variation der Sensorträgheit τ_s betrachtet. Um der Realität weiter Rechnung zu tragen, wurden auch die Reaktoren mit ihrem Temperaturträgeitsverhalten τ_R einbezogen (Tabelle 1, 2).

Tabelle 1 Experimentelle Bedingungen der simulierten einfachen Reaktionen $A + B \rightarrow C$

| | Typ 1 | Typ 2 |
|--------------------------------------|--------|--------|
| $\ln(k_0/s)$ | 21.00 | 21.00 |
| E_A/kJ | 65.00 | 65.00 |
| $\Delta H/kJ\ mol^{-1}$ | -70.00 | -70.00 |
| Umgebungstemperatur/ $^{\circ}C$ | 20.00 | 30.00 |
| Anfangskonzentration A/mol l^{-1} | 1.00 | 3.00 |
| Anfangskonzentration B/mol l^{-1} | 1.00 | 1.00 |
| Reaktionsvolumen/ml | 40.00 | 40.00 |
| Wärmekapazität/ $J\ K^{-1}$ | 100.00 | 100.00 |
| Wärmeübergangskonstante/ $W\ K^{-1}$ | 0.25 | 0.25 |
| Reaktorzeitkonstante/s | 400.00 | 400.00 |

Die Typen 1 und 2 unterscheiden sich in der Anfangstemperatur bzw. Ausgangskonzentration. Typ 3 und 4 entsprechen einer Folgereaktion, wobei die Aktivierungsparameter für Typ 3 so gewählt wurden, daß etwa gleiche Geschwindigkeiten für beide Schritte zu erwarten sind. Im Gegensatz dazu läuft im Typ 4 der Folgeschritt deutlich langsamer ab. Aus der Zahl der Bedingungen ist abzulesen, daß eine Variation aller Größen zu einer vielfach-dimensionalen Darstellung führen würde.

Daher ist die Festlegung auf vier Reaktionsbedingungen noch überschaubar und gleichzeitig geeignet für die Repräsentation des Grundverhaltens. Für jeden der vier Reaktionstypen wurde die Sensorzeitkonstante τ_s mit den Werten 0 s-1 s-2 s-4 s-8 s-16 s-32 s einbezogen. Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der NLO-Parameterschätzung an solchen "Meßkurven" mit $\tau_R = 400$ s, die durch die genannten Sensorkonstanten simulativ beeinflusst worden sind. Dabei wurde in der NLO so gerechnet, als gäbe es keine Sensorträgheit. Die gewonnenen Aktivierungsparameter werden offensichtlich beträchtlich beeinflusst, wenn man ohne Beachtung der Sensorkonstante kinetisch auszuwerten versucht. Schon bei Zeitkonstanten im Be-

Tabelle 2 Experimentelle Bedingungen der simulierten Folgereaktionen $A \rightarrow C$, $C + D \rightarrow E$

| | Typ 3 | Typ 4 |
|--------------------------------------|--------|--------|
| $\ln(k_{o1}/s)$ | 21.00 | 21.00 |
| E_{A1}/kJ | 65.00 | 65.00 |
| $\Delta H_1/kJ\ mol^{-1}$ | -70.00 | -70.00 |
| $\ln(k_{o2}/s)$ | 22.00 | 19.00 |
| E_{A2}/kJ | 70.00 | 70.00 |
| $\Delta H_2/kJ\ mol^{-1}$ | -70.00 | -70.00 |
| Umgebungstemperatur/ $^{\circ}C$ | 20.00 | 20.00 |
| Anfangskonzentration A/mol l^{-1} | 1.00 | 1.00 |
| Anfangskonzentration C/mol l^{-1} | 0.00 | 0.00 |
| Anfangskonzentration D/mol l^{-1} | 1.00 | 1.00 |
| Reaktionsvolumen/ml | 40.00 | 40.00 |
| Wärmekapazität / $J\ K^{-1}$ | 100.00 | 100.00 |
| Wärmeübergangskonstante/ $W\ K^{-1}$ | 0.25 | 0.25 |
| Reaktorzeitkonstante/s | 400.00 | 400.00 |

reich von 1 bis 4 s tritt dies auf. Für die Folgereaktionen 3 und 4 ist charakteristisch, daß sie umso weniger beeinträchtigt werden, desto stärker sich die Geschwindigkeiten der beiden Schritte unterscheiden, wobei jedoch nur der langsamere Schritt gemeint ist.

Abb. 1 zeigt für den Reaktionstyp 2 die Kurvenbeeinflussung durch Sensor-trägheiten, wobei man davon ausgehen kann, daß die zugrundeliegende Reaktion nach 72 s vollständig beendet ist. Wenngleich die größten betrachteten τ_s - Werte

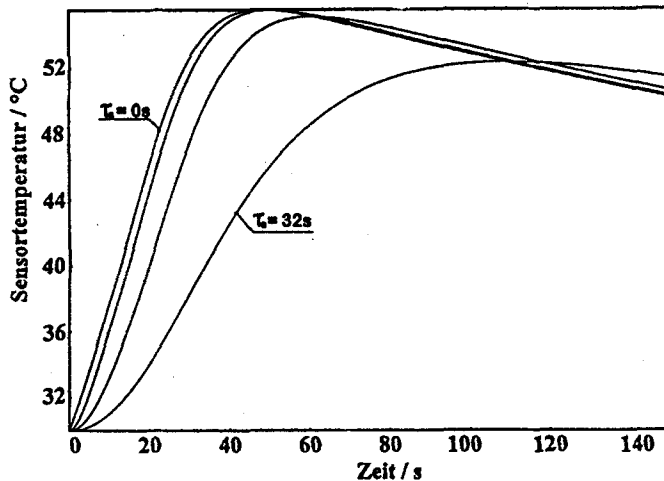


Abb. 1 Sensortemperaturen in Abhängigkeit von τ_s für den Reaktionstyp 2 wahrer Verlauf der Reaktion entspricht $\tau_s = 0\ s$

von 32 s in der Praxis selten auftreten werden, so ist doch deutlich erkennbar, wie schwierig sich die Auswertung der Reaktion auch bei geringeren Zeitkonstanten τ_s gestalten muß. Da der Startbereich für die kinetische Bewertung von hoher Bedeutung ist, kann die kinetische Analyse prinzipiell ohne Beachtung der Sensorträgheit nicht erfolgreich sein. Dies ist auch in der Abb. 2 für die Folgereaktion Typ 3 dargestellt. Wie aus Tabelle 3 für diesen Typ hervorgeht, sind es besonders die Aktivierungsparameter für die zweite Reaktion, welche ohne Beachtung des τ_s -Wertes bis auf 50% reduziert werden können. Eine sinnvolle kinetische Analyse steht damit außer Betracht.

In den folgenden grafischen Darlegungen soll gezeigt werden, wie sich die Differenz zwischen der "gemessenen Kurve" und der durch nichtlineare Optimierung ohne

Tabelle 3 Ergebnisse der NLO-Parameterschätzung, $\tau_R = 400$ s ohne Berücksichtigung der Sensorkonstanten τ_s

| τ_s | Reaktion Typ 1 | | Reaktion Typ 2 | |
|----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| | $\ln(k_0/s)$ | $E_A/kJ\ mol^{-1}$ | $\ln(k_0/s)$ | $E_A/kJ\ mol^{-1}$ |
| 0 | 21.000 | 65.000 | 21.000 | 65.000 |
| 1 | 21.502 | 66.268 | 21.261 | 66.188 |
| 2 | 22.001 | 67.527 | 23.336 | 71.658 |
| 4 | 22.983 | 70.007 | 26.3771 | 79.720 |
| 8 | 24.876 | 74.788 | 28.934 | 86.686 |
| 16 | 28.335 | 83.529 | 28.725 | 66.724 |
| 32 | 33.995 | 97.843 | 28.062 | 85.798 |
| τ_s | $\ln(k_{01}/s)$ | $E_{A1}/kJ\ mol^{-1}$ | $\ln(k_{02}/s)$ | $E_{A2}/kJ\ mol^{-1}$ |
| Reaktion Typ 3 | | | | |
| 0 | 21.000 | 65.000 | 22.000 | 70.000 |
| 1 | 21.192 | 65.509 | 21.757 | 69.341 |
| 2 | 21.368 | 65.976 | 21.497 | 68.636 |
| 4 | 21.666 | 66.778 | 20.915 | 67.059 |
| 8 | 22.053 | 67.868 | 19.465 | 63.128 |
| 16 | 22.306 | 68.766 | 15.754 | 53.067 |
| 32 | 22.795 | 70.471 | 9.384 | 35.870 |
| Reaktion Typ 4 | | | | |
| 0 | 21.000 | 65.000 | 19.000 | 70.000 |
| 1 | 21.361 | 65.920 | 19.010 | 70.022 |
| 2 | 21.715 | 66.822 | 19.021 | 70.045 |
| 4 | 22.400 | 68.571 | 19.041 | 70.090 |
| 8 | 23.673 | 71.820 | 19.087 | 70.191 |
| 16 | 25.798 | 77.262 | 19.209 | 70.476 |
| 32 | 28.502 | 84.253 | 19.570 | 71.341 |

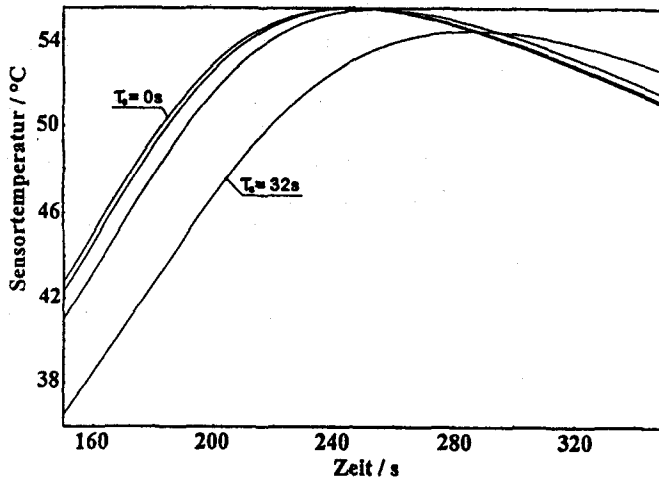


Abb. 2 Sensortemperaturen in Abhängigkeit von τ_s für den Reaktionstyp 3 wahrer Verlauf der Reaktion entspricht $\tau_s = 0\text{ s}$

Beachtung der Sensorkonstante gewonnenen Prozeßkurve gestaltet. Abb. 3 enthält beide Kurven, die sich beim ersten Blick wenig unterscheiden, deren Parametersätze in Tabelle 3 aber schon deutlich abweichen. Aus Abb. 4, in der die Differenztemperatur

$$\Delta T = T(\text{Simulation mit NLO}) - T(\text{Simulation der erwarteten Meßkurve})$$

zwischen diesen Kurven dargelegt wird, wird erkennbar, wie im Bereich der ersten 60 s die größten Abweichungen zu erwarten sind. Bei der Bedeutung des Startbereiches zur Festlegung der Kinetik ist wiederum belegt, wie die Aufgabe der Parameterschätzung prinzipiell nicht befriedigend gelöst werden kann.

Interessant ist die Kurve in Abb. 4, die die langanhaltende Temperaturabweichung zwischen NLO und Meßsignal zeigt. Während in allen untersuchten Beispielen anfangs die NLO-Kurve über der Meßkurve gefunden wird, stellt sich nach drei- oder mehrfachem Wechsel des Vorzeichens ein quasistationärer Differenzzustand ein. Dieser Zustand wird zumeist dann erreicht, wenn sich die Reaktion dem vollständigen Umsatz nähert oder bei Folgereaktionen der zweite Schritt kaum noch Beiträge zum Energieaustausch liefert, wie in den Abb. 5–7 dargestellt wird.

Die Differenzkurven unterscheiden sich aber nicht nur in der Zahl ihrer Vorzeichenwechsel, sondern auch in der Höhe des ersten Maximums, welches Werte bis zu 2 K annehmen kann. Bis zum Maximum der Reaktionskurve registriert man durchweg zweimaliges Wechseln der Differenztemperaturkurve.

Einfluß der Zeitkonstanten τ_R des Reaktors bzw. der TA-Zelle

Eine Untersuchungsreihe befaßte sich mit der gleichzeitigen Wirkung der Zeitkonstante des Reaktors bezüglich der Wärmeübertragung τ_R , die normalerweise aus

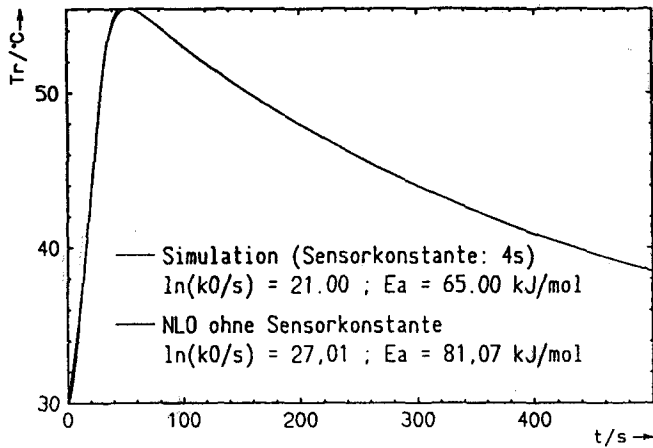


Abb. 3 Vergleich der simulierten erwarteten Meßkurve und der nach NLO Parameterschätzung simulierten Kurve ohne Beachtung von τ_s

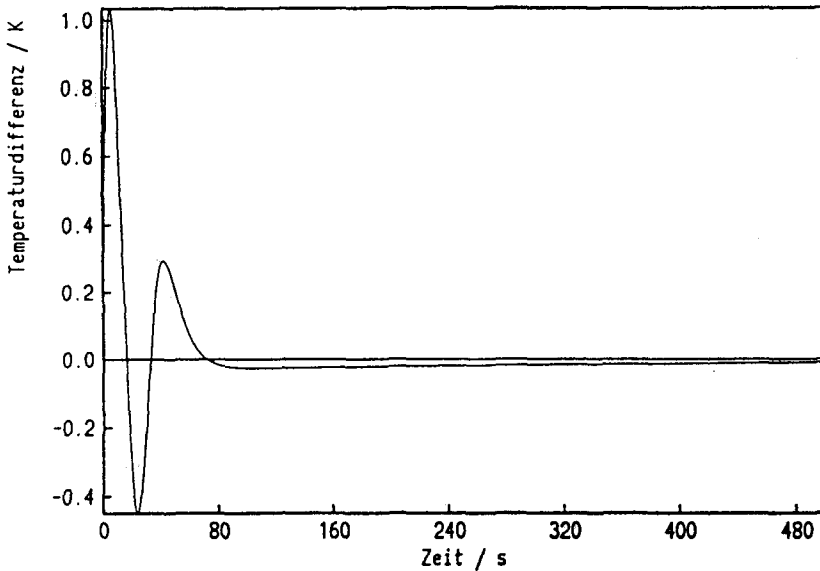


Abb. 4 Differenz zwischen der nach NLO-Parameterschätzung simulierten Kurve und der simulierten erwarteten Meßkurve für den Reaktionstyp 2, mit $\tau_R = 400$ s und $\tau_s = 4$ s

dem Abklingverhalten zu ermitteln ist, und der Trägheit der Sensoranzeige, die in der Zeitkonstante τ_s ihren Ausdruck findet. Während τ_s wie bei den obigen Beispielen von 0 bis 32 s variiert wurde, sind Reaktorzeitkonstanten von 1600, 400, 100, 4 und 1 s einbezogen worden. In den Tabellen 4–7 sind die Ergebnisse der

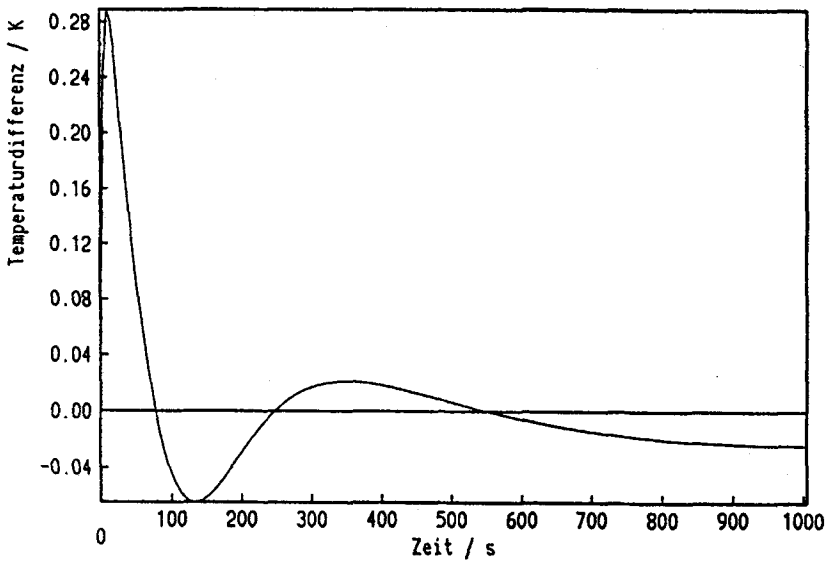


Abb. 5 Differenz zwischen der nach NLO-Parameterschätzung simulierten Kurve und der simulierten erwarteten Meßkurve für den Reaktionstyp 1, mit $\tau_R=400$ s und $\tau_S=4$ s

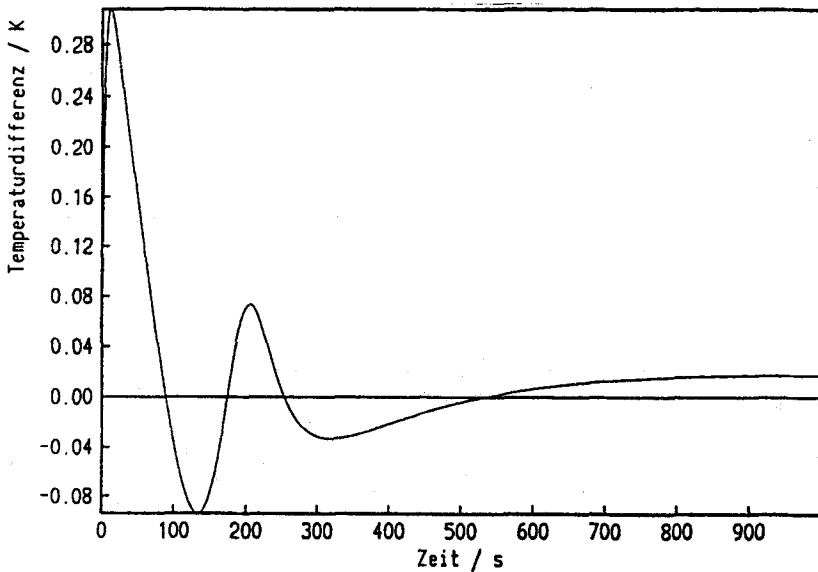


Abb. 6 Differenz zwischen der nach NLO-Parameterschätzung simulierten Kurve und der simulierten erwarteten Meßkurve für den Reaktionstyp 3, mit $\tau_R=400$ s und $\tau_S=4$ s

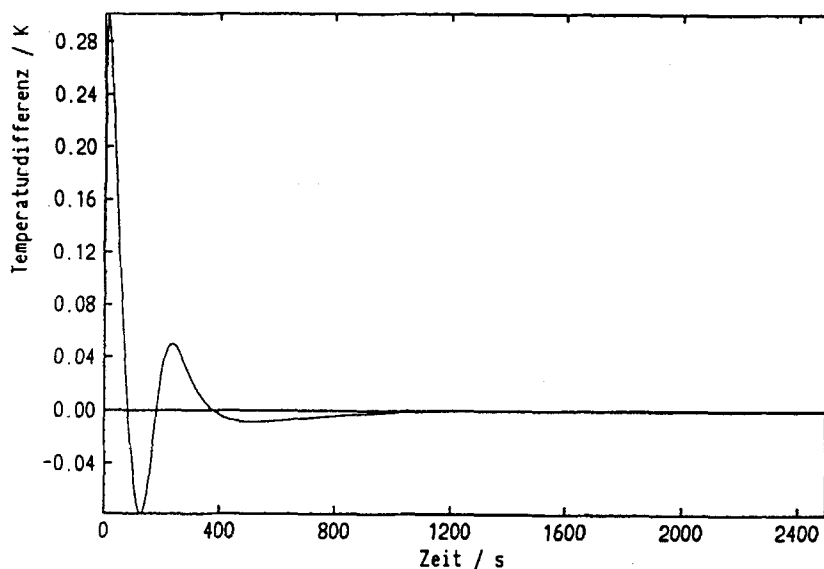


Abb. 7 Differenz zwischen der nach NLO-Parameterschätzung simulierten Kurve und der simulierten erwarteten Meßkurve für den Reaktionstyp 4, mit $\tau_R=400$ s und $\tau_s=4$ s

NLO-Parameterschätzung in der Weise ermittelt worden, daß jeweils unter exakten Bedingungen simuliert wurde und die Auswertung derartiger Kurvenverläufe ohne Berücksichtigung der Sensorkonstanten erfolgte. Ohne auf die umfassende Beschreibung der Ergebnisse zurückzugehen, kann festgestellt werden:

1. Die Ergebnisse werden durch die falsche Wahl der Zeitkonstanten τ_s für hohe Zeitkonstanten des Reaktors/der TA-Zelle τ_R am wenigsten verändert.
2. Im Bereich kleiner Reaktorzeitkonstanten (siehe Tab. 4 für 1 s und Tab. 5 für 4 s) führt die Berechnung der Parameter schon dann zur vollständigen Unbrauchbarkeit der Ergebnisse, wenn der Sensor selbst mit einer Zeitkonstante von 1 s relativ schnell reagiert. Die Aktivierungsparameter werden in Tab. 4 verdreifacht, in Tab. 5 verdoppelt.
3. Bei Nichtbeachtung der τ_s Werte kommt es in Tab. 4 schon für 2 s, in Tab. 5 für 8 s zu einem Wechsel der Vorzeichen der Aktivierungsparameter. Dies zeigt das tiefgreifende Wechselspiel für solche Fälle, in denen die Werte τ_R und τ_s von ähnlicher Größe sind.
4. Ungeachtet dieser eminenten Parameterbeeinflussung führen die Parameterschätzungen aber stets zu einem befriedigenden Ergebnis, wenn sowohl die Zeitkonstante des Reaktors wie auch diejenige des Sensorsystems mit guter Genauigkeit in die Berechnung mit einbezogen werden.

Bei der oben beschriebenen Situation mußte versucht werden, die experimentell unumgängliche Existenz der Sensorträgheit in die Auswertung von thermoanalytischen bzw. Kalorimeterkurven einzubeziehen. An dieser Stelle bewährte sich das NLO-Programm TA-kin ein weiteres Mal. Es gelang, bei Einsetzen der experimen-

Tabelle 4 Ergebnisse der NLO-Parameterschätzung, $\tau_R = 1$ s ohne Berücksichtigung der Sensorkonstanten τ_s

| τ_s | Reaktion Typ 1 | | Reaktion Typ 2 | |
|----------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| | $\ln(k_0/s)$ | $E_A/kJ\ mol^{-1}$ | $\ln(k_0/s)$ | $E_A/kJ\ mol^{-1}$ |
| 0 | 21.32 | 65.79 | 21.00 | 64.99 |
| 1 | 66.84 | 176.79 | 76.46 | 205.17 |
| 2 | -55.97 | -122.58 | 9.00 | 35.03 |
| 4 | -525.71 | -1267.69 | -265.22 | -656.87 |
| 8 | -1515.87 | -3681.46 | -783.51 | -1964.3 |
| 16 | -3427.75 | -8342.07 | -1871.1 | -4707.2 |
| 32 | -8363.20 | -20373.2 | -1075.9 | -27104.7 |
| τ_s | $\ln(k_{01}/s)$ | $E_{A1}/kJ\ mol^{-1}$ | $\ln(k_{02}/s)$ | $E_{A2}/kJ\ mol^{-1}$ |
| | Reaktion Typ 3 | | | |
| 0 | 20.753 | 64.399 | 21.593 | 69.009 |
| | Reaktion Typ 4 | | | |
| 0 | 20.553 | 63.909 | -44.658 | -85.177 |

tell vorab ermittelten Sensorträgheiten eine nichtlineare Parameterschätzung durchzuführen, die die Erwartungen voll erfüllte. Tab. 8 zeigt den Ablauf der Iteration für eine derartige Problemlösung. Aus ihr ist erkennbar, daß auch dann vorzügliche Ergebnisse erzielt werden konnten, wenn die Startwerte der Optimierung im Bereich von $\pm 20\%$ in Bezug auf den zu erwartenden Realwert vorgewählt worden waren. Wo eine solche Vorabschätzung nicht möglich ist, können durch Anwendung der bekannten linearisierenden Näherungsverfahren Startwerte in einem günstigen Bereich gefunden werden.

Die Güte der NLO-Berechnung geht daraus hervor, daß in Tabelle 8 die Parameter des Typs 2 voll getroffen worden sind, obwohl mit einer Sensorzeitkonstante von 32 s die ungünstigsten Voraussetzungen bewältigt werden mußten. Man beachte, daß TA-kin auch dann sein Problem löst, wenn zeitweilig die Parameter im Bereich negativer Vorzeichen geführt wurden. Bei einer derart erfreulichen Parameterschätzung ist es leicht möglich, den wahren Verlauf der Temperatur im Reaktor nachzuvollziehen, wodurch man die Sensorträgheit vollständig kompensiert hat. Die dazu gehörige Fehlerbetrachtung für die vom Sensor angezeigte Temperatur weist aus, wie die Differenztemperatur zwischen der gemessenen Temperatur und der durch nichtlineare Optimierung angepassten Temperaturkurve kleiner als 10^{-5} K gehalten werden kann.

Gemeinsame Parameterschätzung einschließlich τ_s

In einer gesonderten Untersuchung wurde das NLO-Programm TA-kin so erweitert, daß auch die Anpassung der Sensorzeitkonstante vom Programm vor-

Tabelle 5 Ergebnisse der NLO-Parameterschätzung, $\tau_R = 4$ s ohne Berücksichtigung der Sensorkonstanten τ_s

| τ_s | Reaktion Typ 1 | | Reaktion Typ 2 | |
|----------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| | $\ln(k_0/s)$ | $E_A/kJ\ mol^{-1}$ | $\ln(k_0/s)$ | $E_A/kJ\ mol^{-1}$ |
| 0 | 20.996 | 64.99 | 20.999 | 65.00 |
| 1 | 48.669 | 132.52 | 46.696 | 130.27 |
| 2 | 67.950 | 179.59 | 69.124 | 187.24 |
| 4 | 70.013 | 184.68 | 104.000 | 275.84 |
| 8 | -33.850 | -68.57 | 135.612 | 356.19 |
| 16 | -377.245 | -906.01 | -224.252 | -554.13 |
| 32 | -983.503 | -2384.34 | -590.500 | -1479.00 |

| τ_s | $\ln(k_{o1}/s)$ | $E_{A1}/kJ\ mol^{-1}$ | $\ln(k_{o2}/s)$ | $E_{A2}/kJ\ mol^{-1}$ |
|----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| Reaktion Typ 3 | | | | |
| 0 | 21.04 | 65.1 | 22.19 | 70.5 |
| 1 | 167.34 | 422.2 | 274.77 | 686.1 |
| 4 | 418.59 | 1035.4 | 434.14 | 1074.0 |
| Reaktion Typ 4 | | | | |
| 0 | 20.89 | 64.73 | 16.70 | 64.39 |

Tabelle 6 Ergebnisse der NLO-Parameterschätzung, $\tau_R = 100$ s ohne Berücksichtigung der Sensorkonstanten τ_s

| τ_s | Reaktion Typ 1 | | Reaktion Typ 2 | |
|----------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| | $\ln(k_0/s)$ | $E_A/kJ\ mol^{-1}$ | $\ln(k_0/s)$ | $E_A/kJ\ mol^{-1}$ |
| 0 | 21.0004 | 65.001 | 20.9999 | 64.9998 |
| 1 | 22.4754 | 68.661 | 23.2605 | 70.9733 |
| 2 | 23.9537 | 72.329 | 25.2436 | 76.2216 |
| 4 | 26.8869 | 79.606 | 28.2139 | 84.1202 |
| 8 | 32.5499 | 93.656 | 31.1336 | 92.0378 |
| 16 | 42.7879 | 119.055 | 31.9413 | 94.6935 |
| 32 | 59.3381 | 160.100 | 30.4435 | 91.6078 |

| τ_s | $\ln(k_{o1}/s)$ | $E_{A1}/kJ\ mol^{-1}$ | $\ln(k_{o2}/s)$ | $E_{A2}/kJ\ mol^{-1}$ |
|----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| Reaktion Typ 3 | | | | |
| 0 | 21.000 | 65.00 | 22.000 | 70.00 |
| 1 | 21.724 | 66.81 | 21.526 | 68.81 |
| 2 | 22.440 | 68.61 | 21.059 | 67.64 |
| 4 | 23.833 | 72.10 | 20.159 | 65.39 |

Tabelle 6 (kontinuirt)

| τ_s | $\ln(k_{o1}/s)$ | $E_{A1}/\text{kJ mol}^{-1}$ | $\ln(k_{o2}/s)$ | $E_{A2}/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|
| Reaktion Typ 3 | | | | |
| 8 | 26.439 | 78.63 | 18.532 | 61.31 |
| 16 | 30.862 | 89.72 | 15.993 | 54.94 |
| 32 | 37.071 | 105.33 | 12.897 | 47.14 |
| Reaktion Typ 4 | | | | |
| 0 | 21.000 | 65.00 | 18.998 | 70.00 |
| 1 | 21.826 | 67.06 | 20.742 | 74.25 |
| 2 | 22.646 | 69.11 | 22.309 | 78.08 |
| 4 | 24.254 | 73.13 | 25.041 | 84.74 |
| 8 | 27.039 | 80.76 | 29.428 | 95.43 |
| 16 | 32.664 | 94.13 | 36.238 | 112.01 |
| 32 | 40.598 | 113.98 | 48.397 | 141.64 |

Tabelle 7 Ergebnisse der NLO-Parameterschätzung, $\tau_R = 1600$ s ohne Berücksichtigung der Sensorkonstanten τ_s

| τ_s | Reaktion Typ 1 | | Reaktion Typ 2 | |
|----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | $\ln(k_o/s)$ | $E_A/\text{kJ mol}^{-1}$ | $\ln(k_o/s)$ | $E_A/\text{kJ mol}^{-1}$ |
| 0 | 21.0000 | 65.0000 | 21.0000 | 65.0001 |
| 1 | 21.2896 | 65.7421 | 22.9168 | 70.1041 |
| 2 | 21.5772 | 66.4789 | 24.5405 | 74.4406 |
| 4 | 22.1449 | 67.9334 | 26.7459 | 80.3920 |
| 8 | 23.2441 | 70.7507 | 28.0605 | 84.2077 |
| 16 | 25.2710 | 75.9494 | 25.7821 | 78.9566 |
| 32 | 28.5993 | 84.5069 | 19.3563 | 63.2306 |
| τ_s | $\ln(k_{o1}/s)$ | $E_{A1}/\text{kJ mol}^{-1}$ | $\ln(k_{o2}/s)$ | $E_{A2}/\text{kJ mol}^{-1}$ |
| Reaktion Typ 3 | | | | |
| 0 | 21.000 | 65.00 | 22.000 | 70.00 |
| 1 | 21.558 | 66.40 | 22.429 | 71.20 |
| 2 | 22.218 | 68.06 | 23.016 | 72.85 |
| 4 | 23.610 | 71.54 | 24.288 | 76.42 |
| 8 | 26.169 | 77.95 | 26.511 | 82.64 |
| 16 | 30.312 | 88.37 | 29.720 | 91.64 |
| 32 | 35.831 | 102.31 | 33.326 | 101.89 |

Tabelle 7 (kontinuirt)

| τ_s | $\ln(k_{o1}/s)$ | $E_{A1}/kJ\ mol^{-1}$ | $\ln(k_{o2}/s)$ | $E_{A2}/kJ\ mol^{-1}$ |
|----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| Reaktion Typ 4 | | | | |
| 0 | 21.000 | 65.000 | 18.999 | 70.000 |
| 1 | 21.313 | 65.804 | 19.074 | 70.196 |
| 2 | 21.618 | 66.588 | 19.151 | 70.400 |
| 4 | 22.203 | 68.093 | 19.311 | 70.822 |
| 8 | 23.264 | 70.827 | 19.660 | 71.742 |
| 16 | 24.938 | 75.164 | 20.499 | 73.958 |
| 32 | 26.721 | 79.887 | 22.936 | 80.392 |

Tabelle 8 Ablauf der Iteration für den Reaktionstyp II unter Beachtung von $\tau_s = 32\ s$
 Batch-Reaktor-Modell mit Parametern $\ln k_o$ und $E_a/kJ\ mol^{-1}$
 Datensatzwichtung mittels Datenanzahl, keine Einzelwertwichtung
 501 Fehlergleichungen

| Radius | <i>Stppar</i> | <i>FQS(w)</i> | <i>FQS</i> | $\ln k_o$ | $E_a/kJ\ mol^{-1}$ |
|-------------|---------------|---------------|-------------|-----------|--------------------|
| 1.56391 | 0.00000 | 3.24976E-05 | 1486.82 | -15.2908 | -28.2536 |
| 0.0683473 | 0.00000 | 3.58707E-06 | 164.115 | -13.4401 | -25.1636 |
| 0.136868 | 5.89303E-05 | 2.79241E-06 | 127.757 | -10.3059 | -17.1208 |
| 0.273735 | 2.31673E-05 | 1.76699E-06 | 80.8428 | -4.13278 | -0.788340 |
| 0.547471 | 5.52584E-06 | 4.32943E-07 | 19.8079 | 8.24818 | 31.7877 |
| 0.490320 | 0.00000 | 3.73942E-08 | 1.71085 | 19.3808 | 60.8496 |
| 0.0655423 | 0.00000 | 3.88291E-11 | 0.00177650 | 20.8831 | 64.6972 |
| 0.00511722 | 0.00000 | 9.34590E-15 | 4.27591E-07 | 20.9998 | 64.9994 |
| 9.96824E-06 | 0.00000 | 8.87723E-15 | 4.06148E-07 | 21.0000 | 64.9999 |

$$\ln k_o = 20.99998 \pm 0.00019$$

$$E_a = 64.99994 \pm 0.00048\ kJ\ mol^{-1}$$

Statistische Sicherheit für Konfidenzintervalle $P=0.950$

Norm des Residuum = 9.4219E-08

Ungewichtete Fehlerquadratsumme = 4.0615E-07

genommen werden konnte. Dadurch wurde die Zahl der anzupassenden Parameter auf 4 bzw. 5 erhöht. Der Rechengang zeichnet sich dadurch aus, daß die Zahl der Iterationen deutlich größer wurde und andererseits die Fehlerquadratsumme in der Anpassung eine merkliche Vergrößerung erfuhr. Zusammenfassend soll hier nur festgestellt werden, daß jede Erhöhung der Zahl der anzupassenden Parameter zwar stets ein Ergebnis nach den Gauß-Newton-Vorstellungen erbringt, jedoch die Abweichungen an den Einzelparametern größer werden. Die Ermittlung der aktuellen Sensorzeitkonstanten in der Apparatur ist also unbedingt experimentell durchzuführen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Thermische Analyse nur dann zu befriedigenden und reproduzierbaren kinetischen Aussagen führt, wenn auch alle in den Prozeß hineinsteuernden Bedingungen vom Experimentator, wie vom auswertenden Programm mit hoher Genauigkeit berücksichtigt werden.

Die Summe dieser Erkenntnisse sagt, daß Kinetik mit Hilfe der Thermischen Analyse sicher eine sehr reizvolle Aufgabe ist, aber mit Erfolg nur von dem bewältigt wird, der sich der harten Mühe unterzieht, alle während des Experimentes notwendigen Bedingungen genau einzuhalten und vollständig in die Rechnung zu übernehmen. Alle kinetischen Untersuchungen ohne diese genaue, vollständige Kenntnis können zu keinem akzeptablen Ergebnis führen.

Literatur

- 1 H. J. Borchardt und F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
- 2 E. Koch, *Nonisothermal Reactions*, Acad. Press, London 1977.
- 3 T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965) 1881.
- 4 A.W. Coats und J. P. Redfern, *Nature (London)* 201 (1964) 68.
- 5 H. Anderson, W. Besch, und D. Haberland, *Thermal Analysis, Proc. 4th ICTA Budapest 1974*, Vol. 1, (Ed. I. Buzás), Akadémiai Kiadó, Budapest 1975, p. 215.
- 6 *Thermokinetic Analysis Multiple Scan*, Netzsch KG/Selb.
- 7 *Information bzw. Software TA-kin über Prof. Anderson/Autor.*
- 8 *Software for investigation system of chemical processes thermal safety Application package "KINETICS - MK" Version 4. 1*, GIPH, Sankt Petersburg 1994.
- 9 *BatchCad Ltd, 'RATE Operating Manual'*, Newcastle upon Tyne, 1994.
- 10 N. Eisenreich, *J. Therm. Anal.*, 19 (1980) 289.
- 11 H. L. Anderson, A. Kemmler und R. Strey, *J. Thermal Anal.*, 47 (1996) 543.