

DER EINFLUSS DER TEMPERATURFÜHRUNG AUF DIE KINETISCHE AUSWERTUNG NICHTISOTHERMER REAKTIONEN

H. ANDERSON, D. HABERLAND und E. WITTE

Sektion Chemie der E. M. Arndt-Universität Greifswald — 22 Greifswald DDR

The problems of rational solution of the time integral in kinetical evaluation of non-isothermal processes have often been discussed. Evaluation procedures are now presented for linear and nonlinear heating according to $dT/dt = Q \cdot T^b$, with b between 4, and -2 . In every case a complete correction of the kinetical parameters is possible if they are obtained by linearized plotting. This method of complete exponential integrals shows a clear graduation with the type of heating function. The corrections necessary for $b = 1, 2$ and 3 are less than those for $b = 0$, i.e. linear heating. Four tables of correction values are applicable to all procedures of kinetical analysis which are based on activation parameters from the Arrhenius or Eyring equations. Nonlinear heating programmes are recommended.

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Reihe von quantitativen Untersuchungsmethoden entwickelt, deren Hauptmerkmal darin besteht, daß während der Messungen ein geeigneter Temperaturbereich durchfahren wird. Zu diesen Methoden gehört die thermische Analyse im weitesten Sinne, wobei solche Techniken wie Thermogravimetrie (TG), Differentialthermoanalyse (DTA), Emissionsgasanalyse (EGA) u.a. gerätetechnisch hochentwickelt sind. Grundsätzlich gelten die folgenden Betrachtungen für alle einfachen, nichtisotherm geführten Vorgänge, welche unter isothermen Bedingungen eindeutig ablaufen

$$\frac{dx}{dt} = k(T) \cdot f(x), \quad (1)$$

sofern $k(T)$ durch Aktivierungsparameter nach Art der Arrhenius- bzw. Eyring-Gleichung beschrieben werden kann. Für die thermische Analyse einfacher chemischer Reaktionen ergäbe sich unter Voraussetzung stofflicher und thermischer Homogenität $f(x) = (c_0 - x)^n$.

Aus apparativen Gründen werden bislang bei der Temperaturführung konstante Aufheizgeschwindigkeiten bevorzugt, während nichtlineare Temperaturänderungen theoretisch in Erwägung gezogen wurden [1, 2]. Andere Autoren lehnen z.B. exponentielles Aufheizen aus mathematischen Gründen ab [3]. Versuche zur Realisierung sind an hyperbolischen Temperaturprogrammen unternommen worden [4, 5]. Ausgehend von der linearen Aufheizung sollen die

Vor- und Nachteile der nichtlinearen Temperaturerhöhung für die kinetische Auswertung, d. h. für die Ermittlung der Aktivierungsparameter herausgestellt werden.

Totale Korrektur bei der Auswertung der kinetischen Kurven

Unter den vielen Möglichkeiten nichtlinearer Temperaturführung werden einige Fälle ausgewählt, die sich besonders gut vergleichbar behandeln lassen. Wir gehen davon aus, daß die Aufheizgeschwindigkeit des reagierenden chemischen Systems gegeben ist durch Gleichung 2.

$$\frac{dT}{dt} = QT^b \quad (2)$$

Dann ist der Temperaturverlauf nach Festlegung der Starttemperatur T_0 durch die Beziehungen 3a und 3b festgelegt

$$\ln \frac{T}{T_0} = Qt \quad \text{für } b = 1 \quad (3a)$$

$$T^{1-b} = T_0^{1-b} + (1-b)Qt \quad \text{für } b \neq 1 \quad (3b)$$

Sofern die Geschwindigkeitskonstante k in Gleichung (1) nach einer Arrhenius-Gleichung behandelt werden kann, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = g(x) = \int_0^t k_0 \exp(-E/RT) dt \quad (4)$$

$$= \frac{k_0}{Q} \int_0^T \frac{\exp(-E/RT) dT}{T^b} \quad (5)$$

$$= -\frac{k_0}{Q} \int_{\infty}^z \frac{e^{-u}}{E/RT^{(2-b)}} du \quad \text{mit } u = E/RT \quad (6)$$

$$g(x) = -\frac{k_0}{Q} \left(\frac{E}{R}\right)^{1-b} \int_{\infty}^z \frac{e^{-u}}{u^{2-b}} du. \quad (7)$$

Bei der Suche nach den Aktivierungsparametern E und k_0 ist eine solche Aufbereitung des Integrals in Gleichung (7) erwünscht, daß eine lineare Relation zur Umsatzfunktion $g(x)$ erkennbar wird. Da eine allgemeine Behandlung des Integrals wenig zweckmäßig ist, sollen einige Fälle konkret behandelt werden.

Fall: $b = 0$ und damit $T = T_0 + Qt$

Heizt man das reagierende System mit konstanter Geschwindigkeit Q auf, dann entsteht aus Gleichung (7) nach partieller Integration

$$g(x) = - \frac{k_0 E}{QR} \int_{\infty}^z \frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (8)$$

$$= - \frac{k_0 E}{QR} \left[- \frac{e^{-z}}{z} - \int_{\infty}^z \frac{e^{-u}}{u} du \right] \quad (9)$$

eine Form, die das sogenannte Exponentialintegral $Ei(-z)$ enthält. Es ist zwar prinzipiell in einer unendlichen, alternierenden Reihe darstellbar, jedoch kann diese Lösung wegen zu schwacher Konvergenz praktisch nicht genutzt werden. Häufig wird für das Exponentialintegral eine Potenzreihe angewendet, die besonders bei großen z -Werten eine befriedigende Näherung liefert [6, 7]

$$- Ei(-z) = \frac{e^{-z}}{z} \left[1 - \frac{1!}{z} + \frac{2!}{z^2} - \frac{3!}{z^3} + \dots \right]. \quad (10)$$

Meist beschränkt man sich auf die Nutzung der ersten drei Glieder und erhält für die Auswertung von Kurven der thermischen Analyse

$$\frac{g(x)}{T^2} = \frac{k_0 R}{QE} e^{-z} \left[1 - \frac{2!}{z} \right] \quad (11)$$

So wird auf Vorschlag von Coats und Redfern die logarithmierte Form graphisch ausgewertet [7]

$$\lg \frac{g(x)}{T^2} = - \frac{E}{2.3RT} + \lg \frac{k_0 R}{QE} + \lg \left[1 - \frac{2RT}{E} \right]. \quad (12)$$

Schließlich wird bei Auftragung gegen die reziproke Temperatur sogar der letzte Term vernachlässigt.

Wir haben dagegen die Methode der vollständigen Exponentialintegrale entwickelt [8], die ohne Einschränkung eingesetzt werden kann. Es handelt sich um einen Weg, auf dem mit beliebiger Genauigkeit die vollständige Korrektur der Aktivierungsparameter vollzogen werden kann. Dazu wird $Ei(-z)$ nicht nach Gleichung (10), sondern mit hoher Genauigkeit durch numerische Integration bestimmt und gemeinsam mit Gleichung (9) eine Form gefunden, die analog zu Gleichung (11) aufgebaut ist

$$g(x) = - \frac{k_0 E}{QR} \left[- \frac{e^{-z}}{z} - Ei(-z) \right] \quad (9a)$$

$$g(x) = \frac{k_0 E}{QR} \frac{e^{-z}}{z^2} [z + z^2 e^z Ei(-z)] \quad (13)$$

$$\frac{g(x)}{T^2} = \frac{k_0 R}{QE} e^{-z} [(z)_0] \quad (14)$$

$$[(z)_0] = z + z^2 e^z Ei(-z). \quad (15)$$

Der Index 0 soll auf den Exponenten der Aufheizfunktion hinweisen. Die logarithmische Auswertung von Gleichung (14) gegenüber der reziproken Temperatur liefert die exakte Form gegenüber Gleichung (12)

$$\lg \frac{g(x)}{T^2} = -\frac{E}{2.3 RT} + \lg \frac{k_0 R}{QE} + \lg [(z)_0] \quad (16)$$

Es wird deutlich, daß diese nichtlineare Funktion in ihrem Verlauf wesentlich durch den dritten Term in Gleichung (16) bestimmt ist. Deshalb haben wir diesen Korrekturterm, der stets negativ ist, in Abhängigkeit von z tabelliert (Tabelle 1). Das Exponentialintegral $Ei(-z)$ wurde durch numerische Integration unter Beachtung sehr kleiner Rechenschritte berechnet, wobei die Unsicherheit kleiner als 10^{-4} % ist. Für kleine z -Werte ist der Einfluß der Korrektur sehr groß. Bei $z = 0.61$ entsteht dadurch ein Maximum, wie aus Abbildung 1 zu entnehmen ist. Während durch Gleichung (16) nur eine scheinbare Aktivierungsenergie $E(s)$ ermittelt werden kann, führt die differenzierte Beziehung zur wahren Aktivierungsenergie $E(\text{real})$

$$\frac{d \lg \frac{g(x)}{T^2}}{d(1/T)} = -\frac{E(\text{real})}{2.3 R} \left[1 - \frac{d \ln [(z)_0]}{dz} \right] = -\frac{E(s)}{2.3 R}. \quad (17)$$

Mit Hilfe der in Tabelle 1 enthaltenen Korrekturglieder läßt sich die totale Korrektur der Parameter E und k_0 schnell verwirklichen. Der nach z differenzierte Logarithmus von $[(z)_0]$ ist identisch mit der relativen Abweichung vom Realwert von E . Während für $z = 10$ noch 1.4 % zu berücksichtigen sind, ist die E -Korrektur für $z = 20$ auf 0.42 % gefallen. Praktisch schließt man die Korrekturschritte dann ab, wenn die erwünschte Genauigkeit der Auswertung erreicht ist. Bei den meisten Anwendungen genügt ein Zyklus: $E(s)$ aus (17) und damit $z - E(r)$ aus (17) — k_0 aus (16). Dabei wird geometrisch die Tangente im Punkt z_1 (entsprechend T_1^{-1}) steiler gestellt und nach oben parallel verschoben.

Fall: $b = 1$ und damit $T = T_0 \exp Qt$

Heizt man das reagierende System so auf, daß die Heizgeschwindigkeit proportional zur erreichten Temperatur ist und damit die Temperatur exponentiell steigt, dann erhält man mit Gleichung (7) und (10)

$$g(x) = -\frac{k_0}{Q} \int_{\infty}^z \frac{e^{-u}}{u} du \quad (18)$$

$$= -\frac{k_0}{Q} Ei(-z) \quad (18a)$$

Tabelle 1

Korrekturwerte für Aufheizprogramm mit $b = 0$ dann $[(z)_0] = z + z^2 \cdot e^z \cdot Ei(-z)$

z	$[(z)_0]$	$-10 \lg [(z)_0]$	$100 \frac{d \ln [(z)_0]}{dz}$
1	0.403653	3.93992	52.26223
2	0.554686	2.55953	19.71768
3	0.641246	1.92975	10.72035
4	0.698469	1.55852	6.82984
5	0.739445	1.31094	4.76354
6	0.770366	1.13303	3.52480
7	0.794586	0.99859	2.71977
8	0.814103	0.89321	2.16544
9	0.830182	0.80827	1.76666
10	0.843667	0.73829	1.46977
11	0.855145	0.67960	1.24256
12	0.865037	0.62965	1.06466
13	0.873653	0.58661	0.92268
14	0.881226	0.54912	0.80751
15	0.887937	0.51618	0.71277
16	0.893926	0.48699	0.63386
17	0.899303	0.46094	0.56744
18	0.904158	0.43756	0.51098
19	0.908565	0.41644	0.46259
20	0.912582	0.39728	0.42079
21	0.916260	0.37982	0.38443
22	0.919639	0.36382	0.35261
23	0.922756	0.34913	0.32460
24	0.925639	0.33559	0.29980
25	0.928313	0.32306	0.27774
26	0.930802	0.31143	0.25805
27	0.933123	0.30061	0.24038
28	0.935293	0.29052	0.22447
29	0.937326	0.28109	0.21010
30	0.939235	0.27226	0.19706
31	0.941031	0.26396	0.18521
32	0.942724	0.25616	0.17440
33	0.944322	0.24880	0.16450
34	0.945833	0.24186	0.15542
35	0.947264	0.23529	0.14708
36	0.948621	0.22907	0.13939
37	0.949910	0.22317	0.13230
38	0.951136	0.21757	0.12573
39	0.952303	0.21225	0.11964
40	0.953416	0.20718	0.11398
42	0.955492	0.19773	0.10381
44	0.957391	0.18910	0.09495
46	0.959135	0.18120	0.08718
48	0.960741	0.17394	0.08033
50	0.962226	0.16723	0.07427

$$\frac{g(x)}{T} = \frac{k_0 R}{QE} e^{-z} \left[1 - \frac{1!}{z} + \frac{2!}{z^2} \dots \right]; \quad z \gg 1 \quad (19)$$

Wenn man nicht nach Art der Näherung von Gleichung (11) und (12) vorgeht, sondern wiederum die exakte Lösung über eine numerische Integration sucht, dann entsteht aus Gleichung (18a)

$$g(x) = \frac{k_0}{Q} \frac{e^{-z}}{z} [-ze^z Ei(-z)] \quad (20)$$

$$\frac{g(x)}{T} = \frac{k_0 R}{QE} e^{-z} [(z)_1] \quad (21)$$

$$\lg \frac{g(x)}{T} = -\frac{E}{2.3 RT} + \lg \frac{k_0 R}{QE} + \lg [(z)_1] \quad (22)$$

$$\frac{d \lg \frac{g(x)}{T}}{d(1/T)} = -\frac{E(r)}{2.3 R} \left[1 - \frac{d \ln [(z)_1]}{dz} \right]. \quad (23)$$

Mit der Bildung $\frac{g(x)}{T}$ in den Gleichungen (19) bzw. (21) erreicht man, daß das Korrekturglied bei großen z -Werten gegen eins geht und dadurch eine ungestörte lineare Darstellung der Beziehung $\lg \frac{g(x)}{T}$ gegen T^{-1} entsteht.

Für den Bereich kleinerer z -Werte ist eine stärker werdende Krümmung zu erwarten. $\lg [(z)_1]$ wird schließlich sehr groß, und es bildet sich ein Maximum

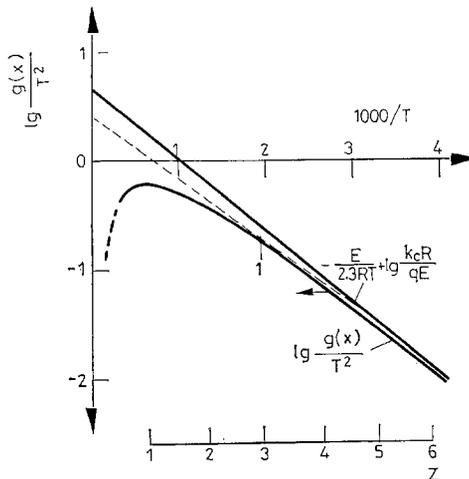


Abb. 1. Darstellung eines realen Verlaufes nach Gleichung (16)

Tabelle 2

Korrekturwerte für Aufheizprogramm mit $b = 1$ dann $[(z)_1] = -z \cdot e^z \cdot Ei(-z)$

z	$[(z)_1]$	$-10 \lg [(z)_1]$	$100 \frac{d \ln [(z)_1]}{dz}$
1	0.596347	2.24501	
2	0.722657	1.41068	13.82263
3	0.786251	1.04439	6.64560
4	0.825382	0.83345	4.02204
5	0.852111	0.69504	2.72451
6	0.871606	0.59680	1.97750
7	0.886487	0.52328	1.50483
8	0.898237	0.46609	1.18554
9	0.907758	0.42030	0.95910
10	0.915633	0.38278	0.79245
11	0.922260	0.35147	0.66614
12	0.927914	0.32492	0.56799
13	0.932796	0.30213	0.49019
14	0.937055	0.28235	0.42743
15	0.940804	0.26501	0.37606
16	0.944130	0.24968	0.33347
17	0.947100	0.23604	0.29776
18	0.949769	0.22382	0.26753
19	0.952181	0.21281	0.24169
20	0.954371	0.20283	0.21941
21	0.956368	0.19375	0.20011
22	0.958198	0.18545	0.18326
23	0.959880	0.17783	0.16846
24	0.961432	0.17082	0.15537
25	0.962868	0.16434	0.14374
26	0.964200	0.15833	0.13340
27	0.965440	0.15275	0.12413
28	0.966597	0.14755	0.11580
29	0.967678	0.14269	0.10829
30	0.968692	0.13814	0.10146
31	0.969644	0.13388	0.09527
32	0.970540	0.12987	0.08964
33	0.971384	0.12609	0.08449
34	0.972181	0.12253	0.07978
35	0.972935	0.11916	0.07546
36	0.973650	0.11597	0.07147
37	0.974327	0.11295	0.06778
38	0.974970	0.11009	0.06436
39	0.975582	0.10736	0.06123
40	0.976165	0.10477	0.05829
41	0.976720	0.10230	0.05556
42	0.977250	0.09994	0.05305
43	0.977757	0.09769	0.05067
44	0.978241	0.09554	0.04847
45	0.978705	0.09348	0.04640
46	0.979149	0.09151	0.04444
47	0.979575	0.08962	0.04266
48	0.979985	0.08781	0.04094
49	0.980378	0.08607	0.03930
50	0.980756	0.08439	

in der unkorrigierten Kurve heraus. Es liegt bei $z = 0.435$. Wie eine Betrachtung der Tabelle 2 ergibt, werden die Korrekturen bei exponentiellem Aufheizen deutlich geringer und betragen näherungsweise die Hälfte der Werte für lineare Aufheizung. Während bei $z = 10$ die Frequenzfaktoren k_0 8.5% und E -Beträge um 0.79% zu klein sind, verringert sich die Korrektur bei $z = 20$ auf 4.6 bzw. 0.22%. Die höhere Güte der Auswertung kommt auch in Abbildung 2 zum Ausdruck. Bei den meisten Anwendungen der Korrekturen genügt ein Rechenzyklus: $E(s)$ und damit z aus Gleichung (23), danach $E(r)$ aus $E(s)$ mit Gleichung (23) sowie schließlich k_0 aus Gleichung (22). Bei Wiederholung erhöht sich sehr rasch die Genauigkeit.

Fall: $b = 2$ und damit $T = (T_0^{-1} - Qt)^{-1}$

Man nennt diese Temperaturführung auch hyperbolische Aufheizung. Sie ist gekennzeichnet durch eine Polstelle bei $T_0^{-1} = Qt$. Dieser Bereich ist selbstverständlich für die Arbeit ungeeignet, da das Temperaturgleichgewicht im reagierenden System praktisch nicht einstellbar ist.

Das hyperbolische Heizregime führt zur einfachsten Form der Auswertung

$$g(x) = -\frac{k_0 R}{QE} \int_{\infty}^z e^{-u} du = \frac{k_0 R}{QE} e^{-z} \quad (24)$$

$$\lg g(x) = \frac{-E}{2.3 RT} + \lg \frac{k_0 R}{QE} \quad (25)$$

Eine Auftragung von Gleichung (25) gegen T^{-1} zeigt exakt Linearität, wodurch jede Korrektur entfällt. Das Hauptaugenmerk ist also auf die experimentelle Realisierung der Temperaturführung zu richten [2]. Bei ihrer Beherrschung ergibt sich eine Reihe von Vorteilen.

Fall: $b = 3$ und damit $T = (T_0^{-2} - 2Qt)^{-1/2}$

Bei dieser quadratisch hyperbolischen Heizung wird die Polstelle noch rascher erreicht. Verfährt man in der oben gezeigten Weise, dann findet man durch partielle Integration sofort eine geschlossene Lösung.

$$g(x) = -\frac{k_0 R^2}{QE^2} \int_{\infty}^z u e^{-u} du \quad (26)$$

$$= \frac{k_0 R^2}{QE^2} e^{-z}(z + 1) \quad (27)$$

$$T \cdot g(x) = \frac{k_0 R}{QE} e^{-z} (1 + 1/z) \quad (28)$$

$$\text{mit } (1 + 1/z) = [(z)_3]$$

$$\lg [T \cdot g(x)] = \frac{-E}{2.3 RT} + \lg \frac{k_0 R}{QE} + \lg [(z)_3] \quad (29)$$

$$\frac{d(\lg T \cdot g(x))}{d(1/T)} = - \frac{E(r)}{2.3 R} \left[1 - \frac{d \ln [(z)_3]}{dz} \right] = - \frac{E(r)}{2.3 R} \left[1 + \frac{1}{z + z^2} \right] \quad (30)$$

Eine logarithmische Auftragung von Gleichung (27) ist nicht zu empfehlen, da der Korrekturterm $(z + 1)$ zu stark veränderlich ist. Wesentlich besser arbeitet man mit Gleichung (29), indem man gegen $1/T$ aufträgt. Für $b = 3$ treten gegenüber den bisher behandelten Fällen nur Korrekturen auf, die exakt zu berechnen sind. Ein Vergleich mit dem Fall $b = 0$ macht deutlich, daß die notwendigen Korrekturen für E und k_0 bei quadratisch hyperbolischem Aufheizen noch geringer sind als bei linearer Heizung.

Nach Tabelle 3 sind bei $z = 20$ die Aktivierungsenergien um 0.24% zu groß, während k_0 um 5% zu hoch liegt.

Wie Abbildung 2 erkennen läßt, ist für Temperaturfunktionen mit $b = 3$ kein Maximum zu erwarten; vielmehr müssen die korrigierten Kurven nun unterhalb der experimentellen gesucht werden.

Im Fall $b = 4$ ist dieser Befund noch stärker ausgeprägt.

$$\lg [T^2 \cdot g(x)] = - \frac{E}{2.3 RT} + \lg \frac{k_0 R}{QE} + \lg [(z)_4] \quad (31)$$

$$\text{mit } [(z)_4] = \left(1 + \frac{2}{z} + \frac{2}{z^2} \right).$$

Die bei linearer Auswertung $\lg T^2 g(x)$ gegen $1/T$ zu berücksichtigenden Korrekturglieder für E und k_0 sind jedoch nur wenig größer als für lineare Heizung. Da die experimentelle Verwirklichung der Temperaturerhöhung nach einer Hyperbel 3. Grades großen Aufwand erfordert, soll auf weitere Darlegung dazu verzichtet werden.

Fall $b = -1$ und damit $T = (T_0^2 + 2Qt)^{1/2}$

Bei parabolischer Temperaturführung ergibt sich analog zur Situation für $b = 0$ nach zweifacher partieller Integration aus Gleichung (7)

$$g(x) = \frac{k_0 E^2}{QR^2} \left[\frac{e^{-z}}{2z^2} - \frac{e^{-z}}{2z} - \frac{1}{2} \int_{\infty}^z \frac{e^{-u}}{u} du \right] \quad (32)$$

Tabelle 3

Korrekturwerte für Aufheizprogramm mit $b = 3$ dann $[(z)_3] = 1 + 1/z$

z	$[(z)_3]$	$10 \lg [(z)_3]$	$-100 \frac{d \ln [(z)_3]}{dz}$
1	2.000000	3.01030	50.00000
2	1.500000	1.76091	16.66667
3	1.333333	1.24938	8.33333
4	1.250000	0.96910	5.00000
5	1.200000	0.79181	3.33333
6	1.166667	0.66947	2.38095
7	1.142857	0.57992	1.78571
8	1.125000	0.51152	1.38889
9	1.111111	0.45757	1.11111
10	1.100000	0.41393	0.82645
11	1.090909	0.37788	0.75758
12	1.083333	0.34762	0.64103
13	1.076923	0.32185	0.54945
14	1.071428	0.29963	0.47619
15	1.066667	0.28029	0.41667
16	1.062500	0.26329	0.36765
17	1.058823	0.24824	0.32680
18	1.055556	0.23481	0.29240
19	1.052631	0.22276	0.26316
20	1.050000	0.21189	0.23810
21	1.047619	0.20203	0.21645
22	1.045454	0.19205	0.19763
23	1.043478	0.18483	0.18116
24	1.041667	0.17729	0.16667
25	1.040000	0.17033	0.15385
26	1.038461	0.16390	0.14245
27	1.037031	0.15794	0.13228
28	1.035714	0.15240	0.12315
29	1.034482	0.14723	0.11494
30	1.033333	0.14240	0.10753
31	1.032258	0.13788	0.10081
32	1.031250	0.13364	0.09470
33	1.030303	0.12965	0.08913
34	1.029411	0.12589	0.08403
35	1.028571	0.12234	0.07936
36	1.027778	0.11899	0.07508
37	1.027027	0.11582	0.07112
38	1.026315	0.11281	0.06748
39	1.025641	0.10995	0.06410
40	1.025000	0.10724	0.06098
41	1.024390	0.10465	0.05807
42	1.023809	0.10219	0.05537
43	1.023256	0.09984	0.05285
44	1.022727	0.09760	0.05050
45	1.022222	0.09545	0.04831
46	1.021739	0.09340	0.04625
47	1.021276	0.09143	0.04433
48	1.020833	0.08955	0.04252
49	1.020408	0.08774	0.04082
50	1.020000	0.08600	0.03922

Tabelle 4

Korrekturwerte für Aufheizprogramm mit $b = -1$
dann $[(z)_{-1}] = 0.5 [z - z^2 - z^3 \cdot e^z \cdot Ei(-z)]$

z	$[(z)_{-1}]$	$-10 \lg [(z)_{-1}]$	$\frac{d \ln [(z)_{-1}]}{dz}$
1	0.29817	5.2553	
2	0.44531	3.5133	0.2952
3	0.53813	2.6911	0.1516
4	0.60306	2.1964	0.0955
5	0.65139	1.8616	0.0665
6	0.68890	1.6184	0.0493
7	0.71894	1.4331	0.0382
8	0.74358	1.2867	0.0305
9	0.76420	1.1679	0.0250
10	0.78167	1.0698	0.0208
11	0.79670	0.9870	0.0177
12	0.80978	0.9163	0.0152
13	0.82126	0.8552	0.0132
14	0.83141	0.8018	0.0116
15	0.84047	0.7548	0.0102
16	0.84859	0.7130	0.0091
17	0.85594	0.6756	0.0082
18	0.86257	0.6421	0.0074
19	0.86864	0.6116	0.0067
20	0.87420	0.5839	0.0061
21	0.87927	0.5588	0.0055
22	0.88395	0.5357	0.0051
23	0.88831	0.5144	0.0047
24	0.89237	0.4946	0.0044
25	0.89610	0.4764	0.0040
26	0.89955	0.4598	0.0037
27	0.90281	0.4440	0.0035
28	0.90590	0.4292	0.0033
29	0.90876	0.4155	0.0031
30	0.91149	0.4025	0.0029
31	0.91396	0.3907	0.0027
32	0.91638	0.3792	0.0025
33	0.91860	0.3687	0.0024
34	0.92082	0.3582	0.0023
35	0.92283	0.3488	0.0022
36	0.92488	0.3392	0.0021
37	0.92678	0.3302	0.0020
38	0.92845	0.3224	0.0019
39	0.93001	0.3151	0.0018
40	0.93152	0.3081	0.0017
41	0.93318	0.3003	0.0016
42	0.93460	0.2937	0.0016
43	0.93613	0.2866	0.0015
44	0.93729	0.2813	0.0014
45	0.93881	0.2742	0.0013
46	0.93973	0.2700	0.0012
47	0.94103	0.2639	0.0012
48	0.94248	0.2573	0.0011
49	0.94352	0.2525	0.0010
50	0.94438	0.2486	

Bei Verwendung von Gleichung (10) findet man in 1. Näherung:

$$\frac{g(x)}{T^3} = \frac{k_0 R}{QE} e^{-z} \left[1 - \frac{3!}{2z} + \frac{4!}{2z^2} - \dots \right] \quad (33)$$

Während die exakte Lösung durch Einführen von $Ei(-z)$ ermittelt wird

$$\frac{g(x)}{T^3} = \frac{k_0 R}{QE} e^{-z} [(z)_{-1}] \quad (34)$$

$$\text{mit } [(z)_{-1}] = \frac{1}{2} [z - z^2 - z^3 e^z Ei(-z)]$$

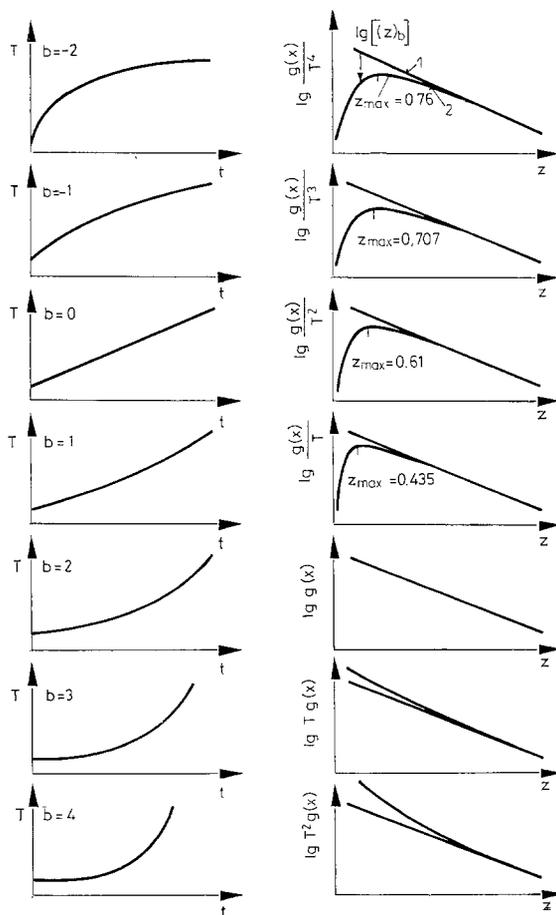


Abb. 2. Vergleichende Darstellung der linearisierten Auswertgleichungen für b -Werte zwischen 4 und -2 .

Zur Bestimmung von E und k_0 müßte man wiederum logarithmieren und differenzieren

$$\lg(T^{-3}g(x)) = -\frac{E}{2.3 RT} + \lg \frac{k_0 R}{QE} + \lg [(z)_{-1}] \quad (35)$$

$$\frac{d \lg(T^{-3}g(x))}{d(1/T)} = -\frac{E}{2.3 R} \left[1 - \frac{d \ln [(z)_{-1}]}{dz} \right]. \quad (36)$$

Tabelle 4 enthält die notwendigen Korrekturwerte. Man stellt fest, daß dieses Herangehen die größten der bisher errechneten Korrekturen mit sich bringt, obgleich auch hier über Gleichung (35) und (36) eine totale Korrektur mit jeder gewünschten Genauigkeit erreicht werden kann. Die stärkere Abweichung von der Geraden ist auch der Abbildung 2 zu entnehmen. Schon bei $z = 0.707$ findet man das Maximum.

Der Fall $b = -2$ ist ebenfalls berechnet worden. Es sei nur erwähnt, daß sich dabei die Auftragung von $\lg(T^{-4}g(x))$ erforderlich macht und näherungsweise gilt

$$[(z)_{-2}] = 1 - \frac{4}{z} + \frac{4 \cdot 5}{z^2} - \dots \quad (37)$$

Auf die Wiedergabe exakter Korrekturtabellen sei verzichtet. Es mag der Hinweis auf Abbildung 2 genügen, wonach das Maximum schon bei $z = 0.76$ liegt.

Sonderprogramme der Temperaturführung

Sofern die Versuchsgestaltung es ermöglicht, mehrere Temperaturprogramme nacheinander für die gleiche Reaktion einzusetzen, kann folgender Weg eingeschlagen werden: Nachdem in einem linear aufgeheizten Versuch die Größe der Aktivierungsenergie $E(s)$ ohne Korrektur ermittelt worden ist, wird das Temperaturprogramm so gewechselt, wie es Gleichung (38) erfordert

$$\frac{dT}{dt} = \frac{QT^{2-m}}{\left(1 + \frac{m}{u}\right)} \quad \text{mit } u = E/RT \text{ und } m \neq 1 \quad (38)$$

Dann wird

$$g(x) = -\frac{k_0}{Q} \int_{\infty}^z \frac{e^{-u} \left(1 + \frac{m}{u}\right)}{E/RT^m} du \quad (39)$$

$$= -\frac{k_0}{Q} \left(\frac{E}{R}\right)^{m-1} \int_{\infty}^z \frac{e^{-u} \left(1 + \frac{m}{u}\right)}{u^m} du \quad (40)$$

$$= \frac{k_0}{Q} \left(\frac{E}{R}\right)^{m-1} \cdot \frac{e^{-z}}{z^m} \quad (41)$$

$$T^{-m}g(x) = \frac{k_0 R}{QE} \cdot e^{-z} \quad (42)$$

Setzt man $m = 2 - b$, dann erhält man die im Abschnitt 2 vorgeschlagenen logarithmischen Auswertgleichungen (16, 29, 31, 35) in exakt linearer Form ohne Korrekturlied. Z. B. mit $m = 2$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{1 + \frac{2RT}{E}} \quad (38a)$$

$$\lg \frac{g(x)}{T^2} = -\frac{E}{2.3 RT} + \lg \frac{k_0 R}{QE} \quad (16a)$$

Der oben genannte Fall ohne Korrektur mit $b = 2$ nach Gleichung (25) ist somit nur ein Spezialfall der Anwendung von Gleichung (38). Durch diese Arbeitsweise wird die Linearisierung der Umsatzfunktion $g(x)$ experimentell erzwungen. Bei thermoanalytischen Untersuchungen mit direkter Beziehung zwischen Meßsignal und Umsatz x , wie etwa DTG, könnte das Arbeiten mit Sondertemperaturprogrammen eine schnellere und sichere Aussage über die kinetischen Parameter E und k_0 machen.

Die aus Gleichung (38) sich ergebenden Forderungen an die Temperaturregelung sind mit bisher üblichen Regelschaltungen kaum zu realisieren. Hierfür kann nur eine digital programmierbare Heizregelung mit Mikroprozessoren eingesetzt werden.

Diskussion und Schlussfolgerungen

Der quantitative Vergleich von Möglichkeiten der kinetischen Auswertung nichtisothermer Reaktionsführung ist mit der Zielstellung durchgeführt worden, die experimentell und theoretisch günstigsten Varianten zu ermitteln. (Siehe auch Tabelle 5.)

Es muß als überraschend bezeichnet werden, daß gerade die immer wieder praktizierte lineare Temperaturerhöhung eine relativ große Korrektur erfordert, während selbst der Fall $b = 3$ noch günstiger beurteilt werden muß. Vorteilhaft erwiesen sich die exponentielle und besonders die hyperbolische Temperaturführung. Letztere erfordert keine Korrektur. Bezüglich der absoluten Größe der Korrekturen $1 - [(z)_b]$ gilt folgende Reihe:

$$(b = 2) < 1 < 3 < 0 < 4 < -1 < -2$$

Nachdem hier der Weg der exakten Berechnung aller in Frage kommenden Korrekturen gegeben worden ist, sollte andererseits die für das zu untersuchende chemische System günstigste Aufheizung gewählt werden. Die immer wieder bevorzugte lineare Heizung hat zwei Vorteile apparativer Art: Die Temperaturregelung ist relativ billig und andererseits ist die Kontrolle der linearen Temperatur-

Tabelle 5

[[z]_b] ist exakt den Tabellen 1 bis 4 zu entnehmen

b	Temperatur nach G1.2	Ordinate bei der Auswertung	[[z] _b] genähert für z ≫ 1	geordnet nach Größe der Korrektur
-2	parabolisch	lg g(x) · T ⁻⁴	$1 - \frac{4}{z} + \frac{4 \cdot 5}{z^2} - \dots$	7
-1	parabolisch	lg g(x) · T ⁻³	$1 - \frac{3}{z} + \frac{3 \cdot 4}{z^2} - \dots$	5
0	linear	lg g(x) · T ⁻²	$1 - \frac{2!}{z} + \frac{3!}{z^2} - \dots$	4
1	exponentiell	lg g(x) · T ⁻¹	$1 - \frac{1!}{z} + \frac{2!}{z^2} - \dots$	2
2	hyperbolisch	lg g(x)	1	1
3	hyperbolisch	lg g(x) · T	$1 + \frac{1}{z}$	3
4	hyperbolisch	lg g(x) · T ²	$1 + \frac{2}{z} + \frac{2}{z^2}$	6

erhöhung durch Schreiber sehr einfach. Durch den Stand der Elektronik und Rechentechnik ist man künftig ohne Schwierigkeiten in der Lage, jeden beliebigen Temperaturverlauf entweder über Datenstreifen diskret oder programmiert abarbeiten zu lassen. Durch derart vorgegebene Sollwerte werden mit der üblichen Thyristoraussteuerung alle gewünschten Heizleistungen realisiert. Die Kontrolle der Programmeinhaltung ist gesondert zu behandeln. Es gibt keinen Grund mehr, nicht auch andere als lineare Heizprogramme einzusetzen.

Die von uns vorgelegten Korrekturtabellen sind so angelegt, daß alle denkbaren Anforderungen befriedigt werden. Für die Auswertung sind z-Werte zwischen 10 und 30 bedeutsam, oberhalb 30 sind die Reaktionen meist sehr langsam und unterhalb 10 sind die Umsetzungen viel zu schnell bzw. schon total abgelaufen. Durch die Anwendung von z ist der Verallgemeinerungsgrad der Tabellen sehr hoch. Eine Umrechnung von z in T⁻¹ bzw. dz in d(T⁻¹) ist problemlos. Im genannten Anwendungsbereich sind die Tabellen linear interpolierbar.

Diese Untersuchung der kinetischen Auswertbarkeit nichtisothermer Umsetzungen zeigt,

1. daß man nicht auf Näherungen angewiesen ist, wenn man die Aktivierungsparameter ermitteln möchte. Gleichviel welche Temperaturführung gewählt wird, kann die totale Korrektur der Nichtlinearität in den Auswertediagrammen erreicht werden.

2. daß durch moderne Temperaturregelungen auch solche Temperaturführungen eingesetzt werden können, die in der Auswertung grundsätzlich keine Korrektur erfordern.

3. daß bei Beachtung experimenteller und theoretischer Aspekte die Aufheizprogramme mit $b = 2, 1$ oder 0 im Sinne der Gleichungen (2) und (38) sehr zu empfehlen sind. Weitere Vorteile dieser Heizprogramme erkennt man bei der Untersuchung der Formfaktoren von Kurven der thermischen Analyse [9, 10].

4. daß man alle Methoden der thermischen Analyse, die Gleichung (1) erfüllen, näherungsfrei zur Bestimmung der entsprechenden Aktivierungsparameter heranziehen kann. Die Anwendung reicht also von der Thermogravimetrie über die Differentialthermoanalyse bis zur Glow-Kurvenanalyse.

5. daß die Einbeziehung der Eyring-Gleichung sich darin ausdrückt, daß für den Aufheizexponenten b in den Gleichungen (2) und (38) Auswertgleichungen erhalten werden, die $(b - 1)$ entsprechen.

Literatur

1. J. ZSAKO, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 141, 2 (1970) 459.
2. V. M. GORBACHEV, *J. Thermal Anal.*, 10 (1976) 191, 11 (1977) 125.
3. E. KOCH, *Non-isothermal reaction analysis*, Acad. Press, London, 1977, S. 119.
4. A. VOLLMER, *Z. Angew. Phys.*, 15 (1963) 161.
5. J. SIMON und E. DEBRECZENY, *J. Thermal Anal.*, 3 (1971) 301.
6. F. ŠKVARA und V. SATAVA, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 325.
7. A. W. COATS und J. P. REDFERN, *Nature*, 201 (1964) 68.
8. H. ANDERSON, W. BESCH und D. HABERLAND, a) *Proc. 4th. ICTA, Akadémiai Kiadó, Budapest*, 1975, Vol. 1, S. 215. b) *J. Thermal Anal.*, 12 (1977) 59.
9. H. ANDERSON, D. HABERLAND und E. WITTE, *Z. Chem.*, 18 (1978) 153.
10. H. ANDERSON, E. WITTE und D. HABERLAND, *Im Druck*.

RÉSUMÉ — On a souvent discuté les problèmes soulevés par la solution rationnelle de l'intégrale du temps dans l'évaluation cinétique des processus non-isothermes. On présente ici des méthodes d'évaluation dans le cas de chauffages linéaire et non-linéaire, selon $dT/dt = Q \cdot T^b$ avec b entre 4 et -2 . Une correction complète des paramètres cinétiques est possible dans tous les cas, si ceux-ci ont été obtenus par des fonctions linéarisées.

Cette méthode d'intégration complète des exponentielles montre une graduation nette selon le type de la fonction du chauffage. La correction nécessaire pour $b = 1, 2$ et 3 est inférieure à celle pour $b = 0$, c'est-à-dire pour le chauffage linéaire. Quatre tables de correction basées sur les paramètres d'activation des équations d'Arrhenius et respectivement d'Eyring peuvent être appliquées à tous les procédés de l'analyse cinétique. On recommande de réaliser des programmes de chauffage non-linéaires.

ZUSAMMENFASSUNG — Das Problem der rationellen Lösung des Zeitintegrals stand bei der kinetischen Auswertung nichtisothermer Prozesse häufig zur Diskussion. Nun werden für lineare und nichtlineare Aufheizung gemäß $dT/dt = Q \cdot T^b$ mit b von 4 bis -2 Auswertverfahren vorgestellt, die in jedem Fall eine vollständige Korrektur derjenigen kinetischen Parameter gestatteten, die durch linearisierte Auswertung erhalten worden sind. Diese Methode der vollständigen Exponentialintegrale zeigt, daß eine klare Abstufung nach dem Typ der Aufheizung besteht. Die notwendigen Korrekturen für $b = 1, 2$ und 3 sind kleiner als für

$b = 0$ d.h. für lineare Aufheizung. Die vier Korrekturtabellen sind für Verfahren der kinetischen Analyse anwendbar, denen ein Aktivierungsansatz nach Arrhenius bzw. Eyring zugrunde liegt. Die Realisierung nichtlinearer Aufheizprogramme wird empfohlen.

Резюме — Часто обсуждались проблемы рационального решения интеграла времени при кинетическом выделении неизотермических процессов. В сообщении представлены способы выделения линейного и нелинейного нагрева, согласно уравнения $dT/dt = Q \cdot T^b$ с b между 4 и -2 . В каждом случае возможна полная коррекция кинетических параметров, если они получены линейно графически. Этот метод полных экспоненциальных интегралов показывает ясную градацию в зависимости от типа функции нагрева. Коррекция, необходимая для $b = 1, 2$ и 3 , меньше чем для $b = 0$ т. е. линейного нагрева. Ко всем методам кинетического анализа применимы четыре коррекционных таблицы, базирующиеся на активационных параметрах, соответственно, из уравнения Аррениуса и Эйринга. Рекомендуется использование программы нелинейного нагрева.