

MÖGLICHKEITEN DER ADIABATISCHEN PRÄZISIONSKALORIMETRIE ZUR KINETIKAUFKLÄRUNG

K. Heldt und H. L. Anderson

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

Professor Hans-Joachim Seifert zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract

The investigation of the hazardous potential of reaction courses is very important for the chemical industry. Compared with the isoperibolic the adiabatic calorimetry has essential advantages for kinetic evaluations, because corrections of heat flux are not necessary. With the adiabatic precision calorimeter ACTRON 5 is the investigation of reaction courses in small volumes possible. The possibilities of the nonlinear investigation program TA-kin are shown with examples of Semi-Batch-Measurements. With this program the change in heat capacities whilst enclosing the second component is included.

Keywords: adiabatic calorimetry, kinetic evaluation, sodium thiosulphate, software

Einleitung

Zur Bestimmung von Aktivierungsparametern chemischer Reaktionen in flüssigen Phasen wird häufig die isoperibole Kalorimetrie herangezogen. Unter isoperiboler Kalorimetrie verstehen wir die thermische Verfolgung von chemischen Reaktionen oder Prozessen bei konstanter Umgebungstemperatur, was technisch am einfachsten mittels Thermostaten zu realisieren ist. Die Reaktion wird über die Reaktortemperatur verfolgt.

$$Q_R(t) = Q_{St}(t) + Q_F(t) = \text{Stauterm} + \text{Flußterm}$$

$$\frac{dQ_R}{dt} = \frac{dQ_{St}}{dt} + \frac{dQ_F}{dt}$$

$$- d\Delta H = c_p d\Delta T + K\Delta T dt$$

Die Schwierigkeiten der isoperibolen Kalorimetrie liegen darin, daß die bei exothermen Reaktionen freiwerdende Wärmemenge einerseits zur Aufheizung

des Reaktors verwendet wird (Stauterm der obigen TIAN-Gleichung) und andererseits an die Umgebung abfließt (Flußterm). Die Größe der abgeflossenen Wärmemenge ist nur über Kalibrierungen des Systems zu bestimmen, deren Fehler direkt in die Auswertung der Messung eingehen. Zu beachten ist neben der möglichst genauen Bestimmung des Wärmeübertragungskoeffizienten K auch seine Temperaturabhängigkeit. Bei Temperaturdifferenzen von mehreren Kelvin ist letztere nicht zu vernachlässigen.

Für die isotherme Kalorimetrie muß die gesamte Wärmemenge an die Umgebung abgeführt werden, d.h. der Wärmeübertragungskoeffizient wird unendlich groß und der Stauterm der TIAN-Gleichung ist vernachlässigbar klein.

Bei der adiabatischen Kalorimetrie kann der Flußterm vernachlässigt werden. Die gesamte Wärmemenge wird im Reaktor gestaut, K wird unendlich klein. Daraus ergeben sich eine Reihe von Vorteilen bei der kinetischen Aufklärung chemischer Reaktionen sowie bei der Bestimmung thermodynamischer Größen. Die aufgenommene Kalorimeterkurve ist ohne Korrekturen durch den Wärmefluß auswertbar. Die Reaktionswärme ist bei Kenntnis der Wärmekapazität des Reaktors direkt aus Anfangs- und Endwert der Temperatur zu ermitteln. Durch Differenzieren ist die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Punkt der Kurve bestimmbar.

Ein weiterer Vorteil adiabatischer Kalorimetrie zeigt sich bei der Aufklärung sicherheitstechnischer Fragen, da sich ein durchgehender Reaktor quasiadiabatisch verhält. Im Labormaßstab ist es also möglich, Hinweise zu Gefahrenpotentialen bzw. Reaktionsverläufen unter praxisnahen Bedingungen abzuleiten.

Das adiabatische Präzisionskalorimeter ACTRON 5

Das adiabatische Kalorimeter ACTRON 5 [1] von der ZIROX GmbH Greifswald zur Verfolgung von Umsetzungen in flüssigen Phasen besitzt einen Arbeitsbereich von 10 bis 180°C. Es verfügt über zwei in einander gesetzte Thermostaten (Abb. 1), wobei der äußere als Luftthermostat zur Einstellung einer auf ± 0.1 K konstanten Umgebungstemperatur für den inneren Thermostat ausgelegt ist. Der innere Flüssigkeitsthermostat mit Turbinenmischer und Führungsheizer erreicht eine Temperaturkonstanz von $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ K.

Die Adiabasie des Systems wird durch die Nachführung der Thermostaten-temperatur erreicht (maximale Geschwindigkeit 3 K min^{-1}). Beide Thermostaten sind mit Kühlschleifen ausgestattet, wodurch rasches Einstellen neuer Starttemperaturen sowie Arbeitstemperaturen unter 20°C ermöglicht wird.

Der Reaktor ist mit Sensor, Kalibrierheizer, Turbinenmischer sowie Kanülen zur Zugabe weiterer Reaktionskomponenten ausgestattet. Reaktormaterialien sind wahlweise PTFE, Edelstahl sowie Glas. Das Arbeitsvolumen des Reaktors

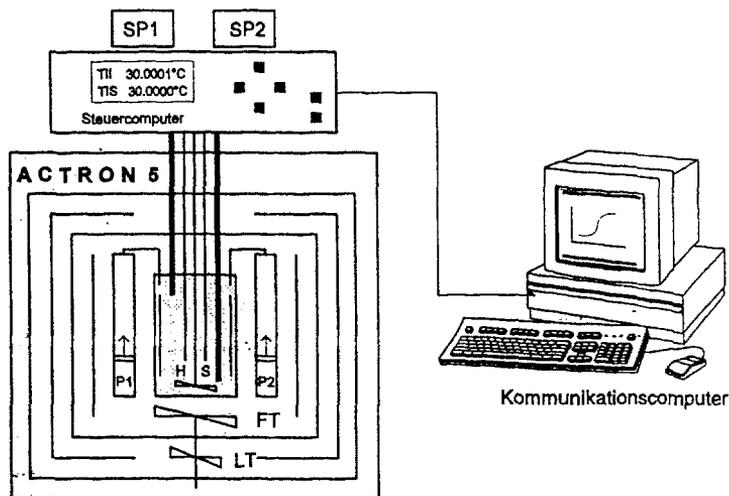


Abb. 1 Schematischer Aufbau des adiabatischen Präzisionskalorimeters ACTRON 5

kann zwischen 30 und 100 ml eingestellt werden. Zur Zugabe der zweiten sowie weiterer Reaktionskomponenten befinden sich im inneren Thermostaten 2 oder 3 Präzisionsbürettenpumpen.

Das ACTRON 5 kann optional nach einem "safety-szenario"-Konzept betrieben werden. Die drei auf den Reaktor gerichteten Pumpen können eine zweite Reaktionskomponente, einen Katalysator sowie einen Inhibitor zuführen. Um im Gefahrenfall die Reaktion rasch beenden zu können, verfügt das Kalorimeter über zwei Sicherheitspumpen, um in 2 s den Reaktorinhalt abpumpen und kaltes Lösungsmittel einspritzen zu können.

Zur Steuerung ist das ACTRON 5 mit einem Einchiprechner ausgestattet, der mit einem äußeren Kommunikationscomputer verbunden ist. Der Experimentator kann somit mittels der anwenderfreundlichen Software unter WINDOWS alle Funktionen des Kalorimeters aufrufen und die Meßwerte verarbeiten.

Thermoanalytische Auswertung mittels TA-kin

Zur Bestimmung kinetischer und thermodynamischer Parameter wurde das adiabatische Unterprogramm von TA-kin verwendet [2]. Dieses TURBOVISION-Paket ist bedienerfreundlich gestaltet und sehr variabel für die Parameterschätzung mittels Methoden der nichtlinearen Optimierung.

Das Programm bietet einen speziell anpaßbaren Filter zum Import von ASCII-Dateien. Eine Reihe von Werkzeugen stehen zur Verfügung, um die Daten aufbereiten zu können. Im Programm ist eine Reihe von Auswertetechniken

niken vordefiniert. Es kann zwischen einfachen, Folge- bzw. Parallelreaktionen gewählt werden. Abschließend besteht die Möglichkeit, mit den voreingestellten Parametern und Konstanten eine Simulation durchzuführen, um damit die Güte der Startwerte einer Kontrolle zu unterziehen.

Die eigentliche Parameterschätzung erfolgt mittels nichtlinearer Optimierung unter Verwendung von Marquardt-Levenberg-Routinen durch Minimierung der Fehlerquadratsumme. Jeweils besteht die Möglichkeit, alle Ergebnisse graphisch darstellen zu lassen.

Kalorimetrische Verfolgung der Oxidation von Thiosulfat mit Wasserstoffperoxid

Zur Demonstration der adiabatischen Kalorimetrie als Methode zur Bestimmung kinetischer Parameter wurde die Reaktion von Thiosulfat mit Wasserstoffperoxid zum Trithionat herangezogen. Diese Umsetzung wird in der Litera-

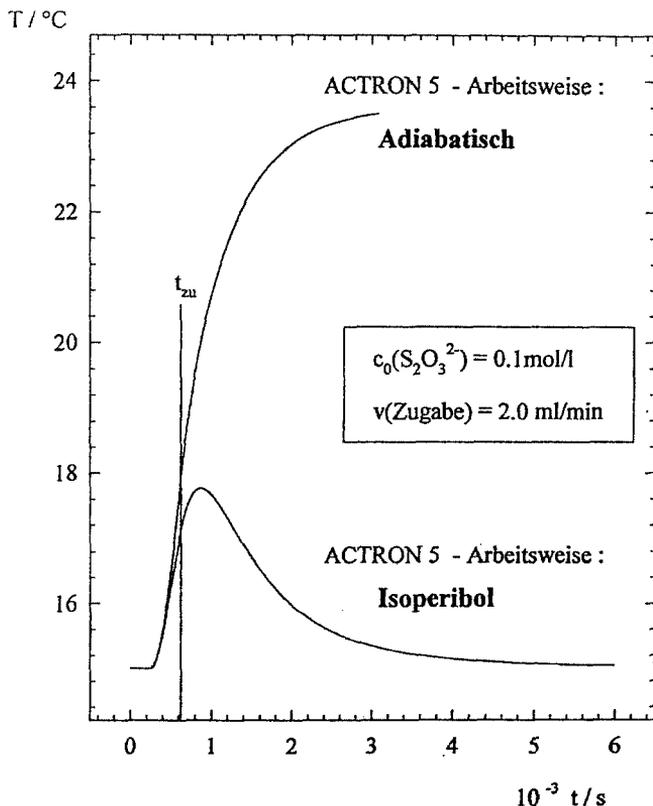


Abb. 2 Vergleich einer Reaktion in adiabatischer und isoperiboler Arbeitstechnik

tur als Reaktion 2. Ordnung beschrieben [3], wenn sie unterhalb der Raumtemperatur abläuft.



Bei den Untersuchungen wurden Temperatur und Konzentration variiert. Die Semi-Batch-Arbeitsweise wurde bevorzugt, da diese den praktischen Gegebenheiten der chemischen Produktion nahe kommt.

40 ml der entsprechenden Thiosulfatlösung wurden im PTFE-Reaktor vorgelegt. Eine der Präzisionsbürettenpumpen wurde mit der Wasserstoffperoxidlösung gefüllt und nach der Temperierung mit programmierter Geschwindigkeit zugegeben. Die aktuellen Temperaturen im Reaktor sowie im Thermostatenbad wurden als Datei gespeichert.

Abbildung 2 zeigt die gleiche Reaktion in adiabatischer und isoperiboler Arbeitsweise. Ein Vergleich der Temperaturdifferenzen zwischen beiden Kurven verdeutlicht den hohen Anteil bei isoperibol abgeflossener Wärme. Im isoperi-

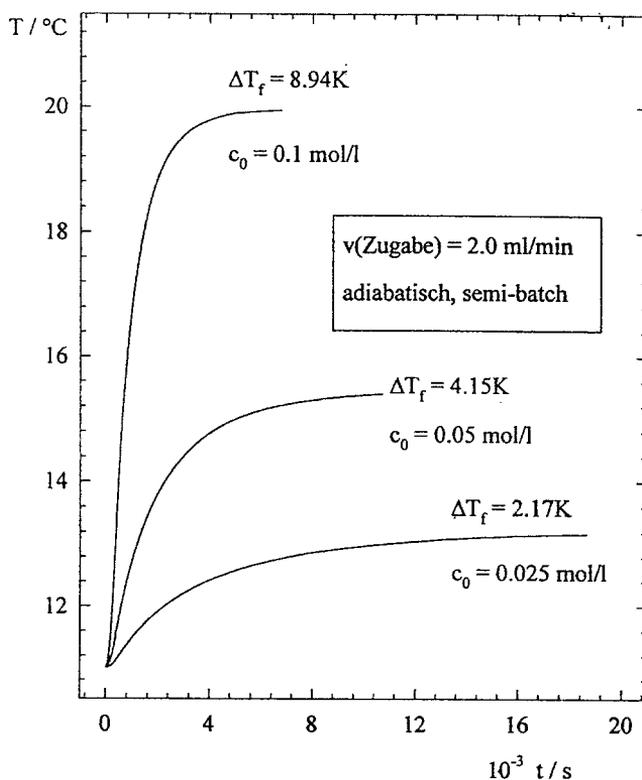


Abb. 3 Variation der Ausgangskonzentration bei einer Starttemperatur von 11°C für die Oxidation von Thiosulfat zum Trithionat

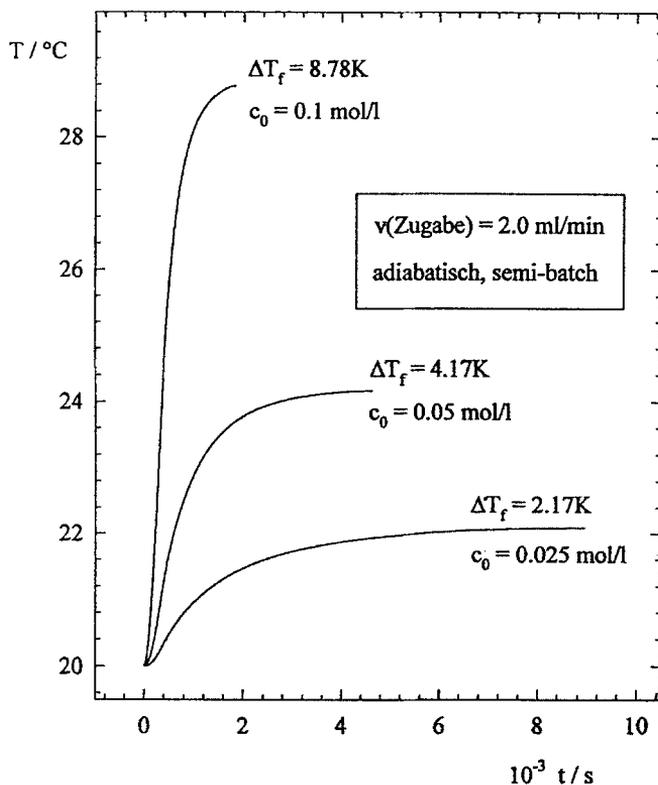


Abb. 4 Variation der Ausgangskonzentration bei einer Starttemperatur von 20°C für die Oxidation von Thiosulfat zum Trithionat

bolten Experiment betrug $\Delta T_{\text{max}} 2.8 \text{ K}$ im Gegensatz zum adiabatischen Regime mit $\Delta T_{\text{max}} = 8.51 \text{ K}$. Aus der adiabatischen Meßkurve ist die Reaktionswärme direkt aus dem ΔT_{max} -Wert nach einer Kalibrierung der Wärmekapazität zugänglich.

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen für die Starttemperaturen 11 und 20°C die erhaltenen Meßkurven bei Variation der Konzentration an Thiosulfat. Die Zugabegeschwindigkeit betrug bei allen Untersuchungen 2 ml min^{-1} . Die maximalen Temperaturdifferenzen sind in den Abbildungen gegeben. Hierbei wird eine gute Korrelation zwischen den Temperaturdifferenzen und den Ausgangskonzentrationen gefunden. Daraus wird deutlich, daß das Präzisionskalorimeter auch zur Lösung analytischer Probleme geeignet ist. Zur Konzentrationsbestimmung mittels kalorimetrischer Titration sind alle Elemente der Automatisierung gegeben.

Abbildung 5 zeigt die Kalorimeterkurven, die für eine Ausgangskonzentration von 0.05 mol l^{-1} unter Variation der Starttemperatur erhalten wurden. Die

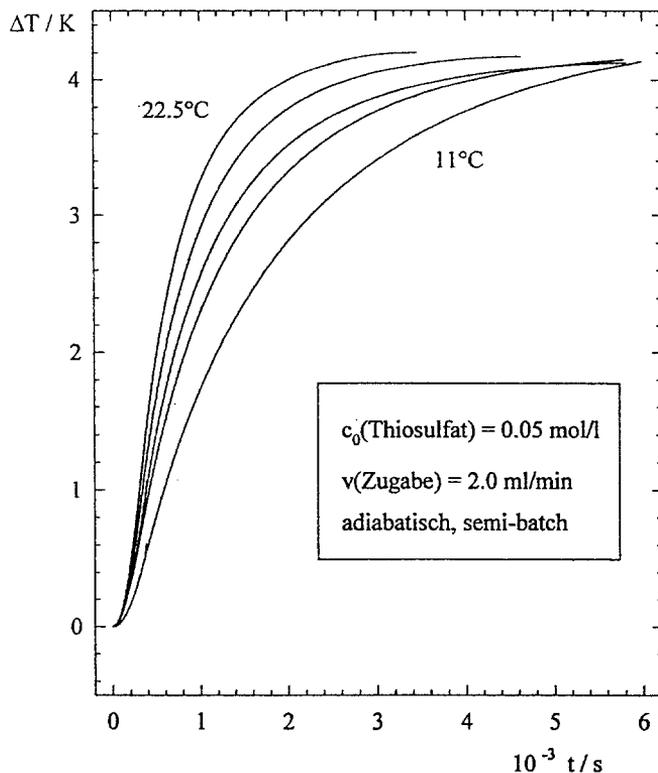


Abb. 5 Variation der Starttemperatur (11; 15; 17.5; 20; 22.5°C) bei einer Ausgangskonzentration von 0.05 mol l^{-1} für die Oxidation von Thiosulfat zum Trithionat

Starttemperaturen betragen 11; 15; 17.5; 20 und 22.5°C. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Starttemperatur wird deutlich. Gleichzeitig kann die Übereinstimmung der Endtemperaturen die gute Reproduzierbarkeit bestätigen.

Bestimmung der Aktivierungsparameter

Die kinetische Auswertung von Untersuchungen in Semi-Batch-Arbeitsweise ist problematisch, da durch die endliche Zugabezeit die Wärmekapazität des Reaktors zunimmt. Durch Kalibrierungen vor und nach der Umsetzung sind Start- und Endgröße der Wärmekapazität bestimmbar. Für die Auswertung der Messung wird eine lineare Zunahme von c_p in erster Näherung angenommen, sofern einerseits die Lösungen in kleinen Konzentrationen vorliegen und andererseits für beide Reaktionskomponenten das gleiche Lösungsmittel verwendet wird.

Tabelle 1 Ergebnisse der kinetischen Auswertung der Oxidation von Thiosulfat bei einer Ausgangskonzentration von 0.1 mol l^{-1} bei freier Anpassung von $\ln k_0$, E_A und ΔH

$T/^\circ\text{C}$	$\ln k_0/\text{s}^{-1}$	$E_A/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	FQS
11.0	29.75	82.11	-557.09	1.1124
15.0	22.01	63.6	-548.34	0.9974
17.5	19.60	57.9	-567.9	0.5920
20.0	25.97	73.0	-560.56	0.9734
22.5	30.18	83.55	-541.42	0.3338

Tabelle 2 Ergebnisse der kinetischen Auswertung der Oxidation von Thiosulfat bei Anpassung von E_A und ΔH unter Fixierung von $\ln k_0 = 30.1818 \text{ s}^{-1}$

$c_0/\text{mol l}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$	$E_A/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	FQS
0.025	11.0	83.17	-599.53	0.1300
	15.0	83.25	-574.39	0.0522
	17.5	83.35	-559.85	0.1431
	20.0	83.46	-564.42	0.1229
	22.5	83.36	-541.2	0.4688
0.05	11.0	83.16	-565.46	0.2440
	15.0	83.07	-537.75	0.4152
	17.5	83.19	-526.55	0.3361
	20.0	83.36	-534.57	0.5944
	22.5	83.53	-544.28	0.7703
0.1	11.0	83.15	-556.79	1.1189
	15.0	83.26	-539.99	2.0967
	17.5	83.55	-550.10	1.7866
	20.0	83.37	-556.14	1.3332
	22.5	83.55	-541.42	0.3338

Zur Bestimmung der kinetischen Aktivierungsparameter $\ln k_0$ und E_A sowie der Reaktionswärme ΔH wurde das Auswerteprogramm TA-kin eingesetzt. Die Auswertung erfolgte nach dem Modell eines Semi-Batch Reaktors für eine einfache Reaktion 2. Ordnung.

Zunächst wurden für alle durchgeführten Untersuchungen in freier Anpassung die Werte für die genannten Größen bestimmt (Tab. 1). Die ermittelten Werte unterliegen dem aus der Literatur bekannten Kompensationseffekt, dessen mathematische Ursache nunmehr feststeht [2, 4]. Deshalb wurde in einer

weiteren Parameterschätzung $\ln k_0$ auf einen Wert fixiert, was zu einer guten Übereinstimmung der Aktivierungsenergien führt (Tab. 2).

Literatur

- 1 K. Heldt and H. L. Anderson, *Thermochim. Acta*, in press.
- 2 H. L. Anderson, A. Kemmler and R. Strey, *J. Thermal Anal.*, 47 (1996) 543.
- 3 P. Hugo and G. Seehaus, s. Diplomarbeit G. Seehaus, TU Berlin 1988.
- 4 N. Eisenreich, *J. Thermal Anal.*, 19 (1980) 289.