

BILANZ-REAKTIONSKALORIMETRIE

Rudolf Riesen, Mettler Instrumente AG
CH-8606 Greifensee

SUMMARY

Reaction calorimetry is used to investigate chemical or physical reactions under realistic process conditions.

The capabilities of the measuring system and the versatility of the evaluation principle are described at a simple example: dosing of cold water into the warmer reactor and heating up of the reactor content.

The base of the calorimetric computations are the complete mass and heat balances. Hence the known heat fluxes can be used to give the true heat production rate of the reaction, as the example shows.

The results demonstrate that even for chemical systems which produce (or consume) rather small amounts of heat, still high precision of the calorimetric data can be achieved.

EINFÜHRUNG, MESSPRINZIP

Das Messprinzip der Reaktionskalorimetrie basiert auf der kontinuierlichen Erfassung der Temperaturdifferenz zwischen Reaktorinhalt und Thermostatierflüssigkeit im Doppelmantel. Ein effizienter Thermostat erlaubt eine schnelle Anpassung der Manteltemperatur, um entstehende Reaktionswärme rasch durch die Reaktorwand abführen zu können [1], siehe Fig. 1.

Sehr wichtig ist dabei, dass dies z.B. auch während dem Rühren und Dosieren sowie bei Druck- und pH-Regelung erfolgen kann [2]. Dies ermöglicht praxisnahe chemische oder physikalische Reaktionen im Labor durchzuführen. Bei der Entwicklung chemischer Prozesse im Liter-Massstab können dadurch z.B. wesentliche Informationen über den Ablauf der Reaktion, über Reaktionswärme, Stoff- sowie Wärmeübergangseigenschaften erhalten werden.

STOFF- und WÄRMEBILANZ

Grundlage für die Berechnung von exakten kalorischen Daten ist die Bilanzierung von Wärme und Massenflüssen zum Reaktor. Das Bilanzgebiet ist dabei der Innenraum des Reaktors (Fig. 1).

Massenbilanz:

Reaktionsmasse zum Zeitpunkt t = Summe aller Dosierungen und Probenahmen bis zur Zeit t

Diese Aufsummierung wird realisiert durch Erfassen aller Gewichtsänderungen von Vorratsgefäßen, z.B. während Dosierungen oder auch bei pH-Regelung. Auch die Angaben bei Handdosierungen fließen in die Berechnung ein.

Wärmebilanz:

Hier ist die Akkumulation von Wärme (Temperaturzunahme) gleich der Differenz von Zu- und Wegflüssen, oder:

$$\text{Zufluss} = \text{Akkumulation} + \text{Wegfluss}$$

$$Q_r + Q_{\text{calib}} = Q_{\text{accumulation}} + Q_{\text{flow}} + Q_{\text{dos}} + Q_{\text{loss}} + Q_{\text{addit.}} \quad (1)$$

In der Berechnung der Wärmeproduktionsrate Q_r können obenstehende Terme gesamthaft oder wahlweise einzeln berücksichtigt werden:

Wärmetransfer (Q_{flow}):	$U \cdot A \cdot (T_r - T_j)$	(2)
Wärmeakkumulation (Q_{accum}):	$m \cdot c_p \cdot dT_r/dt$	(3)
Dosierwärmefluss (Q_{dos}):	$dm/dt \cdot c_{pd} \cdot (T_r - T_{\text{dos}})$	(4)
Wärmeverlust (Q_{loss}):	$K \cdot (T_r - \text{Raumtemperatur})$	(5)
zusätzlicher Wärmefluss ($Q_{\text{addit.}}$):	$F \cdot (\text{Messwert} - \text{Offset})$	(6)

EXPERIMENTELLES

Im METTLER Reaktionskalorimeter RC1 wurde zur Erzeugung eines definierten Wärmeflusses kaltes Wasser in die warme Reaktorflüssigkeit zudosiert. Die Dosierung erfolgte durch den METTLER Dosing Controller RD10: 1.092 kg Wasser wurden im Reaktor auf 40 °C isotherm gehalten. 100 g Wasser (ca. 26 °C) wurden innerhalb von 10 min kontinuierlich von einem Vorratsgefäß auf einer Waage in den Reaktor gepumpt. Vor und nach dem Dosieren wurde der Wärmedurchgangsfaktor UA mit einer elektrischen Kalibrierheizung bestimmt.

Die genaue Temperatur des zufließenden Wassers wurde speziell gemessen ($T_{\text{dos}} = \text{Messwert A2}$).

RESULTATE

Fig. 2 zeigt den Verlauf der wichtigsten Messwerte während der Dosierung von kaltem Wasser und während der Temperaturerhöhung.

Daneben ist der mit Hilfe der Wärmebilanz berechnete Wärmefluss aufgezeichnet und die für die Integration verwendete Basislinie eingetragen.

Durch das zufließende kalte Wasser wird der Reaktorflüssigkeit Wärme entzogen, der schnelle Thermostat RC1 sorgt aber dafür, dass die Temperatur T_r konstant bleibt. Der Wärmementzug (Q_{dos}) wird also durch den Wärmetransfer (Q_{flow}) kompensiert. Da in diesem Experiment keine Lösungs- resp. Reaktionswärme produziert wird, ist die mit Hilfe der gesamten Wärmebilanz berechnete Wärmeproduktionsrate praktisch null und die über die Dosierung berechnete "Reaktions"-Wärme (ΔH [kJ]) sehr klein. Die zugehörigen Wärmemengen wurden durch Integration der einzelnen Kurvenpeaks bestimmt und tabelliert.

Die Einflüsse einzelner Terme der Bilanzgleichung sind in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt. Besonders bemerkenswert ist die Genauigkeitsverbesserung, wenn im Dosierterm Q_{dos} anstelle einer konstanten Flüssigkeitstemperatur (hier 26.1°C) die effektiv beim Zutropfen gemessene Temperatur T_{dos} verrechnet wird.

LITERATUR

- [1] Regenass, W., Thermische Methoden zur Bestimmung der Makrokinetik, CHIMIA, 37 (11) (1983) 430
- [2] Riesen, R., Grob, B., Reaktionskalorimetrie in der chemischen Prozessentwicklung, SWISS CHEM., 7 (5a) (1985) 39

Fig. 1: Prinzip der Wärmeflusskalorimetrie.
Kontrolle des Wärmeflusses durch Anpassung der Manteltemperatur

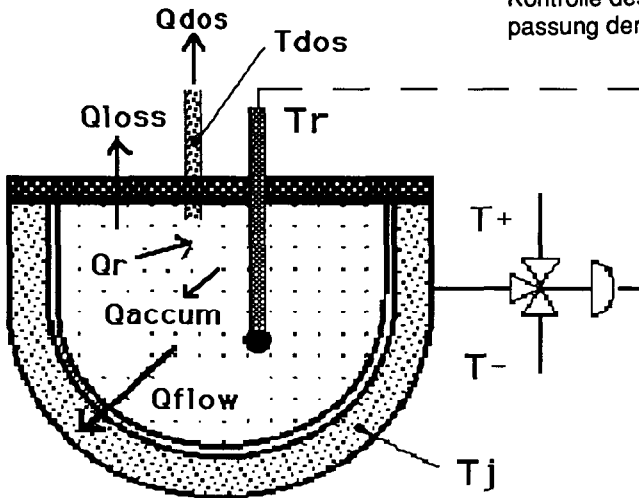


Tabelle 1: Resultate der Integration der Wärmeflusskurve Q_r während der Dosierung. Tabelliert ist der Einfluss der verschiedenen Bilanzterme q_i .

qflow	terms q_i applied					ΔH [kJ]
	qaccu	qdos	qloss	Tdos	Tamb	
X	X	X		26.1°C		0.189
X	X	X		A2		0.016
X	X	X	X	A2	26.1°C	0.010
X	X					- 5.624
X		X		A2		-0.030
X						- 5.666
	X					0.071
		X		A2		5.623

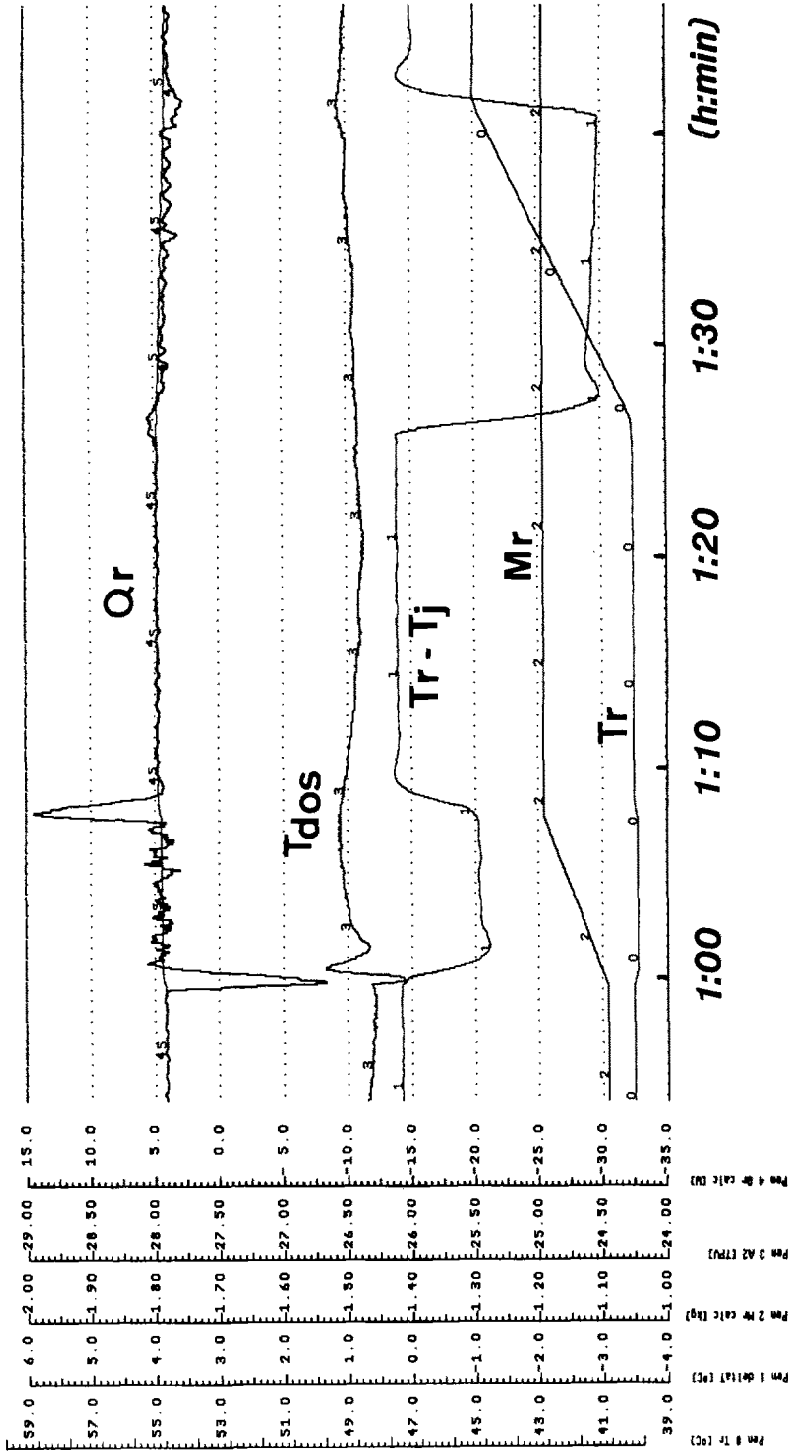


Fig. 2: Wichtigste Messwerte (Reaktortemperatur Tr, Reaktionsmasse Mr, Temperaturdifferenz Tr-Tj, Temperatur des Zuflusses Tdos) sowie der daraus berechnete Wärmefluss Qr mit der verwendeten Basislinie Qb. $Q_r = Q_{flow} + Q_{accum} + Q_{dos} + Q_{loss}$.