

GEGENÜBERSTELLUNG VERSCHIEDENER LÖSUNGSVERFAHREN ZUR ERMITTLUNG KINETISCHER PARAMETER ANHAND VON EXPERIMENTALWERTEN

S. BOY UND K. BÖHME

VEB Mansfeld Kombinat "W. Pieck", Forschungsinstitut für NE-Metalle, Freiberg (D.D.R.)

(Eingegangen am 27 Januar 1978)

ABSTRACT

The kinetic parameters have been calculated by the differential method according to Freeman and Caroll, the modified differential method, and the integral method according to Coats and Redfern. The calculations have been performed on the base of thermogravimetric data obtained on the recording vacuum thermoanalyzer TA 1 (Mettler). The automatic processing of measured values for off-line operation was carried out by means of data transfer (Mettler) using the small computer KRS 4200. Information on the system and the accuracy of data transfer is given.

The methods have been compared for the dehydration of calcium oxalate, the formation of metakaolinite, the oxidation of petroleum coke, and the dehydration of montmorillonite. Using the differential method, in part, kinetic parameters have been obtained which cannot be interpreted in a physical sense. In order to determine the causes of different results, the effects of various mathematical procedures have been studied. This study and the comparison with literature data indicate that the programme for the determination of kinetic parameters by the integral method as described gives the most reliable results.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Berechnung der kinetischen Parameter erfolgte unter Verwendung folgender Verfahren:

Differentialverfahren nach Freeman und Caroll

Modifiziertes Differentialverfahren

Integralverfahren nach Coats und Redfern

Ausgangspunkt für die Berechnungen waren thermogravimetrische Daten, die am registrierenden Vakuumthermoanalyzer TA 1 (Mettler) gewonnen wurden. Die automatische Messwertverarbeitung für off-line-Rechnerbetrieb erfolgte mittels TA-CT-Datentransfer. Als Rechner kam der Kleinrechner KRS 4200 zur Anwendung. Es werden Angaben zum Gerätesystem und zur Genauigkeit der Datenübertragung gemacht.

Der Verfahrensvergleich wurde für folgende Reaktionen durchgeführt:

Wasserabspaltung von Ca-Oxalat

Metakaolinitbildung

Oxidation von Petrolkoks

Entwässerung von Montmorillonit.

Dabei ergeben sich beim Differentialverfahren teilweise kinetische Parameter, die keine physikalische Interpretation zulassen. An ausgewählten Beispielen werden die Ursachen der unterschiedlichen Ergebnisse untersucht und verschiedene Einflüsse wie Glätten, Differenzieren und Einbeziehung sehr kleiner Umsatzbereiche betrachtet. Diese Gegenüberstellung und Vergleiche mit Literaturwerten zeigen, dass das erläuterte Programm zur Bestimmung kinetischer Parameter nach dem Integralverfahren die sichersten Ergebnisse liefert.

EINLEITUNG

Ausgehend von den in Lit. 1 getroffenen Aussagen, die sich nur auf theoretische Werte beziehen, soll in dieser Arbeit eine Gegenüberstellung von Integral- und Differentialverfahren anhand von praktischen Beispielen durchgeführt werden.

Untersucht wurden folgende Verfahren.

(a) Differentialverfahren von Freeman und Carroll (im folgenden mit DFC abgekürzt). Hierbei wurden die in Lit. 2 angegebenen Berechnungsformeln angewandt.

Modifiziertes Differentialverfahren (im folgenden mit MD bezeichnet). Durch einen anderen Lösungsweg, der in Lit. 3 beschrieben ist, lassen sich genauere Aussagen über die kinetischen Parameter erzielen. Auf theoretische Werte angewandt liefert diese Variante analoge Ergebnisse wie das Integralverfahren unter zusätzlicher Bestimmung der Reaktionsordnung. Das Verfahren wurde im Vergleich zu Lit. 1 zusätzlich in die Betrachtungen einbezogen, um den Einfluss des Lösungsweges zu veranschaulichen.

(c) Integralverfahren nach Coats und Redfern (im folgenden mit ICR bezeichnet). Die Auswertungen der Beispiele nach dem ICR erfolgte mit dem in Lit. 4 beschriebenen Programm.

Ziel der Untersuchungen ist eine Überprüfung, inwieweit die für theoretische Werte gemachten Aussagen auf praktische Beispiele übertragbar sind, wenn fehlerbehaftete Ausgangswerte vorliegen. Weiterhin sollen sowohl Anwendbarkeit als auch Leistungsfähigkeit der einzelnen Verfahren durch Vergleich der Ergebnisse untereinander und mit Literaturwerten getestet werden.

EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

Analysenbedingungen

Für die Gegenüberstellung der Auswerteverfahren wurden die Wasserabspaltung von Calciumoxalat, die Dehydroxylation von Kaolin, der Hygroskopieeffekt von Montmorillonit und das Oxidationsverhalten von Petrolkoks ausgewählt. Die

Untersuchungen wurden am registrierenden Vakuumthermoanalyser TA 1 (Mettler) durchgeführt. Folgende Bedingungen wurden eingehalten:

Aufheizgeschwindigkeit:	6–10 K/min
Atmosphäre:	Luft 5–8 l/h
Tiegelträger:	Mikro Pt/Pt–Rh
Tiegel:	Sinterkorund
Referenzmaterial:	Al ₂ O ₃
Analysesubstanz:	gemörsert, lose geschüttet

TA-CT-Datentransfer

Die automatische Messwertverarbeitung im off-line-Rechnerbetrieb erfolgt mittels Datentransfer-System TA-CT der Fa. Mettler, Zürich/Greifensee. In Abb. 1 ist das Schema der Systemvariante für den Thermoanalyser TA 1 dargestellt, wie sie in der vorliegenden Arbeit Verwendung fand. Im Interface erfolgt eine Anpassung (Entkopplung, Verstärkung) der Messwerte. Der Multiplexer gibt gesteuert vom Impulsgeber CT 19 im Zusammenspiel mit dem AD-Wandler CT 20 die Werte in digitalisierter Form (BCD-Code) an die Transfereinheit CT 10 weiter. Hier werden Datendarstellung, Code, Pegel und Steuersignale den Anforderungen des Daten-

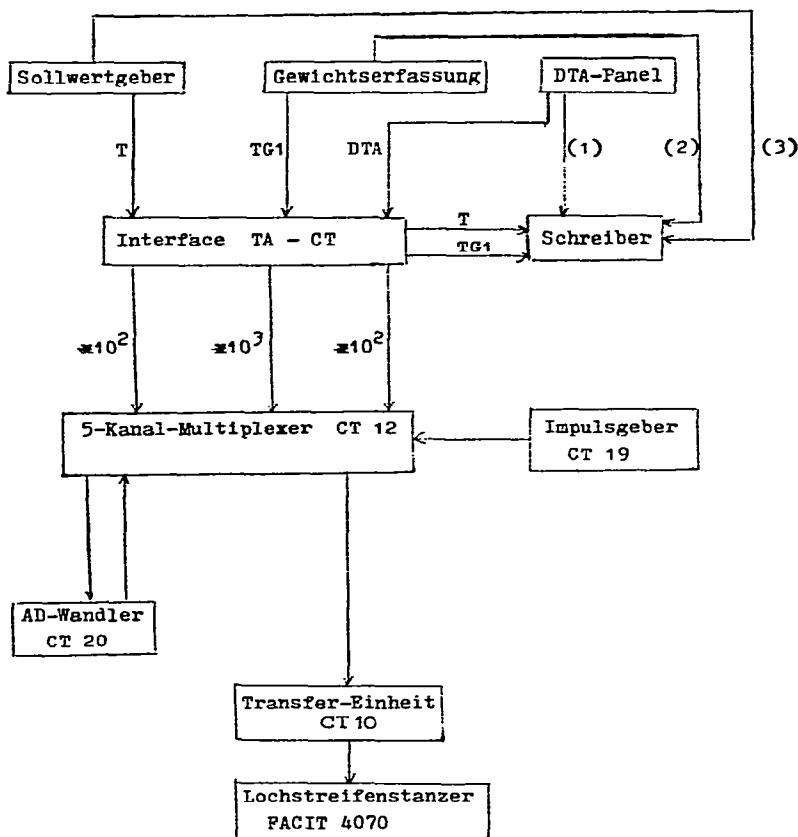


Abb. 1. Datentransfer-System für den TA1 (Fa. Mettler). (1) DTA mit Gegenspannung; (2) TG2; (3) T gespreizt.

empfängers angepasst. Als Empfänger dient der Stanzer FACIT 4070. Die Ausgabe der Daten erfolgt im ISO-7-bit-Code mit Prüfbit auf Geradzahligkeit, wie er im Transfer mit dem Kleinrechnersystem KRS 4200 benutzt wird.

Aus Gründen der Lochbandlänge und der Speicherkapazität des Rechners wurde der am CT 12 vorprogrammierte Lochbandaufbau abgeändert und hat folgendes Aussehen:

Vorzeichen (+ oder -)

xxxxxxx (Messwert)

Dezimalpunkt

Carriage return CR

Line feed LF

Wie sich bei zahlreichen Berechnungen gezeigt hat, ist es sinnvoll, den zeitlichen Abstand zweier aufeinanderfolgender gleichartiger Messwerte (Period) auf 3 s am CT 19 einzustellen. Damit erhält man durchschnittlich 700–1000 Wertsätze pro Versuch. Die maximale Anzahl der zur Berechnung kinetischer Parameter verwendeten TG-Werte beträgt 200, so dass noch eine Datenverdichtung durch Mittelwertbildung erfolgt, die gleichzeitig eine Glättung darstellt. Die Streuung der Originaldaten beträgt $\pm 0,0013$ mV, durch die Datenverdichtung haben die in die Berechnung eingehenden Werte noch einen Fehler von $\pm 0,0009$ mV. Das ergibt einen Variationskoeffizienten von 0,011 %.

THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZU DEN ERGEBNISSEN DER EINZELNEN VERFAHREN

Auswertung der Rechenergebnisse (s. Tabelle 1)

Die im folgenden erläuterten Untersuchungen wurden an den verschiedenen in

TABELLE 1

GEGÜBERSTELLUNG KINETISCHER PARAMETER ZUM VERGLEICH DER VERSCHIEDENEN LÖSUNGSVERFAHREN ANHAND AUSGEWÄHLTER BEISPIELE

	<i>Diff. Verfahren DFC</i>			<i>Mod. Diff. verfahren MD</i>			<i>Integralverfahren ICR</i>		
	<i>E</i> (kJ mole ⁻¹)	<i>ΔE</i> (kJ mole ⁻¹)	<i>n</i>	<i>E</i> (kJ mole ⁻¹)	<i>ΔE</i> (kJ mole ⁻¹)	<i>n</i>	<i>E</i> (kJ mole ⁻¹)	<i>ΔE</i> (kJ mole ⁻¹)	<i>n</i> [*]
Ca-Ox									
0,5 ≤ α ≤ 99,4%	387,0	24,6	28,1	92,4	1,7	0,6	84,1	3,5	0,5
Kaolinit									
0,22 ≤ α ≤ 97,8%	132,1	13,4	5,5	121,0	1,42	1,01	142,7	13,4	1
Montmorillonit									
1,63 ≤ α ≤ 97,3%	189,6	10,6	5,8	60,1	0,29	1,07	62,3	3,2	1
Petrolkoks									
0,54 ≤ α ≤ 80,2%	200,1	10,5	3,3	133,9	1,0	1,66	121,4	10,9	1,5

n^{*}: fest vorgeg. Wert, für den sich nach der Modelltrennung dieses Gesetz als wahrscheinlichstes erweist.

Tabelle 1 angeführten Beispielen durchgeführt. Der besseren Übersichtlichkeit wegen soll jedoch nur die Wasserabspaltung von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ betrachtet werden, da alle anderen Beispiele zu analogen Ergebnissen führen. Ausgangspunkt für die Bestimmung kinetischer Parameter bildet die allgemeine Differentialgleichung

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{q} \alpha^m (1 - \alpha)^n (-\ln(1 - \alpha))^p e^{-E/RT}$$

aus der sich nach verschiedenen Verfahren kinetische Parameter bestimmen lassen. Unabhängig davon, welche Lösungsvariante angewandt wird, müssen die Ergebnisse im Rahmen der Fehlergrenzen sowohl für den Gesamtumsatz als auch für Teilintervalle übereinstimmen. Wie sich bei der Auswertung theoretischer Werte zeigen lässt (vgl. Lit. 1), muss die Aktivierungsenergie für ein Gesetz, das die Gewichtskurve beschreibt, über den gesamten Bereich konstant sein. Dabei ist das Ergebnis unabhängig davon, welcher Teilumsatzbereich betrachtet und wieviel Werte zur Auswertung herangezogen werden.

Nimmt man diese Tatsache als Ausgangspunkt, so lassen sich verschiedene Varianten finden, anhand derer man unter unterschiedlichen Gesichtspunkten einen Vergleich der einzelnen Lösungsvarianten durchführen kann.

Variante 1. Ausgehend von der eben getroffenen Feststellung, dass die kinetischen Parameter in jedem Teilintervall gleich sein müssen (bei Gültigkeit des Gesetzes), wurden Intervalle aus je 23 Punkten (äquidistante Temperaturen $\Delta T = 20$ K) gebildet. In Tabelle 2 sind die Aktivierungsenergien für die drei betrachteten Verfahren angegeben.

Wie aus den Werten ersichtlich ist, treten beim Differentialverfahren durchweg starke Verfälschungen der Aktivierungsenergien auf, die keine physikalische Inter-

TABELLE 2

GENÜBERSTELLUNG DER NACH DEN DREI VERFAHREN ERMITTELTEN AKTIVIERUNGSENERGIEN FÜR VERSCHIEDENE TEILINTERVALLE

Intervall (%)	Diff. verf. E (kJ mole ⁻¹)	Mod. Diff. verf. E (kJ mole ⁻¹)	Integralverf. E (kJ mole ⁻¹)
0,5– 1,9	–237,3	220,5	91,9
1,1– 3,3	380,8	–29,0	79,0
1,9– 6,0	3637,5	900,4	90,0
3,3–10,9	273,6	111,8	97,8
6,0–18,3	178,6	18,7	94,1
10,9–30,1	74,3	71,8	89,9
18,3–44,5	4,6	62,1	85,9
30,1–92,2	–8,3	18,0	80,7
44,5–82,2	37,0	61,2	80,6
60,3–99,4	46,4	33,8	84,7

TABELLE 3

AKTIVIERUNGSENERGIEN NACH DEM DFC

Intervall (%)	Anz. der Werte	E (kJ mole ⁻¹)
1,89–5,78	23	3637,5
1,89–6,09	24	3631,2
1,91–5,78	22	1290,2
1,91–6,09	23	1228,3

pretation ermöglichen. Durch Hinzunahme oder Weglassen eines Wertetripels (T , α , α') werden völlig verschiedene Ergebnisse erzielt (Tabelle 3).

Die beim MD auftretenden Abweichungen sind in bezug auf die Schwankungsbreite der E -Werte wesentlich geringer. Setzt man als Schwankungsbreite

$$dE = E_{\max} - E_{\min}$$

beim DFC mit 100% an, dann beträgt das dE für das MD bei dem betrachteten

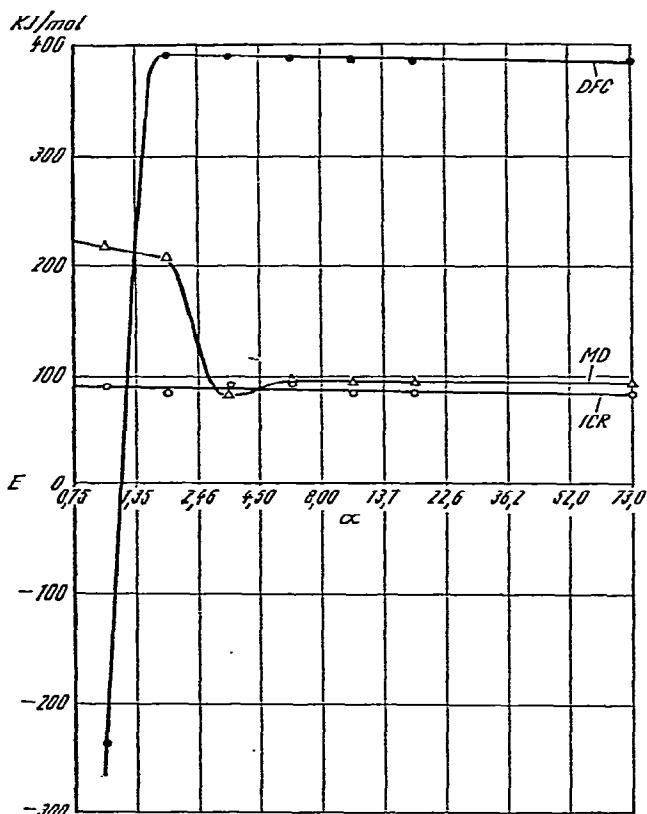


Abb. 2. Gegenüberstellung der Aktivierungsenergien für die drei Verfahren bei wachsender Intervalllänge, ausgehend von $T_0 = 415$ K ($\alpha = 0,75\%$).

Beispiel 24,0%. Für das Integralverfahren ergeben sich in nahezu allen Teilintervallen gleiche E -Werte. Die geringen Abweichungen betragen nur 0,48% der Schwankungsbreite des DFC.

Variante 2. Geht man davon aus, dass auf Grund der Streuung der Messwerte und der Rundungseffekte beim Rechnen mit kleinen α -Werten ein Vergleich der kinetischen Parameter innerhalb von Teilintervallen (Variante 1) nicht immer zu allgemeingültigen Aussagen für die Gegenüberstellung der einzelnen Verfahren führt, so bietet sich folgende Vorgehensweise an.

Ausgehend von T_0 werden bis zum Gesamtumsatz Intervalle wachsender Länge betrachtet. Trägt man dabei den E -Wert über α oder der Temperatur auf, so muss sich bei Vergrößerung des Intervalls eine Angleichung des E -wertes an die für diese Reaktion zutreffende Aktivierungsenergie ergeben.

In Abb. 2 ist das Verhalten der E -Werte für die drei Verfahren dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Werte beim DFC auch für den Gesamtumsatzbereich zu hoch liegen, während das MD bei hinreichend grossem Umsatzbereich (in diesem Beispiel liegt er bei 9%) zu richtigen Ergebnissen führt.

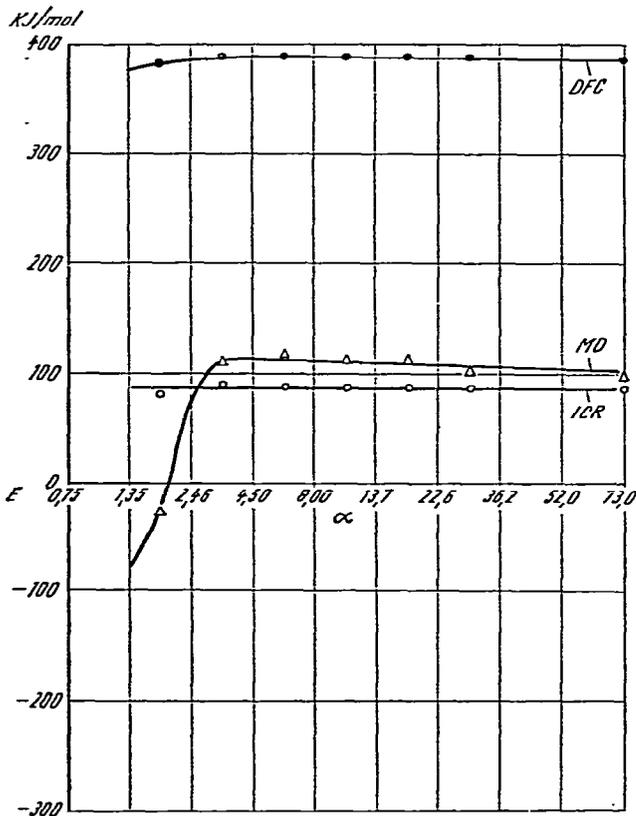


Abb. 3. Gegenüberstellung der Aktivierungsenergien für die drei Verfahren bei wachsender Intervalllänge, ausgehend von $T_0 = 425$ K ($\alpha = 1,35\%$).

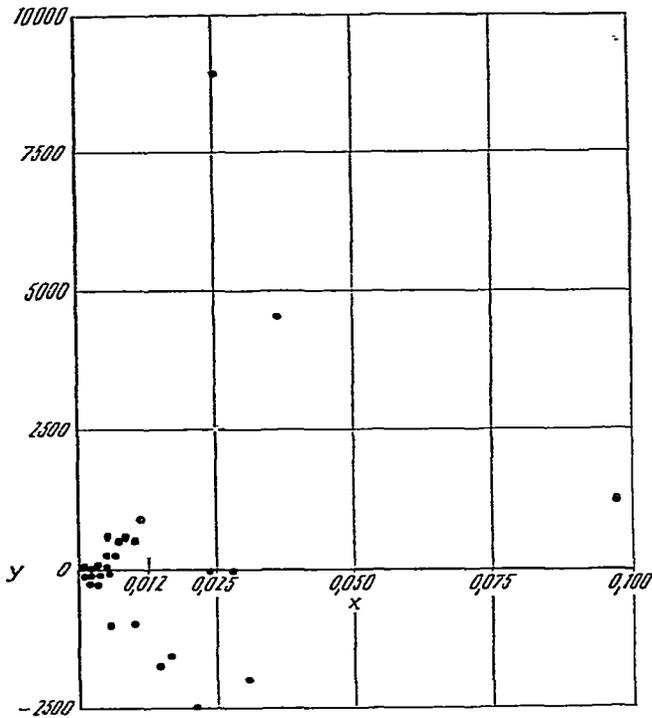


Abb. 4. Darstellung der Funktion $y = f(T)$.

Wählt man als Anfangswert ein $T > T_0$ und damit ein $\alpha > \alpha_0$, so ergeben sich die in Abb. 3 dargestellten Aktivierungsenergien.

Vernachlässigt man schrittweise die kleinen α -Werte, so lässt sich ein Anfangswert T_i finden, von dem ausgehend man sinnvolle E -Werte für das DFC findet. Wählt man als Anfangstemperatur $T = 438,5$ K ($\alpha = 2,1\%$), so ergibt sich für den Umsatzbereich von 2,1–89,5% eine Aktivierungsenergie von 77,9 kJ/mol und eine Reaktionsordnung von $n = 0,22$.

Schlussfolgerungen

Die in Tabelle 2 und in den Abb. 2 und 3 dargestellten Ergebnisse zeigen eindeutig, dass sich bei Anwendung des DFC Schwierigkeiten ergeben, die hauptsächlich auf die Herleitung der Geradengleichungen und dem damit verbundenen Einfluss der Streuung der TG-Werte zurückzuführen sind. Ein geringer Fehler in den TG-Werten führt zu einer völligen Verfälschung der "Geraden".

In Abb. 4 ist für das DFC die "Gerade" $y = f(T)$ für das Gesetz

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{q} e^{-E/RT} (1 - \alpha)^n$$

aufgetragen, die dann wie in Lit. 2 angegeben die Form

$$\frac{\ln(d\alpha/dT)}{\ln(1 - \alpha)} = - \frac{E}{R} \frac{(1/T)}{\ln(1 - \alpha)} + n$$

hat. Der Anschaulichkeit wegen wurde nur ein Teilstück dargestellt, und zwar der Umsatzbereich von 0,5–2,9%. Daraus ist ersichtlich, dass das Aufstellen einer Geradengleichung und damit die Bestimmung von Anstieg und Absolutglied, aus denen sich E und n ergeben, statistisch in keiner Weise gerechtfertigt ist.

Für einen Umsatz von grösser 2,6% gilt für die y -Werte

$$-150 \leq y \leq 63,3 \text{ bei } 0,0025 \geq x \geq 0,2 \times 10^{-4}$$

Eine lineare Regression, um die es sich hierbei handelt, kann nur dann angewandt werden, wenn ein linearer Kurvenverlauf zugrunde gelegt werden kann, was hier offensichtlich nicht der Fall ist. Damit ist die Gerade, die durch diese Punkte gelegt wird, im mathematischen Sinne kein gültiges Modell, und die errechneten Werte liefern falsche kinetische Parameter. Durch die falschen y -Werte, die sich bei kleinen α -Werten beim DFC ergeben und die man als Ausreisser bezeichnen kann, erhält man Ergebnisse, die physikalisch keinen Sinn haben. Die Anfangswerte können, wie im betrachteten Beispiel gezeigt, auch bei Einbeziehung aller α -Werte (Variante 2) die Ergebnisse verfälschen.

Durch die Modifizierung des Lösungsweges, wie in Lit. 3 angegeben, wird auf Grund der Hinzunahme eines weiteren Koeffizienten $\ln k_0$ in die Geradengleichung ein besseres mathematisches Modell erzielt, das sichere Ergebnisse liefert. Im Anfangsbereich treten Verfälschungen der kinetischen Parameter auf, die auf die gleichen Ursachen wie beim DFC zurückzuführen sind. Jedoch mit zunehmender Intervalllänge verringert sich der Einfluss der Ausreisser und verschwindet bei hinreichend grossem Intervall, so dass diese Lösungsvariante des Differentialverfahrens zu sinnvollen Ergebnissen führt.

Wie aus dem Vergleich der Verfahren anhand der angeführten Beispiele sowie aus dem Vergleich der kinetischen Parameter mit den in der Literatur angegebenen Werten hervorgeht, liefert das ICR die sichersten Ergebnisse. Auch auf die Teilintervalle angewandt, erhält man reale Werte. Das liegt darin begründet, dass die Darstellung $y = f(T, \alpha)$ linear ist und die hierzu aufgestellte Gerade ein statistisch gesichertes mathematisches Modell liefert, dessen Parameter signifikant sind. Fehler, die durch die Streuung der TG-Werte hervorgerufen werden, lassen sich durch eine gewichtete Regression ausgleichen, so dass sie keinen Einfluss auf das Ergebnis haben (vgl. Lit. 4).

Die Möglichkeit, eine Wichtung durchzuführen, ist nur beim ICR gegeben, da hierbei die Abszisse der Geradengleichung $y = ax + b$ als Funktion von T als fehlerfrei vorausgesetzt werden kann, während beim Differentialverfahren $x = f(\alpha, T)$ fehlerbehaftet ist.

ZUSAMMENFASSENDE EINSCHÄTZUNG DER UNTERSUCHTEN VERFAHREN

Aus der Anwendung der verschiedenen Verfahren auf experimentelle Werte ergibt sich eine Bestätigung der in Lit. 1 anhand theoretischer Werte gemachten Aussagen:

Zur Berechnung der kinetischen Parameter erweist sich das Integralverfahren als geeignet, da es anwendbar ist sowohl über den Gesamtumsatzbereich als auch auf Teilintervalle, robust ist gegen Streuungen der Messwerte, keine numerische Differentiation erfordert und damit eine Fehlerquelle ausschliesst. Ausserdem ist es möglich die geringen Abweichungen im Anfangs- und Endbereich durch eine Wichtung auszugleichen, so dass sie keinen Einfluss mehr auf die kinetischen Parameter haben.

Das Diff. Verfahren ist auf Grund der Ausdrücke für x und y besonders anfällig gegen Messwertstreuungen. Eine Einbeziehung der Anfangs- und Endwerte der Umsatzkurven sowie eine Auswertung von Teilintervallen ist nicht sinnvoll. Ausserdem ist zu beachten, dass die Art der Datenbehandlung erheblichen Einfluss auf das Ergebnis hat. Die Anwendung des Differentialverfahrens bietet sich an, wenn sich die exakte Bestimmung der Reaktionsordnung erforderlich macht. Es ist jedoch zu empfehlen, dafür das modifizierte Differentialverfahren anzuwenden und die Anfangs- und Endwerte zu vernachlässigen.

LITERATUR

- 1 K. Böhme, S. Boy, K. Heide und W. Höhland, *Thermochim. Acta*, 23 (1978) 17.
- 2 K. Heide, *Thermochim. Acta*, 13 (1975) 365.
- 3 S. Boy und K. Böhme, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 390.
- 4 S. Boy und K. Böhme, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 195.