

CHARAKTERISIERUNG VON REAKTIONEN DURCH EINEN REAKTIONSINDEX

D. KRUG

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen (B.D.R.)

(Eingegangen am 21. April 1974)

ABSTRACT

A method is described, which allows comparison of results of thermoanalytical measurements obtained under different experimental conditions. It is also demonstrated, that it is possible to extend the Kissinger method for evaluating the reaction exponent to values of $n > 1$. Thereby the activation energy will be obtained with adequate accuracy.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, unter verschiedenen experimentellen Bedingungen erhaltene thermoanalytische Ergebnisse miteinander zu vergleichen. Darüber hinaus wird gezeigt, dass die Kissingersche Methode zur Bestimmung des Reaktionsexponenten auf Werte mit $n > 1$ erweitert werden kann. Damit ist auch die Möglichkeit gegeben, die Aktivierungsenergie mit guter Genauigkeit zu ermitteln.

1. EINLEITUNG

Die differenzierenden Methoden der thermischen Analyse, also etwa die Differentialthermogravimetrie, DTG, die gasanalytischen Verfahren, EGA, und unter bestimmten Bedingungen auch die Differentialthermoanalyse, DTA, zeichnen direkt den Momentanumsatz von chemischen Reaktionen auf. Lage, Form und Abmessungen der registrierten Kurve hängen einmal von experimentell nicht beeinflussbaren Größen, den internen Parametern Aktivierungsenergie E , Frequenzfaktor A und Reaktionsexponent n ab, zum anderen aber auch von variierbaren, externen Parametern wie Einwaage, Empfindlichkeit, Aufheizgeschwindigkeit, Schreibergeschwindigkeit und bei der EGA auch noch vom Mengenstrom des Trägergases. Die mit unterschiedlichen experimentellen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse sind deshalb nicht direkt vergleichbar. Aus diesem Grund wurde versucht, eine Grösse, einen „Reaktionsindex“ zu finden, der unabhängig ist von allen experimentellen Einflüssen und so einen Vergleich verschiedener Messungen zulässt. Es zeigt sich, dass dazu zunächst die Kenntnis eines normierten, absoluten Momentanumsatzes nötig ist.

2. SKALIERUNG DER ORDINATE

Die Skalierung der Abszisse ist bei der thermischen Analyse durch die Temperaturmessung oder, weniger häufig, durch die Zeit gegeben.

Die absolute Grösse der Ordinate, des Momentanumsatzes, hängt ausser von der Einwaage noch von der apparativen Empfindlichkeit, der Aufheizgeschwindigkeit und bei der EGA vom Gasmengenstrom ab. In der Tabelle I ist dargestellt, ob sich

TABELLE I
BEEINFLUSSUNG DES AUFGEZEICHNETEN KURVENVERLAUFS

Geänderte Grösse	Einfluss auf		
	Peakfläche	Maximale Peakhöhe	Temperaturumfang
Einwaage	+	+	+
Empfindlichkeit	+	+	+
Schreibergeschwindigkeit	÷	0	0
Aufheizgeschwindigkeit	0	-	+
Gasmengenstrom*	-	-	0

* Nur bei der EGA!

eine Änderung der Grössen in der ersten Spalte auf die maximale Peakhöhe, $c_{\max.}$, die Peakfläche und den Temperaturumfang gleichsinnig (+), gegenläufig (-) oder überhaupt nicht (0) auswirkt. Eine Skalierung der Ordinate ist nun prinzipiell auf folgendem Weg möglich:

Die Peakfläche F ist direkt proportional der umgesetzten Substanzmenge P . Der Quotient aus der Fläche (cm^2) und dem Temperaturumfang ΔT (cm) ergibt einen Wert mit der Dimension (cm), der einem „mittleren Umsatz“ (mol K^{-1}) entspricht:

$$r_{\text{mitt}} = \frac{\text{umgesetzte Substanz}}{\text{Temperaturumfang}} \quad (\text{mol K}^{-1}). \quad (1)$$

Mit Hilfe des so ermittelten Wertes für r_{mitt} wäre eine vollständige Skalierung der Ordinate jetzt leicht durchzuführen. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass der Temperaturumfang ΔT als Differenz zwischen der Start- und der Endtemperatur der Reaktion nur sehr ungenau zu bestimmen ist, wobei noch erschwerend hinzukommt, dass der Temperaturumfang selbst einwaagenabhängig ist. Deshalb ist es besser, die Ordinatenkalibrierung wie folgt vorzunehmen: Ist r der gesuchte absolute Momentanumsatz und c die zu diesem Umsatz gefundene Messgrösse (cm) (Abb. 1), so gilt mit den schon eingeführten Grössen

$$\frac{r}{r_{\text{mitt}}} = \frac{c}{(F/\Delta T) f_A}, \quad (2)$$

wobei f_A der Umrechnungsfaktor Grad/cm der Abszisse ist. Weiter ist

$$v = \frac{c v_{\text{mitt}}}{(F/\Delta T) f_A} = \frac{c(P/\Delta T)}{(F/\Delta T) f_A} \quad \text{und letztlich}$$

$$v = \frac{cP}{F f_A} \quad (\text{mol K}^{-1}), \quad (3)$$

d.h., der experimentell schlecht bestimmbare und einwaagenabhängige Temperaturumfang ΔT ist in der Skalierungsgleichung (3) überhaupt nicht mehr vorhanden.

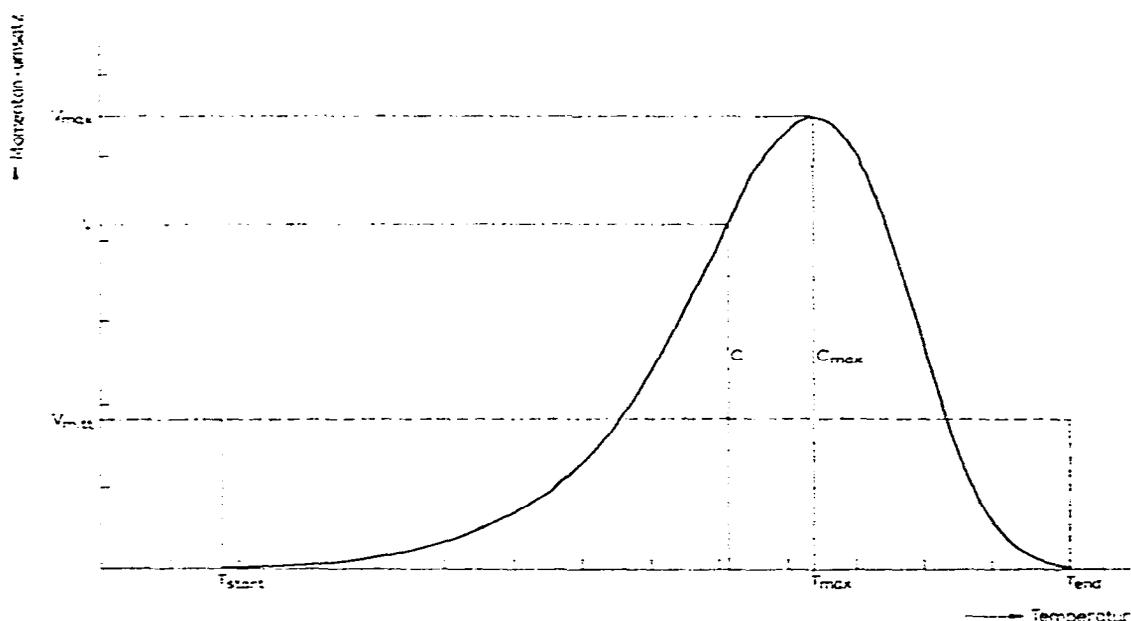


Abb. 1. Verlauf des Momentanumsatzes bei linear ansteigender Temperatur.

Durch das Dividieren der Peakhöhe durch die einwaagenproportionale Peakfläche hat man sich auch von der Einwaage freigemacht und einen normierten Wert erhalten, der für die betreffende Reaktion charakteristisch ist. Man könnte diesen Wert als „maximalen Molumsatz“, v_{mol} , bezeichnen.

Will man eine Einzelmessung für die betreffende Einwaage skalieren, so muss der Wert v_{mol} noch mit der Einwaage multipliziert werden und man erhält für den maximalen Umsatz

$$v_{\text{max.}} = \frac{c_{\text{max.}} \cdot \text{Einwaage}}{F f_A} = \frac{c_{\text{max.}} \cdot \text{Einwaage} \cdot s}{F m} \quad (4)$$

m^* und s sind die Aufheiz-, bzw. Schreibergeschwindigkeit. Die Dimension von $v_{\text{max.}}$ ist entsprechend der Einwaage g K^{-1} , mol K^{-1} usw.

*In der Praxis muss geprüft werden, ob m/s wirklich dem Faktor f_A entspricht. Dies ist oft, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen und hohen Aufheizgeschwindigkeiten nicht der Fall.

Mit r_{mol} , dem maximalen Molumsatz, ist somit ein Wert gefunden, der experimentell ebenso leicht wie genau zu bestimmen ist und der bis auf die Aufheizgeschwindigkeit völlig unabhängig ist von allen externen Bedingungen. Diese zuletzt genannte Abhängigkeit gilt es also noch zu eliminieren.

3. VERGLEICH VON UNTER VERSCHIEDENEN EXPERIMENTELLEN BEDINGUNGEN ERHALTENEN THERMOGRAMMEN

Ausser dem maximalen Molumsatz ist aus dem aufgezeichneten Kurvenzug noch ein weiterer Wert einfach und mit guter Genauigkeit zu erhalten, nämlich T_{max} , die Temperatur maximalen Momentanumsatzes. Es ist im Experiment und an Modellrechnungen¹ leicht zu beweisen, dass bei Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit der Wert für T_{max} ansteigt, der für r_{max} und damit auch für r_{mol} dagegen fällt. Nimmt man nun das Produkt aus T_{max} und der Quadratwurzel von r_{mol} , so erhält man einen neuen Wert, den Reaktionsindex RI, der unabhängig ist von der Aufheizgeschwindigkeit:

$$\text{RI} = T_{\text{max}} \cdot \sqrt{r_{\text{mol}}} \quad (5)$$

Die Dimension dieser Grösse, ($\text{K}^{1/2}$), soll ohne Bedeutung sein. Mit der so gewählten Definition des Reaktionsindex erhält man leicht zu handhabende Zahlenwerte.

Der Reaktionsindex RI stellt somit eine Kenngrösse dar, die es gestattet, Messungen der selben Reaktion, die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen erhalten worden sind, unmittelbar zu vergleichen.

4. DER ABSOLUTE WERT DES REAKTIONSDINDEXES

Führt man in die bei isothermer Reaktionsführung gültige Arrhenius-Gleichung

$$r = \frac{d[\text{P}]}{dt} = A e^{-E/RT} [\text{P}]^n \quad (6)$$

anstatt der Zeit die nach $m = dT/dt$ linear gesteigerte Temperatur als unabhängige Variable ein, so erhält man für $n = 1$ die Gleichung¹⁻⁴

$$r_1 = \frac{d[\text{P}]}{dT} = \frac{P_2 A}{m} \exp \left[-\frac{E}{RT} - \frac{AR}{mE} T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) e^{-E/RT} \right] \quad (7)$$

und für $n \neq 1$

$$r_n = \frac{d[\text{P}]}{dT} = \frac{A}{m} e^{-E/RT} \left[P_2^{1-n} + (n-1) \frac{AR}{mE} T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) e^{-E/RT} \right]^{-n/n-1} \quad (8)$$

P_2 ist hierbei die Anfangsmenge.

Nach Jüntgen² erhält man für $n = 1$ den folgenden Zusammenhang zwischen dem Frequenzfaktor A , der Aktivierungsenergie E und der Temperatur T_{max} des

Umsatzmaximums:

$$A = m \frac{E}{RT_{\max.}^2} e^{E/RT_{\max.}} \quad (9)$$

Setzt man (9) in (7) für A ein, so ergibt sich für den maximalen Umsatz

$$v_{\max.} = \frac{P_2 E}{RT_{\max.}^2} \exp - \left(1 - 2 \frac{RT_{\max.}}{E} \right) \quad (10)$$

Nimmt man als Startmenge immer 1 Mol, bzw. rechnet auf diese Menge um, so wird

$$v_{\text{mol}} = \frac{E}{R} T_{\max.}^{-2} \cdot \exp - \left(1 - 2 \frac{RT_{\max.}}{E} \right) \quad (11)$$

$$= \gamma T_{\max.}^{-2} \cdot e^{-\hat{c}} \quad (11')$$

Nach (5) wurde nun als Reaktionsindex

$$RI = T_{\max.} \sqrt{v_{\text{mol}}}$$

definiert, woraus jetzt mit (11) oder (11')

$$RI_1 = \sqrt{\gamma} \cdot \sqrt{e^{-\hat{c}}} \quad (12)$$

wird. $\sqrt{\gamma}$ ist einzig eine Funktion der Aktivierungsenergie. Die Grösse \hat{c} enthält noch $T_{\max.}$ und ist somit bei $n = 1$ nicht von der Anfangsmenge, jedoch von der Aktivierungsenergie, dem Frequenzfaktor und der Aufheizgeschwindigkeit abhängig. Untersucht man den Einfluss dieser drei Parameter, so kommt man zu folgendem Ergebnis:

Bei Erhöhung der Aktivierungsenergie nimmt das Verhältnis $T_{\max.}/E$ nur ganz geringfügig zu; die Veränderung des Ausdruckes $\sqrt{e^{-\hat{c}}}$ bleibt dabei im ‰-Bereich.

Erhöht man den Frequenzfaktor, so nimmt $T_{\max.}$ bei konstantem E ab. Die Veränderung von $\sqrt{e^{-\hat{c}}}$ ist auch hier nur gering und beträgt beispielweise bei Änderung des $T_{\max.}$ -Wertes um 500 K etwa 2‰.

Eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit verschiebt $T_{\max.}$ nach höheren Werten, jedoch ist auch hier der Einfluss auf den absoluten Wert von $\sqrt{e^{-\hat{c}}}$ sehr gering. Die Änderung beträgt bei Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit auf das 1000-fache weniger als 1‰.

In der Praxis wird man mit einem gemittelten „konstanten“ Wert von $\sqrt{e^{-\hat{c}}} \approx 0.63$ Ergebnisse mit ausreichender Genauigkeit erhalten. Der absolute Wert von RI ergibt sich somit für $n = 1$ zu

$$RI_1 = \frac{0.63 \sqrt{E}}{\sqrt{R}} \approx 14 \sqrt{E} \quad (13)$$

Übernimmt man die Beziehung (9) auch für $n \neq 1$, was mit hinreichender Genauigkeit

zulässig ist, so ergibt sich damit aus (8) für den maximalen Momentanumsatz

$$v_{\max.} = \frac{E}{RT_{\max.}} \left[P_2^{1-n} + (n-1) \left(1 - 2 \frac{RT_{\max.}}{E} \right) \right]^{-n/n-1} \quad (14)$$

Nimmt man als Startmenge P_2 wiederum 1 Mol, so erhält man für den maximalen Molumsatz

$$v_{\text{mol}} = \frac{E}{R} T_{\max.}^{-2} \left[1 + (n-1) \left(1 - 2 \frac{RT_{\max.}}{E} \right) \right]^{-n/n-1} \quad (15)$$

$$= \gamma T_{\max.}^{-2} [1 + (n-1) \tilde{\epsilon}]^{-n/n-1} \quad (15')$$

$$= \gamma T_{\max.}^{-2} \cdot \epsilon \quad (15'')$$

Nach (5) ist also im Falle von $n \neq 1$

$$RI_n = \sqrt{\gamma} \cdot \sqrt{\epsilon} \quad (16)$$

ϵ ist wie $\tilde{\epsilon}$ abhängig von der Aktivierungsenergie, dem Frequenzfaktor und der Aufheizgeschwindigkeit, darüber hinaus jedoch auch noch vom Reaktionsexponenten n .

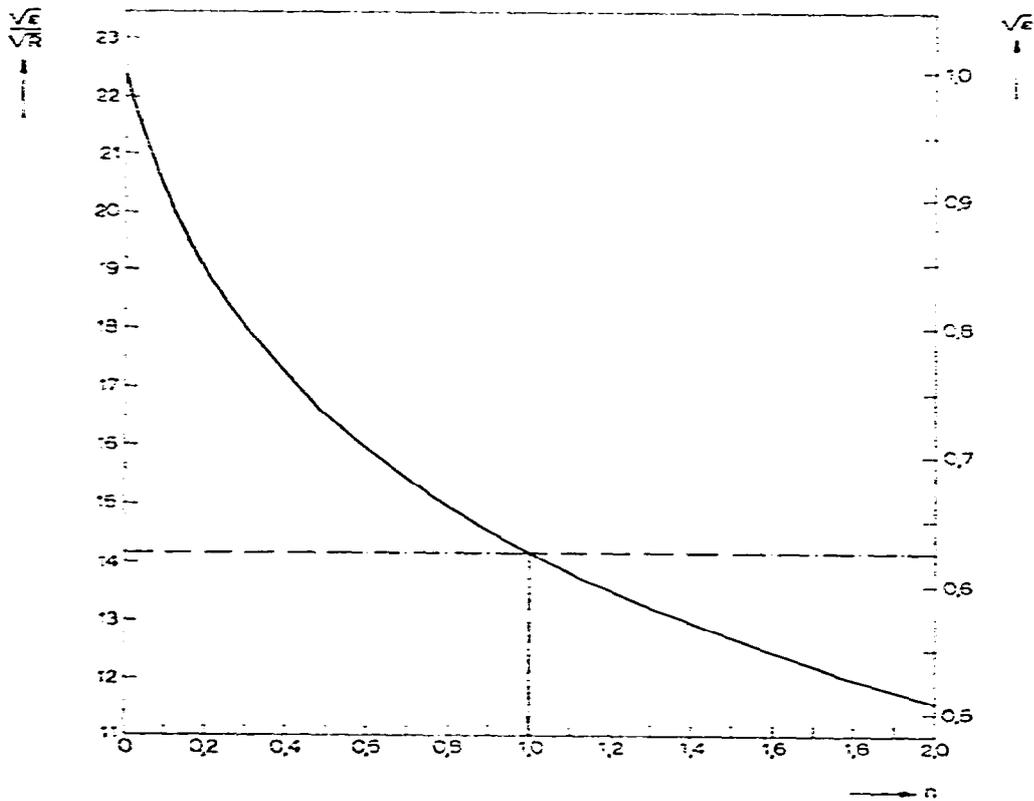


Abb. 2. $\sqrt{\epsilon}$ bzw. $\sqrt{\epsilon}/\sqrt{R}$ als Funktion des Reaktionsexponenten n .

Untersucht man diese Abhängigkeiten, so findet man, dass vor allem der Reaktions-
exponent den absoluten Wert von ε beeinflusst. Formt man (16) entsprechend (13) um,
so ist

$$RI_n = \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{R}} \cdot \sqrt{E} \quad (17)$$

Die Werte von $\sqrt{\varepsilon}/\sqrt{R}$ als Funktion des Reaktionsexponenten n sind in Abb. 2 dar-
gestellt. Man sieht also, dass die allgemeinere Formel (17) den Spezialfall (13) mit
einschliesst.

5. DER ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM REAKTIONSINDEX RI UND DEM „SHAPE INDEX“ S NACH KISSINGER

Kissinger⁵ hat ein Verfahren gefunden, wo mit Hilfe des in der Abb. 3 dar-
gestellten „shape indexes“ S der Reaktionsexponent im Falle von $n < 1$ bestimmt
werden kann. Zwischen n und S besteht die Beziehung

$$n = \sqrt{S/0.63} \quad (18)$$

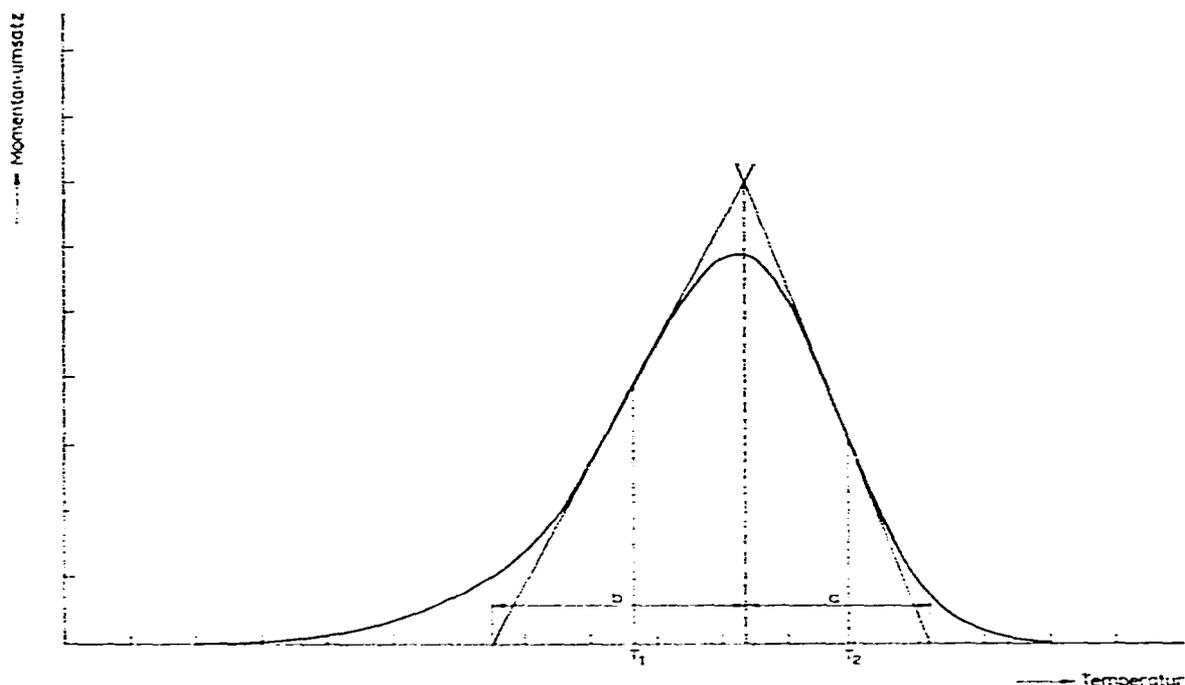


Abb. 3. Bestimmung des Reaktionsexponenten n mit Hilfe des „shape indexes“ S mit $S = a/b$.

Das Auftreten des Wertes 0.63 sowohl in der Gleichung (13) wie in (18) ist nun
kein Zufall, sondern ergibt sich aus der mehrfachen Differenzierung der Gleichungen
(7) bzw. (8) und dem in allen Fällen ähnlichen Einfluss der variierbaren Parameter.

Kissinger berechnet S bei verschiedenen Werten von n nach

$$S = \frac{(3-x) [\beta - (3-x)] (1-x)_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^4}{(3+x) [\beta - (3+x)] (1-x)_2} \quad (19)$$

wo

$$\alpha = \sqrt{9 - 4(2 - 1/n)(1 - 2RT_{\max.}/E)} \quad \text{und} \quad (19')$$

$$\beta = 2(2 - 1/n) \quad (19'')$$

T_1 und T_2 sind die Temperaturen, bei denen die Umsatz/Temperatur-Kurven ihre Wendepunkte haben, wobei T_2 streng nur bei $n > 0.5$ existiert. $(1-x)$ ist die bis zur Temperatur T_1 bzw. T_2 noch nicht umgesetzte Substanzmenge; sie stellt eine für die Berechnung von S nach (19) überaus kritische Grösse dar, da sie nur mässig genau bestimmbar ist und leicht sehr kleine Werte annimmt.

Eine Erweiterung des „shape-index“-Verfahrens nach Abb. 3 auf Werte $n > 1$ ist nun durchaus möglich und zwar kann man den Bereich $1 < n < 2$ mit Hilfe der Gleichungen

$$S_2 = 0.45 + 0.18n^2 \quad \text{oder} \quad (20)$$

$$n_2 = \sqrt{\frac{S_2 - 0.45}{0.18}} \quad (21)$$

mit ausreichender Genauigkeit überstreichen.

Die Zahlenwerte der Gleichung (20) erhält man, wenn S aus berechneten Umsatz/Temperatur-Kurven bestimmt und wie bei Kissinger gegen n^2 aufgetragen wird. Man erhält eine Gerade mit der Steigung 0.18 und dem Ordinatenabschnitt 0.45. Experimentell bestimmte Werte für S, die zwischen 0 und 0.63 liegen, setzt man also in Gleichung (18), Werte, die grösser als 0.63 sind, in die Gleichung (21) ein. Mit den so ermittelten Werten von n und dem der Abb. 2 entnommenen Wert für $\sqrt{\varepsilon}$ kann man dann nach der umgeformten Gleichung (17),

$$E = \frac{(RI)^2 R}{\varepsilon} \quad (22)$$

ein sehr gut angenäherter Wert für die Aktivierungsenergie E erhalten werden.

6. EXPERIMENTELLE ÜBERPRÜFUNG DES REAKTIONSINDEXES

Zur experimentellen Prüfung der gefundenen Zusammenhänge wurde der sequentielle Zerfall des Calciumoxalhydrates gewählt. Diese schon oft untersuchte Reaktion hat den Vorteil, in drei völlig getrennten Stufen abzulaufen, was die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der hier entwickelten Vorstellungen ist, und sie ist mit der EGA verfolgbar; es kann also zugleich der Einfluss des Trägergasmengenstroms mituntersucht werden. Die Messungen wurden in Helium durchgeführt, Detektor war

TABELLE 2
SEQUENTIELLER ZERFALL VON CALCIUMOXALATDIHYDRAT

Grösse	Stufe - H ₂ O			Stufe - CO			Stufe - CO ₂			Dimension
	Lauf			Lauf			Lauf			
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
<i>Apparative Werte</i>										
Einwaage	0,1368	0,1916	0,2518	0,1368	0,1916	0,2518	0,1368	0,1916	0,2518	mmol
Trägergasstrom	38	52	54	38	52	54	38	52	54	ml min ⁻¹
Aufheizgeschwindigkeit	5	10	2	5	10	2	5	10	2	K min ⁻¹
Schreibergeschwindigkeit	0,2	0,4	0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	0,4	0,1	cm min ⁻¹
f _A (berechnet)	25	25	20	25	25	20	25	25	20	K cm ⁻¹
<i>Gemessene Werte</i>										
c _{max}	8,15	9,65	7,05	13,25	24,80	9,98	11,80	23,71	8,12	cm
Peakfläche	15,75	23,62	19,00	22,53	45,59	21,83	33,58	70,56	26,18	cm ²
f _A (gemessen)	25,907	26,738	20,102	25,000	25,575	19,646	23,866	24,212	19,212	K cm ⁻¹
a	1,34	1,85	1,17	0,79	1,02	1,18	0,74	0,76	0,70	cm
b	2,06	3,02	2,03	1,22	1,46	1,57	3,39	3,85	4,14	cm
T _{max}	437,6	461,0	431,2	732,8	753,2	718,0	986,7	1034,8	977,9	K
<i>Berechnete Werte</i>										
t _{imp}	0,0173	0,0153	0,0184	0,0235	0,0212	0,0232	0,0147	0,0138	0,0161	minol K ⁻¹
RI	57,6	57,0	58,6	112,4	109,8	109,5	119,7	121,9	124,2	K ^{1/2}
"	1,02	0,99	0,96	1,01	1,05	1,09	0,59	0,56	0,52	---
Aktivierungsenergie	16,5	16,1	16,9	63,1	62,0	63,0	56,0	56,6	57,4	kcal mol ⁻¹

eine Wärmeleitfähigkeitszelle. Alle übrigen apparativen, gemessenen und daraus berechneten Werte sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Man findet, dass mit dem Reaktionsindex tatsächlich eine Grösse gefunden worden ist, mit der auf einfache Weise alle experimentell bedingten Unterschiede im Reaktionsverlauf erfasst und kompensiert werden können, und die es darüber hinaus gestattet die Aktivierungsenergie mit recht guter Genauigkeit zu erhalten. Der hierzu notwendige Wert des Reaktionsexponenten kann ebenfalls der differenzierend aufgezeichneten Messung entnommen werden.

LITERATUR

- 1 D. Krug, *Habilitationschrift*, Tübingen, 1971.
- 2 H. Jüntgen, *Erdöl Kohle, Erdg., Petrochem.*, 17 (1964) 180.
- 3 D. W. van Krevelen, C. van Heerden und F. J. Huntjens, *Fuel*, 30 (1951) 253.
- 4 K. H. van Heek, *Dissertation*, Aachen, 1965.
- 5 H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.