

Charakterisierung der Initiierungsbedingungen exothermer Zersetzungsreaktionen in kondensierter Phase

R. Göllnitz, K. Bartkowiak, B. Reimer*

Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Fachbereich Ingenieurwissenschaften, D-06099 Halle, Germany

Received 19 November 1999; received in revised form 16 March 2000; accepted 18 March 2000

Abstract

We present a method for the extrapolation of adiabatic induction times from iso-peribolic experiments. The method requires the knowledge of the heat losses of the reaction system, which are characterized by the Phi-factor and the cooling constant. The base for the extrapolation is the Semenov-theory of explosion. Moreover, two methods were tested, which allow to differentiate between reactions of n th order and autocatalytic reactions.

The computed data of the adiabatic induction periods are in good agreement with adiabatic experimental data and computed data from the literature.

The method of extrapolation provides essential data with respect to safety problems and is also a base for the comparison of experimental results from different measurement devices. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode vorgestellt, mit der adiabatische aus experimentell ermittelten isoperibolen Induktionszeiten berechnet werden können. Voraussetzung dafür ist die Charakterisierung der Wärmeverluste des Reaktionssystems durch Phi-Faktor und Abkühlkonstante. Das Extrapolationsmodell basiert auf der Explosionstheorie von Semenov. Außerdem werden 2 Methoden getestet, deren Ergebnisse eine Unterscheidung zwischen autokatalytischen und Zersetzungsmechanismen n ter Ordnung ermöglichen sollen.

Die ermittelten adiabatischen Induktionszeiten stimmen gut mit Daten aus der Literatur und mittels kinetischer Parameter berechneten Werten überein.

Das Extrapolationsverfahren liefert nicht nur sicherheitstechnisch aussagefähige Werte, sondern bietet auch die Grundlage dafür, daß in unterschiedlichen Apparaturen ermittelte Werte miteinander verglichen werden können. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Decomposition; Exothermic; Induction period; Adiabatic; Extrapolation

Schlüsselwort: Zersetzung; Exotherm; Induktionszeit; Adiabatisch; Extrapolation

* Korrespondenzautor. Fax: +49-3461-462887.
E-mail address: bernd.reimer@iw.uni-halle.de (B. Reimer).

1. Problemstellung

Zur Charakterisierung der Start- und Intensitätsparameter von Brennstoff-Luft-Explosionen existiert ein ausgereiftes System sicherheitstechnischer Kenngrößen. Auf der Basis normierter bzw. vereinbarter Bestimmungsmethoden werden quantitative und reproduzierbare Werte ermittelt, die in Kenngrößensammlungen zugänglich sind und eindeutige Aussagen bezüglich der Gefährdungsermittlung bzw. der Schutzmaßnahmen gestatten.

Explosionen in kondensierten Phasen, die durch Zersetzungprozesse verursacht werden, haben in den letzten 20 Jahren, nicht zuletzt wegen einiger schwerwiegender Störfälle, erheblich an Interesse gewonnen. Davon zeugen eine Vielzahl von Publikationen und einige Monographien [1–4].

Trotz dieser vielfältigen Aktivitäten gibt es z.Z. keine verbindliche bzw. standardisierte Untersuchungsmethode zur Ermittlung der Startbedingung einer Zersetzung im Labormaßstab. Dieses Manko ist u.a. darauf zurückzuführen, daß explosionsartige Zersetzungsreaktionen einige Besonderheiten gegenüber den Brennstoff-Luft-Explosionen aufweisen, die ihre sicherheitstechnische Charakterisierung erschweren. Zwei dieser Spezifika sind aus den in Fig. 1 dargestellten Temperatur-Zeit-Verläufen ersichtlich, die für die Zersetzung von 2-Nitrobenzaldehyd experimentell bzw. durch Extrapolation ermittelt wurden:

- Die explosionsartige Zersetzung läuft erst nach einer Induktionszeit ab, die temperaturabhängig

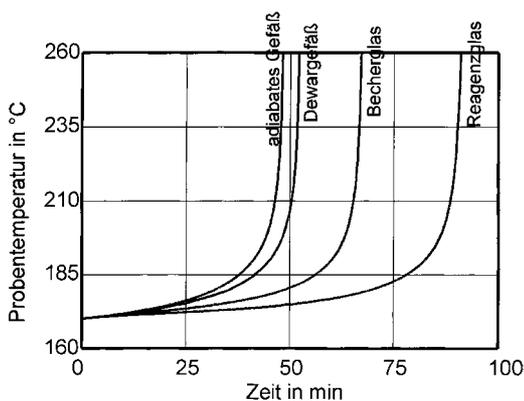


Fig. 1. Exotherme Zersetzung von 2-Nitrobenzaldehyd in Gefäßen mit unterschiedlichen Wärmeverlustleistungen.

ist und üblicherweise einen Zeitraum von Minuten bis Stunden umfaßt.

- Die experimentell ermittelte Induktionszeit wird signifikant durch die Wärmeverluste des Reaktionssystems beeinflusst, die einerseits durch die Wärmekapazität des Probebehälters nebst Einbauten, andererseits durch Wärmeabfuhr an die Umgebung bedingt sind.

Um die Vergleichbarkeit bzw. die sicherheitstechnische Aussagekraft experimentell ermittelter Startparameter zu gewährleisten, sind deshalb folgende Anforderungen zu berücksichtigen:

- Die Angabe einer Starttemperatur bedarf grundsätzlich der Ergänzung durch die korrespondierende Induktionszeit.
- Die Untersuchungsapparatur ist hinsichtlich der gerätespezifischen Wärmekapazität und der Wärmeverlustleistung gegenüber der Umgebung zu charakterisieren.

Wärmeverluste an die Umgebung können durch eine adiabatische Versuchsführung grundsätzlich verhindert werden. Ein unter diesen Bedingungen ermitteltes korrespondierendes Parameterpaar von Starttemperatur und Induktionszeit ist für sicherheitstechnische Belange insofern bedeutsam, als diese Werte einen Grenzzustand charakterisieren und auch unter großtechnischen Bedingungen nicht unterschritten werden können.

Einige nach dem adiabatischen Prinzip arbeitende Geräte werden kommerziell angeboten, z.B.:

- accelerating rate calorimeter (ARC) [5],
- vent size package (VSP) [6],
- PHI-TEC [7],
- reactive system screening tool (RSST) [8],
- adiabatisches Dewar-Kalorimeter [9].

Diese Geräte wurden mit unterschiedlicher Zielstellung entwickelt, einerseits um die Startparameter, andererseits um die zur Dimensionierung von Druckentlastungsflächen benötigten Temperatur- bzw. Druckanstiegsraten zu bestimmen. Bezüglich der Realisierung einer adiabatischen Betriebsweise sind jedoch folgende grundsätzliche Einschränkungen zu beachten:

- Die Nachführung der Außentemperatur kann erst erfolgen, nachdem eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung aufgetreten ist.

- Da in der Anlaufphase der zur Zersetzung führenden Reaktionskette zunächst nur sehr kleine Temperaturdifferenzen auftreten, kann nicht ausgeschlossen werden, daß der Reaktionsablauf durch das Heizregime für die Umgebungstemperatur beeinflusst wird.

Um diese Einflüsse auszuschließen, wurde eine Methode entwickelt, die eine Extrapolation adiabatischer Induktionszeiten aus isoperibolen Meßwerten ermöglicht [10].

2. Bestimmung der adiabatischen Induktionszeit

2.1. Konzeption

Aus Fig. 1 wird der Einfluß erkennbar, den die eingesetzten Probebehälter bzw. deren thermisch relevanten Eigenschaften auf die isoperibole Induktionszeit ausüben. Die Probebehälter beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit insofern, als durch

- deren Aufheizung und
- die Wärmeabfuhr an die Umgebung

dem Reaktionssystem Wärme entzogen wird.

Um die im isoperibolen Test ermittelten Induktionszeiten zu spezifizieren, müssen demzufolge der Wasserwert und die umgebungsbedingten Wärmeverluste des jeweiligen Probebehälters ermittelt werden.

Zur Ermittlung des Wasserwertes eignet sich ein elektrisches Kalibrierverfahren:

$$K_W = \frac{UIt}{T_{\max} - T_0} - (mc_p)_p \quad (1)$$

Wie Untersuchungen von Kühne [11] gezeigt haben, hängt der Wasserwert eines Probesystems von folgenden Parametern ab:

- Füllvolumen,
- Temperatur,
- Heizgeschwindigkeit.

Aus dem Wasserwert kann der Phi-Faktor bestimmt werden, der das Verhältnis der Wärmekapazität des Gesamtsystems zur Wärmekapazität der zu untersuchenden Probe charakterisiert:

$$\phi = \frac{(mc_p)_p + \sum (mc_p)_A}{(mc_p)_p} = 1 + \frac{K_W}{(mc_p)_p} \quad (2)$$

Angaben zu den Wasserwerten der bei unseren Versuchen verwendeten Probebehälter sind in Table 1 enthalten. Wegen der o.a. Abhängigkeiten muß der Wasserwert unter Bedingungen bestimmt werden, die denen des Lagertests zur Bestimmung der Induktionszeit entsprechen.

Die durch Wärmeverluste an die Umgebung bedingte Abkühlung eines Systems läßt sich durch das Newtonsche Abkühlungsgesetz beschreiben:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{kA}{Vc_p\rho\phi}(T - T_0) = -\kappa(T - T_0) \quad (3)$$

Vorausgesetzt wird dabei, daß im System eine homogene Temperaturverteilung herrscht und der Wärmeaustausch ausschließlich über die Wand erfolgt. Die stoff- und behälterspezifischen Eigenschaften lassen sich zu einem Makroparameter, der Abkühlkonstanten (κ), zusammenfassen. Die

Table 1
Zusammenstellung von Wasserwerten und Abkühlkonstanten der Probebehälter

Gefäß	Füllvolumen (ml)	Abkühlkonstante in (h^{-1})	Wasserwert in ($J K^{-1}$)
Standardapparatur	5	7.2	7
Gefäße für Stahlzylinder			
Glas dünnwandig	20	2.40	12.5
VA-Stahl dickwandig	20	1.92	67.8
VA-Stahl dickwandig	20	1.56	101.9
Dewar-unverspiegelt	20	1.20	172.4
Dewar-unverspiegelt	20	1.50	42.5
Dewar-verspiegelt	20	0.54	47.4
Dewar in Dewar	20	0.33	47.4

Abkühlkonstante kann gemäß:

$$\kappa = \frac{\ln[\Delta T_0 / \Delta T(t)]}{t} \quad (4)$$

durch die Aufnahme einer Abkühlkurve ermittelt werden.

Für die von uns verwendete Standardapparatur kann, wie in [10] gezeigt wurde, die Abkühlkonstante auch aus der Aufheizkurve bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist, daß die Aufheizung mit konstanter Geschwindigkeit erfolgt und daß sich nach einer Einlaufphase eine konstante Differenz zwischen Umgebungs- und Probetemperatur einstellt. Unter diesen Bedingungen kann die Abkühlkonstante nach folgender Beziehung ermittelt werden:

$$\kappa = \frac{v_{Hz}}{\Delta T} \quad (5)$$

Die Aufheizmethode ist jedoch nicht auf hochisolerierende Behälter, wie z.B. Dewargefäße, anwendbar. Eine Gegenüberstellung der nach beiden Methoden ermittelten Abkühlkonstanten zeigt Fig. 2. In Table 1 sind die Abkühlkonstanten der von uns verwendeten Probebehälter zusammengestellt. Untersuchungen zur Beeinflussung der Abkühlkonstanten durch Umgebungstemperatur und Füllvolumen sowie eine Fehlerbetrachtung wurden von Rehn [12] durchgeführt.

Die isoperibolen Induktionszeiten wurden mit den in den Figs. 3 und 4 dargestellten Apparaturen bestimmt. In der Standardapparatur können gleichzeitig 3 Proben und eine Inertsubstanz, mit Probemengen zwischen 2 und 5 g, thermisch belastet werden.

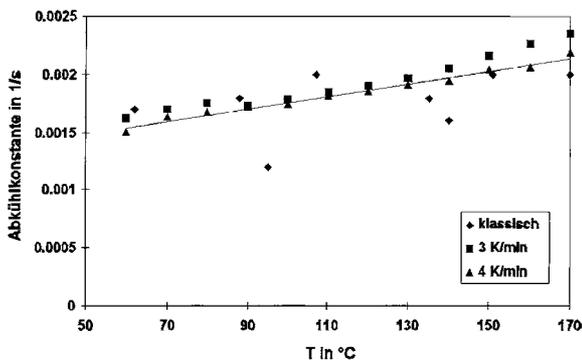


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Abkühlkonstante κ und Vergleich der Bestimmungsmethoden.

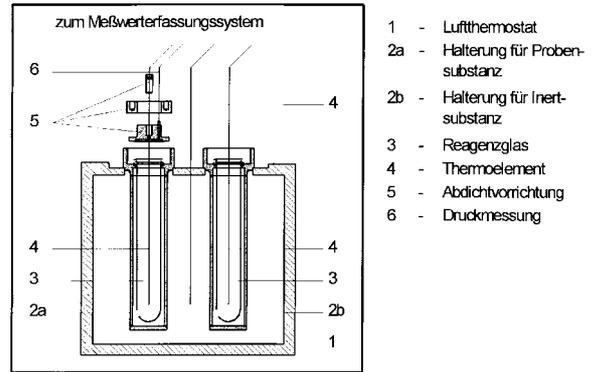


Fig. 3. Aufbau der Standardapparatur.

Abkühlkonstante und Induktionszeit werden für jedes Probe-Behälter-System individuell bestimmt.

Bei den Versuchen im Stahlzylinder werden geometrisch gleiche Probebehälter verwendet, die Probemassen liegen zwischen 10 und 30 g. Mit diesen Probebehältern können, insbesondere bei Verwendung von Dewargefäßen bzw. der Anordnung Glas- in Stahl Dewar, wesentlich niedrigere Abkühlkonstanten als in der Standardapparatur realisiert werden. Für diese Probegefäße werden die Abkühlkonstanten aus der Abkühlkurve ermittelt.

Die Untersuchungen wurden in geschlossenen, aber nicht druckfesten Probebehältern durchgeführt. Deshalb haben wir für die Versuche Substanzen ausgewählt, bei denen eine Beeinflussung der Zersetzungsreaktion durch Wärmeabfuhr infolge Verdampfung nicht zu erwarten war. Inwieweit diese

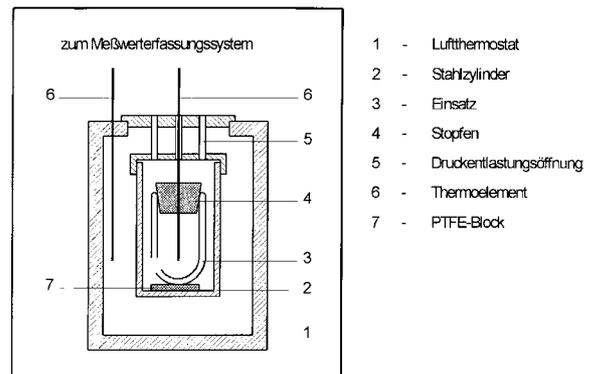


Fig. 4. Aufbau der Stahlzylinderapparatur.

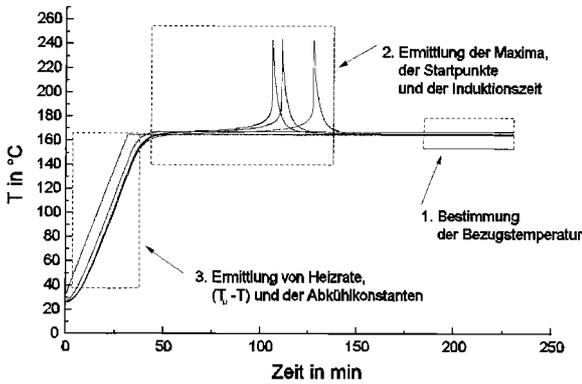


Fig. 5. Methodik der Versuchsauswertung.

Annahme zutrifft, kann erst nach entsprechenden experimentellen Untersuchungen entschieden werden.

Die Versuchsauswertung wird aus Fig. 5 ersichtlich. Für die Ermittlung der Induktionszeit haben wir die Zeitspanne vom Erreichen der Probetemperatur bis zum Zeitpunkt, an dem die maximale Probetemperatur auftritt, herangezogen. Wie aus den in Fig. 5 dargestellten Ergebnissen zu erkennen ist, kann der Zeitpunkt, an dem die maximale Temperaturanstiegsrate erreicht ist, nicht von dem unterschieden werden, bei dem die Temperatur den Maximalwert aufweist. Auch dann, wenn der Temperaturanstieg weniger steil ist, kann die o.a. Zeitdifferenz gegenüber der Induktionszeit vernachlässigt werden.

2.2. Theoretisches Modell

Das Verhältnis von Wärmeproduktions- zu Wärmeverlustrate eines Systems wird durch die Semenov-Zahl (Se) beschrieben:

$$Se = \frac{|-\Delta H_R| V \rho E f}{k A R T_0^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \quad (6)$$

Das zugrundeliegende Modell geht von einer homogenen Temperaturverteilung in der Probe und einer Reaktion nullter Ordnung aus.

Führt man in diese Beziehung den Ausdruck für die adiabatische Induktionszeit:

$$t_{ad} = \frac{RT_0^2 c_p}{E |-\Delta H_R| f} \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right) \quad (7)$$

und die Abkühlkonstante gemäß (Eq. (3)) ein, erhält

man folgende Beziehung:

$$Se = \frac{1}{t_{ad} \kappa \phi} \quad (8)$$

Wenn es demzufolge gelingt, für ein definiertes System die Semenov-Zahl zu bestimmen, kann die adiabatische Induktionszeit folgendermaßen berechnet werden:

$$t_{ad} = \frac{1}{Se \kappa \phi} \quad (9)$$

Um einen Zusammenhang zwischen Semenov-Zahl und experimentell bestimmbareren Größen herzustellen, geht man von der Gleichung aus, die die Aufheizung eines Systems infolge exothermer Reaktion beschreibt:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{|-\Delta H_R| f}{c_p \phi} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \frac{kA}{V c_p \phi \rho} (T - T_0) \quad (10)$$

Führt man in diese Gleichung die Abkühlkonstante (Eq. (3)) und die üblicherweise verwendete Näherung für die Exponentialfunktion ein, ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{|-\Delta H_R| f}{c_p \phi} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \exp\left[\frac{R(T - T_0)}{RT_0^2}\right] - \kappa (T - T_0) \quad (11)$$

Diese Gleichung läßt sich durch Einführung einer dimensionslosen Temperatur:

$$\theta = \frac{E(T - T_0)}{RT_0^2} \quad (12)$$

und einer dimensionslosen Zeit:

$$\tau = t_i \kappa \quad (13)$$

folgendermaßen vereinfachen:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{E |-\Delta H_R| f}{RT_0^2 c_p \phi \kappa} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \exp(\theta) - \theta \quad (14)$$

Führt man in diesen Ausdruck die Eq. (6) und den Ausdruck für die Abkühlkonstante ein, ergibt sich nach Umstellung für die dimensionslose Induktionszeit der Ausdruck:

$$\tau = \int_0^\infty \frac{d\theta}{Se \exp(\theta) - \theta} \quad (15)$$

Für ein ähnliches Integral wurde von Meržanov und Grigorev [13] eine Näherungslösung durch Reihenentwicklung ermittelt. Die Näherungslösung für Integral (15) lautet:

$$\tau = t_i \kappa = \int_0^\infty \frac{d\theta}{Se \exp(\theta) - \theta} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(i-1)!}{i^i Se^i} \quad (16)$$

Da die dimensionslose Induktionszeit aus den experimentell bestimmbaren Größen isoperibole Induktionszeit und Abkühlkonstante zugänglich ist, kann gemäß Eq. (16) die Zuordnung der entsprechenden Semenov-Zahl erfolgen. Damit sind alle für die Berechnung der adiabatischen Induktionszeit nach Eq. (9) erforderlichen Parameter bekannt.

Eine ausführliche Behandlung der Berechnungsgrundlagen sowie eine Fehlerbetrachtung finden sich in [10].

2.3. Ergebnisse

Zur Ermittlung der adiabatischen Induktionszeit sind folgende Arbeitsschritte notwendig:

- Ermittlung des Wasserwertes des Probebehälters und Berechnung des Phi-Faktors gemäß Eq. (2),
- Bestimmung der Abkühlkonstanten des Probebehälters entweder nach Eq. (4) oder Eq. (5),
- Experimentelle Bestimmung der isoperibolen Induktionszeit,
- Berechnung der dimensionslosen Induktionszeit nach Eq. (13),
- Zuordnung der Semenov-Zahl zur dimensionslosen Induktionszeit anhand eines Rechenprogrammes bzw. einer Funktionstabelle,
- Berechnung der adiabatischen Induktionszeit gemäß Eq. (9).

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der adiabatischen Induktionszeit müssen die o.g. Arbeitsschritte für unterschiedliche Umgebungstemperaturen wiederholt werden. Wie aus Eq. (7) folgt, muß sich bei der graphischen Darstellung gemäß:

$$\ln t_{\text{ad}} = \ln \left[\frac{RT_0^2 c_p}{E | - \Delta H_R | f} \right] + \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} \right) \quad (17)$$

eine Gerade ergeben.

Zum Nachweis der Richtigkeit der diskutierten Konzeption wurde zunächst der Einfluß der Abkühl-

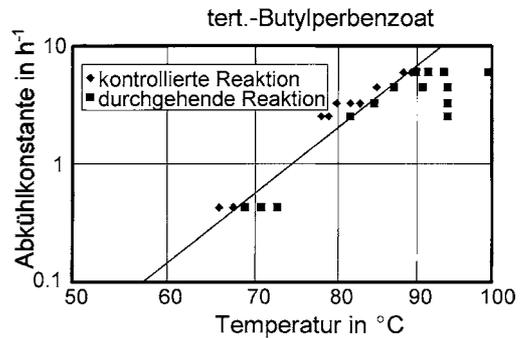


Fig. 6. Zusammenhang zwischen Abkühlkonstante und kritischer Umgebungstemperatur am Beispiel von *tert*-Butylperbenzoat.

konstanten auf den Reaktionsverlauf untersucht. Die in Fig. 6 dargestellten Ergebnisse zeigen einerseits den Einfluß, den die Abkühlkonstante auf den Reaktionsablauf ausübt, und bestätigen andererseits den aus der Theorie von Semenov ableitbaren Zusammenhang zwischen Abkühlkonstante und kritischer Temperatur.

$$\ln \kappa = \ln \left[\frac{e | - \Delta H_R | E f}{c_p \phi R T_{\text{cr}}^2} \right] - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{cr}}} \right) \quad (18)$$

Zunächst soll auf die Untersuchungen an TBPB eingegangen werden, weil für diese Substanz eine Reihe von Ergebnissen und detaillierte kinetische Untersuchungen von Hordijk und de Groot [14] vorliegen. Die in Fig. 7 dargestellten Resultate weisen eine gute Übereinstimmung mit den Daten auf, die unter Verwendung der in [14] angegebenen kinetischen Daten berechnet worden sind. Die deutlichen Abweichungen, die für die im dickwandigen

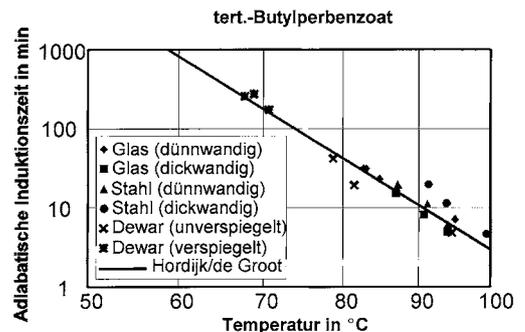


Fig. 7. Vergleich der adiabaten Induktionszeiten von *tert*-Butylperbenzoat.

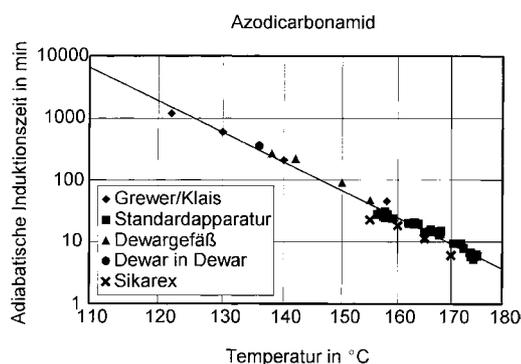


Fig. 8. Vergleich von Literaturwerten [15] mit extrapolierten adiabaten Induktionszeiten für Azodicarbonamid.

Stahlgefäß ermittelten und auf den adiabatischen Zustand extrapolierten Daten auftreten, sind darauf zurückzuführen, daß für dieses Behältnis eine exakte Bestimmung des Wasserwertes nicht möglich war. Bei Gefäßen mit hohen Wasserwerten treten offensichtlich dynamische Effekte auf, d.h., bei diesen Gefäßen wird der Wasserwert wahrscheinlich durch Temperaturinhomogenitäten in der Wandung bzw. Wärmeaustausch mit der Umgebung beeinflusst. Auch die Darstellung der für ADCA ermittelten Werte und der unter adiabatischen Bedingungen gemessenen Induktionszeiten [15] in Fig. 8 weist eine sehr gute Übereinstimmung auf.

Der Vergleich unserer Werte für AIBN mit denen, die unter Verwendung der von Kotoyori [16] ermittelten Daten berechnet worden sind, zeigt dahingehend eine Abweichung, daß letztere bei niedrigen Temperaturen geringfügig längere Induktionszeiten aufweisen (s. Fig. 9).

Diese 3 Substanzen sind deshalb von besonderem Interesse, weil dafür Literaturwerte für den SADT-Test bzw. diesem entsprechende, aber mit anderen Apparaturen ermittelte, Werte vorliegen [17]. In

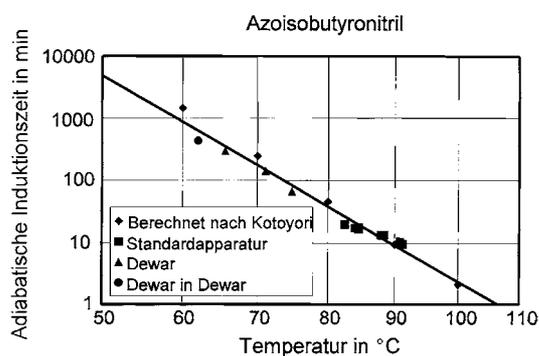


Fig. 9. Vergleich extrapolierte und nach Kotoyori berechneter adiabater Induktionszeiten [16] für die Zersetzung von Azoisobutyronitril.

Table 2 sind die nach unserer Methode extrapolierten Temperaturen, die adiabatischen Induktionszeiten von 168 h entsprechen, den Literaturwerten gegenübergestellt. Wie zu erwarten ist, liegen die nach unserer Methode extrapolierten Starttemperaturen, bei denen die Zersetzungsreaktionen innerhalb von 168 h ablaufen würden, deutlich niedriger als die mit den anderen Methoden bestimmten Werte.

Für die im Folgenden angeführten Substanzen konnten Werte ermittelt werden, die bei der Darstellung gemäß den Fig. 6 bis 9 auf einer Geraden liegen bzw. gut mit Daten übereinstimmen, die unter adiabatischen Bedingungen ermittelt worden sind: AIBN in Dibutylphthalat, 2,4-Dinitrophenol, 2- und 3-Nitrobenzaldehyd [15]. Dagegen lassen sich die in Fig. 10 angeführten extrapolierten adiabatischen Induktionszeiten für 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol (Bronopol) nicht auf einer Geraden anordnen. Es scheint vielmehr so zu sein, daß die bei niedrigeren Temperaturen im Dewargefäß ermittelten Induktionszeiten durch einen anderen Mechanismus bestimmt werden als die bei höheren Temperaturen in der Standardapparatur ermittelten.

Table 2

Vergleich von SADT-Ergebnissen [17] mit adiabatischen Starttemperaturen für Induktionszeiten von 168 h

Substanz	SADT (°C)			Adiabat. Starttemperatur (°C), berechnet anhand eigener Untersuchungen
	Originaltest	ARC	ARC/TAM	
TBPB	57	53	62	47
ADCA	115	130	109	106
AIBN	50	60	48	42

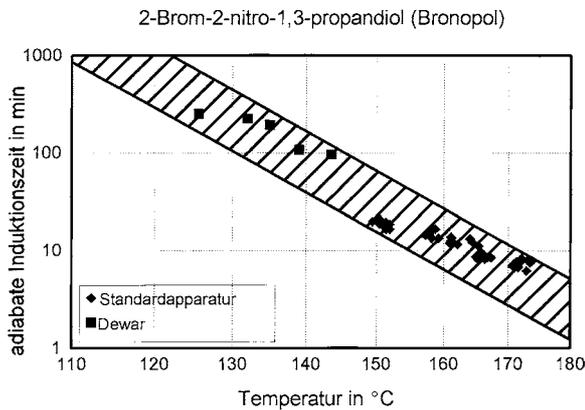


Fig. 10. Vergleich der extrapolierten adiabaten Induktionszeiten von 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol in der Standardapparatur und im Dewargefäß.

Um festzustellen, ob die beschriebene Extrapolationsmethode vom Typ bzw. Mechanismus der Zersetzungreaktion abhängig ist, wurden entsprechende Untersuchungen an TBPB und ADCA durchgeführt.

3. Untersuchungen zum Zersetzungsmechanismus

3.1. Untersuchungskonzeption

In Figs. 11 and 12 sind die Umsatzgeschwindigkeiten für eine Zersetzungreaktion n ter Ordnung bzw. autokatalytische Prozesse unter isothermen Bedingungen

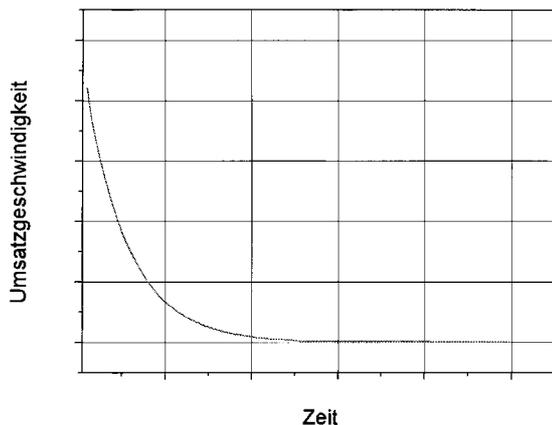


Fig. 11. Umsatzgeschwindigkeit einer Reaktion 1. Ordnung unter isothermen Bedingungen.

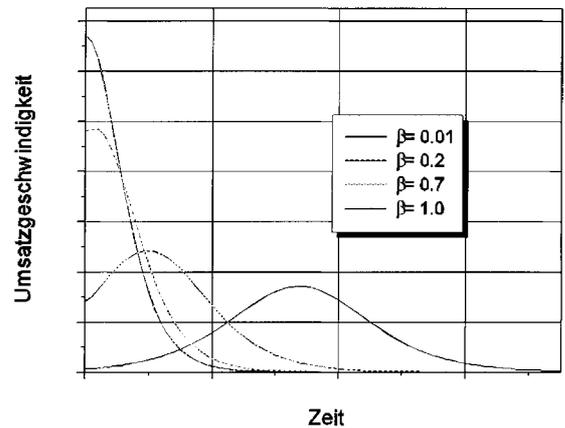


Fig. 12. Prinzipieller Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei autokatalytischen Reaktionen unter isothermen Bedingungen.

gen dargestellt. Im erstgenannten Fall nimmt die Umsatzgeschwindigkeit mit der Zeit ab, bei den autokatalytisch beeinflussten Reaktionen weist die Geschwindigkeitskurve ein Maximum auf. Dieses verschiebt sich mit zunehmendem Grad der Autokatalyse, charakterisiert durch den Parameter β , auf der Zeitachse nach rechts, d.h., das Maximum wird zu einem späteren Zeitpunkt erreicht. Zur Differenzierung der Zersetzungsmechanismen bietet sich demzufolge eine Methode an, die es gestattet, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit zu ermitteln.

3.2. Volumetrie

Die quantitative Bestimmung der Zersetzungsgasvolumina als Funktion der Zeit stellt dann eine geeignete Untersuchungsmethode dar, wenn:

- die Reaktion ohne Temperaturerhöhung, d.h. unter quasiisothermen Bedingungen abläuft,
- Zersetzungsprodukte gasförmig auftreten, d.h. nicht kondensieren,
- die Zersetzung nach einem definierten und im untersuchten Temperaturbereich einheitlichen bzw. unveränderten Mechanismus abläuft,
- die Geschwindigkeit der Gasentwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist.

In der Regel kann nicht beurteilt werden, inwieweit die o.a. Voraussetzungen erfüllt sind, weshalb die volumetrische Methode mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist.

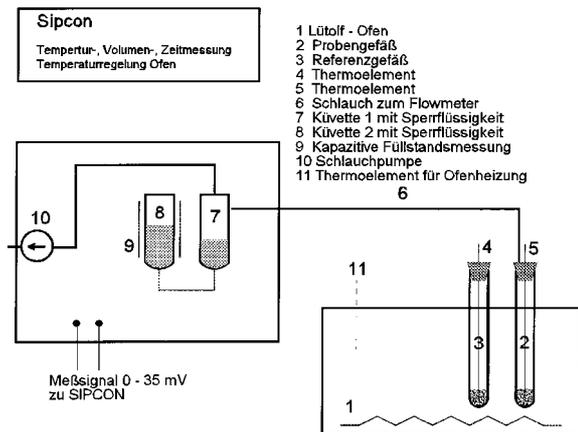


Fig. 13. Schema der volumetrischen Meßanordnung.

Die für die Versuchsdurchführung verwendete Apparatur ist in Fig. 13 beschrieben. Für die Gasmessung wurde das Gasmengenmeßgerät FM04 der Firma SYSTAG angewendet. Das Meßgerät besteht aus 2 identischen hintereinander geschalteten und mit Wasser gefüllten Küvetten. Bei Eintritt von Zersetzungsgas in die erste Küvette wird ein äquivalentes Flüssigvolumen in die zweite Küvette verdrängt, die mit einer kapazitiven Füllstandsmessung ausgerüstet ist. Die Proben werden bei so niedrigen Temperaturen belastet, daß quasiisotherme Bedingungen herrschen.

In Fig. 14 sind die Ergebnisse eines Versuches mit TBPB, in Fig. 15 die an ADCA gewonnenen Resultate

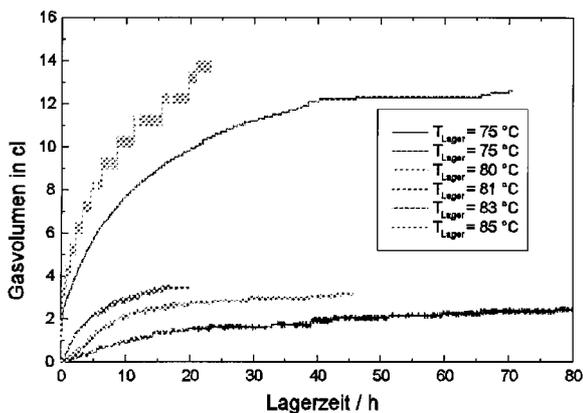


Fig. 14. Gasfreisetzung bei der isothermen Warmlagerung von TBPB.

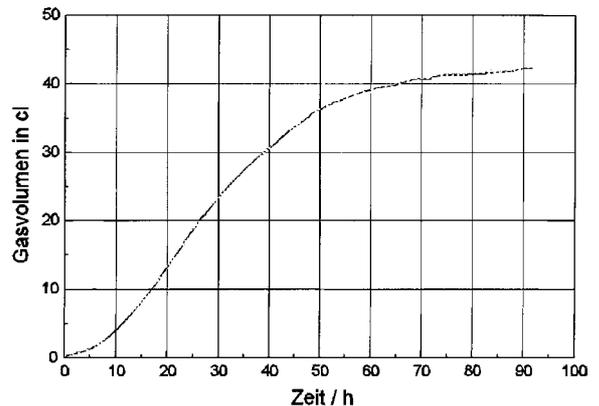


Fig. 15. Gasfreisetzung bei der isothermen Warmlagerung von ADCA bei 145 °C.

dargestellt. Für TBPB ist eine kontinuierliche Abnahme der Gasentwicklungsgeschwindigkeit zu beobachten, was auf einen Mechanismus *n*ter Ordnung hinweist. Die Kurve für die Gasentwicklung von ADCA weist einen Wendepunkt auf, der einem Maximum der Gasentwicklungsgeschwindigkeit entspricht. Dieser Kurvenverlauf deutet demzufolge auf einen autokatalytischen Mechanismus hin.

3.3. Adiabatische Induktionszeit

Die adiabatische Induktionszeit stellt, wie aus Eq. (7) ersichtlich ist, eine reziproke Reaktionsgeschwindigkeit dar und sollte deshalb Aussagen hinsichtlich der Zersetzungsgeschwindigkeit gestatten.

Die Proben wurden zu diesem Zweck längere Zeit in der Standardapparatur bei einer konstanten Temperatur gelagert, bei der keine exothermen Effekte auftreten. Anschließend erfolgte die Bestimmung der isoperibolen Induktionszeit. Das Temperatur-Zeit-Programm der Versuche ist in Fig. 16 dargestellt. Für die Ermittlung der adiabatischen Induktionszeit wurden jeweils 3 Versuchsergebnisse herangezogen, die entsprechenden Mittelwerte sind in Fig. 17 bzw. 18 dargestellt.

In Fig. 17 sind die adiabatischen Induktionszeiten für TBPB in Abhängigkeit von der Dauer der quasiisothermen Warmlagerung dargestellt. Diese erfolgte bei 75 °C, die der Extrapolation zugrundeliegenden isoperibolen Induktionszeiten wurden bei Umgebungstemperaturen von 97 °C ermittelt. Es zeigt sich, dass

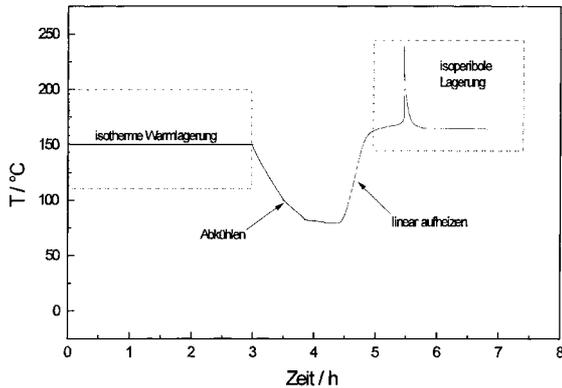


Fig. 16. Temperatur-Zeit-Programm der kombinierten Tests (Warmlagerung und Zersetzung).

die adiabatischen Induktionszeiten der Warmlagerungsdauer proportional sind, was charakteristisch für eine Zersetzung n ter Ordnung ist.

Die Fig. 18 zeigt die adiabatischen Induktionszeiten für ADCA, die aus isoperibolen Versuchen bei 165°C extrapoliert worden sind, in Abhängigkeit von der Warmlagerungsdauer. Die quasiisotherme Warmlagerung erfolgte bei 145°C. Im Gegensatz zu TBPB tritt bei ADCA mit zunehmender Dauer der Warmlagerung eine Verkürzung der adiabatischen Induktionszeit auf. Dieser Effekt ist auf die Beschleunigung der Zersetzungsreaktion infolge Anreicherung autokatalytisch wirksamer Zwischenprodukte zurückzuführen. Dabei ist für die zwischen 3 und 10 h vorbelasteten Proben eine signifikante Verkürzung der adiabatischen Induktionszeit festzustellen. Bei den zwischen 10 und 30 h vorbelasteten Proben sind die adiabatischen Induktionszeiten angenähert konstant. Bei längeren

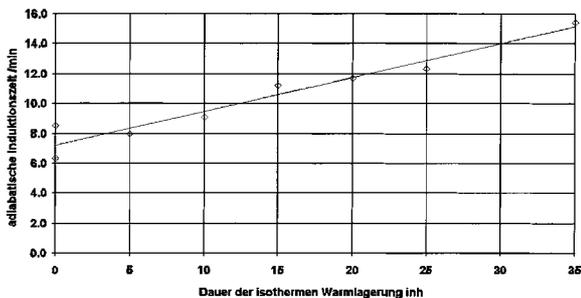


Fig. 17. Adiabatische Induktionszeiten des bei 75°C thermisch vorbelasteten TBPB.

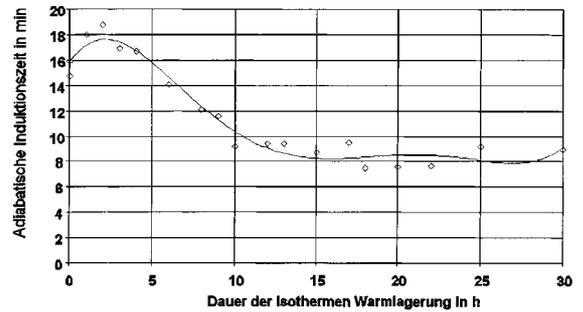


Fig. 18. Adiabatische Induktionszeiten des bei 145°C thermisch vorbelasteten ADCA.

Belastungszeiten dürfte die adiabatische Induktionszeit wegen des zunehmenden Anteils an zersetztem Produkt wieder ansteigen.

Die bei sehr kurzen Vorbelastungszeiten auftretende Verlängerung der adiabatischen Induktionszeit bei ADCA ist offensichtlich auf den Einfluß von Luftsauerstoff zurückzuführen. Werden die Versuche unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, tritt dieser Effekt, wie die in Fig. 19 dargestellten Ergebnisse zeigen, nicht auf.

Abweichend von den in Fig. 18 angeführten Ergebnissen, wurde die Warmlagerung von ADCA unter Stickstoff bei einer Umgebungstemperatur von 150°C durchgeführt.

Die mit beiden Methoden gewonnenen Resultate stimmen hinsichtlich ihrer Aussagen dahingehend überein, daß sich

- TBPB nach einem Mechanismus n ter Ordnung zersetzt, während die Zersetzung von,

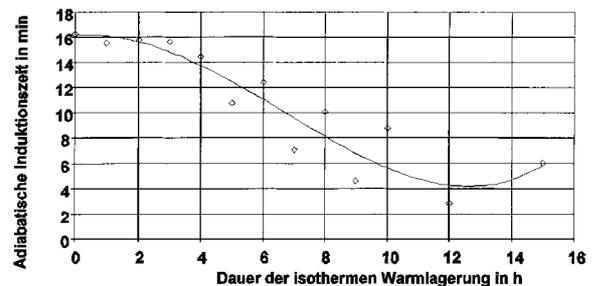


Fig. 19. Adiabatische Induktionszeiten des bei 150°C thermisch vorbelasteten ADCA unter Ausschluß von Luftsauerstoff.

- ADCA einem autokatalytischen Mechanismus unterliegt.

Der Nachteil beider Methoden besteht darin, daß sie in der beschriebenen Weise zeitaufwendig sind.

4. Schlußfolgerungen

Für 7 von 8 untersuchten Substanzen liefert die vorgestellte Extrapolationsmethode adiabatische Induktionszeiten, die:

- dem funktionalen Zusammenhang zwischen Induktionszeit und Starttemperatur entsprechen,
- sehr gut mit unter adiabatischen Bedingungen ermittelten Literaturwerten übereinstimmen,
- eine gute Übereinstimmung mit Induktionszeiten aufweisen, die aus kinetischen Daten berechnet wurden.

Worauf die an Bronopol gemessenen Abweichungen zurückzuführen sind, bedarf weiterer Untersuchungen.

Sowohl die Ermittlung der Gasentwicklung als auch die Bestimmung der Induktionszeit bei thermisch vorbelasteten Proben läßt die Schlußfolgerung zu, daß:

- die Zersetzung von TBPB einem Mechanismus *n*ter Ordnung folgt, während
- der Ablauf der Zersetzung von ADCA einem autokatalytischen Mechanismus unterworfen ist.

Dieser Befund legt zunächst die Vermutung nahe, daß die Extrapolationsmethode auf beide Arten von Zersetzungsmechanismen anwendbar ist. Allerdings lassen Simulationsrechnungen die Schlußfolgerungen zu, daß die Methode bei stark autokatalytisch beeinflussten Reaktionen fehlerhafte Werte liefern kann.

Die mit der Methode für Starttemperatur und Induktionszeit ermittelten Werte sind im Hinblick auf sicherheitstechnische Belange sehr nützlich. Sie charakterisieren den adiabatischen Grenzfall, d.h., daß bei einer vorgegebenen und eingehaltenen Betriebstemperatur die ermittelte adiabatische Induktionszeit auch im technischen Reaktor nicht unterschritten werden kann.

Die Methode läßt sich folgendermaßen charakterisieren:

- Die Wärmeverluste, die ein Reaktionssystem in einer Untersuchungsapparatur erleidet, werden durch Abkühlkonstante und Phi-Faktor quantifiziert.
- Die in einer derart spezifizierten Apparatur bestimmten isoperibolen Induktionszeiten werden auf den adiabatischen Grenzfall extrapoliert, d.h. normiert.

Das vorgestellte Konzept bietet demzufolge auch die Möglichkeit, die in unterschiedlichen Apparaturen ermittelten isoperibolen Induktionszeiten miteinander zu vergleichen. Damit könnte auch eine Grundlage dafür geschaffen worden sein, daß, ähnlich wie bei den sicherheitstechnischen Kenngrößen der Brennstoff-Luft-Gemische, die ermittelten adiabatischen Induktionszeiten nebst zugehörigen Starttemperaturen in entsprechende Tabellenwerke aufgenommen werden können.

5. Abkürzungen und Formelzeichen

ADCA	Azodicarbonamid (Azoformamid)
AIBN	Azoisobutyronitril
TBPB	<i>tert</i> -Butylperbenzoat
Bronopol	2-Brom-2-nitro-1.3-propandiol
<i>A</i>	Fläche (m ²)
<i>c_p</i>	spezifische Wärme (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
<i>E</i>	Aktivierungsenergie (J mol ⁻¹)
<i>e</i>	Eulersche Zahl
<i>f</i>	Frequenzfaktor (Reaktion 1. Ordnung) (s ⁻¹)
<i>I</i>	Stromstärke (A)
<i>K_w</i>	Wasserwert (J K ⁻¹)
<i>k</i>	Wärmedurchgangskoeffizient (W m ⁻² K ⁻¹)
<i>m</i>	Masse (kg)
<i>R</i>	Gaskonstante (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
<i>Se</i>	Semenov-Zahl
<i>T</i>	Temperatur (K)
<i>T₀</i>	Umgebungstemperatur (K)
<i>t</i>	Zeit (s)
<i>t_{ad}</i>	adiabatische Induktionszeit (s)
<i>t_i</i>	isoperibole Induktionszeit (s)
<i>U</i>	Spannung (V)
<i>V</i>	Volumen (m ³)

ΔH_R	Reaktionsenthalpie (J g^{-1})
ΔT	Temperaturdifferenz (K)
ϕ	Phi-Faktor
κ	Abkühlkonstante (h^{-1})
v_{Hz}	Heizgeschwindigkeit (K min^{-1})
θ	dimensionslose Temperatur
ρ	Dichte (kg m^{-3})
τ	dimensionslose Induktionszeit

References

- [1] J. Barton, R. Rogers, *Chemical Reaction Hazards*, Inst. Chem. Eng., Warwickshire, 1993.
- [2] T. Grewer, *Thermal Hazards of Chemical Reactions*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [3] N.N., *Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design*, Am. Inst. Chem. Eng., CCPS, New York, 1995.
- [4] J. Steinbach, *Safety Assessment for Chemical Processes*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [5] D.I. Townsend, J.C. Tou, *Thermochim. Acta* 37 (1980) 1.
- [6] H.K. Fauske, C.J. Leung, *Chem. Eng. Prog.* 81 (8) (1985) 39.
- [7] J. Singh, *Thermochim. Acta* 226 (1993) 211.
- [8] H.K. Fauske, G.H. Clare, M.J. Creed, *Proceedings of the International Symposium on Runaway Reactions*, AIChE, New York, 1989, p. 364.
- [9] R. Rogers, *Proceedings of the International Symposium on Runaway Reactions*, Vol. 281, CCPS, AIChE, New York, 1989.
- [10] R. Göllnitz, *Untersuchung und Bewertung der thermischen Stabilität von Stoffen und Stoffgemischen* Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2000.
- [11] M. Kühne, *Einfluß der Untersuchungsbedingungen auf den Verlauf explosionsartiger Zersetzungsreaktionen* Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 1998.
- [12] S. Rehn, *Einfluß der Abkühlkonstanten auf An- und Ablauf exothermer Zersetzungsreaktionen*, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 1995.
- [13] A.G. Meržanov, Ju.M. Grigorev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 176 (1967).
- [14] A.C. Hordijk, J.J. de Groot, *Thermochim. Acta* 101 (1986) 45.
- [15] T. Grewer, O. Klais, *Exotherme Zersetzung, Untersuchung der charakteristischen Stoffeigenschaften*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1988.
- [16] T. Kotoyori, *Process Safety Prog.* 14 (1) (1995) 37.
- [17] M.W. Whitmore, J.K. Wilberforce, *J. Loss. Prev. Process Ind.* 6 (1993) 95.