

# **Erkennung und Charakterisierung gefährlicher selbstzersetzlicher Substanzen**

vorgelegt von Dipl.-Ing. Olivia Antelmann

Zur Erlangung des akademischen Grades  
- Doktorin der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) -

von der  
**Technischen Universität Berlin**  
**Fakultät III Prozesswissenschaften**  
genehmigte Dissertation

Berlin 2001

D 83

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22. Juni 2001

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Steinbach

Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Norbert Pfeil



*Meiner Mutter*

## Abstract

Die Handhabung selbstzersetzlicher Stoffe stellt bis heute ein Sicherheitsproblem dar, denn ihre Zersetzung ist meist von einer starken Energie- und Gasfreisetzung begleitet, und die Stoffe weisen oft ein autokatalytisches oder druckabhängiges Zersetzungsverhalten auf. Die sicherheitstechnische Beurteilung selbstzersetzlicher Substanzen ist nach heutigem Stand in zweierlei Hinsicht unbefriedigend: Erstens fehlt ein Verständnis über den kinetischen Schlüsselmechanismus der Selbstzersetzung, insbesondere, wenn diese deflagrativ verläuft, und zweitens muss zur Entscheidung über das Vorliegen eines selbstzersetzlichen Stoffes ein Charakterisierungsverfahren durchlaufen werden, das größtenteils auf empirischen, zeit- und kostenintensiven Tests beruht. Dieses Prüfschema führt zu einer Klassifizierung für den Transport selbstzersetzlicher Substanzen, kann aber als Grundlage einer Charakterisierung für die sichere Handhabung sowohl bei Transport als auch bei Lagerung gelten, da die Transportgebilde häufig als Lagerbehälter genutzt werden. Einfache Methoden zur Vorausberechnung des Transport- oder Lagerverhaltens selbstzersetzlicher Substanzen, z. B. aus Screeningmethoden, fehlen jedoch.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden erste Schritte zur Bewältigung dieser Schwierigkeiten unternommen. Fünf pulverförmige Stoffe wurden ausgewählt, die den Raum der selbstzersetzlichen Substanzen hinsichtlich des Zersetzungspotentials, der Onsettemperatur, der Phase, aus der sie sich zersetzen, und der Zersetzungskinetik abstecken. Sie wurden systematisch mit mindestens je zwei thermischen Belastungstest, Druck- und Explosionstests untersucht und kinetisch beschrieben. Neben klassischen Prüfverfahren wurden auch umfangreiche Screeningtests (z. B. Differenzthermoanalyse DTA) durchgeführt sowie erstmals die isotherme Mikrokolorimetrie eingesetzt. Das eingesetzte Mikrokolorimeter TAM zeigte sich als zuverlässiges, hochsensitives Messgerät.

Mit Hilfe des TAM können stabile Handhabungstemperaturen sogar bei einer einfachen Auswertung für eine Reaktion 0. Ordnung mit guter Genauigkeit vorausgesagt werden. Auch die Zeit bis zum Durchgehen der Reaktion unter Lagerbedingungen lässt sich mit dem TAM in Übereinstimmung mit adiabaten Warmlagerversuchen berechnen.

Eine neue, einfache Methode ermöglicht weiterhin eine gute Voraussage stabiler Handhabungstemperaturen für Stoffe mit autokatalytischem Zersetzungsmechanismus aus temperaturprogrammierten DTA-Versuchen. Neben Onsettemperatur und Zersetzungsenthalpie müssen hierfür nur die mit einem geeigneten thermokinetischen Auswertverfahren ermittelten Parameter - Aktivierungsenergien und Autokatalysegrad - in eine Übertragungsformel eingesetzt werden.

Abschließend wird ein Vorschlag für ein Ablaufschema präsentiert, nach dem aufgrund der hier gefundenen Zusammenhänge für selbstzersetzliche Substanzen vorab eingeschätzt werden kann, ob ein Stoff das oben angesprochene aufwendige Prüfschema durchlaufen muss oder nicht. Die Anzahl derjenigen Substanzen, für die dies notwendig wird, kann damit verringert werden.

# I Inhaltsverzeichnis

ABSTRACT.....	1
<b>I INHALTSVERZEICHNIS.....</b>	<b>2</b>
<b>II ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS.....</b>	<b>4</b>
<b>1 EINLEITUNG.....</b>	<b>5</b>
1.1 MOTIVATION UND FRAGESTELLUNGEN DER ARBEIT.....	5
1.2 DEFINITION UND PROBLEMATIK SELBSTZERSETZLICHER SUBSTANZEN.....	6
1.3 STAND DER FORSCHUNG UND LITERATURÜBERSICHT.....	8
<b>2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUR SICHERHEITSTECHNISCHEN BEURTEILUNG VON EXOTHERMEN REAKTIONEN.....</b>	<b>13</b>
2.1 SICHERHEITSTECHNISCHE KENNGRÖßEN.....	13
2.2 GRUNDLAGEN FÜR WÄRME- UND STOFFTRANSPORT.....	15
2.2.1 <i>Kinetiken von (selbstbeschleunigenden) Reaktionen</i> .....	18
2.2.2 <i>Darstellung von Feststoffzersetzungen mit modellreduzierten Kinetiken</i> .....	21
2.3 ABGRENZUNG VON VERSCHIEDENEN ARTEN VON EXPLOSIONEN UND DIE WÄRMEEXPLOSIONS- THEORIE.....	22
2.4 MESSEN SICHERHEITSTECHNISCH RELEVANTER GRÖßEN UND THERMOKINETISCHE AUSWERTVERFAHREN.....	26
<b>3 MATERIAL UND METHODEN.....</b>	<b>32</b>
3.1 STOFFAUSWAHL UND EINGRENZUNG DES STOFFPOOLS AUF FÜNF BEISPIELSUBSTANZEN.....	32
3.2 PRINZIP DER ANGEWENDETEN MESSMETHODEN.....	33
3.2.1 <i>Thermische Belastungstests</i> .....	34
3.2.1.1 Differentialthermoanalyse DTA.....	34
3.2.1.2 Thermal Activity Monitor TAM.....	36
3.2.1.3 Adiabatischer Warmlagerversuch.....	38
3.2.2 <i>Drucktests</i> .....	38
3.2.2.1 Druck-Screening Bayer.....	38
3.2.2.2 Thermal Explosion Vessel Test TEVT.....	38
3.2.2.3 Deflagrationstest im geschlossenen Behälter – Pressure– Time– Test.....	39
3.2.2.4 Accelerating Rate Calorimeter ARC.....	39
3.2.3 <i>Explosionstests</i> .....	41
3.2.3.1 Sauerstoffbilanz.....	41
3.2.3.2 Brennprüfung.....	41
3.2.3.3 Stahlhülstest.....	42
3.2.3.4 Deflagrationstest im offenen Behälter.....	43
<b>4 VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>44</b>
4.1 ERGEBNISSE AUS DEN THERMISCHEN BELASTUNGSTESTS.....	44
4.1.1 <i>Ergebnisse aus DTA-Versuchen</i> .....	44
4.1.2 <i>Ergebnisse aus dem TAM</i> .....	51
4.1.3 <i>Ergebnisse aus adiabatischen Warmlagerversuchen</i> .....	54
4.2 ERGEBNISSE AUS DRUCKTESTS.....	55
4.2.1 <i>Druck-Screening Bayer</i> .....	55
4.2.2 <i>TEVT</i> .....	56
4.2.3 <i>ARC</i> .....	56
4.3 ERGEBNISSE AUS EXPLOSIONSTESTS.....	57
4.3.1 <i>Sauerstoffbilanz</i> .....	57

4.3.2	<i>Brennprüfung</i> .....	58
4.3.3	<i>Stahlhülsestest</i> .....	58
4.3.4	<i>Deflagrationstest im offenen Behälter</i> .....	58
4.4	VERGLEICHENDE DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	58
4.4.1	<i>Einfluss des Füllgrades auf TAM-Ergebnisse</i> .....	60
4.4.2	<i>Deflagration von selbstzersetzlichen Substanzen in Druckautoklaven bei Variation der spezifischen Einwaage</i> .....	61
4.4.3	<i>Einfluss des Behältermaterials und der Atmosphäre in verschiedenen Tests</i> .....	62
4.5	THERMOKINETISCHE BESCHREIBUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE.....	63
4.6	SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	69
<b>5</b>	<b>MODELLIERUNG SELBSTZERSETZLICHER SUBSTANZEN</b> .....	<b>70</b>
5.1	VORAUSSAGE VON TMR UND SADT MIT DEM THERMOKINETISCHEN MODELL.....	70
5.1.1	<i>Vergleich simulierter, berechneter und experimenteller TMR</i> .....	70
5.1.2	<i>Voraussage von sicheren Lagerbedingungen mit aus der Literatur bekannten Methoden</i> .....	73
5.2	BESTIMMUNG DES PARAMETERRAUMES FÜR AUTOKATALYTISCHE REAKTIONEN MIT EINER SADT VON 75°C.....	75
5.2.1	<i>Ermittlung der Häufigkeitsfaktoren für autokatalytische Reaktionen</i> .....	75
5.2.2	<i>Bestimmung der SADT 75-Grenzkurven</i> .....	76
5.3	HERLEITUNG EINER ÜBERTRAGUNGSGLEICHUNG VON DTA-ONSET-TEMPERATUREN AUF SICHERE LAGERTEMPERATUREN.....	79
5.3.1	<i>Diskussion von Vereinfachungen und Sensitivitätsbetrachtung</i> .....	83
5.3.2	<i>Verifizierung der Übertragungsgleichung anhand von simulierten und experimentellen Daten</i> .....	85
5.4	SCHLUSSFOLGERUNGEN AUS DEN BERECHNUNGEN UND SIMULATIONEN.....	87
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFÜHRUNG DER ERGEBNISSE</b> .....	<b>88</b>
6.1	VORSCHLAG FÜR EIN ABLAUFSHEMA ZUR VORABCHARAKTERISIERUNG SELBSTZERSETZLICHER SUBSTANZEN.....	88
6.2	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	91
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>93</b>
<b>8</b>	<b>DANKSAGUNG</b> .....	<b>98</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>99</b>

## II Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

### Abkürzungen

ARC	Accelerating rate calorimeter
AST	Adiabatic Storage Test
DSC	Differential scanning calorimetry
DTA	Differential Thermoanalyse
EU	Europäische Union
HAST	Heat accumulation storage test
HR	Heizrate
IBC	Großpackmittel
IST	Isothermal storage test
ICTAC	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
MW	Molekulargewicht
SADT	Self accelerating decomposition temperature
TAM	Thermal activity calorimeter
TMR	Time to maximum rate
UN	Vereinte Nationen
US	United States of America

### Indizes

0	Anfangs-
$\infty$	„unendlich“
ad.	adiabat
cr	kritisch
f	final (End-)
i	der Komponente i
ind	Induktions-
k	Kühlung
max	maximal
NR	no return

### Symbole

A	Wärmeaustauschfläche
c	Konzentration
$c_p$	spezifische Wärmekapazität
d	Durchmesser
$\Delta T_{ad.}$	adiabatische Temperaturerhöhung
E	Aktivierungsenergie
$\Phi(X,T)$	dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit
h	Höhe
k	Häufigkeitsfaktor
m, n	Reaktionsordnung
$\lambda$	Einsatzverhältnis; Wärmeleitfähigkeit
P	Autokatalysegrad
r	Reaktionsgeschwindigkeit; Radius
$\rho$	Dichte
R	ideale Gaskonstante
t	Zeit
$\tau$	dimensionslose Zeit
T	Temperatur
U	Wärmeübertragungskoeffizient
X	Umsatz

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Fragestellungen der Arbeit

Anliegen einer verantwortungsbewussten chemischen Industrie muss es sein, das Risiko von Störungen bei Lagerung bzw. Transport und Handhabung von Stoffen oder beim Betrieb von Anlagen so gering wie möglich zu halten und somit Mensch und Umwelt aktiv zu schützen. Erst Unfälle in der chemischen Industrie mit verheerenden Folgen wie Flixborough, Seveso oder Bhopal in den 70er und 80er Jahren haben dazu geführt, dass sich die chemische Sicherheitstechnik als eigenständige Disziplin etablieren konnte. Wie in den Anfängen der Entwicklung der Umwelttechnik wird im Zusammenhang mit der Sicherheitstechnik noch häufig der vermeintliche Zielkonflikt mit der Wirtschaftlichkeit thematisiert. Es wäre fatal, erst wieder auf einen kapitalen Unfall zu warten, um Fortschritte hinsichtlich der Entwicklung inhärent sicherer Prozesse zu machen. Es muss vielmehr Ziel der Ingenieuraus- und -weiterbildung sein, das Bewusstsein für eine solche Betrachtung zu fördern und die entsprechende Methodik zu vermitteln.

Zu dieser Methodik gehört vor allem, das Risiko eines Verfahrens oder eines Stoffes zu ermitteln, zu bewerten und bereits früh im Entwicklungsprozess zu minimieren. Da sich das Risiko aus der Kombination des zu erwartenden Schadensausmaßes und der zu erwartenden Häufigkeit des Ereignisses ergibt, kann an zwei Hebeln angesetzt werden: Einerseits müssen wirksame Schutzkonzepte implementiert werden, um die Eintrittswahrscheinlichkeit einer Störung so klein wie möglich zu halten. Andererseits muss die gefährliche Eigenschaft der betreffenden Substanz(en) bekannt sein, die Menge gering gehalten und die Handhabung unkritisch gestaltet werden, denn nur so kann das zu erwartende Schadensausmaß begrenzt werden.

Die Gefährlichkeit von Einsatzstoffen, Zwischen- oder Endprodukten zu beurteilen, heisst, neben der Toxizität, ihre Reaktivität bzw. Stabilität zu beurteilen. Doch die Möglichkeiten, die Eigenschaften reaktiver Stoffe vorauszusagen, sind immer noch begrenzt und durch die Entwicklung immer neuer, hochkomplexer Verbindungen erschwert. Auch wenn mit Hilfe computergestützter Berechnungsroutinen die Abschätzung des Gefahrenpotentials von Stoffen einfacher und zuverlässiger geworden ist, bleibt in vielen Fällen nur, sich für eine erste Abschätzung auf Substanzen ähnlicher Struktur bzw. Natur zu beziehen.

Ein besonderes Gefahrenpotential geht von den selbstzersetzlichen Stoffen aus, die in der Industrie breite Anwendung als Zwischen- oder Endprodukte finden wie z. B. als Treib- oder Bleichmittel oder als Katalysatoren in der Polymerherstellung. Sie weisen ein sehr hohes Zersetzungspotential auf, u. U. begleitet von Freisetzung großer Gasmengen, folgen meist einer autokatalytischen Zersetzungskinetik, neigen zu Eigenoxidationsprozessen mit Deflagrationsgeschwindigkeit und ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist oft abhängig vom vorherrschenden Druck, um nur einige Schwierigkeiten dieser Stoffe zu nennen. Die Mechanismen der Zersetzung sind jedoch noch nicht vollständig erkannt, und somit ist kein gemeinsames kinetisches Modell für selbstzersetzliche Substanzen verfügbar.

Als Beispiel für einen verhängnisvollen Unfall mit reaktiven Substanzen seien die Ereignisse von 1921 auf dem Gelände der BASF in Oppau genannt, als eine große Menge eines gelagerten Ammoniumsulfat-Nitrat-Düngers zu zwei Explosionen führte, die ca. 600 Tote und 2000 Verletzte forderte und das Dorf fast gänzlich zerstörte. Noch in Heidelberg gingen Fenster zu Bruch und im über 200 km entfernten Bayreuth bebte die Erde [Krause 1921; Yoshida, Wada, et al. 1995]. Selbstzersetzliche Substanzen mögen in der Vergangenheit zwar nicht so zahlreiche schwerwiegende Ereignisse verursacht haben wie andere Substanzgruppen, aber vielleicht ist genau das der Grund, warum sie weder von der Öffentlichkeit noch von Forschungsseite so eingehend beachtet wurden. Die Anzahl von Unfällen, die zunächst nicht ernst aussehen, dann aber sehr viel schlimmere

Auswirkungen als befürchtet haben, nimmt zu [Yoshida, Wada, et al. 1995], was die Notwendigkeit unterstreicht, das Gefahrenpotential solcher Substanzen realistisch einschätzen zu können.

Es ist allerdings nicht klar, ob die gefährliche Eigenschaft dieser Stoffe eindeutig und zuverlässig aus heute sicherheitstechnisch üblichen Methoden erkannt wird. Relevante Charakterisierungsverfahren für selbstzersetzliche Substanzen findet man in den Empfehlungen der Vereinten Nationen (UN) über die Beförderung gefährlicher Güter, dem sog. Orange Book [United Nations]. Die dort empfohlenen Methoden basieren oft genug auf Befunden aus empirischen Tests, deren Anwendung sich eher aufgrund historischer Bewährtheit und umfangreicher Datenverfügbarkeit als aus wissenschaftlicher Sinnhaftigkeit rechtfertigen lässt. Ein weiterer Kritikpunkt an dem Prüfschema der UN ist der hohe Aufwand für die vorgesehenen Tests, denn sie sind zeit- und kostenintensiv. Einfache Methoden zur Vorausberechnung des Verhaltens selbstzersetzlicher Substanzen, z. B. aus Screeningtests, fehlen dagegen.

## **1.2 Definition und Problematik selbstzersetzlicher Substanzen**

Eine Zersetzung ist eine chemische Veränderung, die überwiegend mit Wärmefreisetzung verbunden ist (exotherm) und weitere Reaktionspartner beteiligen kann, aber nicht muss (Selbstzersetzung). Selbstzersetzliche Stoffe sind reaktive Substanzen, die sich aufgrund von Wärme, Kontakt mit katalytisch wirkenden Verunreinigungen (z. B. Säureresten, Schwermetallkomponenten, Basen), Reibung oder Stoß unerwünscht und heftig zersetzen. Eine Zersetzung äußert sich oft als Explosion (siehe Kap. 2) bzw. kann Explosion oder Feuer auslösen und ist als Selbstzersetzung ohne Beteiligung von Luftsauerstoff besonders problematisch hinsichtlich möglicher Schutzmaßnahmen, da z. B. Inertisierung schlicht unwirksam sein kann. Bei einer Selbstzersetzung reiner Stoffe liegt die Reaktivität notwendigerweise in Struktur und Natur des Moleküls, so dass man bestimmte charakteristische Gruppen als typisch für diese Substanzen bezeichnen kann. (Siehe Tabelle 9-1 im Anhang)

Viele selbstzersetzliche Substanzen zersetzen sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen und können außerdem eine schnelle Freisetzung großer Energie- und Gasmengen bis hin zur Deflagration zeigen. Ein synonyme Gebrauch von selbstzersetzlich und deflagrierend, wie z. B. von Bartknecht [Bartknecht 1993] vorgeschlagen, kann aber nicht unterstützt werden, denn Stoffbeispiele stehen dem entgegen (z. B. das hier untersuchte Natriumperborat-Monohydrat). Sehr wohl ist der Zersetzungsmechanismus meist komplex – z. B. autokatalytisch – und häufig druckabhängig. Reaktionen, die autokatalytisch verlaufen, stellen ein besonderes sicherheitstechnisches Problem dar, da das größte Gefahrenpotential erst nach einer scheinbar harmlosen Induktionsperiode auftritt. Nicht nur die Temperatur hat also Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion, sondern auch die vorhandene Katalysatorkonzentration. Herkömmliche Beurteilungsmethoden oder Faustregeln, z. B. die 100 K-Regel<sup>1</sup>, sind somit nicht unbedingt auf selbstzersetzliche Stoffe anwendbar, sondern müssen anders interpretiert oder neu definiert werden.

Selbstzersetzliche Stoffe sind eine Untergruppe der Klasse 4.1 "Entzündbare feste Stoffe" des UN-Orange-Book, dieses Regelwerk findet man zumindest in Grundzügen in der nationalen Gesetzgebung der Mitgliedstaaten und auch der EU wieder. Die Definition selbstzersetzlicher Stoffe der Klasse 4.1 schließt reaktive Stoffe anderer Klassen des

---

<sup>1</sup> Die 100 K- Regel besagt, dass ein Prozeß unter betrieblichen Bedingungen kein thermisches Gefahrenpotential darstellen wird, wenn die vorgesehene Betriebstemperatur mindestens 100 K unterhalb der in DTA oder DSC (siehe Kapitel 3) bei einer Heizrate von 10 K/min ermittelten Onset-Temperatur liegt.

Orange Book aus: "Organische Peroxide" (Klasse 5.2), "Explosive Stoffe und Gegenstände mit Explosivstoffen" (Klasse 1) und "Entzündend (oxidierend) wirkende Stoffe" (Klasse 5.1).

Für die vorliegende Arbeit haben die Testserien A – H des UN-Orange Book Relevanz, nach denen selbstzersetzliche Stoffe in verschiedene Unterklassen eingeteilt und mit Bedingungen für die Transportverpackung beaufschlagt werden. Die Testserien A – H müssen durchgeführt werden, wenn eine Substanz eine der folgenden Eigenschaften aufweist:

- Der Betrag des Wärmeumsatzes bei der Zersetzung ist größer als 300 J/g (zu bestimmen per Differentialthermoanalyse oder adiabatischer Kalorimetrie)
- Die SADT (Self accelerating decomposition temperature) ist kleiner oder gleich 75°C für eine Gebindegröße von 50 kg. Die SADT ist die niedrigste Umgebungstemperatur, die eine signifikante Temperaturerhöhung ( $\Delta T \geq 6$  K) oder eine vollständige Zersetzung innerhalb von 7 Tagen bewirkt.

Wenn die Substanzen keine für explosive oder selbstzersetzliche Stoffe charakteristischen Gruppen enthalten wie z. B. Sulfonyle S=O, Phosphite P-O, Aminonitrile oder Haloaniline, brauchen seit 1998 die Testserien A – H nicht mehr durchgeführt werden. [United Nations 1998]

Selbstzersetzliche Substanzen müssen temperaturkontrolliert transportiert werden, wenn ihre SADT kleiner oder gleich 55°C ist, wobei die Kontrolltemperatur generell 10 bis 20°C unter der jeweiligen SADT liegt. Die Klassifizierung reicht von Typ A, der nicht in der getesteten Verpackung transportiert werden darf, bis zu Typ G, der von den strengen Regeln für selbstzersetzliche Substanzen ausgenommen ist. Typen B bis F beziehen sich jeweils auf eine maximale Gebindegröße und legen eine bestimmte Verpackungsart fest. Es finden sich demnach Vorschriften für Tests bzgl. des Detonations- und Deflagrationsverhaltens. Weiterhin müssen die Explosionsgefährlichkeit von in großen Gebindemengen zu transportierenden Substanzen, die Neigung zu Wärmeexplosion und das Verhalten unter Wärmestau geprüft, sowie natürlich die SADT bestimmt werden. Tests auf Deflagrations- bzw. Detonationsfortpflanzung in der Transportverpackung müssen nur dann durchgeführt werden, wenn die Tests ohne Verpackung positiv waren, gleiches gilt für den Test auf Wärmeexplosion (nur nach heftigem Ergebnis unter Wärmestau). Das Testschema ist in Abb. 1-1 vereinfacht dargestellt.

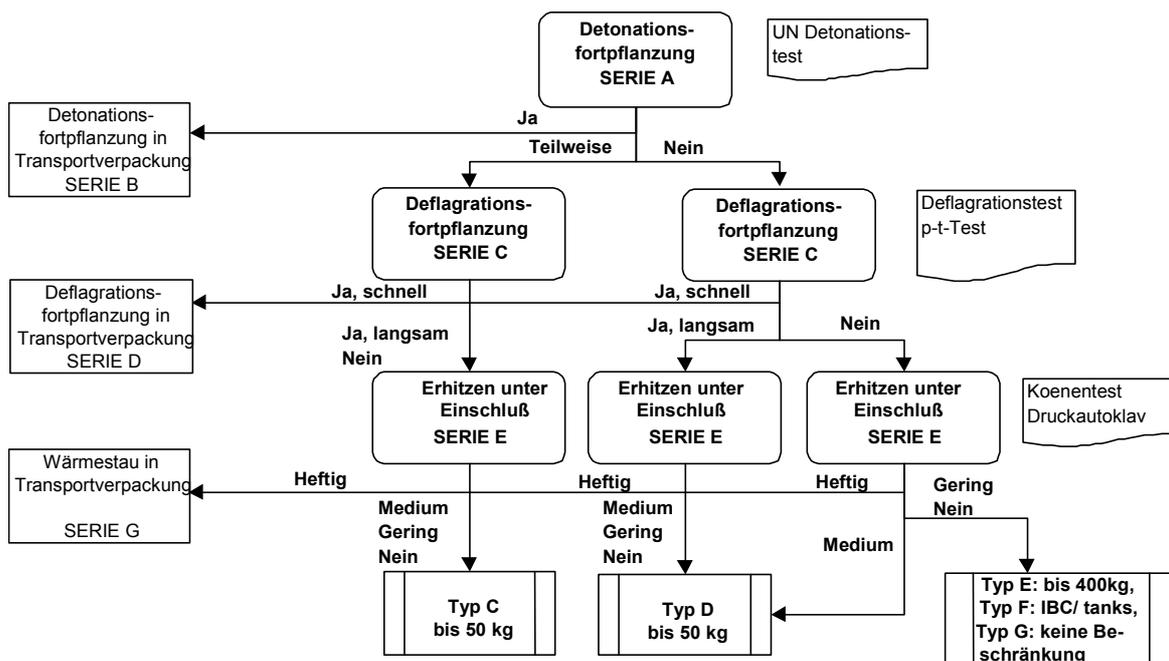


Abbildung 1-1: Vereinfachte Darstellung der Testserien A – H für selbstzersetzliche Substanzen.

In der vorliegenden Arbeit soll auch deshalb die UN-Definition für selbstzersetzliche Stoffe verwendet werden, weil ihre Anwendung weit verbreitet ist und höchstwahrscheinlich auch die Basis für eine weltweit harmonisierte Einstufung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe und Güter darstellen wird. Diese Harmonisierungsbestrebungen sind mit der Agenda 21 (UN-Konferenz für Umwelt- und Entwicklung 1992 in Rio de Janeiro) auf den Weg gebracht und 1994 konkretisiert worden (International Workshop on the Harmonization of the Classification of the Physical Hazards of Chemicals, initiiert von der kanadischen Regierung). Dort wurde empfohlen, ein neues Global Harmonisiertes System (GHS) auf Grundlage der UN-Regelungen zu beschließen. Die weitere Ausarbeitung soll ab August 2001 innerhalb einer dem UN-Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods (UNCETDG) angegliederten Unterkommission gewährleistet werden. Zurzeit wird über die Zulässigkeit von Screening-Methoden diskutiert. Wahrscheinlich wird für selbstzersetzliche Feststoffe und Flüssigkeiten an den bisherigen UN-Testserien A – H festgehalten werden. Keine Fortschritte wurden bisher gemacht, Prüfmethode für zerfallsfähige Gase oder für mit selbstzersetzlichen verwandte Stoffe (*substances related to self reactives*) festzulegen. Für die Regelungen der EU werden im Bereich der physikalisch-chemischen Gefahren insgesamt nur geringfügige Änderungen bei den Methoden und Kriterien erwartet, härtere Diskussion wird es dagegen noch über die Frage geben, ob die Substanzen mit oder ohne ihre Transportverpackung getestet werden sollen. [Pfeil, Gerner, et al. 2000] Offen ist auch die Harmonisierung der Lager-, Transport-, und Zulieferrichtlinien, obwohl es bereits 1992 einen Beschluss gab, die Inkonsistenz zwischen UN (Transport, auf denen auch die EU-Richtlinien basieren) und EU (Versorgung) abzubauen. [Brown, Mak, et al. 2000]

### 1.3 Stand der Forschung und Literaturübersicht

Dem in der vorliegenden Arbeit behandelten Thema wurde sich in der Vergangenheit aus verschiedenen Richtungen genähert, so findet man relevante Abhandlungen vor allem auf den Teilgebieten der Kinetik bzw. Thermokinetik, der Verbrennungsvorgänge und Explosivstoffe (Stichwort Wärmeexplosionstheorie) und natürlich der chemischen

Sicherheitstechnik. Hier sind insbesondere Arbeiten zur Beurteilung exothermer Zersetzungsreaktionen unter besonderer Berücksichtigung autokatalytischer Reaktionen und zu selbstzersetzlichen Substanzen zu nennen. Einige Autoren beschäftigen sich mit Tests zur Einstufung in UN class 4.1 sowie mit Methoden zur Vorausberechnung der SADT. Im folgenden erfolgt eine kurze Übersicht über diese Arbeiten, die teilweise an anderer Stelle detaillierter berücksichtigt werden.

- Kinetik bzw. Thermokinetik

Die Beschreibung der **Reaktionskinetik** und die **Ermittlung kinetischer Parameter** aus kalorischen Versuchen (Thermokinetik) ist gut erforscht [Bamford, Tipper, et al. 1980; Benson 1960; Benson 1976; Smith 1981]. Ein wichtiger Schritt in der Entwicklung war das Bereitstellen von thermokinetischen Methoden, die ohne Modellvorgabe auskommen (zurückgehend auf [Flynn und Wall 1966; Ozawa 1965]). Die besondere Eignung isothermer Messungen für thermokinetische Auswertungen wurde von Hugo mittels einer isothermen Äquivalenzzeitmethode auf die Auswertung von Versuchen mit anderen Fahrweisen (z. B. temperaturprogrammiert) übertragen. Gemeinsam mit Leonhardt und Wagner stellte er Regeln für eine sinnvolle thermokinetische Auswertung auf; so müssen beispielsweise immer mindestens drei Versuche gemeinsam ausgewertet werden [Hugo 1993; Leonhardt 1997; Leonhardt und Wagner 1997]. Goette entwickelte dieses Verfahren der isothermen Äquivalenzzeitmethode für **autokatalytische** Reaktionen fort und erreicht für die Auswertung simulierter Daten gute Ergebnisse, in dem er zunächst den bei der isothermen Bezugszeit dominierenden Reaktionsschritt identifiziert [Götte 1997]. Eine weitere Methode zur Auswertung für autokatalytische Reaktionen wurde von Stoessel und Dien [Dien, Fierz, et al. 1994; Stoessel, Fierz, et al. 1996] vorgestellt, bei der als erster Schritt eine Entscheidung getroffen wird, ob eine stark oder schwach autokatalytische Reaktion vorliegt, und danach die Parameter bestimmt werden. Näheres hierzu in Kap. 2.

- Verbrennungsvorgänge und Explosionen

Die Grundlagen für die **Beschreibung der Selbsterwärmung reagierender Systeme bis hin zur explosionsartigen Temperaturerhöhung** legten Semenov [Semenov 1928] und Frank-Kamenetskii [Frank-Kamenetskii 1969; Frank-Kamenetskii und Thon 1955]. Die von ihnen formulierten Grenzfälle wurden von Thomas [Thomas 1958] vereint. Die Grundlagen und daraus entwickelten Bedingungen haben bis heute für die sicherheitstechnische Beurteilung exothermer Reaktionen Bestand [Steinbach 1995]. Die Entwicklung der Wärmeexplosionstheorie wird vor allem in einem Review von Merzhanov [Merzhanov und Abramov 1981] sowie von Bowes [Bowes 1984] gut dargestellt und in Kap. 2 weiter ausgeführt.

Generell werden in den Theorien von Semenov und Frank-Kamenetskii Bedingungen für den Wärmeaustausch einer reagierenden Masse mit der Umgebung beschrieben. Der Semenov'sche Grenzfall stellt ein ideal durchmischtes System dar, der Grenzfall nach Frank-Kamenetskii berücksichtigt dagegen ein völlig ruhendes, ungerührtes System. Der Hauptwiderstand für den Wärmeaustausch mit der Umgebung liegt hier also nicht mehr in der Behälterwand, sondern in der Reaktionsmasse selbst, wodurch diese Betrachtung von besonderem Interesse für die Beschreibung großvolumiger Feststoffschüttungen ist.

Weiterentwicklungen der Wärmeexplosionstheorie erfolgten maßgeblich durch Gray [Gray und Lee 1967], Melentjev und Todes [Melentjev und Todes 1941], [Todes und Karandin 1941] sowie Shouman [Shouman 1998; Shouman und El-Sayed 1992; Shouman und El-Sayed 1997; Shouman und El-Sayed 1998; Shouman und El-Sayed 1999] und betreffen sowohl die Aspekte der Wärme- als auch der Stoffbilanz. Letzteres ist vor allem hinsichtlich autokatalytisch ablaufender Reaktionen interessant für die vorliegende Arbeit,

denn sowohl Semenov als auch Frank-Kamenetskii gingen von zu vernachlässigendem Reaktandenverbrauch (Reaktion 0. Ordnung) aus.

- Chemische Sicherheitstechnik

Um die **Beurteilung durchgehender Reaktionen** und damit die Grundlage dieser Arbeit machten sich u. a. Grewer [Grewer 1987; Grewer 1988; Grewer 1994], Steinbach [Steinbach 1992; Steinbach 1995], Stoessel [Stoessel 1993; Stoessel 1993; Stoessel, Fierz, et al. 1996] und Gygax [Gygax 1988] verdient. Sie vermitteln in ihren Arbeiten die Grundlagen für die sicherheitstechnische Betrachtung von Reaktionen und Prozessen, schlagen Kenngrößen vor und entwerfen Pannenszenarien, vergleichen die Kritikalität von Szenarien und formulieren Stabilitätskriterien. Die ausführlichste Sammlung von Stoffbeispielen und speziellen Gefahrenpotentialen reaktiver Substanzen, gegebenenfalls mit einer Kurzbeschreibung eines Unfallhergangs, bietet Bretherick [Bretherick 1995].

Eine detaillierte Behandlung **autokatalytischer Reaktionen** wurde vielfach aufgrund komplexer kinetischer Gleichungen und dem Auftreten einer für den Ablauf der Reaktion entscheidenden Induktionsperiode ausgeklammert (u. a. Keller [Keller, Stark, et al. 1997], Gustin [Gustin 1993]). Die Grundlagen der Sicherheitsbetrachtungen von exothermen Reaktionen bezogen auf die hier adressierte Autokatalyse und Selbstzersetzung wurden maßgeblich von Grewer und Klais beeinflusst [Grewer 1987; Grewer 1988; Grewer 1994], die durch jahrelange Versuchsreihen Datensammlungen (mit einem Schwerpunkt auf Nitroverbindungen) verfügbar machten und daraus Sicherheitskriterien formulierten. Aus isothermen Messungen werden adiabatische Induktionszeiten berechnet und mit denen aus Warmlagerversuchen bestimmten verglichen. Ein weiteres Augenmerk gilt dem katalytischen Einfluss von Zusätzen auf die Zersetzung. Der Einfluss steigenden Innendrucks auf die Zersetzung von selbstzersetzlichen Substanzen wurde ebenfalls von Grewer et al. [Grewer und Klais 1987] erstmals diskutiert. Es wird aufgezeigt, dass verschiedene Füllgrade bzw. Geometrien der Testapparaturen einen Einfluss auf das Testergebnis haben kann, gerade wenn die Reaktion besonders viel Gas erzeugt, das katalytisch für die Zersetzung wirken kann.

Mit der **Beurteilung autokatalytischer Zersetzungsreaktionen** befassen sich auch Dien [Dien 1995] und Göllnitz [Göllnitz 1999] in ihren Dissertationen. Dien stützt bei der Beurteilung des thermischen Risikos autokatalytischer Zersetzungen seine adiabaten Vorausberechnungen durch Versuchsergebnisse aus isothermen und adiabaten Verfahren. Er bestimmt die Zeit bis zur Explosion mit besserer Genauigkeit als es mit der herkömmlichen Definition (Voraussetzung: Reaktion 0. Ordnung) möglich ist. Göllnitz verdeutlicht in seiner Arbeit die Besonderheit der Zersetzungsreaktionen in kondensierten Phasen, nämlich die Wichtigkeit der Induktionszeit, die durch Wärmeverluste bzw. die Wärmekapazität des Systems signifikant beeinflusst wird. Er stellt eine an Grewer angelehnte Methode vor, um isoperibole Induktionszeiten experimentell zu bestimmen und daraus adiabate Induktionszeiten  $\tau_{ad}$  zu berechnen. Die SADT lässt sich dann aus dem Fall  $\tau_{ad} = 7$  Tage ermitteln. Hierfür beschreibt er das System mit der Semenov'schen Theorie und berücksichtigt die Wärmeverluste mit Hilfe des thermischen Inertheitsgrades (Phi-Faktor) und der Abkühlkonstante. Er unterscheidet hierbei Fälle für Reaktionen n-ter Ordnung und autokatalytische Reaktionen.

Die **experimentelle Untersuchung selbstzersetzlicher Substanzen** in der Literatur orientiert sich meist an dem Prüfschema der UN, und verschiedene Autoren haben sich kritisch mit den Testserien auseinandergesetzt, vor allem betreffend der SADT-Tests. Für die Bestimmung der SADT sind im UN-Orange Book vier Methoden vorgeschlagen: der US-SADT-Test (für Transport in Gebinden), der adiabatische Warmlagertest AST (für Gebinde, Großpackmittel (IBC), Tanks), der isotherme Warmlagertest IST und der Wärmestauversuch HAST (für Gebinde, IBC, kleine Tanks). Aufgrund der Kritik hat es

bereits diverse Vorstöße gegeben, andere oder verbesserte Testmethoden bzw. eine zuverlässige Voraussagemethode für die SADT zu entwickeln.

Kotoyori et al. [Kotoyori 1989; Kotoyori 1995; Kotoyori 1999] haben sich in verschiedenen Arbeiten mit selbstzersetzlichen Substanzen auseinandergesetzt und zum Verständnis dieser beigetragen. Sie unterteilen die Stoffgruppe in solche, die sich aus der festen Phase zersetzen (beschreibbar mit der Frank-Kamenetskii'schen Wärmeexplosionstheorie) und solche, die erst schmelzen und sich dann bei einer wesentlich höheren Temperatur aus dem flüssigen Zustand zersetzen (beschreibbar mit der Semenov'schen Wärmeexplosionstheorie). Eine weitere Gruppe beinhaltet Stoffe, die sich nahezu gleichzeitig mit der Schmelze zersetzen (quasi-autokatalytische Feststoffe) und flüssige sowie feste Explosivstoffe. Für diese Gruppe ist nach Kotoyori die Wärmeexplosionstheorie nicht mehr anwendbar, da die Selbsterwärmung der Substanz nicht länger mit der Arrheniusgleichung beschrieben werden kann. Das Prinzip der SADT sei auf die quasi-autokatalytischen Feststoffe anwendbar, nicht jedoch auf die Explosivstoffe. Kotoyori schlägt einen verbesserten isothermen Test für die Ermittlung von SADT vor, da es „zurzeit keine andere Möglichkeit gibt, als die SADT von quasi-autokatalytischen Feststoffen bzw. ... von wahren autokatalytischen Substanzen experimentell zu bestimmen“. Für die anderen Substanzen präsentiert er eine Methode, die SADT aus dem Abweichen von der Basislinie in **isothermen** Messungen zu ermitteln [Kotoyori 1999]. Auch nach einem Vorschlag von Whitmore kann die SADT aus isothermen Messungen vorausberechnet werden [Whitmore und Wilberforce 1993]. Dazu wird zunächst die Zeit bis zur maximalen Reaktionsgeschwindigkeit (TMR, siehe Kap. 2) auf Grundlage der Semenov'schen Wärmeexplosionstheorie berechnet und die einer gewählten TMR entsprechende Temperatur  $T_{NR}$  bestimmt, mit der wiederum die SADT berechnet werden kann. Unzulänglichkeiten dieser beider Berechnungsmethoden aus isothermen Daten beruhen auf den großen Extrapolationsbereichen, die sich aus den Messmethoden ergeben. Betrachtet man beispielsweise eine DTA-Messung, so ergeben sich leicht um Hunderte Kelvin höhere Temperaturen, wodurch sich das Verhalten einer autokatalytischen Reaktion komplett ändern kann.

Von vielen Autoren wird das seit Mitte der 80er Jahre verfügbare **adiabatische** Reaktionskalorimeter ARC (z. B. [Townsend, Ferguson, et al. 1995; Townsend und Tou 1980]) Kritikpunkten zum Trotz als geeignete, wenn auch nicht hinreichende Methode zur Untersuchung von selbstzersetzlichen Stoffen gewürdigt (z. B. [Whitmore und Wilberforce 1993], [Fisher und Goetz 1993]). Vorteile des ARC sind die geringe Probengröße (Gramm-Maßstab), geschlossene, quasiadiabate Fahrweise, geringere Kosten, sowie die Tatsache, dass das ARC mit über 200 Geräten weltweit (Stand 1991) deutlich besser verfügbar ist als beispielsweise der US SADT Test. Auch Kotoyori [Kotoyori 1989] stellt eine Methode vor, aus einem adiabatischen Kalorimeter (Self Ignition Testing Apparatus SIT) die SADT aus Versuchen nur wenig über dem SADT-Temperaturniveau zu ermitteln.

Fisher [Fisher und Goetz 1991] bezieht sich auf SADT-Berechnungen nach *Wilberforce* und *Townsend und Tou* und betont, dass bisherige Berechnungsmethoden mit dem ARC nicht auf sehr viskose Flüssigkeiten oder feste Mischungen anzuwenden seien, ebensowenig auf autokatalytische Reaktionen oder Zersetzungen, bei denen große Mengen nichtkondensierbarer Gase entstehen. Um solche Nachteile des ARC zu kompensieren, schlugen Whitmore und Wilberforce [Whitmore und Wilberforce 1993] erstmals den **zusätzlichen Einsatz** des **isothermen** Mikrokalorimeters TAM (Fa. Thermometrics, Schweden) vor und präsentierten vorausberechnete SADT für neun Substanzen, die eine gute Übereinstimmung mit den US-Testdaten zeigen. Yu [Yu und Hasegawa 1996] zeigt, dass auch das sensitive isotherme Wärmeflusskalorimeter C80D (Fa. Setaram, Frankreich), das wie das TAM in der Nähe der tatsächlichen SADT misst, bei einer Vorausberechnung auf Grundlage der Semenov'schen Theorie gute Ergebnisse liefert. Die Mess- und Berechnungsmethode ist der von Whitmore und Wilberforce sehr ähnlich, Yu berechnet die  $T_{NR}$  lediglich direkt aus der notwendigen und hinreichenden

kritischen Bedingung im Semenovdiagramm. Ergebnisse für zwölf Substanzen werden präsentiert.

Steinbach und Klais [Klais und Steinbach 1997], Afalou [Afalou 1997] sowie Pineda [Pineda 1997] erarbeiteten die Grundlagen für die Vorausberechnung von SADT aus **dynamischen DTA**-Experimenten für Reaktionen n-ter Ordnung sowie für einfache autokatalytische Reaktionen, die den Vorteil von kurzer Versuchsdauer, leichter Handhabung und geringer Probengrößen vereinen. Sie beschreiben die entsprechenden Parameterräume und schlagen für Reaktionen n-ter Ordnung eine einfache Umrechnungsformel von DTA-Onsettemperaturen auf SADT basierend auf der Semenov'schen Wärmeexplosionstheorie vor, die durch Simulationsergebnisse für den Heat Accumulation Storage Test gestützt werden. Diese Studien sind Grundlage für Weiterentwicklungen bzgl. autokatalytischer Reaktionen, die in Kap. 5 der vorliegenden Arbeit erfolgen.

## 2 Theoretische Grundlagen zur sicherheitstechnischen Beurteilung von exothermen Reaktionen

Eine Selbstzersetzung ist eine unerwünschte Reaktion, die hauptsächlich bei gestörtem Betrieb auftritt, z. B. also nach einer Kühlpanne. Um den gestörten Betrieb beurteilen und beschreiben zu können, kann man sicherheitstechnische Kenngrößen definieren, die in Abschnitt 2.1 vorgestellt werden. Theoretisch müssen jedoch exakte oder vereinfachte Gleichungen für Wärme- und Stoffbilanz formuliert und simultan gelöst werden, damit der zeitliche Temperatur- und Druckverlauf und deren Maxima bekannt sind. Ein möglicher Temperatur- und Druckverlauf nach einer Kühlpanne ist in Abb. 2-1 gezeigt. Anhand dieses sog. Pannenszenarios werden auch die relevanten sicherheitstechnischen Kenngrößen deutlich.

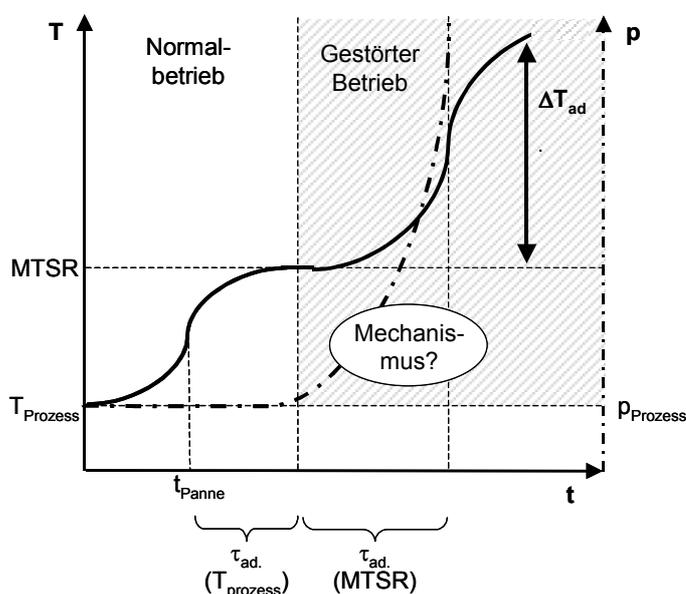


Abbildung 2-1: Pannenszenario. Möglicher Temperatur- und Druckverlauf (nach R. Gyax [Gyax 1988]). MTSR: Maximale Temperatur der Synthesereaktion,  $\tau_{ad.}$ : Induktionszeit unter adiabaten Bedingungen,  $\Delta T_{ad.}$ : adiabate Temperaturerhöhung.

Eine Besonderheit bei der Formulierung der Wärme- und Stoffbilanzen (Abschnitt 2.2) ist die Einbindung selbstbeschleunigender, insbesondere autokatalytischer Reaktionskinetiken, was in Abschnitt 2.2.1 gezeigt wird. Interessant ist weiterhin die Frage, welche kritischen Bedingungen erfüllt sein müssen, damit es zur Explosion kommt (durchgezogene Linie in Abb. 2-1 oben), siehe hierzu Abschnitt 2.3. Die Grundlagen der Messverfahren (z. B. Kalorimetrie) für die relevanten Größen sowie für thermokinetische Auswerteverfahren zur Ermittlung kinetischer Parameter aus diesen Messungen werden in Abschnitt 2.4 erläutert.

### 2.1 Sicherheitstechnische Kenngrößen

Zur sicherheitstechnischen Beurteilung von Reaktionen müssen die chemische Stoffumwandlung und der Apparat sowie deren Zusammenspiel betrachtet werden. Hierzu kann man charakteristische Kenngrößen definieren, die z. B. Maß für den exothermen Effekt einer Reaktion, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Kühlleistung eines Reaktors oder

die Eintrittswahrscheinlichkeit des Durchgehens einer Reaktion sind [Steinbach 1995]. Die beiden für die vorliegende Arbeit wichtigsten sollen kurz vorgestellt werden:

Die **adiabatische Temperaturerhöhung**  $\Delta T_{\text{ad}}$  beschreibt den mit einer chemischen Reaktion verbundenen exothermen Effekt, wobei Werte von 400 K oder mehr für stark exotherme Reaktionen auftreten können. Sie ist aus der für adiabatische Fälle vereinfachten Wärmebilanz hergeleitet und berechnet sich aus:

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{(-\Delta_R H) \cdot c_{A,0}}{(-\nu_A) \cdot \rho \cdot c_p},$$

wobei  $c_{A,0}$  die Anfangskonzentration,  $-\nu_A$  der stöchiometrische Faktor,  $\rho$  die Dichte und  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität der Substanz bezeichnet.

Für jede Reaktion kann für eine bestimmte vorgesehene Betriebstemperatur eine **adiabatische Induktionszeit** experimentell ermittelt werden, die Zeit also, die bis zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit verbleibt, um Gegenmaßnahmen einzuleiten und das Durchgehen zu verhindern oder die Auswirkungen zu begrenzen. Vorausberechenbar ist diese aber nur, wenn die exakte Kinetik bekannt ist. Nimmt man vereinfachend das worst-case Szenario von adiabatischem Batchreaktor und Reaktion 0. Ordnung (Vernachlässigung von Reaktandenverbrauch, Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius) an, erhält man die sog. **time to maximum rate TMR** [Townsend und Tou 1980]. Die TMR stellt ein Maß für die Zeit dar, die zum Eingreifen vor dem Runaway bleibt, und wird berechnet aus:

$$\text{TMR} = \frac{c_p \cdot T^2}{E/R \cdot \dot{q}}$$

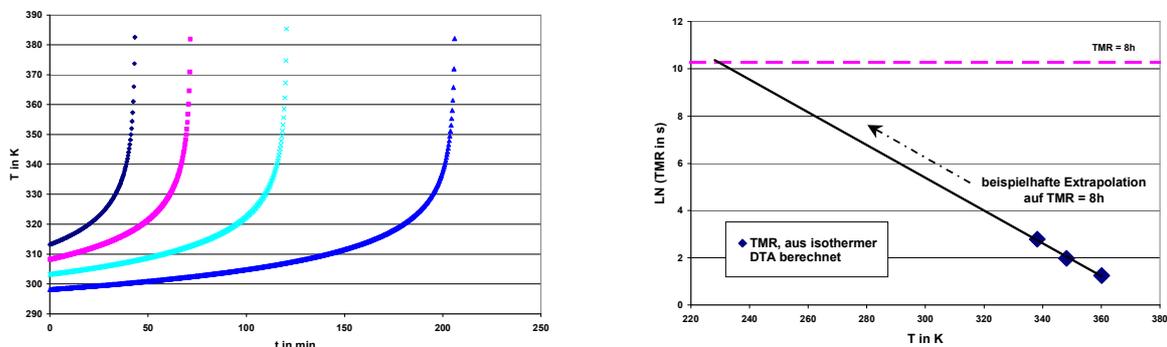


Abbildung 2-2: Adiabatischer Temperaturverlauf (simuliert für eine Reaktion 0. Ordnung) und berechnete TMR für verschiedene Temperaturen.

Es wird empfohlen, die Betriebstemperaturen so zu wählen, dass eine TMR von 24h realisiert ist, je nach Anlagengestaltung und firmenspezifischen Randbedingungen kann diese jedoch auch reduziert werden [TAA (Technischer Ausschuss Anlagensicherheit) 1994].

Für Reaktionen n-ter Ordnung ungleich 0 ist diese Abschätzung noch mit genügender Genauigkeit gültig, denn bei stark exothermen Reaktionen ist der Temperaturanstieg schon bei kleinen Umsätzen gering, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit als konzentrationsunabhängig angesehen werden kann. Wird das Verhalten unter adiabaten Bedingungen für eine Reaktion n-ter Ordnung nur um bis zu 20% zu kurz berechnet, schätzt man die TMR für autokatalytische Reaktionen um bis zu 200% zu kurz [Steinbach 1995]. Dies ist eine Fehleinschätzung, mit der man sich zwar auf "der sicheren Seite"

bewegt, die das Ergebnis allerdings beliebig werden lässt und außerdem keinen Anforderungen an die Wirtschaftlichkeit von Prozessen genügt.

Für die Ermittlung der TMR für autokatalytische Reaktionen schlagen deshalb Dien und Stoessel [Dien, Fierz, et al. 1994] vor, diese direkt aus der Simulation adiabaten Verhaltens zu gewinnen. Dazu wertet man isotherme Messungen nach der in Kap. 2.4.1 beschriebenen Methode für stark bzw. schwach autokatalytische Reaktionen aus und simuliert das adiabate Verhalten mit Hilfe des folgenden Zusammenhangs:

$$\frac{dT}{dt} = (T_f - T) \cdot \left( k_1(T) + c_{A,0} k_2(T) \cdot \left( \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} \right) \right),$$

wobei  $T_f$  die Endtemperatur ist.

Es sei noch erwähnt, dass eine Fehleinschätzung der Aktivierungsenergie um  $\pm 1\%$  eine Änderung der TMR um ca.  $\pm 15\%$  nach sich zieht.

## 2.2 Grundlagen für Wärme- und Stofftransport

Die **Wärmebilanz** eines Systems setzt sich bekanntermaßen aus den Termen für Speicherung, Transport (Konduktion, Konvektion, Wärmestrahlung) und Wandlung (chemische Reaktion, Phasenübergang) zusammen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Systeme behandelt, in denen ruhende, ungerührte oder undurchströmte<sup>2</sup> Flüssigkeiten bzw. Feststoffschüttungen verschiedener Volumina und Geometrien vorliegen und eine chemische Reaktion abläuft. Die Bedingungen entsprechen damit denen in einem ungerührten Batchreaktor, dem sicherheitstechnisch anspruchsvollsten technischen Reaktor.

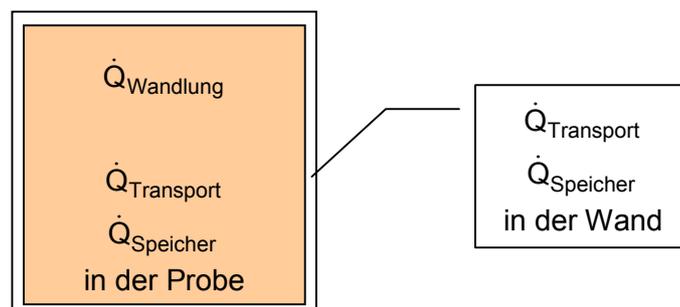


Abbildung 2-3: Wärmeübertragung im Batchreaktor.

Üblich ist das Verwenden der - streng genommen nur unter isobaren Bedingungen geltenden - Enthalpiebilanz, die hier dann folgende Form annimmt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} (\rho \cdot c_p \cdot T) = -\text{div } \dot{q} - \Delta H \cdot r,$$

wobei  $\rho$  die Dichte,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität,  $\Delta H$  die Reaktionsenthalpie und  $r$  die Reaktionsgeschwindigkeit als Bruttogrößen über alle Reaktionen bezeichnet.

Baklouti [Baklouti, Corriou, et al. 1997] konnte zeigen, dass für die Modellierung von Lagervorgängen gekörnter oder staubförmiger Schüttgüter in zylindrischen Silos eine eindimensionale Betrachtung ausreicht, solange es sich um eine „schlanke“ Siloform

<sup>2</sup> Undurchströmte meint hier, dass keine erzwungene Konvektion vorliegt. Ob natürliche Konvektion auftritt, ist im Einzelfall zu klären.

handelt ( $h/d > 1$ ). Überführt man die differentielle in eine integrale Bilanz für das Reaktorvolumen und geht von zu vernachlässigender Änderung des Produktes von Dichte und Wärmekapazität aus, wird die Wärmebilanz zu:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta H \cdot r}{V \cdot \rho \cdot c_p} - \frac{\dot{Q}_{\text{Verlust}}}{V \cdot \rho \cdot c_p}$$

Abkühlung des Behälters durch thermische Strahlung wird im folgenden vernachlässigt. Betrachtet wird lediglich der Wärmeabtransport bis durch die Behälterwand, der durch Wärmeleitung dominiert wird<sup>3</sup>. Handelt es sich bei dem betrachteten Gefäß um einen (doppelwandigen) Dewar, ist der Anteil der Wärmedämmung durch Strahlung bereits im Übertragungskoeffizienten berücksichtigt.

Für eine weitere Konkretisierung der Bilanz kann für isotherme und adiabatische Systeme vereinfacht werden:

➤ isotherm:  $\frac{dT}{dt} = 0 \Rightarrow \Delta H \cdot r = U \cdot A \cdot (T - T_{\text{Umgebung}})$

➤ adiabatisch:  $\dot{Q}_{\text{Verlust}} = 0 \Rightarrow \frac{dT}{dt} = \frac{\Delta H \cdot r}{V \cdot \rho \cdot c_p}$

Als Anhaltspunkt werden in Tabelle 2-1 einige charakteristische Werte für den Wärmedurchgang in verschiedenen Medien genannt (Wärmedurchgangskoeffizienten nur beispielhaft [Hell 1982; VDI 1988]).

Stoff	Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ in W/(m K)	Wärmedurchgangskoeffizient U in W/(cm <sup>2</sup> K)
Glas	0.81	
V2A-Stahl	15	
Aluminium	231	
Organische Flüssigkeiten	0.14	
Schüttgüter, z. B. Sand	0.33	
Luft bei 20°C	25.69 e-3	
Wasser bei 25°C	607.6 e-3	
Dewargefäß, 500 ml		8 e-5
Dewargefäß, 300 ml		6 e-5
Reagenzglas		2 e-3

Tabelle 2-1: Wärmeübertragungskennwerte für ausgewählte Stoffe.

<sup>3</sup> Bei der Zersetzung von Feststoffen kann auch freie Konvektion von den Zersetzungsgasen an noch unzersetzte Teilchen den größten Beitrag zur Wärmeübertragung leisten. Dieser Fall wird hier nicht betrachtet.

Stellt man die **Stoffbilanz** für einen an einer Reaktion im Batchreaktor beteiligten Stoff auf, so ist die zeitliche Änderung der Stoffmenge gerade so groß wie die stöchiometrisch durch die Reaktion gebildete Stoffmenge.

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dc}{dt} = r$$

Man kann davon ausgehen, dass bei der Betrachtung von Zersetzungskinetiken die Beschränkung auf irreversible Reaktionen ausreicht. Beispielsweise liegt also eine Reaktion nach folgendem Schema vor:



Für sicherheitstechnische Untersuchungen sind Kenntnisse über das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz unabdingbar, denn es ist dem zeitlichen Verlauf der Wärme- und Stoffproduktion proportional. Es soll hier keine Einführung in Reaktionstechnik gegeben werden, diese findet man u. a. in [Baerns, Hofmann, et al. 1987; Bamford, Tipper, et al. 1980; Hugo 1995]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es auch nicht, exakte kinetische Modelle aufzustellen, was angesichts von mehreren, simultan ablaufenden Reaktionen, die man in der Praxis meist antrifft, einen zu großen messtechnischen und zeitlichen Aufwand darstellen würde. Im Verlauf dieser Arbeit wird deshalb ausschließlich mit modellreduzierten Formalkinetiken gearbeitet. Für die Beschreibung des Umsatzverlaufes wird hier generell auf dimensionslose Ausdrücke zurückgegriffen. Dies macht einerseits verschiedene Fälle besser vergleichbar und ist außerdem vorteilhaft für numerische Lösungswege.

Einfache formalkinetische Modelle finden breite Anwendung in der Beschreibung homogener Gas- und Flüssigphasenreaktionen. Diese Modelle können auch für mikrokinetisch kontrollierte heterogene Reaktionen angewendet werden, in denen der Transportprozess im Vergleich zum Reaktionsprozess sehr schnell abläuft. Wird jedoch der Transportprozess zum hemmenden Schritt für die Reaktion zwischen den Phasen, liegt also ein makrokinetisch kontrollierter Prozess vor, können diese einfachen Formalkinetiken nicht ohne weiteres angewendet werden, siehe dazu die Ausführungen in Kap. 2.2.2.

Der Umsatz kann mit Hilfe der Konzentrationen, zum Beispiel für die Komponente A, ausgedrückt werden:

$$X = \frac{n_A - n_{A,0}}{v_A \cdot n_{A,0}} = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}$$

Für die Unterschusskomponente ist dieser Umsatz auch gleich dem (auf den maximalen Umsatz bezogene) relativen Umsatz:

$$X = \frac{X_i}{X_{i,\max}}$$

Für Batchreaktoren kann man alle weiteren Beziehungen und Bilanzen über die Unterschusskomponente definieren und später auf andere Größen umrechnen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  kann nun aus einem Term für die temperaturabhängige Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und einer dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit  $\Phi$ , die für viele Fälle nur noch vom Umsatz, nicht mehr von der Temperatur abhängt, zusammengesetzt werden.

$$r(X, T) = r_0(T) \cdot \Phi(X, T) = k(T) \cdot F(c_{i,0}^n) \cdot \Phi(X, T),$$

wobei  $k(T)$  die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante ist. Die Temperaturabhängigkeiten von  $k$  bzw.  $r_0$  werden im allgemeinen über die Arrheniusabhängigkeit gut beschrieben:

$$r_0(T) = k(T) \cdot F(c_{i,0}^n) = F(c_{i,0}^n) \cdot k_\infty \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)$$

Die Stoffbilanz lautet dann:

$$c_{A,0} \cdot \frac{dX}{dt} = F(c_{i,0}^n) \cdot k_\infty \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot \Phi(X, T)$$

### 2.2.1 Kinetiken von (selbstbeschleunigenden) Reaktionen

Hier sollen kurz die wichtigsten formalkinetischen Ansätze zur Ausformulierung der (dimensionslosen) Reaktionsgeschwindigkeit sowie ihre Anwendbarkeit auf Feststoffe besprochen werden, wobei autokatalytische Kinetiken besonders berücksichtigt werden.

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die gebräuchlichsten Formalkinetiken n-ter Ordnung.

Formalkinetik	Reaktionsgeschwindigkeit $r$	Dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit $\Phi(X)$ oder $\Phi(X, T)$	Beispiel
<i>n-ter Ordnung</i>	$k(T) \cdot c_A^n$	$(1 - X)^n$	
0. Ordnung	$k(T)$	1	
1. Ordnung	$k(T) \cdot c_A$	$(1 - X)$	einige Peroxidzersetzungen
2. Ordnung	$k(T) \cdot c_A^2$	$(1 - X)^2$	Verseifung

Tabelle 2-2: Übersicht über Formalkinetiken n-ter Ordnung.

Zur Verdeutlichung zeigt Abb. 2-4 den typischen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit.

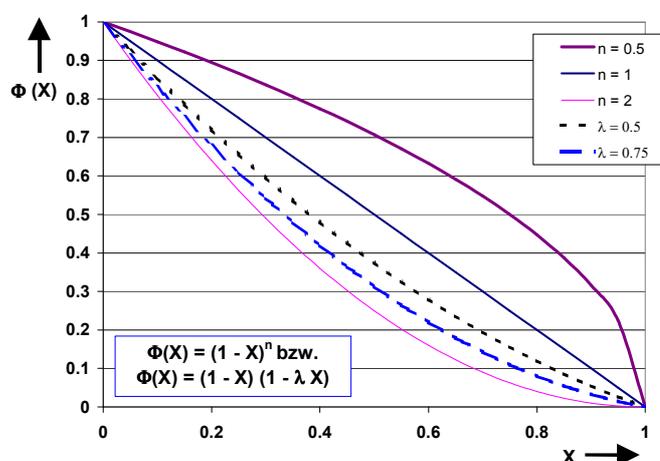


Abbildung 2-4: Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene  $\lambda$  bzw.  $n$ .

Autokatalytische Reaktionen sind solche, bei denen sich der Katalysator erst während der Reaktion aus dem Edukt bildet (homogene Katalyse), so dass nach einer Anfangsperiode geringer Reaktionsgeschwindigkeit diese plötzlich stark ansteigt. Die Autokatalyse setzt sich also aus zwei Reaktionsprozessen zusammen, die simultan ablaufen, nämlich der ersten und der katalysierten Reaktion, z. B.:



Sicherheitstechnisch bedeutet das, dass das größte Gefahrenpotential (größte Wärmeproduktionsrate oder stärkste Druckwelle) nicht am Anfang der Reaktion entsteht, sondern mit einer gewissen Verzögerung. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Konzentration des vom ersten Reaktionsschritt gebildeten Katalysators stark zu. Beim adiabatischen Durchgehen verläuft die Temperatur-Zeit-Kurve für autokatalytische Substanzen nach nahezu konstantem Ablauf der Induktionsperiode sehr viel steiler als für Reaktionen n-ter Ordnung. Dies kann dazu führen, dass Schutzkonzepte, die auf einer Temperaturalarmschwelle beruhen, nicht ausreichend Zeit zum Eingreifen gewährleisten.

Der isotherme Umsatz verhält sich bei einer autokatalytischen Reaktion sigmoidal über der Zeit, und die Reaktionsgeschwindigkeit durchläuft ein Maximum. So kann man in isothermen Messungen zuverlässig „normale“ Reaktionen n-ter Ordnung von autokatalytischen Reaktionen unterscheiden (siehe Abb. 2-5). Dien [Dien 1995] weist darauf hin, dass auch die Peaks von Konsekutivreaktionen eine solche Verzögerung aufweisen, im Gegensatz zu autokatalytischen Reaktionen jedoch keine Symmetrieachse besitzen. Aus der Peakform in Messungen unter linearer Aufheizung (siehe auch Kap. 4) kann man das Vorliegen einer autokatalytischen Reaktion nicht sicher feststellen. Die Beschreibung autokatalytischer Reaktionen im temperaturprogrammierten Modus mit einer Formalkinetik 1. Ordnung ist möglich, wenn die Aktivierungsenergie sehr hoch (und damit nicht mehr physikalisch sinnvoll) ist, wie u. a. Dien [Dien 1995; Dien, Fierz, et al. 1994] zeigte. Doch gibt es erste Hinweise auf autokatalytische Reaktionen, z. B. eine Peakverschiebung um mehr als 40 K bei der Erhöhung der Heizrate um Faktor 10 ([Grewer 1988; Grewer 1994], siehe hierzu auch Kap. 4), ebenso ein unsymmetrischer Peak [Gustin 1993] oder eine besonders steile vordere Peakflanke (siehe Kap. 4).

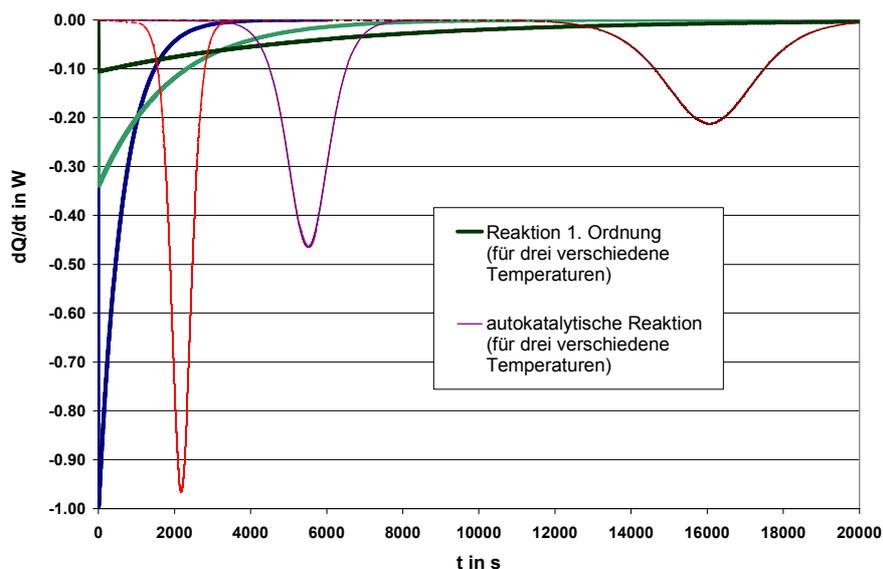


Abbildung 2-5: Isotherme Thermogramme von einer autokatalytischen Reaktion und einer Reaktion 1. Ordnung bei drei Temperaturen im Vergleich.

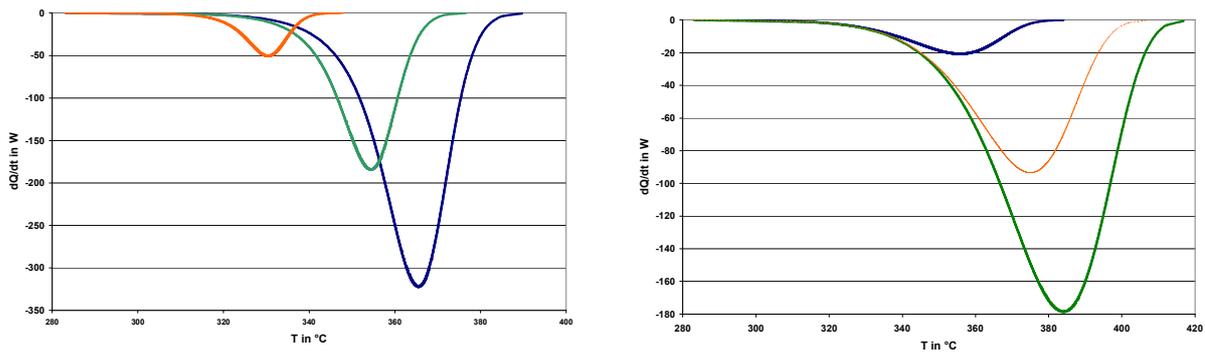


Abbildung 2-6: Temperaturprogrammierte Thermogramme von einer autokatalytischen Reaktion (links) und einer Reaktion 1. Ordnung (rechts) bei drei Heizraten im Vergleich.

Es sind je nach Anwendungsbereich verschiedene Ansätze für die Autokatalyse üblich, letztlich unterscheiden sie sich jedoch nicht wesentlich. Das für sicherheitstechnische Belange relevante Charakteristikum ist das Auftreten der Induktionsperiode, die im übrigen auch durch Unterbrechen der Wärmeeinwirkung, zwischenzeitliches Abkühlen und erneutes Aufheizen der Substanz nicht verkürzt wird [Dien, Fierz, et al. 1994]. In Tabelle 2-3 folgt eine Zusammenstellung wichtiger und später verwendeter Typen der Autokatalyse.

Kinetik	Reaktionsgeschwindigkeit $r$	Dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit $\Phi(X)$ oder $\Phi(X, T)$	Beispiel
Formal Autokatalytisch	$k(T)c_A^n + k'(T)c_B^m c_A^n$	$(1 + PX^m)(1 - X)^n$ mit $P = \frac{k'(T)}{k(T)} \cdot c_{A0}^m$	
Michaelis Menten		$\frac{(1 - X)^n}{1 + B \cdot (1 - X)^n}$	Biotechnologie, Enzyme (z. B. Hefe + Zucker)
Erste Ordnung und Prout Tompkin	$k(T)c_A + k'(T)c_A c_B$	$(1 - X) \cdot \left( X + \frac{1}{P} \right)$	Zersetzung von Kaliumpermanganat

Tabelle 2-3: Übersicht über wichtige Typen der Autokatalyse.

Die Formulierungen für die formale und Prout-Tompkin-Autokatalyse lassen sich beide in folgende Form überführen und sind damit synonym:

$$\frac{dX}{dt} = k_1(1 - X) \cdot (1 + P \cdot X)$$

Diese einfache Darstellung reicht für sicherheitstechnische Betrachtungen aus [Stoessel, Fierz, et al. 1996].

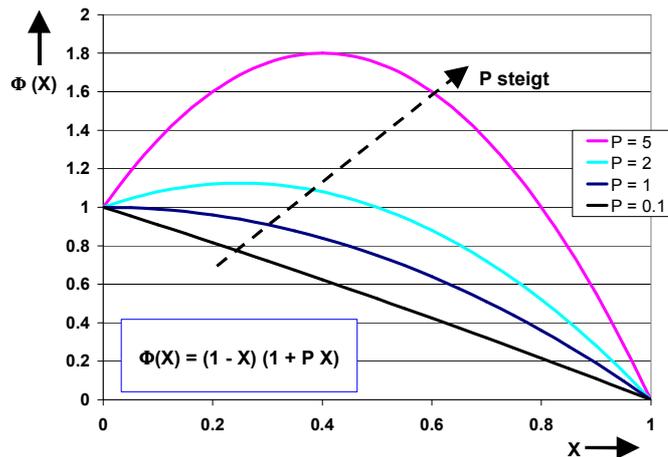


Abbildung 2-7: Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit für autokatalytische Reaktionen.

Bei kleinem Autokatalysegrad ( $P < 1$ ) bestimmt die erste Reaktion die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit, bei starker Autokatalyse ( $P > 10$ ) dominiert die zweite, die katalysierte Reaktion [Götte 1997]. Der Grad der Autokatalyse wird im Prinzip über die Anfangskonzentration des Katalysators bestimmt bzw. dadurch, wie schnell sich der Katalysator anreichern kann, um die eigentliche Zersetzungsreaktion auszulösen.

## 2.2.2 Darstellung von Feststoffzersetzungen mit modellreduzierten Kinetiken

Da eine Vielzahl der selbstzersetzlichen Substanzen im festen Zustand vorliegen, können Stofftransportvorgänge wie Diffusion, Phasengrenzflächenreaktionen sowie Keimbildung und Keimwachstum den zeitlichen (Zersetzungs-)Reaktionsverlauf beeinflussen. Für diese Vorgänge wurden eine Reihe von theoretischen Modellen entwickelt, die den zeitlichen Verlauf der Stofftransportvorgänge mathematisch beschreiben. Generell sind Festkörperreaktionsvorgänge, insbesondere Zersetzungsreaktionen, sehr komplex. Sie können aus mehreren Simultan- und Folgereaktionen bestehen. Diese einzelnen Vorgänge haben u. U. ihre eigenen Aktivierungsenergien und Reaktionsgeschwindigkeiten.

Für die angestrebte Auswertung von Feststoffreaktionen wäre es wünschenswert, auch die komplexen Feststoffkinetiken durch eine Modellreduzierung vereinfacht zu beschreiben. Die meisten einfachen Formalkinetiken beziehen sich wie erwähnt auf Gasphasen- und Flüssigphasenreaktionen, so dass Ergebnisse aus Auswertungsprogrammen, die formalkinetische Ansätze für einfache Flüssigphasenreaktionen zugrunde legen (bspw. QKIN [Leonhardt und Wagner 1997]), anders gedeutet werden müssen.

Für die Zersetzungsreaktion von pulverförmig vorliegenden Stoffen sind vor allem drei verschiedene Mechanismen von Interesse [Anderson, Kemmler, et al. 1996]:

- Dreidimensionale Diffusion, z. B. Ginstling-Brounshtein-Typ und Carter-Typ [Carter 1961; Jander 1927]
- Phasengrenzreaktion, bestimmt durch die Geometrie der Grenzflächen.
- Keimbildung und Keimwachstum, z. B. Avrami-Erofe'ev-Gleichung [Avrami 1939; Avrami 1940]

Kinetik	Beschreibung	Symbol	$f(\alpha)$
Diffusion	Dreidimensional (Jander)	D3	$\frac{3}{2} \cdot \frac{(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}}{1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}$
	Dreidimensional (Ginstling- Brounshtein)	D4	$\frac{3}{2} \cdot \frac{(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}$
	Dreidimensional (Carter)	D5	$\frac{3}{2} \cdot \frac{(1+(z-1) \cdot \alpha)^{\frac{1}{3}} \cdot (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{(1+(z-1) \cdot \alpha)^{\frac{1}{3}} - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}$
Phasengrenz- Reaktion	Bestimmt durch Geometrie der Grenzfläche	Rn	$n \cdot (1-\alpha)^{\frac{n-1}{n}}$
Keimbildung und – wachstum	z. B. Avrami-Erofe'ev	An	$n \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}}$

Tabelle 2-4: Übersicht über Feststoffkinetiken.

Es konnten Zusammenhänge zwischen diesen einfachen Formalkinetiken und den o. g. Feststoffkinetiken nach ersten Betrachtungen, d. h. einer modellreduzierten Auswertung simulierter DTA-Thermogramme mit den verschiedenen Feststoffreaktionsmechanismen sowie anschließender Rücksimulation, ermittelt werden [Spieldenner 1997; Spieldenner, Antelmann, et al. 1998]. Eine modellreduzierte Wiedergabe von DTA-Diagrammen komplizierter Feststoffreaktionen ist – wenn auch mit Einschränkungen – möglich:

- Die Kinetiken von Phasengrenzreaktion lassen sich aufgrund der Analogie der Gleichungen an Formalkinetiken n-ter Ordnung anpassen.
- Der Festkörperprozess "Keimbildung und Keimwachstum" zeigt eine mögliche Anpassung an eine autokatalytische Formalkinetik.
- Es gibt eine Ähnlichkeit zwischen der Diffusionskinetik und der Formalkinetik n-ter Ordnung für  $n < 0.5$ . Im allgemeinen ist die Anpassung von Diffusionsmodellen an einfache Formalkinetiken jedoch wenig zufriedenstellend, so dass diese nur eingeschränkt modellreduziert beschrieben werden können. Es tritt ein spezifisches Problem bei der mathematischen Beschreibung der Diffusionsmodelle bezüglich der Startwerte für die Reaktionsgeschwindigkeit auf. Insbesondere für diffusionskontrollierte und Keimbildungs- und wachstumskinetiken spielen Korngrößenverteilung und -geometrie eine wichtige Rolle. Diesen Faktoren wird aber nicht durch die modellreduzierte Umsatzfunktion Rechnung getragen.

### 2.3 Abgrenzung von verschiedenen Arten von Explosionen und die Wärmeexplosionstheorie

Von sicherheitstechnischem Interesse ist die Ableitung von stabilen und instabilen, also beherrschbaren und unbeherrschbaren Betriebszuständen aus der Wärmebilanz und die Formulierung kritischer Bedingungen für das Eintreten solcher instabiler Zustände wie z. B. einer Explosion. Nicht betrachtet werden solche Stoffe, die ausdrücklich zum Zweck

des Explodierens hergestellt werden (Explosiv- oder Sprengstoffe). Hier soll vielmehr ein Überblick über Explosionen im allgemeinen und Wärmeexplosionen im besonderen gegeben werden.

Führt eine Zersetzung zu einer Explosion ((schnelle) Oxidations- oder Zerfallsreaktion), hat dies Temperatur- und Druckanstieg sowie starke Gasproduktion zur Folge [Bartknecht 1993; Europäische Union 1997]. Erst wenn die Reaktionsgeschwindigkeit mindestens um Faktor 3 steigt, kann man von einer Explosion sprechen [Grewer 1994]. Nur die Gasbildung aus Zersetzungen oder durch Verdampfung führt tatsächlich zu solchen Druckanstiegen, die charakteristisch für Explosionen und ihre „Volumenarbeit“ an der Umgebung sind [Martin, Reza, et al. 2000].

Betrachtet man die Ursachen für Explosionen, so können diese physikalischer (z. B. Behälterbersten unter erhöhtem Gasdruck) oder chemischer Natur sein. Von besonderem Interesse ist die sog. Thermische oder Wärmeexplosion, die von einer chemischen Reaktion unter unzureichender Wärmeabfuhr ausgelöst wird (siehe Abb. 2-8). Bezüglich der Geschwindigkeit der sich ausbreitenden Druckwelle unterscheidet man außerdem zwischen Deflagration und Detonation:

- Deflagrationen sind Vorgänge mit Unterschallgeschwindigkeit (bzgl. der Reaktionszone), i. d. R. zwischen 1 und mehreren 100 m/s, und bei denen die Deflagrationsgeschwindigkeit mit steigendem Druck zunimmt [Gerhartz 1994]. Bei speziellen Deflagrationen kann sich die Flammen- bzw. Zersetzungsfront auch ohne Anwesenheit von Sauerstoff fortpflanzen, d. h. die Substanz trägt Brennstoff und Oxidator bereits in sich. Ein Verdacht auf Deflagrationsfähigkeit ergibt sich demnach oft schon aus der chemischen Struktur der Stoffe bzw. aus ihrer Natur [Grewer 1991; Grewer 1994]. Die optische Unterscheidung von Deflagration und Verbrennung ist bei Feststoffen u. U. nicht so einfach wie bei Flüssigkeiten, bei denen beispielsweise im Reagenzglas der während der Deflagration sinkende Flüssigkeitsspiegel und somit eine deutliche Trennung zwischen Reaktions- und Verbrennungszone beobachtet werden kann.
- Eine Detonation ist demgegenüber durch eine Druckwelle gekennzeichnet, die in der sich zersetzenden Substanz entsteht und sich mit Überschallgeschwindigkeit fortsetzt, d. h. mit einigen 1000 m/s. [Gerhartz 1994]

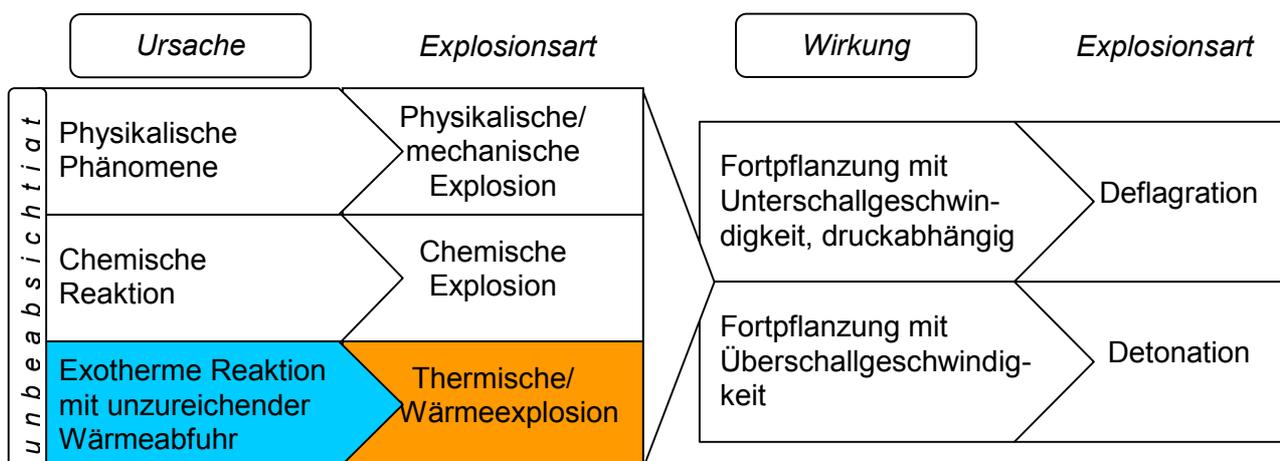


Abbildung 2-8: Charakterisierung von unbeabsichtigten Explosionen nach Ursache und Wirkung.

### Die Theorie der Wärmeexplosion

Von besonderer Bedeutung für die Probleme bei Transport oder Lagerung ist die Wärmeexplosion, das Durchgehen einer Reaktion aufgrund einer Selbsterwärmung der Substanz ohne Zündfunken oder Erschütterung. Der Begriff Explosion in der Wärmeexplosionstheorie meint hierbei eine „kinetische“, keine gasdynamische Explosion. Die Theorie der Wärmeexplosion besagt, dass ein Runaway in einer reagierenden Masse gerade dann stattfindet, wenn die chemische Reaktionswärme nicht mehr durch die Kühlung abgeführt werden kann ( $\dot{Q}_{\text{Chem.}} > \dot{Q}_{\text{Kühl.}}$ ), siehe Abb. 2-9:

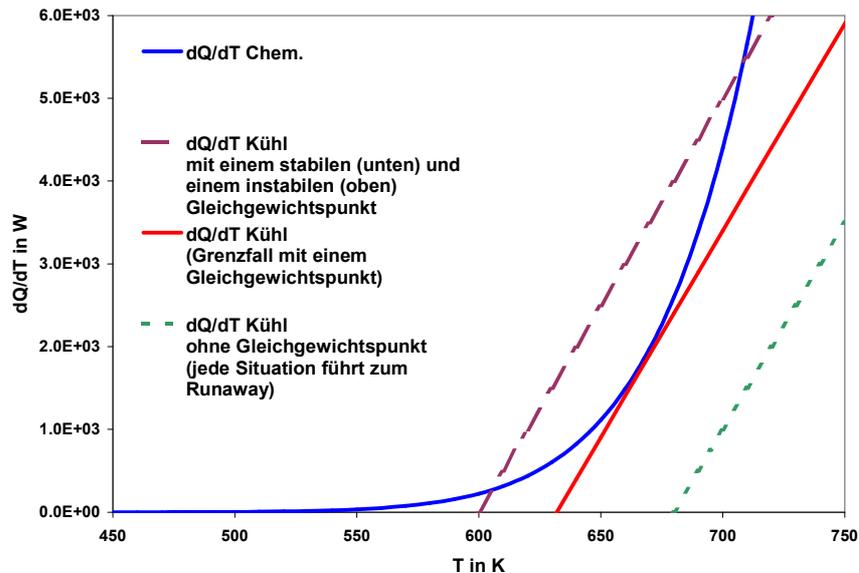


Abbildung 2-9: Graphische Illustration der Wärmeexplosionstheorie (hier Semenov'scher Grenzfall).

Überblicksartig werden die Grundformen der Theorie mit ihren Voraussetzungen und Randbedingungen dargestellt (Abb. 2-10). Vereinfachende Annahmen sind u. a. große Aktivierungsenergien und zu vernachlässigender Reaktandenverbrauch. Der Semenov'sche Grenzfall stellt ein ideal durchmisches System dar, der Grenzfall nach Frank-Kamenetskii berücksichtigt dagegen ein völlig ruhendes, ungerührtes System. Der Hauptwiderstand für den Wärmeaustausch mit der Umgebung liegt hier also nicht mehr in der Behälterwand, sondern in der Reaktionsmasse selbst. Die kritischen Bedingungen für eine Wärmeexplosion werden demnach in Abhängigkeit der Probengeometrie formuliert, wobei analytische Lösungen für Ebene, Zylinder und Kugel existieren, kompliziertere Geometrien wurden später numerisch gelöst. Beide Grenzfälle findet man in der Theorie von Thomas wieder, die generell endliche Wärmeleitung in der Probe sowie realen Wärmeaustausch mit der Umgebung (Newton'sches Gesetz) beschreibt.

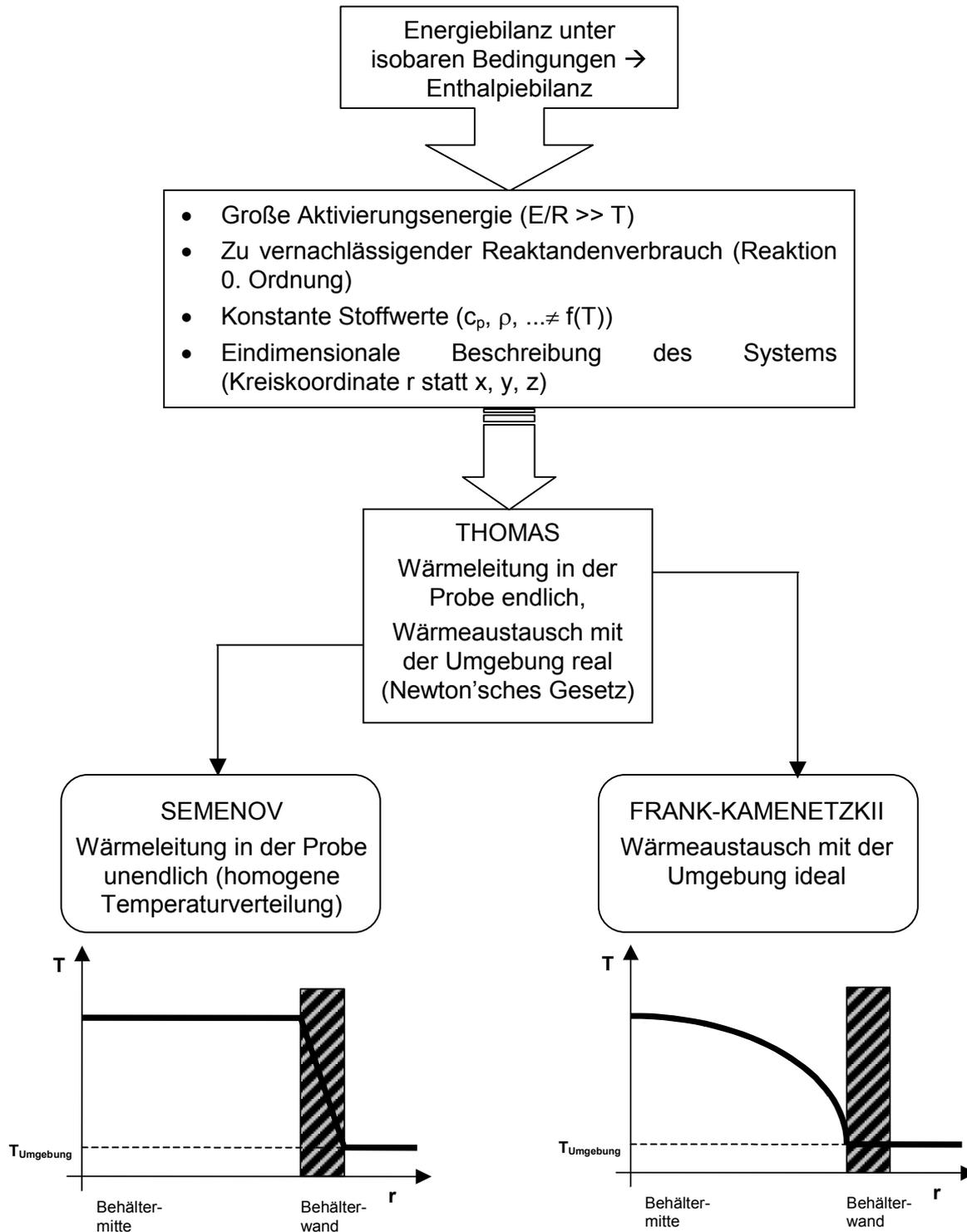


Abbildung 2-10: Grundformen der Wärmeexplosionstheorie mit ihren Voraussetzungen und Randbedingungen.

Die Semenov'schen Bedingungen entsprechen am ehesten kleinen Probengrößen, guter Wärmeleitung der Probe, Rühren und/ oder geringem Kontakt mit der Wärmeaustauschfläche, wohingegen die Bedingungen nach Frank-Kamenetskii Anwendung für die Beschreibung von Feststoffschüttungen bei Trocknungs- und Lagerungsvorgängen finden, wo auch kleine Wärmen gegebenenfalls zu signifikanter Erwärmung führen.

In der Literatur findet man viele Erweiterungen dieser Basistheorien, die sich jedoch größtenteils wegen mangelnder realistischer Stoffdaten nicht durchsetzen konnten [Baklouti, Corriou, et al. 1997].

Auf Seiten der **Stoffbilanz** ist bei den entscheidenden Erweiterungen die Berücksichtigung des Reaktandenverbrauchs zu nennen, wobei dies vor allem für selbstbeschleunigende Reaktionen relevant ist. Bei nicht selbstbeschleunigenden Reaktionen ist der Reaktandenverbrauch bis zum Start einer Wärmeexplosion tatsächlich gering. Für selbstbeschleunigende Reaktionen ergibt sich im Semenovdiagramm ( $dQ/dt$  vs.  $T$ ) eine umsatzabhängige Kurvenschar für die Wärmeproduktionsrate. Es wurden außerdem Lösungen zum Umgang mit mehrschrittigen Reaktionen (Parallel- bzw. Folgereaktionen) vorgeschlagen, bei denen mit einer effektiven Aktivierungsenergie gearbeitet wird [Abramov, Vaganov, et al. 1977].

Weitere physikalisch-chemische Aspekte wurden versucht, in die Wärmeexplosionstheorie mit aufzunehmen, wie z. B. Verdampfung oder Sublimation (führt zu abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeiten), Übergang eines festen Ausgangsstoffes in den Flüssigzustand und evtl. Lösevorgänge des festen Ausgangsstoffes in dieser Flüssigkeit (Beschleunigung) oder Umwandlung in nichtkondensierbare gasförmige Produkte. Letzteres ist vor allem dann wichtig, wenn der Umsatz bei dem Einsetzen der Explosion groß ist – wie es bei autokatalytischen Reaktionen der Fall sein kann –, und wurde durch Volumenreduktionsparameter (bzw. Dichteparameter) in der Wärme- und Stoffbilanz berücksichtigt. Wenn das entstehende Gas von der Probe entfernt wird, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab. Ein hoher Füllgrad ist also quasi vergleichbar mit einem erhöhten Druck.

Bezüglich der **Wärmebilanz** wurden instationäre Fälle behandelt (gekühlte Systeme mit variierender Proben temperatur), wobei die Reaktionskinetik wieder einen besonders großen Einfluss hat. Außerdem wurde der Fall von Starttemperaturen ungleich der Umgebungstemperatur adressiert, wodurch eine sog. Preheating-Zeit auftritt, die die Induktionszeit beeinflusst und vor allem bei Systemen mit limitierendem Wärmeaustausch in der Probe von Bedeutung ist. Dann kann das Temperaturmaximum u. U. nicht in das Innere der Probe vordringen und eine Zündung am Rand erfolgt bzw. ein Übergangsregime tritt auf.

Wichtig ist, dass oft eine erste schwache Reaktion selbst nicht eine Wärmeexplosion ausmachen könnte, sehr wohl aber einen weiteren Reaktionsschritt auslösen kann, der dies dann tut.

## **2.4 Messen sicherheitstechnisch relevanter Größen und thermokinetische Auswertverfahren**

Experimentelle Daten sind essentiell, um Informationen über den Temperaturverlauf der durchgehenden Reaktion, die Reaktionswärme und die kinetischen Parameter einerseits, sowie den Verlauf des Drucks und die Wahrscheinlichkeit bzw. Charakteristika einer Explosion andererseits zu erhalten. Demnach können sicherheitstechnische Testmethoden in folgende drei Kategorien unterteilt werden:

- Thermische Tests zur Gewinnung kalorischer Daten sowie für die Zersetzung relevanter Temperaturen in temperaturprogrammierter oder isothermer oder adiabater Fahrweise, wobei die Zersetzung ausschließlich thermisch induziert ist
- Drucktests, die zur Untersuchung des Druckverlaufs während der Zersetzung dienen und entweder ungezündet oder gezündet ablaufen können

- Explosionstests zur Beurteilung der Heftigkeit einer Explosion und zur Gewinnung explosionskritischer Daten, wobei die Zersetzung meist durch elektrische oder chemische Zünder fremdinitiiert wird

Außerdem ist eine Einteilung sicherheitstechnischer Prüfmethode in Screeningtest, die im mg-Bereich arbeiten, und in Tests im Labormaßstab oder größer (g- oder kg-Bereich) sinnvoll. Ausführliche Beschreibungen möglicher Testverfahren findet man in der Literatur (z. B. [Bartknecht 1993; Grewer 1994; Steinbach 1995; Yoshida, Wada, et al. 1995]), weshalb sie hier nicht mehr dargestellt werden. Für die Beschreibung der angewandten Verfahren siehe Kap. 3. Lediglich zur Kalorimetrie seien einige Anmerkungen erlaubt:

Wärme, die bei einem Prozess durch chemische Reaktion oder physikalische Umwandlung entsteht oder verbraucht wird und charakteristisch für diesen Prozess ist, kann nur mittelbar gemessen werden. Dies gelingt z. B. nach dem Leistungskompensationsprinzip (d. h., die Energie wird gemessen, die zur Kompensation der zu bestimmenden Wärme benötigt wird), dem Wärmestaurauprinzip (d. h., die Temperaturänderung wird gemessen, die eine Substanz aufgrund der zu bestimmenden Wärme erfährt) oder dem Wärmeflussprinzip (d. h., der Wärmestrom zwischen Probe und Umgebung aufgrund der zu bestimmenden Wärme wird gemessen). Man unterscheidet Kalorimeter darüber hinaus sinnvollerweise nach ihrer Fahr- (isotherm, isoperibol, temperaturprogrammiert, adiab) und Bauweise (Einzel- und Zwillings- bzw. Differenzprinzip). [Hemminger und Cammenga 1989; Hemminger und Höhne 1984; Steinbach 1995]

Für die Beurteilung des Normalbetriebes ist heute die Reaktionskalorimetrie in Behältern von ca. 2 L üblich. Bei Fragestellungen, die wie in der vorliegenden Arbeit den gestörten Betrieb (unerwünschte Reaktionen) betreffen, kommen vor allem „adiabate“ Kalorimeter (worst-case-Szenario) zum Einsatz. Dies können im einfachsten Fall Dewargefäße mit besonders geringem Wärmeverlust über die Behälterwand sein oder aber Apparaturen, bei denen die Umgebungstemperatur der Proben temperatur nachgefahren wird.

Hinreichend bekannt sind die Einflussfaktoren für Kalorimetrie, nämlich die Probenmenge, das Behältermaterial, Verunreinigungen in der Probe und vor allem der thermische Inertheitsgrad oder Phi-Faktor (z. B. [Wilcock und Rogers 1997]), sowie gegebenenfalls die Heizrate und endotherme Effekte (u. a. [Cronin und Nolan 1987; Grewer 1987]). Der Phi-Faktor bezeichnet das Verhältnis der Wärmekapazität des Gesamtsystems zur Wärmekapazität der Probe und ist damit von entscheidender Bedeutung für die Übertragung von Ergebnissen aus dem Labormaßstab in den Betrieb:

$$\text{Phi-Faktor} = \frac{m_{\text{gesamt}} \cdot c_{P,\text{gesamt}}}{m_{\text{Probe}} \cdot c_{P,\text{Probe}}} = 1 + \frac{m_{\text{Behälter}} \cdot c_{P,\text{Behälter}}}{m_{\text{Probe}} \cdot c_{P,\text{Probe}}}$$

Bei Zersetzungsreaktionen verändert sich die Wärmekapazität der Substanz u. U. erheblich, daher ist es besonders ratsam, die Probenmasse groß im Vergleich zur Behältermasse zu wählen bzw. isotherme Fahrweise und Kalorimeter nach dem Kompensationsprinzip zu wählen.

### **Thermokinetische Auswertverfahren**

Grundlage aller Auswertemethoden, mit denen aus kalorischen Messungen kinetische Parameter der untersuchten Reaktion ermittelt werden sollen, ist die Annahme eines thermischen Umsatzes. Er ist definiert als der zu einem bestimmten Zeitpunkt erreichte Anteil des Wärmeumsatzes an der Gesamtenergie.

$$X = \frac{\int_0^t \dot{Q}_{\text{Chem.}} dt}{\int_0^{t(X_{\text{End}})} \dot{Q}_{\text{Chem.}} dt}$$

Es wird direkt deutlich, dass die Anteile unterschiedlicher Simultanreaktionen nicht unbedingt zu differenzieren sind, sondern durch eine Bruttoreaktionsgleichung beschrieben werden.

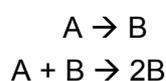
Weiterhin müssen zwei oder besser mehr Messungen mit unterschiedlicher Anfangstemperatur bzw. Heizrate gleichzeitig ausgewertet werden, damit eine sinnvolle Anpassung der kinetischen Parameter gelingt [Hugo 1993; Leonhardt und Wagner 1997]. Es wird schließlich versucht, aus nur einer Messgröße, der Wärmeleistung, die Aktivierungstemperatur, den Häufigkeitsfaktor bzw. die Damköhlerzahl, die Reaktionsordnung sowie gegebenenfalls weitere reaktionsspezifische Größen zu bestimmen.

Die einfachste thermokinetische Auswertmethode basiert auf der Annahme eines adiabatischen Batchreaktors und einer Reaktion 0. Ordnung, so dass gilt:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta_R H)}{\rho \cdot c_p} \cdot r_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln(\text{konst.}) - \frac{E}{R \cdot T}$$

Aus der Auftragung der  $\ln(dT/dt)$ -Werte über der reziproken Temperatur kann also eine scheinbare Aktivierungstemperatur als Steigung bestimmt werden, beispielsweise für Messungen im adiabatischen Warmlagerversuch. Solche Auftragungen gehen zurück auf die Arbeiten von Kissinger (der für Reaktionen 1. Ordnung eine Auftragung der Heizrate über den reziproken Peakmaxima-Temperaturen für DTA-Messungen vorschlug) ([Kissinger 1956] und Weiterentwicklungen durch bspw. [Freemann und Caroll 1958]. Von Vorteil ist jedoch eine Auswertung, bei der nicht von vorneherein die Reaktionsordnung vorgegeben werden muss, die im allgemeinen unbekannt ist. Diese Methodik wurde erstmals von Ozawa [Ozawa 1970] vorgestellt.

Benutzt man zur Bestimmung kinetischer Daten mehrere **isotherme** Messungen, hat man trotz längerer Messzeiten den entscheidenden Vorteil, Informationen über den Temperatureinfluss auf die Reaktion zu isolieren. Stoessel [Stoessel, Fierz, et al. 1996] stellt eine Methode vor, bei der als erster Schritt eine Entscheidung getroffen wird, ob eine stark oder schwach autokatalytische Reaktion vorliegt. Von einer stark autokatalytischen Reaktion – und dem sicherheitstechnisch interessanterem Fall – spricht man dann, wenn die Ausgangskonzentration der im ersten Reaktionsschritt gebildeten und als Katalysator für den zweiten Reaktionsschritt dienenden Substanz B gering oder 0 ist. Die Reaktionsgleichung lautet:



mit der oben definierten Reaktionsgeschwindigkeit. Mit den Annahmen, dass der erste Reaktionsschritt ein langsamer und der zweite, katalysierte ein schneller ist:

$$k_1 \ll k_2 c_{A,0} \text{ und } X_0 = c_{B,0} / c_{A,0} \ll 1$$

wird X zu:

$$X = X_0 \cdot \exp(k_2 c_{A,0} t) \cdot (1 - X)$$

und nach Logarithmieren und grafischem Auftragen können erst  $k_2 c_{A,0}$  und  $k_1$ , und damit dann auch die Aktivierungsenergien der beiden Reaktionsschritte berechnet werden:

$$\ln\left(\frac{X}{1-X}\right) = \ln X_0 + k_2 c_{A,0} t$$

$X_0$  ist hierbei die Anfangskonzentration des Katalysators bezogen auf die Anfangskonzentration von A, also  $X_0 = c_{B,0}/c_{A,0}$ .

Dien [Dien 1995] nennt diesen Fall der starken Autokatalyse ( $X_0$  sehr klein) „formal-autokatalytisch“. Er stellt weiterhin eine Auswertemethode für schwach autokatalytische ( $X_0$  größer), sog. autokatalytische Kettenreaktionen vor. Im isothermen Thermogramm findet man im ersten Fall keinen oder zumindest keinen messbaren Anfangswärmestrom, wohingegen man im zweiten Fall einen messbaren Anfangswärmestrom  $\dot{q}_1$  und einen danach auftretenden maximalen Wärmestrom  $\dot{q}_2$  feststellt (siehe Abb. 2-11).

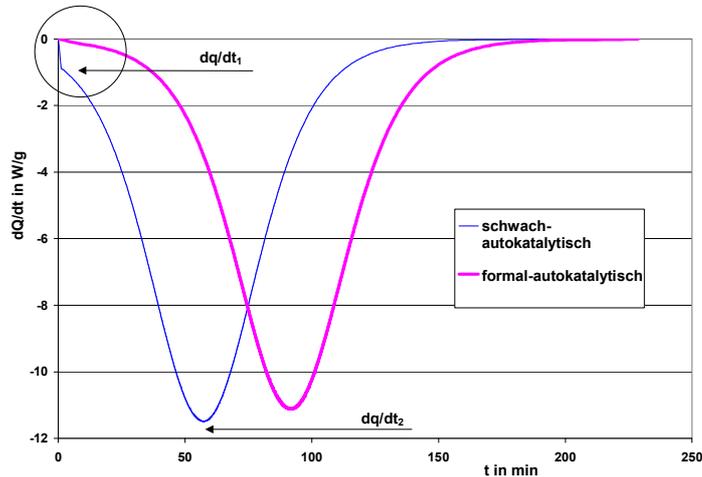


Abbildung 2-11: Unterschiedliche Typen von Autokatalyse nach Dien.

Wieder unter der Voraussetzung eines langsamen ersten und katalysierten (schnellen) zweiten Reaktionsschritts ( $k_1 \ll k_2 c_{A,0}$ ) ist der Wärmestrom zum Zeitpunkt 0:

$$\dot{q} = \Delta H_R \cdot \frac{dX}{dt} \Rightarrow \dot{q}_1 = k_1 \cdot \Delta H_R$$

Damit kann  $k_1$  direkt aus  $\dot{q}_1$  bestimmt werden.

Eine Beziehung zwischen  $\dot{q}_2$  und  $k_2$  erhält man aus der Beziehung für den maximalen Wärmestrom unter isothermen Bedingungen

$$\frac{d^2q}{dt^2} = 0 \Rightarrow X_{\max.} = 0.5$$

$$\Rightarrow k_2 \cdot c_{A,0} = \frac{4 \cdot \dot{q}_2}{-\Delta H_R}$$

Aus den so ermittelten Häufigkeitsfaktoren für verschiedene Temperaturen können aus dem Arrheniusdiagramm die Aktivierungsenergien der Reaktionsschritte bestimmt werden (siehe Abb. 2-12).

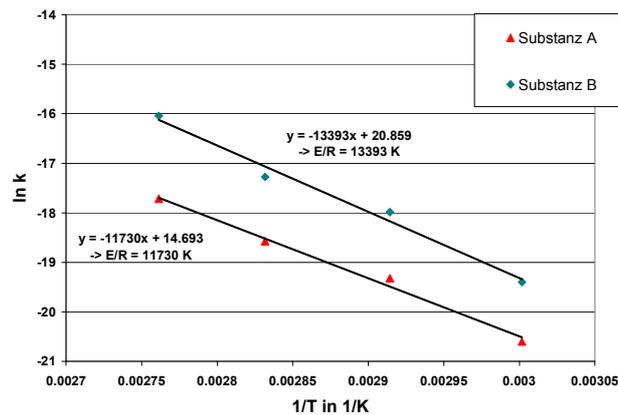


Abbildung 2-12: Ermittlung der Aktivierungstemperaturen aus dem sog. Arrheniusdiagramm.

Goette [Götte 1997] entwickelt das von Hugo/ Leonhardt/ Wagner vorgestellte Verfahren der isothermen Äquivalenzzeitmethode<sup>4</sup> für autokatalytische Reaktionen fort und erreicht für die Auswertung simulierter Daten gute Ergebnisse, in dem er zunächst den bei der isothermen Bezugszeit dominierenden Reaktionsschritt identifiziert. Ist der Autokatalysegrad  $P < 1$ , können Aktivierungsenergie  $E_1$  und Häufigkeitsfaktor  $k_{1,00}$  berechnet werden. Andernfalls muss die isotherme Messtemperatur abgesenkt werden. Ist die Messtemperatur dagegen hoch genug, so dass  $P > 10$  wird, kann die Aktivierungsenergie des zweiten Reaktionsschrittes berechnet werden. Aus der Gesamtheit der Messungen erhält man dann noch  $P_{00}$ , was gemeinsam mit dem bereits ermittelten  $k_{1,00}$  zum Häufigkeitsfaktor des zweiten Reaktionsschrittes  $k_{2,00}$  führt.

„Klassische“ Auswertmethoden sind theoretisch nicht auf Systeme mit mehrschrittigen, autokatalytischen Reaktionen anzuwenden, da sie nur eine Aktivierungsenergie und einen Häufigkeitsfaktor ermitteln. Daher kommen für die Auswertung **temperaturprogrammierter** Messungen in der DTA hier Iso-Umsatzmethoden – was den Empfehlungen durch das ICTAC-Kinetikprojekt [Brown, Maciejewski, et al. 2000] entspricht – zur Anwendung, die eine mehrschrittige Auswertung erlauben.

Für die vorliegende Arbeit kamen u. a. drei **Auswertprogramme** zum Einsatz. Das sog. Leonhardt-Programm (**QKIN und QTHERK** [Leonhardt und Wagner 1997]) ermittelt auf Grundlage der isothermen Äquivalenzzeitmethode aus DTA-Versuchen bei mindestens drei verschiedenen Heizraten die Aktivierungstemperatur und den Häufigkeitsfaktor sowie eine Anpassung an eine Formalkinetik (z. B. n-ter Ordnung oder Autokatalyse) mit den entsprechenden Parametern wie Autokatalysefaktor  $P$  und Reaktionsordnungen. Das Programm ist an anderer Stelle ausführlich erläutert [Steinbach 1995; Memis 1999; Spieldenner 1997].

Das sog. Hugo-Programm (**T2KINETIK**, zur Zeit liegt keine schriftliche Dokumentation, sondern nur eine Onlinehilfe zu dem Programm vor [Hugo 1998]) erwirkt eine Anpassung an eine Formalkinetik, die sich aus einem temperaturabhängigen und einem temperaturunabhängigen Faktor zusammensetzt, wodurch bei mehrschrittigen Reaktionen zwei Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren sowie gegebenenfalls der Autokatalysefaktor ermittelt werden können. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in T2KINETIK also beschrieben als:

$$\frac{dX}{dt} = f_1(X, T) \cdot f_2(X)$$

<sup>4</sup> Für eine kurze Einführung siehe Anhang.

Für die thermokinetische Auswertung werden Umsatz-Daten von mindestens drei Experimenten differenziert und in umsatz-äquidistante  $t$ - $T$ - $dX/dt$ -Tripel umgewandelt. Anschließend erfolgt eine Quotientenbildung  $Q_{ij}$  für die verschiedenen experimentellen Werte bei jeweils gleichem Umsatz, wodurch eine Anpassung des temperaturabhängigen Teils der Reaktionsgeschwindigkeit an eine der drei folgenden Kinetiken vorgenommen werden kann: Arrhenius, Michaelis-Menten oder Autokatalyse.

$$Q_{ij} = \frac{dX/dt|_{\text{Experiment i}}}{dX/dt|_{\text{Experiment j}}} \Rightarrow Q_{ij} = \frac{f_1(X, T_i)}{f_1(X, T_j)} = \exp\left(\frac{E_j}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j}\right)\right) \cdot G(X, T_i, T_j)$$

Die Einführung des Exponentialterms erleichtert die Anpassung nach dem Marquardtverfahren und liefert im einfachsten Fall für das Arrheniusmodell ( $G = 1$ ) unmittelbar die Aktivierungstemperatur  $E_j/R$ . Die experimentellen  $dX/dt$ -Werte und  $f_1$  sind nun bekannt, so dass in einem zweiten Schritt die Anpassung an den isothermen Teil der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen kann. Dazu werden die Daten auf eine Bezugstemperatur umgerechnet und per Marquardtverfahren an folgende Modelle angepasst: Kinetik  $n$ -ter Ordnung, Kinetik  $n$ -ter Ordnung mit (isothermer) Autokatalyse, Kinetik  $n$ -ter Ordnung mit (isothermer) Michaelis-Menten-Kinetik. Als Ergebnis des Programms T2KINETIK erhält man also die Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen sowie Häufigkeitsfaktoren von bis zu zwei Reaktionsschritten und kinetikspezifische Faktoren wie bspw. den Autokatalysefaktor  $P$ .

Als drittes Auswerteprogramm wurde das Netzsch-Programm **Thermokinetics** Diffusion Control, Version 2000.10e verwendet, was speziell für die Anwendung auf Feststoffe bzw. komplexe Mehrschrittreaktionen ausgerichtet ist und nach modellfreier Anpassung der Startwerte eine nichtlineare Regression durchführt. [Opfermann 2000; Opfermann und Hädrich 1995]

### 3 Material und Methoden

Zur experimentellen Charakterisierung selbstzersetzlicher Stoffe wurden ausgewählte Substanzen systematisch untersucht. Neben überwiegend in den Sicherheitslaboratorien der Projektpartner<sup>5</sup> durchgeführten klassischen Prüfverfahren wurde erstmals die isotherme Mikrokolorimetrie eingesetzt. Ziel der Versuche war es, ein Verständnis der Zersetzungsprozesse reaktiver Substanzen bei den unterschiedlichsten Druck- und Temperaturbedingungen zu erhalten und diese mit Ergebnissen der isothermen Mikrokolorimetrie bei niedrigen Temperaturen (z. B. Raumtemperatur) in Beziehung zu setzen. Diese Bedingungen geben die Verhältnisse bei Lagerung und Transport sehr viel besser wieder als herkömmliche Prüfverfahren bei hohen Temperaturen. Die Versuchsergebnisse wurden dann genutzt, um sichere Lagertemperaturen (wie z. B. die SADT, die normalerweise durch adiabatische Wärmestauversuche ermittelt wird) vorzuberechnen.

#### 3.1 Stoffauswahl und Eingrenzung des Stoffpools auf fünf Beispielsubstanzen

In ausführlichen Vorversuchen wurde eine Gruppierung der selbstzersetzlichen Substanzen vorgenommen und fünf Stoffe für den Stoffpool ausgewählt. Die Unterteilung der Stoffe erfolgt nach Auftreten der Zersetzung (aus der festen oder flüssigen Phase oder quasi zeitgleich mit der Schmelze), nach dem Verlauf der Zersetzung (Kinetik n-ter Ordnung oder Autokatalyse) sowie nach der Zersetzungsfolge (Grad der Gasentwicklung, Deflagration ja oder nein).

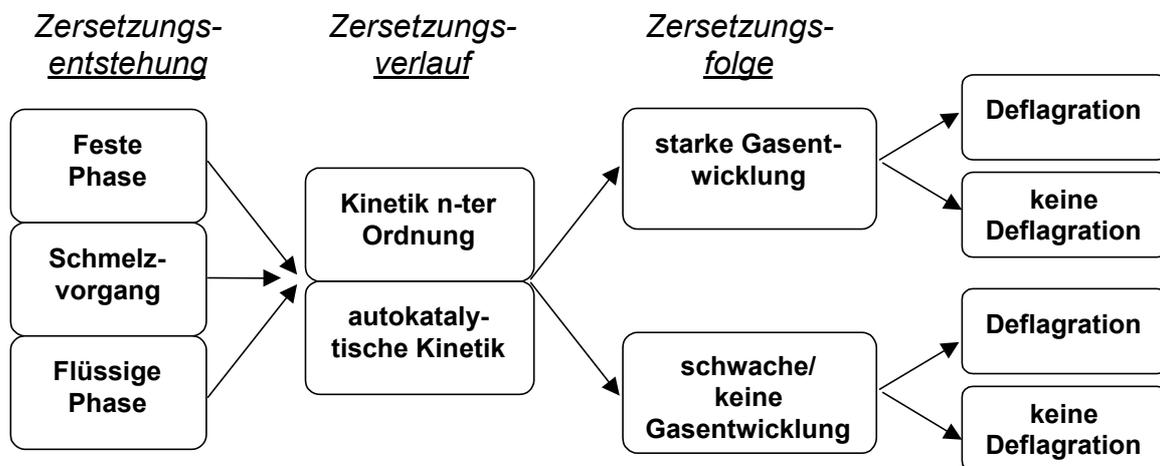


Abbildung 3-1: Charakterisierung von Selbstzersetzungen nach Entstehung, Verlauf und Folgen.

Da es sich bei den selbstzersetzlichen Stoffen der UN-Klasse 4.1 zum überwiegenden Teil um Feststoffe handelt, die i. a. beim Scale-up größere Probleme als Flüssigkeiten bereiten, erfolgt bei der Stoffauswahl eine Beschränkung auf Feststoffe. Wegen der besonderen Schwierigkeiten mit autokatalytischen Reaktionen werden weiterhin Substanzen mit vermuteter Autokatalyse bzw. komplexem Reaktionsmechanismus (dazu gehört auch ein mechanistischer Wechsel während des Zersetzungs Vorgangs unter steigendem Innendruck) gewählt. Außerdem wurde gewährleistet, dass die ausgewählten

<sup>5</sup> Axiva, BASF, Bayer, Clariant, Degussa, Henkel, Novartis

Substanzen einen Bereich unterschiedlicher Werte für Onsettemperaturen und Zersetzungsenergie abdecken.

Als weitere Kriterien für die Stoffauswahl gelten die praktische Relevanz durch Stoffvorschläge von Partnern, ausreichende Verfügbarkeit der Substanzen aus einer Charge sowie Rahmenbedingungen im Labor der TU (z. B. keine hochgiftige oder kanzerogene Wirkung wegen der Laborbedingungen).

Für den Stoffpool wurden die Stoffe Azodicarbonamid, Euparen, Natriumperborat-Monohydrat, Solvent Yellow und Solvent Black ausgewählt (siehe Tabelle 3-1). Diese Substanzen sind wichtige Zwischen- oder Endprodukte der Agrar-, Konsumgüter und Textilindustrie. Es handelt sich um pulver- oder granulatförmige Feststoffe, die sehr unterschiedliche Zersetzungsenergien und Onsettemperaturen sowie Gasentstehungsmengen und Autokatalysegrade aufweisen. Für die detaillierte Darstellung der Versuchsergebnisse siehe Kapitel 4.

Substanz	Formel	Charakteristische Gruppe	Dichte und spezifische Wärmekapazität (25°C)	T <sub>Schmelz</sub>	T Onset <sup>6</sup>	Zersetzungsenthalpie <sup>7</sup>
Azodicarbonamid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Azo (-N=N-) Amino (-NH <sub>2</sub> )	1.6 g/cm <sup>3</sup> 1.17 J/gK	225°C	170°C	-1326 J/g
Euparen WP 50	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Sulfonamid (-SO <sub>2</sub> -N<) Amino (-NH <sub>2</sub> )	0.6 g/cm <sup>3</sup> 0.96 J/gK	105°C	193°C	-627 J/g
Natriumperborat Monohydrat	NaBO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	Peroxy (O-O-)	0.6 g/cm <sup>3</sup> 1.19 J/gK	nach Zersetzung	121°C	-346 J/g
Solvent Black	R <sub>1</sub> -N=N-R <sub>2</sub>	Azo (-N=N-)	1.5 g/cm <sup>3</sup> 1.19 J/gK	nach Zersetzung	184°C	-945 J/g
Solvent Yellow	R <sub>1</sub> -N=N-R <sub>2</sub>	Azo (-N=N-)	1.5 g/cm <sup>3</sup> 1.14 J/gK	Zersetzung direkt aus Schmelze	241°C	-954 J/g

Tabelle 3-1: Untersuchte Substanzen.

### 3.2 Prinzip der angewendeten Messmethoden

Im folgenden soll auf die Prinzipien und Durchführung der angewendeten Messmethoden eingegangen werden. Jede Substanz wurde zur Charakterisierung mindestens je zwei Tests aus den in Kap. 2 vorgestellten Methodengruppen unterworfen, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden:

- Thermische Tests zur Gewinnung kalorischer Daten sowie für die Zersetzung relevanter Temperaturen in temperaturprogrammierter oder isothermer Fahrweise, wobei die Zersetzung ausschließlich thermisch induziert ist
- Explosionstests zur Beurteilung der Heftigkeit einer Explosion und zur Gewinnung explosionskritischer Daten, wobei die Zersetzung meist durch elektrische oder chemische Zünder fremd initiiert wird

<sup>6</sup> Für Versuche in der Mettler DSC821e, Edelstahltiegel, 5 K/min.

<sup>7</sup> Mittelwerte für Heizraten 0.5, 1, 2, 5, 10 K/min.

- Drucktests, die zur Untersuchung des Druckverlaufs während der Zersetzung dienen und entweder ungezündet oder gezündet ablaufen können

Innerhalb jeder Gruppe sind sowohl Screeningmethoden (mg-Massstab) als auch Tests im Labormaßstab (g-Maßstab) vertreten.

### 3.2.1 Thermische Belastungstests

#### 3.2.1.1 Differentialthermoanalyse DTA

Durch die DTA können die bei einer Zersetzung auftretende Wärmeleistung und ihr Integral, die insgesamt umgesetzte Energie, sowie die sog. Onsettemperatur der Zersetzung bestimmt werden. Die DTA gehört seit Jahrzehnten zu den Standardanwendungen der thermischen Analyse, weshalb auf eine detaillierte Beschreibung des Messprinzips verzichtet werden soll. Diese findet man u. a. bei [Hemminger und Cammenga 1989].

In einem gemeinsamen Ofen werden geringe Mengen (Milligramm- oder Grammbereich) einer Probe- und einer thermisch stabilen Referenzsubstanz bzw. ein leerer Referenztiegel unter gleichen Bedingungen linear aufgeheizt (temperaturprogrammiert) oder bei einer konstanten Temperatur gehalten (isotherme Fahrweise). Gemessen wird nun die zwischen den Tiegeln auftretende Temperaturdifferenz in Abhängigkeit der Ofentemperatur, die dem Wärmestrom proportional ist. Es muss dann eine Umrechnung mit Hilfe von Kalibrationskurven, die z. B. aus dem Schmelzvorgang von Metallen wie Indium und Zink ermittelt werden, erfolgen, was in modernen Geräten intern realisiert wird. Die Onsettemperatur der Zersetzung ist dann die Temperatur, bei der erstmals die Temperatur der Probesubstanz die der Referenzsubstanz übersteigt, d. h. bei der der Peakanfang im Wärmeleistungsdiagramm zu beobachten ist<sup>8</sup>. Es ist zu beachten, dass diese von der Heizrate, aber auch von der Auflösung und dem Geräterauschen abhängig ist.

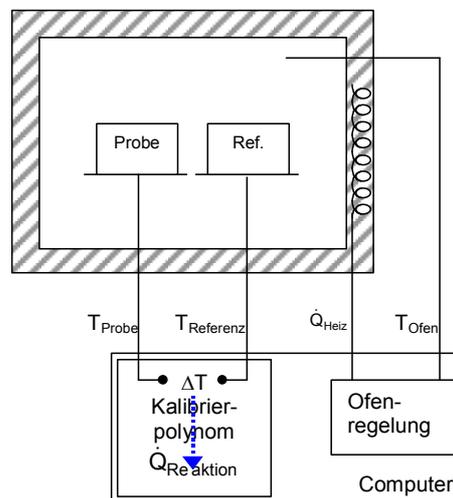


Abbildung 3-2: DTA (Wärmefluss~), schematisch.

<sup>8</sup> Abweichend von dieser Definition findet man vor allem zur Charakterisierung von Schmelzvorgängen in der Literatur als Onset auch den Schnittpunkt zwischen Wendetangente der ansteigenden Flanke und Basislinie. Da es sich hier jedoch um eine sicherheitsrelevante Betrachtung handelt, bei Zersetzungs Vorgängen oft Mehrfachpeaks zu beobachten und die Lage der Wendetangenten u. U. nicht eindeutig sind, soll von der erstgenannten Definition ausgegangen werden.

Im Gegensatz zu dem beschriebenen Prinzip arbeiten *Differential Scanning Calorimeter* DSC nach der Leistungskompensation. Probe und Referenz werden in getrennten Öfen dem Temperaturprogramm unterworfen, so dass aufgrund der Temperaturmessung eine Rückkopplung an einen der beiden Öfen erfolgen kann. Der Wärmestrom aus bzw. in die Probe ist dieser Heiz- bzw. Kühlleistung proportional und kann wieder mit Hilfe einer Kalibration ermittelt werden.

Zum Einsatz kamen folgende DTA/ DSC-Geräte, die in Tabelle 3-2 näher beschrieben sind:

- Reagenzglas-DTA nach Lütolf in den Labors der Degussa und der TU, bei der mehrere Proben gleichzeitig in offenen Reagenzgläsern gegenüber thermisch inertem Graphit aufgeheizt werden (Prüfung auf Brennbarkeit der Gase oder gaschromatographische Analyse möglich, aber nicht durchgeführt)
- DTA und Netzsch-DSC der Bayer AG
- Mettler-Toledo DSC 821<sup>e</sup> der TU Berlin

Gerät	Kommentar zum Gerät	Fahrweise, Heizraten (HR)	Tiegelart, offen/geschlossen	Einwaage	Referenzsubstanz
Reagenzglas-DTA Degussa	Exothermie-kriterium $\Delta T > 3 \text{ K}$	Temperatur-programmiert; HR 2.5 K/min	Offene Reagenz-gläser 5 cm <sup>3</sup>	3 cm <sup>3</sup> , 2 – 3 g	Graphit
Reagenzglas DTA TU		Temperatur-programmiert; HR 5 K/min	Reagenzgläser 24 cm <sup>3</sup> mit Stopfen (nur ca. 5 cm <sup>3</sup> von Ofen umschlossen)	2.5 cm <sup>3</sup> , 2 – 3 g	Graphit
DTA Bayer	1 W/kg	3 K/min	zylinderförmige Glas-tiegel, evtl. mit Argon gespült oder mit Kesselstahl versetzt	~ 20 mg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Netzsch DSC 200 von Bayer		1 K/min und kleiner	druckfeste Edelmetalltiegel	~ 20 mg	Luft oder Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mettler-Toledo DSC 821 <sup>e</sup> der TU	Mit Intracooler Temperaturen von –70 – 500°C realisierbar; Auswertung mit Software STAR, Version 5.12 Für Details siehe <a href="http://www.mt.com">www.mt.com</a> .	Temperatur-programmiert; HR 0.5, 1, 2, 5, 10 K/min Isotherm bei diversen Temperaturen	40 µl Einweg-Alu-miniumtiegel (bis 1 bar Überdruck) 120µl Einweg-Mittel-druck-Stahl-tiegel mit Viton- oder Kelf-Dichtungen (20 bar) 30 µl verschraubbare Mehrweg-Hochdruck-Stahl-tiegel mit vergoldeten Kupferberstscheiben (150 bar)	3 – 6 mg	Luft

Tabelle 3-2: Übersicht über verwendete DTA/ DSC-Geräte.

Aluminium- und Mitteldrucktiegel wurden ausschließlich für Vorversuche eingesetzt. Die wieder verwendbaren Stahl-tiegel wurden nach Gebrauch gereinigt. Als Reinigungsmittel wurden in Lösemittel (Aceton, Methanol, Isopropanol) getränkte Wattestäbchen benutzt.

### 3.2.1.2 Thermal Activity Monitor TAM

Das TAM ist ein isothermes Mikrokalorimeter zur Bestimmung der Wärmeleistung einer Substanz bzw. Reaktion und arbeitet nach dem Zwillings-Wärmeflussprinzip sowie mit besonders leistungsstarken Verstärkern [Suurkuusk und Wadsö 1982]. Dadurch besitzt es im Vergleich zur DTA eine weitaus höhere Empfindlichkeit, Messgenauigkeit und Temperaturstabilität sowie den Vorzug einer größeren Probenmenge (ca. 50 - 3000 mg). Dadurch wird es möglich, auch extrem langsame Reaktionen in Feststoffen (z. B. Selbstersetzung bei Raumtemperatur) zu analysieren bzw. Beobachtungen bei niedrigeren – den normalen Lagerungsbedingungen besser entsprechenden – Temperaturen durchzuführen. Das TAM wurde zur Untersuchung von biologischen Prozessen entwickelt, in der Vergangenheit jedoch auch zur Stabilitätsuntersuchung von Medikamenten oder Explosivstoffen eingesetzt. [Byström 1990; Hansson 1983; Lagerkvist, Svensson, et al. 1984; Svensson, Paulsson, et al. 1990; Svensson, Lagerkvist, et al. 1983]

Die zu untersuchende Substanz und eine thermisch stabile Referenzsubstanz (i. d. R. Quarzsand) werden je in eine Ampulle gegeben und in die Messzylinder eingesetzt, die von einem 25 L Wasserbad im Temperaturbereich von 5 – 90°C temperiert werden. Die durch chemische oder physikalische Umwandlungseffekte auftretende Temperaturdifferenzen in einer Probe im Vergleich zur Umgebung führen zu Temperaturgradienten in den an den Messzellen angebrachten Peltiermodulen. Diese Temperaturdifferenz (messbar bis zu  $0.5 \times 10^{-6}$  K) erzeugt in dem aus zwei unterschiedlichen Leitern bestehenden Modul eine Spannung, die wiederum dem Wärmestrom aus der Probe bzw. in die Probe proportional ist.

Durch die isotherme Arbeitsweise bei niedrigen Temperaturen gelingt es, unerwünschte oder verfälschende Einflüsse auf die Wärmeproduktionsrate durch unterschiedliche Heizraten oder den dynamischen Aufheizvorgang auszuschließen. Außerdem spielt die oft nur schwierig zu berücksichtigende Wärmekapazität des Behälters keine Rolle, da isotherm gemessen wird.

Zum Einsatz kam das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG als Leihgabe zur Verfügung gestellte TAM 2277 der Fa. Thermometric, Schweden, mit einem Temperaturbereich von 5 bis 90°C und einer Auflösung  $< 0.1 \mu\text{W}$  (Rauschen  $< 0.5 \mu\text{W}$ ). Es sind zwei bzw. zuletzt vier Messkanäle (4 ml-Einheit) sowie die Steuerungs- und Auswertesoftware Digitam 4.1 for Windows verfügbar gewesen. Das TAM zeigte sich als Gerät mit sehr guter Temperaturstabilität und einer hochsensitiven Messtechnik bei gleichzeitig einfacher Handhabung.

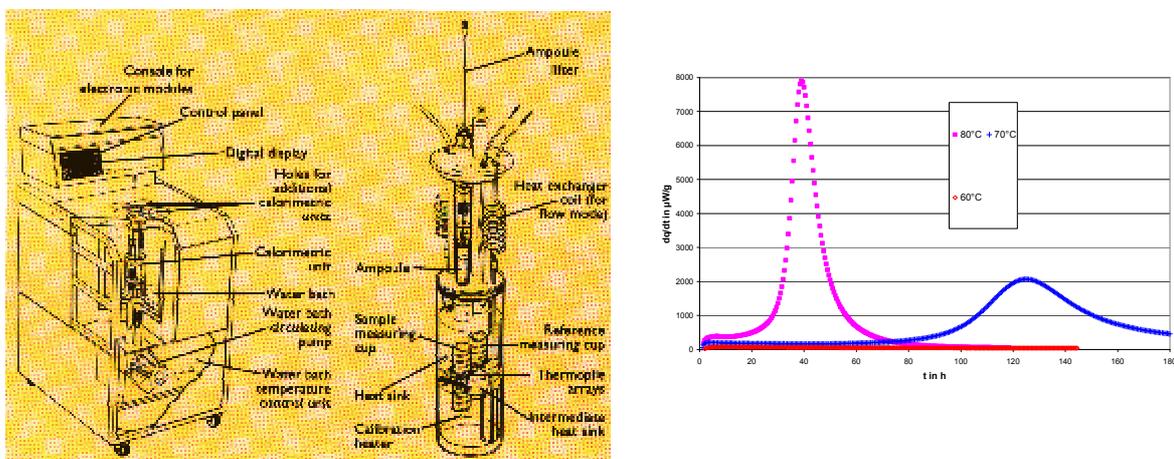


Abbildung 3-3: Aufbau von TAM und Messzelle; Beispiel für Versuchsergebnis.

Die Substanzen wurden jeweils bei mindestens drei Temperaturen vermessen, und zwar im Temperaturbereich 40 bis 89°C. Verwendet wurden dazu 4 ml-Glasampullen mit verpresstem Deckel inkl. Teflondichtung, die Probengröße betrug bis zu 2.5 g, z. T. allerdings auch nur 50 mg wegen starker Exothermie und Gasbildung. Die Versuchsdauer reichte von minimal 3 Tagen bis zu 3 Wochen, in Einzelfällen bis zu 9 Wochen, je nach Substanz und Temperaturniveau. Die Ergebnisse sind zum überwiegenden Teil gut reproduzierbar, und dies, obwohl die Substanzen so wie geliefert vermessen wurden. (kein Trocknen, kein Mahlen).

Vor jedem Versuch wurde elektrisch kalibriert (meist bei 300  $\mu$ W), die Proben stets kurz vor der jeweiligen Messung sorgfältig eingefüllt, so dass keine Substanz am Gläschenrand und keine Fettspuren auf dem Gläschen verbleiben. Die Messkanäle wurden regelmäßig gereinigt. Das Gesamtgewicht der Probe wurde möglichst ähnlich dem Gesamtgewicht der Referenzampulle gewählt, wobei stets gegen Quarzsand gemessen wurde.

In Testreihen wurde der Einfluss von verschmutzten Probengläschen („schlechtes Einfüllen“) sowie der Unterschied von Messungen gegen eine leere Referenzampulle und gegen Quarzsand ermittelt. Hier wurde kein signifikanter Messfehler festgestellt.

Mittels einer chemischen Kalibration wurde die quantitative Gültigkeit der Ergebnisse verifiziert. Benutzt wurde die Hydrolyse von Triacetin in Imidazol/ Essigsäure, bei der das Triacetin langsam verbraucht wird, so dass der Wärmestrom langsam und linear abnimmt. Die Reaktion wird deshalb vom Hersteller für diesen Zweck empfohlen. Die ermittelten Kurven liegen in genügend genauer Übereinstimmung mit den Literaturwerten. [Chen und Wadsö 1982]

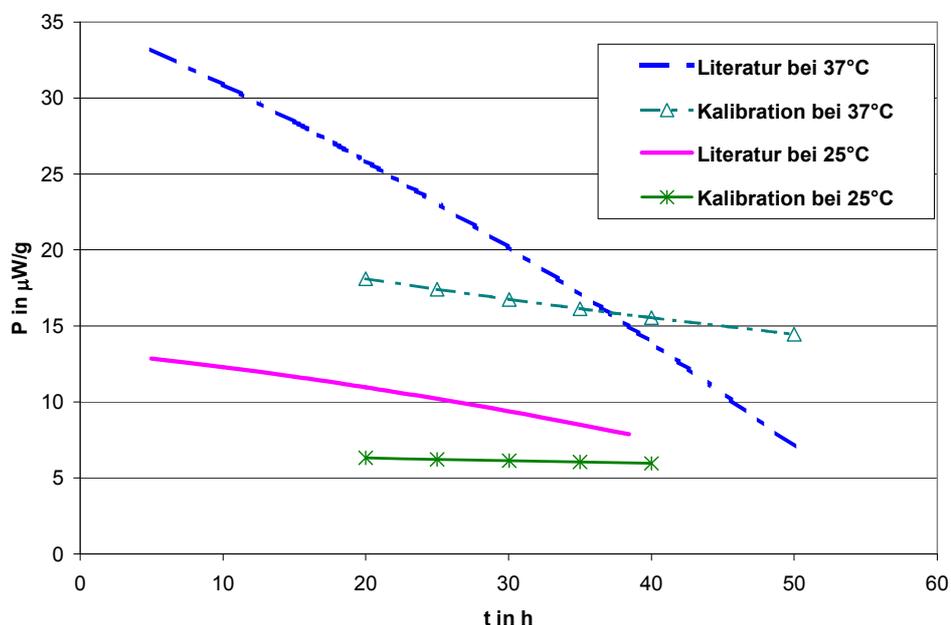


Abbildung 3-4: Verifizierung des TAM mittels bekannter chemischer Reaktion.

### 3.2.1.3 Adiabatischer Warmlagerversuch

Warmlagerversuche werden eingesetzt, um kritische Temperaturen für sichere Lagerung und Transport zu bestimmen. Um ein worst-case-Szenario zu realisieren, werden diese quasi-adiabatisch gefahren, d. h. in Dewargefäßen mit hoher Wärmekapazität und schlechter Wärmeleitung.

Zum Einsatz kam ein 1 L-Kugeldewar mit Einwaagen von ca. 400 – 800 g im Labor der Degussa (jetzt Infracor, Werk Wolfgang). Der Dewar befindet sich in einem Aluminiumofenblock, dieser wiederum in einem Mantel. Die Temperatur der Probe wird mit einem Thermoelement im Glasröhrchen direkt in der Probe bestimmt. Die Regelung erfolgt überadiabatisch, d. h. die Ofentemperatur liegt um 1 – 2 K über der Proben temperatur bei einer Heizrate von 0.01 K/h. Das Exothermiekriterium ist 0.05 K/h.

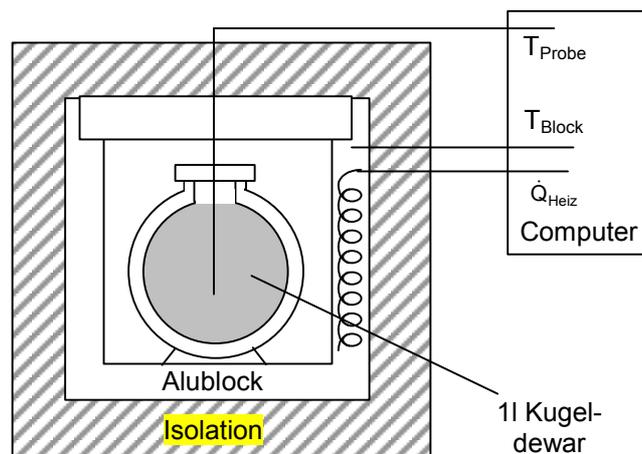


Abbildung 3-5: Quasi-offener adiabatischer Warmlagerversuch, schematisch.

## 3.2.2 Drucktests

### 3.2.2.1 Druck-Screening Bayer

Eine einfache Screeningmethode zur Gewinnung von Informationen über Druckverlauf und -maxima ist diese Eigenbaumethode der Fa. Bayer. In Stahlkartuschen von 9 ml werden ca. 3 g Probe eingewogen und einem Temperaturprogramm von 0.5 K/min unterworfen. Proben temperatur und -druck werden aufgezeichnet und bei der Auswertung bzgl. des Dampfdruckes der Probe korrigiert.

### 3.2.2.2 Thermal Explosion Vessel Test TEVT

Der Thermal Explosion Vessel Test TEVT ist ein Druckautoklav, der ursprünglich für die Prüfung von Peroxiden entwickelt wurde und ebenfalls einfach aufgebaut ist. Das Druckgefäß ist ein zylindrischer Stahlbehälter mit Bohrungen für den PT 100-Fühler (Mantel), für den Drucksensor, für die Thermoelemente in Probe und Gasraum und für die Zuleitungen zur Berstscheibe und das Druckentlastungsventil. Die Berstscheibe hat einen Ansprechdruck von ca. 100 bar.

5 g der Probe werden in einen Glaseinsatz eingewogen und eingesetzt. Zur Aufheizung der im Druckgefäß befindlichen Probe und zur gleichmäßigen Verteilung der Luft wird ein Heissluftgebläse (Heizleistung max. 3200 W) in einer Kammer benutzt. Die Heizrate beträgt 18 K/min, was durch die regelmäßige Aufnahme von Aufheizkurven mit Silikonöl überprüft wird.

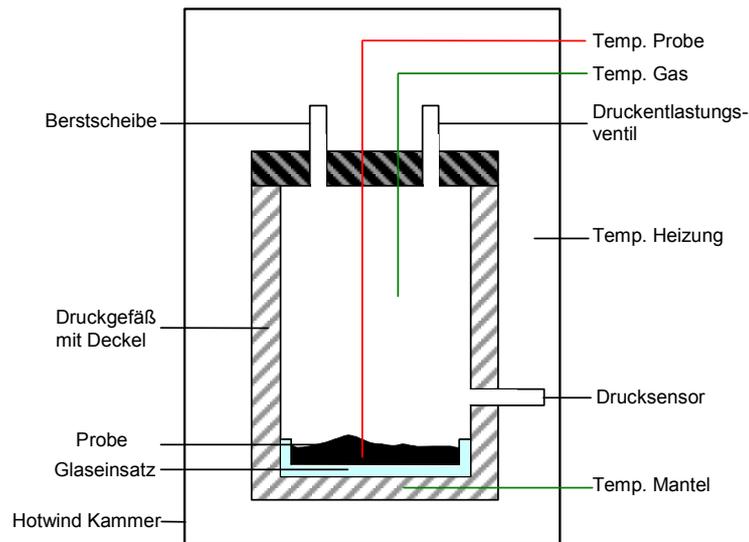


Abbildung 3-6: Aufbau des TEVT.

### 3.2.2.3 Deflagrationstest im geschlossenen Behälter – Pressure–Time–Test

Bei diesem ähnlich aufgebauten Versuch kommen Druckautoklaven von 100 – 300 ml zum Einsatz. Die Probe wird in ein Becherglas eingewogen, das in dem Autoklaven platziert wird. Über eine Zündermischung wird die Probe hier allerdings fremd gezündet und der Temperatur- und Druckverlauf aufgezeichnet.

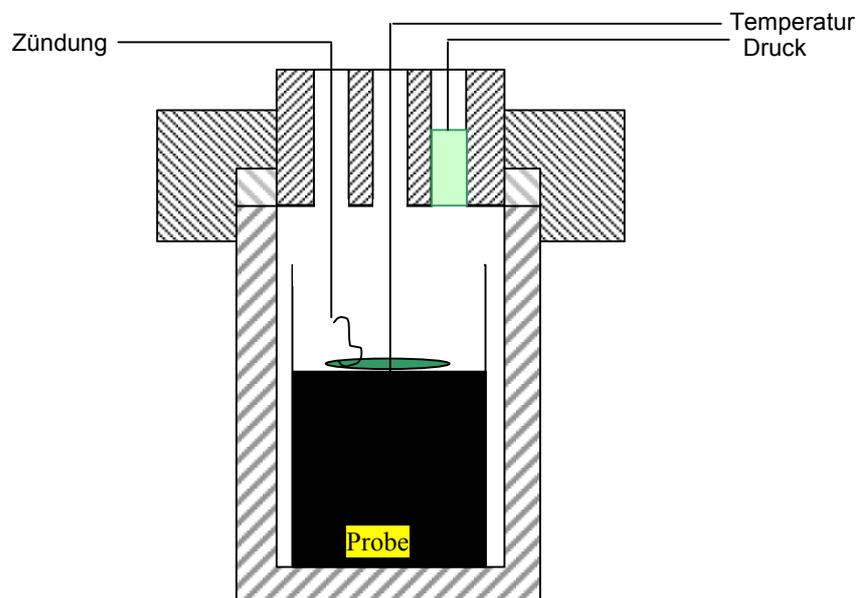


Abbildung 3-7: Druckautoklav für Deflagrationsuntersuchungen, schematisch.

### 3.2.2.4 Accelerating Rate Calorimeter ARC

Das ARC, detailliert beschrieben u. a. in [Townsend und Tou 1980], ist ein quasi-adiabates Kalorimeter zur Aufzeichnung des Druck- und Temperaturverlaufes einer

Reaktion. Die Apparatur fährt im sog. Heat-Wait-Search-Modus (siehe Abb. 3-8) und führt die Ofentemperatur nach Erkennen einer Exothermie quasiadiabat der Proben­temperatur nach.

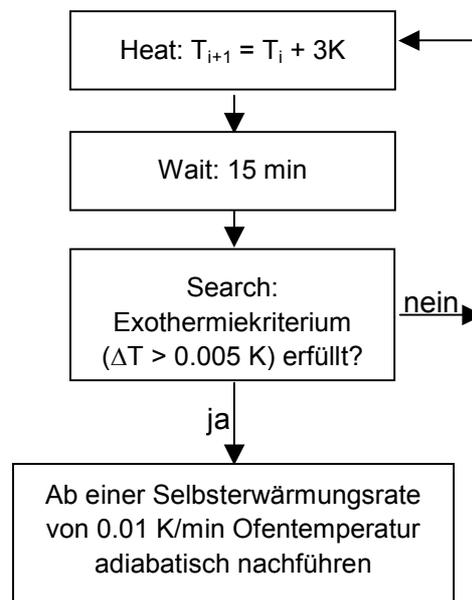


Abbildung 3-8: Heat-Wait-Search-Prozedur des ARC.

Zum Einsatz kam ein ARC von Columbia Scientific Industries im Labor der Henkel KGaA, Düsseldorf. Die Probe wird in eine 8ml-Kugelbombe mit Hals (Durchmesser 2 – 4.5 mm) eingesetzt, die aus Stahl oder Hastelloy besteht und bis ca. 300 bar druckfest ist (Raumtemperatur). Es wird ein Füllgrad von ca. 80% realisiert, das entspricht ca. 3.5 g Einwaage. Maximale Betriebstemperatur ist 500°C. Das Thermoelement ist außen an der Bombenwand angebracht. Die Bombe befindet sich während der Messung in einem Kupfer-Nickel-Ofen mit Heizpatronen, umgeben von einer Schutzumhausung. Es werden Phi-Faktoren von 1.2 bis 2 erreicht.

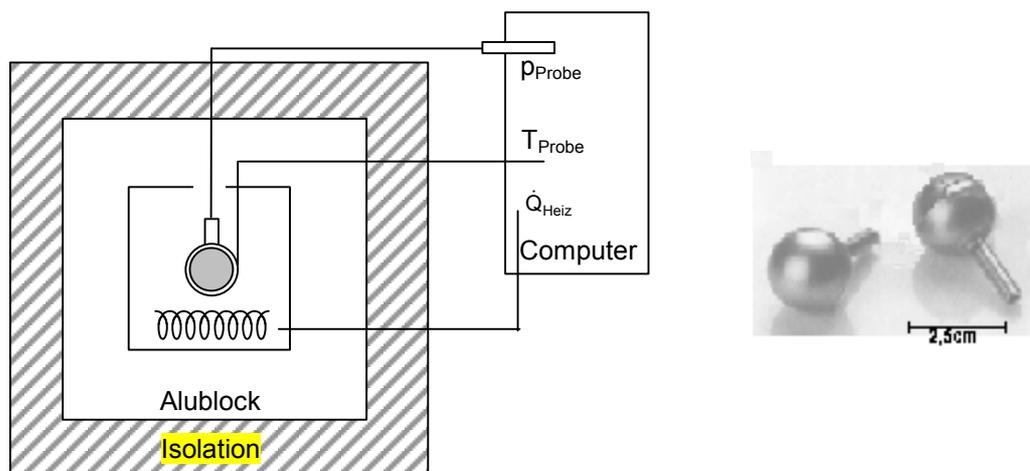


Abbildung 3-9: Aufbau von ARC und Probenbehälter.

### 3.2.3 Explosionstests

#### 3.2.3.1 Sauerstoffbilanz

Das einfachste Verfahren zur Abschätzung der Explosionsgefährlichkeit eines Stoffes ist die sog. Sauerstoffbilanz. Hier wird das Potential zur Eigenoxidation eines Moleküls berücksichtigt. Je größer dieses ist, umso wahrscheinlicher ist auch eine Neigung zur Explosionsgefährlichkeit. Ist die berechnete Sauerstoffbilanz größer als  $-200$ , werden Prüfungen auf Explosionsgefährlichkeit bereits vor anderen Laborversuchen notwendig. [Steinbach 1995]

Ausgehend von der folgenden Reaktionsgleichung wird die Sauerstoffbilanz nach der untenstehenden Gleichung berechnet (MW bezeichnet das Molekulargewicht der Substanz.):

$$C_xH_yO_z + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) \cdot O_2 \rightarrow x \cdot CO_2 + \frac{y}{2} \cdot H_2O$$

$$\text{Sauerstoffbilanz} = - \frac{1600 \cdot \left(2 \cdot x + \frac{y}{2} - z\right)}{MW}$$

#### 3.2.3.2 Brennprüfung

In Brennversuchen wird das Brandverhalten von Feststoffen beurteilt. Ein ca. 4 cm langer und 2 cm breiter Streifen Substanz wird dazu auf einer Keramikplatte aufgeschüttet und ein glühender Platindraht (1000°C) 5 Sekunden eingetaucht [VDI 1990]. Man vergleicht das Brandverhalten mit Referenzsubstanzen und vergibt Brennzahlen BZ 1 bis BZ 6, wobei 1 keine Entzündung, 6 ein sehr rasches Durchbrennen unter Flammenbildung bzw. eine rasche flammenlose Zersetzung bedeutet (vgl. Tabelle 3-3).

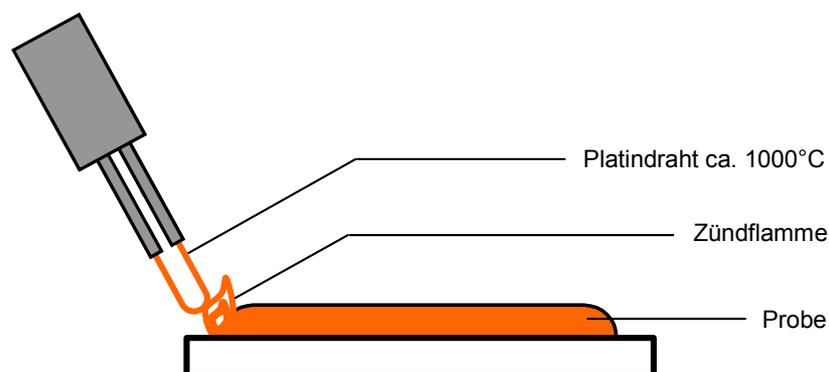


Abbildung 3-10: Brennprüfung.

	<b>Art der Reaktion</b>	<b>Brennzahl (BZ)</b>	<b>Vergleichssubstanz bei Raumtemperatur</b>
Keine Brandausbreitung	kein Entzünden	<b>1</b>	Kochsalz
	kurzes Zünden und rasches Auslöschen	<b>2</b>	Weinsäure
	örtliches Brennen od. Glühen mit geringer Ausbreitung	<b>3</b>	D (+) Lactose
Brandausbreitung	Durchglühen ohne Funkenwurf (Glimmbrand) od. langsame flammenlose Zersetzung	<b>4</b>	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
	feuerwerksartige Verbrennung od. langsames, ruhiges Brennen unter Flammeneerscheinung	<b>5</b>	Schwefel
	sehr rasches Durchbrennen mit Flammeneerscheinung od. rasche, flammenlose Zersetzung	<b>6</b>	Schwarzpulver

Tabelle 3-3: Brennzahl als Kriterium für das Brandverhalten.

### 3.2.3.3 Stahlhülseentest

Neben der Fallhammer- und Reibprüfung stellt der Stahlhülseentest eine der drei Methoden zur Feststellen der Explosionsgefährlichkeit nach Gefahrstoffverordnung dar. Erzielt ein Stoff in einem der drei Tests ein positives Ergebnis, gilt er als explosionsgefährlich. Das Ergebnis im Stahlhülseentest ist „positiv“, wenn in mindestens einem von drei Versuchen mit einer Düsenplatte mit Bohrungen von 2 mm oder größer eine Explosion der Stahlhülse beobachtet wurde. Ein definiertes Probenvolumen (28 cm<sup>3</sup>) wird hierzu in eine Hülse von 75 mm Länge, 25 mm Durchmesser und 0.5 mm Wandstärke eingebracht und mit einer Düsenplatte verschlossen. Die Hülse wird nun mit vier Brennern befeuert und es wird die Zeit  $t_1$  bis zum ersten optisch oder akustisch wahrnehmbaren Zersetzungsbeginn sowie die Zeit  $t_2$  bis zum evtl. Zerplatzen der Hülse gemessen. So lassen sich verschiedene Stoffe nicht nur auf Explosionsgefährlichkeit prüfen, sondern auch ihr Verhalten bei starker thermischer Belastung unter Einschluss vergleichen.

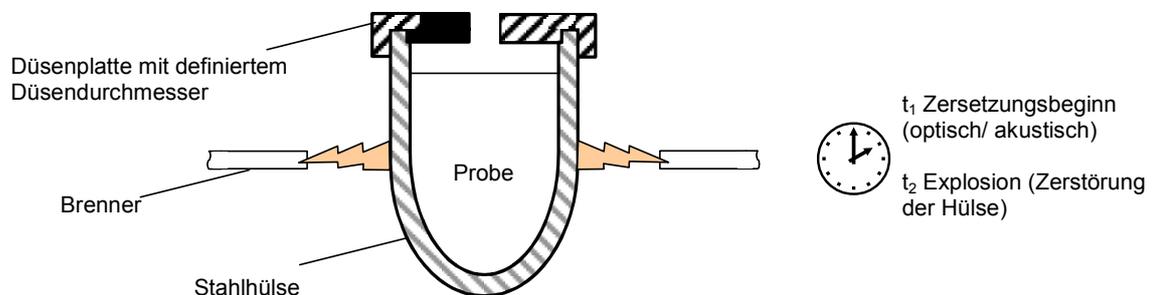


Abbildung 3-11: Stahlhülseentest nach Koenen, schematisch.

### 3.2.3.4 Deflagrationstest im offenen Behälter

Die Deflagrationsfähigkeit eines Stoffes und seine Deflagrationgeschwindigkeit kann in einem offenen Becherglas von ca. 500 - 1500 ml gemessen werden. Hierzu wird die Substanz eingefüllt und Thermoelemente werden in verschiedenen, definierten Höhen und Radien angebracht, um den Temperaturverlauf aufzuzeichnen und daraus die Geschwindigkeit zu bestimmen. Die Probe wird – wie in Abb. 3-12 gezeigt – durch das 5-sekündige Anschalten einer Glühkerze am Boden des Becherglases gezündet. Es gibt auch die Möglichkeit, die Probe durch eine Zündmischung von oben zu zünden. Durch die Zündung von unten ist man jedoch auf „der sicheren Seite“, da entstehende Zersetzungsgase durch die Probe hindurch aufsteigen und den Deflagrationsvorgang beschleunigen.

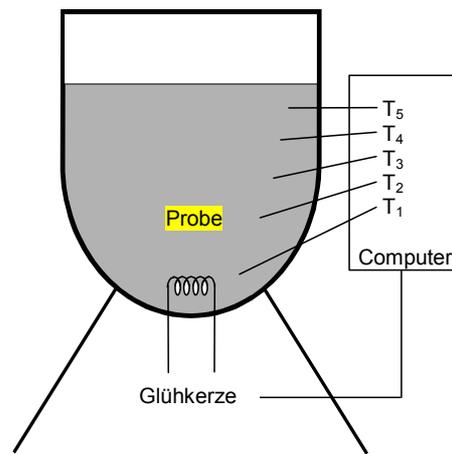


Abbildung 3-12: Deflagrationstest im offenen Behälter, schematisch.

## 4 Versuchsergebnisse und Diskussion

Zunächst werden beispielhaft Ergebnisse aus den verschiedenen Testmethoden – thermische Belastungstest, Drucktests, Explosionstest – gezeigt und überprüft, ob auf das Vorliegen von selbstzersetzlichen Substanzen geschlossen werden kann. Bei den Testmethoden wurde der Einfluss verschiedener für den Verlauf der Zersetzung relevanter Parameter auf das Ergebnis untersucht. Für eine Übersicht siehe Tab. 4-1. Eine gemeinsame Diskussion und das Überprüfen der Übertragbarkeit der Ergebnisse untereinander erfolgt am Schluss des Kapitels.

### 4.1 Ergebnisse aus den thermischen Belastungstests

#### 4.1.1 Ergebnisse aus DTA-Versuchen

In der folgenden Abbildung sind die in der Mettler-Toledo DSC821 ermittelten Onsettemperaturen aller untersuchten Substanzen dargestellt, die sich mit größerer Heizrate (dargestellt sind Ergebnisse für Hochdruck-Stahlriegel bei 0,5, 1, 2, 5 und 10 K/min) erwartungsgemäß zu höheren Temperaturen verschieben. Für die gemittelten Werte siehe Tabelle 4-3.

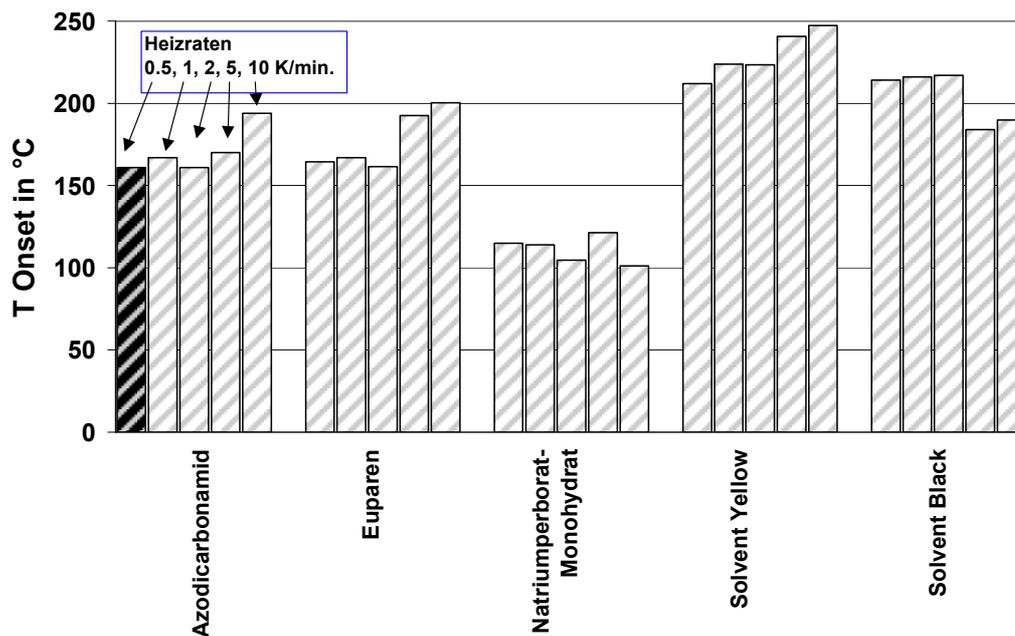


Abbildung 4-1: Onsettemperaturen der vermessenen Substanzen.

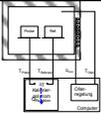
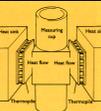
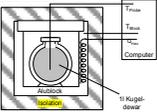
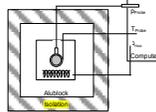
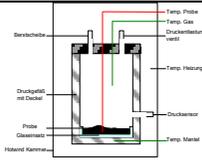
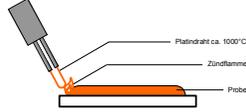
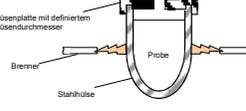
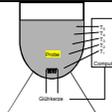
4.1	Test	Ergebnisse	Betrieb	Varierte Parameter
Thermische Belastungstests	4.1.1 DTA 	$\Delta h$ , $t_{\text{Onset}}$ , $T_{\text{Onset}}$ , Kinetik	Temp.-programmiert isotherm	4.1.1 Heizrate 4.4.3 Atmosphäre, Tiegelmaterial
	4.1.2 TAM 	$t_{\text{Onset}}$ , Kinetik	isotherm	4.4.1 Spezifische Einwaage
	4.1.3 Adiabatische Warmlagerung 	$T_{\text{Onset}}$ , $\Delta T_{\text{ad}}$ .	Quasiadiabat, HR 0.01 K/h	
4.2	Test	Ergebnisse	Betrieb	Varierte Parameter
Drucktests	4.2.1 Druck-Screening	$p_{\text{max.}}$ , $dp/dT$ .	HR 0.5 K/min	
	4.2.2 ARC 	$T_{\text{Onset}}$ , $\Delta T_{\text{ad}}$ , $p_{\text{max.}}$ , $dp/dt_{\text{max.}}$ .	Heat-Wait-Search	
	4.2.3 TEVT 	$p_{\text{max.}}$ , $dp/dt_{\text{max.}}$ .	HR 18 K/min	
4.3	Test	Ergebnisse	Betrieb	Varierte Parameter
Explosionstests	4.3.2 Brennprüfung 	Brennzahl BZ	Offen	
	4.3.3 Stahlhülstentest 	Explosionsgefährlichkeit	Geschlossen	
	4.3.4 Deflagrationstest 	Deflagrationsfähig- u. geschwindigkeit, $p_{\text{max.}}$ , $dp/dt_{\text{max.}}$ .	Offen, geschlossen	4.4.2 Spezifische Einwaage

Tabelle 4-1: Übersicht über verwendete Testverfahren und variierte Parameter.

Die Onsettemperaturen liegen dort vor, wo das Wärmestromsignal um 20 mW/g von der Basislinie abweicht und somit ein deutlich vom Geräterauschen zu unterscheidendes Signal zeigt. Sie liegen demnach zwischen 100 und 250°C und damit teilweise über einem in der Diskussion befindlichen Grenzkriterium für die Onsettemperatur von 200°C, unterhalb derer Stoffe erst als gefährlich selbstzersetzlich bezeichnet werden sollen.

Aus der Lage der Peakmaxima lassen sich erste Anhaltspunkte über die Reaktionskinetik gewinnen, so bewirkt eine Änderung der Heizrate um den Faktor 10 nach Grewer [Grewer 1988] für Reaktionen mit einfacher Formalkinetik eine Verschiebung des Peakmaximums von maximal 40 K (40 K-Regel). Bei stark autokatalytischen Substanzen wie z. B. Bernsteinsäuredinitril kommt es zu extremen Peakverschiebungen im Bereich von bis zu 150-200 K. Unter den in der Mettler-DTA vermessenen Substanzen finden sich Euparen und Solvent Black, die knapp unter dem Kriterium liegen, alle anderen zeigen eine „normale“ Verschiebung, so dass man nach der 40K-Regel keine autokatalytische Substanz erwarten müsste, was jedoch im Widerspruch zu eingehenderen Untersuchungen der Kinetik steht, die in allen Fällen außer Solvent Black Autokatalyse ergeben (siehe weiter unten).

Substanz	Peakverschiebung bei Erhöhung der HR um Faktor 10	T Peak in °C bei 5 K/min
Azodicarbonamid	22 K	207
Euparen	36 K	210
Natriumperborat-Monohydrat	10 K	131
Solvent Black	39 K	292
Solvent Yellow	31 K	252

Tabelle 4-2: Peakverschiebung nach Grewer.

Die Tatsache, dass keine der Substanzen aus dem Stoffpool die 40 K-Regel erfüllt, stellt die weitverbreitete Anwendung der 100 K-Regel, die von Steinbach [Steinbach 1995] zum Ausschluss von autokatalytischen Reaktionen bereits eingeschränkt wurde, in Frage: Wenn eine Peakverschiebung von mehr als 40 K bei der Erhöhung der Heizrate um Faktor 10 beobachtet wird, kann man zwar von einer autokatalytischen Zersetzungsreaktion ausgehen. Eine geringere Peakverschiebung lässt das Ausschließen von autokatalytischen Reaktionen allerdings nicht zu und führt u. U. zu sicherheitstechnisch unerlaubtem Anwenden der 100 K-Regel.

Zur Peakform lässt sich weiterhin festhalten, dass, beurteilt nach der Steigung der Wendetangente, Azodicarbonamid einen sehr steilen, Euparen einen steilen und Solvent Black einen sehr flachen Peak aufweisen. Je steiler ein Peak, um so höher und schmaler ist er auch (siehe Tabelle 4-3).

Aus Abbildung 4-2 wird ersichtlich, dass alle Substanzen eine Zersetzungsenergie von betragsmäßig mehr als 300 J/g aufweisen und damit ein notwendiges Kriterium nach UN-Testschema für selbstzersetzliche Substanzen erfüllen. Eine Abhängigkeit der Zersetzungsenthalpie von der Heizrate, die schon hier auf mehrschrittige verzweigte Reaktionen hinweisen würde, lässt sich nicht deutlich erkennen. Jedoch weisen Azodicarbonamid und Solvent Yellow eine leicht abnehmende Tendenz mit steigender Heizrate auf, Natriumperborat-Monohydrat, Euparen und Solvent Black eine leicht zunehmende.

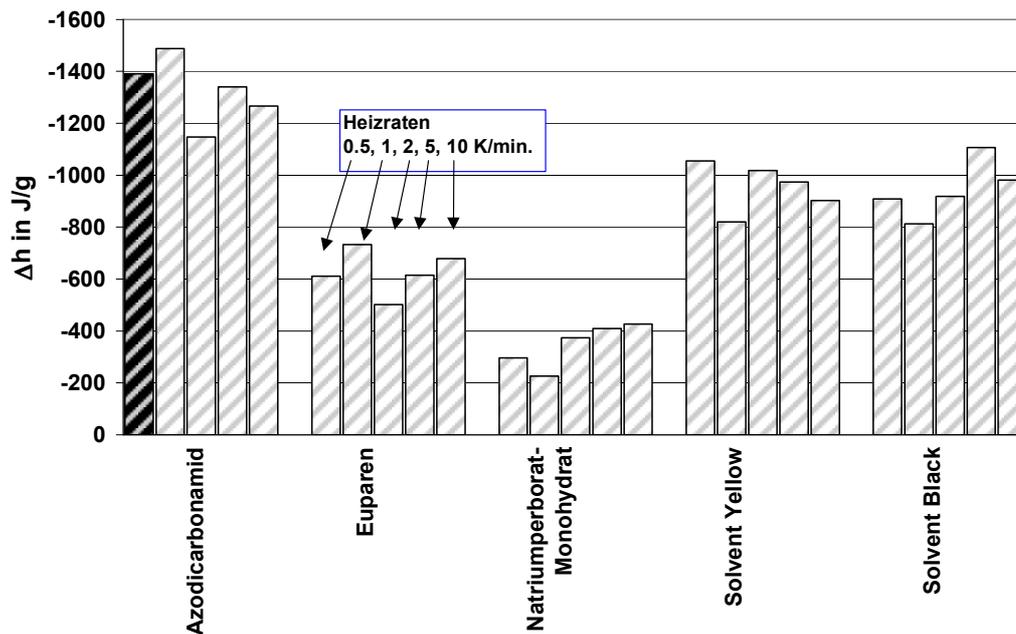


Abbildung 4-2: Zersetzungsenthalpien der vermessenen Substanzen.

Bei einigen Substanzen ist in der Mettler-DTA bei einer Auftragung der Referenztemperatur gegen die Zeit im Bereich des exothermen Peaks eine Abweichung der Referenztemperatur vom Temperaturprogramm von z. T. mehr als 10 K zu beobachten. In der Arbeit von Liebner [Liebner 1998] wurde festgestellt, dass bei stark exothermen Reaktionen die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenztiegel so plötzlich so groß werden kann, dass tatsächlich ein Wärmestrom von der Probe zur Referenz fließt. Die Referenztemperaturkurve verlässt ihren programmierten Verlauf. Das Durchgehen einer Reaktion in dieser Art kann als Wärmeexplosion bezeichnet werden. Das Auftreten hängt von der Reaktionskinetik, der Reaktionswärme, der Heizrate und der Einwaage von Probensubstanz ab. Insbesondere hat dieser Effekt Auswirkungen auf die Auswertung der Thermogramme, da die Substanz die gleiche Temperatur mehrmals durchläuft, was u. U. ein rechentechnisches Problem darstellt. Azodicarbonamid zeigt diesen Effekt noch bei Heizrate 2 K/min, Euparen in abgeschwächter Form noch bei 5 K/min. Natriumperborat-Monohydrat und Solvent Yellow weisen nur bei Heizrate 10 K/min leichte Abweichungen von Proben- zu Referenztemperatur auf (siehe Abb. 4-3).

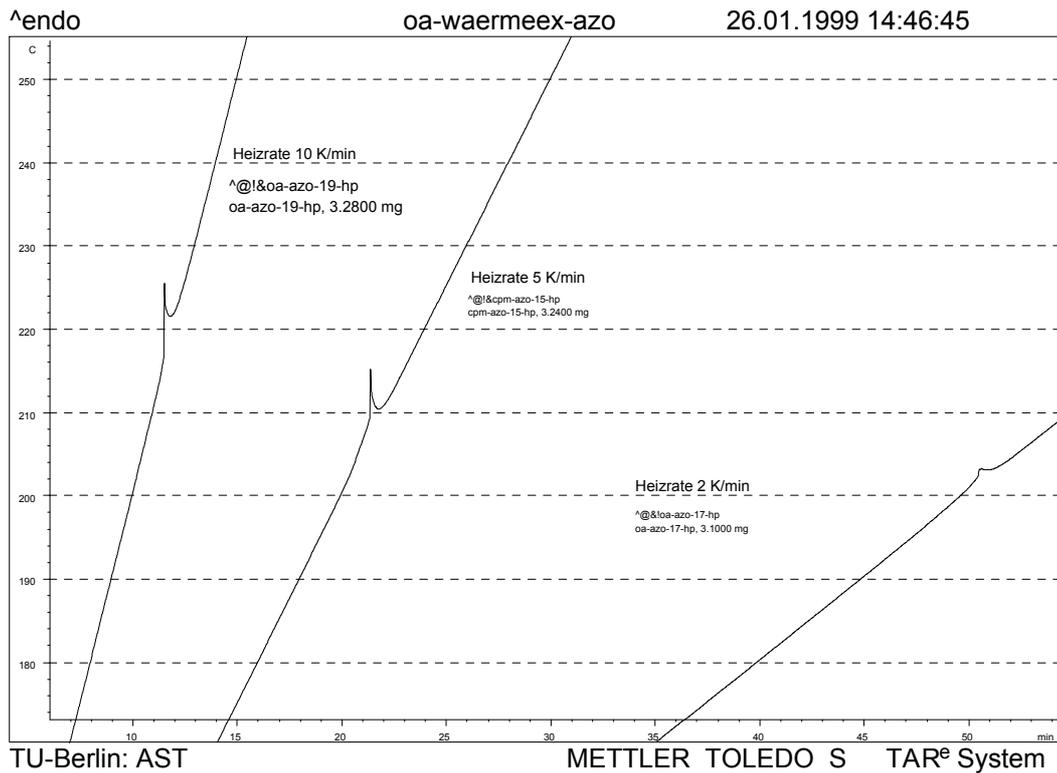


Abbildung 4-3: „Wärmeexplosion“ in der DTA.

Aus **isothermen** Messungen kann man aus der Verzögerung des Peakmaximums für sinkende Temperaturen auf einen autokatalytischen Zersetzungsmechanismus schließen. Dies ist bei allen Stoffen außer bei Solvent Black der Fall. Aus den für eine bestimmte Temperatur auftretenden Wärmeleistungsmaxima kann unter Annahme einer Reaktion 0. Ordnung eine scheinbare Aktivierungsenergie gewonnen werden, diese Ergebnisse werden in Kap. 4.4 behandelt.

Die Ergebnisse aus den DTA-Versuchen werden in der folgenden Tabelle 4-3 zusammengefasst dargestellt. Es wird deutlich, dass spitze Peaks, „Wärmeexplosion“ in der DTA und autokatalytischer Zersetzungsmechanismus verknüpft zu sein scheinen.

Als letztes werden beispielhaft temperaturprogrammierte und isotherme Messungen in Abb. 4 4 und 4-5 präsentiert, eine vollständige Dokumentation findet sich im Anhang.

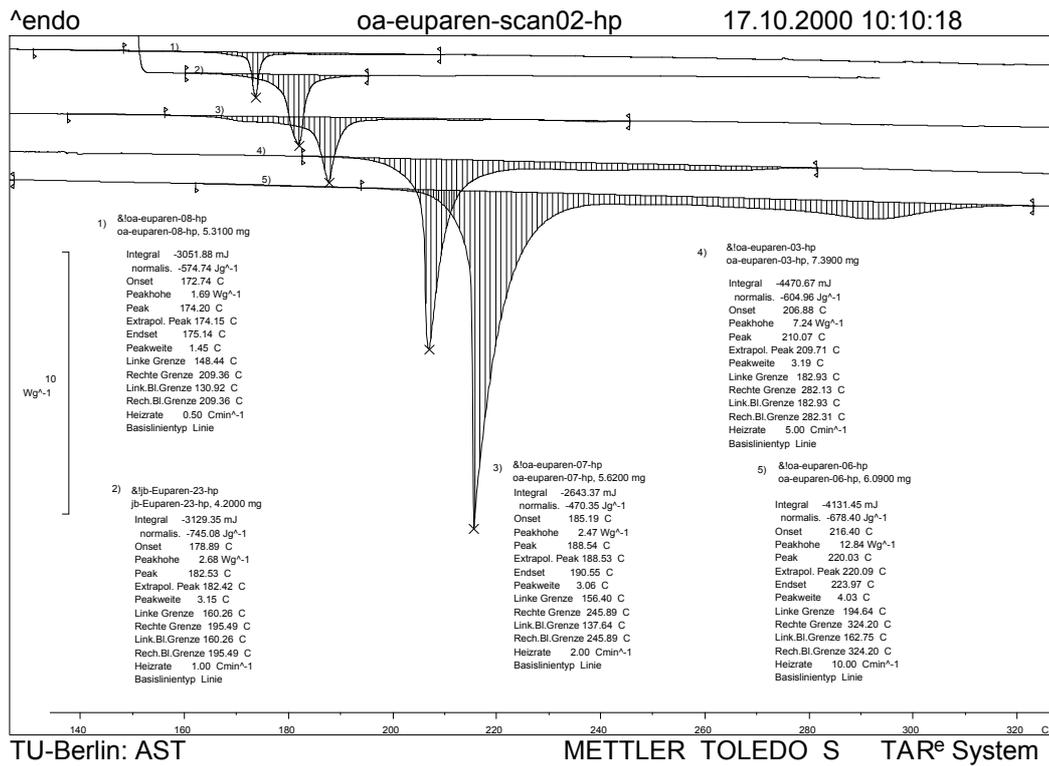


Abbildung 4-4: Ergebnisse aus temperaturprogrammierten Messungen in der DTA, beispielhaft für Euparen und Heizraten von 0.5 bis 10K/min.

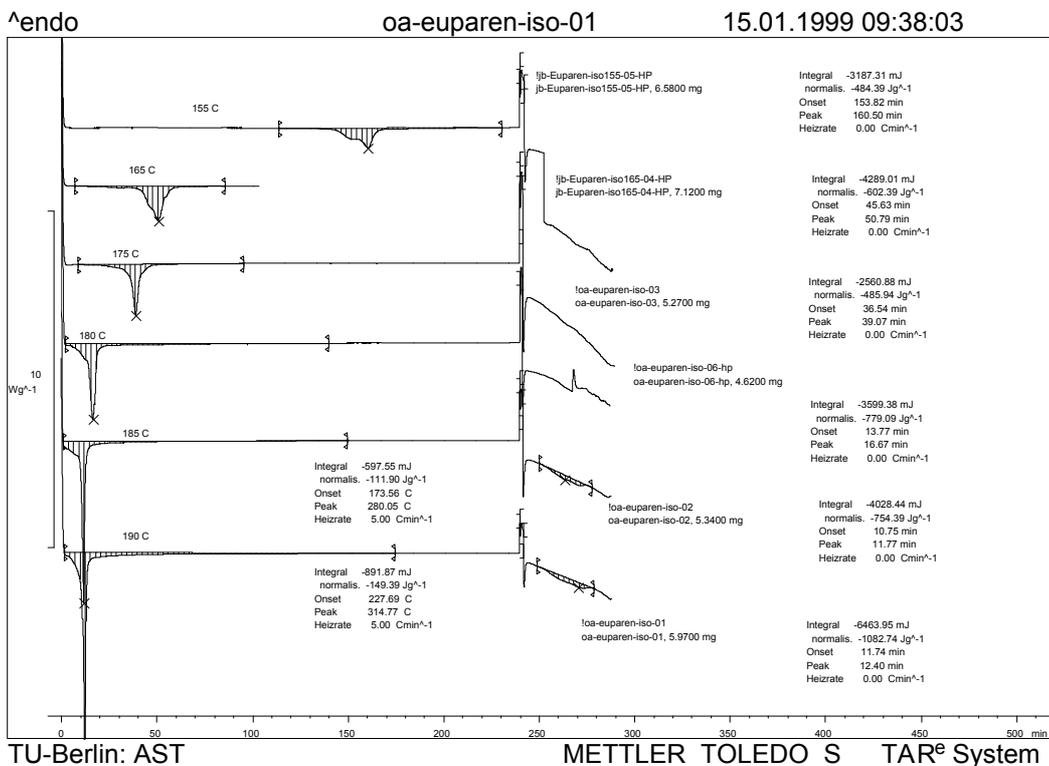


Abbildung 4-5: Ergebnisse aus isothermen Messungen in der DTA, beispielhaft für Euparen und Temperaturen zwischen 155 und 195°C.

Substanz	$T_{\text{Onset}}^9$	Zersetzungsenthalpie <sup>10</sup>	Autokatalyse <sup>11</sup>	Wärmeexplosion	Peakweite / -steile / -höhe <sup>10</sup>	Peakform	Tiegelmaterial-Einfluss
<i>Azodicarbonamid</i>	170°C	-1326 J/g	ja (ja)	Ja, stark	0.7K / 440 / 56 W/g	spitz	nein (Zusatz von Edelstahlspänen in Reagenzglas)
<i>Euparen</i>	193°C	-627 J/g	ja (ja)	Ja	2.7K / 3 / 6W/g	spitz, flach auslaufend	nein (Zusatz von Edelstahlspänen in Reagenzglas)
<i>Natriumperborat-Monohydrat</i>	121°C	-346 J/g	Mechanismuswechsel (ja)	Ja, schwach	4.3K / 10 / 7W/g	rundlich, mit kleinem Folgepeak	nein (Zusatz von Kesselstahl (KS) in Glasampulle)
<i>Solvent Yellow</i>	241°C	-954 J/g	ja (ja)	Nein	10.5K / 1 / 6 W/g	scharfer Peak aus kleiner Endothermie	nein (Zusatz von KS in Glasampulle)
<i>Solvent Black</i>	184°C	-945 J/g	nein (nicht deutlich)	Nein	62K / 0.09 / 1W/g	Doppelpeak	nein (Zusatz von KS in Glasampulle), aber wahrscheinlich Atmosphäreneinfluss

Tabelle 4-3: Übersicht über DTA-Ergebnisse.

<sup>9</sup> Für Versuche in der Mettler DSC 821<sup>e</sup>, Edelmetalltiegel, 5 K/min.

<sup>10</sup> Mittelwerte für Heizraten 0.5, 1, 2, 5, 10 K/min.

<sup>11</sup> Ohne Klammern: aus thermokinetischer Auswertung; mit Klammern: aus isothermen Messungen

### 4.1.2 Ergebnisse aus dem TAM

Aus Untersuchungen mit Hilfe isothermer Mikrokalorimetrie nahe der Lagerbedingungen sollten Hinweise auf das Zersetzungsverhalten der Substanzen erhalten werden. Die Eignung der Mikrokalorimetrie für diesen Zweck sowie für das Abschätzen der nach UN relevanten Größen für den Gefahrguttransport - wie vor allem der SADT – sollte überprüft werden.

In den folgenden Abbildungen sind beispielhaft Ergebnisse für Natriumperborat-Monohydrat und Euparen bei 60, 70 und 80°C bzw. 89°C gezeigt. Die vollständige Dokumentation findet sich im Anhang.

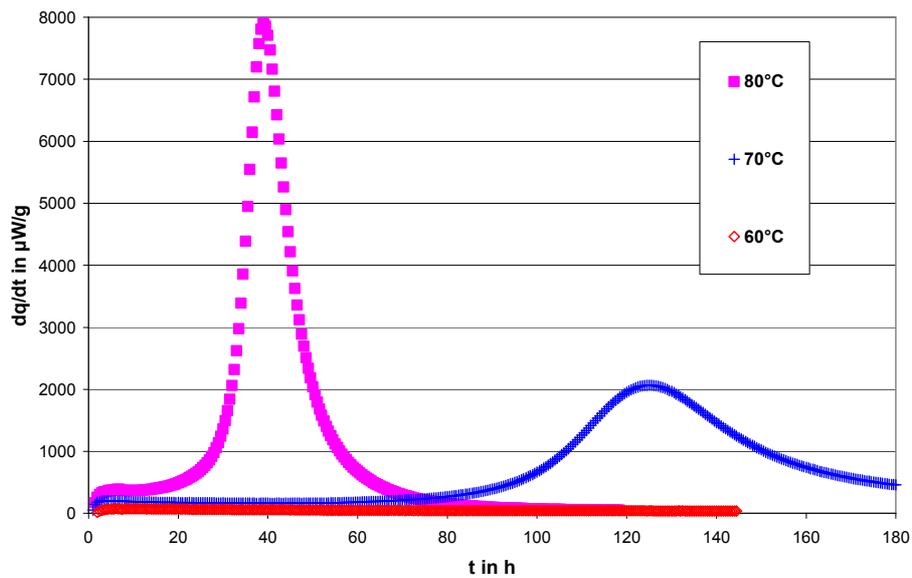


Abbildung 4-6: Natriumperborat-Monohydrat im TAM.

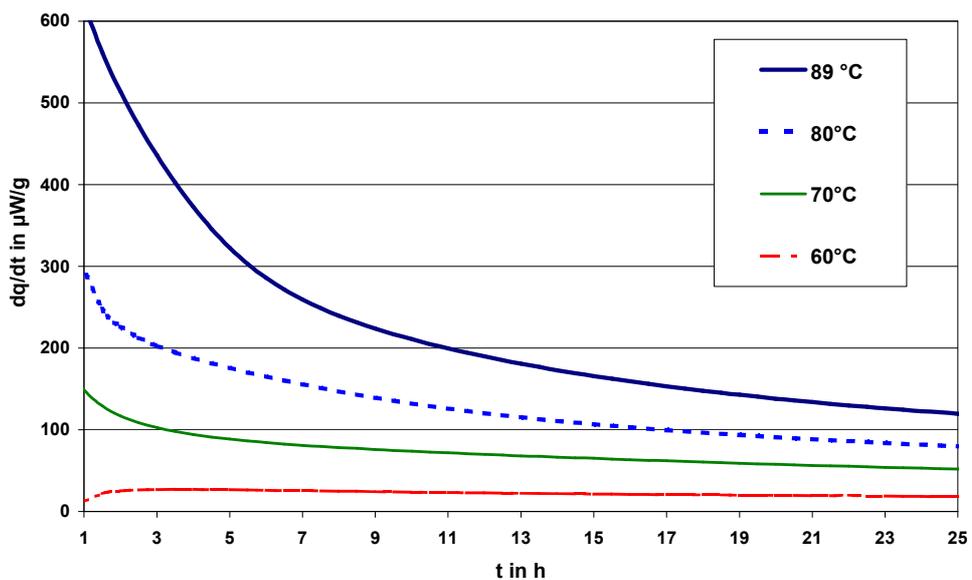


Abbildung 4-7: Anfangsverhalten von Euparen im TAM bei 60, 70, 80 und 89°C.

Zur Auswertung der Versuche wurden die Lage und der Wert des maximalen Wärmestromsignals aufgenommen, wobei dieses außer für Natriumperborat-Monohydrat stets zu Beginn der Messung zu beobachten war. Weiterhin wurden Zeitpunkt und Wert des erreichten stabilen Endniveaus festgehalten bzw. das Wiederablösen von einem Zwischenniveau. Um den Verlauf der Zersetzungsreaktion beschreiben und die Kurven auch untereinander gut vergleichen zu können, wurden außerdem Zeit und Wärmestrom bei Erreichen bestimmter Wärmemengen berechnet [Wilker und Guillaume 1998]. Integrationen hierzu erfolgten mithilfe der TAM-Software Digitam 4.1 bis zu den Werten 0,5, 1, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 300 J/g.

Die maximal erreichten Wärmestromsignale sind erwartungsgemäß umso größer, je höher die Temperatur gewählt wird. Trägt man die Leistungsmaxima über dem Kehrwert der Temperatur auf, erkennt man ähnliche Steigungen für alle Substanzen. Lediglich zwei Substanzen fallen heraus: Natriumperborat-Monohydrat als einzige Substanz mit einem tatsächlichen Peak und Azodicarbonamid mit besonders flachem Verlauf, vor allem im Vergleich mit den in isothermen DTA-Messungen ermittelten Werten (siehe Abb. 4-8). Die maximale Wärmeleistung tritt für steigende Temperaturen immer schneller auf. Bei niedrigen Temperaturen ist auch für Natriumperborat-Monohydrat trotz langer Messdauer kein Peak zu verzeichnen, vielmehr ist der Ausschlag zu Beginn des Versuches der größte.

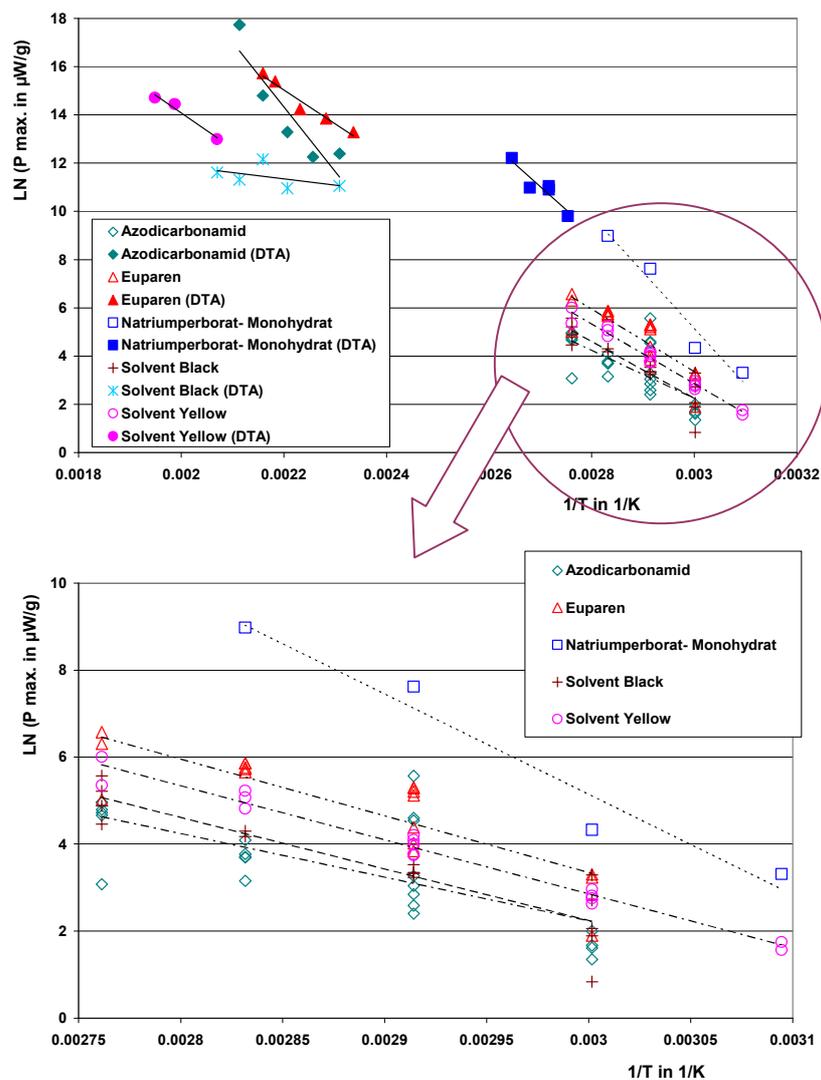


Abbildung 4-8: Leistungsmaxima in DTA und TAM bei verschiedenen Temperaturniveaus.

In den TAM-Messungen wurden für alle Substanzen außer für Natriumperborat-Monohydrat, das als einzige einen Peak zeigte, Wärmemengen von unter 2% im Vergleich zu den mit der DTA ermittelten erreicht. Temperaturprogrammierte DTA-Messungen nach den TAM-Versuchen ergaben in der Regel erwartungsgemäß eine kleinere Exothermie als davor, außerdem ist in den meisten Fällen eine Verschiebung zu niedrigeren Onset- und Peaktemperaturen zu beobachten.

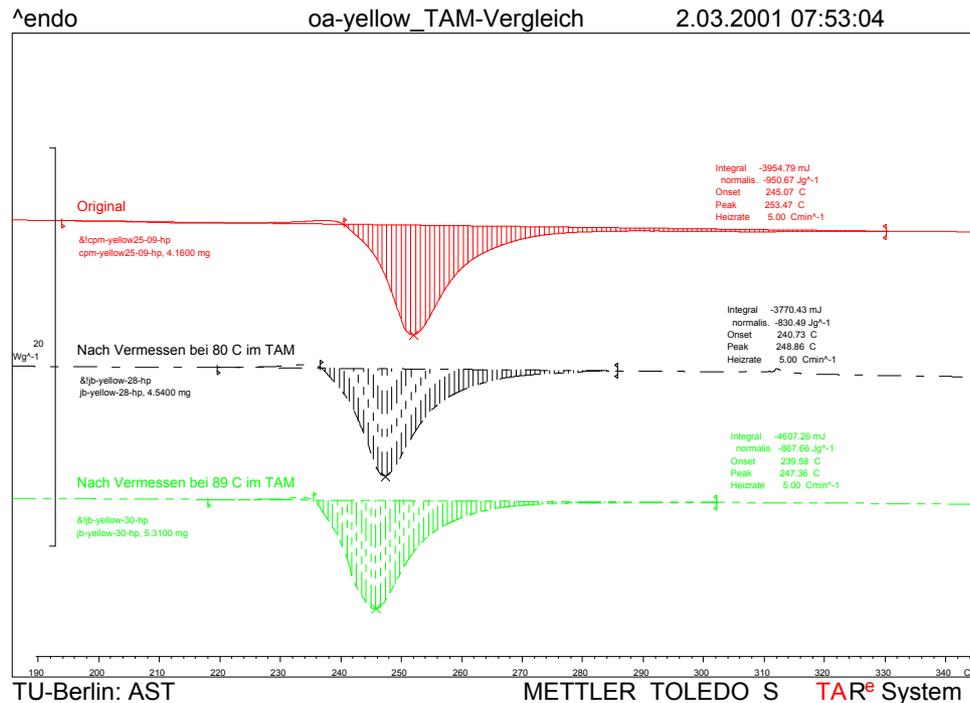


Abbildung 4-9: Vergleich von temperaturprogrammierten DTA-Versuchen vor und nach Messungen im TAM, beispielhaft für Solvent Yellow.

Die Auswertung der Lage der stabilen Endniveaus ist wegen großer Streuung der Werte nicht für die Ableitung von Gesetzmäßigkeiten geeignet, hier ist lediglich ein Trend zu erkennen: Niedrigere Temperaturen heissen auch ein niedrigeres konstantes Signal am Versuchsende, deutlich zu sehen für Natriumperborat-Monohydrat und Solvent Black. Für Natriumperborat-Monohydrat, Azodicarbonamid und Solvent Black scheint dieses Niveau auch umso schneller erreicht zu werden, je niedriger die Temperatur ist, wobei für Euparen und Solvent Yellow der umgekehrte Fall gilt.

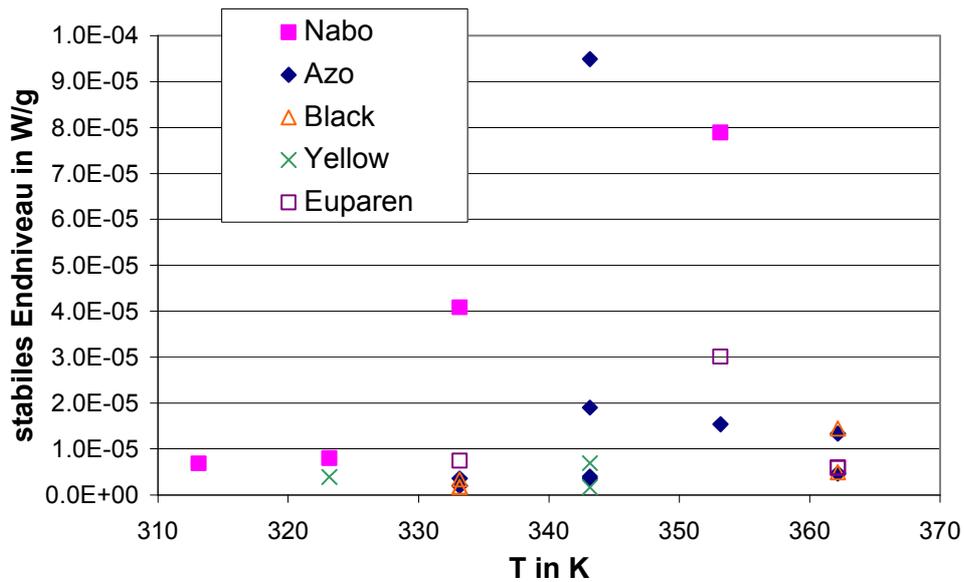


Abbildung 4-10: Stabiles Endniveau im TAM bei verschiedenen Temperaturen.

Die kinetische Auswertung und Bewertung der thermischen Stabilität mit Hilfe der TAM-Ergebnisse führt zu besseren Voraussagen als mit anderen Methoden, wie weiter unten gezeigt wird.

### 4.1.3 Ergebnisse aus adiabatischen Warmlagerversuchen

Die Stoffe Solvent Black, Solvent Yellow, Euparen und Natriumperborat-Monohydrat wurden im adiabaten Warmlagerversuch getestet. Abbildung 4-11 zeigt das Ergebnis am Beispiel dreier Substanzen.

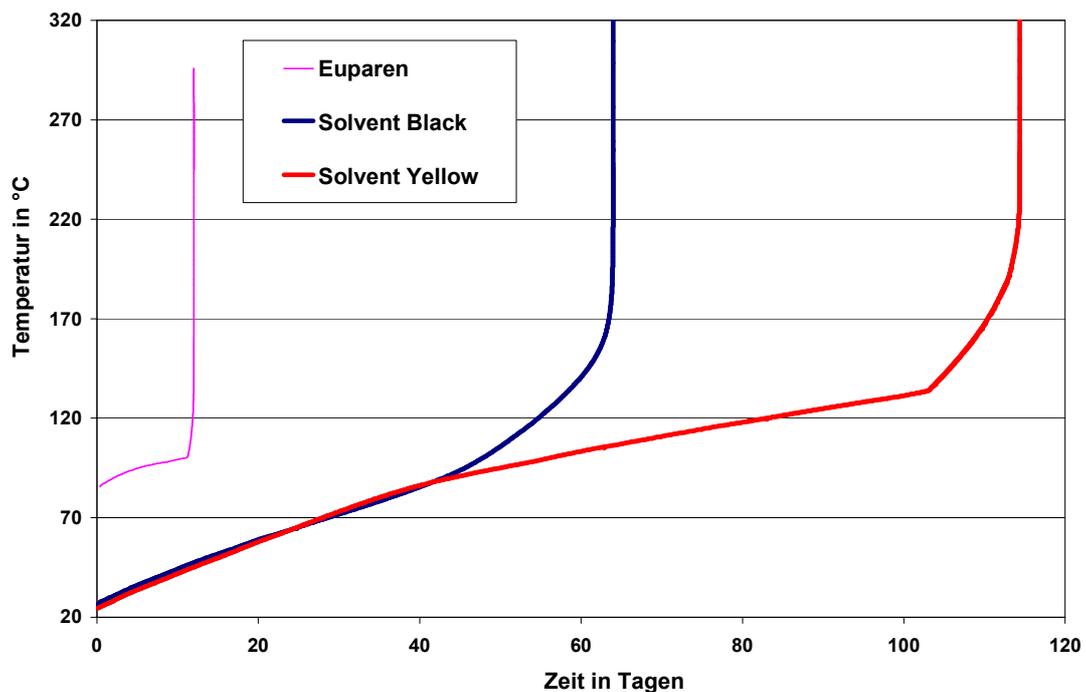


Abbildung 4-11: Euparen, Solvent Black und Yellow im adiabaten Warmlagerversuch.

Die Farbstoffe verhalten sich bis auf den Onsetpunkt ähnlich und zeichnen sich durch einen im Vergleich zum Natriumperborat-Monohydrat langsamen Temperaturanstieg, aber sehr großen maximalen Temperaturgradienten aus. Da es sich um einen quasioffenen Versuchsaufbau handelt, können Verdampfungseffekte einen verringerenden Einfluss auf die Werte für die adiabatische Temperaturerhöhung haben.

	$T_{\text{Start}}$ in °C	$T_{\text{Onset}}$ in °C	$\Delta T_{\text{ad.}}$ in K	$dT/dt_{\text{max.}}$ in K/min	erreicht bei	erreicht nach <sup>12</sup>	SADT bei 0.1 W/kg K
<b>Euparen</b>	86	101	195 K	255	172°C	12.5 h	90°C
<b>Natriumperborat-Monohydrat</b>	20	61	94 K	107	138°C	3.4 h	75°C
<b>Solvent Black</b>	25	101	295 K	532	276°C	11.5 h	150°C
<b>Solvent Yellow</b>	24	134	254 K	487	276°C	10.6 h	175°C

Tabelle 4-4: Ergebnisse aus dem adiabaten Warmlagerversuch.

Bei Solvent Yellow und Euparen beobachtet man zusätzlich eine Periode schwach negativer Temperaturgradienten wegen des Schmelzvorgangs vor der Zersetzung, nämlich bei Yellow von 82°C, bei Euparen von 95°C an. Bei diesen Substanzen ist die Auswertung bezüglich einer SADT deshalb schwieriger. Setzt man einen Wärmeverlust von 0,1 W/kg K voraus und trägt diese Abkühlkurve gemeinsam mit der Wärmeproduktionsrate in einem Semenovdiagramm auf, erhält man nach Aufrunden auf den nächsthöheren 5er Schritt die angegebenen Werte für die SADT.

## 4.2 Ergebnisse aus Drucktests

### 4.2.1 Druck-Screening Bayer

Untersucht wurden die Substanzen Natriumperborat-Monohydrat, Solvent Black und Solvent Yellow. Den steilsten Druckanstieg weist Solvent Yellow auf, was auch die höchste Druckspitze zeigt. Die Einwaagen entsprechen einem volumetrischen Füllgrad von 56% für Natriumperborat-Monohydrat, 22% für Solvent Black und 23% für Solvent Yellow.

	<b>Enddruck</b> in bar	<b>Druckspitze</b> in bar	$dp/dt_{\text{max}}$ in bar/ min	<b>bei T</b> in °C
<b>Natriumperborat-Monohydrat</b>	204.0	53.4	29.7	110.1
<b>Solvent Black</b>	148.0	129.9	69.5	229.4
<b>Solvent Yellow</b>	200.3	253.1	172.9	207.3

Tabelle 4-5: Ergebnisse aus Druck-Screenings.

<sup>12</sup> Zeit vom Übersteigen einer Erwärmung von 1 K/h bis zum maximalen Temperaturgradienten.

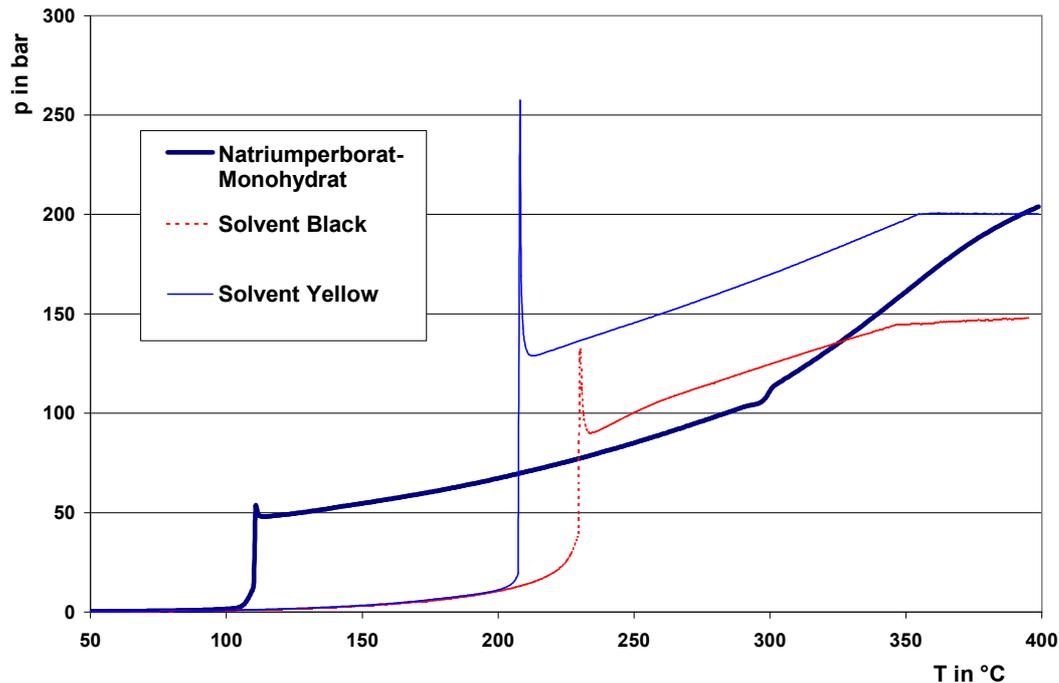


Abbildung 4-12: Ergebnisse aus Druck-Screenings.

#### 4.2.2 TEVT

Für Azodicarbonamid wurde im TEVT ein Maximaldruck von 27 bar und eine Maximaltemperatur von 195°C erreicht. Natriumperborat-Monohydrat bewirkte keinen Druckanstieg. Aufgrund der starken Verschmutzung und Verkrustung durch die anderen drei Substanzen aus dem Stoffpool musste auf eine Vermessung im TEVT verzichtet werden.

#### 4.2.3 ARC

Die Ergebnisse aus dem ARC werden in Abb. 4-13 beispielhaft für Solvent Black gezeigt und sind in Tabelle 4-6 zusammengefasst. Die Versuche wurden im Labor der Henkel KgaA, Düsseldorf, nach dem dortigen Standardverfahren durchgeführt. Die Probenbehälter platzten bei Azodicarbonamid, Solvent Yellow und Euparen. Eine Wiederholung der Messungen mit einer geringeren spezifischen Einwaage war im Rahmen des Projektes nicht möglich. Die Druckmessung fiel aus unbekannter Ursache bei Solvent Black aus. Dies führt zu einer geringen Datendichte.

	$T_{\text{Onset}}$ in °C	$\Delta T_{\text{ad}}$ in K	$dT/dt_{\text{max}}$ in K/min	TMR in h	$p_{\text{max}}$ in bar	$dp/dt_{\text{max}}$ in bar/min
<b>Azodicarbonamid</b>	140	> 63	> 244	3.5	> 14	> 3
<b>Euparen</b>	147	> 87	> 305	0.7	> 74	> 551
<b>Natriumperborat-Monohydrat</b>	79	179	796	3.8	58	339
<b>Solvent Black</b>	182	354	1043	3.9	> 80	293
<b>Solvent Yellow</b>	187	> 31	> 10	0.9	> 76	> 527

Tabelle 4-6: Ergebnisse aus ARC-Messungen, mit Phi-Faktor korrigiert.

ARC-Untersuchung von Solvent Black 29

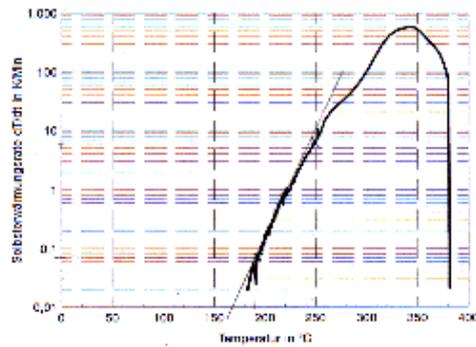


Fig. 9

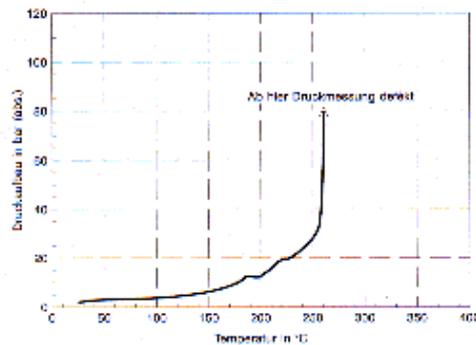


Fig. 10

Abbildung 4-13: Temperatur- und Druckverlauf für Solvent Black im ARC.

### 4.3 Ergebnisse aus Explosionstests

Nach Gefahrstoffverordnung sind Azodicarbonamid, Euparen und Natriumperborat-Monohydrat nicht explosionsgefährlich.

#### 4.3.1 Sauerstoffbilanz

Alle Testsubstanzen zeigten eine Sauerstoffbilanz größer als -200, wobei für die beiden Farbstoffe keine Berechnung möglich war. Somit sind Azodicarbonamid, Euparen und Natriumperborat-Monohydrat potentiell explosionsgefährlich.

	Azodicarbonamid	Euparen	Natriumper.- Monohydrat	Solvent Yellow	Solvent Black
Sauerstoffbilanz	-55	-103	48	Nicht bestimmbar, da Strukturformel unbekannt	Nicht bestimmbar, da Strukturformel unbekannt

Tabelle 4-7: Ergebnisse der Sauerstoffbilanz.

### 4.3.2 Brennprüfung

Abweichend von der VDI-Richtlinie wurde hier kein Platindraht, sondern ein Gaslötbrenner mit einer Flammentemperatur von ca. 1000°C verwendet.

Die Testsubstanzen zeigten folgendes Verhalten:

	Azodicarbonamid	Euparen	Natriumper.- Monohydrat	Solvent Yellow	Solvent Black
Brennzahl	3	1	1	5	4

Tabelle 4-8: Ergebnisse der Brennprüfung.

### 4.3.3 Stahlhülstest

Untersucht wurden die Stoffe Azodicarbonamid, Euparen und Yellow, die in einer Hülse von 25 mm Durchmesser, 75 mm Länge und 0.5 mm Wandstärke bei Blendenöffnungen von 2 mm keine Explosion zeigten. Bei 1.5 mm Blendenöffnung zeigte Azodicarbonamid eine Explosion, die anderen beiden Substanzen nicht.

### 4.3.4 Deflagrationstest im offenen Behälter

Tests für die Substanzen Azodicarbonamid, Natriumperborat und Euparen ergaben Deflagrationsfähigkeit für Azodicarbonamid (0.35 mm/s) und Euparen (2.5 – 4.5 mm/s).

## 4.4 Vergleichende Diskussion der Ergebnisse

Zunächst sollen für den Ablauf der Zersetzung wichtige Apparategrößen der einzelnen Methoden miteinander verglichen werden, und zwar der Phi-Faktor (thermische Inertheit) und der Füllgrad (Druckeinfluss).

Wie aus Abb. 4-14 zu sehen ist, konnten bei allen Messungen **Phi-Faktoren** von 6 oder kleiner realisiert werden, außer in der DTA (Phi-Faktoren bis 80). Für Natriumperborat-Monohydrat konnte der Vorteil größerer Probenmengen im TAM wegen der starken Gasentwicklung nicht genutzt werden, so dass sich sehr hohe Phi-Faktoren ergeben. Deutlich erkennbar die Überlegenheit des ARC als Methode mit kleinen Probenmengen und trotzdem kleinen thermischen Inertheitsgrad. Die Messergebnisse wurden bezüglich des Phi-Faktors korrigiert.

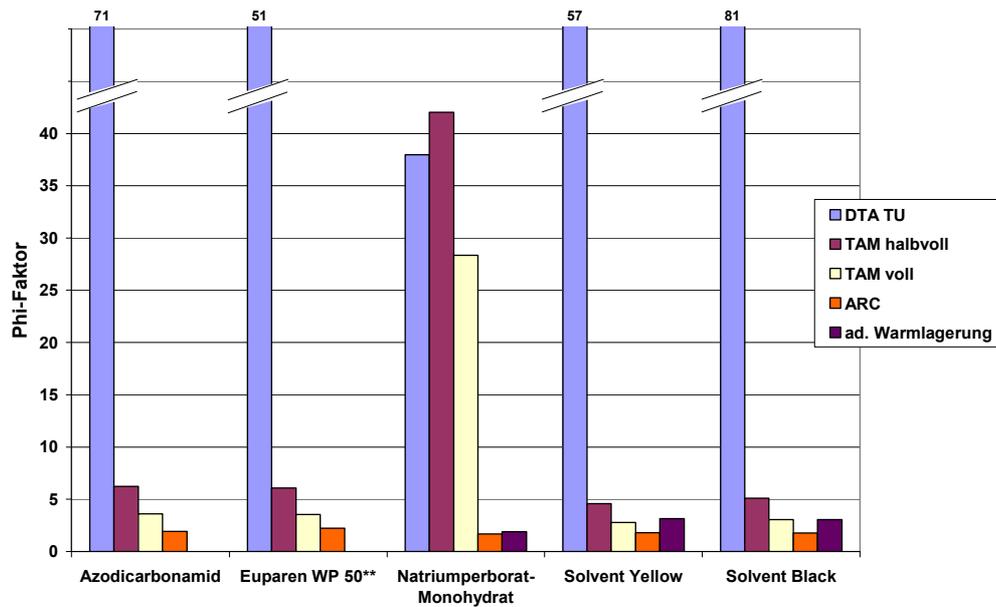


Abbildung 4-14: Phi-Faktoren für verschiedene Testmethoden und Substanzen.

Der **Füllgrad** wurde für die geschlossenen Tests sowie für TAM und den adiabatischen Warmlagerungsversuch als quasi-offene Aufbauten verglichen.

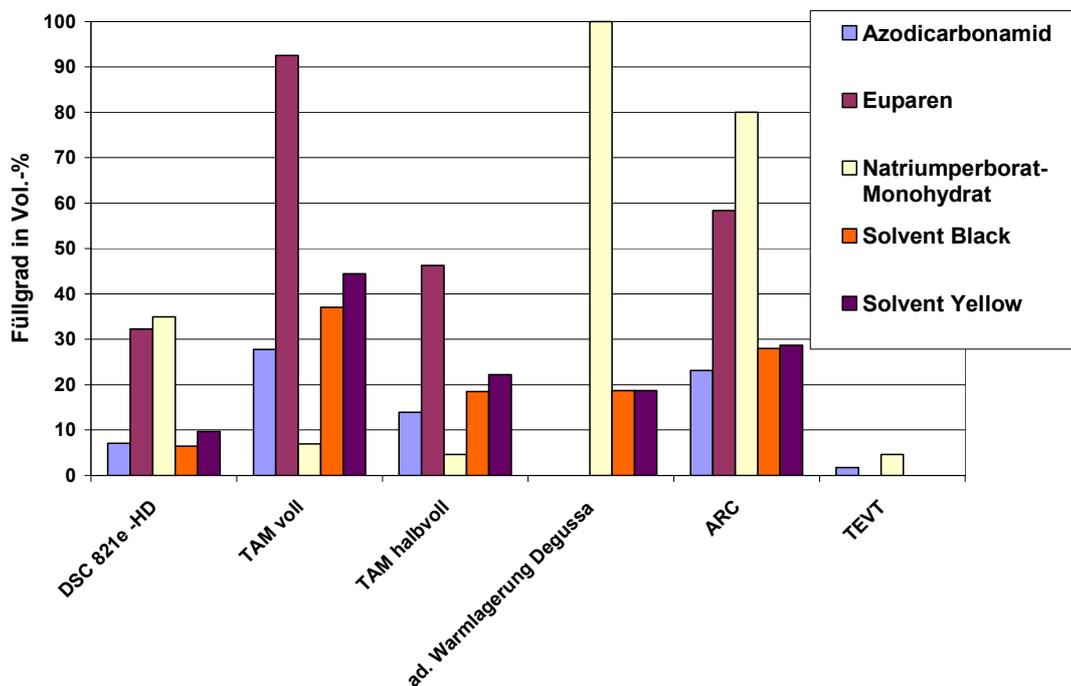


Abbildung 4-15: Volumetrischer Füllgrad für verschiedene Substanzen in geschlossenen Tests.

Der Einfluss des Füllgrades kann nur punktuell untersucht werden, da er in vielen Fällen durch die Apparatebeschaffenheit vorgegeben ist und z. B. aufgrund von in die Probe eintauchenden Thermoelementen im TEVT oder sehr kleiner Proben Tiegel in der DTA nicht signifikant variiert werden kann. Untersucht wurde der Einfluss des Füllgrads jedoch im TAM und in Druckautoklaven.

#### 4.4.1 Einfluss des Füllgrades auf TAM-Ergebnisse

Durch Versuche mit variiertem Füllgrad sollte der Vermutung einer Druckabhängigkeit der Zersetzungsvorgänge nachgegangen werden. Die untersuchten Substanzen zeigten im TAM bei Variation des Füllgrades wie auch in den Druckautoklaven ein ähnliches Verhalten. Obwohl im TAM kein Drucksignal aufgezeichnet wurde, kann anhand des Wärmestromsignals eine Abhängigkeit des maximalen Ausschlags sowie des erreichten stabilen Endniveaus von der Gasmenge über der Probe beobachtet werden, wie in den Abb. 4-16 und 4-17 gezeigt wird.

Für Natriumperborat-Monohydrat wurden keine füllgradabhängigen Versuche durchgeführt, da die maximal mögliche Probenmenge 50 mg betrug. Am stärksten wurde der Einfluss bei Euparen sichtbar, hier führt ein erhöhter Füllgrad zu erhöhter maximaler Leistung und einem höheren Wärmestromsignal nach 50 h. Außer bei Solvent Black bei 70°C wird Analoges für die anderen Substanzen und die Veränderung der maximal auftretenden Leistung beobachtet. Das Verhalten bei 50 h kann allerdings nicht in einen eindeutigen Zusammenhang gebracht werden. Nicht näher untersucht werden konnte der Einfluss der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Stoffoberfläche (und damit der Korngröße). Es ist allerdings eine Tendenz erkennbar, dass Substanzen mit großer spezifischer Oberfläche (Oberfläche pro Gewichtseinheit Substanz) wie Solvent Yellow und Euparen eine stärkere Füllgradabhängigkeit zeigen als Stoffe mit kleiner spezifischer Oberfläche (Azodicarbonamid, Solvent Black)<sup>13</sup>.

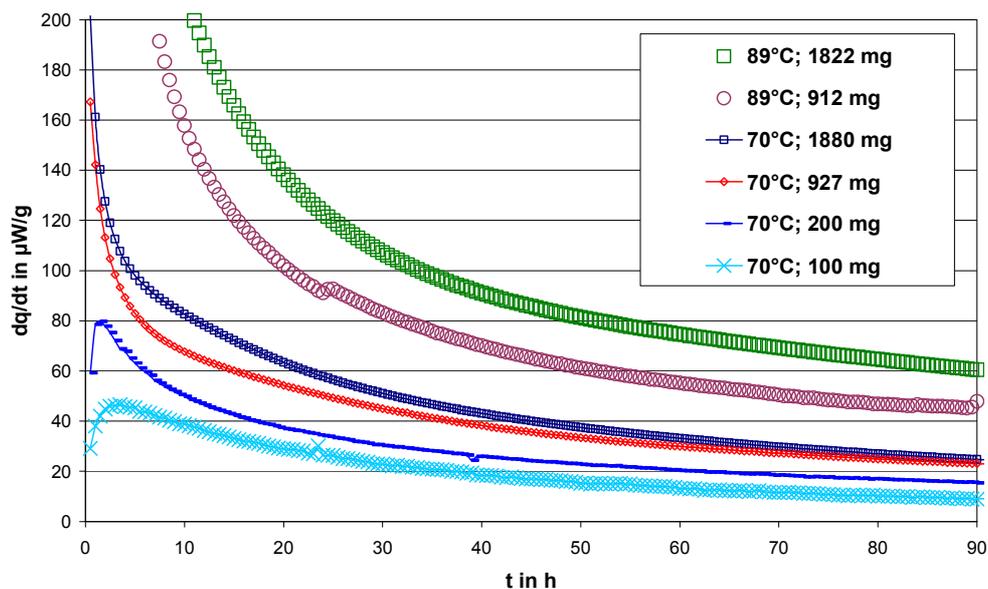


Abbildung 4-16: Einfluss des Füllgrades in TAM-Versuchen, Euparen bei 70 und 89°C.

<sup>13</sup> Die aus dem geschätzten Korndurchmesser unter Vernachlässigung von Porositäten errechnete spezifische Oberfläche beträgt 4000 cm<sup>2</sup>/g für Solvent Yellow, 1000 cm<sup>2</sup>/g für Euparen, 380 cm<sup>2</sup>/g für Azodicarbonamid und 110 cm<sup>2</sup>/g für Solvent Black.

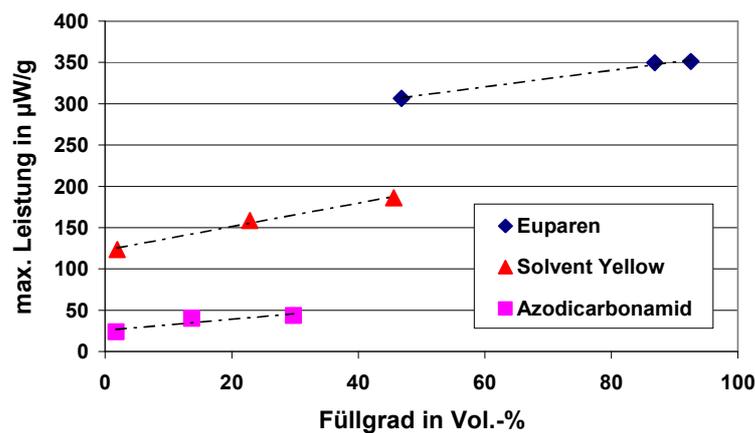


Abbildung 4-17: Abhängigkeit des Wärmestromsignals vom volumetrischen Füllgrad im TAM, beispielhaft für drei Substanzen bei 80°C.

#### 4.4.2 Deflagration von selbstzersetzlichen Substanzen in Druckautoklaven bei Variation der spezifischen Einwaage

Der Auswirkung unterschiedlicher Füllgrade und resultierenden Innendrucke auf den Zersetzungsverlauf in Druckautoklaven wurde qualitativ und quantitativ nachgegangen. Außerdem wurde der Einfluss verschiedener Geometrien untersucht.

In zwei geometrisch verschiedenen geschlossenen Druckbehältern wurde dazu die Deflagration zweier unterschiedlicher Substanzen untersucht, und zwar bei Variation der spezifischen Einwaage. Bei den untersuchten Substanzen handelte es sich um Azodicarbonamid und Pigment Orange. Die Deflagrationmessungen wurden in Autoklaven von 89 ml (h/d ~2.7) bzw. 189 ml (h/d ~1.5) Nettoleervolumen durchgeführt, die wie ein *closed vessel test* aufgebaut sind. Die Zündung erfolgte durch einen elektrischen Zünder über eine Zündmischung aus Silizium und Bleioxid. [Fach 1999; Grever 1994]

Grundsätzlich wurde bei abnehmender spezifischer Einwaage beobachtet, dass die Maximalwerte für Druck und Druckanstiegsgeschwindigkeit erwartungsgemäß sinken (siehe Abb. 4-18). Dieser Zusammenhang scheint nicht immer linear, sondern teilweise potentiell zu sein, was allerdings durch weitere Versuche erhärtet werden sollte. Je mehr die Geometrie des Autoklaven der einer Kugel gleicht, desto schneller kann die Zersetzungsfront wandern und umso stärker wird der Anstieg von Druck und Druckanstiegsgeschwindigkeit bei gleicher spezifischer Einwaage. Dies gilt zunächst nur für Substanzen, die sich aus der festen Phase zersetzen.

Die Untersuchungen bieten erste Hinweise auf den Einfluss des Füllgrades und des Innendrucks auf die Zersetzung, lassen jedoch aufgrund der geringen Datendichte noch keine Ableitung einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit zu. Überprüft werden sollte weiterhin, wann der lineare Zusammenhang zwischen Einwaage und Druck- bzw. Druckanstiegsmaxima in einen potentiellen umschlägt.

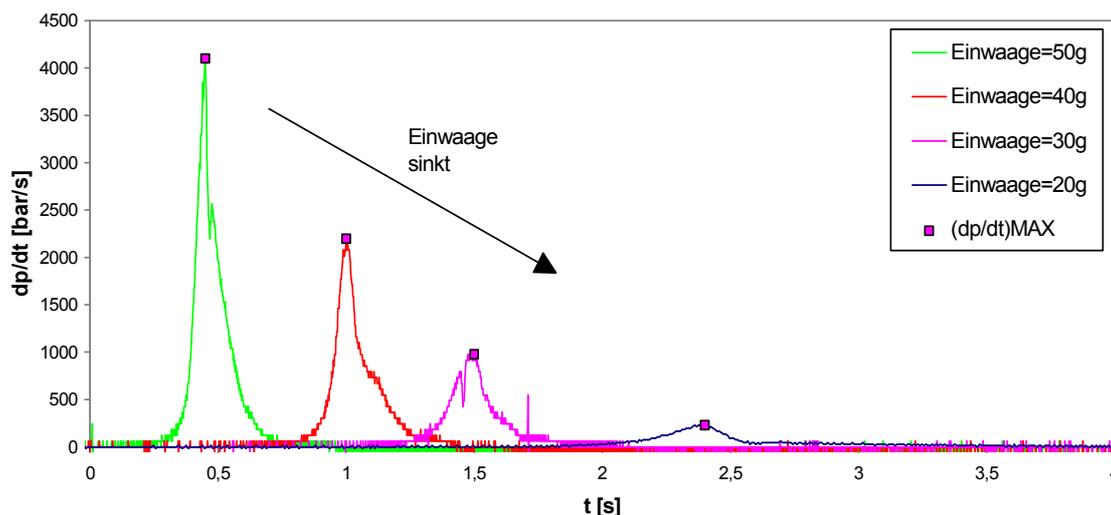


Abbildung 4-18: Einfluss des Füllgrads auf die Ergebnisse aus Druckautoklaven am Beispiel Azodicarbonamid im 189ml Autoklav.

### 4.4.3 Einfluss des Behältermaterials und der Atmosphäre in verschiedenen Tests

Es wurde weiterhin der Einfluss von Tiegelmaterial und Atmosphäre auf die Zersetzungsreaktionen der verschiedenen Substanzen untersucht. Ein Einfluss galt dann als gegeben, wenn bei einem der folgenden Versuche in diversen Apparaturen ein signifikanter Unterschied in Peakform, Onsettemperatur oder ermittelter Reaktionsenthalpie festgestellt wurde.

- Reagenzglas-DTA mit Reinstoff im Vergleich zu Reinstoff mit Edelstahlspänen in verschiedenen Mischungsverhältnissen
- DTA in verschmolzenen Glasampullen mit Reinstoff im Vergleich zu Reinstoff mit Kesselstahlspänen (KS)
- DTA in Glas-im Vergleich zu Edelmetalltiegeln
- DTA in verschmolzenen Glasampullen mit Reinstoff unter Luft im Vergleich zu Reinstoff unter Argon verschlossen

Substanz	Tiegelmaterial-Einfluss	Atmosphäreneinfluss
Azodicarbonamid	nein (Zusatz von Edelstahlspänen in Reagenzglas)	Ja [Yoshida, Wada, et al. 1995]
Euparen	nein (Zusatz von Edelstahlspänen in Reagenzglas)	nicht untersucht
Natriumperborat-Monohydrat	nein (Zusatz von KS in Glasamp.)	nicht untersucht
Solvent Yellow	nein (Zusatz von KS in Glasamp.)	nicht untersucht
Solvent Black	nein (Zusatz von KS in Glasamp.)	Wahrscheinlich (DTA unter Argonatmosphäre ergibt späteren Onset und höhere Zersetzungsenergie)

Tabelle 4-9: Einfluss von Behältermaterial und Atmosphäre.

Bei einem Vergleich verschiedener Testapparaturen kann also zunächst davon ausgegangen werden, dass das Behältermaterial auf die Zersetzung der untersuchten Substanzen keinen wesentlichen Einfluss hat.

Vergleicht man die aus dem ARC gewonnenen **adiabaten Temperaturerhöhungen** mit den aus DTA-Ergebnissen berechneten, stellt man große Abweichungen fest. Im Fall von Natriumperborat-Monohydrat wird die  $\Delta T_{ad.}$  um 63% überschätzt, im Fall von Solvent Black sogar um 125%. In den anderen Fällen ist ein Vergleich nicht möglich, da die Temperaturmessung aufgrund von zerstörten Versuchsbomben im ARC nicht zu Ende geführt werden konnte. Schwierig ist die Festlegung eines stöchiometrischen Koeffizienten der Unterschusskomponente  $v_a$  der Zersetzungsreaktion, der in der Berechnung zunächst mit 1 angenommen wurde.

Auch die adiabatischen Temperaturerhöhungen aus Warmlagerung und ARC unterscheiden sich erheblich. Im ARC ermittelt man höhere  $\Delta T_{ad.}$ , was durch die geschlossene Fahrweise zu erklären ist.

Substanz	$\Delta T_{ad.}$ aus Warmlagerversuchen	$\Delta T_{ad.}$ aus ARC-Messungen	berechnet aus $\Delta T_{ad.} = -\Delta h / c_p$
Azodicarbonamid	-	> 63 K	1133 K
Euparen	195 K	> 87 K	653 K
Natriumperborat-Monohydrat	94 K	179 K	291 K
Solvent Black	295 K	354 K	794 K
Solvent Yellow	254 K	> 31 K	837 K

Tabelle 4-10: Vergleich von experimentell ermittelten und aus DTA-Ergebnissen berechneten adiabatischen Temperaturerhöhungen.

Weiterhin kann sowohl aus den Ergebnissen der DTA als auch aus dem TAM die *time to maximum rate* **TMR** berechnet werden und mit der im ARC experimentell bestimmen verglichen werden. Da man diese zusätzlich mit TMRs aus adiabaten Simulationen vergleichen kann, erfolgt die Diskussion in Kapitel 5.

Nimmt man eine Einordnung der Testsubstanzen nach **UN-Orange Book** vor, so ergibt sich auf Grundlage der hier durchgeführten Versuche für die Substanzen Azodicarbonamid und Euparen der Typ D, d. h. ein Transport in Gebinden von bis zu 50 kg ist zulässig.

#### 4.5 Thermokinetische Beschreibung der Versuchsergebnisse

Die isothermen Versuche wurden nach den Verfahren von Dien, Stoessel und Goette ausgewertet, die temperaturprogrammierten nach den Verfahren von Leonhardt, Hugo und mit Hilfe des Netzsch-Programmes. Vergleichend erfolgte eine Auswertung aller isothermen sowie adiabaten Versuche nach (pseudo-) 0. Ordnung. In Tabelle 4-11 sind die wichtigsten ermittelten Parameter für die Testsubstanzen aufgeführt. Die detaillierte Auswertung ist im Anhang dokumentiert.

Die Anpassung mit dem sog. Leonhardt-Programm gelingt nur mangelhaft. Bei Natriumperborat-Monohydrat stellt man unterschiedliches Verhalten bei Vergleichsmessungen im quasi offenen Aluminiumtiegel und im Hochdrucktiegel fest, was auf einen Mechanismuswechsel unter Druckeinfluss hinweist. Dies findet man bei der Auswertung bestätigt: Für die Versuche im Aluminiumtiegel kann eine modellreduzierte Anpassung an eine Reaktion 1. Ordnung erfolgen, wobei die ermittelten Parameter auf eine Phasengrenzreaktion hinweisen. In den Hochdrucktiegeln hingegen zeigt sich eine Autokatalyse, allerdings hier mit einem Parametersatz, der auf eine Keimbildungs- und -wachstumsreaktion hinweisen. Die Zersetzung von Solvent Yellow kann durch eine stark autokatalytische Reaktion beschrieben werden. Mit dem sog. Hugo-Programm gelingt die Anpassung besser, außer bei Azodicarbonamid. Euparen folgt demnach einem autokatalytischen Mechanismus, die anderen Substanzen einem Arrheniusansatz für den isothermen Teil der Reaktionsgeschwindigkeit, ansonsten auch einem autokatalytischen.

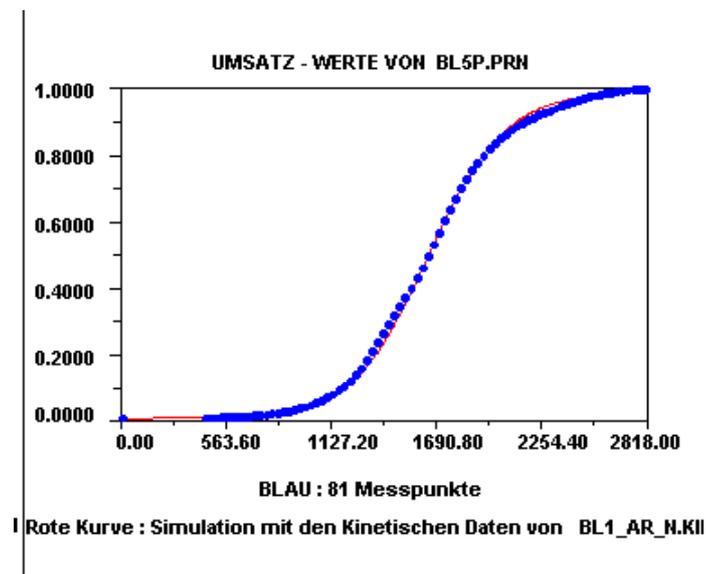


Abbildung 4-19: Auswertung mit dem Hugo-Programm, beispielhaft für Solvent Black.

Mit dem Auswerteprogramm von Netzsch gelingt eine Beschreibung aller Stoffe, jedoch wie aufgrund der Anlage des Programms zu erwarten mit komplexeren Kinetiken. So beschreibt sich die Zersetzung von Azodicarbonamid am besten mit einer einschrittigen Autokatalyse, die Zersetzung von Euparen mit Simultanreaktionen (autokatalytisch und n-ter Ordnung), die Zersetzung der anderen Stoffe mit Folgereaktionen (für Natriumperborat-Monohydrat zweischrittig, für die Farbstoffe sogar dreischrittig).

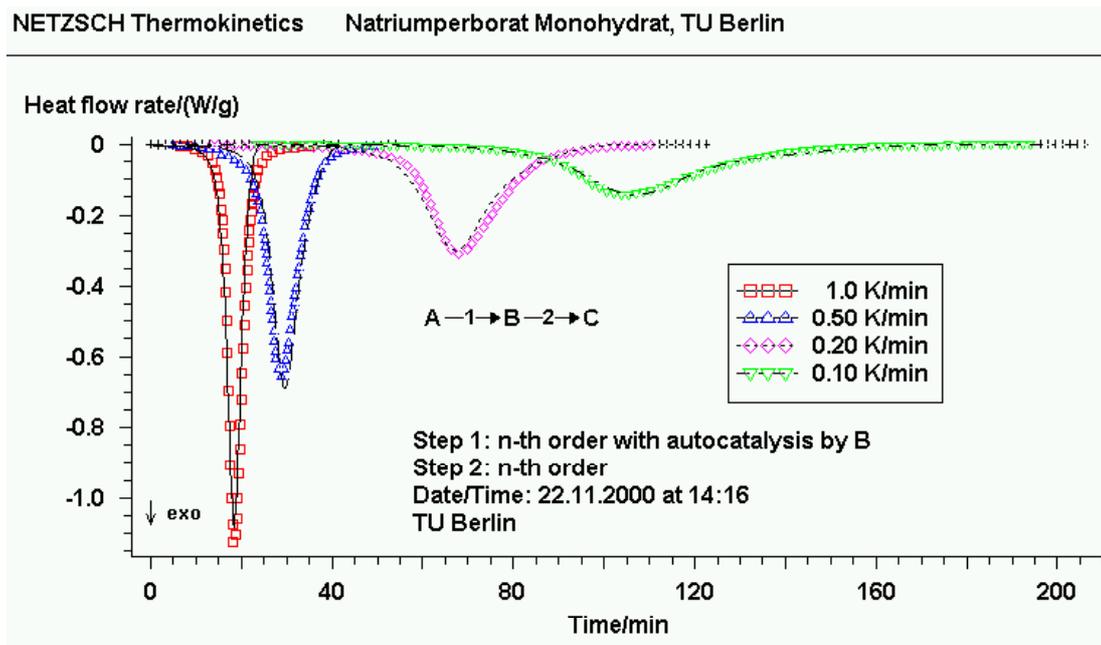


Abbildung 4-20: Beispiel für die Auswertung mit dem Netzsch-Programm.

Bei der Auswertung nach der Methode von Stoessel erhält man für alle Stoffe sinnvolle Auswertungen, wenn man für den ersten Reaktionsschritt den Anfangsbereich der TAM-Messungen und für den zweiten Reaktionsschritt die isothermen DTA-Messungen auswertet. Die Methode nach Dien ist nur für Azodicarbonamid, Euparen und Natriumperborat anwendbar und liefert konsistente Ergebnisse.

	Azodicarbon- amid	Euparen	Natriumper- Monohydrat	Solvent Yellow	Solvent Black
<b>Hugo</b>					
Reaktion	Nicht auswertbar	Temp.-abh.: autokatalytisch  Temp.-unabh.: autokatalytisch	Temp.-abh.: Arrhenius  Temp.-unabh.: autokatalytisch	Temp.-abh.: Arrhenius  Temp.-unabh.: autokatalytisch	Temp.-abh.: Arrhenius  Temp.-unabh.: autokatalytisch
E/R [K]	Nicht auswertbar	E1/R = 39995, E2/R = 2500, P = 241	21225 P = 969	14331 P = 49	16169 P = 0.88
<b>Stoessel/ Dien</b>					
E/R [K]	11730 23204	14840 12577	10257 13092	21015 31983	20009
<b>Netzsch</b>					
Reaktion	A → B  n-te Ordnung mit Autokata- lyse in B  n = 0.07	A → B ↳ B  n-te Ord. mit Autokat. in B; n-te Ord.  n <sub>1</sub> ~ 0 n <sub>2</sub> = 2.10	A → B → C  n-te Ord. mit Autokat. in B; n-te Ord.  n <sub>1</sub> = 0.96 n <sub>2</sub> = 0.79	A → B → C → D  n-te Ord. mit Autokat. in B; n-te Ord.; n-te Ord.  n <sub>1</sub> = 0.50, n <sub>2</sub> = 2.11, n <sub>3</sub> = 1.52	A → B → C → D  alle n-te Ord.  n <sub>1</sub> = 3.95 n <sub>2</sub> = 0.46 n <sub>3</sub> = 3.36
E/R [K]	22419	10695 27641	17343 20623	19094 16564 ~ 0	33460 6214 11377
<b>0. Ordnung:</b>					
E/R [K] aus isothermer DTA	26016	14069	20860	14664	25104
E/R [K] aus TAM	9704	11815	10860	13610	9697
E/R [K] aus ARC	17028	Keine Messung	33322	21258	23987
E/R [K] aus Warmlager- versuchen	Keine Messung	15734	26599	19351	15059

Tabelle 4-11: Thermokinetische Evaluation der Testsubstanzen.

Zum Vergleich wurde eine einfache Auswertung („Arrheniusplot“) der **isothermen Versuche** aus TAM und DTA unternommen, wobei eine Reaktion 0. Ordnung vorausgesetzt wird. Abweichend vom üblichen Vorgehen, Maximalwerte der Wärmeproduktion zu wählen, wurden für die TAM-Versuche Wärmeproduktionsraten für bestimmte erreichte Wärmemengen (0,5, 1, 2, 5 J/g etc.) gewählt. Die Veränderungen der Aktivierungsenergien im Anfangsbereich der Reaktion sind hierbei gering, wie Abb. 4-21 für das Beispiel Euparen zeigt. Es ist weiterhin zu sehen, dass die Regressionslinien für  $T \rightarrow \infty$  nicht für alle Substanzen konvergieren (Euparen und Solvent Black), was auf Simultanreaktionen hinweisen könnte, da der Häufigkeitsfaktor nicht mehr unabhängig vom Reaktionsverlauf ist.

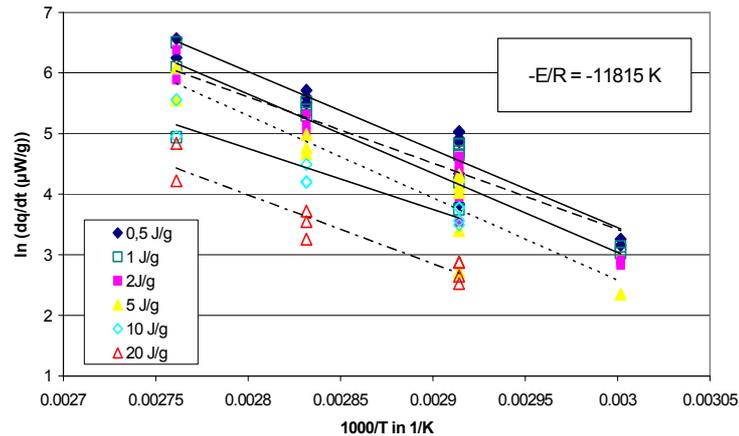


Abbildung 4-21: Quasi-Arrheniusplot zur Ermittlung scheinbarer Aktivierungstemperaturen aus TAM-Versuchen (Euparen).

Eine **scheinbare Aktivierungsenergie für eine Reaktion 0. Ordnung** erhält man auch aus ARC-Messungen, Warmlagerversuchen etc. Wie aus Abb. 4-22 ersichtlich wird, ist die Verteilung der Werte aus unterschiedlichen Tests für die Substanzen Natriumperborat-Monohydrat und Azodicarbonamid am breitesten, und es treten Aktivierungsenergien an der Grenze des physiko-chemisch Erklärbaren auf. Mit den Messungen im isothermen TAM bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erhält man durchgehend die niedrigsten Aktivierungsenergien, die sich am stärksten von denen aus ARC bzw. isothermer DTA ermittelten unterscheiden. Hier schlägt sich der Unterschied zwischen druckfesten Probenbehältern (ARC und DTA (Hochdrucktiegel)) und quasi-offenen Glasampullen mit Crimpdeckel und Teflondichtung (TAM) nieder, besonders deutlich für die Substanzen mit hoher Gasentwicklung (Natriumperborat-Monohydrat und Azodicarbonamid). Auch sind die bis zum Erreichen des Zersetzungsbeginn eingetragenen Wärmemengen nicht mehr wirklich vernachlässigbar. Die große Streuung bestätigt weiterhin die Annahme, dass die untersuchten Zersetzungen eben nicht einer einfachen Kinetik gehorchen, sondern mehrschrittig und/ oder autokatalytisch sind.

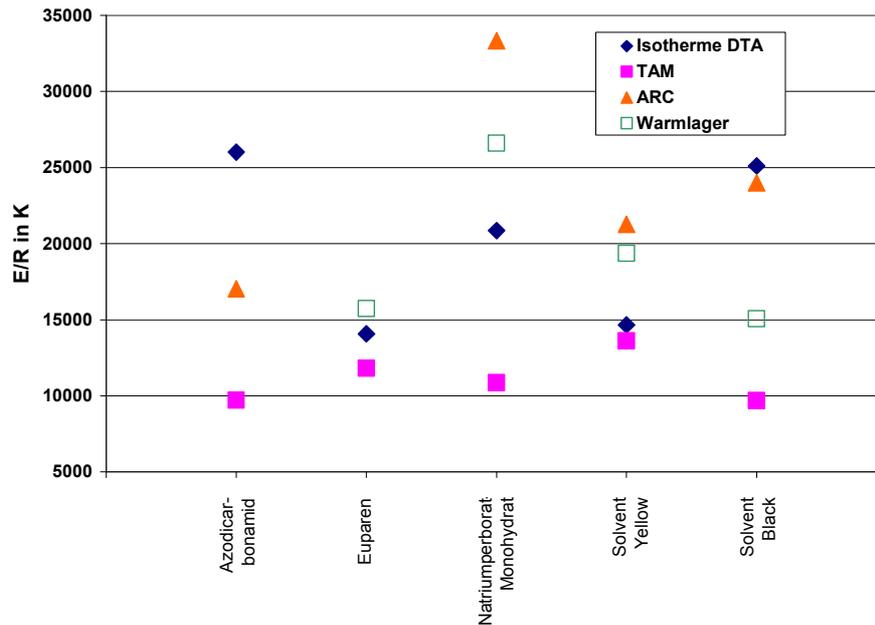


Abbildung 4-22: Vergleich der scheinbaren Aktivierungstemperaturen, ermittelt aus (Quasi-)Arrheniusdiagrammen aus unterschiedlichen Messmethoden.

In der **Literatur** finden sich nur für **Azodicarbonamid** verschiedene Hinweise auf die Zersetzungskinetik und sicherheitstechnisch relevante Daten, die mit den hier ermittelten Daten verglichen werden können. Für die anderen Stoffe ist kein Vergleich mit Literaturdaten möglich.

Die hier bestimmten Werte für die Zersetzungsenthalpie liegen bis auf einen Wert, der unter Argonatmosphäre ermittelt wurde, in guter Übereinstimmung mit den von Grewer ermittelten, die Aktivierungstemperaturen liegen bis auf die aus dem TAM erhaltenen Werte in dem in der Literatur zu findenden Bereich zwischen 15000 und 27000K (siehe Abb. 4 23).

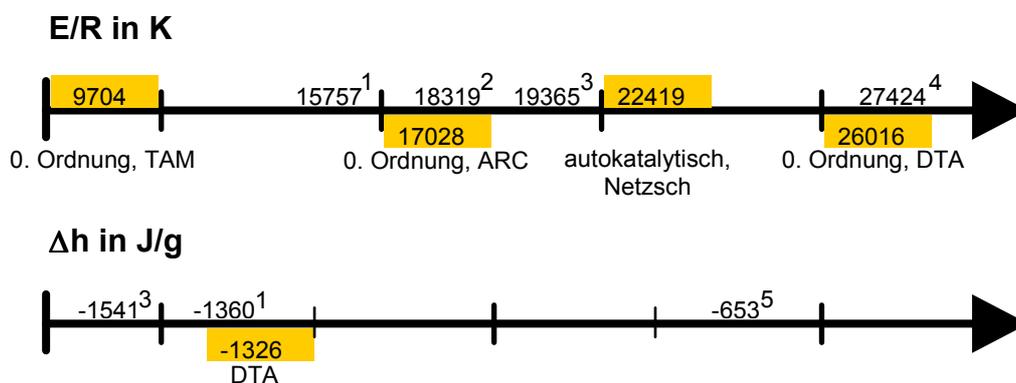


Abbildung 4-23: Vergleich der hier ermittelten (unterlegt) Aktivierungstemperaturen und Zersetzungsenthalpien von Azodicarbonamid mit Literaturdaten (nicht unterlegt, 1: [Grewer 1994]; 2: [Göllnitz 1999]; 3: [Yoshida, Wada, et al. 1995]; 4: [Prakash, Swann, et al. 1975]; 5: unter Argonatmosphäre [Yoshida, Wada, et al. 1995]).

#### 4.6 Schlussfolgerungen

Die aus Stoffauswahl und Versuchsreihen abzuleitenden Schlussfolgerungen sollen bereits hier zusammengefasst werden:

- Das Gebiet der selbstzersetzlichen Stoffe wurde abgesteckt, jedoch ist festzuhalten, dass die **Stoffauswahl** noch nicht auf einen für alle selbstzersetzlichen Stoffe repräsentativen Stoffpool führte. Die Datenbasis muss erweitert werden, was durch Vereinbarungen innerhalb des Kooperationsabkommens mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in naher Zukunft realisiert werden kann. In der BAM werden seit vielen Jahren reaktive Stoffe (z. B. selbstzersetzliche Stoffe und organische Peroxide) auf explosive Eigenschaften und thermische Stabilität, u. a. mittels DTA bzw. DSC, untersucht und nach den Gefahrgutvorschriften klassifiziert. Die in großer Zahl vorhandenen Untersuchungsergebnisse sollen in einer Datenbank erfasst und einer statistischen Auswertung zugänglich gemacht werden.
- Wenn in der temperaturprogrammierten **DTA** eine Peakverschiebung von mehr als 40K bei der Erhöhung der Heizrate um Faktor 10 beobachtet wird, kann man zwar von einer autokatalytischen Zersetzungsreaktion ausgehen. Eine geringere Peakverschiebung lässt das Ausschließen von autokatalytischen Reaktionen entgegen üblicher Praxis allerdings nicht zu und führt u. U. zu sicherheitstechnisch unerlaubtem Anwenden der 100K-Regel. Spitze Peaks, eine Wärmeexplosion in der DTA und autokatalytischer Zersetzungsmechanismus sind miteinander verknüpft.
- Das **TAM** stellt ein einfach zu handhabendes, zuverlässiges und hochsensitives Messgerät dar. Die Ergebnisse können mit bekannten Methoden ausgewertet werden, wobei für die kinetische Auswertung eine Berücksichtigung der Kurven i. d. R. bis zum Erreichen von 20 J/g, das entspricht einer Messdauer von durchschnittlich ca. 5 Tagen, ausreicht. Aus den erreichten End- bzw. Zwischenniveaus können keine verlässlichen Aussagen getroffen werden. Die Temperaturlimitierung für die Messungen im TAM (das Wasserbad limitiert die Messungen auf max. 90°C) stellte insofern ein Problem dar, dass sich für einige Substanzen die Messzeiten bzgl. dieser Endniveaus als sehr lang erwiesen. Hier wären Probemessungen in dem neuen Hochtemperatur-TAM wünschenswert. Mithilfe der TAM-Messungen gelingt zwar - wie in Kap. 5 gezeigt werden wird - die Ermittlung kinetischer Parameter, die eine bessere Voraussage von SADT ermöglichen als mit anderen thermoanalytischen Methoden, eine tatsächliche Mustererkennung für selbstzersetzliche Substanzen konnte jedoch nicht erfolgen.
- Ein relevanter Einfluss des **Behältermaterials** auf den Ablauf der Zersetzung konnte nicht festgestellt werden. Ein höherer **Füllgrad** in den Probenbehältern führt zu größeren Druck- und Temperaturmaxima. Dieser Effekt ist umso größer, je mehr die Behältergeometrie einer Kugel gleicht.
- Bei einer Auswertung der Ergebnisse verschiedener Methoden nach pseudo-0. Ordnung ergibt sich eine große Streuung der kinetischen Parameter, besonders deutlich für das als 4.1 klassifizierte Azodicarbonamid und Natriumperborat-Monohydrat mit einer kleinen SADT. Vergleicht man die Lage der maximalen Wärmeströme je Temperaturniveau in DTA und TAM, findet man für alle Substanzen außer diesen beiden ähnliche Steigungen. Dies kann als erster Hinweis auf **eine kinetische Besonderheit** selbstzersetzlicher Substanzen gedeutet werden. Mit dem Auswerteprogramm Thermokinetics von Netzsch gelingt eine gute Anpassung aller Zersetzungs Vorgänge aus temperaturprogrammierten Messungen, zumindestens im entscheidenden Anfangsbereich. Für die Auswertung der isothermen DTA- und TAM-Versuche ist die Methode nach Stoessel und gegebenenfalls die Methode der Wahl.

## 5 Modellierung selbstersetztlicher Substanzen

Mit Hilfe des aus der thermokinetischen Auswertung erhaltenen kinetischen Modells für selbstersetztliche Substanzen (Kap. 4.4.1) werden Berechnungen und Simulationen durchgeführt, die Werte für die TMR (Kap. 5.1.1) und die SADT liefern (Kap. 5.1.2), die mit experimentellen Daten verglichen werden. Außerdem wird durch Berechnungen und Simulationen der kinetische Parameterraum eingegrenzt, für den Stoffe mit autokatalytischem Zersetzungsmechanismus eine SADT von 75°C zeigen (Kap. 5.2).

Abschließend wird eine Übertragungsgleichung hergeleitet, die die Berechnung von SADT aus DTA-Onsettemperaturen ermöglicht (Kap. 5.3). Die Ergebnisse werden ebenfalls mit experimentellen Daten verglichen.

### 5.1 Voraussage von TMR und SADT mit dem thermokinetischen Modell

#### 5.1.1 Vergleich simulierter, berechneter und experimenteller TMR

Die Versuchsergebnisse wurden dazu genutzt, auf verschiedenen Wegen die TMR zu bestimmen und zu vergleichen. Ein Überblick über das Vorgehen gibt Tabelle 5-1:

Testmethode	Auswertung der Versuchsergebnisse nach/ mit	TMR ermittelt aus
Isothermes TAM	0. Ordnung	Berechnung TMR
Isotherme DTA	0. Ordnung	Berechnung TMR
Temperaturprogrammierte DTA	Netzsch	Simulation adiabat
Temperaturprogrammierte DTA	Hugo	Simulation adiabat
Adiabate Warmlagerung	direkt	Experimentelle Daten
ARC	direkt	Experimentelle Daten

Tabelle 5-1: Vorgehen zum Vergleich der TMR.

Die Berechnung der TMR erfolgt nach der in Kap. 2 vorgestellten Gleichung:

$$TMR = \frac{c_p \cdot T^2}{E/R \cdot \dot{q}_{\max}}$$

Wie aus dem Vergleich in der Abbildung 5-1 auf den folgenden Seiten zu erkennen ist, lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die aus isothermen DTA-Versuchen berechneten TMRs sind für alle Stoffe außer Solvent Black im Einklang mit den simulierten Werten, die aus temperaturprogrammierten DTA-Messungen ermittelt und nach 0. Ordnung ausgewertet wurden.
- Die aus dem TAM ermittelten TMR liefern für drei Stoffe eine deutlich bessere Voraussage für Bedingungen beim Lagern als die aus der DTA ermittelten. Die TMR werden allerdings immer noch zu kurz, also „zu sicher“ berechnet. Für Euparen trifft dies nicht zu, für Azodicarbonamid wurde kein Warmlagerversuch durchgeführt.
- Werden die temperaturprogrammierten DTA-Messungen mit dem Netzsch-Programm ausgewertet und wird anschließend adiabat simuliert, findet man gute

Übereinstimmung mit den ARC-Daten. Dies trifft besonders für Natriumperborat-Monohydrat zu. Allerdings ist zu beachten, dass die ARC-Messungen wie erwähnt nicht vollständig abgelaufen sind, sondern es kam in drei Fällen zur Explosion der Bomben.

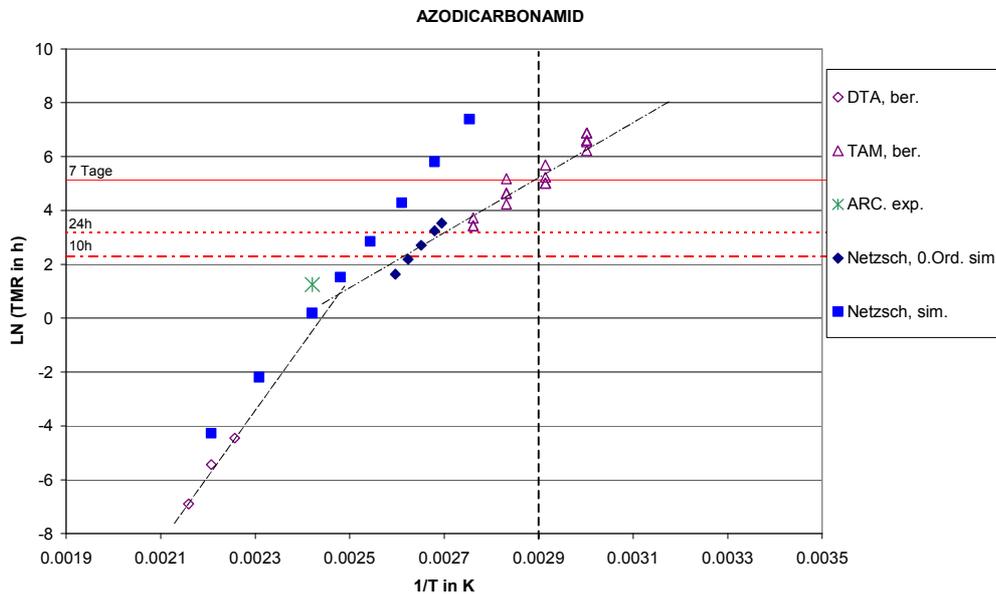


Abbildung 5-1a: Vergleich experimentell ermittelter, berechneter und simulierter TMR für Azodicarbonamid bei unterschiedlichen Temperaturen.<sup>14</sup>

Azodicarbonamid weist einen Knick in den angedeuteten Regressionsgeraden beim Übergang von hohen zu niedrigen Temperaturen auf, was auf die Autokatalyse bzw. auf zwei Schritte mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien verweist.

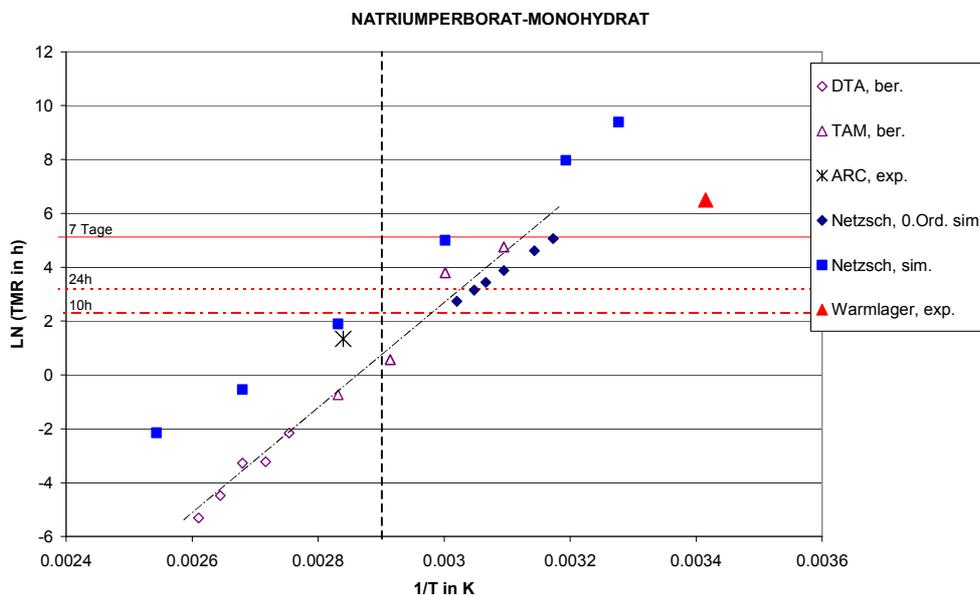


Abbildung 5-1b: Vergleich experimentell ermittelter, berechneter und simulierter TMR für Natriumperborat-Monohydrat bei unterschiedlichen Temperaturen.

<sup>14</sup> Linien dienen der Orientierung und sind keine echten Regressionsgeraden.

Für Natriumperborat-Monohydrat gelingt, wie schon in Kap. 4 gezeigt, eine gleich gute Voraussage aus TAM und DTA, da die Onsettemperaturen für die dynamische DTA mit knapp über 100°C nahe an den im TAM realisierten Temperaturniveaus liegt.

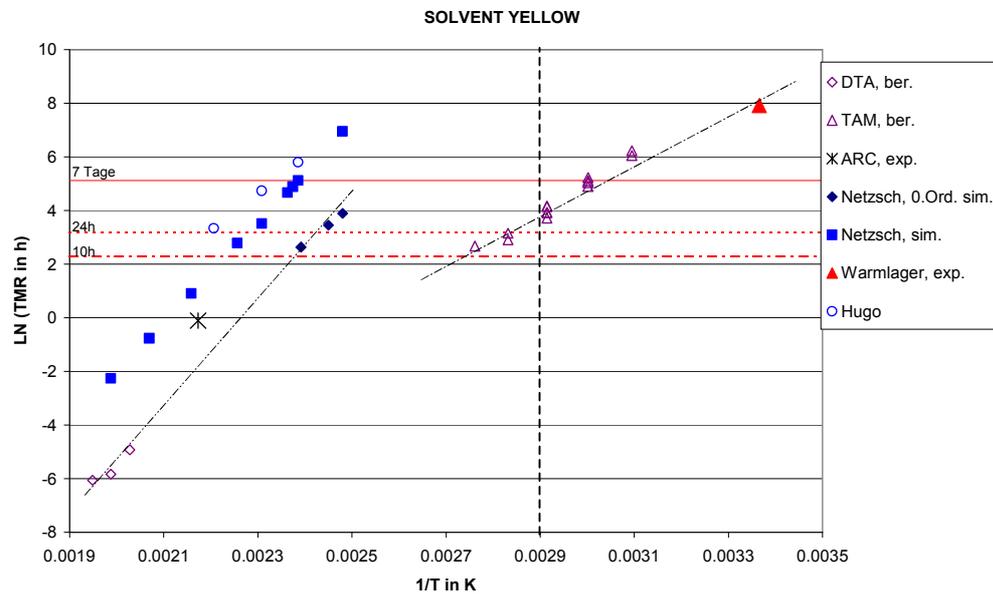


Abbildung 5-1c: Vergleich experimentell ermittelter, berechneter und simulierter TMR für Solvent Yellow bei unterschiedlichen Temperaturen.

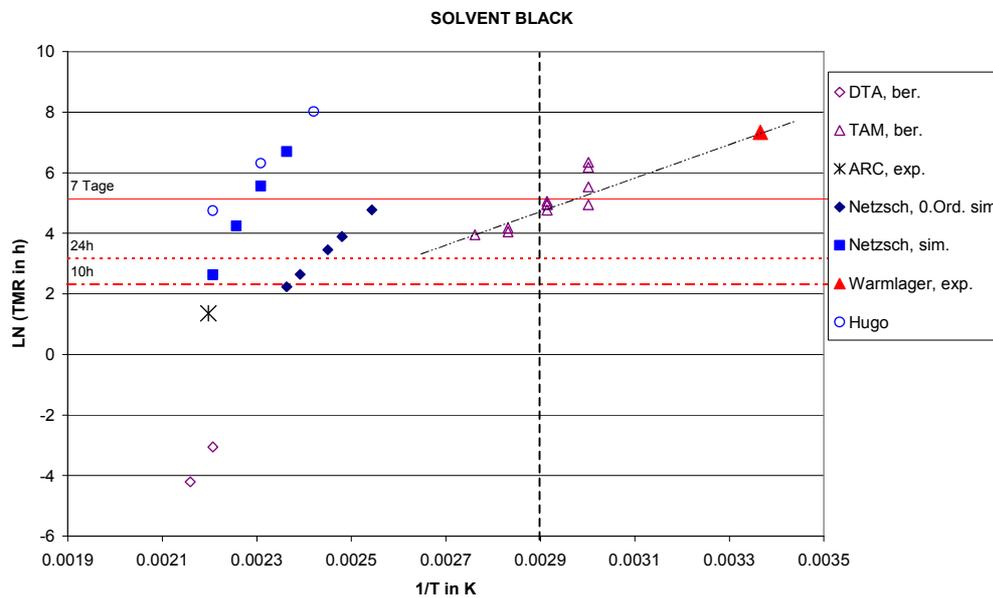


Abbildung 5-1d: Vergleich experimentell ermittelter, berechneter und simulierter TMR für Solvent Black bei unterschiedlichen Temperaturen.

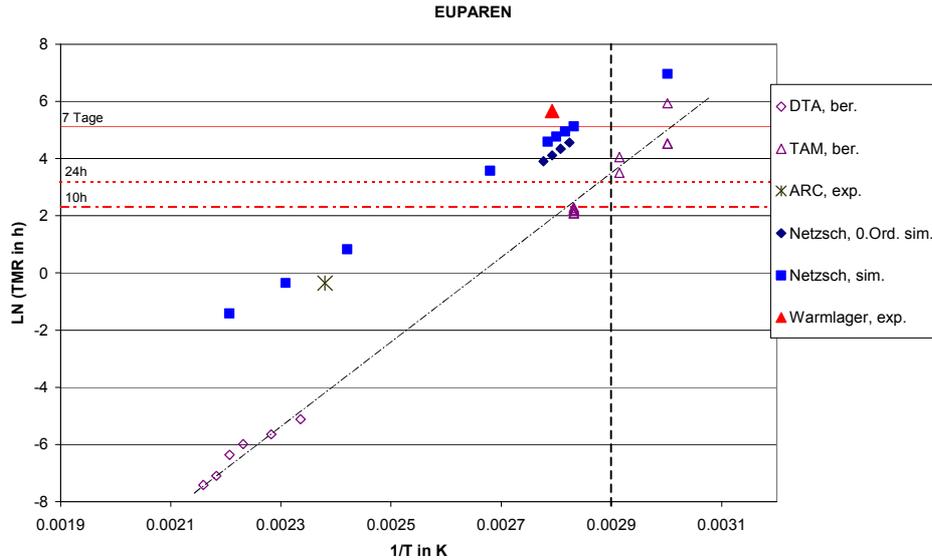


Abbildung 5-1e: Vergleich experimentell ermittelter, berechneter und simulierter TMR für Euparen bei unterschiedlichen Temperaturen.

### 5.1.2 Voraussage von sicheren Lagerbedingungen mit aus der Literatur bekannten Methoden

Nach dem Vorschlag von **Whitmore** kann die SADT aus isothermen Messungen vorausberechnet werden [Whitmore und Wilberforce 1993]. Dazu wird zunächst die TMR für jede Messtemperatur berechnet und über der reziproken Temperatur aufgetragen. Legt man nun eine bestimmte minimal zulässige TMR fest, z. B. 10 Stunden, und liest die entsprechende Temperatur ab, erhält man die sog. *Temperature of No Return* ( $T_{NR}$ ). Die SADT berechnet sich dann aus folgender Gleichung, und die ermittelten Werte finden sich in Tabelle 5-2.

$$SADT = T_{NR} - \frac{T_{NR}^2}{E/R}$$

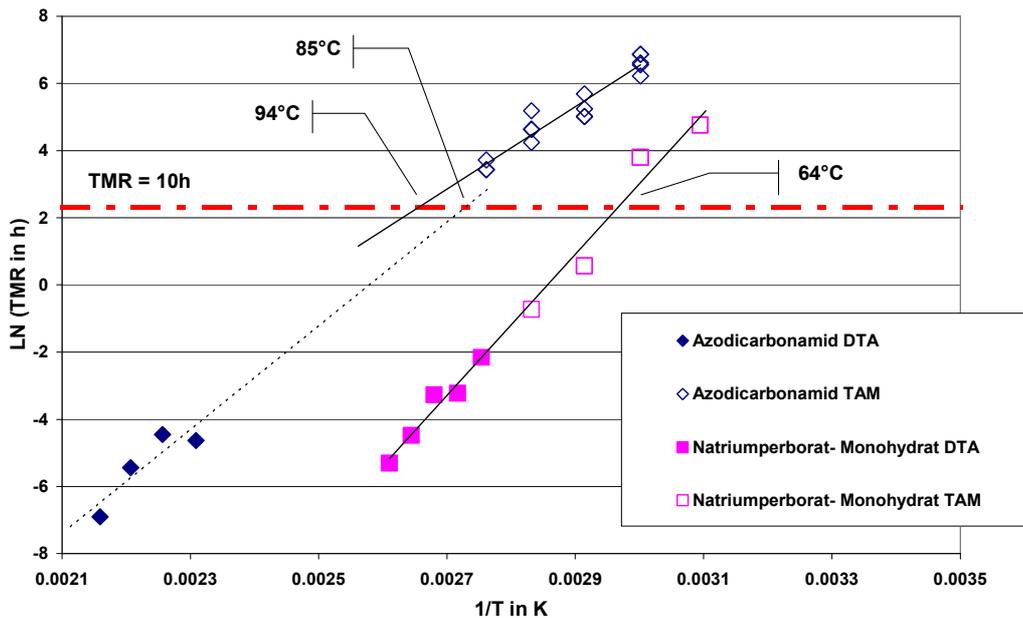


Abbildung 5-2: Vorgehen zur Berechnung der SADT nach Whitmore, beispielhaft für zwei Substanzen.

Eine weitere Methode, die SADT aus isothermen Messungen zu bestimmen hat **Kotoyori** [Kotoyori 1999] vorgestellt. Die Versuchstemperatur wird hierbei über der sog. Onset-Zeit (definiert als Ablösen von der Basislinie) aufgetragen. Die SADT bestimmt nun gerade die Temperatur, bei der die Selbsterwärmung der entsprechenden Substanz - nach welchem Mechanismus auch immer - nach sieben Tagen in eine Wärmeexplosion (bzw. eine Temperaturerhöhung über einen kritischen Wert) umschlägt. Diesen Punkt wird man für jedes Temperaturniveau finden, nur verlängert bzw. verkürzt sich die Zeit bis zum Eintreffen entsprechend. Deshalb kann man die aufgetragenen Geraden bis sieben Tage (SADT Kriterium) extrapolieren und die SADT dort direkt ablesen.

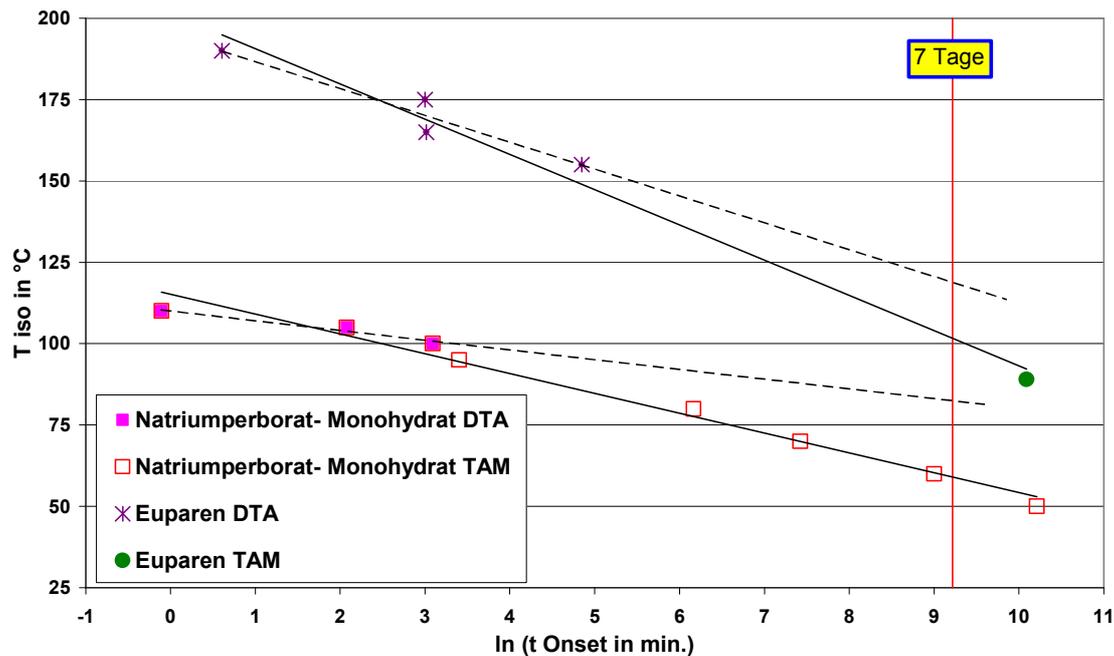


Abbildung 5-3: Vorgehen zur Berechnung der SADT nach Kotoyori, beispielhaft für zwei Substanzen.

Unzulänglichkeiten beider Berechnungsmethoden sind die großen Extrapolationsbereiche, die sich aus den Messmethoden ergeben. Betrachtet man beispielsweise eine DTA Messung so ergeben sich leicht um Hunderte Kelvin höhere Temperaturen, wodurch sich das Verhalten einer autokatalytischen Reaktion komplett ändern kann. Aus diesem Grund kam hier das TAM zum Einsatz. So konnten die Methoden auf Basis solcher Versuche angewendet werden, die in den erwarteten Temperaturbereichen für die SADT liegen.

Für die gezeigten Beispiele ergeben sich die in der folgenden Tabelle dargestellten Werte, verglichen mit Testergebnissen der Industriepartner. Es wird deutlich, dass die in der Literatur vorgestellten Methoden, angewendet mit Ergebnissen aus dem TAM, tatsächlich zu einer verbesserten Voraussage der SADT führen.

	Whitmore	Kotoyori	
	SADT für TMR = 10h (50kg) in °C	SADT via t Onset in °C	SADT aus SADT- Test UN H.4 in °C
Azodicarbonamid in DTA	80	134	115
Azodicarbonamid in TAM	80	kein Wiederablösen von der Basislinie beobachtet	
Natriumperborat- Monohydrat in DTA	59	82	Zwischen 60 und 75°C
Natriumperborat- Monohydrat in TAM	54	59	
Euparen in DTA	71	119	> 75
Euparen in TAM	79	102	

Tabelle 5-2: Vergleich verschieden berechneter SADT.

## 5.2 Bestimmung des Parameterraumes für autokatalytische Reaktionen mit einer SADT von 75°C

Neben dem experimentellen Vorgehen zum Erkennen und Charakterisieren von selbstzeretzlichen Substanzen soll auch eine theoretische Herangehensweise verfolgt werden. Ein allgemeiner Parameterraum, der für autokatalytische Reaktionen aufgespannt werden kann, wird hierzu auf Parameter für solche Reaktionen eingeschränkt, bei denen eine SADT von 75°C auftritt.

Zunächst wurde ein typischer Parameterraum für autokatalytische Reaktionen ausgewählt:

$$P(T_{\text{HAST}}=75^\circ\text{C}) = [0.1, 1, 10, 100]$$

$$E_0 = [40, 80, 120, 160, 200] \text{ kJ/mol bzw. } E_0/R = [4811, 9622, 14434, 19245, 24056] \text{ K}$$

$$E_1 = [40, 80, 120, 160, 200] \text{ kJ/mol bzw. } E_1/R = [4811, 9622, 14434, 19245, 24056] \text{ K}$$

$$\Delta T_{\text{ad.}} = [50, 100, 150, 300, 450] \text{ K}$$

Die dazugehörigen Häufigkeitsfaktoren sind nicht unabhängig von den Aktivierungsenergien bzw. -temperaturen und wurden wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben berechnet.

### 5.2.1 Ermittlung der Häufigkeitsfaktoren für autokatalytische Reaktionen

Die Häufigkeitsfaktoren können aus der Wärmebilanz des HAST ermittelt werden, der als adiabatischer Batchreaktor angenommen werden soll. Steinbach zeigte dies bereits für Reaktionen n-ter Ordnung [Klais und Steinbach 1997]. Die Wärmebilanz für den HAST als adiabatischer Batchreaktor lautet:

$$\frac{d(\rho \cdot c_p \cdot T)}{dt} = \dot{Q}_{\text{Chem.}} = r \cdot -\Delta^{\text{R}}H$$

Mit der Reaktionsgeschwindigkeit einer autokatalytischen Reaktion erster Ordnung

$$r = \underbrace{k_{\infty,0} \cdot \exp\left(\frac{-E_0}{R \cdot T}\right) \cdot c_{A,0}}_{r_0} \cdot (1-X) \cdot \left( 1 + \underbrace{P_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{-(E_1 - E_0)}{R \cdot T}\right)}_{P(T)} \cdot X \right),$$

der Annahme konstanter Dichte und Wärmekapazität,  $-v_a = 1$  und der adiabatischen Kopplungsgleichung ( $X = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}}$ ) folgt daraus dann:

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} \cdot k_{\infty,0} \cdot \exp\left(\frac{-E_0}{R \cdot T}\right) \cdot \left(1 - \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}}\right) \cdot \left(1 + P(T) \cdot \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}}\right)$$

Diese Gleichung kann nach Vorgabe von  $\Delta T_{ad}$ ,  $P_{00}$  bzw.  $P$ ,  $E_0$  und  $E_1$  numerisch integriert werden. Die Integrationsgrenzen sind einerseits

- $t_0 = 0$  bis  $t = t_{ind.}$  (wobei hier  $t_{ind.}$  wegen der Definition der SADT gerade gleich 7 Tage ist)

und andererseits

- $T_0 = T(t=0)$  bis  $T(t_{ind.})$ .

Laut Definition weist ein Stoff genau dann eine SADT von 75°C auf, wenn er im entsprechenden Test bei einer Ausgangstemperatur von 75°C nach sieben Tagen (= 10080 min) vollständig durchgegangen ist (maximaler Temperaturanstieg  $dT/dt$ ) oder sich mindestens um 6 K (auf 81°C) erwärmt hat. Um den größtmöglichen Parameterraum zu beschreiben, muss hier die zweite, weniger einschränkende, Bedingung gewählt werden. Weiterhin darf sich der Stoff bei einer Ausgangstemperatur von 70°C nach sieben Tagen nur um weniger als 6 K erwärmt haben, d. h. er darf 76°C nicht überschritten haben:

$$T_0 = 75^\circ\text{C} \Rightarrow T_{7\text{Tage}} \geq T_0 + 6\text{K} \text{ und gleichzeitig } T_0 = 70^\circ\text{C} \Rightarrow T_{7\text{Tage}} < T_0 + 6\text{K}.$$

Für die Integration gelten also folgende Temperaturgrenzen:

$T_0 = 75^\circ\text{C}$  bis  $T(t_{ind.}) = 81^\circ\text{C}$  für die minimal möglichen Häufigkeitsfaktoren und

$T_0 = 70^\circ\text{C}$  bis  $T(t_{ind.}) = 76^\circ\text{C}$  für die maximal möglichen Häufigkeitsfaktoren.

Die Gleichungen zur Bestimmung der jeweiligen Häufigkeitsfaktoren lautet schließlich:

$$k_{\infty,0(\min)} \cdot \int_0^{10080 \text{ min}} dt = \frac{1}{\Delta T_{ad}} \cdot \int_{75^\circ\text{C}}^{81^\circ\text{C}} \frac{\exp\left(\frac{E_0}{R \cdot T}\right)}{\left(1 - \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}}\right) \cdot \left(1 + P(T) \cdot \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}}\right)} dT$$

und

$$k_{\infty,0(\max)} \cdot \int_0^{10080 \text{ min}} dt = \frac{1}{\Delta T_{ad}} \cdot \int_{70^\circ\text{C}}^{76^\circ\text{C}} \frac{\exp\left(\frac{E_0}{R \cdot T}\right)}{\left(1 - \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}}\right) \cdot \left(1 + P(T) \cdot \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}}\right)} dT$$

Die Berechnung der Integrale erfolgte in Mathcad, danach kann eine Überprüfung der Ausgangsbedingungen (z. B.  $T_0 = 70^\circ\text{C} \Rightarrow T(7 \text{ Tage}) = 76^\circ\text{C}$ ) z. B. mit dem Programm Qsim vorgenommen werden.

## 5.2.2 Bestimmung der SADT 75-Grenzkurven

Aufgrund der Vielzahl an Parametern ist es schwierig, den Raum übersichtlich darzustellen. Deshalb soll sich die Beschreibung an den Werten des ersten Reaktionsschrittes orientieren, da die Anfangsphase der Zersetzungsreaktion für eine sicherheitstechnische Betrachtung am interessantesten ist:

Der Parameterraum wird umso kleiner, je höher die adiabatische Temperaturerhöhung ist und er verschiebt sich dabei bei konstanter Aktivierungsenergie des ersten Reaktionsschrittes zu kleineren Werten für die Häufigkeitsfaktoren, siehe Abb. 5-4 auf der nächsten Seite (beispielhaft für  $P = 0.1$ ). Für größere Autokatalysefaktoren  $P$  verhält sich der Parameterraum analog, verschiebt sich allerdings bei zunehmenden  $P$  zu immer kleineren Werten für die Häufigkeitsfaktoren, siehe Abb. 5-5. Die Aktivierungsenergie des zweiten Reaktionsschrittes bekommt erst ab  $P = 10$  einen Einfluss, und dieser ist für große adiabatische Temperaturerhöhungen stärker als für kleine, siehe Abb. 5-6. Hält man alle anderen Eingangsparameter konstant, führt eine Erhöhung der Aktivierungsenergie des zweiten Reaktionsschrittes zu sinkenden Werten für die Stoßfaktoren. Soll der größtmögliche gültige Parameterraum aufgespannt werden, so muss  $E_0$  also für die obere Grenze mit der kleinsten Aktivierungsenergie des zweiten Schrittes kombiniert werden ( $E_1 = 40 \text{ kJ/mol}$ ), und für die untere Grenze mit der größten ( $E_1 = 200 \text{ kJ/mol}$ ).

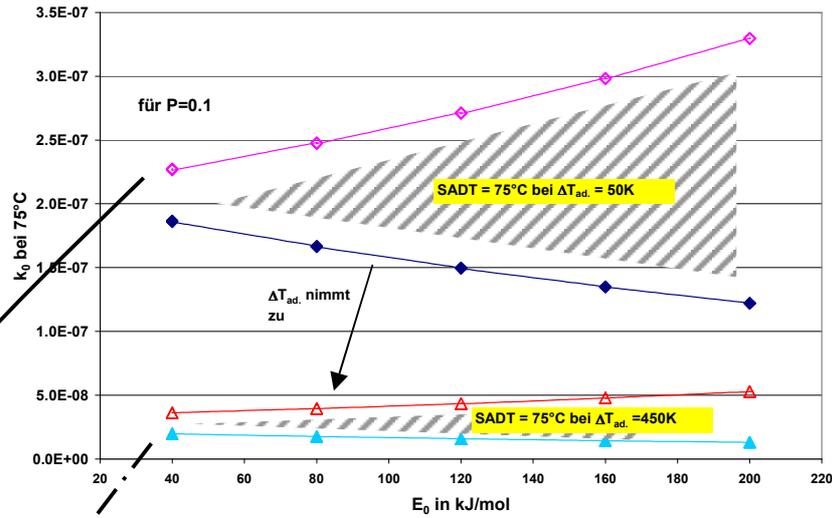


Abbildung 5-4: Beispiele für den Parameterraum autokatalytischer Reaktionen mit einer SADT=75°.

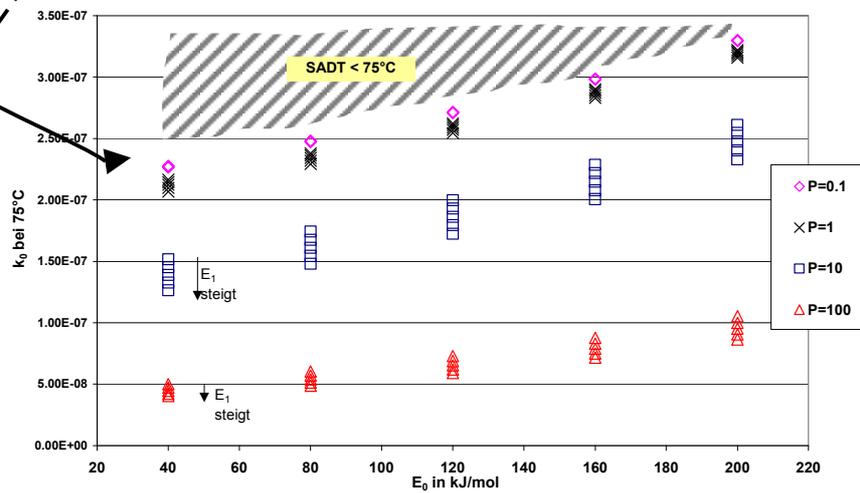


Abbildung 5-5: Beispiele für die Verschiebung der maximalen Parameterraumbegrenzung mit steigendem Autokatalysegrad (für  $\Delta T = 50$  K).

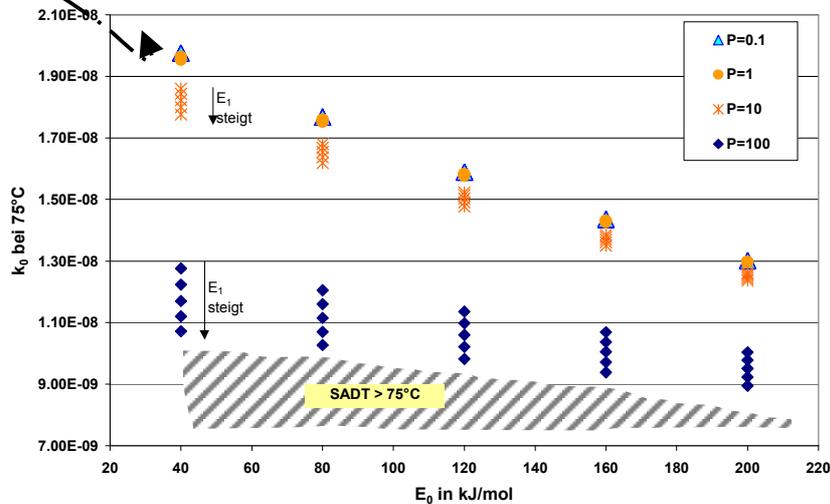


Abbildung 5-6: Beispiele für die Verschiebung der minimalen Parameterraumbegrenzung mit steigendem Autokatalysegrad (für  $\Delta T = 450$  K).

### 5.3 Herleitung einer Übertragungsgleichung von DTA-Onset-Temperaturen auf sichere Lage temperaturen

Ergänzend zu den bisher vorgestellten Methoden zur Vorausberechnung der SADT wäre eine Abschätzung aus einer einfachen und schnellen Screeningmethode wie der temperaturprogrammierten DTA wünschenswert. Deshalb wird im folgenden eine Übertragungsgleichung von Ergebnissen aus der DTA auf eine Testmethode zur Ermittlung der SADT hergeleitet.

Nach dem Orange Book ist der Heat Accumulation Storage Test (HAST) eine dieser Testmethoden. Es handelt sich in der Regel um einen Dewar von mindestens 500ml in einer temperierten Testkammer, der mit 400ml Probe bestückt wird. Der Probenbehälter wird so ausgewählt, dass er möglichst die gleiche Wärmeverlustrate besitzt wie die Originaltransportverpackung (80 bis 100 mW/(kg K) repräsentieren i. d. R. eine 50 kg Verpackung). Die Probe wird auf die Testtemperatur gebracht und dort sieben Tage lang gehalten bzw. solange, bis die Proben temperatur die Anfangstemperatur um 6K übersteigt. Für eine selbstzersetzliche Substanz muss überprüft werden, ob die SADT = 75°C ist oder etwa geringer ausfällt.

Zur Herleitung der Übertragungsgleichung soll auf die in Kap. 2 erläuterte Wärmeexplosionstheorie zur allgemeinen Beschreibung der Zersetzung zurückgegriffen werden. Betrachtet man nur den Beginn der Zersetzung, soll trotz des Vorliegens von Feststoffen die Theorie von Semenov angewendet werden, da sich ein Temperaturgradient in der Probe noch nicht vollständig ausbilden konnte. Zusätzlich zur Gleichheit der zu- und abgeführten Wärmeströme gilt also, dass zum Zeitpunkt des erstmaligen Durchgehens der Temperaturgradient der Wärmeproduktionsrate größer ist als der der Wärmeverlustrate, sprich die Kurven für die Reaktionswärme und die Kühlleistung im Semenov'schen  $dQ/dt$ - T- Diagramm (Abb. 2-9) gerade einen Berührungspunkt aufweisen. Für Reaktionen 1. Ordnung ist es Klais und Steinbach [Klais und Steinbach 1997] bereits gelungen, daraus eine Übertragungsgleichung für die Vorausberechnung von SADT aus DTA- Onset-temperaturen (oder auch umgekehrt) abzuleiten.

Bei Voraussetzung der Semenov'schen Randbedingungen sowohl für HAST als auch für DTA gilt nämlich:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{Kühl.}} = \dot{Q}_{\text{Chem.}} &\Rightarrow U \cdot A \cdot (T - T_K) = V_R \cdot (-\Delta^R H) \cdot c_{A,0} \cdot \frac{dX}{dt} \\ \frac{d\dot{Q}_{\text{Kühl.}}}{dT} = \frac{d\dot{Q}_{\text{Chem.}}}{dT} &\Rightarrow U \cdot A = \frac{d\left(V_R \cdot (-\Delta^R H) \cdot c_{A,0} \cdot \frac{dX}{dt}\right)}{dT} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 1a und b})$$

$T_K$  steht hier für die Temperatur der Kühlung bzw. der Umgebung. Formuliert man die erste Beziehung für HAST und DTA aus, erhält man:

$$\begin{aligned} U_{\text{HAST}} \cdot A_{\text{HAST}} \cdot (T_{\text{HAST}} - T_K) &= \Delta T_{\text{ad}} \cdot m_{\text{HAST}} \cdot c_p \cdot \frac{r_0(T_{\text{HAST}}) \cdot \Phi(X)}{c_{A,0}} \\ \text{und } U_{\text{DTA}} \cdot A_{\text{DTA}} \cdot (T_{\text{DTA}} - T_K) &= \Delta T_{\text{ad}} \cdot m_{\text{DTA}} \cdot c_p \cdot \frac{r_0(T_{\text{DTA}}) \cdot \Phi(X)}{c_{A,0}} \\ \Rightarrow \frac{r_0(T_{\text{DTA}}) \cdot m_{\text{DTA}} \cdot U_{\text{HAST}} \cdot A_{\text{HAST}} \cdot (T_{\text{HAST}} - T_K)}{r_0(T_{\text{HAST}}) \cdot m_{\text{HAST}} \cdot U_{\text{DTA}} \cdot A_{\text{DTA}} \cdot (T_{\text{DTA}} - T_K)} &= 1 \end{aligned} \quad (\text{Gl.2})$$

Zur weiteren Berechnung werden nun folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- Reaktionsvolumen und Reaktionsenthalpie sind unabhängig von der Temperatur
- die Wärmedurchgangskoeffizienten für HAST und DTA sind gleich

- das Verhältnis der Wärmeaustauschflächen  $A$  lautet nach Annahme eines konstanten Schlankheitsgrades für die Messzellen ( $h/d = 2$ ) folgendermaßen:

$$\frac{A_{\text{DTA}}}{A_{\text{HAST}}} = \frac{m_{\text{DTA}}}{m_{\text{HAST}}} \cdot \left( \frac{m_{\text{HAST}}}{m_{\text{DTA}}} \right)^{1/3} \quad (\text{Gl. 3})$$

Durch Kombination der Gleichungen aus der Wärmeexplosionstheorie (Gl. 1a und b) und unter Beachtung der oben gemachten Annahmen (u. a. Gl. 3) kommt man dann zu der Übertragungsformel:

$$\left( \frac{m_{\text{DTA}}}{m_{\text{HAST}}} \right)^{1/3} \cdot \frac{(T_{\text{HAST}} - T_{\text{K}}) \cdot r_0(T_{\text{DTA}})}{(T_{\text{DTA}} - T_{\text{K}}) \cdot r_0(T_{\text{HAST}})} = 1 \quad \text{mit} \quad T_i - T_{\text{K}} = \frac{dX/dt}{\frac{d}{dT} \left( \frac{dX}{dt} \right)} \quad (\text{Gl. 4})$$

(Index  $i = \text{HAST, DTA}$ )

Da die o. g. Voraussetzungen ebensogut für autokatalytische Reaktionen herangezogen werden können, ist dies zugleich eine allgemeine Übertragungsformel für Reaktionen  $n$ -ter und autokatalytischer Ordnung.

Die jeweilige Reaktionskinetik bestimmt das Aussehen des Terms für die Temperaturdifferenz  $T_i - T_{\text{K}}$  und damit die endgültige Form dieser Gleichung. Für Reaktionen  $n$ -ter Ordnung, bei denen die dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit direkt nur vom dimensionslosen Umsatz, nicht aber von der Temperatur abhängt, gilt:

$$r = r_0(T) \cdot \Phi(X), \Phi = (1 - X)^n.$$

Nimmt man nun an, dass am Onset noch kein Umsatz vorhanden ist ( $X = 0$ )<sup>15</sup>, geht  $\Phi \rightarrow 1$ . Damit wird  $\frac{d\Phi}{dT} = 0$ . Die Temperaturdifferenz aus Gl. 4 lautet dann:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left( \frac{dX}{dt} \right) &= \frac{dr_0}{dT} \cdot \Phi + \frac{d\Phi}{dT} \cdot r_0 = r_0 \cdot \frac{E}{R \cdot T^2} \cdot \Phi \\ \Rightarrow T_i - T_{\text{K}} &= \frac{r_0 \cdot \Phi}{r_0 \cdot \frac{E}{R \cdot T_i^2} \cdot \Phi} = \frac{R \cdot T_i^2}{E} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 5})$$

Die Übertragungsgleichung für Reaktionen  $n$ -ter Ordnung lautet also:

$$\left( \frac{m_{\text{DTA}}}{m_{\text{HAST}}} \right)^{1/3} \cdot \frac{T_{\text{HAST}}^2}{T_{\text{DTA}}^2} \cdot \exp \left( \frac{E}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{\text{HAST}}} - \frac{1}{T_{\text{DTA}}} \right) \right) = 1 \quad (\text{Gl. 6})$$

Klais und Steinbach schlagen ergänzend einen Korrelationsfaktor vor, der die Vorhersageergebnisse durch pauschale Kompensation von getroffenen – teilweise starken – Vereinfachungen verbessert. Zur Verdeutlichung soll hier ein Vergleich von berechneten und simulierten DTA-Onsettemperaturen für Stoffe, die eine SADT von 75°C aufweisen, wiedergegeben werden.

<sup>15</sup> Siehe auch Zusatzbemerkung im Anhang.

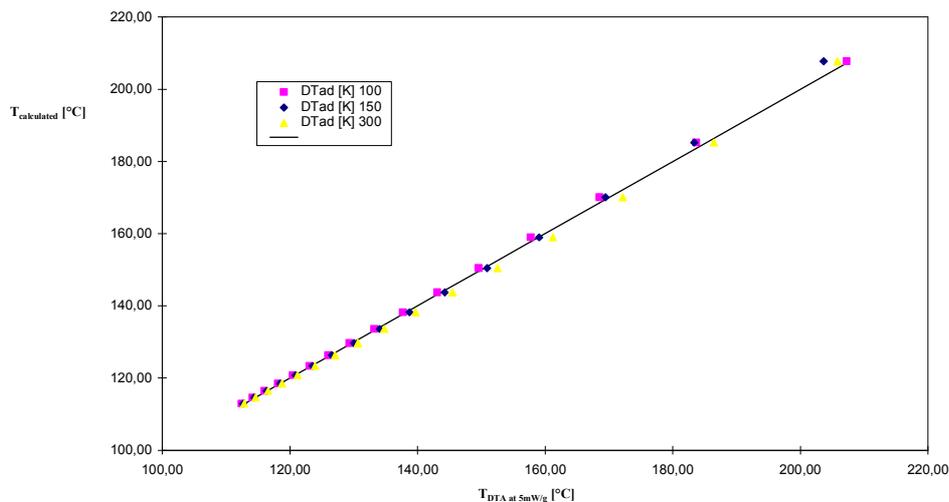


Abbildung 5-7: Vergleich vorausberechneter und simulierter DTA-Onsets für Reaktionen 1. Ordnung, die eine SADT von 75°C haben (mit Korrekturfaktor).

Bei der Berechnung der in der allgemeinen Übertragungsgleichung (Gl. 4) zu ersetzenden Temperaturdifferenz stößt man für autokatalytische Reaktionen auf die Schwierigkeit, dass die dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein vom Umsatz, sondern (über den Autokatalysefaktor P) auch von der Temperatur abhängt:

$$r = r_0(T) \cdot \underbrace{(1-X) \cdot (1+P(T) \cdot X)}_{\Phi(X,T)} \quad \text{mit } P(T) = \frac{k_{1\infty}}{k_{0\infty}} \cdot \exp\left(\frac{-(E_1 - E_0)}{R \cdot T}\right)$$

Die exakte Berechnung der Temperaturdifferenz führt dann zu folgendem Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left( \frac{dX}{dt} \right) &= \frac{dr_0}{dT} \cdot \Phi(X,T) + \frac{d\Phi(X,T)}{dT} \cdot r_0 \\ &= r_0 \cdot (1-X) \cdot (1+P(T) \cdot X) \cdot \underbrace{\left( \frac{E_0}{R \cdot T^2} - \frac{dX}{dT} \cdot \frac{1}{(1-X)} + \frac{P(T)}{(1+P(T) \cdot X)} \cdot \left( \frac{E_1 - E_0}{R \cdot T^2} \cdot X + \frac{dX}{dT} \right) \right)}_{\text{Faktor}} \end{aligned}$$

und damit zu

$$T_i - T_K = \frac{\frac{dX}{dt}}{\frac{d}{dT} \left( \frac{dX}{dt} \right)} = \frac{r_0 \cdot (1-X) \cdot (1+P(T_i))}{r_0 \cdot (1-X) \cdot (1+P(T_i)) \cdot \text{Faktor}_i} = \frac{1}{\text{Faktor}_i}$$

Ersetzt man nun dX/dT in dem jeweiligen „Faktor“

- für den HAST (da adiabatisch angenommen) durch  $1/\Delta T_{ad}$ .
- und für die DTA (mit den entsprechenden Werten für P und X) durch

$$\left. \frac{dX}{dT} \right|_{DTA} = \left( \Delta T_{ad.} + \frac{HR \cdot c_{A,0}}{-v_A \cdot r} \right)^{-1} = \left( \Delta T_{ad.} + \frac{HR \cdot c_{A,0} \cdot \exp\left(\frac{E_0}{R \cdot T_{DTA}}\right)}{-v_A \cdot k_\infty \cdot (1-X) \cdot \underbrace{\left(1 + P_\infty \cdot \exp\left(\frac{-(E_1 - E_0)}{R \cdot T_{DTA}}\right) \cdot X\right)}_{P(T)}} \right)^{-1},$$

wobei HR die Heizrate ist,

lautet die Übertragungsgleichung für autokatalytische Reaktionen:

$$1 = \left( \frac{m_{DTA}}{m_{HAST}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{r_0(T_{DTA})}{r_0(T_{HAST})} \cdot \frac{(1 + P(T_{HAST}) \cdot X_{HAST}) \cdot \left( \frac{E_0 + P(T_{DTA}) \cdot E_1 \cdot X_{DTA}}{R \cdot T_{DTA}^2} + \frac{P(T_{DTA}) \cdot (1 - 2 \cdot X_{DTA}) - 1}{(1 - X_{DTA}) \cdot \left[ \Delta T_{ad.} + \frac{HR \cdot c_{A,0}}{-v_A \cdot r_0(T_{DTA}) \cdot \Phi(X_{DTA}, T_{DTA})} \right]} \right)}{(1 + P(T_{DTA}) \cdot X_{DTA}) \cdot \left( \frac{E_0 + P(T_{HAST}) \cdot E_1 \cdot X_{HAST}}{R \cdot T_{HAST}^2} + \frac{P(T_{HAST}) \cdot (1 - 2 \cdot X_{HAST}) - 1}{(1 - X) \cdot \Delta T_{ad.}} \right)}$$

mit  $\frac{r_0(T_{DTA})}{r_0(T_{HAST})} = \exp\left(\frac{E_0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{HAST}} - \frac{1}{T_{DTA}}\right)\right)$

(Gl. 7)

Nimmt man für den HAST und die DTA an, dass am Onsetpunkt noch kein Umsatz erfolgt ist ( $X=0$ ), und setzt der Einfachheit halber  $c_{A,0} = 1 \text{ mol/l}$  und  $-v_A = 1$ , dann erhält man die folgende Übertragungsformel:

$$\left( \frac{m_{DTA}}{m_{HAST}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \exp\left(\frac{E_0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{HAST}} - \frac{1}{T_{DTA}}\right)\right) \cdot \frac{\frac{E_0}{R \cdot T_{DTA}^2} + \frac{P(T_{DTA}) - 1}{\Delta T_{ad.} + \frac{HR}{r_0(T_{DTA})}}}{\frac{E_0}{R \cdot T_{HAST}^2} + \frac{P(T_{HAST}) - 1}{\Delta T_{ad.}}} = 1$$

(Gl. 8)

Hieraus kann nun mit Vorgaben für das Verhältnis der eingesetzten Probenmassen, DTA-Onsettemperatur bei einer bestimmten Heizrate,  $\Delta T_{ad.}$ , sowie der kinetischen Parameter per Zielwertsuche die SADT ( $T_{HAST}$ ) abgeschätzt werden. Ein umgekehrtes Vorgehen ist ebenso möglich.

### 5.3.1 Diskussion von Vereinfachungen und Sensitivitätsbetrachtung

Bevor die Ergebnisse gezeigt werden, soll noch auf einige der getroffenen Vereinfachungen genauer eingegangen werden.

- Bei autokatalytischen Reaktionen ist die Annahme von zu vernachlässigendem Umsatz am Onset nicht grundsätzlich gerechtfertigt. Je sensitiver die Messmethode, umso eher trifft die Annahme jedoch zu. Für die Testsubstanzen ist der Umsatz am Onset tatsächlich kleiner als 1% und damit vernachlässigbar.
- Bei der Vereinfachung von Gl. 7 zu Gl. 8 wird außerdem die Anfangskonzentration mit 1 mol/l angenommen. Hier ist zu beachten, dass eine größere Anfangskonzentration bei sonst konstanten Einsatzgrößen zu einer niedrigeren SADT führen würde. Dieser Einfluss ist besonders groß für kleine Aktivierungsenergien des ersten Reaktionsschrittes und große Differenzen in den Aktivierungsenergien. Für  $E_0 > 100$  kJ/mol wird er vernachlässigbar klein (< 2%), was auf alle untersuchten Substanzen zutrifft. Außerdem wird die Änderung in der SADT umso größer, je größer die entsprechende Onsettemperatur ist. In Abb. 5-8 werden Wertebeispiele für die Änderung auf  $c_{A,0} = 15$  mol/l gezeigt, da für die untersuchten Substanzen aufgrund ihrer Stoffdaten davon ausgegangen werden kann, dass die Ausgangskonzentration unter diesem Wert liegt. Der ebenfalls mit 1 angenommene stöchiometrische Faktor ist in der Realität erfahrungsgemäß eher größer als 1, somit ist zu vermuten, dass er den Einfluss einer von 1 verschiedenen Anfangskonzentration wieder abschwächt.

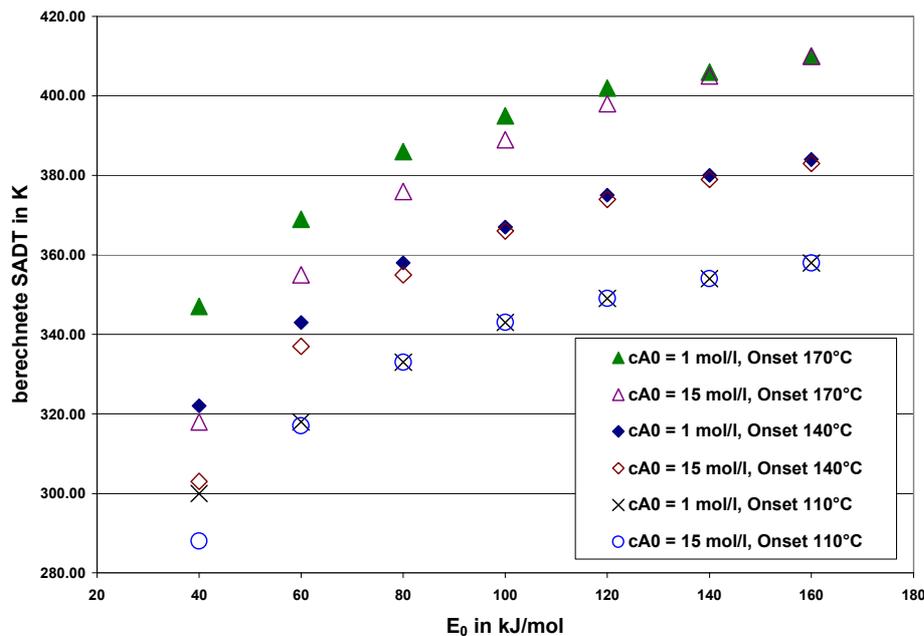


Abbildung 5-8: Einfluss von  $c_{A,0}$  auf die berechnete SADT, beispielhaft für  $P = 5$ ,  $\Delta T_{ad} = 150$ K,  $HR = 5$  K/min.

- Abschließend soll die Sensitivität der vereinfachten Übertragungsgleichung (Gl. 8) auf fehlerbehaftete Eingangsgrößen mit Hilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung betrachtet werden. Der relative Gesamtfehler in der berechneten SADT wird umso kleiner, je größer  $\Delta T_{ad}$ ,  $P$ ,  $E_0$  bzw. die Differenz der Aktivierungsenergien beider Reaktionsschritte werden. Für den Bereich der untersuchten Substanzen würde der Fehler damit unter 2% liegen (siehe Abb. 5-9). Vergleicht man die Anteile am Gesamtfehler, so wirken sich Fehler in der adiabatischen Temperaturerhöhung und in  $P$  besonders stark aus, wie aus Abb. 5-10 deutlich wird.

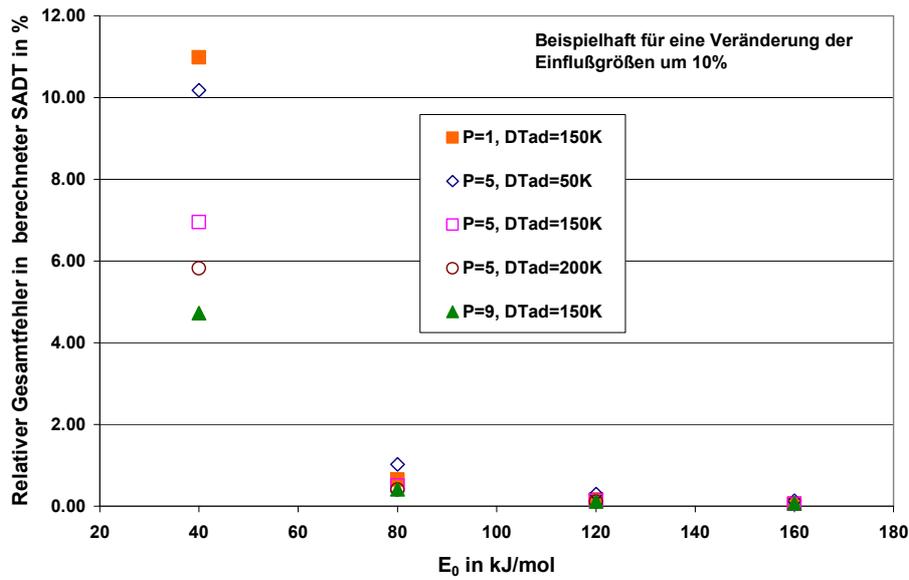


Abbildung 5-9: Relativer Gesamtfehler in der berechneten SADT bei Veränderung der Einflussgrößen um 10%. Für ausgewählte Wertepaare und HR = 5 K/min,  $E_1 = 40$  kJ/mol.

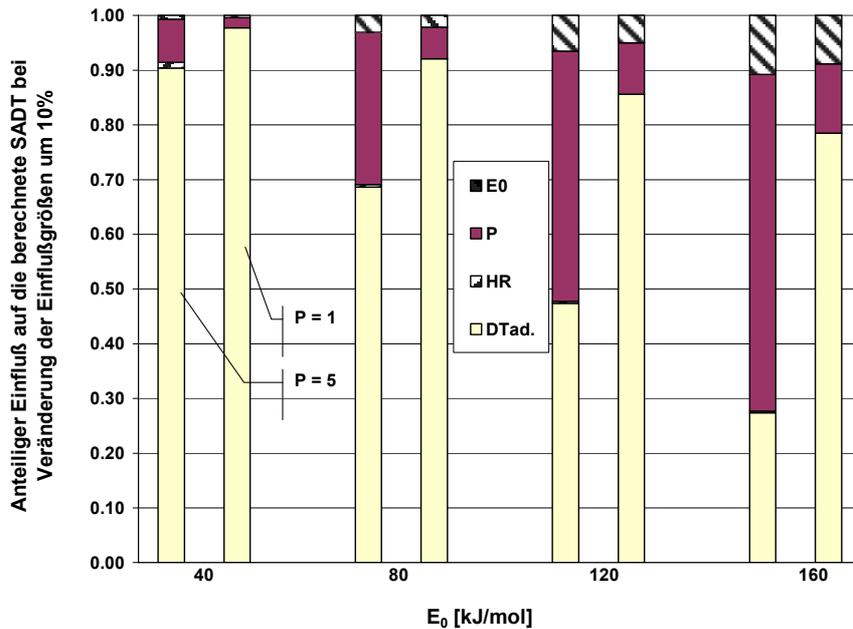


Abbildung 5-10: Fehlerfortpflanzung in die Übertragungsgleichung, beispielhaft für eine Störung der Einflussgrößen um 10%,  $\Delta T_{ad} = 150K$ ,  $P = 1$  bzw. 5.

Der Vergleich der berechneten mit simulierten Temperaturen zeigt bereits mit den getroffenen Vereinfachungen, durch die teilweise gut bekannte Phänomene des Wärmetransports vernachlässigt werden, eine gute Übereinstimmung, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

### 5.3.2 Verifizierung der Übertragungsgleichung anhand von simulierten und experimentellen Daten

Um die Gültigkeit der Übertragungsgleichung zu überprüfen, wurden DTA-Versuche simuliert und die Onset-Temperaturen ermittelt, die mit den aus der Gleichung berechneten verglichen werden können. Hierzu wurde das Programm Qsim verwendet. Für  $P = 5$  und  $\Delta T_{ad.} = 150K$  galten z. B. folgende Vorgaben:

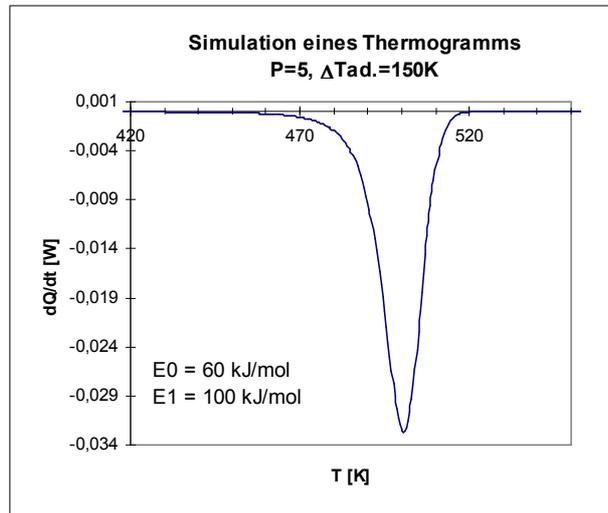
$$T_0 = 75^\circ C$$

$$C_{A,0} = 1 \text{ mol/l}$$

$$V = 2 \times 10^{-5} \text{ l}$$

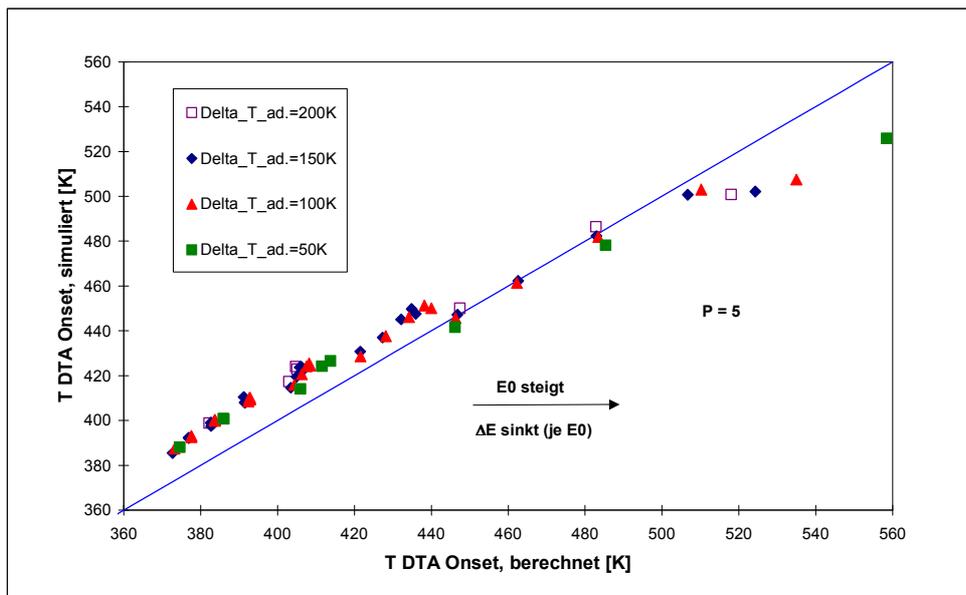
$$\text{Heizrate } 5 \text{ K/min}$$

$$\Delta^R H = 300\,000 \text{ J/mol}$$



Die DTA-Onset-Temperatur wurde als diejenige Temperatur definiert, bei der die Wärmeleistung erstmals 0.0001 W beträgt ( $\cong 5 \text{ W/kg}$  bei 20 mg Probengröße).

Der Vergleich der simulierten mit den berechneten DTA-Onsets zeigt eine gute Übereinstimmung, wie aus den folgenden Diagrammen für unterschiedliche  $P$ - und  $\Delta T_{ad.}$ -Werte hervorgeht:



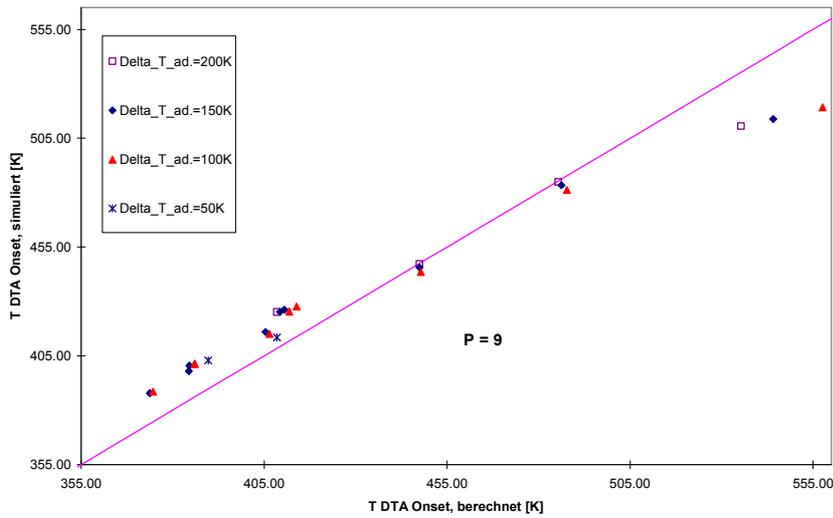


Abbildung 5-11: Vergleich vorausberechneter und simulierter DTA-Onsets für autokatalytische Reaktionen, die eine SADT von 75°C haben.

Überprüft man die Gültigkeit der Übertragungsformel mit den untersuchten Substanzen (Werte für DTA-Kurven bei 5K/min), findet man eine gute Übereinstimmung mit den aus Warmlagerversuchen experimentell ermittelten Daten für die SADT (siehe Abb. 5-12). Das Verwenden der mittels dem Hugo-Programm erhaltenen kinetischen Parameter führt bei den Testsubstanzen zu einer besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als das Verwenden der Übertragungsgleichung für Reaktionen n-ter Ordnung außer für Euparen. Das Anpassungsprogramm liefert hier zwar kinetische Parameter, die vermutete Parallelreaktion für die Zersetzung von Euparen wird jedoch nur mathematisch beschrieben ( $E_1/R = 39995 \text{ K}$ ). Für Azodicarbonamid ist aufgrund der steilen Peakform keine Auswertung möglich gewesen.

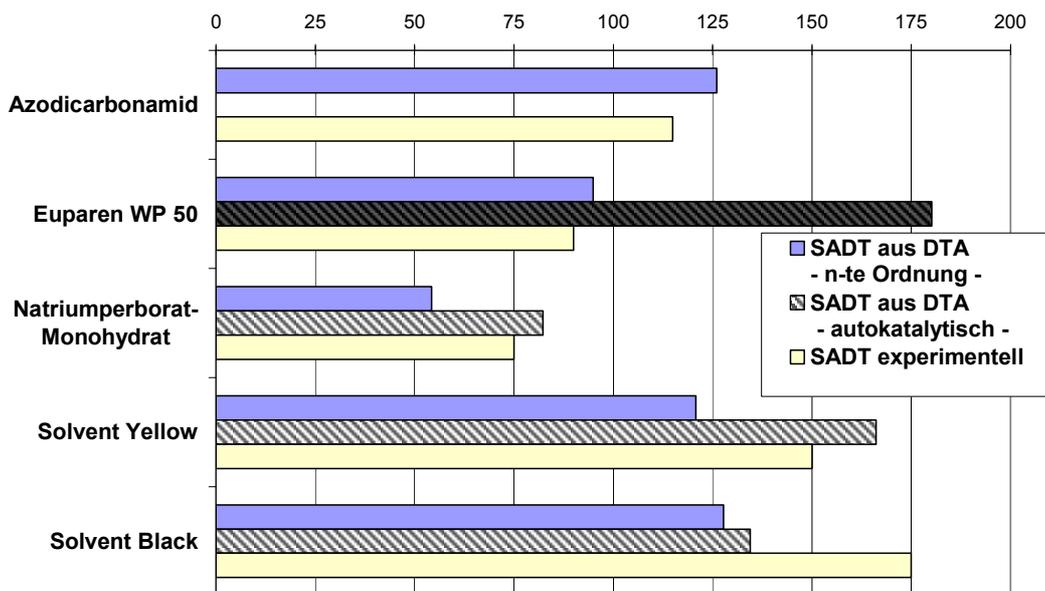


Abbildung 5-12: Ergebnisse der Voraussage mit der Übertragungsgleichung.

#### **5.4 Schlussfolgerungen aus den Berechnungen und Simulationen**

TMRs, die aus isothermen **DTA**-Versuchen berechnet werden sind im Einklang mit den simulierten Werten, die aus temperaturprogrammierten DTA-Messungen ermittelt und nach 0. Ordnung ausgewerteten wurden. DTA-Messungen eignen sich meist zur Voraussage des Durchgehverhalten bei hohen Temperaturen wie im ARC, nicht jedoch für das Verhalten bei Lagerbedingungen. Die kinetische Auswertung und Bewertung der thermischen Stabilität mit Hilfe der **TAM**-Ergebnissen führt zu besseren Voraussagen kritischer Lagertemperaturen als die Auswertung mit anderen Methoden.

Die vorgestellte **Übertragungsformel** für die Berechnung von SADT aus temperaturprogrammierten DTA-Versuchen für autokatalytische Reaktionen zeigt eine gute Übereinstimmung mit simulierten und experimentellen Daten. Voraussetzung ist allerdings eine thermokinetische Auswertung der temperaturprogrammierten Messergebnisse nach formal-autokatalytischen Parametern (Prout-Tompkin).

## 6 Zusammenführung der Ergebnisse

Die vorgestellten Ergebnisse wurden in einem Vorschlag für ein Ablaufschema zur Vorabcharakterisierung selbstzersetzlicher Substanzen zusammengeführt. Anhand dieses Schemas kann eingeschätzt werden, ob ein Stoff das aufwendige UN-Prüfschema für die Klasse 4.1 durchlaufen muss oder nicht. Die Anzahl derjenigen Substanzen, für die dies notwendig wird, kann damit verringert werden.

Anschließend folgen Zusammenfassung und Ausblick der Arbeit.

### 6.1 Vorschlag für ein Ablaufschema zur Vorabcharakterisierung selbstzersetzlicher Substanzen

Bei dem präsentierten Ablaufschema handelt es sich um einen Vorschlag, der auf Grundlage einer größeren Datenbasis überprüft und dann gegebenenfalls angepasst werden sollte. Es orientiert sich an den im UN-Orange Book üblichen Ablaufschemata und beinhaltet auch die zurzeit im UN-Orangebook für 4.1-Substanzen aufgeführten Screeningmethoden. Das Schema ist in Abb. 6-1 graphisch dargestellt.

Als erstes erfolgt ein Ausschluss von potentiell stark explosiven Substanzen, die auf Zugehörigkeit zu Class 1 (Explosivstoffe) getestet werden müssen. Hinweise erhält man hier aus Sauerstoffbilanz und Brennprüfung. Ist entweder die Sauerstoffbilanz kleiner als  $-200$  oder die Brennzahl kleiner 5 kann dieser Stoff als schwach explosiv angesehen werden und die Vorabcharakterisierung bzgl. Class 4.1 sollte fortgesetzt werden.

Anschließend werden mindestens drei temperaturprogrammierte DTA-Versuche durchgeführt. Empfohlen sind Heizraten von 5, 2 und 0.5 K/min, um einen Kompromiss zwischen erforderlicher Messdauer und Eignung für die thermokinetische Auswertung zu erzielen. Liegt die Onsettemperatur bei 5 K/min unter  $300^{\circ}\text{C}$  oder ist der Betrag der Zersetzungsenthalpie größer als 300 J/g, ist thermische Instabilität schon bei niedrigen Temperaturen bzw. ein großes Zersetzungspotential vorhanden. Deshalb muss die Vorabcharakterisierung weiter verfolgt werden. Geben die DTA-Versuche keine Hinweise auf eine 4.1-Substanz, beinhaltet der Stoff aber als selbstzersetzlich bekannte charakteristische Gruppen, muss das Schema ebenfalls weiter verfolgt werden.

Diese drei Kriterien sind identisch mit den derzeitigen Eingangsprüfungen für die UN-Testserien A – H für 4.1-Substanzen.

Aus der DTA erhält man zusätzliche Hinweise, die später Bedeutung bekommen: So weist eine Verschiebung der Peaktemperaturen um 40K oder mehr zwischen 0.5 und 5 K/min eindeutig auf eine Autokatalyse hin, was bei der Wahl der thermokinetischen Auswerteverfahren eine Rolle spielt. Peakweite und gegebenenfalls beobachtete „Wärmeexplosion“ in der DTA geben Aufschluss über starke Gasproduktion bzw. starken Druckanstieg und/oder hohe Druckanstiegsgeschwindigkeit und können erste Hinweise auf ein deflagratives Verhalten sein.

Die thermokinetische Auswertung der DTA-Ergebnisse erfolgt als nächster Schritt. Gibt es bereits Hinweise auf eine Autokatalyse, sind die Auswertemethoden T2KINETIK oder Netzsch Thermokinetics anzuwenden. Ist sicher davon auszugehen, dass eine Reaktion n-ter Ordnung vorliegt, kann auch Qtherk verwendet werden. Da zu diesem Zeitpunkt meist keine eindeutigen Hinweise auf die Kinetik vorliegen werden, ist die Verwendung von einem Programm wie Thermokinetics zu empfehlen, bei dem eine Auswertung für alle Fälle gut möglich ist. Die erhaltenen Parameter werden mit Hilfe der hier bzw. in [Klais und Steinbach 1997] vorgestellten Gleichungen (für Reaktionen autokatalytischer Kinetik bzw. Kinetik n-ter Ordnung) daraufhin überprüft, ob sie in einem Bereich liegen, der für eine SADT von  $75^{\circ}\text{C}$  oder kleiner typisch ist. Weiterhin können die ermittelten Parameter in die Übertragungsgleichung zur Vorausberechnung der SADT eingesetzt werden. Es

wird empfohlen, die Ergebnisse mit einer Sicherheitsmarge von 20 K zu beaufschlagen. Deutet keiner der beiden Punkte auf eine SADT < 75°C hin, braucht das Schema nicht weiter verfolgt werden.

Als nächster Schritt müssen isotherme Messungen durchgeführt werden, und zwar mindestens drei in der DTA und zwei im TAM oder einem vergleichbaren Mikrokalorimeter, da sonst eine sinnvolle Auswertung nicht möglich ist. Die Temperaturniveaus in der DTA sind so niedrig wie möglich zu wählen, wobei dies messtechnisch sinnvoll bezüglich Detektiergrenze und Langzeitstabilität und von der Messdauer her vertretbar bleiben muss. Im TAM sollten Temperaturen nahe der kritischen SADT von 75°C gewählt werden, also bspw. 75°C und 80°C. Werden die isothermen Versuche auf einfache Weise nach einer Reaktion 0. Ordnung ausgewertet, kann mithilfe der Vorausberechnung nach Whitmore der Wert für die SADT genauer bestimmt werden. Trotzdem sollte hier eine Sicherheitsmarge von 10 K eingehalten werden. Eine SADT von 75°C oder kleiner ist jedoch nur eine notwendige, keine hinreichende Bedingung für eine 4.1-Substanz. Deshalb sollte zusätzlich zur thermischen Stabilität auch die Gasbildung bzw. der Druckaufbau vorab bewertet werden. Hierzu kann man die bereits in der temperaturprogrammierten DTA gewonnenen Informationen über eine besonders kleine Peakweite oder starke „Wärmeexplosion“ nutzen.

Sind beide Kriterien erfüllt, müssen die UN-Testserien durchlaufen werden. Trifft kein Kriterium oder nur eines zu, ist dies nicht notwendig.

Verfolgt man das vorgeschlagene Schema mit den untersuchten Substanzen, so reduziert man die Anzahl der Stoffe, für die die UN-Testserien durchlaufen werden müssen von fünf (nach heute gültiger Regelung) auf zwei, nämlich Azodicarbonamid und Euparen. Diese beiden Substanzen sind auch die einzigen der Testsubstanzen, die in den für die Testserien A – H relevanten durchgeführten Versuchen eine Klassifizierung als 4.1-Substanzen erwarten lassen.

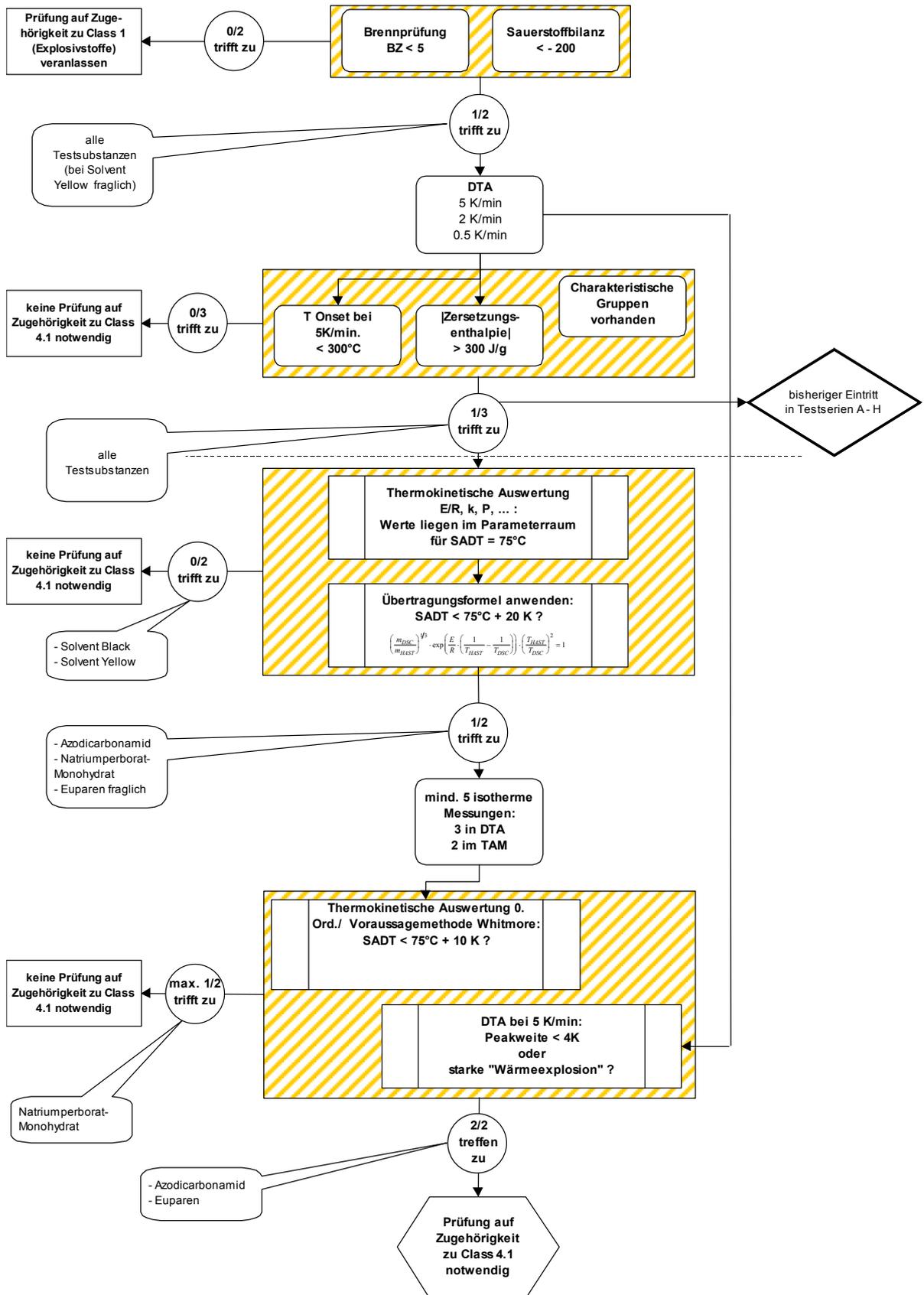


Abbildung 6-1: Vorschlag für ein Ablaufschema zur Vorabcharakterisierung selbstzersetzlicher Substanzen.

## 6.2 Zusammenfassung und Ausblick

- Fünf pulverförmige Beispielsubstanzen aus der Gruppe der selbstzersetzlichen Stoffe wurden vergleichend heute sicherheitstechnisch üblichen Testmethoden (thermische Belastungstest, Druck- und Explosionstests) und erstmals ausführlich der isothermen Mikrokolorimetrie unterzogen. Die ausgewählten Substanzen stecken die Gruppe der selbstzersetzlichen ab, Ableitungen müssen jedoch aufgrund der geringen Anzahl vorsichtig formuliert werden. Eine Ausweitung des Stoffpools ist für zukünftige Arbeiten notwendig. Dies sollte durch eine Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung und den englischen Health and Safety Laboratories realisiert werden, denn dort werden reaktive Stoffe auf explosive Eigenschaften und thermische Stabilität untersucht und nach Gefahrgutvorschriften klassifiziert. Die in großer Zahl vorhandenen Untersuchungsergebnisse sollten in einer Datenbank erfasst und einer statistischen Auswertung zugänglich gemacht werden.
- Es konnte gezeigt werden, dass eine kinetische Modellierung von komplizierten Feststoffzersetzungsreaktionen zum großen Teil mit modellreduzierten Formalkinetiken möglich ist. Eine kinetische Auswertung der Testsubstanzen nach einem gemeinsamen Mechanismus gelingt aufgrund hoher Komplexität der Zersetzungsreaktionen nicht, so dass auch nicht von einem typischen kinetischen Muster selbstzersetzlicher Substanzen gesprochen werden kann. Jedoch bietet das Programm Thermokinetics von Netzsch gute Möglichkeiten zur Beschreibung aller Substanzen aufgrund von temperaturprogrammierten Screeningmessungen, die Methode nach Stoessel und Dien zur thermokinetischen Beschreibung aufgrund von isothermen Screeningmessungen.
- Durch die Formulierung von Grenzbedingungen konnte ein kinetischer Parameterraum für die Substanzen, die sich autokatalytisch zersetzen und gleichzeitig eine SADT von 75°C aufweisen, beschrieben werden. Außerdem wurde festgestellt, dass es entgegen bisheriger Annahme autokatalytische Substanzen gibt, die in temperaturprogrammierter DTA bei Variation der Heizrate um Faktor 10 eine Peakverschiebung von weniger als 40K bewirken.
- Das isotherme Mikrokolorimeter TAM wurde erfolgreich zur Voraussage von SADT für selbstzersetzliche Substanzen eingesetzt. Mit Hilfe einer einfachen Auswertung der isothermen Plots bis zu einer erreichten Wärmemenge von 20 J/g nach einer Kinetik 0. Ordnung werden gute Ergebnisse mit aus der Literatur bekannten Methoden erzielt. Auch lässt sich die TMR unter Lagerbedingungen mit dem TAM in Übereinstimmung mit adiabaten Warmlagerversuchen berechnen.
- Eine neue, einfache Methode ermöglicht darüberhinaus eine gute Voraussage der SADT für autokatalytische Reaktionen aus temperaturprogrammierten DTA-Versuchen. Neben Onsettemperatur und Zersetzungsenthalpie müssen hierfür die mit einem geeigneten thermokinetischen Auswertverfahren ermittelten Parameter - Aktivierungsenergien und Autokatalysegrad - in eine Übertragungsformel eingesetzt werden.
- Der Effekt variierenden Füllgrads in TAM und Autoklavmessungen wurde beschrieben und somit ein Beitrag zur Modellierung des Druckeinflusses für selbstzersetzliche Substanzen erbracht. In zukünftigen Arbeiten sollte dieser Aspekt sowie der Zusammenhang zwischen Selbstzerersetzung und deflagrativem Verhalten weiter behandelt werden und die Substanzen bspw. in der neuentwickelten Thermal Screening Unit vermessen werden. Bei dieser Methode ist die Aufzeichnung von Druck- und Temperatursignal unter Variation der Einwaage von ca. 1 – 3.5 g möglich.
- Es wird außerdem ein Vorschlag für ein Ablaufschema präsentiert, nach dem aufgrund der hier gefundenen Zusammenhänge für selbstzersetzliche Substanzen vorab eingeschätzt werden kann, ob ein Stoff das aufwendige UN-Prüfschema durchlaufen muss

oder nicht. Die Anzahl derjenigen Substanzen, für die dies notwendig wird, kann damit verringert werden. Dieser Vorschlag müsste auf Grundlage einer größeren Datenbasis überprüft und gegebenenfalls angepasst werden.

Abschließend sei bemerkt, dass eine noch so gute Voraussagemethode oder ein noch so pfiffiges Simulationsprogramm unter sicherheitstechnischem Aspekt nicht dazu verleiten sollte, auf Experimente komplett zu verzichten. Ziel muss es vielmehr sein, diese Methoden für eine fokussierte Versuchsplanung zu nutzen bzw. während der Verfahrensentwicklung den Verlauf unerwünschter Reaktionen zu studieren und die Ergebnisse in das Prozessdesign eingehen zu lassen, um von vorneherein die Tragweite einer Störung zu minimieren.

## 7 Literaturverzeichnis

- Abramov, V. G., D. A. Vaganov, et al.** (1977): Doklady Akademii Nauk SSSR **237** (3)
- Afalou, S.** (1997): "Abschätzung der thermischen Stabilität von UN-Class 4, Div. 4.1 "Self-Reactive Substances" aus DTA/DSC-Screening Versuchen". *Studienarbeit*, FG Anlagen- und Sicherheitstechnik, Technische Universität Berlin, Berlin
- Anderson, H. L., A. Kemmler, et al.** (1996): "TA-Kin (Kinetische Analyse von thermischen Experimenten)", *Version 3.3*, Universität Greifswald, Greifswald
- Avrami, M.** (1939): "Kinetics of phase change." J. Chem. Phys. **7** : 1103
- Avrami, M.** (1940): "Kinetics of phase change II." J. Chem. Phys. **8** : 212
- Baerns, M., H. Hofmann, et al.** (1987): "Chemische Reaktionstechnik". G. Thieme Verlag, Stuttgart
- Baklouti, M., J.-P. Corriou, et al.** (1997): "Dynamisches Verhalten von durchgehenden Reaktionen in Anhäufungen granulierter, staubförmiger Stoffe." Chemie Ingenieur Technik **10** (69)
- Bamford, C. H., C. F. H. Tipper, et al.,** Eds. (1980): "Reaction in the Solid State". *Comprehensive chemical kinetics*, **22**. Elsevier, Amsterdam
- Bartknecht, W.** (1993): "Explosionsschutz". Springer Verlag, Berlin
- Benson, S. W.** (1960): "The Foundations of Chemical Kinetics". McGraw-Hill Book Company, Inc., New York
- Benson, S. W.** (1976): "Thermochemical Kinetics - Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters". John Wiley & Sons, Inc., New York
- Bowes, P. C.** (1984): "Self-heating: evaluating and controlling the hazards". Her Majesty's Stationary Office, London
- Bretherick, L.** (1995): "Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards". Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford
- Brown, A. K., W. A. Mak, et al.** (2000): "A review of United Nations tests for explosivity." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **13** (1): 33 - 39
- Brown, M. E., M. Maciejewski, et al.** (2000): "Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results." Thermochimica Acta **355** : 125 - 143
- Byström, K.** (1990): "Microcalorimetric Testing of Physical Stability of Drugs in the Solid State." Application Note (Fa. Thermometric) **22004**
- Carter, R. E.** (1961): "Kinetic model for solid state reaction." J. Chem. Phys. **34** : 2010
- Chen, A. T. und I. Wadsö** (1982): "A test and calibration process for microcalorimeters used as thermal power meters." J. Biochem. Biophys. Methods **6** : 297 - 306
- Cronin, J. L. und P. F. Nolan** (1987): "The comparative sensitivity of test methods for determining initial exotherm temperatures in thermal decompositions of single substances." Journal of Hazardous Materials **14** : 293 - 307
- Dien, J. M.** (1995): "Contribution a l'étude de la sécurité des procédés chimiques conduisant à des décompositions autocatalysées". *Dissertation*, Université de Haute-Alsace, Mulhouse
- Dien, J.-M., H. Fierz, et al.** (1994): "The Thermal Risk of Autocatalytic Decompositions: A Kinetic Study." Chimia **48** (Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft)
- Europäische Union** (1997): "Explosionsfähige Atmosphären - Explosionsschutz -". *Teil I: Grundlagen und Methodik*. Europäische Union, , **EN 1127-1**

- Fach, C.** (1999): "Untersuchung von Deflagrationen selbstreaktiver Substanzen in Autoklaven bei Variation der spezifischen Einwaage". *Studienarbeit*, FG Anlagen- und Sicherheitstechnik, Technische Universität Berlin, Berlin
- Fisher, H. G. und D. D. Goetz** (1991): "Determination of self-accelerating decomposition temperatures using the Accelerating Rate Calorimeter." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **4** (October): 305 - 316
- Fisher, H. G. und D. D. Goetz** (1993): "Determination of self-accelerating decomposition temperatures for self-reactive substances." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **6** (3): 183 - 194
- Flynn, J. H. und L. A. Wall** (1966): Journal of Polymer Science, Part B **4** : 323
- Frank-Kamenetskii, D. A.** (1969): "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics". Plenum Press, New York
- Frank-Kamenetskii, D. A. und N. Thon** (1955): "Diffusion and heat exchange in chemical kinetics". Princeton University Press, Princeton, N.J.
- Freemann, E. S. und B. Caroll** (1958): "The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics." Journal of Physical Chemistry **62** : 394 - 397
- Gerhartz, W.**, Ed. (1994): "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". , **A 10**. VCH, Weinheim
- Göllnitz, R.** (1999): "Untersuchung und Bewertung der thermischen Stabilität von Stoffen und Stoffgemischen". *Dissertation*, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät (Ingenieurwissenschaftlicher Bereich), Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg
- Götte, A.** (1997): "Möglichkeiten der Bestimmung kinetischer Parameter autokatalytischer Reaktionen mit Hilfe der isothermen Äquivalenzmethode". *Diplomarbeit*, FG Anlagen- und Sicherheitstechnik, Technische Universität Berlin, Berlin
- Gray, P. und P. R. Lee** (1967): "Thermal Explosion Theory". Elsevier, Amsterdam
- Grewer, T.** (1987): "Die chemische Selbstbeschleunigung von exothermen Zersetzungsreaktionen." DECHEMA-Monographien **107**
- Grewer, T.** (1988): "Exotherme Zersetzung - Untersuchung der charakteristischen Stoffeigenschaften". VDI-Verlag, Düsseldorf
- Grewer, T.** (1991): "The influence of chemical structure on exothermic decomposition." Thermochemica Acta **187** : 133-149
- Grewer, T.** (1994): "Thermal Hazards of Chemical Reactions". Elsevier, Amsterdam,
- Grewer, T. und O. Klais** (1987): "Pressure rise during homogeneous decomposition and deflagration." ICHEM Symposium Series **102** : 1 - 9
- Gustin, J.-L.** (1993): "Ablauf durchgehender Reaktionen sowie Auswahl und Führung von sicheren Prozessen." Chemie Ingenieur Technik **65** (4): 415 - 422
- Gygax, R.** (1988): "Chemical Reaction Engineering for Safety." Chemical Engineering Science **43** (8): 1759 - 1771
- Hansson, J.** (1983): "Testing propellants by calorimetry." Application Note (Fa. LKB) **337**
- Hell, F.** (1982): "Grundlagen der Wärmeübertragung". VDI-Verlag, Düsseldorf
- Hemminger, W. F. und H. K. Cammenga** (1989): "Methoden der thermischen Analyse". Springer Verlag, Berlin
- Hemminger, W. F. und G. Höhne** (1984): "Calorimetry". VCH, Weinheim
- Hugo, P.** (1993): "Allgemeine Regeln und Auswertverfahren für thermokinetische Messungen." Chemie Ingenieur Technik **65** (12): 1497 - 1500
- Hugo, P.** (1995): "Reaktionstechnik". *Vorlesungsskript*, FB 5 Chemie, Technische Universität Berlin, Berlin

- Hugo, P.** (1998): "Aequidistant, T2Kinetik, Kincontrol", Institut für Technische Chemie der TU Berlin, Berlin
- Jander, W.** (1927): "Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen." Zeit. anorg. allg. Ch. **163** : 1
- Keller, A., D. Stark, et al.** (1997): "Estimation of the time to maximum rate using dynamic DSC experiments." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **Vol 10** (1): 1
- Kissinger, H. E.** (1956): "Variation in peak temperature with heating rate in differential thermal analysis." Journal of Research of the National Bureau of Standards **57** : 217 - 221
- Klais, O. und J. Steinbach** (1997): "Prediction of Self-Reactive Properties from DTA-Measurements". *HAZARD XIII Symposium, Process Safety - The Future*, Manchester, UK
- Kotoyori, T.** (1989): "Critical ignition temperature of chemical substances." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **2** (January): 16 - 21
- Kotoyori, T.** (1995): "Critical temperatures for the thermal explosion of liquid organic peroxides." Process Safety Progress **14** (1): 37 - 44
- Kotoyori, T.** (1999): "The self-accelerating decomposition temperature (SADT) of solids of the quasi-autocatalytic decomposition type." Journal of Hazardous Materials **64** (1): 1-19
- Krause, M.** (1921): "Oppau! Die Tragik im Lebensbild einer Gemeinde - Denkschrift zur Oppauer Katastrophe des 21. September 1921". Buchdruckerei J. Gremm, Mannheim
- Lagerkvist, P., L. Svensson, et al.** (1984): "Ampoule microcalorimetry for stability testing of primary explosives and pyrotechnics". *9th International Pyrotechn. Seminar*, Colorado Springs
- Leonhardt, J.** (1997): "Thermische Messverfahren im Vergleich". *Doktorarbeit*, Technische Universität Berlin, Berlin
- Leonhardt, J. und S. Wagner** (1997): "QTHERK, QKIN und QSIM", *Version 3.0*, Technische Universität Berlin, Berlin
- Liebner, C.** (1998): "Bedeutung der Trägheit eines dynamischen Differenz-Kalorimeters für die Interpretation thermokinetischer Messungen". *Diplomarbeit*, FG Anlagen- und Sicherheitstechnik, Technische Universität Berlin, Berlin
- Martin, R. J., A. Reza, et al.** (2000): "What is an explosion? A case history of an investigation for the insurance industry." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **13** (6): 491 - 497
- Melentjev, P. V. und O. M. Todes** (1941): "Die Theorie der Wärmeexplosion. III Wärmeexplosion für autokatalytische Reaktionen." Acta Physicochimica U. R. S. S. **14** (1): 27 - 52
- Memis, C.** (1999): "Untersuchung potentiell selbstreaktiver Substanzen mit thermokinetischen Analysemethoden". *Diplomarbeit*, FG Anlagen- und Sicherheitstechnik, Technische Universität Berlin, Berlin
- Merzhanov, A. G. und V. G. Abramov** (1981): "Thermal Explosion of Explosives and Propellants. A review." Propellants and Explosives **6** (4): 130 - 148
- Opfermann, J.** (2000): "Netzsch ThermokineticsDiffusion Control", *2000.10e*, Netzsch Gerätebau GmbH,
- Opfermann, J. und W. Hädrich** (1995): "Prediction of the thermal response of hazardous materials during storage using an improved technique." Thermochemica Acta **263** : 29 - 50
- Ozawa, T.** (1965): Bulletin of the Chemical Society of Japan **38** : 1881
- Ozawa, T.** (1970): "Kinetic analysis of derivate curves in thermal analysis." Journal of Thermal Analysis **2** : 301 - 324

- Pfeil, N., I. Gerner, et al.** (2000): "Stand und Auswirkungen der globalen Harmonisierung der Einstufung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe und Güter." Chemie Ingenieur Technik **72** (4): 305 - 312
- Pineda, S.** (1997): "Abschätzung der thermischen Stabilität von UN-Class 4, Div. 4.1 "Self-Reactive Substances" mit ausgeprägt autokatalytischem Zersetzungsverhalten". *Diplomarbeit*, FG Anlagen- und Sicherheitstechnik, TU Berlin, Berlin
- Prakash, A. S., W. A. Swann, et al.** (1975): "The thermal decomposition of Azodicarbonamide." Journal of the Chemical Society, Transactions of the Perkin Society II **4** : 46 - 50
- Semenov, N.** (1928): "Zur Theorie des Verbrennungsprozesses." Zeitschrift für Physik **48**: 571 - 582
- Shouman, A. R.** (1998): "A very simple yet accurate solution to the thermal explosion problem." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **11** (6): 383 - 390
- Shouman, A. R. und S. El-Sayed** (1992): "Accounting for reactant consumption in the thermal explosion problem - Part I: Mathematical Foundation." Combustion and Flame **88**: 321 - 344
- Shouman, A. R. und S. A. El-Sayed** (1997): "Accounting for reactant consumption in the thermal explosion problem - Part II: A Direct Solution with Application to the Frank-Kamenestkii Problem." Combustion and Flame **108** : 361 - 386
- Shouman, A. R. und S. A. El-Sayed** (1998): "Accounting for reactant consumption in the thermal explosion problem - Part III: Criticality Conditions for the Arrhenius Problem." Combustion and Flame **113** : 212 - 223
- Shouman, A. R. und S. A. El-Sayed** (1999): "Accounting for reactant consumption in the thermal explosion problem - Part IV: Numerical Solution of the Arrhenius Problem." Combustion and Flame **117** : 422 - 428
- Smith, J. M.** (1981): "Chemical Engineering Kinetics". Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York
- Spieldenner, S.** (1997): "Charakterisierung der Zersetzung von Feststoffen: Anwendbarkeit modellreduzierter kinetischer Beschreibungen bei thermischen Untersuchungsverfahren". *Studienarbeit*, FG Anlagen- und Sicherheitstechnik, Technische Universität Berlin, Berlin
- Spieldenner, S., O. Antelmann, et al.** (1998): "Characterisation of decomposition of solid state substances: Applicability of a model-reduced kinetic approach to thermokinetic evaluations". *1st Internet Conference on Process Safety*, Internet
- Steinbach, J.** (1992): "Dewar and other methods for the characterisation of exothermic runaway reactions". *Control of Chemical Reaction Hazards*, London, IBC Technical Services Ltd.
- Steinbach, J.** (1995): "Chemische Sicherheitstechnik". VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- Stoessel, F.** (1993): "A systematic approach of the assessment of thermal safety of chemical processes." Chemical Engineering Progress **4**
- Stoessel, F.** (1993): "What is your thermal risk?" Chemical Engineering Progress **10** : 68 ff.
- Stoessel, F., H. Fierz, et al.** (1996): "Recent developments in the assessment of thermal risks of chemical processes". *2nd International Conference on the Scale-Up of Chemical Processes*, Eastbourne UK
- Suurkuusk, J. und I. Wadsö** (1982): "Multichannel Microcalorimetry System." Chemica Scripta (Sweden) **20** : 155 - 163

**Svensson, L. G., L. E. Paulsson, et al.** (1990): "A microcalorimetric study of temperature and stabilizer effects on the heat generation in gun propellants". *4th Gun Propellant Conference*, Mulwala, Australien

**Svensson, L.-G., P. E. Lagerkvist, et al.** (1983): "Ampoule Microcalorimetry for stability and compatibility testing of explosives and materials." Application Note (Fa. Thermometric) **332**

**TAA (Technischer Ausschuss Anlagensicherheit)** (1994): "Leitfaden zur Erkennung und Beherrschung exothermer chemischer Reaktionen". TAA-GS-06, *Gesellschaft für Reaktorsicherheit GRS*, Köln

**Thomas, P. H.** (1958): "On the thermal conduction equation for self-heating materials with surface cooling." Journal of the Chemical Society, Transactions of the Faraday Society **54**: 60

**Todes, O. M. und B. N. Karandin** (1941): "Die Theorie der Wärmeexplosion. IV Untersuchung der Wärmeabgabe in geschlossenen Gefäßen zwecks Feststellung der Explosionskonstanten." Acta Physicochimica U. R. S. S **14** (1): 53 - 70

**Townsend, D. I., H. D. Ferguson, et al.** (1995): "Application of ARC Thermokinetic Data to the Design of Safety Schemes for Industrial Reactors." Process Safety Progress **14** (1): 71-76

**Townsend, D. I. und J. C. Tou** (1980): "Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter." Thermochemica Acta **37** : 1 - 30

**United Nations** (1990): "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Tests and Criteria". United Nations Publications, New York

**United Nations** (1998): "Report of the Sub-Committee of Experts on its 14th Session, Addendum 1, Annex 2". ST/SG/AC.10/C.3/28/Add.1, *Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, Sub-Committee of Experts in the Transport of Dangerous Goods*, Genf

**VDI** (1988): "Wärmeatlas". VDI-Verlag, Düsseldorf

**VDI** (1990): "Untersuchungsmethoden zur Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrößen von Stäuben". *VDI Richtlinie 2263, Anhang I*. VDI-Verlag, Düsseldorf

**Whitmore, M. W. und J. K. Wilberforce** (1993): "Use of accelerating rate calorimeter and the thermal activity monitor to estimate stability temperatures." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **6** (2)

**Wilcock, E. und R. L. Rogers** (1997): "A review of the phi factor during runaway conditions." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **10** (5 - 6): 289 - 302

**Wilker, S. und P. Guillaume** (1998): "International Round Robin Test to Determine the Stability of DB Ball Propellants by Heat Flow Calorimetry". *Wehrwissenschaftliches Institut für Werk- Explosiv- und Betriebsstoffe -vormals BICT und WIM-; PB Clermont S.A., Engis, Swisttal*

**Yoshida, T., Y. Wada, et al.** (1995): "Safety of Reactive Chemicals and Pyrotechnics". Elsevier, Amsterdam

**Yu, Y. und K. Hasegawa** (1996): "Derivation of the self-accelerating decomposition temperature for self-reactive substances using isothermal calorimetry." Journal of Hazardous Materials **45** (2 -3): 193 - 205

## 8 Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich für die Unterstützung durch meinen Doktorvater, Herrn Prof. Steinbach, bedanken. Er bot mir einen vielseitigen Forschungsalltag in einem exzellent ausgestatteten Labor, ließ mich von seinen Kontakten zu Industrie und Hochschulen profitieren und stand mir auch in privat schwierigen Situationen bei.

Weiterhin bin ich dankbar, dass sich Herr Prof. Pfeil als Experte für Substanzcharakterisierung aus behördlicher Sicht bereit erklärt hat, das Zweitgutachten für diese Arbeit zu erstellen.

Mein besonderer Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung sowie allen Industriepartnern für finanzielle und inhaltliche Unterstützung. Sie stellten mir nicht nur wertvolle Hinweise aus ihrer langjährigen Erfahrung auf dem Gebiet der Sicherheitstechnik zur Verfügung, sondern gaben mir die Gelegenheit, ihre Firmen und Laboratorien kennenzulernen und zu nutzen. Dies sind vor allem die Herren Kupr und Eiche (Clariant), Dr. Wildner (Infracor), Dr. Goldmann und Schon (Bayer), Dr. Löffler (BASF) und Dr. Wiedmann (ehemals Henkel).

Auch möchte ich mich bei Herrn cand.-ing. Jens Brieschke bedanken, der mir über Jahre eine große Hilfe im Labor der TU war und ohne dessen ruhige Hände, Fleiss und Ideen die TAM-Versuche nicht so erfolgreich hätten durchgeführt werden können.

Herzlich gedankt sei darüberhinaus Herrn Dr. med. Frh. Kajetan von Eckardstein, der eine große Hilfe war, Texte und Diagramme verständlicher zu gestalten, sowie Herrn Dr.-Ing. Jörg Niemeier, der durch seine ständigen Nachfragen sehr viel mehr zum Einhalten des Zeitplans beigetragen hat als ihm wahrscheinlich selber bewusst ist. Der letzte und größte Dank geht an meinen Partner Herrn Dipl.-Wirtschaftsingenieur David T. Kovarik, der über die Entfernung mit seinen kritischen Kommentaren mich und die Diagrammgestaltung voran brachte und vor allem für die „moralische Unterstützung“ zuständig war.

## 9 Anhang

### ➤ Beispiele für charakteristische Gruppen selbstzersetzlicher Substanzen

➤ Wechselwirkungen	Aminonitrile	$\text{NH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$
	Haloaniline (z. B. 2-Chloranilin)	$\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$
	organische Salze oxidierender Säuren	
➤ S=O	Sulfonyl oder Sulfuryl	$-\text{SO}_2\text{OH}$
	* Halogenid	R-F, R-Cl, R-Br, R-I
	* Cyanid	$\text{CN}^-$
	* Hydrazid	$-\text{N}_3$
➤ P-O	Phosphite	P-O
➤ Ringverbindungen	Epoxide	Dreiringether C-O-C, z. B. Ethylenoxid
	Ethylenimine	$\begin{array}{c} \text{[} \\ \text{RCHCH}_2\text{NH} \\ \text{]} \end{array}$
➤ Ungesättigte KWS	Alkene	C-Doppelbindung
	Cyanate	

Tabelle 9-1: Beispiele für charakteristische Gruppen selbstzersetzlicher Substanzen.

### ➤ Kurzeinführung isotherme Äquivalenzzeitmethode

Für eine detaillierte Beschreibung der isothermen Äquivalenzzeitmethode siehe z. B. [Steinbach 1995; Götte 1997].

Die isotherme Äquivalenzzeitmethode ist ein Verfahren, bei dem mehrere, mindestens jedoch drei Messungen derselben Reaktion gemeinsam und ohne Modellvorgabe thermokinetisch ausgewertet werden. Es eignet sich grundsätzlich nur zur Auswertung einfacher Reaktionen, die durch eine Bruttoreaktionsgleichung beschrieben werden, und ermittelt für diese die Aktivierungstemperatur sowie Reaktionsordnung und Häufigkeitsfaktor. Ausgehend von der Stoffbilanz (hier für Batchreaktoren) wird der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit in einen umsatz- und einen temperaturabhängigen Term aufgeteilt und eine Bezugstemperatur, die in der Mitte des auszuwertenden Temperaturbereiches liegen sollte, eingeführt:

$$r(X, T) = r_0(T_{\text{Bezug}}) \cdot \exp\left[\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{Bezug}}} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot \Phi(X)$$

Daraus wird dann die äquivalente isotherme Reaktionszeit  $h(t)$  abgeleitet, so dass alle Daten auf die Bezugstemperatur transformiert werden können und man eine rein umsatzabhängige Formulierung der Stoffbilanz erhalten kann:

$$h(t) = \int_0^t \exp\left[\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{Bezug}}} - \frac{1}{T}\right)\right] dt$$

Trägt man nun für alle Datensätze  $X(t)$  über  $h(t)$  auf, müssen bei korrekter Wahl der Aktivierungsenergie alle Kurven zusammenfallen. Im Programm Qkin wird hier zunächst ein Startwert für die Aktivierungsenergie geschätzt, danach erfolgt die Anpassung optisch oder mit Hilfe statistischer Verfahren. Differenziert man nun noch die resultierende gemeinsame  $X$  von  $h$ -Kurve und extrapoliert auf den Anfangspunkt der Reaktion, können Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und Häufigkeitsfaktor berechnet werden:

$$\frac{-v_A r_0(T_{\text{Bezug}})}{c_{A,0}} = \left. \frac{dX}{dh} \right|_{X=0}$$

Die Formalkinetik kann dann in einem weiteren, unabhängigen Schritt ermittelt werden.

➤ **Zusatzbemerkung zu Abschnitt 5.3**

Wenn man zunächst exakt weiterrechnet, kommt man zu folgendem Ausdruck, der analog zu den später gezeigten Berechnungen für autokataytische Reaktionen ist:

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dX}{dt} \right) = \frac{dr_0}{dT} \cdot \Phi + \frac{d\Phi}{dT} \cdot r_0 = r_0 \cdot \frac{E}{R \cdot T^2} \cdot \Phi + n \cdot (1-X)^{n-1} \cdot \left( -\frac{dX}{dT} \right) \cdot r_0 = r_0 \cdot \Phi \cdot \left[ \frac{E}{R \cdot T^2} - \frac{n \cdot \left( \frac{dX}{dT} \right)}{(1-X)} \right]$$

$$\Rightarrow T_i - T_K = \frac{r_0 \cdot \Phi}{r_0 \cdot \Phi \cdot \left[ \frac{E}{R \cdot T_i^2} - \frac{n \cdot \left( \frac{dX}{dT} \right)}{(1-X)} \right]} = \left[ \frac{E}{R \cdot T_i^2} - \frac{n \cdot \left( \frac{dX}{dT} \right)}{(1-X)} \right]^{-1}$$

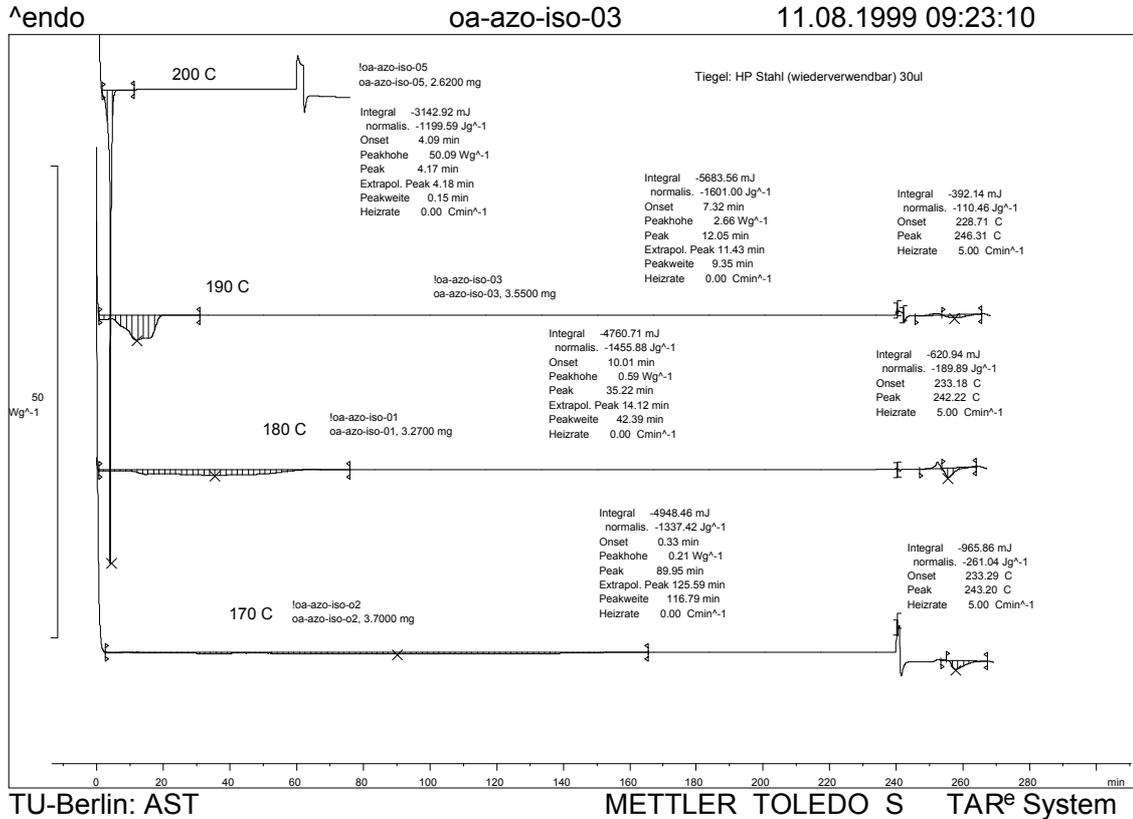
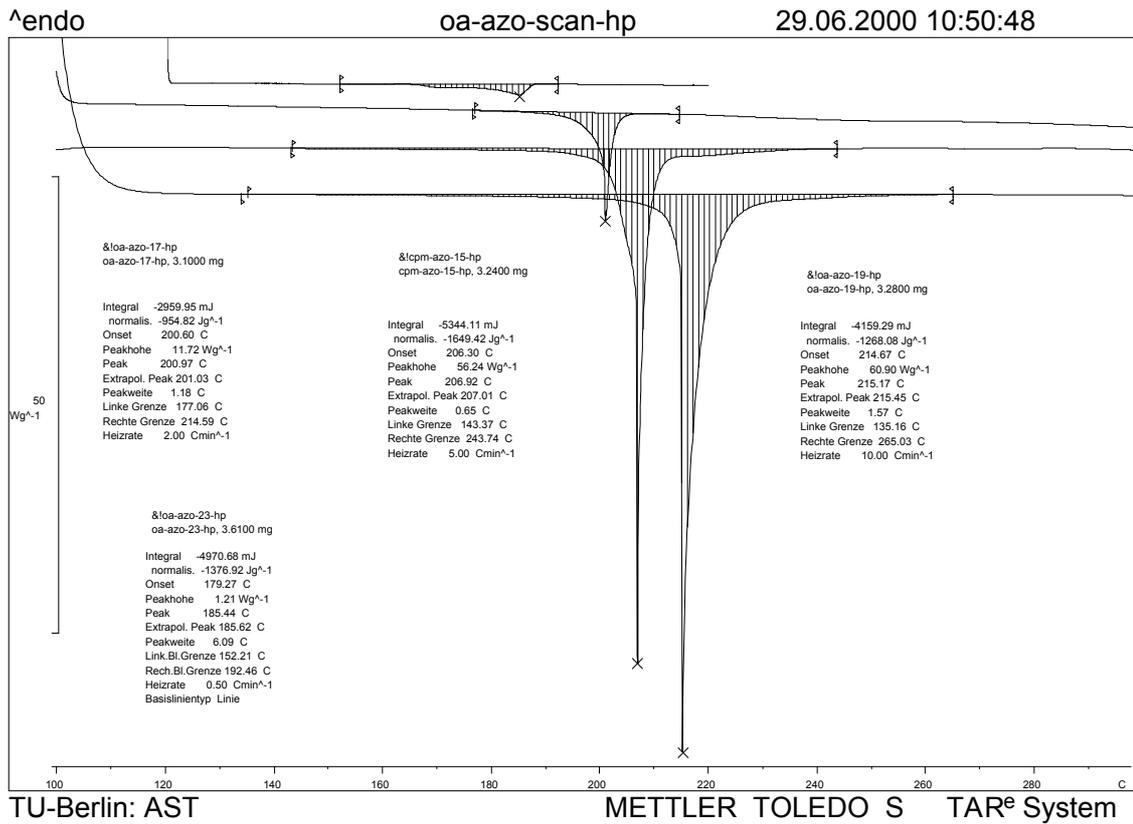
Dann lautet die zu ersetzende Temperaturdifferenz:

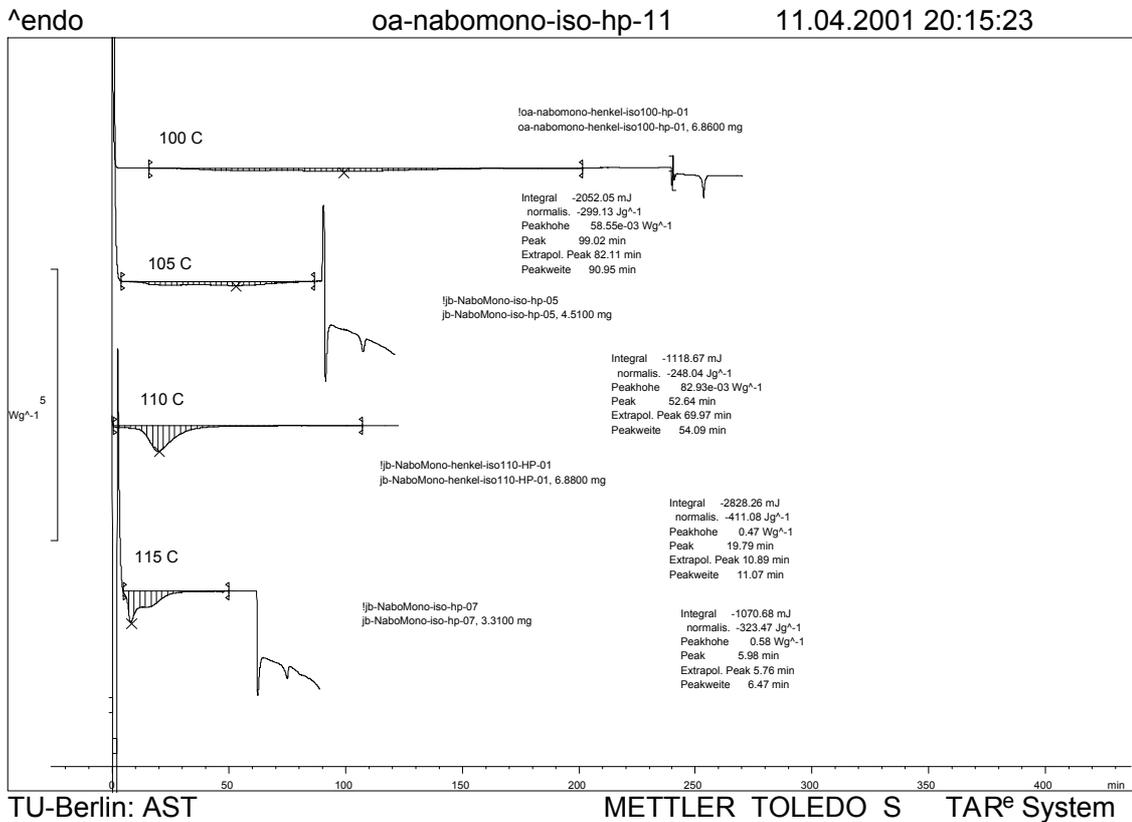
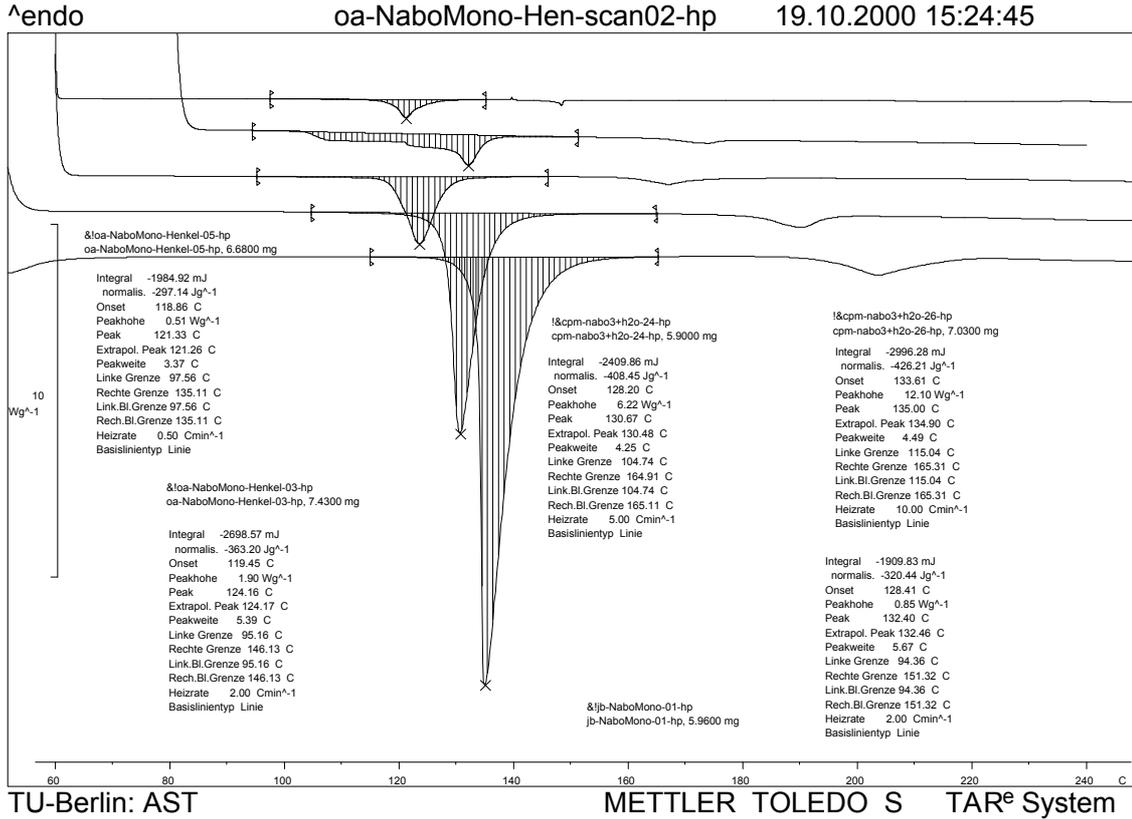
$$\frac{T_{HAST} - T_K}{T_{DTA} - T_K} = \frac{\frac{E}{R \cdot T_{DTA}^2} - \frac{n}{(1-X_{DTA}) \cdot \left( \Delta T_{ad.} + \frac{HR}{r_0 \cdot \Phi} \right)}}{\frac{E}{R \cdot T_{HAST}^2} - \frac{n}{(1-X_{HAST}) \cdot \Delta T_{ad.}}}$$

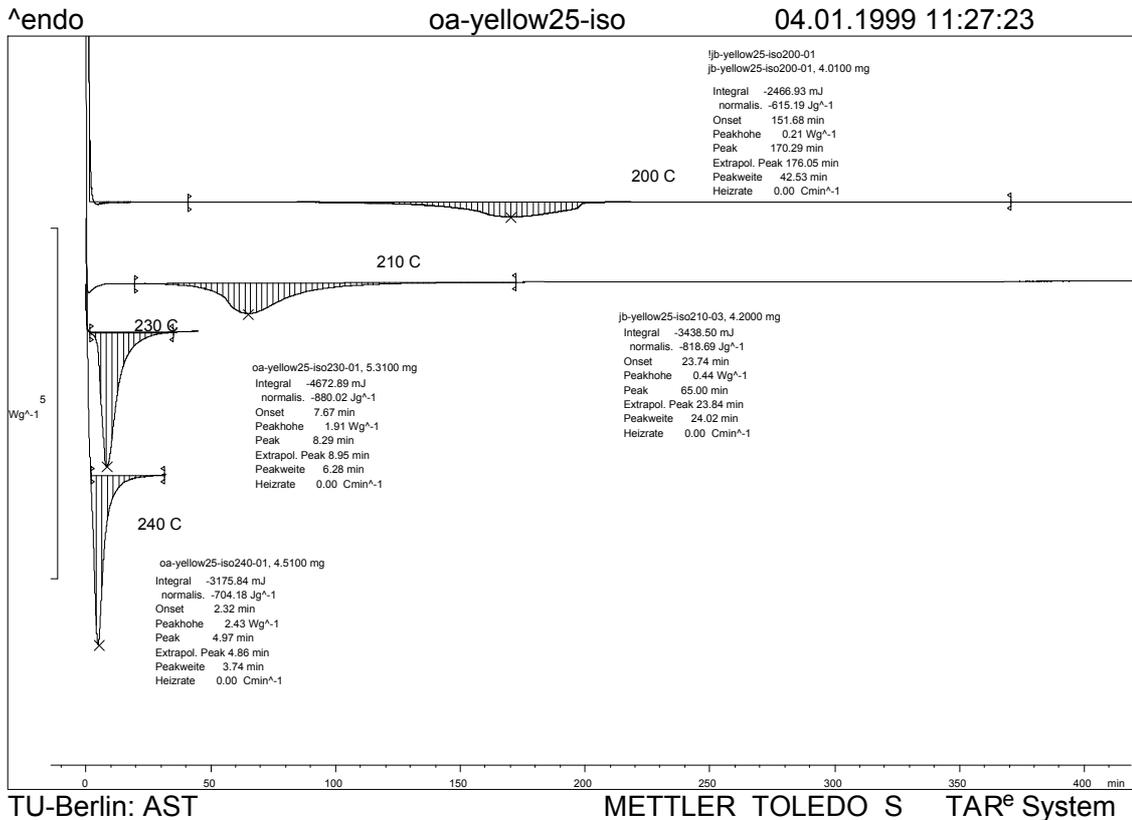
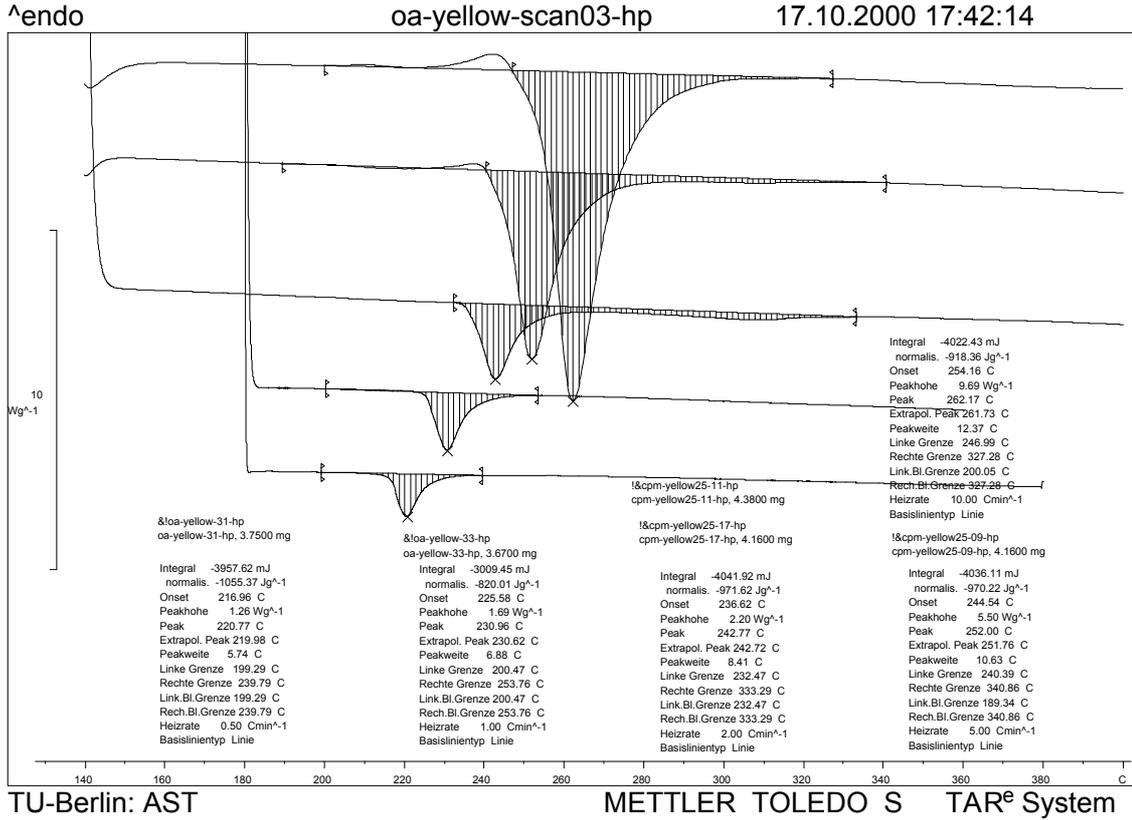
Trifft man nun erst die Annahme  $X=0$  ( $\Phi=1$ ), folgt für die Übertragungsgleichung für Reaktionen n-ter Ordnung:

$$\left( \frac{m_{DTA}}{m_{HAST}} \right)^{1/3} \cdot \frac{\frac{E}{R \cdot T_{DTA}^2} - \frac{n}{\left( \Delta T_{ad.} + \frac{HR}{r_0(T_{DTA})} \right)}}{\frac{E}{R \cdot T_{HAST}^2} - \frac{n}{\Delta T_{ad.}}} \cdot \exp \left( \frac{E}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{HAST}} - \frac{1}{T_{DTA}} \right) \right) = 1$$

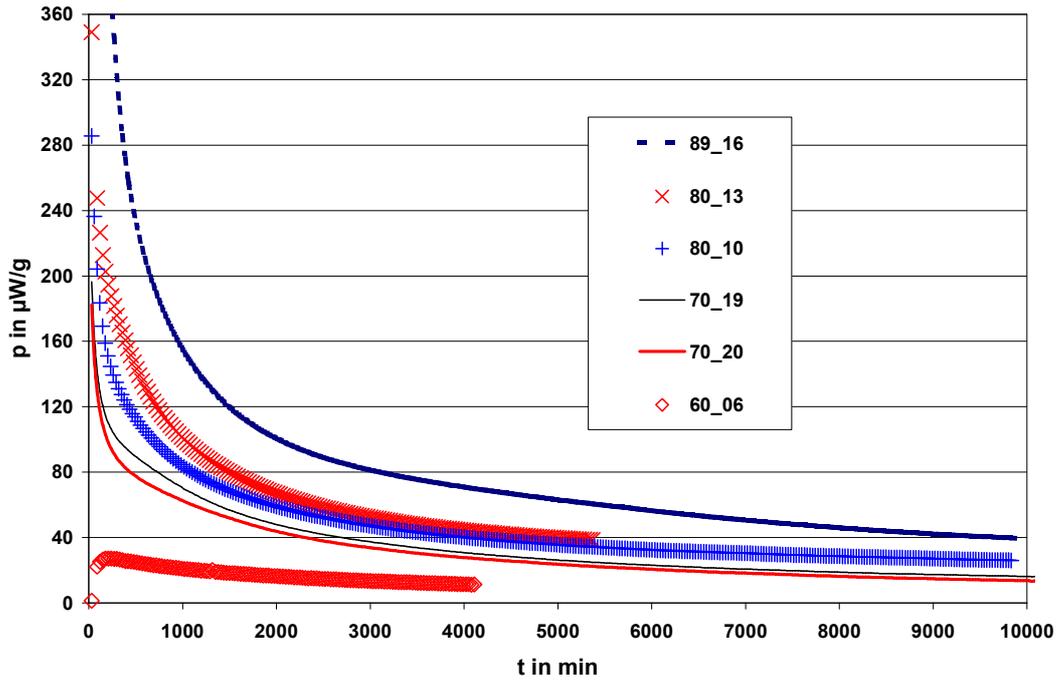
➤ Versuchsergebnisse aus der DTA



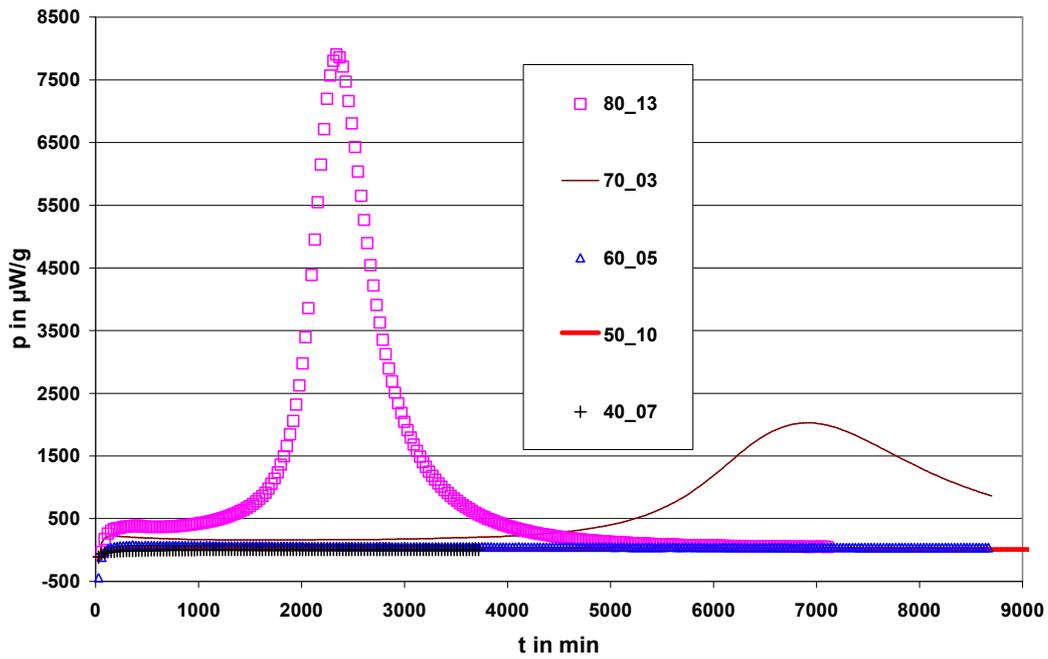




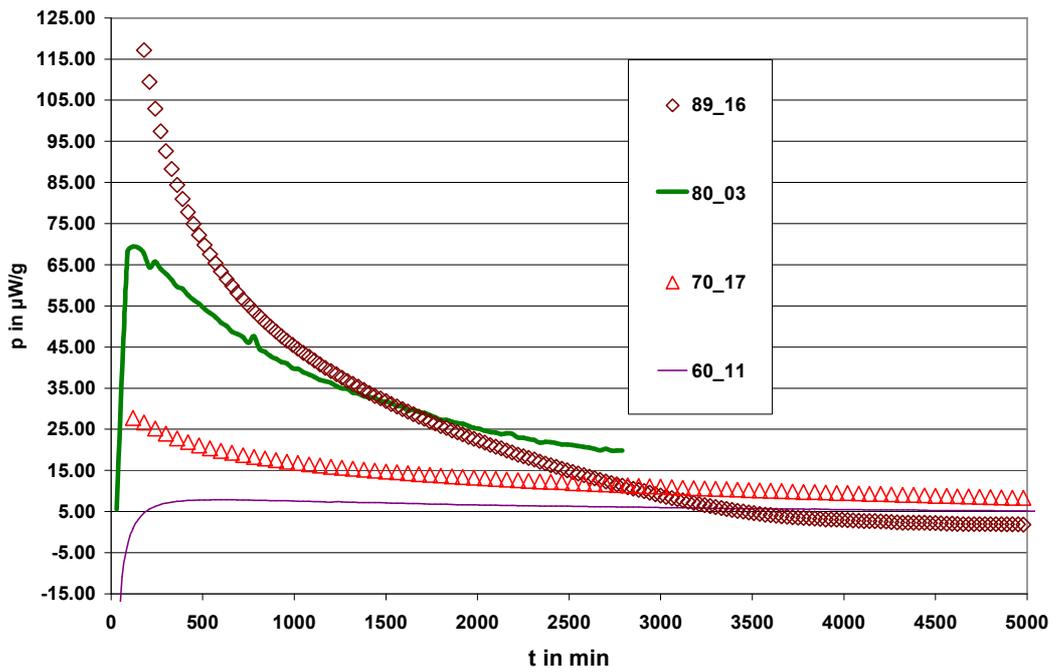




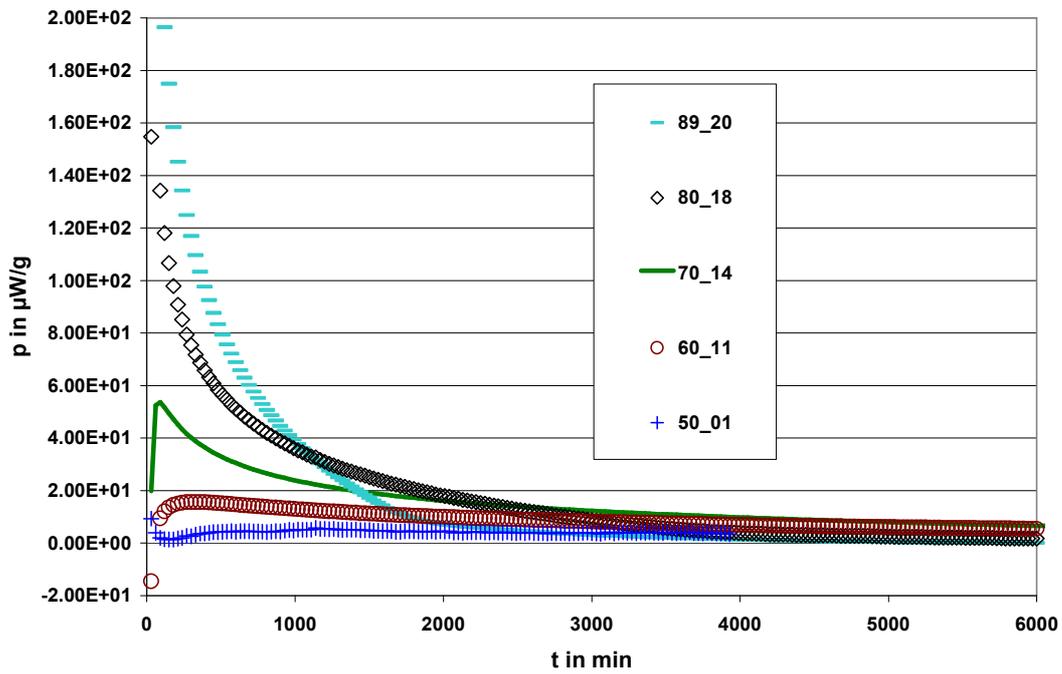
Euparen im TAM bei 89°C, 80°C, 70°C und 60°C.



Natriumperborat-Monohydrat im TAM bei 80°C, 70°C, 60°C, 50°C und 40°C.



Solvent Black im TAM bei 89°C, 80°C, 70°C und 60°C.



Solvent Yellow im TAM bei 89°C, 80°C, 70°C, 60°C und 50°C.

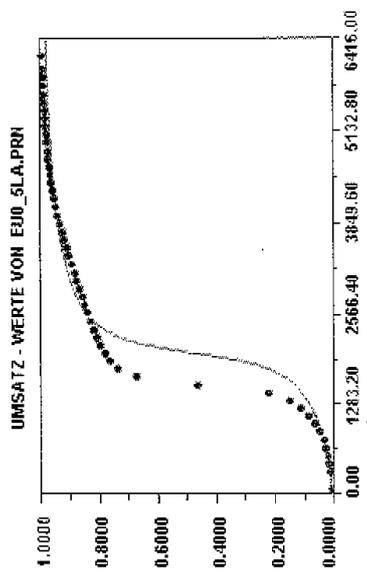
➤ **Kinetikauswertung**

Dateien: EU\_1LA +EU\_2LA +EU\_5LA +EU10LA +EU0\_5LA **Eu3\_a\_a** Auswertung von Euparen mit T2KINETIK

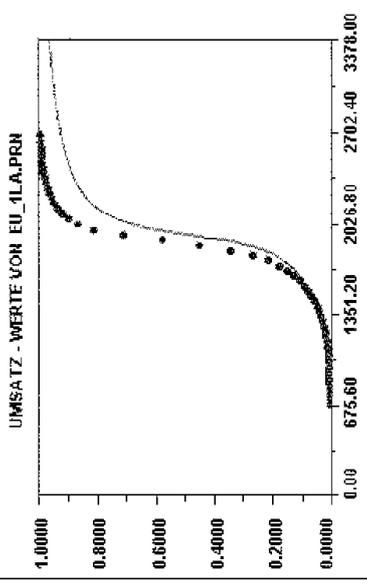
GEWÄHLTES MODELL :

Temperaturabhängige Autokatalyse  
 Aktivierungstemperatur 1 E1/R = 39995.06  
 Häufigkeitsfaktor/Co koo = 1.96E+35  
 Aktivierungstemperatur 2 E2/R = 2500.31  
 Autokatalyse - Faktor Poo = 2.56E+02  
 Reaktionsordnung 2 n2 = 1.00

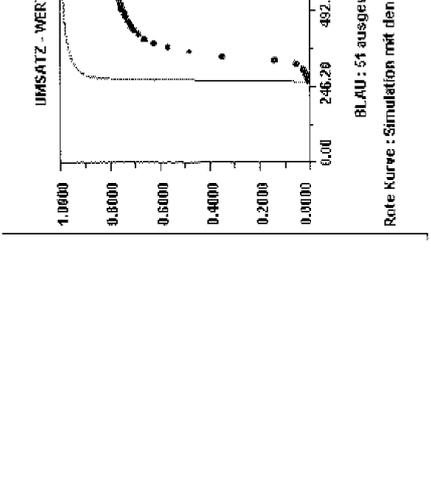
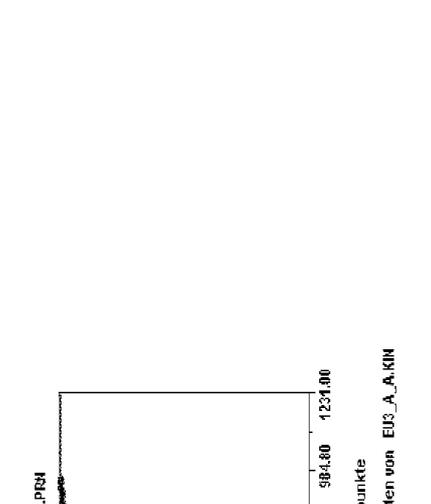
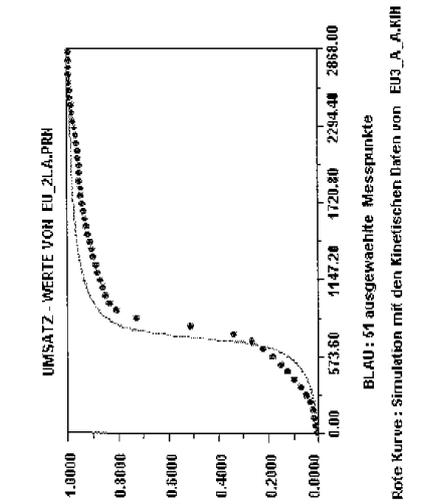
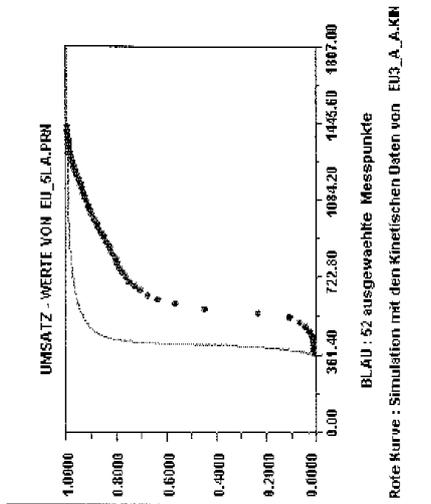
Kinetik n - ter Ordnung und isotherme Autokatalyse  
 Reaktionsordnung 1 n1 = 4.07  
 Autokatalyse - Faktor P = 240.86  
 Reaktionsordnung 3 n3 = 3.00



BLAU : 53 ausgewählte Messpunkte  
 Rote Kurve : Simulation mit den Kinetischen Daten von EU3\_A\_A.KIN



BLAU : 53 ausgewählte Messpunkte  
 Rote Kurve : Simulation mit den Kinetischen Daten von EU3\_A\_A.KIN

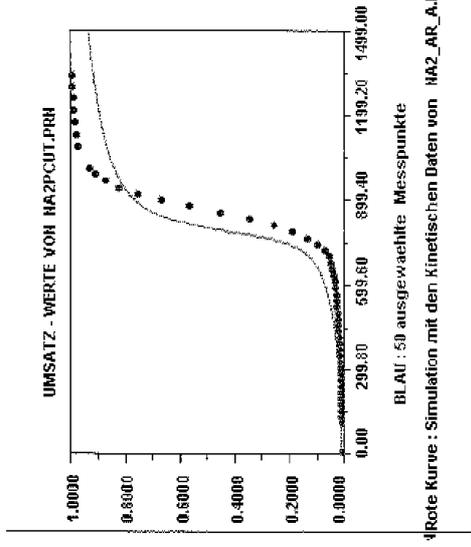
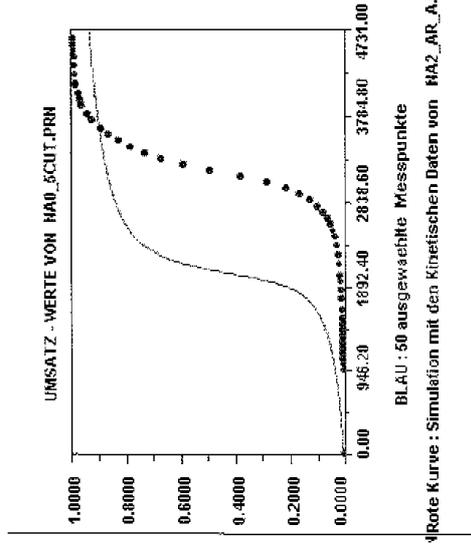


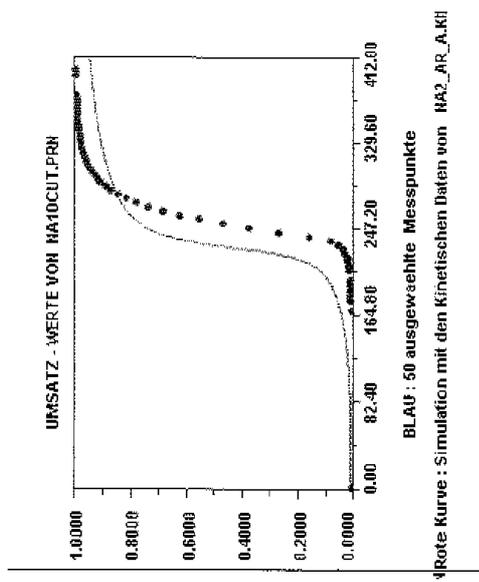
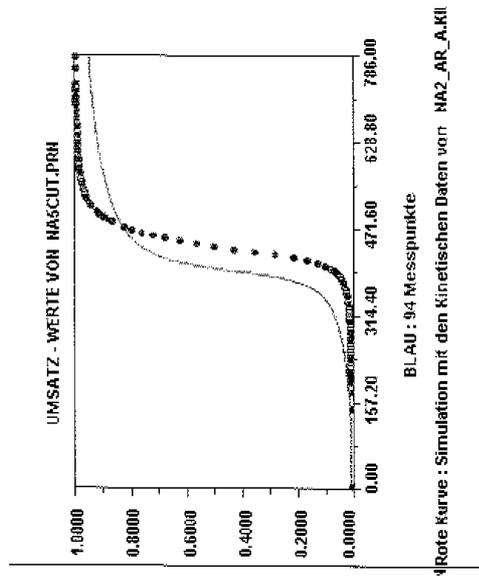
Dateien: NA10P +NA5P +NA2FCUT Na2\_ar\_a Auswertung von Natriumperborat- Monohydrat mit T2KINETIK

GEWÄHLTES MODELL :

Arrhenius - Temperaturabhängigkeit  
 Aktivierungstemperatur 1 E1/R = 21225.22  
 Häufigkeitsfaktor/Co koo = 1.93E+20

Kinetik n - ter Ordnung und isotherme Autokatalyse  
 Reaktionsordnung 1 n1 = 4.29  
 Autokatalyse - Faktor P = 968.83  
 Reaktionsordnung 3 n3 = 2.83





**Bl1\_ar\_a.doc Auswertung von Solvent Black mit T2KINETIK**

Dateien: BL5P +BL2P +BL10P

Bl1\_ar\_a.doc

GEWÄHLTES MODELL :

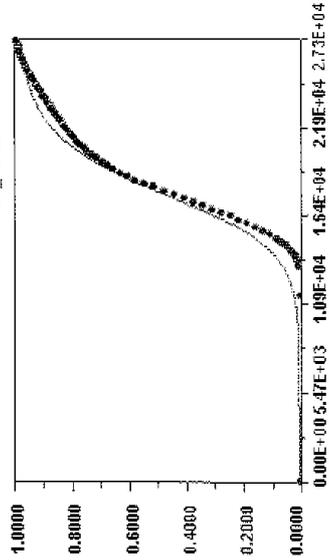
Arrhenius - Temperaturabhängigkeit

Aktivierungstemperatur 1 E1/R = 16169.10  
 Häufigkeitsfaktor/Co koo = 1.03E+10

Kinetik n - ter Ordnung und isotherme Autokatalyse

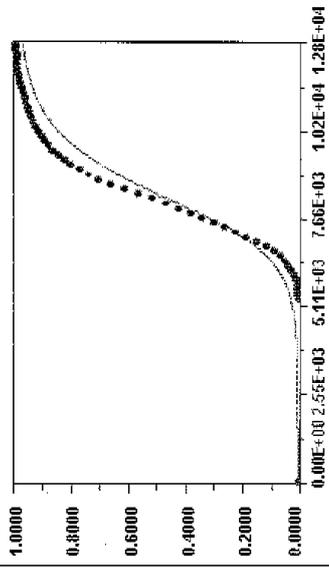
Reaktionsordnung 1 n1 = 2.15  
 Autokatalyse - Faktor P = 0.88  
 Reaktionsordnung 3 n3 = 0.33

UMSATZ - WERTE VON BL0\_5.PRN

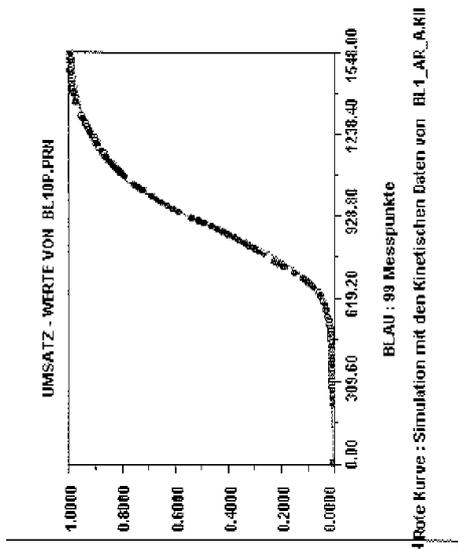
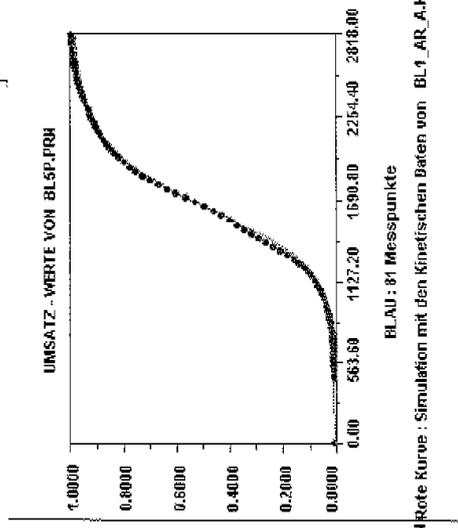
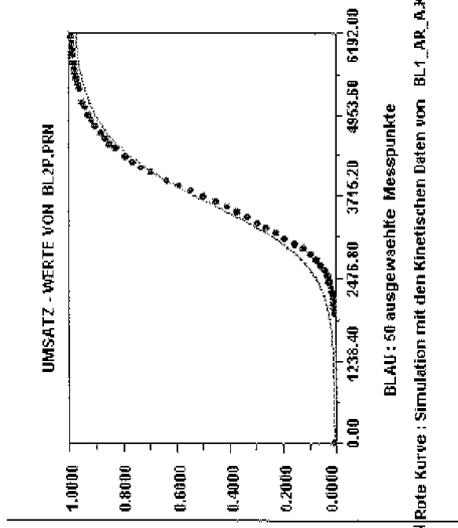


BLAU : 66 ausgewaehlte Messpunkte  
 Rote Kurve : Simulation mit den Kinetischen Daten von BL1\_AR\_A.K11

UMSATZ - WERTE VON BL1.PRN



BLAU : 55 ausgewaehlte Messpunkte  
 Rote Kurve : Simulation mit den Kinetischen Daten von BL1\_AR\_A.K10



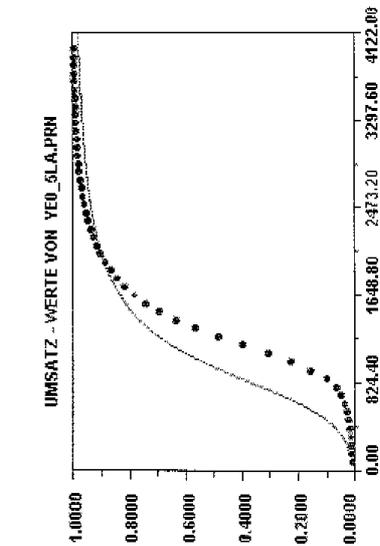
Dateien: YE2LA +YE5LA +YE10LA +YE0\_5LA +YE\_1LA Y5\_ar\_a Auswertung von Solvent Yellow mit T2KINETIK

-----  
 GEWÄHLTES MODELL :

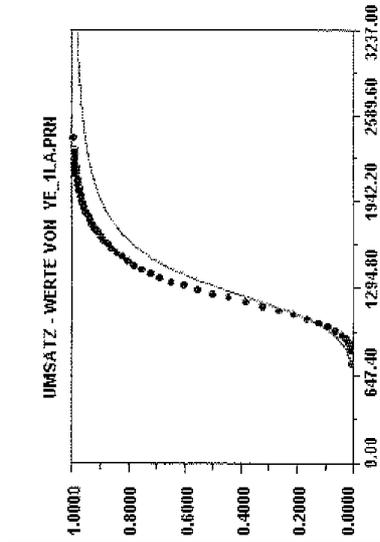
Arrhenius - Temperaturabhängigkeit  
 Aktivierungstemperatur 1 E1/R = 14331.39  
 Häufigkeitsfaktor/Co koo = 5.33E+08

-----  
 Kinetik n - ter Ordnung und isotherme Autokatalyse

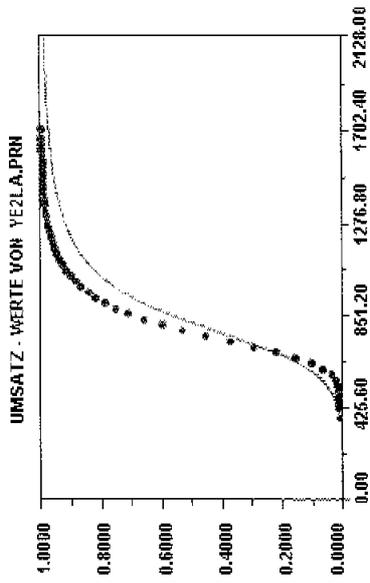
Reaktionsordnung 1 m1 = 1.85  
 Autokatalyse - Faktor P = 48.63  
 Reaktionsordnung 3 m3 = 0.92



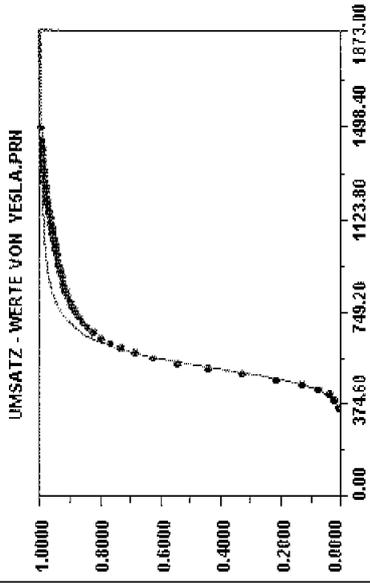
BLAU : 51 ausgewählte Messpunkte  
 Rote Kurve : Simulation mit den Kinetischen Daten von Y5\_AR\_A.KIN



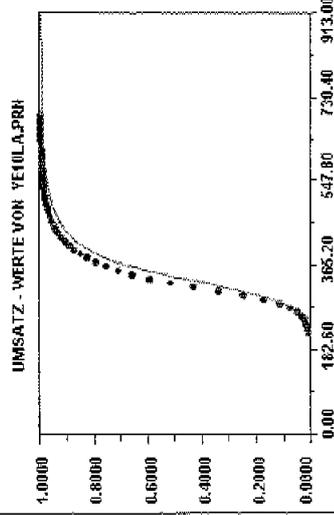
BLAU : 53 ausgewählte Messpunkte  
 Rote Kurve : Simulation mit den Kinetischen Daten von Y5\_AR\_A.KIN



BLAU : 62 ausgewählte Messpunkte  
Rote Kurve : Simulation mit den Kinetischen Daten von Y5\_AR\_A.KIN



BLAU : 63 ausgewählte Messpunkte  
Rote Kurve : Simulation mit den Kinetischen Daten von Y5\_AR\_A.KIN



BLAU : 64 ausgewählte Messpunkte  
Rote Kurve : Simulation mit den Kinetischen Daten von Y5\_AR\_A.KIN

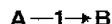
**NETZSCH Thermokinetics**

Date/Time: 14.11.2000 at 12:38

Lab./Operator: TU Berlin

Project: 2000/10669 Azodicarbonamid, TU Berlin

Model 1: n-th order with autocatalysis by B



## PARAMETERS AND STANDARD DEVIATIONS

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	lg A1/s <sup>-1</sup>	17.7055	17.7055				1.16E-03
1	E1 kJ/mol	186.3845	186.3845			+	0.1153
2	React.ord. 1	7.38E-02	7.38E-02			+	1.96E-02
3	lg Kcat 1	0.5175	0.5175				3.25E-02
4	Area 1/(J/g)	-1480.6674	-1480.6674				constant
5	Area 2/(J/g)	-1615.3951	-1615.3951				constant
6	Area 3/(J/g)	-1455.1255	-1455.1255				constant

**NETZSCH Thermokinetics**

Date/Time: 30.11.2000 at 11:23

Lab./Operator: TU Berlin

Project: 2000/10669 Euparen WP 50

Model 1: n-th order with autocatalysis by B

2: n-th order



## PARAMETERS AND STANDARD DEVIATIONS

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	lg A1/s <sup>-1</sup>	3.2158	3.1837				14.2385
1	E1 kJ/mol	88.9571	88.9183			+	15.0305
2	React.ord. 1	6.64E-04	8.87E-05			+	0.2598
3	lg Kcat 1	4.8632	4.8914				13.0298
4	lg A2/s <sup>-1</sup>	17.7076	17.3659				4.07E+06
5	E2 kJ/mol	229.8208	229.8104			+	1.74E+11
6	React.ord. 2	2.1008	2.1009			+	1.60E+17
7	Area 1/(J/g)	-476.2534	-476.2534				constant
8	Area 2/(J/g)	-610.5738	-610.5738				constant
9	Area 3/(J/g)	-558.2977	-558.2977				constant
10	Area 4/(J/g)	-525.2147	-525.2147				constant

**NETZSCH Thermokinetics**

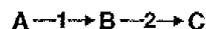
Date/Time: 22.11.2000 at 14:16

Lab./Operator: TU Berlin

Project: Natriumperborat Monohydrat, TU Berlin

Model 1: n-th order with autocatalysis by B

2: n-th order



## PARAMETERS AND STANDARD DEVIATIONS

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	lg A1/s <sup>-1</sup>	14.3444	14.3415				7.52E-02
1	E1 kJ/mol	144.2123	144.1925			+	0.2763
2	React.ord. 1	0.9584	0.9615			+	5.88E-02
3	lg Kcat 1	3.2587	3.2585				9.68E-02
4	lg A2/s <sup>-1</sup>	20.6371	20.6372				0.1309
5	E2 kJ/mol	171.5315	171.5429			+	0.8886
6	React.ord. 2	0.7897	0.7895			+	1.77E-02
7	FollReact. 1	0.6581	0.6604				5.78E-02
8	Area 1/(J/g)	-298.8324	-298.8324				constant
9	Area 2/(J/g)	-354.4406	-354.4406				constant
10	Area 3/(J/g)	-370.4306	-370.4306				constant
11	Area 4/(J/g)	-326.5916	-326.5916				constant

**NETZSCH Thermokinetics**

Date/Time: 16.11.2000 at 11:23

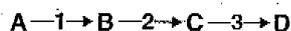
Lab./Operator: TU Berlin

Project: 2000/10669 Solvent Black

Model 1: n-th order

2: n-th order

3: n-th order



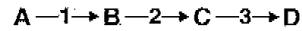
## PARAMETERS AND STANDARD DEVIATIONS

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	lg A1/s <sup>-1</sup>	13.6000	24.9502				1.2681
1	E1 kJ/mol	160.0000	278.1878			+	12.0652
2	React.ord. 1	0.7138	3.9454			+	0.2526
3	lg A2/s <sup>-1</sup>	8.1529	2.1238				0.3772
4	E2 kJ/mol	116.0000	51.6604			+	4.3292
5	React.ord. 2	1.1618	0.4631			+	4.07E-02
6	lg A3/s <sup>-1</sup>	12.0000	8.9940				0.9199
7	E3 kJ/mol	140.0000	94.5878			+	9.1355
8	React.ord. 3	1.0000	3.3556			+	0.4449
9	FollReact. 1	0.1400	-0.1658				4.51E-02
10	FollReact. 2	0.8000	2.4143				0.1949
11	Area 1/(J/g)	-1015.2036	-1015.2036				constant
12	Area 2/(J/g)	-822.1218	-822.1218				constant
13	Area 3/(J/g)	-820.4452	-820.4452				constant

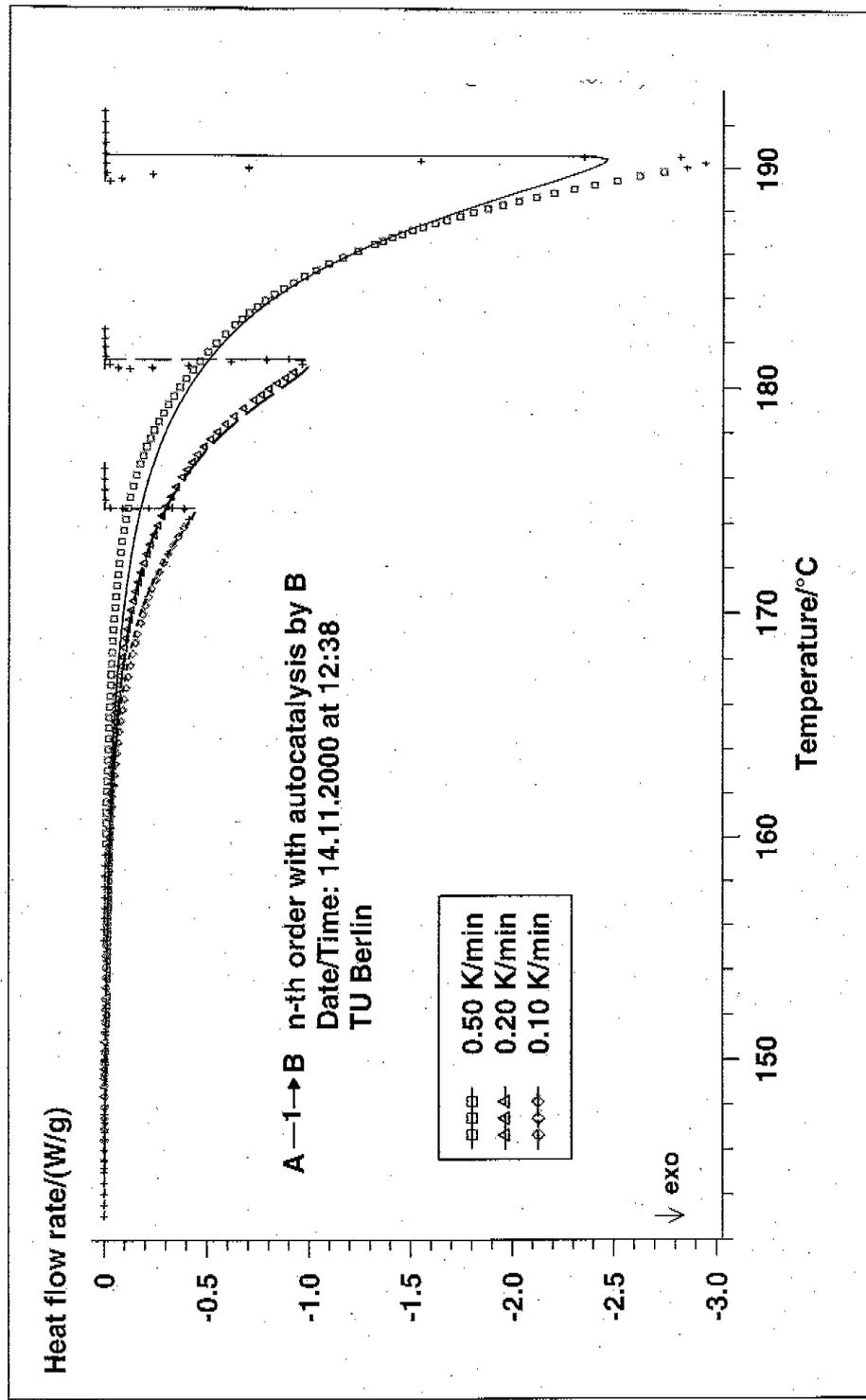
**NETZSCH Thermokinetics**

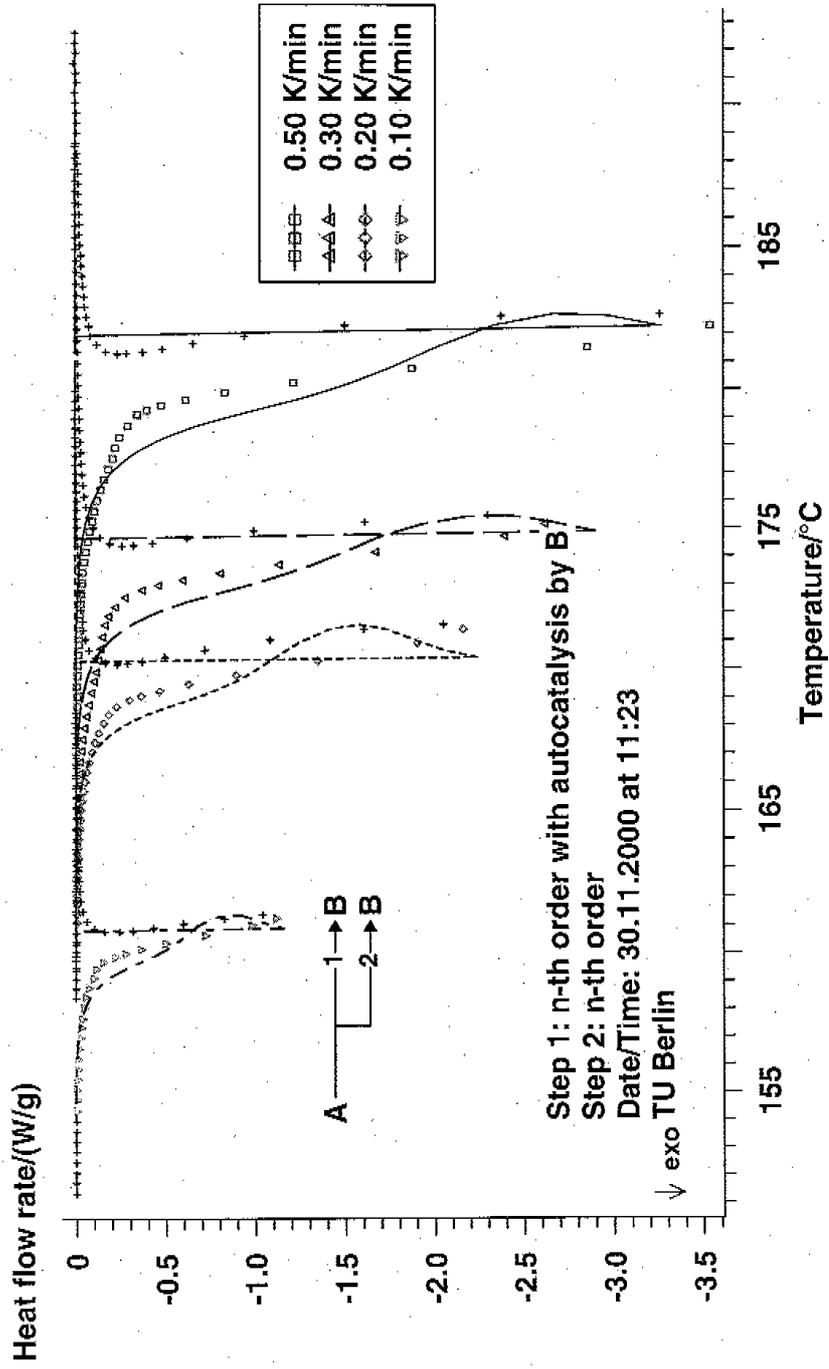
Date/Time: 23.11.2000 at 13:00

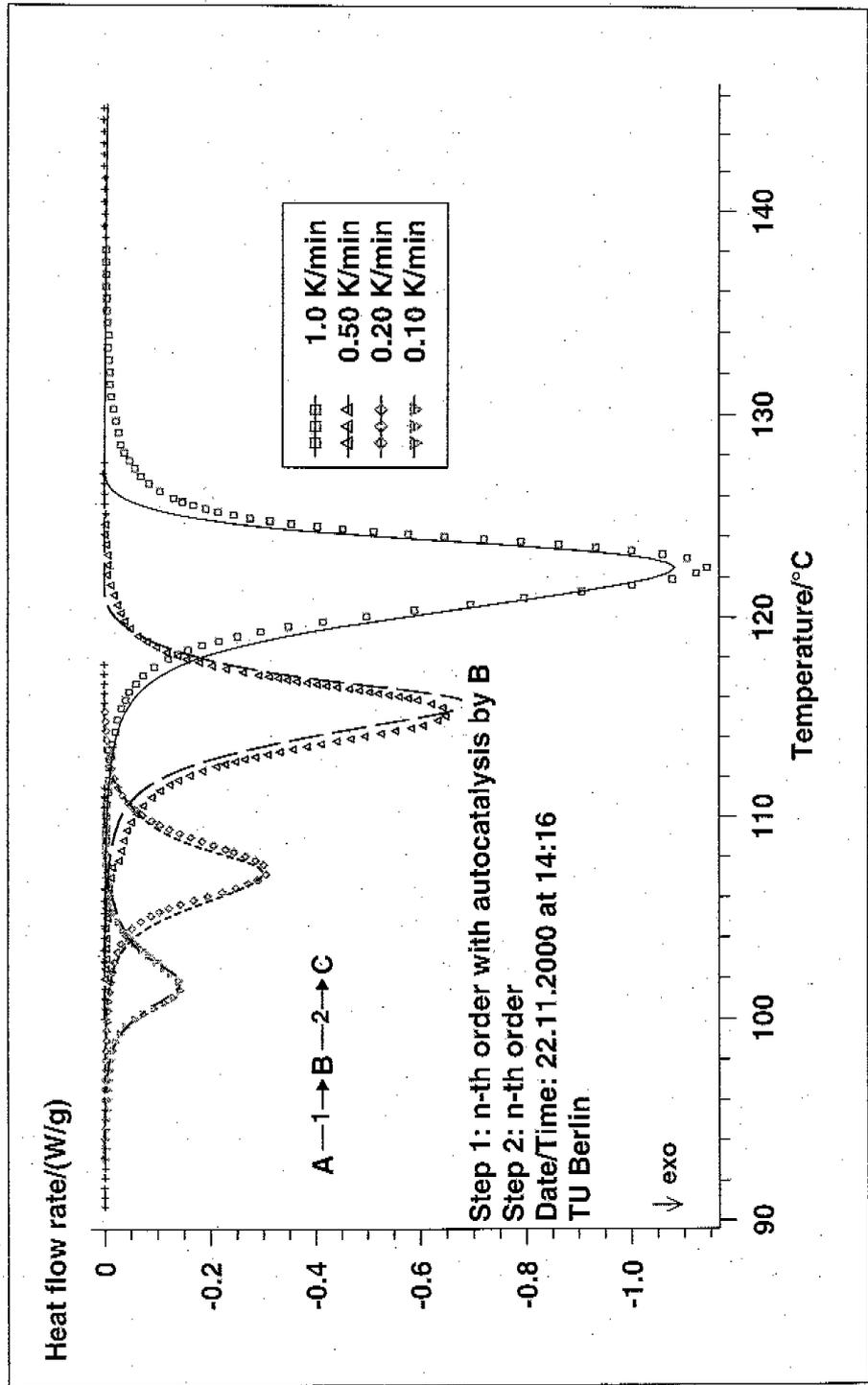
Lab./Operator: TU Berlin  
 Project: 2000/10669 Solvent Yellow  
 Model 1: n-th order with autocatalysis by B  
 2: n-th order  
 3: n-th order

**PARAMETERS AND STANDARD DEVIATIONS**

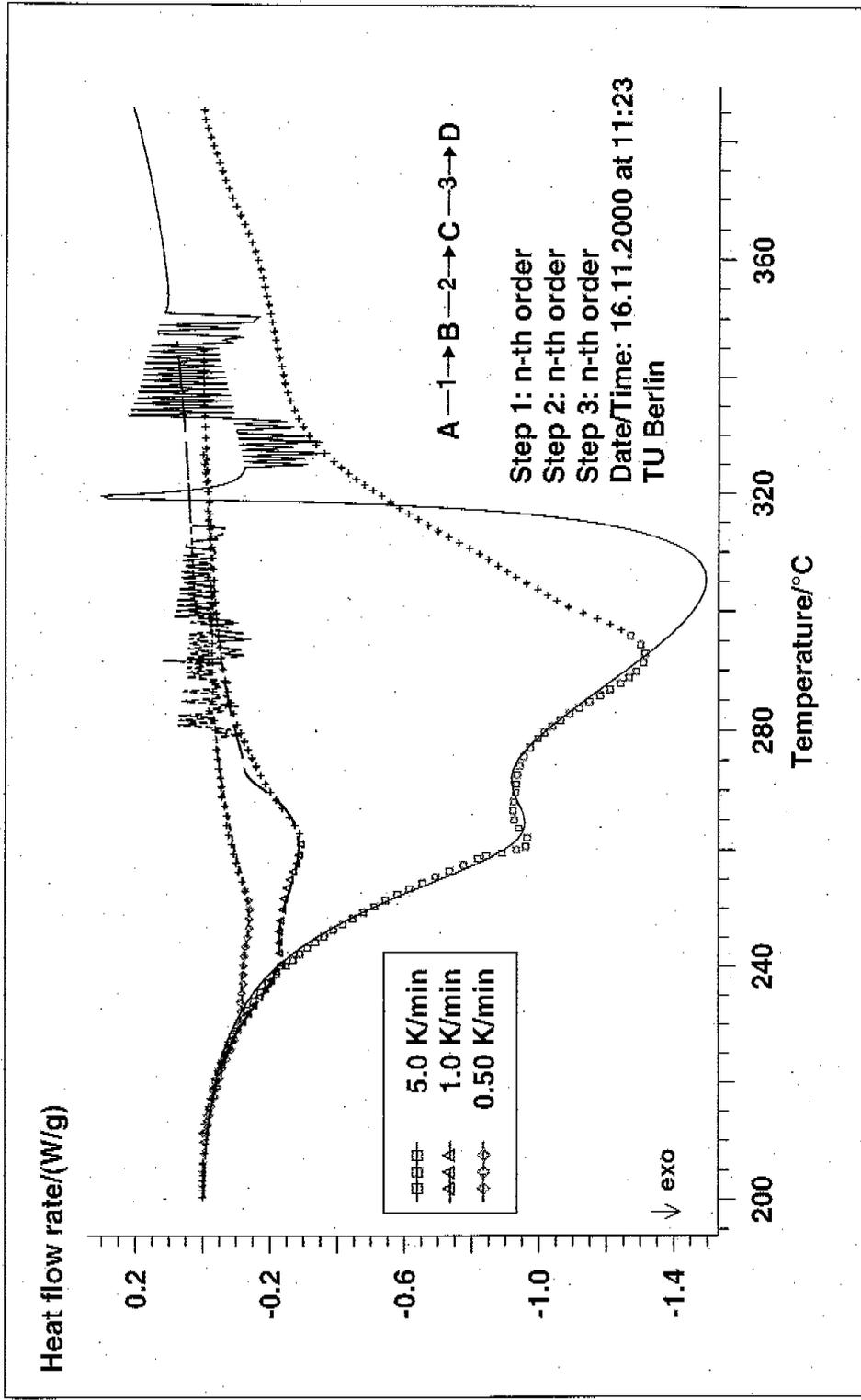
#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	lg A1/s <sup>-1</sup>	11.4722	11.2429				0.3360
1	E1 kJ/mol	159.2357	158.7506			+	0.9842
2	React.ord. 1	0.5185	0.4985			+	0.1012
3	lg Kcat 1	2.9929	3.2127				0.4191
4	lg A2/s <sup>-1</sup>	12.3962	12.7085				0.3994
5	E2 kJ/mol	133.8347	137.7045			+	2.7222
6	React.ord. 2	2.4653	2.1097			+	0.3936
7	lg A3/s <sup>-1</sup>	-2.4194	-2.4026				2.5490
8	E3 kJ/mol	3.13E-02	1.66E-03			+	23.5059
9	React.ord. 3	1.3980	1.5190			+	0.4694
10	FollReact. 1	0.6329	0.6637				0.2776
11	FollReact. 2	-0.1833	-0.2259				0.4716
12	Area 1/(J/g)	-804.6447	-804.6447				constant
13	Area 2/(J/g)	-872.7861	-872.7861				constant
14	Area 3/(J/g)	-833.3054	-833.3054				constant
15	Area 4/(J/g)	-804.5568	-804.5568				constant







NETZSCH Thermokinetics 2000/10669 Solvent Black



NETZSCH Thermokinetics 2000/10669 Solvent Yellow

