

Systematische sicherheitstechnische Untersuchung zu Synthesereaktionen ausgewählter Alkylperoxide

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Andreas Schreck

von der
***Fakultät III Prozeßwissenschaften
der Technischen Universität Berlin***

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
-Dr. Ing.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Frank Behrendt

Gutachter: Prof. Dr. Ing. Jörg Steinbach

Prof. Dr. Peter Hugo

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28.6.2002

Berlin, 2003

D 83

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Steinbach bedanken. Er bot mir die Möglichkeit zu dieser Arbeit und war stets bereit, auftretende Probleme zu diskutieren.

Herrn Prof. Dr. Hugo danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Pfeil und Herrn Dr. Schendler danke ich für ihre Unterstützung und das Vertrauen, daß ich im Rahmen des Doktorandenprogramms dieses Thema an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung bearbeiten konnte.

Herr Dr. Wehrstedt ließ mich an seiner langjährigen Erfahrung auf dem Gebiet der organischen Peroxide teilhaben, so daß ich mich auch bei der Untersuchung gefährlicher Reaktionsmischungen sicher fühlte. Insbesondere möchte ich mich für seine wohlwollende, konstruktive und kritische Diskussionsbereitschaft und die fachliche Unterstützung durch sein Labor bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt auch Frau Dr. Rockland. Sie war eine große Hilfe, Texte und Diagramme verständlicher zu gestalten.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Kollegen und Mitarbeitern der Projektgruppe BAM II.2901, insbesondere bei Herrn Jungnickel und bei Frau Knorr, für ihre anregende Diskussion und Hilfsbereitschaft danken.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Partnerin Frau Dr. Angela Schulz. Sie gab mir moralische Unterstützung, diskutierte Texte und Grafiken mit mir und stand mir immer zur Seite, wenn der Zeitplan der Arbeit mal wieder nicht eingehalten wurde.

Kurzfassung

Organische Peroxide werden in der chemischen Industrie vielseitig eingesetzt. Ihre Herstellung birgt jedoch ein hohes Gefahrenpotential. Für die sichere Reaktionsführung ist daher eine systematische sicherheitstechnische Bewertung von Herstellungsprozessen organischer Peroxide von großer Bedeutung. Eine solche Bewertung des Herstellungsprozesses beinhaltet sowohl Untersuchungen zum Normalbetrieb als auch zum gestörten Betrieb.

In dieser Arbeit wird die sicherheitstechnische Bewertung der Alkylierung von Wasserstoffperoxid zum Alkylperoxid an drei unterschiedlichen Beispielen vorgestellt. Als Alkylierungsmittel werden 2-Methyl-2-propanol, 2-Methyl-2-butanol und 2-Methyl-1-penten eingesetzt. Am Beispiel der tertiär-Butylhydroperoxid-Synthese wird insbesondere auf die Auswirkung variiert Prozeßbedingungen eingegangen.

Die für die Bewertung der Alkylierungsreaktionen erforderlichen Daten werden mit einem thermischen Screening-Test (MCPVT), dem BAM Stahlrohrtest 50/60 kavitiert und einem Reaktionskalorimeter (RC1) ermittelt.

Die gewonnenen Ergebnisse zeigen sichere und unsichere Reaktionsabschnitte während der Peroxidsynthesen, wobei als Kriterium hierfür der Vergleich von maximaler Temperatur der Synthesereaktion (MTSR) mit einer festgelegten Grenztemperatur ($T_{iso\ 24}$) herangezogen wird. Neben der sicherheitstechnischen Bewertung des chemischen Verfahrens wird an zwei Beispielen auch der sichere Betrieb des semi-batch Prozesses im RC1 überprüft und die Auswirkung von Maßstabsveränderungen des Reaktorgefäßes untersucht. Hierzu werden die reaktionskinetischen Parameter (Damköhlerzahl und Aktivierungsenergie) bestimmt. Die Simulation der Umsatzverläufe mit den ermittelten kinetischen Parametern liefert eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

In vergleichenden Untersuchungen wird ein Einfluß der Kettenlänge des Alkylierungsmittels auf die Eigenschaften der Eduktmischungen festgestellt. So verringert sich der Detonationsbereich von Mischungen aus H_2O_2 und Alkylierungsmittel bzw. sinkt die Grenztemperatur ($T_{iso\ 24}$) von Eduktmischungen mit zunehmender Kettenlänge. Die spezifischen Reaktionswärmen der Alkylierungsreaktionen nehmen dagegen mit steigender Kettenlänge zu.

Unter sicherheitstechnischen Aspekten zeigt sich somit, daß das Gefahrenpotential für die Alkylierung von H_2O_2 mit zunehmender Kettenlänge des Alkylierungsmittels steigt.

Abstract

Organic peroxides are used as educts for the production of a great variety of chemical products. Occasional accidents or difficulties during the production of organic peroxides point out the hazard potential of these substances. To prevent hazardous situations associated with organic peroxides or mixtures of hydrogen peroxide and organic chemicals, respectively, systematic safety assessments of the production procedure are necessary. This includes the investigation of normal and disturbed production processes.

The aim of this work is the assessment of the alkylation of hydrogen peroxide to alkyl peroxide by means of three different examples. 2-Methyl-2-propanol, 2-methyl-2-butanol and 2-methyl-1-pentene were used as substrates for the alkylation of hydrogen peroxide. The effect on different process conditions have been studied by example of the synthesis of butyl hydroperoxide.

The assessment data of the alkylation reactions were obtained by using a thermal screening test (MCPVT), the BAM steel tube test 50/60 (cavitated version) and a reaction calorimeter (RC1).

The results of this study point out safe and unsafe parts of the reaction during the synthesis of peroxides. The criterion used the comparison of the maximum temperature of the synthesis reaction (MTSR) with a defined limited temperature (T_{iso24}).

Apart from the safety assessment of the chemical procedure the safety of the semi-batch process has been investigated in the reaction calorimeter (RC1) and also the scale-up effect is discussed. Thus, kinetic parameters (Damköhlerzahl and activation energy) were determined. The simulation which is based on this kinetic parameters is in good agreement with the conversions obtained experimentally.

The comparison of the three synthesis reactions clearly establish the dependency of the chain length of the alkylation substance on the characteristics of the mixed reactants. With increasing chain length the detonation range of the mixture of hydrogen peroxide and the alkylation substance or the limited temperature (T_{iso24}) of the reactants and its mixtures is reduced. In contrast, the specific heat of reaction of the alkylation reactions increases with prolonged chain length.

Summarizing these results under process safety aspects, the dangerous potential of the alkylation of hydrogen peroxide is directly proportional with the chain length of the alkylation substance.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	1
Kurzfassung	2
Abstract	3
Inhaltsverzeichnis	4
Symbolverzeichnis	6
1 Einleitung	8
2 Literaturübersicht	10
2.1 <i>Sicherheitstechnische Beurteilung von Synthesereaktionen</i>	10
2.2 <i>Alkylierung von Wasserstoffperoxid mit tertiären Alkoholen</i>	15
2.3 <i>Explosionsgefährlichkeit von Wasserstoffperoxid und Mischungen aus Wasserstoffperoxid und organischen Komponenten</i>	18
3 Experimente und Auswertemethoden	21
3.1 <i>Thermische Screening-Tests</i>	21
3.2 <i>Test auf Detonationsfähigkeit von Flüssigkeiten</i>	26
3.3 <i>Versuche im 150 ml Doppelmantelbecherglas</i>	28
3.4 <i>Kalorimetrische Untersuchungen</i>	30
3.5 <i>Untersuchungen zur Gasentwicklung</i>	31
3.6 <i>Angewandte analytische Methoden</i>	32
3.7 <i>Kinetische Auswertung, Simulation und sicherheitstechnische Bewertung von semi-batch Prozessen</i>	33
4 Ergebnisse und Auswertungen	38
4.0 <i>Vorstellung der Reaktionsmischungen</i>	38
4.1 <i>H₂O₂ und Mischungen aus H₂O₂/Organik und H₂O₂/H₂SO₄</i>	42
4.1.1 <i>H₂O₂</i>	42
4.1.2 <i>H₂O₂ und Organik</i>	44
4.1.3 <i>H₂O₂ und H₂SO₄</i>	46
4.2 <i>Untersuchungen zur TBHP-Synthese</i>	52
4.2.1 <i>Thermische Screening-Tests</i>	53
4.2.2 <i>Detonationstest</i>	66
4.2.3 <i>Vorversuche im temperierbaren Becherglas</i>	71
4.2.4 <i>Kalorimetrische Ergebnisse</i>	81
4.2.5 <i>Analytische Ergebnisse</i>	99
4.2.6 <i>Untersuchungen zur Gasproduktion der Synthesereaktion</i>	114
4.2.7 <i>Thermische Stabilität der Produkte</i>	117

4.2.8	Bestimmung kinetischer Parameter aus thermokinetischen Auswertungen und Bewertung der Umsetzungen	121
4.3	<i>Untersuchungen zur TAHP-Synthese</i>	133
4.3.1	Thermische Screening-Tests	134
4.3.2	Detonationstest	138
4.3.3	Vorversuche im temperierbaren Becherglas	144
4.3.4	Kalorimetrische Ergebnisse	147
4.3.5	Analytische Ergebnisse zum Reaktionsverlauf TAA/H ₂ SO ₄	151
4.3.6	Thermische Screening-Tests der Produkte	155
4.4	<i>Untersuchungen zur THHP-Synthese</i>	156
4.4.1	Thermische Screening-Tests	156
4.4.2	Vorversuche im temperierbaren Becherglas	160
4.4.3	Kalorimetrische Ergebnisse	163
4.4.4	Analytische Untersuchungen zum Produkt der Synthese von 2-Methyl-1-penten und H ₂ O ₂	167
4.4.5	Thermische Screening-Tests der Produkte	169
5	Diskussion der Ergebnisse	170
5.1	<i>Bewertung der Reaktionen hinsichtlich des Normalbetriebes</i>	171
5.1.1	Alkylierung des H ₂ O ₂ mit TBA	171
5.1.2	Alkylierung des H ₂ O ₂ mit TAA	177
5.1.3	Alkylierung des H ₂ O ₂ mit 2-Methyl-1-Penten	179
5.1.4	Zusammenfassung zur Bewertung des Normalbetriebes	180
5.2	<i>Bewertung der Reaktionen hinsichtlich des gestörten Betriebes</i>	181
5.2.1	Alkylierung des H ₂ O ₂ mit TBA	183
5.2.2	Alkylierung des H ₂ O ₂ mit TAA	186
5.2.3	Alkylierung des H ₂ O ₂ mit 2-Methyl-1-Penten	188
5.2.4	Zusammenfassung zur Bewertung des gestörten Betriebes	189
5.3	<i>Allgemeine Aussagen zum untersuchten Stoffsystem</i>	189
5.3.1	Thermische Stabilität von Eduktmischungen mit unterschiedlichen Alkylierungsmitteln	189
5.3.2	Detonationsbereich	193
5.3.3	Reaktionswärmen	194
6	Zusammenfassung	198
7	Anhang	201
	Literaturverzeichnis	217

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Physikalische Größen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
ρ	$\text{kg l}^{-1}, \text{kg m}^{-3}$	Dichte
ν		stöchiometrischer Koeffizient
Φ		Φ -Faktor
λ		stöchiometrisches Einsatzverhältnis
ε		Volumenvermehrungsfaktor
τ	s	Zeitkonstante
Θ , teta		Dosierzeit
A	m^2	Fläche
c	mol l^{-1}	Konzentration
c_p	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
Da		Damköhlerzahl
E	kJmol^{-1}	Aktivierungsenergie
ΔH	$\text{J mol}^{-1}; \text{J/g}^{-1}$	Enthalpie
HR	K min^{-1}	Heizrate
k_∞	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Häufigkeitsfaktor
$k(T)$	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante
L	W	Reaktionsleistung
l	W kg^{-1}	Spezifische Reaktionsleistung
m	g	Masse
m		Reaktionsordnung
n	mol	Stoffmenge
n		Reaktionsordnung
Q	J, kJ	Wärme
q	J mol^{-1}	spezifische Wärme
r	$\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
R	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante
St		Stantonzahl
t	s, min	Zeit
T	K, °C	Temperatur
ΔT_{ad}	K	adiabate Temperaturerhöhung
U	$\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$	Wärmedurchgangskoeffizient
V	l	Volumen
X		Umsatz
Y		Akkumulationspotential

Indizes

A	Komponente A
B	Komponente B
R	Reaktion
Z	Zersetzung
C	Verbrennung
max	maximal
Dos	Dosierung
Flow	Fluß, Übertragung
Akku	Akkumulation

0	Start, Bezug
stöch	stöchiometrisch
iso	isotherm
min	minimal
ges	gesamt
Achs	Achsabschnitt
Steig	Steigung
Mittel	Mittelwert
SBR	semi-batch Reaktor
BR	batch Reaktor

Abkürzungen

ARC	Reaktionskalorimeter
AZT 24	Temperatur zur Bewertung der thermischen Stabilität von Edukten
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential-Thermoanalyse
GC	Gaschromatografie
MCPVT	Mini Closed Pressure Vessel Test
PhiTec	Reaktionskalorimeter
RC1	Reaktionskalorimeter
SBR	semi-batch Reaktor
BR	batch Reaktor
TEVT	Thermal Explosion Vessel Test
T _{exo}	Grenztemperatur für die Handhabung von Synthesemischungen
TMR	Time to Maximum Rate
TSU	Thermal Screening Unit
wss	wässrig
(g)	gas
(l)	liquid
Ce	Cer
CO ₂	Kohlendioxid
O ₂	Sauerstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
Caro60	Vorlage aus H ₂ O ₂ und H ₂ SO ₄
Caro70	Vorlage aus H ₂ O ₂ und H ₂ SO ₄
CaroRef_35	Vorlage aus H ₂ O ₂ und H ₂ SO ₄
CaroRef_50	Vorlage aus H ₂ O ₂ und H ₂ SO ₄
TBA/H ₂ SO ₄	Vorlage aus TBA und H ₂ SO ₄
TAA/H ₂ SO ₄	Vorlage aus TAA und H ₂ SO ₄
2-M-1-P/H ₂ SO ₄	Vorlage aus 2-M-1-P und H ₂ SO ₄
TBA	tertiär-Butanol, 2-Methyl-2-propanol
TBHP	tertiär-Butylhydroperoxid
DTBP	Di-tertiär-Butylperoxid
TAA	tertiär-Amylalkohol, 2-Methyl-2-butanol
TAHP	tertiär-Amylhydroperoxid
DTAP	Di-tertiär-Amylperoxid
2-M-1-P	2-Methyl-1-penten
THA	tertiär-Hexylalkohol, 2-Methyl-2-pentanol
THHP	tertiär-Hexylhydroperoxid

1 Einleitung

Peroxide sind reaktive Verbindungen mit der charakteristischen Atomgruppierung $R^1-O-O-R^2$, wobei R^1 und R^2 anorganischen oder organischen Resten und O dem Sauerstoffatom entspricht. In Abhängigkeit von den Resten am molekularen Sauerstoff unterscheidet man anorganische und organische Peroxide, die ihrerseits weiter, in Abhängigkeit der Struktur des Restes, unterteilt werden. Das folgende Schema soll einen generellen Überblick zur Einordnung der wichtigsten Peroxidgruppen geben. Die in dieser Arbeit untersuchten Stoffklassen sind hervorgehoben.

<i>Peroxide</i> <i>R¹-O-O-R²</i>	
<u>anorganische Peroxide und Peroxo- verbindungen</u>	<u>organische Peroxide</u>
Wasserstoffperoxid Perborate Persulfate Percarbonate Peroxide der Leichtmetalle	Perester Persäuren Diacylperoxide Alkylperoxide <i>Alkylhydroperoxide</i> <i>Dialkylperoxide</i> <i>zyklische Alkylperoxide</i> Ozonide

Abb. 1.1: Einordnung wichtiger Peroxidgruppen (ohne Anspruch auf Vollständigkeit)

Die Gruppe der Alkylperoxide läßt sich weiter in Alkylhydroperoxide, Dialkylperoxide, Alkylperoxide mit unterschiedlichen Alkylresten an der Sauerstoffgruppe und in zyklische Alkylperoxide unterteilen.

Alkylperoxide können als Alkylierungsprodukte des Wasserstoffperoxids aufgefaßt werden. Prinzipiell lassen sich primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole mit Wasserstoffperoxid umsetzen. Primäre und sekundäre Alkylperoxide zersetzen sich jedoch zum Teil unter den Synthesebedingungen, so daß die erzielbaren Umsätze sehr gering ausfallen. Methyl-, Ethyl-, Hydroxymethyl- und Hydroxyethylhydroperoxid sollten auf Grund ihrer explosiven Eigenschaften mit besonderer Vorsicht und möglichst nur in kleinen Mengen gehandhabt werden [Davis, 1961; Milas, 1938]. Die Stabilität der Peroxide hängt u.a. vom Molekulargewicht des Moleküls im Verhältnis zum peroxidischen Sauerstoff der Verbindung ab. Mit zunehmendem Molekulargewicht werden die Verbindungen stabiler [HoubenWeyl, Bd. 8 S. 6]

Technisch bedeutende Alkylhydroperoxide sind zum Beispiel das tertiär-Butylhydroperoxid (TBHP) und das tertiär-Amylhydroperoxid (TAHP). Diese Verbindungen sind ausreichend stabil, um sie in technischem Maßstab sicher und wirtschaftlich herstellen zu können. Der Anwendungsbereich der Alkylhydroperoxide erstreckt sich von der Herstellung von Kunststoffen (Emulsionspolymerisation, Kalthärtung verschiedener Harze [Römp, CD-Version]) über die Verwendung als Oxidationsmittel bis hin zu Einsatzstoffen in der Epoxidierung. Insbesondere die Epoxidierung gelingt, im Gegensatz zur Verwendung anderer Epoxidierungsmittel, besonders schonend und unter dem Erhalt von funktionellen Gruppen [Sharples, 1979]. Alkylhydroperoxide dienen auch als Ausgangsstoff für die Herstellung anderer Peroxide, z. B. von Perestern (Schotten-Baumann-Reaktion) [Weigert, 1978; Milas^{a,b,c}, 1946], von Dialkylperoxiden oder von Alkylperoxiden mit unterschiedlichen Alkylresten, die ihrerseits für die Kunststoffindustrie einen wichtigen Rohstoff darstellen.

Bei der Einführung neuer Produktionsverfahren für organische Peroxide sowie bei der Untersuchung neuer Synthesewege zu organischen Peroxiden kam es immer wieder zu gefährlichen Situationen oder Unfällen. So wurden in [Hedaya, 1967] heftige Explosionen und Zerstörungen bei der Reaktion einer Mischung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Schwefelsäure (H_2SO_4) mit 1-Phenyl-2-methyl-2-propanol im Labormaßstab beschrieben und die Sicherheit verschiedener Reaktionswege diskutiert.

Zu der sicheren Herstellung von Di-tertiär-Butylperoxid (DTBP) schlug Schenach [Schenach, 1973] die Vorlage einer Mischung aus tertiär-Butanol (TBA) und Schwefelsäure (H_2SO_4) und die Dosierung von 50%igem Wasserstoffperoxid vor. Nach seinen Angaben kam es in der Vergangenheit bei der Herstellung von DTBP unter Vorlage einer Mischung aus H_2O_2 und H_2SO_4 bei der Dosierung von TBA durch unzureichende Kühlung (gefolgt von thermischen Explosionen) zu vier schweren Unfällen mit insgesamt neun Toten.

In dem Bericht von Merrifield [HSE Report 19, 1988] wurde ebenfalls ein Unfall mit Todesfolgen und die komplette Zerstörung einer Produktionsanlage beschrieben. Als Ursache wurde auch in diesem Fall die Reihenfolge der Zugabe der Edukte, bzw. die nicht ausreichende Kühlkapazität beim Verändern der Dosierreihenfolge genannt.

Hinweise auf die Gefahr bei der Verwendung von $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischungen in Verbindung mit organischen Substanzen finden sich auch in einem von Mackenzie [Mackenzie, 1991] beschriebenen Zwischenfall.

1993 kam es bei der Firma Peroxid-Chemie bei der Herstellung eines Dialkylperoxides zu einer Explosion mit nachfolgendem Brand [Wandrey, 1997; Wehrstedt priv.]. Offensichtlich führte die Abweichung von den vorgesehenen Prozeßparametern zur Bildung eines in diesem Prozeß nicht erwünschten Nebenproduktes. Dieses setzte die Zersetzungstemperatur des organischen Peroxids stark herab und führte damit zu einer thermischen Explosion, die in eine Detonation überging und schweren Personen- und Sachschaden verursachte.

Die vorgestellten Unfälle machen deutlich, wie wichtig eine sicherheitstechnische Untersuchung unter Einbeziehung möglichst vieler Parameter im Vorfeld der technischen Realisierung von Peroxidsynthesen ist. Auch geringfügige Abweichungen bei der technischen Umsetzung einer im Labor als sicher eingestuft Synthese sollten auf jeden Fall überprüft werden. Für die Überprüfung von Synthesereaktionen hinsichtlich ihrer sicheren Durchführbarkeit sind verschiedene Untersuchungen notwendig. Eine systematische Zusammenfassung dieser Untersuchungen in Prüfschemen ergibt ein Gesamtbild vom Gefahrenpotential der Reaktion bzw. des technischen Prozesses. Ein mögliches Prüfschema zur sicherheitstechnischen Überprüfung von chemischen Prozessen ist in der "Technischen Regel für Anlagensicherheit" (TRAS 410) vorgestellt. An diesem Prüfschema orientiert sich die im Folgenden vorgestellte, systematische, sicherheitstechnische Untersuchung zu Synthesereaktionen von Alkylhydroperoxiden.

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen war die Bestimmung sicherheitstechnischer Parameter zu ausgewählten Reaktionen von H_2O_2 mit Alkylierungsmitteln und eine sicherheitstechnische Bewertung derartiger Umsetzungen mit einem Prüfschema. Dazu wurden am Beispiel der Umsetzung von 2-Methyl-2-propanol (TBA) Daten zu verschiedenen Reaktionswegen und Reaktionsbedingungen bestimmt.

Außerdem sollten für die Alkylierung von H_2O_2 allgemeine Aussagen zur Reaktionsenthalpie, zur Reaktionsleistung, zur thermischen Stabilität der Synthesemischungen und zum Konzentrationsbereich detonationsfähiger Mischungen in Abhängigkeit von der Kettenlänge des verwendeten Alkylierungsmittels getroffen werden. Hierzu wurden die Umsetzungen von 2-Methyl-2-propanol, 2-Methyl-2-butanol und 2-Methyl-1-penten mit dem gleichen Reaktionsweg und unter ähnlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

2 Literaturübersicht

2.1 Sicherheitstechnische Beurteilung von Synthesereaktionen

2.1.1 Beurteilung des Normalbetriebs

Die systematische, sicherheitstechnische Beurteilung von chemischen Produktionsverfahren erfolgt anhand von Untersuchungsschemen. Dazu muß das Verfahren mit verschiedenen experimentellen Methoden charakterisiert werden. Wichtige Parameter wie der Temperaturbereich stabiler Edukte und Eduktmischungen, die Gasentwicklung während der Reaktion sowie ein Vergleich von zur Verfügung stehender Kühlleistung mit abzuführender Reaktionsleistung, stehen im Mittelpunkt erster Untersuchungen. Mit diesen im Labor erzielten Ergebnissen können unter Einbeziehung von Übertragungskriterien die Verfahren für den Normalbetrieb im technischen bzw. Praktikumsmaßstab beurteilt werden.

Die in der Literatur vorgestellten Schemen [R001, 1995; Steinbach, 1995; TRAS 410] bzw. abzuarbeitenden Testprozeduren [AIChEGuid, 1995; Barton/Rogers, 1995] geben im Prinzip den gleichen Sachverhalt, d.h. das gleiche Untersuchungsmuster wieder.

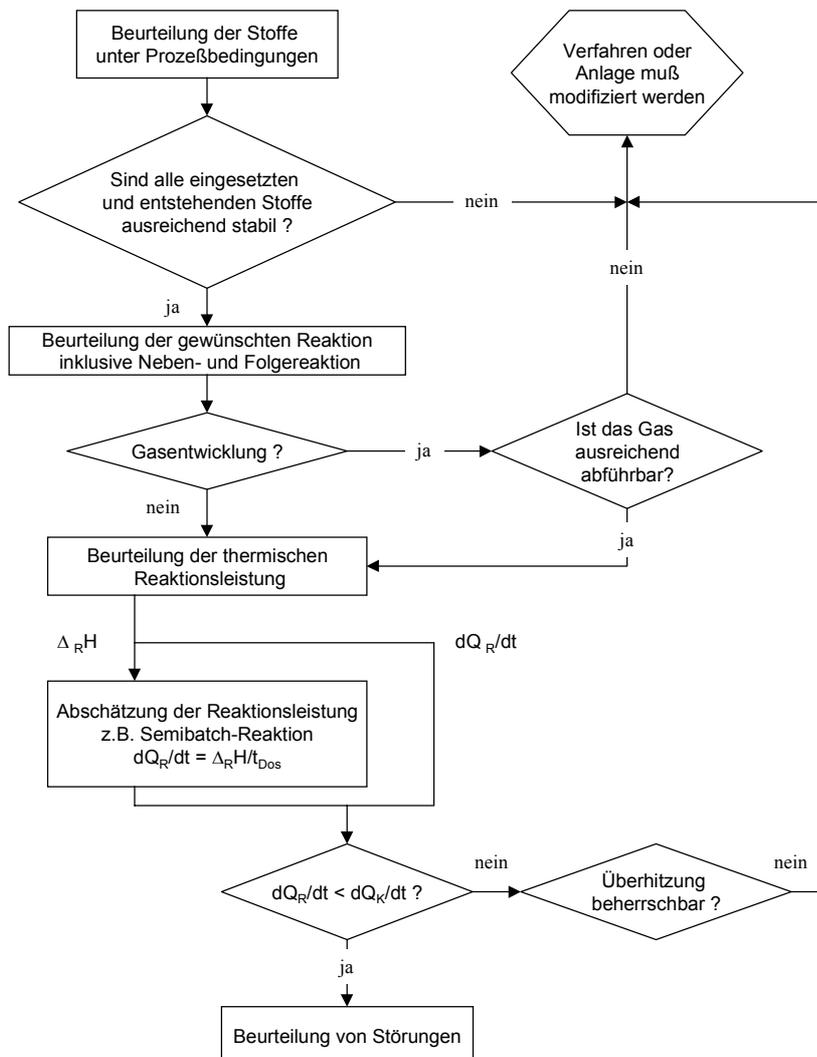


Abb. 2.1.1: Iterative Bewertungsstrategie des Normalbetriebes [Steinbach, 1995]

In einem ersten Schritt müssen die Einsatzstoffe hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht werden, um eine sichere Handhabbarkeit zu garantieren. Die Untersuchungen auf eine mögliche Zersetzungsreaktion der beteiligten Stoffe können mit verschiedenen thermischen Screening-Methoden (z.B. DSC, ARC) durchgeführt werden. Die Festlegung der Grenztemperatur für die Handhabung der Einsatzstoffe sowie der maximal tolerierbaren Prozeßtemperaturen der Reaktionsmischungen während des Verfahrens kann mit verschiedenen Methoden erfolgen. In der "Technischen Regel für Anlagensicherheit" [TRAS 410] werden z.B. die 100-K-Regel oder die um 10 K reduzierte Temperatur für eine adiabatische Induktionszeit von 24 Stunden (AZT 24) oder die um 10 K reduzierte Temperatur, bei der die Wärmeproduktion des Systems 0,1 W/kg erreicht, als Bestimmungsmethode für die Ermittlung dieser, als T_{exo} bezeichneten Grenztemperatur vorgeschlagen.

Festlegung von T_{exo}

100-Kelvin-Regel

Die Probe wird mit einer thermischen Screening-Methode bei einer Heizrate von 0 bis 10 K/min untersucht. In der Praxis hat sich für die Festlegung von T_{exo} die um 100 K reduzierte Temperatur des Beginns eines exothermen Prozesses (Zersetzungsreaktion) bei einer Heizrate von 10 K/min bewährt.

Steinbach [Steinbach, 1995] erweitert die Bewertung der Ergebnisse und fordert zusätzlich für die Anwendbarkeit der Regel eine "normale Verschiebung" (max. 40 K bei Veränderung der Heizrate um den Faktor 10) der Temperatur, an der die Leistungsspitze bei variiertem Heizrate auftritt. Er zeigt, daß die 100-K-Regel für Reaktionssysteme mit kleiner Aktivierungsenergie zu Fehleinschätzungen führen kann.

Antelmann [Antelmann, 2001] weist in ihrer Arbeit darauf hin, daß die Forderung einer maximalen Peakverschiebung von 40 K bei einer Variation der Heizrate um den Faktor 10 nicht zum Ausschluß autokatalytischer Reaktionen führt. Auch im Fall einer autokatalytischen Reaktion mit „normaler Verschiebung“ ist die Anwendung der 100-K-Regel problematisch.

AZT 24

Die adiabatische Induktionszeit (t_{ad}) ist die Zeitspanne, innerhalb der ein Reaktionssystem ohne Wärme- und Stoffaustausch mit der Umgebung den maximalen Temperaturanstieg zeigt [R001, 1995]. Die adiabatische Induktionszeit ist temperaturabhängig. Im Fall der AZT 24 ist die Starttemperatur dieser adiabaten Untersuchung so gewählt, daß der maximale Temperaturanstieg in Folge der exothermen Reaktion nach 24 Stunden eintritt.

Die Berechnung der adiabaten Induktionszeit [z.B. Steinbach, 1995] bzw. der unter verschiedenen Vereinfachungen abgeleiteten Time to Maximum Rate (TMR) gelingt nur bei Kenntnis von kinetischen Daten.

Grewer [Grewer, 1988; Grewer, 1994] zeigt die Bestimmung der isothermen Induktionszeit. Dabei wird die isotherme Versuchstemperatur gegen die Zeit bis zum Peakmaximum aufgetragen ($\ln t$ über $1/T_{\text{iso}}$). Grewer [Grewer, 1988] gibt ebenfalls eine Umrechnung von der isothermen Induktionszeit auf die Induktionszeit unter adiabatischen Verhältnissen t_{ad} an.

Wärmeproduktion 0,1 W/kg (0,1 mW/g)

Die Festlegung des Temperaturgrenzwertes ergibt sich aus der um 10 K reduzierten Temperatur, bei der die Wärmeproduktion des Systems 0,1 W/kg erreicht. Die Art der Temperaturführung wurde nicht festgelegt.

Eine Sonderstellung nehmen deflagrations- oder detonationsfähige Stoffe ein. Hier ist die Gas- und Wärmeproduktion keine alleinige Funktion der Prozeßtemperatur, so daß auf einer solchen Funktionalität aufbauende Maßnahmen wirkungslos bleiben. Sinngemäß sind die vorgestellten Bewertungskriterien jedoch anwendbar [TRAS 410]. Die notwendige Charakterisierung exotherm selbstzersetzlicher Stoffe und organischer Peroxide für die Lagerung und den Transport wird in den "Recommendations on the *Transport of Dangerous Goods* Manual of Tests and Criteria" [UN, 1999] gezeigt. In Anlehnung an die dort gezeigten Untersuchungsschemen müssen auch die Einsatzstoffe bzw. Reaktionsmischungen der geplanten Synthese auf Detonations- und Deflagrationsfähigkeit untersucht werden.

Entstehen bei einer chemischen Reaktion Gase, so müssen diese entweder abgeführt werden oder es muß durch entsprechend druckfeste Bauweise der Reaktionsgefäße ein sicherer

Einschluß garantiert werden. In der Gefahrstoffverordnung ist eine Rangfolge für die technische Umsetzung dieser Anforderung gegeben. So wird in erster Linie eine geschlossene Apparatur gefordert, erst an zweiter Stelle wird die Absaugung an Entstehungs- oder Austrittsorten genannt. Beim Umgang mit organischen Peroxiden ist diese Reihenfolge häufig nicht einzuhalten, da eine geschlossene Apparatur meist einen unzulässigen Einschluß nach sich zieht [M001, 1999].

Eine erste Abschätzung der Gasproduktion des Verfahrens kann bei Kenntnis der Reaktionsgleichung durchgeführt werden [R001, 1995]. Neben dieser Abschätzung sollten Gasmessungen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Anhand dieser Messungen lassen sich neben dem Temperatureinfluß ($V_{\text{Gas}} = f(T)$) auch eventuell auftretende, nicht erwartete Gas- oder Dampfproduktionen erkennen. Auch eine langsam parallel ablaufende, gasproduzierende Nebenreaktion könnte somit während der Verfahrensentwicklung bzw. -überprüfung aufgedeckt werden. Für den Gesamt mengenstrom an Gas wird dann die Gasableitung ausgelegt bzw. die sichere Gasabfuhr überprüft.

Kernstück der Beurteilung der Reaktion ist die thermische Einschätzung des Reaktionsablaufes [TRAS 410]. Dazu muß die Reaktionswärme mit kalorimetrischen Methoden (z.B. DSC, ARC, PhiTec, RC1) bestimmt werden. Eine erste Vorentscheidung für die Beurteilung der Sicherheit des Normalbetriebes leitet sich aus der ermittelten adiabaten Temperaturerhöhung (ΔT_{ad}) ab.

$$\Delta T_{\text{ad}} = (-\Delta_{\text{RH}}) * c_{\text{A},0} / (-v_{\text{A}}) * \rho * c_{\text{p}} \quad \text{Gl. 2.1.1.1}$$

$$\Delta T_{\text{ad}} = (-\Delta_{\text{RH}}) * n_{\text{A},0} / (-v_{\text{A}}) * m_{\text{R}} * c_{\text{p}} \quad \text{Gl. 2.1.1.2}$$

Allgemein wird in der Literatur als Schwellwert von ΔT_{ad} ein Wert von 50 K genannt. Bei höheren ΔT_{ad} muß eine sorgfältige und vollständige Bewertung des Verfahrens durchgeführt werden, die nachfolgend auch besondere Anforderungen an das Überwachungs- und Schutzkonzept haben kann. Prinzipiell, wo immer möglich, ist das semi-batch Verfahren dem reinen batch Verfahren vorzuziehen. Dieses halbkontinuierliche Verfahren (semi-batch) bietet bei richtiger Auslegung die Möglichkeit, die Wärmeproduktionsrate der Reaktion über die Dosierung zu steuern [z. B. Steinbach, 1995]. Im Idealfall sollte die Reaktionsleistung beim Abschalten der Dosierung sofort auf Null zurückgehen (keine chemische Akkumulation). Ein Ausfall der Kühlung oder des Rührers hätte dann keine nachträgliche Erwärmung der Reaktionsmasse zur Folge. Im Verlauf realer, chemischer Reaktionen werden jedoch auch im semi-batch Prozeß Edukte akkumuliert. Die Kenntnis der bei Abbruch der Dosierung in der Nachreaktionsphase freiwerdenden Wärmemenge ist hilfreich für die Bewertung des thermischen Risikos des Prozesses. In Steinbach [Steinbach, 1995] findet man eine qualitative Bewertung von Temperaturverläufen in semi-batch Prozessen. Es werden beispielhaft vier simulierte Temperaturverläufe zu isoperibolen semi-batch Prozessen mit unterschiedlicher Manteltemperatur gezeigt und der zeitliche Verlauf der chemischen Akkumulation während der Dosierung bewertet. Weiterhin wird mit der Stoffbilanz am Temperaturmaximum und Simulationen technisch sinnvoller Parameter empirisch ein Beurteilungskriterium für isoperibole semi-batch Prozesse gewonnen.

$$\frac{1,45 \cdot \text{Da}_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T_0}\right)}{\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} + \text{St}} \geq 1 \quad \text{Gl. 2.1.1.3}$$

Die Damköhlerzahl Da_∞ beinhaltet kinetische Informationen zur Reaktion. Die Stantonzahl St enthält Parameter des Reaktors. E entspricht der Aktivierungsenergie, R der universellen Gaskonstante, ε dem Volumenvermehrungsfaktor und T_0 der Bezugstemperatur.

Der isotherme semi-batch Reaktor ist hinsichtlich der thermischen Betriebssicherheit wesentlich robuster als der isoperibole semi-batch Reaktor [Steinbach, 1995]. So sind nur zwei Punkte besonders zu beachten:

- 1) Die Regelung der Kühlmanteltemperatur muß in der Lage sein, die Temperatur schlagartig auf die notwendige Minimaltemperatur T_0 abzusenken,

$$T_0 = T_{\text{iso}} - \frac{\Delta T_{\text{ad}}}{\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} + St} \quad \text{Gl. 2.1.1.4}$$

da die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit bei solchen Verfahren direkt proportional der Dosiergeschwindigkeit ist. Derartig schnelle Prozesse sind durch Damköhlerzahlen größer 100 ($Da(T_{\text{iso}}) \geq 100$) charakterisiert.

- 2) Bei isothermen semi-batch Verfahren mit Damköhlerzahlen kleiner als 10 ist der Akkumulationsgrad sehr hoch. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht nur allein proportional zur Dosiergeschwindigkeit.

Einen guten Kompromiß stellen Verfahren dar, bei denen das für isoperibole semi-batch Verfahren hergeleitete Sicherheitskriterium auch von isothermen Verfahren erfüllt wird, wenn es für die minimale Kühlmitteltemperatur berechnet wird.

Verfügt man nicht über kinetische Informationen, um die vorgestellte Bewertung durchzuführen, so muß die Reaktionsleistung experimentell bestimmt und mit der realisierbaren Kühlleistung verglichen werden. Während der gesamten exothermen Reaktion muß eine sichere Wärmeabfuhr gewährleistet sein. Insbesondere am kritischen Punkt des Verfahrens, wo die maximale Reaktionsleistung produziert wird, muß ausreichend Kühlleistung vorhanden sein.

$$L_{\text{chemisch}} < L_{\text{Kühlung}} \quad \text{Gl. 2.1.1.5}$$

Ist diese mindestens notwendige Wärmeabfuhrleistung garantiert, so kann die im Normalbetrieb ablaufende Reaktion sicher beherrscht werden [TRAS 410; R001, 1995].

2.1.2 Bewertung des gestörten Betriebes

Nachdem der iterative Prozeß der Synthesebeurteilung für den Normalbetrieb mit den entsprechenden Verfahrensmodifikationen abgeschlossen ist, müssen die Auswirkungen möglicher Störungen auf den Prozeß überprüft und bewertet werden. Im Vordergrund dieser Untersuchungen steht der Einfluß von veränderten Reaktionsbedingungen auf die Wärme- und Gasproduktion der Reaktion. Die Störungen können in zwei Gruppen unterteilt werden: die Abweichung vom chemischen Verfahren oder die Abweichung im anlagentechnischen Betrieb. In der technischen Regel für Anlagensicherheit 410 [TRAS 410] sind beispielhaft verschiedene Störungen in Form einer Checkliste zusammengestellt.

Mit einem ähnlichen Schema wie für die Bewertung des Normalbetriebes können auch identifizierte Störungen bewertet werden. Kann die Auswirkung einer Störung auf das Verfahren nicht beherrscht werden, sind Verfahrens- oder Anlagenmodifikationen notwendig. Diese Modifikationen müssen auf jeden Fall mit dem Untersuchungsschema für den Normalbetrieb bewertet werden. Erst wenn bestätigt ist, daß auch mit der Modifikation der Normalbetrieb sicher beherrscht wird, können mögliche Störungen bewertet werden. In der Abbildung 2.1.2 ist das Schema aus dem Merkblatt R001 der BG-Chemie [R001, 1995] dargestellt.

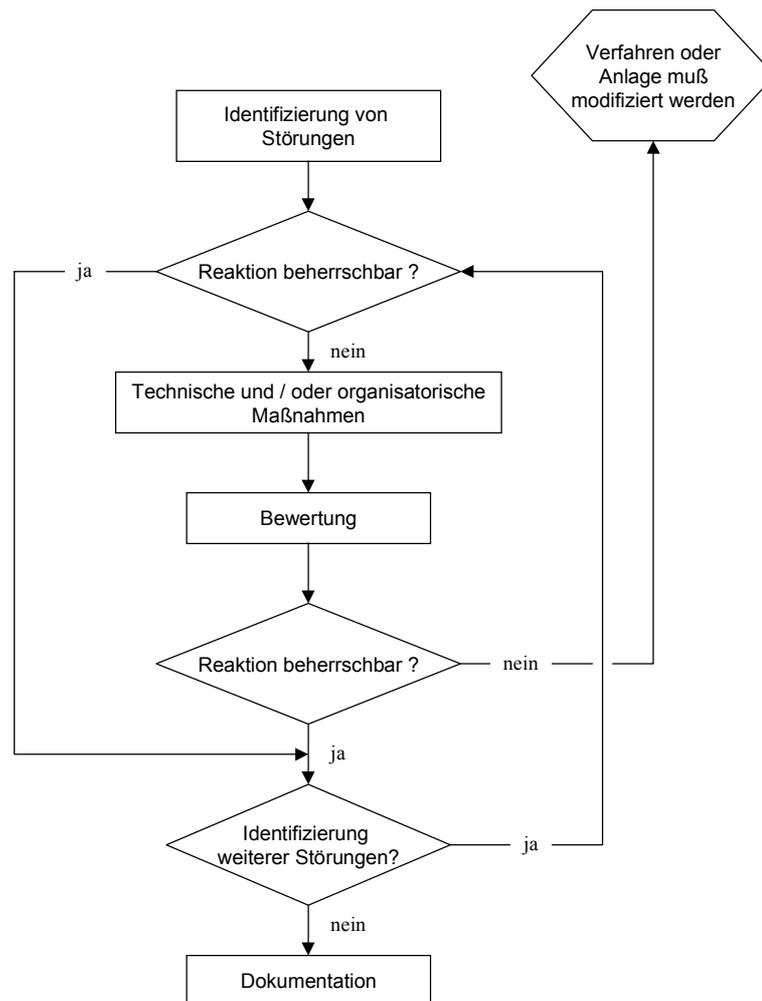


Abb. 2.1.2: Iterative Bewertungsstrategie von Störungen [R001, 1995]

Ein ähnliches Bewertungsmuster findet man auch in Gibson [Gibson, 1993] mit dem als "PHASE" (Process Hazard Assessment & Safety Evaluation) bezeichneten Schema.

Störungen bewirken meist eine Veränderung der Leistungsbilanz (Gl. 2.1.3) oder eine unerwünschte Gasproduktion bzw. auch eine Kombination von beidem. Die Frage nach der Beherrschbarkeit der Reaktion bzw. der Störung führt zwangsläufig auf die Frage nach ausreichender indirekter oder direkter (quenchen) Kühlung, genügend druckfester Bauweise bzw. ausreichend dimensionierter Entlastungssysteme und ausreichender thermischer Stabilität der Reaktionsmasse.

In einem ersten Schritt wird überprüft, wie groß die maximal erreichbare Prozeßtemperatur (T_{\max}) bzw. die maximal erreichbare Temperatur der Synthesereaktion (MTSR) der Reaktionsmischung ist [Steinbach, 1995; TRAS 410; R001, 1995]. Y stellt hier das Akkumulationspotential dar.

$$T_{\max} = \text{MTSR} = T_{\text{Prozeß}} + \Delta T_{\text{ad}} * Y(t_R) \quad (\text{für batch Prozesse}) \quad \text{Gl. 2.1.2.1}$$

$$T_{\max} = \text{MTSR} = T_{\text{Prozeß}} + \Delta T_{\text{ad}} * Y(t_{\text{Dos}}) \quad (\text{für semi-batch Prozesse}) \quad \text{Gl. 2.1.2.2}$$

Mit der Information über die MTSR und der maximal zulässigen Temperatur der Reaktionsmasse (T_{exo}) läßt sich der Pannenfall bewerten. T_{exo} muß im Sinne einer sicheren Reaktionsführung immer größer als die im technischen Verfahren mögliche MTSR sein, bzw. darf die

Energiefreisetzung im Pannenfall nicht zu einer MTSR gleich oder größer von T_{exo} führen. Stoessel [Stoessel, 1993] diskutiert die Kühlpanne im batch Reaktor an der MTSR und T_{exo} und gibt Kritikalitätsklassen und notwendige weiterführende Untersuchungen an.

2.2 Alkylierung von Wasserstoffperoxid mit tertiären Alkoholen

2.2.1 Synthesebedingungen

Alkylhydroperoxide und Dialkylperoxide können als Derivate des Wasserstoffperoxids aufgefaßt werden. Zugänglich sind Alkylperoxide durch verschiedene Laborsynthesen. So können sie z.B. durch die Umsetzung von H_2O_2 mit Alkylsulfaten [z.B. Baeyer, 1901], Alkylchloriden [z.B. Hüttel, 1956], Alkenen [z.B. Davis, 1952] oder Alkoholen [z.B. Criegee, 1948] synthetisiert werden. Verschiedene Alkylperoxide sind auch durch Autoxidation [z.B. Bell, 1949; Shell Devel. Co. U.S.P. 2845461] zu erhalten. Einen guten Überblick zu den möglichen Darstellungen von Alkylhydroperoxiden, sterischen Effekten der Alkylierungsmittel auf die Reaktion und prinzipiellen Reaktionsmechanismen findet man in den Übersichtswerken zu organischen Peroxiden von Davis et. al [Davis, 1961], Swern et. al [Swern; 1970], Ando et. al [Ando; 1992], in Ullmanns Enzyklopädie [Ullmann; 1979] und im Beilstein [Beilstein, Bd. I / Erw. III / IV].

Die sicherheitstechnischen Untersuchungen der Synthesereaktionen zu Alkylperoxiden beschränken sich in der vorliegenden Arbeit auf die Herstellung des TBHP, TAHP und 2-Methyl-2-pentylhydroperoxids (tert.-Hexylhydroperoxid bzw. THHP). Die Herstellung dieser Peroxide in technischem Maßstab erfolgt meist über die Alkylierung des Wasserstoffperoxids mit Alkylsulfaten, Alkoholen (schwefelsäurekatalysiert) oder Alkenen (schwefelsäurekatalysiert). Zunehmend wird auch die Autoxidation von Isobutan technisch genutzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Alkylierung von Wasserstoffperoxid mit den tertiären Alkoholen 2-Methyl-2-propanol (tert.-Butanol, TBA) und 2-Methyl-2-butanol (tert.-Amylalkohol, TAA) sowie dem Alken 2-Methyl-1-penten untersucht.

Die erste systematische Untersuchung zur Umsetzung von tert.-Butylsulfat bzw. Mischungen aus TBA und H_2SO_4 mit H_2O_2 werden von Milas et al. [Milas^a, 1946] beschrieben. Sie zeigen die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (tert.-Butylhydroperoxid : Di-tert.-Butylperoxid) von den Reaktionsparametern Temperatur (0 °C bis 30 °C) und H_2O_2 -Konzentration. Die Patentierung der technischen Umsetzung dieser Reaktion [Milas U.S.P. 2223807] unterstreicht die industrielle Bedeutung der Synthese.

Milas et. al [Milas^b, 1946] zeigen auch die Übertragung des für die Umsetzung von TBA gezeigten Syntheseweges auf TAA. Der vorgestellte Ansatz gelingt mit einer Gesamtmasse von ca. 3510 g. Eingesetzt werden jeweils 10 mol TAA, H_2SO_4 (70 %) und H_2O_2 (27 %). Eine Reaktionszeit von etwa 24 Stunden läßt Optimierungsmöglichkeiten der Verfahrensbedingungen vermuten.

Diskussionen in der Literatur zeigen, daß neben dem von Milas et. al [Milas^{a,b}, 1946] vorgeschlagenen, technischen Syntheseweg, der Vorlage von tert.-Butylsulfat oder Mischungen aus TBA und H_2SO_4 und der Dosierung von H_2O_2 , ein weiterer Syntheseweg beschrrieben wird. So beschreibt Schenach [Schenach, 1973] eine Serie von Unfällen, die beim Dosieren von TBA in eine Vorlage aus H_2O_2 (50 %) und H_2SO_4 (78 %) im Massenverhältnis $1_{\text{H}_2\text{O}_2} : 2_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ auftrat. Er weist auf die sehr guten erzielbaren Umsätze im Labormaßstab hin, hält aber die Synthese für sehr gefährlich, da bei unzureichender Kühlung autokatalysierte Zersetzungsreaktionen ausgelöst werden können. Diese führen aus einem geringen Temperaturanstieg heraus zu einer plötzlichen, heftigen, thermischen Explosion der Reaktionsmasse, die sich vom Tempe-

raturverlauf her nicht ankündigt. Durch die ablaufende Zersetzungsreaktion und die hohen erreichbaren Temperaturen werden schlagartig Gase und Dämpfe gebildet, welche die Reaktionsmasse aus dem Reaktor austragen. Dieser Vorgang wird auch als "Boil-Off" bezeichnet.

Ähnliche Ausführungen findet man auch zu Synthesen mit dem in dieser Arbeit nicht verwendeten Alkohol 1-Phenyl-2-methyl-2-propanol [Hedaya, 1967]. Diskutiert wird die Reihenfolge der Eduktzugabe zu einem Laboransatz im Milliliter-Maßstab. Es wird festgestellt, daß die Vermischung in der Reihenfolge (Syntheseweg): H_2O_2 (90 %), 1-Phenyl-2-methyl-2-propanol, H_2SO_4 (70 %) zu Explosionen führt. Es wird weiter ausgeführt, daß es einen sicheren und einen gefährlichen Weg zur Herstellung des Alkylperoxids gibt. Als "sicherer" Syntheseweg gilt die Addition von angesäuertem Wasserstoffperoxid zum Alkohol. Die Dosierung von Alkohol zu einer angesäuerten Vorlage von H_2O_2 wird als die gefährlichere Verfahrensvariante beschrieben. Auf keinen Fall sollte zur Mischung aus Alkohol und H_2O_2 die Schwefelsäure dosiert werden.

Mackenzie gibt in einem Übersichtsartikel zur sicheren Auslegung von technischen Prozessen in denen H_2O_2 und organische Substanzen verwendet werden [Mackenzie, 1991], neben verschiedenen Verfahrensvarianten, auch "Boil-Off"-Temperaturen für verschiedene Mischungsverhältnisse von H_2O_2 (50 %), H_2SO_4 (70 %) und TBA in einem Dreiecksdiagramm an. Tendenziell sinken die Boil-Off Temperaturen mit steigender H_2SO_4 -Konzentration. Offensichtlich ist ein Reaktionsprodukt der Synthese empfindlich gegen eine hohe Schwefelsäurekonzentration. Für die vorgestellten technischen Reaktionswege sind keine Boil-Off Temperaturen unter 40 °C beschrieben.

Es sind weder die Untersuchungsmethode zur Ermittlung der Boil-Off Daten noch die Literaturquelle benannt, so daß die Ergebnisse zwar als Hinweise für eine Boil-Off Gefahr dienen können, für eine Prozeßauslegung jedoch kritisch bewertet werden sollten.

Im HSE Report von Merrifield [HSE Report 19, 1989] wird auf die Gefahr eines "falschen Reaktionsweges" hingewiesen. Außerdem wird die Existenz autodetonabler Mischungen aus H_2O_2 , H_2O , H_2SO_4 und TBA bzw. 2-Propanol beschrieben. Die Bestimmungsmethode dieser Daten ist jedoch nicht ersichtlich. Die Angaben zum autodetonablen Bereich sind sehr pauschal und wenig hilfreich, da keine Konzentrationsangaben zum Schwefelsäureanteil in den Mischungen erfolgen. Berücksichtigt man zur Frage nach autodetonablen Mischungsverhältnissen von hochkonzentrierten $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischungen (Peroxomonoschwefelsäure) und organischen Substanzen andere Quellen, z.B. die im Sorbe [Sorbe CD-Rom, 2000] beschriebene Pyranha-Lösung (50%iges H_2O_2 wss und 95%ige H_2SO_4), so könnte der autodetonable Bereich auch wesentlich größer sein.

Die Angaben zum Explosionsbereich der Mischungen sind ebenfalls sehr allgemein. Nicht plausibel ist diesbezüglich die Tatsache, daß die Explosionsbereiche von Mischungen aus H_2O_2 , H_2O mit TBA oder mit 2-Propanol deckungsgleich dargestellt werden. In anderen Literaturquellen [z.B. Shanley, 1958; Monger, 1961; Shell, 1961; Schreck, 2001] findet man eine Abhängigkeit des Explosionsbereiches von der Untersuchungsmethode und der dem H_2O_2 beigemischten organischen Substanz.

Über die säurekatalysierte Zersetzung des TBHP berichten z.B. Andreozzi et. al [Andreozzi, 1988]. Sie beschreiben TBHP als einen Stoff, der für seine heftige exotherme Zersetzung bekannt ist. Diese Zersetzung kann durch verschiedene Stoffe ausgelöst bzw. katalysiert werden. Für ihre Untersuchungen der Zersetzungsreaktion unter adiabaten Bedingungen im Sikarex-Kalorimeter nutzten sie Gemische aus 70%igem TBHP_{wss} und p-Toluolsulphonsäure in Molverhältnissen von 1, 2 bis 3 mol TBHP zu 1 mol p-Toluolsulphonsäure. Sie finden für ihre Ansätze eine Time to Maximum Rate (TMR) von 100 bis 420 Minuten bei einer Starttemperatur von 50 °C. Ein Anteil von 2 % Aceton in einer Mischung von 3 mol TBHP zu 1 mol p-Toluolsulphonsäure verkürzt die Zeit bei sonst gleichen Bedingungen von 420 Minuten auf unter 25 Minuten.

Mischungen aus TBHP und H_2SO_4 können in bestimmten Konzentrationsverhältnissen (höhere H_2SO_4 -Konzentrationen), nach den in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) gemachten Erfahrungen, den Detonationsstoß einer starken Geberladung (z.B. BAM-Stahlrohrtest 50/60 kavitiert) zumindest im kavitierten Zustand weiterleiten [priv. Komm. Wehrstedt].

2.2.2 Reaktionsmechanismus und allgemeine Reaktionsgleichungen

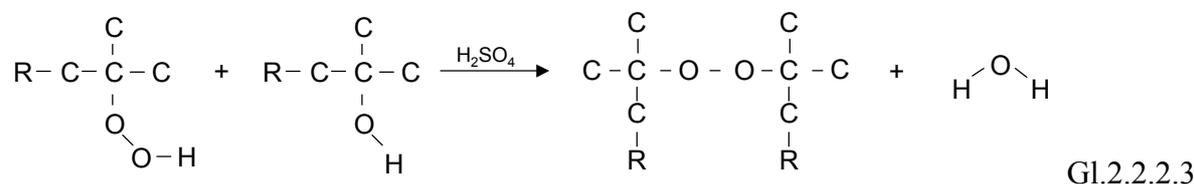
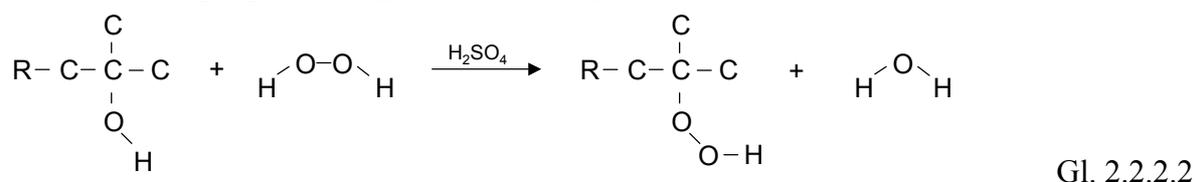
Stereochemische Studien [z.B. in Davis, 1961] belegen eine Abhängigkeit des Reaktionsmechanismus von der Art des Alkylrestes bzw. der auszutauschenden Gruppe. Prinzipiell wird festgestellt, daß die Alkylierung von Wasserstoffperoxid mit Alkylchlorid, Alkylsulfat oder tertiärem Alkohol einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -, $\text{S}_{\text{N}}2$ - oder $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ - Mechanismus folgen kann. Sehr häufig wurden Untersuchungen mit Alkoholen durchgeführt. Durch die Reaktion von mit dem Sauerstoffisotop (^{18}O) markiertem Alkohol und Wasserstoffperoxid wurde der folgende Bindungsbruch nachgewiesen:



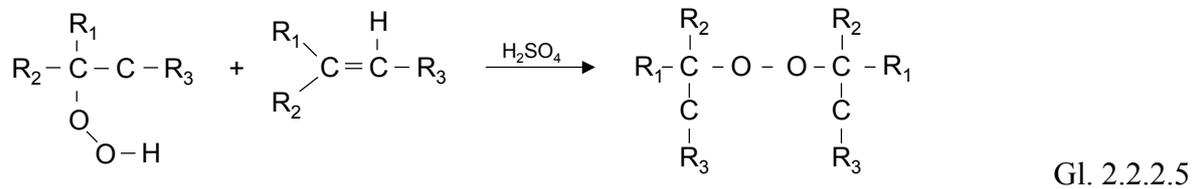
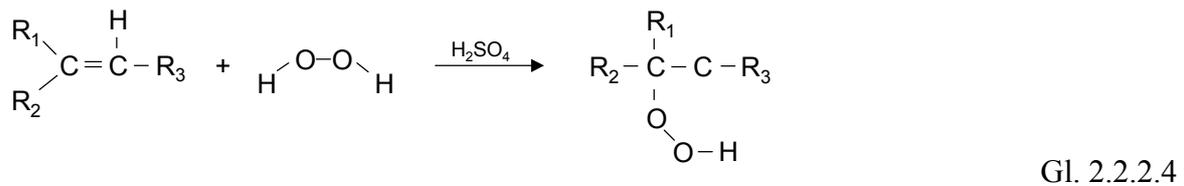
Nach Davis et al. [Davis, 1952] läuft diese Reaktion für die säurekatalysierte Synthese des TBHP mit den Edukten TBA und H_2O_2 in mehreren Schritten nach einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus ab. Auch die Bildung des TAHP aus 2-Methyl-2-buten und H_2O_2 unterliegt diesem Mechanismus. Für die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Wasserstoffperoxid geben Hüttel et al. ebenfalls einen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus an [Hüttel, 1956].

Die Alkylierung von H_2O_2 unter technischen Bedingungen führt neben der Bildung des Alkylhydroperoxids auch immer zur Entstehung des Dialkylperoxids. In dieser Arbeit werden als Alkylierungsmittel zwei tertiäre Alkohole und ein Alken eingesetzt.

Die säurekatalysierte Reaktion von Alkohol und H_2O_2 läuft nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema ab, wobei das Verhältnis der beiden gebildeten organischen Peroxide von den Reaktionsbedingungen abhängt [Milas¹, 1946].



Beim Einsatz von Alkenen zur Alkylierung wird durch die Umsetzung kein Wasser gebildet. Das gilt sowohl für die Reaktion zum Alkylhydro- als auch für die Bildung des Dialkylperoxids.



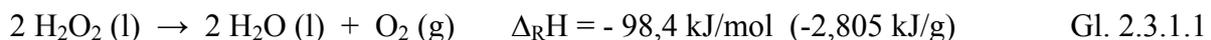
In beiden vorgestellten Umsetzungen von H_2O_2 mit einem Alkylierungsmittel wird auch bei stöchiometrischen Einsatzverhältnissen bezüglich der Bildung des Alkylhydroperoxids (Gl. 2.2.2 und 2.2.4) das Dialkylperoxid (Gl. 2.2.3 und 2.2.5) gebildet. Bei einem Überschuß an Alkylierungsmittel verlagert sich das Verhältnis der gebildeten Peroxide zu Gunsten des Dialkylperoxids [Weigert, 1978].

Kinetische Untersuchungen zur Synthese von TBHP, TAHP und THHP wurden in der Literatur nicht gefunden.

2.3 Explosionsgefährlichkeit von Wasserstoffperoxid und Mischungen aus Wasserstoffperoxid und organischen Komponenten

2.3.1 Wasserstoffperoxid in wässrigen Lösungen und in der Dampfphase

Die Zersetzlichkeit von H_2O_2 und ggf. die explosiven Eigenschaften (konzentrationsabhängig) sind in der labilen, charakteristischen -O-O- Bindung begründet. Durch das Einwirken von Licht, Wärme, katalytisch wirkenden oder pH-Wert anhebenden Substanzen kann sich H_2O_2 stark exotherm in Wasser und Sauerstoff zersetzen [Weigert, 1978; Berthold, 1980].



Die Industriechemikalie H_2O_2 wird in den Konzentrationen 35, 50, 60, 70 und 80 % angeboten. 85 bis 95%iges H_2O_2 wird hauptsächlich im militärischen Bereich und in der Raumfahrt eingesetzt [Offermanns, 2000; Heister, Internet; Bretschger, 1947].

Flüssiges H_2O_2 ist nicht schlagempfindlich und nicht detonationsfähig [Weigert, 1978; Bretschger, 1947]. In der Gasphase kann H_2O_2 detonieren. So beobachtet Campell et. al [Campell, 1972] in einer Untersuchung zur Destillierbarkeit von wässrigem H_2O_2 Detonationen in H_2O_2 -Dämpfen. Die Detonationsfähigkeit hängt vom Durchmesser des Prüfröhres, der H_2O_2 -Konzentration in der Dampfphase und dem Dampfdruck ab. Dampfphasenexplosionen von im Gleichgewicht stehender Dampf- und Flüssigphase übertragen sich nicht auf die Flüssigphase [Weigert, 1978].

Ähnliche Untersuchungen finden sich u.a. auch in Satterfield et. al [Satterfield, 1957] oder Monger et. al [Monger, 1961].

In neueren Untersuchungen wurde aber gezeigt, daß hoch konzentriertes H_2O_2 in kavitiertem Zustand den Detonationsstoß einer starken Geberladung teilweise, und bei Konzentrationen über 95 % H_2O_2 vollständig weiterleitet [Wehrstedt, 2000; Engelke, 2000].

2.3.2 Wasserstoffperoxid in Mischung mit organischen Komponenten

H₂O₂ kommt in vielen technischen Anwendungen mit organischen Komponenten in Kontakt. Mischungen mit hohen H₂O₂-Konzentrationen neigen zu detonativen Umsetzungen. Die heftigsten Detonationen erfolgen in der Nähe der stöchiometrischen Verbrennungsverhältnisse. Unter einem stöchiometrischem Verbrennungsverhältnis versteht man das Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu organischer Substanz, bei dem eine vollständige Oxidation des organischen Moleküls in Kohlendioxid und Wasser erfolgt. Die Kenntnis des Detonationsbereiches von Mischungen technischer Einsatzstoffe ist im Hinblick auf die Wahl des Syntheseweges von besonderer Bedeutung. So führt z.B. die Dosierung von TBA in eine Vorlage von 70%igem H₂O₂ bei einer Endzusammensetzung der Edukte von etwa 75 % TBA und 25 % H₂O₂ (70 %) auf jeden Fall durch den detonablen Bereich dieser Mischung. Bei umgekehrter Reihenfolge der Zugabe ist in jedem Fall ein ausreichender Konzentrationsabstand zum Detonationsbereich dieser Mischungen gewahrt.

Erste Hinweise zur Detonationsfähigkeit von Mischungen aus H₂O₂ und organischen Stoffen findet man in Bamberger et. al [Bamberger, 1937].

Bretschger et al. [Bretschger, 1947] und Shanley et al. [Shanley, 1947] stellten eine erste systematische Untersuchung zur Detonationsfähigkeit von Mischungen aus H₂O₂ und organischen Substanzen vor. Als Testmethoden nutzten sie den "Rifle Bullet Impact Test" (22 mm Kaliber), den "Drop Weight Test" und den "Blasting Cap Test" (Blasting Cap Nr. 6). Als organische Substanzen in den Mischungen verwendeten sie unter anderem Kerosin, Petroleum, Schmierfett und Wachs. Sie stellten auch bei diesen, mit 90%igem H₂O₂ nicht mischbaren Substanzen, detonative Umsetzungen fest. Für Mischungen aus Aceton, Ethanol und Glycerol mit H₂O₂ gaben sie einen Detonationsbereich im Dreistoffdiagramm H₂O₂/H₂O/organische Komponente an. Für Mischungsverhältnisse mit 90%igem H₂O₂ wird die Heftigkeit der Detonationen mit Nitroglycerin verglichen.

Eine Möglichkeit der Korrelation des explosiven Verhaltens von Mischungen aus H₂O₂ mit Aceton, Ethanol und Glycerol stellten Shanley et al. vor [Shanley, 1958]. Sie gehen von einer Abhängigkeit des Explosionsverhaltens von dem chemischen Energieinhalt der Mischungen aus. Nach ihrer Theorie existiert eine notwendige Mindestenergie in der Mischung, um eine Explosion ein- bzw. weiterzuleiten. Die besten Ergebnisse für die Korrelation der Prüfergebnisse erzielten sie unter Verwendung des folgenden Reaktionsschemas:



() es ist der gesamte Wasserstoffperoxidanteil der auf ein Gramm bezogenen Mischung einzusetzen*

Mit Hilfe ihrer Korrelation können sie die Empfindlichkeit der untersuchten Mischungen gegen Schlag (Drop Weight Test), statische Funkenentladung (Static Spark Ignition Test) oder Detonationsstoß (Blasting Cap Test) für verschiedene Testmethoden angeben bzw. mit wenigen Versuchen den Detonationsbereich vorhersagen. Die für die Festlegung der Explosionsgrenze verwendete Energie ist spezifisch für jede verwendete organische Komponente, d.h. mit Versuchen von Aceton oder Glycerol kann der Detonationsbereich von Mischungen mit Ethanol nicht bestimmt werden.

Monger et al. [Monger, 1961] stellten Daten für den Explosionsbereich von Mischungen aus H₂O₂ und 2-Propanol bzw. 2-Propanol/Aceton vor. Sie zeigten die Temperaturabhängigkeit des Explosionsverhaltens, und verglichen Daten aus dem "Blasting Cap Test" mit einem "Drop Weight Test". Die Probe kann in diesem "Drop Weight Test" (Impakt Tester I/II) kavi-

tiert und beheizt werden (Unter Kavitationen versteht man in diesem Zusammenhang die Erzeugung von Gasbläschen in der Probe.). Die mit den "Impakt-Testern" erzielten Ergebnisse entsprechen den Ergebnissen aus den "Blasting Cap Tests". Die Erhöhung der Versuchstemperatur führte zur Verschiebung der Grenze des Detonationsbereiches in Richtung höherer Alkohol- und Wasseranteile in der Mischung, d.h. der Explosionsbereich dehnt sich mit Erhöhung der Temperatur aus.

Ähnliche Untersuchungen zum Einfluß der Temperatur auf das Explosionsverhalten wurden auch an der BAM durchgeführt [Wandrey, 1979; Wehrstedt, 2000]. Mit dem 2"-Stahlrohrtest wurden wässrige H_2O_2 -Mischungen mit und ohne Anteil organischer Substanzen bei Temperaturen von 20 °C bis 100 °C geprüft. Am deutlichsten wird der Einfluß der Temperatur auf die Sensibilität von wässrigem H_2O_2 ohne organische Beimischungen. Bisher wurden keine Detonationen in wässrigen H_2O_2 -Lösungen ohne Beimischungen in der Literatur beschrieben. Die Ergebnisse aus dem kavitierten 2"-Stahlrohrtest belegen jedoch, daß ab 90%igem H_2O_2 bei Raumtemperatur zumindest mit einer teilweisen Weiterleitung gerechnet werden muß. Bei einer Versuchstemperatur von 70 °C wird der eingeleitete Detonationsstoß bereits bei einer H_2O_2 -Konzentration von 82,5 % weitergeleitet. Der gleiche Temperatureinfluß wurde auch für Mischungen aus H_2O_2 und organischen Substanzen beobachtet.

Heemskerk et al. [Heemskerk, 1995] zeigten den Temperatureinfluß auf Detonationstests im TNO Stahlrohrtest für Mischungen aus H_2O_2 und 2-Propanol. Sie verglichen den ermittelten Detonationsbereich mit dem thermischen Explosionsbereich den sie mit dem "small scale cook off autoclave" bestimmten. Beide Methoden führten im Prinzip zum gleichen Detonationsbereich, der vergleichbar mit den bereits vorgestellten Ergebnissen zu 2-Propanol von Monger et al. [Monger, 1961] ist.

Neben der Versuchstemperatur hat auch die Kavitation der Probe einen Einfluß auf das Untersuchungsergebnis. In der Arbeit von Wandrey et al. [Wandrey, 1997] werden Ergebnisse aus nicht kavitierten Stahlrohrversuchen von Mischungen aus H_2O_2 und organischen Substanzen den Ergebnissen von kavitierten Stahlrohrversuchen gegenübergestellt. Es zeigte sich, daß die untersuchten Mischungen durch die Kavitation eine erhebliche Sensibilisierung erfahren. Aus diesem Grund sollten Tests zur Detonationsweiterleitung (Stahlrohrtest der BAM) von Stoffen oder Stoffsystemen, die zur Selbstkavitation befähigt sind bzw. sich unter Gasentwicklung zersetzen, möglichst unter Kavitation der Probe durchgeführt werden.

3 Experimente und Auswertemethoden

Die Auswahl der Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von Stoffen und reaktiven Stoffgemischen ist einerseits eng an die zu bestimmende Stoffeigenschaft und andererseits an die Art der Handhabung geknüpft.

Erste Hinweise auf ein hohes thermisches Potential geben die chemische Struktur bzw. die funktionellen Gruppen eines Moleküls (z.B. Nitrogruppen, Peroxogruppen, Azogruppen, Mehrfachbindungen; siehe auch in [Steinbach, 1995]).

Im Rahmen dieser Arbeit sollte Wasserstoffperoxid (Peroxogruppe) mit organischen Komponenten säurekatalysiert zu organischen Peroxiden umgesetzt werden. H_2O_2 (100 %-ig) besitzt mit einer Zersetzungsenthalpie von 2800 J/g ein sehr hohes thermisches Potential. Auch das in technischen Synthesen häufig eingesetzte 50%ige H_2O_2 besitzt mit 1400 J/g noch eine sehr hohe Zersetzungsenthalpie (ab einem thermischen Potential von 300 J/g sind auf jeden Fall weiterführende sicherheitstechnische Untersuchungen durchzuführen). Die Stabilität der gebildeten organischen Peroxide sinkt mit zunehmender Konzentration des Katalysators. Für die Festlegung von Parametern, die eine sichere Führung der Reaktion in technischem Maßstab gewährleisten, sind daher unterschiedliche Untersuchungen durchzuführen.

In einem ersten Schritt sind sehr kleine Mengen des zu charakterisierenden Stoffgemisches auf thermische Belastbarkeit zu überprüfen (thermal screening). Hierzu eignen sich prinzipiell die Differential Thermoanalyse oder die Differential Scanning Calorimetry. Bei Untersuchungen an Reaktionsmischungen, in denen aus dem thermischen Signal eindeutig eine der Zersetzungsreaktion vorrausgehende chemische Umsetzung identifiziert werden kann, können auch Aussagen zu dieser Umsetzung getroffen werden. Für die säurekatalysierte Umsetzung von H_2O_2 und organischen Komponenten war dies weder für temperaturprogrammierte (0,5 K/min bzw. 1 K/min) noch für isotherme Messungen der Fall.

Liegt ein gasproduzierendes Reaktionssystem vor, so sind neben der Wärmetönung der Reaktion auch Informationen zum Druckaufbau bzw. zum Druckanstieg für eine Bewertung notwendig. Die zeitliche Entwicklung des Druckes kann in Autoklaven beobachtet werden. Aus der Umsetzung von Wasserstoffperoxid und organischen Komponenten zu organischen Peroxiden resultiert keine Gasproduktion. Während der Zersetzung von H_2O_2 und organischen Peroxiden werden jedoch Gase produziert. Eine Zersetzung dieser Reaktionsmischungen kann daher auch mit Autoklaven charakterisiert werden.

Finden sich in der Literatur oder anhand der Berechnung der Sauerstoffbilanz Hinweise auf die Detonationsfähigkeit der zu untersuchenden Substanz, so sind entsprechende Versuche durchzuführen, um diese Stoffeigenschaft zu charakterisieren. Die Sauerstoffbilanz gibt den im Molekül inherent verfügbaren Sauerstoffanteil bezogen auf das Molekulargewicht an. Führt man die Sauerstoffbilanz wie in Steinbach [Steinbach, 1995] angegeben durch, so sollten ab dem überschreiten des Grenzwertes $-200 \text{ [g O}_2 / \text{g}_{\text{gesamt Molekül}}]$ weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Für die Stoffsysteme H_2O_2 /Ethanol und H_2O_2 /Propanol findet man in der Literatur Bereiche detonationsfähiger Mischungen. Somit kann auch für die Stoffsysteme H_2O_2 /tert.-Butanol und H_2O_2 /tert.-Pentanol von detonationsfähigen Mischungen ausgegangen werden. Eine Methode zur Bestimmung des Detonationsbereiches ist der Test auf Weiterleitung eines eingebrachten Detonationsstoßes (z.B. BAM-Stahlrohrtest). In Verbindung mit Ergebnissen aus thermischen Explosionstests (z.B. Thermal Explosion Vessel Test, Mini Closed Pressure Vessel Test, u.a.) lassen sich Konzentrationsbereiche, in denen Mischungen detonationsfähig sind bzw. eine thermische Explosion der Reaktionsmasse in eine Detonation übergeht durch die Wahl eines geeigneten Syntheseweges umgehen.

Nachdem aus den vorgenannten Untersuchungen Handhabungstemperaturen und Konzentrationsbereiche abgeschätzt wurden, können im Rahmen von Versuchen mit kleinen Reaktionsvolumen erste Abschätzungen zu geeigneten Synthesetemperaturen und Dosiergeschwindigkeiten durchgeführt werden. Hierzu eignen sich zum Beispiel doppelwandige Bechergläser. Die am einfachsten zu realisierende Temperaturführung ist in diesem Fall der isoperibole Betrieb.

Unter Kenntnis der Abkühlfunktion und der Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Reaktionsmasse läßt sich so zu den eingestellten Versuchsbedingungen die Reaktionsleistung abschätzen. Anschließend können erste Versuchsbedingungen für die Vermessung der Reaktion im Kalorimeter (Litermaßstab) festgelegt werden, die während der kalorimetrischen Versuche dann iterativ angepaßt werden müssen.

Die mit dem Reaktionskalorimeter ermittelten Daten (Gesamtwärme, Bruttoreaktionsleistung) sind unspezifisch. Sie müssen auf die umgesetzte Unterschubkomponente bezogen werden. Im Fall einer vollständigen Umsetzung entspricht dieses gerade der eingesetzten Unterschubkomponente. Mit analytischen Methoden ist der Grad der Umsetzung zum Reaktionsende zu bestimmen. Somit können die ermittelten Reaktionswärmen und Bruttoreaktionsleistungen auf die umgesetzte Komponente bezogen werden (spezifische Reaktionswärme, spezifische Reaktionsleistung), aus denen u.U. weitere Größen abgeleitet werden (z.B. thermischer Umsatz als Funktion der Zeit).

Zusätzlich können analytische Untersuchungen auch zur Bestimmung des Reaktionsverlaufs eingesetzt werden (Bildung von Zwischenprodukten, simultan ablaufende Reaktionen, Folgereaktionen). Derartige Untersuchungen müssen in vertretbarem Verhältnis von Nutzen und Aufwand stehen.

3.1 Thermische Screening-Tests

Ziel der thermischen Untersuchungen war die Ermittlung von Temperaturgrenzwerten, ab denen die untersuchten Stoffsysteme eine Zersetzung und Folgereaktionen zeigen, wodurch extreme Druck- und Temperaturanstiege resultieren können. Diese Untersuchungen wurden mit temperaturprogrammierten¹ (DSC, MCPVT, TSU) und isothermen² Methoden (MCPVT) sowie Aufheizversuchen³ (TEVT) durchgeführt.

	Methoden	Meßgröße	Kriterium
DSC	1	Leistung (L)	ΔL
MCPVT	1,2	Druck (P), Temperatur (T)	$T_{\text{Onset}}(P_{\text{Onset}})^{(1)}$, $t_{\text{Onset}}(T_{\text{iso}})^{(2)}$
TSU	1,2	Druck, Temperatur	$T_{\text{Onset}}(P_{\text{Onset}})$
TEVT	3	Druck, Temperatur	$T_{\text{Onset}}(P_{\text{Onset}})$

Tab. 3.1.1: Übersicht zu den angewandten thermischen Untersuchungsmethoden, ⁽¹⁾ aus temperaturprogrammierten Messungen; ⁽²⁾ aus isothermen Messungen

Für die Festlegung des Temperaturgrenzwertes für die Handhabung aus temperaturprogrammierten Messungen kann z.B. unter Beachtung der in Kapitel 2.1 gemachten Einschränkungen (normale Verschiebung) die 100-K-Regel angewandt werden. Dazu müssen Messungen mit verschiedenen Heizraten durchgeführt werden. Die Steigerung der Heizrate bewirkt eine Verschiebung des Leistungspeaks in Richtung höherer Temperaturen. Für die als "normal" bezeichnete Verschiebung gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{d\ln(\text{HR})}{dT} = 0,057 \frac{1}{\text{K}} \quad \text{Gl. 3.1.1}$$

bzw.

$$\Delta\ln(\text{HR}) = 0,057 \frac{1}{\text{K}} \cdot \Delta T \quad \text{Gl. 3.1.2}$$

Bei der Variation der Heizrate ($\Delta\ln(\text{HR})$) von 10 K/min auf 1 K/min um den Faktor 10 ($\ln(9)$) ergibt sich somit als "normale" Temperaturverschiebung ein ΔT von ca. 40 K.

Ein Temperaturgrenzwert kann auch aus isothermen Messungen ermittelt werden. So zeigen z.B. Grewer et.al [Grewer, 1988] mit der isothermen Differentialthermoanalyse für unterschiedliche Testsubstanzen eine lineare Abhängigkeit der isothermen Induktionszeit der Zersetzungsreaktion von der reziproken, isothermen Versuchstemperatur und geben eine Umrechnung auf die adiabate Induktionszeit an. Die isotherme Induktionszeit ist als Zeit, die bis zum Erreichen des Leistungsmaximums bei der isothermen Messung verstreicht, definiert. Prinzipiell würde man die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bzw. -leistung bei einer isothermen Differentialthermoanalyse (DTA) zu Beginn des Versuches erwarten. Grewer findet jedoch in den meisten Fällen seiner Untersuchungen zu Zersetzungsreaktionen eine von der Versuchstemperatur abhängige Zeit bis zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit [Grewer, 1988], was auf autokatalytische Effekte hindeutet [Steinbach, 1995].

Dynamische Differenz Kalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenz Kalorimetrie bzw. Differential Scanning Calorimetrie (DSC) ist eine weit verbreitete Meßtechnik. Grundlage dieses Meßprinzips bildet die Auswertung der Heizleistung die benötigt wird, um das gewünschte Temperaturprogramm in einer Referenzkapsel und der Kapsel mit dem Probenmaterial einzuhalten. Für den Fall, daß keine mit einer Wärmetönung verbundene Umwandlung abläuft, sollten beide Heizleistungen gleich groß sein (ideale thermische Symmetrie der Meßanordnung). Detaillierte Beschreibungen der Methode, Vorstellungen verschiedener Meßtechniken und Hinweise auf mögliche Probleme bei den Messungen werden in der Fachliteratur der thermischen Analyse, z.B. in [Hemminger, 1989] gegeben. Mittels DSC lassen sich u.a. spezifische Wärmekapazitäten, Schmelz- und Zersetzungstemperaturen sowie Reaktions- oder Schmelzenthalpien unter Verwendung geringer Probenmassen bestimmen.

Die vorgestellten Untersuchungen wurden mit einer DSC 7 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Aufgrund der hohen Druckentwicklung bei der Zersetzung von Peroxiden wurden Hochdruckkapseln aus Edelstahl mit Golddichtung verwendet. Mit diesen Kapseln wurden bei der Bestimmung des Zersetzungsbeginns und der Zersetzungsenthalpie organischer Peroxide an der BAM positive Erfahrungen gemacht [Wehrstedt, priv. Kom.]. Die typischen Einwäagen bei der thermischen Analyse von Peroxiden mit diesen Behältern liegen im Bereich von 2 bis 14 Milligramm.

Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung von Onset-Temperaturen und des Zersetzungsverhaltens hochprozentiger H_2O_2 -lösungen sowie von Mischungen aus H_2O_2 und Alkoholen, um den Umgang mit solchen Mischungen im Labor sicher zu gestalten. Für die Vermessung von Proben mit Schwefelsäureanteilen erwies sich das zur Verfügung stehende Kapselmateri- als ungeeignet (siehe Kapitel 4.1.3).

Thermal Explosion Vessel Test (TEVT)

Der TEVT dient der Untersuchung von thermisch induzierten Explosionen. Für diesen Test kommt ein ca. 200 ml fassender, geschlossener Autoklav aus Edelstahl zum Einsatz. Die Un-

tersuchungen werden mit 5 g Probensubstanz durchgeführt. Zur Absicherung gegen einen unzulässigen Überdruck im Autoklaven diente eine Berstscheibe mit einem Ansprechdruck von 85 bar. Auf Grund der korrosiven Eigenschaften der untersuchten Mischungen wurde zur Abdichtung des Deckelflansches ein Kalretz® Rundring eingesetzt. Die Beheizung des Autoklaven kann unterschiedlich erfolgen. Nach den UN Recommendations [UN, 1988] ist eine Heizplatte vorgeschrieben, mit der eine Referenzprobe mit einer durchschnittlichen Heizrate von 18 K/min im Temperaturbereich von 40°C bis 120°C aufgeheizt werden soll. Die Beheizung mit einer Heizkammer hat sich ebenfalls als praktikabel erwiesen. Es ist jedoch zu beachten, daß sich die erzielten Ergebnisse trotz einer vergleichbaren Heizrate (18 K/min im Temperaturbereich zwischen 40 °C und 120 °C) unterscheiden können [Schreck, 2000; Schreck, 2001].

Zur Einstufung der Reaktionsheftigkeit wird das aufgezeichnete Drucksignal verwendet. Der Druck im Autoklaven wird über die gesamte Versuchsdauer mit einer Messung pro Sekunde verfolgt. Zusätzlich kann das Drucksignal zeitlich sehr hoch aufgelöst werden (variabel bis 10 kHz), wenn ein vorab bestimmter Triggerwert erreicht ist. Das Produkt aus dem maximal erreichten Druck und der maximalen zeitlichen Änderung des Druckes ergibt die Druckwirkungszahl. Reaktionen, die eine Druckwirkungszahl von $p_{\max} \times dp/dt_{\max} \geq 100 \text{ MPa}^2/\text{sek}$ erreichen, werden als sehr heftig eingestuft.

In den durchgeführten Untersuchungen wurde auch der Temperaturverlauf in der Probe, speziell die Temperatur bei der eine Druckentwicklung als Folge einer Gasproduktion zu beobachten war, festgehalten.

Mini Closed Pressure Vessel Test (MCPVT)

Mit dem MCPVT wurde ein weiterer thermischer Screening-Test in die Untersuchungen einbezogen. Entwickelt wurde dieses Prüfverfahren zur Bewertung thermisch induzierter Explosionen. Die mit einem Volumen von 7 ml relativ kleinen Autoklaven sind fast vollständig mit Glas ausgekleidet und werden in einem Heizblock temperiert.

Während eines Versuches werden zwei Proben und eine Referenzprobe gleichzeitig mit einem Temperaturprogramm aufgeheizt. Die Heizrate des Heizblocks kann zwischen 0 K/min (isotherm) und maximal 10 K/min variiert werden und wird über den gesamten Untersuchungsbe- reich geregelt. In der Literatur wird als Heizrate 2,5 K/min vorgeschlagen [z.B. Whitmore, 2001]. Der Versuchsaufbau ähnelt einer Differentialthermoanalyse.

Die Charakterisierung der thermisch induzierten Explosion in der untersuchten Probe erfolgt anhand der Druck- und Temperaturmessung. Für die Einstufung der Reaktionsheftigkeit wird beispielsweise vorgeschlagen, die zeitliche Änderung des Druckes in Relation zu Temperaturbereichen heranzuziehen [z.B. Whitmore, 1999]. Ab einem Druckanstieg von 1240 bar pro Sekunde werden alle Ergebnisse als besonders heftig eingestuft.

Die standardmäßige Hard- und Software der Meßdatenerfassung des Herstellers leistete nicht die benötigte hohe zeitliche Auflösung für die Druckmessung. Es wurde daher die gleiche Technik und Software wie beim TEVT für die Erfassung der Meßwerte eingesetzt.

Die Absicherung des Autoklaven gegen Überdruck erfolgt mit einer Berstscheibe (Ansprechdruck: 185 bar). Die übliche Kupferdichtung mußte auf Grund der katalytischen Wirkung auf die Zersetzung von H₂O₂ durch eine Aluminiumdichtung ersetzt werden.

Temperaturprogrammierte Messungen

Für verschiedene Konzentrationsverhältnisse, die während der Synthesereaktion im semi-batch Prozeß durchlaufen werden, ist der meßbare Beginn der Zersetzungsreaktion (Onset-Temperatur) ermittelt worden. Hierzu wurde die erste erkennbare Abweichung der Heizrate der Proben-temperatur von der eingestellten Standardheizrate von 2,5 K/min und z.T. die Dampfdruckauftragung der Meßdaten verwendet. Im Ergebnis der Auswertungen erhält man die von dem jeweiligen Mischungsverhältnis abhängige Onset-Temperatur (T_{Onset}) der Reak-

tionsmasse und die Temperatur der Referenzprobe, bei der das Temperaturmaximum in der Probe auftritt ($T_{\text{Ref}}(T_{\text{max Probe}})$). Andere Heizraten haben sich als wenig praktikabel erwiesen. Bei einer Heizrate von 5 K/min überlagerten sich z.T. der meßbare Start der Zersetzung mit dem Einschwingvorgang der Referenzprobe auf Grund der geringen Onset-Temperaturen der Proben. Onset-Temperaturen von Messungen mit Heizraten von 1 K/min waren vermutlich wegen des hohen Verhältnisses von Probenkapselung zur Probenmasse (Φ -Faktor) des Meßsystems schwer interpretierbar.

Das prinzipielle Vorgehen der Bestimmung der Onset-Temperatur und der Einschwingvorgang bei einer Heizrate von 2,5 K/min sind in Bild 3.1.1 dargestellt.

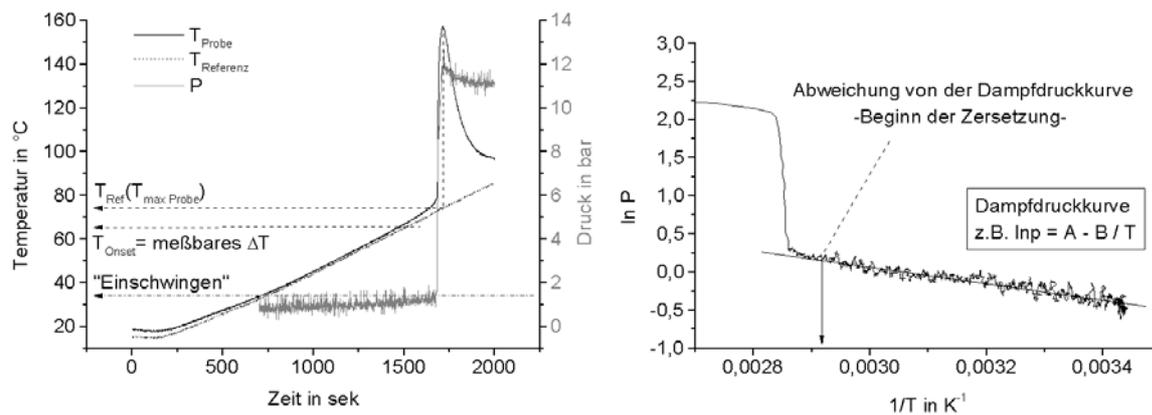


Abb. 3.1.1: Bestimmung der Onset-Temperatur für Synthesemischungen aus Versuchen mit dem MCPVT; Heizrate 2,5 K/min

Isotherme Messungen

Das Zersetzungsverhalten der Reaktionsmischung mit der geringsten Onset-Temperatur innerhalb einer Testreihe (siehe Kapitel 4.2.1, 4.3.1 und 4.4.1) wurde mit Druckmessungen bei konstanter Ofentemperatur charakterisiert. Dazu wurden, ausgehend von der im temperaturprogrammierten Modus ermittelten Onset-Temperatur, der isotherme Ofenmodus jeweils mit einer Temperaturdifferenz von 5 K verwendet. Im Unterschied zur Auswertung von Grewer [Grewer, 1988] wurde das Drucksignal für die Bestimmung einer Grenztemperatur herangezogen. Der während einer Reaktion erzeugte Druck ist bezüglich des Reaktionsverlaufes ein integrales Signal, vergleichbar mit der Reaktionswärme. Für die Auswertung nach Grewer wären jedoch differentielle Informationen (die maximale Reaktionsleistung oder die maximale Temperaturdifferenz) erforderlich. Theoretisch ist durch einfache Ableitung des gemessenen Druckes nach der Versuchszeit (dp/dt) ein vergleichbarer Informationsgehalt verfügbar. Die Ableitung der Meßwerte führte jedoch trotz durchgeführter Glättung nicht zu auswertbaren Daten.

Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung eines Temperaturgrenzwertes die Zeit bis zum Beginn des Druckaufbaus herangezogen und gegen die isotherme Temperatur aufgetragen. In Abbildung 3.1.2 wird dieses Vorgehen verdeutlicht.

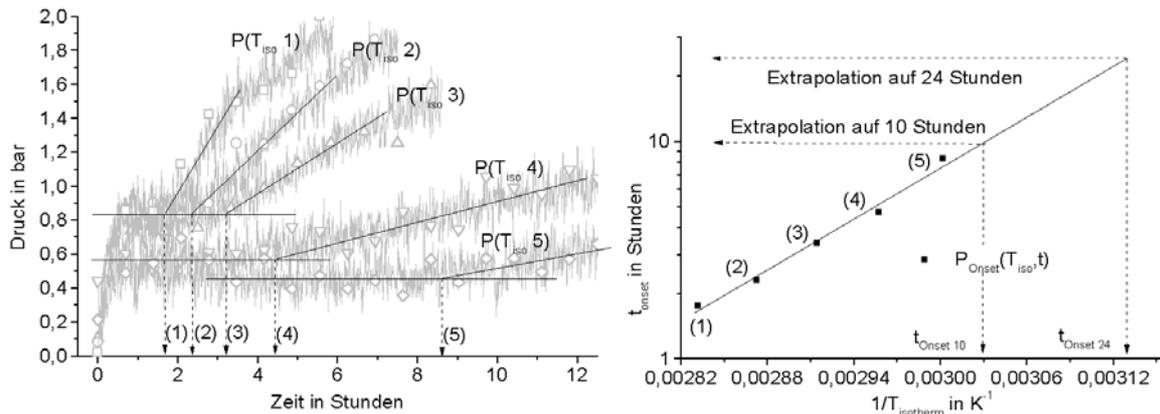


Abb. 3.1.2: Bestimmung eines Temperaturgrenzwertes aus dem Drucksignal isothermer Messungen mit anschließender Extrapolation

Grewer argumentiert, daß die von ihm ermittelte isotherme Induktionszeit als eine Art Reaktionszeit aufgefaßt werden kann und damit einer reziproken Reaktionsgeschwindigkeit entspricht. Er erwartet für seine Messungen bei der Auftragung $\ln(t)$ über $1/T$ eine Gerade. Auch die Zeit bis zum Beginn des Druckaufbaus repräsentiert eine Art Reaktionszeit. Somit sollte, der Argumentation von Grewer folgend, auch die Auftragung des meßbaren Beginns des in Abbildung 3.1.2 gezeigten Typus einer Zersetzungsreaktion eine Gerade ergeben. Die isotherme Induktionszeit nach Grewer und die hier bestimmte Onset-Zeit sind nicht identisch. Die nach der Grewer-Methode bestimmte Zeit (maximale Reaktionsgeschwindigkeit) ist größer als die hier vorgestellte Zeit (Anlaufen der Reaktion). Im Anhang findet man einen Vergleich der Auswertung von Daten nach der Grewer-Methode [Grewer, 1988] und der hier vorgestellten Methode.

Göllnitz [Göllnitz, 2000] gibt eine Umrechnung von isoperiboler Induktionszeit auf die adiabate Induktionszeit an. Hierzu ist die Kenntnis der Abkühlkonstante und der Zusammenhang von Semenov-Zahl und dimensionsloser Induktionszeit erforderlich.

Da die Meßanordnung „MCPVT im isothermen Ofenmodus“ prinzipiell als isoperibol gelten kann (konstante Temperatur des Heizblocks, geringe Temperaturabweichungen der Probe), muß eine Abschätzung der adiabaten Induktionszeit mit der Methode von Göllnitz möglich sein. Die Herleitung der Datentransformation und die für die Umrechnung der MCPVT-Daten erforderlichen Werte sind im Anhang gegeben.

Thermal Screening Unit (TSU)

Die TSU dient ebenfalls der Untersuchung von Stoffen bei thermischer Belastung. Die verwendeten 10 ml Probenkapseln sind bis 300 bar druckfest. Eine Absicherung gegen Überdruck ist nicht vorgesehen. Die Versuche wurden mit 1 g Prüfsubstanz durchgeführt.

Das Gerät zeichnet sich im Gegensatz zu TEVT und MCPVT durch einen kleineren Φ -Faktor aus. Außerdem bewirkt ein Luftspalt zwischen Heizmantel und Probenkapsel eine Verminderung der Wärmeleitung und sorgt in Verbindung mit einer sehr schnell ablaufenden Reaktion zeitweise für quasiadiabate Untersuchungsverhältnisse.

Da die Probe in direktem Kontakt mit dem Kapselmaterial steht können katalytische Oberflächeneffekte nicht ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 4.1.3 und 4.2.1). Prinzipiell sind auch Probenkapseln aus Glas verfügbar, die verminderte Druckfestigkeit muß jedoch beachtet werden.

Die TSU eignet sich besonders gut für die Bestimmung von Temperaturen, bei denen Zersetzungsreaktionen meßbar werden. So läßt sich mittels Druck- und abgeleitetem Temperatursignal recht gut die einsetzende Zersetzungsreaktion erkennen.

3.2 Test auf Detonationsfähigkeit von Flüssigkeiten

BAM Stahlrohrtest 50/60 kavitiert

Sollen Substanzen auf ihre Fähigkeit zur Weiterleitung des Detonationsstoßes einer starken Geberladung untersucht werden, ist ein üblicher Standardtest der "BAM-Stahlrohrtest 50/60". Hierbei wird die Prüfsubstanz in ein Stahlrohr mit 50 mm Durchmesser und 500 mm Länge gefüllt und der Detonationsstoß mit einem Booster aus 50 g Hexogen/Wachs (95:5) erzeugt. Flüssigkeiten, die sich unter Gasproduktion zersetzen können (z.B. H_2O_2 , organische Peroxide), werden durch das Einleiten eines definierten Gasstromes (28 l/Stunde) kavitiert. Wegen der dafür notwendigen Einbauten und um die Anlaufstrecke der Kavitation zu berücksichtigen, wird ein 600 mm langes Rohr verwendet. Die Kavitation führt zu einer deutlichen Erhöhung der Sensibilität flüssiger Prüfsubstanzen gegen einen Detonationsstoß [Wandrey, 1997]. H_2O_2 zersetzt sich unter Sauerstoffabspaltung zu Wasser. Der Test auf Weiterleitung eines Detonationsstoßes in Mischungen aus H_2O_2 und R-OH sollte deshalb unter Kavitation der Probe durchgeführt werden. Ergänzend zu den in [UN, 1999] aufgeführten Prüfbedingungen wurde das Stahlrohr mit einer PE-Folie ausgekleidet und der Rohrboden mittels Teflon-Spray beschichtet, wodurch die katalytische Wirkung des Stahls auf die Zersetzung des H_2O_2 ausgeschlossen werden sollte.

Für die Auswertung der Versuche ist das Splitterbild bzw. die Aufrißlänge der Rohre maßgeblich. Die Blindversuche mit Isododecan und Wasser ergaben für diese Serie gefertigter Stahlrohre eine Aufrißlänge von ca. 14 cm. Ab der 1,5-fachen Aufrißlänge (hier 21 cm) ist ein Testergebnis als teilweise Weiterleitung (partial) zu bewerten [UN, 1999]. In der Abbildung 3.2.1 sind beispielhaft verschiedene Splitterbilder und ihre Einstufung gezeigt.

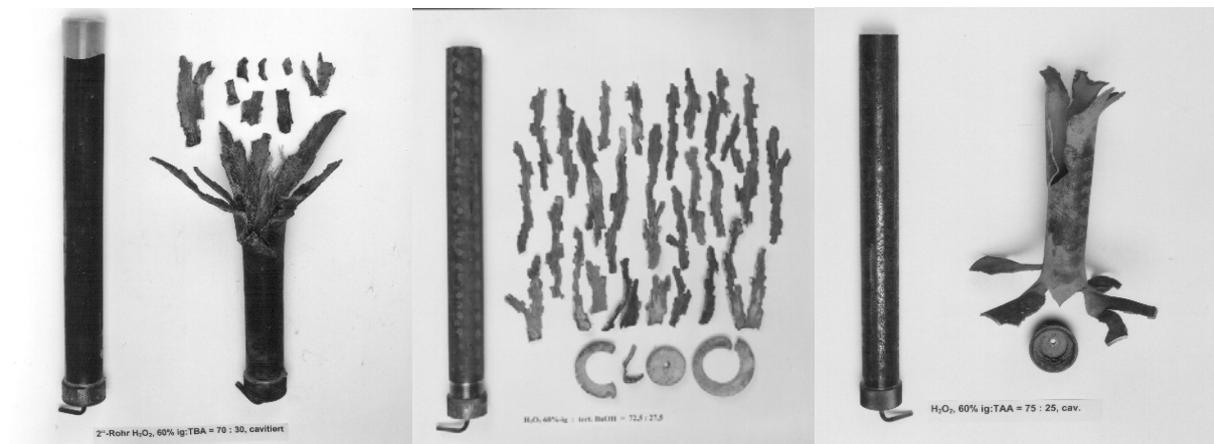


Abb. 3.2.1: Splitterbilder von Stahlrohrprüfungen mit dem BAM Stahlrohrtest 50/60 kavitiert
Einstufung der Ergebnisse von links nach rechts: teilweise Weiterleitung ("partial"), vollständige Weiterleitung – Streifen – ("yes"), vollständige Weiterleitung – Hundeknochen – ("yes")

Führt man Untersuchungen an Stoffgemischen durch, so ist der ermittelte Detonationsbereich häufig von der Konzentration der Stoffe in der Mischung abhängig.

Um den Detonationsbereich der vorstellbaren Mischungen nicht vollständig austesten zu müssen, wird versucht, diesen Bereich durch wenige Prüfungen zu charakterisieren und anschließend mit einem geeigneten Modell zu berechnen.

Für das Stoffsystem H_2O_2/H_2O /Brennstoff ist von Shanley et al. [Shanley, 1958] das Enthalpiemodell zur Extrapolation von Prüfergebnissen vorgeschlagen worden. Denkbar ist auch die Bestimmung der Detonationsgrenze in Abhängigkeit vom stöchiometrisch umsetzbaren Kohlenstoff. Beide Extrapolationen erfolgen auf der Basis des folgenden Reaktionssystems:



Für die Berechnungen wird 1 g Mischung betrachtet. Man geht von der vollständigen Zersetzung des H_2O_2 in Sauerstoff und Wasser aus. Ausschließlich der dabei entstehende Sauerstoff steht für die Umsetzung mit dem Brennstoff zur Verfügung, d.h. nur der nach der Verbrennungsgleichung mit dem verfügbaren Sauerstoff umsetzbare Brennstoff darf zu weiteren Betrachtungen (Verbrennungsenthalpie, Kohlenstoffgehalt) herangezogen werden.

Enthalpiemodell

Mit dem Enthalpiemodell wird ein Energieinhalt in der Mischung für einen bestimmten Reaktionsweg beschrieben. Die beste Übereinstimmung von Versuchsergebnissen und Extrapolation ergibt sich nach Shanley et al. [Shanley, 1958], wenn die Zersetzungsenthalpie des in der Mischung vorhandenen Wasserstoffperoxids und die Verbrennungsenthalpie des nach Gleichung 2.3.3 umsetzbaren Brennstoffs addiert wird. Ziel ist es, Testmischungen mit dem Ergebnis "yes" und Mischungen mit dem Ergebnis "no" zu charakterisieren (Enthalpiewert), um eine leicht berechenbare Grenze anzugeben und diese zu inter- und extrapolieren.

Kohlenstoffmodell

Bei der Auswertung nach dem Kohlenstoffmodell wird der Kohlenstoffanteil von einem Gramm des nach der Gleichung 2.3.3 umsetzbaren Brennstoffs angegeben. Auch mit dieser Methode lassen sich die Mischungen charakterisieren und Explosionsgrenzen festlegen.

3.3 Versuche im 150 ml Doppelmantelbecherglas

Die Untersuchungen erfolgten mit einem 150 ml Doppelmantelbecherglas im isoperibolen Kühlmodus. Ziel dieser Vorversuche war die Ermittlung von Dosiergeschwindigkeiten der Edukte und Synthesetemperaturen der Reaktionsmasse, die in nachfolgenden Versuchen im RC1 zu beherrschbaren Versuchsbedingungen führen.

Die Dosierung erfolgte mittels Tropftrichter. Die dosierte Eduktmenge und der Temperaturverlauf während der Reaktion wurden protokolliert. Aus der Temperaturdifferenz zwischen gekühltem Gefäßmantel und Reaktionsmasse konnte grob die zu erwartende Reaktionsleistung als Funktion der zeitlich dosierten Eduktmenge abgeschätzt werden.

Bestimmung der Abkühlkonstante

Für diese Abschätzung war die Bestimmung der Abkühlkonstante des Becherglases notwendig. In einer Arbeit von Göllnitz et. al. [Göllnitz, 1998] findet man die zusammengefaßte Theorie sowie den Vergleich üblicher Bestimmungsmethoden.

Die Bestimmung der Abkühlkonstante aus der Abkühlkurve stellt die geringsten Anforderungen an den experimentellen Aufbau und wurde deshalb für die Charakterisierung des Becherglases herangezogen. Grundlage bildet die Differentialgleichung der Abkühlung, deren Lösung die Bestimmungsgleichung für die Abkühlkonstante darstellt.

$$dT/dt = k * (T - T_0) \quad \text{Gl. 3.3.1}$$

$$k = (U * A) / (V * \rho * \Phi * c_p) \quad \text{Gl. 3.3.2}$$

Die Integration von Gleichung 3.3.1 in den Grenzen T_0 bis T und t_0 bis t mit $t_0 = 0$ und $T_0 = T_{\text{Mantel}}$ führt zu:

$$k = \ln(T - T_0) / t \quad \text{Gl. 3.3.3}$$

Die ermittelten experimentellen Daten sind in der Abbildung 3.3.1 gezeigt.

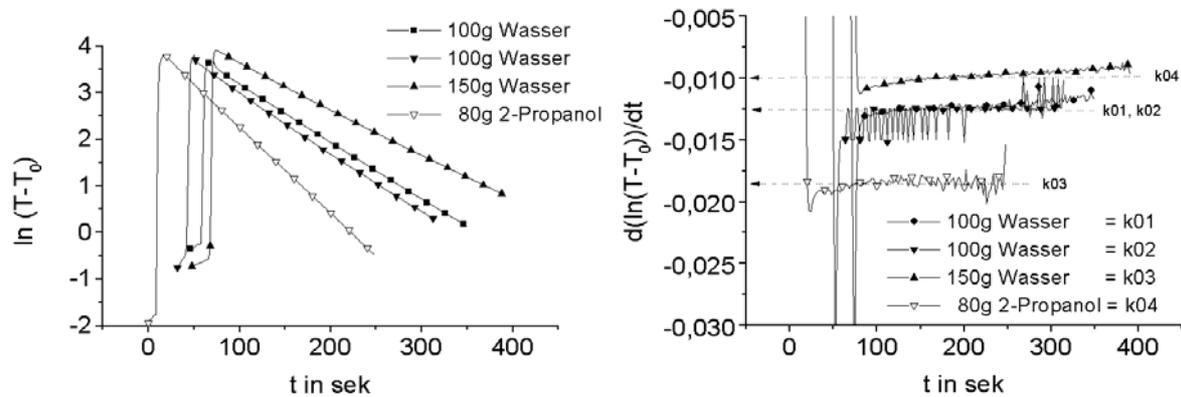


Abb. 3.3.1: Bestimmung der Abkühlkonstante des Becherglases durch Auftragen der Meßwerte $\ln(T-T_0)$ über t . Der (konstante) Anstieg entspricht k . Die Differenzierung der Meßdaten ($d(\ln(T-T_0))/dt$) liefert die Abkühlkonstanten (hier k_{01} bis k_{04}).

Zur Charakterisierung wurden Versuche mit 100 g Wasser (k_{01} , k_{02}), 150 g Wasser (k_{03}) und ca. 80 g 2-Propanol (k_{04}) durchgeführt. Die Variation der Rührgeschwindigkeit (k_{01} , k_{02}) führt im untersuchten Bereich nur zu sehr geringen Veränderungen der Abkühlkonstante. Mit der Gleichung 3.3.2 läßt sich der Wert von $U \cdot A$ abschätzen. Der von Göllnitz et. al. [Göllnitz, 1998] verwendete Φ -Faktor $\Phi = 1,3$ für "dünne Gläser" kann für die Abschätzung verwendet werden, der tatsächliche Φ -Faktor in den Versuchen ist vermutlich durch die starke Trombenbildung beim Rühren größer.

$$\Phi = \frac{m_{\text{Probe}} \cdot c_{p\text{Probe}} + m_{\text{Behälter}} \cdot c_{p\text{Behälter}}}{m_{\text{Probe}} \cdot c_{p\text{Probe}}} \quad \text{Gl. 3.3.4}$$

In der Tabelle 3.3.1 sind die durchgeführten Abschätzungen dargestellt.

	Abschätzung für $U \cdot A$ aus den experimentellen Daten		beispielhaft L_R für $\Delta T = 1K ; 5K$ $L_R = U \cdot A \cdot \Delta T$	
	k [1/sek]	$U \cdot A$ [W/K]	$L_R (\Delta T = 1K)$ [W]	$L_R (\Delta T = 5K)$ [W]
Wasser 100 g	0,0125 – 0,015	6,8 - 8,15	6,8 – 8,15	34,0 – 40,75
Wasser 150 g	0,01	8,15	8,15	40,75
2-Propanol 80 g	0,02	5,5	5,5	27,5

Tab.: 3.3.1 Wärmedurchgangswert des verwendeten Becherglases und beispielhafte Abschätzung der Reaktionsleistung aus isoperibolen Versuchen.

Eingesetzte Daten: $c_{p\text{H}_2\text{O}} = 4,18$; $c_{p\text{2-Propanol}} = 2,65$; $\Phi = 1,3$;

Verwendet man für den Φ -Faktor $\Phi = 1,5$, so steigt die abgeschätzte Reaktionsleistung z.B. für 2-Propanol von 27,5 auf ca. 32 Watt bei einem ΔT von 5 K.

Voraussetzungen für die Abschätzung:

- $T_R = \text{konstant}$, sonst muß der Speicherterm der Wärmebilanz berücksichtigt werden.

Die c_p -Werte der Reaktionsmischungen liegen im Bereich des c_p -Wertes von 2-Propanol. Aus diesem Grund sind die in den Kapiteln 4.2.3, 4.3.3 und 4.4.3 gezeigten Abschätzungen der Reaktionsleistungen mit 5,5 Watt pro Kelvin Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur des Mantels und der Reaktionsmasse durchgeführt worden.

3.4 Kalorimetrische Untersuchungen

Die kalorimetrischen Untersuchungen wurden mit dem Reaktionskalorimeter RC1 der Firma Mettler-Toledo in Verbindung mit dem Reaktorgefäß AP01 (Glasreaktor, V_R ca. 2 Liter) durchgeführt. Das RC1 arbeitet nach dem Wärmeflußprinzip, d.h. die Wärmeträgertemperatur im Reaktormantel wird als konstant betrachtet, bzw. ist die Eintritts- und Austrittstemperatur in den Mantel gleich groß. Um den Einfluß der Wärmespeicherung der Wand zu berücksichtigen und den Einfluß auf Messungen mit starken Manteltemperaturschwankungen gering zu halten, wird der für die Auswertung verwendete Temperaturwert der Manteltemperatur (T_M) von der RC1-Software korrigiert. Der Wärmefluß über den Reaktormantel ergibt sich damit zu:

$$L_{\text{Fluß}} = U * A * (T_R - T_M). \quad \text{Gl. 3.4.1}$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient U wurde durch Kalibrierung mit der 25 Watt Kalibrierheizung bestimmt. Für die Bestimmung der Wärmeaustauschfläche ist die Angabe des die Reaktorwand benetzenden Reaktionsvolumen (virtuelles Volumen) notwendig. Dieses ist am Reaktor ablesbar und unterscheidet sich auf Grund von Trombenbildung und Einbauten im Reaktor vom tatsächlichen Volumen der Reaktionsmasse.

Die spezifische Wärmekapazität der Reaktionsmasse wurde durch Aufheizen um 5 K in 20 Minuten bestimmt. Grundlage der Bestimmung bildet ein Vergleich von $L_{\text{Fluß}}$ und dem Speicherterm L_{Speicher} . Wurde vor der Bestimmung des c_p -Wertes eine Kalibrierung durchgeführt, dann ist die einzige unbekannte, nicht meßbare Größe in dieser Gleichung die spezifische Wärmekapazität c_p .

$$U * A * (T_R - T_M) = m * c_p * dT_R/dt \quad \text{Gl. 3.4.2}$$

Mit der Kenntnis der eingeführten Größen und unter Anwendung der Wärmebilanz um das Reaktionsgefäß läßt sich nun der Wärmeumsatz einer chemischen Reaktion bestimmen.

Die Versuche wurden isotherm in semi-batch Weise durchgeführt, die Dosierung erfolgte über eine temperierbare Dosierspitze. Auf Grund des Schmelzpunktes von TBA (technisch) bei etwa 25 °C wurde dieser Alkohol mit 30 °C dosiert. Alle anderen Edukte wurden auf die Temperatur der Reaktionsmasse temperiert. Für die Wärmebilanz und damit für die Bestimmung der Bruttoreaktionsleistung (L_R) wurden die Wärmespeicherung von Reaktionsmasse und Reaktoreinbauten (L_{Speicher}), der Wärmetransport über die Reaktorwand ($L_{\text{Fluß}}$) und die durch die Dosierung eingebrachte Wärme (L_{Dos}) berücksichtigt:

$$L_R = L_{\text{Speicher}} + L_{\text{Fluß}} + L_{\text{Dos}} \quad \text{Gl. 3.4.3}$$

$$L_{\text{Speicher}} = m_R * c_{pR} * dT_R / dt + m_{\text{Gerät}} * c_{p\text{Gerät}} * dT_R / dt \quad \text{Gl. 3.4.4}$$

$$L_{\text{Fluß}} = U * A * (T_R - T_M) \quad \text{Gl. 3.4.5}$$

$$L_{\text{Dos}} = dm_{\text{Dos}} / dt * c_{p\text{Dos}} * (T_{\text{Dos}} - T_R) \quad \text{Gl. 3.4.6}$$

Zur Absicherung des Glasreaktors ist eine maximale Temperaturdifferenz von 50 K im isothermen Betriebsmodus vorgesehen. Daraus ergibt sich in Abhängigkeit von dem ermittelten Wert für die Wärmeübertragung (typische Werte für $U * A = 5$ bis 10 W/K) und verfügbarer Kühlkapazität nach Gleichung 3.4.5 eine abführbare Leistung von 250 bis 500 Watt. Im Fall

einer Notkühlung entfällt diese Begrenzung und es können Kühlleistungen größer 1000 Watt realisiert werden [Manual RC1].

Ziel der kalorimetrischen Untersuchungen war die Bestimmung der Reaktionsleistung in den unterschiedlichen Reaktionsphasen des semi-batch-Prozesses. Im Beurteilungsschema für den Normalbetrieb (siehe Kapitel 2.1) ist ein Vergleich von abzuführender (L_{Quelle}) mit abführbarer ($L_{\text{Kühlung}}$) Wärmeleistung gefordert.

$$L_{\text{Quelle}} < L_{\text{Kühlung}} \quad \text{Gl. 3.4.7}$$

$$L_{\text{Quelle}} = L_{\text{R}} = -\Delta_{\text{R}}H \cdot r \cdot V + L_{\text{excess}} \quad \text{Gl. 3.4.8}$$

$$L_{\text{Kühlung}} = U \cdot A \cdot (T_{\text{R}} - T_{\text{M}}) + L_{\text{Dos}} \quad \text{Gl. 3.4.9}$$

Für den gekühlten (isoperibolen) semi-batch Prozeß bedeutet die Ungleichung 3.4.7, daß die Kühlleistung Reserven haben muß. Ein sicheres Zünden des Reaktors ist nur gewährleistet, wenn die Reaktionsleistung die Kühlleistung übersteigt. Bei Erreichen der Auslegungstemperatur des Prozesses ($T_{\text{Prozeß}}$) muß $L_{\text{Quelle}} = L_{\text{Kühlung}}$ gelten. Für eine größere Temperatur als die vorgesehene Prozeßtemperatur muß die Ungleichung 3.4.7 eingehalten werden.

Die Ungleichung 3.4.7 muß auch in der Nachreaktionsphase (batch) erfüllt sein (siehe auch Kapitel 2.1). Diese Forderung ist insbesondere bei Ausnutzung der Dosierkühlung während der semi-batch Phase zu überprüfen.

Die Integration der Bruttoreaktionsleistung L_{R} über die Versuchszeit von t_0 bis t entspricht der bis zu diesem Zeitpunkt frei gewordenen Wärmemenge $Q(t)$, die Integration bis zum Versuchsende gibt die Gesamtwärme Q_{ges} wieder. Diese Gesamtwärme muß im Zusammenhang mit dem stöchiometrischen Einsatzverhältnis λ und dem ermittelten Endumsatz X_{end} bewertet werden.

Unter Kenntnis der in einer bestimmten Zeit frei werdenden Wärme lassen sich die adiabate Temperaturerhöhung (siehe Gleichung 2.1.1) und der thermische Umsatz (X_{therm}) bestimmen.

$$X_{\text{thermisch}} = \frac{\int_0^t Q \cdot dt}{Q_{\text{gesamt}}} \quad \text{Gl. 3.4.10}$$

Der thermische Umsatz kann für eine kinetische Auswertung herangezogen werden, wenn die zu Grunde liegenden Messungen den "Regeln für thermokinetische Messungen" [Hugo, 1993] genügen.

Die adiabate Temperaturerhöhung liefert ein erstes Entscheidungskriterium für die Durchführbarkeit einer chemischen Reaktion ($\Delta T_{\text{ad}} < 50 \text{ K}$) und wird für die Bewertung des gestörten Betriebes (siehe Kapitel 2.1 "MTSR", Gleichung 2.1.5) benötigt.

3.5 Untersuchungen zur Gasentwicklung

Die Untersuchung auf eine mögliche Gasproduktion während der Reaktion wurde mit dem Gerät FM 4 der Firma Systag durchgeführt.

Das Wirkprinzip dieses Meßgerätes läßt sich wie folgt zusammenfassen: ein Überdruck im Reaktorgefäß wirkt auf ein U-Rohr und verschiebt die Wassersäule. Die Änderung wird kapä-

zitiv abgegriffen und ab einer Verschiebung um etwa 1 mm eine Schlauchpumpe angesteuert. Diese pumpt Gas aus dem Reaktionsgefäß, der Druck sinkt bis zum Abschalten der Pumpe. Das Gerät zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, bei dem sehr geringen Überdruck (ca. 1 mm Wassersäule) das verdrängte oder produzierte Gasvolumen zuverlässig zu bestimmen. Es ist bis zu einem Volumenstrom von 60 l/h einsetzbar.

Bei Untersuchungen zur Gasentwicklung ist es von Vorteil, wenn der für die Messung notwendige Überdruck möglichst gering ist. So werden Abströmverluste über andere Lecks unterdrückt (Einbauten im Reaktor, Probenentnahmeverrichtung) und die chemische Reaktion wird bei dem gewünschten Druck durchgeführt.

Bevor Reaktionen mit Gasmessungen gestartet wurden, ist das Gesamtsystem auf Dichtheit geprüft worden.

3.6 Angewandte analytische Methoden

In der Literatur wird die Analyse von Peroxiden mit verschiedenen Methoden vorgestellt. Häufig beschrieben sind spektroskopische Methoden [Davis, 1961; Swern, 1970], die Gaschromatografie mit FID Detektor [z.B. Arco 1994] und verschiedene naßchemische Methoden [z.B. HoubenWeyl; Handbuch d. anal. Chemie, 1953; Weigert, 1978]. Meist handelt es sich bei den in der Literatur beschriebenen Untersuchungen um die Analyse reiner Peroxide oder Mischungen verschiedener Peroxide.

Die Analyse von Proben aus der Synthesemischung, die neben den Edukten und Produkten auch Katalysator enthalten und zweiphasig vorliegen, gestaltet sich dagegen deutlich schwieriger. Die ursprünglich favorisierte Online-Analyse während der Synthesereaktion mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) gelang nicht. Vermutlich ist die Zweiphasigkeit während der Reaktion und die beobachtete Bildung von Gasbläschen am Detektor dafür verantwortlich.

Nach der Durchführung verschiedener Vorversuche wurden für die Analyse von H_2O_2 und für die Proben der wässrigen Phase naßchemische Methoden gewählt. Das Massenverhältnis von Alkylhydroperoxid zu Dialkylperoxid wurde mittels GC mit massenselektivem Detektor bestimmt.

Naßchemische Methoden

H_2O_2 -Gehalt in wässriger Lösung und in Mischungen mit H_2SO_4

Die Bestimmung des H_2O_2 -Gehaltes erfolgte über die Cerimetrie. Die Umsetzung erfolgt nach Gl. 3.6.1; der vollständige Umsatz dieser Redoxreaktion ist am Farbumschlag bzw. am Wendepunkt im Redoxpotential festzustellen [Handbuch d. anal. Chemie, 1953].

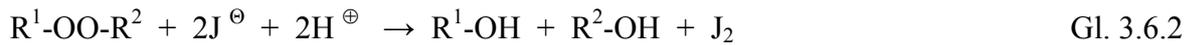


Cer wird hier von der Oxidationsstufe $\text{Ce}^{+\text{IV}}$ auf die Oxidationsstufe $\text{Ce}^{+\text{III}}$ reduziert. Die Titration wurde mit dem "Titrprozessor 682" der Firma Metrohm durchgeführt.

H_2O_2 und R-OOH Gehalt in der Probe (wässrige Phase, Reaktionsfortschritt)

Die Untersuchung der wässrigen Probe erforderte die Kombination zweier Nachweisreaktionen. H_2O_2 wurde, wie oben beschrieben, cerimetrisch nachgewiesen.

Die Cerimetrie wirkt in dieser Reaktionsmischung spezifisch auf H_2O_2 . Zusätzlich wurde das zum Teil wasserlösliche Alkylhydroperoxid und der H_2O_2 -Anteil in der Probe als Summe quantitativ durch Iodometrie bestimmt, wobei der Aufschluß der Peroxide mit Natriumjodid im Überschuß in saurer Lösung und erfolgte.



mit: $R^1 = R^2 = H$ für H_2O_2
 $R^1 = C_4H_9$ und $R^2 = H$ für TBHP

Die Bestimmung des freien Iods erfolgte mit Natriumthiosulfat, das zum Tetrathionat oxidiert wird. Iod selbst wird zum Iodid reduziert. [z.B. HoubenWeyl; Christen, 1988].

Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie ist eine sehr häufig angewandte Analysenmethode, eine Beschreibung des Meßprinzips findet sich in u.a. in [Kaiser, 1973].

Die Anwendung der GC zur Analyse von organischen Peroxiden ist verbreitet und wird meist zur Bestimmung des Reinheitsgrades von Peroxiden bzw. zum Auffinden von Verunreinigungen eingesetzt. Eine direkte Bestimmung des Peroxid-Gehaltes in Lösungen ist jedoch auf Grund der thermischen Belastung des Peroxids schwierig. So geben zum Beispiel Hong et al. [Hong, 1999] für Mischungen aus TBHP und Dichlormethan oder DTBP und Dichlormethan eine relative Standardabweichung für die Bestimmung der Peroxide von 9 % an. Mushrush et al. [Mushrush, 1999] beschreiben die Analyse von Treibstoffen mittels GC hinsichtlich geringer Anteile an organischen Peroxiden. Sie stellen die Methode als schnell, ausreichend genau aber empfindlich gegen Feuchtigkeit im Vergleich zur Iodometrie dar.

Untersuchungen an Mischungen verschiedener organischer Peroxide wurden in der Literatur nicht gefunden.

Ziel der durchgeführten GC-Messungen im Rahmen dieser Arbeit war die Darstellung des Verhältnisses von Alkylhydroperoxid zu Dialkylperoxid während der Reaktionszeit. In Vorversuchen hatte sich die Bestimmung des Verhältnisses beider Peroxide in den Proben der Synthesemischungen als ausreichend gut reproduzierbar erwiesen hat.

3.7 Kinetische Auswertung, Simulation und sicherheitstechnische Bewertung von semi-batch Prozessen

Die Kenntnis der Reaktionskinetik bzw. der Formalkinetik einer chemischen, exothermen Reaktion erhöht die Aussagekraft einer sicherheitstechnischen Bewertung. So läßt sich aus der ermittelten Kinetik bzw. Formalkinetik die Damköhlerzahl errechnen. Die Damköhlerzahl beschreibt das Verhältnis von Zeitkonstante der Reaktion zu einer, für den gewählten Umsetzungsprozeß charakteristischen Zeit. Sie wird in den von Steinbach [Steinbach, 1995] vorgestellten Bewertungsstrategien für chemische Reaktoren als kinetische Information benötigt. In Verbindung mit Stoffdaten und apparativen Größen des verwendeten Reaktors kann die Stabilität des Reaktorbetriebes bewertet werden.

Bei bekannter Reaktionskinetik lassen sich Variationen in den Reaktionsparametern (Bezugstemperatur, Dosiergeschwindigkeit, Startkonzentrationen) vorab simulieren und ein Parameterraum für ergänzende kalorimetrische bzw. thermokinetische Messungen festlegen. Für die Verifizierung eines sicheren Reaktorbetriebs genügen dann wenige Experimente.

Die Kenntnis von kinetischen Parametern ist auch bei der Maßstabsveränderungen der Reaktoren von Bedeutung. So kann z.B. ein Bereich für die zulässige Reaktionsvolumenveränderung oder für die Variation der Dosiergeschwindigkeit angegeben werden [Hugo, 1986]. Eine Grundlage bildet auch hier die Bewertungsstrategie für Reaktoren bzw. die daraus resultierenden Sicherheitskriterien.

Für die Bestimmung von kinetischen Parametern können Daten aus analytischen Bestimmungsmethoden oder der thermische Umsatzverlauf herangezogen werden. An die Verwendung des thermischen Umsatzes sind verschiedene Bedingungen geknüpft, die in Hugo et. al [Hugo, 1993] als "Regeln für thermokinetische Messungen" zusammengefaßt sind.

Die Auswertung der Daten kann nach differentiellen (Verwendung des nach der Zeit differenzierten Umsatz- bzw. Konzentrationsverlaufes) oder integralen Methoden (Verwendung des ermittelten Umsatz- bzw. Konzentrationsverlaufes und vorab integrierten Geschwindigkeitsgesetz) erfolgen. Es wird weiterhin die Auswertung mit und ohne Modellvorgabe unterschieden. Die Vorgabe eines Reaktionsmodells bei der Bestimmung von kinetischen Parametern hat immer einen Einfluß auf das erzielte Ergebnis.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei integrale Methoden zur Bestimmung der Damköhlerzahlen verwendet, das Einpunktmodell [Hugo, 1981] und die numerische Approximation [Steinbach, 1981].

Kinetische Auswertung nach dem Einpunktmodell [Hugo, 1981]

Die Grundlage der Auswertung bildet die Stoffbilanz des semi-batch Reaktors. Bei der Herleitung wird von zwei flüssigen Edukten ausgegangen, die nach der Gleichung 3.7.1 miteinander umgesetzt werden.



Es wird vorausgesetzt, daß B vorgelegt wird und A mit konstanter Dosiergeschwindigkeit dosiert wird. Da das Flüssigkeitsvolumen im Reaktor während der Dosierung ansteigt, erfolgt die Bilanzierung nicht mit den Konzentrationen, sondern mit den Molzahlen. Mit den Startwerten $n_A = 0$ und $n_B = n_{BS}$ ist

$$n_A = \dot{n}_A \cdot t - \frac{v_A}{v_B} (n_{BS} - n_B). \quad \text{Gl. 3.7.2}$$

Die Berechnung des Umsatzes erfolgt mit der Stoffbilanz der vorgelegten Komponente:

$$\frac{1}{v_B} \cdot \frac{dn_B}{dt} = V \cdot r \quad \text{Gl. 3.7.3}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit einer Formalkinetik 2.Ordnung beschrieben.

$$r = k \cdot \frac{n_A \cdot n_B}{V^2} \quad \text{Gl. 3.7.4}$$

Unter Verwendung von

$$x = 1 - \frac{n_B}{n_{BS}} \quad \text{Gl. 3.7.5}$$

$$\Theta = \frac{v_B \cdot \dot{n}_A}{v_A \cdot n_{BS}} \cdot t \quad \text{Gl. 3.7.6}$$

lautet die Stoffbilanz in dimensionsloser Form:

$$\frac{dx}{d\Theta} = Da \cdot \frac{(\Theta - x) \cdot (1 - x)}{(1 + \varepsilon\Theta)} \quad \text{Gl. 3.7.7}$$

Hierbei ist Da die auf das Anfangsvolumen V_S bezogene Damköhlerzahl

$$Da = \frac{-v_A \cdot k \cdot n_{BS} \cdot \tau_{Dos}}{V_S} \quad \text{Gl. 3.7.8}$$

Die Volumenzunahme während der Dosierung wird durch das Volumenverhältnis ε berücksichtigt.

$$\varepsilon = V_A/V_S \quad \text{Gl. 3.7.9}$$

V_A entspricht hierbei dem zudosierten Volumen.

Die Gleichung 3.7.7 ist nur für $\varepsilon = 0$ geschlossen lösbar. Für den Fall von Damköhlerzahlen größer 6 erhält man folgende Näherung:

$$x(\Theta = 1) = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi \cdot Da}} \quad , \text{ bzw.} \quad \text{Gl. 3.7.10}$$

$$Da = \frac{2}{\pi(1 - x(\Theta = 1))^2} \quad \text{Gl. 3.7.11}$$

Die Damköhlerzahl lässt sich somit aus dem Umsatz am stöchiometrischen Punkt (ein Umsatzpunkt wird verwendet) bestimmen. Voraussetzungen in der Herleitung waren Damköhlerzahlen größer als 6 und die Vernachlässigung der Volumenzunahme ε . In der Praxis hat sich die folgende empirische Korrektur bewährt [Steinbach, priv]:

$$Da(\varepsilon) = Da_{SBR} = Da(\varepsilon = 0) \cdot (1 + \varepsilon) \quad \text{Gl. 3.7.12}$$

Kinetische Auswertung nach Steinbach [Steinbach, 1981]

Steinbach geht in seinem Ansatz von der exakten Lösung der Stoffbilanz (Gl 3.7.7) aus. Er ersetzt das Fehlerintegral in der exakten Lösung und kommt für dimensionslose Dosierzeiten größer Null ($\Theta > 0$) und Damköhlerzahlen größer 6 zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{\Theta - x}{1 - x} = R(\Psi) \quad , \text{ mit} \quad \text{Gl. 3.7.13}$$

$$\Psi = \sqrt{\frac{Da}{2}} \cdot (1 - \Theta) \quad \text{Gl. 3.7.14}$$

Für $R(\Psi)$ wurde nun eine Näherung gesucht. Im Ergebnis erhält Steinbach eine Gleichung, in der der thermische Umsatz eine Funktion der Damköhlerzahl und der dimensionslosen Dosierzeit ist.

$$\Theta - x + \frac{(1 - \Theta)}{\pi} = \sqrt{\frac{2}{\pi \cdot Da}} + \frac{1}{8\pi} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot Da}{2}} \cdot (1 - \Theta)^2 \quad \text{Gl. 3.7.15}$$

Diese Gleichung stellt eine Geradengleichung der Form $y = n + m \cdot x$ dar. Durch graphische Auftragung oder Regressionsanalyse kann die Damköhlerzahl sowohl aus dem Achsabschnitt n als auch aus der Steigung m bestimmt werden; $(\Theta - x)$ entspricht dem Akkumulationspotential Y .

$$Da_{\text{Steig}} = \frac{(m \cdot 8 \cdot \pi)^2}{\pi} \quad \text{Gl. 3.7.16}$$

$$Da_{\text{Achs}} = \frac{2}{\pi \cdot n^2} \quad \text{Gl. 3.7.17}$$

Simulation mit den ermittelten Damköhlerzahlen

Die Rücksimulation der isotherm ermittelten Umsatzverläufe erfolgte mit der dimensionslosen Stoffbilanz für semi-batch Reaktionen und mit einem Reaktionsmodell 2. Ordnung. Die Volumenzunahme wurde berücksichtigt.

$$\frac{dx}{d\Theta} = \frac{Da \cdot (1 - x) \cdot \left(\frac{t}{\tau_{\text{Dos}}} \cdot \lambda - x\right)}{1 + \varepsilon \cdot \frac{t}{\tau_{\text{Dos}}}} \quad \text{Gl. 3.7.18}$$

Der sichere Normalbetrieb des gekühlten semi-batch Reaktors [Steinbach, 1995]

Steinbach [Steinbach, 1985] entwickelte eine Methode zur Bewertung gekühlter semi-batch Prozesse. Er stellte fest, daß sich die Grenze zwischen sicherem und kritischem Reaktorverhalten durch die Betrachtung einer sogenannten Phasenebene gewinnen läßt. Dazu wird eine dimensionslose Form der Temperatur (ψ) gegen die relative Konzentration der dosierten Komponente ($n_A/n_{B,0}$) aufgetragen. Es stellte sich heraus, daß alle stabilen Betriebspunkte durch $0,98 \leq \psi_{\text{max}} \leq 1$ gekennzeichnet sind. Daraus läßt sich ableiten, daß die Stoffbilanz unter den Randbedingungen am Temperaturmaximum ebenfalls den Wert 1 besitzt. Ein Beurteilungskriterium konnte jedoch nur empirisch durch Simulationen mit technisch relevanten Parametern gewonnen werden. Es gilt:

$$\frac{1,45 \cdot Da_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_0}\right)}{\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} + St} \geq 1 \quad , \text{ mit} \quad \text{Gl. 3.7.19}$$

$$Da_{\infty} = \frac{Da(T)}{\exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)} \quad \text{Gl. 3.7.20}$$

und der Bezugstemperatur (T_0):

$$T_0 = \frac{T_{\text{Dos}} + \text{St} \cdot T_K}{1 + \text{St}} \quad \text{Gl. 3.7.21}$$

Mit der Stantonzahl St wird die Kühlung eines chemischen Reaktors charakterisiert. Für den semi-batch Reaktor gilt:

$$\text{St} = \frac{U \cdot A \cdot \tau_{\text{Dos}}}{(V_0 + V_{\text{Dos}}) \cdot \rho \cdot c_p} \quad \text{Gl. 3.7.22}$$

V_0 beschreibt hierbei das Volumen der Vorlage und V_{Dos} das dosierte Volumen. Für den Volumenvermehrungsfaktor ε gilt die Gleichung 3.7.23

$$\varepsilon = V_{\text{Dos}} / V_0 \quad \text{Gl. 3.7.23}$$

Für den sicheren Betrieb des semi-batch Reaktors gilt die Gleichung 3.7.24

$$\Psi = (T - T_0) \cdot \frac{\left(\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} + \text{St} \right)}{\Delta T_{\text{ad}}}, \quad \text{mit } 0,98 \leq \Psi_{\text{max}} \leq 1. \quad \text{Gl. 3.7.24}$$

Hieraus läßt sich eine Beziehung zur Berechnung der Bezugstemperatur ausgehend von der angestrebten Maximaltemperatur angeben.

$$T_0 = T_M - \frac{\Delta T_{\text{ad}}}{\left(\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} + \text{St} \right)} \quad \text{Gl. 3.7.25}$$

T_M entspricht der maximalen Reaktionstemperatur bei isoperiboler Reaktionsführung bzw. der konstanten Temperatur der Reaktionsmasse bei isothermer Reaktionsführung. Für isotherme Versuche läßt sich somit die minimale Manteltemperatur errechnen, die hier gleichzeitig als Bezugstemperatur definiert ist ($T_{0, \text{isotherm}} = T_{\text{Mantel min}}$).

4 Ergebnisse und Auswertungen

4.0 Vorstellung der Reaktionsmischungen

Bei der Alkylierung von H_2O_2 werden formal H_2O_2 und ein Alkylierungsmittel miteinander umgesetzt (siehe die Gleichungen 2.2.2 bis 2.2.5), wobei im Rahmen dieser Arbeit als Alkylierungsmittel die Alkohole tert. Butanol und tert. Amylalkohol sowie das Alken 2-Methyl-1-Penten eingesetzt wurden. Die technische Realisierung der Synthesen verläuft meist über eine schwefelsäurekatalysierte Reaktion, bei der H_2SO_4 und H_2O_2 mit Wasser verdünnt sind. Der Einsatz von sehr hochprozentigem H_2O_2 in Mischung mit H_2SO_4 oder/und organischen Substanzen verbietet sich aus sicherheitstechnischen Gründen (siehe Kapitel 2.3).

In der Abbildung 4.0.1 wird ein Überblick zu den untersuchten Mischungen von H_2O_2 , Wasser und H_2SO_4 gezeigt, die zum Teil als Vorlagen in den Alkylierungsreaktionen verwendet wurden. Die Konzentrationen an den Eckpunkten betragen jeweils 100% der Komponente. Der Ursprung der auf die untersuchten Mischung hindeutenden Pfeile gibt einen möglichen Ansatz (aus H_2O_2 und H_2SO_4) für diese Mischungen wieder.

Auf der eingezeichneten Linie zwischen den Punkten A und B beträgt die Konzentration des H_2O_2 immer 50%. Unterschiedlich sind die Anteile an Wasser und H_2SO_4 . So fällt der Anteil des Wassers in der Mischung in Richtung B und der H_2SO_4 -anteil steigt. Im Punkt A ist keine Schwefelsäure und im Punkt B ist kein Wasser in der Mischung. Unabhängig von den Anteilen Wasser oder H_2SO_4 in der Mischung sind für ein Mol H_2O_2 auf der Linie zwischen A und B ca. 68 g einzuwiegen ($M_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}} = 68 \text{ g/mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}$).

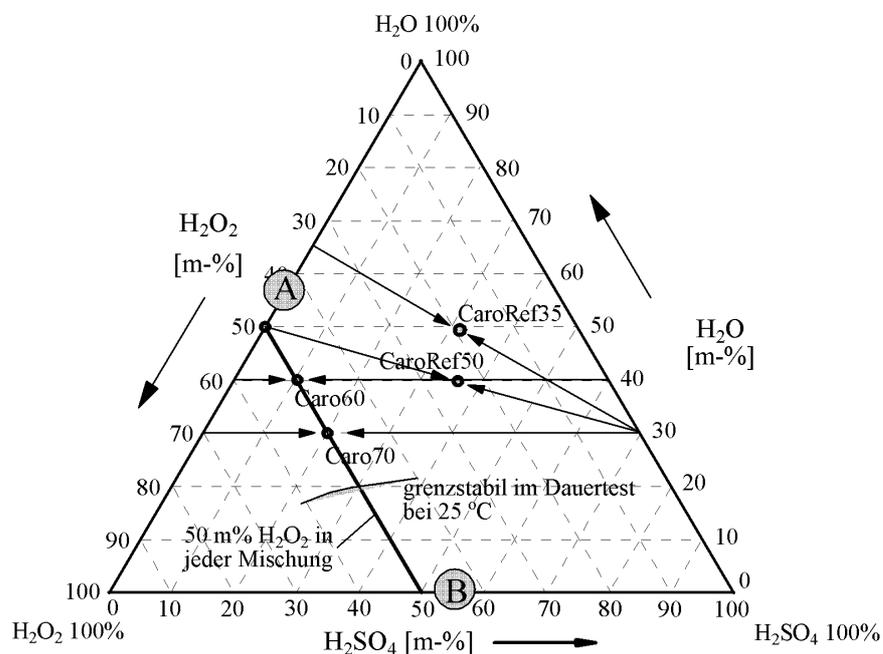


Abb. 4.0.1: Dreistoffdiagramm zur Darstellung der verwendeten Vorlagen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$, die im Rahmen dieser Arbeit als Caro60/70 und CaroRef35/50 bezeichnet wurden

Der Reaktionsweg zweier Versuche mit gleichem H_2O_2 -Anteil und differierendem H_2O - bzw. H_2SO_4 -Anteilen (Linie –AB– im Bild 4.0.1) ist in der Abbildung 4.0.2 gezeigt.

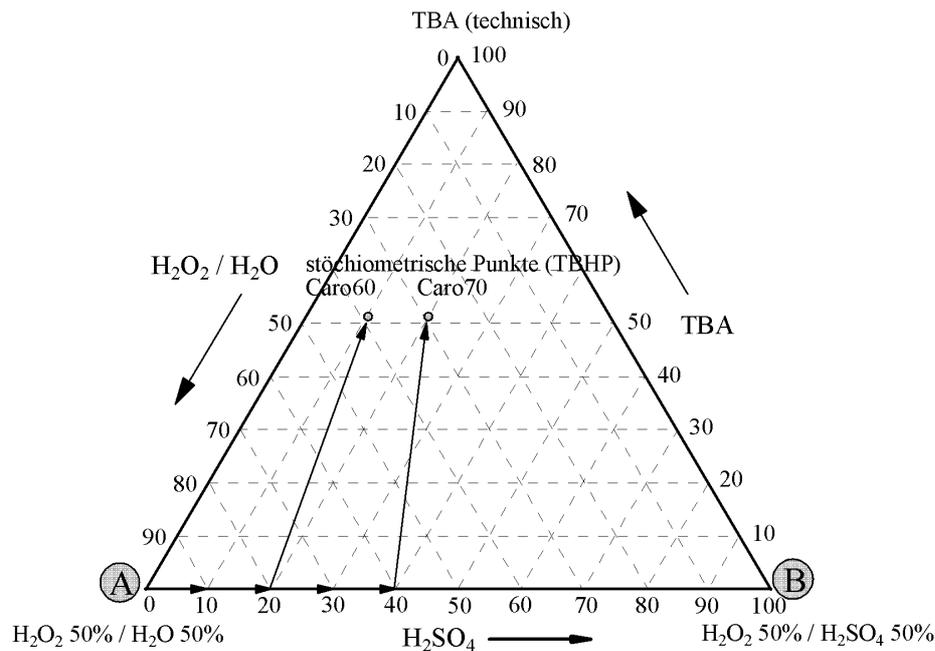


Abb. 4.0.2: Darstellung der Umsetzung von Caro60 und Caro70 mit TBA. Die H_2O_2 -Konzentration auf der Grundlinie AB beträgt 50 % (siehe auch Abbildung 4.0.1). Angegeben sind die Dosiergeraden und jeweils der stöchiometrische Punkt.

Aus dieser Darstellung sind die für die Mischung der Vorlage eingesetzten Edukte nicht direkt ablesbar. In Verbindung mit der Abbildung 4.0.1 und dem dort angegebenen Schnitt -AB- sind alle Konzentrationen sofort zugänglich und beide Reaktionswege übersichtlich angegeben.

Berechnungen von Mischungsanteilen

1) Stöchiometrischer Punkt Caro70 + TBA

Voraussetzung: Umsatz ausschließlich nach Gleichung 2.2.2
 Einsatzstoffe: 1 mol H_2O_2 Caro70 (68 g/mol $_{\text{H}_2\text{O}_2}$); 1 mol TBA (74 g/mol $_{\text{TBA}}$)
 Resultierendes Massenverhältnis: ca. 48 % Caro70 ; ca. 52 % TBA

2) Umrechnung des stöchiometrischen Punktes der Mischung Caro70 + TBA in Einzelbeiträge der Komponenten

Abzulesender Punkt: 52 % TBA ; 20 % H_2O_2 (50%)/ H_2SO_4 (50%) ;
 28 % H_2O_2 (50%)/ H_2O (50%)

→ 52 % TBA

→ 20 % H_2O_2 (50%)/ H_2SO_4 (50%) = 10 % H_2O_2 + 10 % H_2SO_4

→ 28 % H_2O_2 (50%)/ H_2O (50%) = 14 % H_2O_2 + 14 % H_2O

Einzelbeiträge: 52 % TBA ; 24 % H_2O_2 ; 10 % H_2SO_4 ; 14 % H_2O

24 % H_2O_2 ; 10 % H_2SO_4 ; 14 % H_2O = 50 % H_2O_2 ; ca. 21 % H_2SO_4 ; ca. 29 % H_2O
 ≈ Caro70 (siehe Abbildung 4.0.1)

Als letztes Beispiel werden in der Abbildung 4.0.3 zwei verschiedene Reaktionswege gezeigt, in denen insgesamt die gleichen Eduktmassen eingesetzt werden.

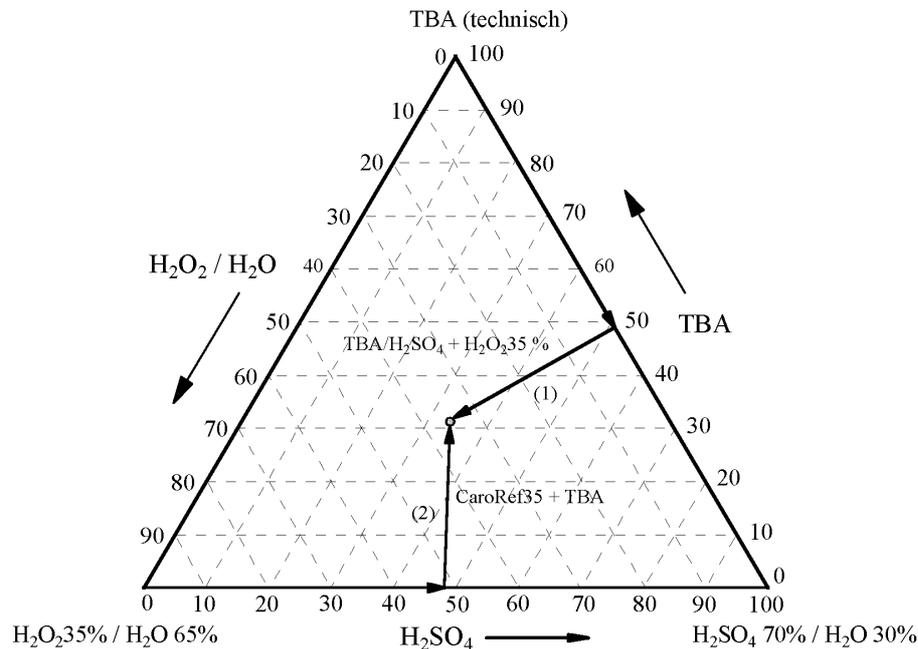


Abb. 4.0.3: Darstellung zweier Reaktionen mit gleichen Eduktmassen aber unterschiedlichen Vorlagen; Reaktionsweg (1): Vorlage einer Mischung aus TBA und H₂SO₄, Reaktionsweg (2): Vorlage von CaroRef35. Die Dosiergeraden zeigen auf den stöchiometrischen Punkt.

Im ersten Reaktionsweg (1) wird die Synthese aus der Vorlage des angesäuerten Alkylierungsmittels gestartet. Im anderen Fall (2) wird eine Mischung aus H₂O₂ und H₂SO₄ vorgelegt. In beiden Fällen wird bis zum stöchiometrischen Einsatzverhältnis bezüglich der TBHP-Synthese dosiert. Die eingesetzten Eduktkonzentrationen sind an den Ecken des Dreieckdiagramms direkt ablesbar.

In ähnliche Grafiken können auch alle anderen, im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Reaktionen überführt werden. Auch in der Literatur ist diese Darstellung von Reaktionswegen, oder die Angabe von Eigenschaften eines Drei- oder Vierstoffgemisches in dieser Art üblich [z. B. Mackenzie, 1991].

Zur Übersicht der in den Kapiteln 4.2 bis 4.4 untersuchten Umsetzungen sind in der Tabelle 4.0.1 die Vorlagen und die dosierten Komponenten aufgelistet. Da die Darstellungen der Reaktionswege prinzipiell übertragbar sind, findet sich in der Tabelle ein Verweis auf die hier gezeigten, vergleichbaren Dreiecksdiagramme.

tert.Butanol (TBA)					
Vorlage		Dosierung		stöch. Einsatz λ	Bild
Bezeichnung	Zusammensetzung in Massen-%	Feed	Zusammensetzung in Massen-%		
Caro60	50 % H ₂ O ₂ 40 % H ₂ O 10 % H ₂ SO ₄	TBA	(technisch)	0,25/0,5/0,75 (bzgl. Gl.2.2.2)	4.0.1 4.0.2 ($\lambda=1$)
Caro70	50 % H ₂ O ₂ 30 % H ₂ O 20 % H ₂ SO ₄	TBA	(technisch)	0,25/0,5/0,75 (bzgl. Gl.2.2.2)	4.0.1 4.0.2 ($\lambda=1$)
CaroRef35	19,2 % H ₂ O ₂ 49,2 % H ₂ O 31,6 % H ₂ SO ₄	TBA	(technisch)	1 (bzgl. Gl.2.2.2)	4.0.1 4.0.3 ($\lambda=1$)
CaroRef50 (kein RC1- Versuch)	24,0 % H ₂ O ₂ 39,6 % H ₂ O 36,4 % H ₂ SO ₄	TBA	(technisch)	1 (bzgl. Gl.2.2.2)	4.0.1 4.0.3 ($\lambda=1$)
TBA/H₂SO₄	48 % TBA 36 % H ₂ SO ₄ ⁽¹⁾ 16 % H ₂ O ⁽¹⁾	H ₂ O ₂ 35 %	35 % H ₂ O ₂ 65 % H ₂ O	1 (bzgl. Gl.2.2.2)	4.0.3
TBA/H₂SO₄	48 % TBA 36 % H ₂ SO ₄ ⁽¹⁾ 16 % H ₂ O ⁽¹⁾	H ₂ O ₂ 50 %	50 % H ₂ O ₂ 50 % H ₂ O	1 (bzgl. Gl.2.2.2)	vgl. 4.0.3
tert.Amylalkohol (TAA)					
TAA/H₂SO₄	50 % TAA 35 % H ₂ SO ₄ ⁽¹⁾ 15 % H ₂ O ⁽¹⁾	H ₂ O ₂ 50 %	50 % H ₂ O ₂ 50 % H ₂ O	0,5/1 (bzgl. Gl.2.2.2)	vgl. 4.0.3
Alkylierungsmittel 2-Methyl-1-penten					
2-M-1-Pen/ H₂SO₄	67,5 % TAA 17,0 % H ₂ SO ₄ ⁽²⁾ 15,5 % H ₂ O ⁽²⁾	H ₂ O ₂ 50 %	50 % H ₂ O ₂ 50 % H ₂ O	1 (bzgl. Gl.2.2.4)	vgl. 4.0.3

Tab. 4.0.1: Übersicht zu den in den Kapiteln 4.2 bis 4.4 durchgeführten Untersuchungen.
Zur Herstellung der Mischung verwendet: ⁽¹⁾ H₂SO₄ (70%), ⁽²⁾ H₂SO₄ (52 %)

4.1 H₂O₂ und Mischungen aus H₂O₂ / organischen Substanzen und H₂O₂ / H₂SO₄

Die Untersuchung der Ausgangsstoffe hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität, sowie ihrer Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen oder katalytische Zusätze ist im Vorfeld der synthesebezogenen Untersuchungen an Reaktionsmischungen durchzuführen. Im Rahmen der vorgestellten Arbeit wurden als Reaktanden entweder Mischungen aus H₂O₂/H₂SO₄ (Vorlage) und Alkylierungsmittel (Feed) oder Mischungen aus Alkylierungsmittel/H₂SO₄ (Vorlage) und H₂O₂ (Feed) in Kontakt gebracht.

Als Alkylierungsmittel wurden die Alkohole 2-Methyl-2-propanol (tert. Butanol bzw. TBA) und 2-Methyl-2-butanol (tert. Amylalkohol bzw. TAA) sowie das Alken 2-Methyl-1-penten (2-M-1-P) eingesetzt. Diese Stoffe sind bis zu ihrem Siedepunkt unter Normaldruck stabil ($T_{S\text{ TBA}} = 82,6\text{ °C}$; $T_{S\text{ TAA}} = 102,2\text{ °C}$; $T_{S\text{ 2-M-1-P}} = 62,1\text{ °C}$). Anhand von DSC-Untersuchungen bis 150 °C konnten ebenfalls keine Zersetzungen detektiert werden.

Die Stabilität von Mischungen aus H₂SO₄ und den verwendeten Alkoholen hängt wesentlich von der Konzentration der H₂SO₄ ab. Die wasserentziehende Wirkung konzentrierter H₂SO₄ bewirkt offensichtlich eine Wasserabspaltung aus Alkoholmolekülen. Eine Untersuchung verschiedener Probemischungen aus TBA und H₂SO₄ im Labor für Strukturanalytik der BAM "Magnetische Resonanzspektroskopie" zeigte als Hauptkomponenten der Verunreinigung Di- und Trimere des TBA [priv. Kom. Prof. Radeaglia].

In der Eduktmischung aus TBA und H₂SO₄ findet man in Abhängigkeit von der H₂SO₄-Konzentration ein leichtes gelbliches Schimmern der klaren Mischung (geringe Verunreinigung) bis zu teerähnlichen Farben. Mischungen von tertiären Alkoholen mit H₂SO₄ (70%) im Massenverhältnis von 50:50 zeigten in Vorversuchen keine gelbliche Tönung.

Die durchgeführten DSC Untersuchungen an diesen Mischungen ergaben bis 150 °C geringe, nicht vernünftig reproduzierbare thermische Effekte, die möglicherweise von Oberflächeneffekten herrührten. Aus diesem Grund wurden thermische Screening Tests mit dem MCPVT durchgeführt. In dem Autoklav ist die zu untersuchende Probe in einem Probenglas vor katalytischen Einflüssen der Metalloberfläche geschützt. Im Bereich bis 150°C konnte kein Druckaufbau als Folge einer Zersetzungsreaktion oder ein exothermer Effekt beobachtet werden. Die Ergebnisse dieser Screening Tests findet man in den Testreihen TBA/H₂SO₄, TAA/H₂SO₄ und 2-M-1-Pen/H₂SO₄, für Ansätze aus Alkylierungsmittel und H₂SO₄ 100_0 (ohne H₂O₂-anteil) in den Kapiteln 4.2.1, 4.3.1 und 4.4.1.

Es ist bekannt, daß konzentriertes H₂O₂ auf Grund der möglichen, stark exothermen Zersetzungsreaktion mit Gasbildung ein großes Gefahrenpotential darstellt. Um eine sichere Handhabung mit dieser Chemikalie bzw. Mischungen von wässrigem H₂O₂ mit H₂SO₄ oder den Alkylierungsmitteln zu gewährleisten, wurden verschiedene Tests durchgeführt.

4.1.1 H₂O₂

Die Untersuchung des Verhaltens von H₂O₂ unter thermischer Belastung dienten hauptsächlich zur Einarbeitung verschiedener Untersuchungsmethoden sowie der Festlegung von Temperaturen, die während der Handhabung nicht überschritten werden durften. Da am Beginn der Untersuchungen H₂O₂ in Konzentrationen größer 35 % durch Destillation im Rotationsverdampfer unter Vakuum hergestellt werden mußte, waren neben den thermodynamischen Eigenschaften auch die Kenntnis der thermischen Empfindlichkeit von hoch konzentriertem H₂O₂ von besonderer Bedeutung.

In der Abbildung 4.1.1.1 sind ausgewählte DSC-Messungen dargestellt. Jede dieser Messungen wurde mit einem neuen Hochdruckpfännchen durchgeführt, da bei mehreren aufeinander folgenden Messungen der gleichen H_2O_2 -Konzentration eine Drift von Onset und Peak in Richtung höherer Temperaturen zu beobachten war. Versuche, die DSC-Pfännchen zu passivieren und anschließend die Starttemperatur der Zersetzungsreaktion zu bestimmen zeigten nur mäßigen Erfolg.

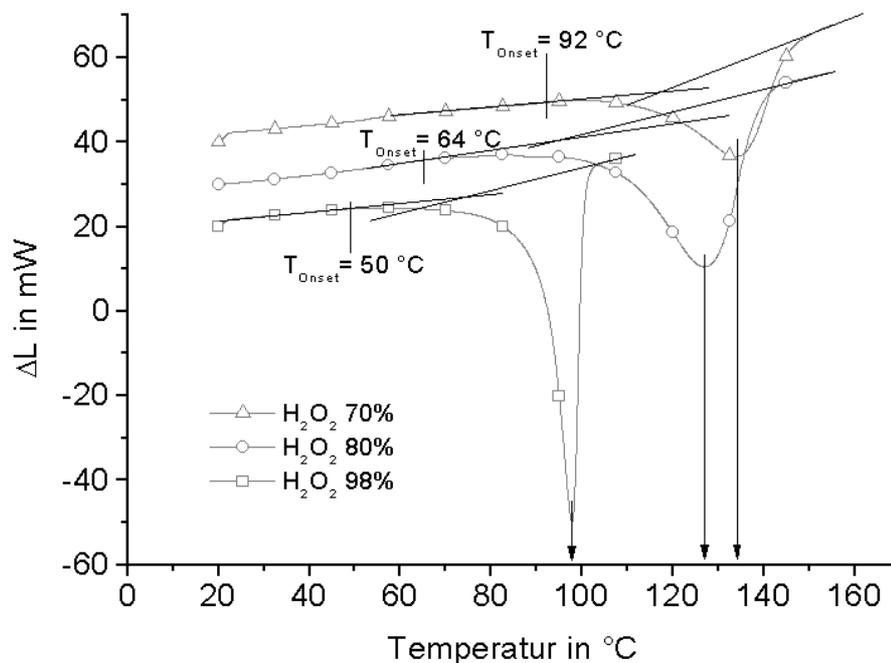


Abb. 4.1.1.1 DSC-Meßkurven für H_2O_2 in verschiedenen Konzentrationen. Die Messungen erfolgten jeweils mit neuen, nicht passivierten Edelstahl-Hochdruckpfännchen mit einer Heizrate von 2,5 K/min und Einwaagen von 10,5 bis 12 mg.

T_{Onset} gibt die meßbare Abweichung von der linearen Basislinienkonstruktion an. Die niedrigste Temperatur, ab der eine Abweichung festgestellt wurde, ist etwa 50 °C (H_2O_2 98%). Für H_2O_2 80%, einer Konzentration die im Rahmen späterer Untersuchungen die Obergrenze der Aufkonzentration darstellte, wurden ca. 64 °C als meßbare Onset-Temperatur an der nicht passivierten Oberfläche gefunden.

Die maximale Reaktionsleistung (Peak Maximum) in den Proben bei einer Heizrate von 2,5 K/min wurde bei Temperaturen von 97 °C (H_2O_2 98%), 128 °C (H_2O_2 80%) und 132 °C (H_2O_2 70%) beobachtet.

Die Integration der Reaktionsleistung der Versuche mit 80 %igem H_2O_2 ergab eine mittlere Zersetzungswärme von 2050 J/g (± 100 J/g). In der Literatur findet man als Zersetzungswärme von H_2O_2 2805 J/g [z.B. Perry, Green]. Für eine 80%ige wässrige Lösung würden sich damit 2240 J/g ergeben, d.h. die experimentell bestimmte Zersetzungswärme ist etwa 10 % geringer.

Um eine Vorstellung vom Einfluß der Oberflächeneffekte zu erhalten, wurden Prüfungen mit dem TEVT und 10 g Substanz ohne Probengläschen durchgeführt. Nach etwa 5 Versuchen mit 70 %igem H_2O_2 stellte sich durch die Versuche eine Passivierung der Oberfläche des TEVT ein, und ab dem 8. Versuch waren die Ergebnisse reproduzierbar. In der Abbildung 4.1.1.2 sind einige Messungen beispielhaft dargestellt. Unter 100 °C wurde auch bei hoher Auflösung der Meßsignale kein Druckaufbau in Folge der Gasbildung einer Zersetzungsreaktion gefunden. Im passivierten Autoklaven läuft die Zersetzung deutlich langsamer ab.

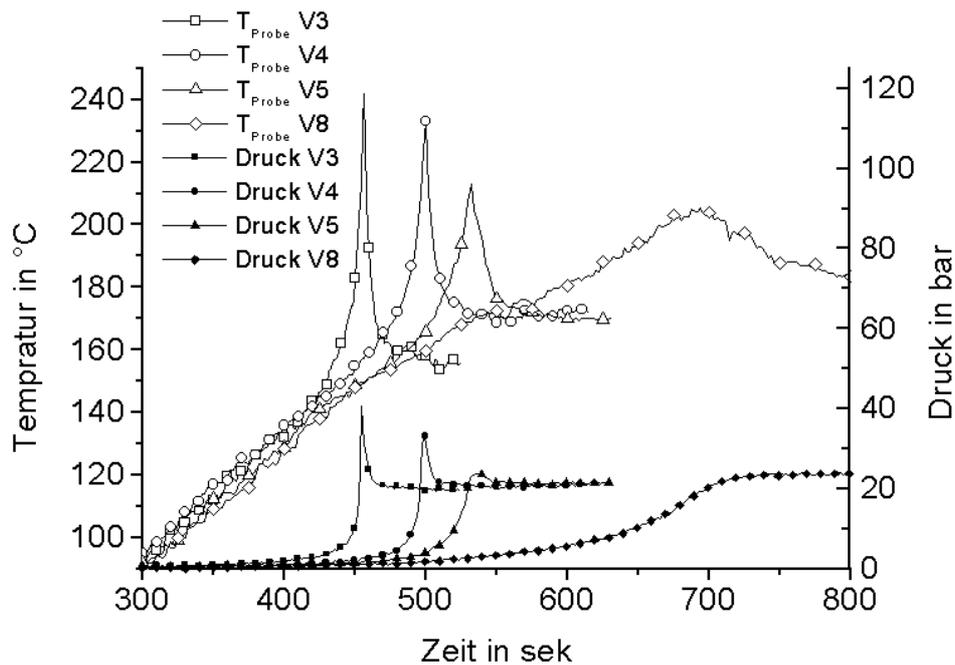


Abb. 4.1.1.2 TEVT-Ergebnisse, beheizt auf einer Heizplatte ohne Glaseinsatz, Probenmasse 10 g; Dargestellt ist der Passivierungseffekt von nacheinander durchgeführten thermischen Tests von 70%igem H_2O_2 auf die Oberfläche des legierten Stahls 1.4571 (V4A). Die Säuberung zwischen den Versuchen erfolgte durch Ausspülen mit destilliertem Wasser.

Im Verlauf der Versuche wurde die ursprünglich metallische glänzende Oberfläche im gesamten Autoklaven matt. Die Reinigung nach den Versuchen (als Zersetzungsprodukte entstanden H_2O und O_2) erfolgte durch Ausspülen mit destilliertem Wasser. Die Verwendung eines Reinigungsschwammes zerstörte zum Teil die passivierte Schicht.

Die Passivierung der Oberfläche bei Raumtemperatur mit H_2O_2 bzw. Mischungen aus H_2O_2 und H_2SO_4 nach einer gründlichen Reinigung des Autoklaven zeigte wie schon bei den DSC-Pfännchen nur eingeschränkte Wirkung. So wurden trotz längerer Einwirkzeit (24 h) einer Mischung aus 40% H_2O_2 , 25% H_2SO_4 und 35% H_2O bei einem anschließenden Versuch mit 70%igem, wässrigem H_2O_2 Temperatur- und Druckverläufe vergleichbar dem Versuch V4 in Abbildung 4.1.2 festgestellt.

4.1.2 H_2O_2 und organische Substanzen

An Mischungen aus H_2O_2 und verschiedenen Alkoholen wurde das Explosionsverhalten in verschiedenen Konzentrationsbereichen untersucht. Aus der Literatur (siehe Kapitel 2.3) war der detonable Bereich von Mischungen aus Ethanol und Propanol bekannt. Untersuchungen zum Detonationsbereich von tertiären Alkoholen finden sich in der Literatur nicht. Verwendet man in der Synthese als Vorlage konzentriertes H_2O_2 , so ist die Kenntnis des thermischen Explosionsbereiches und des Detonationsbereiches für die sichere Durchführung der Reaktion von Bedeutung.

Bevor der Explosionsbereich der Mischungen mit den gängigen Methoden Stahlrohrtest, TEVT und MCPVT charakterisiert wurde, ist der Einfluß von Alkoholbeimischungen zu einer wässrigen H_2O_2 -Stammlösung mittels DSC getestet worden. In der Abbildung 4.1.2.1 ist diese Abhängigkeit am Beispiel von Mischungen aus 80%igem H_2O_2 (Stammlösung) und TBA vorgestellt.

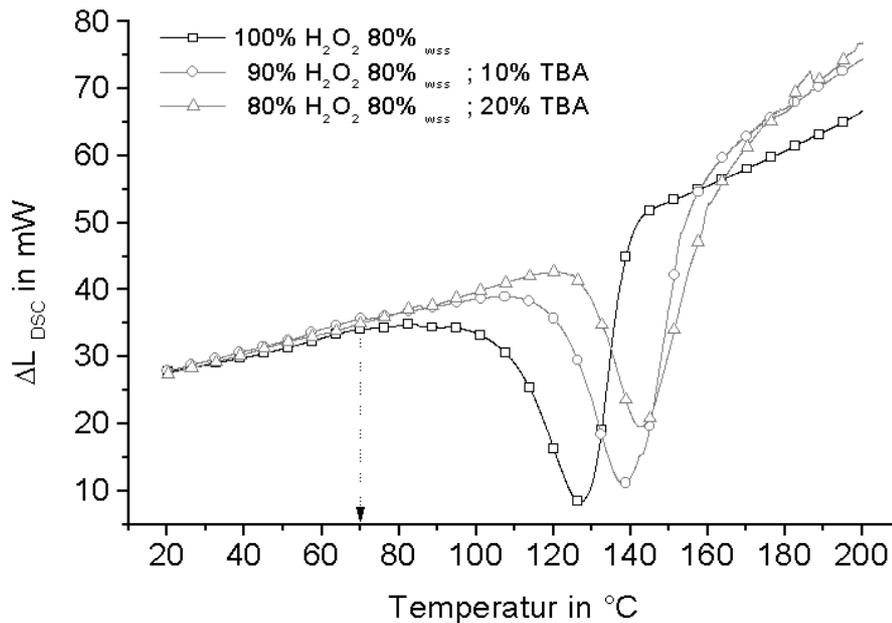


Abb. 4.1.2.1 Einfluß des Anteils an R-OH auf die Zersetzungsreaktion am Beispiel von Gemischen aus H₂O₂ 80 % und TBA; unpassivierte DSC-Pfännchen; Heizrate = 2,5 K/min; Einwaage ca. 5,5 bis 9 mg

Die DSC bietet die Möglichkeit, sehr kleine Mengen eines gefährlichen Stoffes hinsichtlich thermischer Explosionsfähigkeit zu untersuchen, um Hinweise auf mögliche explosive Eigenschaften aufzudecken. So wurden die vorgestellten Versuche mit Einwaagen zwischen 5,5 und 9 mg durchgeführt. Bei dem Versuch mit 20 % TBA wurde trotz der geringen Einwaage von 5,5 mg die Deckeldichtung des Hochdruckpfännchens bei ca. 210°C zerstört. Mit zunehmendem TBA-Anteil in der Mischung stieg die Onset-Temperatur an. In jedem Fall lag die Onset-Temperatur von Mischungen aus 80%igem H₂O₂ und TBA über der Onset-Temperatur des nicht mit TBA versetzten H₂O₂. Dieser Effekt, für Mischungen aus H₂O₂ und TBA hier dargestellt, wurde in ähnlicher Form auch für TAA und THA gefunden.

Auf Grund der Ergebnisse der thermischen Untersuchungen können die Proben für die Stahlrohrversuche, TEVT- und MCPVT-Untersuchungen bei Raumtemperatur hergestellt und mit den für H₂O₂ gemachten Einschränkungen gehandhabt werden.

Die durchgeführten thermischen Explosionstests von Mischungen aus H₂O₂ und verschiedenen Alkoholen ergaben für die untersuchten tertiären Alkohole einen sehr einheitlichen Explosionsbereich mit z.T. sehr heftigen Druckanstiegen. Bestimmte Mischungsverhältnisse, z.B. wässriges 80%iges H₂O₂ (Stammlösung) gemischt mit TBA im Verhältnis 80 % H₂O₂ (80%) und 20 % TBA, führten bei Versuchen im TEVT und im MCPVT neben dem Aufreißen der Berstscheibe zur Pulverisierung des Probengläschens. In der Abbildung 4.1.2.2 sind die Ergebnisse der mit dem TEVT (beheizt mit einer Heizkammer) durchgeführten Untersuchungen zusammengefaßt dargestellt. In Vorversuchen stellte sich heraus, daß die Beheizung des TEVT mit der Heizkammer zum ausgedehntesten thermischen Explosionsbereich für das Stoffsystem H₂O₂ und Alkohol führt [Schreck, 2000]. Die eingetragenen Grenzlinien trennen Bereiche mit sehr schnellen Druckanstiegen und verhältnismäßig hohen Enddrücken vom Bereich relativ langsamer Zersetzungen. Für Mischungen mit einer 50%igen Stammlösung aus H₂O₂ und anteiligem TBA, TAA oder THA konnte in keinem Mischungsverhältnis ein schneller Druckanstieg bzw. ein ungewöhnlich hoher Enddruck beobachtet werden. Nach den gängigen Einstufungskriterien der Reaktionsheftigkeit für TEVT und MCPVT sind alle Versuche mit einer 50%igen, wässrigen H₂O₂-Stammlösung mit "no" bis "low" zu bewerten. Eine ausführliche Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse ist in [Schreck, 2001] gegeben.

Anhand der vorgestellten Ergebnisse wurde für weiterführende Untersuchungen die maximale Konzentration von H_2O_2 in Stammlösungen, die H_2SO_4 enthalten, zu denen tertiäre Alkohole gemischt werden und die thermisch belastet werden sollen, auf maximal 50 % Gewichtsanteil begrenzt.

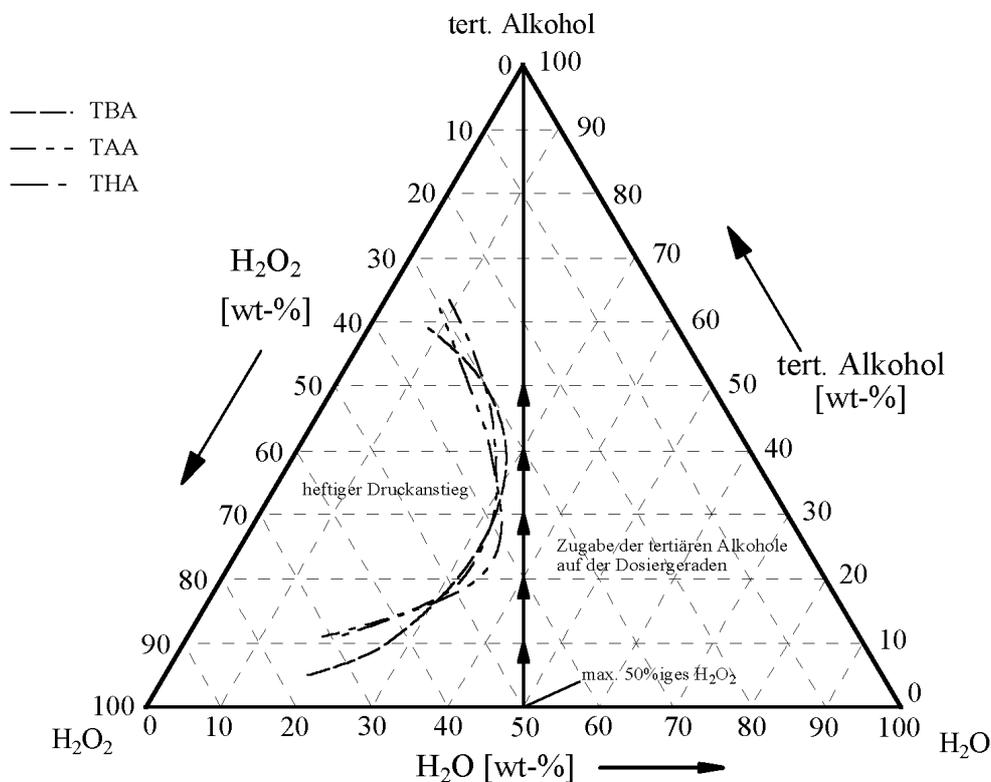


Abb. 4.1.2.2: Untersuchungen zum thermischen Explosionsverhalten von Mischungen aus H_2O_2 und den tertiären Alkoholen 2-Methyl-2-Propanol (TBA), 2-Methyl-2-Butanol (TAA) und 2-Methyl-2-Pentanol (THA).

Ausgehend von der Begrenzung auf 50% H_2O_2 in Stammlösungen wurde der Einfluß der H_2SO_4 auf die Stabilität von Mischungen aus H_2O_2 und H_2SO_4 untersucht.

4.1.3 H_2O_2 und H_2SO_4

H_2SO_4 wird in der Synthesereaktion zu Alkylperoxiden als Katalysator eingesetzt und liegt hauptsächlich homogen neben H_2O_2 in der wässrigen Reaktionsphase vor. Der H_2SO_4 -Gehalt in der Eduktmischung hat Einfluß auf die Stabilität des H_2O_2 es und auf das thermische Explosionsverhalten (siehe Kapitel 2).

Um die H_2O_2 -Konzentration während der Reaktionen mit den Alkylierungsmitteln analytisch verfolgen zu können, sollte die Konzentration in Mischungen aus H_2O_2 und H_2SO_4 ohne Reaktion bei der geplanten Reaktionstemperatur konstant sein. Aus diesem Grund wurden verschiedene Ansätze mit 50% H_2O_2 -Anteil und unterschiedlichen H_2SO_4 -Anteilen hergestellt und ihre Beständigkeit bezüglich des H_2O_2 -Anteils bei Raumtemperatur überprüft. Die Ergebnisse dieser Stabilitätsuntersuchungen sind in der Abbildung 4.1.3.1 gezeigt.

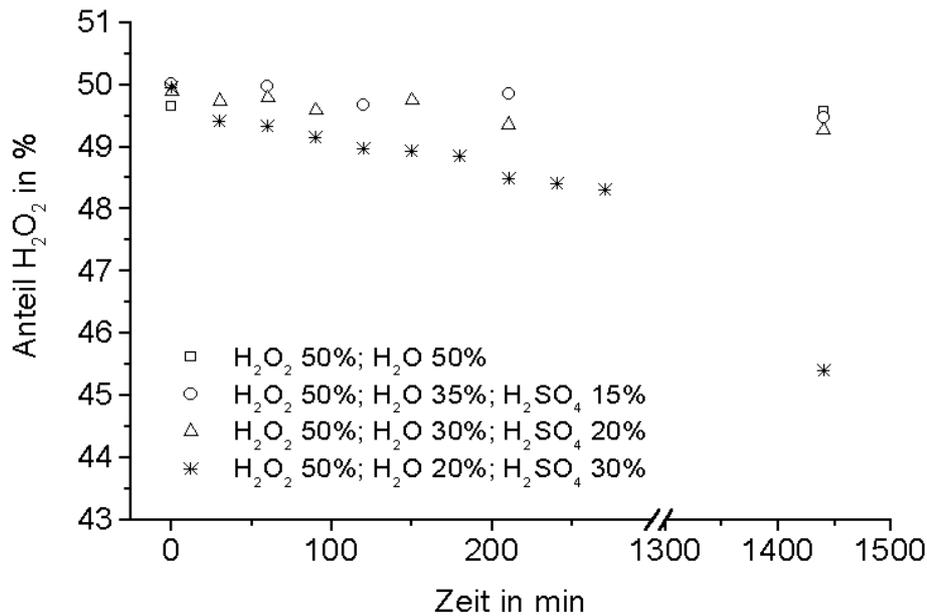


Abb. 4.1.3.1 Analytische Untersuchungen der Stabilität von H_2O_2 in Mischung mit H_2SO_4 bei Raumtemperatur im Bereich der Massenverhältnisse von H_2O_2 50% / H_2O 50% bis H_2O_2 50% / H_2O 20% / H_2SO_4 30% in der Mischung.

Der Versuch mit 30 % H_2SO_4 in der Mischung zeigte schon nach wenigen Minuten eine deutliche Veränderung der H_2O_2 -Konzentration. Für das Einsatzverhältnis von 50 % H_2O_2 , 30 % H_2O und 20 % H_2SO_4 blieb der Anteil an H_2O_2 auch über längere Zeit bei ca. 25 °C konstant. Aus diesem Grund wurde der Anteil der H_2SO_4 in den Vorlagen von Mischungen aus $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ auf maximal 20 % begrenzt.

In den anschließenden Untersuchungen wurde hauptsächlich mit zwei Eduktvorlagen gearbeitet, die neben 50% H_2O_2 einen Anteil von 10% bzw. 20% H_2SO_4 enthielten. Die Mischung mit einem Anteil an 10% H_2SO_4 kann aus 60%igem H_2O_2 und 60%iger H_2SO_4 im Gewichtsverhältnis von 83,33 % H_2O_2 (60%) und 16,67 % H_2SO_4 (60%) hergestellt werden und wurde in dieser Arbeit als Caro60 bezeichnet. Caro70 enthält 20 % H_2SO_4 und kann aus 70%igem H_2O_2 und 70%iger H_2SO_4 im Gewichtsverhältnis von 71,4 % H_2O_2 70% und 28,6 % H_2SO_4 70% gemischt werden (siehe auch Kapitel 4.0, Bild 4.0.1).

Die thermische Stabilität der Mischungen aus H_2O_2 und H_2SO_4 wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Am geeignetsten erwiesen sich Untersuchungen mit dem MCPVT und dem TEVT. In beiden Fällen befindet sich die Probe während des Versuches in einem Probengläschen und kommt mit der metallischen Oberfläche des Autoklaven nicht in Kontakt. Die mit dem TEVT durchgeführten Untersuchungen sind in der Abbildung 4.1.3.2 dargestellt. Der Vergleich des Zersetzungsverhaltens von 50%igem H_2O_2 und den Ansätzen Caro60 und Caro70 zeigt sehr deutliche Unterschiede.

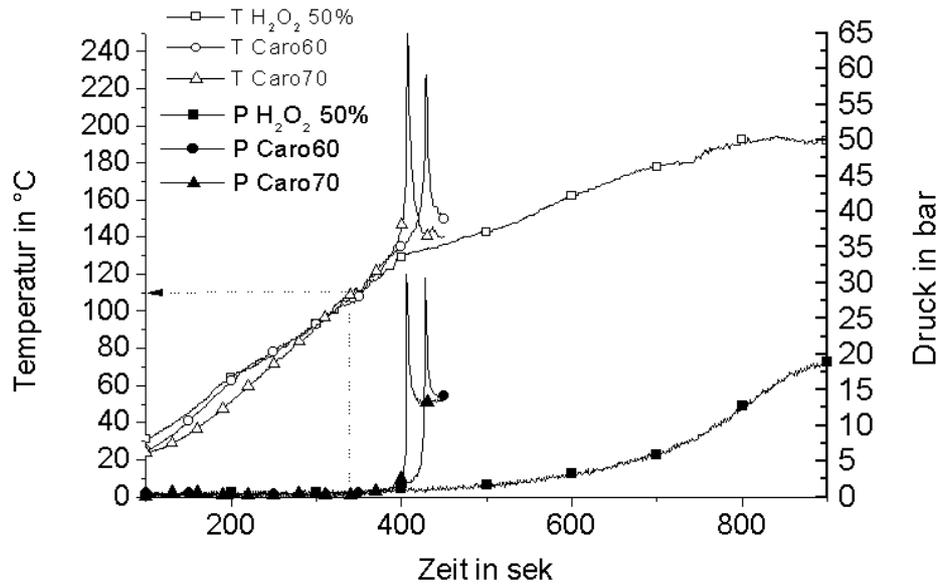


Abb. 4.1.3.2 Einfluß von H_2SO_4 auf das Zersetzungsverhalten von H_2O_2 (50%) am Beispiel der Untersuchungen mit dem TEVT, beheizt in einer Heizkammer mit 10 g Probe im Probengläschen.

In Anwesenheit von H_2SO_4 kommt es zu einer verhältnismäßig schnellen Zersetzung des H_2O_2 . So werden Druckanstiege von ca. 31 Bar pro Sekunde erreicht und in der Probe werden Temperaturen von mehr als 200 °C beobachtet. Zieht man als Referenz das Temperaturprofil der Zersetzung von 50%igem H_2O_2 ohne H_2SO_4 -Anteil heran, so liegen die ermittelten Maximaltemperaturen etwa 100 K oberhalb dieser Referenz. Unter 110 °C Probentemperatur ist für keine untersuchte Mischung ein Druckanstieg in Folge einer Gasproduktion festgestellt worden.

Die Untersuchungen mit dem TEVT werden standardmäßig mit einer sehr hohen Heizrate (18 K/min zwischen 40 °C und 120 °C) durchgeführt. Es ist bekannt, daß eine hohe Heizrate die thermischen Effekte überlaufen kann und diese dadurch später, d.h. bei einer höheren Temperatur detektiert werden. Aus diesem Grund wurden die Mischungen Caro60 und Caro70 auch mit dem MCPVT untersucht. Bei diesem Test wurde eine konstante Heizrate von 2,5 K/min gewählt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Abbildung 4.1.3.3 gezeigt. Wie bei den Versuchen mit dem TEVT wurde die Gasproduktion als Kriterium herangezogen. Zusätzlich bietet sich die Möglichkeit, anhand der Temperatur des Referenzautoklaven einen exothermen Effekt zu erkennen. Unter 110 °C sind die Verläufe der Temperaturen der Referenzprobe und der Mischungen aus H_2O_2 und H_2SO_4 quasi deckungsgleich. Ab 110 °C erkennt man bei hoher Auflösung der Meßsignale eine zunehmende Differenz. Auch das Drucksignal steigt stetig. Bei etwa 155°C kommt es zu einer schnellen, heftigen Zersetzungreaktion.

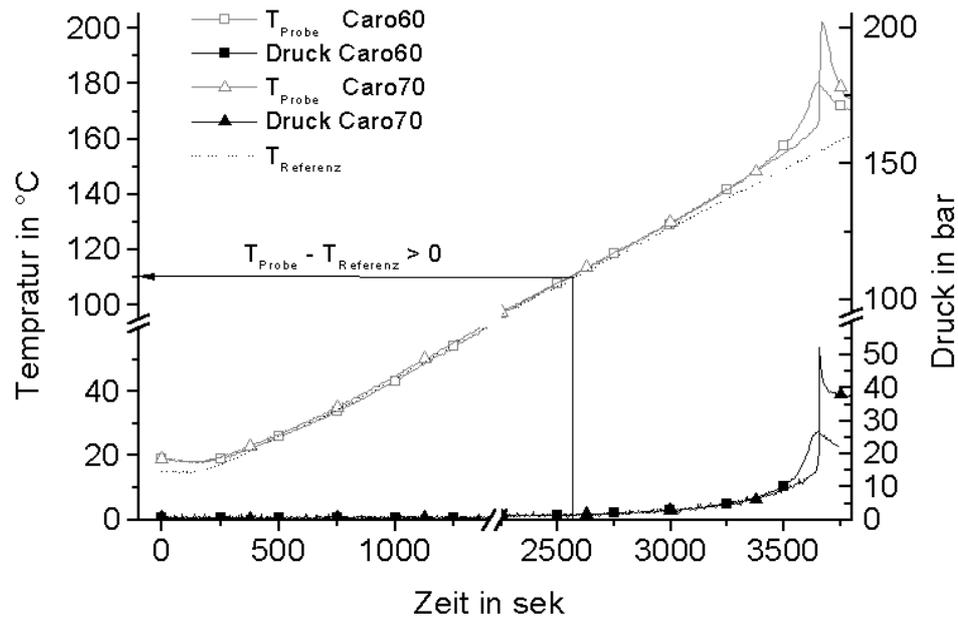


Abb. 4.1.3.3 Ergebnisse der Untersuchungen mit dem MCPVT und 1g Probe, die Heizrate betrug von 2,5 K/min.

Die Durchführung eines Versuches ohne Probengläschen im TEVT führte zu einer stark korrodierten Oberfläche im Bereich der Kontaktfläche der Probe. Die Substanzreste nach der Zersetzung wiesen eine grüne bis dunkelgrüne Verfärbung auf.

DSC-Messungen konnten mit den verfügbaren Kapseln nicht reproduzierbar durchgeführt werden. Diese ließen sich nach mehrmaliger Nutzung nicht mehr dichten. Als Ursache wurden feine Poren in den Kapselböden entdeckt, die offensichtlich durch Auslaugung des Materials, ähnlich dem TEVT-Versuch ohne Probenglas, entstanden. Die Dichtungsflächen waren bei allen defekten Kapseln intakt. Die Abbildung 4.1.3.4 zeigt einen defekten Kapselboden.



Abb. 4.1.3.4: Foto des Bodens einer defekten DSC-Kapsel

Hinweise auf derartige Materialprobleme finden sich auch in der Literatur, z.B. in einem Patent zur Herstellung "Caroscher Säure" (Peroxomonoschwefelsäure) [Patent, USP 5,429,812], in Mackenzie [Mackenzie, 1991] und auf der Home Page der Firma Haynes International, Inc. [Haynes® home, www.haynesintl.com]. Bretschger et. al [Bretschger, 1947] zeigt den Einfluß

von Chromionen auf die Zersetzung von H_2O_2 (Chrom ist u.a. Legierungsbestandteil von Edelstahl).

Zusammenfassung

H_2O_2 und Mischungen aus H_2O_2 mit Alkoholen oder H_2SO_4 wurden hinsichtlich ihres thermischen Explosionsverhaltens und ihrer Stabilität untersucht um in weiterführenden Untersuchungen zu den Synthesereaktionen von Alkylperoxiden im Labor ein sicheres Arbeiten mit diesen Mischungen zu gewährleisten.

Es wurde festgestellt, daß der Kontakt mit unpassivierten Edelstahloberflächen (hier V4A DIN 1.4571) das Zersetzungsverhalten von H_2O_2 deutlich ändert. In Untersuchungen an H_2O_2 -Lösungen unterschiedlicher Konzentration mit der DSC wurde der meßbare Onset und die Temperatur, bei der das Leistungsmaximum der Zersetzungsreaktion beobachtet wurde, bestimmt. Die Temperaturen, bei denen das Leistungsmaxima (bei einer Heizrate von 2,5 K/min) auftritt, sind in der Tabelle 4.1.1 angegeben und unter Verwendung der Gleichung 3.1.2 auf eine Heizrate von 10 K/min umgerechnet. Vorausgesetzt wurde hierzu eine "normale Verschiebung" der Temperatur des Leistungsmaxima mit der Heizrate (siehe Kapitel 2.1).

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$T(L_{\max})_{2,5 \text{ K/min}}^{(1)}$ in °C	$T(L_{\max})_{10,0 \text{ K/min}}^{(2)}$ in °C	$T_{\text{Grenze (100-K-Regel)}}$ in °C
H_2O_2 (70 %)	132	167	67
H_2O_2 (80 %)	128	163	63
H_2O_2 (98 %)	97	132	32

Tab. 4.1.1: Ergebnisse und Auswertung der DSC Messungen an 70, 80 und 90%igem H_2O_2 . ⁽¹⁾ Meßwerte, ⁽²⁾ Umrechnung nach Gl. 3.1.2

Ob die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der 100-K-Regel bei der Zersetzung von H_2O_2 gegeben sind, wurde nicht überprüft. Hinweise auf eine autokatalytische Zersetzung von H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff wurden in der Literatur nicht gefunden. In Verbindung mit den Ausführungen von Bretschger et. al [Bretschger, 1947] (Bretschger gibt für eine wässrige, hoch reine 90 %ige H_2O_2 -Lösung eine Zersetzungsrate von 1% in 24 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C an.), kann von einer ausreichenden Stabilität 50 – 70%iger H_2O_2 -Mischungen für die Handhabung im Labor bei Raumtemperatur ausgegangen werden. Die Bestimmung einer Grenztemperatur im Sinne der T_{exo} wurde nicht vorgenommen, da H_2O_2 keine direkte Vorlage darstellt und die ermittelte Onset-Temperatur im Verhältnis zu Onset-Temperaturen anderen Eduktmischungen relativ hoch ist (Vorgriff auf Kapitel 4.2.1, 4.3.1 und 4.4.1).

Da es sich bei dem verwendeten H_2O_2 nicht um ein hoch reines, sondern um ein z.T. aufdestilliertes Kaufprodukt handelt, wurde die kurzzeitige, maximale Handhabungstemperatur kleiner Mengen von H_2O_2 (70%) und H_2O_2 (80%) im Labor auf 60 bzw. 55 °C festgesetzt. Eine dauerhaft Lagerung von maximal 70 %igem H_2O_2 erfolgte in 0,5 Liter Gefäßen bei Raumtemperatur.

In verschiedenen thermischen Screening-Tests von Mischungen aus H_2O_2 und Alkohol wurde festgestellt, daß, unabhängig vom Mischungsverhältnis, bei Verwendung einer wässrigen H_2O_2 -Stammlösung mit einem H_2O_2 -Gehalt gleich oder kleiner als 50 % keine als heftig oder sehr heftig einzustufenden thermischen Explosionen zu beobachten sind (siehe Bild 4.1.2.2). Der Anteil an H_2O_2 in Stammlösungen, zu denen Alkohol gemischt wird, wird auf maximal 50% beschränkt.

Beimischen von TBA zu einer 80%igen Stammlösung H_2O_2 im Mischungsverhältnis von 80% H_2O_2 (80%) und 20% tertiärer Alkohole führten bei allen verwendeten thermischen Screeningmethoden einschließlich DSC zu unerwartet heftigen Reaktionen.

Der H_2SO_4 -Anteil in Mischungen mit H_2O_2 , die als Vorlage für die Synthesereaktionen im Fall der Dosierung von Alkylierungsmitteln dienen, wird auf maximal 20 % festgelegt. Diese Mischungen sind auch längere Zeit hinsichtlich des H_2O_2 -Gehaltes ausreichend lange stabil. In den Untersuchungen zur thermischen Belastbarkeit der Mischungen H_2O_2 und H_2SO_4 (Caro60/70) wurde unterhalb von 110 °C mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden keine Zersetzungen festgestellt. Mit dem MCPVT wurde die maximale Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe für die Mischungen Caro60/70 bei einer Referenztemperatur von ca. 155 °C festgestellt. Bemerkenswert ist, daß die thermische Exposition der Probe Caro70 in ihrem Verlauf wesentlich schneller als bei der Probe Caro60 abläuft. Der meßbare Onset und die Referenztemperatur zur maximalen Temperaturdifferenz beider Versuche sind jedoch fast identisch. Die Ergebnisse und die Umrechnung auf eine Heizrate von 10 K/min sowie die Anwendung der 100-K-Regel sind in der Tabelle 4.1.2 angegeben.

	$T (\Delta T_{\max})_{2,5 \text{ K/min}}^{(1)}$ in °C	$T (\Delta T_{\max})_{10,0 \text{ K/min}}^{(2)}$ in °C	$T_{\text{Grenze (100-K-Regel)}}$ in °C
Caro60	155	190	90
Caro70	157	192	92

Tab. 4.1.1: Ergebnisse und Auswertung der MCPVT Messungen an Caro60 und Caro70.

(1) Meßwerte, (2) Umrechnung nach Gl. 3.1.2

Die mit der 100-K-Regel ermittelte Temperaturgrenze darf lediglich zum Vergleich mit anderen Eduktmischungen herangezogen werden, da eine normale Verschiebung der Onset-Temperatur mit der Heizrate nicht erwiesen wurde. Sie stellt keine Grenztemperatur der Handhabung im Sinne einer T_{exo} dar. Im Vergleich zu Onset-Temperaturen anderer Eduktmischungen sind die Onset-Temperaturen der Vorlagen Caro60/70 relativ hoch (Vorgriff auf Kapitel 4.2.1, 4.3.1 und 4.4.1). Eine Grenztemperatur für die Handhabung im Sinne einer T_{exo} wurde ausschließlich für die Eduktmischung mit der niedrigsten Onset-Temperatur einer Testreihe bestimmt.

Bei der Festlegung einer sicheren Handhabungstemperatur müssen zwei Umstände berücksichtigt werden:

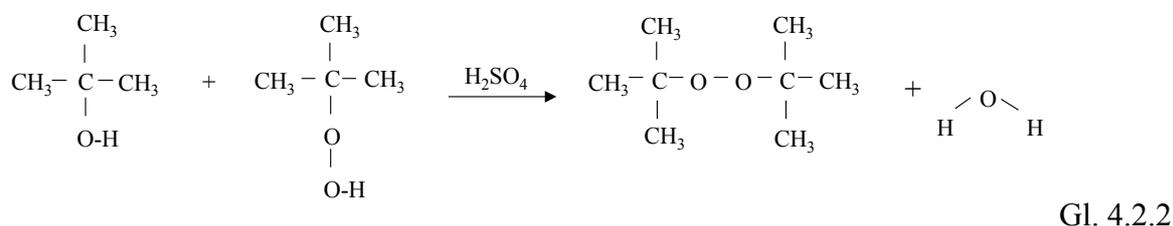
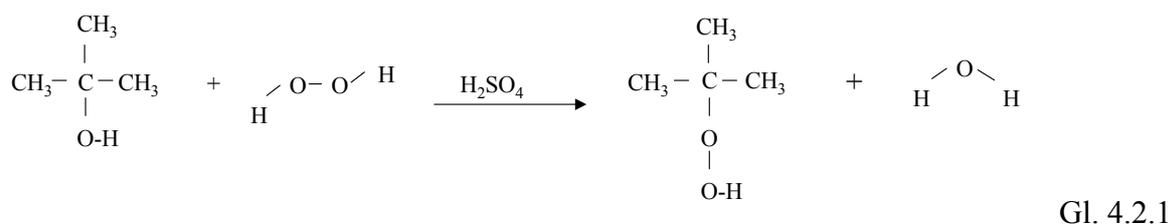
- der ungünstige ϕ -Faktor des MCPVT (Verzerrung des Temperatursignals)
- die Einbauten im Reaktionsgefäß des RC1 sind z.T. aus Edelstahl (katalytische Oberfläche).

Der Effekt des ϕ -Faktors wirkt auf beide Proben. Die Empfindlichkeit der Mischungen gegen eine Edelstahloberfläche steigt mit dem H_2SO_4 -Anteil. Aus diesem Grund wird die Handhabungstemperatur von Caro60 auf 55 °C und von Caro70 auf 45 °C beschränkt.

Die aufgeführten Temperatureinschränkungen geben kein T_{exo} im Sinne z.B. der Technischen Regel für Anlagensicherheit (TRAS 410) an, ermöglichen aber ein sicheres Arbeiten im Labormaßstab.

4.2 Untersuchungen zur TBHP-Synthese

TBHP ein technisch bedeutendes Alkylhydroperoxid. Es dient als Ausgangspunkt vieler organischer Synthesen (siehe Kapitel 2). In der Literatur sind verschiedene Synthesewege beschrieben. Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurde die Alkylierung des H_2O_2 , also die Umsetzung von TBA mit H_2O_2 gewählt. Allgemein ist bekannt, daß bei der Alkylierung des H_2O_2 parallel zum Alkylhydroperoxid auch das Dialkylperoxid gebildet wird (siehe Kapitel 2.2 und Gleichungen 2.2.2, 2.2.3). Die Gleichungen 4.2.1 und 4.2.2 geben das Reaktionsgleichungssystem wieder.



In der Literatur beschriebene Untersuchungen zu dieser Synthese wurden hauptsächlich von Milas [Milas^a, 1946] durchgeführt. Dort wird als Vorlage eine Mischung aus 2-Methyl-2-Propanol (tert. Butanol, TBA) und H_2SO_4 verwendet. Zu dieser Vorlage wird H_2O_2 35%ig "getropft". Genauere Angaben zum Dosierstrom, der Reaktionsleistung oder der Reaktionswärme wurden nicht gemacht.

Eine Verfahrensvariante zu der von Milas vorgestellten Reaktion wird in Mackenzie [Mackenzie, 1991] angegeben. Es wird die gleiche Vorlage verwendet, aber 50%iges H_2O_2 dosiert. Auch zu dieser Reaktionsführung werden keine Angaben zum Dosierstrom, der Reaktionsleistung oder der Reaktionswärme gemacht.

Versuchsbedingungen bzw. Reaktionsparameter (z.B. Reaktionstemperatur, Dosierstrom) einer technischen Umsetzung der TBHP-Synthese wurden in der Literatur nicht gefunden. Daher sind die vorgestellten Reaktionsbedingungen nicht als bereits technisch realisiert oder sichere Bedingungen aufzufassen, sondern wurden in einem ersten Durchlauf des Bewertungsschemas "Normalbetrieb" erarbeitet.

Die Bewertung der erarbeiteten Reaktionsparameter mit den Bewertungsschemen "Normalbetrieb" und "gestörter Betrieb" wird im Kapitel 5 durchgeführt.

Für die kalorimetrischen Untersuchungen der TBHP-Synthese wurde die folgenden Reaktionen gewählt (siehe auch die Abbildungen 4.0.1 bis 4.0.3):

Bezeichnung	Dosierte Komponente	Stöch. Verhältnis λ	Reaktionstemperatur
Caro60 + TBA	TBA (technisch)	0,25 bis 0,75	40 – 50 °C
Caro70 + TBA	TBA (technisch)	0,25 bis 0,75	20 – 30 °C
CaroRef35 + TBA	TBA (technisch)	$\lambda = 1$	25 °C
TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 35%	H_2O_2 35%	$\lambda = 1$	25 °C
TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 50%	H_2O_2 50%	$\lambda = 1$	25 °C

Tab. 4.2.0.1: Reaktionswege und Versuchsbedingungen zur Untersuchung der TBHP-Synthese. Detaillierte Angaben zu den Reaktionen werden im Abschnitt 4.2.4 gegeben.

4.2.1 Thermische Screening Tests

Die hier vorgestellten Ergebnisse der thermischen Screening-Tests dienen der Einschätzung des Verhaltens verschiedener Synthesemischungen unter thermischer Belastung. Für die Untersuchungen wurden der Thermal Explosion Vessel Test (TEVT), der Mini Closed Pressure Vessel Test (MCPVT) und die Thermal Screening Unit (TSU) verwendet.

Die Anwendung der Differential Scanning Calorimetry (DSC) war auf Grund der bereits erwähnten Oberflächenreaktionen in den zur Verfügung stehenden druckfesten Kapseln nur sehr eingeschränkt möglich und führte (im Bereich geringer TBA-Anteile (< 30 %) zu einer geringen Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (siehe Kapitel 4.1.3). Auf eine Darstellung dieser Ergebnisse wird daher verzichtet.

In Anlehnung an die möglichen Synthesewege wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt (siehe auch Kapitel 4.0).

Die Versuchsbezeichnungen Caro60, Caro70 und CaroRef50 in Verbindung mit einem Anteil an TBA deuten auf Mischungen hin, die während einer Synthese mit der Vorlage von H₂O₂ und H₂SO₄ bei der Dosierung von TBA durchlaufen werden (Abbildung 4.0.2).

Mit TBA/H₂SO₄ 50 bzw. TBA/H₂SO₄ 60 und einem H₂O₂-Anteil sind Versuche bezeichnet, die Mischungen des Syntheseweges über die Vorlage von TBA/H₂SO₄ bei der Dosierung von H₂O₂ repräsentieren (Abbildung 4.0.3).

H₂O₂/H₂SO₄ + TBA

Die durchgeführten Untersuchungen zum thermischen Verhalten der unterschiedlichen Mischungen von H₂O₂/H₂SO₄ und TBA unter Einschluß der Probe sind in Tabelle 4.2.1.1 dargestellt. Die aufgelisteten Temperaturen beschreiben das meßbare Einsetzen (onset) einer Reaktion mit Gasproduktion.

Caro60 TBA	95 05	90 10	85 15	80 20	75 25	70 30	60 40
T_{onset} MCPVT [°C]	83	95	98	99	101	103	110
T_{onset} TEVT [°C]	79	98	109	105	/	100	/
T_{onset} TSU [°C]	/	/	/	/	/	94	98
Caro70 TBA	95 05	90 10	85 15	80 20	75 25	70 30	60 40
T_{onset} MCPVT [°C]	69	76	78	81	83	/	/
T_{onset} TEVT [°C]	77	80	83	80	/	85	95
CaroRef 50	95 05	90 10	85 15	80 20	75 25	70 30	65 35
T_{onset} MCPVT [°C]	70	67	/	90	/	/	90

Tab.: 4.2.1.1 Ergebnisse der thermischen Screening Tests mit MCPVT (HR 2,5 K/min), TEVT (HR_{40-120 °C} ≈ 18 K/min) und TSU (2,5 K/min) für Mischungen aus Caro60, Caro70 und CaroRef 50 mit TBA.

Angabe der Massensverhältnisse in den Mischungen: z.B. Caro60 : TBA = 95 : 5 = 95_05

Trotz der sehr unterschiedlichen Versuchsbedingungen in den einzelnen Testmethoden findet man prinzipiell die gleichen Tendenzen in der Abhängigkeit der Onset-Temperatur von dem beigemischten TBA-Anteil. Alle Versuchsreihen (außer mit der TSU) zeigen den minimalen Onset bei ca. 5 % bzw. 10 % TBA in der Mischung und eine starke Abhängigkeit der Onset-Temperatur von der H₂SO₄-Konzentration.

Die mit den unterschiedlichen Methoden ermittelten Onset-Temperaturen sind ebenfalls vergleichbar. Eine Ausnahme bildet nur das Mischungsverhältnis 95_05. Dies ist von besonderer Bedeutung, da bei den Versuchen mit der TSU und dem TEVT Oberflächenreaktionen der Mischungen mit dem Kapselmateriale (TSU) bzw. mit dem Autoklaven aus VA-Stahl (DIN 1.4571) beobachtet wurden. Speziell bei TEVT-Versuchen

mit Caro70 bis maximal 10% TBA wurden auch die ungeschützten Mantelthermoelemente stark korrodiert und z. T. die Thermopaare freigelegt.

Mit der Abb. 4.2.1.1 soll der Einfluß der H_2SO_4 -Konzentration auf die Onset-Temperatur von Mischungen mit unterschiedlichem TBA-Anteil verdeutlicht werden. Die vorgestellten Ergebnisse wurden mit dem MCPVT ermittelt. In Mischungen der Meßreihe $H_2O_2(50\%)$ ist keine H_2SO_4 enthalten, der Ansatz Caro60 enthält 10% H_2SO_4 und der Caro70-Ansatz 20% H_2SO_4 . Mit steigendem H_2SO_4 -Anteil in der Mischung sinkt die meßbare Onset-Temperatur der Zersetzungsreaktion erheblich.

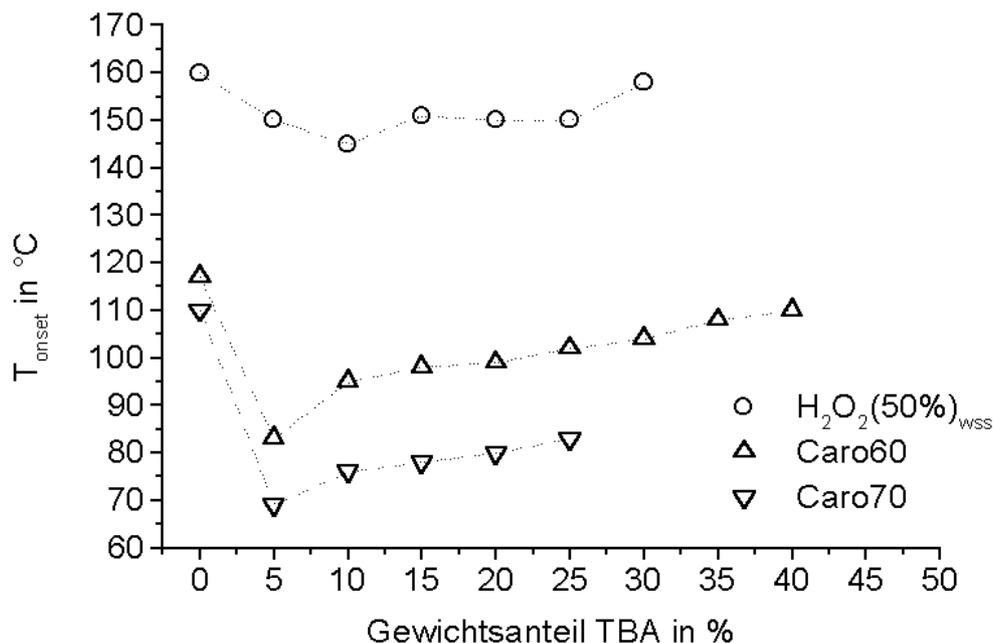


Abb. 4.2.1.1: Darstellung der Onset-Temperaturen als Funktion des Gewichtsanteils an TBA in Abhängigkeit von der H_2SO_4 -Konzentration (MCPVT); es wurde mit einer Heizrate von 2,5 K/min gearbeitet.

Für die Bestimmung dieser Datenpunkte wurden die Thermogramme und die Druckmessung sowie deren Dampfdruckauftragung herangezogen. Am Beispiel der thermisch empfindlichsten Mischungen aus Caro60 bzw. Caro70 mit einem Gewichtsanteil von 5 % TBA soll dieses Vorgehen verdeutlicht werden (siehe Abbildung 4.2.1.2).

Neben den meßbaren Onset-Temperaturen sind in der Abbildung 4.2.1.2 auch die Temperaturen der Referenzprobe angegeben, bei der die maximale Proben temperatur bzw. der maximale Druck beobachtet wurde. Ähnlich dem Vorgehen in Kapitel 4.1 kann unter Voraussetzung einer normalen Verschiebung der Referenztemperatur mit der Heizrate, bei der die maximalen Reaktionsleistung (hier der maximalen Temperaturdifferenz zwischen Proben temperatur und Referenztemperatur) beobachtet wird, auf eine Heizrate von 10 K/min umgerechnet werden.

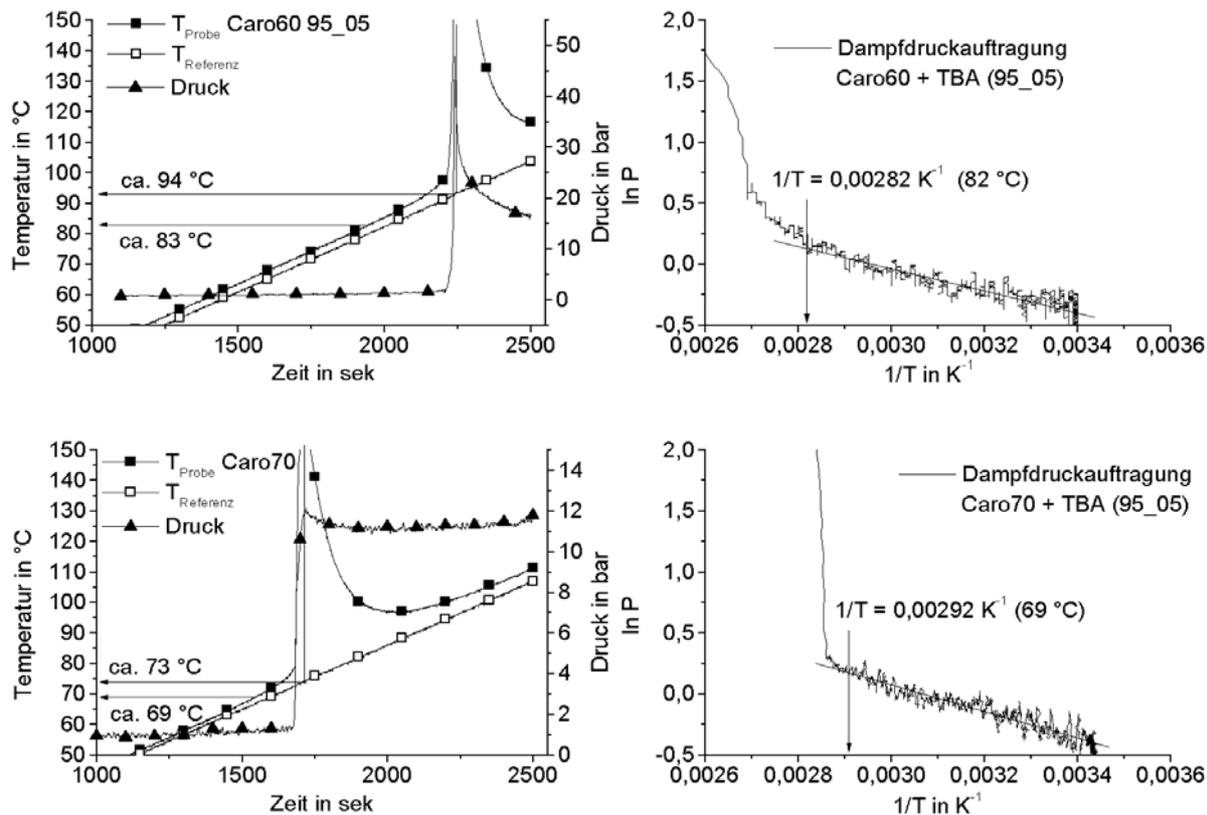


Abb. 4.2.1.2: Thermogramme und Dampfdruckkurven der Mischungen Caro60 und Caro70 mit 5 % TBA.

Für die Mischung Caro60 und TBA (95_05) wurde die Referenztemperatur, bei der die maximale Temperatur in der Probe gemessen wurde, zu 94 °C bestimmt. Untersuchungen an der Mischung Caro70 und TBA (95_05) ergaben eine Referenztemperatur von 69 °C. Mit der Umrechnung auf eine Heizrate von 10 K/min nach Gleichung 3.1.2 ergeben sich für die Mischung mit Caro60 129 °C und für Mischungen mit Caro70 108 °C als Temperatur bei dem das Maximum der Proben temperatur zu erwarten ist. Unter Voraussetzung der Anwendbarkeit der 100-K-Regel würden sich für Caro60 ca. 29 °C und für Caro70 etwa 8 °C als obere Grenze der Handhabungstemperatur ergeben.

Die Mischung CaroRef50 enthält wesentlich mehr H₂SO₄ (36,4 %) aber deutlich weniger H₂O₂ (24 %) als die Mischung Caro70. Der meßbare Temperatur-Onset der beginnenden Zersetzungsreaktion der Mischung CaroRef50 und TBA (90_10) wird bei 67 °C beobachtet, liegt damit 9 K unter der Mischung Caro70 mit 10 % Gewichtsanteil TBA (90_10) und auf gleichem Niveau wie die Mischung aus Caro70 und 5 % TBA. Zieht man die Dampfdruckauftragung zur Auswertung mit heran, so findet man das Einsetzen einer Zersetzungsreaktion bei etwa 70 °C. Als Referenztemperatur, bei der die maximale Temperatur in der Probe beobachtet wurde, bestimmt man aus dem Thermogramm ebenfalls ca. 70 °C. Die entsprechenden Daten sind im Bild 4.2.1.3 angegeben.

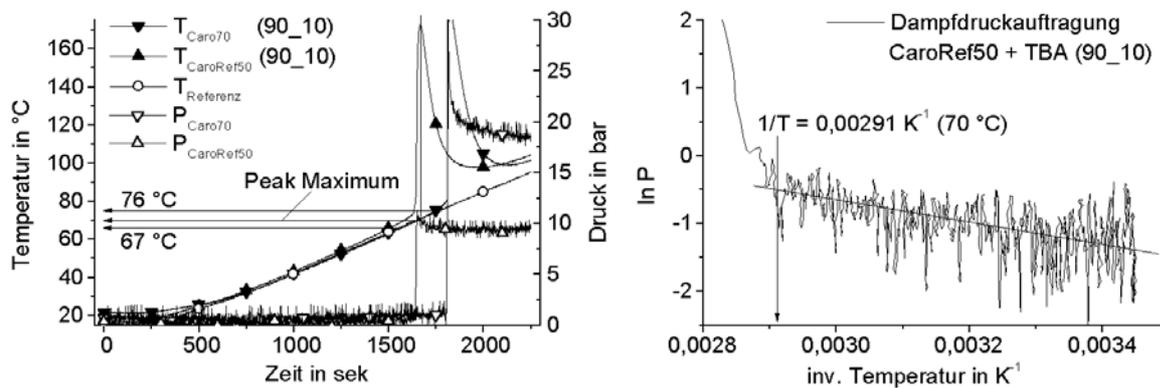


Abb. 4.2.1.3: Thermogramm und Dampfdruckkurve der Mischung CaroRef50 mit 10 % TBA.

Mit der schon für Caro60/70 angegebenen Methode bestimmt man mit der 100-K-Regel ca. 5 °C als Grenztemperatur für die Handhabung.

Die mit dem TEVT erzielten Ergebnisse (siehe Tabelle 4.2.1.1) entsprechen im wesentlichen den Daten, die mit dem MCPVT bestimmt wurden. Die in Abbildung 4.2.1.4 dargestellten Onset-Temperaturen für Mischungen von TBA mit Caro60 insbesondere für die Mischungen mit 15%, 20% und 30% TBA ist jedoch nicht unbedingt plausibel. Im Gegensatz zu den anderen Versuchsreihen verringert sich die Onset-Temperatur mit zunehmendem TBA-Anteil. Möglicherweise führt das komplexe Reaktionssystem in Verbindung mit der sehr hohen Heizrate in diesem Bereich zur Fehlinterpretation von sich überlagernden Effekten, die aus der Umsetzung der Edukte und der anschließenden Zersetzungsreaktion resultieren.

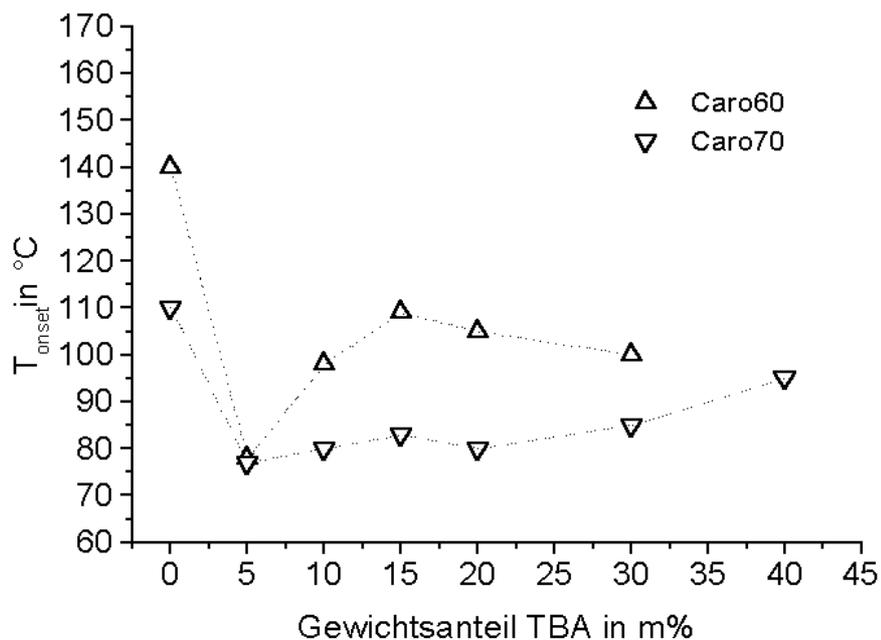


Abb.: 4.2.1.4 Darstellung der Onset-Temperaturen als Funktion des Gewichtsanteils an TBA in Abhängigkeit von der H₂SO₄-Konzentration, gemessen mit dem TEVT.

Vergleicht man die mit dem TEVT ermittelten Temperatur- und Druckverläufe der verschiedenen Meßreihen, so sind Mischungen aus Caro70 und TBA hinsichtlich der anlaufenden Zersetzungsreaktion besser interpretierbar als Mischungen aus Caro60 und TBA. Der höhere H_2SO_4 -Gehalt der Mischung Caro70 katalysiert die Zersetzung des gebildeten Alkylperoxids bei hohen TBA-Anteilen besser. Außerdem reagieren Caro70 mit TBA schon bei Raumtemperatur deutlich, so daß die beiden thermischen Effekte (Umsetzung der Edukte und anschließende Zersetzungsreaktion) und sie begleitende Gas- und Dampfproduktionen besser zu unterscheiden sind. Im Bild 4.2.1.5 sind beispielhaft die Ergebnisse der Versuche Caro60 und Caro70 mit jeweils 5 % TBA in der Mischung dargestellt.

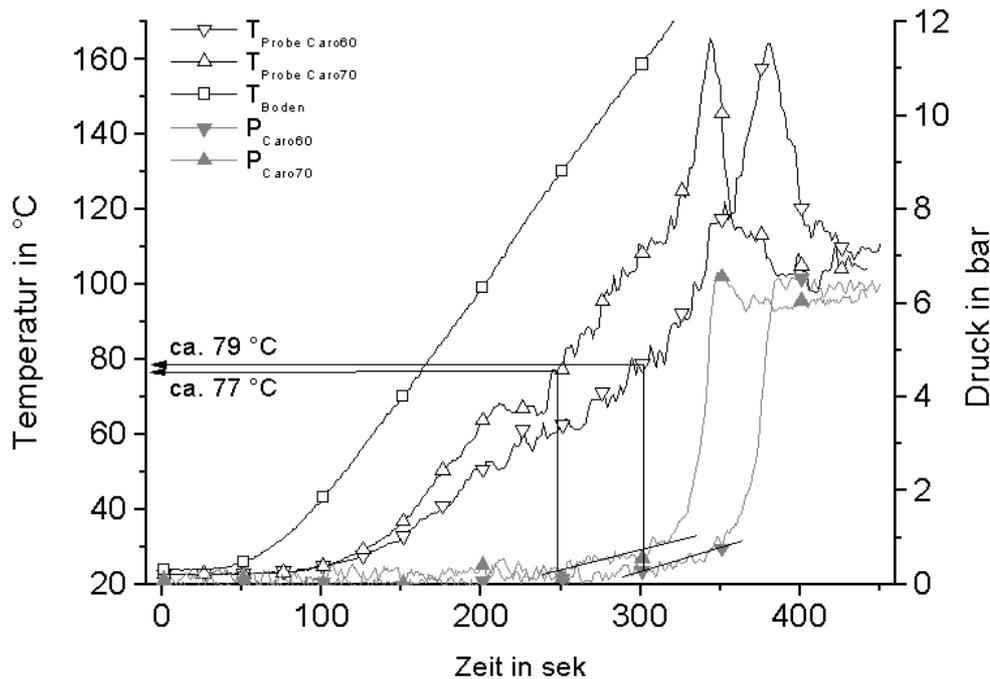


Abb. 4.2.1.5: Meßdaten der TEVT-Untersuchungen von Caro60/70 und 5% TBA

Ausgeprägte exotherme Effekte ohne begleitende Druckerhöhungen findet man für Mischungen aus Caro70 und TBA ab ca. 25 – 35 °C. Der Temperaturverlauf in der Probe Caro60 und TBA liegt trotz identischem Heizprofil (Referenzmeßpunkt im Boden des Autoklaven T_{Boden}) deutlich unter dem für Caro70 und TBA ermittelten Temperaturverlauf. Daraus läßt sich für Caro70 eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Synthese (Bildung der Peroxide) bei vergleichbarer Temperatur ableiten. Ein deutlicher Unterschied in der Onset-Temperatur beider Mischungen kann für das Mischungsverhältnis von Caro60/70 : TBA = 95 : 5 nicht beobachtet werden.

Die übliche Auswertung der mit dem TEVT und dem MCPVT ermittelten Daten nach den jeweils geltenden Druckwirkungskriterien (siehe Kapitel 3.1) ergab für keine der untersuchten Mischungen eine als heftig einzustufende Zersetzungsreaktion.

Mit den Ergebnissen der bisher gezeigten Screening-Experimenten lassen sich nur bedingt Handhabungsgrenzen festlegen. Für die angewendete 100-K-Regel wurde vorausgesetzt, daß eine "normale Verschiebung" der Temperatur des Leistungspeaks mit der Heizrate vorliegt, bzw. daß die beobachtete Zersetzungsreaktion nicht autokatalytisch abläuft. Ob eine "normale Verschiebung" für die untersuchten Mischungen zutrifft, konnte mit den verfügbaren Meßmitteln nicht überprüft werden (Materialprobleme bei der DSC, eingeschränkte Heizratenvariation MCPVT (siehe Kapitel 3.1). Auf eine mögliche autokatalytische

Zersetzung in Mischungen aus TBHP (70%) und p-Toluolsulphonsäure weisen Andreozzi et al. [Andreozzi, 1988] hin, somit kann eine autokatalytische Zersetzung des gebildeten und in der wässrigen Phase homogen neben der H_2SO_4 vorliegenden TBHP nicht ausgeschlossen werden (Mischungen aus Wasser und TBHP besitzen eine Mischungslücke. Bei Raumtemperatur lösen sich bis etwa 15 % TBHP in Wasser, in TBHP können bis etwa 30 % Wasser gelöst sein [Arco, 1994].).

Aus diesem Grund wurden die Mischungen mit den niedrigsten Onset-Temperaturen (siehe Tabelle 4.2.1.1) isotherm untersucht und die Zeit t_{Onset} bis zum meßbaren Start der Zersetzungsreaktion nach der in Kapitel 3.1 vorgestellten Methode ausgewertet. In der Abbildung 4.2.1.6a sind die Druckverläufe der Mischung Caro60 mit 5 % TBA bei verschiedenen konstanten Temperaturen und die daraus ermittelten Onset-Zeiten eines meßbaren Starts der Zersetzungsreaktion dargestellt.

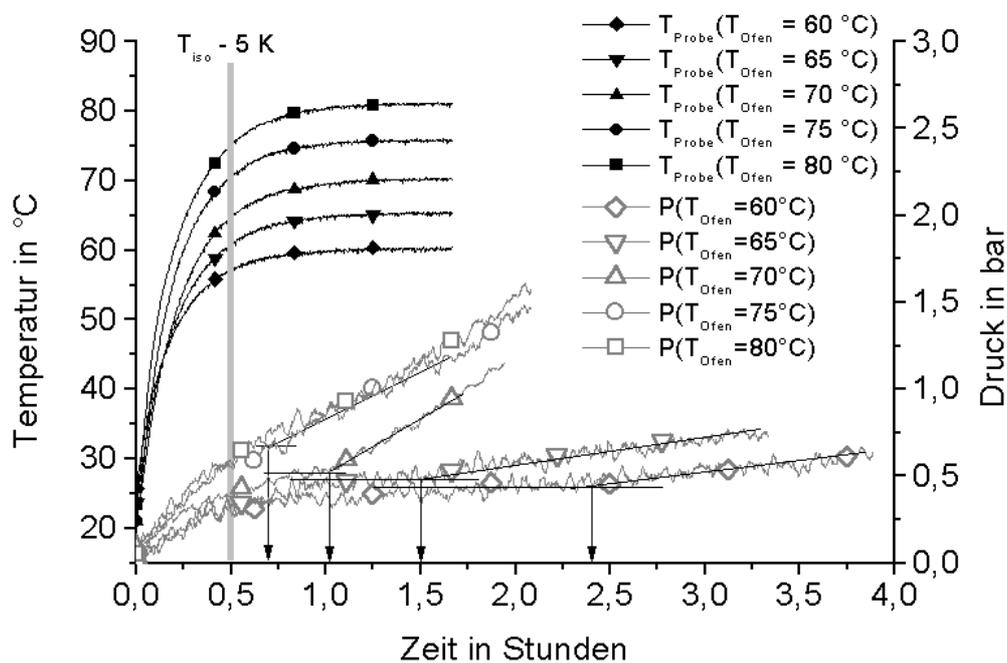


Abb. 4.2.1.6a: Isotherme Untersuchung der Mischung Caro60 + TBA 95_05 mit dem MCPVT. Dargestellt sind die Temperaturverläufe und Druckverläufe der Probe, sowie die anhand der einsetzenden Gasproduktion ermittelten Onset-Zeiten (Pfeile).

Die Auftragung der ermittelten Onset-Zeiten über der inversen isothermen Ofentemperatur und eine Extrapolationsgerade ist in der Abbildung 4.2.1.6b gezeigt.

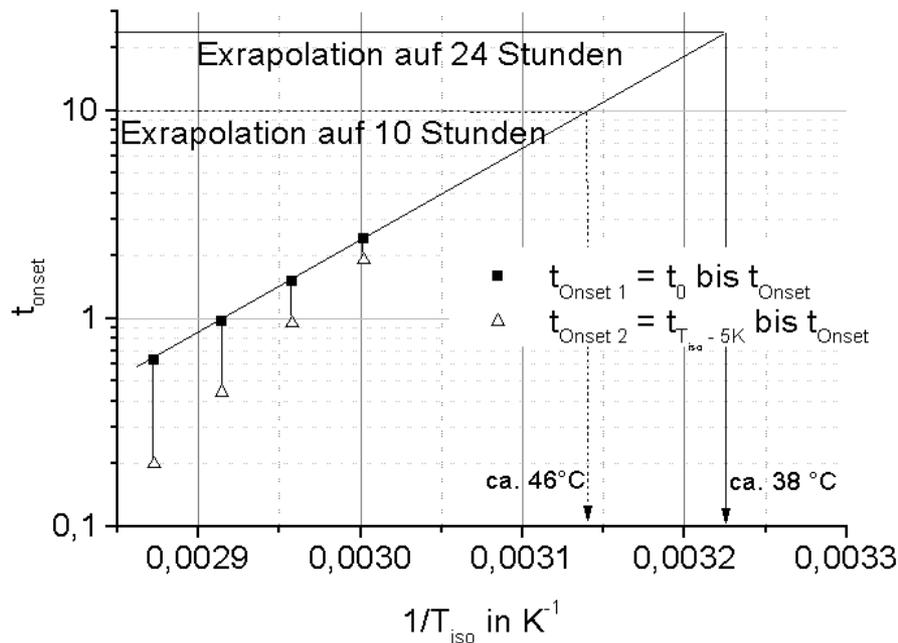


Abb. 4.2.1.6b: Extrapolation der für die Mischung Caro60 + TBA 95_05 ermittelten Onset-Zeiten.

Für keine der isotherm durchgeführten Messungen ist eine Überschreitung der Zieltemperatur (isothermer Ofen, Probengefäß ist ungerregelt) von mehr als 1 K beobachtet worden. Alle Temperaturmessungen in der Abbildung 4.2.1.6a zeigen den typischen Verlauf einer isothermen Aufheizkurve. Es ist jedoch auch zu erkennen, daß für das Aufheizen der Probe auf die Zieltemperatur eine Anlauf- bzw. Aufwärmzeit von ca. 30 Minuten verstreicht. Diese Anlaufzeit besitzt insbesondere bei einer geringen Onset-Zeit bis zum Einsetzen der Zersetzung (hohe isotherme Temperatur) einen Einfluß auf die Steigung der Extrapolationsgeraden. Aus diesem Grund wurden zwei Auswertungen durchgeführt. Verwendet man als Onset-Zeit $t_{\text{Onset 1}} = t_0 - t_{\text{Onset}}$, so wird die Anlaufzeit nicht berücksichtigt (Abbildung 4.2.1.6.b: $t_{\text{Onset 1}}$). Um diese Anlaufzeit der Wärmeübertragung zu berücksichtigen, wurde von der Zeit $t_{\text{Onset 1}}$ die Zeitspanne $t_0 - t_{\text{iso}} - 5\text{K}$ abgezogen (etwa 30 min), in der sich die Probe bis auf 5 K unter die Zieltemperatur erwärmt hat. Die Festlegung auf 5 K ist willkürlich. Es können auch geringere Differenzen zur Zieltemperatur gewählt werden, die Festlegung einer Grenze für die Auswertung ist auf Grund des Verlaufes der Aufheizkurve zweckmäßig.

Ohne Berücksichtigung der Aufwärmzeit ($t_{\text{Onset 1}}$) ist der Anstieg der für die Extrapolation verwendeten Geraden deutlich geringer, man bestimmt für eine Extrapolation des Zersetzungsbeginns auf 24 Stunden etwa 38 °C. Extrapoliert man unter Berücksichtigung der Erwärmung der Probe ($t_{\text{Onset 2}}$), so bestimmt man für einen Zersetzungsbeginn nach 24 Stunden als Grenztemperatur etwa 48 °C.

Entsprechende Untersuchungen wurden auch für die Proben Caro70 und 5 % TBA sowie CaroRef50 und 10 % TBA durchgeführt. In beiden Fällen beobachtet man eine thermische Explosion, wenn die Probe einer isothermen Ofentemperatur von 80 °C ausgesetzt wird. Die in den isothermen Messungen erzielten Ergebnisse beider Versuchsreihen sind fast identisch. Auch die in den temperaturprogrammierten Messungen ermittelten Onset-Temperaturen der Mischung Caro70 und 5 %TBA sowie CaroRef50 und 10 % TBA sind nahezu gleich. Aus

diesem Grund werden die Ergebnisse der Versuchsreihe von Mischungen aus CaroRef50 mit 10 % TBA nur in der Tabelle 4.2.1.3 aufgeführt.

Die Ergebnisse der isothermen Messungen zur Mischung aus Caro70 mit 5 % TBA sind in der Abbildung 4.2.1.7a dargestellt.

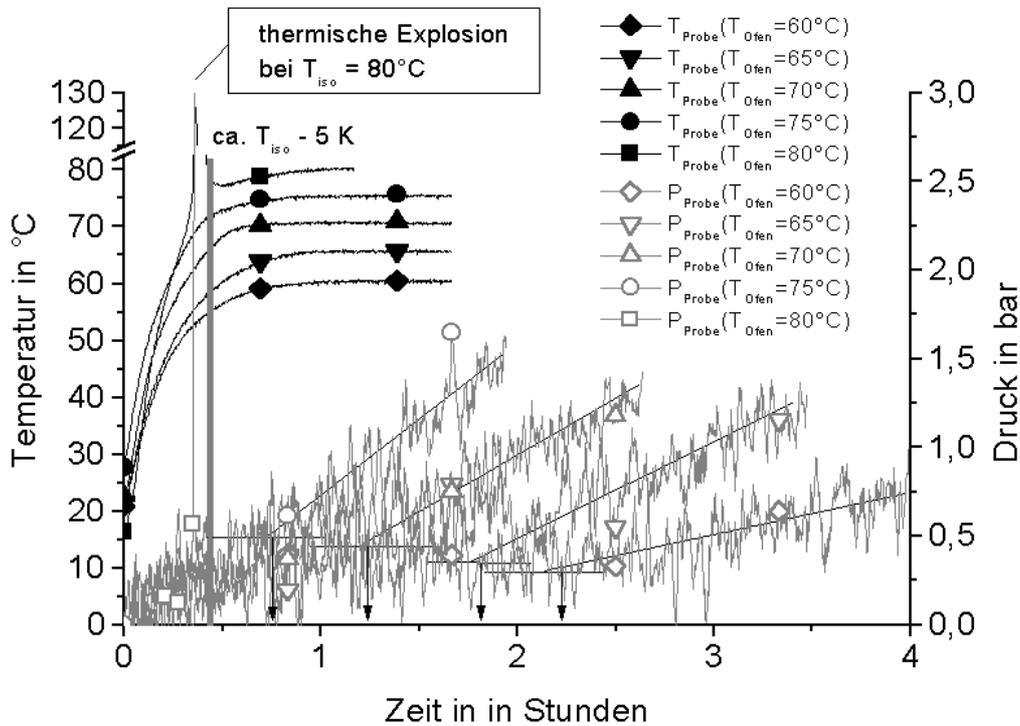


Abb. 4.2.1.7a: Isotherme Untersuchung der Mischung Caro70 + TBA 95_05 mit dem MCPVT. Dargestellt sind die Temperaturverläufe und Druckverläufe der Probe, sowie die anhand der einsetzenden Gasproduktion ermittelten Onset-Zeiten (Pfeile).

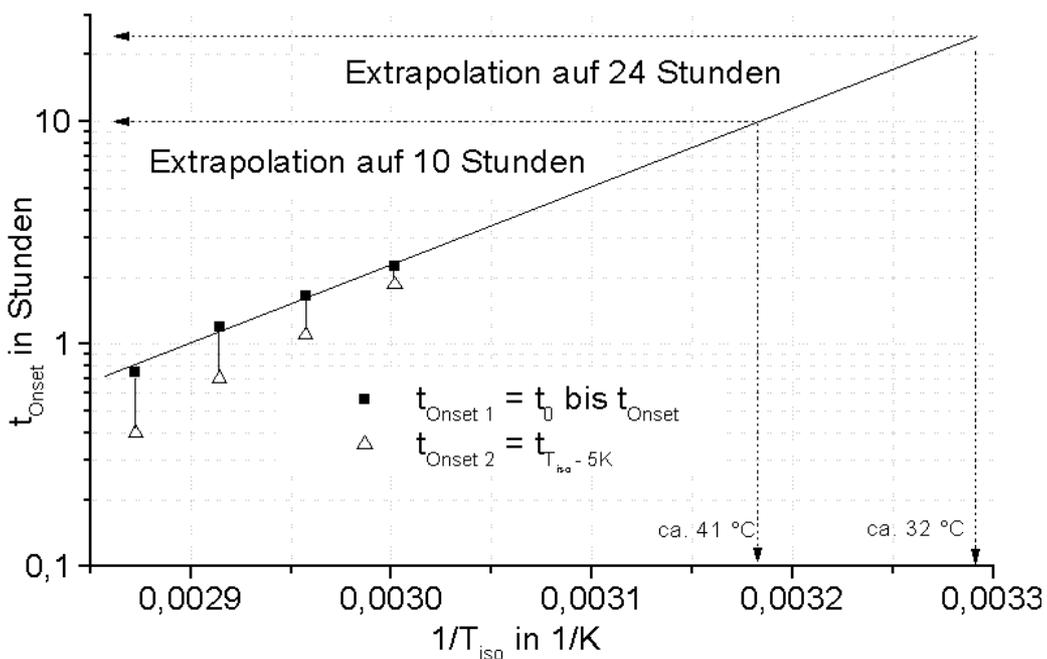


Abb. 4.2.1.7b: Extrapolation der für die Mischung Caro70 + TBA 95_05 ermittelten Onset-Zeiten.

Aus der Extrapolation der Meßdaten der Mischungen aus Caro70 und 5 % TBA auf 10 Stunden ergibt sich ohne Berücksichtigung des Einschwingens der Temperatur eine isotherme Temperatur von 41 °C. Wünscht man eine Stabilität der Mischung über 24 Stunden, so sollten nach dieser Auswertemethode 32 °C nicht überschritten werden. Berücksichtigt man die Zeit bis zur Erwärmung der Probe auf 5 K unter die Zieltemperatur so ermittelt man ca. 36 °C als Maximaltemperatur, um eine Stabilität der Mischung über 24 Stunden unter isothermen Bedingungen zu gewährleisten.

TBA/H₂SO₄ + H₂O₂

Mit den verfügbaren thermischen Screening-Methoden (MCPVT, TEVT) konnte das Zersetzungsverhalten der Mischungen von TBA/H₂SO₄ mit geringem H₂O₂-Anteil nur unzureichend charakterisiert werden. Erst ab einem H₂O₂-Anteil von H₂O₂(50%)_{wss} größer als 20 % sind einsetzende Reaktionen ohne Gasproduktion (exothermer Effekt) und Zersetzungsreaktion mit Gasproduktion (T_{onset} (P)) aus den, mit dem MCPVT bei einer Heizrate von 2,5 K/min durchgeführten Messungen interpretierbar. Die Ergebnisse sind in der Tabelle. 4.2.1.2 zusammengestellt.

TBA/H₂SO₄ 50_H₂O₂(50%)	100_00	90_10	80_20	69_31
Endothermer Effekt	75°C	80°C	/	/
Exothermer Effekt	/ ⁽¹⁾	/ ⁽¹⁾	64°C	ab 58°C
T_{onset} (P)	/ ⁽¹⁾	/ ⁽¹⁾	115°C	85°C
TBA/H₂SO₄ 60_H₂O₂(50%)	100_00	90_10	80_20	73_27
Endothermer Effekt	80°C	/ ⁽¹⁾	/	/
Exothermer Effekt	/ ⁽¹⁾	/ ⁽¹⁾	45°C	44°C
Tonset (P)	/ ⁽¹⁾	/ ⁽¹⁾	105°C	70°C

Tab. 4.2.1.4: Ergebnisse der MCPVT-Untersuchungen für TBA/H₂SO₄ 50 (50% TBA/50% H₂SO₄ (70%) und TBA/H₂SO₄ 60 (40% TBA/60% H₂SO₄ (70%)).

⁽¹⁾ Es ist keine Abweichung der Proben temperatur von der vorgegebenen Heizrate bzw. kein Druckanstieg zu beobachten.

Vergleicht man die Versuche "TBA/H₂SO₄ 50_H₂O₂(50%) 80_20" und "TBA/H₂SO₄ 60_H₂O₂(50%) 80_20" miteinander, so findet man für TBA/H₂SO₄ 60 eine deutlich geringere Onset-Temperatur. Wie schon in den Versuchsreihen Caro60/70 beobachtet, verringert sich die Onset-Temperatur mit zunehmendem H₂SO₄-Anteil. Innerhalb einer Versuchsreihe wurde die geringste Onset-Temperatur bei der höchsten H₂O₂-Konzentration in der Mischung ermittelt.

Die endothermen Effekte sind im Temperaturbereich von 75 bis 85°C zu beobachten. Eine mögliche Ursache ist das Auskondensieren von TBA am Autoklavendeckel auf Grund der Temperaturdifferenz zwischen dem Deckel und der Probe. Konstruktionsbedingt können geringe Mengen vom Kondensat in das Schutzrohr des Thermoelementes gelangen und den Temperaturfühler kühlen (T_s TBA = 82,6 °C [Perry, 1997]).

Unter den genannten exothermen Effekten ist eine deutliche Abweichung der Proben temperatur von der vorgegebenen Heizrate ohne Gasproduktion zu verstehen.

Die Abbildung 4.2.1.8 zeigt die thermische Untersuchung der Mischung TBA/H₂SO₄ 50 mit 31 % H₂O₂ (50%) mit dem MCPVT und einer Heizrate von 2,5 K/min.

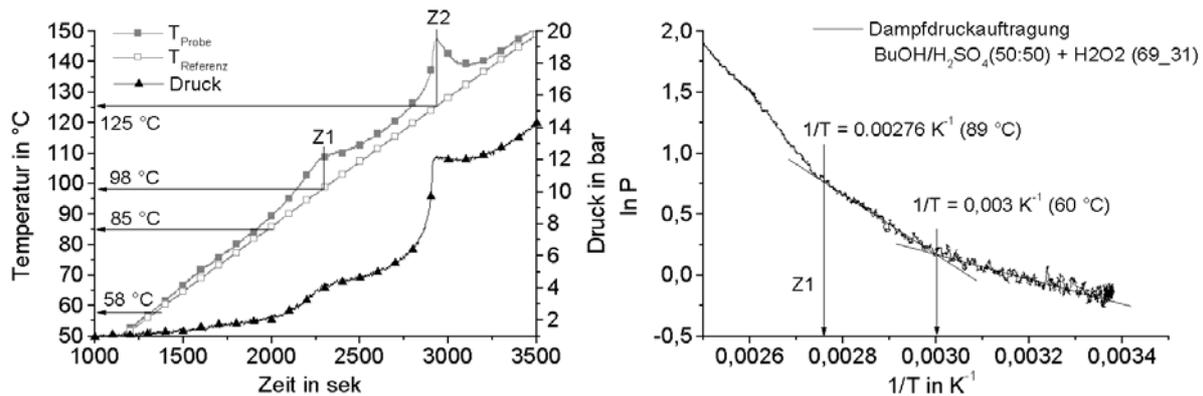


Abb. 4.2.1.8: Thermogramm und Dampfdruckkurve der Mischung TBA/H₂SO₄ 50 mit 31 % H₂O₂ (50%).

Ab etwa 58 °C ist ein exothermer Effekt zu beobachten. Er ist vermutlich auf die ab dieser Temperatur verstärkt einsetzende Bildungsreaktion zum TBHP und DTBP zurückzuführen. Im Gegensatz zu den Mischungen Caro60, Caro70 und CaroRef50 sind bei diesem Ansatz die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis gemischt.

Offensichtlich ändert sich ab 60 °C auch der Dampfdruck der Mischung (siehe Dampfdruckauftragung Abbildung 4.2.1.8). Ab 85 °C kann der Beginn einer ersten Zersetzungsreaktion detektiert werden. Die maximale Temperatur in der Probe wird bei einer Referenztemperatur von 98 °C festgestellt. Mit der Umrechnung auf eine Heizrate von 10 K/min ergibt sich eine Referenztemperatur 143 °C zum Auftreten für den Temperaturpeak von. Nach der 100-K-Regel liegt die Grenze der Handhabungstemperatur der Mischung TBA/H₂SO₄ 50 und H₂O₂ (50%) 69_31 bei etwa 43 °C.

Wie schon für die Mischungen der Versuchsreihen Caro60, Caro70 und CaroRef50 sind auch zu der Mischung TBA/H₂SO₄ 50 und H₂O₂ (50%) isotherme MCPVT-Tests durchgeführt worden. Die geringste Onset-Temperatur wurde für das Mischungsverhältnis 69 %TBA/H₂SO₄ 50 und 31 % H₂O₂ (stöchiometrischer Einsatz bezüglich Gl. 2.2.2) bestimmt. Mit dieser Mischung erfolgten die Tests unter quasi-isothermen Bedingungen im MCPVT. In der Abbildung 4.2.1.9a sind die ermittelten Temperatur- und Druckverläufe sowie die daraus abgeleiteten Onset-Zeiten angegeben.

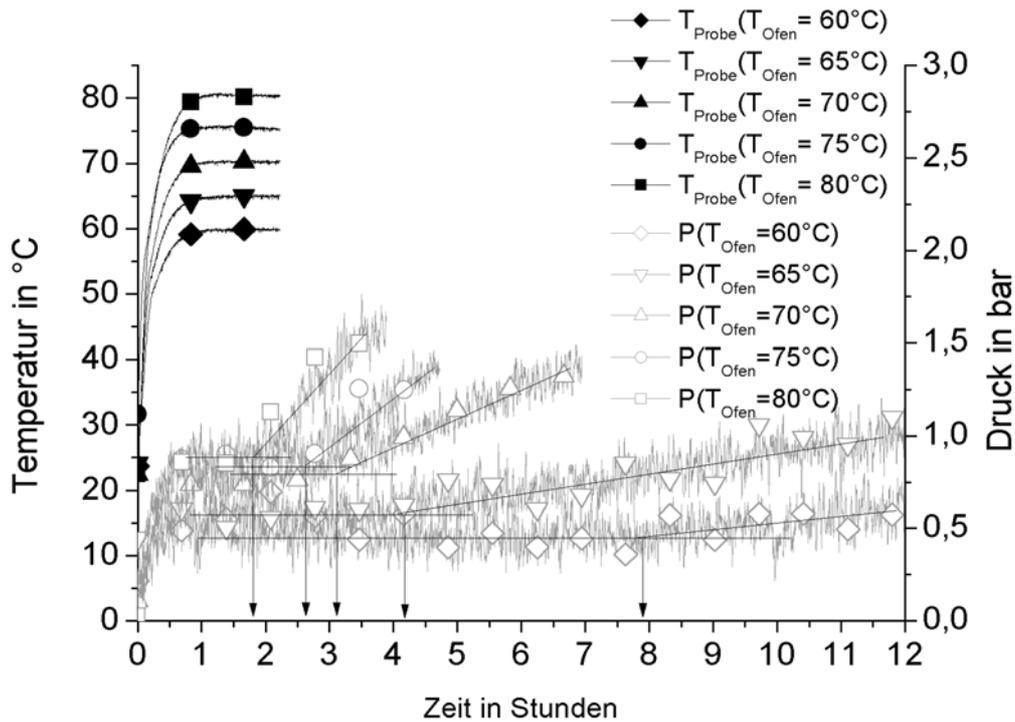


Abb. 4.2.1.9a: Isotherme Untersuchung der Mischung TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50 % 69_31 mit dem MCPVT. Dargestellt sind die Temperaturverläufe und Druckverläufe der Probe, sowie die anhand der einsetzenden Gasproduktion ermittelten Onset-Zeiten (Pfeile).

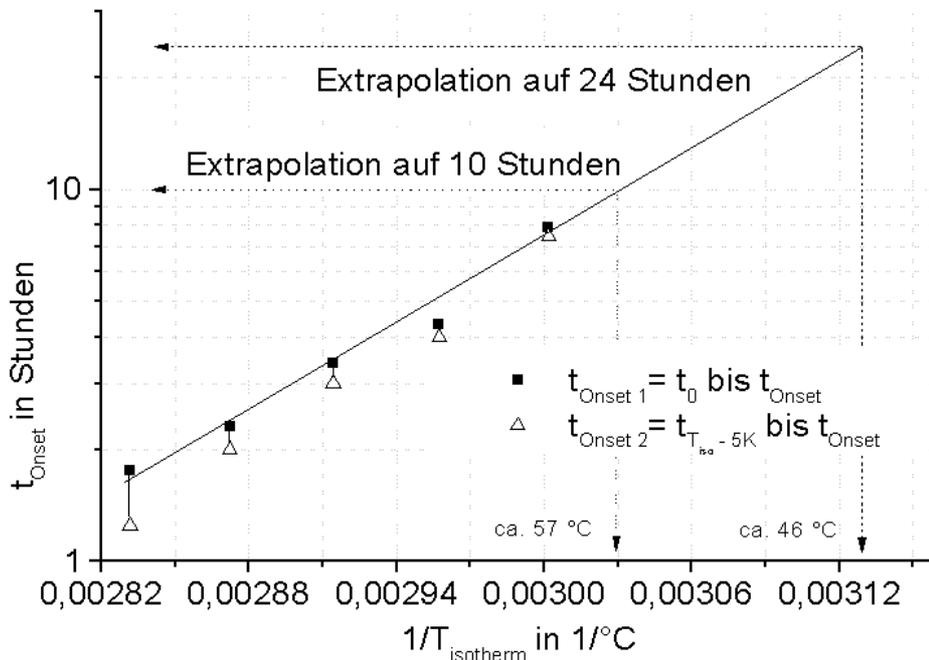


Abb. 4.2.1.9b: Extrapolation der für die Mischung TBA/H₂SO₄ 50 und H₂O₂ (50%) 69_31 ermittelten Onset-Zeiten.

Bei keiner Versuchstemperatur wurde eine thermische Explosion oder ein Übersteigen der Ofentemperatur durch die Probenstemperatur um mehr als ca. 1 K beobachtet. Aus der Extrapolation resultieren für eine geforderte Stabilität von 10 Stunden etwa 57 °C, bei

geforderten 24 Stunden sollte die Temperatur der Mischung 46 °C nicht überschreiten. Berücksichtigt man die Zeit bis zum Erreichen der gewünschten isothermen Temperatur der Probe abzüglich 5 K ($t_{\text{Iso}} - 5\text{K}$), so bestimmt man als Temperaturgrenzwert etwa 49 °C. Der Einfluß der Probenerwärmung ist auf Grund der insgesamt längeren Onset-Zeiten dieser Mischung geringer als für die Mischungen Caro60, Caro70 und CaroRef50.

Die Mischung TBA/H₂SO₄ 60 und H₂O₂ (50%) wurde nicht isotherm untersucht. Sie eignet sich auf Grund des wesentlich höheren H₂SO₄-Gehaltes weniger gut für die Herstellung von TBHP, da dieses unter den Reaktionsbedingungen in einer Folgereaktion vermehrt mit TBA zu DTBP umgesetzt wird (siehe hierzu Kapitel 2.2 und [Milas, 1946; Mackenzie, 1991]). Da die sicherheitstechnische Untersuchungen der Alkylhydroperoxidsynthese hauptsächliches Ziel dieser Arbeit waren, wurden mit der Vorlage TBA/H₂SO₄ 60 keine kalorimetrischen Untersuchungen durchgeführt.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Screening-Tests wurden mit verschiedenen Versuchsmethoden Mischungen aus H₂O₂, H₂SO₄ und TBA hinsichtlich ihres Verhaltens bei thermischer Belastung untersucht. In keinem der gezeigten Versuche wurde eine Stammlösung mit einer H₂O₂-Konzentration von mehr als 50% H₂O₂ verwendet. Es zeigte sich, daß der H₂SO₄-Anteil einen erheblichen Einfluß auf die Stabilität der Eduktmischungen besitzt. Für die untersuchten Mischungen wurden nur in der Thermal Screening Unit (TSU) zum Teil heftige Zersetzungen in Folge von Oberflächenreaktionen ab Temperaturen über 210 °C beobachtet. Ursache hierfür waren die quasi-adiabaten Bedingungen, die zu den entsprechend hohen Temperaturen in der Probe führten. Diese thermischen Explosionen gingen jedoch nie in detonationsartige Umsetzungen über.

Bei der Vorlage (Stammlösung) von Mischungen aus H₂O₂ und H₂SO₄ (Caro60/70/Ref50) ist immer ein Minimum der Onset-Temperatur in Abhängigkeit vom TBA-Anteil beobachtet worden.

Die minimale Onset-Temperatur zur Vorlage (Stammlösung) aus TBA und H₂SO₄ wurde immer für den höchsten beigemischten H₂O₂-Gehalt bestimmt. Bevor die eigentliche Zersetzungsreaktion startet (Gasbildung), können exothermen Effekte, die bei ca. 58 °C einsetzen, detektiert werden.

An den Mischungen mit der niedrigsten Onset-Temperatur innerhalb einer Testreihe wurden isotherme Messungen durchgeführt und in Analogie zu der von Grewer vorgestellten Methode (siehe Kapitel 3.1) ausgewertet. Die zusammengefaßten Ergebnisse sind in der Tabelle 4.2.1.3 dargestellt.

		T_{Onset} (P)	100-K-Regel	T_{iso10}	T_{iso24}
Caro60	95_05	83 °C	29 °C	46/53 ⁽¹⁾ °C	38/ 48 ⁽¹⁾ °C
Caro70	95_05	69 °C	8 °C	41/44 ⁽¹⁾ °C	32/ 36 ⁽¹⁾ °C
CaroRef50	90_10	67 °C	5 °C	40/41 ⁽¹⁾ °C	30/33 ⁽¹⁾ °C
TBA/H₂SO₄ 50	69_31	85 °C	43 °C	57/57 ⁽¹⁾ °C	46/49 ⁽¹⁾ °C
TBA/H₂SO₄ 60	73_27	70 °C	/	/	/

Tab. 4.2.1.3: Ergebnisse der thermischen Screeningtests im Überblick. ⁽¹⁾ mit $t_{\text{Onset } 2}$

Für die Festlegung der Grenztemperatur T_{exo} haben sich verschiedene Methoden bewährt [TRAS 410, 2000]. Auf Grund der Eigenschaften der Probensubstanz konnten die notwendigen Untersuchungen nicht mit den üblichen Untersuchungsmethoden (DSC, adiabatische Messungen) durchgeführt werden. Die vorgestellte Grenztemperatur T_{iso24} wurde aus isothermen und nicht wie in der TRAS 410 gefordert, aus adiabatischen

Messungen bestimmt. Die Forderungen in der TRAS 410 werden jedoch an anderer Stelle aufgeweicht. So findet man die Bestimmungsvorschriften mit dem Kommentar "haben sich in der Praxis bewährt". Außerdem scheinen Ausnahmen zulässig, wie aus den Bemerkung "kurzzeitigen thermischen Belastungen" und "unter Berücksichtigung der Verfahrensparameter" zu entnehmen ist.

Für die weiteren Untersuchungen der Synthesereaktionen von Alkylperoxiden im Labormaßstab (doppelwandiges Becherglas, RC1 (AP01)) mit kleinen Reaktionsmengen (150 ml; 1,4 l) steht ausreichend Kühlleistung zur Verfügung. Außerdem sind die Konzentrationsbereiche der besonders empfindlichen Mischungen bekannt. Diese Konzentrationsbereiche werden beim Dosieren nur kurzzeitig durchlaufen (Caro60, Caro70, CaroRef50) oder erst gegen Ende einer Dosierphase erreicht (TBA/H₂SO₄ 50). In diesem Fall (TBA/H₂SO₄) muß eine Zeitspanne für die Aufbereitung der Reaktionsmasse einberechnet werden. Diese beträgt im Labor bei RC1-Versuchen etwa 5 Stunden (Kalibrierung und c_p -Wertbestimmung der Reaktionsmasse, Auftrennung und Bestimmung von Masse und Volumen der Produktphasen, Entsorgung).

Die reaktiven Phasen (wässrige, wasserstoffperoxidhaltige Phase) sind gut mit Wasser mischbar, was beim Quenchen im Labormaßstab einen schnellen Reaktionsabbruch bewirkt. Aus diesem Grund werden die Handhabungstemperaturen für die weiteren Arbeiten im Labor wie folgt begrenzt:

Caro60:	$T_{\text{Grenze}} \approx 55 \text{ °C}$ (kurzzeitiges Durchlaufen während der Dosierung),
Caro70:	$T_{\text{Grenze}} \approx 45 \text{ °C}$ (kurzzeitiges Durchlaufen während der Dosierung),
CaroRef50:	$T_{\text{Grenze}} \approx 40 \text{ °C}$ (kurzzeitiges Durchlaufen während der Dosierung),
TBA/H ₂ SO ₄ :	$T_{\text{Grenze}} \approx 55 \text{ °C}$ (Ende der Dosierung).

Als Grenztemperatur beim Arbeiten in größeren Maßstäben sollten die Grenzwerte $T_{\text{iso}24}$ als Richtwert gelten (siehe Tabelle 4.2.1.3), da die Wärmeübertragung schlechter und Quenschgeschwindigkeit geringer sind. Empfehlenswert sind auch adiabatische Messungen zur Verifizierung der Ergebnisse. Bei der Wahl der Methode bzw. des Meßverfahrens muß beachtet werden, daß im Verlauf der Zersetzung der Mischungen Caro60 und Caro70 ca. 1,4 kJ/g(H₂O₂ 50%) Wärme freigesetzt wird (katalytische Oberflächeneffekte bei höheren Temperaturen) und bei einem Verhältnis von Volumen des Autoklavs zum Volumen der Probe von etwa 8:1 ein Enddruck von 14 bar sowie Spitzendrücke bis 50 bar entstehen.

4.2.2 Detonationstest; Prüfergebnisse H₂O₂-TBA

Die Charakterisierung des Bereiches detonationsfähiger Konzentrationen erfolgte bei Raumtemperatur (etwa 19 - 22 °C) mit drei verschiedenen H₂O₂-Stammlösungen. Diese Stammlösungen wurden mit TBA gemischt. Die Mischungen aus H₂O₂ und TBA sind homogene einphasige Lösungen.

Die Benennung des Versuches H₂O₂ 60% 90_10 bezeichnet die Mischung in Massenprozent (m%), hier 90 m% H₂O₂ (60%) und 10 m% TBA. Bei einer Darstellung dieses Dreistoffgemisches im Dreiecksdiagramm entspricht dieser Ansatz den folgenden eingestellten Massenprozenten: H₂O₂ = 54 %; H₂O = 36 %; TBA = 10 %. Die weitere Erhöhung des TBA-Anteils in der Stammlösung erfolgte entlang der Dosiergeraden für TBA.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 4.2.2.1 zusammengestellt. Der Blindversuch mit Wasser, einer inertierten Prüfsubstanz, ergab eine Aufrißlänge des Stahlrohres von R = 14 cm. Nach [UNRec, 1999] ist ein Prüfergebnis mit einer Aufrißlänge vom 1,5-fachen der Inertprüfung (hier: R ≥ 21 cm) als eine teilweise Weiterleitung des Detonationsstoßes (partial) zu werten. Der als partial einzustufende Versuch H₂O₂ 40 % 93_07 stellt mit einer Aufrißlänge von R = 23 cm fast den Grenzfall zu einer Einschätzung "no" dar.

Stammlösung (wss. H ₂ O ₂)	Mischungsverhältnis H ₂ O ₂ (Stamm)_TBA in m%	C-Anteil in der Mischung in m%	Prüfergebnis nach [UN, 1999]	Splitterbild Aufrißlänge (R) in cm
H₂O₂ 60 %ig	90 10	6,48	yes	
	72,5 27,5	17,82	yes	
	70 30	19,44	partial	35
	65 35	22,68	partial	28
	50 50	32,40	no	/
H₂O₂ 50 %ig	90 10	6,48	yes	
H₂O₂ 40 %ig	93 07	4,54	partial	23
	90 10	6,48	no	

Tab.: 4.2.2.1 Ergebnisse der Untersuchungen mit dem BAM 50/60 Stahlrohrtest (kavitierte Version), Beurteilung erfolgte nach [UNRec, 1999]; no = keine Weiterleitung, partial = teilweise Weiterleitung, yes = vollständige Weiterleitung

Der Blindversuch ergab eine Aufrißlänge von 14 cm, damit sind Ergebnisse mit einer Aufrißlänge gleich/größer 21 cm als "partial" zu werten.

Die in Tab. 4.2.2.1 aufgelisteten Prüfergebnisse stellen in dieser Form nur punktuelle Aussagen zur Detonationsfähigkeit der untersuchten Mischungen dar. Mittels der Auswertungen nach dem Enthalpie- oder Kohlenstoffmodell wird den untersuchten Punkten ein spezifischer, die Detonationsfähigkeit beschreibender Zahlenwert zugewiesen. In Verbindung mit dem Prüfergebnis lassen sich daraus Grenzen für die Detonationsfähigkeit angeben und die Bewertung nicht untersuchter Mischungen kann über die Auswertung der Konzentrationsverhältnisse mit dem Enthalpie- oder Kohlenstoffmodell erfolgen.

Auswertung nach dem Enthalpiemodell

Für die Auswertung der Prüfung von H₂O₂/TBA-Mischungen wurde folgendes Reaktionssystem angesetzt:



Neben den beiden reaktiven Komponenten beinhalten die untersuchten Mischungen Wasser. Dieser Anteil ist von der verwendeten wässrigen Wasserstoffstammlösung abhängig. Das Massenverhältnis einer wasserfreien, stöchiometrischen Mischung aus H₂O₂ und TBA leitet sich aus den Gleichungen 4.2.1 und 4.2.2 ab (1 mol TBA : 12 mol H₂O₂) und beträgt ca. 84,7 % H₂O₂ : 15,3 % TBA. In der Abbildung 4.2.2.3 wird diese Stöchiometrie für das Dreistoffsystem H₂O₂, H₂O und TBA gezeigt. Bei der Berechnung der Enthalpiewerte von Konzentrationen oberhalb der Stöchiometrielinie dieser Dreistoffmischungen liegt TBA im Überschuß vor. Für die Berechnung wird die Zersetzungsenthalpie ($\Delta_{\text{Z}}\text{H}$) des vorhandenen H₂O₂ und die Verbrennungsenthalpie ($\Delta_{\text{C}}\text{H}$) des mit dem entstandenen Sauerstoffes stöchiometrisch umsetzbaren TBA herangezogen. Die Reaktionsenthalpie ($\Delta_{\text{R}}\text{H}$) ergibt sich dann zu:

$$\Delta_{\text{R}}\text{H} = \Delta_{\text{Z}}\text{H} + \Delta_{\text{C}}\text{H} f(\text{O}_2) \quad \text{Gl. 4.2.2.3}$$

Unterhalb der Stöchiometrielinie liegt H₂O₂ im Überschuß vor und das vorhandene TBA läßt sich vollständig oxidieren.

$$\Delta_{\text{R}}\text{H} = \Delta_{\text{Z}}\text{H} + \Delta_{\text{C}}\text{H} f(\text{TBA}) \quad \text{Gl. 4.2.2.4}$$

Beispielrechnung zur Enthalpiebestimmung der Mischung						
Mischung H ₂ O ₂ 60% + TBA	Anteil H ₂ O ₂ in g _{H2O2} /g	Anteil TBA in g _{TBA} /g	TBA ⁽¹⁾ in g _{TBA} /g	$\Delta_{\text{C}}\text{H}$ in kJ/g	$\Delta_{\text{Z}}\text{H}$ in kJ/g	$\Delta_{\text{R}}\text{H}$ in kJ/g
95_05	0,57	0,05	≈ 0,1036	1,636	1,60	3,24
90_10	0,54	0,1	≈ 0,0981	3,209	1,51	4,72
70_30	0,42	0,3	≈ 0,0763	2,496	1,18	3,67

⁽¹⁾ umsetzbarer TBA-Anteil nach Gleichung 4.2.2.1 und 4.2.2.2

In der Übersicht sind für verschiedene Mischungen die resultierenden Enthalpie-Werte angegeben. Für die Enthalpieberechnung der Mischung 95_05 wurde berücksichtigt, daß in der Mischung weniger TBA enthalten ist, als nach den Gleichung 4.2.1 und 4.2.2 umgesetzt werden könnte. Bestimmt man die Lage der gewählten Punkte im Dreiecksdiagramm, so liegt die Mischung 95_05 unterhalb, die anderen oberhalb der stöchiometrischen Linie der Verbrennung. Die Mischungen 90_10 und 70_30 enthalten mehr TBA als vollständig umsetzbar ist. Die für die Berechnung herangezogenen TBA-Anteile (fett: limitierend) wurden in der Tabelle hervorgehoben.

Die Ergebnisse der nach dieser Methode ausgewerteten Mischungen sind in Abb. 4.2.2.1 dargestellt. Die Maximalwerte der Reaktionsenthalpie liegen auf der stöchiometrischen Linie und hängen vom Wassergehalt der Mischung ab. Für den in der Nähe zur Detonationsgrenze liegenden Versuch H₂O₂ 40% 93_07 wurde eine Reaktionsenthalpie von $\Delta_{\text{R}}\text{H} = 3,254 \text{ kJ/g}$ errechnet. Keine Weiterleitung des Detonationsstoßes zeigte der Versuch H₂O₂ 40% 90_10. Der zugehörige Enthalpiewert beträgt $\Delta_{\text{R}}\text{H} = 3,149 \text{ kJ/g}$. Die Tendenz der Versuche H₂O₂ 60% 70_30 (3,673 kJ/g), H₂O₂ 60% 65_35 (3,411 kJ/g) und H₂O₂ 60% 60_40 (3,149 kJ/g) legen die Einschränkung des Detonationsbereiches auf Enthalpiewerte größer 3,15 kJ/g nahe.

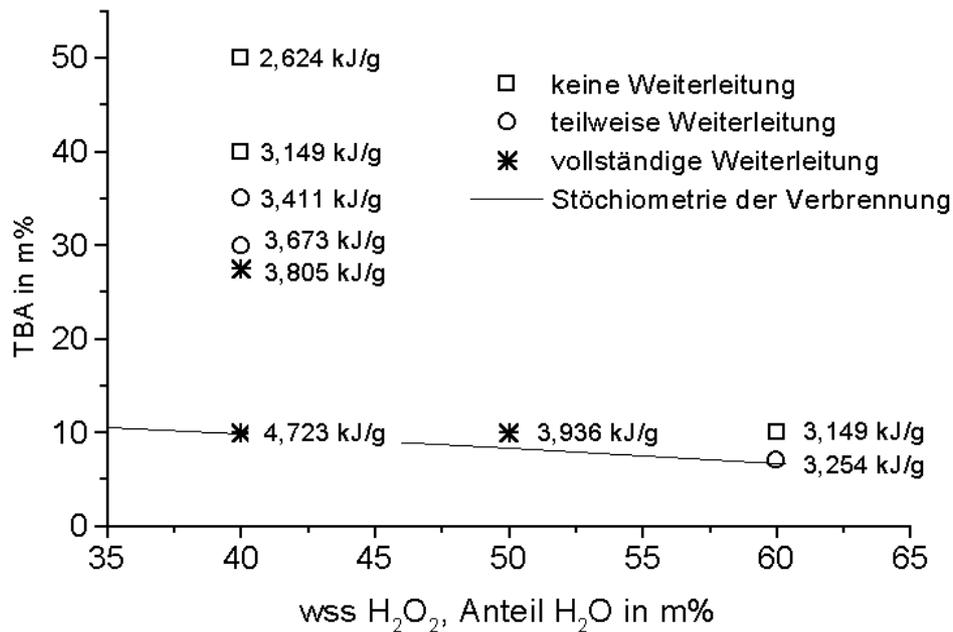


Abb. 4.2.2.1: Die dargestellten Enthalpiewerte der Mischungen setzen sich aus der Zersetzungsenthalpie des H₂O₂ und der Enthalpie der vollständigen Verbrennung von TBA mit dem aus der Zersetzung gebildeten Sauerstoff zusammen.

Auswertung nach dem Kohlenstoffmodell

Grundlage der Auswertung ist das gleiche Reaktionsmodell (Gl. 4.2.2.1/4.2.2.2) wie bei der Auswertung nach dem Enthalpiemodell. Es wird ebenfalls ausschließlich der maximal mögliche Umsatz von TBA betrachtet und dieser für die Auswertung herangezogen.

Beispielrechnung des Kohlenstoffgehalts; C-Anteil in TBA ≈ 64,778 %
(74,1 g/mol_{TBA}, 48 g_C/mol_{TBA})

Mischung H ₂ O ₂ 60% + TBA	Anteil H ₂ O ₂ in g _{H2O2} /g	Anteil TBA in g _{TBA} /g	TBA ⁽¹⁾ in g _{TBA} /g	C umsetzbar in g _{TAA} /g	C umsetzbar in %
95_05	0,57	0,05	≈ 0,1036	0,032389	3,239
90_10	0,54	0,1	≈ 0,0981	0,063547	6,355
70_30	0,42	0,3	≈ 0,0763	0,049426	4,943

⁽¹⁾ umsetzbarer TBA-Anteil nach Gleichung 4.2.2.1 und 4.2.2.2

In Abhängigkeit von der untersuchten Prüfmischung ist TBA im Überschuss (hier: 90_10, 70_30) oder im Unterschuss (95_05) bezüglich des angesetzten Reaktionssystems enthalten.
(fett: limitierend)

In der Abbildung 4.2.2.2 sind die Auswertungen zu den durchgeführten Versuchen im Überblick zusammengestellt. Die maximalen Kohlenstoffumsätze, die bei Versuchen mit einer H₂O₂-Stammlösung und unterschiedlichen TBA-Anteilen errechnet werden, liegen auf der stöchiometrischen Linie der Verbrennung und nehmen mit zunehmendem Wassergehalt der Mischung ab.

Ganz analog zu dem Vorgehen nach der Auswertung mit dem Enthalpiemodell läßt sich auch mit dem Kohlenstoffumsatz die Einschränkung des Detonationsbereiches durchführen. Als Grenzwert für den detonablen Bereich findet man einen Kohlenstoffgehalt von etwa 4,237 %.

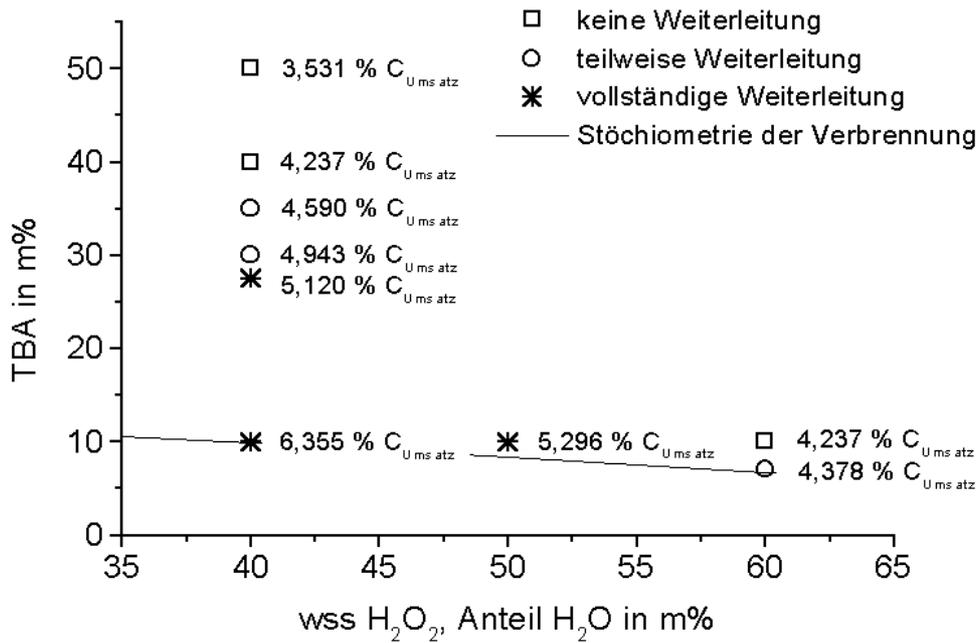


Abb.: 4.2.2.2 Ausgehend vom TBA ist der Kohlenstoffanteil für eine vollständige Umsetzung nach der Gl. 4.1/4.2 und die Bewertung nach [UNRec,1999] dargestellt.

Zusammenfassung

Die Abb. 4.2.2.3 zeigt die Untersuchungsergebnisse im Dreistoffdiagramm. Die eingetragene Abgrenzung des detonablen Bereiches ist über die vorgestellten Modelle der Auswertung ermittelt worden. Die Parameter der Festlegung ($\Delta_R H = 3,149$ kJ/g; C-Gehalt = 4,237 %) aus den verwendeten Modellen ergeben äquivalente Grenzen.

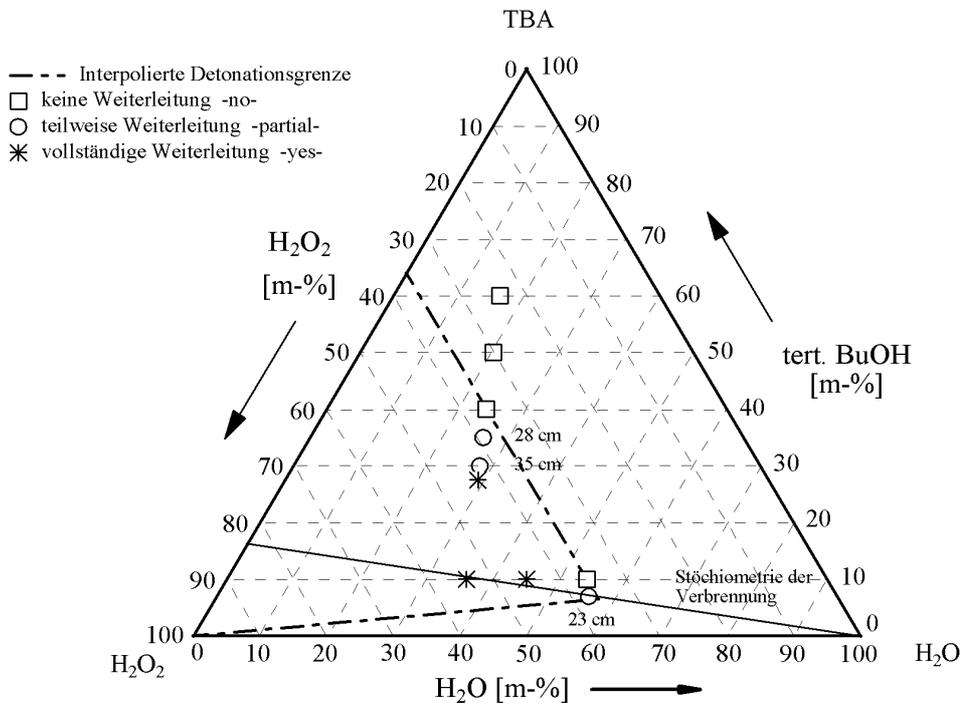


Abb. 4.2.2.3: Dreistoffdiagramm für Mischungen aus H₂O₂/H₂O/TBA; Überblick zu den mit dem Stahlrohrtest BAM 50/60, kavitierte Version, erzielten Ergebnissen. Die Abgrenzung des detonablen Bereiches erfolgte mit dem Enthalpie- und Kohlenstoffmodell.

Die obere Detonationsgrenze wurde mit den vorgestellten Modellen festgelegt. Für die Festlegung der unteren Detonationsgrenze sind zwei Grenzpunkte verwendet worden, der Schnittpunkt der oberen Detonationsgrenze mit der Stöchiometrie der Verbrennung und 100 %iges H_2O_2 . Mit einer Zersetzungsenthalpie von 2,805 kJ/g erreicht H_2O_2 (100%) zwar nicht den Grenzwert von 3,149 kJ/g, in der Literatur wird dieses Vorgehen jedoch häufig gezeigt. Der Grenzwert von 3,149 kJ/g in der wasserfreien Mischung wird für ca. 1% TBA und 99 % H_2O_2 (100%) erreicht. Nach neueren Untersuchungen kann auch der Grenzpunkt 95%iges $\text{H}_2\text{O}_2_{\text{wss}}$ (2,665 kJ/g) für die Interpolation der unteren Explosionsgrenze verwendet werden [Wehrstedt, 2001].

Allgemein läßt sich aussagen, daß Mischungen mit einem H_2O_2 -Anteilen kleiner als ca. 37 % den Detonationsstoß nicht weiterleiten.

Die angegebene Detonationsgrenze gilt für Stoffgemische bei Raumtemperatur. Eine höhere Temperatur führt zur Ausdehnung des Detonationsbereiches dieser Mischungen in Richtung höherer Wasser- bzw. TBA-Konzentrationen.

4.2.3 Vorversuche im temperierbaren Becherglas

Ziel der Vorversuche im temperierbaren Becherglas war die Wahl und Überprüfung der Prozessparameter für die RC1-Versuche. Es war insbesondere zu überprüfen, ob gewählte Synthesetemperaturen und Dosiergeschwindigkeiten zu beherrschbaren Zuständen während des semi-batch Prozesses führen. Dieses ist ein iterativer Prozeß, bei dem die Größen Synthesetemperatur und Dosiergeschwindigkeit auf die resultierende und tolerierbare Reaktionsleistung für RC1 Versuche abgestimmt werden. Zielgröße dieser Abstimmung ist eine mit der Dosierung kontrollierbare Reaktionsleistung. Während der Dosierung sollte keine nennenswerte chemische Akkumulation in der ersten Dosierhälfte erfolgen, was eine möglichst hoch zu wählende Synthesetemperatur erforderlich macht. Die Einhaltung der maximalen Reaktionsleistung wird über den Dosierstrom gesteuert. Diese Strategie ist erfolgreich, solange die abzuführende Reaktionsleistung ausschließlich aus der Synthesereaktion (und nicht zusätzlich aus der Zersetzung von gebildeten Produkten) resultiert.

Die maximale Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Manteltemperatur und der Temperatur der Reaktionsmasse im Becherglas sollte 10 K nicht überschreiten, da sich aus der Abschätzung nach Kapitel 3.3 (Tabelle 3.3.1) aus dieser Temperaturdifferenz eine Bruttoreaktionsleistung von ca. 54 bis 80 Watt errechnet. Mit dem RC1 und dem Reaktionsgefäß AP01 sind zwar 250 bis 500 Watt abführbar, die Kalibrierung (Bestimmung der Wärmeübertragung) wird jedoch mit einer 25 Watt-Heizung durchgeführt. Eine Reaktionsleistung von 25 Watt entspricht im Becherglas einer Temperaturdifferenz ΔT von etwa 5 K (siehe Abschätzung im Kapitel 3.3).

H₂O₂/H₂SO₄ + TBA (Caro60/70 + TBA)

Ziel der Untersuchungen zu den Vorlagen Caro60 und Caro70 war die Bestimmung einer, für beide Versuchsreihen geltenden Dosiergeschwindigkeit. Variiert wurde die Temperatur der Vorlage.

Im Ergebnis der thermischen Screening Tests (Kapitel 4.2.1) wurden als Grenztemperatur für den Umgang mit Mischungen aus Caro60 und TBA 55 °C festgelegt. Da mit dem doppelwandigen Becherglas nur isoperibol gearbeitet werden konnte, ergab sich mit der Beschränkung der Temperaturdifferenz zwischen dem Mantel und der Reaktionsmasse ($\Delta T = 5$ bis 10 K) als Temperaturbereich für die Becherglasvorversuche 45 °C bis 50 °C. Die Ergebnisse ausgewählter Versuche sind in der Abbildung 4.2.3.1 dargestellt.

Die Dosierung von 8,2 g/min TBA in eine Vorlage aus Caro60 bei einer Starttemperatur von ca. 45 °C führte zu einer Temperaturerhöhung von 3,4 K. Mit der Abschätzung aus Kapitel 3.3 ergibt sich die Bruttoreaktionsleistung zu 19 W. Startet man die Reaktion bei 50 °C und dosiert TBA mit ca. 6,2 g/min, so schätzt man eine Bruttoreaktionsleistung von etwa 25,5 W. Die Kühlleistung L_{Dos} des dosierten TBA (T_{Dos} ca. 26 °C) ist bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigt. Legt man die maximale Temperaturdifferenz und eine spezifische Wärmekapazität des TBA von 2,8 kJ/kgK (DSC-Messung) für eine Abschätzung zu Grunde, so ermittelt man nach Gleichung 3.4.6 als Kühlleistung:

$$L_{\text{Dos } 8,2 \text{ g/min}} = 1,367 \cdot 10^{-4} \text{ kg/sek} \cdot 2800 \text{ J/kgK} \cdot 22 \text{ K} \cong 8,4 \text{ Watt},$$

$$L_{\text{Dos } 6,2 \text{ g/min}} = 1,033 \cdot 10^{-4} \text{ kg/sek} \cdot 2800 \text{ J/kgK} \cdot 29 \text{ K} \cong 8,4 \text{ Watt}.$$

Rechnet man diese Kühlleistung mit der Tabelle 3.3.1 in eine Temperaturdifferenz um, so sind bei der Dosierung mit 8,2 g/min etwa 2 K und bei der Dosierung mit 6,2 g/min ca. 1 K auf die ermittelte Temperaturdifferenz aufzuschlagen.

In der Summe ergeben sich für die Reaktionsleistungen der vorgestellten Versuche mit Caro60 und TBA ca. 27,4 Watt (8,2 g/min; $T_{\text{Start}} = 45\text{ °C}$) bzw. 34 Watt (6,2 g/min; $T_{\text{Start}} = 50\text{ °C}$).

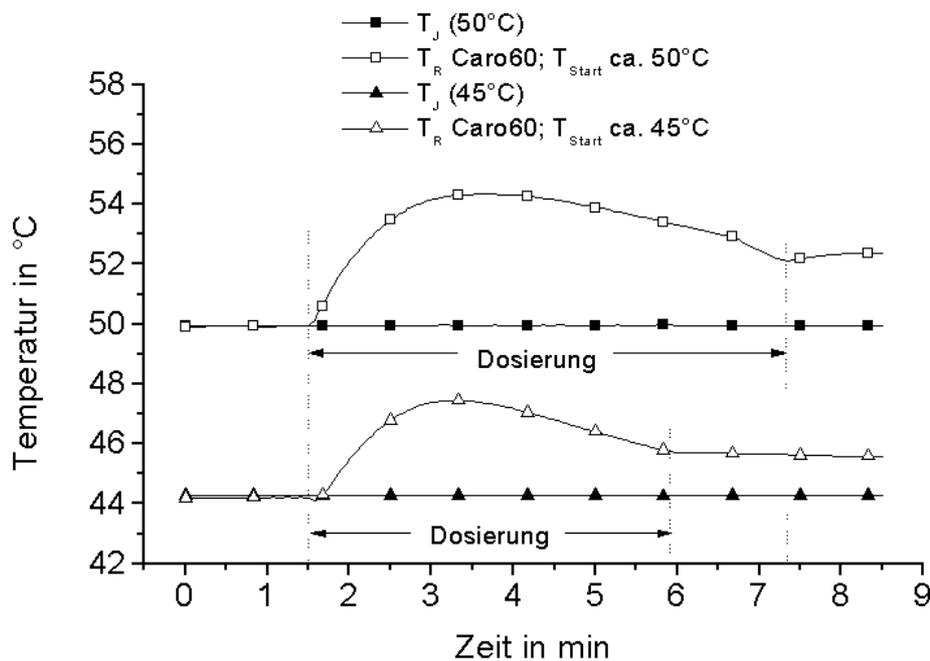


Abb. 4.2.3.1 Becherglasversuch mit einer Vorlage aus 68 g Caro60; Dosierung von 37 g TBA

$T_{\text{Start}} 44,3\text{ °C}$: ca. 4 ½ min (37 g);

$T_{\text{Synthese, max}} \approx 47,7\text{ °C}$, $\Delta T = 3,4\text{ K}$

$T_{\text{Start}} 49,9\text{ °C}$: ca. 6 min (37 g);

$T_{\text{Synthese, max}} \approx 54,5\text{ °C}$, $\Delta T = 4,6\text{ K}$

Über die Nachreaktionsphase läßt sich aus diesen Experimenten keine Aussage treffen. Die Tatsache, daß die Reaktionsleistung am Ende der Dosierung keine stark fallende Tendenz zeigt, deutet möglicher Weise auf akkumuliertes TBA hin.

Die aus den Abschätzungen resultierenden Reaktionsleistungen sind mit und ohne Berücksichtigung der Kühlung durch den Dosierstrom sicher abzuführen und liegen im gewünschten Bereich. In beiden Fällen sind die gewählten Bedingungen mit dem RC1 realisierbar und die Reaktionsleistung ist mit dem RC1/AP01 in Verbindung mit dem verfügbaren Kryostaten im Normalbetrieb sicher beherrschbar.

Für Mischungen aus Caro70 und TBA wurde im Kapitel 4.2.1 als Grenztemperatur einer kurzzeitigen Handhabung ca. 45 °C festgelegt. In den durchgeführten Becherglasversuchen wurde versucht, den Caro60-Versuchen vergleichbare Dosierströme auf beherrschbare Reaktionstemperaturen für Caro70 und TBA zu übertragen. In einem ersten Versuch wurde Caro70 mit etwa 40 °C vorgelegt und TBA, von der sich einstellende Temperatur abhängig, dosiert. Maßgeblich war das Einhalten der vorgegebenen Temperaturgrenze, um eine Vorstellung vom resultierenden, durchschnittlichen Dosierstrom für TBA zu erhalten. Der Versuch ist in der Abbildung 4.2.3.2 dargestellt. In etwa 17,5 Minuten wurden 34 g TBA dosiert (1,95 g/min). Diese Dosierung konnte nicht kontinuierlich erfolgen, da speziell am Beginn der Dosierung auf schnelle Temperaturanstiege mit Unterbrechungen der TBA-Zugabe bzw. einer Verringerung der Dosiergeschwindigkeit reagiert werden mußte.

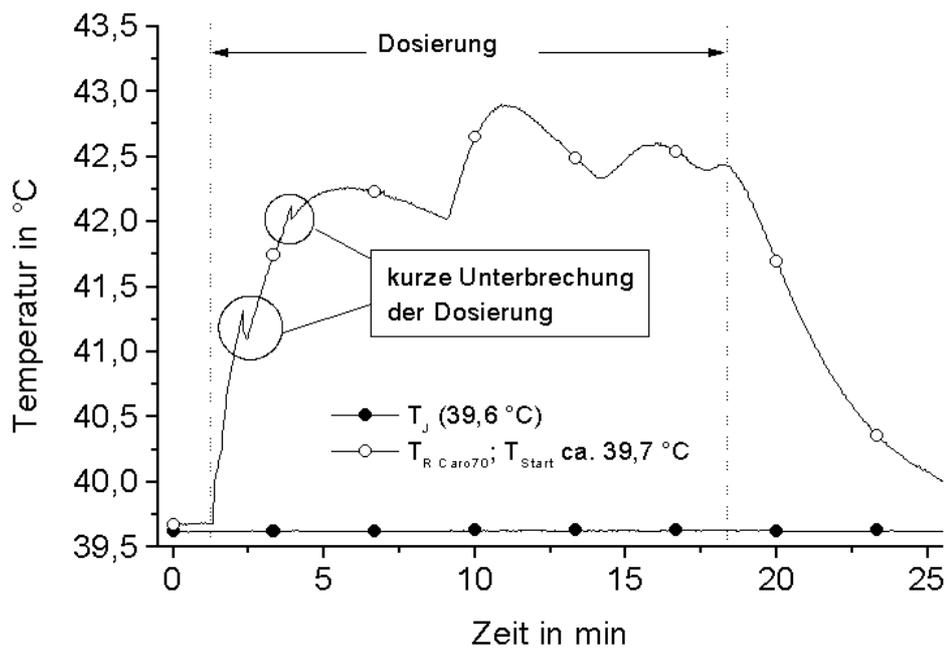


Abb. 4.2.3.2: Becherglasversuch mit 68 g Caro70; Die Dosierung von 37 g TBA erfolgte in unterschiedlicher Geschwindigkeit.

Nimmt man für eine grobe Abschätzung der Reaktionsleistung eine durchschnittlichen Temperatur von 42,3 °C an, so ergibt sich mit der Abschätzung nach Kapitel 3.3 eine Bruttoreaktionsleistung von etwa 14,5 Watt. Die Kühlleistung durch die Dosierung des auf 26 °C temperierten TBA errechnet man zu:

$$L_{\text{Dos } 1,95 \text{ g/min}} = 3,25 \cdot 10^{-5} \text{ kg/sek} \cdot 2800 \text{ J/kgK} \cdot 16 \text{ K} \cong 1,5 \text{ Watt.}$$

In der Summe ermittelt man etwa 16 Watt bei einem Dosierstrom von 1,95 g/min. Setzt man in dem gewählten Temperaturbereich Dosierkontrolle voraus, so schätzt man bei einem Dosierstrom von 8 g/min eine abzuführende Leistung von 64 Watt, bei einem Dosierstrom von 6 g/min 48 Watt. Vergleicht man diese Schätzung mit den für Caro60 und TBA ermittelten Werten (27,4 W / 34 W), so sind die für den Versuch von Caro70 und TBA ermittelten Leistungen relativ hoch. Ursache könnte eine geringere Akkumulation während der Dosierung sein. Möglich ist jedoch auch eine zu hoch gewählte Handhabungstemperatur. Als Hinweise könnten die notwendigen kurzen Unterbrechungen während der ersten fünf Minuten in der Dosierphase interpretiert werden.

Die für die Bestimmung der Handhabungstemperatur herangezogenen thermischen Screening Tests wurden ohne Durchmischung der z.T. zweiphasigen Reaktionsmasse durchgeführt, im Becherglas ist jedoch eine gute Durchmischung gewährleistet. Eine parallel zur Synthesereaktion verstärkt ablaufende säurekatalysierte Zersetzung des gebildeten TBHP, speziell in den ersten 5 Minuten der Dosierung, kann nicht ausgeschlossen werden.

Alternativ wurden Versuche im Temperaturbereich von 20 °C bis 35 °C durchgeführt. Ausgewählte Ergebnisse sind in der Abbildung 4.2.3.3 dargestellt.

Für den Versuch mit der Starttemperatur von 25 °C und einem Dosierstrom von ca. 8,2 g/min schätzt kann eine Bruttoreaktionsleistung von ca. 47 Watt abgeschätzt werden. Mit einer Starttemperatur von 20 °C und einem Dosierstrom von 4,7 g/min ermittelt man als

Bruttoreaktionsleistung etwa 36 Watt. Während des Versuches mit der Starttemperatur von 25 °C wirkt TBA kühlend. Die Kühlleistung beträgt ca. 2,7 Watt.

$$L_{\text{Dos } 8,2 \text{ g/min}} = 1,367 \cdot 10^{-4} \text{ kg/sek} \cdot 2800 \text{ J/kgK} \cdot 7 \text{ K} \cong 2,7 \text{ Watt}$$

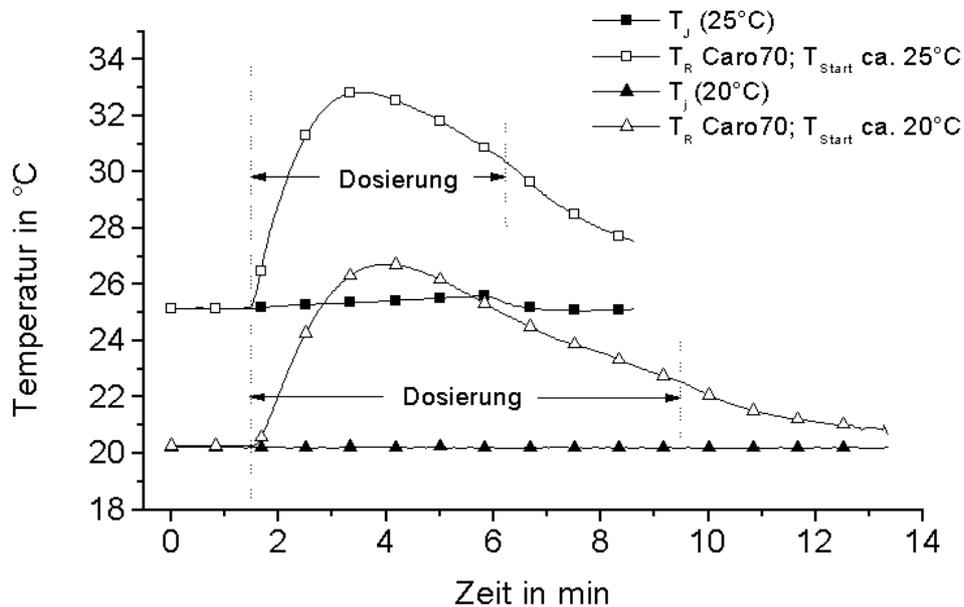


Abb. 4.2.3.3: Becherglasversuch mit einer Vorlage aus 68 g Caro70; Dosierung von 37 g TBA

$T_{\text{Start } 20,2 \text{ °C}}$: ca. 8 min (37 g); $T_{\text{Synthese, max}} \approx 26,7 \text{ °C}$, $\Delta T = 6,5 \text{ K}$

$T_{\text{Start } 25,2 \text{ °C}}$: ca. 4 ½ min (37 g); $T_{\text{Synthese, max}} \approx 33,8 \text{ °C}$, $\Delta T = 8,6 \text{ K}$

Im Versuch mit 20 °C Starttemperatur wurde fast während der gesamten Dosierzeit mit dem Dosierstrom Wärme eingetragen. Zu Beginn der Dosierung beträgt diese zugeführte Leistung etwa 1,3 Watt.

$$L_{\text{Dos } 4,7 \text{ g/min}} = 7,833 \cdot 10^{-5} \text{ kg/sek} \cdot 2800 \text{ J/kgK} \cdot 6 \text{ K} \cong 1,3 \text{ Watt}$$

Unter Berücksichtigung des Wärmeeintrags des Dosierstroms ergibt sich für den Versuch mit einer Starttemperatur von 25 °C und einem Dosierstrom von 8,2 g/min eine Reaktionsleistung von ca. 50 Watt. Bei einer Starttemperatur von 20 °C und einem Dosierstrom von 4,7 g/min ermittelt man als maximale Bruttoreaktionsleistung ca. 36 Watt.

Im Anschluß an die Dosierung ist eine Nachreaktion zu erkennen. Im Gegensatz zu den Versuchen mit der Vorlage Caro60 ist im Verlauf der Nachreaktion eine deutlich fallende Temperaturdifferenz zu beobachten.

Im Temperaturbereich von 20 °C bis ca. 30 °C sind die Reaktionen mit der Vorlage Caro70 im RC1 sicher durchführbar. Die für einen Dosierstrom von 8,2 g/min ermittelte Reaktionsleistung kann abgeführt werden.

Steinbach [Steinbach, 1995] zeigt Simulationen isoperiboler semi-batch Prozesse mit gleichen Reaktionsparametern aber unterschiedlicher Starttemperatur und diskutiert diese hinsichtlich der Akkumulation. Vergleicht man die in den Reaktionen gemessenen Temperaturverläufe mit den von Steinbach simulierten Daten, so entsprechen die gemessenen Temperaturverläufe einem Reaktionsablauf ohne signifikante Akkumulation im ersten Dosierabschnitt. Die im Vergleich zur Handhabungstemperatur recht niedrige Versuchstemperatur scheint in Verbindung mit der gewählten Dosiergeschwindigkeit der Forderung nach einer dosierkontrollierten Reaktion im ersten Dosierabschnitt zu genügen.

H₂O₂/H₂SO₄ + TBA (CaroRef35 + TBA)

Anhand der thermischen Screening Tests mit Mischungen aus CaroRef50 und TBA wurden als Grenztemperatur für eine kurzzeitige Handhabung 40 °C festgelegt. In Anbetracht der Ergebnisse zu den Becherglasversuchen mit Caro70 und der Tatsache, daß in der Mischung CaroRef50 der H₂SO₄-Anteil größer ist als in Mischungen aus Caro70 und das CaroRef50 + TBA (mit $\lambda = 1$) in den Screening-Versuchen von Beginn an zweiphasig vorlag, wurde für die kalorimetrischen Untersuchungen die Vorlage CaroRef35 gewählt. Diese unterscheidet sich von der Vorlage CaroRef50 durch einen höheren Wasser- und geringeren H₂O₂- bzw. H₂SO₄-Anteil (siehe auch Kapitel 4.0). Die Starttemperaturen der säurekatalysierten Zersetzungsreaktion in Mischungen aus CaroRef35 und TBA liegen über denen für CaroRef50 und TBA bestimmten Onset-Temperaturen. In der Abbildung 4.2.3.3 ist ein Becherglasversuch mit einer Starttemperatur von 25 °C gezeigt. Während der Dosierzeit von etwa 9,5 Minuten werden 37 g TBA dosiert (ca. 3,9 g/min).

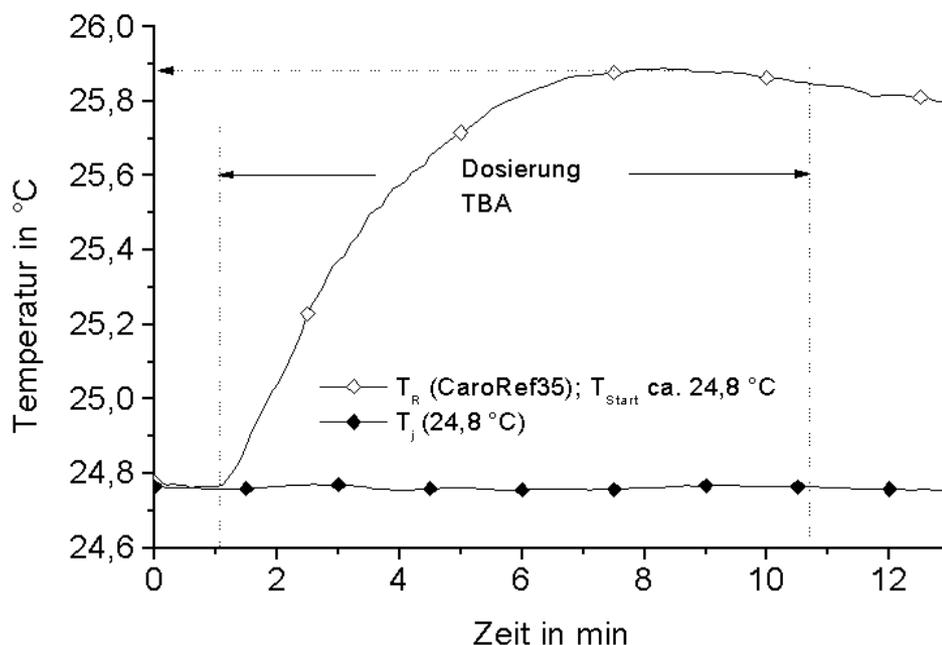


Abb. 4.2.3.4: Becherglasversuch mit einer Vorlage aus 85,6 g CaroRef35; Die Dosierung von 37 g TBA erfolgte in ca. 9 ½ min.

$T_{\text{Start}} 24,7 \text{ °C}$; ca. 9 ½ min (37 g); $T_{\text{Synthese, max}} \approx 25,9 \text{ °C}$, $\Delta T = 1,2 \text{ K}$

Die maximale Temperaturdifferenz beträgt ca. 1,2 K. Daraus errechnet sich eine Reaktionsleistung von etwa 6,6 Watt. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Caro60/70 tritt die maximale Temperaturdifferenz erst im letzten Drittel der Dosierung auf, ein Hinweis auf die Akkumulation von Edukten während der Reaktion (siehe die Simulationen in [Steinbach, 1995]). Prinzipiell wäre eine deutliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (z.B. durch Erhöhung der Synthesetemperatur) und damit eine bessere Kontrolle der Reaktionsleistung erwünscht. Die Umsetzung von CaroRef35 soll mit verschiedenen anderen Reaktionen verglichen werden, hauptsächlich mit der Umsetzung der Vorlage TBA/H₂SO₄ 50 in die 35 %iges H₂O₂ dosiert wird. Da die anderen Reaktionen dieses Vergleichs z.T. bei maximal 30 °C durchgeführt werden können, wurden die Prozeßparameter nicht weiter optimiert.

Die anschließenden Messungen mit dem RC1/AP01 erfolgten isotherm. Ein Schwingen der Temperatur der Reaktionsmasse des isothermen Reaktors, wie Steinbach für die isoperibolen Reaktoren zeigt [Steinbach, 1995], ist nicht zu befürchten. Die gezeigten Reaktionsbedingungen können umgesetzt werden, die geringe Reaktionsleistung ist in jedem

Fall beherrschbar. Die Höhe der thermischen Akkumulation kann dann mit Versuchen im Reaktionskalorimeter bestimmt werden.

TBA/H₂SO₄ + H₂O₂

Mit der Vorlage aus 48 % TBA (technisch) und 52% H₂SO₄ (70%_{wss}) waren zwei Versuche geplant, die sich in der Konzentration des dosierten H₂O₂ unterschieden.

Ziel war die Bestimmung der Dosiergeschwindigkeit für die Dosierung der unterschiedlichen H₂O₂-Lösungen bei einer Synthesetemperatur von etwa 25°C (Bei dieser Temperatur kann von einer sicheren Durchführbarkeit der anderen, für einen Vergleich der unterschiedlicher Alkylierungsmittel herangezogenen Reaktionen ausgegangen werden (siehe Kapitel 4.3 und Kapitel 4.4)). Die Dosiergeschwindigkeit sollte in beiden Versuchen vergleichbar sein und zu Versuchsbedingungen führen, die mit dem RC1 sicher beherrscht werden können. In der Abbildung 4.2.3.5 sind zwei Versuche mit einer Starttemperatur von 25 °C gezeigt.

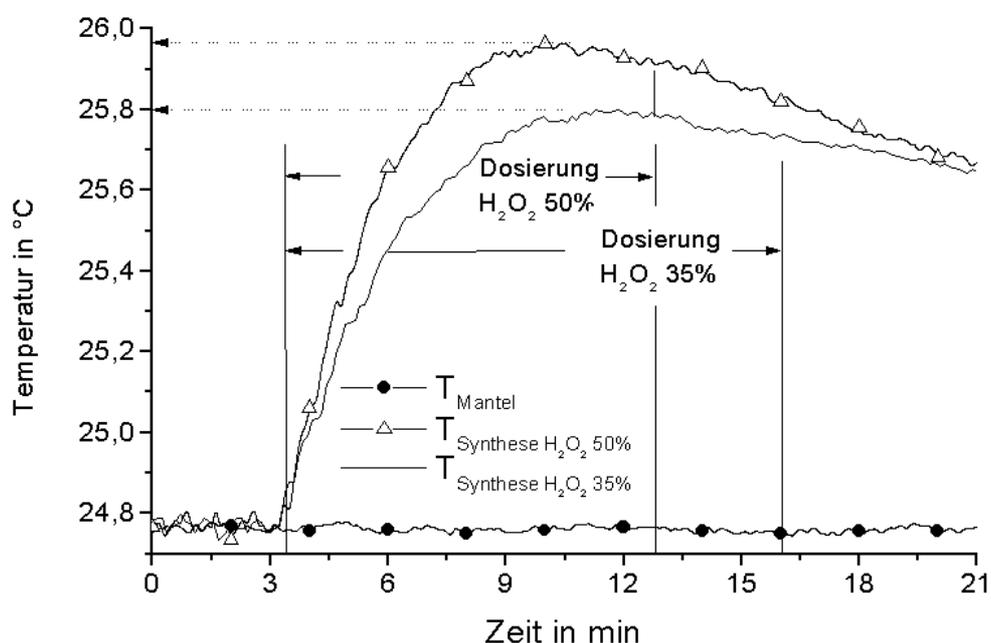


Abb. 4.2.3.5: Becherglasversuch mit einer Vorlage aus 74 g TBA/H₂SO₄ 50

H₂O₂ 35%: T_{Start} 24,7 °C; ca. 12 min (48,6 g); $T_{Synthese, max} \approx 25,80$ °C; $\Delta T = 1,1$ K

H₂O₂ 50%: T_{Start} 24,7 °C; ca. 9 min (34,0 g); $T_{Synthese, max} \approx 25,98$ °C; $\Delta T = 1,3$ K

Die Dosierung von 50%igem H₂O₂ führt zu einem deutlich früheren Temperaturmaximum. In der Nachreaktionsphase sinkt die Temperatur der Reaktionsmasse schneller als bei der Umsetzung von TBA/H₂SO₄ 50 mit 35%igem H₂O₂, was auf eine kürzere Nachreaktionsphase und damit höhere Reaktionsgeschwindigkeit hindeutet. Ein Vergleich mit den von Steinbach simulierten Temperaturverläufen läßt im Fall der Dosierung von 50%igem H₂O₂ eine signifikante Akkumulation in der ersten Hälfte der Dosierphase erwarten. Diese wird jedoch deutlich geringer ausfallen als für die Versuche CaroRef35 + TBA und TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 35%.

Die Dosierung von H₂O₂ (35%) führt ähnlich wie schon für CaroRef35 vorgestellt, zu einer maximalen Synthesetemperatur im letzten Drittel der Dosierphase. Auch bei der Dosierung von 35%igem H₂O₂ ist somit von einer, im Vergleich mit den bisher gezeigten Versuchen recht hohen Akkumulation, und damit relativ langen Nachreaktionsphase auszugehen.

Mit der in Kapitel 3.3 vorgestellten Abschätzung ergibt sich eine Bruttoreaktionsleistung von etwa 6,1 Watt bei der Dosierung des 35%igen H₂O₂ bzw. 7,2 Watt, wenn 50%iges H₂O₂

dosiert wird. Kritische Zustände treten während des Versuches nicht auf. Die resultierende Reaktionswärme ist als sehr gering einzuschätzen.

Beiden hier vorgestellten Reaktionen sind am Ende der Dosierphase die gleichen Stoffmengen an TBA (0,5 mol), H_2O_2 (0,5 mol $_{100\%}$) und H_2SO_4 (0,264 mol $_{100\%}$) zugeführt worden. Der durch die Dosierung eingebrachte Anteil an Wasser unterscheidet sich um 14,6 g.

Die Erfahrung mit diesem Stoffsystem zeigte, daß bei einer Dosierung von 50%igem H_2O_2 eine Verdopplung des Dosierstromes fast zur Verdopplung der Temperaturdifferenz führt, was ein Indiz für eine verhältnismäßig geringe Akkumulation bewertet wird. Auch bei einer Verdopplung des Dosierstromes ist die entstehende Reaktionsleistung noch sicher abführbar.

Quenchen (hier: Abstoppen der Reaktion mit Wasser)

Neben der Festlegung der Versuchsparameter für Versuche im RC1 wurden auch Versuche zum Abstoppen der Reaktion durchgeführt. Der Abbruch bzw. eine starke Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion kann z.B. durch Verdünnung mit einem Lösemittel erfolgen. Zusätzlich kann der Effekt einer direkten Kühlung beim Verdünnen ausgenutzt werden, wenn die Lösemitteltemperatur wesentlich kleiner ist als die Reaktionstemperatur. Dieses Vorgehen (Verdünnen + Abkühlen) wird als "Quenchen" der Reaktionsmasse bezeichnet.

Idealer Weise sollte das Lösemittel möglichst keine Wechselwirkungen mit den Edukten oder Produkten in der Reaktionsmasse aufweisen. In Reaktionssystemen, bei denen das Reaktionsprodukt eine zweite Phase bildet, ist es sinnvoll, selektiv die reaktive Phase zu verdünnen.

Es zeigte sich, daß die Verdünnung der untersuchten Alkylierungsreaktionen zum TBHP/DTBP mit Wasser ein wirkungsvoller Eingriff (siehe auch Kapitel 4.4.3) ist. Wasser verdünnt selektiv die wässrige Reaktionsphase und setzt sowohl Edukt- als auch Katalysatorkonzentration herab. In der organischen Produktphase ist Wasser praktisch nicht löslich.

Beim Mischen von Wasser und reaktiver Phase treten jedoch Wechselwirkungen in Form eines exothermen Mischungseffektes auf. Es ist bekannt, daß beim Mischen von Wasser und H_2SO_4 ein starker exothermer Mischungseffekt zu beachten ist. Beim Mischen von TBHP (Mischungslücke), TBA oder H_2O_2 mit Wasser treten dagegen vergleichsweise geringe Mischungseffekte auf. Aus diesem Grund wurde mit der jeweiligen Vorlage für einen Reaktionsweg der Mischungsversuche durchgeführt. Die Vorlagen weisen die höchsten H_2SO_4 -Konzentrationen auf. Dazu wurden ca. 100 ml Vorlage im Becherglas mit etwa 50 ml Wasser vermischt. Die auf Manteltemperatur des Becherglases temperierten 50 ml Wasser wurden innerhalb von 30 Sekunden kontinuierlich zugegeben. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.2.3.5 dargestellt.

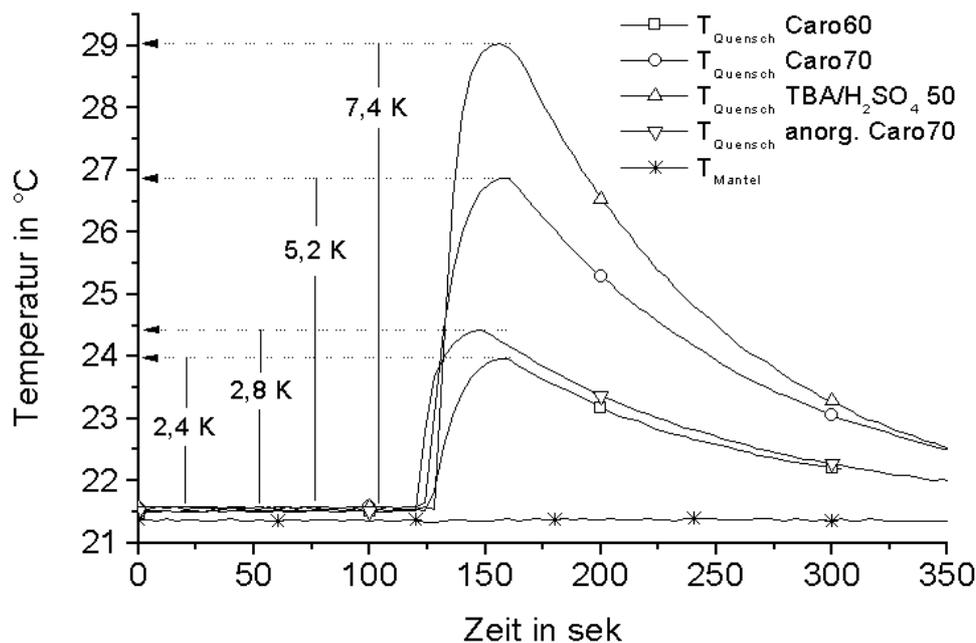


Abb. 4.2.3.6: Ergebnisse der Mischungsversuche; verwendet wurden die Vorlagen bzw. die anorganische Phase eines ausreagierten Versuches Caro70 + TBA ($\lambda=0.5$).

Die Mischungswärmen der Vorlagen verringern sich erwartungsgemäß mit sinkendem H_2SO_4 -Anteil in der Mischung (TBA/ H_2SO_4 50 (36%), Caro70 (20%) Caro60 (10%). Nimmt man einmal an, daß der gesamte Wasseranteil in den Mischungen von der H_2SO_4 absorbiert wird und läßt man den H_2O_2 - bzw. TBA-Anteil unberücksichtigt, so lassen sich relative H_2SO_4 -konzentrationen für die Mischungen angeben. Mit fallender relativer H_2SO_4 -Konzentrationen sinkt auch der exotherme Mischungseffekt. Verwendet man die tatsächlichen Anteile der H_2SO_4 in den Mischungen, ist dieser Zusammenhang nicht deutlich. In der Tabelle 4.2.3.3 sind die Daten aufgelistet.

	H_2O_2	H_2O	H_2SO_4	TBA	$\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{SO}_4$	H_2SO_4 relativ	$\Delta T_{\text{Quensch}}$
Caro60	50%	40%	10%	/	40 : 10	20%	2,4 K
Caro70	50%	30%	20%	/	30 : 20	40%	5,2 K
TBA/H2SO	/	16%	36%	48	16 : 36	70%	7,4 K
anorg. Caro70	29%	50%	21%	/	21 : 50	28%	2,8 K

Tab. 4.2.3.3: Ergebnisse der Mischungsversuche von Wasser mit verschiedenen Eduktmischungen.

Während der Dosierung bzw. Synthesereaktion wird u.a. auch die H_2SO_4 -Konzentration durch das sich bildende Wasser und die gebildeten Produkte herabgesetzt. Die hier vermessene anorganische Phase tritt in der realen Reaktion nicht isoliert auf, sondern ist nur der Teil der Reaktionsmasse, in dem die Mischungswärme hauptsächlich entsteht. Bei Mischversuchen mit der 2-phasigen, ausreagierten Reaktionsmasse Caro70 + TBA (hier $\lambda_{\text{TBA}} = 0,5$) werden deutlich geringere exotherme Mischungseffekte beobachtet.

Der exotherme Mischungseffekt kann kompensiert oder vermindert werden. Dazu muß das zum Quenchen eingesetzte Lösemittel durch direkte Kühlung der Reaktionsmasse dem Temperaturanstieg entgegenwirken.

Überschlägt man für den exothermen Mischungseffekt bei Caro70 die notwendige Temperierung des Lösemittels unter Verwendung der schon bisher gemachten Abschätzungen¹, so erhält man folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned} L_{\text{exo}} &= L(\Delta T_{\text{Quensch}}) + L_{\text{Dos max}}(\text{H}_2\text{O } 21,6 \text{ }^\circ\text{C}) \\ &= 28,5 \text{ W} + 1,67 \cdot 10^{-4} \text{ kg/sek} \cdot 4186 \text{ J/kgK} \cdot 5,2 \text{ K} \\ &= 28,5 \text{ W} + 36,3 \text{ W} = 65 \text{ W} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{Quensch neu}} &= 65 \text{ W} / (1,67 \cdot 10^{-3} \text{ kg/sek} \cdot 4186 \text{ J/kgK}) \\ &= 9,3 \text{ K} \end{aligned}$$

$$T_{\text{Dos neu}} = 12,3 \text{ }^\circ\text{C}$$

Dosiert man Wasser mit 100 g/min und etwa 12 °C in die ca. 21 °C warme Vorlage, so sollte die Temperatur während der Dosierung nicht wesentlich über 21 °C ansteigen.

¹auch hier wird der Speicherterm ($Q_{\text{Speich}} = m_R \cdot c_{pR} \cdot dT/dt$) nicht berücksichtigt.

Zusammenfassung

Die hier dargestellten Ergebnisse repräsentieren nur eine Auswahl an durchgeführten Untersuchungen zum Quenchen. Die vorgestellten Versuchsbedingungen sind mit dem RC1/AP01 und einem ausreichend dimensionierten Kryostaten realisierbar. Bei den geplanten isothermen Untersuchungen ist ein Schwingen der Temperatur der Reaktionsmasse und damit ein instabiler Prozeß ausgeschlossen. In der Tabelle 4.2.3.4 sind die hier vorgestellten Becherglasversuche mit den Ergebnissen zusammengefaßt.

	λ	m_{Dos} in g/min	T_{Start} in °C	$L_{\text{R Brutto}}$ in W
Caro60 + TBA	1	ca. 6,2 – 8,2	44 / 50	19 - 26
Caro70 + TBA	1	ca. 4,7 – 8,2	20 / 25 /40	36 - 47
CaroRef35 + TBA	1	ca. 3,9	25	6,6
TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 35%	1	ca. 4,1	25	6,1
TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 50%	1	ca. 3,8	25	7,2

Tab. 4.2.3.4: Vorgestellte Ergebnisse der Becherglasversuche im Überblick.

Anhand der gezeigten Versuche und der Erfahrung mit diesem Stoffsystem wurden folgende Versuchsparameter für die kalorimetrischen Untersuchungen im RC1 festgelegt:

	m_{Dos} in g/min	$T_{\text{iso Synthese}}$ in °C
Caro60 + TBA	≤ 7,5	≤ 50
Caro70 + TBA	≤ 7,5	≤ 30
CaroRef35 + TBA	≤ 6,0	25
TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 35%	≤ 8,0	25
TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 50%	≤ 8,0	25

Tab. 4.2.3.5: Begrenzung der Versuchsparameter für die RC1-Versuche.

Diese Grenzen stellen nicht eine Obergrenze der einstellbaren Parameter dar, sondern nur die in den Becherglasversuchen abgesicherten Reaktionsbedingungen. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die Reaktionen auch mit anderen Parameterkombinationen sicher

beherrschbar sind und im Fall der Umsetzungen von CaroRef35 und TBA sowie TBA/H₂SO₄ 50 mit H₂O₂ 50% mit anderen Verfahrensparametern weniger Edukte akkumuliert werden.

Durch Verdünnung mit Wasser läßt sich die Reaktion gut abbrechen. Zu beachten sind exotherme Mischungseffekte. Die Mischungswärme ist abhängig von dem H₂SO₄-Anteil in der Mischung und sinkt mit dem Anteil an dosiertem Edukt.

Am Ende der Ausführungen zu den Becherglasversuchen ist festzuhalten, daß die Handhabungstemperatur bzw. die für die Versuche mit Mischungen aus Caro70 und TBA zugelassene Temperatur von 45 °C möglicher Weise zu groß gewählt ist. Als neue Grenze werden daher 40 °C eingehalten.

4.2.4 Kalorimetrische Ergebnisse

Ziel der kalorimetrischen Untersuchungen zur Synthese von tert.-Butylhydroperoxid (TBHP) war die Bestimmung von Reaktionsleistungen als Funktion der Zeit, von Reaktionswärmern und thermischen Umsätzen zu verschiedenen Versuchsbedingungen.

Der Vergleich von ermittelten Reaktionsleistungen und realisierbaren Kühlleistungen wird für die Bewertung der Wärmeabfuhr im Normalbetrieb herangezogen. Eine sichere Durchführbarkeit der Synthesereaktion im Normalbetrieb ist gewährleistet, wenn die Reaktionsleistung L_R kleiner ist als die verfügbare Kühlleistung $L_{\text{Kühlung}}$ bzw. nach dem "Zünden" einer isoperibol betriebenen Umsetzung die Kühlung noch Reserven besitzt (siehe hierzu Kapitel 3.4).

$$L_R < L_{\text{Kühlung}} \quad \text{Gl. 4.2.4.1}$$

Für Aussagen zum "gestörten Betrieb" können Reaktionswärmern der Nachreaktionsphasen verwendet werden. Aus diesen Reaktionswärmern, die aus der Abreaktion von akkumuliertem chemischen Potential resultieren, lassen sich adiabate Temperaturerhöhungen für die Nachreaktionsphase bestimmen. Die Summe aus adiabater Temperaturerhöhung multipliziert mit der Akkumulation und der Synthesetemperatur entspricht der maximalen Temperatur der Synthesereaktion (MTSR).

$$\text{MTSR} = \Delta T_{\text{ad}} Y + T_{\text{Synthese}} \quad \text{Gl. 4.2.4.2}$$

Bei einem semi-batch Prozeß ist die MTSR am Ende der Dosierung am Größten. Mit der MTSR kann der gestörte Betrieb der Synthesereaktion hinsichtlich seiner Kritikalität bewertet werden (Kritikalität nach Stössel [Stössel, 1993], siehe hierzu auch Kapitel 5.1).

Die Reaktionsleistung und die in den Reaktionsphasen "Dosierung" und "Nachreaktion" frei werdenden Teilwärmern sind temperaturabhängig. Der Einfluß verschiedener Reaktionsparameter und Reaktionswege wurde in mehreren Testreihen untersucht. In der Tabelle 4.2.4.1 sind die verschiedenen Testreihen dargestellt. Die detaillierten Versuchsparameter werden in den Tabellen 4.2.4.2, 4.2.4.3, 4.2.4.10 und 4.2.4.12 angegeben.

	Vorlage	Dosierung	Einsatzverhältnis	Temperatur
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{TBA}$	Caro60	TBA	$\lambda = 0,25/0,5/0,75$	40 – 50°C
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{TBA}$	Caro70	TBA	$\lambda = 0,25/0,5/0,75$	20 – 30°C
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{TBA}$	CaroRef35	TBA	$\lambda = 1$	25 °C
$\text{TBA}/\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 35\%}$	TBA/ H_2SO_4 50	H_2O_2 35%	$\lambda = 1$	25 °C
$\text{TBA}/\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}$	TBA/ H_2SO_4 50	H_2O_2 50%	$\lambda = 1$	25 °C

Tab. 4.2.4.1: Übersicht zu den vorgestellten Testreihen zur TBHP-Synthese.

Vorlage von $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, Dosierung von TBA

Intensive Untersuchungen der TBHP-Synthese wurden zum Syntheseweg "Vorlage von H_2O_2 und H_2SO_4 ; Dosierung von TBA" durchgeführt. In zwei Testreihen wurde die Abhängigkeit der Reaktionsteilwärmern, der maximalen Reaktionsleistung und des thermischen Umsatzes von der Reaktionstemperatur und dem stöchiometrischen Einsatzverhältnis untersucht. Die Vorlagen der beiden Testreihen unterschieden sich im Schwefelsäure- bzw. Wasseranteil in der Mischung (Caro60/70, siehe auch Abbildung 4.0.1). Der H_2O_2 -Anteil in den Vorlagen

betrug 50 %. Die Dosierung von TBA erfolgte in beiden Fällen mit ca. 7,5 g/min. In der Tabelle 4.2.4.2 und 4.2.4.3 sind die Versuchsbedingungen und Bezeichnungen zusammengefaßt.

Caro60 (830 g) + TBA (λ * 904 g); dm/dt \approx 7,5 g/min			
	$\lambda = 0,25$	$\lambda = 0,5$	$\lambda = 0,75$
$T_R = 40$ °C		SBR13	
$T_R = 45$ °C	SBR04	SBR02	SBR03
$T_R = 50$ °C		SBR12	

Tab. 4.2.4.2: Versuchsparameter zur Synthese mit der Vorlage Caro 60. Die Dosiertemperatur des TBA betrug ca. 30 °C, der c_p -Wert wurde zu 2,8 kJ/kg K bestimmt.

Caro70 (830 g) + TBA (λ * 904 g); dm/dt \approx 7,5 g/min			
	$\lambda = 0,25$	$\lambda = 0,5$	$\lambda = 0,75$
$T_R = 20$ °C		SBR11	
$T_R = 25$ °C	SBR06	SBR05/SBR08	SBR07
$T_R = 30$ °C		SBR10	

Tab. 4.2.4.3: Versuchsparameter zur Synthese mit der Vorlage Caro70. Die Dosiertemperatur des TBA betrug ca. 30 °C, der c_p -Wert wurde zu 2,8 kJ/kg K bestimmt.

In den Auswertungen der isothermen RC1-Versuche sind folgende Terme und Stoffdaten berücksichtigt (siehe auch Kapitel 3.4):

$$L_R = L_{\text{Speicher}} + L_{\text{Fluß}} + L_{\text{Dos.}} \quad \text{Gl. 3.4.3}$$

Caro60:	U_0	= 144 W/m ² K
	$U_{\text{Ende}} (\lambda = 0,5)$	= 137 _(T=20°C) / 141 _(T=25°C) / 141 _(T=30°C) W/m ² K
	$U_{\text{Ende}} (T_R = 25$ °C)	= 147 _($\lambda = 0,25$) / 141 _($\lambda = 0,5$) / 127 _($\lambda = 0,75$) W/m ² K
	c_{p0}	= 3250 J/kg K
	$c_{p \text{ Ende}} (\lambda = 0,5)$	= 3103 _(T=20°C) / 3072 _(T=25°C) / 3130 _(T=30°C) J/kgK
	$c_{p \text{ Ende}} (T_R = 25$ °C)	= 3214 _($\lambda = 0,25$) / 3072 _($\lambda = 0,50$) / 3135 _($\lambda = 0,75$) J/kgK
	$T_{\text{Dos TBA}}$	= 30 °C
	$c_{p \text{ TBA}} (30$ °C)	= 2800 J/kgK
Caro70:	U_0	= 135 W/m ² K
	$U_{\text{Ende}} (\lambda = 0,5)$	= 132,5 _(T=20°C) / 132 _(T=25°C) / 132,4 _(T=30°C) W/m ² K
	$U_{\text{Ende}} (T_R = 25$ °C)	= 144 _($\lambda = 0,25$) / 132 _($\lambda = 0,5$) / 125 _($\lambda = 0,75$) W/m ² K
	c_{p0}	= 2700 J/kg K
	$c_{p \text{ Ende}} (\lambda = 0,5)$	= 2765 _(T=20°C) / 2770 _(T=25°C) / 2750 _(T=30°C)
	$c_{p \text{ Ende}} (T_R = 25$ °C)	= 2650 _($\lambda = 0,25$) / 2770 _($\lambda = 0,5$) / 2840 _($\lambda = 0,75$)
	$T_{\text{Dos TBA}}$	= 30 °C
	$c_{p \text{ TBA}} (30$ °C)	= 2800 J/kgK

Die ermittelten Werte für die Wärmeübergangskoeffizienten der Reaktionsprodukte liegen in Abhängigkeit vom dosierten Alkoholanteil im Bereich von $U = 125$ bis 144 W/m²K. Sie sind für gleiche Alkoholanteile sehr gut reproduzierbar. Ähnliches gilt für die ermittelten spezifischen Wärmekapazitäten. Diese sind ebenfalls für gleiche Alkoholanteile sehr gut reproduzierbar.

In den Abbildungen 4.2.4.1 bis 4.2.4.4 sind die ermittelten Reaktionswärmen und die Verläufe der Reaktionsleistungen dargestellt.

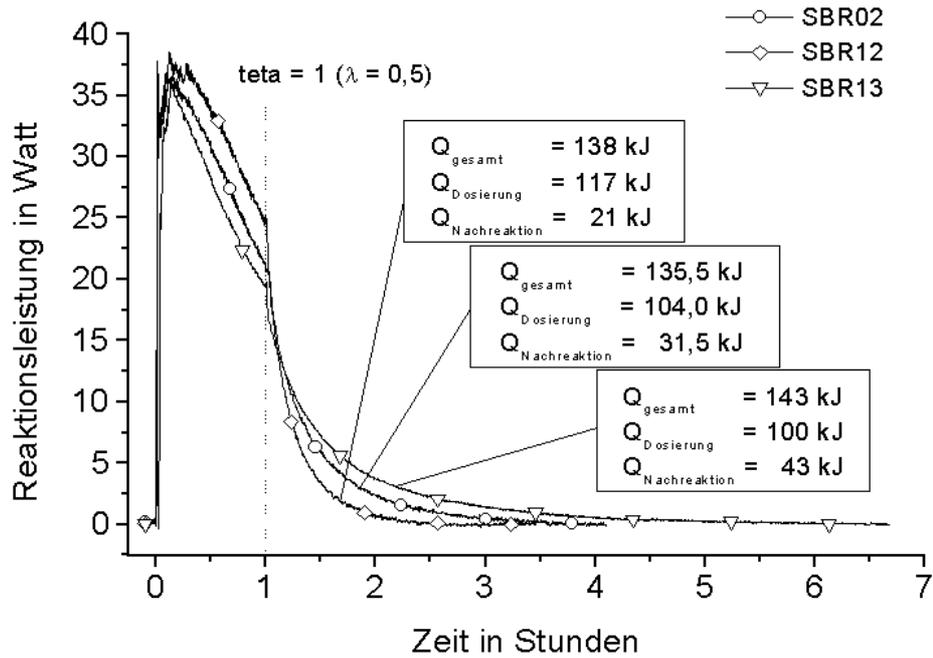


Abb. 4.2.4.1: Ermittelte Reaktionsleistungen der Versuche SBR02, SBR12, SBR13 mit $\lambda = 0,5$ und $dm/dt = 7,5 \text{ g/min}$.

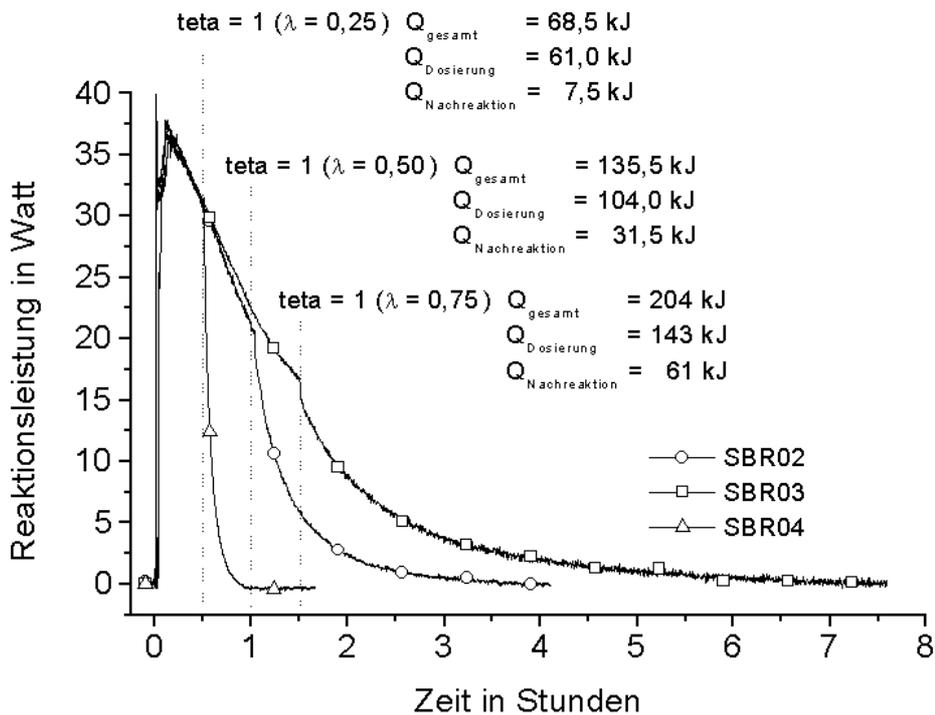


Abb. 4.2.4.2: Reaktionsleistungen der Versuche SBR02, SBR03, SBR04 mit $T_R = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ $dm/dt = 7,5 \text{ g/min}$.

Teta (Θ) ist die dimensionslose Dosierzeit und gibt die auf die Dosierzeit bezogene Zeit an. Es gilt:

$$\text{teta} = \Theta = t / \tau_D, \text{ mit } 0 \leq \tau_D \leq 1$$

Gl. 4.2.4.3

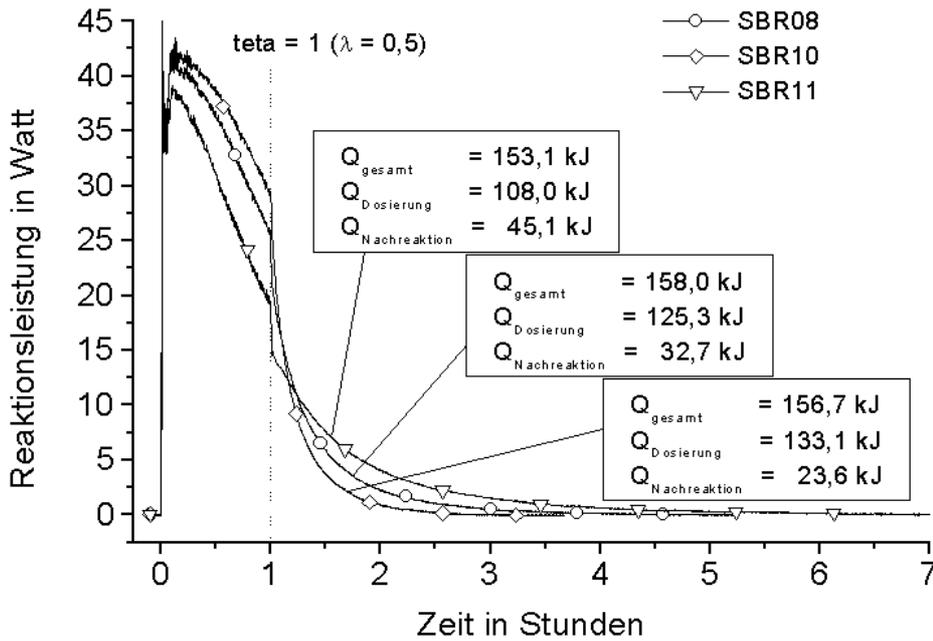


Abb. 4.2.4.3: Reaktionsleistungen der Versuche SBR08, SBR10, SBR11 mit $\lambda = 0,5$ und $dm/dt = 7,5$ g/min.

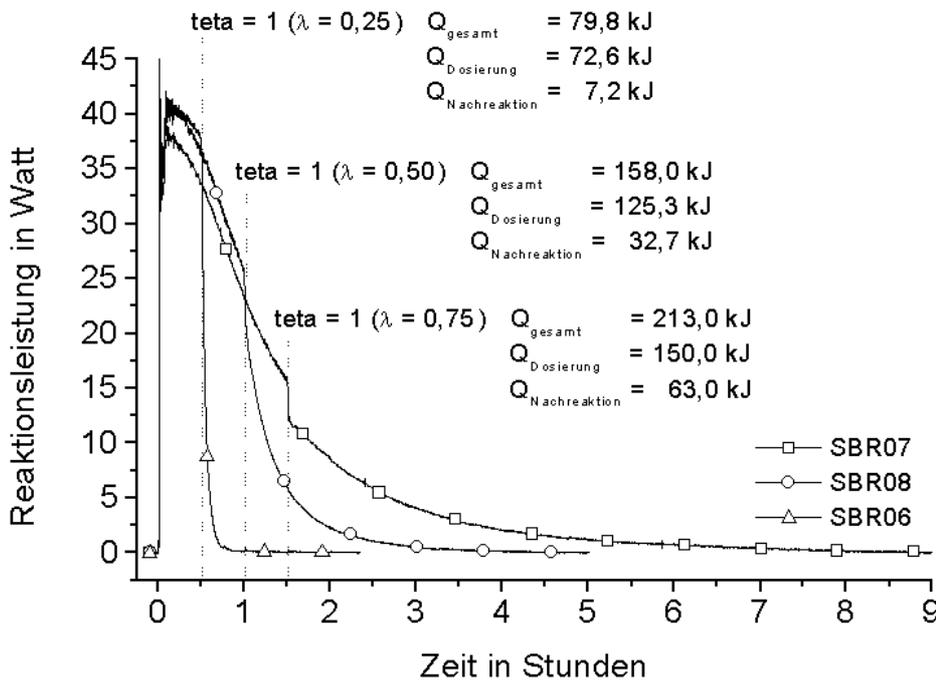


Abb. 4.2.4.4: Reaktionsleistungen der Versuche SBR06, SBR07, SBR08 mit $T_R = 25$ °C und $dm/dt = 7,5$ g/min.

Für die Bestimmung der spezifischen Reaktionswärme $q_{R \text{ gesamt}}$ ist die Bruttoreaktionswärme $Q_{R \text{ gesamt}}$ auf die dosierte bzw. Unterschußkomponente zu beziehen.

$$q_{R \text{ ges}} = Q_{R \text{ ges}} / n_{\text{Dos TBA}} \quad [\text{kJ/mol}_{\text{TBA}}] \quad \text{Gl. 4.2.4.4}$$

Die aus den Reaktionswärmern ermittelten spezifischen Reaktionswärmern sind in den Tabellen 4.2.4.4 und 4.2.4.5 gezeigt.

Caro60 (830 g) + TBA ($\lambda \cdot 904$ g); $dm/dt \approx 7,5$ g/min				
$T_{\text{Proze\ss}}$		$\lambda = 0,25$ (3,0450 mol _{TBA})	$\lambda = 0,50$ (6,1081 mol _{TBA})	$\lambda = 0,75$ (9,1622 mol _{TBA})
40°C	$q_{R \text{ ges}}$ in kJ/mol _{TBA}		22,6	
45°C	$q_{R \text{ ges}}$ in kJ/mol _{TBA}	22,3	21,2	22,3
50°C	$q_{R \text{ ges}}$ in kJ/mol _{TBA}		23,5	

Tab. 4.2.4.4: Spezifische Reaktionswärmern für verschiedene Versuchsbedingungen. Variiert wurden die Synthesetemperatur und das Einsatzverhältnis λ .

Caro70 (830 g) + TBA ($\lambda \cdot 904$ g); $dm/dt \approx 7,5$ g/min				
$T_{\text{Proze\ss}}$		$\lambda = 0,25$ (3,0450 mol _{TBA})	$\lambda = 0,50$ (6,1081 mol _{TBA})	$\lambda = 0,75$ (9,1622 mol _{TBA})
20°C	$q_{R \text{ ges}}$ in kJ/mol _{TBA}		25,05	
25°C	$q_{R \text{ ges}}$ in kJ/mol _{TBA}	26,2	25,85	23,3
30°C	$q_{R \text{ ges}}$ in kJ/mol _{TBA}		25,65	

Tab. 4.2.4.5: Spezifische Reaktionswärmern für verschiedene Versuchsbedingungen. Variiert wurden die Synthesetemperatur und das Einsatzverhältnis λ .

Mit der Vorlage Caro60 wird als durchschnittliche spezifische Reaktionswärme ca. 22,4 kJ/mol_{TBA} bestimmt. Die Abweichungen innerhalb der Testreihe beträgt ± 5 %. Es kann keine Abhängigkeit der spezifischen Reaktionswärmern vom stöchiometrischen Einsatzverhältnis λ festgestellt werden.

Die Auswertung der Versuche zur Vorlage Caro70 ergab eine mittlere spezifische Reaktionswärme von 25,2 kJ/mol_{TBA}. Berücksichtigt man den Versuch SBR07 ($\lambda = 0,75$) nicht, so ermittelt man als Durchschnitt 25,7 kJ/mol_{TBA}. Die Ursache des deutlichen Unterschiedes der Reaktionsleistung während der Dosierphase des Versuches SBR07 im Vergleich zu den Versuchen SBR06 und SBR08 (siehe Bild 4.2.4.4) ist nicht bekannt. Die Anfangskonzentrationen und Dosierströme aller Versuche sind nahezu identisch. Gleiches gilt für die zur Auswertung verwendeten Stoffdaten zum Reaktionsbeginn (c_p -Wert und U).

Aus der Gesamtreaktionswärme $Q_{R \text{ gesamt}}$ und dem zeitlichen Verlauf der Reaktionsleistung läßt sich der thermische Umsatz berechnen. Die Gleichung 4.2.4.5 gilt für die im Unterschuß vorliegende Komponente.

$$X_{\text{thermsich}} = \frac{\int_{t=0}^t L_R \cdot dt}{Q_{R \text{ gesamt}}} \quad \text{Gl. 4.2.4.5}$$

In den Abbildungen 4.2.4.5 bis 4.2.4.8 sind die Verläufe der thermischen Umsätze der Versuchsreihen Caro60 und Caro70 dargestellt.

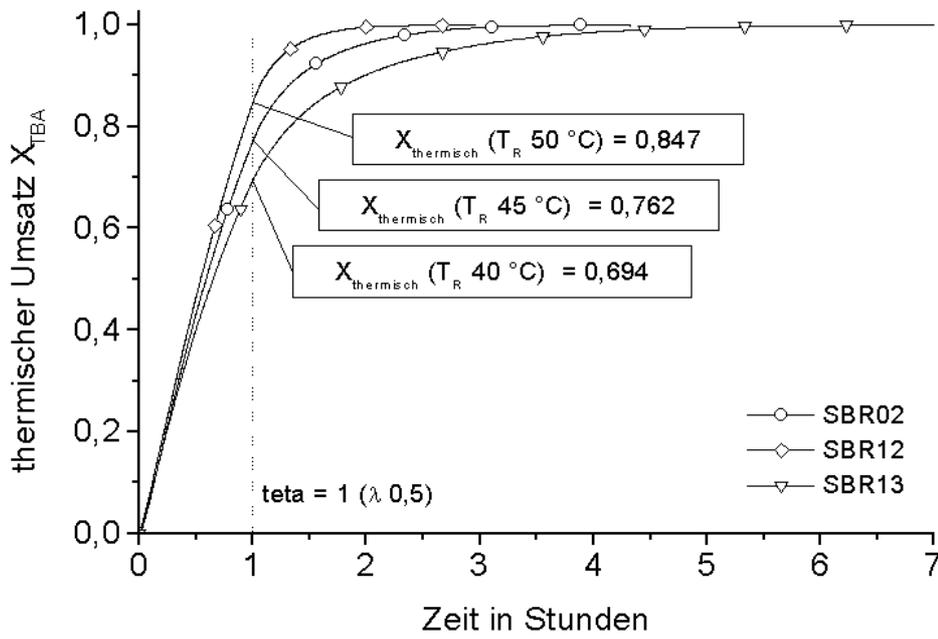


Abb. 4.2.4.5: Thermische Umsätze der Versuche SBR02 ($T_R = 45 \text{ °C}$), SBR12 ($T_R = 50 \text{ °C}$), SBR13 ($T_R = 40 \text{ °C}$) mit $\lambda = 0,5$ und $dm/dt = 7,5 \text{ g/min}$.

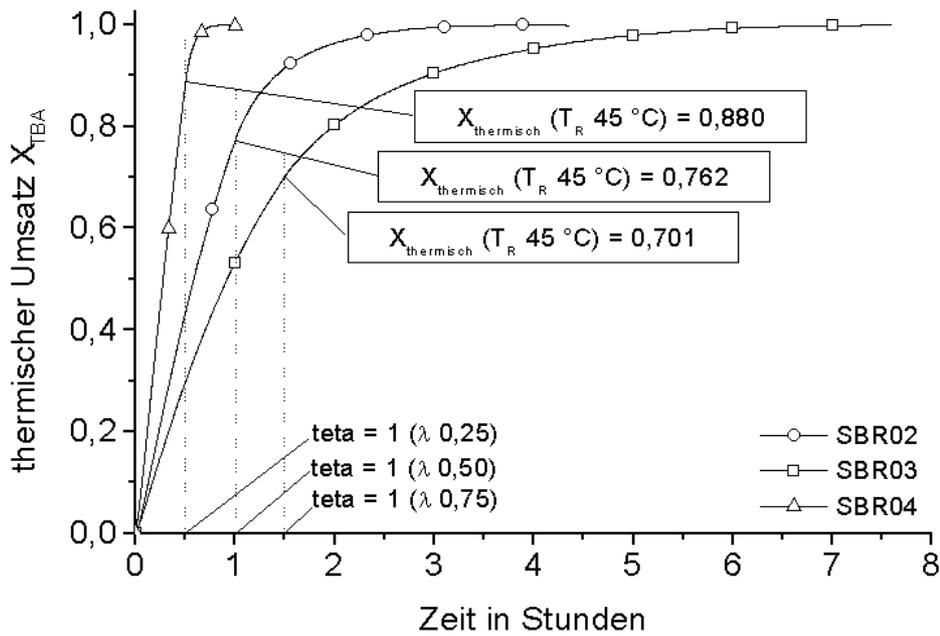


Abb. 4.2.4.6: Thermische Umsätze der Versuche SBR02, SBR03, SBR04 mit $T_R = 45 \text{ °C}$ und $dm/dt = 7,5 \text{ g/min}$.

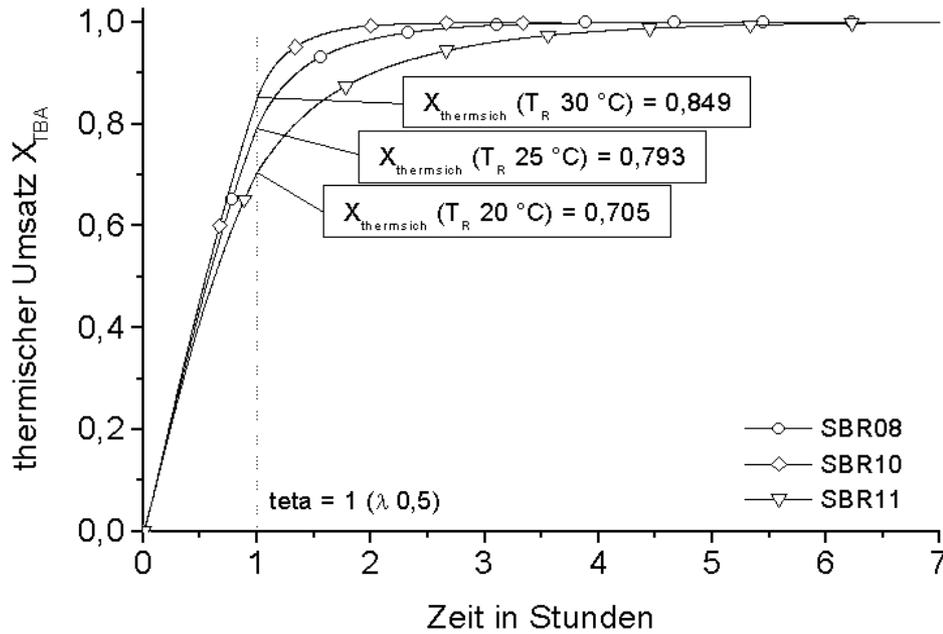


Abb. 4.2.4.7: Thermische Umsätze der Versuche SBR08 ($T_R = 25\text{ °C}$), SBR10 ($T_R = 30\text{ °C}$), SBR11 ($T_R = 20\text{ °C}$) mit $\lambda = 0,5$ und $dm/dt = 7,5\text{ g/min}$.

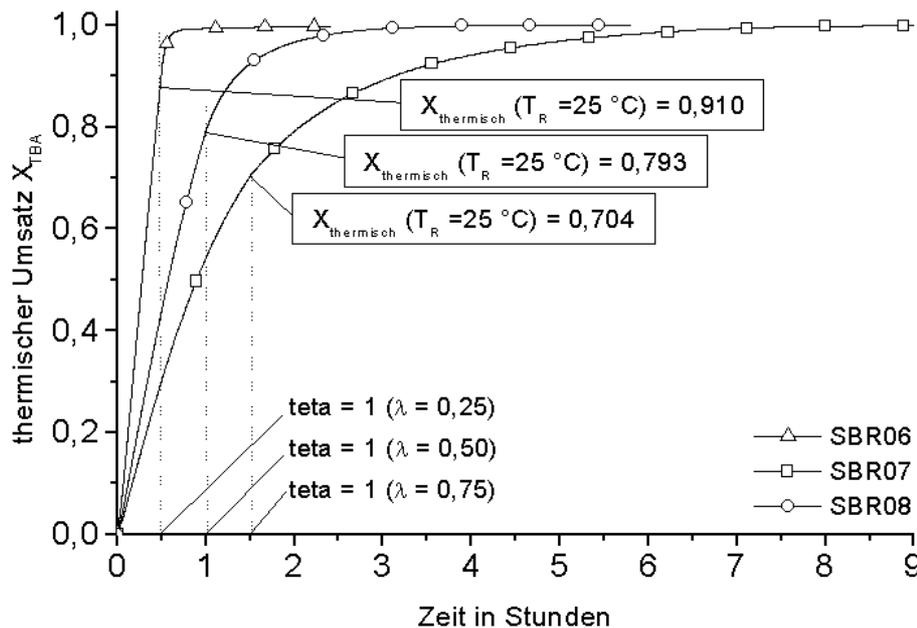


Abb. 4.2.4.8: Thermische Umsätze der Versuche SBR06, SBR07, SBR08 mit $T_R = 25\text{ °C}$ und $dm/dt = 7,5\text{ g/min}$.

Thermische Umsätze können u.U. für kinetische Auswertungen herangezogen werden (siehe dazu Kapitel 3.7 und 4.2.8). Es ist jedoch eine Umrechnung des thermischen Endumsatzes auf den analytischen ermittelten Umsatz der Reaktion notwendig. Eine Validierung der Ergebnisse mittels analytisch bestimmten Endumsatzdaten konnte nicht vorgenommen werden (siehe Kapitel 4.2.5). Allerdings kann aufgrund der analytischen Ergebnisse und der hier gezeigten vergleichbaren spezifischen Reaktionswärmern in Versuchen mit unterschiedlichen Temperaturen und stöchiometrischen Einsatzverhältnissen von einem vollständigen Umsatz des dosierten TBA ausgegangen werden.

Für die Auslegung der Kühlung von Reaktionsgefäßen bzw. die Beurteilung der Durchführbarkeit einer Reaktion (Gleichung 4.2.4.1) ist die Kenntnis der abzuführenden Reaktionsleis-

tung L_R von Bedeutung. Diese wird zur besseren Vergleichbarkeit auf die Reaktionsmasse bezogen.

$$l_R = L_R / m_R \quad [\text{W/kg}] \quad \text{Gl. 4.2.4.6}$$

Die maximale Reaktionsleistung für die Reaktion Caro60 + TBA wird nach etwa 7 min bzw. für Caro70 nach 6 min beobachtet. Bei einem Dosierstrom von etwa 7,5 g/min wurden 53 g bzw. 45 g TBA dosiert.

Die Abhängigkeit der maximalen spezifischen Reaktionsleistung von der Synthesetemperatur ist in den Tabellen 4.2.4.6 und 4.2.4.7 dargestellt. Leistungsspitzen, die durch die Einschwingung der Temperaturregelung in der Anfangsphase der Dosierung auftreten, bleiben unberücksichtigt.

Caro60 (830 g) + TBA (λ * 904 g); dm/dt \approx 7,5 g/min				
T_{Prozeß}		$\lambda = 0,25$	$\lambda = 0,50$	$\lambda = 0,75$
40°C	$l_{R \max}$ in W/kg		41,5	
45°C	$l_{R \max}$ in W/kg	43,0	42,2	42
50°C	$l_{R \max}$ in W/kg		44,3	

Tab. 4.2.4.6: Maximale spezifische Reaktionsleistungen der Versuche für verschiedene Versuchsbedingungen. Variiert wurden die Synthesetemperatur und das stöchiometrische Einsatzverhältnis. ($m_{R \text{ aktuell}} = m_R (L_{R \max}) \approx 880 \text{ g}$)

Im Durchschnitt bestimmt man die maximale, spezifische Reaktionsleistung bei Vorlage von Caro60 und einer Reaktionstemperatur von 45 °C zu 42,4 W/kg.

Caro70 (830 g) + TBA (λ * 904 g); dm/dt \approx 7,5 g/min				
T_{Prozeß}		$\lambda = 0,25$	$\lambda = 0,50$	$\lambda = 0,75$
20°C	$l_{R \max}$ in W/kg		45,0	
25°C	$l_{R \max}$ in W/kg	46,5	48,1	44,6
30°C	$l_{R \max}$ in W/kg		49,7	

Tab. 4.2.4.7: Maximale spezifische Reaktionsleistungen der Versuche für verschiedene Versuchsbedingungen. Variiert wurden die Synthesetemperatur und das stöchiometrische Einsatzverhältnis. Fett hervorgehoben: l_R SBR07. ($m_{R \text{ aktuell}} = m_R (L_{R \max}) \approx 875 \text{ g}$)

Auf die im Vergleich zu den anderen Versuchen der Versuchsreihe Caro70 geringe Reaktionsleistung des Versuches SBR07 ($T_R = 25 \text{ °C}$, $\lambda = 0,75$) wurde im Abschnitt zu den Reaktionswärmern eingegangen. Ohne Berücksichtigung des Versuches SBR07 errechnet man als Durchschnitt der maximalen Reaktionsleistungen zu einer Synthesetemperatur von 25 °C etwa 47,3 Watt (sonst ca. 46,4).

Die Wärmetönung während der Nachreaktionsphase ist für die sicherheitstechnische Betrachtung möglicher Störungen von entscheidender Bedeutung. In den Abbildungen 4.2.4.1 bis 4.2.4.4 sind die Reaktionswärmern der Nachreaktionsphasen $Q_{R \text{ nach}}$ angegeben. Daraus berechnen sich die in der Tabelle 4.2.4.8 und 4.2.4.9 aufgelisteten adiabaten Temperaturerhö-

hungen zur Nachreaktionsphase. Diese adiabaten Temperaturerhöhungen gelten für die vollständige Durchmischung von organischer und anorganischer Reaktionsphase.

Caro60 (830 g) + TBA ($\lambda * 904$ g); dm/dt \approx 7,5 g/min				
T_{Prozeß}		$\lambda = 0,25$	$\lambda = 0,50$	$\lambda = 0,75$
40°C	$\Delta T_{\text{ad Nachreaktion}}$ in K		11,8	
45°C	$\Delta T_{\text{ad Nachreaktion}}$ in K	2,1	8,8	12,9
50°C	$\Delta T_{\text{ad Nachreaktion}}$ in K		5,6	

Tab. 4.2.4.8: Adiabate Temperaturerhöhungen zur Versuchsreihe Caro60 + TBA. Vollständiger Umsatz an TBA wird vorausgesetzt (siehe Kapitel 4.2.5).

Caro70 (830 g) + TBA ($\lambda * 904$ g); dm/dt \approx 7,5 g/min				
T_{Prozeß}		$\lambda = 0,25$	$\lambda = 0,50$	$\lambda = 0,75$
20°C	$\Delta T_{\text{ad Nachreaktion}}$ in K		13,8	
25°C	$\Delta T_{\text{ad Nachreaktion}}$ in K	2,8	9,8	15,6
30°C	$\Delta T_{\text{ad Nachreaktion}}$ in K		6,9	

Tab. 4.2.4.9: Adiabate Temperaturerhöhungen zur Versuchsreihe Caro70 + TBA. Vollständiger Umsatz an TBA wird vorausgesetzt (siehe Kapitel 4.2.5).

Deutlich ist die Zunahme der für die Nachreaktionsphase errechneten adiabaten Temperaturerhöhung mit der dosierten TBA-Masse zu erkennen. Ursache ist die zunehmende Akkumulation von TBA mit der Annäherung an das stöchiometrische Einsatzverhältnis von $\lambda = 0,75$. Auch die Abnahme von ΔT_{ad} der Nachreaktion mit steigender Reaktionstemperatur bei gleicher Dosiermenge an TBA ist plausibel. Höhere Reaktionstemperaturen führen zu größeren Reaktionsgeschwindigkeiten und damit zu geringeren chemischen Akkumulationen.

Die für die Vorlage von Caro70 ermittelten adiabaten Temperaturerhöhungen sind geringfügig höher als bei der Vorlage von Caro60. Auf Grund der generell größeren spezifischen Reaktionswärmen der Versuche mit der Vorlage Caro70 ist das zu erwarten.

Aus den adiabaten Temperaturerhöhungen der Nachreaktion und den Prozeßtemperaturen lassen sich die nach Abbruch der Dosierung maximal erreichbaren Temperaturen (MTSR, Gl. 4.2.4.2) errechnen.

$$\text{MTSR (Q}_{\text{R Nachreaktion}}) = \Delta T_{\text{ad Nachreaktion}} + T_{\text{Prozeß}} \quad \text{Gl. 4.2.4.7}$$

Zur Bewertung der Störung ist ein Vergleich von MTSR und T_{exo} gefordert [TRAS 410, 2001]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Handhabungstemperatur bestimmt, die nicht mit T_{exo} gleichzusetzen ist, hier aber zum Vergleich herangezogen wird. Die hier verwendeten Handhabungstemperaturen wurden jeweils für die thermisch empfindlichsten Mischungsverhältnisse der Versuchsreihen bestimmt (5 % TBA-Anteil, siehe Kapitel 4.2.1). Für die Versuchsreihe Caro60 wurden 55 °C als Handhabungstemperatur bestimmt. Beim Umgang mit Caro70 und TBA sollten 45 °C bzw. 40 °C nicht überschritten werden.

In den Abbildungen 4.2.4.9 und 4.2.4.10 ist die MTSR als Funktion des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses und der Synthesetemperatur in Relation zur Handhabungstemperatur aufgetragen.

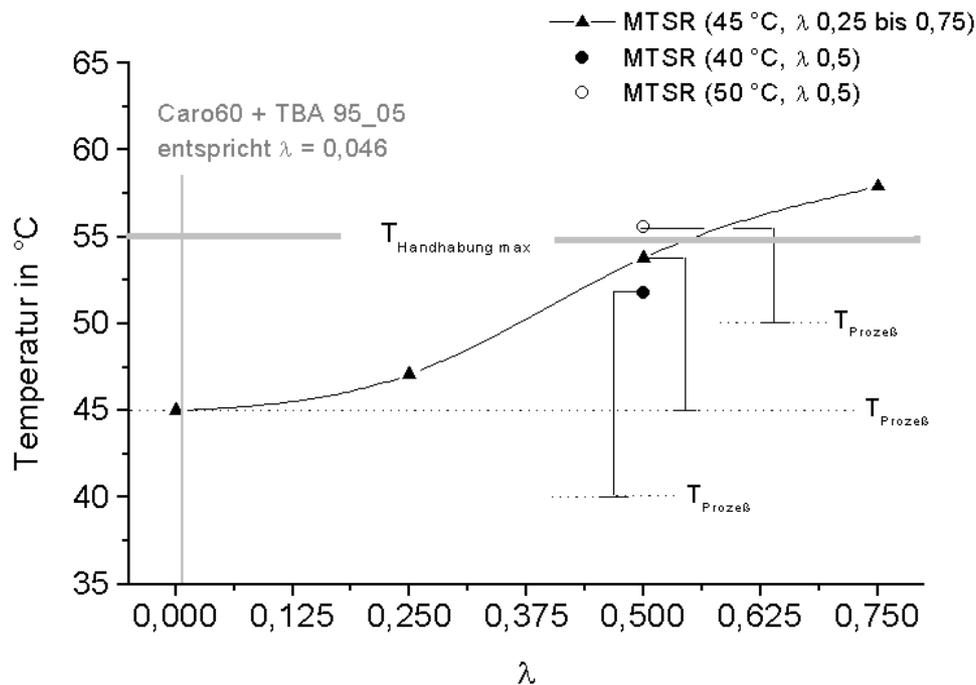


Abb. 4.2.4.9: MTSR der Versuchsreihen Caro60 in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Einsatzverhältnis λ .

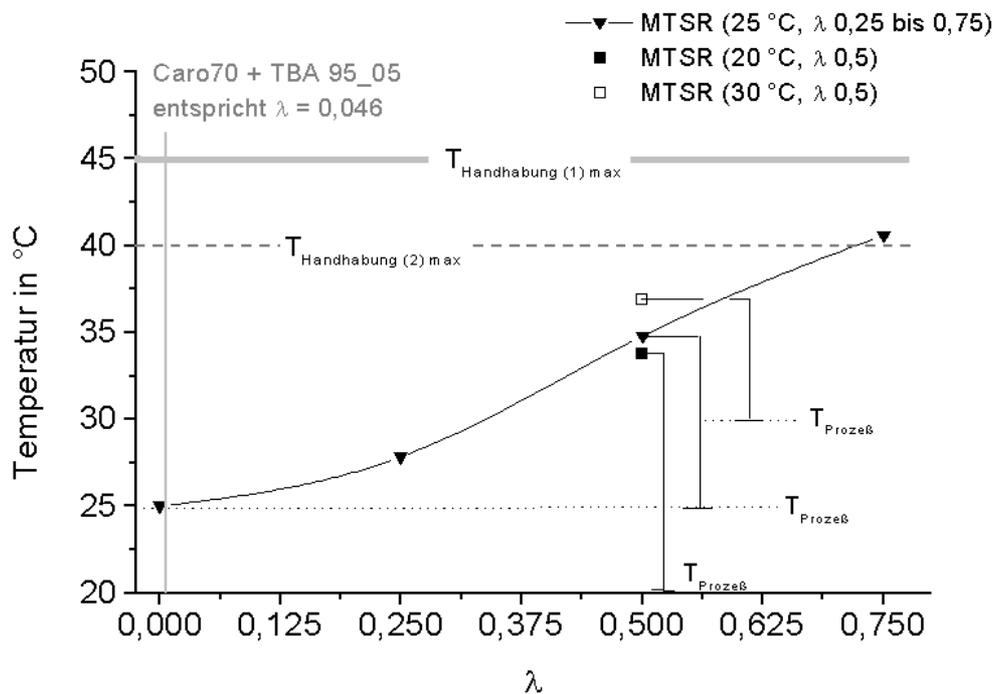


Abb. 4.2.4.10: MTSR der Versuchsreihen Caro70 in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Einsatzverhältnis λ .

In der Versuchsreihe Caro60 erreicht die MTSR ab einem stöchiometrischen Einsatzverhältnis von $\lambda = 0,6$ bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C die festgelegte Handhabungstemperatur. Bei einem stöchiometrischen Einsatz $\lambda = 1$ wird die festgelegte Handhabungstemperatur stark überschritten.

Die MTSR der Versuchsreihe Caro70 erreicht die im Ergebnis der Becherglasversuche empfohlene maximale Handhabungstemperatur von 40 °C (siehe Kapitel 4.2.3). Für das stöchiometrische Einsatzverhältnis $\lambda = 1$ wird die in den MCPVT-Versuchen bestimmte Handhabungstemperatur von 45 °C (siehe Kapitel 4.2.1) vermutlich erreicht, wahrscheinlich jedoch nicht deutlich überschritten.

Die Festlegung der Handhabungstemperaturen beruhte auf Untersuchungen der thermisch empfindlichsten Mischungen (Caro60/70 + TBA 95_05). Im Bereich dieser Mischungen sind die MTSR beider Versuchsreihen wesentlich kleiner als die festgelegten Handhabungstemperaturen (siehe Abbildungen 4.2.4.9 und 4.2.4.10). Für stöchiometrische Einsatzverhältnisse größer als $\lambda = 0,6$ sollten weitere Untersuchungen zur Handhabungstemperatur erfolgen. Auf die Notwendigkeit eines derart iterativen Vorgehens in den Untersuchungen wurde bereits in Kapitel 2.1 hingewiesen.

Kalorimetrische Untersuchungen zum stöchiometrischen Verhältnis $\lambda = 1$ bezüglich der Gleichung 4.2.1 wurden für die Vorlagen Caro60 und Caro70 nicht durchgeführt. Die Bestimmung des Verlaufes der Reaktionsleistung zur vollen Stöchiometrie dieser Reaktion gelingt bei Verwendung des Reaktorgefäßes AP01 (2 l) in Verbindung mit einem Turbinenrührer nicht. Die Ursache ist das für eine verlässliche Temperaturmessung benötigte Mindestfüllvolumen von 0,70 Liter (ca. 830 g Caro60/70). Für ein stöchiometrisches Einsatzverhältnis von $\lambda = 1$ sind dann ca. 905 g TBA zu dosieren, was zu einem Füllvolumen von ca. 1,65 Litern führt. Eine vollständige Durchmischung während der Reaktion erfolgt jedoch nur für ein Füllvolumen bis 1,4 Liter (850 U/min, Turbinenrührer abwärts/aufwärts).

Neben den kalorimetrischen Untersuchungen zu den Vorlagen Caro60/70 mit unterschiedlichen H₂SO₄- und konstanten H₂O₂-Konzentrationen wurde auch die Reaktion von TBA mit der Vorlage CaroRef35 untersucht. Diese Reaktion, gestartet aus der wässrigen Phase, diente als Referenzreaktion zur Umsetzung von TBA/H₂SO₄ 50 mit 35%igem H₂O₂, die aus der organischen Phase gestartet wurde (siehe Kapitel 4.0, Abbildung 4.0.3). Ziel der Untersuchungen zur Umsetzung von CaroRef35 und TBA war die Ermittlung der Reaktionswärme und -leistung für einen Vergleich zum konventionellen Weg (Vorlage von TBA und H₂SO₄), wobei die Dosierzeit der Edukte für beide Reaktionswege gleich gewählt wurde. Die Versuchsbedingungen zur Umsetzung von CaroRef35 sind in der Tabelle 4.2.4.10 dargestellt, die Bedingungen zur Synthese von TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 35% sind im Abschnitt "TBA/H₂SO₄ + H₂O₂" angegeben.

CaroRef35 (880 g) + TBA (368 g) $T_{\text{Dos TBA}} = 30 \text{ °C}; dm/dt \approx 5,75 \text{ g/min}$			
	λ	T_R in °C	dn/dt (TBA) in mol/min
CaroRef35	1	25	$7,77 \cdot 10^{-2}$

Tab. 4.2.4.10: Versuchsparameter zur Synthese mit der Vorlage CaroRef35. Die Dosiertemperatur des TBA betrug ca. 30 °C, der c_p -Wert wurde zu 2,8 kJ/kg K bestimmt.

In den Auswertungen der isothermen RC1-Versuche sind folgende Stoffdaten berücksichtigt:

$$\begin{aligned} \text{CaroRef35: } U_0 &= 135 \text{ W/m}^2 \text{ K} \\ U_{\text{Ende}} (\lambda = 1) &= 134 \text{ W/m}^2 \text{ K} \\ c_{p0} &= 2650 \text{ J/kg K} \\ c_{p \text{ Ende}} (\lambda = 1) &= 2850 \text{ J/kg K} \\ c_{p \text{ TBA}} (30 \text{ }^\circ\text{C}) &= 2800 \text{ J/kg K} \end{aligned}$$

In der Abbildung 4.2.4.11 sind der ermittelte Verlauf der Reaktionsleistung sowie die Reaktionswärmern der Versuche CaroRef35 und TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 35 % dargestellt.

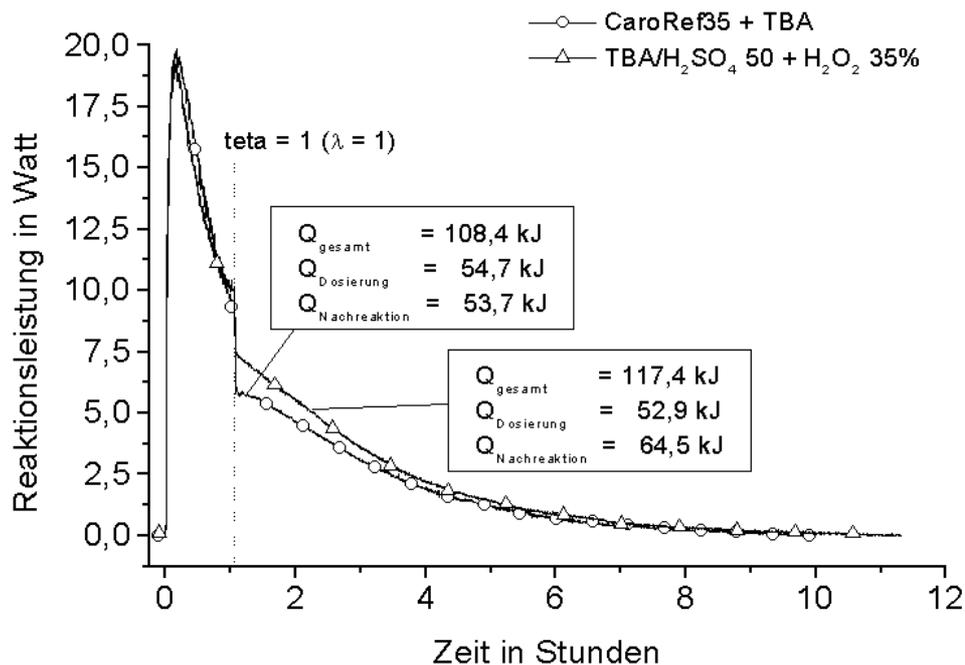


Abb. 4.2.4.11: Reaktionsleistungen der Versuche CaroRef35 und TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 35 % mit $\lambda = 1$ und $dn_{\text{Dos}}/dt = 7,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$.

Die spezifische Reaktionswärme q_R beträgt für den Reaktionsweg CaroRef35 + TBA 21,8 kJ/mol_{TBA}. Die Nachreaktionsphase beträgt etwa 10 Stunden. Am Ende der Reaktion konnten in der wässrigen Reaktionsphase etwa 3 % H₂O₂ bestimmt werden. In Verbindung mit den analytischen Ergebnissen zur organischen Reaktionsphase kann man von einem vollständigen Umsatz des TBA ausgehen (siehe Kapitel 4.2.4.5).

Der thermische Umsatz wurde nach der Gleichung 4.2.4.5 berechnet und ist in der Abbildung 4.2.4.12 dargestellt.

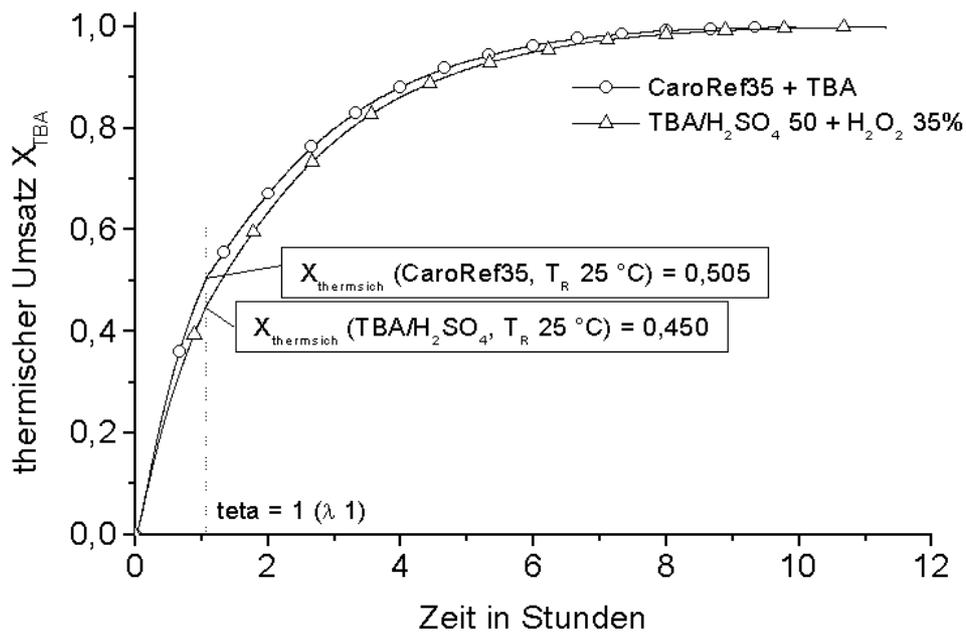


Abb. 4.2.4.12: Thermischer Umsatz der Versuche CaroRef35 + TBA und TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 35 % mit $\lambda = 1$ und $dn_{D0s}/dt = 7,77 \cdot 10^{-2}$ mol/min.

Die maximale Reaktionsleistung wird nach etwa 8 Minuten ($m_R = 0,926$ kg) erreicht. Bei der Auslegung bzw. Bewertung der Reaktorkühlung ist von einer spezifischen, maximale Reaktionsleistung von 21,3 W/kg auszugehen.

In der Nachreaktionsphase des Versuches CaroRef35 ermittelt man eine Reaktionswärme ($Q_{R, \text{Nachreaktion}}$) von 53,7 kJ. Daraus resultieren als adiabate Temperaturerhöhung 16,2 K. Als Summe aus Prozeßtemperatur und adiabater Temperaturerhöhung der Nachreaktion ergibt sich eine MTSR von 41,2 °C.

Die Handhabungstemperatur zur Vorlage CaroRef35 wurde nicht explizit bestimmt. Zum Vergleich kann die Handhabungstemperatur der thermisch empfindlichsten Mischung aus der Versuchsreihe CaroRef50 herangezogen werden (CaroRef35 enthält die gleiche Stoffmenge H₂O₂ und H₂SO₄ aber mehr Wasser. Somit ist eine höhere Onset- bzw. die Handhabungstemperatur zu erwarten). Ähnlich wie bei den Versuchen zu Caro60/70 wurde diese Handhabungstemperatur mit einem kleinen Alkoholanteil ($\lambda = 0,26$) festgelegt (vgl. auch Abbildung 4.2.4.9).

Die Handhabungstemperatur der Mischung CaroRef50 und TBA 90_10 wurde zu etwa 40 °C bestimmt. Die MTSR der Synthese CaroRef35 ist größer als die festgelegte Handhabungstemperatur. Es ist möglich, daß bei thermischen Screening-Tests zur Mischung CaroRef35 eine größere Handhabungstemperatur gefunden wird.

In der Tabelle 4.2.4.11 sind die zum Versuch CaroRef35 + TBA ermittelten Ergebnisse zusammengefaßt.

CaroRef35 + TBA		
T _{Prozeß}		$\lambda = 1$
25°C	q _R in kJ/mol	21,8
	I _{R max} in W/kg	21,3
	$\Delta T_{ad \text{ nach}}$ in K	16,2
	MTSR in °C	41,2
	T _{Handhabung} in °C	40,0 ⁽¹⁾

Tab. 4.2.4.11: Ergebnisse zur Umsetzung von CaroRef35 und TBA im Überblick.

⁽¹⁾ Die Handhabungstemperatur wurde von der Versuchsreihe CaroRef50 übernommen.

TBA/H₂SO₄ + H₂O₂

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden TBA (technisch) und H₂SO₄ (70%) im Massenverhältnis 48:52 im Reaktionsgefäß vorgelegt. Zu dieser Vorlage (TBA/H₂SO₄ 50) wurde dann H₂O₂ 35%ig bzw. H₂O₂ 50%ig dosiert. Die Dosierung erfolgte jeweils bis zu einem rechnerisch vollständigen Umsatz zu TBHP nach Gleichung 4.2.1. Für eine bessere Vergleichbarkeit beider Versuche wurde die zeitlich zu dosierende Stoffmenge an H₂O₂ gleich gewählt. Das führt zu einem deutlich geringeren Massenstrom bei der Dosierung von H₂O₂ (50%). Die Versuchsbedingungen beider Versuche sind in Tabelle 4.2.4.12 aufgelistet.

TBA/H ₂ SO ₄ 50 (766 g) + H ₂ O ₂				
	λ	T _R in °C	dm/dt (H ₂ O ₂) in g/min	dn/dt (H ₂ O ₂) in mol/min
TBA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂ 35%	1	25	7,535	7,77 * 10 ⁻²
TBA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂ 50%	1	25	5,281	7,77 * 10 ⁻²

Tab. 4.2.4.12: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von TBA/H₂SO₄ 50 mit H₂O₂.

$m_{Dos \text{ H2O2 } 35\%} = 482 \text{ g}$; $m_{Dos \text{ H2O2 } 50\%} = 338 \text{ g}$; $T_{Dos} = T_R = 25 \text{ °C}$

In den Auswertungen der isothermen RC1-Versuche sind folgende Stoffdaten berücksichtigt:

$$\begin{aligned}
 \text{TBA/H}_2\text{SO}_4: & & U_0 & = & 119 \text{ W/m}^2 \text{ K} \\
 + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 35 \%} & & U_{\text{Ende}} (\lambda = 1) & = & 133 \text{ W/m}^2 \text{ K} \\
 & & c_{p0} & = & 2215 \text{ J/kg K} \\
 & & c_{p \text{ Ende}} (\lambda = 1) & = & 2815 \text{ J/kgK}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{TBA/H}_2\text{SO}_4: & & U_0 & = & 122 \text{ W/m}^2 \text{ K} \\
 + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 50 \%} & & U_{\text{Ende}} (\lambda = 1) & = & 136 \text{ W/m}^2 \text{ K} \\
 & & c_{p0} & = & 2200 \text{ J/kg K} \\
 & & c_{p \text{ Ende}} (\lambda = 1) & = & 2704 \text{ J/kgK}
 \end{aligned}$$

Die unter den vorgestellten Versuchsbedingungen ermittelten Verläufe der Reaktionsleistungen sind der Abbildung 4.2.4.13 dargestellt.

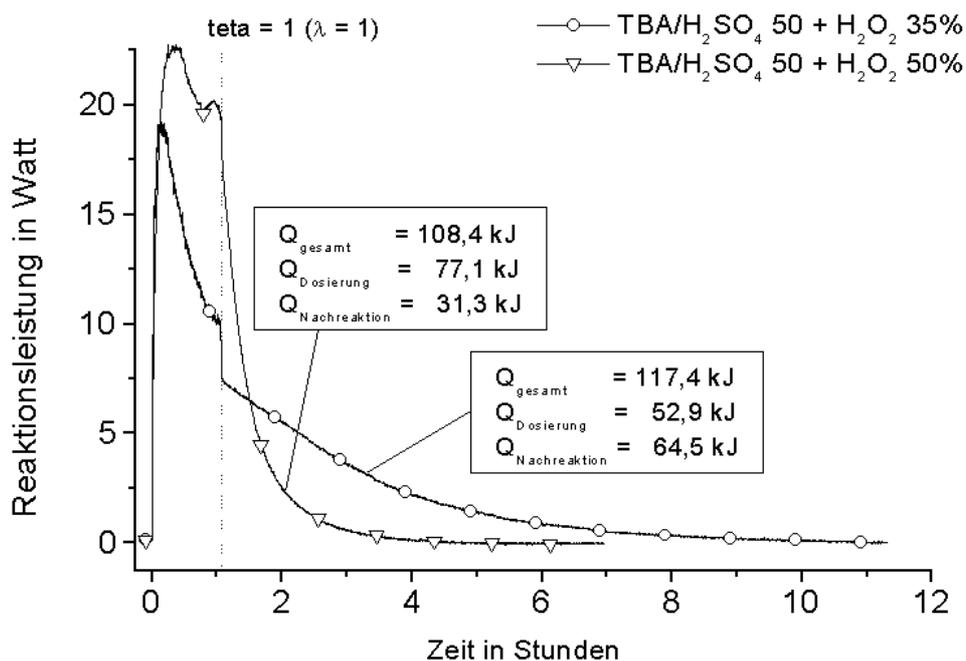


Abb. 4.2.4.13: Reaktionsleistungen zur Umsetzung von TBA/H₂SO₄ mit 35 und 50%igem H₂O₂ mit $\lambda = 1$ und einem Dosierstrom von $dn/dt = 7,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$ ($n_{\text{Dos H}_2\text{O}_2} = 4,97 \text{ mol}$).

Die maximale, spezifische Reaktionsleistung von 23,6 W/kg wird bei der Dosierung des 35%igen H₂O₂ nach etwa 6 Minuten erreicht ($m_{\text{Dos H}_2\text{O}_2} = 45 \text{ g}$). Die Dosierung von 50%igem H₂O₂ führt zu einer spezifischen maximalen Reaktionsleistung von 27,0 W/kg und wird erst nach 22 Minuten beobachtet ($m_{\text{Dos H}_2\text{O}_2} = 79 \text{ g}$). Beim Umsatz von TBA/H₂SO₄ 50 mit 50%igem H₂O₂ ist etwa 15 % mehr Kühlleistung aufzubringen als bei der Umsetzung mit 35%igem H₂O₂.

Ein Unterschied zu den bisher gezeigten Versuchen ist der Anstieg der Reaktionsleistung im letzten Viertel der Dosierphase. Ab dem Zeitpunkt dieses Anstieges der Reaktionsleistung (ab $\text{teta} \approx 0,7$) kann analytisch eine Akkumulation von H₂O₂ nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4.2.5), d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit der TBHP-Bildung (Gleichung 4.2.1) wird kleiner. Da kein Hinweis auf eine verstärkt ablaufende DTBP-Bildung beobachtet wurde, kann die Synthesereaktion der organischen Peroxide (Gleichungen 4.2.1 und 4.2.2) nicht die Ursache für diesen Leistungsanstieg sein. Als Begründung denkbar sind Mischungseffekte zwischen der H₂SO₄ und dem dosierten, aber nicht abreagierenden 50%igen H₂O₂, eine Zersetzungsreaktion oder eine Änderung des Wärmeübergangskoeffizienten U.

Die dosierte Komponente ist H₂O₂ (4,97059 mol). Bezieht man die Gesamtreaktionswärme auf die dosierte Komponente, so errechnet man 23,6 kJ/mol_{H₂O₂} bei Dosierung von 35%igem bzw. 21,8 kJ/mol_{H₂O₂} bei der Dosierung von 50%igem H₂O₂. Da TBA in stöchiometrischem Einsatzverhältnis vorliegt, entsprechen die spezifischen Reaktionswärmen einander.

Es muß hier jedoch berücksichtigt werden, daß H₂O₂ überdosiert wird (siehe Kapitel 4.2.5). Diese Überdosierung resultiert aus dem stöchiometrischen Einsatz nach Gleichung 4.2.1 ohne Berücksichtigung der Folgereaktion nach Gleichung 4.2.2. Verwendet man statt der dosierten Menge die umgesetzte Stoffmenge an H₂O₂ (siehe Kapitel 4.2.5), so errechnet man für die Dosierung von 35%igem H₂O₂ 27,4 kJ/mol_{H₂O₂}. Dosierte man 50%iges H₂O₂ so bestimmt man ca. 25,6 kJ/mol_{H₂O₂}.

Korrektur der spezifischen Reaktionswärme**TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 35 %**Analyse zum Ende: 3,01 % H₂O₂ (wss. Phase) $m_{\text{wss Ende}}: 0,615 \text{ l} * 1,251 \text{ kg/l} = 0,769 \text{ kg} = 769 \text{ g}$ $m_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ wss Ende}}: 23,3 \text{ g} \rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Korrektur}}: 0,685 \text{ mol} (M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34 \text{ g/mol})$ $n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Umsatz}}: 4,285 \text{ mol}$ **TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 50 %**Analyse zum Ende: 3,8 % H₂O₂ (wss. Phase) $m_{\text{wss Ende}}: 0,495 \text{ l} * 1,321 \text{ kg/l} = 0,654 \text{ kg} = 654 \text{ g}$ $m_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ wss Ende}}: 24,9 \text{ g} \rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Korrektur}}: 0,732 \text{ mol} (M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34 \text{ g/mol})$ $n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Umsatz}}: 4,24 \text{ mol}$

Auf Grund der analytischen Daten kann angenommen werden, daß der Umsatz des TBA nahezu vollständig erfolgte. TBA (4,97 mol) stellt unter den Reaktionsbedingungen am Ende der Dosierphase die Unterschußkomponente dar.

Der thermische Umsatz wurde unter Verwendung der Gleichung 4.2.4.5 aus den kalorimetrischen Ergebnissen bestimmt und ist in der Abbildung 4.2.4.14 dargestellt.

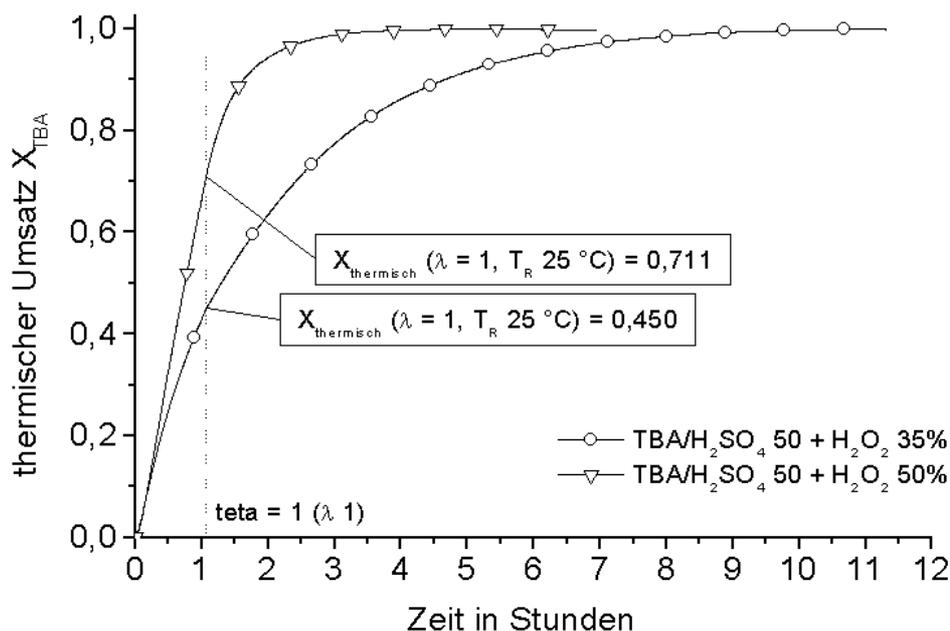


Abb. 4.2.4.14: Thermischer Umsatz zur Reaktion von TBA/H₂SO₄ mit 35 und 50 %igem H₂O₂ mit $\lambda = 1$ und einem Dosierstrom von $dn/dt = 7,776 * 10^{-2} \text{ mol/min}$ ($n_{\text{Dos H}_2\text{O}_2} = 4,97 \text{ mol}$).

In der Wärmetönung der Nachreaktionsphase unterscheiden sich beide Versuche sehr stark. Während der Reaktion von TBA/H₂SO₄ 50 mit H₂O₂ 35 % wird ab dem Dosierende mehr Wärme freigesetzt als während der Dosierung. Als adiabate Temperaturerhöhung resultieren aus der während der Nachreaktion freigesetzten Wärme 19,6 K. Das führt nach Gleichung 4.2.4.7 auf eine MTSR von 45 °C. Die Umsetzung der Vorlage TBA/H₂SO₄ 50 mit H₂O₂ 50% ergibt eine adiabate Temperaturerhöhung von 11,7 K. Daraus errechnet man eine MTSR von 36 °C. Als maximale Handhabungstemperatur wurden 55 °C festgelegt.

In der Tabelle 4.2.4.13 sind die Ergebnisse zu den durchgeführten Versuchen mit der Vorlage TBA/H₂SO₄ zusammengefaßt.

TBA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂			
T _{Prozeß}		+ H ₂ O ₂ 35%, λ = 1	+ H ₂ O ₂ 50%, λ = 1
25°C	q _{gesamt} in kJ/mol _{TBA}	23,6	21,8
	q _{gesamt} in kJ/mol _{H₂O₂}	27,8	25,6
	I _{R max} in W/kg	23,6	27,0
	ΔT _{ad nach} in K	19,6	11,7
	MTSR in °C	44,6	36,7
	T _{Handhabung} in °C	55,0	55,0

Tab.: 4.2.4.13: Ergebnisse zur Umsetzung von TBA/H₂SO₄ mit H₂O₂.

Vergleich der Umsetzung CaroRef35 + TBA und TBA/H₂SO₄ + H₂O₂

In diesem Vergleich der Reaktionswege wurden die gleichen Eduktmassen bei gleicher Reaktionstemperatur umgesetzt. Die Eduktzugabe erfolgte im gleichen Zeitraum (64 Minuten). Das führt zu unterschiedlichen Massenströmen (5,75 g_{TBA}/min; 7,535 g_{H₂O₂ 35%}/min) während der Dosierung, aber identischen Stoffströmen (7,77 * 10⁻² mol/min). Somit sind die Reaktionen prinzipiell vergleichbar.

In den Verläufen der Reaktionsleistungen und dem thermischen Umsatz zu $\eta = 1$ (Dosierende) unterscheiden sich die Versuche jedoch deutlich. Die analytischen Ergebnisse belegen einen unterschiedlichen Reaktionsverlauf beider Reaktionen bis zum Dosierende. Beim Abbruch beider Reaktionen sind alle ermittelten analytischen Daten im Rahmen der Meßgenauigkeiten gleich. Das erklärt die unterschiedlich freigesetzte Wärmemenge in den einzelnen Reaktionsphasen während der Umsetzung von TBA/H₂SO₄ 50 mit H₂O₂.

Die große Akkumulation zum Dosierende ($X_{\text{thermisch}} (\eta=1) = 0,505$ bzw. 0,450) ist aus sicherheitstechnischer Sicht nicht erwünscht. Unter isothermen Bedingungen sind die Reaktionen im semi-batch Reaktor bei ausreichender Kühlleistung sicher zu beherrschen. Der in technischem Maßstab häufig realisierte isoperibole Kühlmodus kann unter den gezeigten Bedingungen zum thermischen Schwingen des Reaktors bzw. zur unkontrollierbaren Freisetzung des akkumulierten thermischen Potentials führen [Steinbach, 1995]. Beide Reaktionen sollten nur mit modifizierten Reaktionsbedingungen auf den technischen Maßstab (isoperiboler Betrieb) übertragen werden.

Vergleich der Umsetzung von TBA/H₂SO₄ mit 35 und 50%igem H₂O₂

Mit diesem Vergleich wurde der Effekt unterschiedlicher Konzentration des Dosierstromes untersucht. Die Reaktionen erfolgten bei 25 °C, der Stoffstrom betrug in beiden Fällen 7,77 * 10⁻² mol_{H₂O₂}/min, die Eduktzugabe erfolgte im gleichen Zeitraum (64 Minuten).

Die Dosierung des konzentrierteren H₂O₂ führt zu einer deutlich geringeren Wärmefreisetzung in der Nachreaktionsphase. Der thermische Umsatz zu $\eta = 1$ (Dosierende) beträgt 0,711. Durch die Dosierung des 50%igen H₂O₂ steigt die spezifische, maximale Reaktionsleistung nur um etwa 15 % gegenüber der Verwendung von 35%igem H₂O₂. Die Nachreaktionszeit kann bei der Dosierung von 50%igem H₂O₂ etwa auf ein Drittel reduziert werden.

Analytisch wurde ein geringerer H_2O_2 -Verbrauch und eine andere Produktzusammensetzung bei Verwendung von höher konzentriertem H_2O_2 nachgewiesen. Wird die Änderung der Produktzusammensetzung akzeptiert, so kann die Möglichkeit des thermischen Reaktorschwings bei "nicht-isothermer" Reaktionsführung deutlich verringert werden.

Zusammenfassung

Die vorgestellten Untersuchungen zur TBHP-Synthese zeigen den Einfluß verschiedener Reaktionsparameter auf die Reaktion.

In den Versuchen mit den Vorlagen Caro60/70 wurden die H_2SO_4 -Konzentrationen variiert. Vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten können durch die Anpassung der Reaktionstemperatur erzielt werden. Es ist zu beachten, daß die höhere Synthesetemperatur (hier: Caro60 + TBA) auch die MTSR vergrößert und ein Zielkonflikt mit der festgelegten Handhabungstemperatur entsteht (siehe auch Abbildung 4.2.4.9 oder Tabelle 4.2.4.14)

Versuche mit der Vorlage TBA/ H_2SO_4 50 zeigen den Einfluß der H_2O_2 -Konzentration auf die Reaktionswärmen in den einzelnen Reaktionsphasen. So läßt sich durch eine höhere H_2O_2 -Konzentration während der Dosierung die chemische Akkumulation und die MTSR stark verringern.

In der Tabelle 4.2.4.14 sind alle Ergebnisse der durchgeführten kalorimetrischen Untersuchungen zur TBHP-Synthese aufgelistet

	Caro60 + TBA	Caro70 + TBA	CaroRef35 + TBA	TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 35%	TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 50%
q in kJ/mol_{Dos}	ø 22,4	ø 25,2	21,8	27,8	25,2
q in kJ/mol_{Unterschub}	ø 22,4	ø 25,2	21,8	23,6	21,8
I_{max} in W/kg	ø 42,4	ø 47,3	21,3	23,6	27,0
ΔT_{ad} Nachreaktion in K	12,9 ⁽¹⁾	15,6 ⁽²⁾	16,2	19,6	11,7
MTSR in °C	58	40,6	41,2	44,6	36,7
T_{Handhabung} in °C	55	40-45	40	55	55
X_{themisch} (teta=1)	0,701 ⁽¹⁾	0,704 ⁽²⁾	0,505 ($\lambda=1$)	0,450 ($\lambda=1$)	0,711 ($\lambda=1$)
Bemerkungen	(teta=1) zu $\lambda = 0,75$ MTSR größer als T _{Handhabung} technische Umsetzung nicht zu empfehlen	(teta=1) zu $\lambda = 0,75$ detailliertere Untersuchungen zu T _{Handhabung} bzw. T _{exo}	(teta=1) geringer thermischer Umsatz technische Umsetzung nicht zu empfehlen	(teta=1) geringster thermischer Umsatz technische Umsetzung nicht zu empfehlen	(teta=1) höchster thermischer Umsatz relativ hoher DTBP-Anteil (siehe 4.2.5)

Tab. 4.2.4.14: Ergebnisse der RCI-Untersuchungen zur TBHP-Synthese im Überblick.

⁽¹⁾ $\lambda = 0,75$; $Tr = 45$ °C // ⁽²⁾ $\lambda = 0,75$; $Tr = 25$ °C

4.2.5 Analytische Ergebnisse

Ziel der analytischen Untersuchungen war die Bestimmung von Endumsätzen der durchgeführten Reaktionen (Bestimmung der spezifischen Reaktionswärme und –leistung, Validierung der thermischen Umsätze) und die Gewinnung von Informationen zum Reaktionsverlauf, speziell zur Bildung der beiden organischen Peroxide TBHP und DTBP während der Dosier- und Nachreaktionsphase (siehe auch die Gleichungen 4.2.1 und 4.2.2).

Zur Aufklärung der chemischen Akkumulation der dosierten Komponenten erwiesen sich die ermittelten Daten als unzureichend. Ursache hierfür ist der komplexe, z.T. zweiphasige Reaktionsablauf. Im Reaktionsgemisch wurden folgende Komponenten vermutet:

wässrige Phase:

$\text{H}_2\text{O}_2^{(1)}$, H_2O , H_2SO_4 , TBA, TBHP⁽¹⁾ (DTBP ist in Wasser nicht löslich)

organische Phase (GC-MSD):

TBHP⁽²⁾, TBA, DTBP⁽²⁾.

⁽¹⁾ Bestimmung des Gewichtanteils durch Titration

⁽²⁾ Bestimmung der Gewichtsverhältnisse ($m_{\text{TBHP}}:m_{\text{DTBP}}$)

TBA konnte in beiden Phasen nicht zuverlässig bestimmt werden. Die Gewichtsanteile beider Peroxide TBHP und DTBP in der analysierten Probe der organischen Phase konnten mit der verfügbaren Analytik ebenfalls nicht reproduzierbar wiedergegeben werden. Gut reproduzierbar konnte das Verhältnis von TBHP zu DTBP in den zur Kalibrierung verwendeten Referenzproben und den Proben aus den Synthesemischungen bestimmt werden. Das Verhältnis der Bildung beider Peroxide während der Reaktion ist vom Reaktionsweg und den eingestellten Reaktionsbedingungen abhängig. Für die Beurteilung der Reaktionen während der Dosierphase kann die Kenntnis der Bildungsgeschwindigkeiten beider Peroxide während der Dosierung von Bedeutung sein.

Als Schlüsselkomponente für die Analysen wurde H_2O_2 gewählt. Da sich die Masse der anorganischen Phase während der Reaktion ändert (pro mol TBHP und DTBP entsteht 1 mol H_2O , siehe auch die Gleichungen 4.2.1 und 4.2.2), können die während der Umsetzung bestimmten H_2O_2 -Anteile nicht in Stoffmengen umgerechnet werden. Die Masse der anorganischen Phase ist zu Beginn und zum Ende der Reaktion bekannt. Daraus lassen sich theoretisch die Stoffmengen an H_2O_2 zu Beginn ($n_{\text{H}_2\text{O}_2, 0}$) und zum Ende ($n_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{Ende}}$) berechnen, d.h. es kann ein Endumsatz an H_2O_2 angegeben werden.

Die Bestimmung des H_2O_2 -Gehaltes der anorganischen Phase erfolgte cerimetrisch als Dreifachbestimmung. Der TBHP-Anteil wurde anschließend aus einer Summenbestimmung von H_2O_2 und TBHP errechnet. Ein Fehler in der H_2O_2 -Bestimmung wirkt sich demnach auch auf die TBHP-Bestimmung aus. Die Reproduzierbarkeit bzw. der absolute Fehler in der H_2O_2 -Bestimmung lag im Bereich von $\pm 0,5$ Massenprozent. Die TBHP-Bestimmungen der anorganischen Phase unterliegen ebenfalls einem absoluten Fehler von $\pm 0,5$ Massenprozent.

Zur Verhältnisbestimmung der organischen Peroxide wurde das in den GC-Messungen ermittelte Verhältnis der Peakflächen von TBHP zu DTBP ausgewertet. Aus mindestens 5 GC-Messungen pro Probe wurde ein Mittelwert bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Verhältnisse lag bei einem relativen Fehler von etwa ± 1 % für Kalibriermischungen (TBHP und DTBP) und bei etwa ± 4 % für Proben aus der Synthese (siehe vermutete Komponenten in der organischen Phase).

Versuche zum Reaktionsverlauf $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{TBA}$

Caro60/70 + TBA (wässrige Phase)

In den Abbildungen 4.2.5.1 und 4.2.5.2 sind die Verläufe der H_2O_2 - und TBHP-Anteile der wässrigen Phase zu den Versuchsreihen Caro60 sowie in den Abbildungen 4.2.5.3 bis 4.2.5.4 zu den Versuchsreihen Caro70 dargestellt.

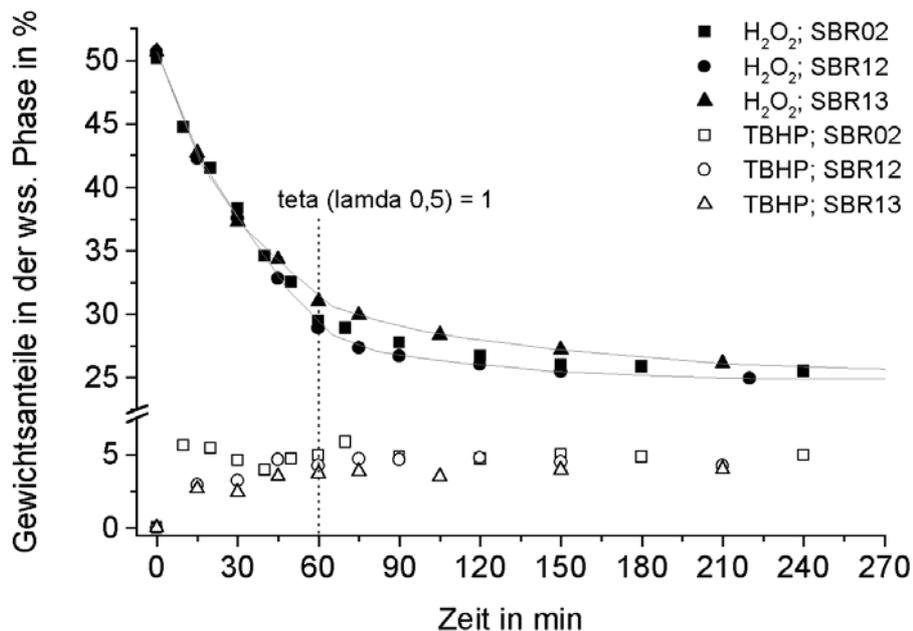


Abb. 4.2.5.1: Gewichtsanteile von H_2O_2 und TBHP in der wässrigen Phase als Funktion der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur (Caro60; $\lambda=0,5$; $teta=1$).

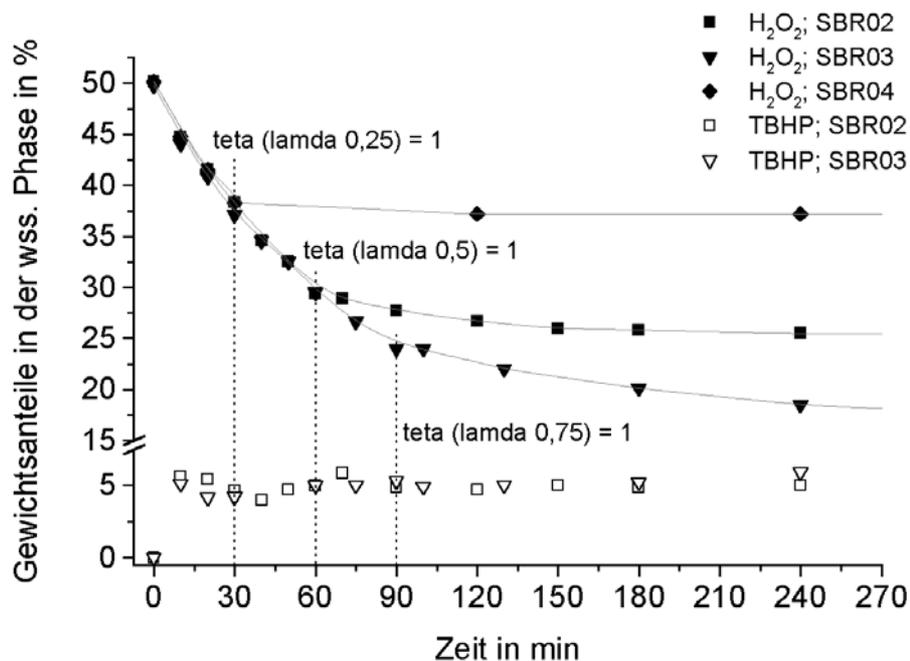


Abb. 4.2.5.2: Gewichtsanteile von H_2O_2 und TBHP in der wässrigen Phase als Funktion der Reaktionszeit und des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses (Caro60; $T_R = 45^\circ\text{C}$; $teta=1$).

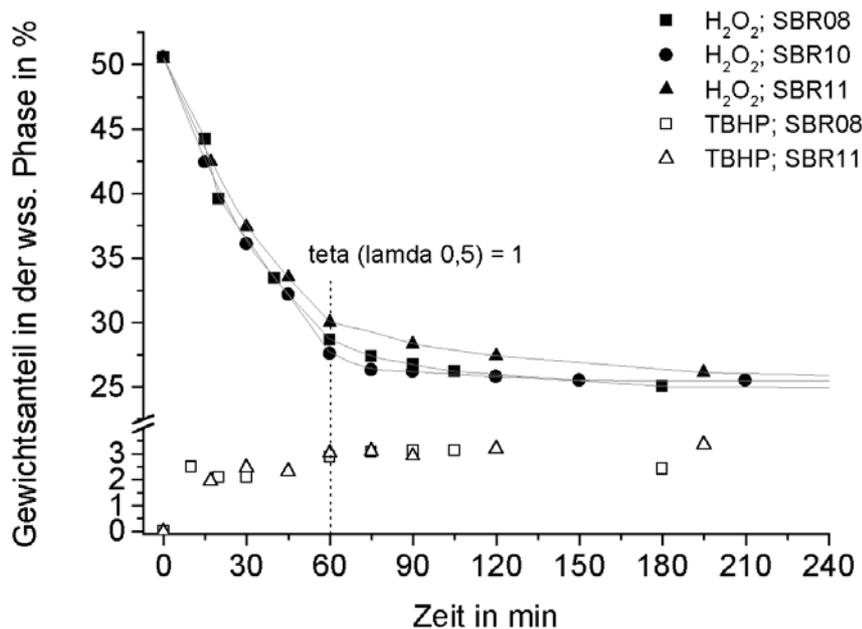


Abb. 4.2.5.3 Gewichtsanteile von H_2O_2 und TBHP in der wässrigen Phase als Funktion der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur (Caro70; $\lambda=0,5$; $teta=1$).

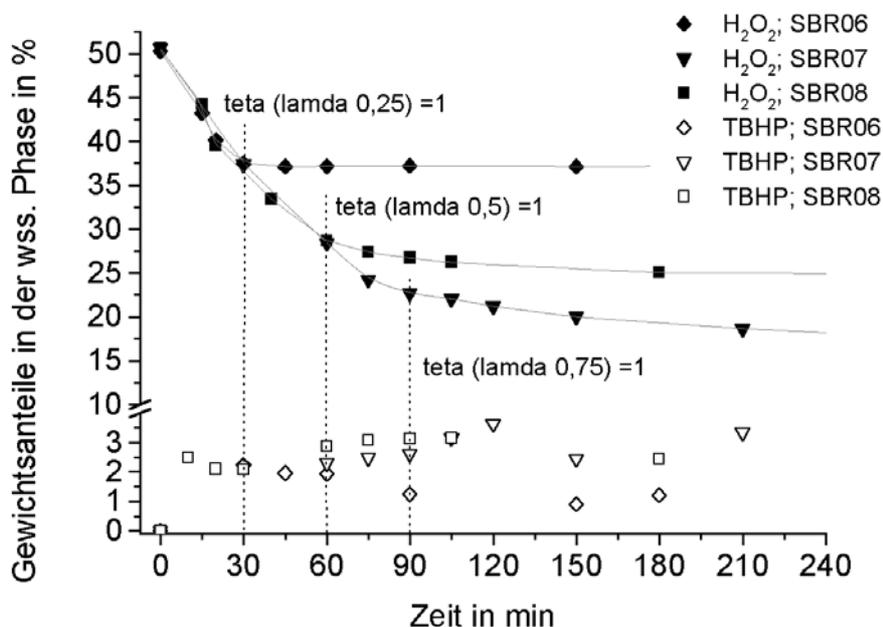


Abb. 4.2.5.4: Gewichtsanteile von H_2O_2 und TBHP in der wässrigen Phase als Funktion der Reaktionszeit und des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses (Caro70; $T_R = 45\text{ °C}$; $teta=1$).

Die Abhängigkeit der H_2O_2 -Konzentration von der Reaktionstemperatur (Abbildung 4.2.5.1 und 4.2.5.3) und vom stöchiometrischen Einsatzverhältnis (Abbildungen 4.2.5.2 und 4.2.5.4) ist gut zu erkennen.

Der TBHP-Anteil in der wässrigen Phase beträgt in den Caro60 Versuchen etwa 5 % (siehe Abbildungen 4.2.5.1 und 4.2.5.2) und ändert sich während des Reaktionsverlaufes fast nicht.

In den Versuchen mit der Vorlage Caro70 sind die TBHP-Anteile geringfügig kleiner und streuen über den Reaktionsverlauf (siehe Abbildungen 4.2.5.3 und 4.2.5.4). Ein Zusammenhang zwischen Reaktionsfortschritt und zeitlichem TBHP-Verlauf ist ebenfalls nicht zu erkennen.

Aus den vorgestellten Verläufe der Gewichtsanteile sind die Daten zum Ende der Reaktionen nicht erkennbar. In der Tabelle 4.2.5.1 (Caro60) und 4.2.5.2 (Caro70) werden daher die ermittelten Gewichtsanteile in der Vorlage und in der anorganischen Phase zum Abbruch der Reaktion angegeben.

Versuch	m _{Start} in g	m% _{H₂O₂} Start in %	m _{wss Ende} in g	m% _{H₂O₂} Ende in %	m% _{TBHP} Ende in %	λ
SBR02	830	50,2	617	25,48	4,82	0,50
SBR03	832	49,8	572	16,50		0,75
SBR04	830	50,3	787	35,87	6,75	0,25
SBR12	831	50,5	588	25,00	4,30	0,50
SBR13	833	50,5	640	26,00	4,00	0,50

Tab. 4.2.5.1: Gewichtsanteile in der anorganischen Phase zu der Versuchsreihe Caro60 + TBA zu t_0 (Start) und t_{Ende} (Abbruch).

Versuch	m _{Start} in g	m% _{H₂O₂} Start in %	m _{wss Ende} in g	m% _{H₂O₂} Ende in %	m% _{TBHP} Ende in %	λ
SBR06	831	50,5	745	37,15	1,00	0,25
SBR07	833	50,3	615	14,30	3,8	0,75
SBR08	832	50,4	640	25,3		0,50
SBR10	831	50,0	660	25,0		0,50
SBR11	833	50,4	637	25,2		0,50

Tab. 4.2.5.2: Gewichtsanteile in der anorganischen Phase zu der Versuchsreihe Caro70 + TBA zu t_0 (Start) und t_{Ende} (Abbruch).

Für die Berechnung der Endumsätze von H₂O₂ ist die Bestimmung der Stoffmenge von H₂O₂ zum Reaktionsstart und zum Reaktionsabbruch notwendig. Die Berechnung des Umsatzes erfolgt nach Gleichung 4.2.5.1.

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 - n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}} / n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Start}} \quad \text{Gl. 4.2.5.1}$$

Bei der Berechnung der Stoffmenge am Ende der Reaktion müssen die mit den Proben (je 10 ml) entnommenen H₂O₂-Anteile berücksichtigt werden. Diese wurden aus der Dichte, dem Volumen und dem ermittelten H₂O₂-Anteil in der Probe bestimmt. Somit ergibt sich für die Umsatzberechnung:

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 - (n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}} + n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Proben}}) / n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Start}} \quad \text{Gl. 4.2.5.2}$$

Beispiel: H₂O₂-Umsatz SBR02

$m_{\text{start}} = 830 \text{ g (50,2 \% H}_2\text{O}_2) \rightarrow 417 \text{ g H}_2\text{O}_2 \rightarrow 12,2647 \text{ mol H}_2\text{O}_2 = n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Start}}$

$m_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}} = 617 \text{ g (25,48 \% H}_2\text{O}_2) \rightarrow 157,2 \text{ g H}_2\text{O}_2 \rightarrow 4,6239 \text{ mol H}_2\text{O}_2 = n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}}$

12 Proben mit insgesamt etwa 0,8111 mol H₂O₂ entnommen ($n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Probe}}$)

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 - (4,6239 \text{ mol} + 0,8111 \text{ mol}) / 12,2647 \quad X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,557$$

In den Tabelle 4.2.5.3 und 4.2.5.4 sind die Daten für die Umsatzberechnung und die resultierenden Endumsätze angegeben.

Versuch	m _{H₂O₂} Start in g	n _{H₂O₂} Start in mol	m _{H₂O₂} Ende in g	n _{H₂O₂} Ende in mol	n _{H₂O₂} Probe in mol	X _{H₂O₂}	λ _{TBA} ⁽¹⁾
SBR02	417,0	12,2647	157,2	4,6239	0,8111	0,557	0,50
SBR03	413,5	12,1620	94,4	2,7765	0,5221	0,729	0,75
SBR04	417,8	12,286	282,5	8,3088	0,1211	0,314	0,25
SBR12	420,0	12,353	147,0	4,3235	0,5559	0,605	0,50
SBR13	420,5	12,367	166,5	4,8971	0,5826	0,557	0,50

Tab. 4.2.5.3: Daten zu den Versuchsreihen Caro60 + TBA zur Berechnung der Endumsätze an H₂O₂. λ_{TBA}⁽¹⁾ gibt das stöchiometrische Verhältnis (nach Gleichung 4.2.1) des dosierten TBA an.

Versuch	m _{H₂O₂} Start in g	n _{H₂O₂} Start in mol	m _{H₂O₂} Ende in g	n _{H₂O₂} Ende in mol	n _{H₂O₂} Probe in mol	X _{H₂O₂}	λ _{TBA} ⁽¹⁾
SBR06	419,7	12,3441	276,9	8,1441	0,5572	0,295	0,25
SBR07	419,0	12,3235	88,0	2,5883	0,2265	0,772	0,75
SBR08	420,3	12,3618	162,1	4,7676	0,6000	0,566	0,50
SBR10	415,5	12,2206	165,0	4,8529	0,2761	0,580	0,50
SBR11	420,0	12,3530	160,7	4,7265	0,5570	0,572	0,50

Tab. 4.2.5.4: Daten zu den Versuchsreihen Caro70 + TBA zur Berechnung der Endumsätze an H₂O₂. λ_{TBA}⁽¹⁾ gibt das stöchiometrische Verhältnis (nach Gleichung 4.2.1) des dosierten TBA an.

Die zum Abbruch der Reaktionen ermittelten H₂O₂-Umsätze sind bis zu 20 % größer als theoretisch (nach Gleichung 4.2.1) durch die Dosierung des TBA umgesetzt werden kann. Nur die beiden Versuche zu λ = 0,75 zeigen eine geringe Abweichung vom theoretisch maximalen Umsatz.

Mögliche Ursachen der zu hoch bestimmten Umsätze können:

- die Zersetzung von H₂O₂ zu Sauerstoff und Wasser,
- eine Gleichgewichtsreaktion zur Monoperoxoschwefelsäure (Caro'sche Säure),
- Fehler in den Analysen
- Löslichkeit des H₂O₂ in der organischen Phase

sein. Eine maßgebliche Zersetzung von H₂O₂ mit entsprechender Gasbildung wird ausgeschlossen. In Gasmengenmessungen zu verschiedenen Reaktionen (siehe Kapitel 4.2.6) wurde keine Gasproduktion detektiert. Geht man vom Versuch SBR06 aus, so müßten etwa 6,24 Liter Gas durch die Zersetzung des überschüssigen H₂O₂ entstehen (etwa 11 Liter bei SBR10). Die Löslichkeit von O₂ in Wasser beträgt etwa 4,89 cm³ (1 cm³ = 0,001 l) pro 100 g Wasser bei 0 °C [Perry, 1997]. Die Reaktionsmasse beträgt etwa 1250 g, somit kann eine Löslichkeit von etwa 62 cm³ bzw. 0,062 l abgeschätzt werden.

SBR06

$$X_{\text{ist}} = 0,295$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende ist}} = 8,701 \text{ mol}$$

$$X_{\text{theoretisch max}} = 0,25$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende theoretisch}} = 12,3441 \text{ mol} * 0,75 = 9,2581 \text{ mol}$$

$$\text{Differenz: } 0,557 \text{ mol;}$$



für ein ideales Gas gilt: 1 mol = 22,4 l → n_{O₂} = 0,2754 mol sind etwa 6,24 Liter Gas

Die Bildung von Peroxomonoschwefelsäure wird ebenfalls ausgeschlossen. In Stabilitätsuntersuchungen mit verschiedenen H_2SO_4 -Gehalten konnte ceremtrisch (selektive Bestimmung von H_2O_2) keine Verringerung der H_2O_2 -Konzentration in Vergleichbaren Ansätzen nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4.1.3).

Der Fehler bzw. die Reproduzierbarkeit der H_2O_2 -Bestimmung wurde mit $\pm 0,5$ Massenprozent des bestimmten Wertes angegeben. Den kleinst möglichen Umsatz erhält man für einen negativen Fehler bei der H_2O_2 -Gehaltsbestimmung der Vorlag und positivem Fehler für die H_2O_2 -Bestimmung am Ende der Reaktion.

SBR06

$m_{\text{start}} = 831 \text{ g (50,5 - 0,5 \% H}_2\text{O}_2) \rightarrow 415,5 \text{ g H}_2\text{O}_2 \rightarrow 12,2206 \text{ mol H}_2\text{O}_2 = n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Start}}$

$m_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}} = 745 \text{ g (37,15 + 0,5 \% H}_2\text{O}_2) \rightarrow 280,5 \text{ g H}_2\text{O}_2 \rightarrow 8,25 \text{ mol H}_2\text{O}_2 = n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}}$

6 Proben mit insgesamt etwa $0,5572 \text{ mol H}_2\text{O}_2$ entnommen ($n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Probe}}$)

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 - (8,25 \text{ mol} + 0,5572 \text{ mol}) / 12,22067$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Fehler}} = \mathbf{0,279}$$

Auch bei dieser Fehlerkombination ist der errechnete Endumsatz größer als der theoretisch mögliche.

Für die Abschätzung einer möglichen Löslichkeit von H_2O_2 in der organischen Phase werden die Massenverhältnisse der Peroxide in der organischen Phase benötigt. Außerdem muß vorausgesetzt werden, daß TBA vollständig umgesetzt wurde.

Caro60/70 + TBA (organische Phase)

Während der Umsetzung (Dosierphase + Nachreaktion) von Caro60 mit TBA werden die beiden Peroxide TBHP und DTBP im konstanten Massenverhältnis von TBHP : DTBP = 93 : 7 gebildet. Dieses Verhältnis ändert sich auch nicht nachweislich durch Variation der Reaktionstemperatur um $\pm 5 \text{ K}$ oder des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses im Bereich von $0,25 \leq \lambda \leq 0,75$.

Ein konstantes Massenverhältnis von TBHP : DTBP = 96 : 4 wird auch während der Reaktion (Dosierphase + Nachreaktion) von Caro70 und TBA beobachtet. Es ändert sich ebenfalls nicht bei Variation der Reaktionstemperatur um $\pm 5 \text{ K}$ oder der stöchiometrischen Einsatzverhältnisse im Bereich von $0,25 \leq \lambda \leq 0,75$.

Unter Kenntnis der Anteile der organischen Peroxide in der Reaktionsmischung wird am Beispiel des Versuches SBR02 eine Abschätzung zur möglichen Löslichkeit von H_2O_2 in der organischen Phase gezeigt.

SBR02 (Grundlage: Gl. 4.2.1, 4.2.2 und die ermittelten Daten)

bei der Berechnung des TBA-Verbrauches zu berücksichtigen:

TBHP in der wss. Phase (4,82 %)

$$m_{\text{anorg}} = 617 \text{ g} ; m_{\text{TBHP}} = 29,74 \text{ g} ; n_{\text{TBHP}} = 0,3044 \text{ mol} (M_{\text{TBHP}} = 90 \text{ g/mol}) \rightarrow m_{\text{TBA wss}} = 24,45 \text{ g}$$

TBHP in der org.. Phase (93 %)

$$m_{\text{org}} = 546 \text{ g} ; m_{\text{TBHP}} = 507,8 \text{ g} ; n_{\text{TBHP}} = 5,642 \text{ mol} (M_{\text{TBHP}} = 90 \text{ g/mol}) \rightarrow m_{\text{TBA}} = 417,5 \text{ g}$$

DTBP-Bildung (7%)

$$m_{\text{org}} = 546 \text{ g} ; m_{\text{DTBP}} = 38,22 \text{ g} ; n_{\text{DTBP}} = 0,2618 \text{ mol} (M_{\text{DTBP}} = 146 \text{ g/mol}) \rightarrow m_{\text{TBA}} = 19,372 \text{ g}$$

TBHP für die DTBP-Bildung

$$n_{\text{DTBP}} = 0,2618 \text{ mol} = n_{\text{TBHP}} = n_{\text{TBA}} \rightarrow m_{\text{TBA}} = 19,372 \text{ g}$$

$$\text{Summe:} \quad m_{\text{TBA Verbrauch}} = 480,7 \text{ g}$$

$$\text{Dosierung:} \quad m_{\text{TBA Dos}} = 452,0 \text{ g}$$

Zur Berechnung verwendete Massen:

$$m_{\text{ges}} = m_{\text{anorg.}} + m_{\text{org.}} + m_{\text{Probe}}$$

$$m_{\text{Probe}} = \rho_{\emptyset} * V_{\text{Probe}}$$

$$\rho_{\emptyset} = (m_{\text{Probe 1}} / V_{\text{Probe 1}} + \dots + m_{\text{Probe 12}} / V_{\text{Probe 12}}) / 12$$

$$m_{\text{ges Ende}} = 617 \text{ g} + 546 \text{ g} + 12 * 10 \text{ ml} * 0,965 = \mathbf{1279 \text{ g}}$$

$$m_{\text{ges}} = m_{\text{Vorlage}} + m_{\text{Dos}}$$

$$m_{\text{ges Dos}} = 830 \text{ g} + 452 \text{ g} = \mathbf{1282 \text{ g}}$$

$$m_{\text{ges Ende}} \approx m_{\text{ges Dos}}$$

Die für die Rechnung zu Grunde gelegte Masse der organische Phase m_{org} wurde zu 546 g bestimmt. Für die Abschätzung wurde vorausgesetzt, daß die organische Phase ausschließlich aus den Peroxiden TBHP und DTBP besteht (vollständiger Umsatz an TBA). Berechnet man aus den bekannten analytischen Daten den theoretischen TBA Verbrauch so müßten 480 g TBA dosiert worden sein. Tatsächlich wurden nur 452 g dosiert. Die zugrunde gelegte Masse ist zu groß bzw. enthält neben den organischen Peroxiden andere Komponenten der Reaktionsmischung. Eine Löslichkeit von H_2O_2 in der organischen Phase ist also nicht auszuschließen und es besteht die Möglichkeit, daß der H_2O_2 -Anteil in den Reaktionsmischung durch alleiniges titrieren der wässrigen Phase nur unvollständig erfaßt wurde.

Abschätzung des Anteils anderer Komponenten in der organischen Phase (SBR02)

$$m_{\text{TBA Dos}} = 452 \text{ g} \quad (\text{Annahme: Umsatz von TBA zu TBHP in der wss. Phase richtig})$$

$$m_{\text{TBA org 1}} = m_{\text{TBA Dos}} - m_{\text{TBA wss}} = 427,55 \text{ g}$$

$$m_{\text{TBA Verbrauch}} = 480,7 \text{ g}$$

$$m_{\text{TBA org 2}} = m_{\text{TBA Verbrauch}} - m_{\text{TBA wss}} = 456,55 \text{ g}$$

$$m_{\text{TBA org 1}} / m_{\text{TBA org 2}} = 0,93648 \quad m_{\text{org neu}} = m_{\text{org}} * 0,93648$$

$$m_{\text{org neu}} = 511,32 \text{ g} \quad (\text{entspricht der maximalen Gesamtmasse beider Peroxide für den Umsatz von 452 g nach den Gleichungen 4.2.1 und 4.2.2 und analytisch ermittelten Daten})$$

$$m_{\text{org}} - m_{\text{org neu}} \approx 35 \text{ g} \quad (\text{In dieser Größenordnung, etwa 6,5 \% der bestimmten Masse } m_{\text{org}} \text{ können andere Komponenten als TBHP und DTBP in der organischen Phase vorliegen})$$

$$\text{z.B. : } n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Fehl SBR02}} = 0,69 \text{ mol} = 23,46 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ und } 11,54 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (da sich Wasser in TBHP löst)}$$

CaroRef35 + TBA (wässrige Phase)

Die analytischen Ergebnisse des Referenzversuches Caro35Ref sollten Unterschiede im Reaktionsverlauf zum Versuch TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 35 % aufzeigen. Die Abbildung 4.2.5.5 zeigt die Anteile an H₂O₂ und TBHP des Versuchs CaroRef35 in der wässrigen Phase in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

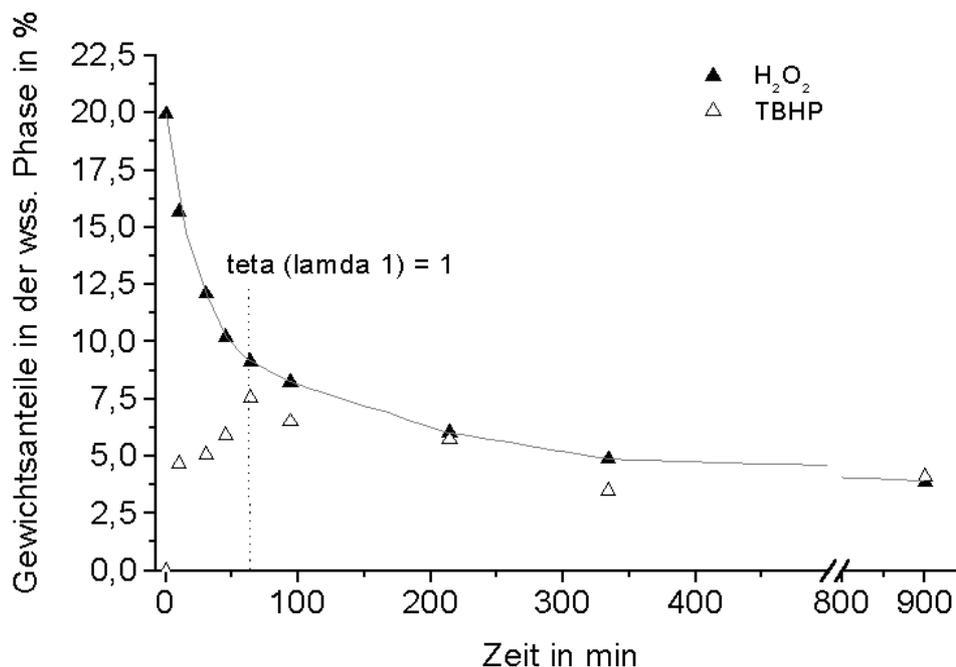


Abb. 4.2.5.5: Gewichtsanteile von H₂O₂ und TBHP in der wässrigen Phase als Funktion der Reaktionszeit ($\lambda=1$; $teta=1$).

Die entnommenen Proben sind von Beginn an zweiphasig. Am Ende der Dosierung von TBA im stöchiometrischen Einsatzverhältnis von $\lambda = 1$ wurde ein H₂O₂-Anteil von 9,15 % ermittelt. Nach etwa 12 Stunden Nachreaktion wird ein nicht umgesetzter H₂O₂-Anteil von ca. 3,01 % bestimmt. Dieser bleibt auch nach weiterer Reaktionszeit konstant. Die TBHP-Konzentration ist nicht konstant. Sie steigt bis zum Dosierende auf etwa 7,5 % und sinkt im Verlauf der Nachreaktionsphase auf etwa 4 %.

In den Versuchreihen Caro60/70 wurde eine konstante Konzentration von TBHP in der wässrigen Phase beobachtet. Ursache dieses Konzentrationsprofils für TBHP ist möglicherweise die starke Akkumulation von TBA während der Dosierung. Dieses liegt wahrscheinlich zu einem großen Anteil in der wässrigen Phase vor und vergrößert die Löslichkeit von TBHP in der wässrigen Phase.

In der Tabelle 4.2.5.5 sind die ermittelten Gewichtsanteile in der Vorlage und in der anorganischen Phase bei Abbruch der Reaktion angegeben.

Versuch	m _{Start} in g	m% _{H₂O₂} Start in %	m _{wss Ende} in g	m% _{H₂O₂} Ende in %	m% _{TBHP} Ende in %	λ
Caro-Ref35	880	19,2	778	3,01	4,12	1

Tab. 4.2.5.5: Gewichtsanteile in der anorganischen Phase zu der Versuchsreihe CaroRef35 + TBA zu t_0 (Start) und t_{Ende} (Abbruch).

Für die Berechnung der Endumsätze von H_2O_2 ist die Bestimmung Stoffmenge H_2O_2 zum Reaktionsstart und zum Reaktionsabbruch in der Tabelle 4.2.5.6 gegeben. Die Berechnung des Umsatzes erfolgte nach Gleichung 4.2.5.2.

Versuch	m H_2O_2 Start in g	n H_2O_2 Start in mol	m H_2O_2 Ende in g	n H_2O_2 Ende in mol	n H_2O_2 Probe in mol	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$	n H_2O_2 Rest in mol
CaroRef35	168,7	4,9618	23,382	0,6877	0,1856	0,824	0,8733

Tab. 4.2.5.6: Daten zur Versuchsreihen CaroRef35 + TBA zur Berechnung des Endumsatzes an H_2O_2 .

CaroRef35 + TBA (organische Phase)

Die Ergebnisse der gaschromatografischen Untersuchungen der Produktphase für den Versuch Caro35Ref sind in Abbildung 4.2.6.8 dargestellt.

Während der Reaktion ist das Massenverhältnis der gebildeten Peroxide nicht konstant. Für die Hälfte des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses findet man 91 % TBHP und 9 % DTBP. Am Ende der Dosierung ($\eta = 1$; $\lambda = 1$) beträgt das Verhältnis TBHP : DTBP = 90 : 10. Im Verlauf der Nachreaktion verschiebt sich das Massenverhältnis deutlich zu Gunsten des DTBP. Am Ende der Reaktion wird in den Proben ein Verhältnis von TBHP zu DTBP von ca. 85 : 15 bestimmt.

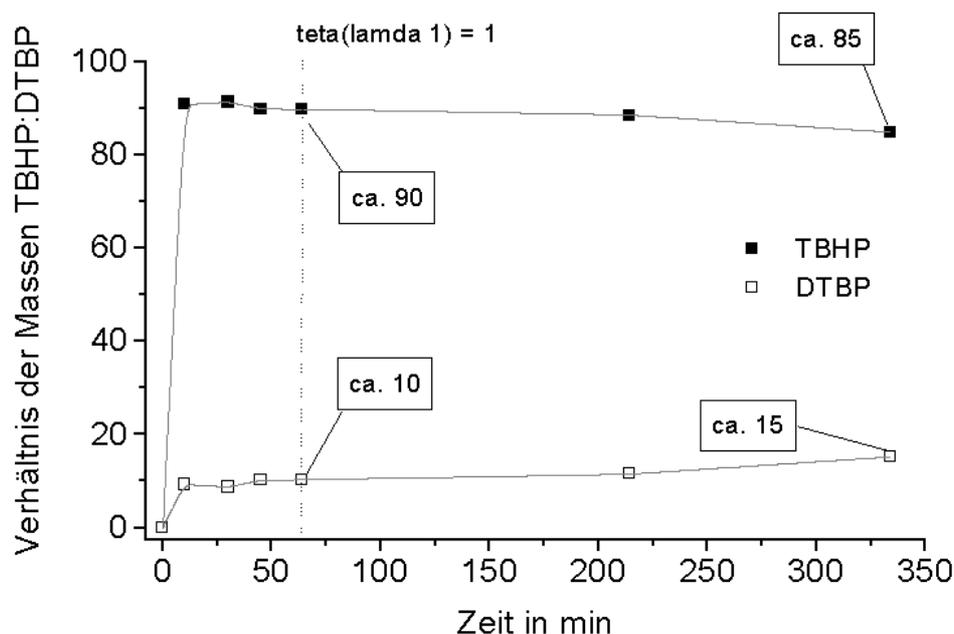


Abb. 4.2.5.6: Dargestellt ist das Verhältnis von TBHP und DTBP im Versuch CaroRef35 in der organischen Phase.

Zusammenfassung CaroRef35

Der Endumsatz an H_2O_2 beträgt $X = 0,824$. Am Ende der Reaktion werden 0,8733 mol an vorgelegtem H_2O_2 nicht umgesetzt. Der Anteil an DTBP in der organischen Phase beträgt etwa 15 %. Für diese DTBP-Bildung wird TBA benötigt. Da TBA aber nur bezüglich der TBHP-Bildung nach Gleichung 4.2.1 stöchiometrisch eingesetzt wurde ist ein Überschuss an H_2O_2 am Ende der Synthese zu erwarten. Auf Grund des Überschusses an H_2O_2 während und am Ende der Reaktion und dem über lange Zeit (4 Stunden) konstanten Gewichtsanteil an H_2O_2 in der wässrigen Phase vor Abbruch der Reaktion, wird von einem vollständigen TBA-Umsatz ausgegangen.

Versuche zum Reaktionsverlauf TBA/H₂SO₄ + H₂O₂

TBA/H₂SO₄ + H₂O₂(35%) wässrige Phase

Die bisher verwendeten Methoden zur Analyse der Proben aus den wässrigen Phasen der Reaktionsmischungen wurden auch für die Analyse der Reaktion von TBA/H₂SO₄ (Vorlage) und H₂O₂ 35 % genutzt. Die entnommenen Proben unterschieden sich jedoch speziell am Anfang der Reaktion. Während bisher durch die Reaktion von dosiertem TBA aus der wässrigen Eduktphase eine organische Produktphase entstand, sind bei Vorlage von TBA/H₂SO₄ und Dosierung von 35%igem H₂O₂ die Proben am Anfang einphasig mit hohem Anteil organischer Komponenten (TBA, TBHP, DTBP). In Abbildung 4.2.5.7 sind die Ergebnisse der naßchemische Untersuchung dargestellt.

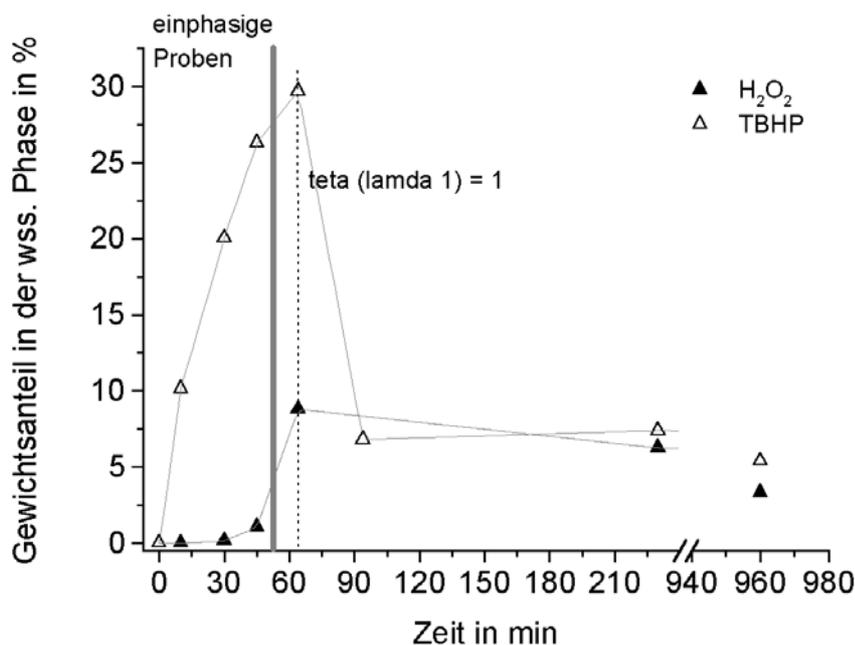


Abb. 4.2.5.7: Gewichtsanteile von H₂O₂ und TBHP in der wässrigen Phase als Funktion der Reaktionszeit ($\lambda=1$; $t_{\text{eta}}=1$).

Nach einer Dosierzeit von etwa 51 Minuten ($t_{\text{eta}} \approx 0,8$) bildeten sich zwei Phasen aus. Bis dahin entnommene Proben waren einphasig und trennten sich auch nach längerer Zeit (etwa eine Stunde) nicht. Sowohl die GC-Analytik als auch die Titration sind dahingehend nicht optimiert. In dem einphasigen Bereich sind die Ergebnisse deshalb nur als qualitative Aussagen aufzufassen. Außerdem wird bei der iodometrischen Bestimmung des TBHP-Anteils in der einphasigen Reaktionsmischung auch ein Teil DTBP mit erfaßt (Die Reaktion von Iod mit DTBP verläuft jedoch erheblich langsamer als die Reaktion von TBHP und Iod [z.B. Handbuch der anal. Chemie, 1953]). DTBP löst sich nicht bzw. nur in sehr geringen Anteilen in Wasser. Die Reaktion aus einer wässrigen Phase bewirkt die Abscheidung von DTBP, welches dann in der Analyse nicht mitbestimmt wird.

Der recht große TBHP-Anteil in der Eduktphase gegen Ende der Dosierung (siehe Abbildung 4.2.5.7) untermauert die bei der Auswertung des Versuches CaroRef35 geäußerte Vermutung, daß ein hoher TBA-Anteil in der wässrigen Phase die Löslichkeit von TBHP verbessert.

Am Ende der Dosierung ist in der wurden in der wässrigen Phase ungefähr 8,8% H₂O₂ bestimmt. Dieser Wert ist kleiner als der zum Versuch CaroRef35 bestimmte Anteil (9,15 % H₂O₂). Auf Grund der unbekannt Masse der anorganischen Phase zur Zeit $t_{\text{eta}} = 1$ können daraus keine Rückschlüsse für einen Vergleich der Reaktionen gezogen werden.

Im Verlauf der Nachreaktion sinkt der Anteil an H_2O_2 in der wässrigen Phase auf ca. 3,3 % und bleibt dann konstant. Dieser Wert ist im Rahmen der Genauigkeit der Analyse gleich dem im Versuch CaroRef35 ermittelten Endwert des H_2O_2 -Anteils von 3,01 %.

In der Tabelle 4.2.5.7 sind die ermittelten Gewichtsanteile in der Vorlage und in der anorganischen Phase zum Abbruch der Reaktion angegeben.

Versuch	$m_{\text{Dos H}_2\text{O}_2}$ in g	$m\%\text{H}_2\text{O}_2$ Start in %	$m_{\text{wss Ende}}$ in g	$m\%\text{H}_2\text{O}_2$ Ende in %	$m\%\text{TBHP}_{\text{Ende}}$ in %	λ
TBA/H_2SO_4 50 + H_2O_2 35 %	482,8	35	770	3,32	5,37	1

Tab. 4.2.5.7: Gewichtsanteile bzw. dosierte Masse an H_2O_2 in der anorganischen Phase zu der Versuchsreihe TBA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2 35 % zu t_0 (Start) und t_{Ende} (Abbruch).

Für die Berechnung der Endumsätze von H_2O_2 ist die dosierte Stoffmenge H_2O_2 und die Stoffmenge zum Reaktionsabbruch in der Tabelle 4.2.5.6 gegeben. Die Berechnung des Umsatzes erfolgte nach Gleichung 4.2.5.2.

Versuch	$m_{\text{Dos H}_2\text{O}_2}$ in g	$n_{\text{Dos H}_2\text{O}_2}$ in mol	$m_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}}$ in g	$n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}}$ in mol	$n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Probe}}$ in mol	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Rest}}$ in mol
TBA/H_2SO_4 50 + H_2O_2 35 %	169	4,9706	25,564	0,752	0,068	0,835	0,820

Tab. 4.2.5.8: Daten zur Versuchsreihen TBA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2 35 % zur Berechnung des Endumsatzes an H_2O_2 .

TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 (35%) organische Phase

Die Ergebnisse der gaschromatografischen Analyse der organischen Phase sind in Abbildung 4.2.5.8 gezeigt.

Wie schon bei der Versuchsreihe CaroRef35 beschrieben, sind auch hier die Massenverhältnisse der gebildeten Peroxide nicht konstant. Speziell während der Dosierung müssen die Daten jedoch kritisch bewertet werden, da die Proben einphasig sind. Die ermittelten Verläufe der Massenverhältnisse stimmen nicht mit dem naßchemisch bestimmten TBHP-Gehalt überein. Es wird vermutet, daß das einphasige Reaktionsgemisch (mit Katalysator) während der Analyse weiter reagiert.

Mit dem Beginn der Nachreaktion liegen zwei getrennte Phasen vor. Für $t_{\text{eta}} = 1$ beträgt das Verhältnis von TBHP : DTBP = 94 : 16. Im weiteren Reaktionsverlauf sinkt der TBHP-Anteil. Das Verhältnis der beiden Peroxide im Endprodukt beträgt 84 : 16 und entspricht fast dem Verhältnis vom Versuch Caro35Ref(TBHP : DTBP = 85 : 15).

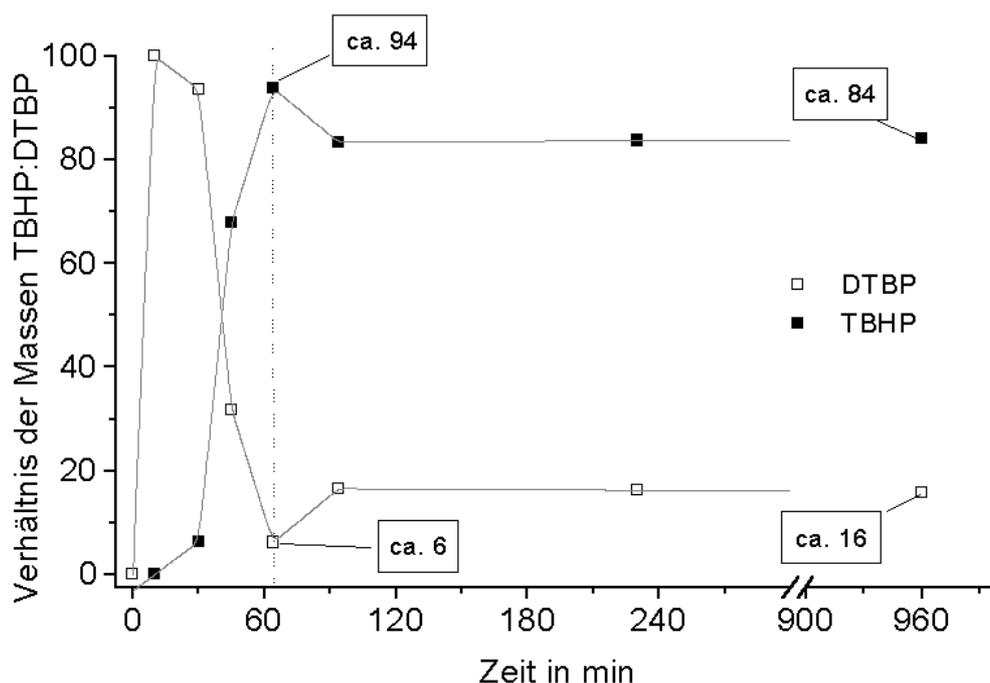


Abb. 4.2.5.8: Dargestellt ist das Verhältnis von TBHP und DTBP im Versuch TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 35 % in der organischen Phase.

Zusammenfassung TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 35 %

Der Endumsatz an dosiertem H₂O₂ wurde zu $X = 0,835$ bestimmt und liegt damit auf gleichem Niveau wie der für CaroRef35 bestimmte Endumsatz ($X = 0,824$). Am Ende liegen in der wässrigen Reaktionsphase etwa 0,82 mol nicht umgesetztes H₂O₂ vor. Es kann von einem nahezu vollständigen Umsatz des vorgelegten TBA ausgegangen werden.

Auch die Massenverhältnisse der gebildeten Peroxide gleichen sich am Ende der Synthese. Im Rahmen der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit kann am Ende beider Synthesen ein sehr ähnliches Reaktionsprodukt erwartet werden.

Die Synthesen verlaufen jedoch sehr unterschiedlich. Während die Umsetzung von CaroRef35 mit TBA von Beginn an zu einem zweiphasigen Reaktionsgemisch führt, bleibt die Reaktionsmasse während der Umsetzung des TBA/H₂SO₄ 50 mit H₂O₂ 35% über einen langen Zeitraum einphasig. Unterstellt man einmal beider Umsetzung des TBA/H₂SO₄ 50 mit 35%igem H₂O₂ einen ähnlichen Verlauf wie bei der Umsetzung mit 50%igem H₂O₂ (siehe Abbildung 4.2.5.10) so ändert sich das Massenverhältnis der gebildeten Peroxide sehr stark. Ein derart anderer Verlauf des Verhältnisses der gebildeten Peroxide im Vergleich zum Versuch CaroRef35 (siehe Abbildung 4.2.5.8) könnte die unterschiedlichen Reaktionsleistungen beim Vergleich beider Umsetzungen (siehe Kapitel 4.2.4, Abbildung 4.2.4.11) erklären.

TBA/H₂SO₄ + H₂O₂(50%) (wässrige Phase)

Dosiert man in die Vorlage TBA/H₂SO₄ 50 in der gleichen Zeit statt 35%igem H₂O₂ die gleiche Stoffmenge H₂O₂ in 50%iger Konzentration, so bildet sich schon nach kurzer Dosierzeit ($t_{\text{eta}} < 0,08$) eine organische Phase aus. Alle entnommenen Proben waren einphasig. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen an der wässrigen Phase sind in der Abbildung 4.2.5.9 dargestellt.

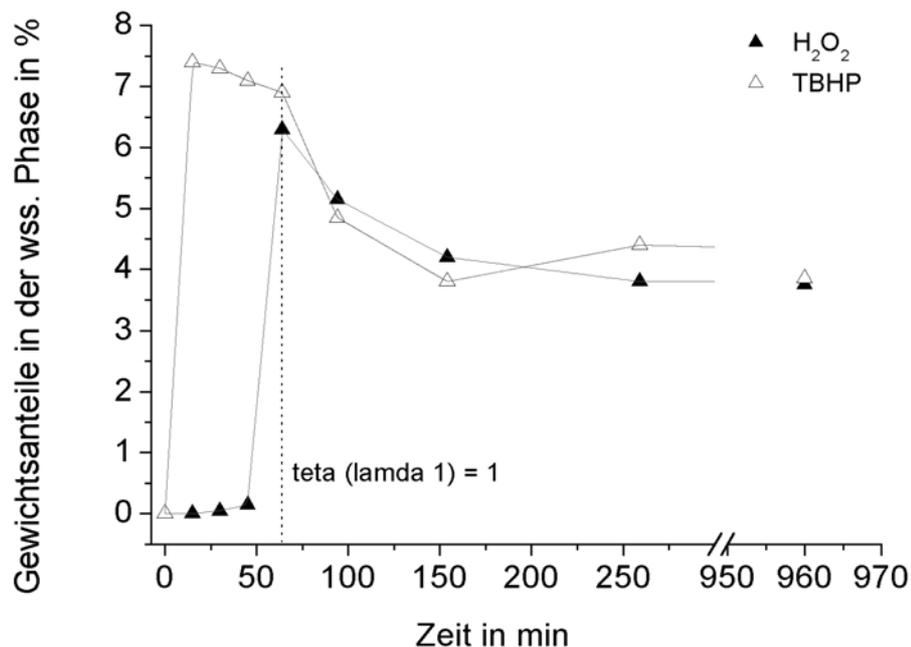


Abb. 4.2.5.9: Gewichtsanteile von H_2O_2 und TBHP in der wässrigen Phase als Funktion der Reaktionszeit ($\lambda=1$, $teta = 1$).

Ab 45 Minuten nach dem Dosierstart kann in den Proben der wässrigen Eduktphase nicht abreagiertes H_2O_2 sicher nachgewiesen werden. Nach 64 Minuten, dem Abbruch der Dosierung bei stöchiometrischen Einsatzverhältnissen, beträgt der Anteil an H_2O_2 etwa 6,3 %. Am Ende findet man einen H_2O_2 -Gehalt von 3,8 %.

Der Anteil TBHP in der Eduktphase erreicht maximal 7,4 % und fällt mit zunehmender Reaktionsdauer auf einen Endwert von 3,85 %.

In der Tabelle 4.2.5.9 sind die ermittelten Gewichtsanteile in der Vorlage und in der anorganischen Phase bei Abbruch der Reaktion angegeben.

Versuch	$m_{\text{Dos } H_2O_2}$ in g	$m\%H_2O_2$ Start in %	$m_{\text{wss Ende}}$ in g	$m\%H_2O_2$ Ende in %	$m\%TBHP_{\text{Ende}}$ in %	λ
TBA/H_2SO_4 50 + H_2O_2 50 %	338	50	653,4	3,8	4,4	1

Tab. 4.2.5.9: Gewichtsanteile bzw. dosierte Masse an H_2O_2 in der anorganischen Phase zu der Versuchsreihe TBA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2 (50 %) zu t_0 (Start) und t_{Ende} (Abbruch).

Für die Berechnung der Endumsätze von H_2O_2 ist die dosierte Stoffmenge H_2O_2 und die Stoffmenge zum Reaktionsabbruch in der Tabelle 4.2.5.10 gegeben. Die Berechnung des Umsatzes erfolgte nach Gleichung 4.2.5.2.

Versuch	$m_{\text{Dos } H_2O_2}$ in g	$n_{\text{Dos } H_2O_2}$ in mol	$m_{H_2O_2 \text{ Ende}}$ in g	$n_{H_2O_2 \text{ Ende}}$ in mol	$n_{H_2O_2 \text{ Probe}}$ in mol	$X_{H_2O_2}$	$n_{H_2O_2 \text{ Rest}}$ in mol
TBA/H_2SO_4 50 + H_2O_2 50 %	169	4,9618	24,83	0,7303	0,0591	0,841	0,7894

Tab. 4.2.5.10: Daten zur Versuchsreihen TBA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2 50 % zur Berechnung des Endumsatzes an H_2O_2 .

TBA/H₂SO₄ + H₂O₂(50%) (organische Phase)

Die Ergebnisse der gaschromatografischen Analyse sind in Abbildung 4.2.5.10 gezeigt.

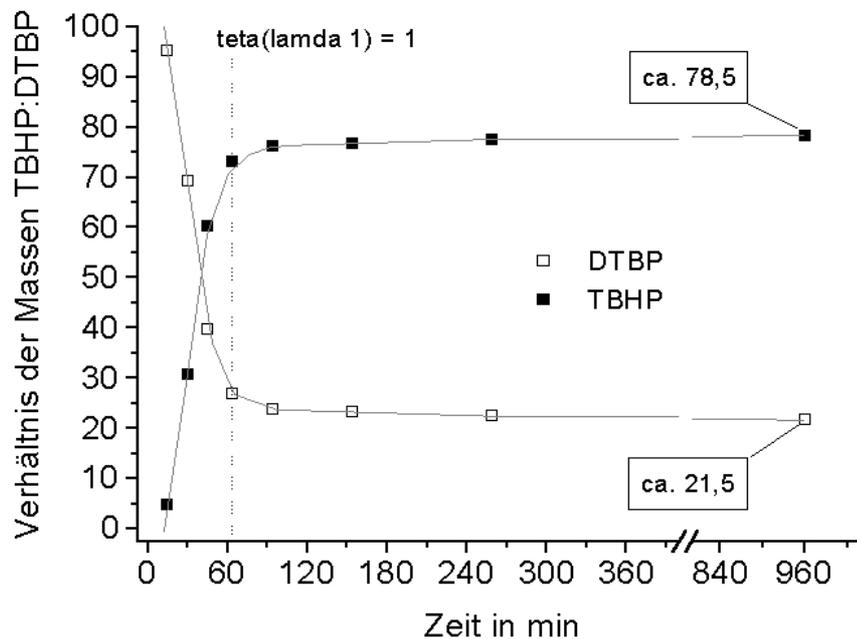


Abb. 4.2.5.10: Dargestellt ist das Verhältnis von TBHP und DTBP im Versuch TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50 % in der organischen Phase.

Zu Beginn der Dosierung wird ein sehr hoher Anteil an DTBP bestimmt. Im Verlauf der H₂O₂ Dosierung sinkt der Massenanteil des DTBP stetig. Am Ende der Dosierung liegen TBHP und DTBP in einem Gewichtsverhältnis von etwa 73 : 27 und ändert sich im Laufe der Nachreaktion noch auf ein Verhältnis von TBHP : DTBP = 78,5 : 21,5.

Im Vergleich zu den Versuchen in denen 35%iges H₂O₂ verwendet wird, ist der Anteil an TBHP in der Produktphase deutlich geringer. Die Ursache wird in der deutlich höheren H₂O₂-Konzentration gesehen, welche das Verhältnis der beiden Peroxide in der Produktphase zugunsten des DTBP verschiebt (siehe Kapitel 2.2).

Zusammenfassung TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 50%

Als Endumsatz an H₂O₂ wurde $X = 0,841$ bestimmt, von dem dosierten H₂O₂ werden 0,7894 mol nicht umgesetzt.

Das Massenverhältnis der gebildeten Peroxide ändert sich mit dem Reaktionsverlauf sehr stark. Zu Beginn der Reaktion wird überwiegend DTBP gebildet, während gegen Ende der Dosierung und in der Nachreaktionsphase hauptsächlich TBHP gebildet wird. Am Ende der Reaktion liegen TBHP und DTBP in einem Massenverhältnis von 78,5 : 21,5 vor.

Überblick zu den vorgestellten analytischen Ergebnissen

Der Verlauf der Akkumulation der dosierten Komponenten während der Dosierung konnte mit den verfügbaren analytischen Methoden nicht geklärt werden. Am Ende aller durchgeführter Reaktionen liegt unabhängig vom gewählten Reaktionsweg H_2O_2 in der wässrigen Reaktionsmasse vor ($n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}}$). Das ist plausibel, da der stöchiometrische Einsatz des H_2O_2 nach Gleichung 4.2.1 und ohne Berücksichtigung der Folgereaktion erfolgte. Auf Grund des Überschusses an H_2O_2 in der Reaktionsmasse kann von einem vollständigen Umsatz des TBA ausgegangen werden.

Es wurde gezeigt (Versuche CaroRef35, TBA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2), daß der Reaktionsweg einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf (TBHP : DTBP) besitzt. Ein anderes analytisches Endergebnis wurde jedoch nicht beobachtet. (CaroRef35, TBA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2 35%).

In der Tabelle 4.2.5.11 sind die ermittelten analytischen Ergebnisse im Überblick dargestellt.

	λ	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}}$ in mol	Massenverhältnis (TBHP:DTBP) _{ENDE}
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ + TBA				
SBR02 (Caro60, $T_R = 45 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,5	0,557	4,624	93:7 (konstant)
SBR03 (Caro60, $T_R = 45 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,75	0,729	2,777	93:7 (konstant)
SBR04 (Caro60, $T_R = 45 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,25	0,314	8,309	93:7 (konstant)
SBR12 (Caro60, $T_R = 50 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,5	0,605	4,324	93:7 (konstant)
SBR13 (Caro60, $T_R = 40 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,5	0,557	4,897	93:7 (konstant)
SBR06 (Caro70, $T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,25	0,295	8,144	96:4 (konstant)
SBR07 (Caro70, $T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,75	0,772	2,588	96:4 (konstant)
SBR08 (Caro70, $T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,5	0,566	4,767	96:4 (konstant)
SBR10 (Caro70, $T_R = 30 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,5	0,580	4,853	96:4 (konstant)
SBR11 (Caro70, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,5	0,572	4,726	96:4 (konstant)
CaroRef35 ($T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	1	0,8733	0,8733	85:15 ($f(t_R)$)
TBA/H_2SO_4 50				
+ H_2O_2 35 % ($T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	1	0,835	0,8201	84:16 ($f(t_R)$)
+ H_2O_2 50 % ($T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	1	0,841	0,7894	78,5:21,5 ($f(t_R)$)

Tab. 4.2.5.11: Ergebnisse der analytischen Untersuchungen im Überblick.

4.2.6 Untersuchungen zur Gasproduktion der Synthesereaktion

Die Kenntnis der Gas- oder Dampfproduktion sowie der Gasverdrängung durch Volumenänderung während einer Synthesereaktion ist für die Auslegung von Absaugungen bei offenen bzw. für die notwendige Druckfestigkeit bei geschlossenen Reaktionsgefäßen von besonderer Bedeutung. Nach der Reaktionsgleichung der TBHP-Synthese sowie der parallel ablaufenden Bildung von DTBP ist keine Gasproduktion zu erwarten. Die Zersetzungsreaktion der Synthesemischungen bei thermischer Belastung (siehe Kapitel 4.2.1) zeigt jedoch eine ausgeprägte Gasentwicklung. Da mit der Analyse zu den Reaktionen eine langsame Zersetzung in der Synthesemischung bei den gewählten Prozeßbedingungen und damit eine Gasproduktion nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde einem Gasmengenmesser zu ausgewählten Reaktionen die aus dem Reaktionsgefäß austretende Gasmenge bestimmt.

Die Versuchsreihen mit der Vorlage Caro70 stellen auf Grund des hohen H_2SO_4 - und H_2O_2 -Anteils günstige Bedingungen hinsichtlich einer möglichen, parallel zur Synthese ablaufenden Zersetzungsreaktion dar. Das spiegelt sich insbesondere in den geringen Onset-Temperaturen bei thermischen Screening Tests sowie in den Stabilitätsuntersuchungen von Mischungen aus H_2O_2 und H_2SO_4 wieder.

Für die Untersuchungen zur freigesetzten Gasmenge wurden die folgenden Versuche ausgewählt:

SBR06: $T_R = 25\text{ °C}$; $\lambda = 0,25$; $m_{\text{Dos}} = 226\text{ g TBA}$ (3,055 mol); $t_{\text{Dos}} = 30\text{ min}$

SBR07: $T_R = 25\text{ °C}$; $\lambda = 0,75$; $m_{\text{Dos}} = 678\text{ g TBA}$ (9,162 mol); $t_{\text{Dos}} = 90\text{ min}$

SBR10: $T_R = 30\text{ °C}$; $\lambda = 0,50$; $m_{\text{Dos}} = 452\text{ g TBA}$ (3,055 mol); $t_{\text{Dos}} = 60\text{ min}$

Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.2.6.1 dargestellt.

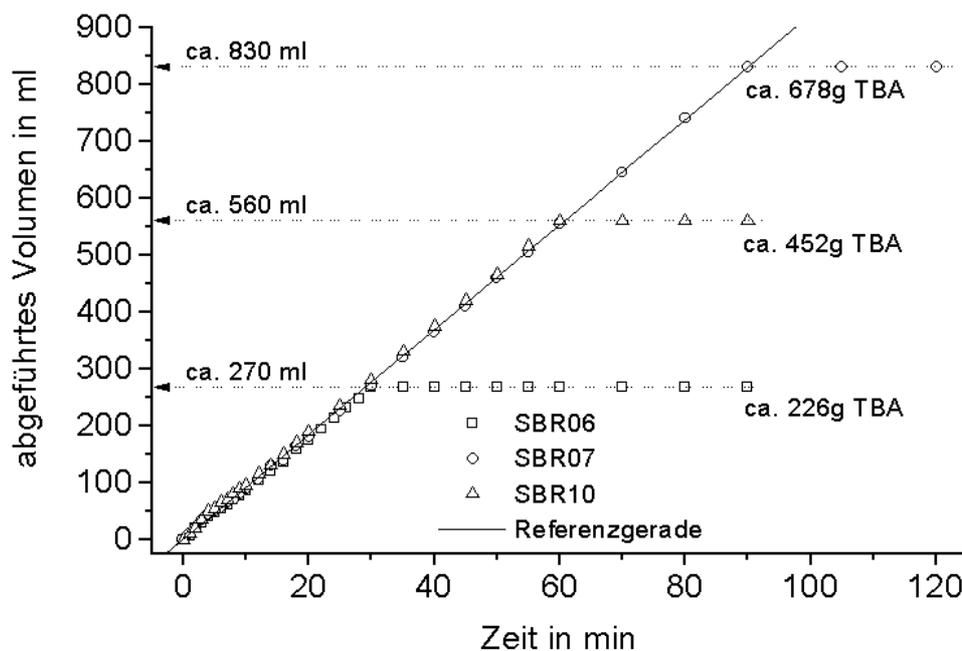


Abb. 4.2.6.1: Gasmengenmessung während der Versuche SBR06 ($\lambda_{\text{TBA}} = 0,25$; $T_R = 25\text{ °C}$), SBR07 ($\lambda_{\text{TBA}} = 0,75$; $T_R = 25\text{ °C}$), und SBR10 ($\lambda_{\text{TBA}} = 0,5$; $T_R = 30\text{ °C}$). Zum Vergleich der Linearität ist eine Referenzgerade dargestellt.

In der Abbildung sind die abgeführten Gasmengen dargestellt. Die dargestellte Referenzgerade entspricht einem angenommenen linearen Volumenzuwachs der Reaktionsmasse und der daraus resultierenden Gasvolumenverdrängung im Reaktionsgefäß.

Ab dem Ende der Dosierung ist bei keiner der untersuchten Reaktionen eine Gasproduktion festgestellt worden. Da schon der Versuch mit 226 g TBA während der Nachreaktionsphase keine Volumenänderung mehr zeigte, resultieren die geringen Abweichungen von einer linearen Volumenzunahme während der Dosierung von 678 g TBA im Vergleich zur Referenzgeraden ab 30 min Dosierzeit nicht aus einer Gasproduktion.

Für den Versuch bei 30 °C und 452 g dosiertem TBA ist ebenfalls für Dosierzeiten größer 30 min keine Gasbildung zu erkennen.

Bestimmt man die Dichten aus dosierter Masse an TBA und gemessenem abgeführten Gasvolumen, so findet man Werte zwischen 0,81 und 0,84 kg/L. Diese Werte liegen geringfügig über dem Wert für TBA, d.h. es wird weniger Gasvolumen bestimmt als man für die Verdrängung mit TBA ausrechnet. Das ist auf Grund der ablaufenden Reaktion durchaus plausibel, da die Dichten der organischen Produktphase Werte zwischen 0,9 bis 0,93 kg/L betragen.

Im Bereich vom Dosierstart bis ca. 20 min Dosierzeit zeigen alle Versuche eine Abweichung in der Linearität von der Referenzgeraden. In Abbildung 4.2.6.2 ist dieser Effekt in höherer Auflösung dargestellt.

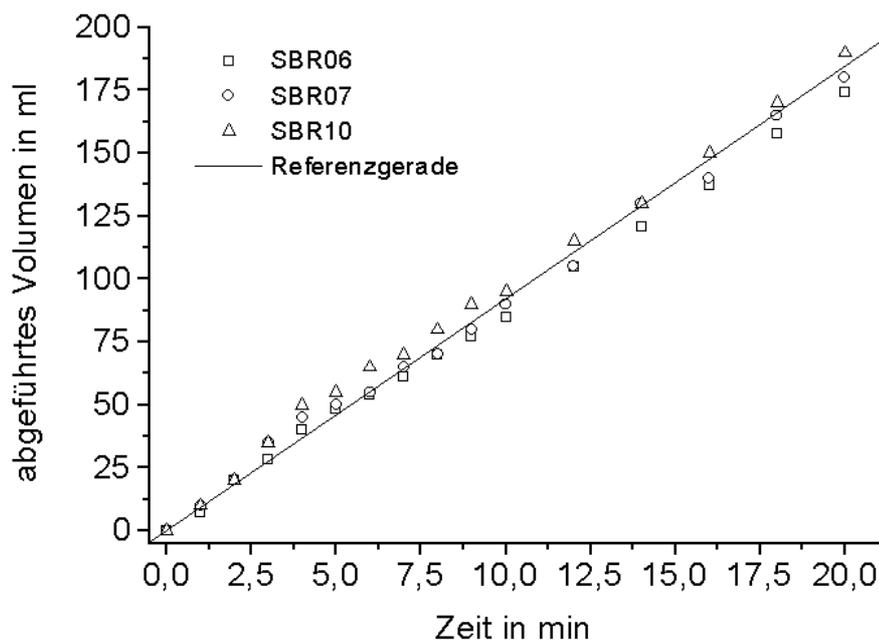


Abb. 4.2.6.2: Darstellung des abgeführten Volumens der Versuche für einen Dosierstrom von ca. 7,54 g/min und Dosierzeiten bis ca. 20 min; alle Versuche zeigen die gleiche Tendenz.

Um dieses Phänomen abzuklären, wurde die Differenz aus dem abgeführten Volumen (V_{FM4}) und dem, im idealen Fall eines linearen Zusammenhanges zwischen Dosierung und Volumenzunahme, abzuführenden Volumens (V_{ideal}) bestimmt. Für den idealen Fall wurde aus dem gemessenen Endwert über eine Geradengleichung der Anstieg ermittelt und mit der Dosierzeit ein theoretisches Volumen bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.2.6.3 dargestellt.

Bei ca. 5 min Dosierzeit liegt bei allen Versuchen ein Maximum in der Differenz beider Volumina. Bei einem Dosierstrom von etwa 7,54 g/min sind etwa 38g TBA dosiert, mit einer Dichte von 0,781 kg/L entspricht das einem Volumen von 49 ml.

Im Verlauf der Dosierung treten für alle Versuche ähnliche Muster im zeitlichen Verlauf der Differenz $V_{FM4} - V_{ideal}$ auf und zum Teil ist diese negativ. Vergleicht man die Versuche SBR06 und SBR07 so findet man für gleiche Versuchsbedingungen unterschiedliche Maximalwerte bei ca. 5 min Dosierung, im weiteren Verlauf der Dosierung ähnelt sich der Wertebereich der Differenz.

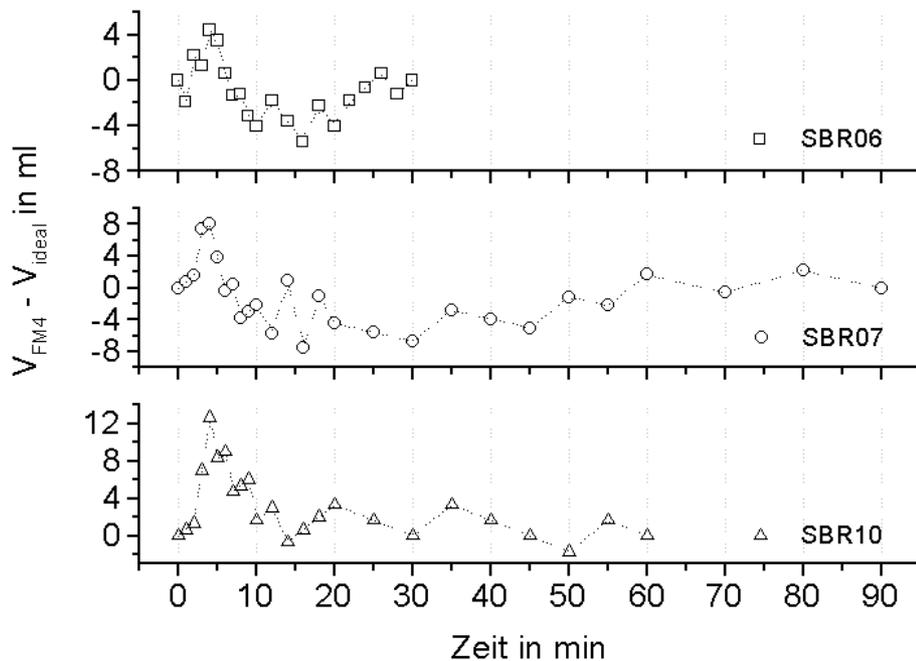


Abb. 4.2.6.3: Differenz zwischen abgeführtem Volumen (FM4/70) und theoretisch abzuführendem Volumen (linearer Zusammenhang zwischen Dosierung und Volumenzunahme).

Unabhängig von der Regelung der Dosierpumpe wurde der zulässige Dosierfehler während der Dosierung auf 5 g festgelegt, da es bei niedrigeren Einstellungen mehrfach zum Abbruch der Dosierung nach wenigen Minuten kam. Die Art der Abweichungen der gemessenen abgeführten Gasmengen von den theoretisch, auf Grund der Gasverdrängung abzuführenden Gasmenge deutet auf einen nicht optimal eingestellten Regelkreis für die Dosierung des TBA hin.

Zusammenfassung

Anhand der Reaktionsgleichung für die Bildung von TBHP bzw. DTBP ist eine Gasproduktion in Folge der Synthesereaktion nicht zu erwarten. Während der säurekatalysierte Zersetzung von TBHP werden Gase freigesetzt. Im Rahmen der Genauigkeit der durchgeführten Messungen (FM 4: ± 1 ml; Dosierung: Regelabweichung, zugelassener Fehler) konnte keine Gasproduktion beobachtet werden. Daraus läßt sich ableiten, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Gasproduktion auftritt.

Bei der Auslegung der Abzugseinrichtung ist das durch die Dosierung verdrängte Volumen zu berücksichtigen.

4.2.7 Thermische Stabilität der Produkte

Die thermische Stabilität der Endprodukte wurde mittels MCPVT untersucht. Die Untersuchung erfolgte mit einer Heizrate von 2,5 K/min, die Einwaage betrug 1g (Syntheseprodukte Caro60/70) bzw. 2 g (Syntheseprodukte TBA/H₂SO₄) Substanz.

Die Onset-Temperatur der Zersetzungsreaktion der Produktmischung ist insbesondere für den Fall geringer oder keiner Durchmischung, die z.B. während der Handhabung nach der Reaktion oder im Havariefall (Rührerausfall) auftreten kann, von Interesse. Mit der hier ermittelte Onset-Temperaturen T_{onset} soll keine Aussage zu einer Lagertemperatur bzw. Handhabungstemperatur getroffen werden. Sie dient lediglich als Vergleich zu den schon für die Eduktmischungen ermittelten Onset-Temperaturen.

Die ausreagierte Mischung liegt im ungerührten Zustand zweiphasig vor. Die Untersuchungen sind an der abgetrennten organischen Phase (Produktphase), der anorganischen Phase und der Mischung beider Phasen in dem Verhältnis, wie sie am Ende der Reaktion vorlagen (Produktmix), durchgeführt worden.

H₂O₂/H₂SO₄ + TBA (Caro60/70/Ref35 + TBA)

Die Dosierung von TBA in die Vorlage H₂O₂/H₂SO₄ führt zur Abreaktion von H₂O₂. Durch das gebildete Wasser (pro mol H₂O₂ entsteht ein mol H₂O) wird die wässrige Phase verdünnt. Dies führt im Reaktionsverlauf zum Ansteigen Onset-Temperaturen.

Die Ergebnisse, dargestellt in den Tabellen 4.2.7.1 und 4.2.7.2, zeigen deutlich einen Anstieg der Onset-Temperatur in der anorganischen Phase und dem Produktmix mit dem dosierten Anteil an TBA. Die Onset-Temperatur in der anorganischen Phase ändert sich um etwa 22 K. In der organischen ist diese Abhängigkeit recht gering.

Caro60 Versuch ($\lambda_{\text{TBA}} = 0,25 - 0,75$)	T_{onset} in °C			Massenverhältnis
	org. Phase	anorg. Phase	Produktmix	$m_{\text{anorg}} : m_{\text{org}}$ (Mix)
SBR04 (0,25)	≈ 115	≈ 72	≈ 80	78 : 22
SBR02 (0,50)	≈ 122	≈ 82	≈ 92	47 : 53
SBR03 (0,75)	≈ 125	≈ 94	≈ 97	40 : 60

Tab. 4.2.7.1: MCPVT-Untersuchungen am ausreagierten Produkt der benannten Versuche, als Vorlage diente Caro60 (H₂O₂ 50% / H₂SO₄ 10% / H₂O 40%). Aufgelistet sind die Onset-Temperaturen der Zersetzungsreaktionen. Das Massenverhältnis gibt die eingewogenen Mengen für die Versuche "Produktmix" an. Diese entsprechen in etwa den Endverhältnissen der Synthesversuche.

Im Kapitel 4.2.5 wurde gezeigt, daß die Zusammensetzung der organischen Phasen der Versuche Caro60/70 bezüglich der Zielkomponente TBHP und dem Nebenprodukt DTBP ähnlich ist. Die Schwefelsäure, welche die Zersetzung katalysiert, liegt hauptsächlich in der wässrigen Phase vor. Es war daher zu erwarten, daß die Onset-Temperaturen der organischen Phasen aus beiden Versuchsreihen ähnliche Werte aufweisen (siehe Tabelle 4.2.7.2). Mit einer Onset-Temperatur von 120 °C in der organischen Phase liegt der Versuch SBR05 (Vorlage Caro70) auch im Rahmen der Ergebnisse der Versuche SBR04/03/02 (Tabelle 4.2.7.1), die mit der Vorlage Caro60 erzielt wurden.

Die niedrigsten Onset-Temperaturen zeigen die anorganischen Phasen, wobei die Onset-Temperatur der reinen Vorlage ohne TBA (Caro60/70) deutlich über den Werten nach dem Dosierstart liegt (siehe Kapitel 4.1.3). Die anorganischen Phasen der Reaktionsprodukte enthalten zwar nur geringe Anteile an TBHP (siehe Kapitel 4.2.5), dieser liegt aber in der wässrigen Phase homogen neben H₂SO₄ vor und beeinflusst das Zersetzungsverhalten der Probe. Der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Onset-Temperatur der anorganischen Phasen wird im direkten Vergleich der beiden Versuchsreihen (Caro60 Tabelle 4.2.7.1, Caro70 Tabelle 4.2.7.2) deutlich.

Caro70 Versuch ($\lambda_{TBA} = 0,25 - 0,75$)	T_{onset} in °C			Massenverhältnis
	org. Phase	anorg. Phase	Produktmix	$m_{\text{org}} : m_{\text{anorg}}$ (Mix)
SBR06 (0,25)		≈ 67	≈ 67	74 : 26
SBR05 (0,50)	≈ 120	≈ 75	≈ 85	46 : 54
SBR07 (0,75)		≈ 85	≈ 93	43 : 57

Tab. 4.2.7.2: MCPVT-Untersuchungen am ausreagierten Produkt der benannten Versuche, als Vorlage diente Caro70 (H_2O_2 50% / H_2SO_4 20% / H_2O 30%). Aufgelistet sind die Onset-Temperaturen der Zersetzungsreaktionen. Das Massenverhältnis gibt die eingewogenen Mengen für die Versuche 'Produktmix' an. Diese entsprechen in etwa den Endverhältnissen der Synthesversuche.

Wie schon bei dem thermischen Screening verschiedener Eduktmischungsverhältnisse (siehe Kapitel 4.2.1) ist auch hier mit steigender H_2SO_4 -Konzentration das Absinken der Onset-Temperatur zu beobachten. Die Erhöhung des H_2SO_4 -Anteils in der Ausgangsmischung von 10 % (Caro60) auf 20 % (Caro70) führt zu einem Unterschied in der Onset-Temperatur der anorganischen Phase zwischen 5 und 9 K.

Die Onset-Temperaturen für die Versuche mit dem Produktmix liegen zwischen den Werten der reinen Phasen. Sie werden vom Zersetzungsverhalten der anorganischen Phase z.T. stark beeinflusst. Zum Teil wurden für den Produktmix gleiche Onset-Temperaturen wie für die anorganische Phase ermittelt.

Neben den hier vorgestellten Versuchen der Versuchsreihen Caro60/70 wurden auch die Versuche mit unterschiedlicher Reaktionstemperatur während der Synthesereaktion und dem Verhältnis $\lambda_{TBA} = 0,5$ untersucht. Sie zeigten die gleichen Ergebnisse wie die hier vorgestellten Untersuchungen zu den Versuchen SBR02 und SBR05. Das war auf Grund der ähnlichen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte auch zu erwarten.

Für die Versuchsführung mit der Vorlage Caro35 gilt ebenfalls, daß die niedrigste Onset-Temperatur der Synthesemischung zu Beginn der Dosierphase vorliegt und mit der Dosierdauer ansteigt (siehe auch Kapitel 4.2.1). Da diese Versuchsführung ausschließlich als Referenz zum Versuch TBA/ H_2SO_4 durchgeführt wurde, ist lediglich der Endpunkt für das stöchiometrische Einsatzverhältnis untersucht worden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.2.7.3 aufgelistet.

Versuch ($\lambda_{TBA} = 1$)	T_{onset} in °C			Massenverhältnis
	org. Phase	anorg. Phase	Produktmix	$m_{\text{org}} : m_{\text{anorg}}$ (Mix)
Caro35 Ref		≈ 88	≈ 92	33 : 67

Tab. 4.2.7.3: MCPVT-Untersuchungen am ausreagierten Produkt, als Vorlage diente Caro35 (H_2O_2 19,2 % / H_2SO_4 31,6 % / H_2O 49,2%). Aufgelistet sind die Onset-Temperaturen der Zersetzungsreaktionen. Das Massenverhältnis gibt die eingewogene Menge für den Versuch "Produktmix" an, was in etwa dem Endverhältnis nach der Synthesereaktion entspricht.

Der hohe Anteil an H_2SO_4 in der Synthesemischung führt im Vergleich zu den Caro60/70 Versuchsreihen zu einer größeren thermischen Empfindlichkeit der Mischungen von Caro-Ref35 und TBA der während der Dosierung von TBA. So wurde mit der Vorlage Caro35 bei stöchiometrischem Einsatzverhältnis ($\lambda_{TBA} = 1$) 88 °C als meßbarer Onset der Zersetzung in der anorganischen Phase bestimmt. Im Fall der Vorlage Caro70 besitzt die Onset-Temperatur für das Verhältnis $\lambda_{TBA} = 0,75$ mit 85°C etwa das gleiche Niveau (siehe auch Abbildung 4.2.7.1). Extrapoliert man die mit $\lambda_{TBA} = 0,25$ bis 0,75 für Caro70 + TBA ermittelten Onset-

Temperaturen auf den stöchiometrischen Einsatz $\lambda_{\text{TBA}} = 1$, so würden als Onset-Temperatur etwa 95 °C bestimmen bestimmt werden.

TBA/H₂SO₄ + H₂O₂

Dieser Reaktionsweg, ausgehend von der Vorlage TBA und H₂SO₄ (70%) führt am Ende der Dosierung zur Akkumulation von H₂O₂. Im Gegensatz zur Reaktionsführung mit H₂O₂ und H₂SO₄ als Vorlage, wird die Reaktionsmischung TBA/H₂SO₄ mit der dosierten Menge an H₂O₂ thermisch sensibler. Während der Synthese ist die geringste Onset-Temperatur am Ende der Dosierung zu erwarten.

Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an den Reaktionsprodukten sind in der Tabelle 4.2.7.4 zusammengestellt.

Versuch ($\lambda_{\text{TBA}} = 1$)	T _{onset} in °C			Massenverhältnis
	org. Phase	anorg. Phase	Produktmix	m _{org} : m _{anorg} (Mix)
TBA/H ₂ SO ₄ + 35%	≈ 114	≈ 88	≈ 88	33 : 67
TBA/H ₂ SO ₄ + 50%	≈ 107	≈ 81	≈ 82	39 : 61

Tab.: 4.2.7.4: MCPVT-Untersuchungen am ausreagierten Produkt, als Vorlage für die Synthese diente eine Mischung aus TBA und H₂SO₄ im Mischungsverhältnis 50:50. Dosierte wurde wässrige H₂O₂-Lösung H₂O₂ 35% (TBA/H₂SO₄ 35) bzw. H₂O₂ 50% (TBA/H₂SO₄ 50).

Die H₂SO₄-Konzentration ist am Ende der Dosierung von 50%igem H₂O₂ auf Grund des geringeren Wassereintrages während der Dosierung größer als bei der Verwendung von 35%igem H₂O₂. Dieses beeinflusst auch die Onset-Temperatur. So findet man in den MCPVT-Versuchen für die anorganische Phase des Versuchs ca. 81 bzw. 88 °C als Starttemperatur einer gasproduzierenden Zersetzungsreaktion.

Zusammenfassung

In der Abbildung 4.2.7.1 sind die ermittelten Onset-Temperaturen der wässrigen Phase für alle Versuche im Überblick dargestellt. Dabei wird die Abhängigkeit der Onset-Temperatur von dem dosierten Anteil an TBA für die Versuchsreihe Caro60/70 deutlich.

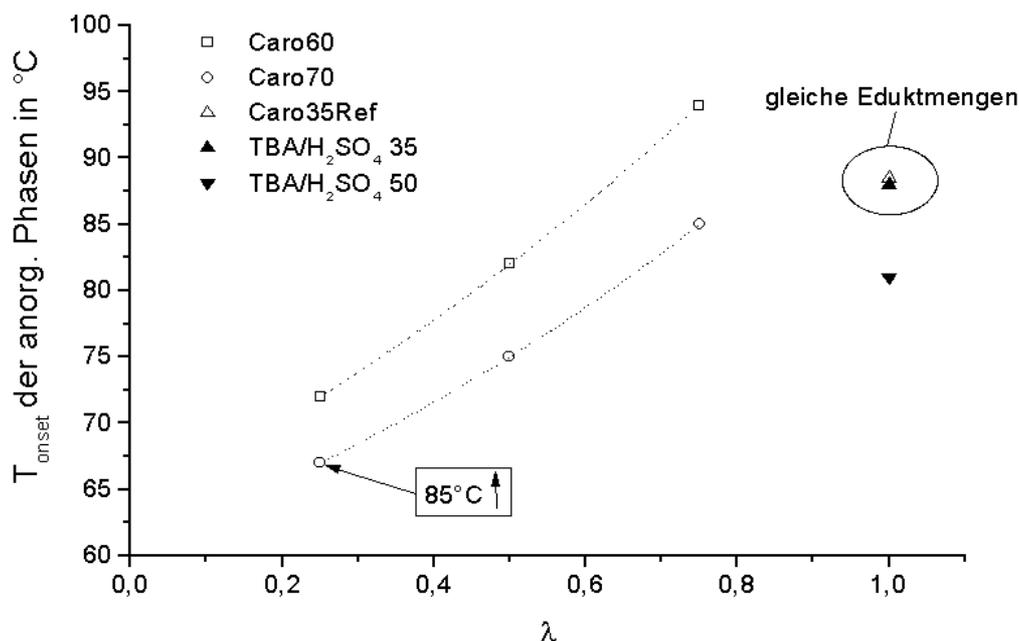


Abb.: 4.2.7.1: Onset-Temperaturen der Zersetzungsreaktion in der wässrigen Phase als Funktion des Gewichtsanteils an TBA für die verschiedenen vorgestellten Synthesewege.

Weiterhin ist auch das Ergebnis für den Versuch Caro35Ref leichter einzuordnen. Untersuchungen zu unterschiedlichen dosierten Massen an TBA sollten auch für die Vorlage CaroRef35 eine ähnliche Abhängigkeit der Onset-Temperatur von der dosierten Menge an TBA zeigen, wie die Versuchsreihen Caro60/70.

Daß für das stöchiometrische Einsatzverhältnis im Versuch CaroRef35 die gleiche Onset-Temperatur wie für die Reaktion $\text{TBA}/\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 35% gefunden wurde, konnte auf Grund gleicher Einsatzverhältnisse der Edukte und sehr ähnlicher analytischer Ergebnisse erwartet werden.

In den beiden Versuche $\text{TBA}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 35 und $\text{TBA}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 50 wird das Minimum in der Onset-Temperatur der wässrigen Phasen für den höchsten dosierten Anteil an H_2O_2 erreicht (hier für $\lambda = 1$ bezüglich Gleichung 4.2.1).

4.2.8 Bestimmung kinetischer Parameter aus thermokinetischen Auswertungen zu den durchgeführten Versuchen und Bewertung der Umsetzungen

Für die Bestimmung kinetischer Parameter sind die Versuche SBR02, SBR12 und SBR13 der Versuchsreihe Caro60 sowie die Versuche SBR08, SBR10 und SBR11 der Versuchsreihe Caro70 herangezogen worden. Zu diesen Versuchen wurde anhand der analytischen Daten ein konstantes Verhältnis der Bildung der Peroxide (TBHP : DTBP) während der gesamten Reaktion nachgewiesen (Bei dem Reaktionsweg "angesäuertes Alkylierungsmittel + H₂O₂" ist das nicht der Fall).

Die Versuchsparameter innerhalb der Versuchsreihen Caro60 und Caro70 unterscheiden sich ausschließlich in der Versuchstemperatur. Dieses wird für die Bestimmung der Aktivierungstemperatur E/R ausgenutzt.

In der Tabelle 4.2.8.1 sind die Parameter der zur Auswertung herangezogenen Versuche noch einmal zusammengefaßt und die Damköhlerzahlen nach der Auswertung mit der Einpunktmethode (siehe Kapitel 3.7) angegeben.

Versuch	Vorlage	T _{iso}	X _{thermisch} (Θ = 1)	Da _{SBR} Einpunkt-M
SBR13	Caro60	40 °C	0,694	12
SBR02	Caro60	45 °C	0,762	20
SBR12	Caro60	50 °C	0,847	49
SBR11	Caro70	20 °C	0,705	13
SBR08	Caro70	25 °C	0,793	27
SBR10	Caro70	30 °C	0,849	50

Tab. 4.2.8.1: Parameter der Versuche; für alle Versuche gilt: $\varepsilon = 0,8$; $\lambda = 0,5$

Die Auswertung isothermer semi-batch Versuche nach Steinbach [Steinbach, 1981] erfolgt durch Approximation der Meßdaten mit der Gleichung 3.7.15 (siehe auch Kapitel 3.7). Die grafischen Auftragung der Gleichung 3.7.15 und der für die lineare Regression herangezogene Datenbereich ist in den Abbildungen 4.2.8.1 (Caro60) und 4.2.8.2 (Caro70) gezeigt.

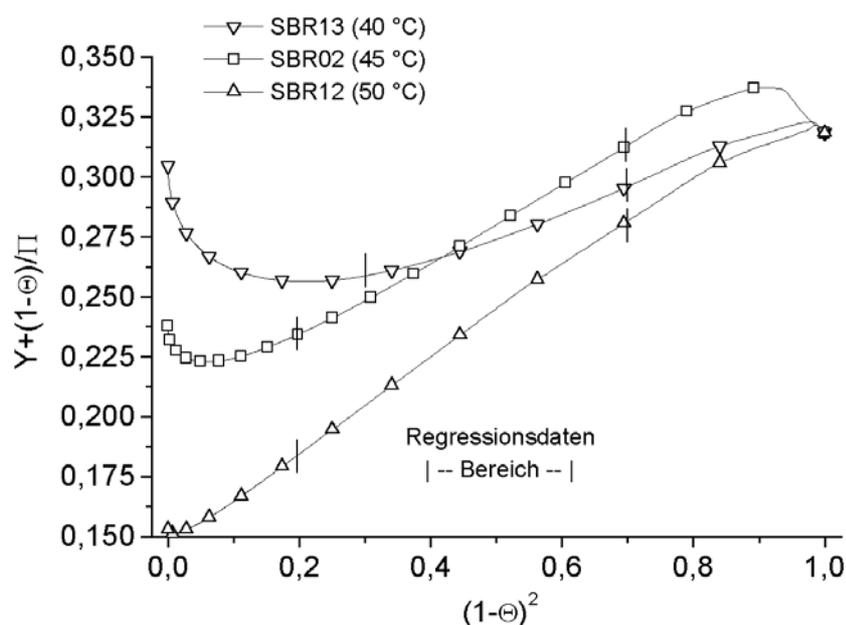


Abb. 4.2.8.1: Auftragung der Daten für Caro60 nach Steinbach [Steinbach, 1981]

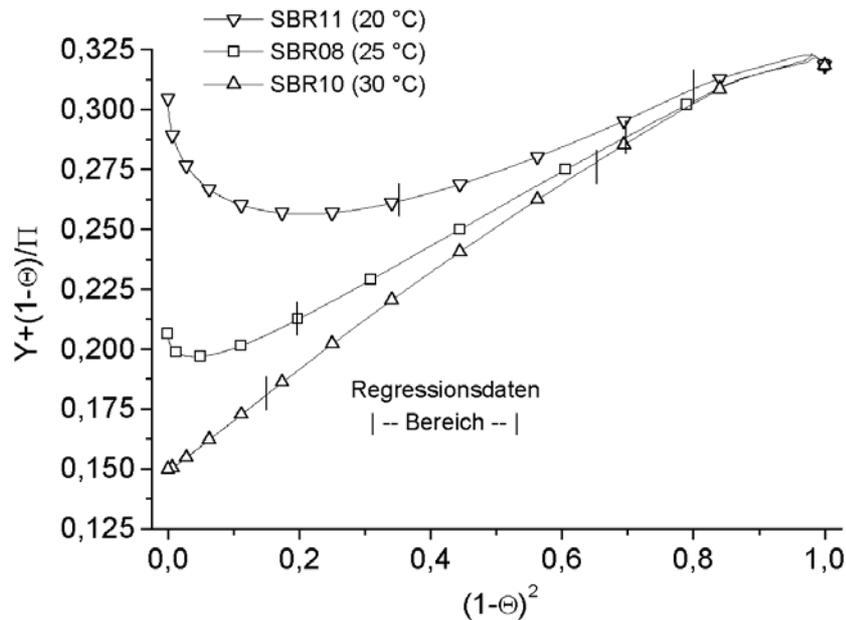


Abb. 4.2.8.1: Auftragung der Daten für Caro70 nach Steinbach [Steinbach, 1981]

Mit einer linearen Regression in der Auftragung der Meßdaten von $(1-\Theta)^2$ gegen $Y+(1-\Theta)/\pi$ kann eine Damköhlerzahl aus dem Anstieg und aus dem Achsabschnitt bestimmt werden. Y entspricht dem Akkumulationspotential und wurde wie folgt berechnet:

$$Y = \lambda \cdot \Theta - X \quad , \quad \text{Gl. 4.2.8.1}$$

wobei X den Umsatz bezüglich der vorgelegten Komponente beschreibt. Aus der Regression der angegebenen Bereiche der Kurvenverläufe ergeben sich nach der Gleichung 3.7.16 und 3.7.17 die in der Tabelle 4.2.8.2 angegebenen Damköhlerzahlen.

Versuch	$Y+(1-\Theta)/\pi$ Achsabschnitt	$(Y+(1-\Theta)/\pi)/(1-\Theta)^2$ Steigung	$Da_{\text{Achs.}}$	$Da_{\text{Steig.}}$	$Da_{\text{Mittel.}}$
SBR13	0,23517067	0,08873343	11,51	2,62	7,07
SBR02	0,20099523	0,15881787	15,76	10,14	12,95
SBR12	0,14587025	0,19674336	29,92	15,56	22,89
SBR11	0,20879253	0,11964001	14,60	5,76	10,18
SBR08	0,18154829	0,15389014	19,24	9,40	14,42
SBR10	0,15331068	0,19447384	27,09	15,21	21,15

Tab. 4.2.8.2: Aus der Regression (Abbildungen 4.2.8.1 und 4.2.8.2) ermittelte Damköhlerzahlen.

Mit einem isothermen Simulationsmodell (siehe Kapitel 3.7) wurden Umsatzverläufe aus den ermittelten Damköhlerzahlen berechnet und mit den gemessenen thermischen Umsatzverläufen verglichen. Grundlage bildet die isotherme Stoffbilanz für eine Reaktion 2. Ordnung (festgelegt, da die tatsächliche Reaktionsordnung unbekannt ist). Die beste Übereinstimmung von simulierten und gemessenen Daten konnte für die gemittelten Damköhlerzahlen Da_{Mittel} festgestellt werden. In den Abbildungen 4.2.8.2 (Caro60) und 4.8.2.3 (Caro70) sind die mit den Simulationen ermittelten bzw. die aus den thermischen Umsätzen berechneten Verläufe für den Umsatz von H_2O_2 sowie das Verhältnis von $n_{TBA}/n_{H_2O_2,0}$ dargestellt.

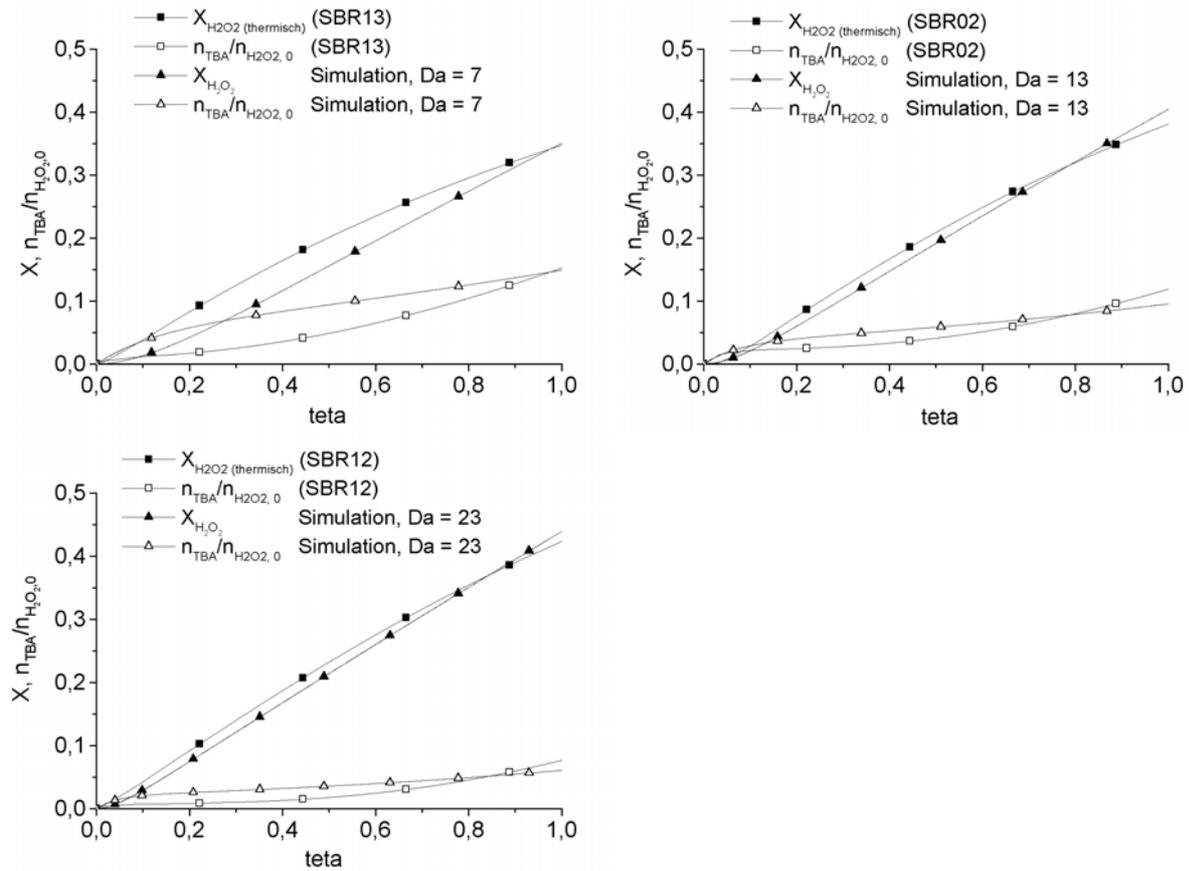


Abb. 4.2.8.2: Vergleich von Simulation und experimentell ermittelten Umsatzverläufen (Caro60).

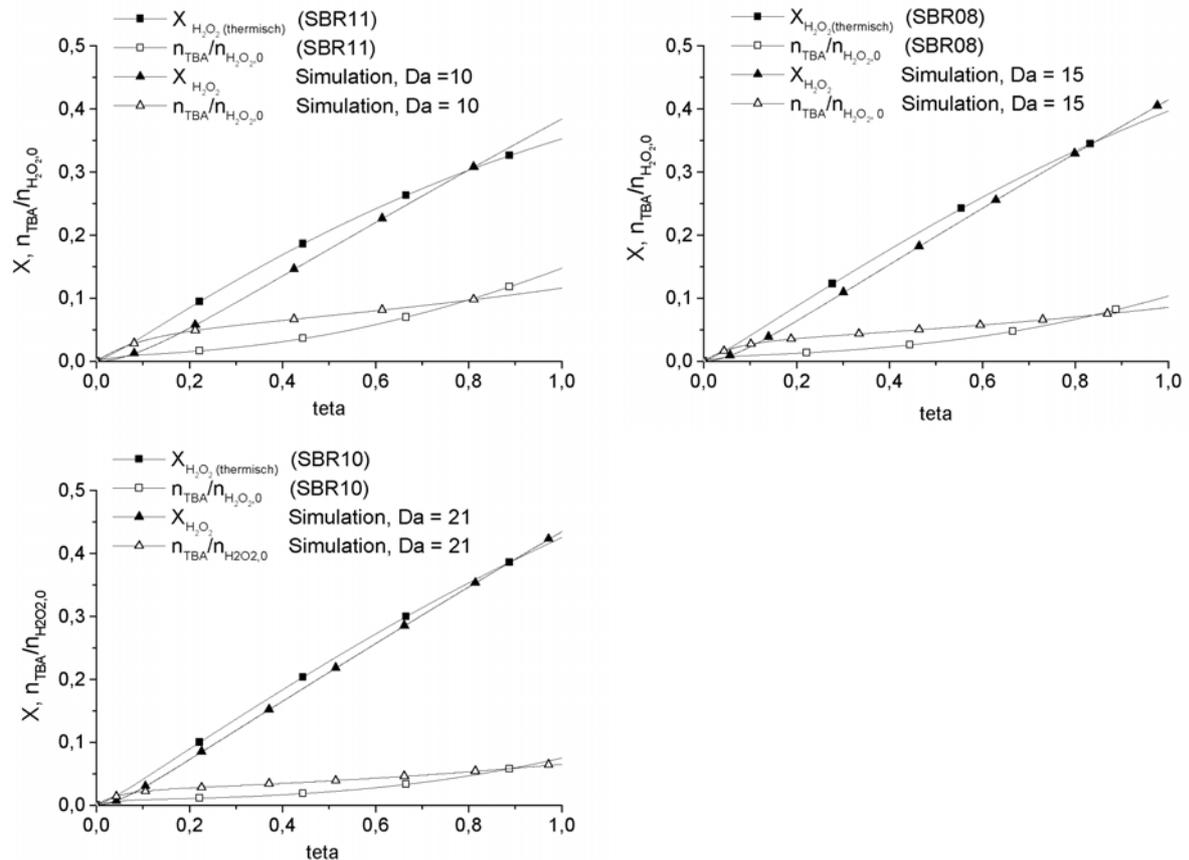


Abb. 4.2.8.3: Vergleich von Simulation und experimentell ermittelten Umsatzverläufen (Caro70).

Bei den Versuchen SBR02, SBR12, SBR08 und SBR10 findet man eine gute Übereinstimmung von simulierten und gemessenen Daten.

In den Versuchen SBR13 ($Da = 7$) und SBR11 ($Da = 10$) ist die Übereinstimmung von Simulation und Messdaten nicht befriedigend. Als Ursache wird die für die Ableitung der Methode verwendete Einschränkung auf Damköhlerzahlen größer als 6 bzw. die Nähe der ermittelten Damköhlerzahlen zu dieser Grenze gesehen (siehe Kapitel 3.7; Geltungsbereich der Methode).

Trägt man die für eine Versuchsreihe ermittelten Damköhlerzahlen gegen die inverse isotherme Versuchstemperatur auf ($\ln Da$ über $1/T$, Arrhenius-Auftragung) auf, so kann die Aktivierungstemperatur E/R abgeschätzt werden. In der Abbildung 4.2.8.4 sind die Arrhenius-Auftragungen für die Versuchsreihen Caro60 und Caro70 zum Einpunktmodell und zur Auswertung nach Steinbach [Steinbach,1981] gezeigt.

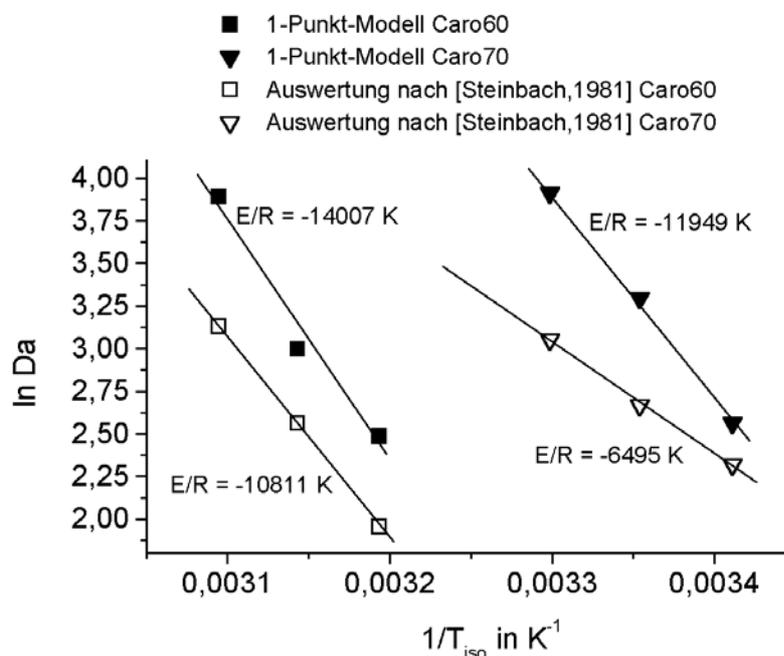


Abb. 4.2.8.4: Arrhenius-Auftragung zu den ermittelten Damköhlerzahlen.

Aus der Aktivierungstemperatur und den temperaturabhängigen Damköhlerzahlen ($Da(T_{iso})$) lassen sich mit der Gleichung 4.2.8.2 temperaturunabhängige Damköhlerzahlen (Da_{∞}) ermittelt.

$$Da(T_{iso}) = \exp(-E/R \cdot T_{iso}) \cdot Da_{\infty} \quad \text{Gl. 4.2.8.2}$$

Als Ergebnis erhält man im Durchschnitt für Da_{∞} (Caro60) = $7,37267 \cdot 10^{15}$ bzw. für Da_{∞} (Caro70) = $4,233 \cdot 10^{10}$. In der Tabelle 4.2.8.3 sind die berechneten Werte angegeben.

Zusammenfassung zur Bestimmung der kinetischen Daten

Für die kinetische Auswertung der thermischen Umsatzverläufe wurden zwei Methoden angewandt. Die mit dem Einpunktmodell erzielten Ergebnisse stützt sich ausschließlich auf den thermischen Umsatz am Ende der Dosierung ($\Theta = 1$). Außerdem wurde sie für ein stöchiometrisches Einsatzverhältnis hergeleitet. Entsprechend können die ermittelten Damköhlerzahlen und die in der Arrhenius-Auftragung bestimmte Aktivierungstemperatur

nur als eine Abschätzung gewertet werden, deren Größenordnungen aber mit den Ergebnissen der anderen Methode durchaus vergleichbar ist.

Die Approximation der Kinetik mit der Methode nach Steinbach [Steinbach, 1981] liefert pro ausgewertetem thermischem Umsatzbereich einer Reaktion zwei Damköhlerzahlen (Da_{Achs} und Da_{Steig}). Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit dem Mittelwert (Da_{Mittel}) die größte Übereinstimmung von Rücksimulationen und Meßdaten erzielt werden. In der Tabelle 4.2.8.3 sind alle Ergebnisse der kinetischen Auswertungen noch einmal zusammengestellt.

	$Da_{SBR}(T_{iso})$ 1-P-Modell	E/R 1-P-Modell	$Da_{Mittel}(T_{iso})$ Approx	E/R Approx	Da_{∞} Approx
SBR13 (40 °C)	12	14007 K	7,07	10811 K	$6,962 * 10^{15}$
SBR02 (45 °C)	20		12,95		$7,412 * 10^{15}$
SBR12 (50 °C)	49		22,89		$7,744 * 10^{15}$
Ø Caro60					$7,373 * 10^{15}$
SBR11 (20 °C)	13	11949 K	10,18	6495 K	$4,265 * 10^{10}$
SBR08 (25 °C)	27		14,42		$4,167 * 10^{10}$
SBR10 (30 °C)	50		21,15		$4,267 * 10^{10}$
Ø Caro70					$4,233 * 10^{10}$

Tab. 4.2.8.3: Ergebnisse der kinetischen Auswertungen im Überblick.

Neben den vorgestellten Untersuchungen wurden auch Auswertungen der thermischen Umsatzverläufe mit den Programmen Qtherk, Qkin und T2KINETIK durchgeführt. Die Simulation von Reaktionsverläufen mit den ermittelten kinetischen Parametern ergab bei dem Vergleich mit den Meßdaten keine befriedigende Übereinstimmung. Als Ursache wird die Kombination der notwendigen Datentransformation (Transformation der ermittelten semi-batch Daten in batch Daten) mit der anschließenden differentiellen Auswertung in Verbindung mit kleinen Temperaturunterschieden (5 K) zwischen den Messungen gesehen. Offensichtlich werden die Meßfehler durch die gesamte Auswertung potenziert. Der kleine Temperaturunterschied zwischen den Messungen führt zu einer geringen Signifikanz der Umsatzverläufe, wodurch Meßfehler bzw. deren Potenzierung nicht ausreichend kompensiert werden können.

Im Anhang ist exemplarisch eine Auswertung (Qtherk, Qkin) von isothermen semi-batch Versuchen am Beispiel einer Modellreaktion und der Auswertung der Caro60-Versuche gezeigt.

Bewertung der Umsetzungen mit dem Sicherheitskriterium nach Steinbach

Mit den gewonnenen kinetischen Informationen lassen sich die Umsetzungen mit dem Sicherheitskriterium nach Steinbach [Steinbach, 1985; Steinbach 1995] bewerten bzw. Grenzen für die Maßstabsvergrößerung ermitteln. Die für die Bewertung notwendigen Daten sind in der Tabelle 4.2.8.4 zusammengefaßt.

	Da_{∞}	E/R in K	Stanton-Zahl	$T_0^{(1)}(T_{iso})$ in K	$T_0^{(1)}(T_{iso})$ in K	$T_0^{(1)}(T_{iso})$ in K	$\Delta T_{ad}^{(1)}$ in K
Caro60	$7,373 * 10^{15}$	10811	6,16	307,1 (313)	312,6 (318)	317,6 (323)	38
Caro70	$4,233 * 10^{10}$	6495	5,95	284,0 (293)	289,4 (298)	294,6 (303)	47

Tab. 4.2.8.4: Daten für die Bewertung der Reaktionen; $\varepsilon = 0,8$. ⁽¹⁾ Meßwerte aus den RCI-Versuchen SBR02, SBR12, SBR13 (Caro60) sowie SBR08, SBR10 und SBR11 (Caro70).

Grundlage der Bewertung bilden die Gleichungen 3.7.19 und 3.7.25. Als Bezugstemperatur T_0 wird für isotherme Versuche die niedrigste Temperatur des Kühlmediums verwendet. Die in der Tabelle 4.2.8.4 angegebenen Werte für T_0 entsprechen den in den Versuchen SBR02, SBR12, SBR13, SBR08, SBR10 und SBR11 ermittelten minimalen Werten.

$$\frac{1,45 \cdot Da_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_0}\right)}{\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} + St} \geq 1 \quad \text{Gl. 3.7.19}$$

$$T_0 = T_{\max} - \frac{\Delta T_{\text{ad}}}{\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} + St} \quad \text{Gl. 3.7.25}$$

Setzt man die Daten in die Gleichung 3.7.19 ein, so ist das Sicherheitskriterium (berechneter Wert ≥ 1) für den Versuch SBR12 ($T_0 = 307 \text{ K} \approx 34 \text{ °C}$) nicht erfüllt. Für alle anderen Versuche ermittelt man für das Sicherheitskriterium Werte größer 1. In der Abbildung 4.2.8.5 ist der Zusammenhang von Bezugstemperatur und Wert des Sicherheitskriteriums für die Umsetzungen von Caro60 und Caro70 mit TBA dargestellt.

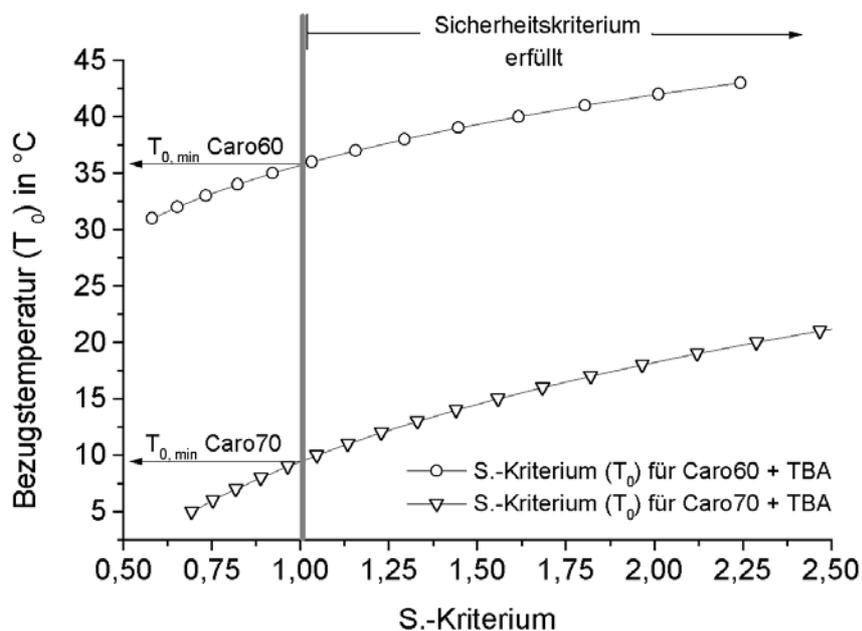


Abb.4.2.8.5: Auftragung des Sicherheitskriteriums als Funktion der Bezugstemperatur (Gleichung 3.7.19) für die Umsetzung von Caro60 und Caro70 mit TBA.

Ab einer Bezugstemperatur von etwa 36 °C (309 K) erfüllt die Umsetzung von Caro60 das Sicherheitskriterium. Setzt man als zulässige Temperatur $T_{\max} = 55 \text{ °C}$ fest ($T_{\text{Handhabung}}$, Kapitel 4.2.3), so errechnet man mit der Gleichungen 3.7.25 als Obergrenze für die einstellbare Bezugstemperatur T_0 ca. 49 °C .

Die Umsetzung von Caro70 mit TBA erfüllt ab ca. 10 °C (283 K) das Sicherheitskriterium. Verwendet man als zulässige Temperatur $T_{\max} = 40 \text{ °C}$ ($T_{\text{Handhabung}}$, Kapitel 4.2.3), so errechnet man mit der Gleichung 3.7.25 als Obergrenze der einstellbaren Bezugstemperatur T_0 ca. 32 °C .

Stabilitätsuntersuchung für eine Maßstabsveränderung des Reaktors

Die Gleichung 3.7.19 stellt einen Vergleich von reaktionskinetischen Parametern (Da) und apparativen Parametern (St) dar. Setzt man voraus, daß sich der Wärmedurchgangskoeffizient U , die Dosierzeit $\tau_{D_{os}}$, die Dichte ρ und die spezifische Wärmekapazität c_p bei der Maßstabsvergrößerung nicht ändern, so beruht die Variation der Stanton-Zahl auf der Änderung des Verhältnisses von Wärmeaustauschfläche zu Reaktionsvolumen.

$$St = \frac{U \cdot A \cdot \tau_{D_{os}}}{(V_0 + V_{D_{os}}) \cdot \rho \cdot c_p} \quad \text{Gl. 3.7.22}$$

Die Stanton-Zahl entspricht der dimensionsbehafteten Zeitkonstante der Kühlung (τ_K) normiert auf die Dosierzeit ($\tau_{D_{os}}$).

$$\tau_K = \frac{V_R \cdot \rho \cdot c_p}{U \cdot A} \quad \text{Gl. 4.2.8.3}$$

Die stoffspezifischen, als konstant angenommenen Größen, werden als Faktor (F_i) zusammengefaßt. Betrachtet den Reaktor als Zylinder und führt ein Verhältnis für die Reaktorgeometrie von Höhe zu Durchmesser ein (hier: $h/d = 1,5$), so kann τ_K als Funktion des Reaktordurchmessers oder der Reaktorhöhe bzw. des Volumens beschrieben werden.

$$\tau_K = \frac{h \cdot F_i}{4 \cdot 1,5} \quad , \quad \text{bzw.} \quad \tau_K = V_R^{1/3} \cdot 0,117 \cdot F_i \quad \text{Gl. 4.2.8.4}$$

$$F_i = \frac{\rho \cdot c_p}{U} \quad \text{Gl. 4.2.8.5}$$

Ähnlich wie die Stanton-Zahl kann auch die Damköhlerzahl als Verhältnis zweier Zeitkonstanten interpretiert werden.

$$Da = \frac{\tau_{D_{os}}}{\tau_R} \quad \text{mit,} \quad \text{Gl. 4.2.8.6}$$

$$\tau_R = \frac{c_{A,0}}{-v_A \cdot r_0} \quad \text{bzw. hier für eine Reaktion 2. Ordnung} \quad \text{Gl. 4.2.8.7}$$

$$\tau_R = \frac{1}{-v_A \cdot k_\infty \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_0}\right) \cdot c_{B,0}} \quad \text{Gl. 4.2.8.8}$$

Für die Darstellung der Abhängigkeit der Reaktorstabilität des gekühlten semi-batch Reaktors vom Reaktionsvolumen ist z.B. die Auftragung des Verhältnisses von τ_K/τ_R über dem Volumen zweckmäßig. Diese Art der grafischen Darstellung der Ergebnisse wird durch die von Hugo [Hugo, 1986] vorgestellte Gleichung 4.2.8.9 begründet. Hugo verwendete diese Gleichung zur Berechnung der minimalen Bezugstemperatur ($T_{0, \min}$), die zu stabilen Betriebsverhältnissen führt.

$$\text{Da}(T_{0,\min}) = \text{St} \quad \text{Gl. 4.2.8.9}$$

Diese Gleichung beschreibt mit ausreichender Genauigkeit das Sicherheitskriterium der Gleichung 3.7.19.

Bildet man das Verhältnis von Da/St so erhält man durch Umformung eine Darstellung des Sicherheitskriteriums mittels der Zeitkonstanten von Kühlung und Reaktion.

$$\frac{\tau_K}{\tau_R} = 1 \quad \text{Gl. 4.2.8.10}$$

Mit den Gleichungen 3.7.19 bzw. 4.2.8.10 läßt sich die maximale Stanton-Zahl und damit die minimale Zeitkonstante der Kühlung zu einer gegebenen Damköhlerzahl errechnen. Die minimale Stanton-Zahl, bei der die vorgegebenen Prozeß- oder Handhabungstemperaturen gerade noch eingehalten werden können, lassen sich mit der Gleichung 4.2.8.11 abschätzen.

$$\text{St}_{\text{Grenze}} = \frac{\Delta T_{\text{ad}}}{T_{\text{max}} - T_0} - \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \quad \text{Gl. 4.2.8.11}$$

Dabei entspricht T_{max} der maximal zulässigen Temperatur und T_0 der gewählten Bezugstemperatur. Mit dieser minimalen Stanton-Zahl (bzw. maximalen Zeitkonstante der Kühlung) läßt sich das maximale Reaktorvolumen angeben, bei der ein gekühlter semi-batch Prozeß unter Einhaltung der gewünschten Temperatur T_{max} und der vorgegebenen Differenz von T_{max} und T_0 durchführbar ist.

In der Tabelle 4.2.8.5 sind die für die Berechnungen der Abbildungen 4.2.8.6 und 4.2.8.7 verwendeten Größen zusammengefaßt.

	τ_K				τ_R			
	U in W/m ² K	ρ in kg/m ³	c_p in J/kgK	d/h	E/R in K	Da_∞	τ_{Dos} in sek	T_{max} in °C
Caro60 + TBA	141	1100	3100	1/1,5	10811	$7,373 \cdot 10^{15}$	3600	55
Caro70 + TBA	131	1150	2760	1/1,5	6495	$4,233 \cdot 10^{10}$	3600	40

Tab. 4.2.8.5: Daten für die Berechnung der Abbildungen 4.2.8.6 (Caro60 + TBA) und 4.2.8.7 (Caro70 + TBA). ε beträgt 0,8.

In der Abbildung 4.2.8.6 ist die Maßstabsveränderung des Reaktorvolumens für die Reaktion Caro60 und TBA gezeigt. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen die mit dem Sicherheitskriterium berechneten minimalen Volumina. Die grauen Pfeile geben die nach der Gleichung 4.2.8.10 abgeschätzten maximalen Volumina an.

Die Bezugstemperatur $T_0 = 49 \text{ °C}$ ist abgeleitet aus der maximal zulässigen Handhabungstemperatur T_{max} (Gleichung 3.7.25) der Reaktion im RC1 unter den vorgestellten Prozeßbedingungen (siehe Kapitel 4.2.4). Als maximales Reaktorvolumen müssen daher in der Abbildung 4.2.8.6 ca. 1,2 Liter ermittelt werden.

Die untere Grenztemperatur bei der der Prozeß im RC1 stabil zu betreiben ist, wurde zu ca. 36 °C bestimmt (siehe Abbildung 4.2.8.5). Bei einer Bezugstemperatur von 35 °C liegt das für einen stabilen Betrieb des SBR notwendige Reaktorvolumen (ca. 2,5 Liter) daher über dem des in den RC1 Versuchen verwendeten Reaktionsvolumens. Die Bezugstemperatur von $39,4 \text{ °C}$ entspricht einer isothermen Reaktionstemperatur der Reaktionsmasse von 45 °C .

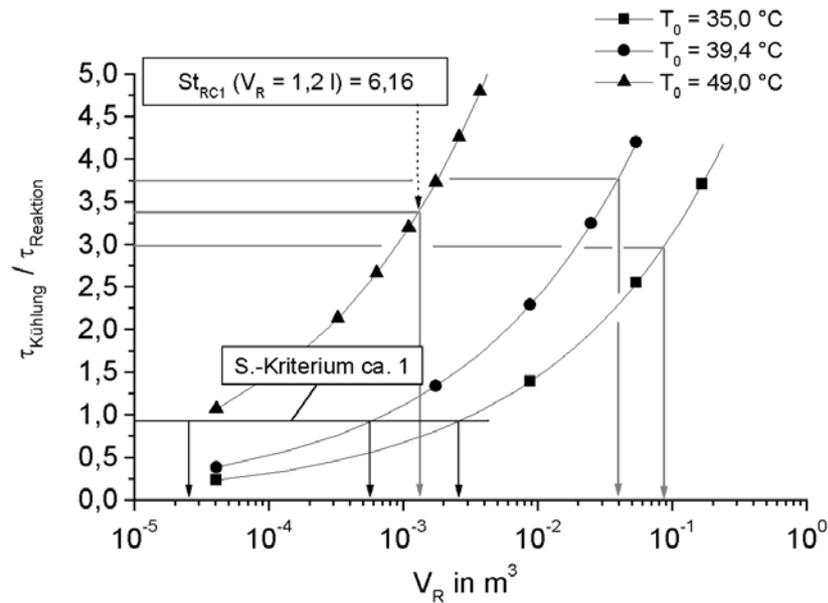


Abb. 4.2.8.6: Auftragung des Verhältnisses von Zeitkonstante der Kühlung zur Zeitkonstante der Reaktion (Caro60 + TBA) gegen das Reaktorvolumen. Die Dosiergeschwindigkeit beträgt ca. 7,5 g/min ($\tau_{D_{os}} = 3600 \text{ s}$).

Die Grenzlinie des Sicherheitskriteriums entspricht etwa der Gleichung 3.7.19. Die genaue Auflistung der Daten zum Versuch mit der Bezugstemperatur von 39,4 °C findet man in der Zusammenfassung (Tabelle 4.2.8.6). Es ist jedoch in der Abbildung 4.2.8.6 zu erkennen, daß die Verwendung der Gleichung 4.2.8.10 eine fast identische Aussage bezüglich der minimalen Reaktionsvolumina erzeugt (sicher, wenn $\tau_K/\tau_R > 1$).

In der Abbildung 4.2.8.7 ist die Veränderung des Maßstabes für den Versuch Caro70 + TBA dargestellt.

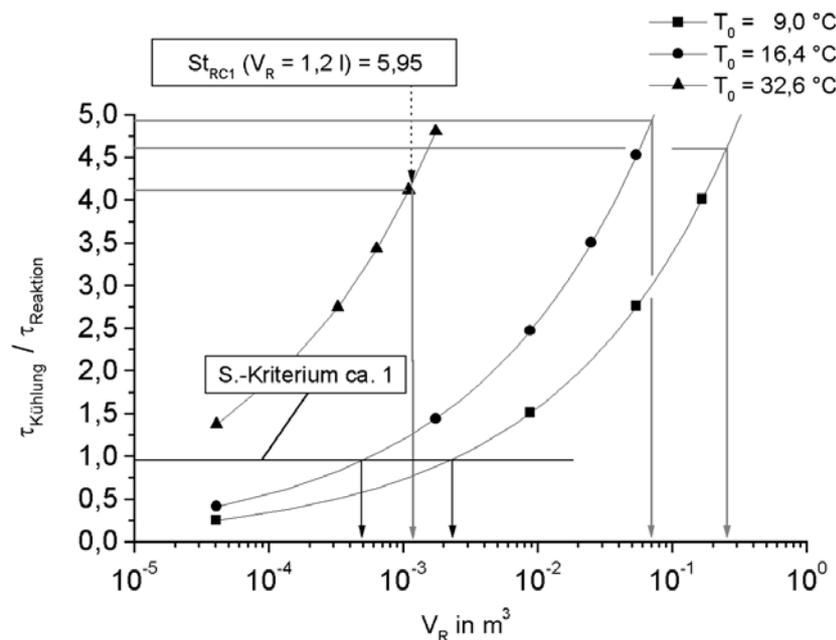


Abb. 4.2.8.7: Auftragung des Verhältnisses von Zeitkonstante der Kühlung zur Zeitkonstante der Reaktion (Caro70 + TBA) gegen das Reaktorvolumen. Die Dosiergeschwindigkeit beträgt ca. 7,5 g/min ($\tau_{D_{os}} = 3600 \text{ s}$).

Die Bezugstemperatur $T_0 = 9 \text{ °C}$ liegt etwa 1 K unter der in Abbildung 4.2.8.5 ermittelten minimalen Bezugstemperatur für einen stabilen Betrieb eines isoperibolen Reaktors (siehe Abbildung 4.2.8.5). Wenn diese Bezugstemperatur verwendet werden soll, muß mindestens mit einem Reaktorvolumen von etwa 2,5 l gearbeitet werden.

Die maximal zulässige Bezugstemperatur $T_0 = 32 \text{ °C}$ wurde unter Verwendung der Gleichung 3.7.25 für die Bedingungen im RC1 errechnet. Das maximale Reaktorvolumen zu $T_0 = 32 \text{ °C}$ muß daher nach Gleichung 4.2.8.11 dem in den RC1-Versuchen verwendeten Reaktionsvolumen entsprechen.

Die Bezugstemperatur $T_0 = 16,4 \text{ °C}$ wurde für die Versuche mit einer isothermen Temperatur der Reaktionsmasse von 25 °C ermittelt. Bei dieser Bezugstemperatur ist der Betrieb des gekühlten SBR im Bereich von etwa 0,5 l bis ca. 70 l stabil bzw. durchführbar.

Variation der Dosiergeschwindigkeit

Den bisher vorgestellten Ergebnissen lag immer eine Dosiergeschwindigkeit von ca. 7,5 g/min zu Grunde. Im Folgenden wird der Einfluß der Dosiergeschwindigkeit (Variation der Dosierzeit bei gleicher dosierter Masse) auf das Stabilitätskriterium (Gl. 3.7.19) und die Zeitkonstante der Kühlung (τ_K) untersucht. Als Bezugstemperatur T_0 werden für die Umsetzung von Caro60 + TBA $39,4 \text{ °C}$ und für die Umsetzung von Caro70 + TBA $16,4 \text{ °C}$ gewählt. Setzt man Da_∞ , St und T_0 in die Gleichung 3.7.19 ein, so errechnet man die in der Tabelle 4.2.8.6 angegebenen Werte für das Sicherheitskriterium bei Variation der Dosierzeit um den Faktor 2.

	$\tau_{\text{Dos}} = 3600 \text{ s (1 h)}$	$\tau_{\text{Dos}} = 7200 \text{ s (2 h)}$
Caro60 + TBA	1,538	1,592
Caro70 + TBA	1,746	1,809

Tab. 4.2.8.6: Berechnungen des Sicherheitskriteriums zu verschiedenen Dosierzeiten.

Caro60 + TBA: $St(RC1, 3600 \text{ s}) = 6,16$; $St(RC1, 7200 \text{ s}) = 12,32$

Caro70 + TBA: $St(RC1, 3600 \text{ s}) = 5,95$; $St(RC1, 7200 \text{ s}) = 11,9$

Die Dosiergeschwindigkeit besitzt nur einen kleinen Einfluß auf den Wert des Sicherheitskriteriums und damit auf die Stabilitätsgrenze der Umsetzung von Caro60 und Caro70 mit TBA. Mit zunehmender Dosierzeit (abnehmende Dosiergeschwindigkeit) steigt der mit dem Sicherheitskriterium errechnete Wert. Auf das minimal notwendige Reaktionsvolumen für einen stabilen Reaktorbetrieb (Wert des Sicherheitskriteriums = 1; siehe auch die Abbildungen 4.2.8.6 und 4.2.8.7) wirkt sich die Änderung der Dosierzeit nur gering aus.

Die Zeitkonstante der Kühlung wird dagegen direkt von der Veränderung der Dosierzeit beeinflusst. Mit der Gleichung 4.2.8.10 wird die minimale Stantonzahl (St_{Grenze}) errechnet. Das Ergebnis ist unabhängig von der Dosierzeit. Die Zeitkonstante der Kühlung entspricht dem Quotienten aus Dosierzeit und Stantonzahl. Bei gleichem Wert der minimalen Stantonzahl und verdoppelter Dosierzeit muß sich auch die maximal zulässige Zeitkonstante der Kühlung verdoppeln. Die Verdopplung der Dosierzeit führt zu einer Verdopplung des Verhältnisses von τ_K/τ_R und damit auch zu einem deutlich größeren maximal realisierbaren Reaktorvolumen.

In der Abbildung 4.2.8.11 ist der Zusammenhang von Dosierzeit und maximal realisierbarem Reaktorvolumen für die Reaktionen Caro60 + TBA und Caro70 + TBA unter Verwendung der Bezugstemperaturen $T_{0, \text{Caro60}} = 39,4 \text{ °C}$ und $T_{0, \text{Caro70}} = 16,2 \text{ °C}$ dargestellt.

Je kleiner die Dosierzeit ist, um so kleiner ist auch das realisierbare Reaktorvolumen. Bei einer Variation der Dosierzeit von einer Stunde auf zweieinhalb Stunden steigt das maximal

zulässige Reaktorvolumen der Umsetzung von Caro70 mit TBA von ca. 70 l auf über 1000 l an. Das entspricht einer Vergrößerung des Reaktorvolumen um den Faktor 15.

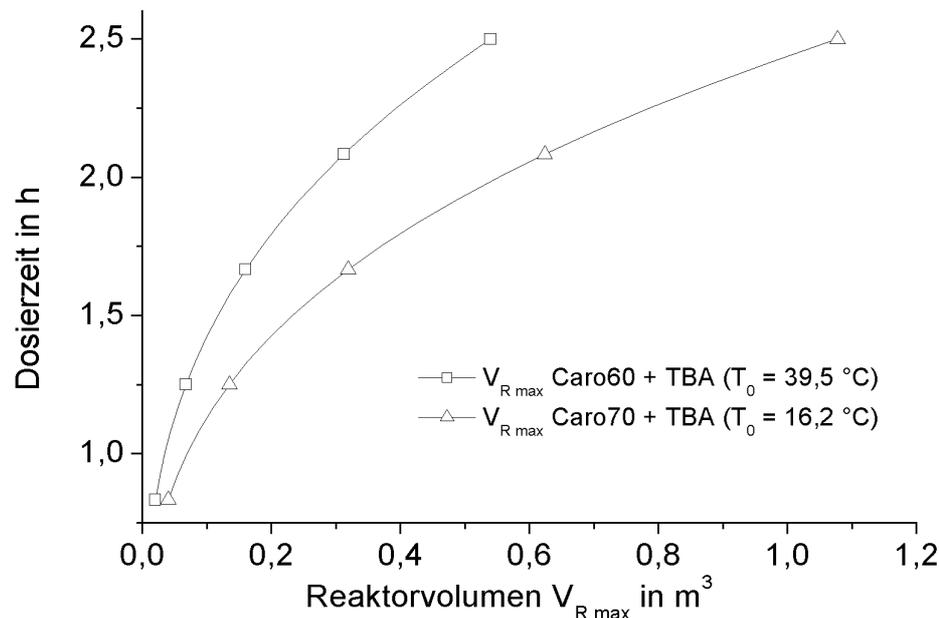


Abb. 4.2.8.11: Maximal realisierbares Reaktorvolumen nach Gl. 4.2.8.10 in Abhängigkeit von der Dosierzeit ($T_0, \text{Caro60} = 39,4$ °C; $T_{\max, \text{Caro60}} = 55$ °C und $T_0, \text{Caro70} = 16,2$ °C; $T_{\max, \text{Caro70}} = 40$ °C).

Die Wahl einer anderen Bezugstemperatur führt automatisch zu einem anderen Reaktorvolumen. Vergrößert man T_0 , so verringert sich das realisierbare Reaktorvolumen.

Zusammenfassung zur Untersuchung der Reaktorstabilität

Mit den ermittelten kinetischen sowie apparativen Daten wurde der sichere (stabile) Betrieb von gekühlten semi-batch Verfahren für eine Maßstabsveränderung der Umsetzung von Caro60 und Caro70 mit TBA untersucht. Angewandt wurde das für den isoperibolen Betrieb hergeleitete Sicherheitskriterium nach Steinbach [Steinbach, 1995]. Problematisch bei isoperibol betriebenen Reaktoren ist die Möglichkeit zur Temperaturschwingung der Reaktionsmasse oder das Auftreten unerwünschter Temperaturmaxima der Reaktionsmasse durch eine zu niedrig gewählte Bezugstemperatur. Der Fall einer zu hoch gewählten Bezugstemperatur erfolgt durch Überprüfung der Reaktionsbedingungen mit der Gleichung 3.7.25.

Es wurde gezeigt, daß es einen Bereich von zulässigen Bezugstemperaturen für die Umsetzung von Caro60 und Caro70 mit TBA gibt (siehe auch Abbildungen 4.2.8.6 und 4.2.8.7). Hohe Bezugstemperaturen in diesem Bereich führen zwar zu einem stabilen Reaktorbetrieb, jedoch auf Grund der Beschränkung durch T_{\max} nicht zum maximalen Reaktorvolumen. Große Reaktorvolumina können bei fest gelegtem T_{\max} durch die Wahl einer geringen Bezugstemperatur realisiert werden. Das Sicherheitskriterium (Gl. 3.7.19) für einen stabilen Reaktorbetrieb muß jedoch erfüllt sein.

Die maximale Temperaturdifferenz zwischen T_{\max} und T_0 sollte 20 bis 25 K nicht überschreiten. Dies ist eine allgemeingültige Aussage für den üblichen Wertebereich von Aktivierungstemperaturen (4500 bis 12000 K) und Reaktionstemperaturen (-30 bis 200 °C), die sich mit Hilfe der Wärmeexplosionstheorie für den stabilen Betriebspunkt des Semenovdiagramms ableiten läßt. Als Bedingung für den stabilen Betriebspunkt wurde folgende Beziehung unter Annahme einer Reaktion 0. Ordnung hergeleitet (siehe auch [Steinbach, 1995]):

$$\frac{R \cdot T_0^2}{E} \geq T - T_0$$

Gl. 4.2.8.12

Das Nichteinhalten dieser Bedingung kann zu einem instabilen Betriebsverhalten des Reaktors bei kleinen Abweichungen von der vorgesehenen Prozeßtemperatur („Einfrieren der Reaktion“ oder „Wärmeexplosion“) führen.

In der Tabelle 4.2.8.7 sind die ermittelten Begrenzungen für eine Maßstabsveränderung noch einmal zusammengefaßt dargestellt.

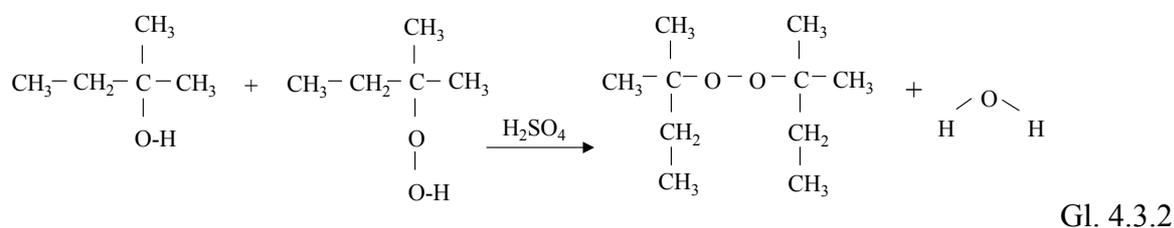
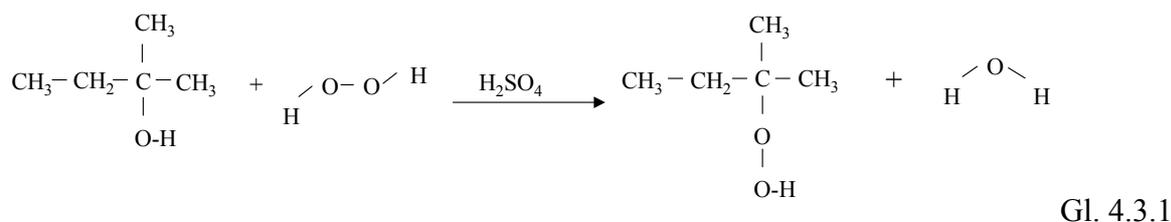
	(τ_K/τ_R) S.-Krit.	$V_{R, \min}$ in l	(τ_K/τ_R) Gl. 4.2.8.11	$V_{R, \max}$ in l
Caro60 + TBA				
$T_0 = 35,0 \text{ °C (308,15 K)}$	0,91	2,60	3,34	≈ 90
$T_0 = 39,4 \text{ °C (312,60 K)}$	0,94	0,60	3,52	≈ 40
$T_0 = 49,0 \text{ °C (322,15 K)}$	0,98	0,03	2,95	$\approx 1,2$
Caro70 + TBA				
$T_0 = 9,0 \text{ °C (282,15 K)}$	0,91	2,40	4,10	≈ 230
$T_0 = 16,4 \text{ °C (289,60 K)}$	0,945	0,55	4,90	≈ 70
$T_0 = 32,0 \text{ °C (305,15 K)}$	0,98	0,09	4,65	$\approx 1,2$

Tab. 4.2.8.7: Ergebnisse zur Untersuchung der Maßstabsveränderung des Reaktorvolumens mit einer Dosiergeschwindigkeit von ca. 7,5 g/min.

Weiterhin wurde gezeigt, daß die Variation der Dosiergeschwindigkeit einen erheblichen Einfluß auf das realisierbare Reaktorvolumen besitzt (siehe Abbildung 4.2.8.11). So konnte in den vorgestellten Beispielen durch eine Veränderung der Dosiergeschwindigkeit um den Faktor 2,5 das Reaktorvolumen etwa um den Faktor 15 vergrößert werden.

4.3 Untersuchungen zur TAHP-Synthese

Tert.Amylhydroperoxid (TAHP) ist neben tert.Butyhydroperoxid (TBHP) ein technisch bedeutendes Alkylhydroperoxid, welches sich durch Umsetzung von tertiärem Alkohol und H_2O_2 (Alkylierung des H_2O_2) herstellen läßt. Allgemein ist bekannt, daß bei der Alkylierung von H_2O_2 parallel zum Alkylhydroperoxid auch das Dialkylperoxid gebildet wird (siehe Kapitel 2.2 und Gleichungen 2.2.2, 2.2.3). Die Gleichungen 4.3.1 und 4.3.2 geben das Reaktionsgleichungssystem wieder.



In der Literatur beschriebene Untersuchungen zu dieser Synthese wurden hauptsächlich von Milas [Milas^b, 1946] durchgeführt. Die Umsetzung gelingt unter ähnlichen Bedingungen wie die Reaktion von TBA mit H_2O_2 (siehe Kapitel 2.2).

Als tertiärer Alkohol wird 2-Methyl-2-butanol (tert.Amylalkohol (TAA)) eingesetzt. TAA ist nur eingeschränkt in Wasser, H_2O_2 bzw. der wässrigen Reaktionsphase löslich. Daten sind nur für die Löslichkeit von TAA in H_2O bekannt (12,5 g_{TAA}/l_{Wasser} [Sorbe CD-Rom, 2000], etwa 1,25 %). Diese Eigenschaft muß insbesondere bei der Auswertung von Tests mit dem zwei-phasigen, ungerührten Reaktionssystem beachtet werden.

Für die kalorimetrischen Untersuchungen der TAHP-Synthese wurde ein Syntheseweg gesucht, der vergleichbare Reaktionsbedingungen zur TBHP-Synthese aufweist. Im Ergebnis von Voruntersuchungen wurde die Dosierung von H_2O_2 (50 %) in das angesäuerte Alkylierungsmittel (TAA: H_2SO_4 (70%) = 50:50) für diesen Vergleich gewählt (vgl. auch Abbildung 4.0.3). Neben der Bewertung der Durchführbarkeit der TAHP-Synthese, sollte ein Vergleich der Alkylierung mit den unterschiedlichen Alkylierungsmitteln allgemeine Aussagen z.B. zur Handhabungstemperatur, dem Detonationsbereich, der Reaktionswärme oder zur Reaktionsgeschwindigkeit ergeben. Viele Parameter wurden daher analog zu den Untersuchungsparametern der TBHP-Synthese gewählt.

4.3.1 Thermische Screening-Tests

Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität verschiedener Einsatzmischungen wurden ausschließlich mit dem MCPVT und einer Aufheizrate von 2,5 K/min durchgeführt. Die eingesetzte Probenmenge betrug für alle Versuche jeweils 2 g.

TAA/H₂SO₄ + H₂O₂

Analog zu den Einsatzverhältnissen der thermischen Screening-Tests mit der Vorlage TBA/H₂SO₄ wurde auch TAA geprüft. Die Vorlage TAA/H₂SO₄ 50 entspricht einer Mischung aus TAA und H₂SO₄ (70%) im Massenverhältnis 50:50, TAA/H₂SO₄ 60 enthält 40% TAA und 60% H₂SO₄ (70%). Für die Screening Tests wurden diese Vorlagen anteilig mit 50%igem H₂O₂ gemischt. Die Mischung 90_10 entspricht somit einem H₂O₂-Anteil (H₂O₂ 50%) von 10%. Die Ansätze TAA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ (50%) im Gewichtsverhältnis 72,2 : 27,8 bzw. TAA/H₂SO₄ 60 + H₂O₂ (50%) im Gewichtsverhältnis 74 : 26 entsprechen nach der Gleichung 4.3.1 dem stöchiometrischen Einsatzverhältnis ($\lambda = 1$). Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 4.3.1.1 zusammengefaßt.

TAA/H ₂ SO ₄ 50_H ₂ O ₂ (50%)	100_00	90_10	80_20	72,2_27,8	69_31
Endothermer Effekt	70°C	/	/	/	/
Exothermer Effekt	/	/	ab 52 °C	ab 40 °C	ab 42 °C
T _{onset} (P)	/	/	105 °C	91 °C	67 / 95 °C
TAA/H ₂ SO ₄ 60_H ₂ O ₂ (50%)	100_00	90_10	80_20	74_26	
Endothermer Effekt	75 °C	50 °C	/	/	
Exothermer Effekt	/	/	ab 50 °C	ab 45 °C	
T _{onset} (P)	/	/	100 °C	85 °C	

Tab. 4.3.1.1: Ergebnisse der MCPVT-Untersuchungen für Mischungen aus 50%igem H₂O₂ und TAA/H₂SO₄ 50 (50 % TAA/50 % H₂SO₄ (70 %)) sowie TAA/H₂SO₄ 60 (40 % TAA/60 % H₂SO₄ (70 %)). (/: keine Abweichung von der Referenzmessung feststellbar)

Wie schon bei den Untersuchungen mit TBA lassen sich für verschiedene Mischungen (100_00, 90_10) mit dem MCPVT aus dem Thermogramm bzw. der entsprechenden Dampfdruckauftragung weder exotherme Effekte ($T_{\text{Probe}} - T_{\text{Ref}} > 0$) noch Zersetzungsreaktionen mit Gasbildung ($\ln P_{\text{Probe}} > A + 1/T_{\text{Probe}}$) im untersuchten Temperaturbereich bis ca. 150 °C feststellen.

Mit den durchgeführten Screening Tests kann kein besonders ausgeprägter Einfluß der H₂SO₄-Konzentration auf das Einsetzen einer Reaktion ohne Gasbildung festgestellt werden. Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Versuche mit stöchiometrischem Einsatz, so setzt eine nachweisbare Gasbildung bei höherem H₂SO₄-Anteil geringfügig früher ein.

Innerhalb der Testreihen beobachtet man mit zunehmendem Anteil an beigemischttem H₂O₂ ein Absinken der meßbaren Onset-Temperatur der Zersetzungsreaktion. In der Abbildung 4.3.1.1 und 4.3.1.2 sind die Ergebnisse der Versuche TAA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ (50%) 72,2_27,8 sowie 69_31 (13,9 % H₂O₂ bzw. 15,5 % H₂O₂ in der Mischung) dargestellt. Als Maß für den Vergleich dient hier die Referenztemperatur, bei der der maximale Druck in der Probe (eindeutig der Zersetzung zuzuordnen) beobachtet wurde.

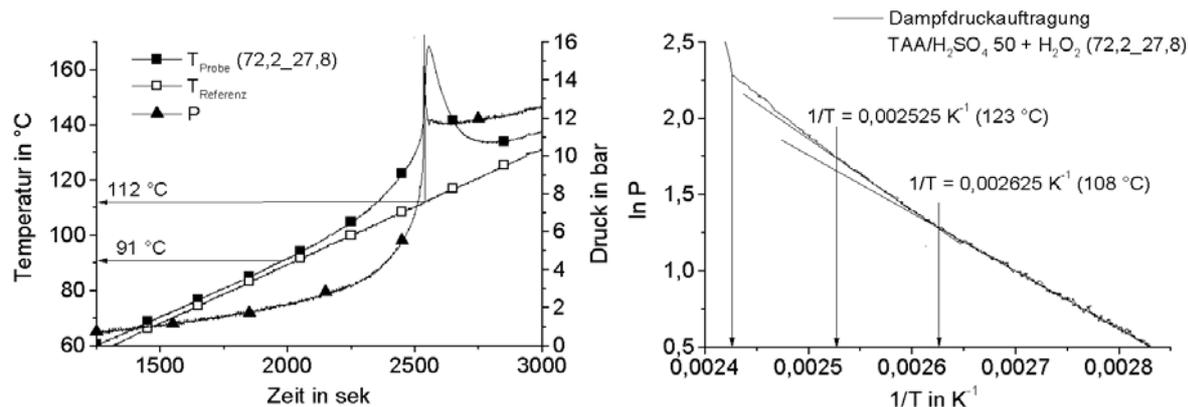


Abb. 4.3.1.1: Thermogramm ($HR = 2,5 \text{ K/min}$) und daraus abgeleitete Dampfdruckauftragung für die Mischung TAA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2 72,2_27,8 ($\lambda = 1$).

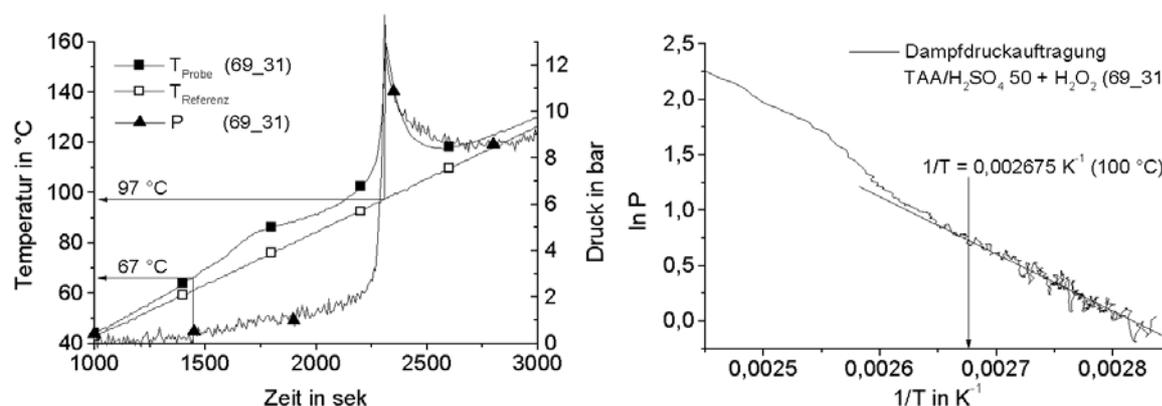


Abb. 4.3.1.2: Thermogramm ($HR = 2,5 \text{ K/min}$) und daraus abgeleitete Dampfdruckauftragung für die Mischung TAA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2 69_31.

Wertet man die Versuche ($HR = 2,5 \text{ K/min}$) unter Voraussetzung einer normalen Verschiebung der maximalen Temperaturdifferenz mit der Heizrate nach der 100-K-Regel ($HR = 10 \text{ K/min}$) aus, so erhält man für die Mischung 72,2_27,8 ($\lambda = 1$) eine Handhabungstemperatur von ca. 47 °C bzw. etwa 35 °C für die Mischung 69_31.

Nicht eindeutig belegt werden kann die Tendenz zum zweistufigen Druckaufbau durch Zersetzungsreaktionen, wenn H_2O_2 im Überschuss bzw. in hohen Anteilen vorliegt. Im Thermogramm (siehe Abbildung 4.3.1.2) ist ein Druckaufbau in zwei Stufen zu erkennen. Eine erste Druckentwicklung beobachtet man ab ca. 67 °C . Mit der Dampfdruckauftragung läßt sich nur der Druckaufbau ab etwa 90 bis 95 °C in der Probe eindeutig einer Zersetzungsreaktion zuordnen. Auf jeden Fall sollten die Indizien im Thermogramm eines möglichen zweistufigen Zersetzungsverhaltens ab einer Proben temperatur von ca. 67 °C berücksichtigt werden, da dieses Zersetzungsverhalten für das Stoffsystem TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Die Ableitung einer Handhabungs- bzw. Grenztemperatur für weitere Untersuchungen erfolgte, wie schon in Kapitel 4.2.1 gezeigt, durch Kombination von Ergebnissen aus den Screening-Tests und isothermen Messungen. Für den Vergleich der Alkylierung von H_2O_2 mit unterschiedlichen Alkylierungsmitteln wurde, in Analogie zur TBHP-Synthese, die Vorlage mit dem geringsten H_2SO_4 -Anteil gewählt (TAA/ H_2SO_4 50). Da die geringste meßbare Onset-Temperatur der Zersetzung innerhalb einer Testreihe mit dem höchsten beigemischten H_2O_2

beobachtet wurde, sind die isothermen Messungen für den stöchiometrischen Einsatz ($\lambda = 1$) nach der Gleichung 4.3.1 durchgeführt worden. Die Ergebnisse der isothermen Messungen und die Extrapolation der Ergebnisse sind in der Abbildung 4.3.1.3 dargestellt.

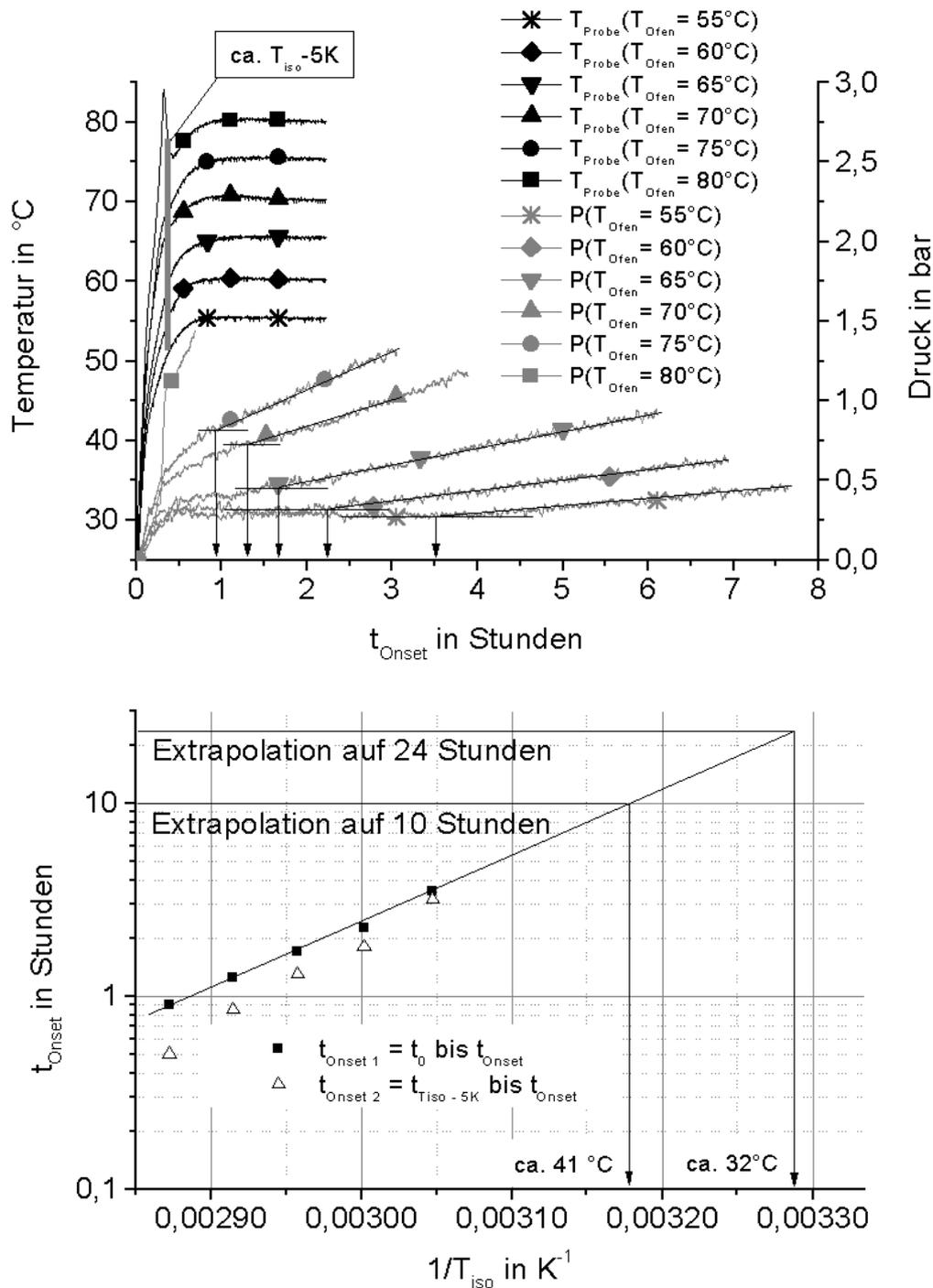


Abb. 4.3.1.3: Isotherme Untersuchungen der Mischung TAA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2 50% 72,2_27,8 sowie Extrapolation der ermittelten meßbaren Onset-Zeiten in Analogie zur Grewer-Methode [Grewer, 1988].

Die Aufheizung des Autoklaven auf eine isotherme Ofentemperatur von 80 °C führte zu einer thermischen Explosion in der Probe. Da auch der Druck im Probengefäß verhältnismäßig schnell ansteigt, kann als hauptsächliche Ursache der thermischen Explosion ein Übergang von der Bildungsreaktion der organischen Peroxide in eine gasproduzierende Zersetzungsre-

aktion angenommen werden. Bei einer isothermen Ofentemperatur von 55 °C ist nach etwa 3 ½ Stunden eine Gasentwicklung meßbar.

Extrapoliert man das Einsetzen der Gasproduktion auf eine Onset-Zeit von 24 Stunden, so ermittelt man etwa 32 °C als Handhabungstemperatur. Etwa 41 °C erhält man für die Extrapolation auf 10 Stunden. Berücksichtigt man die Aufwärmphase auf 5 K unter die isotherme Untersuchungstemperatur (etwa 20 bis 25 Minuten), so extrapoliert man für das Einsetzen der Gasproduktion nach 24 Stunden auf 37 °C.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorgestellten Untersuchungen wurde gezeigt, daß mit steigendem H₂SO₄-Anteil in der Mischungen aus TAA, H₂SO₄ und H₂O₂ die ermittelte Onset-Temperatur sinkt. Außerdem wurde festgestellt, daß sich mit zunehmendem Anteil an beigemischem H₂O₂ die meßbare Onset-Temperatur verringert (siehe Tabelle 4.3.1.1).

Da die weiteren kalorimetrischen Untersuchungen mit der Vorlage TAA/H₂SO₄ 50 unter Dosierung von H₂O₂ (50 %) geplant waren, wurden im stöchiometrischen Einsatzverhältnis nach Gleichung 4.3.1 isotherme Untersuchungen durchgeführt, um eine Handhabungstemperatur für weitere Untersuchungen zu bestimmen. Die Extrapolation des Einsetzens einer gasproduzierenden Reaktion auf 24 bzw. 10 Stunden lieferte für die thermisch empfindlichsten Mischungen als maximale Handhabungstemperatur 32 °C bzw. 41 °C. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der Tabelle 4.3.1.2 zusammengefaßt.

	T_{Onset} (P)	100-K-Regel	T_{iso10}	T_{iso24}
TAA/H₂SO₄ 50 (72,2 27,8)	91 °C	47 °C	41/43 ⁽¹⁾ °C	32/37 ⁽¹⁾ °C
TAA/H₂SO₄ 60 (74 26)	85 °C	/	/	/

Tab. 4.3.1.2: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an Mischungen aus TAA/H₂SO₄ und H₂O₂; λ = 1 nach Gl. 4.3.1. ⁽¹⁾unter Berücksichtigung der Aufwärmphase (t_{Onset} 2 extrapoliert)

Für die Festlegung einer Handhabungstemperatur wurden neben den für dieses Stoffsystem ermittelten Daten auch die Erfahrungen mit Mischungen aus TBA, H₂SO₄ und H₂O₂ einbezogen. Hier erwies sich, im Fall des Auftretens der minimalen Onset-Temperatur am Ende der Dosierung, ein Wert zwischen T_{iso10} und T_{iso24} als guter Kompromiß. Für die Arbeiten im Labor wird die Handhabungstemperatur des Stoffsystems TAA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50% wie folgt begrenzt:

TAA/H₂SO₄ 50: T_{Grenze} ≈ 38 °C (T_{Onset min} am Ende der Dosierung, ca. 5 Stunden Handhabungszeit zur Aufarbeitung erforderlich).

Als Grenztemperatur in größeren Maßstäben sollte T_{iso 24} als Maßstab gelten bzw. sind ergänzende Untersuchungen durchzuführen. Zusätzliche Untersuchungen sollte dann die ausgeprägte Zweiphasigkeit und die schlechtere Löslichkeit von TAHP in der wässrigen Phase im Vergleich zu TBHP stärker berücksichtigen.

4.3.2 Detonationstest; Prüfergebnisse H₂O₂/TAA

Für die Charakterisierung des Bereiches detonationsfähiger Mischungen wurden verschiedene H₂O₂-Stammlösungen angesetzt. Diese Stammlösungen (siehe Tab. 4.3.2.1) wurden mit TAA gemischt. Im Gegensatz zu den Versuchen mit TBA sind Mischungen von H₂O₂ und TAA zweiphasig, d.h. gut vermischte Lösungen trennen sich nach ca. 1 bis 2 Minuten auf. In welche Anteile sich die Mischungen auftrennen, wurde im Einzelnen nicht untersucht. Für Mischungen aus Wasser und TAA findet man eine Löslichkeit von 12,5 g TAA in einem Liter Wasser [Sorbe CD-Rom, 2000].

Der Versuch, H₂O₂ und TAA für die Stahlrohrversuche mit Emulgatoren (u.a. Texapon F) in eine stabile Emulsion zu überführen, gelang nicht.

Daraus ergaben sich besondere Anforderungen bei der Handhabung dieser Mischungen vor dem Test und für die Auswertung der Versuche. Um die gewünschte bzw. eine bekannte Konzentration ins Stahlrohr abzufüllen, mußte der zu prüfende Ansatz während des Einfüllens mehrfach gut durchmischt werden. Es erwies sich weiterhin als zweckmäßig, möglichst genau die Füllmenge für die Einzelversuche im Stahlrohr herzustellen. Somit wirkte sich die recht schnelle Auftrennung im Abfüllgefäß kaum auf die Konzentration an TAA im Rohr aus.

Im Stahlrohr erzeugt die Kavitation mit ca. 28 Liter Sauerstoff pro Stunde eine gute Durchmischung von H₂O₂ und TAA. Die Mischungsverhältnisse dieses zweiphasigen Systems wurden an einem Modellrohr aus Glas nachgestellt. Im Bereich der Kavitation ist das System sehr gut vermischt, es gibt jedoch auch ein Totvolumen. Dieses beträgt ca. 110 ml und reicht vom Boden des Stahlrohres bis zur Gasaustrittsfläche der Glasfritte. Für eine Auswertung muß die Auftrennung der Mischung berücksichtigt werden, da es durch die Entmischung am Boden zu leichten Konzentrationsänderungen der kavitierten Mischung (oberhalb der Gasaustrittsfläche der Glasfritte) kommt.

Die Benennung der Versuche erfolgte, wie bereits für die H₂O₂/TBA Untersuchungen vorgestellt, ausgehend von einer Stammlösung. Diese wurde dann anteilig mit TAA versetzt. Die Versuchsbezeichnung 70 % 70_30 entspricht einem Ansatz von 70%iger H₂O₂-Stammlösung, die im Gewichtsverhältnis von 7:3 mit TAA gemischt wurde (70 m% (H₂O₂) zu 30m% mit TAA). Die H₂O₂-Konzentration in der gesamten Mischung beträgt damit 49 %. Eine Auflistung der durchgeführten Prüfungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3.2.1 zusammengestellt.

Stammlösung (wss. H ₂ O ₂)	Mischungsverhältnis H ₂ O ₂ (Stamm)_TBA	Prüfergebnis nach [UNRec 99]	Splitterbild Aufrißlänge
40%	90_10	no	15 cm
50%	90_10	yes	Streifen, Breite ca. 1,5 - 3 cm
60%	75_25	yes	25 cm (oben) / 22 cm (unten)
	70_30	no	17 cm
70%	70_30	yes	Streifen, Breite ca. 3 – 5 cm

Tab. 4.3.2.1: Ergebnisse der Untersuchungen mit dem BAM 50/60 Stahlrohrtest (kavitierte Version), die Beurteilung erfolgte nach [UNRec, 1999]; no = keine Weiterleitung, yes = vollständige Weiterleitung. Der Blindversuch ergab eine Aufrißlänge von 14 cm, damit sind Ergebnisse mit einer Aufrißlänge gleich/größer 21 cm als partial zu werten.

Für die untersuchten Mischungen aus TAA und H₂O₂ wurde eine konservative Abschätzung zu den Konzentrationsverhältnissen in der zweiphasigen Prüfsubstanz durchgeführt, um die Testergebnisse bzw. den ermittelten Detonationsbereich mit bekannten Daten für Mischungen aus Propanol/H₂O₂ und TBA/H₂O₂ vergleichen zu können. Für diese Abschätzung ist der

H₂O₂-Gehalt der sich im Totvolumen absetzenden wässrigen Phase bestimmt worden. Bei Kenntnis des Totvolumens und der Dichte der wässrigen Phase läßt sich mit der Annahme, daß kein TAA in der wässrigen Phase gelöst wird, der H₂O₂-Anteil in dem durchmischten Volumen bestimmen.

Berücksichtigung des Totvolumens; Beispiel H₂O₂ 70 % 70_30

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{wss}} = 0,11 \text{ L}$$

$$\rho_{\text{wss}} = 1,25 \text{ kg/L}$$

$$\rightarrow m_{\text{wss}} = 0,138 \text{ kg} \quad (m\%_{\text{H}_2\text{O}_2} = 62 \%)$$

Annahme: kein TAA in der wss. Phase

$$\rightarrow m_{\text{wss}} = 85,6 \text{ g H}_2\text{O}_2 + 52,4 \text{ g H}_2\text{O}$$

gesamte, gut durchmischte Einwaage: 1,186 kg

$$- 49 \text{ m}\% \text{ H}_2\text{O}_2 = 0,5812 \text{ kg}$$

$$- 21 \text{ m}\% \text{ H}_2\text{O} = 0,249 \text{ kg}$$

$$- 30 \text{ m}\% \text{ TAA} = 0,3558 \text{ kg}$$

Auftrennung; Anteile der durchmischten Phase, $m_{\text{mix}} = 1,048 \text{ kg}$:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,5812 \text{ kg} - 0,0856 \text{ kg} = 0,4996 \text{ kg} \quad \approx 47,3 \% \text{ H}_2\text{O}_2$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,249 \text{ kg} - 0,0524 \text{ kg} = 0,1966 \text{ kg} \quad \approx 18,8 \% \text{ H}_2\text{O}$$

$$m_{\text{TAA}} = 0,3558 \text{ kg} \quad \approx 33,9 \% \text{ TAA}$$

Die Annahme, daß TAA in der wässrigen Phase nicht löslich ist, verschiebt die TAA-Anteile der kavitierten Mischung oberhalb des Totvolumens maximal in Richtung höherer TAA-Konzentrationen. Daraus erhält man eine maximale Ausweitung des Detonationsbereiches an der oberen Detonationsgrenze. Die Tabelle 4.3.2.2 faßt die Grundlagen und Ergebnisse dieser Abschätzung noch einmal zusammen.

Ansatz	H ₂ O ₂ -Anteil		Dichte	H ₂ O ₂ -Anteil	Masse	Prüfmischung
	wss. Phase	gesamte Einwaage				
40% 90 10	36 %	36 %	1,066 kg/l	36,0 %	1,167 kg	36,0 / 52,9 / 11,1
50% 90 10	46 %	45 %	1,129 kg/l	44,9 %	1,223 kg	44,9 / 44,0 / 11,1
60% 75 25	56 %	45 %	1,174 kg/l	43,7 %	1,175 kg	43,7 / 28,3 / 28,0
60% 70 30	54 %	42 %	1,153 kg/l	40,5 %	1,153 kg	40,5 / 22,9 / 33,7
70% 70 30	62 %	49 %	1,226 kg/l	47,3 %	1,186 kg	47,3 / 18,8 / 33,9

Tab. 4.3.2.2 Abschätzung der Anteile an H₂O₂ und TAA in den zum Teil aufgetrennten Mischungen. Das Totvolumen wurde zu etwa 110 ml bestimmt.

Die Unterschiede zwischen den H₂O₂-Anteilen im Ansatz und der durchmischten Phase der Mischungen 40% 90_10 und 50% 90_10 waren eher gering. Die wässrige Phase wies hier etwa die H₂O₂-Konzentration der ursprünglichen Ansätze auf.

In den anderen Prüfmischungen wirkte sich die Auftrennung im Totvolumen jedoch stärker aus. So berechnet sich unter oben getroffenen Annahmen z.B. für die Prüfmischung 70% 70_30 statt der Verhältnisse im Ansatz von 49% (H₂O₂) / 21% (H₂O) / 30% (TAA) eine Mischung von 47,3% (H₂O₂) / 18,8% (H₂O) / 33,9% (TAA). In Abbildung 4.3.2.1 sind die ursprünglichen Mischungen und die im durchmischten Bereich berechneten Verhältnisse noch einmal im Dreistoffdiagramm dargestellt.

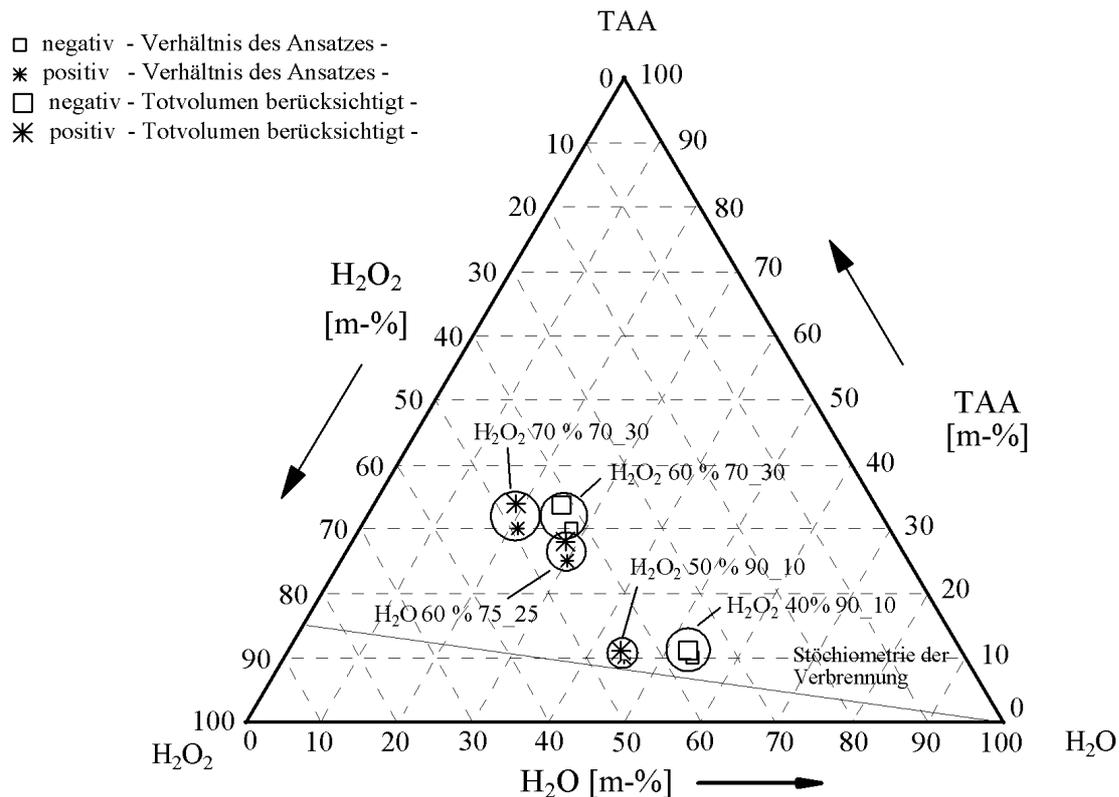


Abb. 4.3.2.1: Änderung der Anteile im Gemisch durch die Auftrennung im Totvolumen. (positiv = yes; negativ = no nach [UNRec, 1999])

In realen Mischungen von wässrigem H_2O_2 und TAA stellt man z.T. eine geringe Löslichkeit fest. Diese hängt u.a. stark von den eingestellten Konzentrationsverhältnissen ab und müßte für jede Mischung separat bestimmt werden. Die Berücksichtigung der Mischbarkeit von TAA im Totvolumen führt zu Konzentrationsverhältnissen, die zwischen den in Abbildung 4.3.2.1 gezeigten liegen.

Die weitere Auswertung mit dem Kohlenstoff- und Enthalpiemodell erfolgte unter Berücksichtigung des Totvolumens mit den berechneten Verhältnissen in den Mischungen.

Auswertung nach dem Enthalpiemodell

Für die Auswertung der Prüfung von $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TAA}$ -Mischungen wurde folgendes Reaktionssystem angesetzt:



Neben den beiden reaktiven Komponenten beinhalten die untersuchten Mischungen Wasser. Der wässrige Anteil ist von der verwendeten H_2O_2 -Stammlösung abhängig. Bei den nachfolgenden Betrachtungen wird anteiliges Wasser und das nach den Gleichungen 4.3.2.1 und 4.3.2.2 in der angesetzten Mischung überschüssige TAA als inert betrachtet.

Das Massenverhältnis einer wasserfreien, stöchiometrischen Mischung aus H_2O_2 und TAA leitet sich aus den Gleichungen 4.3.2.1 und 4.3.2.2 ab (1 mol TAA : 15 mol H_2O_2) und beträgt ca. 85,3 % H_2O_2 : 14,7 % TAA. In der Abbildung 4.3.2.1 ist diese Stöchiometrie unter Berücksichtigung der Wasseranteile für das Dreistoffsystem H_2O_2 , H_2O und TAA eingetragen. Bei

der Berechnung der Enthalpiewerte von Konzentrationen oberhalb der Stöchiometrielinie dieser Dreistoffmischungen liegt TAA bezüglich des Gleichungssystems 4.3.2.1 und 4.3.2.2 im Überschuß vor. Für die Berechnung wird die Zersetzungsenthalpie des in der Mischung vorhandenen H_2O_2 und die Verbrennungsenthalpie des mit dem entstandenen Sauerstoffes stöchiometrisch umsetzbaren TAA herangezogen. Die Reaktionsenthalpie ergibt sich dann zu:

$$\Delta_R H = \Delta_Z H + \Delta_C H f(O_2) \quad \text{Gl. 4.3.2.3}$$

Berechnung der Enthalpiewerte						
Mischung $H_2O_2 / H_2O / TAA$	Anteil H_2O_2 in $g_{H_2O_2}/g$	Anteil TAA in g_{TAA}/g	TAA ⁽¹⁾ in g_{TAA}/g	$\Delta_C H$ in kJ/g	$\Delta_Z H$ in kJ/g	$\Delta_R H$ in kJ/g
36,0 / 52,9 / 11,1	0,360	0,111	0,06212	2,3276	1,0098	3,3374
44,9 / 44,0 / 11,1	0,449	0,111	0,07748	2,9032	1,2595	4,1624
43,7 / 28,3 / 28,0	0,437	0,280	0,07540	2,8252	1,2258	4,0512
40,5 / 22,9 / 33,7	0,405	0,337	0,06988	2,6184	1,1360	3,7545
47,3 / 18,8 / 33,9	0,473	0,339	0,08162	3,0583	1,3268	4,3849

⁽¹⁾ umsetzbarer TAA-Anteil nach Gleichung 4.3.2.1 und 4.3.2.2

Die mit dem Enthalpiemodell berechneten Energieinhalte der untersuchten Mischungen sind in der Abbildung 4.3.2.2 dargestellt.

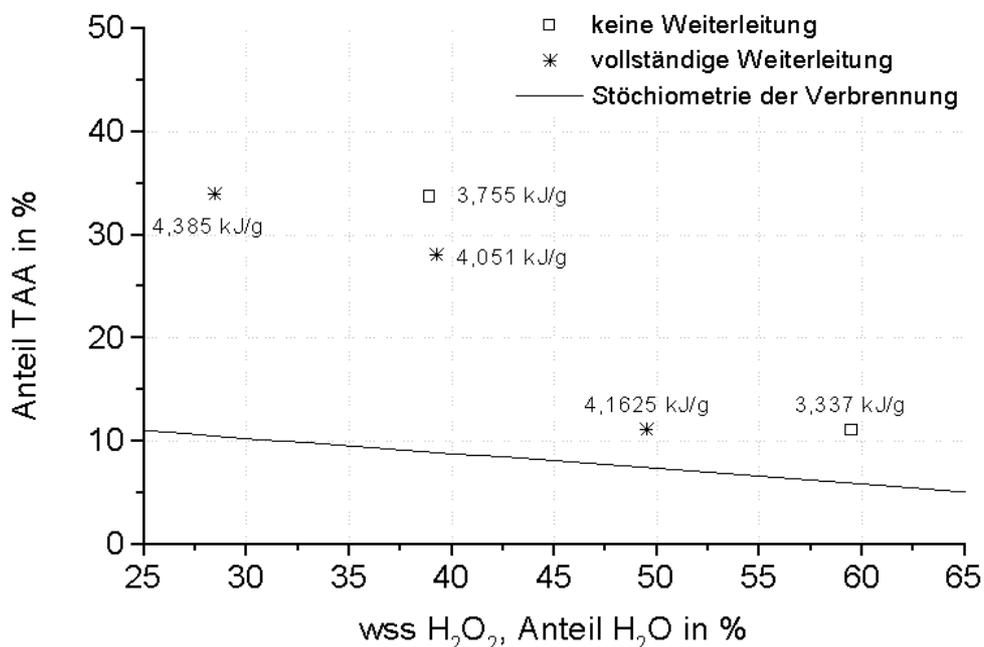


Abb. 4.3.2.2: Enthalpiewerte der Mischungen berechnet nach Shanley [Shanley, 1958]. In den angegebenen Prüfpunkten ist die Entmischung berücksichtigt.

Mit 4,051 J/g zeigt der Versuch 60% 75_25 (43,7 / 28,3 / 28,0) den niedrigsten Enthalpiewert für eine Weiterleitung des Detonationsstoßes. Der größte Enthalpiewert für einen Versuch ohne Weiterleitung des eingebrachten Detonationsstoßes betrug 3,755 J/g (40,5 / 22,9 / 33,7). Im Bereich der Werte von 3,755 bis 4,051 J/g liegt demnach die Grenze, ab der mit zunehmender Enthalpie detonative Umsetzungen möglich sind.

Auswertung nach Kohlenstoffmodell

Für die Auswertung nach dem Kohlenstoffmodell wurde ebenfalls das Reaktionsmodell der vollständigen Verbrennung (Gleichungen 4.3.2.1 / 4.3.2.2) herangezogen. Es wurde unter der Annahme des maximal möglichen Umsatzes an TAA ausgewertet. Die Kohlenstoffanteile wurden aus dem umsetzbaren TAA der Mischung berechnet. TAA (88 g/mol) enthält 5 Kohlenstoffatome (je 12 g/mol, Σ ca. 60 g_C/mol_{TAA}) die etwa 68,2 % des Molekulargewichtes ausmachen. Bei den Berechnungen wurden das Totvolumen berücksichtigt.

Berechnung der Kohlenstoffanteile; C-Anteil in TAA \approx 68,182 %					
Mischung H ₂ O ₂ / H ₂ O / TAA	Anteil H ₂ O ₂ in g _{H2O2} /g	Anteil TAA in g _{TAA} /g	TAA ⁽¹⁾ in g _{TAA} /g	C umsetzbar in g _C /g	C umsetzbar in %
36,0 / 52,9 / 11,1	0,360	0,111	0,06212	0,04235	4,235
44,9 / 44,0 / 11,1	0,449	0,111	0,07748	0,05282	5,282
43,7 / 28,3 / 28,0	0,437	0,280	0,07540	0,05141	5,141
40,5 / 22,9 / 33,7	0,405	0,337	0,06988	0,04765	4,765
47,3 / 18,8 / 33,9	0,473	0,339	0,08162	0,05565	5,565

⁽¹⁾ umsetzbarer TAA-Anteil nach Gleichung 4.3.2.1 und 4.3.2.2

Das Ergebnis dieser Auswertung ist in der Abbildung 4.3.2.3 dargestellt.

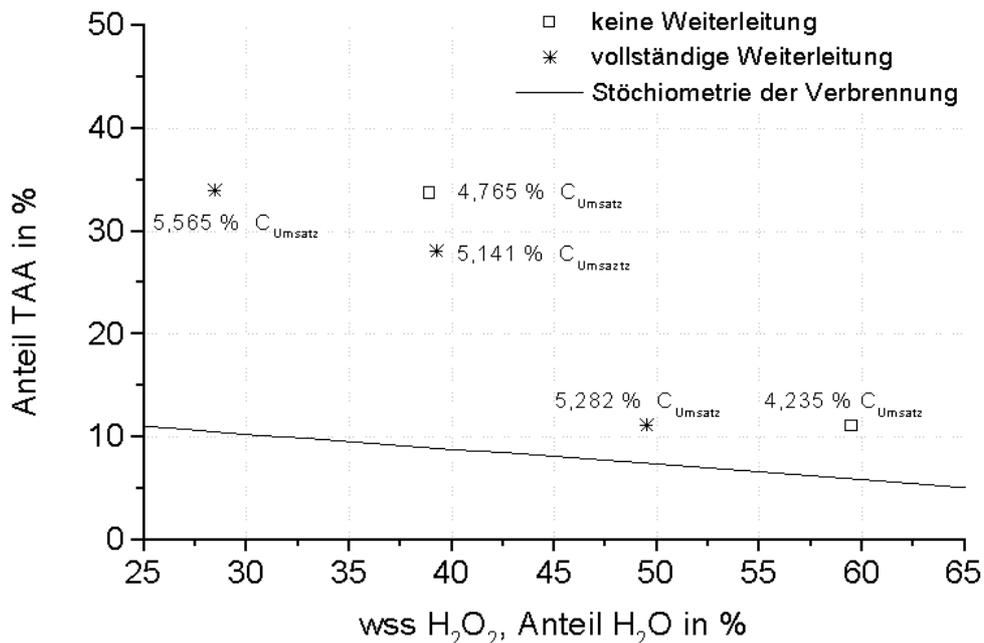


Abb. 4.3.2.3: Kohlenstoffanteile in den untersuchten Mischungen für eine vollständige Umsetzung des TAA mit H₂O₂. Die Bewertung der Detonationsversuche erfolgte nach [UNRec 99].

Der größte Kohlenstoffanteil für einen Versuch ohne Weiterleitung des eingebrachten Detonationsstoßes betrug 4,765 %, der kleinste Wert eines Versuches mit Weiterleitung betrug 5,141 %. Zwischen beiden Werten liegt die Grenze des Detonationsbereiches von Mischungen aus TAA und H₂O₂.

Zusammenfassung

Das Untersuchungsrastrer der durchgeführten Prüfungen am Stoffsystem TAA/H₂O₂ schränkt den Detonationsbereich nicht so genau ein wie für die TBA/H₂O₂-Mischungen gezeigt (siehe auch Kapitel 4.2.2). Die genauere Bestimmung einer Grenze ist recht aufwendig. Neben der Analyse des H₂O₂-Gehalts müßten auch die anderen Komponenten der Mischung in jeder Phase quantitativ analysiert werden. Die gezeigte Abschätzung gibt den größtmöglichen Detonationsbereich für das Stoffsystem TAA/H₂O₂ wieder.

Anhand der bisher durchgeführten Untersuchungen am Stoffsystem TAA/H₂O₂ wurde gezeigt, daß für umsetzbare Kohlenstoffgehalte kleiner bzw. gleich 4,765 % keine detonativen Umsetzungen beobachtet wurden. Die Ergebnisse der Auswertung nach dem Enthalpiemodell ergaben eine äquivalente Aussage für einen Wert von kleiner bzw. gleich 3,755 J/g. Die in Abbildung 4.3.2.4 wiedergegebene obere Grenze des Detonationsbereiches entspricht diesen Werten und ist unter der Annahme der Entmischung im Totvolumen berechnet.

Bei Mischungen mit einem H₂O₂-Anteil von kleiner 41 % wurde keine Weiterleitung des Detonationsstoßes beobachtet.

Die angegebenen Testergebnisse sowie die Interpolation der Detonationsgrenze gelten unter den angenommenen Voraussetzungen und bei Raumtemperatur. Bei einer höheren Versuchstemperatur ist mit einer Ausweitung des Detonationsbereiches zu rechnen.

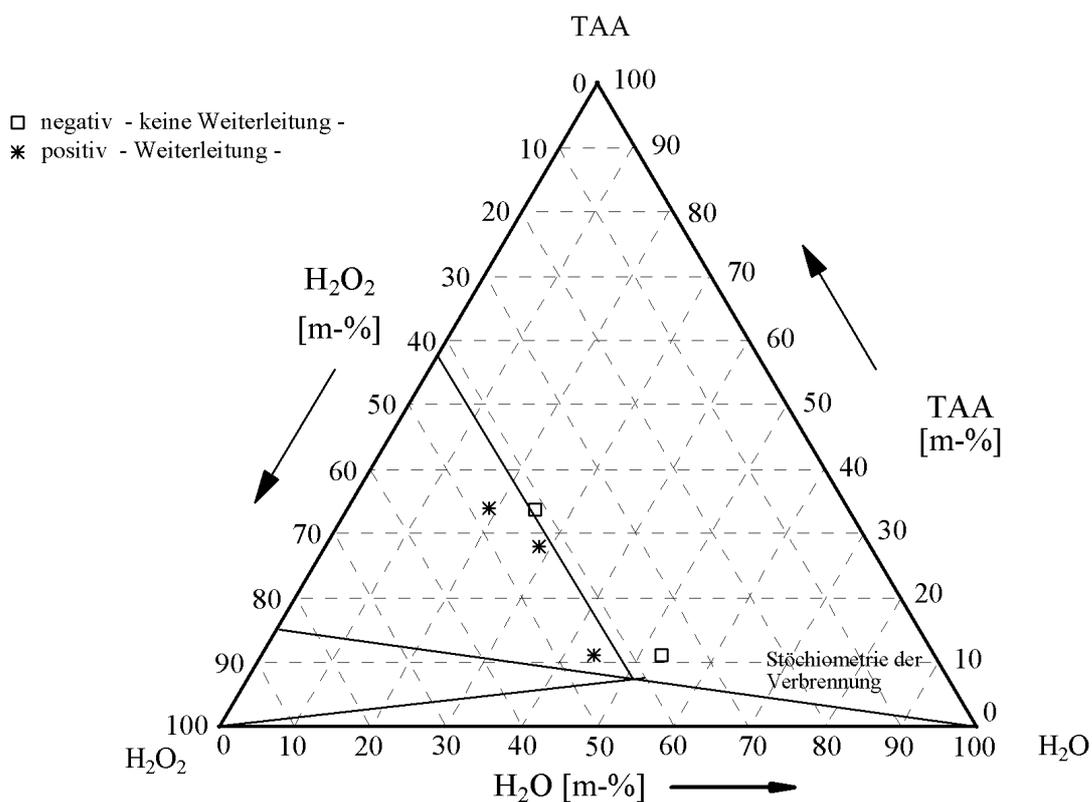


Abb. 4.3.2.4: Dreistoffdiagramm für Mischungen aus H₂O₂/H₂O/TAA

Überblick zu den mit dem Stahlrohrtest BAM 50/60 kavitierte Version erzielten Ergebnissen; Abgrenzung des detonablen Bereiches mit dem Enthalpie- und Kohlenstoffmodell

4.3.3 Vorversuche im temperierbaren Becherglas

Mit den Versuchen im temperierbaren Becherglas sollte die Durchführbarkeit der TAHP-Synthesereaktion unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen wie die bereits vorgestellte TBHP-Synthese (Vorlage: TBA/H₂SO₄ 50; Dosierung H₂O₂ 50 %) überprüft, bzw. Reaktionsparameter bestimmt werden. Für den Vergleich der beiden Synthesen wurde der Reaktionsweg über die Vorlage des angesäuerten Alkylierungsmittels bei Dosierung von 50%igem H₂O₂ gewählt, da speziell im Hinblick auf mögliche technische Probleme während der Reaktion für diesen Reaktionsweg in Anlehnung an die TBHP-Synthese eine geringe maximale Leistung während der Dosierung und beherrschbare akkumulierte chemische Potentiale erwartet wurden.

TAA/H₂SO₄ + H₂O₂

Als Vorlage für die Versuche wurde eine Mischung aus TAA (technisch) und H₂SO₄ (70%) in einem Gewichtsverhältnis von TAA : H₂SO₄ = 50 : 50 verwendet.

Im Ergebnis der thermischen Screening-Tests wurden als maximale Handhabungstemperatur 38 °C festgelegt. Prinzipiell sucht man bei semi-batch Prozessen die höchst mögliche Synthesetemperatur bei der das Verfahren sicher durchführbar ist. Nimmt man als Zielgröße eine Temperaturdifferenz zwischen Mantel des Becherglases und Reaktionsmasse von ca. 5 K an (etwa 27,5 Watt Reaktionsleistung mit der Abschätzung nach Kapitel 3.3), so müßte man die Vorlage auf 33 °C temperieren und durch variieren der Dosiergeschwindigkeit die Temperatur der Reaktionsmasse unter 38 °C halten. Dieses Vorgehen wurde u.a. zur Bestimmung der Dosiergeschwindigkeit im Kapitel 4.2.3 gezeigt.

Die geplanten Untersuchungen zur TAHP-Synthese sollten als Vergleich zu der Alkylierung des H₂O₂ mit unterschiedlichen Alkylierungsmitteln herangezogen werden. Da die Umsetzung des Alkens 2-Methyl-1-penten mit H₂O₂ in Vorversuchen ausschließlich bis ca. 30 °C gelang (siehe Kapitel 4.4.3) und auch in der Literatur entsprechende Hinweise auf die thermische Empfindlichkeit gefunden wurden [Patent, 1992], ist für den Vergleich der Alkylierung des H₂O₂ mit verschiedenen Alkylierungsmitteln als Synthesetemperatur 25 °C gewählt worden.

In einem ersten Versuch wurde die Vorlage TAA/H₂SO₄ 50 auf ca. 25 °C erwärmt und 34 g 50%iges H₂O₂ in etwa 9 min dosiert. Das entspricht, mit einer Dosiergeschwindigkeit von 3,8 g/min, in etwa den Versuchsbedingungen des bereits vorgestellten Becherglasversuches für die Vorlage TBA/H₂SO₄ (siehe Kapitel 4.2.3). Im dort vorgestellten Versuch führten diese Bedingungen zu Temperaturdifferenzen von 1,3 K was insgesamt einer geschätzten Reaktionsleistung von 7,2 Watt entsprach.

Im Verlauf des Vorversuches mit der Vorlage TAA/H₂SO₄ 50 stellte sich während der Dosierung des 50%igen H₂O₂ ($T_{\text{Dos}} \approx 21$ °C) eine Differenz von ca. 12,5 K zwischen der Manteltemperatur und der Temperatur der Reaktionsmasse ein (siehe Abbildung 4.3.3.1). Nach der in Kapitel 3.3 hergeleiteten Abschätzung ergibt sich aus dieser Temperaturdifferenz eine Reaktionsleistung von ca. 69 Watt. Berücksichtigt man die Kühlleistung des Dosierstromes ($T_{\text{Dos}} = 21$ °C; $dm_{\text{Dos}}/dt = 3,8$ g/min; $c_{\text{p H}_2\text{O}_2 100\%} = 2,618$ kJ/kg*K [Jackubith, 1992] \rightarrow $c_{\text{p H}_2\text{O}_2 50\% / \text{H}_2\text{O } 50\%} \approx 3,41$ kJ/kg*K), so ermittelt man mit der maximalen Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Dosierstrom ($T_{\text{R}} - T_{\text{Dos}}$) von 16,5 K eine Gesamtreaktionsleistung von ca. 73 Watt.

$$L_{\text{Dos } 3,8 \text{ g/min}} = 6,3334 \cdot 10^{-5} \text{ kg/sek} \cdot 3410 \text{ J/kg} \cdot \text{K} \cdot 16,5 \text{ K} = 3,6 \text{ W}$$

Auf Grund der recht hohen geschätzten Reaktionsleistung von 73 Watt unter den angewendeten Versuchsbedingungen, wurden die Dosiergeschwindigkeit verringert.

Es wurde versucht, eine Synthesetemperatur im Bereich von 25 °C und eine maximale Reaktionsleistung von 50 Watt durch Variation der Dosiergeschwindigkeit während der isoperibolen Versuche einzustellen (Für die vergleichenden Syntheseuntersuchungen mit verschiedenen Alkylierungsmitteln waren isotherme Untersuchungen bei 25 °C im RC1 geplant). Die Dosierung von H₂O₂ mit einem Massenstrom von ca. 2,1 g/min in eine auf 20 °C temperierte Vorlage ist in Abbildung 4.3.3.1 dargestellt. Der sich einstellende Temperaturbereich der Reaktionsmasse liegt während der Dosierung hauptsächlich zwischen 23 °C und 26 °C. Die maximale Reaktionsleistung (ΔT_{\max}) wird im ersten Drittel der Dosierphase beobachtet. Am Ende der Dosierung erkennt man ein deutliches Abfallen der Temperaturdifferenz, was zumindest eine teilweise Dosierkontrolle vermuten läßt. Vergleicht man den Temperaturverlauf mit von Steinbach [Steinbach, 1995] durchgeführten und bewerteten Simulationen, so ist von einer signifikanten Akkumulation während der Dosierung auszugehen, wobei jedoch der Grenzfall des batch-artigen Umsatzes nicht befürchtet werden muß. Als maximale Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Reaktionsmasse ergeben sich etwa 7,6 K. Das entspricht einer geschätzten Reaktionsleistung von 42 Watt. Unter Berücksichtigung der Kühlleistung durch den Dosierstrom ermittelt man 43 Watt.

$$L_{\text{Dos } 2,1 \text{ g/min}} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ kg/sek} \cdot 3410 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \cdot 7,6 \text{ K} = 0,9 \text{ W}$$

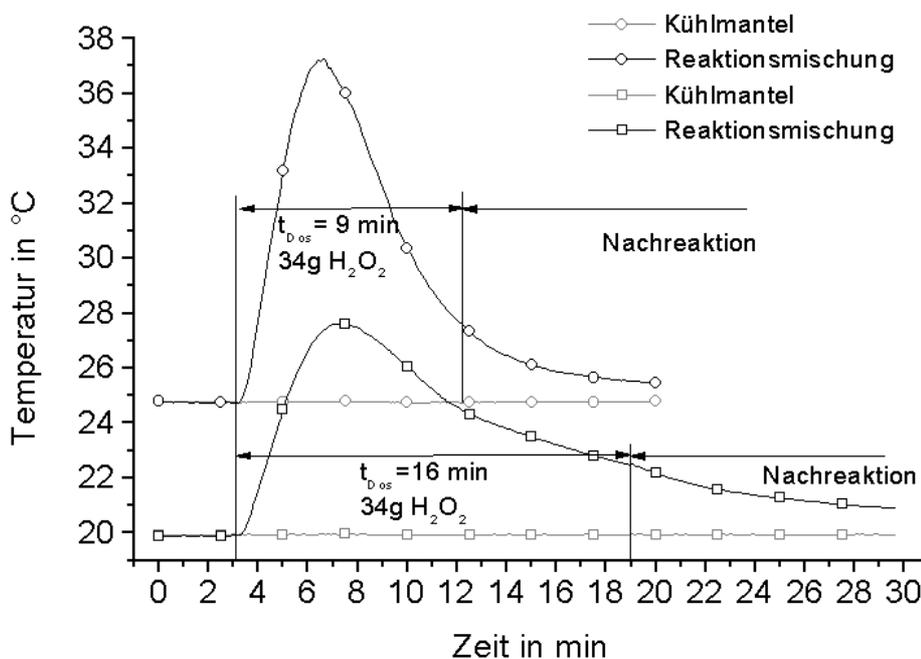


Abb. 4.3.3.1 Becherglasversuche mit einer Vorlage aus 37 g TAA, 37 g H₂SO₄ 70%; Dosierung von 34 g H₂O₂ 50 % in ca. 9 min (3,8 g/min) bzw. 16 min (2,1 g/min);

$$T_{\text{Mantel}} = 24,78 \text{ }^{\circ}\text{C}, T_{\text{Synthese, max}} (9 \text{ min}) = 37,25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{Mantel}} = 19,95 \text{ }^{\circ}\text{C}, T_{\text{Synthese, max}} (16 \text{ min}) = 27,62 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Aus den vorgestellten Ergebnissen der TBHP-Synthese (angesäuertes Alkylierungsmittel + H₂O₂) geht ein variables Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von TBHP und DTBP während der Dosierung hervor. Nach dem Reaktionsgleichungssystem der TAHP-Synthese (Gleichungen 4.3.1 und 4.3.2) ist diese Variation im ersten Dosierabschnitt auch während der hier vorgestellten Becherglasversuche möglich. Die im Vergleich zum zweiten Dosierabschnitt deutlich höhere Temperatur der Reaktionsmasse am Beginn der Dosierung kann somit auch aus der Reaktionswärme einer verstärkt ablaufenden DTAP-Synthese resultieren. Gestützt wird diese Hypothese durch die eingeschränkte Löslichkeit des TAA in der wässrigen

Phase. Somit liegt während der Reaktion vermutlich ein großer Anteil des TAA in der organischen Phase, neben dem gebildeten TAHP vor ($\text{TAA} + \text{TAHP} \rightarrow \text{DTAP} + \text{H}_2\text{O}$; Gl. 4.3.2).

Insgesamt stellen die ermittelten Reaktionsparameter einen akzeptablen Kompromiß zwischen Dosiergeschwindigkeit, geschätzter Reaktionsleistung und angestrebtem Temperaturniveau dar und sind mit dem RC1 unter isothermen Versuchsbedingungen sicher beherrschbar.

Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Versuche stellen eine Auswahl der durchgeführten Untersuchungen dar. In der Tabelle 4.3.3.1 sind die Versuchsparameter der vorgestellten Experimente und die beobachteten Reaktionsleistungen im Überblick gezeigt.

	λ	m_{Dos} in g/min	T_{Start} in °C	$L_{\text{R Brutto}}$ in W
TAA/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50%	1	ca. 2,1	20	42
TAA/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50%	1	ca. 3,8	25	72

Tab. 4.3.3.1: Ergebnisse aus den Becherglasversuchen.

Mit einem Dosierstrom bis zu 2,5 g H₂O₂ (50 %) pro Minute und einem Temperaturbereich der Reaktionstemperatur von 20 °C bis 30 °C ist die Umsetzung von TAA/H₂SO₄ 50 mit H₂O₂ als isothermer semi-batch-Prozeß im RC1 durchführbar. Bei einer höheren Reaktionstemperatur muß in jedem Fall der mögliche Einfluß der DTAP-Bildung auf die Gesamtreaktionswärme berücksichtigt werden, da prinzipiell für höhere H₂SO₄-Konzentrationen und höhere Reaktionstemperaturen eine verstärkte Di-Alkylierung in der Literatur beschrieben [z.B. Milas¹, 1946] wird.

Anhand der durchgeführten Versuche wurden folgende Werte für den Dosierstrom und die isotherme Versuchstemperatur für die RC1-Versuche festgelegt:

	m_{Dos} in g/min	$T_{\text{iso Synthese}}$ in °C
TBA/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50%	≤ 2,5	25

Tab. 4.3.3.2: Reaktionsparameter für die RC1-Versuche im isothermen Temperaturmodus.

Als maximale Abweichung von der Synthesetemperatur werden auf Grund möglicher, hoher Reaktionsleistung 5 K zugelassen. Bei einer Überschreitung wird die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt, ebenso ist bei Rührerbruch oder Kühlungsausfall zu verfahren.

Die Verdünnung mit Wasser ist schon für die TBHP-Synthese als wirkungsvoller Eingriff zum Reaktionsabbruch (Quenchen) vorgestellt worden. Wegen der stark eingeschränkten Löslichkeit der organischen Komponenten (TAA, TAHP, DTAP) und des geringen exothermen Mischungseffekt beim Mischen von Wasser und H₂O₂ resultiert die zu erwartende Mischungswärme beim Quenchen hauptsächlich aus der Verdünnung der die Reaktion katalysierenden H₂SO₄. Der Anteil an H₂SO₄ in der Mischung TAA/H₂SO₄ 50 ist vergleichbar mit dem H₂SO₄-Anteil in der Vorlage TBA/H₂SO₄ 50 (etwa 35 % H₂SO₄ (100 %)). Beim Quenchen der Synthesemischungen der TAHP-Synthese ist daher eine ähnliche Mischungswärme wie beim Quenchen von Synthesemischungen der TBHP-Synthese zu erwarten (siehe auch Kapitel 4.2.3).

4.3.4 Kalorimetrische Ergebnisse

Für die kalorimetrische Untersuchung der tertiär-Amylhydroperoxid (TAHP)-Synthese wurde der klassische Weg, d. h. Vorlage eines Gemisches von tertiär Amylalkohol und H_2SO_4 und Dosierung von H_2O_2 gewählt. Diese Untersuchungen wurden speziell hinsichtlich eines Vergleiches der TBHP- und der TAHP-Synthese durchgeführt. Aus diesem Grund wurden gleiche Synthesetemperaturen und gleiche Einsatzverhältnisse verwendet. Die Dosiergeschwindigkeit mußte jedoch nach den Ergebnissen der Becherglasvorversuche im Vergleich zu der TBHP-Synthese ($\text{TBA}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 50 + H_2O_2 50 % : 5,281 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 50 %/min) deutlich reduziert werden.

Durchgeführt wurden zwei Reaktionen mit einem Dosierstrom von 2 g/min wässrigem H_2O_2 (50 %). Im Versuch SBR14 wurde bis zum stöchiometrischen Einsatzverhältnis bezüglich der TAHP-Bildung (Gleichung 4.3.1) dosiert. Beim Versuch SBR15 ist die Hälfte der stöchiometrischen Stoffmenge dosiert worden. Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung des Verlaufes der Reaktionsleistungen, um daraus den thermischen Umsatz und die während der einzelnen Reaktionsphasen entstehenden Wärmemengen zu bestimmen. In der Tabelle 4.3.4.1 sind die Versuchsparameter beider Versuche angegeben.

TAA/ H_2SO_4 (876 g) + H_2O_2 50 % (λ * 338 g); dm/dt \approx 2 g/min; $T_{\text{Dose H}_2\text{O}_2}$ = 25 °C		
	$\lambda = 0,5$	$\lambda = 1$
$T_{\text{R}} = 25$ °C	SBR15	SBR14

Tab. 4.3.4.1: Versuchsparameter der Versuche SBR14 und SBR15.

Die Auswertung der isothermen RC1-Versuche wurde mit folgenden Stoffdaten durchgeführt:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{SBR14:} & U_0 & = 110 \text{ W/m}^2 \text{ K} \\
 & U_{\text{Ende}} (\lambda = 1) & = 119 \text{ W/m}^2 \text{ K} \\
 & c_{p0} & = 2504 \text{ J/kg K} \\
 & c_{p \text{ Ende}} (\lambda = 1) & = 2615 \text{ J/kgK}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl}
 \text{SBR15:} & U_0 & = 111 \text{ W/m}^2 \text{ K} \\
 & U_{\text{Ende}} (\lambda = 1) & = 128 \text{ W/m}^2 \text{ K} \\
 & c_{p0} & = 2516 \text{ J/kg K} \\
 & c_{p \text{ Ende}} (\lambda = 1) & = 2460 \text{ J/kgK}
 \end{array}$$

Die Dosierung von H_2O_2 erfolgte mit einer temperierbaren Dosierspitze. Die Dosiertemperatur entsprach der Temperatur der Reaktionsmasse. Ein Wärmeeintrag in die Reaktionsmasse nach Gleichung 3.4.3 (siehe Kapitel 3.4) brauchte daher nicht berücksichtigt zu werden.

Die Reaktionsleistungsverläufe und die daraus ermittelten Teilwärmemengen sind in der Abbildung 4.3.4.1 dargestellt.

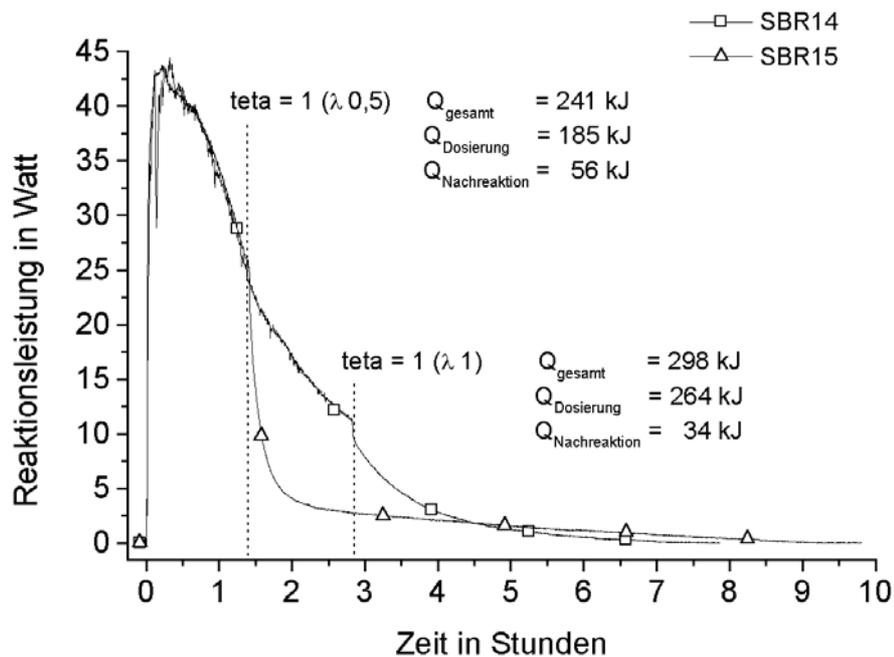


Abb. 4.3.4.1: Reaktionsleistungen der Versuche SBR14 und SBR15 mit $T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $dm/dt = 2,0 \text{ g/min}$.

Bezieht man die Reaktionswärme auf die dosierte Komponente (H_2O_2 50 %), so errechnet man für den Versuch SBR14 $59,95 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ($338 \text{ g H}_2\text{O}_2$ 50 % = $4,97 \text{ mol}$). Bei der Auswertung des Versuches SBR15 ermittelt man etwa $96,97 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ($169 \text{ g H}_2\text{O}_2$ (50 %) = $2,485 \text{ mol}$). Im Fall des Versuches SBR14 liegt die dosierte Komponente (H_2O_2) am Ende der Reaktion im Überschuß vor ($\lambda = 1$, bezüglich Gleichung 4.3.1; Folgereaktion nicht berücksichtigt). Bezieht man die Reaktionswärme auf die gesamte dosierte Stoffmenge, so entsprechen sich die spezifischen Reaktionswärmen q_{Dos} und $q_{\text{Überschuß}}$.

Die ermittelten spezifischen Reaktionswärmen unterscheiden sich stark. Prinzipiell würde man unter den beschriebenen Versuchsbedingungen für beide Versuche ähnliche Werte der spezifischen Reaktionswärme erwarten (siehe z.B. die Ergebnisse zu Caro60/70 in den Tabellen 4.2.4.4 und 4.2.4.5). Diesem Unterschied können zwei Ursachen zu Grunde liegen:

- ein unvollständiger Umsatz des dosierten H_2O_2 (Versuch SBR14)
- ein unterschiedliches Verhältnis der nach Gleichung 4.3.1 gebildeten Peroxide

Die Integrale der Reaktionswärmen beider Versuche sind bis zum Dosierabbruch des Versuches SBR15 nach 85 Minuten nahezu identisch (181 kJ (SBR14), 185 kJ SBR15).

Nach Abbruch des Versuches SBR14 ($\lambda = 1$) werden in der anorganischen Phase etwa 4,15 % H_2O_2 gefunden. Die Masse der anorganischen Phase beträgt ca. 732 g . Daraus berechnet sich ein nicht umgesetzter H_2O_2 -Anteil von $25,62 \text{ g}$ bzw. $0,7713 \text{ mol}$. Korrigiert man die spezifische Reaktionswärme entsprechend, so ermittelt man etwa $71 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

TAA/ H_2SO_4 (876 g) + H_2O_2 50 % ($\lambda \cdot 338 \text{ g}$); $dm/dt \approx 2 \text{ g/min}$; $T_{\text{Dos H}_2\text{O}_2} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$\lambda = 0,5$	$\lambda = 1$
$q_{R_{\text{ges}}}$ in $\text{kJ/mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	96,97	70,97

Tab. 4.3.4.2: Spezifische Reaktionswärmen der Versuche SBR14 und SBR15. Variiert ist das stöchiometrische Einsatzverhältnis.

Die Ursache der sehr unterschiedlichen spezifischen Reaktionswärmern für verschiedene stöchiometrische Einsatzverhältnisse muß im Reaktionsverlauf bzw. dem Bildungsverhältnis der organischen Peroxide begründet sein. Darauf weisen auch die analytischen Ergebnisse hin. So liegt am Ende der Umsetzung in beiden Reaktionen ein anderes Massenverhältnis von TAHP zu DTAP vor (siehe Kapitel 4.3.5).

Die ermittelten Reaktionsleistungen bis zum Abbruch sind nahezu identisch. Als maximale Reaktionsleistungen werden 44,4 Watt (SBR14) und 44,5 (SBR15) bestimmt. Bezogen auf die aktuelle Reaktionsmasse m_R ergeben sich die spezifischen Reaktionsleistungen von 48,2 W/kg (SBR14) und 48,5 W/kg SBR15.

Der zeitliche Verlauf des thermischen Umsatzes für beide Reaktionen wurde unter Verwendung der Gleichung 4.2.4.5 berechnet und ist in der Abbildung 4.3.4.2 dargestellt.

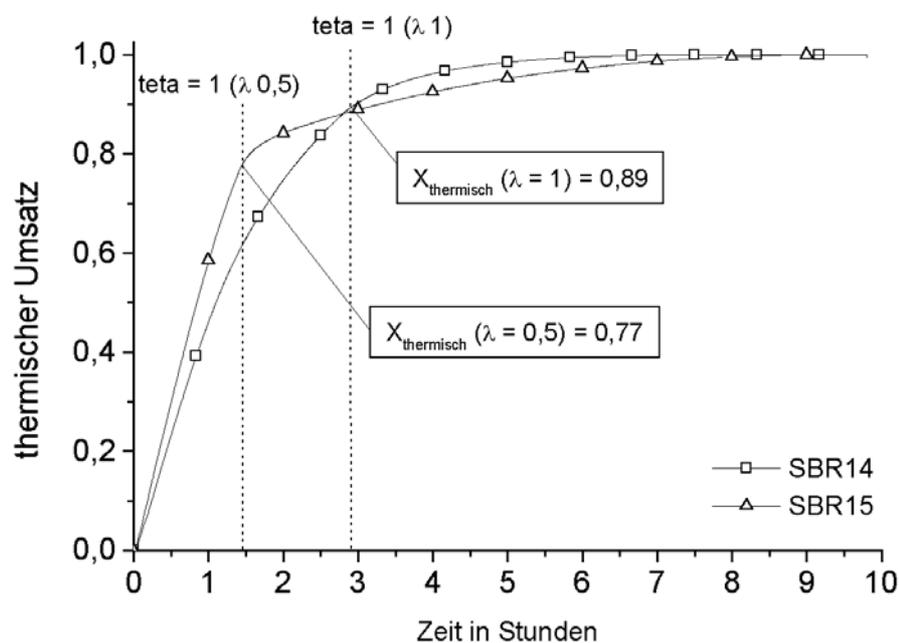


Abb. 4.3.4.2: Thermischer Umsatz zu den Reaktionen SBR14 und SBR15, variiert ist λ . Dosierstrom und Reaktionstemperatur sind identisch.

Bei stöchiometrischem Einsatz ($\lambda = 1$) beträgt der thermische Umsatz am Ende der Dosierung $X_{\text{thermisch}} = 0,89$. Wird ein das Einsatzverhältnis zu $\lambda = 0,5$ gewählt, beträgt der thermische Umsatz nur 0,77.

Auf den ab Dosierende des Versuchs SBR15 sehr unterschiedlichen Verlauf beider Reaktionen wurde schon eingegangen. Aus diesem offensichtlich unterschiedlichen Verlauf resultieren auch sehr unterschiedliche Wärmemengen während der Nachreaktionsphase. Für den Versuch SBR14 berechnet man aus der Wärme der Nachreaktionsphase eine adiabate Temperaturerhöhung von 11,2 K. Die Berechnung für den Versuch SBR15 ergibt eine adiabate Temperaturerhöhung von 23,4 K. Nach der Gleichung 4.2.4.7 führt das auf eine MTSR von 36,2 °C für den Versuch SBR14 bzw. 48,5 °C für den Versuch SBR15.

Die Handhabungstemperatur zu dieser Reaktion bzw. zum Umgang mit Reaktionsmischungen aus TAA/H₂SO₄ und H₂O₂ 50% wurde auf maximal 38 °C begrenzt.

Zusammenfassung

Die vorgestellten Ergebnisse belegen einen Unterschied im Reaktionsverlauf, wenn die Dosierung vorzeitig abgebrochen wird. Speziell die MTSR verringert sich in diesem Fall nicht sondern wird größer.

Die ermittelten spezifischen Reaktionsleistungen sind trotz stark reduzierter Dosiergeschwindigkeit fast doppelt so hoch wie bei der vergleichbaren TBHP-Synthese. Auch die spezifische Reaktionswärme dieser Reaktion ist mehr als doppelt so groß als für die Synthese TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50% ermittelt wurde. In der Tabelle 4.3.4.3 sind die vorgestellten Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt.

TAA/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50%			
T _{Prozeß}		λ = 0,5 (SBR15)	λ = 1 (SBR14)
25°C	q _{gesamt} in kJ/mol _{H₂O₂}	97,0	71,0
	q _{gesamt} in kJ/mol _{Unterschuß}	97,0 ⁽¹⁾	60,0 ⁽²⁾
	I _{R max} in W/kg	48,2	48,5
	ΔT _{ad nach} in K	23,4	11,2
	MTSR in °C	48,5	36,2
	T _{Handhabung} in °C	38,0	38,0
	X _{thermisch}	0,77	0,89

Tab. 4.3.4.3: Ergebnissen der RCI-Untersuchungen zur TAHP-Synthese im Überblick.

⁽¹⁾ Unterschußkomponente ist H₂O₂; ⁽²⁾ Unterschußkomponente ist TAA

Um das Reaktionsgeschehen bei einem vorzeitigen Dosierabbruch besser einschätzen zu können, sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden und genauere Aussagen zum Verlauf der MTSR in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Einsatzverhältnis erarbeitet werden. Die Handhabungstemperatur sollte dann zum stöchiometrischen Einsatzverhältnis der größten beobachteten MTSR bestimmt werden. Die hier zur Bewertung herangezogene Handhabungstemperatur wurde für das stöchiometrischen Einsatzverhältnis λ = 1 (Fall des SBR14) ermittelt (siehe hierzu auch Kapitel 4.3.1)

4.3.5 Analytische Ergebnisse zum Reaktionsverlauf TAA/H₂SO₄

Zu der Umsetzung von TAA mit H₂O₂ wurden zwei Versuche durchgeführt. Diese unterschieden sich in der Masse von dosiertem H₂O₂. Die Vorlage (TAA/H₂SO₄), Dosiergeschwindigkeit (2 g/min) und Reaktionstemperatur (25 °C) ist in beiden Versuchen gleich. Im Versuch SBR14 wurde die stöchiometrische Masse von H₂O₂ 50% dosiert ($\lambda = 1$ bezüglich der Gleichung 4.3.1), im anderen Versuch (SBR15) nur die Hälfte ($\lambda = 0,5$ bezüglich der Gleichung 4.3.1). Das Ergebnis der kalorimetrischen Auswertung schien in sich widersprüchlich. Die Vermutung, daß im Verlauf des Versuches SBR15 ein etwas anderer Reaktionsweg beschritten wurde, sollten die analytischen Daten klären. Es ist an dieser Stelle anzumerken, daß die Aussagen bezüglich der Bestimmung der organischen Peroxide TAHP und DTAP als qualitative Beschreibungen aufzufassen sind, da keine gut charakterisierten Referenzprodukte für Kalibrierungen verfügbar waren.

Diese Einschränkung gilt nicht für die cerimetrische Bestimmung des H₂O₂-Gehaltes. In der Abbildung 4.3.5.1 sind die Ergebnisse der cerimetrischen Analyse von H₂O₂ dargestellt.

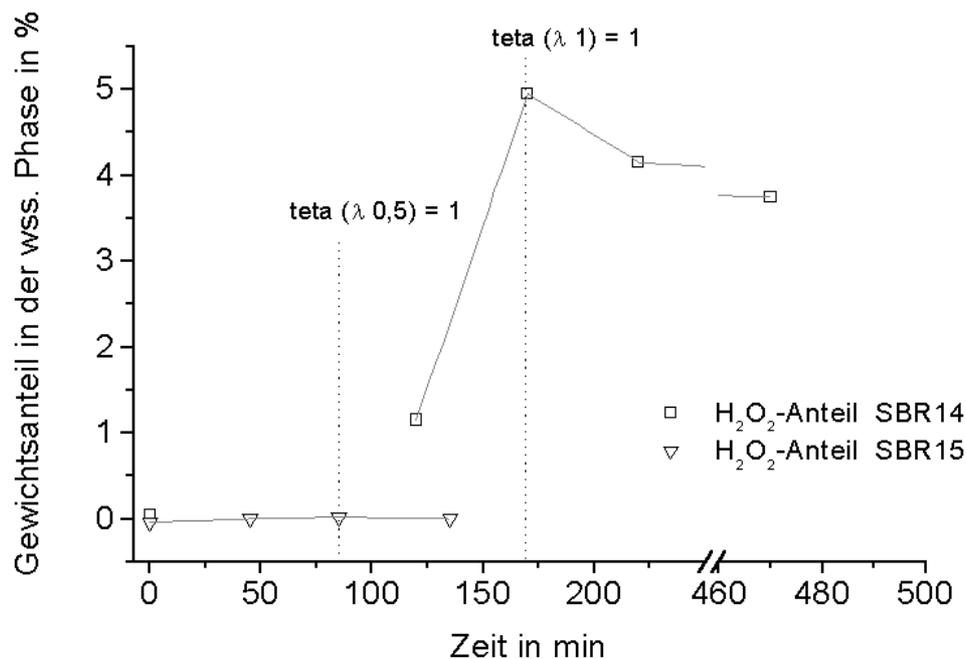


Abb. 4.3.5.1: Anteil an H₂O₂ in den Proben der wässrigen Phase der Versuche SBR14 und SBR15 (mit $t_{\text{eta}} = \Theta = \text{dimensionslose Dosierzeit}$).

In den Proben des Versuches SBR15 lassen sich in der wässrigen Phase kein, bzw. nur Spuren an H₂O₂ nachweisen. Nach 85 Minuten ist die Dosierung von H₂O₂ (169 g) beendet ($\Theta_{\text{SBR15}} = 1$), danach steht kein H₂O₂ als Reaktionspartner für TAA zur Verfügung.

Die Probe des Versuches SBR14 enthielt nach 120 Minuten Dosierzeit ($\Theta_{\text{SBR14}} = 0,706$) 1,15 % H₂O₂, zum Dosierende wurden ca. 5 % bestimmt. Während der Nachreaktionsphase reagierten H₂O₂ und TAA miteinander. Am Ende der Reaktion wurde ein nicht umgesetzter Anteil an H₂O₂ von ca. 4,15 % bestimmt.

In der Tabelle 4.3.5.1 sind die dosierten und die in der Vorlage ermittelten H₂O₂-Anteile in der wässrigen Phase zum Abbruch der Reaktion angegeben.

Versuch	$m_{\text{Dos H}_2\text{O}_2 50\%}$ in g	$m\% \text{H}_2\text{O}_2$ Start in %	$m_{\text{wss Ende}}$ in g	$m\% \text{H}_2\text{O}_2$ Ende in %	$m\% \text{TAHP}_{\text{Ende}}$ in %	λ
TAA/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50 %	338	50	732	3,5	0,61	1
TAA/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50 %	169	50	653,4	0,0	0,0	0,5

Tab. 4.3.5.1: Gewichtsanteile bzw. dosierte Masse an H₂O₂ in der wässrigen Phase zu der Versuchsreihe TAA/H₂SO₄ + H₂O₂ 50 % zu t_0 (Start) und t_{Ende} (Abbruch).

Für die Berechnung der Endumsätze von H₂O₂ ist die dosierte Stoffmenge H₂O₂ und die Stoffmenge zum Reaktionsabbruch in der Tabelle 4.3.5.2 gegeben. Die Berechnung des Umsatzes erfolgte nach Gleichung 4.2.5.2.

Versuch	$m_{\text{Dos H}_2\text{O}_2}$ in g	$n_{\text{Dos H}_2\text{O}_2}$ in mol	$m_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}}$ in g	$n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}}$ in mol	$n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Probe}}$ in mol	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Rest}}$ in mol
TAA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂ 50 %	169	4,9706	25,62	0,7533	0,018	0,844	0,7713
TAA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂ 50 %	84,5	2,4853	/	/	/	1	/

Tab. 4.3.5.2: Daten zur Versuchsreihe TAA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50 % zur Berechnung des Endumsatzes an H₂O₂.

Der Umsatz an H₂O₂ beträgt für ein stöchiometrisches Einsatzverhältnis ($\lambda = 1$) 0,844 und entspricht in etwa dem Umsatz der zum Vergleich herangezogenen TBHP-Synthese (0,841).

Wie schon erwähnt, sind die Versuchsbedingungen beider Versuche bis zum Abbruch der Dosierung des Versuches SBR15 nach 85 Minuten identisch. Der Dosierabbruch des Versuches SBR15 erfolgt zur dimensionslosen Dosierzeit $\Theta_{\text{SBR15}} = 1$ ($\lambda = 0,5$). Verglichen mit dem Versuch SBR14 entspricht das der dimensionslosen Dosierzeit $\Theta_{\text{SBR4}} = 0,5$ ($\lambda = 1$). Bis zu diesem Zeitpunkt müssen beide H₂O₂-Verläufe nahezu identisch sein.

Für den Versuch SBR14 wurden in der Dosierphase nur zwei Proben ($\Theta = 0,706$ bzw. 1) entnommen. Damit läßt sich der H₂O₂-Umsatz nicht realistisch wiedergeben (siehe auch Abbildung 4.3.5.1 für $t < 0,706$). Aus diesem Grund wurden die Daten beider Versuche zusammengesetzt. In der Abbildung 4.3.5.2 ist der Verlauf der zusammengesetzten Daten dargestellt.

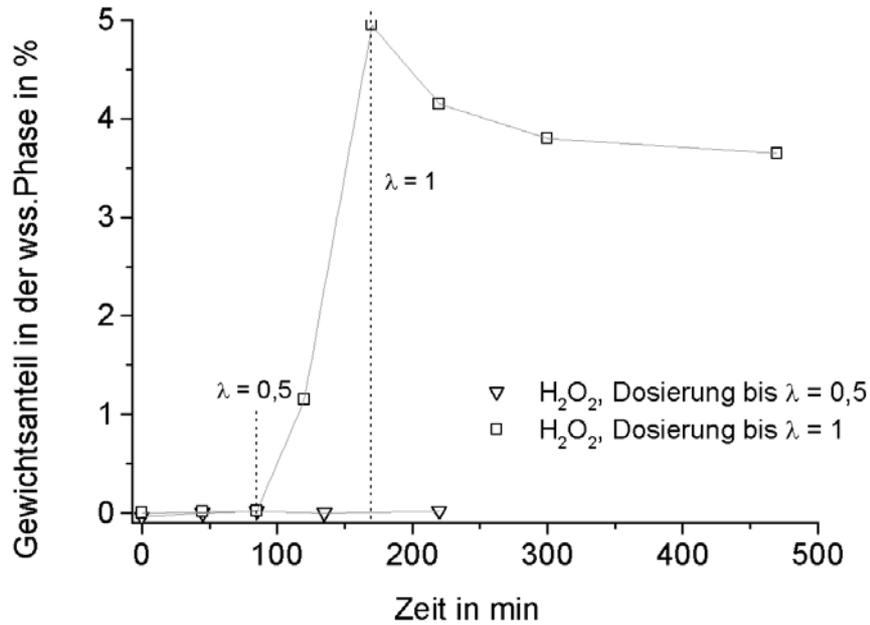


Abb. 4.3.5.2: Konzentration von H_2O_2 bei stöchiometrischem Einsatzverhältnis; Daten von SBR15 bis zum Dosierstop bei 85 min.

Die Ergebnisse der naßchemischen Bestimmung des TAHP-Anteils in der wässrigen Phase sind in Abbildung 4.3.5.3 gezeigt. Für den Versuch SBR14 läßt sich während der gesamten Reaktion ein geringer Anteil an TAHP in der wässrigen Phase nachweisen. In den Proben des Versuches SBR15, bei dem nach Abbruch der Dosierung ein großer Überschuß an TAA bezüglich der Alkyhydroperoxid-Synthese besteht, findet man 50 Minuten nach dem Dosierstop kein Hydroperoxid mehr.

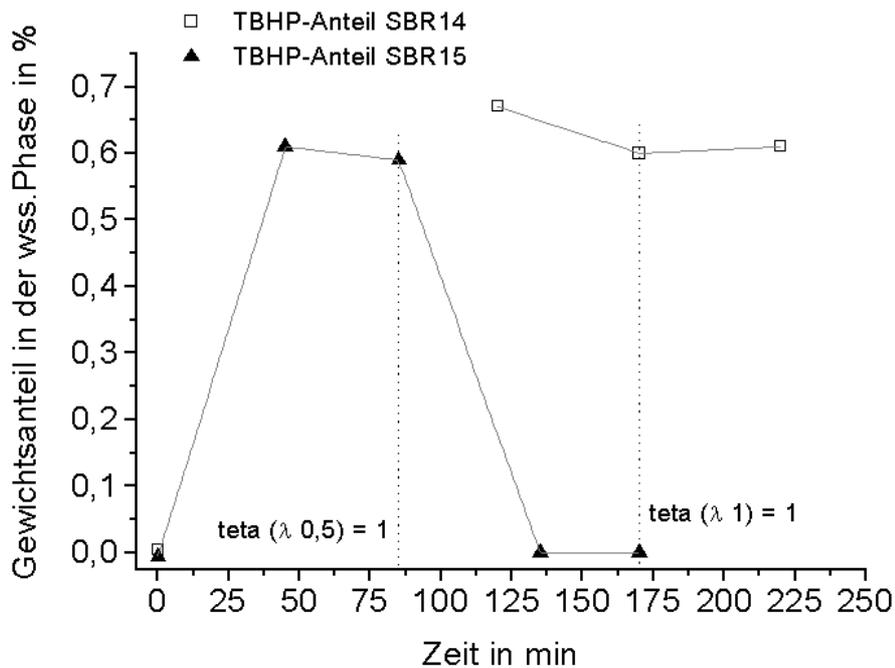


Abb. 4.3.5.3: TAHP-Gehalt während der Versuche SBR14 und SBR15; diese Daten geben einen qualitativen Hinweis auf den Verlauf (mit $teta = \Theta =$ dimensionslose Dosierzeit).

Da alle Reaktionsbedingungen bis $\Theta_{\text{SBR15}} = 1$ (in der Abbildung $\lambda = 0,5$) bzw. $\text{ta}_{\text{SBR14}} = 0,5$) für beide Reaktionen (SBR14 und SBR15) gleich sind, sind auch die analytischen Ergebnisse des Versuches SBR15 in diesem Bereich auf den Versuch SBR14 übertragbar (analog zum H_2O_2 -Verlauf).

Die Informationen aus der Analyse bezüglich des TAHP und des H_2O_2 bestätigen die anfänglich gemachte Vermutung unterschiedlicher Reaktionswege bzw. Produktzusammensetzungen, da beim Versuch SBR15 kein H_2O_2 und kein TAHP im Reaktionsprodukt nach Abbruch der Reaktion gefunden wurde.

Die Ergebnisse der gaschromatografischen Untersuchungen an der organischen Phase zeigen für den Versuch SBR15 ein größeren Anteil von DTAP. So ergibt sich für den Versuch SBR14 ein Flächenverhältnis von TAHP : DTAP = 44 : 56. Die Auswertung der Analytik des Endproduktes des Versuches SBR15 liefert ein Flächenverhältnis von TAHP : DTAP = 14 : 86.

Zusammenfassung

Betrachtet man an dieser Stelle noch einmal das Reaktionsgleichungssystem, so sind die ermittelten Ergebnisse durchaus plausibel.



In dem Versuch SBR14 waren am Ende der Dosierphase die stöchiometrischen Einsatzverhältnisse nach Gleichung 4.3.5.1 (bzw. 4.3.1) realisiert. In Folge der TAHP-Bildung lief die Reaktion zum DTAP nach Gleichung 4.3.5.2 (bzw. 4.3.2) ab. Im Versuch SBR15 wurde nur $\frac{1}{2}$ mol H_2O_2 dosiert ($\lambda = 0,5$), somit konnte $\frac{1}{2}$ mol TAA nicht nach Gl. 4.3.5.1 umgesetzt werden und stand für die Reaktion mit dem gebildeten TAHP zur Verfügung. Prinzipiell sind die Einsatzverhältnisse im Versuch SBR15 bezüglich der Bildung von DTAP stöchiometrisch. Die Dosierung von H_2O_2 im Unterschuß bezüglich der Bildung von TAHP führte unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu einer verstärkten Bildung des DTAP.

In der Tabelle 4.3.5.3 sind die vorgestellten Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt.

	λ	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Ende}}$ in mol	Flächenverhältnis GC (TAHP:DTAP) _{ENDE}
TAA/H₂SO₄ 50				
+ H_2O_2 50 % ($T_R = 25^\circ\text{C}$)	1	0,844	0,713	44 : 56
+ H_2O_2 50 % ($T_R = 25^\circ\text{C}$)	0,5	1	/	14 : 86

Tab. 4.3.5.3: Überblick zu den vorgestellten Ergebnissen

4.3.6 Thermische Screening-Tests der Produkte

TAA/H₂SO₄ + H₂O₂

Die Reaktionsprodukte der Versuche SBR14 und SBR15 wurden mit dem MCPVT auf ihre thermische Stabilität untersucht. Neben der Mischung aus organischer und anorganischer Phase (Produktmix), wie sie am Ende der Reaktion vorlag, wurden die beiden Phasen (org. und anorg. Phase) des Produktes auch einzeln vermessen. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 4.3.6.1 dargestellt.

Versuch (m _{Dos} :m _{stöch})	T _{onset} in °C			Massenverhältnis
	org. Phase	anorg. Phase	Produktmix	m _{org} : m _{anorg} (Mix)
SBR14 (1)	≈ 96	≈ 64	≈ 65	36,7 % : 63,3 %
SBR15 (½)	≈ 102	≈ 99	≈ 98	nicht bestimmt

Tab. 4.3.6.1: MCPVT-Untersuchungen am ausreagierten Produkt, als Vorlage für die Synthese diente eine Mischung aus TAA und H₂SO₄ (70 %), dosiert wurde H₂O₂ 50 %.

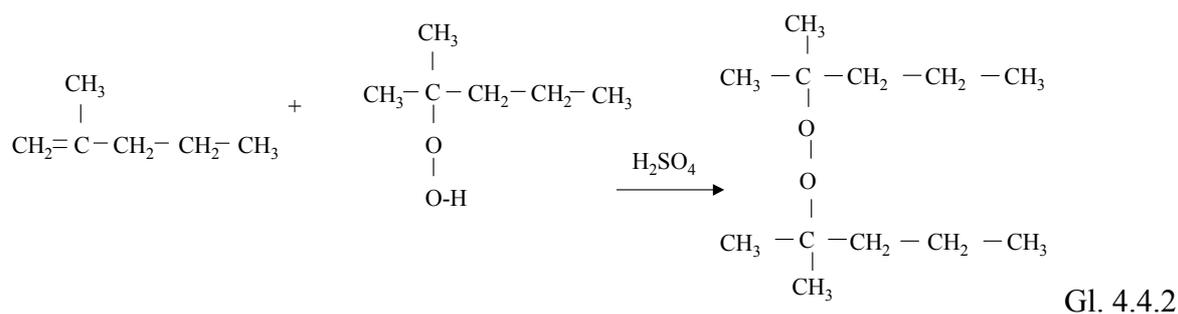
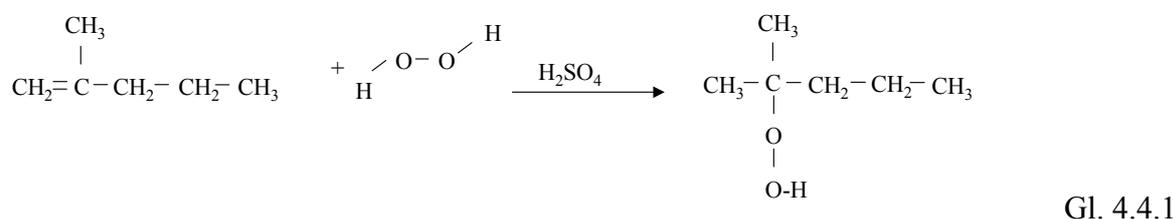
Für die Reaktion mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis (SBR14) findet man die niedrigste Onset-Temperatur (T_{onset} = 64 °C). Die Untersuchung mit dem MCPVT liefert für die anorganische Phase und den Produktmix nahezu identische Werte. Offensichtlich wird das Zersetzungsverhalten im Produktmix stark von der anorganischen Phase beeinflusst.

Die Onset-Temperaturen im Versuch SBR15 sind wesentlich größer als die für den Versuch SBR14 bestimmten Onset-Temperaturen. Der Produktmix (SBR15) wird in seinem Zersetzungsverhalten kaum durch die anorganische Phase beeinflusst. Alle ermittelten Onset-Temperaturen unterscheiden sich kaum. Eine Erklärung für diesen Unterschied lieferten die analytischen Untersuchungen der anorganischen Phasen (siehe Kapitel 4.3.6). In der anorganischen Phase der Proben des Versuches SBR15 konnte kein Wasserstoffperoxid und nur geringe Anteile TAHP nachgewiesen werden. Somit kann in der anorganischen Phase nur eine stark eingeschränkte Zersetzungsreaktion der organischen Peroxide ablaufen.

4.4 Untersuchungen zur THHP-Synthese

Zur tert.Hexylhydroperoxid-Synthese wurde in der Literatur nur ein Hinweis gefunden [Patent (Sanken Kako KK), 1992]. Dort wird die Umsetzung einer Mischung aus 2-Methyl-1-Penten und H_2SO_4 mit 60%igem H_2O_2 beschrieben. Die Verwendung von $\text{H}_2\text{O}_2 > 50\%$ als Vorlage, in welches das angesäuerte Alken mittels Tropftrichter dosiert wurde, schließt eine Übertragung dieser Versuchsbeschreibung auf Untersuchungen im Litermaßstab aus (Bereich, in dem detonative Umsetzungen von H_2O_2 und angesäuerter Organik durch eine thermischen Explosion der Reaktionsmasse ausgelöst werden können).

Die Reaktionsbedingungen der THHP-Synthese in dieser Arbeit wurden in Anlehnung an die bisher vorgestellten Synthesen zum TBHP und TAHP gewählt (Vorlage des angesäuerten Alkylierungsmittels und Dosierung von H_2O_2 50 %; Reaktionsweg 1 in der Abbildung 4.0.3). Somit sollte trotz der unterschiedlichen organischen Komponenten eine gewisse Vergleichbarkeit der Untersuchungen realisiert werden.



So wurde in den ersten Untersuchungen mit einem Massenverhältnis von 2-M-1-Penten zu H_2SO_4 70 % von 50 : 50 gearbeitet. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich jedoch, daß die aus den Versuchen zur TBHP- und TAHP-Synthese übernommene H_2SO_4 -Konzentration zu groß gewählt wurde.

4.4.1 Thermische Screening-Tests

2-M-1-Penten/ H_2SO_4 + H_2O_2

Die thermischen Screening-Tests zur Bestimmung einer Handhabungstemperatur wurden ausschließlich mit dem MCPVT durchgeführt. Die Heizrate bei temperaturprogrammierten Messungen betrug für alle Versuche 2,5 K/min. Es wurden jeweils ca. 2 g Probe in jedem Test eingesetzt.

Da die Untersuchungen zur THHP-Synthese mit den Untersuchungen zu den Reaktionen TBA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2 50 % und TAA/ H_2SO_4 + H_2O_2 50 % vergleichbar sein sollten, wurde als Vorlage eine Mischung aus 2-Methyl-1-penten (2-M-1-P) und H_2SO_4 70 % im Massenverhältnis von 50 : 50 gewählt.

In der Tabelle 4.4.1.1 sind die ermittelten Ergebnisse zu den durchgeführten Screening-Tests dargestellt. Die Versuchsbezeichnung 100_00 gibt den Gewichtsanteil von 2-M-1-P/ H_2SO_4

(100 %) und H_2O_2 50 % (0 %) an. Das stöchiometrische Einsatzverhältnis $\lambda = 1$ (nach Gleichung 4.4.1) zu dieser Synthese liegt bei einem Mischungsverhältnis von 71,2 : 28,8 vor.

2-M-1-Penten/ H_2SO_4 / H_2O_2	100_00	90_10	80_20	71,2_28,8
Endothermer Effekt	70 °C	/	/	
Exothermer Effekt	/	80 °C	80 °C	62 °C
$T_{\text{onset}}(\text{P})$	/	Übergang 140 °C	Übergang 128 °C	Übergang 105 °C

Tab. 4.4.1.1 : Ergebnisse der MCPVT-Untersuchungen für Mischungen aus 50%igem H_2O_2 und 2-M-1-Penten (50% 2-M-1-Penten / 50% H_2SO_4 (70%). Versuche ohne Abweichung der Proben temperatur von der vorgegebenen Heizrate bzw. Druckanstieg sind mit / bezeichnet.

Der Versuch ohne H_2O_2 -Anteil zeigt im untersuchten Temperaturbereich von ca. 22 °C bis etwa 155 °C keinen exothermen Effekt. Auch der Verlauf des Druckes zeigt keine erkennbare Änderung der Steigung an. Der zu beobachtende endotherme Effekt ist vermutlich auf Kondensationsvorgänge im MCPVT zurückzuführen ($T_B = 62,1$ °C [CRC, 1995]).

Mischungen mit einem H_2O_2 -Anteil zeigen dagegen exotherme Effekte. Es kann nicht eindeutig differenziert werden, ob der beobachtete exotherme Effekt von einer gasproduzierenden Zersetzung begleitet wird oder ob der leichte Druckanstieg aus dem Dampfdruck der gebildeten Peroxide resultiert.

Mit steigender Temperatur ($T_{\text{Probe}} \geq 105$ °C) tritt dann eine eindeutig identifizierbare Gasproduktion in Folge einer Zersetzung auf. Für die Probe mit dem stöchiometrischen Mischungsverhältnis $\lambda = 1$ beobachtet man einen exothermen Effekt und eine eindeutige Gasproduktion bei der niedrigsten Proben temperatur.

Das wird am Beispiel des Versuches 71,2_28,8 in der Abbildung 4.4.1.1 gezeigt.

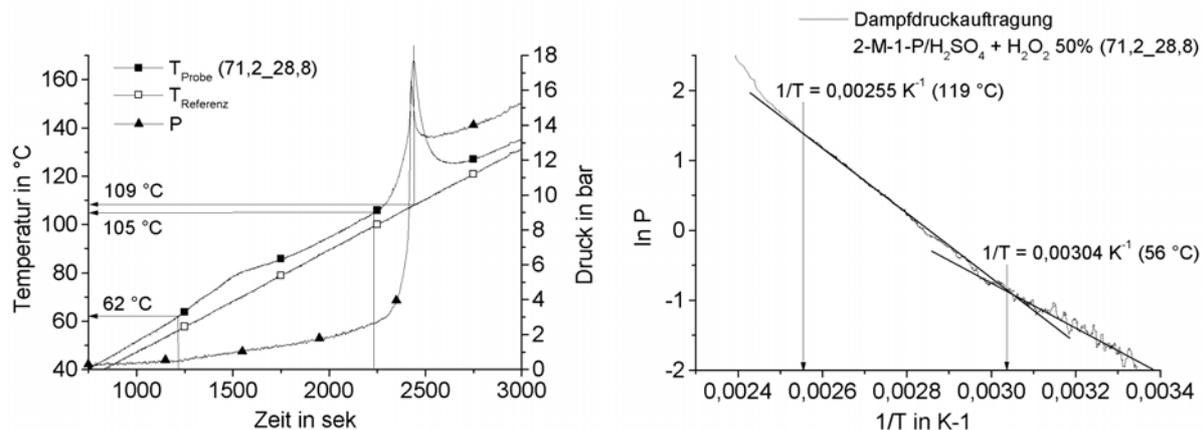


Abb. 4.4.1.1: Thermogramm und daraus abgeleitete Dampfdruckauftragung für die Mischung 2-M-1-P/ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 50 % 71,2_28,8.

Für die Auswertung nach der 100-K-Regel wird die eindeutige Gasproduktion ab einer Proben temperatur größer als 105 °C als Zersetzungsreaktion gewertet. Die maximale Proben temperatur von etwa 170 °C wird bei einer Referenztemperatur von 109 °C beobachtet. Setzt man wieder eine normale Verschiebung des Temperaturmaximums mit der Heizrate voraus, so errechnet man nach der Gleichung 3.1.2 das Auftreten des maximalen Temperaturpeaks für eine Heizrate von 10 K/min bei etwa 144 °C. Abzüglich 100 K ergibt sich daraus eine Handhabungstemperatur 44 °C.

Die 100-K-Regel ist nicht auf autokatalytische Zersetzungsreaktionen anzuwenden. Da auch im vorliegenden Fall eine autokatalytische Zersetzung nicht auszuschließen ist, wurden isotherme Untersuchungen mit der Mischung 2-M-1-Penten/ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 50 % 71,2_28,8 durchgeführt. Diese erwies sich als die thermisch empfindlichste Mischung (siehe Tabelle 4.4.1.1). Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den Abbildungen 4.4.1.2 und 4.4.1.3 dargestellt.

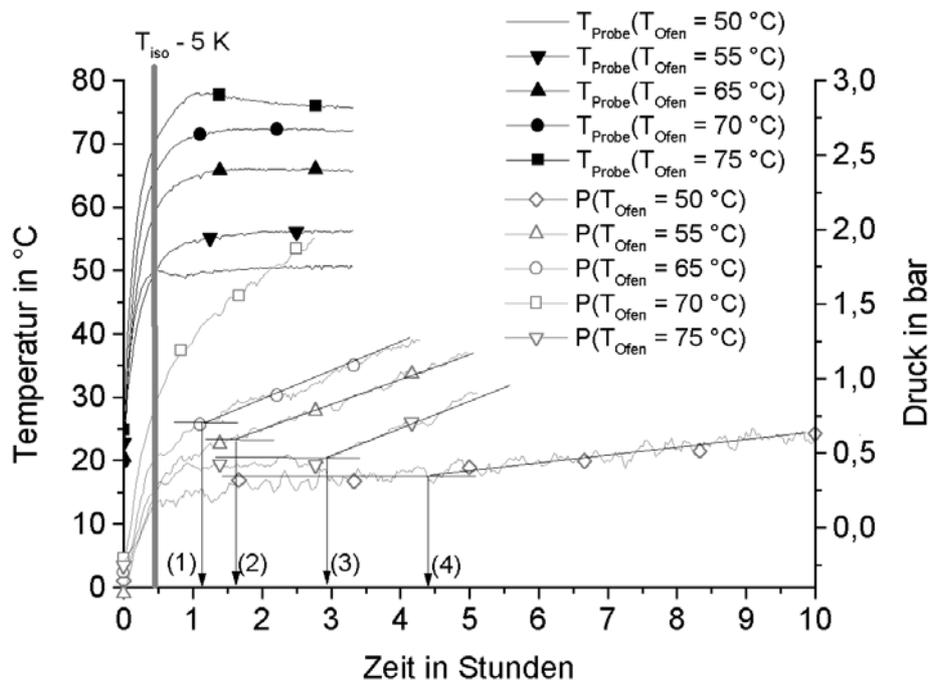


Abb. 4.4.1.2a: : Isotherme Untersuchung der Mischung 2-M-1-P/ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 50% 71,2_28,8 mit dem MCPVT. Dargestellt sind die Temperaturverläufe und Druckverläufe der Probe, sowie die anhand der einsetzenden Gasproduktion ermittelten Onset-Zeiten (Pfeile).

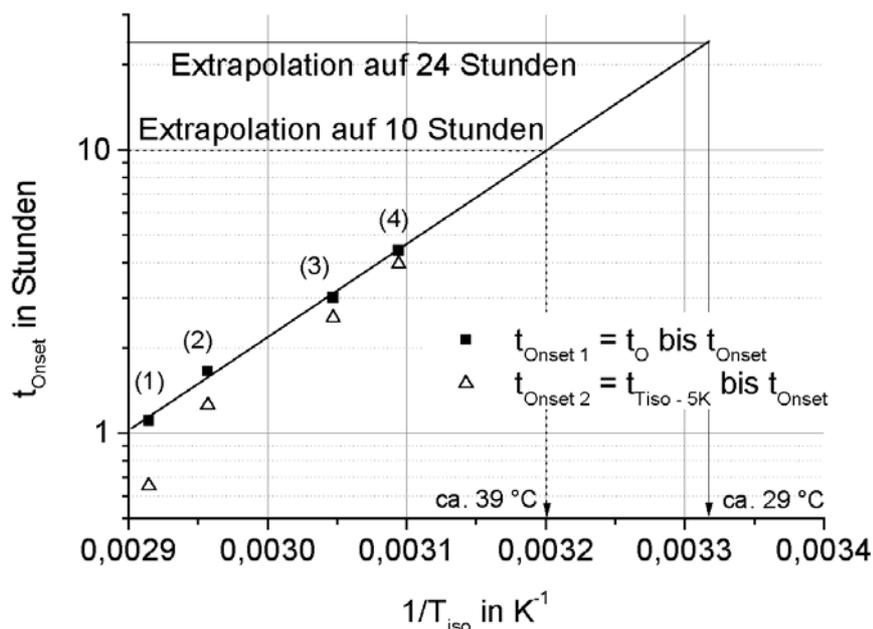


Abb. 4.4.1.2b: Extrapolation der für die Mischung 2-M-1-P/H₂SO₄ + H₂O₂ 50% 71,2_28,8 ermittelten Onset-Zeiten (t_{Onset} der gasproduzierenden Zersetzung: (1) 70 °C bis (4) 50 °C).

Die ermittelte Onset-Zeit gibt einen gut interpretierbaren Druckanstieg in Folge einer Zersetzungsreaktion an. Extrapoliert man die ermittelten Onset-Zeiten ($t_{\text{Onset } 1}$) auf 24 Stunden so bestimmt man 29 °C, d.h. erst nach 24 Stunden sind bei einer Temperatur von 29 °C meßbare Druckanstiege zu erwarten. Die Extrapolation von t_{Onset} auf 10 Stunden führt auf 39 °C.

Soll bei dieser Extrapolation die Erwärmung der Probe auf die Untersuchungstemperatur bzw. 5 K unter die Untersuchungstemperatur ($T_{\text{iso}} - 5 \text{ K}$) berücksichtigt werden, so ist mit $t_{\text{Onset } 2}$ zu extrapolieren. Extrapoliert man dann auf 24 Stunden, so ermittelt man etwa 32,5 °C.

Zusammenfassung

Zur thermischen Stabilität von Mischungen aus 2-M-1-Penten/H₂SO₄ und H₂O₂ wurden temperaturprogrammierte Messungen mit einer Heizrate von 2,5 K/min zu verschiedenen Mischungen (siehe Tabelle 4.4.1.1) durchgeführt. Die thermisch empfindlichste Mischung wurde mit der 100-K-Regel bewertet. Ergänzend wurden zu diesem Mischungsverhältnis isotherme Messungen durchgeführt und Onset-Zeiten einer einsetzenden, gasproduzierenden Zersetzungsreaktion bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle 4.4.1.2 dargestellt.

2-M-1-P/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50 %	$T_{\text{Onset}} (P)$ in °C	100-K-Regel in °C	$T_{\text{iso}10}$ in °C	$T_{\text{iso}24}$ in °C
71,2_28,8	62 / 105	44	39/41	29/33

Tab. 4.4.1.2: Ergebnisse der thermischen Screening-Tests im Überblick.

Als maximale Handhabungstemperatur für weitere Untersuchungen im Labor werden 35 °C festgelegt. Das Mischungsverhältnis mit der niedrigsten Onset-Temperatur liegt am Ende der Reaktion ($\lambda = 1$) vor und eine Aufbereitungszeit der Reaktionsmasse muß mit einbezogen werden.

4.4.2 Vorversuche im temperierbaren Becherglas

Mit den Untersuchungen im Becherglas sollten die Reaktionsbedingungen für die RC1-Versuche festgelegt werden. Anhand der Ergebnisse der thermischen Screening-Tests wurde die Handhabungstemperatur auf 35 °C begrenzt. Für die Synthesereaktion wurde daher eine Reaktionstemperatur von 20 °C bis 30 °C angestrebt.

Zunächst wurden Becherglasversuche mit Starttemperaturen von 15 und 25 °C und der gleichen Tropfgeschwindigkeit (3,8 g/min), wie die bereits vorgestellten Becherglasversuche der TAHP-Synthese, durchgeführt. Zwei ausgewählte Versuche V1 und V2 sind in der Abbildung 4.4.2.1 vorgestellt.

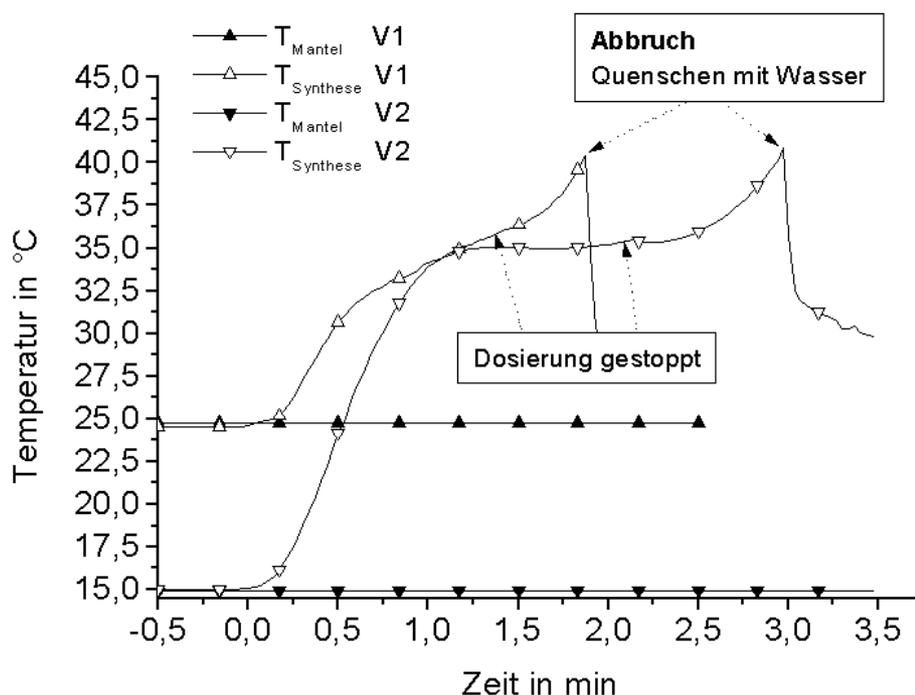


Abb. 4.4.2.1: Becherglasversuche mit einer Vorlage aus 42g 2-M-1-Penten, 42g H₂SO₄ 70%; Dosierung von 34 g H₂O₂ 50 %, geplante Dosierzeit 9 min (3,8 g/min) für Versuch 1 bzw. 16 min (2,1 g/min) im Versuch 2;

Alle untersuchten Versuche mit dem Massenverhältnis von 2-M-1-P : H₂SO₄ (70 %) = 50 : 50 mußten vorzeitig durch Quenchen mit Wasser abgebrochen werden, da die Reaktionsleistung die abführbare Wärme deutlich überstieg. Häufig wurde eine starke Eintrübung der Reaktionsmasse kurz vor dem Reaktionsabbruch beobachtet.

In weiteren Versuchen wurde der H₂SO₄-Anteil deutlich reduziert. So gelang es, mit einer Mischung aus in einem Gewichtsverhältnis von 2-M-1-P : H₂SO₄ (70%) = 75 : 25 unter vorsichtiger, manueller Dosierung von H₂O₂ die Reaktion vollständig durchzuführen und ein Dosierprofil zu erstellen. Die Temperatur der Reaktionsmasse sollte jedoch auch bei dieser H₂SO₄-Konzentration 30 °C nicht übersteigen. In der ersten Phase der Reaktion (etwa 10 min) gelingt eine Temperaturregulierung durch die Dosierung (Dosierkontrolle). In der Abbildung 4.4.2.2 ist ein derart durchgeführter Versuch dargestellt.

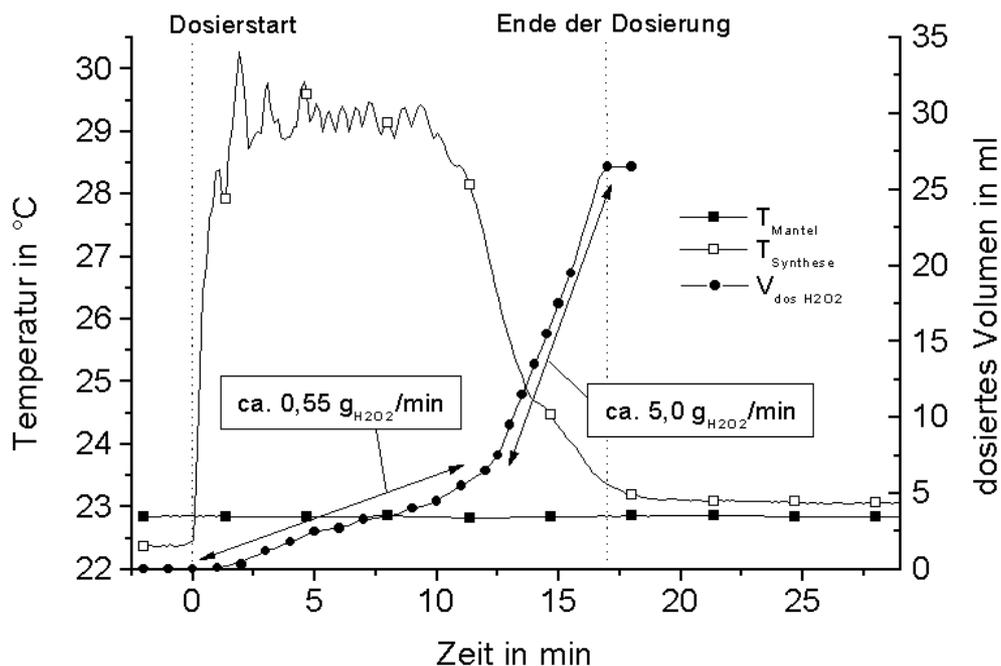


Abb. 4.4.2.2 Becherglasversuche mit einer Vorlage aus 42 g 2-M-1-Penten, 14 g H_2SO_4 70%; Dosierung der 34g H_2O_2 50% temperaturabhängig $T_{R \max. zul.} = 30^\circ C$.

Die zum dosierten Volumen angegebenen Punkte in der Abbildung 4.4.2.2 bezeichnen Meßpunkte. In der ersten Phase der Reaktion konnten durchschnittlich 0,55 g H_2O_2 50%ig zugegeben werden, um die Temperatur nicht über $30^\circ C$ ansteigen zu lassen.

Speziell zum Dosierstart mußte H_2O_2 sehr vorsichtig zugetropft werden (siehe die ersten beiden Meßpunkte des Dosiervolumens), da hier kleine Dosiermengen extrem heftige Reaktionen auslösten.

Es wurde eine Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Kühlmantel von etwa 7,5 K beobachtet. Mit der in Kapitel 3.3 vorgestellten Abschätzung ergibt sich eine Reaktionsleistung von mindestens 42 W. Unter Berücksichtigung des Dosierstroms (H_2O_2 0,55 g/min, $T_{Dos} = 20^\circ C$, $c_p = 3410$ kJ/kgK) errechnet man 42,5 W.

$$L_{D_{0,55 \text{ g/min}}} = 9,167 \cdot 10^{-6} \text{ kg/sek} \cdot 3410 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \cdot 10,3 \text{ K} = 0,32 \text{ W}$$

Nachdem nach ca. 12 min ca. $\frac{1}{4}$ der stöchiometrischen Masse an H_2O_2 ($\lambda = 0,25$ nach Gleichung 4.4.1) dosiert wurde, fiel die Temperatur der Reaktionsmasse stark ab. Ab diesem stöchiometrischen Einsatzverhältnis ließ sich die Temperatur der Reaktionsmasse auch durch Vergrößerung der Dosiergeschwindigkeit nicht wesentlich beeinflussen. Wie die Abbildung 4.4.2.2 zeigt, wurde die Dosiergeschwindigkeit von 0,55 auf 5 $g_{H_2O_2}/\text{min}$ erhöht.

Zusammenfassung

Die schwefelsäurekatalysierte Reaktion von 2-Methyl-1-penten mit H_2O_2 setzt während der Dosierphase große Wärmemengen frei. Mit dem Mischungsverhältnis der Vorlage von 2-M-1-Penten : H_2SO_4 (70 %) = 50 : 50 konnte kein Dosierstrom zur geplanten Synthesetemperatur von $25^\circ C$ gefunden werden.

Die beobachteten durchgehenden Reaktionen liefen möglicher Weise unter Gasentwicklung ab (Eintrübung vor der thermischen Explosion). Durch Quenchen mit Wasser waren diese thermischen Explosionen sofort abubrechen.

Mit einem Verhältnis von 2-M-1-Penten : H_2SO_4 (70%) = 75 : 25 einer Starttemperatur von etwa $22,5^\circ C$ und einem Dosierstrom von 0,55 g H_2O_2/min konnte die Reaktion bei einer

Temperatur von etwa 30 °C durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen wurde als maximale Reaktionsleistung 42,5 Watt ermittelt. Diese Reaktionsbedingungen lassen sich im RC1 realisieren. Dennoch sollte der Anteil 70%iger H_2SO_4 in der Mischung unter 25 % liegen, um eine ausreichende Kühlleistung speziell am Start der Dosierung zu garantieren. Daraus resultiert zwar eine höhere thermische und chemische Akkumulation, die Onset-Temperatur einer möglichen Zersetzungsreaktion steigt jedoch ebenfalls.

In der Tabelle 4.4.2.1 sind die Parameter des vorgestellten Versuches mit einem Verhältnis von 2-M-1-P : H_2SO_4 70 % = 75 : 25 zusammengefaßt.

2-M-1-P/H_2SO_4 + H_2O_2 50%	λ	$m_{D_{os}}$ in g/min	T_{Start} in °C	L_R Brutto in W
2-M-1-P:H_2SO_4 (70%) = 75 : 25	1	ca. 0,55	22,5	42,5

Tab. 4.4.2.1: Überblick zum Versuch mit dem Verhältnis von 2-M-1-P : H_2SO_4 = 75 : 25; dosiert wurde H_2O_2 (50 %).

Hinweise auf ein kritisches Verhalten dieser Reaktion bei Temperaturen größer 30°C findet man auch in der Literatur. So wird in der Patentschrift [Sanken Kako KK, 04268207] ausgeführt, daß die Synthesetemperatur der dort verwendeten Synthesemischung nicht über 30 °C ansteigen soll.

4.4.3 Kalorimetrische Ergebnisse

Die Umsetzung von 2-Methyl-1-Penten mit H_2O_2 THHP bzw. Di-tert.-Hexylhydroperoxid (DTHP) wurde reaktionskalorimetrisch untersucht. Im Gegensatz zu den vorausgegangenen Untersuchungen, bei denen H_2O_2 mit einem Alkohol umgesetzt wurde, verläuft die vorgestellte THHP-Synthese über die Umsetzung von H_2O_2 mit einem Alken.

Um die Ergebnisse mit den vorangegangenen Reaktionen vergleichen zu können (Umsetzung von TBA/ H_2SO_4 50 bzw. TAA/ H_2SO_4 mit H_2O_2 50 %) wurden vergleichbare Stoffmengen im stöchiometrischen Verhältnis (nach Gleichung 4.4.1) eingesetzt.

Aus den Ergebnissen der Becherglasversuche wurde für den ersten isothermen Versuch im RC1 eine Verdünnung der Vorlage empfohlen. Als Vorlage wurde daher eine Mischung aus 67,5 % 2-M-1-Penten und 32,5 % H_2SO_4 (52%) verwendet.

Anteile in der Mischung

67,5 % 2-M-1-Penten + 32,5 % H_2SO_4 52 %	= Ansatz
67,5 % 2-M-1-Penten; 16,9 % H_2SO_4 ; 15,6 % H_2O	= Massenverhältnisse

Die Synthesetemperatur betrug 25 °C. Wie schon im Becherglasversuch wurde auch hier mit unterschiedlichen Dosierströmen gearbeitet. In der ersten Reaktionsphase ist mit 0,5 g/min, in der zweiten Reaktionsphase mit 3 g/min und in der dritten mit 4 g H_2O_2 (50 %) dosiert worden. Insgesamt wurden 338 g H_2O_2 (50 %) zugegeben, was einem stöchiometrischen Verhältnis bezüglich des THHP entspricht. In der Tabelle 4.4.3.1 sind die Versuchsparameter angegeben.

2-M-1-Penten / H_2SO_4 (1001 g) + H_2O_2 50 % (338 g) ; $\lambda = 1$ $T_{\text{Dos H}_2\text{O}_2} = 25 \text{ °C}$			
	Dosierphase 1 0 – 180 min	Dosierphase 2 180 – 232 min	Dosierphase 3 232 – 255 min
$T_R = 25 \text{ °C}$	0,5 g/min	3 g/min	4 g/min

Tab. 4.4.3.1: Versuchsparameter zur Umsetzung von 2-M-1-Penten mit H_2O_2 (SBR16).

Die Auswertung des isothermen RC1-Versuches wurde mit folgenden Stoffdaten durchgeführt:

SBR16:	U_0	=	122,5 $\text{W/m}^2\text{K}$
	$U_{\text{Ende}} (\lambda = 1)$	=	125,5 $\text{W/m}^2\text{K}$
	cp_0	=	2450,0 J/kgK
	$cp_{\text{Ende}} (\lambda = 1)$	=	2800,0 J/kgK

Die Dosierung des H_2O_2 erfolgte mit einer temperierbaren Dosierspitze. Die Dosiertemperatur entsprach der Temperatur der Reaktionsmasse. Somit brauchte ein Wärmeeintrag durch die Dosierung nicht berücksichtigt werden.

Der Reaktionsleistungsverlauf und die daraus ermittelten Teilwärmemengen der Reaktion sind in der Abbildung 4.4.3.1 dargestellt.

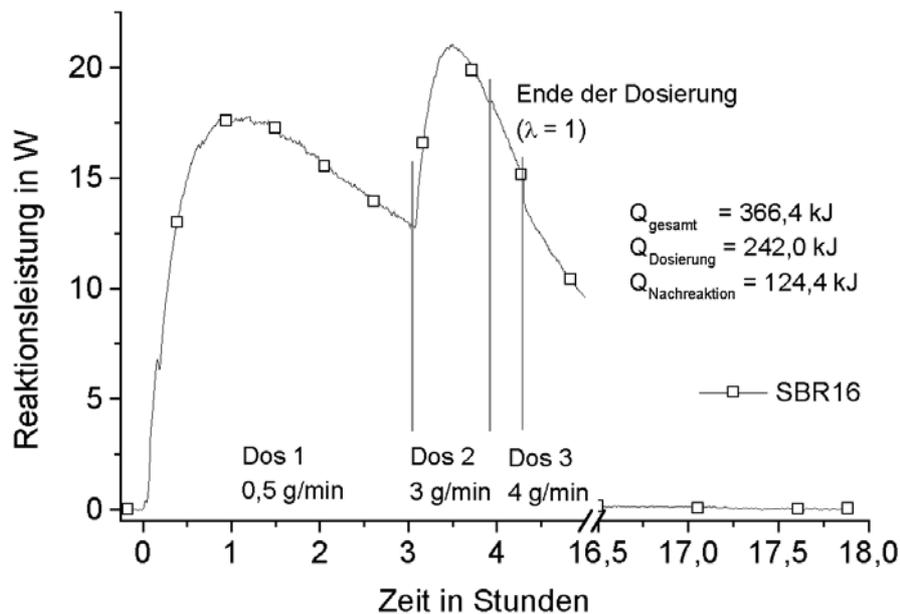


Abb. 4.4.3.1: Reaktionsleistung des Versuchs SBR16 mit $T_R = 25\text{ °C}$ und $\lambda = 1$. Die Dosierung des H_2O_2 erfolgte mit drei Geschwindigkeiten (Dos 1; Dos 2, Dos 3).

Die Zugabe des H_2O_2 während des Versuchs SBR16 erfolgte mit drei verschiedenen Dosiergeschwindigkeiten. Nach 4 Stunden und 15 Minuten waren 338 g H_2O_2 50 % dosiert. Die Nachreaktionsphase betrug etwa 14 Stunden.

Während der Synthese wurden 5,019 mol H_2O_2 dosiert (siehe Kapitel 4.4.4). Als Gesamtreaktionswärme wurden 366,4 kJ bestimmt. Die auf die dosierte Menge bezogene spezifische Reaktionswärme errechnet man zu ca. 73 kJ/mol $_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Am Ende der Reaktion waren jedoch 0,6865 mol H_2O_2 nicht umgesetzt (siehe Kapitel 4.4.4). Bezieht man die ermittelte Reaktionswärme auf die umgesetzte Stoffmenge an H_2O_2 , so ermittelt man als spezifische Reaktionswärme 84,6 kJ/mol $_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

Geht man von einem nahezu vollständigen Umsatz des 2-Methyl-1-Penten aus, so liegt diese Komponente am Ende der Reaktion im Unterschuß vor (stöchiometrischer Einsatz bezüglich der Gleichung 4.4.1; Folgereaktion nicht berücksichtigt). Bezieht man die Reaktionswärme auf die Unterschußkomponente so ermittelt man 73,7 kJ/mol $_{2\text{-M-1-P}}$.

Während der Dosierung mit 0,5 g/min (Dos 1) betrug die spezifische, maximale Reaktionsleistung 17,3 W/kg. In der zweiten Dosierphase (Dos 2) wurden als maximale spezifische Reaktionsleistung 18,0 W/kg ermittelt. Bei 6-facher Dosiergeschwindigkeit steigt die Reaktionsleistung nur um das 1,5-fache. Das läßt schon zu diesem Zeitpunkt auf eine hohe chemische bzw. thermische Akkumulation schließen.

Die spezifische Reaktionsleistung in der dritten Dosierphase (Dos 3) ist deutlich kleiner (siehe auch Reaktionsleistungsverlauf Abbildung 4.4.3.1).

Der zeitliche Verlauf des thermischen Umsatzes dieser Reaktion ist in der Abbildung 4.4.3.2 dargestellt. Er wurde nach Gleichung 4.2.4.5 errechnet.

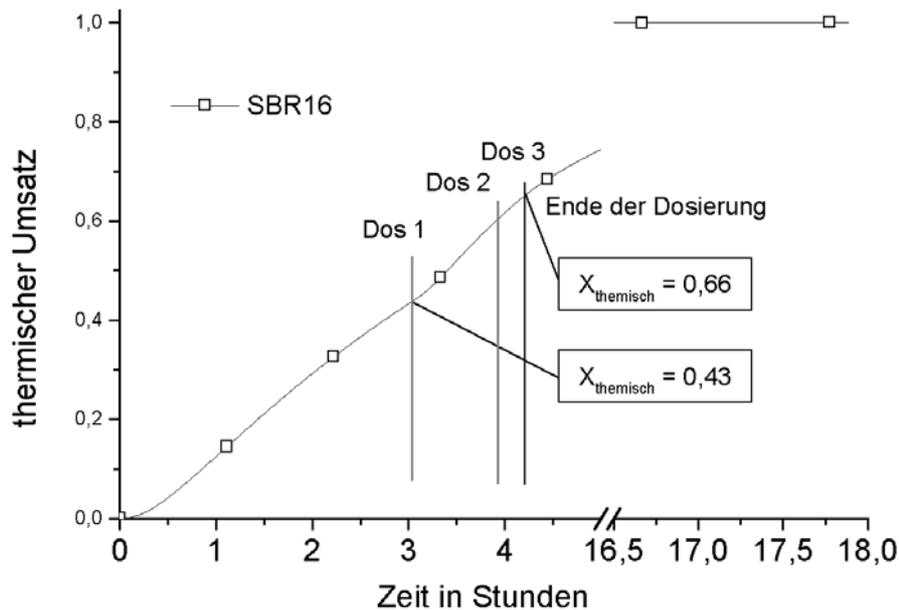


Abb. 4.4.3.2: Verlauf des thermischen Umsatzes des Versuches SBR16. Angegeben ist der thermische Umsatz nach der ersten Dosierphase und zum Ende der Dosierung.

Nach der ersten Dosierphase (90 g bzw. 26 % $m_{\text{Dos}} \text{H}_2\text{O}_2$ 50 % sind dosiert) wird als thermischer Umsatz 0,43 festgestellt. Der thermische Umsatz zum Ende der Dosierung beträgt 0,66.

Mit der Reaktionswärme der Nachreaktion ermittelt man eine adiabate Temperaturerhöhung von 39 K. Daraus errechnet sich eine MTSR für die Nachreaktionsphase von 64 °C. Als Handhabungstemperatur wurden 35 °C festgelegt, allerdings für eine andere Verdünnung der Reaktionsmasse (siehe Kapitel 4.4.1). Diese Handhabungstemperatur ist für das hier kalorimetrisch vermessene Reaktionssystem zu niedrig gewählt. Zur Bewertung der ermittelten MTSR wird daher zusätzlich der Screening-Test der Produktphase mit herangezogen (siehe Kapitel 4.4.5). Die Onset-Temperatur einer gasproduzierenden Zersetzung wurde dort 65 °C bestimmt. Damit liegt die zu erwartende MTSR im Bereich einer möglichen Zersetzungsreaktion.

Zusammenfassung

Die hier vorgestellte Umsetzung von 2-Methyl-1-Penten mit H_2O_2 war ein erster Schritt zur Charakterisierung dieser Reaktion. Die gewählten Prozeßparameter für den isothermen semi-batch Versuch führen zu einer langen Reaktionszeit. Da die Gesamtwärme der Reaktion im Vergleich zu den bisher vorgestellten Reaktionen groß ist, wird trotz eines thermischen Umsatzes von $X_{\text{thermisch}} = 0,66$ zum Ende der Dosierung eine unakzeptabel hohe MTSR erreicht. Im RC1 ist der anhand der Ergebnisse der Becherglasversuche befürchtete heftige Temperaturanstieg mit dem verdünnten Mischungsverhältnis nicht beobachtet worden. In nachfolgenden Untersuchungen sollte daher Schrittweise mit geringeren Verdünnungen gearbeitet werden. Die Dosierung mit einer konstanten, geringen Dosiergeschwindigkeit muß auf Grund der thermischen Akkumulation während der Dosierung angestrebt werden. Ob 0,5 g/min eine gute Alternative darstellen, hängt von der auftretenden Reaktionsleistung und der gewünschten Produktqualität ab. Mit einem konstanten Dosierstrom von 0,5 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{min}$ ergibt sich eine Dosierzeit von 676 Minuten (11,26 Stunden).

In der Tabelle 4.4.3.2 sind alle Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt dargestellt.

T_{Prozeß}		$\lambda = 1$ (SBR16)
25°C	q _{gesamt} in kJ/mol _{H2O2}	84,6
	q _{gesamt} in kJ/mol _{Unterschuß}	73,7
	I _{R max} in W/kg	17,3 / 18,0
	$\Delta T_{ad nach}$ in K	39
	MTSR in °C	64
	T _{Handhabung} in °C	35 / 65
	X _{thermisch}	0,66

Tab. 4.4.3.2: Ergebnisse der RCI-Untersuchungen zur THHP-Synthese.

4.4.4 Analytische Untersuchungen zum Produkt der Synthese von 2-M-1-Penten und H_2O_2

Zur Umsetzung des 2-Methyl-1-penten mit H_2O_2 wurde ein Versuch im Kalorimeter durchgeführt. Während dieses Versuches wurde mit zwei verschiedenen Dosiergeschwindigkeiten gearbeitet. Insgesamt wurde bis zu stöchiometrischen Einsatzverhältnis nach Gleichung 4.4.1 dosiert. Nach beendetet Dosierung wurden bis zum Abbruch der Reaktion Proben entnommen, die sich aus einer wässrigen und organischen Phase zusammensetzten. Die abgetrennte organische Phase wurde gaschromatografisch untersucht. In der wässrigen Phase wurde naßchemisch der H_2O_2 - und THHP-Gehalt bestimmt.

2-M-1-Penten/ H_2SO_4 + H_2O_2 (wässrige Phase)

Die Bestimmung des H_2O_2 -Gehaltes erfolgte mittels Cerimetrie, der THHP-Gehalt wurde iodometrisch als Summenbestimmung (H_2O_2 - + THHP-Umsatz siehe Kapitel 3.6) ermittelt. In der Abbildung 4.4.4.1 sind die ermittelten Massenanteile von H_2O_2 und THHP in der wässrigen Phase angegeben.

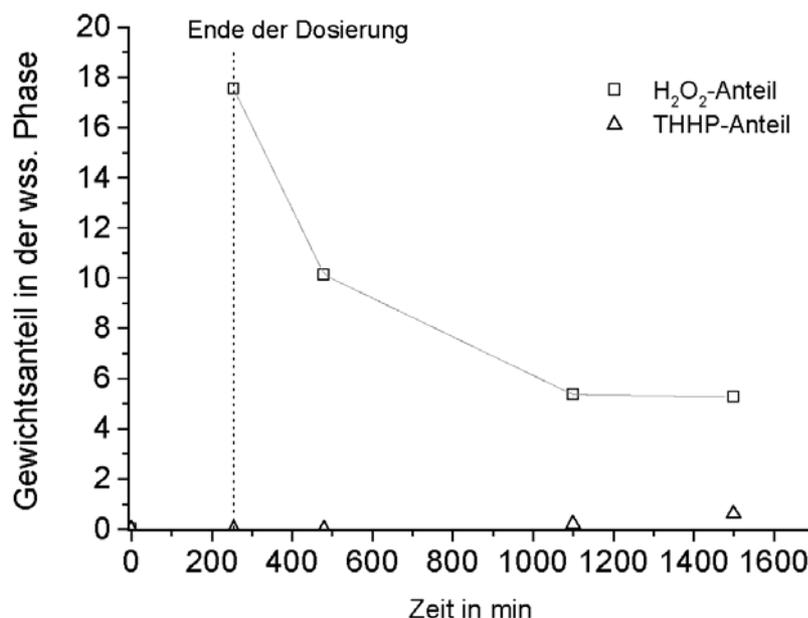


Abb. 4.4.4.1: Anteil an H_2O_2 und THHP in den Proben der wässrigen Phase

In der wässrigen Phase läßt sich kein, bzw. nur ein sehr geringer Anteil THHP nachweisen. Am Ende der Reaktion wurde ein Gewichtsanteil von 0,6 % bestimmt. Dieser Wert liegt im Fehlerbereich dieser Methode (absoluten Fehler von etwa $\pm 0,5$ %)

Der H_2O_2 -Anteil in der wässrigen Phase beträgt am Ende der Dosierung ca. 17,52 % und sinkt im Verlauf der Nachreaktion (etwa 14 Stunden) auf 5,35 %. Auch nach weiteren 4 Stunden ist im Rahmen der Genauigkeit der Analysenmethode keine weitere Umsetzung zu beobachten. Der Endwert nach fast 21 Stunden beträgt 5,3 %.

In der Tabelle 4.4.4.1 ist die dosierte Masse an H_2O_2 und der in der anorganischen Phase bei Abbruch der Reaktion ermittelte H_2O_2 -Anteil angegeben.

Versuch	m _{Dos} H ₂ O ₂ 50% in g	m% H ₂ O ₂ Dos in %	m _{anorg. Ende} in g	m% H ₂ O ₂ Ende in %	m% THHP Ende in %
2-M-2-P/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50 %	338	50,49	425 g	5,3	0,6

Tab. 4.4.4.1: Gewichtsanteile bzw. dosierte Masse an H₂O₂ in der anorganischen Phase

Für die Berechnung des Endumsatzes von H₂O₂ ist die dosierte Stoffmenge und die Stoffmenge H₂O₂ beim Reaktionsabbruch in der Tabelle 4.4.4.2 angegeben. Die Berechnung des Umsatzes erfolgte nach Gleichung 4.2.5.2.

Versuch	m _{Dos} H ₂ O ₂ in g	n _{Dos} H ₂ O ₂ in mol	m _{H₂O₂ Ende} in g	n _{H₂O₂ Ende} in mol	n _{H₂O₂ Probe} in mol	X _{H₂O₂}	n _{H₂O₂ Rest} in mol
2-M-2-P/H ₂ SO ₄ H ₂ O ₂ 50 %	170,6	5,019	22,53	0,66265	0,02384	0,863	0,68649

Tab. 4.4.4.2: Daten des Versuchs 2-M-1-Penten/H₂SO₄ + H₂O₂ 50 % zur Berechnung des Endumsatzes an H₂O₂.

Zum Ende der Reaktion mit stöchiometrischem Einsatz bzgl. der Gleichung 4.4.1 wurde ein Umsatz an H₂O₂ von 0,863 bestimmt.

Verhältnis THHP/DTHP

Für die analytischen Untersuchungen standen keine Kalibriersubstanzen bzw. Referenzproben bekannter Zusammensetzung zur Kalibrierung zur Verfügung. Ohne Referenzsubstanzen war es nur möglich, anhand des Massenspektrogramms der GC-Analytik die Bildung von tertiär Hexylhydroperoxid und Di-tertiär Hexylperoxid nachzuweisen. Im Ergebnis der Auswertung findet man ein Flächenverhältnis von 50 : 50 für die beiden Peroxide. Dieses Verhältnis spiegelt ohne Umrechnung mit einer Kalibrierkurve nicht die Konzentrationsverhältnisse wider, zeigt aber qualitativ die Bildung beider Peroxide.

Zusammenfassung

Im Rahmen der analytischen Untersuchungen wurde ein H₂O₂-Umsatz von X = 0,863 bestimmt. Dieser ist etwas größer als für die TBHP- bzw. TAHP-Synthese ermittelten Werte (beide etwa 0,84). Prinzipiell ist ein größerer H₂O₂-Umsatz bei gleichem stöchiometrischen Einsatzverhältnis nur durch eine verstärkte Bildung des THHP oder durch Zersetzung von H₂O₂ während der Reaktion möglich. Da die Reaktion von 2-M-1-P/H₂SO₄ mit H₂O₂ stärker mit Wasser verdünnt war als die beiden anderen Reaktionen ist eine Zersetzung von H₂O₂ im Reaktionsverlauf nicht wahrscheinlich. Die verstärkte Bildung von THHP wird daher als Erklärung favorisiert, kann aber nicht belegt werden. Auf Grund des Überschusses an H₂O₂ am Ende der Reaktion (siehe Tabelle 4.4.4.2) wird von einem nahezu vollständigen Umsatz von 2-M-1-Penten am Ende der Reaktion ausgegangen.

In der Tabelle 4.4.4.3 sind die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen zusammengefaßt dargestellt.

	λ	X _{H₂O₂}	n _{H₂O₂ Ende} in mol	Flächenverhältnis GC THHP:DTHP
2-M-1-P/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50 %	1	0,863	0,6865	50:50

Tab. 4.4.4.3: Ergebnisse der Analyse des Versuches 2-M-1-Penten/H₂SO₄ + H₂O₂ 50 % im Überblick.

4.4.5 Thermische Screening Tests der Produkte

2-M-1-Penten/ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

Die thermische Stabilität des Produktes der THHP-Synthese aus dem Versuch SBR16 wurde mit 2 g Einwaage und einer Heizrate von 2,5 K/min im MCPVT untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.4.5.1 zusammengestellt.

Versuch ($m_{\text{Dos}}:m_{\text{stoch}}$)	T_{onset} in °C			Massenverhältnis
	org. Phase	anorg. Phase	Produktmix	$m_{\text{org}} : m_{\text{anorg}}$ (Mix)
SBR16 (1)	≈ 130	≈ 69	≈ 75 / 130	73 % : 27 %

Tab. 4.4.5.1: MCPVT-Untersuchungen am ausreagierten Produkt, als Vorlage für die Synthese diente eine Mischung aus 2-M-1-P und H_2SO_4 (52%) im Mischungsverhältnis 67,5:32,5. Dosierte wässrige Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2 50%) bis zum stöchiometrischen Punkt.

Die geringste Onset-Temperatur mit 69 °C findet man für die anorganische Phase. Die höchste Starttemperatur für eine einsetzende Zersetzungsreaktion wird bei der Untersuchung der organischen Phase mit 130 °C gefunden. Die thermische Belastung der zweiphasigen Probe (Produktmix) von 73 % organischer Phase und 27 % anorganischer Phase, wie sie am Ende der durchgeführten Synthese vorlag, zeigte eine zweistufige Zersetzung. Die erste Zersetzungsreaktion wurde ab einer Temperatur von 75 °C beobachtet. Die zweite Zersetzung wird oberhalb von 130 °C registriert.

Zusammenfassung

Das Reaktionsprodukt des Versuches SBR16 wurden mit dem MCPVT untersucht und eine Onset-Temperatur von etwa 69 °C detektiert. In Verbindung mit den durchgeführten Becherglas- und RC1 Versuchen ist die Temperatur von 69 °C während und am Ende der Synthese durchaus erreichbar.

Die Reaktion sollte mit den vorgestellten Parametern im technischen Maßstab nicht durchgeführt werden.

5 Diskussion der Ergebnisse

In der Tabelle 5.0.1 sind die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen aus den Kapiteln 4.2 bis 4.4 dargestellt. Für die nachfolgende sicherheitstechnische Bewertung der Reaktionen wird auf diese Daten Bezug genommen.

	Caro60 + TBA			Caro70 + TBA			CaroRef35 + TBA
$T_{\text{onset min}}(\text{MCPVT})$	83 °C			69 °C			67 °C ⁽³⁾
$T_{100\text{-K}}$	29 °C			8 °C			5 °C ⁽³⁾
$T_{\text{iso } 10}$	46 °C			41 °C			40 °C ⁽³⁾
$T_{\text{iso } 24}$	38 °C			32 °C			30 °C ⁽³⁾
BAM 50/60 kav.	"yes" im Bereich von 5 bis 15 % TBA in der Mischung						no ⁽⁴⁾
Gasentwicklung	/			nicht feststellbar			/
	$\lambda=0,25$	$\lambda=0,5$	$\lambda=0,75$	$\lambda=0,25$	$\lambda=0,5$	$\lambda=0,75$	$\lambda=1$
$I_{\text{R max}}$ in W/kg	43,0	42,2 ⁽¹⁾	42,2	46,5	48,1 ⁽²⁾	44,6	21,3
$q_{\text{R ges}}$ in kJ/mol _{TBA}	22,3	21,2 ⁽¹⁾	22,3	26,2	25,8 ⁽²⁾	23,3	21,8
$Q_{\text{R Nachreaktion}}$ in kJ	7,5	31,5 ⁽¹⁾	61,0	7,2	32,7 ⁽²⁾	63,0	53,7
$X_{\text{thermisch}}(\Theta = 1)$	0,88	0,76 ⁽¹⁾	0,70	0,91	0,79 ⁽²⁾	0,7	0,5
$\Delta T_{\text{ad Nachreaktion}}$ K	2,1	8,8 ⁽¹⁾	12,9	2,8	9,8 ⁽²⁾	15,6	16,2
MTSR ($\Theta = 1$) in °C	47,1	53,8 ⁽¹⁾	57,9	27,8	34,8 ⁽²⁾	40,6	41,2
Da_{∞}	$7,37267 * 10^{15}$			$4,233 * 10^{10}$			/
E/R in K	10811			6495			/
Reaktionsordnung	2			2			/
$m_{\text{wss. Phase}}$ in g	≈ 800	≈ 650	≈ 580	≈ 800	≈ 650	≈ 580	≈ 790

	TBA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂ 35%	TBA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂ 50%	TAA/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50%	2-M-1-P/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50%
$T_{\text{onset min}}(\text{MCPVT})$	85 °C ⁽⁵⁾	85 °C	91	62/105 °C ⁽⁶⁾
$T_{100\text{-K}}$	43 °C ⁽⁵⁾	43 °C	47	44 °C ⁽⁶⁾
$T_{\text{iso } 10}$	57 °C ⁽⁵⁾	57 °C	41	39 °C ⁽⁶⁾
$T_{\text{iso } 24}$	46 °C ⁽⁵⁾	46 °C	32	29 °C ⁽⁶⁾
BAM 50/60 kav.	no ⁽⁴⁾	no ⁽⁴⁾	no ⁽⁴⁾	no ⁽⁴⁾
	$\lambda=1$	$\lambda=1$	$\lambda=0,5$	$\lambda=1$
$I_{\text{R max}}$ in W/kg	23,6	27,0	48,2	48,5
$q_{\text{R ges}}$ in kJ/mol	23,6	21,8	97,0 ⁽⁷⁾	60,0
$Q_{\text{R Nachreaktion}}$ in kJ	64,5	31,3	56,0	34,0
$X_{\text{thermisch}}(\Theta = 1)$	0,45	0,71	0,77	0,89
$\Delta T_{\text{ad Nachreaktion}}$ K	19,6	11,7	23,4	11,2
MTSR ($\Theta = 1$) in °C	44,6	36,7	48,5	36,2
$m_{\text{wss. Phase}}$ in g	≈ 790	≈ 680	≈ 670	≈ 750

Tab. 5.0.1: Zusammenstellung der ermittelten Daten aus Kapitel 4.2 bis 4.4.

⁽¹⁾ $T_{\text{R}} = 45$ °C; ⁽²⁾ $T_{\text{R}} = 25$ °C; ⁽³⁾ übernommen von CaroRef50; ⁽⁴⁾ nicht getestet sondern anhand der Konzentration aus dem Diagramm 4.2.2.3 bzw. 4.3.2.4 ermittelt; ⁽⁵⁾ übernommen von TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50 %; ⁽⁶⁾ übernommen von der Mischung 2-M-1-Pen/H₂SO₄ 75_25 + H₂O₂ 50 %; ⁽⁷⁾ kJ/mol_{H₂O₂}, da H₂O₂ die Unterschlußkomponente war.

Die Bewertung der thermischen Stabilität der Eduktmischungen wird mit der Temperatur $T_{i, \text{so } 24}$ durchgeführt. Die zur Einschätzung des sicheren Arbeitens im Labor bisher verwendete Handhabungstemperatur wird nicht zur Bewertung herangezogen, da sie nur für kurze Handhabungszeiten und kleine Ansatzmengen galt. Außerdem hatte der gewählte Reaktionsweg

Einfluß auf die Begrenzung der Handhabungstemperatur (bei $T_{\text{onset min}}$ am Beginn der Dosierung \rightarrow etwa $T_{\text{iso } 10}$ bzw. $T_{\text{onset min}}$ am Ende der Dosierung \rightarrow zwischen $T_{\text{iso } 10}$ und $T_{\text{iso } 24}$). An dieser Stelle wird noch einmal ausdrücklich auf den Unterschied zwischen $T_{\text{iso } 24}$ und der sicherheitstechnischen Kenngröße AZT 24 hingewiesen. $T_{\text{iso } 24}$ ist die aus isothermen Messungen extrapolierte Temperatur, bei der erst nach 24 Stunden unter isothermen Bedingungen ein Druckanstieg im geschlossenen Autoklaven (MCPVT) in Folge der gasproduzierenden Zersetzungsreaktion zu erwarten ist. Die AZT 24 ist die Temperatur für eine adiabate Induktionszeit (bis zur maximalen Reaktionsgeschwindigkeit) von 24 Stunden [TRAS 410, 2000]. Im Abschnitt 5.2 wird für ausgewählte Peroxidsynthesen eine aus isothermen Messungen abgeschätzte AZT 24 angegeben (Abschätzung nach Göllnitz; siehe auch Kapitel 7.2 bzw. [Göllnitz, 2000]. Diese ist für alle durchgeführten Abschätzungen mindestens 40 K niedriger als die $T_{\text{iso } 24}$ und liegt im Bereich von -10 bis -17 °C.

Die Damköhlerzahl (Da_{∞}) wurde für die Versuche Caro60 und Caro70 bestimmt. Während der gesamten Reaktion ist bei diesen Versuchsreihen das Verhältnis der gebildeten organischen Alkylhydro- und Dialkylperoxide konstant. Auch konnte im gewählten Temperatur- und Konzentrationsbereich der Reaktionen keine Abhängigkeit des Verhältnisses von Alkylhydro- und Dialkylperoxiden von der Synthesetemperatur beobachtet werden. Eine thermokinetische Auswertung dieser Reaktionen und die Bewertung der Reaktorsicherheit im Normalbetrieb nach Steinbach [Steinbach, 1995] ist daher möglich.

Die Bestimmung von Damköhlerzahlen zu den anderen Reaktionen aus den thermischen Umsatzverläufen ist zwar prinzipiell möglich (z.B. Einpunktmodell), das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Alkylhydro- und Dialkylperoxid variiert jedoch während der Dosierung stark. Daher ist die Aussagekraft einer derart bestimmten Damköhlerzahl begrenzt.

5.1 Bewertung der Reaktionen hinsichtlich des Normalbetriebes

In allen Bewertungsschemen z.B. TRAS 410, R001 oder der Bewertung nach Steinbach werden die Stabilität der Ausgangsstoffe und Eduktmischungen und die ablaufenden Reaktionen bzw. die sie begleitenden Stoff- und Energieströme mit der Anlagenverträglichkeit verglichen und bewertet.

Zur sicherheitstechnischen Bewertung der untersuchten Reaktionen wird das Bewertungsschema nach Steinbach "Iterative Bewertungsstrategie des Normalbetriebes" [Steinbach, 1995] herangezogen (siehe auch Abbildung 2.1.1).

5.1.1 Alkylierung des H_2O_2 mit TBA

In den vorangegangenen Untersuchungen zu synthesesrelevanten Eduktmischungen der TBHP-Synthesen wurde mit dem TEVT bei keiner Synthesemischung eine Druckwirkungszahl größer $0,2 \text{ MPa}^2/\text{s}$ ($2 \text{ bar}^2/\text{s}$) ermittelt. Analog wurden mit dem MCPVT keine Druckanstiege von mehr als $100 \text{ bar}/\text{s}$ beobachtet. Dieses gilt auch für Synthesemischungen, die einen eingebrachten Detonationsstoß weiterleiten. Autodetonationen, wie sie in Merrifield [Merrifield, 1988] angegeben sind, können im Bereich der untersuchten Konzentrationsverhältnisse ausgeschlossen werden. Die Möglichkeit, daß eine thermische Explosion in eine Detonation übergeht kann nicht ausgeschlossen werden. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist auf Grund der mit dem TEVT und dem MCPVT erzielten Ergebnisse jedoch eher gering. Aus diesem Grund wurden die Eduktmischungen Caro60/70 als ausreichend stabil bewertet, obwohl z.T. ein eingeleiteter Detonationsstoß weitergeleitet wurde.

Eine Gasproduktion während der Reaktionen wurde nicht beobachtet. Nach den Reaktionsgleichungen 4.2.1 und 4.2.2 war dies auch nicht zu erwarten. Eine mögliche Gasbildung wäh-

rend der Synthesereaktion der Peroxide könnte nur von einer gleichzeitig ablaufenden Zersetzungsreaktion der Peroxide herrühren. Eine Gasbildung, die über die in der Reaktionsmasse lösliche Gasmenge hinausgeht, kann anhand der durchgeführten Messungen und Beobachtungen ausgeschlossen werden.

Caro60

Die TBHP-Synthese mit der Vorlage Caro60 wurde im Temperaturbereich von 40 bis 50 °C durchgeführt. Die Beurteilung der Synthese erfolgte zur Synthesetemperatur von 45 °C, da die Untersuchungen mit einer Abweichung von ± 5 K von dieser Temperatur den thermokinetischen Untersuchungen dienen. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zu dieser Versuchsreihe sind im Kapitel 4.2 vorgestellt worden bzw. sind in der Tabelle 5.0.1 zusammengefaßt. Das Bewertungsschema nach Steinbach wurde für die Synthese in Form der Tabelle 5.1.1.1 umgesetzt.

Kategorie im B.-schema	Test bzw. Versuche	Bewertungsgröße	Bewertungsdaten	Beurteilung	Antwort im B.-schema
Stabilität der Einsatzstoffe und Produktmischungen	TEVT	$p_{\max} * dp_{\max}/dt$	alle kleiner 0,2 MPa ² /s	low	ja
	MCPVT	dp/dt	alle kleiner 100 bar/s	rank D	ja
		$T_{\text{iso } 24}$	38 °C	$T_{\text{Prozeß}} > T_{\text{iso } 24}$	nein
	BAM 50/60 kavitiert	Weiterleitung des Det.-stoßes	5 bis 15 % TBA	yes	ja ⁽¹⁾
Beurteilung der ablaufenden Reaktion und Nebenreaktionen	Gas-messung	$V_{\text{Prod.}} < V_{\text{Abfuhr}}$	Reaktor offen ⁽²⁾	/	nein
		$V_{\text{Prod.}}$	nicht meßbar	keine nachweisbare Gasproduktion	
	RC1 _{isotherm}	q_R	22,4 kJ/mol _{TBA}		ja
	RC1 _{isotherm}	$I_R \text{ max}$	42,4 W/kg	$I_R < I_{\text{Kühl}}$ S.-krit. ≥ 1 Abb.: 4.2.8.6 und 4.2.8.11	

Tab. 5.1.1.1: Bewertung des Normalbetriebes der Synthese von Caro60 und TBA.

$T_{R \text{ iso}} = 45$ °C; $T_{\text{Dos}} = 30$ °C, $dm/dt \approx 7,5$ g_{TBA}/min

⁽¹⁾ Ausreichend stabil, weil: keine Autodetonation beobachtet wurde und die thermischen Explosionen (TEVT, MCPVT = low) keine Detonationen einleiteten. ⁽²⁾ Organische Peroxide werden meist in offenen Reaktoren hergestellt (siehe Kapitel 2.1 bzw. [M001, 1999]).

In die Bewertung der Stabilität der Edukte und Synthesemischungen fließt das temperaturabhängige Zersetzungsverhalten der Eduktmischungen mit ein. Im Vergleich von isothermer Prozeßtemperatur $T_{\text{Prozeß}}$ mit der Grenztemperatur $T_{\text{iso } 24}$ ist $T_{\text{Prozeß}}$ größer als $T_{\text{iso } 24}$.

Neben der Bewertung des Normalbetriebes mit dem Bewertungsschema wurde auch die Reaktorstabilität (Sicherheitskriterium nach Steinbach [Steinbach, 1995]) untersucht. Dabei wurde anhand von kinetischen Informationen aus Untersuchungen im Litermaßstab (RC1) auf andere Reaktionsvolumina extrapoliert.

Im Litermaßstab (etwa 1,2 l; $St \approx 6$) erfüllt die Reaktion ab einer Bezugstemperatur T_0 von ca. 36 °C das Stabilitätskriterium für gekühlte semi-batch Prozesse (siehe Abbildung 4.2.8.6). Eine Maßstabsvariation ist bei festgelegter Dosierzeit ($\tau_{\text{Dos}} = 3600$ s) zur Bezugstemperatur von 39,4 °C ($T_{\text{iso}} = 45$ °C) unter Beibehaltung der Reaktorstabilität im Bereich von 0,6 bis 40 l möglich (untere Grenze aus dem Sicherheitskriterium, obere Grenze für $T_M = 55$ °C). Die Variation der Dosierzeit von 3600 s auf 9000 s bei $T_0 = 39,4$ °C führt zu einer Vergröße-

zung des zulässigen Reaktorvolumens von 40 l auf 550 l. Eine weitere Vergrößerung des zulässigen Reaktorvolumens ist durch die Verringerung der Bezugstemperatur möglich. Bei einer Verringerung der Bezugstemperatur unter die in Kapitel 4.2.8 vorgestellten Daten (stabiler isoperiboler SBR) ist eine erneute Überprüfung mit dem Sicherheitskriterium durchzuführen. Die maximale Differenz zwischen Manteltemperatur und Reaktionsmasse ($\Delta T_{\text{Kühl max}}$) sollte jedoch 20 – 25 K nicht überschreiten.

Die Synthese von Caro60 mit TBA sollte auf Grund von $T_{\text{Prozeß}} > T_{\text{iso 24}}$ und $t_{\text{ad Schätzung}} (45\text{ °C}) < 0,1\text{ h}$ (siehe Abb. 7.2.3) unter den vorgestellten Prozeßbedingungen nicht in größerem Maßstab als etwa 1,5 l durchgeführt werden (schnelles Quenchen der Reaktionsmasse muß gewährleistet sein).

Caro70

Die TBHP-Synthese mit der Vorlage Caro70 wurde im Temperaturbereich von 20 bis 30 °C durchgeführt. Die Beurteilung der Synthese erfolgt zur Synthesetemperatur von 25 °C, da die Untersuchungen mit der Abweichung von $\pm 5\text{ K}$ von dieser Temperatur den thermokinetischen Untersuchungen dienen. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zu dieser Versuchsreihe sind im Kapitel 4.2 vorgestellt worden bzw. sind in der Tabelle 5.0.1 zusammengefaßt. In der Tabelle 5.1.1.2 sind die für die Bewertung des Normalbetriebes erforderlichen Daten zusammengestellt.

Kategorie im B.-schema	Test bzw. Versuche	Bewertungsgröße	Bewertungsdaten	Beurteilung	Antwort im B.-schema
Stabilität der Einsatzstoffe und Produktmischungen	TEVT	$p_{\text{max}} * dp_{\text{max}}/dt$	alle kleiner 0,2 MPa ² /s	low	ja
	MCPVT	dp/dt	alle kleiner 100 bar/s	rank D	ja
		$T_{\text{iso 24}}$	32 °C	$T_{\text{Prozeß}} < T_{\text{iso 24}}$	ja
	BAM 50/60 kavitiert	Weiterleitung des Det.-stoßes	5 bis 15 % TBA	yes	ja ⁽¹⁾
Beurteilung der ablaufenden Reaktion und Nebenreaktionen	Gas-messung	$V_{\text{Prod.}} < V_{\text{Abfuhr}}$	Reaktor offen ⁽²⁾	/	nein
		$V_{\text{Prod.}}$	nicht meßbar	keine nachweisbare Gasproduktion	
	RC1 _{isotherm}	q_{R}	25,1 kJ/mol _{TBA}		ja
	RC1 _{isotherm}	$I_{\text{R max}}$	46,4 W/kg	$I_{\text{R}} < I_{\text{Kühl}}$ S.-krit. ≥ 1 Abb.: 4.2.8.7 und 4.2.8.11	

Tab. 5.1.1.2: Bewertung des Normalbetriebes der Synthese von Caro70 und TBA.

$T_{\text{R iso}} = 25\text{ °C}$; $T_{\text{Dos}} = 30\text{ °C}$, $dm/dt \approx 7,5\text{ g}_{\text{TBA}}/\text{min}$

⁽¹⁾ Ausreichend stabil, weil: keine Autodetonation beobachtet wurde und die thermischen Explosionen (TEVT, MCPVT = low) keine Detonationen einleiteten. ⁽²⁾ Organische Peroxide werden meist in offenen Reaktoren hergestellt (siehe Kapitel 2.1 bzw. [M001, 1999]).

Die Bewertung des Normalbetriebes der Umsetzung von Caro70 und TBA liefert unter den vorgestellten Bedingungen keinen Hinweis auf Gefahren im Reaktionsverlauf.

Neben der Bewertung des Normalbetriebes mit dem Bewertungsschema wurde auch die Reaktorstabilität untersucht. Hierzu wurden kinetische Informationen zur Reaktion genutzt.

Im Litermaßstab erfüllt die Reaktion ab einer Bezugstemperatur T_0 von ca. 10 °C das Stabilitätskriterium für gekühlte semi-batch Prozesse (siehe Abbildung 4.2.8.7). Eine Maßstabs-

variation ist bei festgelegter Dosierzeit ($\tau_{\text{Dos}} = 3600 \text{ s}$), variabler maximaler Temperatur (bis $40 \text{ }^\circ\text{C}$) und einer Bezugstemperatur von $16,4 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Beibehaltung der Reaktorstabilität im Bereich von 0,6 bis 70 l möglich (untere Grenze aus dem Sicherheitskriterium, obere Grenze für $T_{\text{M}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Variation der Dosierzeit von 3600 s auf 9000 s bei $T_0 = 16,4 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{R max}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einer Vergrößerung des zulässigen Reaktorvolumens von 70 l auf 1050 l. Eine weitere Vergrößerung des zulässigen Reaktorvolumens ist theoretisch durch eine Verringerung der Bezugstemperatur möglich. Eine Bezugstemperatur unter $15 \text{ }^\circ\text{C}$ sollte jedoch vermieden werden ($\Delta T_{\text{Kühl max}} = 20 - 25 \text{ K}$). Bei einer Verringerung der Bezugstemperatur unter die in Kapitel 4.2.8 vorgestellten Daten (stabiler isoperiboler SBR) ist eine erneute Überprüfung mit dem Sicherheitskriterium durchzuführen.

CaroRef35

Die TBHP-Synthese mit der Vorlage CaroRef35 wurde bei einer Synthesetemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zu dieser Versuchsreihe sind im Kapitel 4.2 vorgestellt worden bzw. sind in der Tabelle 5.0.1 zusammengefaßt. In der Tabelle 5.1.1.3 sind die für die Bewertung des Normalbetriebes erforderlichen Daten zusammengestellt.

Kategorie im B.-schema	Test bzw. Versuche	Bewertungsgröße	Bewertungsdaten	Beurteilung	Antwort im B.-schema
Stabilität der Einsatzstoffe und Produktmischungen	TEVT	$p_{\text{max}} * dp_{\text{max}}/dt$	alle kleiner $0,2 \text{ MPa}^2/\text{s}$	low	ja
	MCPVT	dp/dt	alle kleiner 100 bar/s	rank D	ja
		$T_{\text{iso 24}}$	$30 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{Prozeß}} < T_{\text{iso 24}}$	ja
	BAM 50/60 kavitiert	Weiterleitung des Det.-stoßes	$\text{H}_2\text{O}_2 \ll 35 \%$	no	ja ⁽¹⁾
Beurteilung der ablaufenden Reaktion und Nebenreaktionen	Gas-messung	keine Gasproduktion beobachtet			nein
	RC1 _{isotherm}	q_{R}	$21,8 \text{ kJ/mol}_{\text{TBA}}$		ja
	RC1 _{isotherm}	$I_{\text{R max}}$	$21,3 \text{ W/kg}$	$I_{\text{R}} < I_{\text{Kühl}}$ Abb.: 5.1.1.1	

Tab. 5.1.1.3: Bewertung des Normalbetriebes der Synthese von CaroRef35 und TBA.

$T_{\text{R iso}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{Dos}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $dm/dt \approx 5,75 \text{ g}_{\text{TBA}}/\text{min}$

⁽¹⁾ Ausreichend stabil, weil: In der Mischung ist der H_2O_2 -Anteil immer kleiner als 35 % (max. 19 % siehe Tabelle 4.0.1) und damit unter der in Abb. 4.2.2.3 gezeigten Detonationsgrenze.

Die bei einem Dosierstrom von $5,57 \text{ g/min}$ ermittelte maximale Reaktionsleistung von $21,3 \text{ W/kg}$ muß sicher abgeführt werden. Bezieht man diese Reaktionsleistung auf ein Reaktionsvolumen von 1 m^3 , so entspricht das einer abzuführenden Reaktionsleistung von $23,4 \text{ kW}$ ($\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$). Setzt man diese Reaktionsleistung der Kühlleistung gleich die mindestens aufgebracht werden muß, so kann unter Verwendung des ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten (135 W/Km^2) und einer Abschätzung der Kühlfläche (hier: Zylindermantel mit dem Verhältnis Höhe : Durchmesser = $1,5 : 1$) die notwendige Temperaturdifferenz zwischen Reaktormantel und Reaktionsmasse berechnet und mit den Anlagendaten abgeglichen werden. Für die Durchführung der Reaktion mit einem Reaktionsvolumen von 1 m^3 ($A = 4,224 \text{ m}^2$) muß demnach eine Temperaturdifferenz ($\Delta T_{\text{Kühl max}}$) von 41 K eingestellt werden. Diese Differenz ist unzulässig hoch und zieht reglungs- und reaktionstechnische Probleme nach sich (Semenovdiagramm, stabiler Betriebspunkt; siehe auch S.131). Bei der angestrebten Temperaturdifferenz von $20 - 25 \text{ K}$ sind Reaktionsvolumina bis etwa 220 l realisierbar (siehe Abb.

5.1.1.1). Als Verfahrensvariante zur weiteren Vergrößerung des Ansatzes wird eine deutliche Reduzierung der Dosiergeschwindigkeit favorisiert.

Eine Auftragung der Temperaturdifferenz über dem variierten Reaktorvolumen ist in der Abbildung 5.1.1.1 dargestellt.

Die Bewertung des Normalbetriebes der Umsetzung von CaroRef35 und TBA liefert unter den vorgestellten Bedingungen und einer ausreichend dimensionierten Kühlung (siehe Abbildung 5.1.1.1) keinen Hinweis auf Gefahren im Reaktionsverlauf.

TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 35 %

Die TBHP-Synthese mit der Vorlage TBA/H₂SO₄ wurde mit zwei unterschiedlich konzentrierten H₂O₂-Lösungen durchgeführt. An dieser Stelle wird die Umsetzung mit H₂O₂ 35 % bei einer Synthesetemperatur von 25 °C bewertet. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zu dieser Versuchsreihe sind im Kapitel 4.2 vorgestellt worden bzw. sind in der Tabelle 5.0.1 zusammengefaßt. In der Tabelle 5.1.1.4 sind die für die Bewertung des Normalbetriebes erforderlichen Daten zusammengestellt.

Kategorie im B.-schema	Test bzw. Versuche	Bewertungsgröße	Bewertungsdaten	Beurteilung	Antwort im B.-schema
Stabilität der Einsatzstoffe und Produktmischungen	TEVT	$p_{\max} \cdot dp_{\max}/dt$	alle kleiner 0,05 MPa ² /s	low	ja
	MCPVT	dp/dt	alle kleiner 20 bar/s	rank D	ja
		$T_{\text{iso } 24}$	46 °C	$T_{\text{Prozeß}} < T_{\text{iso } 24}$	ja
	BAM 50/60 kavitiert	Weiterleitung des Det.-stoßes	H ₂ O ₂ << 35 %	no	ja ⁽¹⁾
Beurteilung der ablaufenden Reaktion und Nebenreaktionen	Gas-messung	keine Gasproduktion beobachtet			nein
	RC1 _{isotherm}	q_R	23,6 kJ/mol _{TBA}		ja
	RC1 _{isotherm}	$I_{R \max}$	23,6 W/kg	$I_R < I_{\text{Kühl}}$ Abb.: 5.1.1.1	

Tab. 5.1.1.4: Bewertung des Normalbetriebes der Synthese von TBA/H₂SO₄ 50 und H₂O₂ 35 %.

$T_{R \text{ iso}} = 25 \text{ °C}$; $T_{\text{Dos}} = 25 \text{ °C}$, $dm/dt \approx 7,54 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{min}$

⁽¹⁾ Ausreichend stabil, weil: In der Mischung ist der H₂O₂-Anteil immer kleiner als 35 % (Dosierung von H₂O₂ 35 %). Damit liegt der H₂O₂-Anteil unter der in Abb. 4.2.2.3 gezeigten Detonationsgrenze.

Die bei einem Dosierstrom von 7,53 g/min ermittelte maximale Reaktionsleistung von 23,6 W/kg muß sicher abgeführt werden. Bezieht man diese Reaktionsleistung auf ein Reaktionsvolumen von 1 m³, so entspricht das einer abzuführenden Reaktionsleistung von 25,96 kW ($\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$). Durch Gleichsetzen dieser Reaktionsleistung mit der aufzubringenden Kühlleistung, kann unter Verwendung des ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten (120 W/Km²) und einer Abschätzung der Kühlfläche (hier: Zylindermantel mit dem Verhältnis Höhe : Durchmesser = 1,5 : 1) die notwendige Temperaturdifferenz zwischen Reaktormantel und Reaktionsmasse berechnet und mit den Anlagendaten abgeglichen werden. Für die Durchführung der Reaktion mit einem Reaktionsvolumen von 1 m³ ($A = 4,224 \text{ m}^2$) muß demnach eine Temperaturdifferenz von 51 K aufgebracht werden. Auch diese Temperaturdifferenz ist unzulässig hoch. Unter Beachtung der $\Delta T_{\text{Kühl max}}$ (20 – 25 K) können unter Beibehaltung des Dosierstromes etwa 130 l Reaktionsvolumen realisiert werden. Eine Auftragung der Temperaturdifferenz über dem variierten Reaktorvolumen ist in der Abbildung 5.1.1.1 dargestellt.

Die Reaktionswärme eines größeren Ansatzes kann z.B. bei Verringerung der Dosiergeschwindigkeit abgeführt werden. Es ist jedoch zu beachten, daß die Verringerung der Dosiergeschwindigkeit zu einer verstärkten Bildung des Dialkylperoxides führt (Produktqualität, zusätzliche Reaktionswärme aus der Dialkylierung), da das Alkylierungsmittel TBA bei dieser Prozeßvariante zu Beginn der Dosierung in sehr großem Überschuß vorliegt.

Die Bewertung des Normalbetriebes der Umsetzung von TBA/H₂SO₄ 50 mit 35%igem H₂O₂ liefert unter den vorgestellten Bedingungen und einer ausreichend dimensionierten Kühlung (siehe Abbildung 5.1.1.1) keinen Hinweis auf Gefahren im Reaktionsverlauf.

TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50 %

Die TBHP-Synthese mit der Vorlage TBA/H₂SO₄ wurde mit zwei unterschiedlich konzentrierten H₂O₂-Lösungen umgesetzt. An dieser Stelle wird die Umsetzung mit H₂O₂ 50 % bei einer Synthesetemperatur von 25 °C bewertet. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zu dieser Versuchsreihe sind im Kapitel 4.2 vorgestellt worden bzw. sind in der Tabelle 5.0.1 zusammengefaßt. In der Tabelle 5.1.1.5 sind die für die Bewertung des Normalbetriebes erforderlichen Daten zusammengestellt.

Kategorie im B.-schema	Test bzw. Versuche	Bewertungsgröße	Bewertungsdaten	Beurteilung	Antwort im B.-schema
Stabilität der Einsatzstoffe und Produktmischungen	TEVT	$p_{\max} \cdot dp_{\max}/dt$	alle kleiner 0,05 MPa ² /s	low	ja
	MCPVT	dp/dt	alle kleiner 20 bar/s	rank D	ja
		$T_{\text{iso } 24}$	46 °C	$T_{\text{Prozeß}} < T_{\text{iso } 24}$	ja
	BAM 50/60 kavitiert	Weiterleitung des Det.-stoßes	H ₂ O ₂ << 35 %	no	ja ⁽¹⁾
Beurteilung der ablaufenden Reaktion und Nebenreaktionen	Gas-messung	keine Gasproduktion beobachtet			nein
	RC1 _{isotherm}	q_R	21,8 kJ/mol _{TBA}		ja
	RC1 _{isotherm}	$I_{R \max}$	27,0 W/kg	$I_R < I_{\text{Kühl}}$	

Tab. 5.1.1.5: Bewertung des Normalbetriebes der Synthese von TBA/H₂SO₄ 50 und H₂O₂ 50 %.

$T_{R \text{ iso}} = 25 \text{ °C}$; $T_{\text{Dos}} = 25 \text{ °C}$, $dm/dt \approx 5,28 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{min}$

⁽¹⁾ Ausreichend stabil, weil: In einem batch Ansatz der Edukte würde der H₂O₂-Anteil etwa 15,5 % betragen (766 g TBA/H₂SO₄ 50 + 338 g H₂O₂ 50 %), während des semi-batch Prozesses ist der Anteil noch geringer. Damit liegt der H₂O₂-Anteil unter der in Abb. 4.2.2.3 gezeigten Detonationsgrenze.

Die bei einem Dosierstrom von 5,28 g/min ermittelte maximale Reaktionsleistung von 27,0 W/kg muß sicher abgeführt werden. Bezogen auf ein Reaktionsvolumen von 1 m³ entspricht das einer abzuführenden Reaktionsleistung von 25,96 kW ($\rho = 1150 \text{ kg/m}^3$). Setzt man diese Reaktionsleistung der aufzubringenden Kühlleistung gleich, kann unter Verwendung des ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten (125 W/Km²) und einer Abschätzung der Kühlfläche (hier: Zylindermantel mit dem Verhältnis Höhe : Durchmesser = 1,5 : 1) die notwendige Temperaturdifferenz zwischen Reaktormantel und Reaktionsmasse berechnet und mit den Anlagendaten abgeglichen werden. Für die Durchführung der Reaktion mit einem Reaktionsvolumen von 1 m³ ($A = 4,224 \text{ m}^2$) muß eine Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Reaktionsmasse von 59 K realisiert werden. Unter Beachtung der zulässigen Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{Kühl max}}$ (20 – 25 K) und unter Beibehaltung der gewählten Dosiergeschwindigkeit können Umsetzungen mit einem Reaktionsvolumen von etwa 80 l durchgeführt werden. In der Abbil-

dung 5.1.1.1 ist eine Auftragung der notwendigen Temperaturdifferenz über dem variierten Reaktorvolumen dargestellt.

Die abzuführende Reaktionsleistung kann z.B. durch Verlängerung der Dosierzeit verringert werden. Es ist jedoch zu beachten, daß die Verringerung der Dosiergeschwindigkeit zu einer verstärkten Bildung des Dialkylperoxides führt (Produktqualität, zusätzliche Reaktionswärme aus der Dialkylierung), da das Alkylierungsmittel TBA bei dieser Prozeßvariante zu Beginn der Dosierung in sehr großem Überschuß vorliegt. Dieser Effekt (verstärkte Bildung des Dialkylperoxids) ist bei der Umsetzung von TBA/H₂SO₄ mit H₂O₂ 50 % stärker ausgeprägt als bei der Umsetzung mit 35%-igem H₂O₂. Ursache ist die wesentlich höhere Schwefelsäurekonzentration, die sich im Verlauf der Umsetzung einstellt (siehe hierzu auch Kapitel 2.2.1).

Die Bewertung des Normalbetriebes der Umsetzung von TBA/H₂SO₄ 50 mit 50%igem H₂O₂ liefert unter den vorgestellten Bedingungen und einer ausreichend dimensionierten Kühlung (siehe Abbildung 5.1.1.1) keinen Hinweis auf Gefahren im Reaktionsverlauf.

Für die Umsetzungen CaroRef35 + TBA, TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 35 % und TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 50 % wurde ein Zusammenhang von Reaktionsvolumen und notwendiger Temperaturdifferenz für die Kühlung errechnet. Dabei wurde die volumenbezogene maximale Reaktionsleistung der notwendigen Kühlleistung gleichgesetzt. Diese Berechnungen gelten für die Versuchsbedingungen, unter denen die Reaktionsleistungen ermittelt wurden (Reaktionstemperatur (isotherm), Dosierstrom). Es wurde mit dem Wärmeübergangskoeffizienten gerechnet, der mit dem RC1 ermittelt wurde. Außerdem wurde der Reaktor für die Umrechnung des Reaktionsvolumens auf eine Kühlfläche als Zylinder mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser = 1,5 betrachtet und als Kühlfläche der nur Mantel verwendet. Abweichungen von diesen Annahmen und Vorgaben müssen bei einer Übertragung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

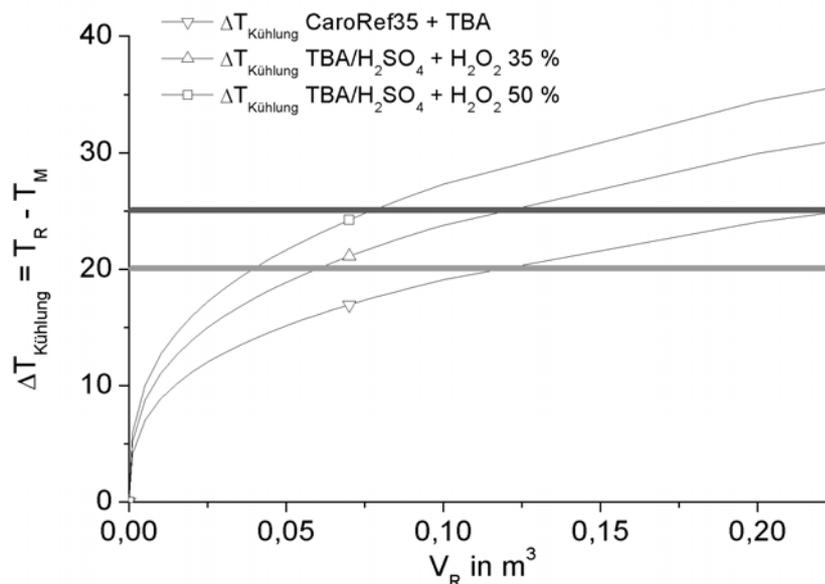


Abb. 5.1.1.1: Auftragung der notwendigen Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Reaktormantel über dem Reaktorvolumen für die Umsetzungen CaroRef35 + TBA, TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 35 % und + TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 50 % unter den beschriebenen Versuchsbedingungen.

5.1.2 Alkylierung des H₂O₂ mit TAA

TAA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50 %

Die TAHP-Synthese mit der Vorlage TAA/H₂SO₄ wurde bei einer Synthesetemperatur von 25 °C durchgeführt. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zu dieser Versuchsreihe sind im Kapitel 4.3 vorgestellt worden bzw. sind in der Tabelle 5.0.1 zusammengefaßt. In der Tabelle 5.1.2.1 sind die für die Bewertung des Normalbetriebes erforderlichen Daten zusammengestellt.

Kategorie im B.-schema	Test bzw. Versuche	Bewertungsgröße	Bewertungsdaten	Beurteilung	Antwort im B.-schema
Stabilität der Einsatzstoffe und Produktmischungen	TEVT	$p_{\max} * dp_{\max}/dt$	alle kleiner 0,1 MPa ² /s	low	ja
	MCPVT	dp/dt	alle kleiner 50 bar/s	rank D	ja
		$T_{\text{iso } 24}$	32 °C	$T_{\text{Prozeß}} < T_{\text{iso } 24}$	ja
	BAM 50/60 kavitiert	Weiterleitung des Det.-stoßes	H ₂ O ₂ << 40 %	no	ja ⁽¹⁾
Beurteilung der ablaufenden Reaktion und Nebenreaktionen	Gas-messung	keine Gasproduktion beobachtet			nein
	RC1 _{isotherm}	q_R	60 kJ/mol _{TAA} ⁽²⁾		ja
	RC1 _{isotherm}	$I_{R \max}$	48,5 W/kg	$I_R < I_{\text{Kühl}}$	

Tab. 5.1.2.1: Bewertung des Normalbetriebes der Synthese von TAA/H₂SO₄ 50 und H₂O₂ 50 %.

$T_{R \text{ iso}} = 25 \text{ °C}$; $T_{\text{Dos}} = 25 \text{ °C}$, $dm/dt \approx 2 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{min}$; ⁽¹⁾ Ausreichend stabil, weil: In einem batch Ansatz der Edukte würde der H₂O₂-Anteil etwa 14,0 % betragen (876 g TAA/H₂SO₄ 50 + 338 g H₂O₂ 50 %), während des semi-batch Prozesses ist der Anteil noch geringer. Damit liegt der H₂O₂-Anteil unter der in Abb. 4.3.2.4 gezeigten Detonationsgrenze. ⁽²⁾ Gilt für $\lambda = 1$.

Für diese Reaktion wurde eine maximale Reaktionsleistung von 48,5 W/kg, bei einem Dosierstrom von 2,5 g/min, ermittelt, die sicher abgeführt werden muß. Bezieht man diese Reaktionsleistung auf ein Reaktionsvolumen von 1 m³, so entspricht das einer abzuführenden Reaktionsleistung von 55,78 kW ($\rho = 1150 \text{ kg/m}^3$). Durch Gleichsetzen dieser Reaktionsleistung mit der aufzubringenden Kühlleistung kann unter Verwendung des ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten (110 W/Km²) und einer Abschätzung der Kühlfläche (hier: Zylindermantel mit dem Verhältnis Höhe : Durchmesser = 1,5 : 1) die notwendige Temperaturdifferenz zwischen Reaktormantel und Reaktionsmasse berechnet und mit den Anlagendaten abgeglichen werden. Für die Durchführung der Reaktion mit einem Reaktionsvolumen von 1 m³ ($A = 4,224 \text{ m}^2$) müßte demnach die unzulässige Temperaturdifferenz von 120 K eingestellt werden. Unter Beachtung der $\Delta T_{\text{Kühl max}}$ (20 – 25 K) und unter Beibehaltung des Dosierstromes können etwa 10 l Reaktionsvolumen realisiert werden. Eine Auftragung der notwendigen Temperaturdifferenz über dem variierten Reaktorvolumen ist in der Abbildung 5.1.1.2 dargestellt.

Als Maßnahme zur Verringerung der Reaktionsleistung mit dem Ziel einer Maßstabsvergrößerung sollte die Dosierzeit verlängert werden. Auch für die hier beschriebene Synthese wurde das angesäuerte Alkylierungsmittel vorgelegt und ist damit in großem Überschuß vorhanden. Es kommt somit auch in diesem Fall bei einer Verringerung der Dosiergeschwindigkeit zu einer verstärkten Dialkylbildung (Produktqualität, zusätzliche Reaktionswärme aus der Dialkylierung).

Die Bewertung des Normalbetriebes der Umsetzung von TAA/H₂SO₄ 50 mit 50%igem H₂O₂ lieferte unter den vorgestellten Bedingungen und einer ausreichend dimensionierten Kühlung (siehe Abbildung 5.1.1.2) keinen Hinweis auf Gefahren im Reaktionsverlauf.

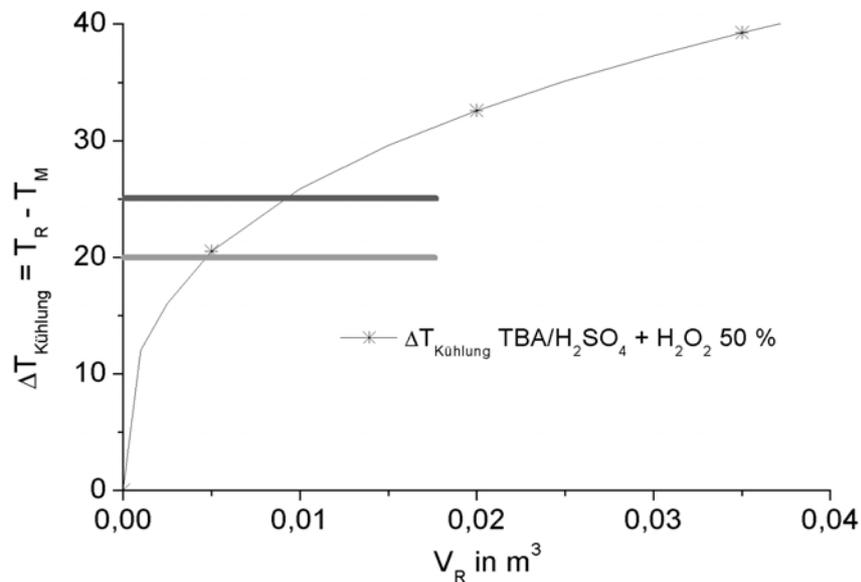


Abb. 5.1.1.2: Auftragung der notwendigen Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Reaktormantel über dem Reaktorvolumen für die Umsetzung TAA/H₂SO₄ + H₂O₂ 50 % unter den beschriebenen Versuchsbedingungen.

5.1.3 Alkylierung des H₂O₂ mit 2-Methyl-1-Penten

2-M-1-Penten/H₂SO₄ + H₂O₂ 50 %

Die THHP-Synthese mit der Vorlage 2-M-1-Penten/H₂SO₄ wurde bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zu dieser Versuchsreihe sind im Kapitel 4.4 vorgestellt bzw. in der Tabelle 5.0.1 gezeigt. In der Tabelle 5.1.3.1 sind die für die Bewertung des Normalbetriebes erforderlichen Daten zusammengestellt.

Kategorie im B.-schema	Test bzw. Versuche	Bewertungsgröße	Bewertungsdaten	Beurteilung	Antwort im B.-schema
Stabilität der Einsatzstoffe und Produktmischungen	TEVT	$p_{max} * dp_{max}/dt$	alle kleiner 0,1 MPa ² /s	low	ja
	MCPVT	dp/dt	alle kleiner 50 bar/s	rank D	ja
		$T_{iso 24}$	29 °C	$T_{Prozeß} < T_{iso 24}$	ja
	BAM 50/60 kavitiert	Weiterleitung des Det.-stoßes	H ₂ O ₂ << 40 %	no	ja ⁽¹⁾
Beurteilung der ablaufenden Reaktion und Nebenreaktionen	Gas-messung	keine Gasproduktion beobachtet			nein
	RC1 _{isotherm}	q_R	73,7 kJ/mol _{2-M-1}		ja
	RC1 _{isotherm}	$I_{R max}$	17,3 W/kg	$I_R < I_{Kühl}$	

Tab. 5.1.3.1: Bewertung des Normalbetriebes der Synthese von 2-M-1-P/H₂SO₄ und H₂O₂ 50 %; $T_{R iso} = 25$ °C; $T_{Dos} = 25$ °C. ⁽¹⁾ Ausreichend stabil, weil: In einem batch-Ansatz der Edukte würde der

H₂O₂-Anteil etwa 12,6 % betragen (1001 g 2-M-1-Penten/H₂SO₄ + 338 g H₂O₂ 50 %), während des semi-batch Prozesses ist der Anteil noch geringer.

Die bei einem Dosierstrom von 0,5 g/min ermittelte maximale Reaktionsleistung von 17,3 W/kg muß sicher abgeführt werden. Bezieht man diese Reaktionsleistung auf ein Reaktionsvolumen von 1 m³, so entspricht das einer abzuführenden Reaktionsleistung von 18,17 kW ($\rho = 1050 \text{ kg/m}^3$). Setzt man diese Reaktionsleistung der Kühlleistung gleich, die mindestens aufgebracht werden muß, so kann unter Verwendung des ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten (123 W/Km²) und einer Abschätzung der Kühlfläche (hier: Zylindermantel mit dem Verhältnis Höhe : Durchmesser = 1,5 : 1) die notwendige Temperaturdifferenz zwischen Reaktormantel und Reaktionsmasse berechnet und mit den Anlagendaten abgeglichen werden. Für die Durchführung der Reaktion mit einem Reaktionsvolumen von 1 m³ ($A = 4,224 \text{ m}^2$) müßte demnach eine Temperaturdifferenz von 35 K eingestellt werden. Als maximale Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{Kühl max}}$ sind 20 – 25 K einzuhalten. In Verbindung mit der eingestellten Dosiergeschwindigkeit resultiert daraus ein maximales Reaktionsvolumen von ca. 300 l. Da die Dosierung in mehreren Stufen erfolgte und endgültige, technisch relevante Versuchsbedingungen nicht festgelegt wurden, wird auf die Darstellung der Temperaturdifferenz von Reaktionsmasse und Reaktormantel über dem Reaktorvolumen verzichtet.

Die Bewertung des Normalbetriebes der Umsetzung von 2-Methyl-1-Penten/H₂SO₄ mit 50 %igem H₂O₂ liefert unter den vorgestellten Bedingungen keinen Hinweis auf Gefahren im Reaktionsverlauf.

5.1.4 Zusammenfassung zur Bewertung des Normalbetriebes der durchgeführten Reaktionen

In der Tabelle 5.1.4.1 sind die Ergebnisse der Bewertung des Normalbetriebes zusammengefaßt. Außer der Umsetzung der Vorlage Caro60 mit TBA sind alle Versuche unter den Bedingungen des Normalbetrieb durchführbar.

Reaktion	sicherer Normalbetrieb	Begründung
Caro60 + TBA	nein	$T_{\text{Prozeß}} > T_{\text{iso 24}}, t_{\text{ad}}(45 \text{ °C}) < 0,1 \text{ h}$
Caro70 + TBA	ja	Kriterien im Schema erfüllt
CaroRef35 + TBA	ja	Kriterien im Schema erfüllt
TBA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂ 35 %	ja	Kriterien im Schema erfüllt
TBA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂ 50 %	ja	Kriterien im Schema erfüllt
TAA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂ 50 %	ja	Kriterien im Schema erfüllt
2-M-1-P/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50 %	ja	Kriterien im Schema erfüllt

Tab. 5.1.4.1: Zusammenfassung der Bewertung des Normalbetriebes der untersuchten Reaktionen.

Vorrausgesetzt ist jedoch eine ausreichende Kühlleistung des Reaktors. Die ermittelten maximalen Reaktionsleistungen und Abschätzungen zur Kühlmitteltemperatur (Abbildungen 5.1.1.1 und 5.1.1.2) gelten unter den vorgestellten Versuchsbedingungen bei isothermer Versuchsführung.

Eine Maßstabsvergrößerung der semi-batch Prozesse über die vorgestellten Grenzen hinaus unter Einhaltung der maximalen Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{Kühl max}}$ von 20 – 25 K ist prinzipiell nur durch zwei Maßnahmen möglich:

- Verringerung der Dosiergeschwindigkeit (Reduzieren der Reaktionsleistung)
- Bereitstellung zusätzlicher Kühlflächen durch externe Kühler (Vergrößerung der Kühlleistung)

Als Beispiel für eine Maßstabsvergrößerung wurde die Variation der Dosiergeschwindigkeit für die Umsetzungen von Caro60 und Caro70 mit TBA gezeigt. In beiden Synthesen wurden das Alkylierungsmittel dosiert. Wasserstoffperoxid lag im Überschuß in der Reaktionsmischung vor. Bei dieser Prozeßführung wirkt sich die Änderung der Dosiergeschwindigkeit nicht, oder vernachlässigbar auf die Bildung von Dialkylperoxiden aus. Für die Verlängerung der Dosierzeit um den Faktor 2,5 ergab sich etwa das 15-fache Reaktionsvolumen.

Startet man die Reaktion dagegen mit einer Vorlage aus angesäuertem Alkylierungsmittel, so liegt Wasserstoffperoxid im Unterschuß vor. Das aus tR-OH und H_2O_2 gebildete Alkylhydroperoxid R-OO-H kann sich mit dem im Überschuß vorliegenden Alkylierungsmittel zum Dialkylperoxid umsetzen (siehe Reaktionsschemen 4.2, 4.3, 4.4). Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes und auch die Gesamtreaktionswärme sind damit von der Dosiergeschwindigkeit abhängig.

Die Installation von zusätzlicher Kühlfläche wirkt sich direkt auf die verfügbare Kühlleistung aus. Durch diese Maßnahmen werden die Produktzusammensetzung und die spezifische Reaktionswärme nicht beeinflußt. Im Idealfall besitzt eine externe Kühlfläche eine vernachlässigbare Auswirkung auf die Reaktorgeometrie bzw. das Reaktionsvolumen. Somit führt eine Verdopplung der Kühlfläche zu einer Verdopplung der abführbaren Reaktionsleistung bzw. zur Verdopplung des realisierbaren Reaktionsvolumens.

Welche Maßnahmen zur Maßstabsvergrößerung ergriffen werden, oder ob eine Kombination aus Dosierzeitverlängerung und Installation externer Kühler eine optimale Lösung darstellen, muß unter ökonomischen Gesichtspunkten entschieden werden.

5.2 Bewertung der Reaktionen hinsichtlich des gestörten Betriebes

Der wichtigste und im allgemeinen schwierigste Schritt beim Bewerten von Störungen ist das Identifizieren von Abweichungen zum vorgesehenen Prozeß. Neben Kenntnissen zur Chemie des Verfahrens sind insbesondere auch Anlagenkenntnisse erforderlich. In der TRAS 410 sind verschiedene mögliche Abweichungen vom vorgesehenen Verfahren vorgestellt. Sie wurden unterteilt in:

- Abweichungen von chemischen Verfahren (AcV)
- Abweichungen im anlagentechnischen Betrieb (AaB).

Für die Bewertung im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Abweichungen ausgewählt:

- Konzentration der Schwefelsäure zu hoch (AcV)
- Konzentration des H_2O_2 zu hoch (AcV)
- anderes Alkylierungsmittel (AcV)
- Ausfall der Kühlung (AaB)
- Ausfall der Rührung (AaB)
- vorzeitiger Abbruch der Dosierung (AaB)

Die handelsüblichen Konzentrationen von H_2SO_4 und H_2O_2 betragen 70 - 95 % für H_2SO_4 und 30 - 78 % bei H_2O_2 . Bevor die eigentliche Peroxidsynthese beginnt, müssen diese Edukte mit Wasser auf die gewünschte bzw. für eine sichere Prozeßführung erforderliche Konzentration verdünnt werden.

Der Ausfall der Rührung führt zur Auftrennung der Reaktionsmasse in eine wässrige und organische Phase. In der wässrigen Phase (hauptsächlich H_2O_2 , H_2O , H_2SO_4 und TBA) läuft die Reaktion zum TBHP ab. Daher wird die MTSR bei Ausfall des Rührers zum Zeitpunkt $\Theta = 1$ (höchste Akkumulation beim semi-batch Prozeß) mit der Masse der wässrigen Phase bestimmt.

$$\text{MTSR}_{\text{wss}} = \Delta T_{\text{ad Nachreaktion wss}} + T_{\text{Proze\ss}} \quad \text{Gl. 5.2.1}$$

$$\Delta T_{\text{ad Nachreaktion wss}} = Q_{\text{R Nachreaktion}} / (-v_{\text{A}} * m_{\text{wss}} * c_{\text{p wss}}) \quad \text{Gl. 5.2.2}$$

Generell sind Verunreinigungen, katalytische Metalloberflächen oder unpassivierte Edelstahlbauten unbedingt zu vermeiden. Sie lösen bei Peroxiden Zersetzungsreaktionen aus, die zu unkontrollierbaren thermischen Explosionen führen können.

Die zur Bewertung ausgewählten Abweichungen stellen einen Querschnitt häufiger Fehlerursachen ohne Anspruch auf Vollständigkeit und unabhängig von der Produktionsanlage dar.

Die Bewertung hinsichtlich des gestörten Betriebes wurde für folgende Reaktionen durchgeführt:

- Caro70 + TBA
- TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50%
- TAA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50 %
- 2-M-1-Penten/H₂SO₄ + H₂O₂ 50 %

Die Eduktmischungen Caro60 + TBA erfüllen in der Bewertung des Normalbetriebes nicht die gesetzten Anforderungen an die Stabilität ($T_{\text{Proze\ss}} > T_{\text{iso 24}}$). Die Synthesen Caro-Ref35 + TBA und TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ 35 % werden mit einem verhältnismäßig großen Wasseranteil durchgeführt ($\text{H}_2\text{O}_{\text{Edukte gesamt}} = 49,2 \%$). Diese Verdünnung führt im semi-batch Prozeß zu einer vergleichsweise hohen Akkumulation der dosierten Komponente und bei konstantem Reaktorvolumen zu geringeren Ausbeuten der Zielkomponente pro Reaktionsansatz. Aus technischer Sicht sind die Verfahrensvarianten TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50% ($\text{H}_2\text{O}_{\text{Edukte gesamt}} = 39,6 \%$) bzw. Caro70 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{Edukte gesamt}} = 30 \%$) vorzuziehen.

Alle hier bewerteten Synthesereaktionen lassen sich durch Quenchen (direktes Abkühlen und Verdünnen der Reaktionsmasse, hier mit Wasser) abbrechen (siehe auch Kapitel 4.2.3 und 4.4.2). Dies ist insbesondere von Bedeutung, da bei den Reaktionen die erreichbare MTSR z.T. größer ist als die Grenztemperatur $T_{\text{iso 24}}$. Eine Siedebarriere ist nicht vorhanden. Die Kritikalität der Reaktionen ist nach Stoessel [Stoessel, 1993] bei Überschreitung der Grenztemperatur (dort AZT 24) durch die MTSR mit der Stufe 5 ("problematisch") einzustufen.

Das Quenchen der Reaktionen bei Überschreiten einer den betrieblichen und anlagenspezifischen Gegebenheiten anzupassenden Grenztemperatur wird daher bei allen Störungen empfohlen, in denen die MTSR die $T_{\text{iso 24}}$ maßgeblich überschreitet.

Die sicherheitstechnisch empfehlenswerte Anlagenausrüstung hängt von der verbleibenden Handlungszeit im Fall einer Störung ab. Als Maßstab wird die adiabate Induktionszeit verwendet. Im allgemeinen wird eine adiabate Induktionszeit von 24 Stunden angestrebt. Verringert sich die adiabate Induktionszeit bei der gewählten Prozeßtemperatur, so sind zusätzliche Maßnahmen zu ergreifen (z.B. redundante Systeme, hohe Verfügbarkeit der Systeme, votierende Systeme, zusätzliche Sicherheitseinrichtungen, organisatorische Maßnahmen) um eine Störung schnell zu erkennen und geeignete Gegenmaßnahmen einzuleiten.

5.2.1 Alkylierung des H₂O₂ mit TBA

Caro70 + TBA

Als Grenztemperatur der Synthese ($T_{\text{iso } 24}$) wurden 32 °C bestimmt. Für diese Bestimmung wurde die Synthesemischung 95 % Caro70 und 5 % TBA (niedrigste T_{onset}) verwendet. Die Berechnung der MTSR bei Rührerausfall (MTSR_{wss}) erfolgte gemäß den Gleichungen 5.2.1 und 5.2.2. Als spezifische Wärmekapazität $c_{p, \text{wss}}$ wurden 2,7 kJ/kgK eingesetzt ($c_{p, 0}$ (Caro70)). In der Tabelle 5.2.1.1 ist die Bewertung der ausgewählten Störungen vorgestellt.

Abweichung	Folge	beherrschbar, Gegenmaßnahme	Schutz vor der Ab- weichung
$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} > \text{soll (20 gew\%)}$	$I_{\text{R}} \uparrow, T_{\text{iso } 24} \downarrow$	<i>unbekannt</i> ⁽¹⁾	chemische Analyse
$c_{\text{H}_2\text{O}_2} > \text{soll (50 gew\%)}$	ab $c_{\text{H}_2\text{O}_2} > 60 \%$ heftige therm. Expl. mgl.	ab $c_{\text{H}_2\text{O}_2} > 60 \%$ nein	chemische Analyse
anderes Alkylierungs- mittel	$I_{\text{R}} \uparrow \uparrow \uparrow, T_{\text{iso } 24} \downarrow \downarrow$	nein	Ablauforganisation, chemische Analyse
Ausfall der Kühlung	$\text{MTSR}_{(0 < \lambda < 0,5)} = 35 \text{ °C}$ $\text{MTSR}_{(0,5 < \lambda < 1)} \text{ ca. } 45 \text{ °C}$	ja nein, Quenchen	Redundanz
Ausfall des Rührers	$\text{MTSR}_{\text{wss}} (\lambda = 0,25) = 28,5 \text{ °C}$ $\text{MTSR}_{\text{wss}} (\lambda = 0,50) = 43,6 \text{ °C}$ $\text{MTSR}_{\text{wss}} (\lambda = 0,75) = 65,0 \text{ °C}$	bis $\lambda = 0,25$; ja nein, Quenchen nein, Quenchen	
vorz. Dosierabbruch	n_{TBA} zu gering, Qualitäts- bzw. Umsatzeinbuße, MTSR_{max} bei Θ_{max}	keine Gefährdung	Redundanz

Tab. 5.2.1.1: Bewertung der ausgewählten Störungen; ⁽¹⁾ Kleine Abweichungen ($\pm 1\%$ Fehler bei der Einwaage) hatten keinen reproduzierbaren Einfluß, im Vergleich von Caro60 zu caro70 stellt man eine Differenz von 6 K fest.

Ab dem stöchiometrischen Einsatzverhältnis $\lambda = 0,5$ übersteigt die MTSR bei Kühlungsausfall die $T_{\text{iso } 24}$. Bei dem stöchiometrischen Einsatzverhältnis von $\lambda = 1$ liegt die MTSR etwa auf dem Niveau der $T_{\text{iso } 10}$. Die Kritikalität der Reaktion ist bei Verwendung der $T_{\text{iso } 24}$ (95_5) ab einem stöchiometrischen Einsatzverhältnis von $\lambda \approx 0,5$ mit der Stufe 5 zu bewerten.

Eine Vorstellung über die Größenordnung der AZT 24 kann man über eine Abschätzung gewinnen (Abschätzung nach Göllnitz [Göllnitz, 2000], siehe auch Kapitel 7.2). In der Abbildung 5.2.1.1 ist die Extrapolation der in adiabate Induktionszeiten transformierten Onset-Zeiten (aus den isothermen Messungen) gezeigt. Die AZT 24 beträgt etwa -16 °C bei einer angestrebten Prozeßtemperatur von 25 °C. Die adiabate Induktionszeit der zugrunde gelegten Synthesemischung (95_5) beträgt bei 25 °C etwa 55 min. Es ist also insbesondere am Beginn der Dosierung ein sehr großer sicherheitstechnischer Aufwand zu betreiben. Mit zunehmender Reaktionszeit und dosierter Menge an TBA wird die Reaktionsmasse verdünnt (während der Reaktion wird Wasser gebildet) und die Stabilität der Synthesemischung nimmt zu (siehe Kapitel 4.2.1).

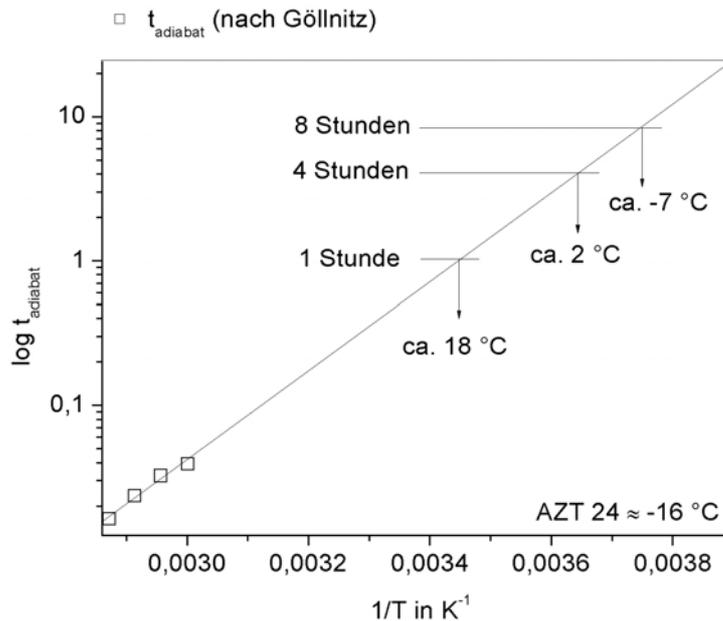


Abb. 5.2.1.1: Aus der Transformation nach Göllnitz geschätzte adiabate Induktionszeiten mit einer Extrapolation auf 24 Stunden (AZT 24); Caro70 + TBA (95_5).

Eine thermische Explosion der Reaktionsmasse ist durch Quenchen bei Überschreitung einer noch festzulegenden Grenztemperatur zu verhindern.

Um die thermische Akkumulation bei Beibehaltung bzw. Verringerung der MTSR zu reduzieren, könnte die Dosiergeschwindigkeit verringert werden. Qualitätseinbußen (TBHP-Anteil im Produkt) sind nicht zu befürchten. Eine Vergrößerung der Prozeßtemperatur (z.B. $T_R = 30\text{ °C}$ siehe Kapitel 4.2.4 Abb. 4.2.4.10) oder die Verwendung einer höheren H_2O_2 -Konzentration in der Vorlage (mgl. Übergang von thermischer Explosion in Detonation bei H_2O_2 -Anteil > 50 %) führen nicht zum gewünschten Erfolg.

Weiterführende sicherheitstechnische Untersuchungen

Die Grenztemperatur $T_{\text{iso } 24}$ wurde zum Mischungsverhältnis Caro70 : TBA = 95 : 5 ($\lambda = 0,028$) bestimmt. Es ist bekannt, daß die Grenztemperatur u.a. eine Funktion von λ ist. Mit steigendem λ steigt T_{onset} und auch $T_{\text{iso } 24}$. Daher ist zu prüfen, ob die MTSR auch für $T_{\text{iso } 24} = f(\lambda)$ für $\lambda > 0,5$ größer ist.

Das Quenchen der Reaktionsmasse ab einer festzulegenden Grenztemperatur wurde als Schutz gegen eine thermische Explosion im Pannenfall empfohlen. Detaillierte kalorimetrische Untersuchungen, die als Grundlage zur Abschätzung dieser Quenschtemperatur verwendet werden könnten, liegen nicht vor.

TBA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2 50 %

Als Grenztemperatur der Synthese ($T_{\text{iso } 24}$) wurden 46 °C bestimmt. Für diese Bestimmung wurde die Synthesemischung 69 % TBA/ H_2SO_4 50 und 31 % H_2O_2 (50 %) (niedrigste T_{onset}) verwendet. Die Berechnung der MTSR bei Rührerausfall (MTSR_{wss}) erfolgte gemäß den Gleichungen 5.2.1 und 5.2.2. Als spezifische Wärmekapazität $c_{p,\text{wss}}$ wurden $2,7\text{ kJ/kgK}$ verwendet ($c_{p,\text{Ende}}$ (TBA/ H_2SO_4 50 + H_2O_2 50 %). In der Tabelle 5.2.1.1 ist die Bewertung der ausgewählten Störungen vorgestellt.

Abweichung	Folge	Beherrschbar, Gegenmaßnahme	Schutz vor der Abweichung
$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} > \text{soll (36 gew\%)}$	$I_R \uparrow, T_{\text{iso } 24} \downarrow$, andere Produktqualität	bis 42 % ja ⁽¹⁾ , wenn $L_R < L_{\text{Kühlung}}$	chemische Analyse
$c_{\text{H}_2\text{O}_2} > \text{soll (50 gew\%)}$	ab $c_{\text{H}_2\text{O}_2} > 60 \%$ heftige therm. Expl. mgl.	unbekannt ⁽²⁾	chemische Analyse
anderes Alkylierungsmittel	$I_R \uparrow\uparrow\uparrow, T_{\text{iso } 24} \downarrow\downarrow$	nein	Ablauforganisation, chemische Analyse
Ausfall der Kühlung	$\text{MTSR}_{(\lambda=1)} = 36,7 \text{ °C}$ $\text{MTSR}_{(0 < \lambda < 1)}$ unbekannt	ja nein ⁽³⁾ , Quenchen	Redundanz
Ausfall des Rührers	$\text{MTSR}_{\text{wss } (\lambda=1)} = 42 \text{ °C}$ $\text{MTSR}_{\text{wss } (0 < \lambda < 1)}$ unbek.	ja unbekannt	
vorz. Dosierabbruch	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ zu gering, Qualitäts- bzw. Umsatzeinbuße MTSR unbekannt	keine Gefährdung	Redundanz

Tab. 5.2.1.2: Bewertung der ausgewählten Störungen; ⁽¹⁾ Die DTBP-Synthese (hauptsächlich DTBP im Produkt) kann z.B. aus einer Vorlage von 40 % TBA und 60 % H_2SO_4 (70 %) gestartet werden [Mackenzie, 1991]. ⁽²⁾ Die Beherrschbarkeit bzw. die Gefährlichkeit ist von der lokalen Vermischung am Zulaufort abhängig. Geringe Abweichungen (bis H_2O_2 52 %) führten nicht zur Veränderung der Reaktionsleistung. ⁽³⁾ "nein" wenn Dosierabbruch und $\Delta_R H_{\text{TBHP}} \ll \Delta_R H_{\text{DTBP}}$.

Wird die Reaktion bis zum stöchiometrischen Einsatzverhältnis $\lambda = 1$ geführt, ist ein Kühlungsausfall sicher beherrschbar ($\text{MTSR} < T_{\text{iso } 24}$). Beim Ausfall der Kühlung vor Erreichen von $\lambda = 1$ muß die Dosierung des H_2O_2 abgebrochen werden. In diesem Fall kann es in der Nachreaktionsphase zum Überschreiten der zulässigen Prozeßtemperatur kommen. Insbesondere bei einem Dosierabbruch im Bereich von $\lambda \approx 0,5$ (stöchiometrischer Einsatz bzgl. der DTBP-Synthese; siehe auch Gl. 4.2.2) und für den Fall, daß $\Delta_R H_{\text{TBHP}} < \Delta_R H_{\text{DTBP}}$ muß mit einer deutlich größeren MTSR als für $\lambda = 1$ gerechnet werden. Die MTSR als Funktion von λ ist für diese Reaktion nicht bekannt.

Die thermische Akkumulation kann durch geringfügige Temperaturerhöhung oder durch Verringerung der Dosiergeschwindigkeit des H_2O_2 reduziert werden. In beiden Fällen ist ein größerer DTBP-Anteil im Reaktionsprodukt zu erwarten. Die Konzentration des dosierten H_2O_2 darf nicht vergrößert werden.

Die aus der Transformation der isothermen Onset-Zeiten gewonnenen adiabaten Induktionszeiten (Abschätzung nach Göllnitz [Göllnitz, 2000]) sind in der Abbildung 5.2.1.2 dargestellt. Die AZT 24 beträgt etwa -17 °C bei einer angestrebten Prozeßtemperatur von 25 °C . Die adiabate Induktionszeit der zugrunde gelegten Synthesemischung (69_31, entspricht $\lambda = 1$) beträgt bei 25 °C etwa 60 min.

Es ist hier mit zunehmender Reaktionsdauer bzw. dosierter Menge an TBA mit einer Verkürzung der adiabaten Induktionszeit zu rechnen (siehe auch Kapitel 4.2.1). Neben dem notwendigen großen technischen Aufwand zur rechtzeitigen Störungserkennung sollten organisatorische Maßnahmen ergriffen werden um möglichst kurze Handhabungszeiten mit dem fertigen Reaktionsprodukt zu gewährleisten (waschen, neutralisieren, usw.).

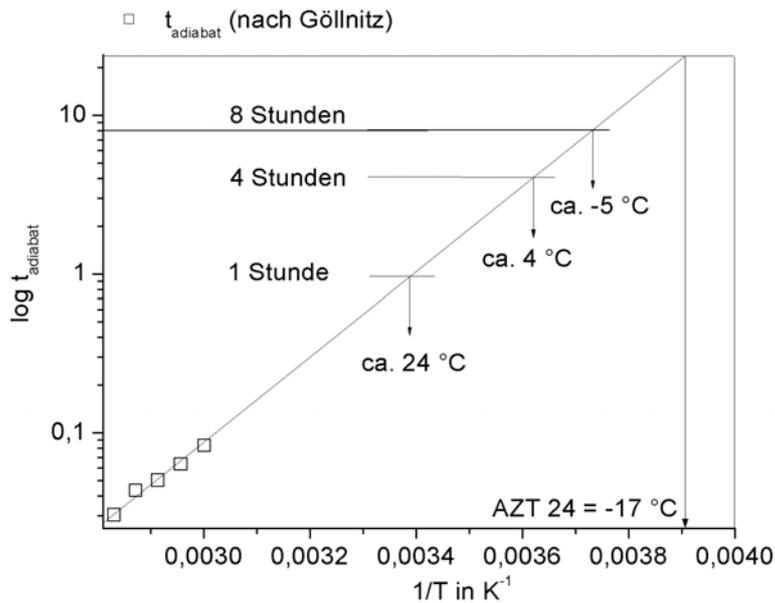


Abb. 5.2.1.2: Aus der Transformation nach Göllnitz geschätzte adiabate Induktionszeiten mit einer Extrapolation auf 24 Stunden (AZT 24); TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ (69_31).

Eine thermische Explosion der Reaktionsmasse ist durch Quenchen bei Überschreitung einer noch festzulegenden Grenztemperatur zu verhindern.

Um die thermische Akkumulation bei Beibehaltung bzw. Verringerung der MTSR zu reduzieren, könnte die Dosiergeschwindigkeit verringert werden. Damit sind jedoch Qualitätseinbußen (TBHP-Anteil im Produkt) verbunden. Die Dosierung von höher konzentriertem H₂O₂ kann im Rahmen von Störungen zum Übergang von thermischer Explosion in Detonation (bei H₂O₂-Anteil > 50 %) führen.

Weiterführende sicherheitstechnische Untersuchungen

Die Grenztemperatur $T_{\text{iso } 24}$ wurde zum Mischungsverhältnis TBA/H₂SO₄ : H₂O₂ 50 % = 69 : 31 ($\lambda = 1$) bestimmt. Es ist bekannt, daß die Grenztemperatur u. a. eine Funktion von λ ist. Bei dieser Reaktionsführung steigt T_{Onset} und auch $T_{\text{iso } 24}$ mit fallendem λ . Es wäre also zu prüfen, ob für $\lambda = 0,5$ $T_{\text{iso } 24}$ auch größer als die MTSR ist.

Für den Reaktionsweg TBA/H₂SO₄ + H₂O₂ liegen ebenfalls keine detaillierten kalorimetrischen Untersuchungen zum Quenchen vor. Bei Ausfall des Rührers ist das Quenchen der Reaktionsmasse ein wirkungsvoller Eingriff um die Reaktion zu stoppen.

5.2.2 Alkylierung des H₂O₂ mit TAA

Als Grenztemperatur der Synthese ($T_{\text{iso } 24}$) wurden 32 °C bestimmt. Für diese Bestimmung wurde die Synthesemischung 72 % TAA/H₂SO₄ 50 und 28 % H₂O₂ (50 %) (T_{onset} für $\lambda = 1$) verwendet. Die Berechnung der MTSR bei Rührerausfall (MTSR_{wss}) erfolgte gemäß den Gleichungen 5.2.1 und 5.2.2. Als spezifische Wärmekapazität $c_{\text{p wss}}$ wurden 2,6 kJ/kgK verwendet ($c_{\text{p, Ende}}$ (TAA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50 %, SBR14).

In der Tabelle 5.2.1.1 ist die Bewertung der ausgewählten Störungen vorgestellt.

Abweichung	Folge	Beherrschbar, Gegenmaßnahme	Schutz vor der Abweichung
$c_{H_2SO_4} > \text{soll (36 gew\%)}$	$I_R \uparrow\uparrow, T_{iso\ 24} \downarrow\downarrow$, andere Produktqualität	unbekannt	chemische Analyse
$c_{H_2O_2} > \text{soll (50 gew\%)}$	ab $c_{H_2O_2} > 60\%$ heftige therm. Expl. mgl.	unbekannt ⁽¹⁾	chemische Analyse
anderes Alkylierungsmittel	TBA: $I_R \downarrow\downarrow\downarrow, T_{iso\ 24} \uparrow\uparrow$ andere: $I_R \uparrow\uparrow\uparrow, T_{iso\ 24} \downarrow\downarrow$	ja nein	Ablauforganisation, chemische Analyse
Ausfall der Kühlung	$MTSR_{(\lambda=1)} = 36,2\ ^\circ C$ $MTSR_{(\lambda=0,5)} = 48,5\ ^\circ C$	nein, Quenchen nein, Quenchen	Redundanz
Ausfall des Rührers	$MTSR_{wss\ (\lambda=1)} = 42\ ^\circ C$ $MTSR_{wss\ (\lambda=0,5)} = 56\ ^\circ C$	nein, Quenchen nein, Quenchen	
vorz. Dosierabbruch	$n_{H_2O_2}$ zu gering, Qualitäts- bzw. Umsatzeinbuße <i>MTSR unbekannt</i>	keine Gefährdung	Redundanz

Tab. 5.2.1.3: Bewertung der ausgewählten Störungen; ⁽¹⁾ Die Beherrschbarkeit bzw. die Gefährlichkeit ist von der lokalen Vermischung am Zulaufort abhängig.

Der Ausfall von Kühlung oder Rührer führt in jedem Fall zu $MTSR > T_{iso\ 24}$. Die Überschreitung von $T_{iso\ 24}$ ist zwar z.T. gering, eine MTSR von $56\ ^\circ C$ (Ausfall des Rührers bei $\lambda = 0,5$) liegt jedoch ca. $24\ ^\circ C$ über $T_{iso\ 24}$. Eine Verringerung der thermischen Akkumulation ist anzustreben. Auf Grund der geringen Differenz von $T_{Proze\beta}$ und $T_{iso\ 24}$ ist die Prozeßtemperatur nicht zu vergrößern. Die Verringerung der Dosiergeschwindigkeit reduziert die thermische Akkumultion, es ist jedoch eine andere Produktzusammensetzung zu erwarten (größerer TAHP-Anteil).

Eine Abschätzung der AZT 24 ist in der Abbildung 5.2.1.3 gezeigt. Sie beträgt für das Mischungsverhältnis 72_28 ($\lambda = 1$) etwa $-15\ ^\circ C$. Bei der angestrebten Prozeßtemperatur von $25\ ^\circ C$ ist mit einer adiabaten Induktionszeit von ca. 55 min zu rechnen.

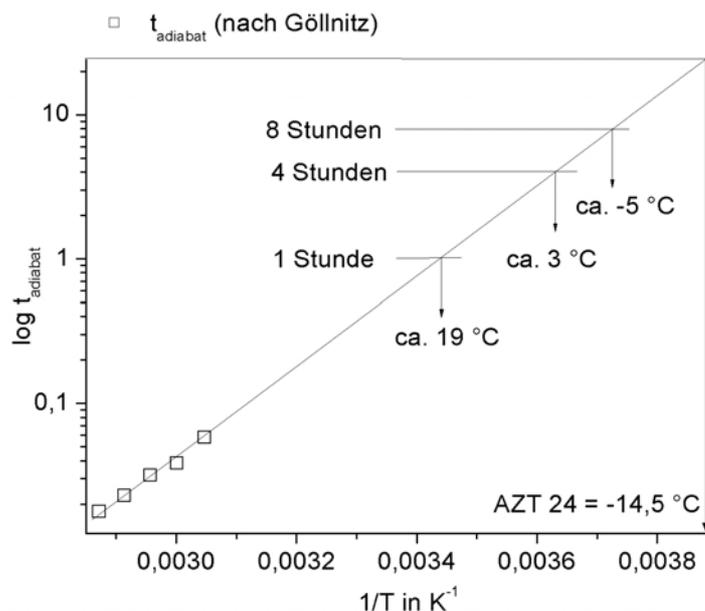


Abb. 5.2.1.2: Aus der Transformation nach Göllnitz geschätzte adiabate Induktionszeiten mit einer Extrapolation auf 24 Stunden (AZT 24); TAA/H₂SO₄ + H₂O₂ (72_28).

Es ist hier mit zunehmender Reaktionsdauer bzw. dosierter Menge an TAA mit einer Verkürzung der adiabaten Induktionszeit zu rechnen (siehe auch Kapitel 4.3.1). Neben dem notwendigen großen technischen Aufwand zur rechtzeitigen Störungserkennung sollten organisatorische Maßnahmen ergriffen werden um möglichst kurze Handhabungszeiten mit dem fertigen Reaktionsprodukt zu gewährleisten (waschen, neutralisieren, usw.).

Weiterführende sicherheitstechnische Untersuchungen

Die Grenztemperatur $T_{\text{iso } 24}$ wurde zum Mischungsverhältnis TAA/H₂SO₄ : H₂O₂ 50 % = 72 : 28 ($\lambda = 1$) bestimmt. In den hier vorgestellten Abweichungen (AaB) vom Prozeß ist die MTSR immer größer als $T_{\text{iso } 24}$. In jedem Fall sollte der Zusammenhang von thermischer Akkumulation und Dosiergeschwindigkeit näher untersucht und die thermische Akkumulation verringert werden.

Für den Reaktionsweg TAA/H₂SO₄ + H₂O₂ liegen keine detaillierten kalorimetrischen Untersuchungen zum Quenchen vor. Becherglasversuche zeigten, daß die Reaktion durch Verdünnen mit Wasser schnell abgebrochen werden kann.

5.2.3 Alkylierung des H₂O₂ mit 2-Methyl-1-Penten

Als Grenztemperatur der Synthese ($T_{\text{iso } 24}$) wurden 29 °C bestimmt. Für diese Bestimmung wurde die Synthesemischung 71 % 2-M-1-P/H₂SO₄ und 29 % H₂O₂ (50 %) (T_{onset} für $\lambda = 1$) verwendet. Die Berechnung der MTSR bei Rührerausfall (MTSR_{wss}) erfolgte gemäß den Gleichungen 5.2.1 und 5.2.2. Als spezifische Wärmekapazität $c_{p,wss}$ wurden 2,8 kJ/kgK verwendet ($c_{p, \text{Ende}}$ (2-M-1-P/H₂SO₄+ H₂O₂ 50 %)).

Abweichung	Folge	Beherrschbar, Gegenmaßnahme	Schutz vor der Abweichung
$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} > \text{soll (16,6 \%)}$	$I_R \uparrow\uparrow$, $T_{\text{iso } 24} \downarrow\downarrow$, andere Produktqualität	ja, bis etwa 18 % ⁽¹⁾	chemische Analyse
$c_{\text{H}_2\text{O}_2} > \text{soll (50 gew\%)}$	ab $c_{\text{H}_2\text{O}_2} > 60 \%$ heftige therm. Expl. mgl.	unbekannt ⁽²⁾	chemische Analyse
anderes Alkylierungsmittel	TBA: $I_R \downarrow\downarrow\downarrow$, $T_{\text{iso } 24} \uparrow\uparrow$ TAA: $I_R \downarrow\downarrow$, $T_{\text{iso } 24} \uparrow$ andere: unbekannt	ja ja	Ablauforganisation, chemische Analyse
Ausfall der Kühlung	$\text{MTSR}_{(\lambda=1)} = 64,0 \text{ °C}$	nein, unbekannt	Redundanz
Ausfall des Rührers	$\text{MTSR}_{\text{wss } (\lambda=1)} = 88,5 \text{ °C}$	nein, unbekannt	
vorz. Dosierabbruch	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ zu gering, Qualitäts- bzw. Umsatzeinbuße MTSR unbekannt	keine Gefährdung	Redundanz

Tab. 5.2.1.4: Bewertung der ausgewählten Störungen; ⁽¹⁾ Wurde im Becherglasversuch (Kapitel 4.4.2) durchgeführt. ⁽²⁾ Die Beherrschbarkeit ist von der lokalen Vermischung am Zulaufort abhängig.

Ein Ausfall der Kühlung oder des Rührers ist vermutlich nicht zu beherrschen. Die Temperaturen $T_{\text{iso } 24}$ und $T_{\text{Prozeß}}$ liegen nahe beieinander. Das relativ große akkumulierte chemische Potential führt zu einer MTSR, die wesentlich größer als $T_{\text{iso } 24}$ ist. Die MTSR übersteigt die ermittelte Onset-Temperatur der Eduktmischung (MCPVT 2,5 K/min: T_{onset} etwa 62 °C) und liegt etwa auf dem Niveau der Onset-Temperatur der wässrigen Eduktphase (MCPVT 2,5 K/min: $T_{\text{onset Produkt wss}} = 69 \text{ °C}$). Aus diesem Grund sollte diese Reaktion auf keinen Fall unter den verwendeten Versuchsbedingungen durchgeführt werden. Als mögliche Suchrichtungen für realisierbare Prozeßparameter könnte die Dosiergeschwindigkeit weiter verringert und die H₂SO₄-Konzentration erhöht werden. Die resultierende geringere thermische Stabilität der Reaktionsmischung ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \uparrow \leftrightarrow T_{\text{iso } 24} \downarrow$) ist bei der Wahl der Synthesetemperatur zu beachten.

5.2.4 Überblick zur Bewertung des gestörten Betriebes der durchgeführten Reaktionen

In der Tabelle 5.2.4.1 sind die Ergebnisse der Bewertung des gestörten Betriebes zusammengefaßt.

Reaktion	gefährliche Störung	beherrschbar / mgl. Gegenmaßnahme
Caro70 + TBA	z.T. Rührer-/Kühlungsausfall	nein, Quenchen
TBA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂ 50 %	Rührerausfall	nein, Quenchen
TAA/H ₂ SO ₄ 50 + H ₂ O ₂ 50 %	Rührer-/Kühlungsausfall	nein, Quenchen
2-M-1-P/H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 50 %	Rührer-/Kühlungsausfall	nein, /

Tab. 5.1.4.1: Zusammenfassung der Bewertung des Normalbetriebes der untersuchten Reaktionen.

Die aufgelisteten Störungen führen ohne Gegenmaßnahmen zur thermischen Explosion der Reaktionsmasse. Am Beispiel der Umsetzungen von TBA und TAA mit H₂O₂ wurden adiabate Induktionszeiten der kritischsten Synthesemischungen abgeschätzt. Mit einer Größenordnung von etwa einer Stunde sind diese sehr klein. Es ist also ein sehr hoher technischer Aufwand zu leisten um Störungen im Produktionsablauf rechtzeitig zu erkennen.

Bei den Reaktionen Caro70 + TBA, TBA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50 % und TAA/H₂SO₄ 50 + H₂O₂ 50 % sind die Überschreitungen der T_{iso 24} durch die MTSR z.T. relativ gering. Die MTSR liegt etwa im Bereich der T_{iso 10}. Bei unerwünschten Abweichungen vom geplanten Prozeß lassen sich die Reaktionen vermutlich durch das Quenchen der Reaktionsmasse schnell abbrechen und thermische Explosionen damit verhindern.

Die während der Nachreaktionsphase frei werdende Reaktionswärme der Umsetzung von 2-M-1-P/H₂SO₄+ H₂O₂ 50 % führt schon für $\lambda = 1$ zu sehr hohen MTSR ($MTSR \approx T_{\text{Onset}}$). Bei kleineren Werten für λ muß, wie schon an der Umsetzung von TAA gezeigt, mit noch höheren MTSR gerechnet werden. Diese Reaktion darf mit den vorgestellten Parametern auf keinen Fall durchgeführt werden.

5.3 Vergleichende Aussagen zu Untersuchungsergebnissen der Alkylierung von H₂O₂ mit verschiedenen Alkylierungsmitteln

Der durchgeführte Vergleich der Alkylierung von H₂O₂ mit verschiedenen Alkylierungsmitteln brachte neben den bereits vorgestellten Aussagen für die sicherheitstechnische Betrachtung der Einzelreaktionen auch die Möglichkeit, vergleichende Aussagen bezüglich der thermischen Stabilität, dem Detonationsbereich und zu spezifischen Reaktionswärmern zu treffen. Diese allgemeinen Aussagen beschreiben eine Tendenz, die unter den bereits vorgestellten Prozeß- und Versuchsbedingungen gefunden wurde.

5.3.1 Thermische Stabilität von Eduktmischungen mit unterschiedlichen Alkylierungsmitteln

Die thermische Stabilität der Reaktionsmischungen wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Der MCPVT mit einer Heizrate von 2,5 K/min bzw. isotherm betrieben lieferte hier plausible und reproduzierbare Ergebnisse. Hauptsächlicher Vorteile gegenüber den anderen Methoden (DSC, TEVT, TSU) sind die fast vollständige Auskleidung mit Glas (vermeidet

Oberflächenreaktionen, siehe Kapitel 4.1) und die Möglichkeit, die Proben mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen (isotherm oder Heizrate) untersuchen zu können. Alle Untersuchungen zur Festlegung einer Handhabungstemperatur bzw. der ermittelten $T_{\text{iso } 24}$ wurden daher mit dem MCPVT durchgeführt.

Der Vergleich der Alkylierung des H_2O_2 mit verschiedenen Alkylierungsmitteln wurde am Beispiel der Umsetzung von TBA, TAA und 2-M-1-P untersucht. Für eine allgemeine Aussage zur thermischen Stabilität der Reaktionsmischungen wurden die Daten von folgenden, jeweils im stöchiometrischen Verhältnis untersuchten Mischungen herangezogen:

- TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 (50 %)
- TAA/ H_2SO_4 + H_2O_2 (50 %)
- 2-M-1-P/ H_2SO_4 + H_2O_2 (50 %)

Das Alkylierungsmittel H_2SO_4 70%ig lagen im Massenverhältnis von ca. 1:1 vor (2-M-1-P/ H_2SO_4 entspricht damit nicht der in der Synthese verwandten Mischung).

Zusätzlich wurde mit dem tertiären Alkohol 2-Methyl-2-pentanol (THA) in Mischung mit 70%iger H_2SO_4 (1:1) und H_2O_2 im stöchiometrischen Verhältnis eine temperaturprogrammierte Untersuchung (Heizrate 2,5 K/min) durchgeführt (der zeitliche Verlauf von Druck und Temperatur sowie die zugehörige Dampfdruckauftragung sind im Anhang dargestellt).

Die Ergebnisse dieser vergleichenden Untersuchungen sind in der Abbildung 5.3.1.1 dargestellt.

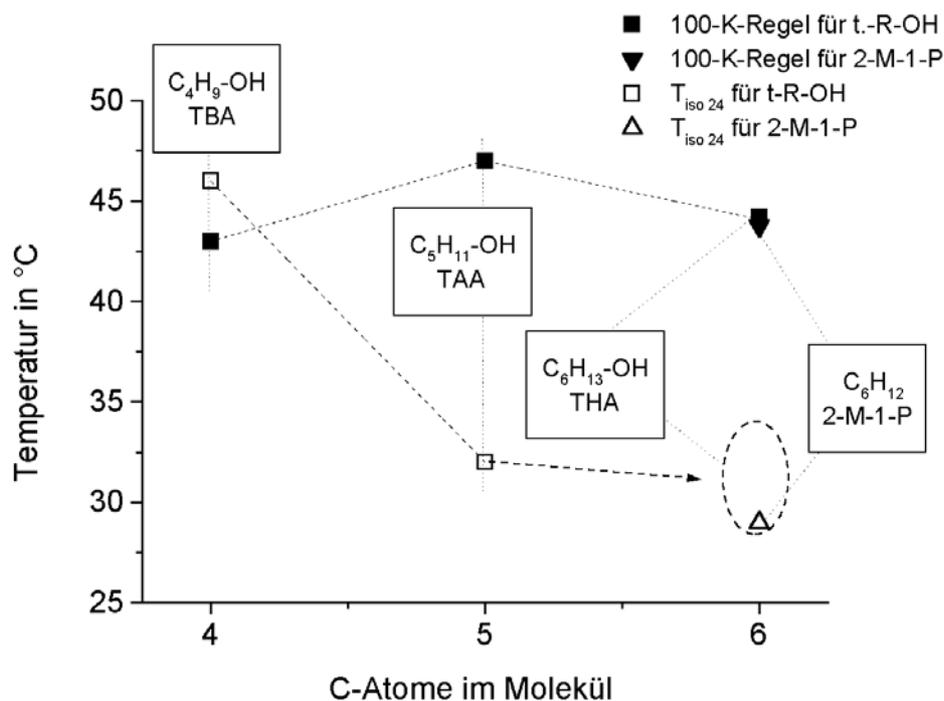


Abb. 5.3.1.1: Ergebnisse der MCPVT Untersuchungen in Abhängigkeit vom Kohlenstoff im Molekül des Alkylierungsmittels. Die Heizrate (100-K-Regel) betrug 2,5 K/min.

Man erkennt deutlich den Unterschied zwischen den beiden Grenztemperaturen (100-K-Regel und $T_{\text{iso } 24}$). Mit der 100-K-Regel ermittelt man nur für die Verwendung von TBA als Alkylierungsmittel eine Grenztemperatur in vergleichbarer Größe wie die $T_{\text{iso } 24}$. Für die Alkylierungsmittel TAA und 2-M-1-P differieren die ermittelten Grenztemperaturen um fast 15 K.

Die mit der 100-K-Regel ermittelte Grenztemperatur insbesondere für Reaktionsmischungen der Alkylierungsmittel TAA und 2-M-1-P widersprechen den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Erfahrungen.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die 100-K-Regel nicht auf autokatalytische Reaktionssysteme anzuwenden ist. Es gibt Hinweise auf einen autokatalytischen Zersetzungsmechanismus in einer ähnlichen Reaktionsmischung (TBHP in p-Toluolsulphonsäure; siehe Kapitel 2.2 [Andreozzi, 1988]). Daher sollte die 100-K-Regel nicht für die Festlegung von Temperaturgrenzwerten herangezogen werden.

Der Temperaturgrenzwert $T_{\text{iso } 24}$ ist bei Verwendung von TAA als Alkylierungsmittel deutlich kleiner als bei Verwendung von TBA. Die genaue Ursache dieses Unterschiedes ist nicht bekannt, zudem der Zusammenhang anders erwartet wurde. So wird in der Literatur [z.B. Swern, 1970 oder Davis, 1961] von einer geringeren thermischen Empfindlichkeit organischer Peroxide mit Zunahme der Kettenlänge berichtet. Zwei mögliche Ursachen könnten in Betracht gezogen werden:

- a) Die Empfindlichkeit gegen die säurekatalysierte Zersetzung der gebildeten organischen Hydroperoxide steigt mit zunehmender Kettenlänge.
- b) Die Löslichkeit der Alkylierungsmittel TAA und 2-M-1-P in der wässrigen Phase ist wesentlich geringer als die Löslichkeit von TBA (vollständig in Wasser löslich), die Mischungen mit TAA und 2-M-1-P sind von Beginn an zweiphasig. Somit ist in der wässrigen Phase die H_2SO_4 -Konzentration wesentlich größer als bei der einphasigen Eduktmischung von TBA/ H_2O / H_2SO_4 / H_2O_2 . Das in der wässrigen Phase gelöste Alkylhydroperoxid ist somit in Kontakt mit einer wesentlich höheren H_2SO_4 -Konzentration.

Beide Vermutungen lassen den Schluß zu, daß die $T_{\text{iso } 24}$ einer Mischung aus THA/ H_2SO_4 im Massenverhältnis 1:1 mit H_2O_2 auf dem Niveau der $T_{\text{iso } 24}$ der Eduktmischung mit TAA bzw. 2-M-1-P liegt. In der Abbildung ist dieser Bereich gekennzeichnet. Unklar bleibt, ob die $T_{\text{iso } 24}$ von THA/ H_2SO_4 + H_2O_2 geringfügig größer oder kleiner als die $T_{\text{iso } 24}$ von TAA/ H_2SO_4 + H_2O_2 ist.

Warscheinlich ist, daß die $T_{\text{iso } 24}$ von THA/ H_2SO_4 + H_2O_2 nicht kleiner als die $T_{\text{iso } 24}$ von 2-M-1-P / H_2SO_4 + H_2O_2 ist. Die der Zersetzung vorgelagerten Bildung der Alkylperoxide der Reaktion von Alkenen mit H_2O_2 bildet kein Wasser (siehe Reaktionsgleichungen). Der zusätzlich durch die Peroxidbildung bedingte Verdünnungseffekt der wässrigen Phase bleibt aus. Da die in den Reaktionen von THA/ H_2SO_4 + H_2O_2 bzw. 2-M-1-P / H_2SO_4 + H_2O_2 gebildeten Peroxide identisch sind, ist zu erwarten, das $T_{\text{iso } 24}$ (THA / H_2SO_4 + H_2O_2) größer als $T_{\text{iso } 24}$ (2-M-1-P / H_2SO_4 + H_2O_2) ist.

Die als Katalysator eingesetzte H_2SO_4 hat einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die $T_{\text{iso } 24}$ ändert sich dagegen bei geringfügigen Änderungen nur um wenige Kelvin. Vergleicht man die Synthesemischungen Caro60 + TBA und Caro70 + TBA so führt eine Änderung der H_2SO_4 -Konzentration um 10 % in der Vorlage zu einem Unterschied in der $T_{\text{iso } 24}$ von etwa 6 K. Die deutlich unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten der Peroxide könnte bei gleicher Konzentration von H_2O_2 und TBA nur durch Anheben der Reaktionstemperatur um etwa 20 K kompensiert werden ($\Delta T_{\text{iso } 24} \approx 6$; $\Delta T_{\text{R}} \approx 20$).

Auf Grund der z.T. Zweiphasigkeit der Reaktionsmischungen sollte zusätzlich zur gezeigten Vorgehensweise die Bestimmung von Grenztemperaturen mit Apparaturen durchgeführt werden, in denen sich die Reaktionsmasse während des Versuches zuverlässig mischen läßt. Diese Apparatur könnte dann auch für die Bestimmung genauerer Parameter zur säurekatalysierten Zersetzung der gebildeten Alkylperoxide eingesetzt werden, da alle vorgestellten organischen Alkylperoxide mit H_2SO_4 zweiphasige Mischungen bilden.

Außer den Untersuchungen zu Reaktionsmischungen, die für die gezeigten Umsetzungen relevant waren, wurden im Rahmen von Voruntersuchungen Mischungen aus H_2O_2 und verschiedenen Alkoholen mit dem TEVT untersucht. Ziel war es, den Bereich mit heftigen thermischen Explosionen einzugrenzen [Schreck, 2001].

Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde festgestellt, daß die tertiären Alkohole TBA, TAA und THA einen gut reproduzierbaren Konzentrationsbereich mit sehr heftigen thermischen Explosionen bei H_2O_2 -Anteilen in der Mischung von ungefähr 30 bis nahezu 100 % besitzen. Dieser Bereich ist für alle tertiären Alkohole nahezu gleich (siehe Abbildung 5.3.1.2).

Primäre und sekundäre Alkohole zeigen dagegen bei thermischer Beanspruchung erst mit wesentlich höheren H_2O_2 -Anteilen als 30 % heftige thermische Explosionen. Als Beispiel für einen Vergleich dient das Ergebnis der TEVT-Untersuchungen von 1-Butanol (primärer Alkohol) mit tert.-Butanol (TBA), dargestellt in der Abbildung 5.3.1.2. Die Mischung im Verhältnis von 7 Anteilen H_2O_2 70 % und 3 Anteilen Butanol führt bei der Verwendung von TBA zu einer sehr heftigen thermischen Explosion, bei der eine Druckentlastung des TEVT über die Berstscheibe erfolgt und das Probengläschen zerstört wird (gut reproduzierbar). Wird der Versuch mit 1-Butanol durchgeführt, so würde die Explosion nach den Einstufungskriterien des TEVT als "no violent" beurteilt werden. Berstscheibe und Probengläschen sind nach dem Versuch intakt.

Auch der thermische Explosionsbereich von 2-Propanol (sekundärer Alkohol) ist im Vergleich mit den thermischen Explosionsbereichen der tertiären Alkohole wesentlich kleiner.

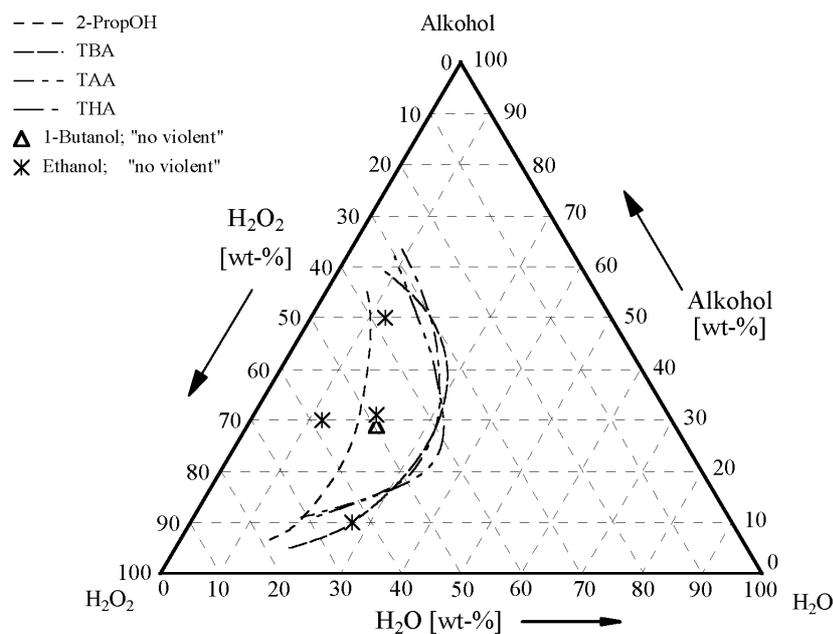


Abb. 5.3.1.2: Thermische Explosionsbereiche von Mischungen verschiedener Alkohole mit H_2O_2 aus [Schreck, 2001]. Die Daten wurden mit dem TEVT (Heizkammer) ermittelt.

Erwartet wurden diese Ergebnisse nicht. Insbesondere der ermittelte thermische Explosionsbereich für Mischungen aus 2-Propanol und H_2O_2 wurde wesentlich größer vermutet. Heemskerk [Heemskerk, 1995] ermittelt mit dem "small scale cook off autoclave", einen wesentlich größeren thermischen Explosionsbereich. Dieser Explosionsbereich ist mit dem in Stahlrohrtests (TNO, nicht kavitiert) ermittelten Detonationsbereich vergleichbar.

Der von Heemskerk verwendete Autoklav wird mit etwa 400 ml befüllt und mit einer Heizrate von ca. 30 K/min erwärmt. Offensichtlich hat die Versuchsdurchführung dieser thermischen Explosionstests erheblichen Einfluß auf das erzielte Ergebnis.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß tertiäre Alkohole in Mischung mit H_2O_2 unter thermischer Belastung im TEVT einen sehr ähnlichen Konzentrationsbereich besitzen, in dem sehr heftige thermische Explosionen beobachtet werden. Der thermische Explosionsbereich primärer und sekundärer Alkohole in Mischung mit H_2O_2 ist dagegen unter den hier vorgestellten Bedingungen wesentlich kleiner.

5.3.2 Detonationsbereiche von Mischungen aus H_2O_2 und Alkoholen

Im Rahmen der vorgestellten Arbeit wurden Daten zum Detonationsbereich von Mischungen aus TBA und TAA mit H_2O_2 gezeigt. Neben diesen Daten sind auch Mischungen aus 2-Propanol mit H_2O_2 untersucht worden [Schreck, 2001]. In einem Vergleich von Ergebnissen mit dem Stahlrohrtest mit kavitiertem [Schreck, 2001] und nicht kavitiertem [Heemskerk, 1995] Probe wurde dort die höhere Sensibilität der kavitierten Mischungen gezeigt.

Die ermittelten Ergebnisse zu kavitierten Mischungen aus 2-Propanol, TBA, und TAA sind in der Abbildung 5.3.2.1 dargestellt. Beim Vergleich der ermittelten Detonationsgrenzen für die Mischungen aus TBA und TAA mit H_2O_2 ist eine Verkleinerung des Detonationsbereiches mit steigender Anzahl Kohlenstoffatome im Alkoholmolekül zu erkennen.

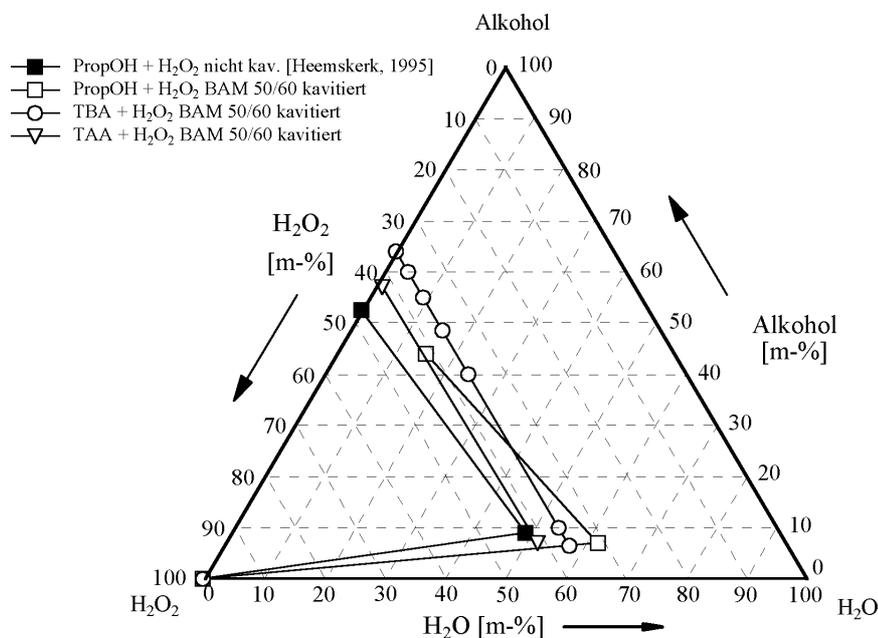


Abb. 5.3.2.1: Detonationsbereich von Mischungen aus 2-Propanol, TBA und TAA mit Wasserstoffperoxid, ermittelt mit dem Stahlrohrtest BAM 50/60 kavitierte Version.

Die Bewertung des Detonationsbereiches von Mischungen aus 2-PropOH und H_2O_2 scheint sich nicht in dieses Bild einzufügen. Der Schnittpunkt, an dem obere und untere Detonationsgrenze zusammentreffen, liegt außerhalb der Detonationsgrenzen von Mischungen aus TBA und TAA mit H_2O_2 . Die obere Detonationsgrenze schneidet dann bei höheren H_2O_2 -Anteilen in der Mischung 2-PropOH/ H_2O_2 die anderen ermittelten Grenzen.

Ursache hierfür ist die Art der Festlegung der oberen Detonationsgrenzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Festlegung das Enthalpie- bzw. Kohlenstoffmodell verwendet. Die obere Detonationsgrenze der Mischungen aus 2-PropOH mit H_2O_2 wurde zwischen die positiven und negativen Testergebnisse gelegt (in der Literatur häufig angewandte Bewertung). Für eine Auswertung nach dem Enthalpie- bzw. Kohlenstoffmodell fehlen Testergebnisse. Daß die Mischungen aus H_2O_2 und 2-PropOH einen größeren Detonationsbereich besitzen als die anderen vorgestellten Mischungen wird an der Untersuchung des Gemisches H_2O_2 40 % und

Alkohol im Verhältnis $H_2O_2 : R-OH = 9:1$ klar (im Dreiecksdiagramm: $H_2O_2/H_2O/R-OH = 36/54/10$). Nur die Mischung von H_2O_2 mit 2-PropOH führt im Test zu einer vollständigen Zerlegung des Stahlrohrs. Die anderen, auch an diesem Punkt untersuchten Mischungen leiteten den eingebrachten Detonationsstoß nicht weiter.

Stammlösung	org. Komponente (Organic)	Mischungsverhältnis H_2O_2 (Stamm) : Organic	Prüfergebnis nach [UN, 1999]	Splitterbild
H_2O_2 40%ig	2-PropOH	9:1 (90_10)	yes	Streifen
H_2O_2 40%ig	TBA	9:1 (90_10)	no	/
H_2O_2 40%ig	TAA	9:1 (90_10)	no	/

Tab. 5.3.2.1: Ergebnisse von Stahlrohrtest (BAM 50/60, kavitiert) mit unterschiedlichen organischen Komponenten (2-PropOH, TBA, TAA); $H_2O_2:H_2O:Organic = 36:54:10$.

Zusammenfassung

Faßt man alle hier gezeigten Ergebnisse sowie die verfügbaren Literaturdaten [z.B. Bretschger, 1947; Shanley, 1947; Shanley, 1958; Monger, 1961; Heemskerk, 1995; Wandrey 1997; Schreck, 2001] so können folgende allgemeingültige Aussagen getroffen werden:

- Der Bereich, in dem ein Detonationsstoß in Mischungen aus Wasserstoffperoxid und einwertigen Alkoholen weitergeleitet wird verringert sich mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols.
- Die von Wandrey [Wandrey, 1997] vorgestellte Kavitation der Probe erhöht wesentlich die Sensibilität von Mischungen aus H_2O_2 mit Alkoholen.

5.3.3 Vergleich der spezifischen Reaktionswärmen bei der Alkylierung mit unterschiedlichen Alkylierungsmitteln

Eine wichtige Größe für die Auslegung der Kühlung und Festlegung von Prozeßparametern von chemischen Verfahren ist die spezifische Reaktionswärme q_R . Sie wird durch den Bezug der ermittelten Reaktionswärme auf die dosierte bzw. Unterschußkomponente errechnet. Bei allen im folgenden vorgestellten Versuchen ist das Alkylierungsmittel die Unterschußkomponente. In der Tabelle 5.3.3.1 sind die ermittelten Daten dargestellt.

	H_2SO_4 -Anteil in %		spezifische Reaktionswärme in kJ/mol
	absolut ($m_{H_2SO_4}$)	relativ ($m_{H_2SO_4} + m_{H_2O}$)	
Alkylierungsmittel TBA			
Caro60 + TBA	10,0 %	20 %	21,9
Caro70 + TBA	20,0 %	40 %	25,1
CaroRef35 + TBA	31,6 %	39 %	21,8
TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 (35 %)	36,0 %	70 %	23,6
TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 (50 %)	36,0 %	70 %	21,8
Alkylierungsmittel TAA			
TAA/ H_2SO_4 + H_2O_2	35,0 %	70 %	60,0
Alkylierungsmittel 2-M-1-P			
2-M-1-P/ H_2SO_4 + H_2O_2	17,0 %	52 %	73,7

Tab. 5.3.3.1: Ermittelte spezifische Reaktionswärmen im Überblick.

Vergleich der spezifischen Reaktionswärmern der TBHP-Synthesen

Die zu unterschiedlichen Synthesewegen und Synthesebedingungen ermittelten spezifischen Reaktionswärmern der TBHP-Synthese unterscheiden sich nur geringfügig. Der Durchschnittswert aller in der Tabelle aufgeführten Alkylierungen des H_2O_2 mit TBA beträgt $22,84 \text{ kJ/mol}_{\text{TBA}}$. Die größte positive Abweichung von diesem Durchschnittswert beträgt etwa 10 % (Caro70 + TBA). Die größte negative Abweichung ist kleiner als 5 % (TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 50 %).

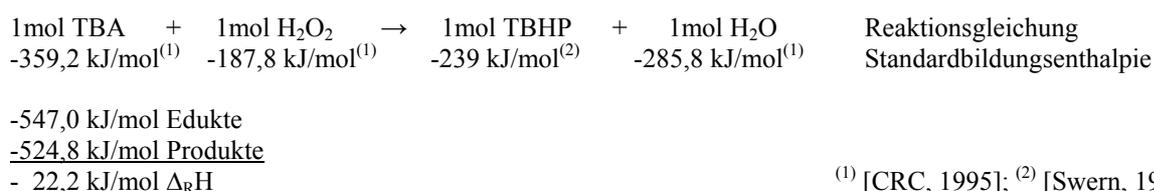
Um einen möglichen Zusammenhang der spezifischen Reaktionswärme mit dem H_2SO_4 -Anteil in der Mischung zu untersuchen, wurde eine relative H_2SO_4 -Konzentration der Vorlage angegeben. Dabei wird das in der Vorlage enthaltene Wasser zusammen mit dem H_2SO_4 -Anteil als eine wässrige Lösung betrachtet. Im Fall der Vorlage TBA/ H_2SO_4 ergibt sich daraus die für den Ansatz verwendete H_2SO_4 -Konzentration, da das TBA für den Ansatz kein Wasser enthielt. Bei den Reaktionen Caro60 und Caro70 + TBA sowie TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 (35% / 50%) läßt sich ein solcher Zusammenhang herstellen. Caro70 enthält wesentlich mehr H_2SO_4 als Caro60. Nimmt man zusätzlich zur Reaktionswärme der Synthese eine Mischungswärme zwischen TBA und H_2SO_4 oder zwischen dem während der Reaktion entstehenden Wasser und der H_2SO_4 an, so ist der Unterschied durchaus plausibel.

Ähnlich kann der Unterschied bei den Reaktionen TBA/ H_2SO_4 und H_2O_2 35 % bzw. 50 % begründet werden. Beim Mischen von H_2SO_4 70 % und H_2O_2 70 % (Herstellung von Caro70) tritt ein wesentlich geringerer thermischer Effekt auf als beim Mischen von H_2SO_4 70 % mit Wasser. Dosierte man nun H_2O_2 35 % (enthält 65 % Wasser) anstatt H_2O_2 50 % (enthält 50 % Wasser) in eine Vorlage mit gleicher H_2SO_4 -Konzentration, so ist das Auftreten unterschiedlicher Mischungswärmern durchaus möglich.

Der Versuch CaroRef35 paßt nicht in das aufgezeigte Schema. Auf Grund der verhältnismäßig hohen H_2SO_4 -Konzentration wäre in diesem Vergleich eine größere spezifische Reaktionswärme durch die zusätzlichen Mischungswärme zu erwarten. Es ist durchaus möglich, daß ein für die Auswertung verwendetet Wert (spezifische Wärmekapazität oder Wärmedurchgangskoeffizient) zu klein bestimmt wurde und damit eine entsprechend kleinere Wärmemenge für die Reaktion ermittelt wurde. Als Indiz hierfür könnte die um etwa 10 % größere spezifische Reaktionsleistung des Versuches TBA/ H_2SO_4 + H_2O_2 35 % gewertet werden. In dieser Reaktion wird die gleiche Eduktmenge wie bei dem Versuch CaroRef35 in veränderter Reihenfolge zugegeben. Da das analytische Ergebnis beider Versuche sehr ähnlich ist, könnte die Reaktionswärme des Versuches CaroRef35 zu gering bestimmt worden sein.

In Swern et al. [Swern, 1970] findet man zu TBHP einen Meßwert (Meßwert: über die Verbrennungsenthalpie bestimmt) zur Bildungsenthalpie von $52,1 \text{ kcal/mol}$ bzw. einen mit der Gruppenbeitragsmethode geschätzten Wert von $57,1 \text{ kcal/mol}$. Im folgenden wird eine Abschätzung zur Reaktionsenthalpie der TBHP-Synthese über die Bildungsenthalpien gezeigt. Dabei wird die Bildung des DTBP vernachlässigt.

TBHP-Synthese



⁽¹⁾ [CRC, 1995]; ⁽²⁾ [Swern, 1970]

Die Reaktionsenthalpie von $22,2 \text{ kJ/mol}$ entspricht somit dem Durchschnitt der ermittelten spezifischen Reaktionswärmern.

Vergleich der spezifischen Reaktionswärmen der Alkylierungsreaktionen

Der direkte Vergleich der ermittelten Daten für die Reaktionen von TBA/H₂SO₄, TAA/H₂SO₄ und 2-M-1-P/H₂SO₄ mit H₂O₂ 50 % zeigt als eindeutige Tendenz eine Zunahme der spezifischen Reaktionswärme mit steigender Kettenlänge des Alkylierungsmittels. Es sollte jedoch folgendes beachtet werden:

- a) Die Dosiergeschwindigkeiten des H₂O₂ 50 % unterscheiden in Abhängigkeit vom verwendeten Alkylierungsmittel sehr stark (5,28 g/min_(TBA); 2,5 g/min_(TAA); 0,5-4,0 g/min_(2-M-1-P))
- b) TBA und TAA sind tertiäre Alkohole, 2-M-1-P ist ein Alken.

a) Während der Dosierung ändern sich bei diesem Reaktionsweg (Vorlage des angesäuerten Alkylierungsmittels) das Verhältnis der gebildeten Alkylperoxide. Am Beginn der Dosierung wird H₂O₂ vermutlich sofort umgesetzt und liegt nicht im Überschuß vor. Das gebildete Alkylhydroperoxid kann mit dem vorgelegten Alkylierungsmittel weiter zum Dialkylperoxid reagieren. Positiv auf die Umsetzung zum Dialkylperoxid wirkt sich außerdem die am Beginn der Dosierung höchste H₂SO₄-Konzentration aus. Mit zunehmender Dosierdauer wird H₂O₂ akkumuliert. Das Verhältnis der gebildeten Peroxide hängt nun vermutlich hauptsächlich von der Bildungsgeschwindigkeit beider Peroxide ab (siehe auch analytische Daten zum Versuch TBA/H₂SO₄ + H₂O₂).

Die Dosiergeschwindigkeit des H₂O₂ besitzt somit einen Einfluß auf das Verhältnis der gebildeten Peroxide. Variiert man die Dosierdauer, so ändert man das Verhältnis von Dosierzeit zur Zeitkonstante der Reaktion. Das entspricht der Veränderung der Damköhlerzahl. Eine Vergrößerung der Damköhlerzahl würde zu einer geringeren Akkumulation des dosierten H₂O₂ führen. Die Bildung des Alkylhydroperoxids pro Zeiteinheit wäre damit durch die Dosierung stärker limitiert. Die Bildungsgeschwindigkeit des Dialkylperoxids ist dagegen nicht limitiert, da das zur Dialkylperoxidbildung notwendige Alkylhydroperoxid in der Reaktionsmasse neben dem Alkylierungsmittel vorliegt. Solange die limitierte Bildungsgeschwindigkeit des Alkylhydroperoxids klein gegen die Bildungsgeschwindigkeit des Dialkylperoxids ist, wird hauptsächlich Dialkylperoxid erzeugt.

Der Einfluß des Verhältnisses der beiden Alkylperoxide auf die spezifische Reaktionswärme ist durch die unterschiedlichen Bildungswärmen von Alkylhydroperoxid und Dialkylperoxid gegeben. Deutlich wurde dieses an den Versuchen TAA/H₂SO₄ + H₂O₂ 50 % mit den stoichiometrischen Einsatzverhältnissen $\lambda = 1$ und $\lambda = 0,5$. Bezieht man die Reaktionswärme zum Versuch mit $\lambda = 1$ auf die umgesetzte Stoffmenge H₂O₂ so ermittelt man:

$$q_{R(\lambda=1,0)} = 71 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

$$q_{R(\lambda=0,5)} = 97 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

Im Ergebnis des Versuches mit $\lambda = 0,5$ wurde deutlich mehr Dialkylperoxid im Reaktionsprodukt identifiziert.

Das Verhältnis von Alkylhydroperoxid zu Dialkylperoxid in der TBHP- und der TAHP-Synthese ist relativ ähnlich (siehe analytische Auswertung der Reaktionen). Die für den Vergleich der spezifischen Reaktionswärme als Funktion der Kettenlänge der tertiären Alkohole angegebenen Werte können daher als Richtwerte dienen. Die Tendenz ist auch bei Berücksichtigung eines Fehlers durch die andere Dosiergeschwindigkeit eindeutig: mit dem ansteigen der Kettenlänge steigt die spezifische Reaktionswärme.

b) Die spezifische Reaktionswärme der Umsetzung des 2-M-1-P mit H₂O₂ darf nicht mit der spezifischen Reaktionswärme der Umsetzung der Alkohole verglichen werden bzw. mit der Umsetzung von tertiärem Hexanol (2-Methyl-2-pentanol) gleichgesetzt werden. Die Reaktionen der Alkohole sind Substitutionsreaktionen, der Aufbruch der Doppelbindung des Alkens ist eine Additionsreaktion. Die aus der Umsetzung des 2-M-1-P ermittelte spezifische Reakti-

onswärme liegt zwar im Trend (steigende Kettenlänge führt zu steigender spezifischer Reaktionswärme), ob die Umsetzung von tertiärem Hexanol eine ähnliche spezifische Reaktionswärme ergibt bleibt unklar. Es läßt sich auch keine Abschätzung mittels Bildungsenthalpien angeben, da in der Literatur keine Angaben zu TAHP und THHP gefunden wurden.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die spezifische Reaktionswärme der TBHP-Synthese unter den verwendeten Prozeßparametern nur geringfügig vom gewählten Reaktionsweg abhängig ist. Auch die H_2SO_4 -Konzentration in der Reaktionsmischung hat nur moderaten Einfluß.

Im Vergleich der durchgeführten Umsetzung von TBA und TAA konnte eine Tendenz zu höheren spezifischen Reaktionswärmen mit steigender Kettenlänge beobachtet werden. Dieser Zusammenhang konnte jedoch mangels verfügbarer Literaturdaten zur Bildungsenthalpie nicht für die Umsetzung von tertiärem Hexanol verifiziert werden.

6 Zusammenfassung

6.1 Allgemeines

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine systematische, sicherheitstechnische Bewertung der Alkylierung von Wasserstoffperoxid mit verschiedenen Alkylierungsmitteln zu Alkylperoxiden durchgeführt. Als Alkylierungsmittel wurden 2-Methyl-2-propanol (TBA; C_4H_9-OH), 2-Methyl-2-butanol (TAA; $C_5H_{11}-OH$) und 2-Methyl-1-penten eingesetzt (2-M-1-P; C_6H_{12}). Die für die sicherheitstechnische Bewertung der Umsetzungen notwendigen Daten wurden mit den folgenden Methoden bzw. Untersuchungen ermittelt:

- MCPVT, BAM Stahlrohrtest 50/60 kavitierte Version (Stabilität der Synthesemischungen)
- Gasmengennmesser (Gasproduktion während der Alkylierungsreaktion)
- Reaktionskalorimetrie (Wärmestrom, Gesamtwärme, thermischer Umsatz)

Die sicherheitstechnische Bewertung einer chemischen Umsetzung umfaßt die Überprüfung des Prozesses mit den vorgesehenen Prozeßparametern (Normalbetrieb) sowie die Auswirkungen möglicher Störungen (gestörter Betrieb).

Für die Bewertung von Normalbetrieb und gestörtem Betrieb wurden die Bewertungsschemen von Steinbach [Steinbach, 1995] herangezogen. Die Bewertung des Normalbetriebs untergliedert sich in Untersuchungen der Stabilität von Edukten und Synthesemischungen und den Vergleich von technischen Gegebenheiten (Gasabführung, Wärmeabführung) mit den Synthesebedingungen (Gasproduktion, Wärmeabführung).

6.2 Ergebnisse

Die Bewertung der thermischen Stabilität wurde mit dem MCPVT durchgeführt. Untersucht wurden Synthesemischungen zu den beiden möglichen Reaktionswegen der schwefelsäurekatalysierten Alkylierungsreaktion (Syntheseweg 1: H_2O_2/H_2SO_4 als Vorlage; Syntheseweg 2: Alkylierungsmittel/ H_2SO_4 als Vorlage).

Innerhalb einer Testreihe vom Syntheseweg 1 ist die Onset-Temperatur abhängig vom TBA-Anteil. Sie besitzt ein Minimum im Bereich von 5 bis 10 % TBA. Im Vergleich von Testreihen mit ähnlicher Vorlage (Caro60/70 + TBA) ist die Onset-Temperatur vom H_2SO_4 -Anteil in der Mischung abhängig. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch bei Versuchen mit TAA als Alkylierungsmittel beobachtet.

Bei den Testreihen zum Syntheseweg 2 verringerte sich die Onset-Temperatur mit zunehmendem H_2O_2 -Anteil. Die Onset-Temperatur innerhalb einer Testreihe besitzt ihr Minimum am Ende der Dosierung.

Die Synthesemischungen eines Reaktionsweges mit der niedrigsten Onset-Temperatur wurden isotherm untersucht. Aus den ermittelten Druck-Zeit-Verläufen wurde die T_{iso24} bestimmt. Diese Grenztemperatur wurde im Rahmen der Bewertung des sicheren Normalbetriebs für den Vergleich von gewünschter Prozeßtemperatur und thermischer Stabilität der Synthesemischungen herangezogen. Eine der untersuchten Synthesen (Caro60 + TBA) mit dem Alkylierungsmittel TBA erfüllte die Forderung $T_{iso24} > T_{Prozeß}$ nicht.

Allgemein konnte festgestellt werden, daß sich die T_{iso24} mit zunehmender Kettenlänge des verwendeten tertiären Alkohols (Alkylierungsmittel) verringert.

Zur Bestimmung des Detonationsbereiches von Mischungen aus H_2O_2 mit TBA und TAA wurde der BAM 50/60 Stahlrohrtest (kavitiert) bei 20 °C durchgeführt.

Der Detonationsbereich von Mischungen aus H_2O_2 und H_2O mit TBA ist größer als mit TAA. Mit zunehmender Kettenlänge der verwendeten Alkohole wird der Detonationsbereich kleiner.

Darüber hinaus wurde mit dem Enthalpie- sowie mit dem Kohlenstoffmodell die obere Detonationsgrenze inter- bzw. extrapoliert.

Eine Gasproduktion, resultierend aus einer Zersetzungsreaktion der gebildeten Peroxide, wurde während der Umsetzung von TBA mit H_2O_2 bei verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht detektiert. Auch bei der Umsetzung von TAA und 2-M-1-Penten mit H_2O_2 wurde keine Gasbildung beobachtet. Für die Auslegung einer Absaugung im Bereich des Reaktors (ein druckfester Reaktor stellt einen unzulässigen Einschluß der Reaktionsmasse dar) sind demnach die Innertisierung des Reaktors, der Dampfdruck der Alkylierungsmittel und Alkylperoxide sowie die Volumenverdrängung in Folge der Dosierung zu berücksichtigen.

Mit dem Alkylierungsmittel TBA wurden verschiedene Reaktionswege kalorimetrisch vermessen. Bei diesen Untersuchungen wurden auch die Prozeßbedingungen variiert. Aus den ermittelten Reaktionswärmern wurde in Abhängigkeit von der Prozeßtemperatur die MTSR bestimmt. Es zeigte sich, daß die MTSR beim Syntheseweg 1 mit dem Anteil an dosiertem TBA zunimmt. Ab einer, von den gewählten Reaktionsparametern abhängigen Dosierzeit überschreitet die MTSR die Grenztemperatur $T_{\text{iso } 24}$. Die größte Überschreitung der $T_{\text{iso } 24}$ ist demzufolge am Ende der Dosierung möglich. Bei der Versuchsreihe Caro70 + TBA lag die erreichbare Temperatur auf dem Niveau der $T_{\text{iso } 10}$.

Die Alkylierung von H_2O_2 mit TBA nach dem Syntheseweg 2 wurde ausschließlich zum stöchiometrischen Einsatzverhältnis der TBHP-Synthese durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ist die MTSR deutlich kleiner als $T_{\text{iso } 24}$ ($\Delta T = 9 \text{ K}$).

Die spezifische Reaktionswärmern zur Umsetzung von TBA wurden bei verschiedenen Reaktionsbedingungen ermittelt. Die Variation der H_2SO_4 -Konzentration zeigte nur einen geringen Einfluß auf die spezifische Reaktionswärmern. Der Durchschnitt aller gemessenen spezifischen Reaktionswärmern entsprach dem mit der Gruppenbeitragsmethode theoretisch bestimmten Wert von 22,4 kJ/mol.

Für den Syntheseweg 1 konnte anhand kinetischer Daten zur Reaktion eine sicherheitstechnische Bewertung des Reaktorverhaltens, sowie Untersuchungen zur Maßstabsveränderung durchgeführt werden. Beide untersuchten Prozeßvarianten zeigten bei richtiger Wahl der Reaktionstemperatur ein sicheres Betriebsverhalten. Die Prozeßvariante mit einer hohen Reaktionstemperatur und einer geringen H_2SO_4 -Konzentration erfüllte jedoch nicht die Anforderung $T_{\text{iso } 24} > \text{MTSR}$ (sicherer Normalbetrieb).

Die Maßstabsveränderung (Reaktorvolumen) wurde für das Verhältnis des Reaktordurchmessers zur Reaktorhöhe von 1 : 1,5 untersucht. Die untere Grenze des Reaktorvolumens ergab sich dabei aus dem Kriterium des sicheren Reaktorverhaltens. Die obere Grenze wurde mittels der maximal zulässigen Handhabungstemperatur errechnet.

Mit dem Alkylierungsmittel TAA wurden zwei Versuche nach dem Syntheseweg 2 durchgeführt. Als stöchiometrisches Einsatzverhältnis bezüglich der TAHP-Synthese wurden $\lambda = 0,5$ und $\lambda = 1$ gewählt. Die zum stöchiometrischen Einsatzverhältnis $\lambda = 1$ ermittelte MTSR ist geringfügig größer als die $T_{\text{iso } 24}$ ($\Delta T = 4 \text{ K}$). Bei einem Einsatzverhältnis von $\lambda = 0,5$ ist die MTSR jedoch deutlich größer als die $T_{\text{iso } 24}$ ($\Delta T = 16 \text{ K}$). Der für den Syntheseweg 1 gefundene Zusammenhang ($\text{MTSR}_{\text{max}} (\Theta = 1)$) gilt hier nicht. Die ermittelte MTSR ist eine Funktion von λ ($\text{MTSR}_{\text{max}} (0 < \lambda < 1)$). Die Ursache ist der Überschuß an Alkylierungsmittel in der Reaktionsmasse, der trotz Abbruch der Dosierung mit dem schon vorhandenen Alkylperoxid zum Dialkylperoxid reagiert.

Ganz allgemein muß beim Syntheseweg 2 eine Abhängigkeit der MTSR von λ angenommen werden und mit der maximalen MTSR im Bereich von $0 < \lambda < 1$ gerechnet werden.

Mit dem Alkylierungsmittel 2-M-1-Penten wurde ein Versuch nach dem Reaktionsweg 2 im Kalorimeter durchgeführt. Auf Grund der sehr hohen Reaktionsleistungen am Beginn der Dosierung (festgestellt im Becherglasversuch) wurde mit verschiedenen Dosiergeschwindigkeiten während des Versuchs gearbeitet. Außerdem mußte die H_2SO_4 -Konzentration im Vergleich zur H_2SO_4 -Konzentration bei der Alkylierung mit TBA bzw. TAA deutlich reduziert werden.

Unter den angewandten Versuchsbedingungen wurde eine erhebliche chemische und thermische Akkumulation ermittelt. So erreicht die MTSR für $\Theta = 1$ die in den Screening-Versuchen ermittelte Onset-Temperatur (64 °C). Bei Rührerausfall liegt die MTSR weit darüber (88,5 °C). Mit den vorgestellten Versuchsbedingungen sollte die Synthese nicht, bzw. nur in isothermen Laborreaktoren bis ca. 1,5 l Reaktorvolumen (sicheres Quenchen der Reaktionsmasse) durchgeführt werden.

Bei allen vorgestellten Umsetzungen kann die MTSR im Pannenfall (gestörter Betrieb) die $T_{\text{iso } 24}$ überschreiten. In diesen Fällen wird die Optimierung der Prozeßparameter empfohlen bzw. ist ein besonderes Schutzkonzept ("sind zusätzliche Maßnahmen und ihr Umfang festzulegen" [TRAS 410]) zu entwickeln.

Aus der adiabaten Induktionszeit zur gewählten Prozeßtemperatur lassen sich Handlungen und Sicherheitskonzepte zur Schadensbegrenzung bei Störungen ableiten. Die geschätzten adiabaten Induktionszeiten zur Temperatur von 25 °C liegen für die Umsetzungen von TBA und TAA mit H_2O_2 in der Größenordnung von einer Stunde. Innerhalb dieser Zeit muß eine Störung erkannt und eine wirksame Schutzmaßnahme durchgeführt worden sein. Aus dieser sehr kurzen Zeitspanne ergibt sich die Forderung nach hoher Verfügbarkeit der Signal- bzw. Sicherheitseinrichtungen und einem schnellen, wirkungsvollen Abbruch der Synthesereaktion. Ein wirkungsvoller Abbruch der vorgestellten Alkylierungsreaktionen ist das Quenchen mit Wasser. Ein Schutzkonzept bzw. eine Grenztemperatur, ab der die Reaktionsmasse im Pannenfall gequencht werden soll, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt. Die Umsetzungen von TBA und TAA, bei denen die MTSR etwa den Bereich der $T_{\text{iso } 10}$ erreicht, sind vermutlich mit dem Schutzkonzept Quenchen sicher zu beherrschen.

Im Vergleich der Alkylierung von H_2O_2 mit verschiedenen tertiären Alkoholen wurde für die Umsetzung von TBA eine wesentlich kleinere spezifische Reaktionswärme als für die Umsetzung von TAA gefunden. Offensichtlich steigt die spezifische Reaktionswärme mit zunehmender Kettenlänge des verwendeten tertiären Alkohols an. Diesen Trend unterstützt auch die für die Umsetzung von 2-M-1-Penten ermittelte spezifische Reaktionswärme. Sie ist im Vergleich der Alkylierung mit verschiedenen Alkylierungsmitteln am größten.

Der thermische Umsatz $X_{\text{thermisch}} = 1$ ist bei der Umsetzung von TBA mit H_2O_2 wesentlich früher erreicht als bei der Umsetzung von TAA mit H_2O_2 . Mit den analytischen Daten konnte für beide Reaktionen ein ähnlicher Endumsatz (an H_2O_2) und ein ähnliches Reaktionsprodukt festgestellt werden. Mit zunehmender Kettenlänge verringert sich offensichtlich die Reaktionsgeschwindigkeit. Gleichzeitig verringert sich mit zunehmender Kettenlänge die $T_{\text{iso } 24}$ und reduziert die mögliche Prozeßtemperatur. Die Empfindlichkeit gegen die säurekatalysierte Zersetzung wächst ebenfalls mit der Kettenlänge.

Unter sicherheitstechnischen Aspekten wird die Alkylierung von H_2O_2 mit zunehmender Kettenlänge des Alkylierungsmittels schwieriger.

7 Anhang

7.1 Vergleich von isothermer Induktionszeit (Grewer) und Onset-Zeit (diese Arbeit) sowie der Extrapolation auf 24 Stunden

Grewer stellt eine Methode zur Bestimmung und Extrapolation der isothermen Induktionszeit vor [Grewer, 1988]. Aus isothermen DTA-Messungen wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzsubstanz bestimmt. Die Zeitspanne bis zum Auftreten der maximalen Temperaturdifferenz wird als isotherme Induktionszeit ($t_{\text{Induktion}}$) bezeichnet.

Mit dem MCPVT kann unter isothermen Meßbedingungen ein Drucksignal detektiert werden. Der Beginn einer gasproduzierenden Zersetzung (Druckaufbau) ist somit meßbar. Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Alkylierungsmittel}$ wurde während der isothermen Messungen mit dem MCPVT eine Änderung der Steigung im zeitlichen Verlauf des Drucksignals beobachtet (siehe auch die Kapitel 4.2.1, 4.3.1 und 4.4.1). Die Zeit bis zu dieser Änderung ist von der Untersuchungstemperatur abhängig und wurde in den vorgestellten Untersuchungen als Onset-Zeit (t_{Onset}) bezeichnet.

Die von Grewer vorgestellten Substanzen zeigen z.T. eine Änderung der Steigung im zeitlichen Verlauf der Temperaturdifferenz [Grewer, 1988]. Parallel zur Temperaturdifferenz ändert sich bei einer gasproduzierenden Zersetzungsreaktion auch der Druckverlauf. Bei einer Änderung der Steigung der Temperaturdifferenz ist somit auch von einer Änderung der Steigung des Druckverlaufes auszugehen. Die Daten von Grewer wurden daher als Basis für einen Vergleich der Bestimmung einer Grenztemperatur aus DTA- bzw. MCPVT-Daten herangezogen, wobei die Änderung der Steigung der Temperaturdifferenz (DTA) als Änderung des Drucksignals (MCPVT) gewertet wird.

Am Beispiel der 4-Nitrobenzoesäure werden die beiden Auswertungen (a: isotherme Induktionszeit; b: Onset-Zeit) gezeigt und die Ergebnisse der Extrapolation vorgestellt.

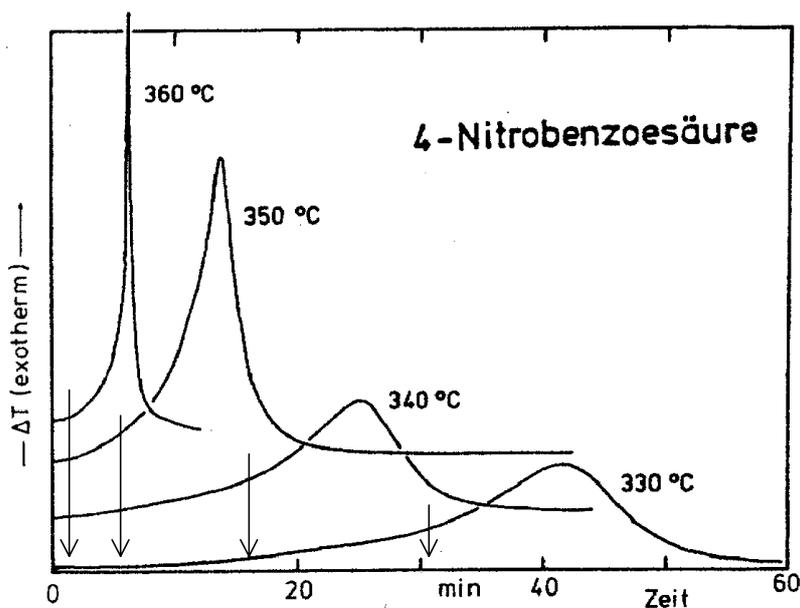


Abb. 7.1.1: DTA-Daten zu isothermen Untersuchungen der 4-Nitrobenzoesäure [Grewer, 1988]. Die Pfeile markieren eine Änderung in der Steigung und geben die jeweiligen Onset-Zeiten an.

Je geringer die isotherme Versuchstemperatur ist, um so eindeutiger ist die Änderung der Steigung des zeitlichen Verlaufes der Temperaturdifferenz zu erkennen.

In der Tabelle 7.1.1 sind die isothermen Induktionszeiten (Grewer) und die ermittelten Onset-Zeiten (Pfeile in der Abbildung 7.1.1) angegeben.

T_{iso}	330	340	350	360
$t_{\text{Induktion (Grewer)}}$ in min	42	27	14	6
$t_{\text{Onset (diese Arbeit)}}$ in min	31	18	6	2

Tab. 7.1.1: Auswertung der Daten [Grewer, 1988] a) Grewer: Zeit bis zur maximalen Temperaturdifferenz b) diese Arbeit: Zeit bis zur Änderung des Anstieges

Trägt man die ermittelten isothermen Induktionszeiten bzw. die Onset-Zeiten über der isothermen Versuchstemperatur halblogarithmisch auf, so kann die Abhängigkeit der isothermen Induktionszeit bzw. Onset-Zeit von der isothermen Versuchstemperatur extrapoliert werden. Es zeigt sich, daß beide Methoden bei einer Extrapolation der isothermen Induktionszeit bzw. Onset-Zeit auf 24 Stunden vergleichbare isotherme Versuchstemperaturen liefern.

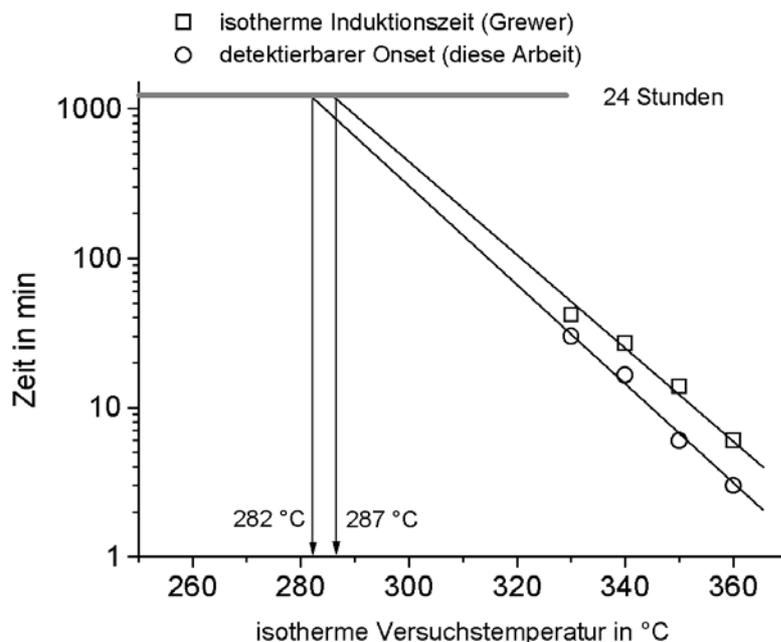


Abb. 7.1.2: Extrapolation der ermittelten isothermen Induktionszeit bzw. Onset-Zeit auf 24 Stunden.

Auch beim Vergleich der Auswertungen an den Beispielen 4-Chlor-1,2-diaminobenzol, 4-Chlor-1,3-diaminobenzol und 4-Nitrophenol (Daten in [Grewer, 1988]) wurden mit beiden Methoden vergleichbare Temperaturen ermittelt. Auch diese Substanzen zeigen im Thermogramm eine gut auswertbare Änderung der Steigung der Differenztemperatur im Verlauf der Messung.

Die vorgestellten Ergebnisse rechtfertigen somit die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Bestimmung der Grenztemperatur $T_{\text{iso } 24}$ aus isothermen MCPVT-Messungen.

7.2 Umrechnung der isoperibolen Induktionszeit in die adiabatische Induktionszeit (nach Göllnitz [Göllnitz, 2000])

Eine Voraussetzung für die Umrechnung der isoperibolen Induktionszeit in eine adiabatische Induktionszeit sind die Kenntnis des Φ -Faktors und die Kenntnis der Abkühlkonstante. Der Φ -Faktor berücksichtigt die durch den Probenbehälter aufgenommene Wärmemenge.

$$\Phi = \frac{c_{p\text{Probe}} \cdot m_{\text{Probe}} + c_{p\text{Behälter}} \cdot m_{\text{Behälter}}}{c_{p\text{Probe}} \cdot m_{\text{Probe}}}, \text{ mit} \quad \text{Gl. 7.2.1}$$

$c_{p\text{ Probe}}$	=	2,8	kJ/kgK
$c_{p\text{ Behälter}}$	=	0,47	kJ/kgK
m_{Probe}	=	0,001	kg
$m_{\text{Behälter, Unterteil}}$	=	0,260	kg

Für die Autoklaven des MCPVT errechnet man einen Φ -Faktor ca. 45.

Die Abkühlkonstante kann u.a. aus einem Abkühlversuch bestimmt werden. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$dT/dt = k \cdot (T - T_0) \quad \text{Gl. 7.2.2}$$

$$k = (U \cdot A) / (V \cdot \rho \cdot \Phi \cdot c_p) \quad \text{Gl. 7.2.3}$$

Die Integration von Gleichung 7.2.2 in den Grenzen T_0 bis T und t_0 bis t mit $t_0 = 0$ und $T_0 = T_{\text{Mantel}}$ führt zu:

$$k = \ln(T - T_0) / t \quad \text{Gl. 7.2.4}$$

Bei der graphischen Darstellung der Daten aus dem Abkühlversuch in der Form $\ln(T - T_0)$ über t entspricht k dem Anstieg. In der Abbildung 7.2.1 sind die Abkühlkurven für den MCPVT gezeigt.

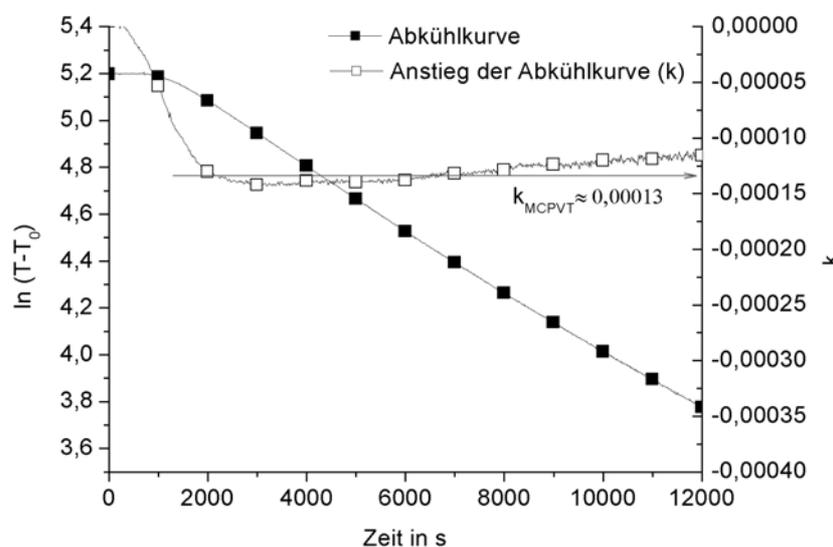


Abb. 7.2.1: Ermittlung der Abkühlkonstante k vom MCPVT aus einem Abkühlversuch.

Aus einer Wärmebilanz für eine Zersetzungsreaktion in einem gekühlten Reaktionsgefäß ergibt sich der folgende Zusammenhang für den zeitlichen Verlauf der Temperatur:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_R \cdot f}{\rho \cdot c_p \cdot \Phi} \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) - \frac{k \cdot A}{\rho \cdot c_p \cdot V \cdot \Phi} (T - T_0) \quad \text{Gl. 7.2.5}$$

(f: Frequenzfaktor; Reaktion 1. Ordnung)

Nach Einführung der dimensionslosen Temperatur

$$\Theta = \frac{E}{RT_0^2} \cdot (T - T_0) \quad \text{Gl. 7.2.6}$$

erhält man

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{E \cdot Q_R \cdot f}{\rho \cdot \Phi \cdot c_p \cdot R \cdot T_0^2} \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_0}\right) \cdot \exp\Theta - k \cdot \Theta \quad \text{Gl. 7.2.7}$$

Für den adiabatischen Grenzfall (Vernachlässigung der Kühlung) ergibt sich nach der Integration in den Grenzen von Null bis Unendlich die adiabatische Induktionszeit.

$$t_{\text{ad}} = \frac{\rho \cdot \Phi \cdot c_p \cdot R \cdot T_0^2}{E \cdot Q_R \cdot f} \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_0}\right) \quad \text{Gl. 7.2.8}$$

Unter Verwendung der Gleichungen 7.2.3 und 7.2.8 kann die folgende dimensionslose Differentialgleichung abgeleitet werden:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{1}{t_{\text{ad}} \cdot k} \cdot \exp\Theta - \Theta, \quad \text{mit} \quad \text{Gl. 7.2.9}$$

$$\tau = t_i \cdot k \quad \text{Gl. 7.2.10}$$

(t_i = isoperibole Induktionszeit)

Zwischen der Semenov-Zahl, der adiabatischen Induktionszeit und der Abkühlkonstante gilt folgender Zusammenhang:

$$Se = \frac{1}{t_{\text{ad}} \cdot k} \quad \text{Gl. 7.2.11}$$

Nach Einsetzen in Gleichung 7.2.9, Integration und Umstellung erhält man einen Zusammenhang zwischen τ (aus dem isoperibolen Experiment bestimmbare Größe; siehe Gl. 7.2.9) und der Semenov-Zahl (Verknüpfung mit der adiabaten Induktionszeit).

$$\tau = \int_0^{\infty} \frac{d\Theta}{Se \cdot \exp\Theta - \Theta} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(i-1)!}{i^i \cdot Se^i} \quad \text{Gl. 7.2.12}$$

Für die Umrechnung der mit dem MCPVT ermittelten isoperibolen (quasi-isothermen) Induktionszeit sind folgende Arbeitsschritte durchzuführen:

1. Berechnung der dimensionslosen Induktionszeit (Gl. 7.2.10)

$$\tau = t_i \cdot 0,00013$$

2. Zuordnung der Semenov-Zahl

z.B. $t_i = 3600 \text{ s} \rightarrow \tau = 0,468$

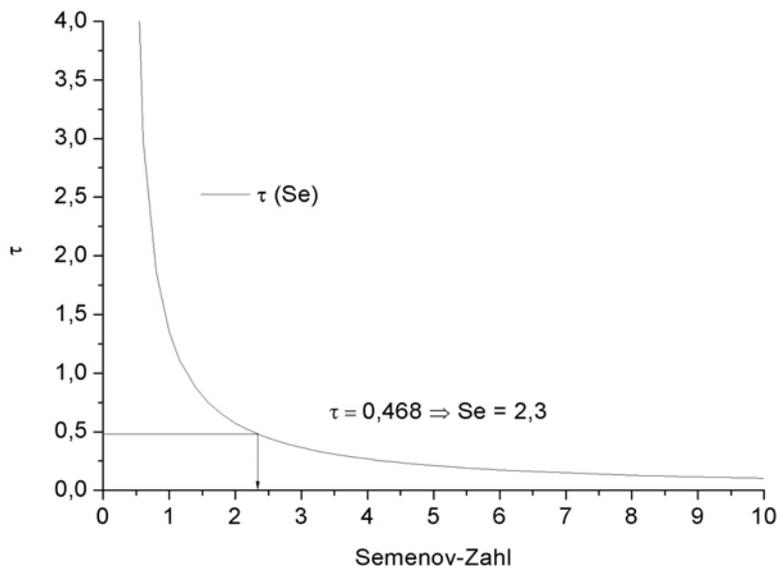


Abb. 7.2.2: Zusammenhang der dimensionslosen Zeit und der Semenovzahl nach Gleichung 7.2.12

3. Berechnung der adiabaten Induktionszeit nach Göllnitz

$$t_{\text{ad}} = \frac{1}{\text{Se} \cdot k \cdot \Phi}; \quad t_{\text{ad}} = \frac{1}{2,3 \cdot 0,00013 \cdot 45}; \quad t_{\text{ad}} = 74 \text{ s}$$

Folgendes Beispiel soll den Einfluss des Temperaturregimes und des Φ -Faktors verdeutlichen:

Untersuchte Mischung: Caro60 :

- TBA = 95 : 5

Ermittelte Zeit für den Start einer gasproduzierenden Zersetzungsreaktion (isothermer Ofenmodus):

- 42 min (75 °C)
- 61 min (70 °C)
- 90 min (65 °C)
- 145 min (60 °C)

Abschätzung der adiabaten Induktionszeit (nach Göllnitz)

- | | | |
|---------------------------|-------------|--|
| - τ (75 °C) = 0,3276 | → Se = 3,25 | t_{ad} (75 °C) = 52 s (0,0145 h) |
| - τ (70 °C) = 0,4758 | → Se = 2,30 | t_{ad} (70 °C) = 74 s (0,0206 h) |
| - τ (65 °C) = 0,7020 | → Se = 1,65 | t_{ad} (65 °C) = 104 s (0,0289 h) |
| - τ (60 °C) = 1,1310 | → Se = 1,15 | t_{ad} (60 °C) = 148 s (0,0411 h) |

Die Extrapolation auf die Temperatur, bei der die Mischung 24 Stunden keine meßbare Zersetzungsreaktion zeigt, erfolgt mittels Auftragung $\log t$ über $1/T$. In der Abbildung 7.2.3 sind die Ergebnisse der Extrapolationen dargestellt.

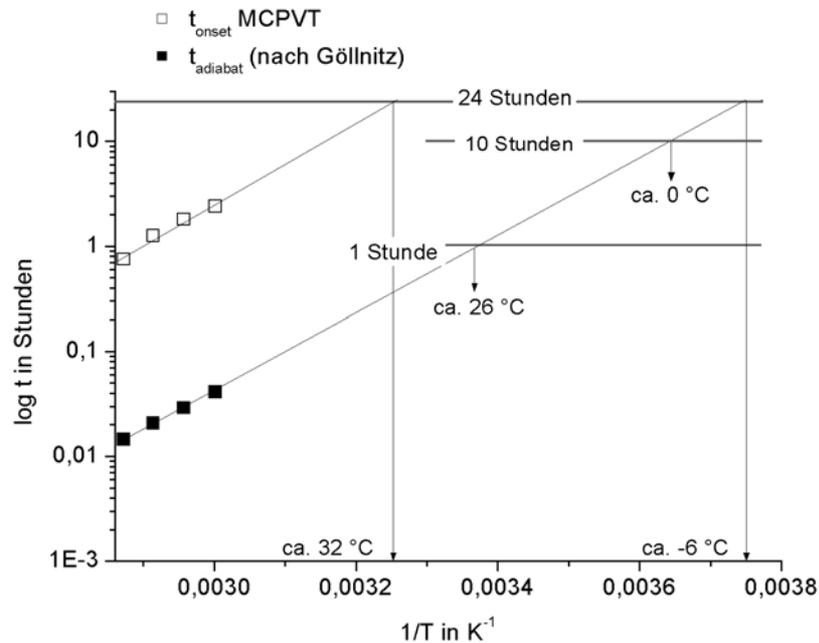


Abb. 7.2.3: Umrechnung der mit dem MCPVT ermittelten Onset-Zeit auf die adiabate Induktionszeit für die Mischung Caro60 und TBA im Verhältnis 95 : 5.

In der Arbeit von Göllnitz wird darauf hingewiesen, daß bei Verwendung von dickwandigen Stahlgefäßen ein Fehler auftritt. Dieser resultiert aus Wärmetransportprozessen. Für eine erste Abschätzung der Stabilität der Reaktionsmischung unter adiabaten Verhältnissen liefert dargestellte Vorgehensweise gute Ergebnisse, die sich zudem mit den in den Praxis gemachten Erfahrungen für Mischungen aus H_2O_2/H_2SO_4 mit R-OH decken.

7.3 Thermischer Screening-Test mit dem Alkylierungsmittel 2-Methyl-2-pentanol (tert.-Hexanol, THA)

Die thermische Stabilität der Eduktmischung $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{THA}$ wurde mit dem MCPVT ($\text{HR} = 2,5 \text{ K/min}$, $m_{\text{Probe}} = 2 \text{ g}$) untersucht. Eingesetzt wurde eine Mischung aus 25 % H_2O_2 (50 %), 37,5 % H_2SO_4 (70 %) und 37,5 % THA. Das entspricht einem Verhältnis von $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{THA} = 1 : 1$ und einem stöchiometrischen Einsatz von H_2O_2 und THA bezüglich der THHP-Synthese. Die ermittelten Druck- und Temperaturverläufe sowie die daraus errechnete Dampfdruckauftragung sind in der Abbildung 7.2.1 dargestellt.

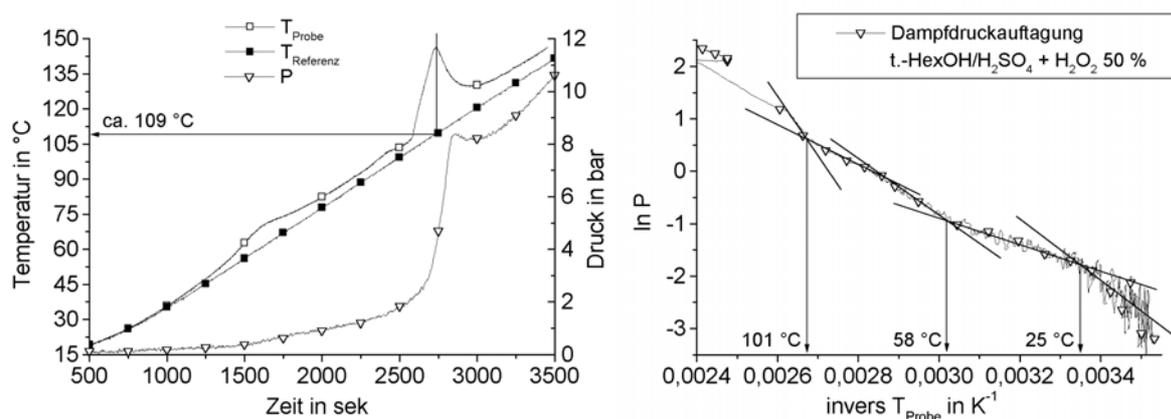


Abbildung 7.2.1: Thermogramm und Dampfdruckauftragung der Mischung THA/ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 50 %.

Die Steigung der Dampfdruckkurve ändert sich mehrfach (25 °C, 58 °C, 101 °C). Eine gasproduzierende Zersetzungsreaktion kann jedoch nur ab 101 °C eindeutig nachgewiesen werden. Ab etwa 50 °C ist ein starker exothermer Effekt zu beobachten. Gleichzeitig ändert sich der Anstieg in der Dampfdruckkurven (58 °C). Der exotherme Effekt könnte außer von einer Zersetzungsreaktion auch von der Bildungsreaktion der Peroxide herrühren. Diese hätte ebenfalls einen Einfluß auf den Druck im Autoklaven (Dampfdruck der Peroxide). Eine analytische Überprüfung erfolgte nicht. Als Erklärung für die Änderung des Anstieges bei 58 °C wird die Bildungsreaktion der Peroxide favorisiert.

Die Änderung der Steigung bei 25 °C ist auf das thermische Einschwingen des Systems zurückzuführen.

Bewertet man den im Thermogramm dargestellten Temperaturverlauf (extrapolierte Temperatur = 109 °C) mit der 100-K-Regel, so ermittelt man eine Grenztemperatur von ca. 42 °C. Es muß jedoch von einer autokatalytischen Zersetzung der Eduktmischung ausgegangen werden. Daher darf die ermittelte Grenztemperatur nicht für eine sicherheitstechnische Bewertung herangezogen werden. Sie dient ausschließlich dem Vergleich zu den Grenztemperaturen anderer Synthesemischungen, die ebenfalls mit der 100-K-Regel ermittelt wurden (siehe Kapitel 5.3.1; Abb. 5.3.1.1).

7.4 Kinetische Auswertung mit der Software Qtherk und Qkin sowie Rücksimulation der Daten mit Qsim [Leonhardt,1995]

Neben der in Kapitel 4.2.9 vorgestellten kinetischen Auswertung (integrale Methode, Vorgabe einer Reaktionsordnung) wurden die Umsatzdaten auch mit der Software Qtherk und Qkin ausgewertet (differentielle Methode, ohne Vorgabe einer Reaktionskinetik). Diese Methode basiert auf der Auswertung von batch Versuchen. Diese können unter isothermen, isoperibolen oder adiabaten Versuchsbedingungen durchgeführt worden sein.

Zur kinetischen Auswertung wurden Daten isothermer semi-batch Versuche herangezogen, wobei ausschließlich der Umsatzverlauf während der Dosierung betrachtet wird. Für eine Auswertung mit Qtherk wurden die Umsatzverläufe der semi-batch Versuche in Umsatzverläufe von batch Versuchen transformiert (Stauchung der Zeitachse). Leonhardt et al. [Leonhardt, 1998] stellten diese Transformation für die Auswertung von adiabaten semi-batch Versuchen vor.

Das Integral für die Zeitachsentransformation leitet sich aus der Stoffbilanz des batch bzw. semi-batch Reaktors unter Annahme einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung her. Es gilt jedoch auch für Reaktionsordnungen im Bereich zwischen 1,6 und 2,4. Für die dosierte Komponente erhält man:

$$dt_{BR} / dt_{SBR} = (V_{BR} * n_{A,SBR}) / (V_{SBR} * n_{A,BR}) \quad \text{Gl. 7.4.1}$$

und

$$n_{A,SBR} = (v_A / v_B) * n_{B,0} * (\lambda \Theta - X) \quad \text{Gl. 7.4.2}$$

$$n_{A,BR} = (v_A / v_B) * n_{B,0} * (\lambda - X) \quad \text{Gl. 7.4.3}$$

Mit der Beziehung der beiden Reaktionsvolumina,

$$V_{BR} / V_{SBR} = (1 + \varepsilon) / (1 + \varepsilon * \Theta) \quad \text{Gl. 7.4.4}$$

$$\varepsilon = (V_{SBR \text{ Ende}} - V_{SBR \text{ Start}}) / V_{SBR \text{ Start}} \quad \text{Gl. 7.4.5}$$

$$\Theta = t / t_{D0s} \quad \text{Gl. 7.4.6}$$

läßt sich das Zeittransformationsintegral zur Bestimmung der äquivalenten batch Reaktionszeit (t_{BR}) nun wie folgt berechnen:

$$t_{BR} = \int_0^{t_{SBR}} \frac{(1 + \varepsilon)}{(1 + \varepsilon * \Theta)} \cdot \frac{(\lambda * \Theta - X)}{(\lambda - X)} dt_{SBR} \quad \text{Gl. 7.4.7}$$

Da in der Herleitung keine Einschränkungen bezüglich des Temperaturregimes gemacht werden, muß dieses Zeittransformationsintegral auch allgemein gelten, bzw. auf die Auswertung isothermer Daten anwendbar sein.

Für die im folgenden gezeigte Auswertung wurde der thermische Umsatz herangezogen. Dabei gelten folgende Beziehungen:

$$X_A = 1 - \frac{n_A}{n_{A,0}} \quad \text{Gl. 7.4.8}$$

$$X_B = 1 - \frac{n_B}{n_{B,0}}, \quad \text{mit} \quad \text{Gl. 7.4.9}$$

$$X_B = \lambda \cdot X_A \quad \text{Gl. 7.4.10}$$

Wenn Komponente A die Unterschlußkomponente darstellt, dann resultiert der thermische Umsatz (X_{therm}) aus dem Umsatz von Komponente A.

$$X_{\text{therm}} \cong X_A \quad \text{Gl. 7.4.11}$$

$$X_{\text{therm}} = \frac{\int_0^t Q_R(t) dt}{Q_{R,\text{gesamt}}} \quad \text{Gl. 7.4.12}$$

$$X_{\text{therm}} = \frac{1}{\lambda} \cdot X_B = X_A \quad \text{Gl. 7.4.13}$$

In die Gleichung 7.4.7 (Zeitachsentransformation) wird der Umsatz der Überschlußkomponente eingesetzt.

Die so transformierten Umsatzverläufe können nun mit der Software Qtherk [Leonhardt, 1995] ausgewertet werden. Die Auswertung der Meßwerte erfolgt mit mehreren Dateien (mindestens 2) der Form: batch-Reaktionszeit/Temperatur/Umsatz der vorgelegten Komponente. Diese werden eingelesen, und durch eine Zeittransformation in eine äquivalente isotherme Reaktionszeit ($h(t)$) für eine Bezugstemperatur umgerechnet. Durch Variation der Aktivierungsenergie werden die Verläufe des Umsatzes über $h(t)$ zur Deckung gebracht und anschließend differenziert. Aus einem frei wählbaren Umsatzbereich wird nun zur Stelle dX/dh für $X = 0$ extrapoliert. Anschließend kann r_0 zur Bezugstemperatur berechnet werden. Eine genaue Programmbeschreibung findet man im Dokumentationsfile zum Programm.

Durch die Auswertung erhält man neben den kinetischen Parametern Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor auch einen Verlauf der dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umsatz, der mit der Software Qkin an ein Reaktionsmodell angepaßt werden kann, bzw. werden die Exponenten eines gewählten kinetischen Modells bestimmt.

Die Simulation der Umsatzverläufe erfolgte mit dem Programm Qsim [Leonhardt, 1995]. Nach der Festlegung des Reaktormodells, der Anzahl der Rechenschritte und dem kinetischen Modell sind in einer Maske die ermittelten kinetischen bzw. Prozeßparameter anzugeben. Anschließend erfolgt die Simulation des Umsatzverlaufes. Dieser kann mit der Option 'Qchem berechnen' in einen Reaktionsleistungsverlauf gewandelt werden.

Dem Simulationsmodell liegen die Stoff- und Energiebilanzen zum jeweils gewählten Reaktortyp zugrunde. Im Rahmen dieser Arbeit wurde isotherm und mit dem SBR (semi-batch Reaktor) gearbeitet. Somit gilt für die Simulation die isotherme Stoffbilanz des SBR.

Im Kapitel 4.2.8 wurde schon auf die Ergebnisse der nach dieser Auswertemethode ermittelten kinetischen Parameter hingewiesen. Als Beispiel für diese Auswertung wurde die Umsetzung von Caro60 mit TBA gewählt. TBA liegt im Unterschub ($\lambda = 0,5$) vor. In der Abbildung 7.4.1 sind die ermittelten Umsatzverläufe der Überschubkomponente (H_2O_2) angegeben.

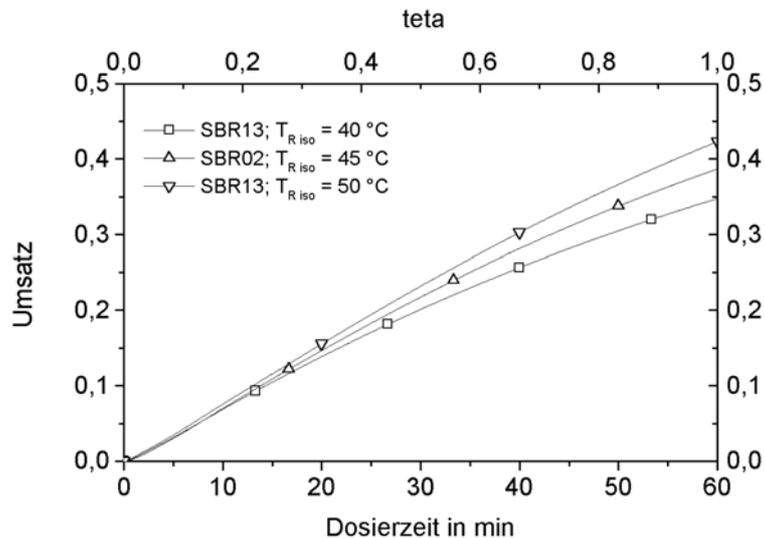


Abb. 7.4.1: Umsatzverläufe der Umsetzung von Caro60 + TBA (isotherme semi-batch Versuche).

Die ermittelten Umsatzverläufe wurden mit der vorgestellten Methode transformiert. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 7.4.2 dargestellt.

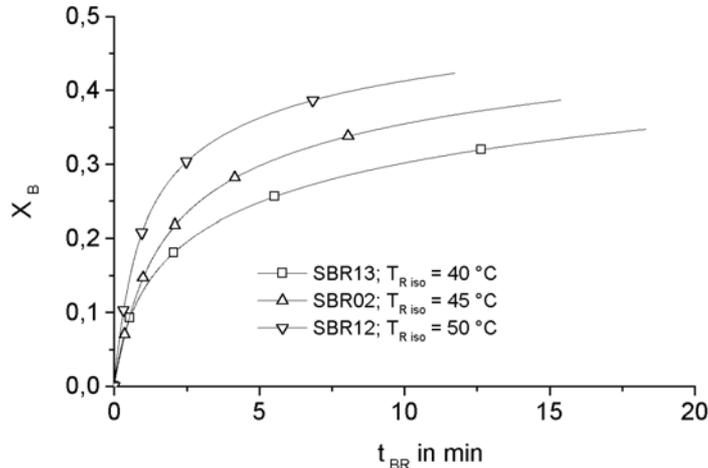


Abb.7.4.2: Dargestellt sind die in batch Zeit transformierten Umsatzverläufe der Umsetzung Caro60 + TBA.

Diese Umsatzverläufe wurden in das Programm Qtherk eingelesen und ausgewertet. Die Aktivierungstemperatur E/R wurde mit der Programmoption "automatisch" bestimmt. Die Extrapolation für die Bestimmung von r_0 erfolgte aus dem Umsatzbereich von 5 – 20 %.

In den Abbildungen 7.4.3 bis 7.4.5 sind verschiedene Kombinationen von Dateien für die Auswertung gezeigt. Die beste Überdeckung im X über $h(t)$ Verlauf ergab sich bei der Kombination SBR02 ($T_R = 45\ ^\circ C$) und SBR12 ($50\ ^\circ C$) (siehe auch Abbildung 7.4.4). Die Kombinationen SBR02 und SBR13 ($T_R = 40\ ^\circ C$) sowie SBR12 und SBR13 konnten auch durch eine benutzer-definierte Einstellung der Aktivierungstemperatur nicht zur Deckung gebracht werden.

SBR12.PRN
SBR13.PRN
SBR02.PRN

Aktivierungstemperatur E/R in K
Bezugstemperatur TB in K
 $r(0, TB)/CA_0$ in 1/Zeiteinheit
 $r(0, \infty)/CA_0$ in 1/Zeiteinheit
quadratische Extrapol.

15246
318,3
 $4,9367e-03$
 $3,1288e+18$
Umsatz: 5% - 20%

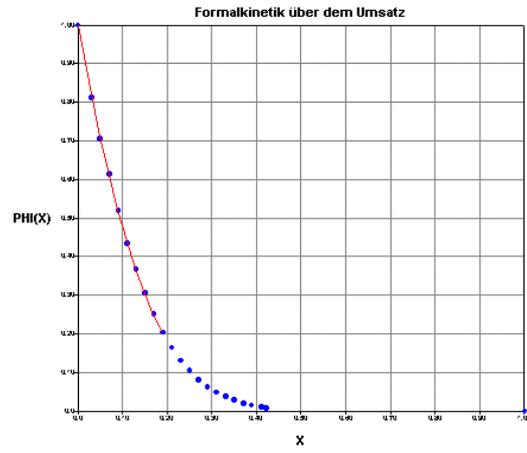
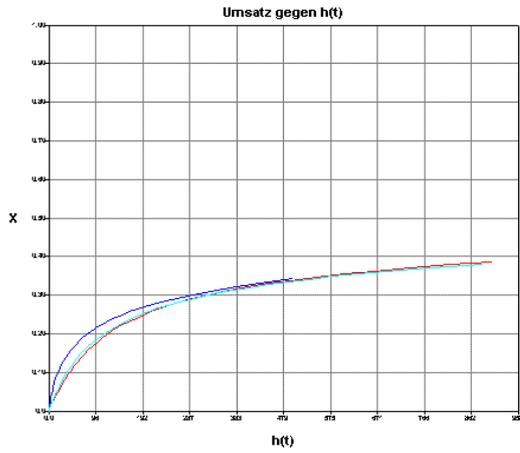


Abb. 7.4.3: Auswertung der Versuche SBR13 ($T_R = 40 \text{ }^\circ\text{C}$), SBR02 ($T_R = 45 \text{ }^\circ\text{C}$) und SBR 12 ($T_R = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) mit Qtherk. Bestimmung der Aktivierungstemperatur "automatisch" ($h(t)$ in s).

SBR02.PRN
SBR12.PRN

Aktivierungstemperatur E/R in K
Bezugstemperatur TB in K
 $r(0, TB)/CA_0$ in 1/Zeiteinheit
 $r(0, \infty)/CA_0$ in 1/Zeiteinheit
quadratische Extrapol.

15594
320,8
 $4,6970e-03$
 $6,0665e+18$
Umsatz: 5% - 20%

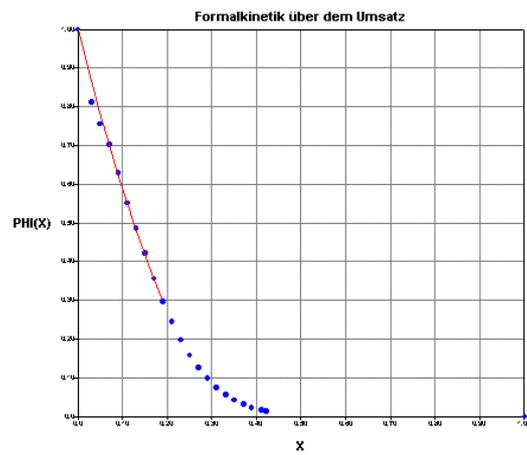
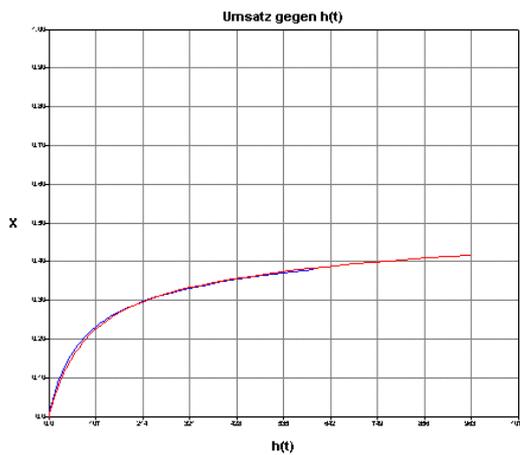


Abb. 7.4.4: Auswertung der Versuche SBR02 ($T_R = 45 \text{ }^\circ\text{C}$) und SBR 12 ($T_R = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) mit Qtherk. Bestimmung der Aktivierungstemperatur "automatisch" ($h(t)$ in s).

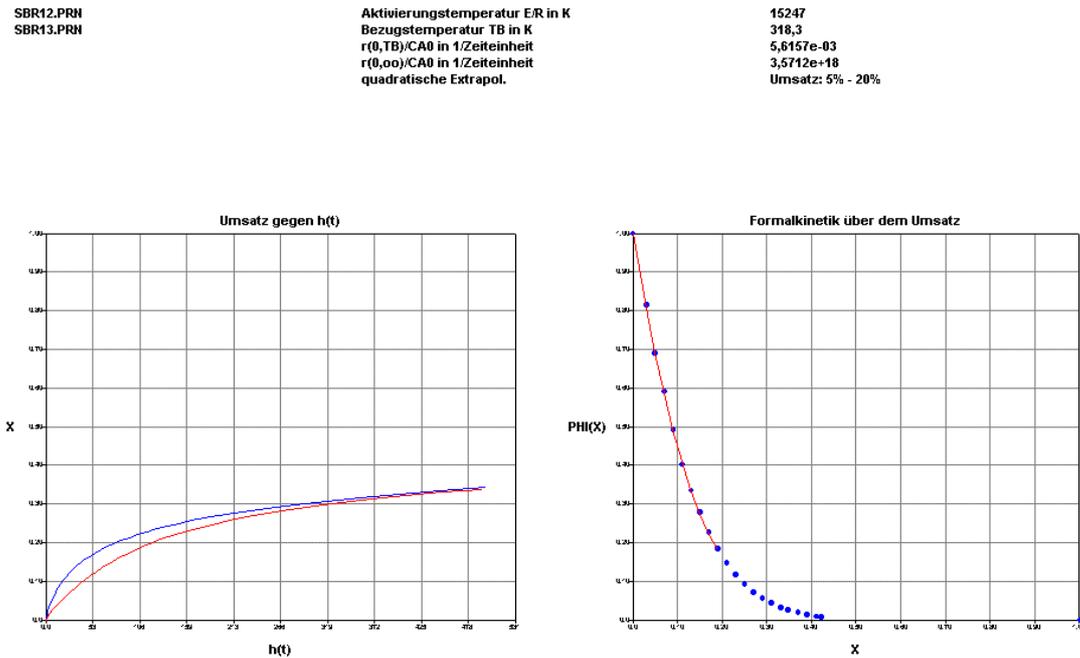


Abb. 7.4.5: Auswertung der Versuche SBR13 ($T_R = 40 \text{ }^\circ\text{C}$) und SBR 12 ($T_R = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) mit Qtherk. Bestimmung der Aktivierungstemperatur "automatisch" (auch benutzerdefiniert ist keine Deckung der X über h(t)-Verläufe (h(t) in s) zu erzielen).

Der mit der Auswertung der Versuche SBR02 und SBR12 erhaltene Verlauf von Φ (Phi) über X (siehe Abbildung 7.4.4) wurde mit der Software Qkin an die Formalkinetik "Bimolekular" angepaßt. Für diese Anpassung ist der thermische Umsatz bzw. der Umsatz der Unterschußkomponente zu verwenden, da das Programm für Φ ($X=0$) automatisch $X = 1$ definiert. Das Ergebnis ist in der Abbildung 7.4.6 dargestellt.

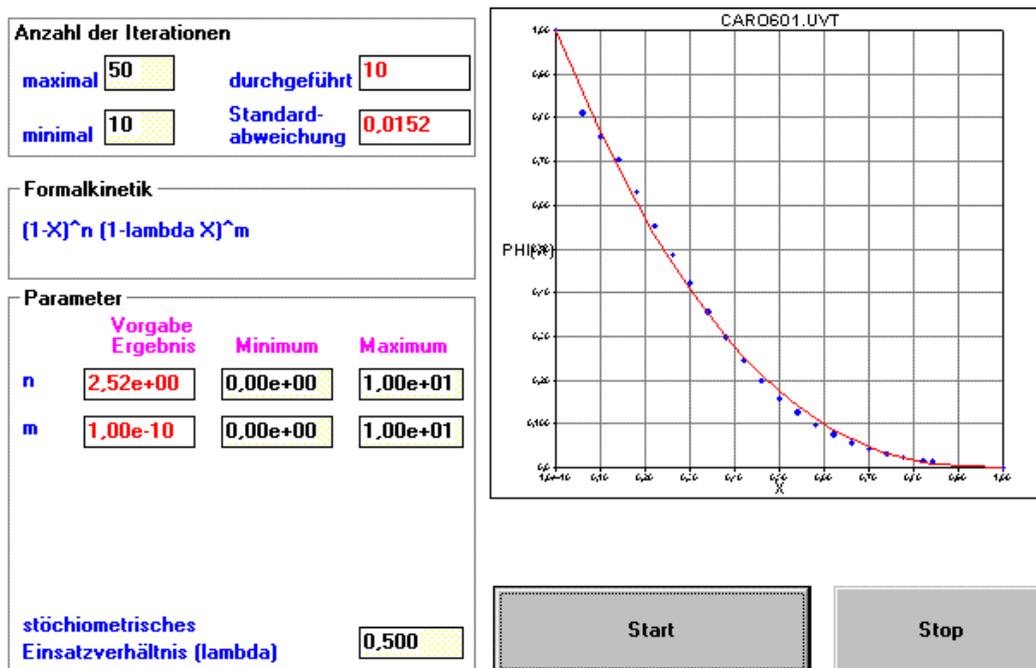


Abb. 7.4.6: Anpassung der Φ (X) über X Verläufe mit dem Programm Qkin.

Im Ergebnis der kinetischen Auswertung wurden folgende Parameter bestimmt:
 $E/R = 15600 \text{ K}$; $k_{\infty} = 5,964 \cdot 10^{17} \text{ l/mol*s}$; $n = 2,52$; $m = 0$.

Das Ergebnis der Simulation (QSim) mit den bestimmten kinetischen Parametern und der Vergleich zum experimentell ermittelten Umsatz ist in der Abbildung 7.4.7 vorgestellt.

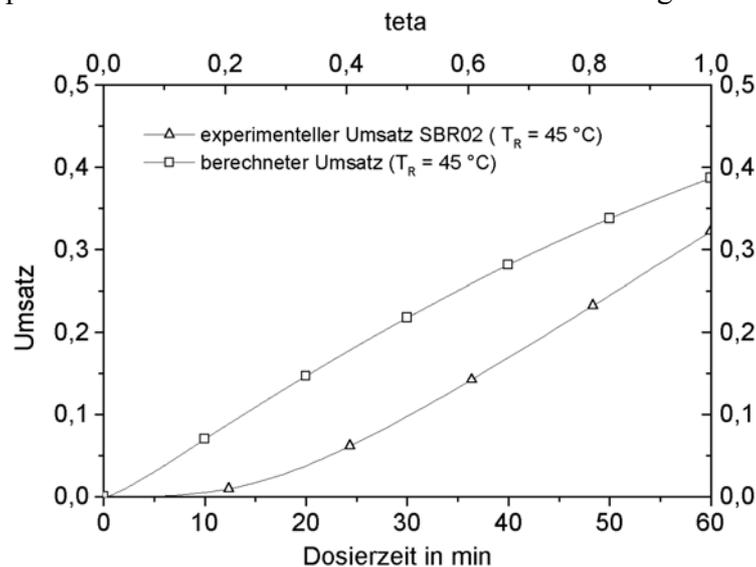


Abb. 7.4.7: Vergleich von simuliertem und experimentell ermitteltem Umsatzverlauf (SBR02: $T_R = 45\text{ °C}$). Daten für die Simulation: $E/R = 15600\text{ K}$; $k_{\infty} = 5,964 \cdot 10^{17}\text{ l/mol*s}$; $t_{D_{os}} = 60\text{ min}$; $\varepsilon = 0,8$; $n = 2,52$; $m = 0$; $c_{A,0} = 5,086\text{ mol}$; $V_R = 1,2\text{ l}$; $\lambda = 0,5$; $T_R = 45\text{ °C}$.

Die ermittelten Umsatzverläufe unterscheiden sich sehr stark voneinander, die ermittelten kinetischen Daten geben den Reaktionsverlauf nicht wieder. Sie dürfen daher nicht für eine sicherheitstechnische Bewertung herangezogen werden. Als Ursache dieser starken Differenz zwischen den gezeigten Umsatzverläufen wird die mehrfache Transformation der Daten und die geringe Temperaturdifferenz zwischen den Messungen gesehen, was insgesamt zu einer Potenzierung von Fehlern im Umsatzverlauf der Meßdaten führt (siehe auch Kapitel 4.2.8).

Daß dieses Vorgehen zur Bestimmung einer Formalkinetik zu reproduzierbaren Umsatzverläufen führt, wird am Beispiel einer Modellreaktion gezeigt.

Mit der Software Qsim wurden zwei Umsatzverläufe eines isothermen semi-batch Prozesses errechnet. Die Umsatzverläufe sind in der Abbildung 7.4.8 gezeigt.

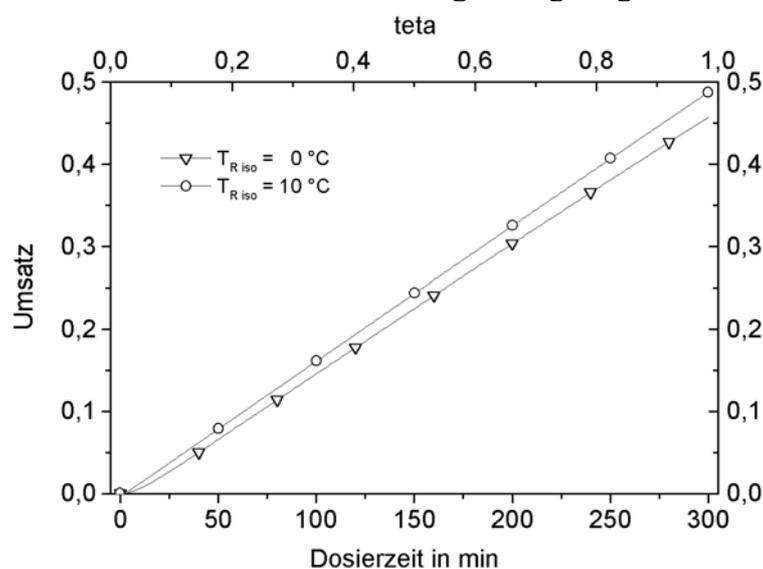


Abb. 7.4.8: Umsatzverläufe eines isothermen semi-batch Prozesses.

Parameter: $E/R = 10450$; $k_{\infty} = 4,43 \cdot 10^{12}$; $c_{A,0} = 5\text{ mol/l}$; $V_R = 1,2\text{ l}$; $t_{D_{os}} = 5\text{ h}$; $\lambda = 0,5$; $\varepsilon = 0,8$; $m = 1$; $n = 1$; $T_{R_{iso1}} = 0\text{ °C}$; $T_{R_{iso2}} = 10\text{ °C}$.

Unter Verwendung der vorgestellten Transformation der semi-batch Zeit in eine batch Zeit wurden die in der Abbildung 7.4.9 gezeigten Umsatzverläufe errechnet und in das Programm Qtherk eingelesen, wobei die Aktivierungsenergie automatisch bestimmt und Extrapolation zur Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit aus dem Bereich 5 – 20 % Umsatz durchgeführt wurde.

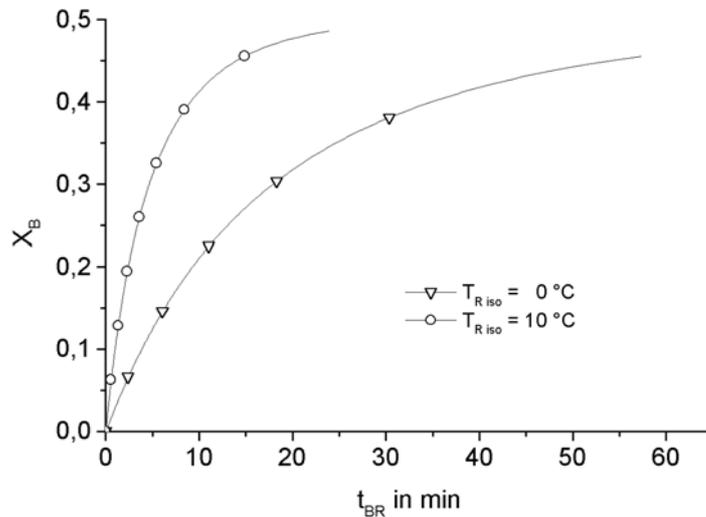


Abb. 7.4.9: Dargestellt sind die in batch Zeit transformierten Umsatzverläufe.

Die mit Qtherk ermittelten kinetischen Parameter sowie der Verlauf Φ von X über X ist in der Abbildung 7.4.10 dargestellt.

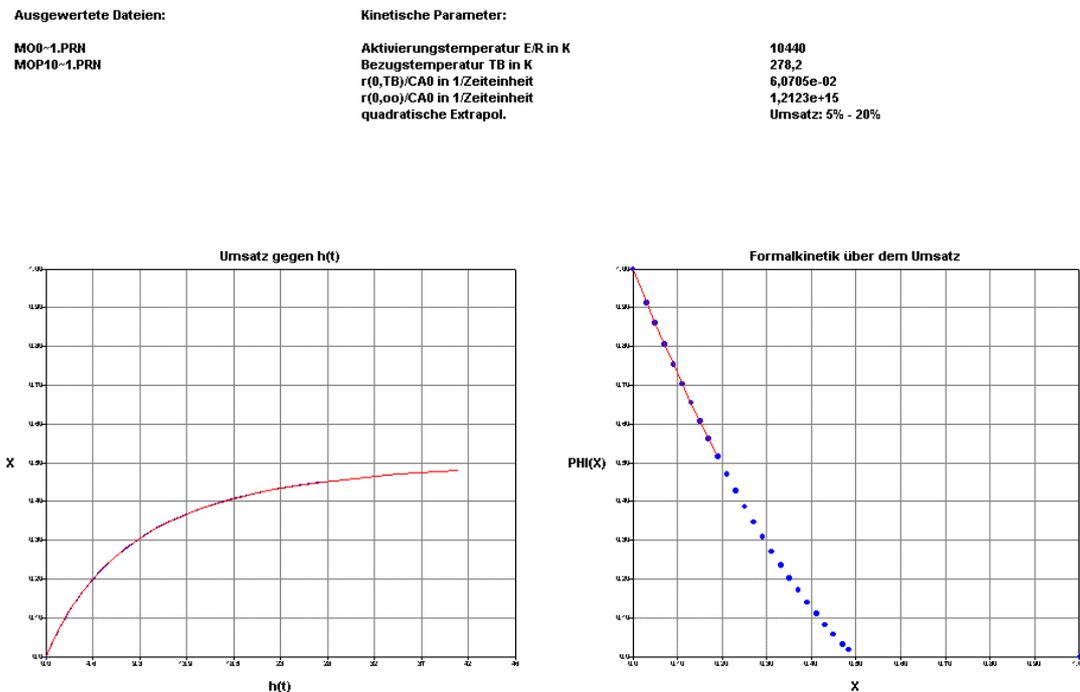


Abb. 7.4.10: Ermittlung von Aktivierungstemperatur (E/R); $r(0, \infty)/c_{A, 0}$; und $\Phi(X)$ über X mit dem Programm Qtherk ($h(t)$ in min).

Im Ergebnis der Auswertung wurden folgende kinetische Parameter bestimmt:

$$\begin{array}{llll} E/R & = 10440 & K & \text{(automatisch)} \\ T_B & = 278 & K & = 5^\circ\text{C} \\ r(0, \infty)/c_{A,0} & = 1,2123 \cdot 10^{15} & \text{min}^{-1}, & \text{mit} \end{array}$$

$$r(0, \infty) = k_\infty \cdot \lambda \cdot c_{A,0} \cdot c_{B,0}$$

$$k_\infty = 2,4246 \cdot 10^{14} \text{ l/mol*min} = 4,041 \cdot 10^{12} \text{ l/mol*s} \quad (5-20 \%)$$

Mit dem Programm Qkin wurde unter Verwendung der Formalkinetik "Bimolekular" die Reaktionsordnung bzw. die Reaktionsteilordnungen m und n bestimmt. Die Anpassung ist in der Abbildung 7.4.11 gezeigt.

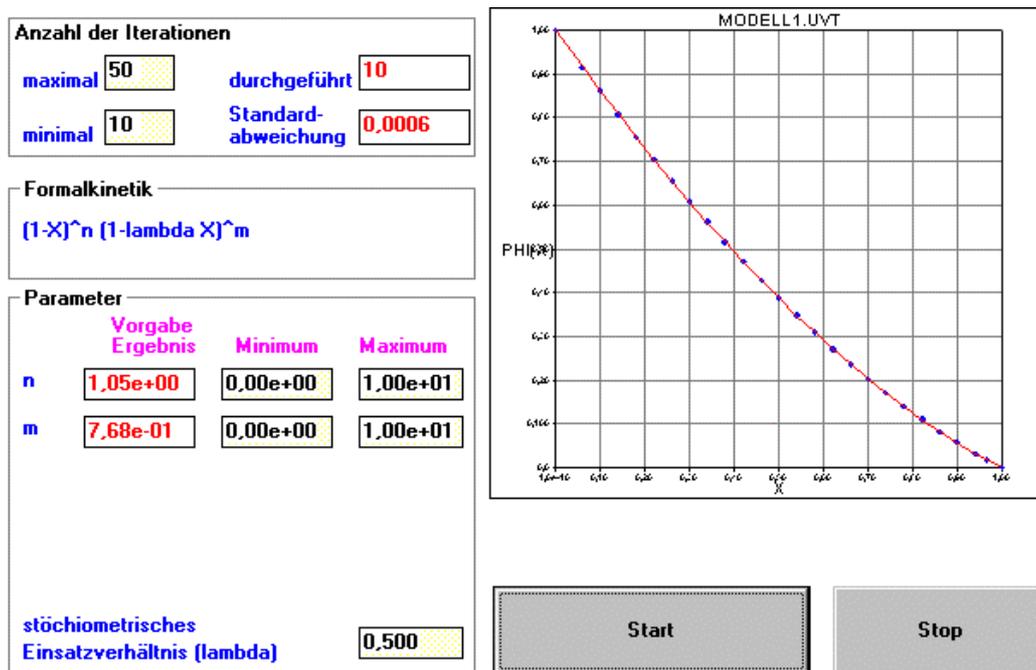


Abb. 7.4.11: Bestimmung der Reaktionsteilordnungen n und m mit dem Programm Qkin

Als Teilreaktionsordnung wurden $n = 1,05$ und $m = 0,77$ bestimmt. In der Tabelle 7.4.1 sind die vorgegebenen und die nach der Auswertung ermittelten kinetischen Parameter aufgelistet.

	E/R in K	k_∞ in l/mol*s	n	m
Vorgabe	10450	$4,43 \cdot 10^{12}$	1	1
Auswertung	10440	$4,041 \cdot 10^{12}$	1,05	0,77

Tab. 7.4.1: Vorgegebene und ermittelte kinetische Parameter der Modellreaktion.

Mit den ermittelten kinetischen Parametern wurde wiederum eine Simulation vorgenommen (Qsim). Der Vergleich von simuliertem zu vorgegebenem Umsatzverlauf zur Bezugstemperatur $T_0 = 5^\circ\text{C}$ ist in der Abbildung 7.4.12 angegeben. Der vorgegebene und der rücksimulierte Umsatzverlauf stimmen gut miteinander überein. Die Auswertung führt trotz der nicht optimierten Einzelschritte (Aktivierungsenergie "automatisch", Extrapolation 5 - 20 %, nur zwei Dateien) zu gut reproduzierten kinetischen Parametern.

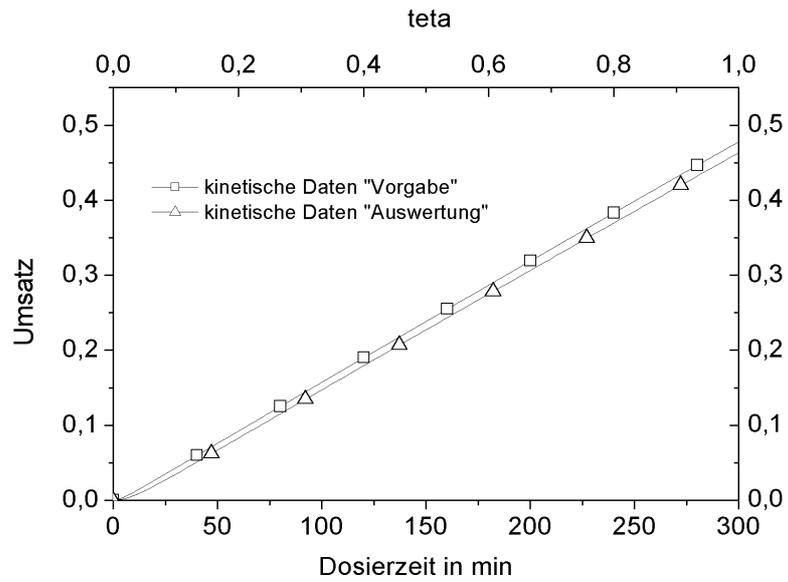


Abb. 7.4.12: Vergleich der aus vorgegebenen Parametern und ermittelten Parametern berechneten Umsatzverläufe; $T_{iso} = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Literaturverzeichnis

- AIChE Guide (1995): Guidelines for chemical reactivity evaluation and application to process design. New York
- Ando W. (1992): Organic Peroxides. *John Wiley and Sons Inc.*, New York
- Andreozzi R., Caprio V., Crescitelli S., Russo G. (1988): The thermal stability of *tert*-Butyl hydroperoxide – acid mixtures. *J. Haz. Mat.* 17, S. 305
- Antelmann O. (2001): Erkennung und Charakterisierung gefährlicher selbstzersetzlicher Substanzen. *Dissertation TU-Berlin*
- Arco (1994): Product Safety Bulletin TBHP-70 Solution. *Arco Chemical Company*, West Chester Pike
- Bamberger M., Nuszbaum J. (1937): *Z. ges. Schies-Sprengstoffe* 22, S.125
- Baeyer, Villiger (1901): *Berichte* 34, S. 738
- Barton/Rogers (1995): Chemical Reaction Hazards. 2nd edition, I Chem E
- Beilstein (1953): Organic peroxides. Part I, Erw. III, IV
- Bell et al. (1949): *Ind. Eng. Chem.* 41, S.2598
- Berthold W., Löffler U. (1980): Thermal stability of hydrogen peroxide. 3rd. Intern. Symposium Loss Prevention & Safety Promotion in the process industry
- Bretschger M. E., Shanley E. S. (1947): Concentrated hydrogen peroxide. *Transactions of the Electrochemical Society* 92, S. 67
- Campbell G.A., Rutledge B.A. and P.V. (1972): Detonation of hydrogen peroxide vapour. I.Chem.E. Symposium Series No. 33, *Instn. Chem. Engrs.*, London
- Christen H. R. (1988): Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. *Verlag Sauerländer*
- Criegee R., Dietrich H. (1948): *Ann.* 560, S.135
- Davies A. G., White A.M. (1952): Preparation of alkyl hydroperoxides. *Nature* 170, S. 668
- Davies A. G. (1961): Organic Peroxides. *Butterworths & Co.*, London
- Engelke R., Sheffield S.A., Davies L.L. (2000): Experimental and predicted detonation parameters for liquid-phase H₂O₂/H₂O mixtures. *J. Phys. Chem.* 104, S.6894
- Gibson N (1993): Conference on Chemical Reaktion Hazards, IBC Ltd., London
- Göllnitz R., Reimer B. (1998): 4. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, *Köthen*
- Göllnitz R., Reimer B. (2000): Sicherheitstechnische Charakterisierung von Zersetzungsreaktionen in kondensierter Phase. *Chem. Ing. Tech.* 72 S.641

- Grewer T. (1988): Exotherme Zersetzung. *VDI-Verlag*, Düsseldorf
- Grewer T. (1994): Thermal Hazards of Chemical Reaktionen. *Elsevier*, Amsterdam
- Handbuch der analytischen Chemie (1953): 3. Teil, Bd. 6, Berlin
- Harris S. A. (1944): U.S.Patent 2,357,298;
- Haynes International, Inc.: Haynes® home, www.haynesintl.com
- Hedaya E. et al. (1967): *Chem. Eng. News*, S. 73
- Heemskerck A. H., Scholtes J. H. G. (1995): Explodability and detonability of mixtures of hydrogen peroxide and organic matter. *Loss Prev. and Saf. Prom. in the Proc. Ind.* 1,
- HCP (1995-1996): Handbook of chemistry and physics. 76th. edition, CRC Press, Inc., New York
- Heister S. D., Wernimont E. J., Rusek J. (1998): High test peroxide hybrid rocket research. www.eesurry.ac.uk/ssc/H2O2CONF/sheister.htm
- Hemminger W.F., Cammenga H.K. (1989): Methoden der thermischen Analyse. *Springer Verlag*, Heidelberg, Berlin
- Hong, J. Maguhn, D. Freitag, A. K. (1999): Determination of Organic Peroxides by Gas Chromatography with Cold On-Column Injektion, *J. High Resol. Chromatogr.* 22, 475
- HoubenWeyl, Bd. 8, S.6
- Hüttel R., Ross H. (1956): Alkylhydroperoxyde aus Alkylhalogeniden, *Chemische Berichte*, Jahrgang 89, S. 2644
- Hüttel R., Schmid H., Ross H. (1959): Alkylhydroperoxyde aus Alkylhalogeniden, II., S. 699
- Hugo P. (1981): *Chem. Ing. Tech.*, 53 Nr. 9
- Hugo P., Steinbach J. (1986): *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1081-1087
- Hugo P. (1993): *Chem. Ing. Tech.*, 65
- Kamenetzki (1995): in: Chemische Sicherheitstechnik, *VCH Verlagsgesellschaft*, Weinheim,
- Kaiser R. (1973): Chromatographie in der Gasphase, Bd 1-4, 3. Aufl. Mannheim/Zürich
- Leonhardt J, Wagner S. (1995): Qtherk, Qkin, Qsim. *Entwickelt an der TU-Berlin, Technische Chemie* (Prof. Dr. Hugo)
- Leonhardt J, Hugo P. (1998): Thermokinetik Evaluation of Adiabatic Semibatch Experiments. *Chem. Eng. Technol.* 21
- M001 (1999): Organische Peroxide. Merkblatt M001, BG-Chemie
- Mackenzie J. (1991): Considerations for the safe design of processes using hydrogen peroxide and organics. *Plant Operations/Progress* 10, S. 164
- Merrifield R. (1988): Fire and explosion hazards assoziated with the storage and handling of hydrogen peroxide. *Specialist Inspector Reports* 19, HSE

- Milas N. A., Harris S. A. (1938): Studies in organic peroxides. V. *t*-Butyl hydroperoxide. *J. Am. Chem. Soc.* 60, S. 2434
- Milas N. A. (1940): U.S. Patent 2223807
- Milas N. A., Surgenor D. M. (1946a): Studies in organic peroxides. VIII. *t*-Butyl hydroperoxide and di-*t*-butyl peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 68, S.205
- Milas N. A., Surgenor D. M. (1946b): Studies in organic peroxides. IX. *t*-Butyl peresters. *J. Am. Chem. Soc.* 68, S.642
- Milas N. A., Surgenor D. M. (1946c): Studies in organic peroxides. X. *t*-Amyl hydroperoxide and di-*t*-amyl peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 68, S.643
- Monger J. M., Sello H., Lehwalder D. C. (1961): Explosion limits of liquid systems containing hydrogen peroxide, water, and oxygenated organic compounds. *J. Chem. Eng. Data* 6, S. 23
- Mushrush G., Beal E., Hardy D., Rosenberg S. (1999): The Purification and Analytical Determination of Tert-Butylhydroperoxide for Fuell Instability Studies, *Petroleum Science and Technologie*, 15, 699-706
- Offermanns H., Dittrich G., Steiner N. (2000): Wasserstoffperoxid in Umweltschutz und Synthese. *Chemie in unserer Zeit*, 3, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, S. 150
- Patent, USP 5,429,812: Production of Caro's acid.
- Perry R. H., Green D. W. (1997): Perry's chemical engineers handbook. 7th. edition, McGraw-Hill
- R001 (1995): Exotherme chemische Reaktionen. Merkblatt R001, BG-Chemie
Römp: CD-Version
- Sanken Kako KK, 04268207: Production Of Tertiary Hydroperoxide. *Patent; Publication number 07070055 A* (1995) Japan
- Satterfield C. N., Stein T. W. (1957): Decomposition of hydrogen peroxide vapor on relatively inert surfaces. *Industrial and Engineering Chemistry* 49, S. 1173
- Schenach T. A. (1973): Letters to the editor. *Chem. and Eng. News*, S. 39
- Schreck A., Knorr A., Wehrstedt K.-D., Gmeinwieser T., Steinbach J. (2000): Sicherheitstechnische Untersuchungen zur Alkylierung von Wasserstoffperoxid mit verschiedenen Alkoholen. International Meeting on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology, *Achema*, DECHEMA e.V.
- Schreck A., Knorr A., Wehrstedt K.-D., Gmeinwieser T., Steinbach J. (2001): Safety Investigations of the Explosive Behavior of Mixtures Containing Hydrogen Peroxide and Different Alcohols. *eingereicht bei Chemical, Health and Safety*

- Shanley E. S., Greenspan F. P. (1947): Highly concentrated hydrogen peroxide – Physical and chemical properties. *Industrial and Engineering Chemistry* 39, S. 1536
- Shanley E. S., Perrin J. R. (1958): Prediction of the explosive behavior of mixtures containing hydrogen peroxide. *Jet Propulsion* 28, S. 382
- Sharples K. B., Verhoefen T. R. (1979): Metal-catalyzed, highly selective oxygenations of olefins and acetylenes with *tert*-Butyl-hydroperoxide. Practical considerations and mechanisms. *Aldrichim. Acta* 12, S. 63-74
- Shell (1961): Concentrated Hydrogen Peroxide. Summary of Research Data on Safety Limitations. *Shell Chemical Co.*
- Shell Devel. Co. U.S.P. 2845461
- Sorbe (2000): CD-Rom, Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe - Sorbe 5/2000
Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG, Landsberg
- Steinbach J. (1981): *Diplomarbeit*, TU-Berlin
- Steinbach J. (1985): *Dissertation*, TU-Berlin
- Steinbach J. (1995): Chemische Sicherheitstechnik, *VCH Verlagsgesellschaft*, Weinheim
- Stoessel F. (1993): *Chem. Eng. Prog.*, 89, Nr. 10
- Swern D.(1970): Organic Peroxides. Bd. 1-3, *Wiley Interscience*, London
- TRAS 410 (2001): Technische Regel für Anlagensicherheit
- Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (1979): Peroxide und Peroxysäuren, organische. Band 17, *Verlag Chemie GmbH*, Weinheim
- UN (1988): Recommendations on the Transport of dangerous goods. *United Nations*, 1st edition
- UN (1999) : Recommendations on the Transport of dangerous goods. *United Nations*, 3rd edition, New York and Geneva
- Wandrey P.-A. (1979): Some investigations in the temperature/concentration dependency of the liability of hydrogen peroxide to detonation. *OECD-IGUS 10/1979*
- Wandrey P.-A., Wehrstedt K.-D. (1997): Sensibilisierung flüssiger organischer Peroxide gegen Detonationsstoß durch Kavitation – überzogenes oder praxisrelevantes Prüfverfahren. *Praxis der Sicherheitstechnik* 4, S. 133
- Wehrstedt K.-D., Wandrey P.-A., Schreck A., Knorr A. (2000): Investigation of the explosion hazards of mixtures containing hydrogen peroxide and alcohols. *OECD-IGUS EOS Meeting 3/2000*, Washington
- Weigert W. (1978): Wasserstoffperoxid und seine Derivate. *Dr. Alfred Hüthig Verlag*, Heidelberg

Whitmore M.W., Baker G.P. (1999): *J. Loss. Prev. Process Ind.* 12, 207

Whitmore M.W., Baker G.P. (2001): *J. Loss. Prev. Process Ind.* 14, 223-227

Lebenslauf

Name: Andreas Schreck
Geburtsdatum, Ort: 03.09. 67 Berlin
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung

09.74 – 07.84 18. Polytechnische Oberschule Berlin-Baumschulenweg
Zehnklassen Schulausbildung
09.84 – 02.87 Kommunale Berufsschule VI Elektrotechnik
Berufsausbildung
09.87 – 07.89 Volkshochschule Berlin-Treptow
Fach-Abitur

Hochschulstudium

10.90 – 02.98 Technische Universität Berlin
Studium der Energie- und Verfahrenstechnik
Dipl. Ing. für Energie- und Verfahrenstechnik
02.98 – 06.02 Technische Universität Berlin; Institut für Prozeß- und Anlagentechnik
Doktorand im Fachgebiet Anlagen- und Sicherheitstechnik

Bundeswehr

06.95 – 06.96 Grundwehrdienst

Berufliche Tätigkeit

02.87 – 10.90 Fa. f. Meß-, Steuer- und Regelungstechnik
02.98 – 06.02 Bundesanstalt f. Materialforschung und -prüfung (BAM)
„Sichere Führung chemisch exothermer Reaktionen“ II.2901 als WA
seit 07.02 Bundesanstalt f. Materialforschung und -prüfung (BAM)
„Sprengzubehör und Treibmittel“ II.31 als WA