

Vergleich verschiedener Messmethoden zum thermischen Verhalten von Dicumylperoxid (40%) in Ethylbenzol – modellbasierte Vorhersage adiabater Induktionszeiten sowie der SADT und Vergleich mit dem UN H.1-Test

Steffen H. Duerrstein^a, Claudia Kappler^a, Isabel Neuhaus^a, Marcus Malow^b, Heike Michael-Schulz^b and Markus Gödde^{*a}

^aBASF SE, GCP/RS, 67056, Ludwigshafen, Germany

^bBAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

*Markus.Goedde@BASF.com

Experimentelle Basis für die sicherheitstechnische Beurteilung exothermer Reaktionen sind je nach Fragestellung verschiedene thermoanalytische Messverfahren wie DSC, Reaktionskalorimetrie (RC), adiabate Kalorimetrie, Calvetkalorimetrie (z.B. C80), Mikrok calorimetrie (z.B. TAM). Um eine hohe Verlässlichkeit der Aussagen zu garantieren, sind regelmäßige Kalibrierungen unerlässlich. Nach ISO 17025 für akkreditierte Prüflaboratorien müssen regelmäßig Eignungsprüfungen und Teilnahmen an Ringversuchen nachgewiesen werden.

Normalerweise werden kalorische Messverfahren durch Schmelzen von Reinstoffen, Referenzreaktionen und elektrische Heizer kalibriert. Die BASF Sicherheitstechnik verwendet seit Jahren eine 40%-ige Lösung von Dicumylperoxid (DCP) in Ethylbenzol zur Ermittlung der Leistungskenngrößen eigener adiabater Kalorimeter.

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde das thermische Verhalten der Peroxidlösung mit weiteren kalorimetrischen Methoden untersucht und die Ergebnisse untereinander verglichen. Als Messtechniken wurden neben der adiabaten Kalorimetrie verschiedene Messungen in DSC, C80, TAM und RC herangezogen. Der Vergleich der Messmethoden untereinander erfolgte anhand der Arrheniusauftragung des jeweils (maximal) detektierten Wärmestroms im Temperaturbereich von 80°C bis 130°C. Abbildung 1 zeigt zum einen die gute Übereinstimmung der Messgrößen aus DSC, C80, RC bei 120°C und 130°C. Zum anderen wird deutlich, dass auch die Extrapolierbarkeit der Wärmeströme zu höheren und tieferen Temperaturen zulässig ist, wie die Resultate aus TAM und dem adiabaten Experiment belegen.

Zusätzlich zu den experimentellen Untersuchungen, wurde auf Basis dynamischer Wärmestromkurven aus DSC und C80 ein formalkinetisches Modell entwickelt (Software: Netzsch Thermokinetics 3.1). Die gemessenen Kurven bei unterschiedlichen Heizraten wurden mit einem formalkinetischen Modell beschrieben. Die abgeleiteten kinetischen Größen wurden im Folgenden herangezogen, um Wärmeströme und adiabate Induktionszeiten für verschiedenen Temperaturen zu simulieren und mit den verschiedenen Experimenten zu vergleichen. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass sich das kinetische Modell hervorragend eignet, um das reale Verhalten der Probe über einen weiten Temperaturbereich hinweg hinreichend genau zu beschreiben.

Ferner wurde auf Basis der kinetischen Informationen die SADT (self-accelerating decomposition temperature) für ein 200-Liter Fass nach Semenov und mittels zeitabhängiger Rechnungen (CFD) vorhergesagt und anschließend mit einem 1:1- Durchgehexperiment verglichen (UN H.1-Test).

Zusammenfassend ergibt sich ein konsistentes Bild zwischen den einzelnen Messverfahren und der Simulation.

Damit qualifiziert sich die Lösung von Dicumylperoxid in Ethylbenzol als Referenzsubstanz für Eignungsprüfungen verschiedenster kalorischer Messverfahren in sicherheitstechnischen Prüflaboratorien.

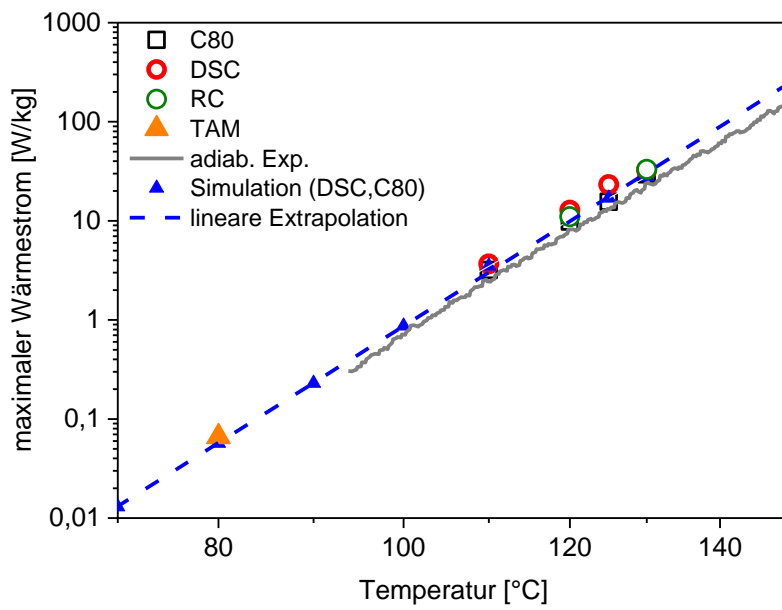


Abbildung 1: Arrhenius-Auftragung des Wärmestroms gegen die Temperatur für die exotherme Zersetzung von Dicumylperoxid (40%) in Ethylbenzol aus Simulation und Experiment. Als experimentelle Werte wurden die maximalen Wärmeströme der Messungen aus DSC, C80, TAM, RC sowie der Wärmestromverlauf einer adiabaten Messungen herangezogen.