

Systematische sicherheitstechnische Untersuchung zu Synthesereaktionen ausgewählter Alkylperoxide

vorgelegt von

Dipl. Ing. Andreas Schreck

von der

Technischen Universität Berlin

Fakultät III Prozeßwissenschaften

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

-Dr. Ing.-

genehmigte Dissertation¹

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

¹ durchgeführt an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin

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 ($T_{\text{iso } 24}$) 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 ($T_{\text{iso } 24}$) 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.