

# Thermokinetisches Modell der Zersetzungsreaktion von Hydroxylamin



**Florian Walthert lebt in Thun und hat seine Ausbildung zum Chemielaborant EFZ im Labor Spiez gemacht. Anschliessend absolvierte er ein Bachelor-Studium mit Schwerpunkt in Analytischer Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik an der Hochschule für Life Sciences (FHNW) in Muttenz. Seine Bachelor-Arbeit schrieb er im Bereich der Physikalischen Chemie zum Thema Hydroxylamin-Zersetzung, betreut durch Prof. Dr. Andreas Zogg und Dr. Fabian Meemken. Die Arbeit wurde im Jahr 2020 mit dem SVC-Diplompreis ausgezeichnet.**

*Autor: Florian Walthert*

## Abstract

Hydroxylamin ist ein Schlüsselmolekül für einige wichtige chemische Prozesse. Ein Beispiel ist die Synthese von  $\epsilon$ -Caprolactam, das für die Herstellung von Nylon benötigt wird. Da Hydroxylamin sich thermisch zersetzt, sind sein Transport und seine Lagerung problematisch. Das Ziel dieser Studie war es, die exotherme Zersetzungsreaktion zu untersuchen. Die Wärme der Reaktion wurde in mehreren DSC-

Experimenten gemessen. Bei der Zersetzung werden grosse Mengen an Gasen freigesetzt. Um den Druckanstieg zu messen, wurde ein Explosionsreaktor eingesetzt. Es wurden drei Reaktionshypothesen getestet. Mit Hilfe eines mathematischen Modells konnte eine Hypothese gestützt werden. Der Materialeinfluss auf die Zersetzungsreaktion wurde für PEEK, rostfreien Stahl und Hastelloy C22 untersucht. Aus den DSC-Messungen wurden ein deskriptives kinetisches Modell und eine isokonversionelle Kinetik gewonnen.

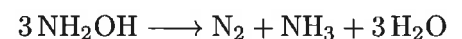
## Einleitung

Hydroxylamin ist das einfach oxidierte Derivat von Ammoniak. In reiner Form bildet es weisse Kristalle und zersetzt sich thermisch (Ritz et al.). Seit 1908 wird Hydroxylamin industriell hergestellt. Der Herstellungsprozess wurde laufend weiterentwickelt. Was jedoch immer erhalten blieb, ist die Explosionsgefahr, die von der Verbindung ausgeht. Es ereigneten sich zahlreiche Explosionen, wie beispielsweise in den USA bei der destillativen Isolierung, wobei vier Personen starben (siehe Abbildung 1).

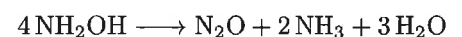
Hydroxylamin zersetzt sich auch in wässriger Lösung heftig bei erhöhten Temperaturen. Zusätzlich wirkt sich bekanntlich auch Oberflächenkatalyse auf die Zersetzung aus. Die genauen Prozesse sind jedoch noch weitgehend unbekannt (L.O. Cisneros).

Als stöchiometrische Gleichung der Zersetzungsreaktion von Hydroxylamin wurden drei Vorschläge propioniert (Mantegazza et al., L.O. Cisneros).

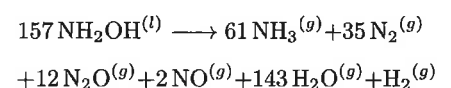
Die basische Reaktionshypothese (Reaktion 1):



Die saure Reaktionshypothese (Reaktion 2):



Die empirische Reaktionshypothese (Reaktion 3):



**Abbildung 1: Hydroxylamin-Explosion bei Concept Sciences Inc. in Pennsylvania am 19. Februar 1999.**

Diese Tatsachen erschweren die Arbeit mit Hydroxylamin im Hinblick auf dessen Herstellung, Transport, Lagerung und Anwendung. Das Ziel dieser Arbeit war die Erarbeitung eines thermokinetischen Modells der Zersetzungsreaktion von Hydroxylamin sowie das Überprüfen der Stoffdaten aus der Literatur.

**Experimentelles**

Um die Zersetzungsreaktion von Hydroxylamin unter verschiedenen Bedingungen zu messen, wurde ein Explosionsreaktor (300 bar Maximaldruck) an der FHNW Muttenz verwendet. Die Apparatur wurde so modifiziert, dass die Probelösung (wässrige unstabilierte 30% Hydroxylaminlösung) schnell eingesaugt werden kann und während der Zersetzung die Temperatur und der Innendruck gemessen werden können. Die Probelösung gelangt in einen Glaseinsatz in einem Hastelloy C22 Block. Um die Zersetzung in Kontakt mit verschiedenen Oberflächen zu untersuchen, wurde der austauschbare Rührer des Reaktors ausgenutzt. Die Messung erfolgte mit drei verschiedenen Rührer-Materialien, namentlich Hastelloy C22, PEEK (Polyetheretherketon) und Stahl rostfrei.



**Abbildung 2: Explosionsreaktor zur Druckmessung der Hydroxylamin-Zersetzung bei isoperibolen Bedingungen.**

Eine weitere wichtige Datenquelle dieser Arbeit waren DSC-Messungen. Das kinetische Verhalten der Zersetzungsreaktion wurde mit dynamischen (4 K/min) und isothermen Versuchen bei 90 °C, 110 °C, 130 °C und 150 °C durchgeführt. Die Reaktion wurde in verschiedenen Gold- wie auch Stahlriegeln gemessen.



**Abbildung 3: Die drei im Explosionsreaktor verwendeten Rührer, die aus Hastelloy C22, PEEK und Stahl rostfrei angefertigt wurden. Durch das Verwenden eines jeweiligen Rührers kann ein Rückschluss auf die Oberflächenkatalyse des Materials bezüglich der Hydroxylamin-Zersetzung gemacht werden.**

**Resultate**

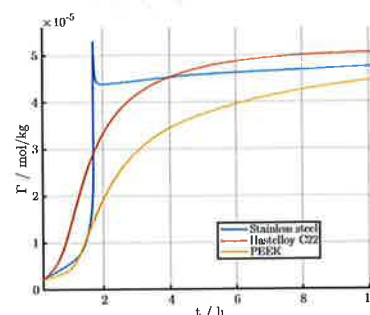
Im Explosionsreaktor wurden isoperibole Versuche bei 110 °C mit circa 30 mL unstabilierte 30%iger Hydroxylamin-Lösung durchgeführt. Um die Kurven aus verschiedenen Experimenten vergleichbar zu machen, wurde für jedes Experiment für jeden Zeitpunkt die spezifische Gasmenge  $\Gamma$  nach folgender Formel berechnet.

$$\Gamma = (p^V_R) / (RTm_s) \text{ mit } [\Gamma] = \text{mol/kg}$$

wobei

- p Reaktorinnendruck (aufgezeichnete Kurve)
- $V_R$  Reaktorvolumen
- R Universelle Gaskonstante
- T Reaktorinnentemperatur (aufgezeichnete Kurve)
- $m_s$  Probenmasse (bezogen auf die 30%ige Lösung)

In Abbildung 4 wird ersichtlich, dass die Rühreroberfläche einen signifikanten Einfluss auf das kinetische Verhalten der Zersetzungsreaktion hat. Die Verwendung des Stahlrührers führte nach 100 min Verweilzeit zu einer heftigen thermischen Explosion unter kurzzeitig adiabaten Bedingungen. Die Zersetzung in Gegenwart von Hastelloy C22 ist besonders in der Anfangsphase auch schnell, aber trotzdem deutlich langsamer als mit Stahl rostfrei. Der geringste oberflächenkatalytische Effekt ist beim PEEK-Rührer beobachtbar. Die Zersetzung bei 110 °C ist erst nach circa 20 Stunden beendet.

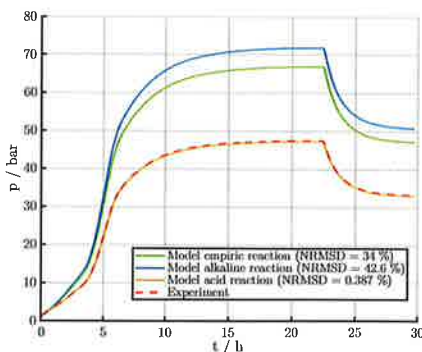


**Abbildung 4: Experimentelle Kurven (berechnet aus Druck und Temperatur) der Zersetzungsreaktion von wässriger unstabilierte Hydroxylamin-Lösung (30%) mit verschiedenen Rührer-Materialien bei isoperibolen Bedingungen (110 °C). Zum Zeitpunkt t = 0 h wurde die Probelösung eingesaugen.**

Bei allen Experimenten im Explosionsreaktor sowie in den isothermen DSC-Messungen war ein zeitlich verzögerter Temperatur- bzw. Reaktionsleistungsanstieg erkennbar. Dies spricht für einen autokatalytischen Zersetzungsmechanismus. In den Goldriegeln ist dieser Effekt jedoch nicht vorhanden. Daraus lässt sich schließen, dass Gold gegenüber Hydroxylamin inert ist und die Zersetzung einer n-ter Ordnung Kinetik folgt. Das kinetische Triplet für diesen Mechanismus wurde als Reaktionsordnung  $n = 0.84$ , Aktivierungsenergie  $E_A = 63.9 \text{ kJ/mol}$

und Geschwindigkeitskonstante  $k_0=3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (bei einer Referenztemperatur von 298 K) ermittelt. Zusätzlich wurde auf die Messungen die modellfreie Isokonversionsmethode angewandt.

In MATLAB wurde ein thermodynamisches Modell zur Beschreibung der Vorgänge im Explosionsreaktor erarbeitet. Aus sicherheitstechnischen Gründen konnte so im Vorfeld der Versuche der erwartete Explosionsdruck abgeschätzt werden. Unter der Annahme von adiabaten Bedingungen wurde für eine komplette Flüssigphasenzersetzung ein Maximaldruck von 192 bar ermittelt. Für die Simulation der Druckkurven aufgrund der im Experiment gemessenen Temperaturkurven wurde hingegen ein Modell verwendet, das auf den realen Phasengleichgewichten der Komponenten der drei Reaktionshypothesen beruht. Der Vergleich mit den experimentellen Druckdaten zeigt, dass die saure Reaktionshypothese (Reaktion 2) die Realität am genauesten abbildet. Abbildung 5 zeigt als Beispiel das Experiment mit dem PEEK-Rührer.



**Abbildung 5: Experiment mit PEEK-Rührer bei isoperibolen Bedingungen (110 °C). Die Druckkurven wurden mithilfe eines thermodynamischen Modells aus der gemessenen Temperaturkurve für drei verschiedene Reaktionshypothesen simuliert. Die saure Reaktionshypothese (gelb) ist in enger Übereinstimmung mit der experimentellen Druckkurve (rot).**

Aus dieser Erkenntnis kann abgeleitet werden, dass unter den im Explosionsreaktor vorherrschenden Bedingungen die saure Reaktionsgleichung (Reaktion 2) abläuft. Das bedeutet, dass bei der Hydroxylamin-Zersetzung bevorzugt Lachgas und nicht Stickstoff entsteht. Dies war der Fall unabhängig von der Rührerwahl. Daraus kann man schließen, dass die Oberflächenkatalyse einen Einfluss auf die Kinetik der Zersetzungsreaktion hat, jedoch nicht auf deren Thermodynamik.

### Fazit

Die vorgestellten Ergebnisse können als Datengrundlage für die sicherheitstechnische Umsetzung von Prozessen mit Hydroxylamin verwendet werden. Die verwendeten Materialien haben einen fundamentalen Einfluss auf das Zersetzungsverhalten von Hydroxylamin. Beim Kontakt mit Stahl rostfrei ist eine stark exotherme autokatalytische Reaktion zu erwarten. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass diese Reaktion bevorzugt nach der sauren Reaktionshypothese (Reaktion 2) abläuft.

### Quellen

- [1] Josef Ritz, Hugo Fuchs, and Howard G. Perryman. «Hydroxylamine». In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Ed. by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- [2] M.A. Mantegazza et al. «Selective Oxidation of Ammonia to Hydroxylamine with Hydrogen Peroxide on Titanium Based Catalysts». In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 82. Elsevier, 1994, pp. 541–550.
- [3] L.O. Cisneros et al. «Decomposition Products of 50 Mass% Hydroxylamine/Water Under Runaway Reaction Conditions». In: *Process Safety and Environmental Protection* 81.2 (Mar. 2003), pp. 121–124.
- [4] L.O. Cisneros. «Adiabatic calorimetric studies of hydroxylamine compounds». PhD thesis. USA: Texas A&M-University, 2002.

### Bildquellen

- [1] <https://www.csb.gov/concept-sciences-hydroxylamine-explosion/>  
 [2] [3] [4] [5] Florian Walthert