

# Thermische Stabilität von Hydraziniumnitroformat (HNF) charakterisiert mit reaktionskinetischen Modellen für die Messungen der Wärmeentwicklungsrate, Wärmeentwicklung und Massenverlust

Manfred A. Bohn

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)  
Postfach 1240, D-76318 Pfinztal-Berghausen, Germany

## Kurzfassung

HNF, Hydraziniumnitroformat,  $\text{H}_3\text{NNH}_2^+ \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ , ist ein wasserlösliches Salz von intensiv gelber Farbe. Die Substanz hat bezüglich Oxidation zu Wasser und  $\text{CO}_2$  einen Sauerstoffüberschuss von 13%. Daher ist sie als so genannter Oxidator in großen Raketenmotoren von Interesse, um dort als Ersatz für das Ammoniumperchlorat (AP) zu dienen, dessen HCl Bildung beim Start von Großsystemen als Nachteil angesehen wird. HNF hat eine viel positivere Bildungsenthalpie als AP, wodurch die Energieausbeute günstiger ist. Aber HNF ist deutlich weniger thermisch stabil als AP. Detaillierte Untersuchungen der thermochemischen Stabilität sind daher gefragt, um den Einsatztemperaturbereich und die Einsatzzeiten optimal abzustimmen. Drei Losproben wurden untersucht, welche von der niederländischen Firma APP BV zur Verfügung gestellt wurden. Die thermische Stabilität wurde mit folgenden Methoden bestimmt:

- Selbstentzündungstemperatur mit 0,2g bei 5°C/min Aufheizrate im Woodschen Metallbad
- Vakuumstabilitätstest (VST)
- Wärmeentwicklungsrate als Funktion von Zeit und Temperatur
- Massenverlust als Funktion der Zeit und Temperatur
- Adiabatische Selbstaufheizung.

Los 1 wurde hauptsächlich mit Massenverlust im Temperaturbereich 50°C bis 80°C charakterisiert. Mit den Losen 2 und 3 war die Wärmeentwicklungsrate (WER) die Hauptmessgröße, bestimmt mit einem Mikrokalorimeter Typ TAM<sup>TM</sup> hergestellt von Thermometric AB, Schweden, bei den Temperaturen 60°C, 65°C, 70°C und 75°C. HNF zeigt sehr hohe WER-Werte. Alle Messdaten zeigen selbstbeschleunigendes Verhalten an. Sie wurden mit autokatalytischen reaktionskinetischen Modellen beschrieben. Arrhenius-Parameter wurden mit Los 1 von den Massenverlustdaten bestimmt und für die Lose 2 und 3 von den Wärmeentwicklungsraten. Die Aktivierungsenergien für den intrinsischen Zersetzungsanteil sind (für Los 1,2,3) 166, 139 und 132 kJ/mol und für die autokatalytischen Zersetzungsreaktion 159, 128 und 117 kJ/mol. Die kinetischen Daten werden mit Literaturdaten verglichen und diskutiert, darunter sind Bestimmungen mit thermoanalytischen Messmethoden und Ergebnisse aus sog. Flammenfrontmessungen. Die ermittelten Daten erlauben eine Bestimmung der Zeiten  $t_y(T)$  zum Erreichen eines bestimmten Umsatzgrades  $y$  für frei wählbare Temperaturen.