

# Zündtemperaturen brennbarer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Umschließung

Christian Papp<sup>1</sup>, Elisabeth Brandes<sup>1</sup>, Werner Hirsch<sup>1</sup>, Marcus Marx<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Fachbereich 3.4 „Grundlagen des Explosionsschutzes“, Braunschweig

<sup>2</sup> Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

*Einige Substanzen mit einer Normzündtemperatur zwischen 300°C und 450 °C weisen im geschlossenen Gefäß bei 1 bar eine deutlich niedrigere Entzündungstemperatur auf. Das Verfahren nach Norm sowie ein abgewandeltes Verfahren zu Bestimmung der Entzündungstemperatur bei 1 bar im geschlossenen Gefäß werden beschrieben. Als mögliche Ursache für die Unterschiede werden Gasaustausch mit der Atmosphäre, Volumen und Material des Zündgefäßes sowie Kaltflammenreaktionen diskutiert. Die Ergebnisse der Versuchsreihen werden für mehr als 30 Stoffe aufgeführt.*

## 1 Einleitung

Die sicherheitstechnische Kenngröße „Zündtemperatur“ - definiert unter anderem in der EN 14522 [1] – ist Grundlage für die Einteilung von Stoffen und explosionsgeschützten Geräten in Temperaturklassen. Sie wird jedoch vielfach auch als Parameter für das sichere Betreiben chemischer Verfahren oder industrieller Prozesse herangezogen. Gerade dieser zweite Aspekt hat es erforderlich gemacht, diese sicherheitstechnische Kenngröße auch bei nichtatmosphärischen Bedingungen zu betrachten. Bei diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass bestimmte Substanzen im geschlossenen Gefäß bei 1 bar eine signifikant tiefere Entzündungstemperatur zeigen als in der Normapparatur. Nachfolgend werden beide Verfahren vorgestellt und mögliche Ursachen für diese Abweichungen zur Normzündtemperatur an Hand experimenteller Untersuchungen diskutiert.

## 2 Bestimmungsverfahren

### 2.1 Normverfahren

Das in EN 14522 [1], DIN 51794 [2] bzw. IEC 60079-20-1 [3] beschriebene Bestimmungsverfahren verwendet als Zündgefäß einen offenen Erlenmeyerkolben mit einem Nennvolumen von 250 ml. Der Kolben befindet sich in einem Ofen, der ein weitestgehend homogenes Temperaturfeld erzeugt. Die Oberkante des Erlenmeyerkolbens schließt mit der Oberkante des Ofens ab, so dass an der Öffnung des Kolbens nahezu Umgebungsbedingungen herrschen. Die Messstelle für die Ermittlung der Zündtemperatur befindet sich an der äußeren Kolbenwand in einer Höhe von 2,5 cm über dem Kolbenboden. Zur (Zünd-)Temperaturermittlung wird ein Thermoelement von Typ K mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet (Messthermoelement). In der Norm ist eine sichtbare Flamme als Zündkriterium festgelegt, die in einem über der Kolbenöffnung angebrachten Spiegel durch den Experimentator erkannt werden kann. Die Bestimmung der Zündtemperatur erfolgt iterativ, indem die Temperatur des Zündgefäßes und die in den Erlenmeyerkolben eingebrachte Menge solange variiert werden, bis die niedrigste Temperatur gefunden ist, bei der eine Zündung beobachtet wird. Die Probe wird dabei in Portionen mit kurzem Zeitabstand (ca. 2 Portionen je Sekunde) in den Kolben dosiert.

## 2.2 Ermittlung der Zündtemperatur im geschlossenen Gefäß bei 1 bar

Das geschlossene Edelstahlgefäß, welches für die Ermittlung der Zündtemperatur unter isochoren Bedingungen verwendet wurde, besitzt ein Innenvolumen von 320 ml. Die Heizung ist so ausgelegt, dass ein möglichst homogenes Temperaturfeld im Inneren des Gefäßes erzeugt wird. Die Dosierung der zu testenden Substanzen erfolgt mit Hilfe einer Spritze in das Gefäß, dessen Druck so abgesenkt ist, dass sich nach Zugabe der Substanz die gewünschte Konzentration bei 1 bar ergibt. Da es sich um ein vollständig geschlossenes Gefäß handelt, ist ein an die Norm angelehntes visuelles Zündkriterium nur schwer realisierbar. In den Versuchsreihen zur Bestimmung der Zündtemperatur bei erhöhten Ausgangsdrücken hat sich als Kriterium ein Temperaturanstieg von mindestens 50 K in Verbindung mit einem 10%igen Druckanstieg ergeben. Dieses Kriterium wird auch für die Messungen im geschlossenen Gefäß bei 1 bar angewendet. Dazu sind zwei 0,5-mm-Thermoelemente sowie ein piezoresistiver Druckaufnehmer vorhanden. Die Thermoelemente sind so im oberen und mittleren Bereich des Zündgefäßes angebracht, dass eine Beeinflussung der Flammenausbreitung weitestgehend ausgeschlossen ist. Der Behälter ist zusätzlich mit einer über einen Quarzglasstab angekoppelten Fotodiode, welche eine optische Detektion ermöglicht, ausgerüstet. Da jedoch die Qualität des Fotodiodensignals - aufgrund Verschmutzung - nicht dauerhaft sicher gestellt werden kann, wird es nur als zusätzliches Evaluationskriterium verwendet. Der Ablauf für die Ermittlung der Entzündungstemperatur im geschlossenen Gefäß ist dem genormten Verfahren angeglichen.

## 2.3 Unterschiede zwischen den Verfahren

Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Unterschiede der beiden Bestimmungsverfahren.

Tabelle 1: Vergleich der Bestimmungsverfahren im geschlossenen Gefäß und im offenen Erlenmeyerkolben (Normverfahren)

Normverfahren	geschlossenes Gefäß
isobare Bedingungen	isochore Bedingungen
Gasaustausch mit der Umgebung	Kein Gasaustausch
Gefäß aus Glas	Gefäß aus Edelstahl
Gefäßvolumen: 200 ml	Gefäßvolumen: 320 ml

## 3 Einflüsse auf die Zündtemperatur

### 3.1 Material des Zündgefäßes

Frühere Untersuchungen [4, 5] haben sich bereits mit dem Einfluss der Oberfläche des Zündgefäßes auf die Entzündbarkeit beschäftigt. Dabei konnte zwar ein Einfluss der Behälterinnenoberfläche auf die Zündtemperatur gezeigt werden, mit maximal 20 K liegt dieser jedoch im Rahmen der Messunsicherheit des Bestimmungsverfahrens nach Norm.

### 3.2 Gasaustausch mit der Umgebung

Beim Normverfahren wird ein Teil der dosierten Substanz durch die entstehende Konvektion aus dem offenen Erlenmeyer ausgetragen, während die kalte Umgebungsluft in den Kolben fließt. Dieser Einfluss des Gasaustausches mit der Umgebung wurde im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet. Hierzu wurden Untersuchungen an Erlenmeyerkolben mit unterschiedlich großer Kolbenöffnung ( $\varnothing$ : 10 mm, 27 mm, 40 mm) durchgeführt. Je größer der Kolbenhalsdurchmesser ist, desto schneller sollte der Gasaustausch mit der Umgebung stattfinden. Dies konnte qualitativ durch Versuchsreihen mit Strömungsprüfern visualisiert und durch gaschromatographische Analysen bestätigt werden. Mittels der Software ANSYS-

CFX konnte dies auch simuliert werden. Die Simulation wurde für das nichtreaktive System Wasser – Luft bei unterschiedlichen Kolbentemperaturen durchgeführt. Die Simulation bestätigt die Vermutung des schnelleren Gasaustausches mit der Umgebung bei größerem Kolbenhalsdurchmesser (Abb.1). Wie Tabelle 2 zeigt, hat die Größe der Kolbenöffnung bei **allen** Substanzen einen messbaren Einfluss auf die Temperatur der Entzündung. Zur Erklärung der deutlich niedrigeren Entzündungstemperatur einiger Stoffe bei 1 bar im geschlossenen Gefäß ist er jedoch bei weitem nicht ausreichend.

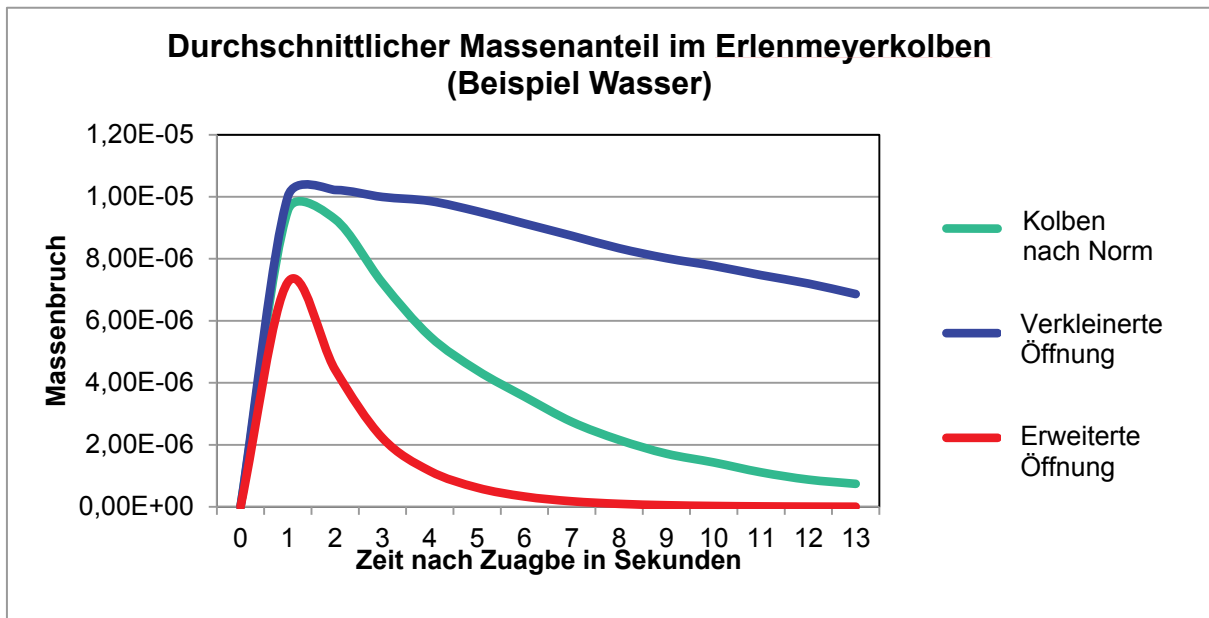


Abbildung 1: Massenanteil von H<sub>2</sub>O über der Zeit bei Erlenmeyerkolben mit unterschiedlichen Kolbenhalsdurchmessern. Die Kolbentemperatur beträgt 277 °C

Tabelle 2: Vergleich der in unterschiedlichen Gefäßen ermittelten Zündtemperaturen

Gefäß	Brennbare Komponente	Zündtemperatur / Entzündungstemperaturen		
		1-Propanol	Heptanon-3	Ethylhexanoat
Kolben nach Norm (Ø: 27 mm)		385 °C	408 °C	395 °C
Erweiterte Öffnung (Ø: 40 mm)		441 °C	444 °C	437 °C
Verkleinerte Öffnung (Ø: 10 mm)		380 °C	385 °C	365 °C
Geschlossenes Gefäß		385 °C	205 °C	253 °C

### 3.3 Größe des Zündgefäßes

Aus den Theorien der Selbstzündung folgt, dass die Temperatur der Entzündung mit zunehmender Größe des Zündgefäßes (genauer: mit abnehmendem Verhältnis Oberfläche : Volumen) abnimmt. Dieser Effekt ist experimentell nachgewiesen [6, 7, 8] und ist bei der sicherheitstechnischen Beurteilung großer technischer Apparaturen zu berücksichtigen. Da das Volumen des bei den vorliegenden Versuchsreihen eingesetzten, geschlossenen Gefäßes jedoch nur wenig größer ist als das des Erlenmeyerkolbens nach Norm ist, kann dadurch die zur Zündung erforderliche Temperatur nur um wenige K beeinflusst werden. Die für einige Stoffe beobachtete starke Absenkung der Entzündungstemperatur kann damit nicht erklärt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die diskutierten Effekte zwar eine Änderung der Entzündungstemperatur durch den geänderten Versuchsaufbau bewirken können, aber selbst zusammen genommen die Größe der Temperaturenniedrigung, die für einige Stoffe festzustellen ist, nicht erklären können.

### 3.4 Kaltflammenreaktionen

Um die Vorgänge im Erlenmeyerkolben mit denen im geschlossenen Gefäß zu vergleichen, wurden im Inneren des Erlenmeyerkolbens vier über die Höhe verteilte 0,5-mm-Thermoelemente angebracht und über der Kolbenöffnung eine Kamera installiert.

Dabei war bei den Substanzen, die im geschlossenen Gefäß eine deutlich niedrigere Zündtemperatur zeigen, im Erlenmeyerkolben im Bereich dieser Temperaturen deutlich ein schwachblaues Leuchten innerhalb des Kolbens zu erkennen (Abb.2). Um diese Aufnahmen zu erstellen, wird nach der Zugabe der zu prüfenden Substanz eine Langzeitaufnahme (mindestens 30 Sekunden) ausgelöst.

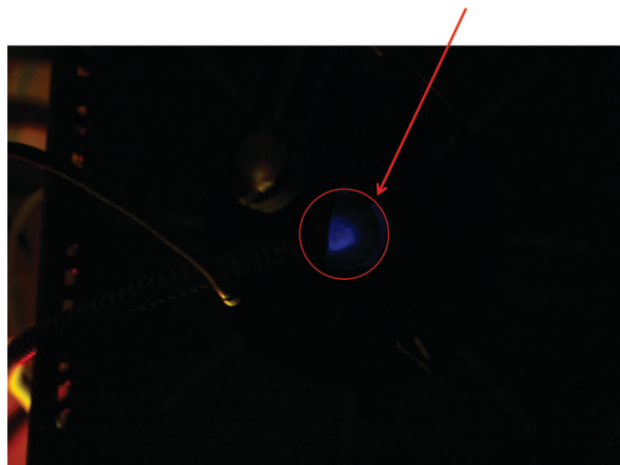


Abbildung 2: Langzeitaufnahme (30 s) einer „kalten Flamme“ (Kamera über Öffnung des Erlenmeyerkolbens)

Ein derartiges schwachblaues Leuchten ist charakteristisch für das Auftreten sogenannter „kalter Flammen“. Gleichzeitig mit seinem Auftreten wurde von einem oder mehreren Thermoelementen im Inneren des Kolbens ein Temperaturanstieg zwischen 50 K und 150 K registriert. In der Regel wurde der Temperaturanstieg von dem Thermoelement registriert, das im Kolben auf Höhe des Messthermoelementes angebracht war. Die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit ( $dT/dt$ ) betrug dabei zwischen 20 K/s und 30 K/s. Betrag der Temperaturanstieg weniger als 50 K, konnten keine blauen Leuchterscheinungen nachgewiesen werden. Bei einer Zündung nach Norm (Auftreten einer visuell detektierbaren Flammenerscheinung) wird von den Thermoelementen im Kolben ein steiler Temperaturanstieg ( $dT/dt > 150$  K/s) von mehr als 200 K registriert. In einigen Fällen trat zwischen der Zündtemperatur nach Norm und der Kaltflammenreaktion ein Temperaturbereich auf, bei dem keine offensichtlichen Reaktionen nachweisbar waren. Dieses Verhalten ist in der Literatur als „Negativer Temperaturkoeffizient“ [9, 10] beschrieben. Abb. 3 zeigt dies am Beispiel von Butylbutyrat.

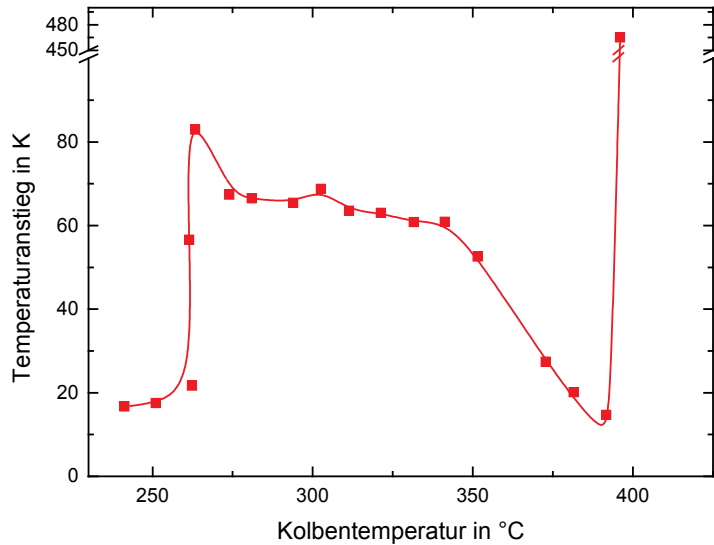


Abbildung 3: Negativer Temperaturkoeffizient von Butylbutyrat. Gezeigt wird der maximale Temperaturanstieg in der Gasphase im Erlenmeyerkolben.

## 4 Ergebnisse

Abbildung 4 zeigt den Vergleich der nach Norm bestimmten Zündtemperaturen mit den im geschlossenen Gefäß bei 1 bar gemessenen Entzündungstemperaturen. Als Kriterium wurde in allen Fällen ein Temperaturanstieg von mindestens 50 K in Verbindung mit einem 10%igen Druckanstieg herangezogen. Die Werte für die Normzündtemperatur sind der Datenbank CHEMSAFE [11] entnommen. Deutlich zu erkennen ist der Temperaturbereich, in dem für einige Substanzen Abweichungen von mehr als 50 K festgestellt werden. Bei den Stoffen, die eine so deutliche Abweichung zur Normzündtemperatur zeigen, handelt es sich hauptsächlich um Ester (Abb. 4) und Ketone (Abb. 5) mit einer Normzündtemperatur zwischen 300°C und 450°C.

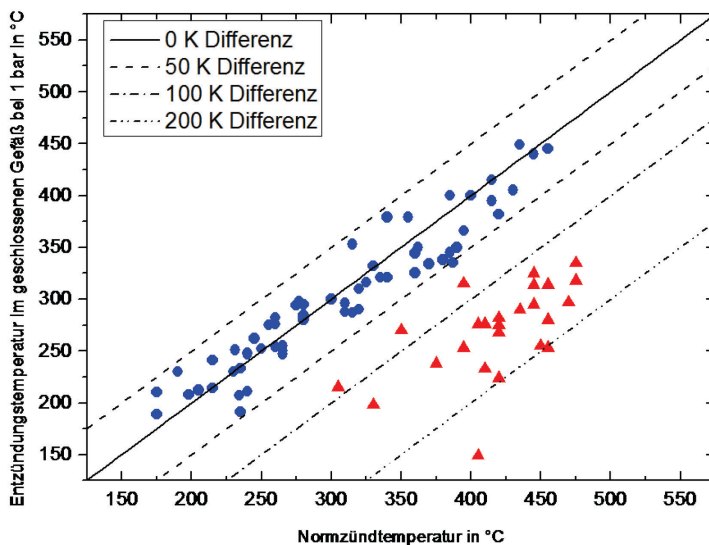


Abbildung 4: Vergleich der Zündtemperatur nach Norm und der im geschlossenen Gefäß bei 1 bar gemessenen Zündtemperaturen

Tabelle 3 zeigt Beispiele der ermittelten Messwerte.

Tabelle 3: Zündtemperaturen, Entzündungstemperaturen im geschlossenen Gefäß bei 1 bar und Temperaturen, bei denen kalte Flammen nachgewiesen wurden, der untersuchten Substanzen

Substanz	Zündtemperaturen gemessen in °C		
	Zündtemperatur nach Norm	Temperatur für das Auftreten „kalter Flammen“ *	Entzündungstemperatur im geschlossenen Gefäß **
Butanon	475	335	323
Pentanon-2	445	308	301
Hexanon-2	420	209	214
Heptanon-3	410	207	207
Heptanon-2	305	223	215
Heptanon-4	420	235	225
Octanon-3	234	230	207
Nonanone-2	240	220	211
Ethylformiat	420	382	380
Propylacetat	455	280	273**
Butylacetat	395	290	265
Amylacetat	350	265	252
Hexylacetat	265	250	227**
Ethylpropionat	455	314	297**
Ethylbutyrat	445	295	261**
Ethylhexanoat	395	232	245
Ethylvalerat	450	255	265**
Propylpropionat	445	291	312
Methylbutyrat	455	445	430**
Propylbutyrat	435	285	290
n-Butylbutyrat	395	270	360
Methylvalerat	420	278	292**
1-Propanol	385	380	385**
1-Pentanol	320	296	299
2-Methylbutan	420	282	295**
Cyclopentan	320	299	273**
i-Octan	410	276	276**
Di-n-butylamin	260	273	270
1,4-Dioxan	375	243	230

\* nicht nach Norm gerundet

\*\* Die Entzündungstemperatur wurde in einem Gefäß mit einem Innenvolumen von 1 Liter ermittelt

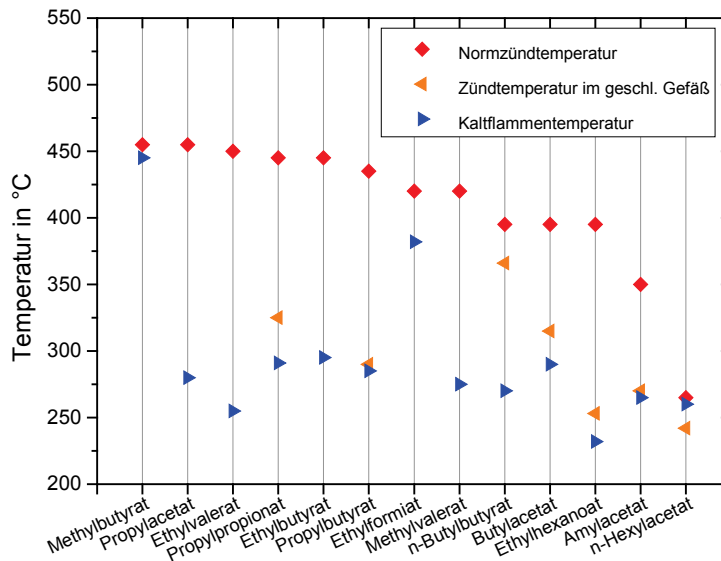


Abbildung 5: Zündtemperatur nach Norm, im geschlossenen Gefäß bei 1 bar sowie die ermittelte Kaltflammentemperatur der untersuchten Ester

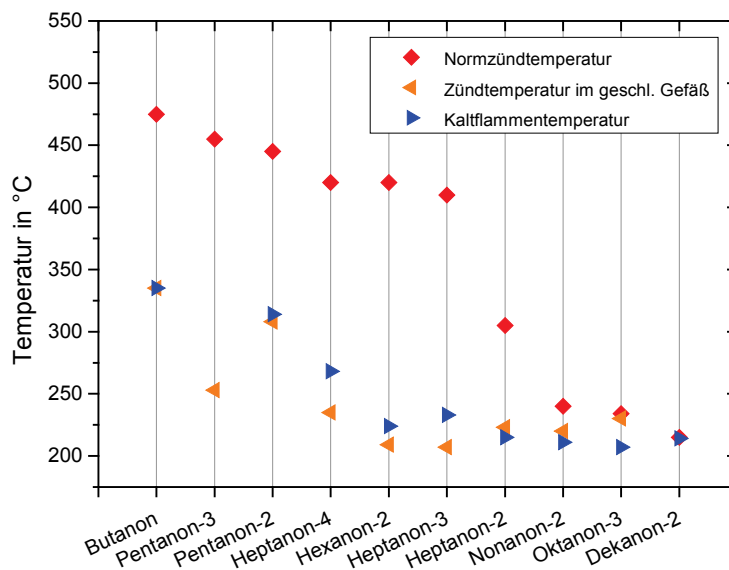


Abbildung 6: Zündtemperatur nach Norm, im geschlossenen Gefäß bei 1 bar sowie die ermittelte Kaltflammentemperatur der untersuchten Ketone

Wie Tabelle 3 zeigt, korreliert die Kaltflammentemperatur, die im Erlenmeyerkolben ermittelt wurde, gut mit der im geschlossenen Gefäß bei 1 bar bestimmten Entzündungstemperatur. Da „Kalte Flammen“ der erste Teil einer Zwei-Stufen-Zündung [12] sein können, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass unter den isochoren Bedingungen, wie sie in einem geschlossenen Gefäß herrschen, eine Zwei-Stufen-Zündung ablaufen kann, die durch einen größeren Temperaturabstand zwischen den beiden Stufen charakterisiert ist. Im offenen Gefäß scheint eine derart charakterisierte Zwei-Stufen-Zündung nicht möglich. Zwei-Stufen-Zündungen mit sehr geringem Temperaturabstand zwischen den beiden Stufen sind jedoch auch im offenen Gefäß nicht auszuschließen.

Das aktuell in der Norm (EN 14522, IEC 60079-20-1) beschriebene Verfahren sieht keine detaillierte Vorgehensweise vor, um die Kaltflammentemperaturen zu ermitteln. Da das Auftreten kalter Flammen im offenen Erlenmeyerkolben immer von einem Temperaturanstieg zwischen 50K und 150K begleitet ist, könnte dies als Screening für die Identifizierung solcher Substanzen genutzt werden, die im geschlossenen Gefäß eine deutlich niedrigere Entzündungstemperatur zeigen. Die Verwendung eines zusätzlichen Thermoelements in Inneren des Erlenmeyerkolbens auf Höhe des Messthermoelementes könnte als einfache Modifizierung in das genormte Bestimmungsverfahren aufgenommen werden. Weitere Modifikationen an der aktuell genormten Apparatur wären nicht notwendig, um den Bereich „Kalter Flammen“ zu detektieren.

## Literaturverzeichnis

- [1] EN 14522 (2005): Bestimmung der Zündtemperatur von Gasen und Dämpfen.
- [2] DIN 51794 (2003): Prüfung von Mineralölkohlenwasserstoffen - Bestimmung der Zündtemperatur.
- [3] IEC 60079-20-1 (2012): Material characteristics for gas and vapour classification - Test methods and data.
- [4] Frank, C. & Blackham, A. (1952): Spontaneous Ignition of Organic Compunds. Ind. Eng. Chem., 44 (4), S. 862-867.
- [5] Kaescher-Krischer, B. & Wagner, H. (1958): Die Zündung von Brennstoff-Luft-Gemischen an heißen Oberflächen. Brennstoff-Chemie, 39 (3/4), S. 33-64.
- [6] N.Setchkin (154): J. Reseach NBS, 53, S. 44-69.
- [7] T.J. Snee, J.F. Griffiths (1989): Comb. Flame, 75, S. 381-395.
- [8] R.D. Coffee (1979): 13<sup>th</sup> Loss Prev. Symp. AIChE, S. 74-82.
- [9] Barnard, J. & Watts, A. (1969): Cool-flame oxidation of ketones. Symposium (International) on Combustion, 12 (1), S. 365-373.
- [10] Grey, B. F. (1968): Unified Theory of Explosions, Cool Flame and Two-Stage-Ignitions, Journal of Physical Chemistry, S. 1603-1609.
- [11] CHEMSAFE-Datenbank, Frankfurt am Main.
- [12] Fish, A., Read, I., Affleck, W. & Haskell, W (1969): The controlling role of cool flames in two-stage ignition. Combustion and Flame, 13 (1), S. 39-49.



## **Terms of Use**

Any party may pass on this Work by electronic means and make it available for download under the terms and conditions of the Digital Peer Publishing License (DPPL) Version 3.0. The text of the license may be accessed and retrieved via Internet at <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0009-dppl-v3-en8>.

Beyond the conditions of the DPPL, the data which is contained in this catalog May only be used by any party for signal processing if the data is inserted into the source code of the program together with a reference to the catalog and if the program documentation (if available) also contains a reference to this catalog.

## **Exclusion of Liability**

Deviating from paragraphs 12 and 13 of the DPPL Version 3.0, a comprehensive exclusion of liability applies. This states: This catalog is made available without any special or implied guarantee, which – among others – includes the implicit guarantee of the use of the catalog for a certain purpose. Under no circumstances is PTB responsible for any direct or indirect damage, independent of how it arose, through the use of the catalog. This also applies to damage due to errors of the catalog, which were already known at the occurrence of the damage.