

Werner Hirsch, Sabine Zakel

Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze von Gasen und Dämpfen im Überdruckbereich



ISSN 1868-5838
ISBN 978-3-95606-460-9

Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Explosionsschutz

PTB-Ex-14

Braunschweig, Dezember 2018

Werner Hirsch, Sabine Zakel

**Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze
von Gasen und Dämpfen im Überdruckbereich**

ISSN 1868-5838

ISBN 978-3-95606-460-9

Abschlussbericht zum PTB-Forschungsvorhaben 37041

Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze von Gasen und Dämpfen im Überdruckbereich

Laufzeit: 14.3.2017 bis 31.12.2018

Autoren: Werner Hirsch, Sabine Zakel

PTB Braunschweig

Fachbereich 3.7: Grundlagen des Explosionsschutzes

Dezember 2018

Die Autoren danken der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und Chemische Industrie (BG RCI) in Heidelberg für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Material und Methoden | 2 |
| 2.1 | Versuchsaufbau | 2 |
| 2.2 | Versuchsdurchführung | 3 |
| 2.3 | Auswertung | 4 |
| 2.4 | Untersuchte Substanzen und Drücke | 5 |
| 2.5 | Unsicherheitsbetrachtung | 5 |
| 3 | Ergebnisse | 6 |
| 3.1 | Einzelversuch | 6 |
| 3.2 | Zusammenfassung der Versuche bei einer Druckstufe | 7 |
| 3.3 | Druckabhängigkeit der UEG der verschiedenen Substanzen | 7 |
| 3.3.1 | Cyclohexan | 7 |
| 3.3.2 | Undecan | 8 |
| 3.3.3 | Ethanol | 9 |
| 3.3.4 | Propanol-2 | 9 |
| 3.3.5 | Aceton | 10 |
| 3.3.6 | Butanon | 10 |
| 3.3.7 | Ethylacetat | 11 |
| 3.3.8 | Hexan | 11 |
| 4 | Diskussion | 12 |
| 5 | Zusammenfassung und Schlussfolgerungen | 15 |
| 6 | Literaturverzeichnis | 16 |

1 EINLEITUNG

Viele chemische Verfahren und technische Prozesse finden bei erhöhten Drücken oder erhöhten Temperaturen statt. Werden dabei brennbare Stoffe eingesetzt, ist die Kenntnis der sicherheitstechnischen Kenngrößen des Explosionsschutzes unter den jeweiligen Prozessbedingungen erforderlich. Eine große Anzahl von Untersuchungen sind bereits durchgeführt worden, in denen diese Kenngrößen sowohl experimentell ermittelt, als auch Verfahren entwickelt wurden, die eine Abschätzung aus den bekannten Werten bei Normalbedingungen erlauben [1].

Ein wichtiges explosionsschutztechnisches Konzept ist die Vermeidung des Auftretens explosionsfähiger Atmosphäre. Eine der Kenngrößen, die hierzu herangezogen werden, ist die untere Explosionsgrenze (UEG). Zur Temperaturabhängigkeit der UEG existiert bereits umfangreiches Datenmaterial, nach dem die UEG mit steigender Temperatur nahezu linear abnimmt. Eine einfache theoretische Begründung wurde bereits 1911 von Burgess und Wheeler gegeben [2]. Die von ihnen abgeleitete Gleichung gibt die Temperaturabhängigkeit der UEG zumindest qualitativ richtig wieder.

Für die Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze existieren jedoch nur wenige Messungen, von denen die meisten mit brennbaren Gasen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind weniger einheitlich als bei der Temperaturabhängigkeit. Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen ergaben für den Überdruckbereich eine mit zunehmendem Druck abnehmende UEG, wobei im Bereich von 10 bar - 20 bar in einigen Fällen lokale Maxima auftraten [3]. Die Druckabhängigkeit der UEG von Ethanol und Propanol wurde von Gibbon u.a. [4] als mit dem Druck bis 6,9 bar ansteigend gefunden. Auch für Wasserstoff steigt die UEG im untersuchten Druckbereich bis 150 bar [5]. Im Rahmen des SAFEKINEX-Projektes [6] ergab sich für Ammoniak ebenfalls ein Anstieg der UEG mit dem Druck, während die untere Explosionsgrenze von Kohlenmonoxid ein Minimum durchläuft. Die Autoren bezeichnen den Druckeinfluss auf die untersuchten organischen Stoffe insgesamt jedoch als "marginal". Hingegen ist die obere Explosionsgrenze in der Regel stark druckabhängig.

Für den Unterdruckbereich existiert eine relativ umfangreiche Untersuchung von Brandes u.a. [7], in der sich zeigte, dass für die Kohlenwasserstoffe vom Mindestzünddruck ausgehend (25 mbar - 50 mbar), die UEG mit ansteigendem Druck monoton abnimmt. Bei 0,5 bar bis 0,6 bar erreicht die sie bereits den gleichen Wert wie bei Normaldruck. Der Verlauf für Wasserstoff weist bei ca. 0,3 bar ein Minimum auf und steigt dann wieder an [8]. Eine theoretische Herleitung der Abhängigkeit im Unterdruckbereich, die das Verhalten zumindest organischer Stoffe qualitativ beschreibt, wurde von Arnaldos u.a. [9] angegeben. Für den Überdruckbereich existiert dagegen bisher weder ein theoretisches Modell noch eine empirische Regel für die Druckabhängigkeit der unteren Explosionsgrenze.

Um einen möglichen funktionalen Zusammenhang zwischen UEG und Druck zu ermitteln, wurden in dieser Untersuchung die unteren Explosionsgrenzen verschiedener Kohlenwasserstoffe im Druckbereich von 1 bar bis 20 bar und Temperaturen von 100 °C oder 150 °C experimentell bestimmt.

2 MATERIAL UND METHODEN

2.1 Versuchsaufbau

Die Experimente wurden in einem druckfesten Kugelaufbau mit 9,1 Litern Innenvolumen durchgeführt (Abb. 1). Der Autoklav verfügte über einen Heizmantel, der über ein Thermalöl auf die Versuchstemperatur geheizt werden konnte. Zusätzlich existieren zwei verschiedene Anschlüsse für die Zuleitung der Spülluft aus der Druckluft-Ringleitung und die zur Gemischbereitung verwendete Druckluft aus einer 200 bar-Druckgasflasche. Als Druckluft wurde "Luft für Atemschutzgeräte" nach DIN 12021 verwendet. Der Autoklav konnte über einen Ausgang entlüftet werden.

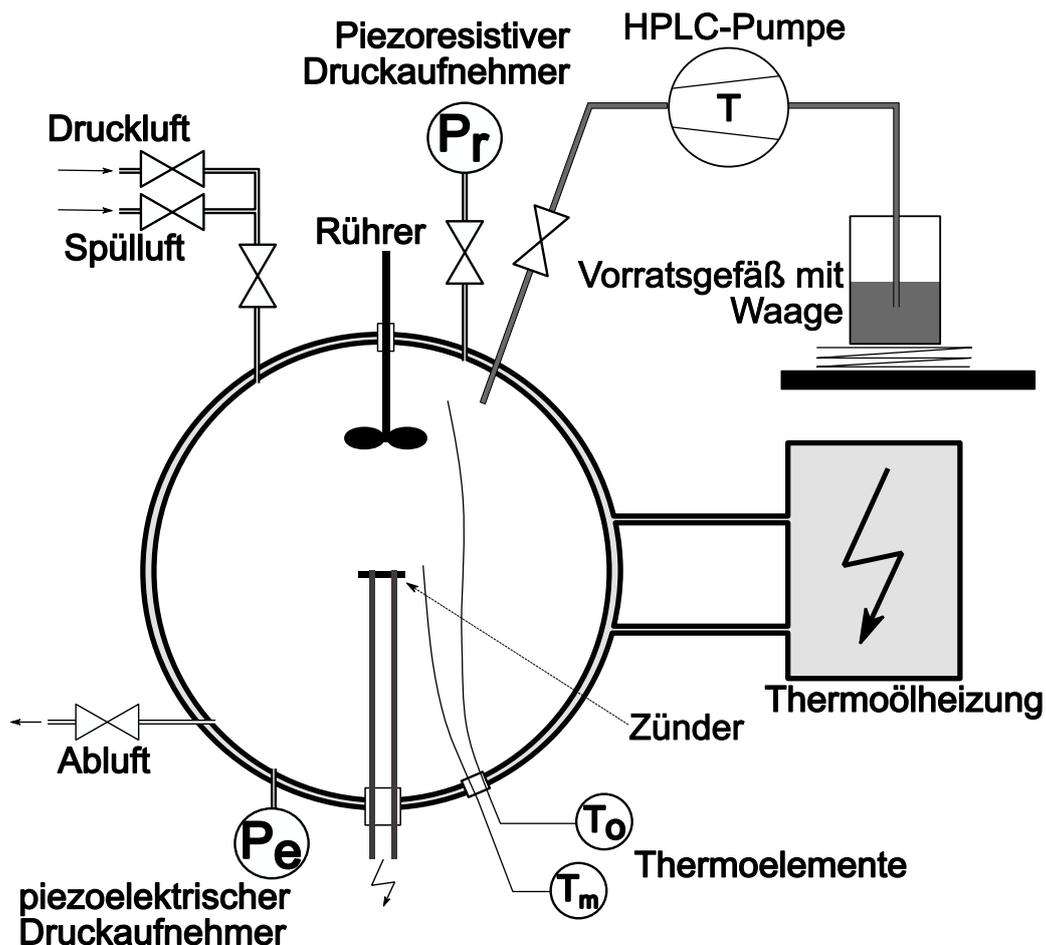


Abb. 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Die Flüssigkeit wurde mittels einer HPLC-Pumpe mit einer maximalen Förderrate von 10 ml/min in den Autoklaven dosiert. Um eine höhere Genauigkeit bei der Messung der eingespritzten Menge zu erzielen, wurde das Vorratsgefäß der untersuchten Flüssigkeit auf eine elektrische Waage mit einer Auflösung von 0,01 g gestellt und der Gewichtsverlust des Vorratsgefäßes nach dem Dosieren zur Berechnung der Brennstoffkonzentration herangezogen.

Zur Bestimmung des Ausgangsdrucks vor der Zündung diente ein piezoresistiver Druckaufnehmer mit einem Messbereich entweder von 20 bar oder 50 bar. Bei niedrigen Ausgangsdrücken diente dieser Druckaufnehmer auch zur Beobachtung des Druckverlaufs bei der Zündung. Bei Ausgangsdrücken von 10 bar oder mehr wurde dieser Aufnehmer vor der Zündung vom Autoklaven mit Hilfe eines Absperrventils isoliert, da sonst im Falle einer heftigen Explosion mit seiner Zerstörung zu rechnen gewesen wäre. Der Druckverlauf während der Zündung wurde dann mit einem piezoelektrischen Druckaufnehmer mit einem Messbereich bis 250 bar aufgezeichnet.

Der Temperaturverlauf wurde mit zwei Thermoelementen Typ K (Durchmesser: 0,5 mm) in der Mitte und im oberen Teil des Autoklavs verfolgt. Die von beiden Thermoelementen gemessenen Temperaturen wichen vor Beginn des Versuches um nicht mehr als 4 K voneinander ab, bei höheren Drücken war der Unterschied noch geringer. Die Signale des Druckaufnehmers und der beiden Thermoelemente wurden auf einem Datenlogger (Yokogawa MV2000) mit einer Rate von 8 Punkten pro Sekunde registriert.

Als Zünder diente der Gleitfunke auf einer Bleistiftmine, die zwischen zwei Elektroden mit einem Abstand von ca. 8 mm eingespannt war. Ausgelöst wurde der Funke durch eine Kondensatorentladung. Die Kapazität des Kondensators betrug durchgängig 600 μF , die Ladespannung 450 V, so dass die nominelle Funkenenergie 60 J betrug. Es wurde nicht versucht, die effektive Funkenenergie zu bestimmen.

2.2 Versuchsdurchführung

Zu Beginn eines Versuches wurde der Autoklav mindestens dreimal mit der Spülluft gespült. Anschließend wurde die Druckluft aus der Druckgasflasche entsprechend dem gewünschten Partialdruck beaufschlagt (z.B. 9,9 bar für einen späteren Gesamtdruck von 10 bar und einer Brennstoffkonzentration von 1 Mol%). Anschließend wurde die zuvor berechnete Menge an Flüssigkeit unter Rühren durch eine Düse in den Autoklaven eingespritzt. Die Förderrate betrug bei den Ausgangsdrücken oberhalb von 2 bar generell 10 ml/min, bei 2 bar und 1 bar wurde sie jedoch auf 5 ml/min, z.T. auch auf 3 ml/min reduziert, da andernfalls die Einspritzzeiten sehr kurz geworden wären und damit die Dosierung zu ungenau. Anschließend wurde an der Waage die eingespritzte Flüssigkeitsmenge abgelesen. Sobald der Druck im Autoklaven nicht mehr anstieg, wurde der Rührer abgeschaltet, gegebenenfalls der piezoresistive Druckaufnehmer abgesperrt und eine Minute Wartezeit zur Beruhigung des Gemisches eingehalten. Danach wurde der Zünder aktiviert. In einigen Fällen wurde im Falle einer Nicht-

zündung des Gemisches nach einigen Sekunden ein zweiter Zündversuch unternommen.

Untersucht wurde der Druckbereich zwischen Normaldruck und 20 bar. Um die Verdampfung der Flüssigkeiten sicherzustellen, wurden die Versuche bei einer Temperatur von 100°C, in einigen Fällen bei 150°C durchgeführt.

2.3 Auswertung

Für jeden Versuch wurde die molare Konzentration φ_{Br} des Brennstoffs im Gemisch wie folgt berechnet:

$$\varphi_{Br} = \frac{m_{Br}/M_{Br}}{m_{Br}/M_{Br} + \frac{p_L \cdot V}{R \cdot T}} \quad (1).$$

Hierbei bezeichnen m_{Br} und M_{Br} die eingespritzte Masse und die molare Masse der Flüssigkeit, p_L ist der Druck der vorgelegten Luft im Autoklaven vor Beginn des Einspritzens der Flüssigkeit, V ist das Autoklavenvolumen von 9,1 Litern und T die Versuchstemperatur im Autoklavennern. Als Versuchstemperatur wurde der Mittelwert der an den beiden Thermoelementen zu Versuchsbeginn gemessenen Temperaturen gewertet. Der Versuchsdruck ist der am piezoresistiven Aufnehmer abgelesene Druck unmittelbar vor der Zündung.

Für die Auswertung wurden im Wesentlichen zwei Parameter herangezogen: der maximale Temperaturanstieg gegenüber der Ausgangstemperatur und der maximale Druckanstieg. Ein Versuch wurde als Zündung gewertet, wenn an einem der beiden Thermoelemente ein Temperaturanstieg von mindestens 50 K beobachtet wurde, oder wenn der Druck um mindestens 2% (bei den Normaldruckversuchen um 5%) anstieg:

$$\frac{\Delta p_{ex} + p_0 - 0,02 \text{ bar}}{p_0} > 1,02 \quad (2)$$

Wegen der starken Drift des piezoelektrischen Druckaufnehmers war zur Bestimmung des maximalen Explosionsüberdrucks Δp_{ex} zunächst der Abzug einer Basislinie notwendig. Der Abzug von 0,02 bar vom Peakmaximum berücksichtigt einen zusätzlichen Druckanstieg von 0,02 bar allein durch die Wirkung des Zünders¹.

Zur Angabe der unteren Explosionsgrenze wurde zunächst die kleinste molare Konzentration bestimmt, bei der noch eine Zündung stattfand. Diese wurde durch mindestens drei Nichtzündungen abgesichert. Die nächstniedrigere untersuchte Konzentration, abgerundet auf 0,1 Mol%, ergab dann die UEG.

¹ maximaler Druckanstieg bei Zündung eines 60 J-Funkens bei 100°C und 1 bar

2.4 Untersuchte Substanzen und Drücke

Für diese Untersuchung im Überdruckbereich wurden Reinstoffe ausgewählt, deren Druckabhängigkeit der UEG bereits im Unterdruckbereich untersucht worden ist (Tab 1) [7]. Diese Stoffe wurden bei Normaldruck (zum Vergleich mit früheren Messungen), 2 bar, 5 bar, 10 bar und 20 bar untersucht. Ausnahmen sind ebenfalls in Tab 1 angegeben.

Tab 1: Verwendete Substanzen

| Substanz | Reinheit Mol-% | Testtemperatur °C | Bemerkungen |
|-------------|----------------|-------------------|--------------------------------------|
| Hexan | 99 | 40/130 | bei 1 bar, 3 bar 10 bar untersucht |
| Cyclohexan | 99,5 | 100 | - |
| Undecan | 99 | 150 | bei 5 bar, 10 bar, 20 bar untersucht |
| Ethanol | 99,8 | 150 | bei 19 bar statt 20 bar untersucht |
| Propanol-2 | 99,8 | 150 | bei 19 bar statt 20 bar untersucht |
| Aceton | 99,5 | 100 | - |
| Butanon | 99 | 100 | - |
| Ethylacetat | 99 | 100 | - |

2.5 Unsicherheitsbetrachtung

Die Erfüllung des Kriteriums für die Zündung des Brennstoff/Luft-Gemisches wird durch das Signal des Druckaufnehmers überwacht und durch die Thermolemente bestätigt. Die Unsicherheit in der Messung der Druck- und Temperaturdifferenz ist vernachlässigbar, da die Einhaltung des Kriteriums an der Grenze zwischen Zündung und Nichtzündung eindeutig bestimmbar ist.

Die Unsicherheit in der Angabe des Brennstoffgehaltes ergibt sich aus der Genauigkeit der zur Dosierung des Brennstoffes benutzten Waage von 0,01 g und der Unsicherheit durch Verluste aufgrund der langen Anschlussleitung zwischen Waage und Autoklaven. Ein weiterer Beitrag zur Unsicherheit des Ergebnisses ergibt sich durch die Messung des Druckes nach Einfüllen der Luft und dem Versuchsdruck nach dem Dosieren der Flüssigkeit. Diese Beiträge wurden zu einer geschätzten Unsicherheit in der Mengenangabe von 0,1 Mol-% zusammengefasst.

3 ERGEBNISSE

3.1 Einzelversuch

Für jeden Versuch wurde ein Diagramm erstellt, das den zeitlichen Verlauf von Druck und Temperatur nach der Auslösung des Zünders darstellt. In Abb. 2 sind exemplarisch zwei verschiedene Verläufe dargestellt. Im linken Diagramm erfolgte die Zündung deutlich oberhalb der Unteren Explosionsgrenze: der Druck steigt sehr rasch um 20 bar (der weitere Anstieg wurde vom Datenlogger abgeschnitten) und der Temperaturanstieg um mehr als 600 K ist an beiden Thermoelementen praktisch gleich. Bei einem Gemisch in der Nähe der UEG zeigt sich im rechten Diagramm ein anderes Bild: Der Druckanstieg beträgt nur noch 1 bar, und die Temperatur steigt nur noch am oberen der beiden Thermoelemente nennenswert an. Dies entspricht der in Glasapparaturen gemachten optischen Beobachtung, dass die Flamme nahe der UEG sich zwar von der Zündquelle löst und aufsteigt, aber nicht mehr das gesamte Gasvolumen erfasst.

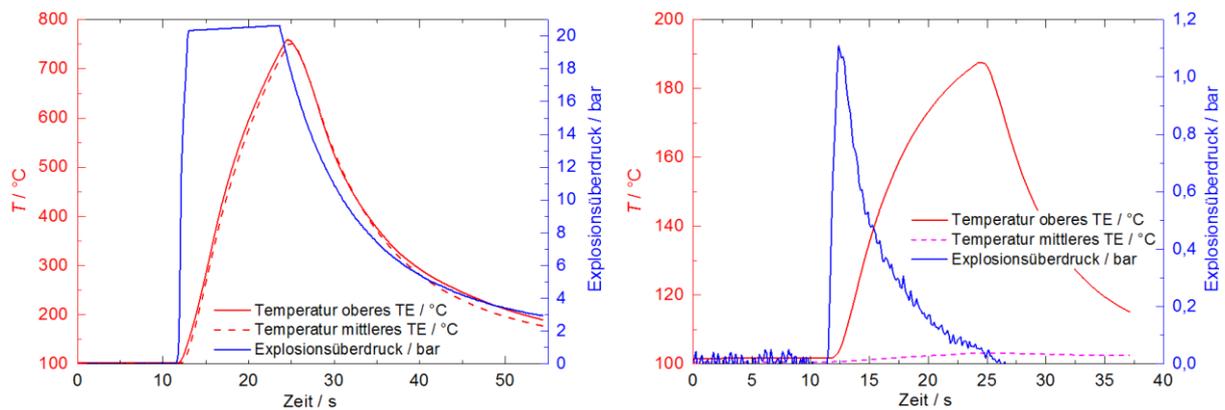


Abb. 2: Druck- und Temperaturverlauf bei Zündung von Aceton bei 100°C und 20 bar (links: Zündung weit oberhalb der UEG, rechts: Zündung nahe der UEG).

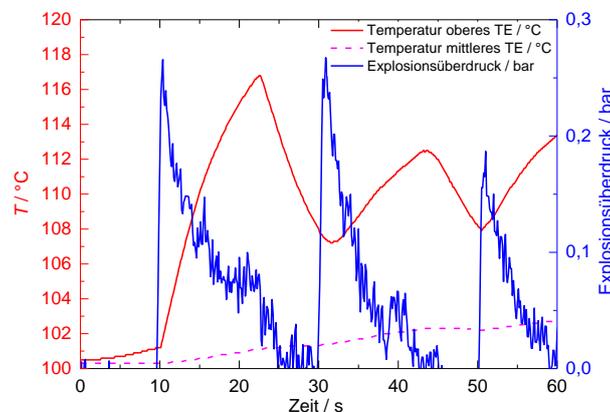


Abb. 3: Druck- und Temperaturverlauf bei einem Zündversuch von Aceton bei 100°C und 20 bar unterhalb der UEG (drei Zündversuche)

Verringert man die Acetonkonzentration soweit, dass die untere Explosionsgrenze unterschritten wird, sind nach Auslösung des Zünders nur noch schwache Druck- und Temperaturanstiege nachweisbar (Abb. 3). Diese erfüllen jedoch nicht mehr die Zündkriterien (Temperaturanstieg von mindestens 50 K oder 2 % Druckerhöhung).

3.2 Zusammenfassung der Versuche bei einer Druckstufe

Für jeden untersuchten Stoff können die bei einem bestimmten Druck erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst werden, indem man sowohl den maximalen Temperaturanstieg als auch den maximalen Druckerhöhung gegen die molare Konzentration aufträgt. Wie Abb. 4 zeigt, nehmen sowohl der Druck- als auch der Temperaturanstieg² mit Annäherung an die UEG allmählich ab. Benutzt man die in Abschnitt 2.3 vorgeschlagenen Zündkriterien, so ergibt sich bei beiden Parametern der gleiche Konzentrationswert für die untere Explosionsgrenze. Obwohl es einzelne Versuche gab, bei denen dies nicht der Fall war, führte dies niemals dazu, dass die nach beiden Methoden bestimmten Explosionsgrenzen um mehr als 0,1 Mol-% voneinander abwichen. In den meisten Fällen ergab sich kein Unterschied.

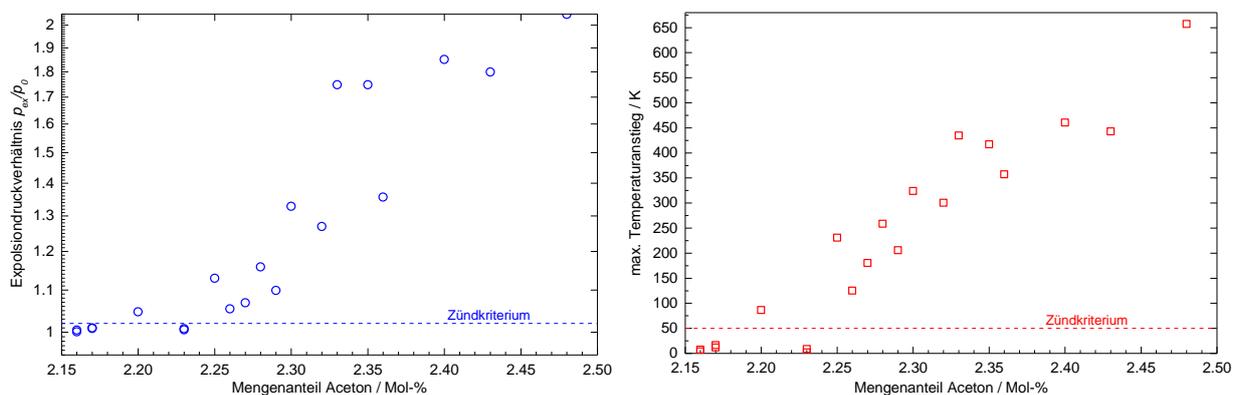


Abb. 4: Zusammenfassung der Druck- und Temperaturanstiege für Aceton bei 100°C und 20 bar

3.3 Druckabhängigkeit der UEG der verschiedenen Substanzen

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse sind im Folgenden zusammen mit den Resultaten der entsprechenden Untersuchungen im Unterdruck [7] dargestellt.

3.3.1 Cyclohexan

Die für Cyclohexan gemessenen Werte schließen sich gut an die im Unterdruckbereich gemessenen Literaturwerte an (Abb. 5). Der sich herausbildende Kurvenverlauf durchläuft mit zunehmendem Druck ein Minimum um dann bei ungefähr 5 bar ein Maximum zu erreichen und mit weiter steigendem Druck wieder abzusinken. Dieser Verlauf zeigt sich auch bei den folgenden Substanzen und scheint für die UEG der untersuchten Stoffe charakteristisch zu sein. Versucht man, die Messwerte durch eine Gerade zu approximieren, müssen für die Literaturwerte ab 0,6 bar

² an dem Thermoelement, das die stärkere Reaktion zeigt; das ist in fast allen Fällen das obere Thermoelement

eingeschlossen werden um einen Anschluss herzustellen. Für die Gerade ergibt sich dann eine Steigung von $-0,0036 \text{ Mol-\%/bar}$, über die sich der Abfall der UEG mit steigendem Druck grob abschätzen lässt. Eine genauere Betrachtung der Messwerte zeigt jedoch, dass die Werte nicht zufällig um die Ausgleichsgerade streuen und eine lineare Anpassung nicht sinnvoll ist.

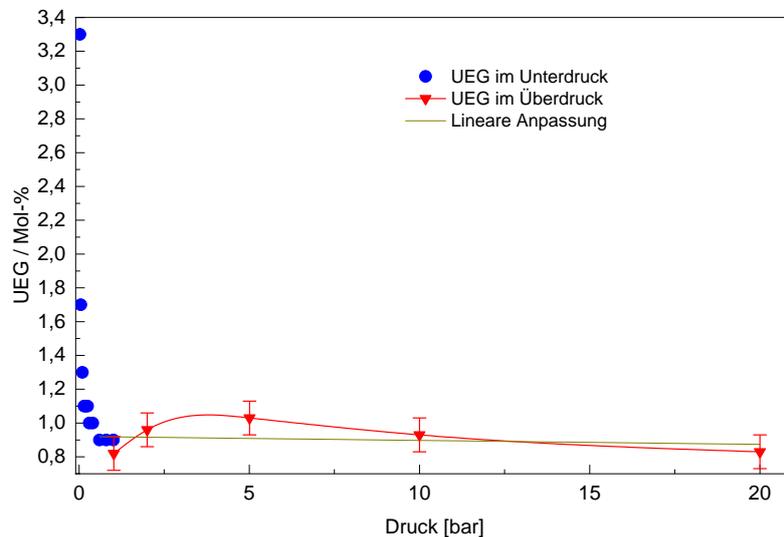


Abb. 5: Druckabhängigkeit der Unteren Explosionsgrenze von Cyclohexan bei 100°C

3.3.2 Undecan

Da *n*-Undecan einen vergleichsweise geringen Dampfdruck hat, wurde es bei 150°C untersucht. Ferner beschränkten sich die untersuchten Druckstufen auf 5 bar, 10 bar und 20 bar. Es zeichnet sich wiederum der charakteristische Kurvenverlauf ab, wie er auch bei Cyclohexan gemessen wurde. Die Bestimmung einer Ausgleichsgeraden erfolgte unter Mitverwendung der Unterdruckergebnisse ab 0,4 bar. Auch hier fällt die UEG geringfügig mit steigendem Druck ab, allerdings mit einer Rate von $-0,0051 \text{ Mol-\%/bar}$. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 dargestellt.

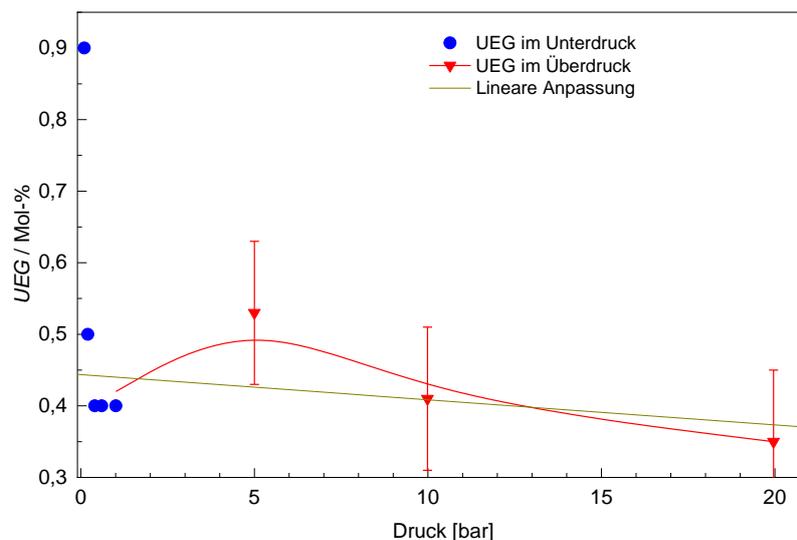


Abb. 6: Druckabhängigkeit der Unteren Explosionsgrenze von *n*-Undecan bei 150°C

3.3.3 Ethanol

Auch bei Ethanol wurden sämtliche Messungen bei 150°C durchgeführt. Es zeichnet sich wiederum der charakteristische Kurvenverlauf ab, wie er auch bei Cyclohexan gemessen wurde. Die Ergebnisse der Unterdruckmessungen wurde ab einem Druck von 0,6 bar zur linearen Regression herangezogen. Die sich ergebende Ausgleichsgerade hat eine Steigung von -0,0029 Mol-%/bar (Abb. 7).

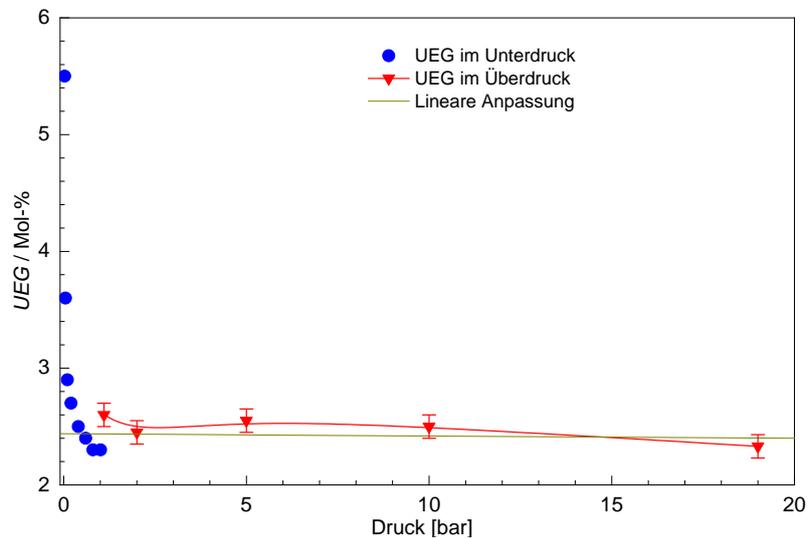


Abb. 7: Druckabhängigkeit der Unteren Explosionsgrenze von Ethanol bei 150°C

3.3.4 Propanol-2

Die untere Explosionsgrenze von Isopropanol (2-Propanol) wurde ebenfalls bei 150°C bestimmt. Auch hier steigt die UEG bis 10 bar leicht an und nimmt dann nur wenig ab. Es ergibt sich bei einer linearen Regression unter Benutzung der Unterdruckwerte ab 0,6 bar eine positive Steigung von +0,0091 Mol-%/bar (Abb. 8). Der tatsächliche Kurvenverlauf ist jedoch ähnlich wie beiden anderen Brennstoffen und deutet jedoch auf einen langsamen Abfall der UEG oberhalb von 10 bar hin.

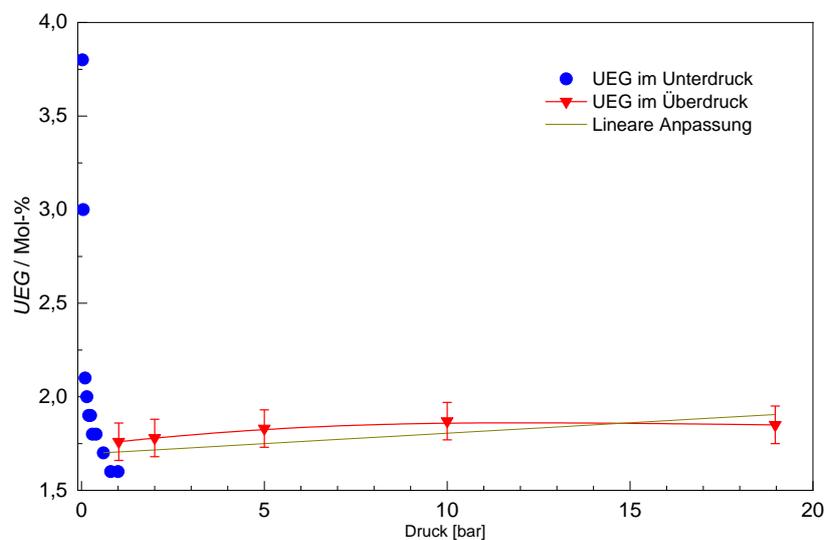


Abb. 8: Druckabhängigkeit der Unteren Explosionsgrenze von Propanol-2 bei 150°C

3.3.5 Aceton

Auch bei Aceton zeichnet sich der charakteristische Kurvenverlauf ab, wie er auch bei Cyclohexan gemessen wurde (Abb. 9). Es wurden alle Messwerte ab 0,6 bar in die Berechnung der Ausgleichsgeraden mit einbezogen, die eine Steigung von $-0,0057 \text{ Mol-\%/bar}$ aufweist.

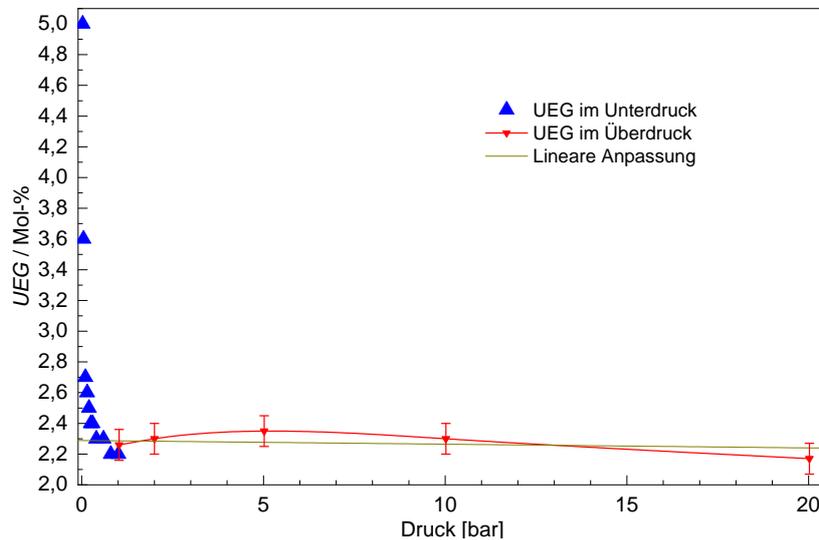


Abb. 9: Druckabhängigkeit der Unteren Explosionsgrenze von Aceton bei 100°C

3.3.6 Butanon

Auch bei Butanon (Methylethylketon, MEK) steigt die gemessene UEG zwischen 1 bar und 5 bar zunächst an, bevor sie bei höheren Drücken wieder fällt (Abb.10). Hier wurden die Daten ab 0,4 bar zur Bestimmung der Ausgleichsgeraden mit herangezogen. Bei diesem Stoff ergab sich wiederum ein leichter Anstieg der Geraden mit $+0,0060 \text{ Mol-\%/bar}$. Der tatsächliche Verlauf zeigt jedoch, dass die UEG ab 5 bar abfällt.

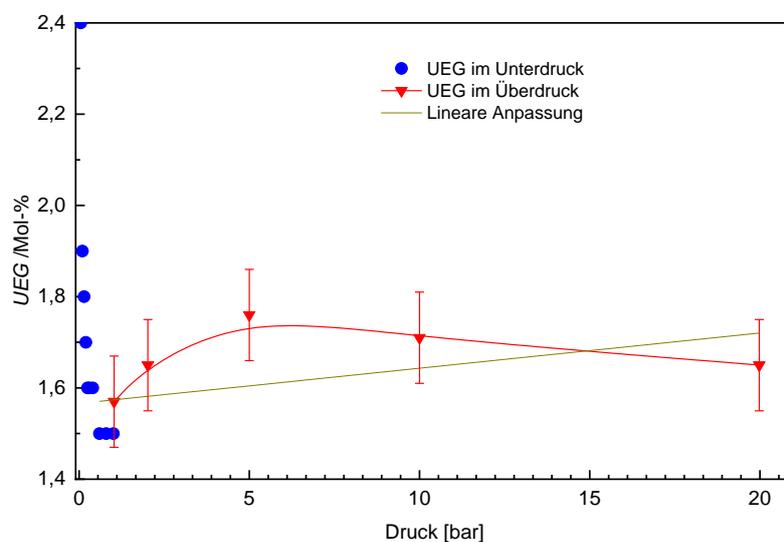


Abb. 10: Druckabhängigkeit der Unteren Explosionsgrenze von Butanon bei 100°C

3.3.7 Ethylacetat

Von allen untersuchten Stoffen weist Ethylacetat (Essigsäureethylester) die geringste Druckabhängigkeit der Messwerte auf (Abb.11). Die Messwerte weisen bei 2 bar wiederum ein Maximum auf und fallen dann geringfügig. Unter Einbeziehung aller Werte ab 0,6 bar ergibt sich lediglich eine Druckabhängigkeit von +0,0003 Mol-%/bar für die Ausgleichsgerade.

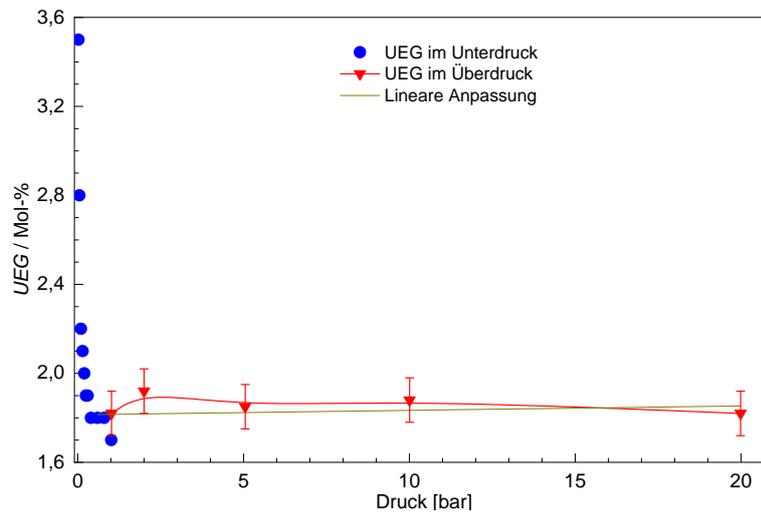


Abb. 11: Druckabhängigkeit der Unteren Explosionsgrenze von Ethylacetat bei 100°C

3.3.8 Hexan

Die gemessene UEG von *n*-Hexan beträgt 0,8 Mol-% bei 3 bar und 40°C. Bei 10 bar und 130°C wurden 0,7 Mol-% gemessen. Um diese Werte mit den Messungen im Unterdruck [7] vergleichen zu können, müssen sie auf 20°C bzw. 100°C umgerechnet werden, da Hexan mit -27%/100K [1] eine relativ starke Temperaturabhängigkeit der UEG aufweist. Die Umrechnung mit anschließendem Abrunden auf 0,1 Mol-% ergibt dann Werte von 0,9 Mol-% (3 bar, 20°C) und 0,8 Mol-% (10 bar, 100°C). Diese Werte liegen jeweils um 0,1 Mol-% unter den entsprechenden Werten bei Normaldruck, müssen aber mit besonderer Vorsicht betrachtet werden, da z.B. nicht bekannt ist, ob die Temperaturabhängigkeit der UEG druckunabhängig ist.

4 DISKUSSION

Die bei den untersuchten Stoffen gefundenen Druckabhängigkeiten sind nur gering ausgeprägt. Bei allen Substanzen findet sich ein charakteristischer Kurvenverlauf, bei dem die UEG zunächst ein Minimum durchläuft, bevor sie nach Erreichen eines lokalen Maximums im Bereich zwischen 5 bar und 10 bar wieder abfällt. Dieser Effekt ist im Vergleich mit der Messunsicherheit allerdings wenig ausgeprägt.

Angesichts der relativ schwachen Druckabhängigkeit der UEG liegt der Versuch einer linearen Anpassung nahe. In Tab. 2 sind diese Anpassungen beispielhaft für die beiden untersuchten Alkohole durchgeführt.

Tab. 2: Zusammenfassung der durch lineare Regression bestimmten Druckabhängigkeitskoeffizienten

| Substanz | Druckabhängigkeit der UEG Mol-%/bar | Fehler Mol-%/bar | Signifikanz |
|------------|-------------------------------------|------------------|-------------|
| Ethanol | -0,0029 | ±0,0069 | 0,31 |
| Propanol-2 | +0,0091 | ±0,0037 | 0,95 |

Die "Signifikanz" der Druckabhängigkeit ist dabei die statistische Wahrscheinlichkeit, dass die Steigung der Geraden von Null verschieden ist. Im Allgemeinen wird eine solche Abhängigkeit erst dann als "signifikant" angesehen, wenn diese Wahrscheinlichkeit größer als 0,95 ist. Die beiden in Tab. 2 angeführten Beispiele zeigen:

- Die durch die Ausgleichsgerade wiedergegebene Druckabhängigkeit ist für die beiden chemisch ähnlichen Stoffe gegenläufig.
- Die ermittelte Steigung ist aufgrund der Streuung der Messwerte nicht signifikant.

Dies bedeutet, dass keine lineare Abhängigkeit der UEG im untersuchten Druckbereich existiert. Die untere Explosionsgrenze ist bei erhöhten Drücken jedoch nicht konstant. Eine genaue Betrachtung der einzelnen Ergebnisse zeigt, dass sie für die meisten untersuchten Stoffe bei Drücken zwischen 2 bar und 10 bar ein flaches Maximum aufweist (Abb. 12). Es ist daher wahrscheinlich, dass die UEG bei hinreichend hohen Drücken mit steigendem Druck abnimmt, dies ist aber im untersuchten Druckbereich im Vergleich mit der Messunsicherheit nicht eindeutig nachzuweisen. Dieses Verhalten ist nicht völlig unbekannt. Gibbon u.a. [4] fanden für Ethanol (bei 180°C) und Propanol-1 (bei 200°C) einen Anstieg der unteren Explosionsgrenze beim Übergang von 1 bar auf 6,9 bar. Im höheren Druckbereich konnte bei der Bestimmung der UEG von Gasen zwischen 1 bar und 150 bar für Methan, Propan und Butan (nicht aber für Ethan) ein nicht monotones Verhalten der UEG beobach-

tet werden [3] (Abb. 13). Dabei sinkt die UEG bei sehr hohen Drücken unter die UEG bei Normaldruck.

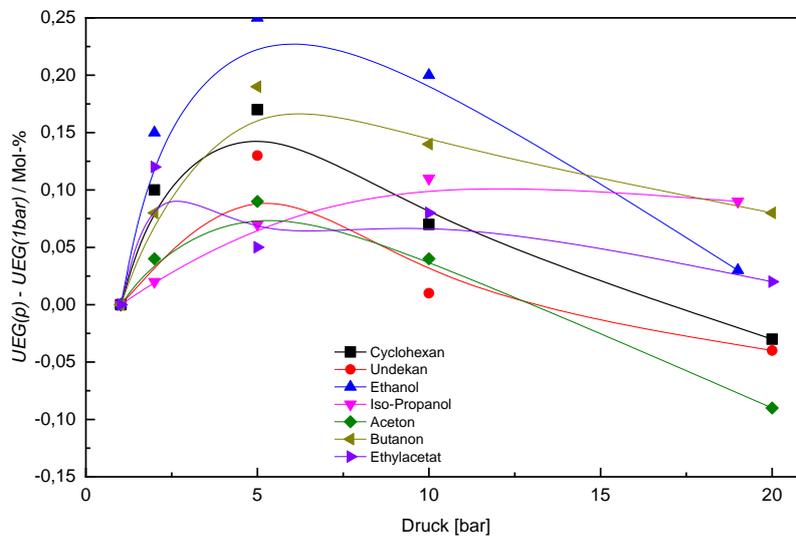


Abb. 12: Veränderung der im Überdruckbereich gemessenen Unteren Explosionsgrenzen gegenüber der UEG bei 1 bar

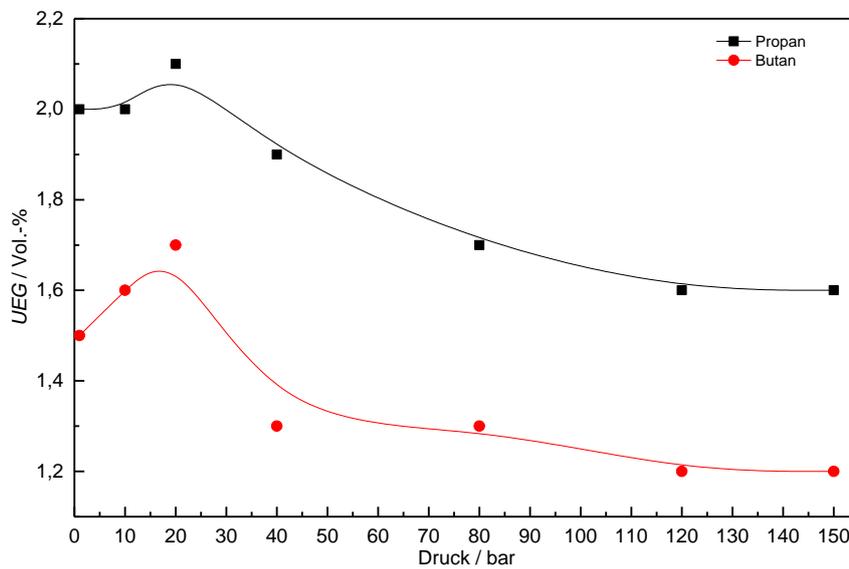


Abb. 13: Druckabhängigkeit der UEG von Propan und Butan bei 23°C im 14 l- bzw. 6 l-Autoclaven, Quelle: BAM [3]

Im Rahmen des SAFEKINEX-Projektes [6] wurde im Zusammenhang mit dem vergleichbaren Effekt an der OEG die Möglichkeit diskutiert, dass bei niedrigen Drücken eine Überinitierung durch das Auslösen des Zünders auftreten kann.

Mit Blick auf die in Abb. 13 dargestellten Ergebnisse kann nicht gefolgert werden, dass überhaupt keine Abhängigkeit der UEG vom Druck existiert. Es zeigt sich vielmehr, dass die Druckabhängigkeit der UEG nicht linear und bereits im Bereich von 1 bar - 20 bar oft nicht monoton ist. Dieses Verhalten ist dem der oberen Explosionsgrenze ähnlich, die bei Druckerhöhung ebenfalls ein nichtlineares Verhalten zeigt [1,10].

Eine qualitative Erklärung für diese Beobachtungen könnte in der Tatsache liegen, dass bei vielen Brennstoffen die Verbrennungsgeschwindigkeit mit dem Druck schwach abnimmt [11]. Demgegenüber sollte die mit dem Druck abnehmende Temperaturleitfähigkeit des Gasmisches die Bildung eines Flammenkerns begünstigen. Der genaue Verlauf der Explosionsgrenze wäre dann davon abhängig, welcher der beiden Effekte überwiegt und nur durch eine detaillierte Betrachtung des jeweiligen Systems vorhersagbar.

Wie Tab. 3 zeigt, existiert im Rahmen der Messunsicherheit keine allgemeine Beziehung zwischen der UEG bei Normaldruck und bei 20 bar. Die UEG bei hohem Druck liegt aber höchstens 0,1 Mol-% unter der unteren Explosionsgrenze bei Normalbedingungen.

Tab. 3: Gegenüberstellung der Unteren Explosionsgrenzen der untersuchten Stoffe bei 1 bar und bei 20 bar

| Substanz | UEG bei 1 bar Mol-% | UEG bei 20 bar Mol-% |
|-------------|------------------------|-------------------------|
| Cyclohexan | 0,9 | 0,8 |
| Undecan | 0,4 | 0,3 |
| Ethanol | 2,3 | 2,3 |
| Propanol-2 | 1,6 | 1,8 |
| Aceton | 2,2 | 2,1 |
| Butanon | 1,5 | 1,6 |
| Ethylacetat | 1,7 | 1,7 |

5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Für sieben Stoffe wurden die unteren Explosionsgrenzen im Druckbereich zwischen 1 bar und 20 bar und bei Temperaturen von 100°C und 150°C bestimmt. Unter Einbeziehung von Literaturwerten für den Unterdruckbereich zeigte sich, dass die unteren Explosionsgrenzen dieser Stoffe oberhalb von ca. 0,6 bar nur schwach druckabhängig sind. Man kann nicht generell davon ausgehen, dass die UEG mit steigendem Druck fällt. Bei mehreren Substanzen scheint zwischen 2 bar und 10 bar ein flaches Maximum der UEG zu existieren. Ein solches Verhalten ist bereits aus der Literatur bekannt. Die Annäherung des Verhaltens der UEG bei Druckerhöhung durch eine lineare Regression ist nicht sinnvoll. Die Konstruktion einer Ausgleichsgeraden würde in Einzelfällen zu einer Abschätzung der UEG zur unsicheren Seite führen.

Folgende Schlussfolgerungen können für eine sicherheitstechnische Beurteilung anhand der Ergebnisse gezogen werden:

- Die untere Explosionsgrenze ist im Bereich von 0,6 bar bis 20 bar nur schwach druckabhängig.
- Die UEG durchläuft in den hier beschriebenen Fällen ein flaches Maximum, bevor sie geringfügig abfällt.
- Eine Beschreibung des Verlaufs durch eine angenäherte Gerade ist unbefriedigend. Eine Extrapolation zu Drücken größer als 20 bar ist nicht möglich.
- Die untere Explosionsgrenze bis zu 20 bar kann bei den hier gemessenen Brennstoffen sicheren Seite abgeschätzt werden, wenn man annimmt, dass sie um 0,1 Mol-% unter dem Wert bei Normaldruck liegt.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Hirsch, E.Brandes: Sicherheitstechnische Kenngrößen von Gasen und Dämpfen bei nicht atmosphärischen Bedingungen; Tech.Sich. **5**(2015), Nr.6, 29-38
- [2] M.J. Burgess and R.V. Wheeler: The Lower Limit of Inflammation of Mixtures of the Paraffin Hydrocarbons with Air; Trans.Chem.Soc. **99**(1911), 2013
- [3] Internal Report of Bundesanstalt für Materialprüfung: Untere und Obere Explosionsgrenze von Methan in Abhängigkeit vom Anfangsdruck bei Raumtemperatur in Luft, 1985; www.chemsafe.ptb.de
- [4] H.J. Gibbon, J.Wainwright and R.L. Rogers: Experimental Determination of Flammability Limits of Solvents at Elevated Temperatures and Pressures; Inst.Chem.Eng.Symp.Ser. **134**(1994), 1
- [5] D. Conrad und R. Kaulbars: Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff; Chem.Ing.Tech. **67**(1995), 185
- [6] SAFEKINEX-Project: Report on Experimentally Determined Explosion Limits, Explosion Pressures and Rates of Explosion Pressure Rise, parts 1 & 2, Contractual Deliverables no. 8 & 9; ed. K. Holtappels **2007**, www.morechemistry.com/SAFEKINEX/deliverables.html
- [7] E. Brandes, D. Pawel, J. Alpers, J. Scheffler: Safety characteristic data at non-atmospheric conditions - reduced pressures, elevated temperatures, Proc. **9th** Int.Symp. Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Ind.; Barcelona **1998**, Vol. 2, 590 - 598; Associació d'Enginyers Industrials de Catalunya: Barcelona
- [8] H. Le, Y. Liu and M. Sam Mannan: Lower Flammability Limits of Hydrogen and Light Hydrocarbons at Subatmospheric Pressures; Ind.Eng.Chem.Res. **52**(2013), 1372
- [9] J. Arnaldos, J. Casal, E. Planas-Cuchi: Prediction of Flammability Limits at Reduced Pressures; Chem.Eng.Sci. **56**(2001), 3829
- [10] F. van den Schoor, F. Verplaetsen: The Upper Explosion Limit of Lower Alkanes and Alkenes in Air at Elevated Pressures and Temperatures; J.Haz.Mat. **A128**(2006), 1
- [11] M. Metghalchi, J.C.Keck: Burning Velocities of Mixtures of Air with Methanol, Iso-octane, and Indolene at High Pressure and Temperature; Comb.Flame **48**(1982),191



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt, das nationale Metrologieinstitut, ist eine wissenschaftlich-technische Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie.



**Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Braunschweig und Berlin**
Nationales Metrologieinstitut

Bundesallee 100
38116 Braunschweig

Presse- und Öffentlichkeitsarbeit

Telefon: (0531) 592-93 21
Fax: (0531) 592-30 08
E-Mail: presse@ptb.de
www.ptb.de

Vertrieb:

Fachverlag NW in der
Carl Schünemann Verlag GmbH

Zweite Schlachtpforte 7
28195 Bremen

Telefon: (04 21) 369 03-0
Fax: (04 21) 369 03-63
www.schuenemann-verlag.de