Dipl.-Ing. Enis Askar

Experimentelle
Bestimmung und Berechnung
sicherheitstechnischer Kenngrößen
ethylenoxidhaltiger Gasphasen

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

#### Impressum

Experimentelle Bestimmung und Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen ethylenoxidhaltiger Gasphasen

2012

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
E-Mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2012 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.7

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9814634-2-2

# Experimentelle Bestimmung und Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen ethylenoxidhaltiger Gasphasen

Von der Fakultät III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften - Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

vorgelegt von Enis Askar

#### Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Tsatsaronis
Gutachter: Prof. Dr. J. Steinbach

Gutachter: Dr. V. Schröder
Gutachterin: Dr. A. Acikalin

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19. Juli 2011

Berlin 2011

#### Kurzfassung

Ethylenoxid ist vor allem aufgrund seiner hohen Reaktivität ein wichtiges organisches Zwischenprodukt der chemischen Industrie und in vielen Fällen bisher unersetzbar. Da es auch in Abwesenheit jeglicher Reaktionspartner explosionsartig zerfallen kann, ist der Umgang mit ethylenoxidhaltigen Gemischen jedoch nur mit besonderen sicherheitstechnischen Maßnahmen möglich. Für die sicherheitstechnische Transports Beurteilung der Lagerung, des sowie der Verarbeitung ethylenoxidhaltigen Gasgemischen und die Ableitung angemessener sicherheitstechnischer Maßnahmen ist die Kenntnis der sicherheitstechnischen Eigenschaften von ethylenoxidhaltigen Gasgemischen unbedingt erforderlich. In der Vergangenheit wurden sicherheitstechnische Kenngrößen von Ethylenoxid immer wieder vereinzelt nur für bestimmte Prozessbedingungen und zum Teil mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Insbesondere beschränken sich die bisher veröffentlichten Untersuchungen fast ausschließlich auf atmosphärische und nur leicht erhöhte Drücke, obwohl höhere Ausgangsdrücke für industrielle Prozesse mit sind. Ethylenoxid durchaus relevant Die Anwendbarkeit vorhandener Berechnungsmodelle, durch die der experimentelle Aufwand bei der Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen erheblich reduziert werden könnte, wurde bei chemisch instabilen Gasen, wie Ethylenoxid bisher kaum untersucht. Für eine umfangreichere Validierung der Berechnungsmethoden ist die in der Literatur verfügbare Datenbasis an sicherheitstechnischen Kenngrößen von Ethylenoxid nicht werden sicherheitstechnische ausreichend. dieser Arbeit Kenngrößen ethylenoxidhaltiger Gasgemische systematisch in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen, mit einheitlichen Bestimmungsmethoden und auch bei höheren Betriebsbedingungen untersucht und Methoden für die Berechnung der in dieser Arbeit ermittelten Kenngrößen entwickelt bzw. weiterentwickelt.

Durch die Bestimmung der Explosionsbereiche ternärer Gemische aus Ethylenoxid, einem Inertgas und Luft und der Stabilitätsgrenzkonzentrationen binärer Gemische aus Ethylenoxid und einem Inertgas wird zunächst ausführlich untersucht, in welchen Stoffmengenverhältnissen ethylenoxidhaltige Gemische überhaupt explosionsfähig sind. Die Kenntnis dieser Kenngrößen ist zur Ableitung sogenannter primärer Explosionsschutzmaßnahmen zur Vermeidung explosionsfähiger Gemische,

z.B. durch Inertisierung, erforderlich. Insbesondere werden die Einflüsse von Ausgangstemperatur und Ausgangsdruck auf die Explosionsgrenzen systematisch untersucht. Dabei werden vor allem auch die praxisrelevanten höheren Betriebsdrücke berücksichtigt. Gerade für Explosionsgrenzen im Bereich der Zerfallsreaktion kann ein enormer Einfluss des Drucks festgestellt werden.

Für die Berechnung der Explosionsgrenzen und Stabilitätsgrenzkonzentrationen von Ethylenoxid wird das halbempirische Modell der konstanten Flammentemperaturen weiterentwickelt. Die Explosionsgrenzen und Stabilitätsgrenzkonzentrationen von Ethylenoxid werden unter der modifizierten Annahme, dass das Profil der berechneten Flammentemperaturen entlang der Explosionsgrenzkurve verschiedene Systeme unabhängig von Ausgangsdruck, Ausgangstemperatur und Art des Inertgases konstant ist, rechnerisch bestimmt. Dazu wird ein spezielles Rechenprogramm entwickelt, dass die Berechnung der Explosionsgrenzen für ein beliebiges Gemisch aus Brenngas, Inertgas und Luft bei beliebiger Ausgangstemperatur und beliebigem Ausgangsdruck ermöglicht, wenn der gesamte Explosionsbereich für ein einzelnes System aus Brenngas, Inertgas und Luft bekannt ist. Die Explosionsgrenzen und Stabilitätsgrenzkonzentrationen von Ethylenoxid können mit diesem Rechenprogramm mit einer durchschnittlichen Abweichung von weniger als 2 Mol-% berechnet werden.

Durch die Bestimmung von Zündtemperaturen für den Zerfall von Ethylenoxid und von definierten Gemischen aus Ethylenoxid und einem Inertgas wird schließlich untersucht, bei welchen Temperaturen ein explosionsartiger Zerfall von Ethylenoxid durch eine heiße Oberfläche in einem geschlossenen System initiiert werden kann. Die Abhängigkeit vom Druck, vom Behältervolumen und vom Stoffmengenanteil an EO werden bei den Untersuchungen berücksichtigt. Anders als die nach standardisierten Verfahren bestimmte Zündtemperatur von Gasen, die in offenen Systemen und ausschließlich für Gemische mit Luft ermittelt wird, kann durch die Bestimmung der bisher nicht standardisierten Zündtemperatur für den Zerfall festgestellt werden, bei welcher Oberflächentemperatur es innerhalb eines geschlossenen Systems bei höheren Drücken und in Abwesenheit von Luft zu einem explosionsartigen Zerfall von chemisch instabilen Gasen kommen kann. Es zeigt sich, dass die Zündtemperatur des Zerfalls von Ethylenoxid bei höheren Drücken

auch niedriger sein kann als die nach den Standardverfahren für offene Systeme bestimmte Zündtemperatur von Ethylenoxid. Außerdem zeigt sich, dass der Einfluss von Inertgasen auf die Zündtemperatur für den Zerfall von Ethylenoxid stark von der Art des Inertgases abhängig ist.

Die Zündtemperaturen für den Zerfall von Ethylenoxid werden mit verschiedenen Modellen mit unterschiedlichem Grad an Vereinfachungen berechnet. Dabei wird rechnerisch die Wandtemperatur bestimmt, bei der es zu einem thermischen Durchgehen der Reaktion ("Runaway") kommt. Es zeigt sich, dass hinsichtlich der Genauigkeit und des Rechenaufwands eine transiente 0-dimensionale numerische Simulation besonders gut für die rechnerische Bestimmung der Zündtemperatur für den Zerfall von Ethylenoxid in Abhängigkeit des Drucks und des Behältervolumens geeignet ist. Temperaturgradienten innerhalb des Behälters werden bei diesem Modell vernachlässigt und die Wärmeabfuhr wird ausschließlich durch die Temperaturdifferenz zwischen Wand und Reaktionsmasse. die Wärmeaustauschfläche und den inneren Wärmeübergangskoeffizienten bestimmt, der nach einem empirischen Ansatz für den Wärmeübergang an senkrechten Platten bei natürlicher Konvektion berechnet wird. Die Berücksichtigung von lokalen Abhängigkeiten innerhalb des Behälters durch ein 2-dimensionales Modell bringt trotz höheren Rechenaufwands keine weiteren ersichtlichen Vorteile.

#### **Abstract**

In this work safety characteristics of gas mixtures containing ethylene oxide are determined systematically in dependence of different parameters at elevated operating conditions and methods for calculation of these characteristics are developed further.

By determining explosion regions of ternary mixtures containing ethylene oxide, inert gas and air and decomposition limits of binary ethylene oxide/inert gas mixtures flammable concentration ratios of gas mixtures containing ethylene oxide are identified at first. Acquirement of these safety characteristics is necessary for explosion prevention by inertisation. Especially the influence of initial temperature and initial pressure on explosion limits and decomposition limits is determined systematically. An enormous influence of the pressure can be found on explosion limits in the domain of the decomposition reaction.

The semi empirical model of constant adiabatic flame temperatures is modified for an appropriate calculation of explosion limits and decomposition limits of ethylene oxide. They are calculated assuming that the temperature profile along the explosion region boundary curve is constant independent of initial temperature, initial pressure and type of inert gas. Based on this advanced model of constant adiabatic flame temperature profiles, a computer program is developed allowing the calculation of the explosion region for a system with any initial pressure, initial temperature and type of inert gas, if the explosion region of a single reference system is known.

Determining minimum ignition temperatures of decomposition of pure ethylene oxide and ethylene oxide/inert gas mixtures the minimum temperature of a hot surface initiating an explosive decomposition of EO in a closed system is identified in dependence of initial pressure, vessel volume and EO-fraction. Contrary to the minimum ignition temperature determined according to DIN EN 14522 at atmospheric pressure, the minimum ignition temperature of decomposition determined in this work considers mixtures without air and at non atmospheric pressures. It is found that the minimum ignition temperature of decomposition of EO determined in a closed system at elevated initial pressures is even lower than the minimum ignition temperature

determined in an open system according to DIN EN 14522. The influence of inert gases on the minimum ignition temperature of decomposition is strongly dependent on the type of inert gas used.

The minimum ignition temperature of decomposition of ethylene oxide is calculated by finding the minimum wall temperature that causes a thermal "runaway". Different models were used for this purpose. It can be shown that especially a zero-dimensional numerical simulation of the time-dependent pressure is appropriate concerning accuracy and complexity. Temperature gradients inside the vessel are neglected in this model. Heat loss is mainly determined by an overall heat transfer coefficient that is calculated with a correlation for free convection at vertical plates. A 2-dimensional model that considers local dependencies is much more complex but without greater benefit regarding the results.

## Inhaltsverzeichnis

Ku	rzfass	ung	<i>v</i>
Αb	stract <sub>.</sub>		<i>IX</i>
Inf	naltsve	erzeichnis	XI
Αb	bildun	gsverzeichnis	XIII
Fo	rmelze	eichen	_ XVI
1.	Einle	eitung	1
2.	Sich	erheitstechnische Kenngrößen	5
2	2.1	Sicherheitstechnische Kenngrößen des Explosionsschutzes	
		von Gasphasen	5
2	2.2	Sicherheitstechnische Eigenschaften ethylenoxidhaltiger Gasphasen _	13
2	2.3 I	Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen	19
	2.3.1	Berechnung von Explosionsgrenzen	19
	2.3.2	Berechnung von Zündtemperaturen	26
3.	Ехре	erimentelle Untersuchungen	29
3	3.1 V	Versuchsanlage	29
	3.1.1	Experimenteller Aufbau	29
	3.1.2	Messtechnik	31
3	3.2 V	Versuchsdurchführung	33
	3.2.1	Versuchsvorbereitung und Gemischherstellung	33
	3.2.2	Zündversuche mit dem Drahtzünder	34
	3.2.3	Entzündung durch heiße Oberflächen	36
	3.2.4	Auswertung der Zündversuche	37
	3.2.5	Gasanalysen	37
3	3.3 I	Messunsicherheiten	39
4.	Mess	sergebnisse und Diskussion	42
4	I.1 I	nertisierung von ethylenoxidhaltigen Gasphasen	42
	4.1.1	Explosionsgrenzen von Ethylenoxid	42
	4.1.2	Stabilitätsgrenzkonzentrationen von Ethylenoxid	50

4	.2	Entzündung von Ethylenoxid an heißen Oberflächen	55
	4.2.1	Zündtemperaturen für den Zerfall von Ethylenoxid	
	4.2.2	Qualitative Produktanalyse des thermischen Zerfalls von Ethylenoxid	61
5.	Bere	chnung sicherheitstechnischer Kenngrößen ethylenoxidhaltiger	
	Gas	phasen	67
5	5.1	Berechnung der Explosions- und Stabilitätsgrenzen	67
	5.1.1	Modellentwicklung	67
	5.1.2	Modellerweiterung für ethylenoxidhaltige Gasphasen	76
	5.1.3	Berechnung der Explosionsgrenzen von Ethylenoxid	79
	5.1.4	Berechnung der Stabilitätsgrenzkonzentrationen von Ethylenoxid	96
5	5.2	Berechnung der Zündtemperaturen für den Zerfall	99
	5.2.1	Berechnungsmodelle	99
	5.2.2	Berechnung der Zündtemperaturen für den Zerfall von reinem Ethylenoxid	105
	5.2.3	Berechnung von Zündtemperaturen von Ethylenoxid-Gemischen	109
6.	Folg	erungen und Ausblick	_ 113
7.	Liter	aturverzeichnis	_ 117
8.	Anha	ang	_ 126
8		Experimentell ermittelte Explosionsgrenzen (tabelliert)	
8	3.2	Berechnete Explosionsgrenzen (tabelliert)	128

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Explosionsbereich von Ethan dargestellt im Dreiecksdiagramm [16]	7
Abb. 2:	Beispiel für den Explosionsbereich chemisch instabiler Gase	11
Abb. 3:	Explosionsbereich von EO/Inertgas/Luft Systemen [16]	15
Abb. 4:	Stabilitätsgrenzkonzentrationen von EO in Stickstoff in Abhängigkeit	
	von Druck und Temperatur [23]	17
Abb. 5:	Stabilitätsgrenzkonzentrationen von EO in Propylenoxid in	
	Abhängigkeit von Druck und Temperatur [23]	17
Abb. 6:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	29
Abb. 7:	Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO mit Stickstoff als	
	Inertgas bei 100 °C und verschiedenen Ausgangsdrücken	43
Abb. 8:	Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO mit	
	Kohlenstoffdioxid als Inertgas bei 100 °C und verschiedenen	
	Ausgangsdrücken	14
Abb. 9:	Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO im Bereich der	
	Hysterese bei erhöhten Ausgangsdrücken	45
Abb. 10:	Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO mit Stickstoff als	
	Inertgas bei 2 bar und verschiedenen Ausgangstemperaturen	16
Abb. 11:	Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO mit	
	Kohlenstoffdioxid als Inertgas bei 2 bar und verschiedenen	
	Ausgangstemperaturen	17
Abb. 12:	Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO bei 2 bar und	
	100 °C mit verschiedenen Inertgasen	18
Abb. 13:	Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO bei 5 bar und	
	100 °C mit verschiedenen Inertgasen	19
Abb. 14:	Experimentell ermittelte SGK von EO in Stickstoff und in	
	Kohlenstoffdioxid bei 100 °C in Abhängigkeit vom Druck 5	51
Abb. 15:	Experimentell ermittelte SGK von EO in Stickstoff und in	
	Kohlenstoffdioxid mit und ohne festen Luftanteil von 5 Mol-% 5	51
Abb. 16:	Experimentell ermittelte SGK von EO in Stickstoff bei 150 °C in	
	Abhängigkeit vom Druck und von der Zündenergie E <sub>z</sub>	53
Abb. 17:	Experimentell ermittelte SGK von EO in Stickstoff bei 100 °C in	
	Abhängigkeit vom Druck und von der Zündenergie Ez	53

Abb. 18:	Zeitlicher Druckverlauf bei einer Entzündung (oben,	
	Anfangstemperatur von 480 °C) und bei einem langsamen Zerfall von	
	EO (unten, Anfangstemperatur von 470 °C) jeweils in einem 3-dm <sup>3</sup> -	
	Behälter mit 1 bar Ausgangsdruck	56
Abb. 19:	Experimentell ermittelte MITD von EO in Abhängigkeit vom	
	Ausgangsdruck	57
Abb. 20:	Experimentell ermittelte MITD von EO/Stickstoff- und	
	EO/Kohlenstoffdioxid-Gemischen für verschiedene Fremdgasanteile	59
Abb. 21:	Chromatogramm-Peakflächen verschiedener Produktkomponenten	
	nach Probenahme bei langsamer Zerfallsreaktion mit 1 bar	
	Ausgangsdruck zu verschiedenen Zeitpunkten	64
Abb. 22:	Chromatogramm-Peakflächen von EO und Acetaldehyd nach	
	Probenahme bei langsamer Zerfallsreaktion mit 1 bar Ausgangsdruck	
	zu verschiedenen Zeitpunkten	65
Abb. 23:	ÿ	
	Explosionsgrenzen	68
Abb. 24:		
	Ethan, Kohlenstoffdioxid und Luft bei 20 °C und 1 bar mit einem	
	Modell konstanter Flammentemperaturen	70
Abb. 25:	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
	Ethan/Kohlenstoffdioxid/Luft bei 20 °C und 1 bar mit einem Modell	
	konstanter Flammentemperaturprofile (Referenzsystem:	
	Ethan/Stickstoff/Luft bei 20 °C und 1 bar)	73
Abb. 26:	·	
A	Explosionsgrenzen dargestellt in einem Dreiecksdiagramm-Ausschnitt.	74
Abb. 27:	Referenzflammentemperaturprofil berechnet aus experimentell	
	ermittelten Explosionsgrenzen für das Gemisch aus EO, Stickstoff	~~
Abb 00.	und Luft bei 100 °C und 1 bar	80
Abb. 28:	Mit verschiedenen Methoden berechnete und experimentell ermittelte	<b>0</b> 4
Abb 00.	Explosionsgrenzen von EO bei 100 °C und 1 bar im Vergleich	81
Abb. 29:	Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das	00
Abb 20-	System EO/Stickstoff/Luft bei T <sub>A</sub> = 20 °C und p <sub>A</sub> = 1 bar	٥3
Abb. 30:	Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das	۰,
	System EO/Kohlenstoffdioxid/Luft bei $T_A = 20$ °C und $p_A = 1$ bar	ช4

Abb. 31:	Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das
	System EO/Stickstoff/Luft bei T <sub>A</sub> = 100 °C und p <sub>A</sub> = 2 bar 85
Abb. 32:	Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das
	System EO/Kohlenstoffdioxid/Luft bei $T_A$ = 100 °C und $p_A$ = 2 bar 86
Abb. 33:	Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das
	System EO/Stickstoff/Luft bei T <sub>A</sub> = 40 °C und p <sub>A</sub> = 2 bar 87
Abb. 34:	Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das
	System EO/Kohlenstoffdioxid/Luft bei $T_A$ = 40 °C und $p_A$ = 2 bar 88
Abb. 35:	Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das
	System EO/Stickstoff/Luft bei T <sub>A</sub> = 100 °C und p <sub>A</sub> = 5 bar 89
Abb. 36:	Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das
	System EO/Kohlenstoffdioxid/Luft bei $T_A$ = 100 °C und $p_A$ = 5 bar 90
Abb. 37:	Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das
	System EO/Stickstoff/Luft bei T <sub>A</sub> = 100 °C und p <sub>A</sub> = 10 bar
Abb. 38:	Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das
	System EO/Stickstoff/Luft bei $T_A$ = 100 °C und $p_A$ = 5 bar mit
	Referenztemperaturprofil aus Versuchen bei 5 bar Ausgangsdruck 94
Abb. 39:	Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das
	System EO/Stickstoff/Luft bei $T_A$ = 100 °C und $p_A$ = 10 bar mit
	Referenztemperaturprofil aus Versuchen bei 5 bar Ausgangsdruck 95
Abb. 40:	0-dimensional, numerisch simulierter zeitlicher Druckverlauf im 3-dm <sup>3</sup> -
	Behälter für (a) $T_0 = 480 ^{\circ}\text{C}$ und für (b) $T_0 = 490 ^{\circ}\text{C}$
Abb. 41:	Experimentell bestimmte und nach verschiedenen Methoden
	berechnete MITD von EO im 3-dm³-Autoklav in Abhängigkeit vom
	Ausgangsdruck 105
Abb. 42:	Experimentell bestimmte und berechnete MITD von EO in
	Abhängigkeit vom Behältervolumen bei 2 bar Ausgangsdruck 107
Abb. 43:	Experimentell bestimmte und berechnete MITD von EO in
	Abhängigkeit vom Behältervolumen bei 10 bar Ausgangsdruck 108
Abb. 44:	Durch 0-dimensionale Simulation berechnete MITD von EO/Inertgas-
	Gemischen im 3-dm³-Behälter bei 1 bar in Abhängigkeit vom
	Inertgasanteil

### Formelzeichen

Α	(in m <sup>2</sup> )	Wärmeaustauschfläche
С	(in mol/m³)	Konzentration
$C_p$	(in J/(mol*K)	molare isobare Wärmekapazität
$c_p$	(in J/(kg*K))	spezifische isobare Wärmekapazität
D	(in m <sup>2</sup> /s)	Diffusionskoeffizient
d	(in m)	Durchmesser
Е	(in J/mol)	Aktivierungsenergie
$E_Z$	(in J)	Zündenergie
G	(in J/mol)	molare freie Enthalpie
$\Delta_{\text{R}}G$	(in J/mol)	molare freie Enthalpie der Reaktion
g	(in m/s <sup>2</sup> )	Erdschwerebeschleunigung
Н	(in J/mol)	molare Enthalpie
$\Delta_{\text{R}} H$	(in J/mol)	molare Reaktionsenthalpie
$\Delta_{f}H$	(in J/mol)	molare Bildungsenthalpie
K	(-)	Gleichgewichtskonstante
k		Geschwindigkeitskonstante
$k_0$		präexponentieller Faktor
$k_{\text{B}}$	(in J/K)	Boltzmann-Konstante
L	(in m)	Behälterlänge
1	(in m)	charakteristische Länge
M	(in kg/mol)	molare Masse
ṁ	(in kg/s)	Massenstromdichte
n	(in mol)	Stoffmenge
р	(in Pa)	Druck
$p_{Ex}$	(in bar)	Explosionsdruck
R	(in J/(mol*K))	ideale Gaskonstante
r	(in mol/(m <sup>3</sup> *s))	Reaktionsgeschwindigkeit
S	(in J/(mol*K))	molare Entropie
T	(in K)	Temperatur
t	(in s)	Zeit
$T_0$	(in K)	Bezugstemperatur
$t_{char}$	(in s)	charakteristische Zeit

U	(in $W/(m^2*K)$ )	Wärmedurchgangskoeffizient
V	(in m <sup>3</sup> )	Volumen
w	(in kg/kg)	Gewichtsanteil
x	(in Mol-%)	Stoffmengenanteil
Z	(in m)	Reaktionskoordinate

### **Griechische Formelzeichen**

α	(in W/(m <sup>2</sup> *K))	Wärmeübergangskoeffizient
β	(in 1/T)	Wärmeausdehnungskoeffizient
3	(in J)	Lennard-Jones Potential
η	(in Pa*s)	dynamische Viskosität
λ	(in W/(m*K))	Wärmeleitfähigkeit
μ	(in Debye)	Dipol-Moment
٧	(-)	stöchiometrischer Koeffizient
ρ	(in kg/m³)	Dichte
σ	(in Å)	Lennard-Jones Stoßdurchmesser
$\Omega^{(2,2)}$	(-)	reduziertes Stoßintegral für die
		Viskosität und die Wärmeleitung

#### Indices

Α	Ausgangszustand
Ε	Endzustand
EO	Ethylenoxid
F	Flamme
i	Komponente i
k	Mangelkomponente
m	Gemisch
W	Wand

#### 1. Einleitung

Mit einer weltweiten Produktionsmenge von 19 Mio. t pro Jahr<sup>1</sup> [1] ist Ethylenoxid (EO) ein wichtiges organisches Zwischenprodukt der chemischen Industrie. Es wird vor allem zur Herstellung von Polymeren, darunter Polyester und Polyethylenterephthalat (PET), zur Herstellung von Frostschutzmitteln und von Tensiden verwendet [2]. Der Umgang mit EO ist aufgrund mehrerer gefährlicher Eigenschaften des Stoffes sicherheitstechnisch besonders anspruchsvoll. Zum einen ist EO toxisch und krebserzeugend, zum anderen ist es hochentzündlich und zudem chemisch instabil, d.h. in ethylenoxidhaltigen Gasgemischen kann es auch ohne einen Oxidator wie Luft zu explosionsartigen Reaktionen mit plötzlichem Druck- und Temperaturanstieg kommen. Infolge von Unfällen mit EO kann ein erheblicher wirtschaftlicher, wie auch personeller Schaden entstehen. Solche Fälle hat es in der Vergangenheit immer wieder gegeben [3][4][5]. Ein sicherer Umgang mit EO ist nur mit entsprechenden sicherheitstechnischen Schutzmaßnahmen möglich. Für eine geeignete Auslegung solcher sicherheitstechnischen Maßnahmen ist die Kenntnis sicherheitstechnischer Kenngrößen erforderlich. In der Vergangenheit wurden sicherheitstechnische Kenngrößen von EO immer wieder vereinzelt für bestimmte Betriebsbedingungen, überwiegend bei atmosphärischen Bedingungen, und mit unterschiedlichen Methoden experimentell bestimmt. Die Datenbasis in der Literatur ist jedoch bisher nicht ausreichend, um sicherheitstechnische Kenngrößen von Ethylenoxid in einem größeren Druck- und Temperaturbereich abzuschätzen oder Berechnungsmethoden zu validieren. Vor allem Versuche Ausgangsdrücken sind bisher eher selten, obwohl sie durchaus von besonderem Interesse für industrielle Prozesse sind.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, sicherheitstechnische Kenngrößen von ethylenoxidhaltigen Gemischen zum einen systematisch in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen, wie Druck oder Temperatur, experimentell zu bestimmen, insbesondere auch bei höheren Ausgangsdrücken. Zum anderen werden Methoden für eine möglichst verlässliche Berechnung von sicherheitstechnischen Kenngrößen von EO entwickelt bzw. weiterentwickelt und mit

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Im Jahr 2009

den in dieser Arbeit experimentell ermittelten Daten validiert. Berechnungsmethoden werden. sicherheitstechnische können genutzt um Kenngrößen sinnvoll abzuschätzen und den erheblichen experimentellen Aufwand bei den Versuchen so weit wie möglich zu reduzieren, auch wenn experimentelle Untersuchungen durch Berechnungen bisher nicht vollständig ersetzt werden können. Insbesondere wegen der Eigenschaft der chemischen Instabilität des Ethylenoxids müssen bestehende Modelle für diesen Fall geprüft und gegebenenfalls weiterentwickelt werden. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt bei Kenngrößen zum sogenannten primären (Vermeidung explosionsfähiger Gemische) und sekundären Explosionsschutz (Vermeidung von Zündquellen). Für Kenngrößen zum tertiären Explosionsschutz (Explosionsdruckfeste Bauweise) wird in dieser Arbeit nur auf entsprechende Literatur verwiesen.

Anhand von Explosionsgrenzen und Stabilitätsgrenzkonzentrationen wird bestimmt, in welchen Stoffmengenverhältnissen ethylenoxidhaltige Gemische zündfähig sind bzw. durch welche Inertgasanteile sie sich inertisieren lassen. Insbesondere werden Gemische bei höheren Ausgangsdrücken untersucht, für die in der Literatur trotz einer hohen Relevanz für industrielle Prozesse kaum Daten zu finden sind. Die experimentellen Untersuchungen werden in Anlehnung an das standardisierte Verfahren nach DIN EN 1839 –B [6] durchgeführt. Auch der Einfluss der Zündenergie auf die Stabilitätsgrenzkonzentrationen von EO wird untersucht.

Für die Berechnung von Explosionsgrenzen gibt es aufgrund der Komplexität des Vorgangs der Entzündung bisher kein allgemeingültiges ab-initio Modell. Ein vereinfachtes, halbempirisches Modell zur Berechnung von Explosionsgrenzen ist das Modell der konstanten Flammentemperaturen [7]. Es beruht auf der Annahme, dass eine selbständige Flammenausbreitung nur möglich ist, wenn durch eine Reaktion in einem Volumenelement die unmittelbare Umgebung auf eine bestimmte Mindesttemperatur aufgeheizt wird. Diese "Mindestflammentemperatur" kann anhand von experimentell bestimmten Explosionsgrenzen berechnet werden. Mit diesem Modell konnten die Explosionsgrenzen diverser Brenngase der homologen Reihe der Alkane und Alkene in der Vergangenheit erfolgreich berechnet werden [8]. Für die Berechnung der Explosionsgrenzen und Stabilitätsgrenzkonzentrationen von EO,

das die Besonderheit der chemischen Instabilität aufweist, wird die Anwendbarkeit dieses Modells geprüft und das Modell modifiziert.

Durch die Bestimmung der Zündtemperatur für den Zerfall von EO wird schließlich die Wirksamkeit heißer Oberflächen als Zündquelle für den explosionsartigen Zerfall von EO in einem geschlossenen System untersucht. Die Zündtemperatur von EO in einem offenen System nach standardisierten Verfahren, wie DIN EN 14522 [9], wurde in der Vergangenheit für EO schon mehrfach untersucht. Anhand der nach diesen Verfahren bestimmten Zündtemperatur wird vor allem die Wirksamkeit von heißen Oberflächen als Zündquelle beim Austreten von Brenngasen bestimmt. Durch die in dieser Arbeit untersuchten Zündtemperaturen für den Zerfall wird hingegen die Wirksamkeit heißer Oberflächen als Zündquelle für chemisch instabile Gase innerhalb von geschlossenen Anlagen bei höheren Ausgangsdrücken und in Abwesenheit von Luft untersucht. Für die Bestimmung der Zündtemperatur für den Zerfall sind die existierenden standardisierten Verfahren nicht geeignet. In dieser Arbeit werden die Zündtemperaturen für den Zerfall von Ethylenoxid und von definierten Gemischen aus Ethylenoxid und Inertgasen, die bei industriellen Prozessen häufig auftreten, mit einem geeigneten Versuchsaufbau bei erhöhten Ausgangsdrücken und in verschiedenen geschlossenen, druckfesten Behältern mit unterschiedlichen Innenvolumina bestimmt.

Geeignete Modelle für die Berechnung von Zündtemperaturen sind die klassischen Modelle der Wärmeexplosionstheorie nach Semenov [10] und nach Frank-Kamenetskii [11]. Sie basieren auf vereinfachenden Grundannahmen, die für unterschiedliche Systeme geeignet sind, und ermöglichen eine analytische Berechnung der Zündtemperatur. Eine andere genauere, aber deutlich aufwändigere Möglichkeit der Berechnung der Zündtemperatur bieten numerische Simulationen. Die Zündtemperaturen für den Zerfall von EO werden in dieser Arbeit mit verschiedenen Modellen mit unterschiedlichem Grad an Vereinfachungen berechnet. Die Ergebnisse der Berechnungen werden mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, um festzustellen, inwiefern die Modelle hinsichtlich Genauigkeit und Rechenaufwand für die Praxis geeignet sind. Anhand von qualitativen Analysen der Reaktionsprodukte des thermischen Zerfalls von EO werden Rückschlüsse auf den

Verlauf der Reaktion in Abhängigkeit des Drucks und der Zusammensetzung gezogen, die für Berechnungen genutzt werden können.

Nach der Einleitung werden in Kapitel 2 dieser Arbeit zunächst allgemein sicherheitstechnische Kenngrößen zur Charakterisierung von explosionsfähigen Gasphasen vorgestellt. Dann folgt eine sicherheitstechnische Charakterisierung ethylenoxidhaltiger Gasphasen anhand bereits bekannten von sicherheitstechnischen Kenngrößen von EO. Abschließend werden Methoden zur Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen genauer vorgestellt. In den Kapiteln 3 und 4 werden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert und diskutiert. In Kapitel 5 werden schließlich die im 2. Kapitel vorgestellten Berechnungsmodelle für die Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen ethylenoxidhaltiger Gasphasen angewendet und weiterentwickelt. Die berechneten Ergebnisse werden außerdem mit den in Kapitel 4 präsentierten experimentellen Ergebnissen verglichen.

4

#### 2. Sicherheitstechnische Kenngrößen

# 2.1 Sicherheitstechnische Kenngrößen des Explosionsschutzes von Gasphasen

Eine chemische Explosion wird nach DIN EN 1127-1 [12] definiert als eine Oxidations- oder Zerfallsreaktion mit plötzlichem Anstieg der Temperatur, des Druckes oder beider gleichzeitig. Der Explosionsschutz ist ein wichtiges Gebiet der Anlagen- und Prozesssicherheit beim Umgang mit Gasen. Gasexplosionen ereignen sich. wenn ein Gemisch Brenngase in bestimmten Konzentrationen (Explosionsbereich) enthält und diese durch eine wirksame Zündquelle entzündet werden. Das typische Erscheinungsbild einer solchen schnellen chemischen Umsetzung in der Gasphase ist eine Flamme, die sich selbstständig durch das Gemisch ausbreitet. Maßnahmen für den Explosionsschutz beim Umgang mit Gasen werden in der Praxis anhand von sicherheitstechnischen Kenngrößen (STK) ausgelegt. Maßnahmen zur Vermeidung explosionsfähiger Atmosphären werden als primärer, Maßnahmen zur Vermeidung von Zündquellen als sekundärer und eine explosionssichere Bauweise als tertiärer oder konstruktiver Explosionsschutz bezeichnet.

STK werden in der Regel experimentell bestimmt. Im Gegensatz zu physikalischen oder chemischen Stoffeigenschaften sind STK nicht nur von Zustandsgrößen, sondern auch vom Bestimmungsverfahren und der Messapparatur abhängig. Um die Vergleichbarkeit von Messwerten zu ermöglichen, sollte bei der Angabe von STK immer die Bestimmungsmethode mit angegeben werden. Für die experimentelle Bestimmung von STK gibt es standardisierte Methoden bzw. Normen, z.B. nationale DIN-Normen des Deutschen Instituts für Normung (DIN) und US-amerikanische ASTM-Normen der amerikanischen Standardisierungsorganisation International, europäische Normen (EN) des Europäischen Komitees für Normung (CEN) oder internationale ISO-Normen der Internationalen Organisation für Normung (ISO). Die nach verschiedenen Verfahren bestimmten Kenngrößen weisen in vielen Fällen nur leichte Unterschiede auf, sie können aber in Einzelfällen auch stärker voneinander abweichen. Eine ausführliche Übersicht über die in der Praxis gebräuchlichen STK findet sich in vielen Standardwerken, wie etwa in [13][14][15].

STK für Gasphasen lassen sich nach [13] sinnvoll entsprechend der Maßnahmen für den Explosionsschutz untergliedern.

Um Maßnahmen für den primären Explosionsschutz beim Umgang mit Gasphasen zu treffen ist die Kenntnis von Explosionsgrenzen unabdingbar. Brenngase lassen sich im Gemisch mit Luft in der Regel nur innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereichs durch eine Zündquelle entzünden. Die minimale Brenngaskonzentration, bei der das Gemisch explosionsfähig ist, wird als untere (UEG), die maximale als obere Explosionsgrenze (OEG) des Brenngases bezeichnet. Bei Zugabe eines bestimmten Anteils an Inertgas ändert sich der Brenngases, Konzentrationsbereich des innerhalb dessen das explosionsfähig ist. Im erweiterten Sinn versteht man auch die Grenzen dieses Konzentrationsbereichs als obere und untere Explosionsgrenzen [6][16].

Die Explosionsgrenzen von Systemen der Art Brenngas/Inertgas/Luft werden typischerweise in Dreiecksdiagrammen dargestellt. Aus diesen Diagrammen lässt sich der Explosionsbereich, das sind alle Stoffmengenverhältnisse, bei denen das Gemisch entzündbar ist, relativ schnell und einfach erkennen. In Abbildung 1 ist der Explosionsbereich von Ethan im Gemisch mit Stickstoff und Luft bei atmosphärischen Bedingungen beispielhaft in einem Dreiecksdiagramm dargestellt.

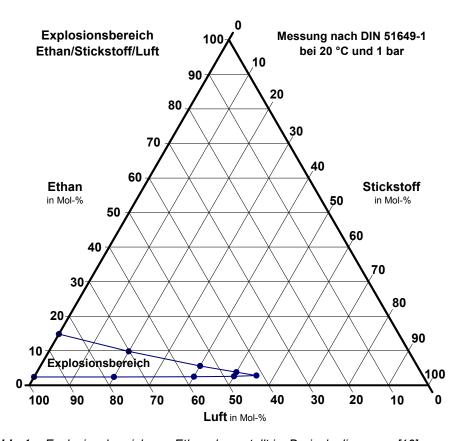


Abb. 1: Explosionsbereich von Ethan dargestellt im Dreiecksdiagramm [16]

Der dargestellte Explosionsbereich ist typisch für die meisten Brenngase. Die UEG ändert sich bei Zugabe von Inertgasen kaum und verläuft fast linear. Es gibt eine Spitze, an der sich der maximale Anteil der oxidierenden Komponente ablesen lässt, für den bei beliebigem Brenngasanteil keine explosionsfähigen Gemische mehr gebildet werden können, auch maximaler Oxidatoranteil (Maximum oxidising gas concentration MOC) genannt. Die OEG ist im Gegensatz zur UEG deutlich vom Inertgasanteil abhängig. Sie fällt mehr oder weniger linear mit steigendem Inertgasanteil. Die inertisierende Wirkung des Inertgases hängt in erster Linie von der molaren Wärmekapazität des verwendeten Inertgases ab [16]. Je größer die Wärmekapazität, desto kleiner der Explosionsbereich, da mehr Wärme für das Aufheizen des Systems benötigt wird. Gemische mit einem Überschuss an Oxidator

im Verhältnis zur stöchiometrischen Zusammensetzung werden als mager, Gemische mit einem Überschuss an Brenngas als fett bezeichnet. Für magere Gemische ist die Verbrennung zu Kohlenstoffdioxid und Wasser die dominierende Reaktion, während bei fetten Gemischen im Bereich der OEG zunehmend Kohlenstoffmonoxid entsteht [16].

In der DIN EN 1839 ("Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen") werden zwei unterschiedliche Verfahren für die Bestimmung von Explosionsgrenzen beschrieben. Nach der Rohrmethode DIN EN 1839 T [6] werden die Explosionsgrenzen bestimmt, indem die entsprechenden, zuvor hergestellten Gasgemische durch ein vertikal stehendes, offenes Glasrohr mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Länge von 300 mm geleitet werden, in dem sie im ruhenden Zustand mit einem Funkenzünder gezündet werden. Das Kriterium für eine Entzündung des Gemisches ist das Ablösen einer Flamme von den Elektroden und deren Aufwärtsbewegung für mindestens 10 cm. Bei der Bombenmethode DIN EN 1839 B [6] hingegen, werden die hergestellten Gasgemische in einem geschlossenen, druckfesten Behälter mit einem Volumen von mindestens 5 dm3 und einem Höhe zu Durchmesser Verhältnis von 1 bis 1,5 ebenfalls im ruhenden Zustand mit einem Funken- oder Drahtzünder gezündet. Das Zündkriterium ist ein Druckanstieg von mindestens 5 % nach Zündung. Das unterschiedliche Zündkriterium ist einer der wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Bestimmungsverfahren. Die Ergebnisse der Explosionsgrenzenbestimmung können in Extremfällen sogar um einige Mol-% abweichen. Dennoch haben beide Bestimmungsverfahren je nach Anwendungsfall ihre Berechtigung.

Im Unterschied zu diesen beiden Verfahren erfolgt die Bestimmung der Explosionsgrenzen nach ASTM E 681-09 [17] in einem runden Glaskolben mit einem Volumen von 5 dm³ bzw. 12 dm³. Es gilt das visuelle Zündkriterium, wobei eine Flammenausbreitung von der Zündquelle, die mittig in Höhe von einem Drittel der Kolbenhöhe liegt, bis mindestens 13 mm von einer der Glaswände entfernt als Entzündung des Gemisches gewertet wird. Als wesentlicher Unterschied zu den beiden Bestimmungsverfahren der DIN EN 1839 [6] wird eine Nicht-Zündung nur mit einem weiteren Versuch bestätigt und nicht mit fünf. Als Explosionsgrenze gilt in der ASTM E 681-09 [17] der Mittelwert zwischen der Brenngaskonzentration, bei der das

Gemisch gerade nicht mehr zündet und der, bei der das Gemisch gerade zündet. In der DIN EN 1839 [6] ist die Explosionsgrenze als die Brenngaskonzentration definiert, bei der gerade keine Entzündung des Gemischs möglich ist. Alle drei Verfahren sind für Atmosphärendruck und Temperaturen bis maximal 200 °C konzipiert. Die Ergebnisse der Explosionsgrenzenbestimmung nach ASTM 681-09 [17] stimmen besser mit denen nach DIN EN 1839 –T [6] als mit denen nach DIN EN 1839 –B [6] überein. Ein ausführlicher Vergleich aller drei Verfahren und der aus ihnen resultierenden unterschiedlichen Messwerte wurde in [18] vorgenommen. In der Regel war das optische Kriterium sensibler als das Druckschwellenkriterium. Es zeigte sich, dass insbesondere an den oberen Explosionsgrenzen sowie bei schwer entzündbaren Gasen mit geringen Flammengeschwindigkeiten signifikante Abweichungen zwischen den genormten Verfahren auftreten können.

Die wesentlichen apparativen Einflussfaktoren bei der Bestimmung Explosionsgrenzen sind die Geometrie und das Volumen der Versuchsapparatur, die Zündenergie und die Art des Zünders [13][14][19]. des Der Einfluss Behältervolumens und der Geometrie resultiert aus den Strömungs- und Wärmeabfuhrverhältnissen. Bei Versuchen in hinreichend großen Apparaturen, ist in der Regel kein Einfluss des Behältervolumens auf das Versuchsergebnis mehr zu erkennen. Eine wesentliche Abhängigkeit der Explosionsgrenzen von der in das System eingebrachten Zündenergie ist in der Regel nur bei kleineren Zündenergien bis etwa 1 J oder bei sehr hohen Zündenergien von mehr als 100 J zu erkennen, wie für viele Kohlewasserstoffe gezeigt werden kann [19]. Für die Bestimmung von Explosionsgrenzen nach den Standardverfahren sind jeweils entsprechend große Volumina und Zündenergien vorgegeben, so dass die Messergebnisse sehr viele praktische Fälle abdecken und weitgehend reproduzierbar sind. Die nach einem bestimmten Standardverfahren ermittelten Explosionsgrenzen sind daher im Wesentlichen nur noch von den Zustandsgrößen Druck und Temperatur abhängig und nicht mehr so stark von apparativen Einflüssen.

Eine Besonderheit bezüglich ihrer Explosionsgrenzen weisen chemisch instabile Gase auf, die auch ohne Zugabe eines Oxidators explosionsfähig gemäß DIN EN 1839 [6] und ASTM E 681-09 [17] sind. Diese Gase haben keine OEG in Luft bzw. die OEG liegt bei 100 Mol-%. Der Explosionsbereich wird sowohl von

Verbrennungs- als auch von Zerfallsreaktionen bestimmt. Eine Liste von 27 chemisch instabilen Gasen ist in den Stofftabellen der BGR 500, Abschnitt 2.33 (UVV Gase) [20] enthalten, darunter sind auch Stoffe mit großen Produktionsmengen in der chemischen Industrie wie Ethylenoxid oder Acetylen. Der Stabilitätsgrenzdruck und die Stabilitätsgrenzkonzentration sind spezifische STK, anhand derer die gefährlichen Eigenschaften speziell von chemisch instabilen Gasen bewertet werden können. Der Stabilitätsgrenzdruck (SGD) ist der maximale Druck, bei dem ein chemisch instabiles Gas bei einer bestimmten Temperatur gerade nicht mehr explosionsfähig ist. Der Anteil am chemisch instabilen Gas im Gemisch mit einem bestimmten Inertgas, bei dem das Gemisch gerade nicht mehr explosionsfähig ist, wird als Stabilitätsgrenzkonzentration (SGK) bezeichnet, in Abgrenzung zum Begriff der Explosionsgrenze, der nur bei Gemischen mit Luft oder einem anderen Oxidator verwendet wird. Die SGK von chemisch instabilen Gasen lassen sich ebenfalls aus den Dreiecksdiagrammen ablesen (siehe Abbildung 2). Die Stabilitätsgrenzbedingungen sind häufig stärker von der Zündenergie und der Art der Zündquelle abhängig als Explosionsgrenzen von typischen Brenngasen [16].

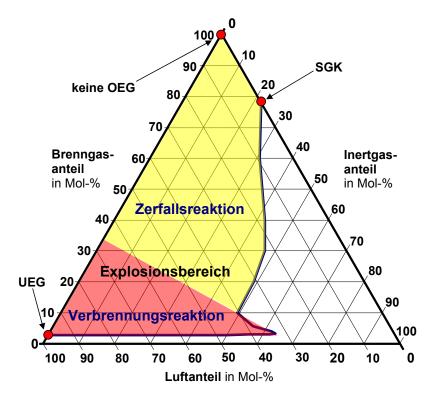


Abb. 2: Beispiel für den Explosionsbereich chemisch instabiler Gase

Normen, in der speziell STK von chemisch instabilen Gasen, wie die SGK oder der SGD definiert sind oder eine Klassifizierung chemisch instabiler Gase erfolgt, gibt es bisher noch nicht. Für die Bestimmung dieser Kenngrößen bietet sich z.B. ein Verfahren in Anlehnung an DIN EN 1839 B [6] an. In der Literatur findet man einige Arbeiten, in denen STK für den explosionsartigen Zerfall untersucht werden [21][22][23]. Ein Vergleich ist mangels normierter Bestimmungsverfahren jedoch häufig schwierig. In Tabelle 1 sind typische STK für die Verbrennung in Luft und für den explosionsartigen Zerfall gegenübergestellt.

**Tab. 1:** Gegenüberstellung der sicherheitstechnischen Kenngrößen für die Verbrennungs- und die Zerfallsreaktion

Verbrennung in Luft	Explosionsartiger Zerfall
Untere Explosionsgrenze (UEG)	Stabilitätsgrenzkonzentration (SGK)
Zündgrenzdruck	Stabilitätsgrenzdruck
(Fremdzündung, ZGD)	(Fremdzündung, SGD)
Zündgrenztemperatur	Stabilitätsgrenztemperatur
(Fremdzündung, ZGT)	(Fremdzündung, SGT)
Zündtemperatur	Zündtemperatur für den Zerfall
(heiße Oberfläche, MIT)	(heiße Oberfläche, MITD)
Mindestzündenergie (MIE)	Mindestzündenergie für den Zerfall (MIED)

Die Mindestzündenergie (MIE) ist eine STK, die für die Ableitung von Maßnahmen für den sekundären Explosionsschutzes genutzt wird. Sie kann z.B. in Anlehnung an DIN EN 13821 [24] zur Bestimmung der MIE für Stäube oder nach ASTM E582 -07 [25] bestimmt werden und wird hier definiert als kleinstmögliche bei der Entladung eines Kondensators auftretende elektrische Energie, die das zündwilligste Gemisch eines Gases oder eines Dampfes mit Luft bei atmosphärischem Druck und 20 °C gerade noch zu zünden vermag. Die MIE der meisten Brenngase ist deutlich kleiner als 1 mJ [26]. Ein Energieeintrag dieser Größenordnung wird schon durch eine schwächere elektrostatische Entladung [27] erreicht. Weil die Stärke der Zündquelle in diesen Fällen kaum eine entscheidende Rolle spielt, hat die MIE bei Gasen und Dämpfen nicht so eine hohe Bedeutung für den sekundären Explosionsschutz wie etwa bei Stäuben.

Im Bereich der Prozess- und Anlagensicherheit sind jedoch heiße Oberflächen als Zündquellen für explosionsfähige Gasgemische von besonderer Bedeutung. Die entsprechenden Maßnahmen des sekundären Explosionsschutzes können anhand der Zündtemperatur abgeleitet werden. So werden brennbare Gase und Dämpfe in Temperaturklassen (T1 – T6) eingeteilt, die ein abgestuftes Gefahrenpotential hinsichtlich der Entzündung durch heiße Oberflächen widerspiegeln. Sie legen damit auch höchstzulässige Oberflächentemperaturen für elektrische und nichtelektrische Betriebsmittel in Bezug auf den brennbaren Stoff fest.

Bestimmungsverfahren für die Zündtemperatur (MIT) von Gasen und Dämpfen sind durch die DIN EN 14522 [9] und die ASTM E659-78 [28] standardisiert. Die (MIT) wird in diesen Normen definiert als geringste Temperatur einer heißen Oberfläche, bei der sich ein bestimmter Brennstoff im Gemisch mit Luft entzünden kann. Für die Bestimmung der MIT von Gasen werden Gemische aus Brenngas und Luft in einen Glasbehälter mit einer bestimmten Temperatur geleitet. Die Temperatur des Glasbehälters und die Gemischzusammensetzung werden so lange systematisch variiert, bis die geringste Temperatur ermittelt ist, bei der eine Entzündung auftreten kann. Zündkriterium ist das Auftreten einer sichtbaren Flamme. Im Vergleich zu den standardisierten Bestimmungsverfahren für Explosionsgrenzen unterschieden sich die Bestimmungsverfahren zur Ermittlung der MIT nur leicht in einigen Punkten, wie im Volumen der Versuchsapparatur (0,2 dm³ bzw. 0,5 dm³), in den Schrittweiten für die Temperaturvariation (2 K bzw. 3 K) und der Beobachtungsdauer (5 min bzw. 10 min). Wie bei der Bestimmung von Explosionsgrenzen, ist eine Abhängigkeit der MIT vom Volumen gegeben. Mit steigendem Volumen wird die MIT kleiner [19].

Eine Bestimmung der Druckabhängigkeit der MIT ist mit den Standardverfahren nicht möglich. Sie sind nur für atmosphärischen Druck vorgesehen. Auch ist die Bestimmung der Zündtemperatur für den Zerfall (MITD) von thermisch instabilen Gasen in Abwesenheit von Luft mit diesen Verfahren nicht möglich. Daher wurden in der Vergangenheit häufig in einzelnen Studien entsprechende Versuche in geschlossenen druckfesten Behältern gemacht [29][30][31]. Ein standardisiertes Verfahren, mit dem diese Aspekte berücksichtigt werden, existiert jedoch bisher noch nicht.

# 2.2 Sicherheitstechnische Eigenschaften ethylenoxidhaltiger Gasphasen

Ethylenoxid (EO) ist nicht nur im Gemisch mit Luft explosionsfähig, es ist auch ein chemisch instabiles Gas und kann ohne Luft explosionsartig zerfallen. Im Gegensatz zu den meisten anderen chemisch instabilen Gasen ist die freie Bildungsenthalpie von EO negativ, d.h. der Zerfall in die Elemente ist thermodynamisch nicht möglich. Es können jedoch andere Reaktionsprodukte entstehen, die zu einem exergonischen Reaktionsverlauf führen. Die Hauptzerfallsprodukte von EO sind Methan (CH<sub>4</sub>) und

Kohlenstoffmonoxid (CO). Weitere Produkte die beim Zerfall von EO in relevanten Mengen entstehen können sind Wasserstoff und Ruß sowie niedere Kohlenwasserstoffe, wie Ethan, Ethylen, Acetylen, Acetaldehyd und Propan [32][33][27][34]. Des Weiteren ist eine Polymerisation von EO möglich, die ohne Einfluss von Katalysatoren bei Temperaturen ab 200 °C einsetzen kann [30]. Die wesentlichen Reaktionen von EO sind nachfolgend mit den Standardreaktionsenthalpien angegeben².

Verbrennungsreaktionen:

$$C_2H_4O + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$
  $|\Delta_RH^0 = -1218 \text{ kJ/mol}$  (2.1)

$$C_2H_4O + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$$
  $|\Delta_RH^0| = -652 \text{ kJ/mol}$  (2.2)

Zerfallsreaktionen:

$$C_2H_4O \rightarrow CO + CH_4$$
  $|\Delta_RH^0 = -132 \text{ kJ/mol}$  (2.3)

$$CH_4 \rightarrow C + H_2$$
  $|\Delta_R H^0 = +74 \text{ kJ/mol}$  (2.4)

Glycolbildung:

$$C_2H_4O + H_2O \rightarrow C_2H_4(OH)_2$$
  $|\Delta_RH^0 = -95 \text{ kJ/mol}$  (2.5)

Isomerisierung:

$$C_2H_4O \rightarrow CH_3CHO$$
  $|\Delta_RH^0 = -112 \text{ kJ/mol}$  (2.6)

Polymerisation:

$$n(C_2H_4O) \rightarrow (-O - CH_2 - CH_2 -)_n$$
  $|\Delta_R H^0 = -92,4 \text{ kJ/mol}$  (2.7)

Erfahrungen in der BAM [36] und Literaturquellen [37] belegen, dass in der Flüssigphase eine Entzündung nur mit sehr starken Zündquellen oder bei sehr hohen Drücken und Temperaturen initiiert werden kann. Die Gasphase ist dagegen wesentlich leichter zu entzünden. Hier genügen die für die Entzündung von Gas/Luft-Gemischen bekannten Zündquellen. Die Gasphase hat einen Stabilitätsgrenzdruck von unter 1 bar [38][39] und im Gemisch mit Luft einen sehr großen Explosionsbereich. Im folgenden Dreiecksdiagramm sind die Explosionsgrenzen der Systeme EO/Stickstoff/Luft und EO/Kohlenstoffdioxid/Luft bei atmosphärischen

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Reaktionsenthalpien berechnet nach [35] und aus [3]

Bedingungen, bestimmt nach DIN 51649 -1 [40], Vorgänger der aktuelleren DIN EN 1839 –T [6], beispielhaft dargestellt.

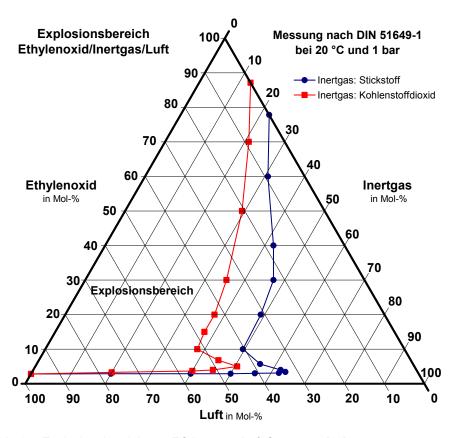


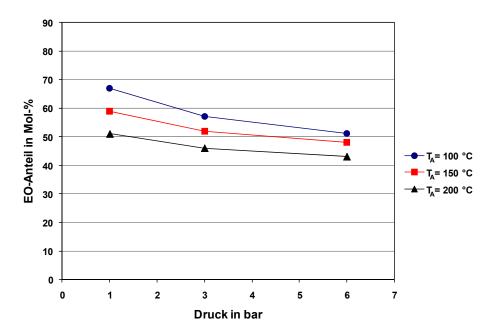
Abb. 3: Explosionsbereich von EO/Inertgas/Luft Systemen [16]

Insgesamt ist der Explosionsbereich im Falle einer Inertisierung mit Kohlenstoffdioxid aufgrund der größeren Wärmekapazität kleiner als mit Stickstoff. Durch Verwendung von Gasen mit noch größeren molaren Wärmkapazitäten, wie z.B. 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a) kann der Explosionsbereich noch stärker eingedämmt werden als den typischen Inertgasen Stickstoff mit und Kohlenstoffdioxid [41][23].

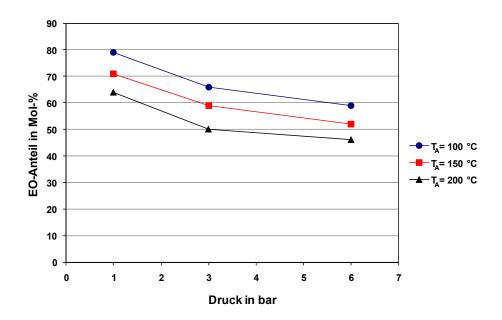
Qualitativ ist der Verlauf der Explosionsgrenzkurve für Stickstoff und Kohlenstoffdioxid gleich. Die UEG von EO in Luft liegt bei 2,8 Mol-%. Dieser Wert

ändert sich auch bei Zugabe von Inertgasen kaum. Der Verlauf der UEG entspricht somit dem typischen Verlauf bei normalen Verbrennungsreaktionen. Im Bereich der Zerfallsreaktion hingegen verläuft die Explosionsgrenzkurve atypisch. Zu höheren EO-Anteilen hin ist ein Knick im Verlauf der Kurve zu erkennen. Dies ist charakteristisch für chemisch instabile Gase, da hier zusätzlich zu den Verbrennungsreaktionen Zerfallsreaktionen einsetzen. Die Explosionsgrenzkurve schneidet letztlich die Inertgasachse an der Stabilitätsgrenzkonzentration (siehe Abbildung 3). Die Stabilitätsgrenzkonzentrationen in Stickstoff und Kohlenstoffdioxid liegen vorliegenden Fall bei SGK  $(N_2)$ 77,8 Mol-% bzw. SGK (CO<sub>2</sub>) = 87,1 Mol-%. Eine OEG gibt es dementsprechend nicht bzw. sie liegt bei 100 Mol-%.

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Stabilitätsgrenzkonzentration von EO in Stickstoff und in Propylenoxid (PO), einem Epoxid, das bei der Tensidherstellung oftmals gemeinsam mit EO verarbeitet wird, für Drücke bis 6 bar und Temperaturen bis 200 °C sind in den beiden folgenden Abbildungen dargestellt. Die Versuche wurden in einem 3I-Autoklav und in Anlehnung an DIN EN 1839 –B durchgeführt.



**Abb. 4:** Stabilitätsgrenzkonzentrationen von EO in Stickstoff in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [23]



**Abb. 5:** Stabilitätsgrenzkonzentrationen von EO in Propylenoxid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [23]

Erwartungsgemäß fällt die Stabilitätsgrenzkonzentration mit steigendem Druck und steigender Temperatur. Anhand der guten Übereinstimmung der experimentell bestimmten Stabilitätsgrenzkonzentrationen aus verschiedenen Arbeiten bei unterschiedlichen Behältergrößen und gleichen Bedingungen und Zündenergien konnte gezeigt werden, dass ein wesentlicher Einfluss des Behältervolumens auf das Ergebnis bei Volumina ab 3 dm³ nicht zu erkennen ist [23][43]. Wie außerdem in [34] gezeigt werden konnte, ist eine Abhängigkeit von der Zündenergie im Bereich von 10 J bis 50 J ebenfalls nicht zu erkennen.

Für die Entzündung von reinem EO bei Standardbedingungen wird nach [30] mindestens eine Zündenergie von 1 J – 2 J benötigt bei Messung in Anlehnung an ASTM E582 [25]. Jedoch kann eine starke Abhängigkeit von vielen apparativen Einflüssen, wie Elektrodenabstand, Material und Beschaffenheit der Elektroden beobachtet werden. Ausführlich diskutiert wird diese Abhängigkeit in [27]. Insgesamt ist die minimale Zündenergie von reinem EO demnach auch bei unterschiedlichen Zündeinrichtungen kleiner als 2 J und es lässt sich erkennen, dass sie mit steigendem Druck und steigender Temperatur fällt. Bei Zugabe von Inertgasen steigt die für eine Entzündung erforderliche Zündenergie hingegen wieder an.

Im Gemisch mit Luft kann EO bereits mit viel kleineren Zündenergien gezündet werden. Die Mindestzündenergie von EO beträgt nur 0,06 mJ [26]. Das zündwilligste Gemisch hat einen Anteil von etwa 10 Mol-% EO. Im Vergleich zu anderen Brenngasen hat EO eine relativ niedrige Mindestzündenergie, die Größenordnung ist für Gas/Luft-Gemische jedoch nicht ungewöhnlich. Die Gase Ethan, Ethylen und Acetylen haben beispielsweise Mindestzündenergien von 0,25 mJ, 0,082 mJ und 0,019 mJ [26]. Es genügt also bereits die elektrostatische Aufladung des Menschen (etwa 0,8 mJ [27]) um EO/Luft-Gemische zu zünden.

Die Zündtemperatur von EO bestimmt nach DIN EN 14522 [9] beträgt 435 °C [26], d.h. heiße Oberflächen mit Temperaturen größer als 435 °C können EO/Luft-Gemische entzünden. Durch Einleiten von reinem EO in einen Kugelautoklav (V=0,55 dm³) hat Britton [30] eine Zündtemperatur für den Zerfall (MITD) von reinem EO von 500 °C bei 1 bar bestimmt. Die MITD fällt mit steigendem Druck bis auf 450 °C bei ca. 15 bar. Durch Zugabe von Stickstoff konnte kein großer Einfluss auf

die MITD festgestellt werden. Bis zu einem Anteil von 50 Mol-% EO hat sich überhaupt kein wesentlicher Einfluss gezeigt, bei einer Verdünnung bis auf 17 Mol-% EO fiel die MITD nur um etwa 15 K.

Die Auswirkungen der Entzündung einer ethylenoxidhaltigen Atmosphäre werden in [42][43][44] ausführlich diskutiert. Bei der Entzündung von reinem EO bei atmosphärischen Bedingungen kann der Druck bis um das siebenfache ansteigen und es können K<sub>GD</sub>-Werte von ca. 45 bar\*m/s erreicht werden. Während der K<sub>GD</sub>-Wert deutlich mit steigendem Druck und steigender Temperatur steigt, ändert sich das Explosionsdruckverhältnis nur leicht mit steigenden Anfangsbedingungen. Wie in [42] und [44] gezeigt werden konnte, werden die Zerfallskenngrößen von EO, insbesondere der zeitliche Druckanstieg, wesentlich von der Zündenergie und von Turbulenzen beeinflusst. Durch den Zusatz von Inertgasen wird der Zerfall von EO in seiner Heftigkeit abgeschwächt [44].

## 2.3 Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen

## 2.3.1 Berechnung von Explosionsgrenzen

Sicherheitstechnische Kenngrößen können nicht allein physikalischen aus Stoffeigenschaften berechnet werden, weil sie keine physikochemischen Eigenschaften von Stoffen sind und vom Bestimmungsverfahren abhängen. Die Existenz von Explosionsgrenzen ist auf ein kompliziertes Zusammenwirken vieler physikalischer und chemischer Vorgänge zurückzuführen [45]. Das sind zum einen viele verschiedene chemische Elementarreaktionen und zum anderen Transportvorgänge durch konvektive Strömung, Wärmeleitung, Diffusion und Wärmestrahlung. Die Berechnung von Explosionsgrenzen unter umfassender Berücksichtigung all dieser Vorgänge sowie der komplexen Versuchsgeometrie mit den allgemeinen dreidimensionalen Erhaltungsgleichungen ist mit einem sehr hohen Aufwand verbunden und bisher nicht vollständig gelungen [13][45]. Daher müssen Modelle mit vereinfachenden Annahmen verwendet werden, die die wesentlichen Parameter berücksichtigen.

Ein solcher vereinfachter Ansatz ist das Modell konstanter Flammengeschwindigkeiten, bei dem die Explosionsfähigkeit eines Systems anhand

der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme berechnet wird. Unter anderem stellen Spalding [46] und Linnemann [47] in ihren Arbeiten fest, dass sowohl die berechnete als auch die experimentell ermittelte Flammengeschwindigkeit für Gemische an der Explosionsgrenze einen für das Brenngas spezifischen konstanten Wert annimmt, der etwas größer als null und unabhängig vom Inertgasanteil, von der Ausgangstemperatur oder vom Ausgangsdruck ist. Basierend darauf werden unter [47][48][49][50] Explosionsgrenzen anderem berechnet, indem Brenngasanteile für feste Ausgangsbedingungen und Inertgasanteile bestimmt werden, für die diese Flammengeschwindigkeit berechnet wird. Für die Berechnung der Flammentemperatur wird ein stationäres, eindimensionales Verbrennungsmodell zu Grunde gelegt und es wird z.B. ein Ansatz von Zeldovich und Frank-Kamenetskii [51][52] für die Berechnung der Flammengeschwindigkeit verwendet. Grenzflammengeschwindigkeit ist ein theoretischer Wert, der zuvor anhand von mindestens einer experimentell bestimmten Explosionsgrenze für das gleiche Brenngas, z.B. für ein Gemisch aus Brenngas und Luft ohne Inertgasanteil bei Standardbedingungen, berechnet werden muss. Die Explosionsgrenzen bei beliebigem Inertgasanteil und bei beliebigen Bedingungen werden dann anhand dieser Referenz-Flammengeschwindigkeit berechnet. Entscheidend die Genauigkeit der Berechnung ist die Wahl einer geeigneten Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit, die in die Berechnung mit eingeht. Jedoch ist diese nicht für jedes Brenngas aus der Literatur verfügbar, weshalb die Anwendbarkeit dieses Modells in vielen Fällen schwierig ist.

Bei einem anderen Modell, dem Modell der konstanten Flammentemperatur wird die Flammentemperatur bei der Verbrennungsreaktion und somit die frei werdende Wärme im Verhältnis zur Wärmekapazität des Systems als entscheidendes Maß für die Explosionsfähigkeit des Systems gesetzt. Das Modell einer konstanten Flammentemperatur basiert auf der Annahme von Burgess und Wheeler [7], dass eine Flammenausbreitung nur dann möglich ist, wenn die bei einer Reaktion frei werdende Wärme in einem Volumenelement mindestens so groß ist, dass benachbarte Volumenelemente auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt werden können. White [53] und Zabetakis [54] zeigen für verschiedene Brenngase, dass für Gemische mit Zusammensetzungen an der Explosionsgrenze unter gleichen apparativen Bedingungen tatsächlich etwa gleiche Flammentemperaturen berechnet

werden. Diese Grenztemperatur ist spezifisch für das Brenngas und unabhängig von der Anfangstemperatur, dem Anfangsdruck und dem Inertgasanteil. Auf dieser Grundlage werden die Explosionsgrenzen von vielen Brenngasen in zahlreichen Arbeiten berechnet, indem jeweils die Brenngasanteile bestimmt werden, für die diese Grenztemperatur berechnet wird [8][21][47][48][55][56][57][58][59][62][63][64]. Die Grenztemperatur wird dabei nicht theoretisch abgeleitet oder gemessen, sondern wie beim Modell konstanter Flammengeschwindigkeit anhand von gemessenen Explosionsgrenzen berechnet.

Mit dem erweiterten Paderborner Simulationsmodell (EPSIM) [21][48][57][8][59][60] wurde erstmals an der Universität-Gesamthochschule Paderborn Anfang der 90er Jahre eine Software entwickelt, mit dem Explosionsgrenzen nach dem Modell konstanter Flammentemperaturen in Abhängigkeit vom Inertgasanteil und von der Anfangstemperatur automatisch berechnet werden können. Die Berechnung der Flammentemperatur des Gemischs m wird aus der eindimensionalen Stoffmengenbilanz der Mangelkomponente k (2.8) und der Wärmebilanz (2.9) hergeleitet.

$$\rho_m \frac{\partial x_k}{\partial t} = -m \frac{\partial x_k}{\partial z} + (D_{k,m} * \rho_m) \frac{\partial^2 x_k}{\partial z^2} + \nu_k * r * M_m$$
(2.8)

$$(c_{p,m} * \rho_m) \frac{\partial T}{\partial t} = -(m * c_{p,m}) \frac{\partial T}{\partial z} + \lambda_m \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + r * (-\Delta_R H)$$
(2.9)

mit: ρ<sub>m</sub>: mittlere Dichte des Gemischs

x<sub>k</sub>: Stoffmengenanteil der Mangelkomponente k

t: Zeit

m: Massenstromdichte

z: Reaktionskoordinate

 $D_{k,m}$ : Diffusionskoeffizient der Mangelkomponente k im Gemisch  $v_i$ : stöchiometrischer Koeffizient der Mangelkomponente k

r: Reaktionsgeschwindigkeit

M<sub>m</sub>: mittlere molare Masse des Gemischs

c<sub>p,m</sub>: mittlere spezifische Wärmekapazität des Gemischs

T: Temperatur

λ<sub>m</sub>: mittlere Wärmeleitfähigkeit des Gemischs

 $\Delta_R H$ : molare Reaktionsenthalpie

Mit den vereinfachenden Annahmen, dass sich die Flamme stationär ausbreitet ((2.10) und (2.11)) und Konvektion im Vergleich zur Diffusion und Wärmeleitung in der Aufheiz- und Reaktionszone vernachlässigbar ist ((2.12) und (2.13)):

$$\frac{\partial x_k}{\partial t} = 0 \qquad \qquad \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \qquad (2.10), (2.11)$$

$$m\frac{\partial x_k}{\partial z} \ll (D_{k,m} * \rho_m) \frac{\partial^2 x_k}{\partial z^2} \qquad (m*c_{p,m}) \frac{\partial T}{\partial z} \ll \lambda_m \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \qquad (2.12), (2.13)$$

gelangt man schließlich durch Eliminierung der Reaktionsgeschwindigkeit und anschließender Integration zur Gleichung (2.14):

$$x_{k,A} = \frac{\upsilon_k * M_m}{(-\Delta_R H)^*} \frac{\lambda_m}{D_{k_m} * \rho_m} * (T_F - T_A)$$
(2.14)

bzw. mit der Lewis-Zahl (2.15)

$$Le = \frac{\lambda_m}{D_{k,m} * \rho_m * c_{p,m}}$$
 (2.15)

zur Gleichung (2.16):

$$x_{k,A} = \frac{\nu_k * c_{p,m}}{(-\Delta_p H)} * Le * (T_F - T_A)$$
(2.16)

 $\begin{array}{ll} \text{mit:} & x_{k,A} \colon & \text{Stoffmengenanteil der Mangelkomponente k im Anfangszustand} \\ & T_A \colon & \text{Anfangstemperatur} \\ & T_F \colon & \text{Flammentemperatur} \end{array}$ 

Diese Gleichung bildet schließlich die Grundlage für die Flammentemperaturberechnung in EPSIM. Für eine Lewis-Zahl von 1 entspricht diese Gleichung einer umgeformten adiabatischen Enthalpiebilanz, wie sie z.B. von Linnemann [47] für seine Berechnung hergeleitet wird. Es werden für die Berechnung Stoffwerte für mittlere Temperatur eine zwischen Ausgangs-Flammentemperatur verwendet. Die spezifische Wärmekapazität des Gemischs wird über eine Gewichtung der spezifischen Wärmekapazitäten der Reinstoffe mit den Massenanteilen berechnet.

Für die Berechnung der Reaktionsenthalpie **EPSIM** wird bei ein Spaltgasgleichgewicht berücksichtigt, d.h. es werden mehrere Reaktionen berücksichtigt, die für jede Berechnung vorgegeben werden müssen und nicht nur die reine Verbrennungsreaktion. Die Gleichgewichtskonstanten K dieser Reaktionen werden nach Gleichung (2.17) über die Änderungen freien Enthalpien der entsprechenden Reaktion  $\Delta_RG$  berechnet.

$$K = \exp(-\frac{\Delta_R G^0}{RT}) \tag{2.17}$$

Anschließend wird ein Gleichungssystem aus den Elementbilanzen und den Massenwirkungsgesetzen der vorgegeben Reaktionen gebildet, das nach einem Verfahren von Rennhack [61] iterativ über die Temperatur mathematisch gelöst wird, d.h. es wird zunächst eine Temperatur geschätzt, die am Ende über eine Enthalpiebilanz (2.18) angepasst wird (Enthalpie H im Anfangszustand A ist gleich der Enthalpie H im Endzustand E), so lange bis keine Anpassung mehr nötig ist.

$$\sum x_{i,A} H_{i,A}(T_A) = \sum x_{i,E} H_{i,E}(T_E)$$
(2.18)

Damit das Gleichungssystem lösbar ist, muss bei EPSIM immer eine entsprechende Anzahl an Reaktionsgleichungen vorgegeben werden.

Für eine Vielzahl an Brenngasen der homologen Reihe der Alkane, Alkene, Alkohole sowie für Aromaten und andere Brenngase können die Explosionsgrenzen in Abhängigkeit vom Inertgasanteil und von der Art des Inertgases mit dem EPSIM-Code mit relativ guter Genauigkeit berechnet werden [8]. Um eine höhere Genauigkeit zu erreichen, werden obere Explosionsgrenzen unabhängig von den unteren Explosionsgrenzen mit einer anderen Flammentemperatur berechnet, d.h. die Explosionsgrenzkurve im Dreiecksdiagramm wird mit insgesamt zwei Flammentemperaturen berechnet, die zuvor aus experimentellen Werten berechnet wurden; eine für die Kurve im Bereich der unteren Explosionsgrenzen und eine weitere für den Bereich der oberen Explosionsgrenzen.

In anderen Arbeiten [62][63][64] werden die Flammentemperaturen mit Hilfe einer entsprechenden Software ermittelt, mit der thermodynamische Gleichgewichtszustände berechnet werden können. "Eq4Win" [65] oder "GasEq" [66] sind Programme, mit denen dies möglich ist. Für die Berechnung der Explosionsgrenzen werden die Stoffmengenanteile dann so lange manuell variiert, bis die Zusammensetzung bestimmt ist, für die mit der Software die entsprechende Flammentemperatur berechnet wird.

Im Unterschied zum Rechenalgorithmus von EPSIM müssen für die Berechnung der Flammentemperatur mit einer Software, wie "GasEq" [66] keine einzelnen Reaktionsgleichungen vorgegeben werden, sondern lediglich die Edukt- und die Produktspezies mit ihren thermodynamischen Daten. Die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung sowie die thermodynamische

Gleichgewichtstemperatur werden dann durch Minimierung der freien Enthalpie des Gemischs G<sub>m</sub> gemäß Gleichung (2.19) berechnet

$$\frac{G_m}{RT} = \sum_{i=1} \left( \frac{x_i G_i^0}{RT} + x_i \ln x_i + x_i \ln p \right)$$
 (2.19)

mit den Elementbilanzen (2.20) als Nebenbedingungen:

$$\sum_{i=1} a_{ij} n_i - b_j = 0 {(2.20)}$$

Dabei steht a<sub>ij</sub> für die Anzahl an Atomen von Element j pro Molekül von Spezies i, n<sub>i</sub> für die Stoffmenge der Komponente i im Gemisch und b<sub>j</sub> für die Gesamtanzahl an Atomen des Elements j im Ausgangsgemisch. Dieses Extremwertproblem wird dann mit Hilfe der Lagrange-Multiplikatorenregel mathematisch gelöst [67]. Die Berechnung erfolgt, wie bei EPSIM iterativ über die Enthalpiebilanz (2.18).

Die temperaturabhängigen molaren Wärmekapazitäten  $C_p$ , die molaren Bildungsenthalpien  $\Delta_f H$ , und Entropien S der einzelnen Substanzen, die für die Berechnung der freien Enthalpie G nötig sind, werden durch "GasEq" nach [68] mit sogenannten NASA-Polynomen berechnet (Gleichungen (2.21) bis (2.23)).

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 * T + a_3 * T^2 + a_4 * T^3 + a_5 * T^4$$
 (2.21)

$$\frac{\Delta_f H}{R * T} = a_1 + \frac{a_2}{2} * T + \frac{a_3}{3} * T^2 + \frac{a_4}{4} * T^3 + \frac{a_5}{5} * T^4 + \frac{a_6}{T}$$
 (2.22)

$$\frac{S}{R} = a_1 * \ln T + a_2 * T + \frac{a_3}{2} * T^2 + \frac{a_4}{3} * T^3 + \frac{a_5}{4} * T^4 + a_7$$
 (2.23)

Die stoffspezifischen Koeffizienten a<sub>1</sub>-a<sub>7</sub> finden sich in verschiedenen Datenbanken und müssen für alle berücksichtigten Komponenten vorgegeben werden. Die spezifische Wärmekapazität für ein Gemisch wird aus den spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten gewichtet nach dem Massenanteil w<sub>i</sub> berechnet (2.24).

$$c_{p,m} = \sum_{i} \frac{C_{p,i} * w_i}{M_i}$$
 (2.24)

Es werden mit "GasEq" ausschließlich adiabatische Flammentemperaturen berechnet. Das entspricht der Berechnung mit EPSIM für eine Lewis-Zahl von eins. Wärmeverluste aus der Reaktionszone werden also vernachlässigt bzw. es wird für die Berechnung der Explosionsgrenzen vorausgesetzt, dass der Wärmeverlust bei gleichem apparativem Aufbau immer gleich und unabhängig von der

Zusammensetzung oder den Ausgangsbedingungen ist. Die Wahl der zu berücksichtigenden Produktspezies kann die Berechnung entscheidend beeinflussen, insbesondere die Entscheidung, ob und in welcher Art Rußprodukte entstehen.

Betrachtet man die Ergebnisse der Berechnung von Explosionsgrenzen anhand eines Modells konstanter Flammentemperaturen aus den verschiedenen Arbeiten, so lässt sich folgern, dass das Modell für die Berechnung von Explosionsgrenzen in Abhängigkeit vom Inertgasanteil, insbesondere für die unteren Explosionsgrenzen gut geeignet ist. Für die oberen Explosionsgrenzen ist bei hohen Inertgasanteilen in den meisten Fällen eine systematische Abweichung zur sicherheitstechnisch unbedenklichen Seite hin zu beobachten. Entsprechend hat u.a. Markus [45] festgestellt, dass die berechneten Flammentemperaturen für die oberen Explosionsgrenzen in Abhängigkeit vom Inertgasanteil nicht wirklich konstant, sondern nur annähernd konstant sind. Die Berechnung in Abhängigkeit von der Ausgangstemperatur konnte bislang nur innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs bis ca. 200 °C mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden.

Die Berechnung von Explosionsgrenzen mit dem Modell der konstanten Flammengeschwindigkeit ist nicht für so viele Beispiele untersucht worden, wie mit dem Modell der konstanten Flammentemperaturen. In den bisher untersuchten Fällen konnten die Explosionsgrenzen in Abhängigkeit vom Inertgasanteil und auch in Abhängigkeit der Ausgangstemperatur auch bei höheren Temperaturen mit guter Genauigkeit berechnet werden. Die Abhängigkeit vom Ausgangsdruck ist mit beiden Modellen, wenn überhaupt nur in einem engen Druckbereich gut abzubilden. Apparative Einflüsse, wie Wärmeverluste und Ähnliches, werden mit beiden Modellen nicht berücksichtigt. Es wird angenommen, dass die apparativen Parameter immer gleich sind, wodurch sich dann auch Fehler bei der Berechnung des Druck- und Temperatureinflusses ergeben.

Beide Modelle sind typische halbempirische Modelle, bei denen experimentell bestimmte Parameter mit verwendet werden: Die Referenz-Flammengeschwindigkeit bzw. die Referenz-Flammentemperatur. Die existierenden komplexeren Modelle zur

Berechnung von Explosionsgrenzen, die allein auf physikalisch-chemischen Zusammenhängen basieren, sind in der Regel instationäre, eindimensionale Verbrennungsmodelle. Diese Modelle sind trotz umfangreicherer Betrachtung der chemischen und physikalischen Phänomene und des damit verbundenen Aufwands im Ergebnis noch immer unsicher. Daher sei hierzu lediglich auf die entsprechende Literatur verwiesen [45][49][50]. Weiterhin sind in der Literatur eine Reihe von rein empirischen Modellen, z.B. Inkrementmethoden [69] zu finden, die aber immer nur einen sehr engen Anwendungsbereich haben. Eine Übersicht über verschiedene empirische Berechnungsmethoden finden sich in [8].

### 2.3.2 Berechnung von Zündtemperaturen

Im Folgenden sollen Zündprozesse betrachtet werden, die durch das Aufheizen einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur ausgelöst werden können. Anders als bei der Bestimmung der primären sicherheitstechnischen Kenngrößen, wie Explosionsund Stabilitätsgrenzen, wird bei der Bestimmung der Zündtemperatur nicht festgestellt, ob bestimmte Gasgemische explosionsfähig sind oder nicht, sondern es wird bestimmt, ob sich ein explosionsfähiges Gemisch durch eine bestimmte Zündquelle, nämlich eine heiße Oberfläche, entzünden lässt.

Eine thermodynamische Berechnung, mit der festgestellt wird, ob eine Flammenausbreitung überhaupt möglich ist, wie im vorigen Abschnitt bei der Berechnung der Explosionsgrenzen geschehen, ist für eine rechnerische Bestimmung der Zündtemperatur daher nicht zweckmäßig. Dass die untersuchten Gasphasen explosionsfähig sind, ist bei der Bestimmung der Zündtemperatur meist bekannt. Entscheidend ist, ab welcher Temperatur Reaktionen mit einer solchen Wärmeentwicklung stattfinden, dass es zu einer Entzündung des Gemischs kommt.

Nach der Wärmeexplosionstheorie kommt es zu einem Durchgehen einer Reaktion, wenn die bei der Reaktion pro Zeiteinheit freiwerdende Wärme größer ist als der abgeführte Wärmestrom. Bei einem explosionsfähigen Gasgemisch wird die Reaktion in der Regel auch mit einer Flammenentwicklung einhergehen.

Die beiden grundlegenden Modelle der Wärmeexplosionstheorie sind die von Semenov [10] und von Frank-Kamenetskii [11]. In beiden Modelle wird die Stabilität 26 BAM-Dissertationsreihe eines Systems anhand von dimensionslosen Kennzahlen bewertet. Sie unterscheiden sich in den getroffenen Annahmen bezüglich des Wärmetransports.

Bei dem Modell von Semenov [10] wird angenommen, dass der Wärmeaustausch mit der Umgebung hauptsächlich durch den Wärmetransport durch die Wand und nicht durch den Wärmetransport innerhalb des Reaktionsgefäßes bestimmt wird. Daher wird nur der Wärmetransport durch die Wand berücksichtigt. Die Reaktionsmasse wird als stets perfekt durchmischt angenommen, d.h. örtliche Temperaturgradienten werden vernachlässigt. Dies ist für niedrig viskose Fluide annähernd gegeben. Mit der Bedingung, dass ein System nur dann stabil ist, wenn an einem Betriebspunkt mit steigender Temperatur der Wärmeverlustterm

$$\dot{Q}_K = U * A * (T - T_0) \tag{2.25}$$

mit: U: Wärmedurchgangskoeffizient

A: Wärmeaustauschfläche

T: Temperatur im Behälter

T<sub>0</sub>: Wandtemperatur

stärker steigt als der Wärmeproduktionsterm

$$Q_{chem} = V * r * (-\Delta_R H) = V * k_0 * (-\Delta_R H) * \exp(\frac{-E}{RT})$$
 (2.26)

mit: V: Volumen des Behälters

r: Reaktionsgeschwindigkeit

 $\Delta_R$ H: molare Reaktionsenthalpie  $k_0$ : präexponentieller Faktor

E: Aktivierungsenergie

R: allgemeine Gaskonstante

gelangt Semenov [10] mit einigen Vereinfachungen zu der Beziehung:

$$\frac{St}{Da_0 * B_0} = \frac{U * A * R * T_0^2}{V * r_0 * E * \Delta_R H} < e$$
 (2.27)

mit:

$$St = \frac{UAt_{char}}{V\rho c_p}$$
 (Stanton-Zahl) (2.28)

$$Da_0 = \frac{(-v_A)r_0t_{char}}{c_{A0}} \quad \text{(Damk\"{o}hler-Zahl)}$$
 (2.29)

$$B_0 = \frac{E\Delta T_{ad}}{RT_0^2}$$
 (Thermische Reaktionskenngröße) (2.30)

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta_R H)c_{A0}}{(-\nu_A)\rho c_p}$$
 (Adiabatische Temperaturerhöhung) (2.31)

Ein isoperiboles System mit der Kühlmitteltemperatur  $T=T_0$  ist nach Semenov [10] dann instabil, wenn Gleichung (2.27) erfüllt ist.

Im Gegensatz dazu liegt der Hauptwiderstand für den Wärmeaustausch mit der Umgebung bei dem Modell von Frank-Kamenetskii [11] im Reaktionssystem selbst. Es wird ein idealer Wärmetransport durch die Wand angenommen. Innerhalb des Reaktionssystems wird hingegen ein Temperaturgradient angenommen, der im Wesentlichen von den Wärmeleitungseigenschaften der Reaktionsmasse abhängig ist. Diese Bedingungen sind z.B. bei festen Schüttmassen weitgehend erfüllt. Frank-Kamenetskii [11] führt die dimensionslose Kenngröße δ ein mit:

$$\delta = \frac{\rho * (-\Delta_R H) * l^2 * E * r_0}{\lambda * R * T_0^2}$$
 (2.32)

Dabei ist I die charakteristische Länge, die für einen zylinderförmigen Behälter der Länge und für einen kugelförmigen Behälter dem Durchmesser entspricht. Aus der Wärmebilanzgleichung leitet er mit den entsprechenden Vereinfachungen her, dass ein System nur dann stabil ist, wenn  $\delta$  einen kritischen Wert nicht überschreitet. Dieser Wert beträgt für zylindrische Behälter 2 und für sphärische Behälter 3,32.

Neben diesen beiden klassischen Verfahren zur analytischen Berechnung von Zündtemperaturen, ist heute auch die transiente Berechnung von Druck- und Zeitverläufen in Abhängigkeit der Anfangstemperatur durch numerische Lösung von Bilanzgleichungen möglich [70][71][72]. Auf diese Weise können die verschiedenen Transportvorgänge gleichzeitig berücksichtigt und sowohl örtliche als auch zeitliche Abhängigkeiten betrachtet werden. Jedoch erfordern solche Berechnungen einen erheblichen rechnerischen Aufwand und sind nur mit numerischen Methoden möglich. Hier fallen dann zum Teil erhebliche Rechenzeiten an. Gerade die gleichzeitige Berücksichtigung komplexer Reaktionsmechanismen auf der einen Seite und örtlicher Abhängigkeiten von Konvektion, Diffusion und Wärmestrahlung auf der anderen Seite ist auch mit den heutigen Mitteln nur begrenzt möglich, so dass auch hier Vereinfachungen nicht zu vermeiden sind.

# 3. Experimentelle Untersuchungen

## 3.1 Versuchsanlage

### 3.1.1 Experimenteller Aufbau

Es wurden Versuche zur Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen ethylenoxidhaltiger Gasphasen Laboratorien der Bundesanstalt für in Materialforschung und -prüfung (BAM) durchgeführt. Es wurden Explosionsgrenzen, Stabilitätsgrenzkonzentrationen und Zündtemperaturen für Systeme bestehend aus Ethylenoxid (EO), Inertgas und Luft bei Anfangsdrücken bis zu 20 bar bestimmt. Der Versuchsaufbau ist an DIN EN 1839 -B [6] angelehnt und für die verschiedenen Versuche im Wesentlichen gleich. In der folgenden Abbildung ist der experimentelle Aufbau schematisch dargestellt.

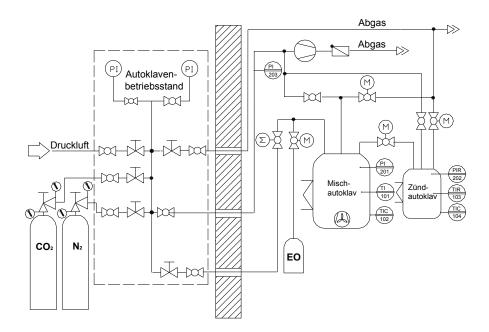


Abb. 6: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Wegen der potentiellen Gefahren beim Umgang mit EO werden die Versuche nach dem Schutzraumprinzip durchgeführt. Sämtliche Einheiten für die Messung, Steuerung und Regelung, darunter die Messverstärker, Anzeigen der Messrechner, die Fernsteuereinheit für die Ventile sowie die Temperaturregler sind in einem

Autoklavenbetriebsstand verbaut, der sich in einem Vorraum befindet. Die druckfesten Behälter, in denen die Gasgemische hergestellt und gezündet werden, sowie die Vakuumpumpe befinden sich in einem vom Vorraum separaten Schutzraum. Die Druckgasflaschen mit den verwendeten Gasen sind in feuerfesten Gasflaschenschränken untergebracht. Die Gase werden über eine Ventilmatrix mit Regulierventilen und Kugelhähnen am Autoklavenbetriebsstand dosiert. Für die Gase werden überwiegend Edelstahlrohrleitungen und flexible edelstahlummantelte PTFE-Schläuche mit einem Innendurchmesser von je ¼" verwendet. Der Flüssiggasbehälter mit EO muss im Schutzraum nahe zur Versuchsapparatur aufgestellt werden, um lange Fließwege für das EO zu vermeiden. EO wird über eine 1/8" Edelstahlrohrleitung und einen Kugelhahn mit Fernsteuerkopf direkt in flüssiger Phase zudosiert. Auch die anderen Zu- und Ableitungen an den Autoklav sind mit geeigneten Kugelhähnen mit Fernsteuerköpfen versehen. Die Versuchsapparatur ist so aufgebaut, dass während des Füllens und bei den Zündversuchen der Schutzraum nicht mehr betreten werden muss.

Die Zündversuche konnten in verschiedenen Behältern durchgeführt werden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über alle verwendeten Autoklaven.

		•		•
Volumen in dm <sup>3</sup>	0,2	3,0	6,7	14,0
Form	zvlindrisch	zvlindrisch	zvlindrisch	sphärisch

**Tab. 2:** *Merkmale der verwendeten Autoklaven (H=Höhe, D=Durchmesser)* 

Volumen in dm <sup>3</sup>	0,2	3,0	6,7	14,0
Form	zylindrisch	zylindrisch	zylindrisch	sphärisch
D in mm	50	145	207	149
H in mm	110	189	211	
H/D-Verhältnis	2,2	1,3	1,0	1,0
Materialschlüssel	1.4122	1.4122	1.4122	1.4571
Besonderheiten				Glasscheibe

Der zvlindrische 6,7-dm<sup>3</sup>-Autoklav wird ausschließlich als Mischgefäß verwendet. Im sphärischen 14,0-dm³-Autoklav werden nur Versuche bei Anfangsdrücken bis maximal 2 bar durchgeführt. Bei diesen Versuchen muss, im Gegensatz zu allen anderen Versuchen, nicht nach dem Schutzraumprinzip gearbeitet werden, da die Druckfestigkeit des Behälters ein Vielfaches des möglichen Explosionsdruckes beträgt. Alle Ventile befinden sich hier direkt am Autoklav und werden per Hand betrieben.

Alle Autoklaven sind mit austauschbaren Deckeln und jeweils drei Anschlüssen versehen. Diese werden für den Anschluss von Zuleitungen, den Anschluss von Ableitungen und für den Druckmesssensor verwendet. Der Temperaturmesssensor wird am Anschluss für die Ableitungen mit verbaut und befindet sich mit der Messstelle jeweils ungefähr in der Mitte des Gefäßes. An einem weiteren Anschluss kann ein Zünder eingeschraubt werden. Die Zündquelle ist ein explodierender Draht. Es wird ein 0,12 mm dicker Nickelin-Draht verwendet, der vor jedem Versuch über die beiden Elektroden des Zünders im Abstand von ca. 4 mm gelötet wird. Die Elektroden sind jeweils so lang, dass sich die Zündquelle etwa in der Mitte des Gefäßes befindet. Bei den Versuchen ohne Zünder wird anstelle des Zünders ein Blindstopfen eingeschraubt. Der Deckel und die Anschlüsse sind mit Grafitdichtungen und O-Ringen abgedichtet. Für Versuche über 200 °C werden ausschließlich Grafitdichtungen verwendet.

Zum Beheizen der Autoklaven dienen Heizmanschetten, die über PID-Regler betrieben werden. Die Temperatur wird für die Heizungsregelung mit Pt-100 Widerstandsthermometern gemessen, die direkt an der Heizmanschette bzw. im Mantel befestigt sind.

Für die Gemischherstellung ist über den Anschluss für den Zünder ein PC-Lüfter im 6,7-dm³-Autoklav eingebaut worden. Alternativ kann zur Herstellung von Gemischen ein Düsenrohr am Anschluss für die Zuleitungen direkt in die Zündautoklaven eingebaut werden. Im 14-dm³-Kugelautoklav ist ein magnetisch betriebener mechanischer Rührer verbaut.

#### 3.1.2 Messtechnik

Bei den Versuchen werden die zeitlichen Druck- und Temperaturverläufe von Gasen erfasst. Außerdem werden bei den Versuchen mit Zünder die Zündstrom- und Zündspannungsverläufe zur Berechnung der Zündenergie erfasst. Für die Messung des Drucks werden piezoresistive Druckmesssensoren verwendet. Den Versuchsbedingungen entsprechend werden jeweils Sensoren mit geeigneten Messbereichen zur Messung des Explosionsdrucks verwendet, d.h. der Messbereich der eingesetzten Druckmesssensoren ist immer mindestens um einen Faktor von 10 größer als der Anfangsdruck. Für die Messung des Drucks während der

Gemischherstellung werden jeweils Druckmesssensoren mit Messbereichsendwerten in der Größenordnung des jeweiligen Anfangsdrucks verwendet.

Die Druckmesssensoren haben eine Auflösung von  $10^{-4}$  vom Messbereichsendwert. Die Linearität ist nach Herstellerangaben besser als 0,5 %. Alle eingesetzten Druckmesssensoren werden zuvor kalibriert mit einem digitalen Druckregler (Messunsicherheit < 0,01% FS, Druckbereiche 0 bar bis 10 bar absolut und 1 bar bis 100bar absolut) und/oder mit Feinmessmanometern (Messunsicherheit < 0,1% FS, Druckbereiche je 0 bar bis 2,4 bar, 3,4 bar, 7 bar, 14 bar, 35 bar absolut). Der Vakuumdruck wird mit Pirani-Messrohren (Messbereich:  $10^{-3}$  bis 1 bar, Messunsicherheit < 15% vom Messwert) gemessen.

Die Temperatur wird mit 1,5 mm dicken Ni/Cr-Ni-Mantelthermoelementen vom Typ K der Klasse 1 nach IEC 584 [73] gemessen. Die Thermoelemente haben innerhalb eines Messbereichs von -40 °C bis 1000 °C eine Messunsicherheit von 1,5 K bzw. 0,4% vom Messwert.

Die Messsignale der Sensoren werden mit speziellen Druckmessverstärkern, die in der BAM gebaut wurden, bzw. an kommerziellen Temperaturmessverstärkern verstärkt und angezeigt. Die analogen Signale werden dann an einer 12-Bit-A/D-Wandlerbox mit insgesamt 16 Eingangskanälen und einer Summenabtastrate von 500 kHz umgewandelt und über einen USB-Anschluss an einen Messrechner weitergeleitet. Die Messwerte werden am Messrechner mit einem Messprogramm, das mit dem grafischen Programmiersystem LABView der Firma National Instruments in der BAM entwickelt wurde, erfasst, verarbeitet, aufgezeichnet und ausgewertet.

Die genaue Funktionsweise der verwendeten Zündvorrichtung wird ausführlich in der DIN EN 1839 [6] beschrieben. Sie wurde in der BAM hergestellt und besteht aus einem Trenntransformator, einem Drahthalbwellenzündgerät mit Thyristorschalter und optischem Trennverstärker und dem Drahtzünder selbst. Durch einen elektrischen Strom, der durch den Zünddraht des Zünders geleitet wird, schmilzt und verdampft dieser. Im Metalldampf zündet ein Lichtbogen für eine zuvor eingestellte Zünddauer, über die damit die Zündenergie eingestellt werden kann. Der Zündstrom-

und Zündspannungsverlauf kann mit Hilfe des optischen Trennverstärkers galvanisch getrennt vom Zündkreis gemessen werden.

Die Messwerterfassung kann wahlweise entweder manuell oder durch Betätigen eines Auslösers zeitgleich mit dem Auslösen des Zündvorgangs initiiert werden. Das Zündgerät ist über eine Triggerleitung mit der Messbox verbunden.

### 3.2 Versuchsdurchführung

### 3.2.1 Versuchsvorbereitung und Gemischherstellung

Nach Aufbau der Versuchsanlage und Anschluss aller verwendeten Gasflaschen wird das gesamte System zunächst auf Dichtheit überprüft. Dies geschieht durch Kontrolle des Druckabfalls über einen längeren Zeitraum. Diese Druckprüfung wird in regelmäßigen Abständen wiederholt, undichte Stellen werden gegebenenfalls abgedichtet.

Da die EO-Druckgasbehälter nur mit einem Druck von maximal 6 bar geliefert werden, wird das EO für Versuche, mit höherem EO-Partialdruck, in eine spezielle Druckgasflasche umgefüllt die dann mit Stützdruck beaufschlagt wird. Dazu wird die Druckgasflasche aus Edelstahl evakuiert, mehrfach mit EO gespült, mit flüssigem EO befüllt und anschließend bis zu einem geeigneten Druck mit Stickstoff befüllt. Aus dieser Flasche kann EO dann auch mit einem Druck von mehr als 6 bar flüssig dosiert werden.

Bei Versuchen mit erhöhter Ausgangstemperatur werden die Versuchsgefäße und die Leitungen vor Beginn der Versuche auf die entsprechende Versuchstemperatur vorgeheizt. Die Gasgemische werden in Anlehnung an DIN ISO 6146 [75] nach dem Partialdruckverfahren hergestellt. Dazu wird das Mischgefäß sowie die Zuleitung zunächst bis auf einen Druck von höchstens 1 mbar evakuiert. Dann wird die erste Komponente bis auf den entsprechenden Partialdruck zudosiert. Nach Einstellen eines konstanten Drucks und einer konstanten Temperatur im Gefäß, wird die Zuleitung erneut evakuiert und die nächste Komponente mit dem entsprechenden Partialdruck zudosiert. Dieser Vorgang wird für alle Komponenten wiederholt. Die

Komponenten werden jeweils in der Reihenfolge Brenngas, Inertgas, Luft dosiert. EO wird im Gegensatz zu allen anderen Komponenten aus der Flüssigphase zugegeben.

Die Komponenten werden immer bei laufendem Rührer dosiert und das Gemisch wird nach Gemischherstellung mindestens weitere 3 Minuten homogenisiert. Anschließend wird das Gemisch durch den Überdruck im Mischautoklav in das zuvor evakuierte Zündgefäß übergeleitet. Dazu muss der Gemischenddruck im Mischautoklav höher sein als der gewünschte Anfangsdruck im Zündautoklav. Aufgrund des relativ niedrigen Dampfdrucks von EO, erfolgt die Gemischherstellung bei den Versuchen ab 10 bar Anfangsdruck direkt im Zündgefäß. Dazu wird ein Düsenrohr an den Gefäßdeckel am Anschluss für die Zuleitung vormontiert. Durch das Dosieren der Komponenten über die Düsen werden zusätzliche Verwirbelungen des Gases erzeugt, durch die eine Durchmischung erreicht werden kann. Bei den Versuchen im Kugelautoklav, der mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist, erfolgt Gemischherstellung und Zündung auch immer im selben Behälter. Der Druckmesssensor für die Gemischherstellung wird bei diesen Versuchen nach Gemischherstellung lediglich abgesperrt.

Die Gemischherstellung wird über das Messprogramm mit aufgezeichnet.

#### 3.2.2 Zündversuche mit dem Drahtzünder

Zündversuche mit einem Drahtzünder als Zündquelle werden zur Bestimmung von Explosionsgrenzen und Stabilitätsgrenzkonzentrationen in Anlehnung an DIN EN 1839 –B durchgeführt.

Vor jedem Zündversuch wird zunächst Nickelindraht über die Elektroden des Zünders gelötet, der Zünder in den Zündautoklav eingeschraubt und der Autoklav evakuiert. Dann wird je nach Versuchsaufbau entweder das zuvor homogenisierte Gemisch eingeleitet oder das Gemisch wird direkt im Zündautoklav, wie beschrieben hergestellt (siehe 3.2.1). Anschließend wird das Gemisch in einer Ruhephase von mindestens 30 Sekunden stehen gelassen, so dass sich mögliche Turbulenzen im Behälter abbauen. Wenn vorhanden, wird dazu der Rührer im Zündgefäß abgeschaltet. Dann wird die Zündung im ruhenden Gemisch durch Betätigen eines

Triggersignals initiiert. Zeitgleich wird dadurch automatisch die Messdatenaufzeichnung für den zeitlichen Druck-, Temperatur-, Zündstrom- und Zündspannungsverlauf gestartet.

Die Messwerte werden für ca. 4 Sekunden aufgezeichnet und dann automatisch durch das Messprogramm ausgewertet. Die Aufzeichnung erfolgt für die ersten 200 Messwerte mit einer Frequenz von 20000 Hz, die weiteren Messwerte werden mit einer Frequenz von 500 Hz aufgezeichnet. Die hohe Messfrequenz zu Beginn ist notwendig, um die Zündenergie aus dem zeitlichen Verlauf des Zündstroms und der Zündspannung genau berechnen zu können. Denn der Zündvorgang verläuft innerhalb von maximal 10 ms. Die genaue Zünddauer wird zu Beginn so gewählt, dass der Norm entsprechend eine Zündenergie zwischen 10 J und 20 J erreicht wird. Nach jedem Versuch wird das Gemisch abgelassen und der Behälter mit Druckluft gespült, bevor der nächste Zündversuch durchgeführt wird.

Das Kriterium für eine Explosion ist, wie in DIN EN 1839 –B [6] vorgegeben, ein Verhältnis vom Explosionsdruck zum Anfangsdruck ( $p_{Ex}/p_A$ ) von mindestens 1,05. Dieser Druckanstieg von 5 % wird noch mit dem Druckanstieg bei einem Zündvorgang in Luft ohne Brenngas beaufschlagt, um Fehler durch einen Einfluss der Zündquelle selbst auf den Druckverlauf bei der Messung auszuschließen. Der Druckanstieg bei Blindzündung für die jeweiligen Anfangsbedingungen wird zu Beginn einer Versuchsreihe aus fünf Zündversuchen mit 100 Mol-% Luft bestimmt.

Der Brenngas- bzw. der Oxidatoranteil wird bei den Versuchen schrittweise variiert, bis jeweils der Anteil bestimmt ist, bei dem gerade keine Explosion mehr möglich ist. Dieser Anteil entspricht der experimentell bestimmten Explosionsgrenze bzw. Stabilitätsgrenzkonzentration. Er wird jeweils mit insgesamt drei Versuchen bestätigt. Die unteren Explosionsgrenzen werden mit einer Schrittweite von 0,2 Mol-% bei festen Inertgasanteilen bestimmt, die Explosionsgrenzen im Bereich der Zerfallsreaktion und der Spitze mit einer Schrittweite von 0,5 Mol-% bei festen EO-Anteilen. Die Stabilitätsgrenzkonzentrationen werden ab einem Anfangsdruck von 10 bar mit einer Schrittweite von 1 Mol-% bestimmt.

### 3.2.3 Entzündung durch heiße Oberflächen

Die experimentelle Bestimmung der Zündtemperatur für den Zerfall von thermisch instabilen Gasen in Abwesenheit von Luft und für nicht-atmosphärische Drücke ist mit den Standardverfahren nicht möglich. Daher werden die Versuche in Anlehnung an DIN EN 1839 –B [6] und [31] durchgeführt.

Um festzustellen, ob EO oder ein EO-Gemisch sich bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck entzündet, wird EO bzw. das homogenisierte Gemisch in einen auf die entsprechende Temperatur vorgeheizten und evakuierten Behälter bis zu einem bestimmten Druck eingeleitet. Um möglichst genau und schnell zu dosieren, wird die Prüfsubstanz im ungeheizten oder nur wenig geheizten Mischautoklav bei einem solchen Druck vorgelegt, dass der Überdruck gerade ausreicht, um den Zündautoklav mit dem gewünschten Prüfdruck zu füllen. Bei Versuchen im größeren Zündautoklav wird für Ausgangsdrücke ab 5 bar direkt aus der Vorratsflasche über ein Rückschlagventil befüllt, da der erforderliche Druck im Mischautoklav sonst höher als der Dampfdruck von EO wäre.

Die zeitlichen Druck- und Temperaturverläufe werden für insgesamt zehn Minuten nach Erreichen des Prüfdrucks mit einer Messfrequenz von 50 Hz aufgezeichnet. Die Messung wird vor Beginn des Einfüllvorgangs manuell gestartet. Bei einer Entzündung der Prüfsubstanz wird die Messung nach weiteren ca. 2 Minuten abgebrochen. Nach jedem Versuch werden beide Behälter mit Druckluft gespült und evakuiert, bevor der nächste Versuch begonnen wird.

Das Kriterium für eine Entzündung ist in Anlehnung an die DIN EN 1839 [6] das Auftreten einer Druckspitze im Druck-Zeit-Verlauf mit einem Druckanstieg um mindestens 5%. In der Regel sind die Druckspitzen jedoch deutlich größer, bis zum mehrfachen des Anfangsdrucks. Die Temperatur wird jeweils in Schritten von 10 K variiert. Die niedrigste Temperatur, bei der eine Zündung auftritt wird als Zündtemperatur für den Zerfall bezeichnet. Sie wird nach unten hin mit insgesamt jeweils drei Nicht-Zündungen bestätigt.

### 3.2.4 Auswertung der Zündversuche

Die Versuchsauswertung erfolgt automatisch durch das Messprogramm. Aus den zeitlichen Druck- und Temperaturverläufen werden die Maximalwerte und das Verhältnis aus Maximalwert und Anfangswert ermittelt. Außerdem wird die Zündenergie berechnet, wenn eine externe Zündquelle verwendet wird.

Um ein Verfälschen der Messergebnisse durch das Auftreten von Ausreißern aufgrund von Störsignalen zu vermeiden, werden die Maxima als gleitende Mittelwerte aus je zehn Einzelwerten bestimmt. Die Anfangswerte werden vor Beginn der Messdatenaufzeichnung als Mittelwert von insgesamt 50 Einzelwerten durch das Messprogramm erfasst.

Die Zündenergie  $E_Z$  wird aus dem zeitlichen Zündstrom- I(t) und Zündspannungsverlauf U(t), die im Zündgerät gemessen werden, mit dem folgenden Zusammenhang berechnet.

$$E_z = \int_{t_0}^{t_T} U(t)I(t)dt$$
 (3.1)

Dieser Wert wird um den Leistungsverlust an der verwendeten Zündleitung korrigiert.

### 3.2.5 Gasanalysen

Die Analyse von Reaktionsprodukten erfolgt mittels Gaschromatographie mit Massenspektroskopie-Kopplung (GC/MS). Als Trennsäule im GC wird eine Kapillarsäule mit folgenden Spezifikationen verwendet.

Beschichtung: Divinylbenzen-Homopolymer

Länge: 30 m

Durchmesser: 0,32 mm

Filmdicke: 10 µm

Das Massenspektrometer verwendet als Analysator einen zylindrischen Quadropol mit Pre-Quadropol und als Detektor einen Sekundärelektronenvervielfacher mit Konversionsdynode. Die Ionisierung an der Ionenquelle des Massenspektrometers erfolgt mittels Elektronenstoßionisation. Die Steuerung des Geräts,

Messdatenerfassung und Auswertung der Daten erfolgt über einen PC mittels der vom Hersteller mitgelieferten und empfohlenen Software "GCMS Solution".

Es werden Vollspektren für einen Bereich mit Masse-zu-Ladung-Verhältnissen (m/z) von 5,0 bis 150,0 in Abständen von 0,5 s detektiert. Ein Chromatogramm wird jeweils aus dem zeitlichen Totalionenstrom als Summe der einzelnen Fragmentintensitäten erstellt. Zur Identifikation einzelner Substanzen werden die detektierten Vollspektren automatisch und gegebenenfalls auch manuell mit Spektren aus einer Datenbank [74] abgeglichen.

Für die Messung werden folgende Parameter festgelegt:

Trägergas: Helium
Säulendruck: 30,0 kPa
Gesamtdurchflussrate: 83,8 ml/min
Säulendurchflussrate: 1,58 ml/min

Split-Verhältnis: 50,0

Temperatur Interface: 250,0°C

Temperatur Ionenquelle: 200,0°C

Die Ofentemperatur wird während jeder Messung nach 3,30 Minuten von der Anfangstemperatur von 40°C auf 200°C mit einer Heizrate von 70 K pro Minute erhöht und dann für 10 min konstant gehalten. Auf diese Weise können bei niedriger Temperatur auch die Leichtsieder getrennt werden. Ein Säulendurchfluss der Schwersieder ist nur bei höheren Temperaturen in einem angemessenen Zeitrahmen möglich.

Jede Probe wird zweimal vermessen. Die Proben werden nach den Zündversuchen mit so genannten Gasmäusen aus Glas (Innenvolumen: 60 cm³) direkt aus dem Zündautoklav entnommen. Die Gasmäuse werden bereits vor Durchführung der Zündversuche mit einem Ende an die Vakuumpumpe und mit dem anderen Ende an das Probenahmeventil des Zündautoklavs angeschlossen. Nach den Zündversuchen werden die Gasmäuse und die Anschlüsse bis zum Probenahmeventil bis zu einem Druck von maximal 1 mbar evakuiert. Anschließend wird das Probenahmeventil geöffnet und die Gasmaus somit durch den Überdruck im Zündautoklav bis zum

vollständigen Druckausgleich mit der Probensubstanz befüllt. Bei Versuchen mit höherem Anfangsdruck wird der Zündautoklav vor Probenahme abgelassen, so dass der Druck in der Gasmaus nach Druckausgleich etwa 1,5 bar absolut beträgt.

Die Gasmaus wird für die Messung direkt am GC/MS über eine kurze Rohrleitung mit einem Innendurchmesser von 1/8" angeschlossen. Die Rohrleitung und die Probegasschleife werden etwa 20 s mit der Prüfsubstanz gespült, bevor die Messung gestartet und die Prüfsubstanz zeitgleich automatisch durch Umstellen eines Dosierventils auf die Säule des GC gegeben wird.

#### 3.3 Messunsicherheiten

Das Auftreten von Fehlern bei Versuchen ist unvermeidlich. Es bleibt zu diskutieren, wie stark die Ergebnisse bei den durchgeführten Versuchen durch Fehler beeinflusst werden. Alle bei den Experimenten erfassten Messgrößen, das sind vor allem der Druck und die Temperatur, sind unterschiedlich fehlerbehaftet.

Die zur Messung des Drucks eingesetzten Sensoren werden, mit einem digitalen Druckregler kalibriert und weisen eine Abweichung von maximal 0,25% vom Messbereichsendwert auf. Die Messunsicherheit des Kalibrators von 0,01% vom Messbereichsendwert (Messbereichsendwerte des Kalibrators sind 10 bar und 100 bar) ist demgegenüber vernachlässigbar. Für die Gemischherstellung werden die verwendeten Druckmesssensoren dem Enddruck des Gemischs so angepasst, dass der Messbereichsendwert des Druckaufnehmers maximal doppelt so groß ist wie der Enddruck des Gemischs. Die Abweichung der Druckmessung für die Gemischherstellung liegt somit bei allen Versuchen unterhalb der kleinsten verwendeten Schrittweite von 0,5 Mol-%.

Die für die Temperaturmessung verwendeten Thermoelemente weisen für Temperaturen bis 200 °C laut Hersteller eine Messungenauigkeit von weniger als 2 K auf. Für die experimentelle Bestimmung von Explosionsgrenzen ist in der DIN EN 1839 -B [6] eine maximale Abweichung der Temperatur vom Sollwert von 5 K angegeben. In diesem Bereich ist ein Einfluss auf das experimentelle Ergebnis nicht zu erwarten.

Bei höheren Temperaturen, die für die Messung der Zündtemperaturen von Bedeutung sind, kann die Abweichung der mit dem Thermoelement gemessenen Temperatur von der tatsächlichen Temperatur auch größer sein. Darüber hinaus ist für die Messung der Zündtemperatur eine höhere Genauigkeit erforderlich als für die Messung der Explosionsgrenzen, da die Temperatur bei der Messung der Zündtemperatur als abhängige Größe mit einer Schrittweite von 10 K variiert wird. Daher ist die Messkette aus Thermoelement und Verstärker vor der Messung der Zündtemperaturen mit einem Metallblockkalibrator kalibriert worden. Das Gerät hat nach Herstellerangaben eine Messunsicherheit von weniger als 0,5 K. Innerhalb des für die Messung der Zündtemperatur relevanten Bereichs zwischen 400 °C und 550 °C ist eine systematische Abweichung des verwendeten Thermoelements gegenüber dem Kalibrator zwischen 4 und 6 K festgestellt worden. Daher werden die mit den Thermoelementen gemessenen Zündtemperaturen pauschal um 5 K korrigiert. Somit liegt die Messunsicherheit für die Temperaturmessung mit insgesamt 1,5 K deutlich unterhalb einer Schrittweite von 10 K.

Um eine ausreichende Homogenität der Temperatur innerhalb des Behälters zu gewährleisten, ist darüber hinaus in Vorversuchen die Temperatur innerhalb des Behälters an drei verschiedenen Stellen gleichzeitig gemessen worden (ca. 3,5 cm unterhalb des Deckels direkt an der Behälterwand, etwa in der Mitte des Behälters in der Gasphase und ca. 2 cm oberhalb des Bodens direkt an der Behälterwand). In einem Temperaturbereich zwischen 300 °C und 500 °C ist (in Schritten von 50 K) eine maximale Abweichung zwischen dem oberen und unteren Thermoelement von 3 K festgestellt worden. Die Temperatur in der Gasphase wich maximal um 1 K von der Temperatur am Boden ab.

Die Gemischzusammensetzung kann, außer durch Fehler bei der Druckmessung, auch aufgrund weiterer Ursachen fehlerbehaftet sein. Einen wesentlichen Einfluss haben Temperaturschwankungen beim Dosieren der Komponenten aufgrund von Kompressionswärme oder einer oszillierenden Temperaturregelung sowie Kondensationseffekte. Diese Einflüsse können durch die Beobachtung der Temperatur- und Druckanzeigen bei der Gemischherstellung überwacht werden. Die Kondensation von EO an kalten Teilen der Apparatur und in Leitungen wird durch den Einsatz von Heizbändern vermieden.

Die u.a. in den Normen DIN EN 1839 [6] und EN 14522 [9] vorgegebene einzuhaltende Reinheit der verwendeten Gase beträgt mindestens 99,8%. Alle bei den Versuchen verwendeten Gase haben laut Herstellerangaben eine Reinheit von mindestens 99,9%.

Verunreinigungen der Prüfgemische sind außerdem durch Rückstände nach dem Evakuieren des Behälters möglich. Die Behälter werden jeweils auf maximal 0,8 mbar evakuiert. Der Druck nach dem Evakuieren wird mit Pirani-Vakuummetern überprüft. Unter Berücksichtigung der relativen Messunsicherheit der Vakuummeter von 15 % laut Hersteller, ergibt sich ein Maximaldruck von 0,92 mbar. Bezogen auf den geringsten relevanten Enddruck von 1 bar entspricht dies einer Verunreinigung von weniger als 0,1%. Somit beträgt die Reinheit der Endgemische insgesamt immer noch mehr als 99,8 %. Eine Verunreinigung durch Rußbildung kann bei den Versuchen nur in sehr geringem Umfang beobachtet werden. Die Behälter werden vor jeder neuen Messreihe gereinigt.

Um homogene Gemische herzustellen, werden die Gasphasen, wie in der Norm DIN EN 1839 [6] vorgegeben, für mindestens drei Minuten mit einem Rührer homogenisiert. Bei einigen Versuchen wird ein Düsenrohr zur Homogenisierung verwendet. Um eine weit reichende Homogenität bei den Versuchen zu gewährleisten, sind Vorversuche durchgeführt worden. Es wurden bei den Bedingungen definierte Gemische entsprechenden aus Kohlenstoffdioxid (Kohlenstoffdioxid hat die gleiche molare Masse wie EO) und Luft mit dem Düsenrohr hergestellt. Anschließend sind die Gemische für eine quantitative Analyse des Sauerstoffanteils vollständig über einen Sauerstoff-Analyse-Gerät paramagnetischem Sensor der Firma Servomex (Typ: 570A) abgelassen worden. Es stellten sich über die gesamte Zeit gleich bleibend die erwarteten Sauerstoffanteile ein.

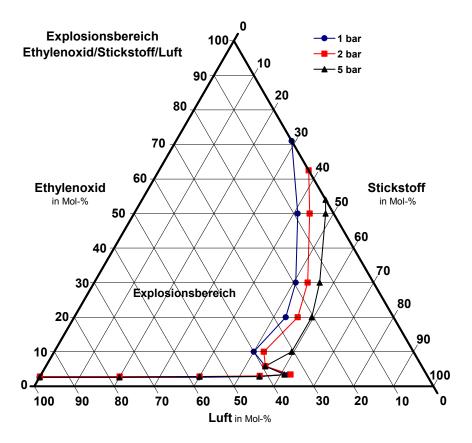
# 4. Messergebnisse und Diskussion

## 4.1 Inertisierung von ethylenoxidhaltigen Gasphasen

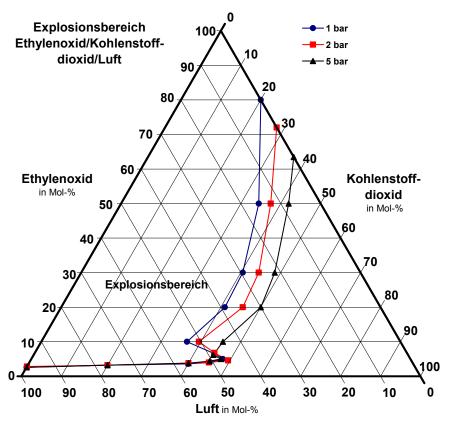
## 4.1.1 Explosionsgrenzen von Ethylenoxid

Es wurden die Explosionsgrenzen von ternären Gemischen bestehend aus Ethylenoxid (EO), einem Inertgas und Luft bei Anfangsdrücken von 2 bar und 5 bar experimentell in Anlehnung an DIN EN 1839 –B bestimmt. Als Inertgase wurden Stickstoff und Kohlenstoffdioxid verwendet. Diese Gemische sind technisch bedeutend. Sie treten z.B. in Sterilisationsanlagen aber auch in der chemischen Industrie auf. Die Kenntnis der Explosionsbereiche ist für den Explosionsschutz notwendig. Außerdem sind einheitliche Messwerte für die Entwicklung eines geeigneten Berechnungsmodells erforderlich.

Die Ergebnisse sind in den beiden folgenden Abbildungen in Dreiecksdiagrammen dargestellt. Die dargestellten Explosionsgrenzen bei 1 bar wurden bereits im Rahmen einer Diplomarbeit [76] in der BAM mit ähnlichen Apparaturen durchgeführt und können auch [77] entnommen werden. Es wurden elf Explosionsgrenzen pro System bestimmt. Die genauen Messwerte können den Tabellen im Anhang entnommen werden.



**Abb. 7:** Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO mit Stickstoff als Inertgas bei 100 °C und verschiedenen Ausgangsdrücken

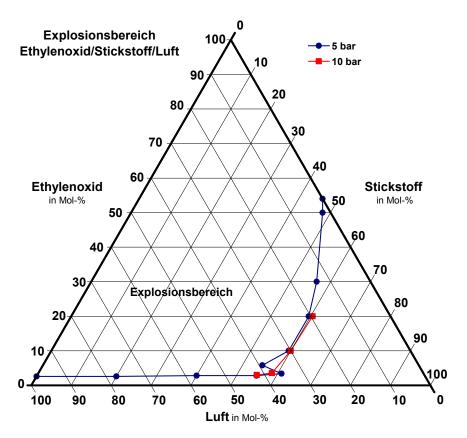


**Abb. 8:** Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO mit Kohlenstoffdioxid als Inertgas bei 100 °C und verschiedenen Ausgangsdrücken

Qualitativ ändern sich die Explosionsgrenzkurven in Abhängigkeit vom Druck nicht. Der qualitative Verlauf entspricht im Allgemeinen dem für chemisch instabile Gase typischen und insbesondere dem für EO bei atmosphärischen Bedingungen bekannten Verlauf (siehe Abschnitt 2.2). Vergleichbare Messwerte bei nichtatmosphärischen Bedingungen sind in der Literatur nicht zu finden.

Ein erhöhter Anfangsdruck führt wie bei vielen Brenngasen [16] zur Aufweitung der Explosionsbereiche. Im Bereich der unteren Explosionsgrenzen ändert sich nur wenig. Im Bereich der Zerfallsreaktion ist jedoch ein stärkerer Druckeinfluss festzustellen. So sinkt die Stabilitätsgrenzkonzentration (Schnittpunkt mit der rechten

Dreiecksachse) signifikant mit steigendem Druck. Offensichtlich wirkt sich der Druck stärker auf die Zerfallsreaktion aus als auf die Verbrennungsreaktion. Um den Trend der Druckabhängigkeit auch für höhere Drücke zu prüfen wurden weiterhin auch einzelne Explosionsgrenzen des Systems EO/Stickstoff/Luft im Bereich der Hysterese (Spitze im Explosionsdiagramm) bei 100 °C und 10 bar experimentell bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9 dargestellt.

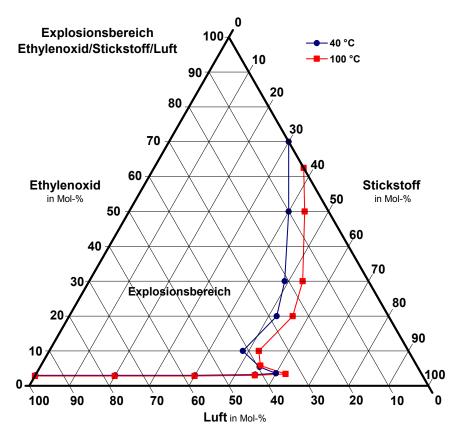


**Abb. 9:** Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO im Bereich der Hysterese bei erhöhten Ausgangsdrücken

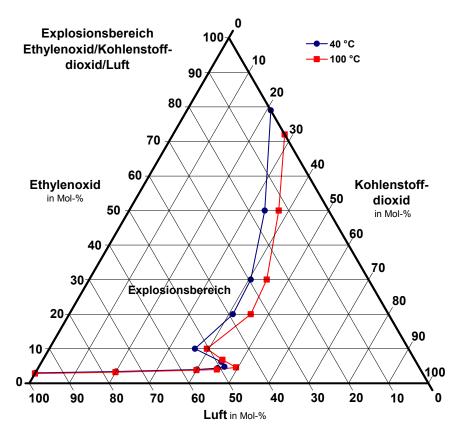
Die Aufweitung des Explosionsbereichs mit steigendem Ausgangsdruck führt, wie man sieht, letztlich zu einer Änderung des qualitativen Erscheinungsbildes der Explosionsgrenzkurve. Die "Nase" bei hohen Inertgasanteilen verschwindet bei Anfangsdrücken über 10 bar, vermutlich weil Zerfallsreaktionen für höhere

Ausgangsdrücke schon bei niedrigeren Anteilen an EO stattfinden als für niedrigere Ausgangsdrücke.

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen die Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen von EO bei erhöhtem Anfangsdruck. Für Gemische von EO mit Stickstoff bzw. Kohlenstoffdioxid und Luft sind die Explosionsgrenzen bei 2 bar und Anfangstemperaturen von je 40 °C und 100° C dargestellt.



**Abb. 10:** Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO mit Stickstoff als Inertgas bei 2 bar und verschiedenen Ausgangstemperaturen

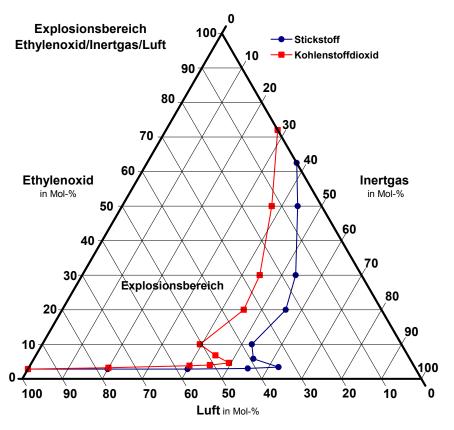


**Abb. 11:** Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO mit Kohlenstoffdioxid als Inertgas bei 2 bar und verschiedenen Ausgangstemperaturen

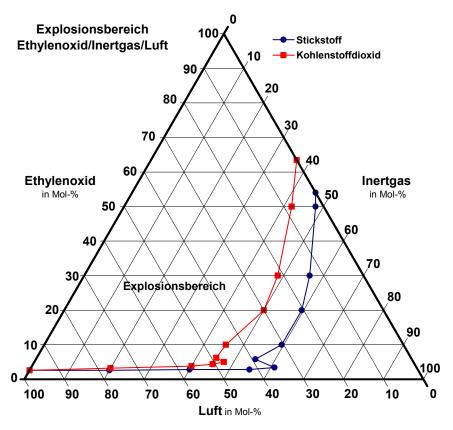
Ähnlich wie der Anfangsdruck wirkt sich die Anfangstemperatur im untersuchten Temperaturbereich zwischen 40 °C und 100 °C kaum auf die unteren Explosionsgrenzen von EO aus, wohingegen die Grenzkurve im Bereich hoher EO-Anteile um etwa 4 Mol-% Inertgasanteil etwa gleichmäßig aufgeweitet wird. Die relative Änderung ist insgesamt für die oberen und unteren Explosionsgrenzen ungefähr gleich. Dieses Verhalten ist generell für Brenngase üblich. Das Aufweiten des Explosionsbereichs durch eine Erhöhung der Ausgangstemperatur lässt sich darauf zurückführen, dass bei höheren Ausgangstemperaturen weniger Verbrennungsenergie für das Aufheizen des Gemischs auf die Flammentemperatur nötig ist [16]. Eine Temperaturerhöhung führt anders als eine Druckerhöhung auch

zu einer Verschiebung der Hysterese in Richtung höherer Inertgasanteile, im untersuchten Temperaturbereich jedoch nur im Bereich weniger Mol-%. Somit decken sich diese Beobachtungen sehr gut mit denen, die für die gleichen Systeme bei atmosphärischen Bedingungen im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 100 °C gemacht wurden (siehe [16][77] oder Messwerte im Anhang).

Der Einfluss der Art des Inertgases auf die Explosionsgrenzen bei erhöhten Anfangsdrücken wird deutlich, wenn man die mit verschiedenen Inertgasen experimentell ermittelten Explosionsgrenzen von EO bei bestimmten Drücken und bestimmten Temperaturen in einem Dreiecksdiagramm darstellt (siehe Abbildungen 12 und 13).



**Abb. 12:** Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO bei 2 bar und 100 °C mit verschiedenen Inertgasen



**Abb. 13:** Experimentell bestimmte Explosionsgrenzen von EO bei 5 bar und 100 °C mit verschiedenen Inertgasen

Auch hier stehen die Ergebnisse in Einklang mit den Beobachtungen, die man für atmosphärische Bedingungen machen kann (siehe [16][77] und Messwerte im Anhang). Der Explosionsbereich von EO wird insgesamt durch Kohlenstoffdioxid, das Inertgas mit der höheren molaren Wärmekapazität ( $C_p$  = 37,3 J/(mol\*K) bei 298 K), stärker eingedämmt als mit Stickstoff ( $C_p$  = 29,1 J/(mol\*K) bei 298 K). Auch für den Parameter "Art des Inertgases" gilt, dass er sich vorwiegend auf die Explosionsgrenzen im Bereich der Zerfallsreaktion auswirkt. Jedoch ist zu erkennen, dass die unteren Explosionsgrenzen im System EO/Kohlenstoffdioxid/Luft in Abhängigkeit vom Inertgasanteil nicht weitgehend konstant sind, wie im System EO/Stickstoff/Luft, sondern leicht mit höheren Inertgasanteilen ansteigen. Dies lässt

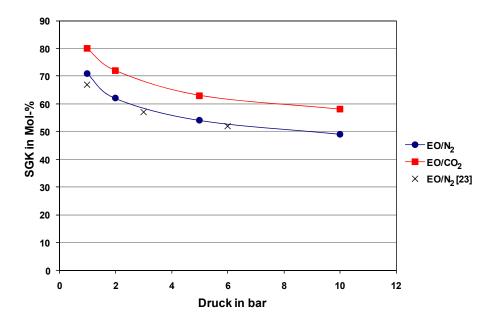
sich damit begründen, dass die Wärmekapazität des Gesamtgemischs im System EO/Stickstoff/Luft unabhängig vom Inertgasanteil ist, da Stickstoff fast die gleiche molare Wärmekapazität hat wie die "Pseudo-Komponente" Luft. Im System EO/Kohlenstoffdioxid/Luft ist dies nicht gegeben.

### 4.1.2 Stabilitätsgrenzkonzentrationen von Ethylenoxid

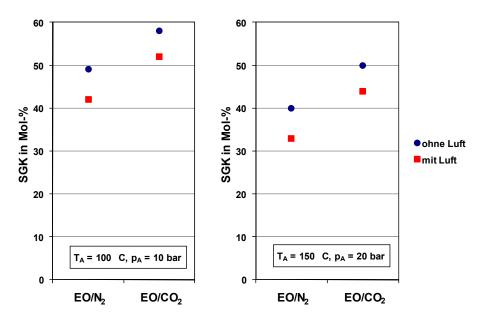
Die Stabilitätsgrenzkonzentrationen (SGK) von EO in Stickstoff und in Kohlenstoffdioxid bei Drücken bis 5 bar können den im vorherigen Abschnitt dargestellten Dreiecksdiagrammen entnommen werden. Zusätzlich wurden die SGK von EO bei höheren Drücken wie zuvor in Anlehnung an DIN EN 1839 –B in einem 3-dm³-Autoklav bestimmt. Die Kenntnis der SGK ist für eine effektive Inertisierung erforderlich. EO wird in der chemischen Industrie häufig bei erhöhten Ausgangsdrücken unter Ausschluss von Luft verarbeitet. Die Gasphasen werden meist mit Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid inertisiert.

Anders als zuvor bei der Bestimmung der Explosionsgrenzen für die Dreiecksdiagramme wurden die SGK nicht mit in Schritten von 0,5 Mol-%, sondern in Schritten von 1 Mol-% bestimmt. In Abbildung 14 sind die experimentell ermittelten SGK von EO in Stickstoff und in Kohlenstoffdioxid bei 100 °C in Abhängigkeit vom Anfangsdruck dargestellt. Zum Vergleich sind auch die in [23] mit analogem Versuchsaufbau ermittelten SGK von EO in Stickstoff bei Drücken bis 6 bar dargestellt.

In Abbildung 15 sind zusätzlich experimentell ermittelte SGK von EO bei erhöhtem Druck mit einem festen Luftanteil von 5 Mol-% dargestellt. Mit diesen Werten lässt sich der Einfluss von Verunreinigungen durch Luft, z.B. aufgrund von undichten Stellen, auf die SGK abschätzen. Die Zündquelle war in allen dargestellten Fällen ein Drahtzünder mit einer eingestellten Zündenergie von 15 J – 20 J. Aufgrund des zu niedrigen Dampfdrucks von EO konnten Versuche bei 20 bar Anfangsdruck nur mit einer erhöhten Anfangstemperatur von 150 °C durchgeführt werden.



**Abb. 14:** Experimentell ermittelte SGK von EO in Stickstoff und in Kohlenstoffdioxid bei 100 °C in Abhängigkeit vom Druck

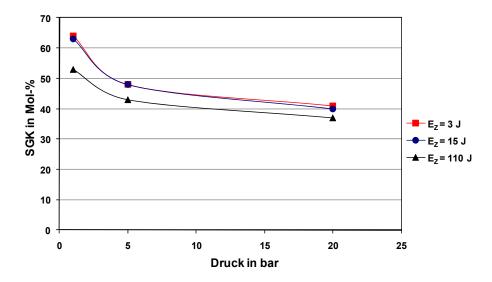


**Abb. 15:** Experimentell ermittelte SGK von EO in Stickstoff und in Kohlenstoffdioxid mit und ohne festen Luftanteil von 5 Mol-%

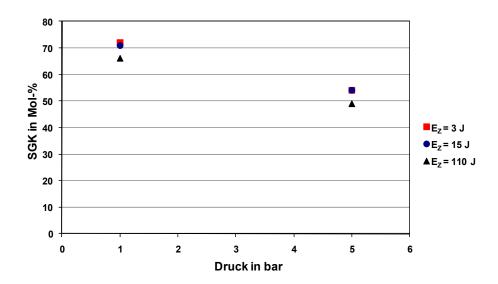
Die SGK von EO in Kohlenstoffdioxid sind durchgehend um etwa 10 Mol-% höher als die in Stickstoff. Ansonsten ist in beiden Fällen der gleiche asymptotisch fallende Verlauf zu beobachten. Es zeigt sich auch, dass sich die Messwerte aus [23] für Gemische aus EO und Stickstoff sehr gut in die in dieser Arbeit ermittelten Werte einreihen lassen. Die etwas größere Abweichung zwischen den in beiden Arbeiten bestimmten SGK bei 1 bar (von 4 Mol-%) lässt sich auf die unterschiedlichen Behälter zurückführen. Während in dieser Arbeit für Anfangsdrücke von 1 bar und 2 bar Behälter mit einem Volumen von 14 dm<sup>3</sup> verwendet wurden, wurde in [23] für alle Versuche derselbe Behälter mit einem Innenvolumen von 3 dm<sup>3</sup> verwendet. Die Autoren in [23] weisen darauf hin, dass es durch lokale Umsetzungen in der Nähe der Zündelektroden, initiiert durch den Lichtbogen zu örtlichen Druckanstiegen kommen kann, die bei zu geringen Anfangsdrücken und Reaktionsvolumina, Druckanstiege bis zu 10 % erzeugen können, ohne dass es sich dabei um eine selbstständige Ausbreitung der Zerfallsreaktion handelt. Daher wählen sie ein Druckschwellenkriterium von 10 % anstelle der in der Norm vorgegebenen 5 %. Offensichtlich können die auf diese Weise erzeugten Druckanstiege bei niedrigem Anfangsdruck und kleiner Behältergröße auch mehr als 10 % betragen.

Eine Zugabe von einem festen Anteil von 5 Mol-% Luft (das entspricht einem Anteil von nur 1 Mol-% Sauerstoff) wirkt sich schon deutlich auf die Stabilitätsgrenzen von EO aus. Die Gemische sind durchgehend mit einem 6 Mol-% - 7 Mol-% geringeren Anteil an EO explosionsfähig.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Zündenergie untersucht. In den Abbildungen 16 und 17 sind die experimentell ermittelten SGK in Abhängigkeit vom Druck und von der Zündenergie dargestellt. Der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung in Anlehnung an DIN EN 1839 –B wurde für diese Versuchsreihe nicht geändert, nur die Zündenergie  $E_Z$  wurde zwischen 3 J und 110 J variiert. Wie zuvor wurde bei allen Versuchen derselbe Drahtzünder verwendet (siehe Versuchsaufbau). Die Zündenergie  $E_Z$  wurde durch Variation der Zünddauer eingestellt.



**Abb. 16:** Experimentell ermittelte SGK von EO in Stickstoff bei 150 °C in Abhängigkeit vom Druck und von der Zündenergie  $E_Z$ 



**Abb. 17:** Experimentell ermittelte SGK von EO in Stickstoff bei 100 °C in Abhängigkeit vom Druck und von der Zündenergie  $E_Z$ 

Es zeigt sich, dass für Zündenergien von 3 J und 15 J die gleichen SGK bestimmt werden. Bei Zündenergien von 110 J werden hingegen in allen Fällen deutlich geringere SGK bestimmt. Die Abweichung beträgt fast durchgehend etwa 5 Mol-%. Nur in einem Fall (bei 1 bar und 150 °C) liegt eine Abweichung von fast 10 Mol-% vor. Da in diesem Fall bei einer Zündenergie von 110 J der Druckschwellenwert von 5 % für eine Explosion auch über mehrere Schritte innerhalb des Explosionsbereichs nur sehr knapp überschritten wird, ist jedoch anzunehmen, dass der Druckanstieg bei der hohen Zündenergie und bei den vorliegenden Konditionen nur auf lokale Umsetzungen in der Umgebung der Zündquelle zurückzuführen ist und nicht auf eine selbstständige Flammenausbreitung. In allen anderen Fällen Druckschwellenkriterium zur Unterscheidung zwischen Zündung und Nicht-Zündung viel schärfer.

Insgesamt lässt sich aus diesen Versuchen schließen, dass ein wesentlicher Einfluss der Zündenergie auf die SGK von ethylenoxidhaltigen Gasgemischen bei mittleren Zündenergien zwischen 3 J und 15 J nicht zu erkennen ist. Mit starken Zündquellen bei Zündenergien im Bereich von 100 J können aber auch Gemische mit niedrigeren EO-Anteilen entzündet werden. Ähnliche Beobachtungen wurden auch in anderen Arbeiten gemacht [23][34][42][43]. Als starke Zündquellen wurden in diesen Arbeiten jedoch chemische Zünder, wie z.B. Schwarzpulver oder Flammenstrahlzünder verwendet mit Zündenergien von mehr als 250 J. In dieser Arbeit wurde durchgehend dieselbe Zündeinrichtung mit unterschiedlicher Zündenergie verwendet. Somit können Abweichungen durch unterschiedliche Arten von Zündquellen oder unterschiedliche Art der Energiefreisetzung ausgeschlossen werden. Offensichtlich führt hier eine höhere in das System eingebrachte Energie zu anderen Ergebnissen. Dieser Einfluss wird jedoch erst bei sehr hohen Zündenergien deutlich. Typische Zündquellen wie elektrostatische Entladungen, mechanische Reibung und Funken sowie elektrische Kurzschlussfunken, wären folglich mit Messergebnissen nach DIN EN 1839 -B abgedeckt [23]. Bei sehr starken Zündquellen, wie z.B. Flammenstrahlzündung aus benachbarten Behältern oder bei Brandeinwirkung sind die ermittelten SGK nicht ausreichend.

Ursache für die unterschiedliche Wirksamkeit von Zündern kann die Erzeugung unterschiedlich starker Turbulenzen durch verschiedene Zündenergien sein. June

und Dye [34] haben mit einem glühenden Draht als Zündquelle niedrigere SGK für EO bestimmt, wenn ein Rührer beim Zündvorgang eingeschaltet war. Gleichzeitig erreichten sie so auch eine höhere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

#### 4.2 Entzündung von Ethylenoxid an heißen Oberflächen

#### 4.2.1 Zündtemperaturen für den Zerfall von Ethylenoxid

Heiße Oberflächen haben in der Vergangenheit immer wieder einen explosionsartigen Zerfall von EO in industriellen Anlagen als Zündquelle verursacht [3][4]. Die Wirksamkeit dieser Zündquelle wurde im Rahmen dieser Arbeit durch die Bestimmung der Zündtemperatur für den Zerfall (MITD) in geschlossenen Behältern in Abhängigkeit der wichtigsten Einflussgrößen Druck und Behältervolumen untersucht. Die ermittelten Messwerte wurden für die Validierung von Modellen zur Berechnung der MITD von EO verwendet.

Die MITD von EO wurde in einem 3-dm³-Behälter und in einem 0,2-dm³-Behälter jeweils bei Anfangsdrücken von 1, 2, 5 und 10 bar experimentell bestimmt. Eine Entzündung konnte allein anhand des zeitlichen Druckverlaufs mit guter Reproduzierbarkeit erkannt und von langsamen Zerfallsvorgängen eindeutig unterschieden werden. Bei einer Entzündung blieb der Druck nach dem Einfüllvorgang für einen kurzen Zeitraum nahezu konstant beim Anfangsdruck und stieg dann schlagartig mit einer Druckspitze im zeitlichen Druckverlauf an. Anschließend blieb der Druck konstant bei einem bestimmten Enddruck. In wenigen Fällen kam es schon während des Einfüllvorgangs zu einer Entzündung. Bei Temperaturen unterhalb der MITD hingegen blieb der Druck nach dem Einfüllvorgang ebenfalls kurzzeitig konstant, stieg dann aber nicht schlagartig, sondern kontinuierlich und asymptotisch über den gesamten Versuchszeitraum von 10 Minuten an, ohne dass eine Druckspitze im zeitlichen Druckverlauf zu erkennen war. In Abbildung 18 sind typische Druck-Zeit-Verläufe bei einer Entzündung und bei einem langsamen Zerfall abgebildet.

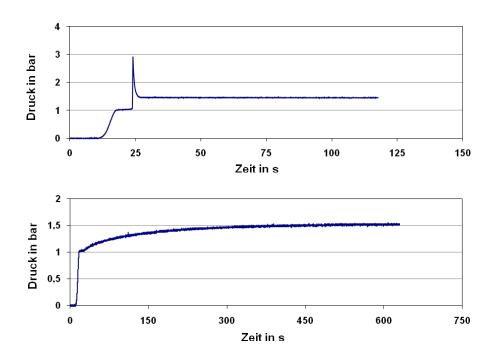


Abb. 18: Zeitlicher Druckverlauf bei einer Entzündung (oben, Anfangstemperatur von 480 °C) und bei einem langsamen Zerfall von EO (unten, Anfangstemperatur von 470 °C) jeweils in einem 3-dm³-Behälter mit 1 bar Ausgangsdruck

In Abbildung 19 sind die experimentell ermittelten MITD von EO bei verschiedenen Anfangsdrücken zusammen mit den von Britton [30] in ähnlicher Weise in einem sphärischen Behälter ermittelten MITD dargestellt. Die angegeben Temperaturen sind fehlerkorrigierte Temperaturen (siehe Abschnitt 3.3).

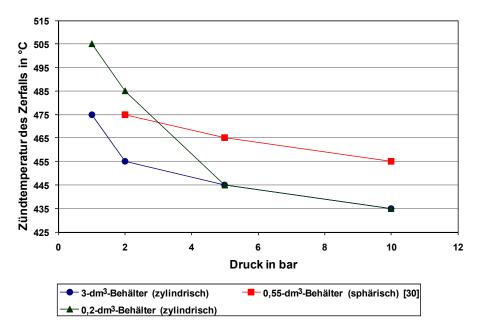


Abb. 19: Experimentell ermittelte MITD von EO in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck

Insgesamt nimmt die MITD erwartungsgemäß mit steigendem Druck und mit steigendem Volumen ab. Dies ist in beiden Fällen darauf zurückzuführen, dass das Verhältnis von pro Zeiteinheit freiwerdender Reaktionswärme zu pro Zeiteinheit abgeführter Wärme zunimmt. Mit steigendem Druck nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit und somit der durch die Reaktion frei werdende zeitliche Wärmestrom zu. Mit steigendem Volumen nimmt das Verhältnis der Oberfläche, über die Wärme abgeführt werden kann, zum Volumen ab. Somit nimmt auch die pro Zeiteinheit abgeführte Wärme ab. In beiden Fällen kommt es daher schon bei niedrigeren Temperaturen zu einer Entzündung. Die von Britton [30] experimentell bestimmten MITD stehen insgesamt im Einklang mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

Nur die in dieser Arbeit im kleinsten Behälter bei 5 bar und bei 10 bar bestimmten MITD weichen von dieser Tendenz ab. So werden bei den hohen Drücken im 0,2-dm³-Behälter dieselben MITD wie im 3-dm³-Behälter ermittelt. Dies lässt sich jedoch mit experimentellen Unzulänglichkeiten begründen und ist offensichtlich kein chemisches oder physikalisches Phänomen. Aufgrund der unterschiedlichen Ausgangsdrücke und Füllvolumina bei den Versuchen, variieren auch die

Einfüllgeschwindigkeiten bei den Versuchen. In der Regel lag die Einfüllgeschwindigkeit bei den Versuchen in etwa zwischen 100 mbar/s und 800 mbar/s. Für die Versuche im 0,2-dm³-Behälter und bei mehr als 5 bar ergaben sich jedoch Einfüllgeschwindigkeiten von einigen bar pro s. In den Tabellen 3 und 4 sind die Einfüllgeschwindigkeiten bei den Versuchen im 0,2 dm³- und 3 dm³-Behälter aufgelistet.

**Tab. 3:** Einfüllgeschwindigkeiten bei den Versuchen zur Bestimmung der MITD im 0,2 dm³-Behälter in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck

Ausgangsdruck in bar	Zündtemperatur in °C	Fülldauer in s	Füllgeschwindigkeit in bar/s	Zünddauer in s
1	505	2,7	0,4	1,3
2	485	3,1	0,7	2,2
5	445	1,2	4,2	0,1
10	435	1,4	6,9	1,1

**Tab. 4:** Einfüllgeschwindigkeiten bei den Versuchen zur Bestimmung der MITD im 3 dm³-Behälter in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck

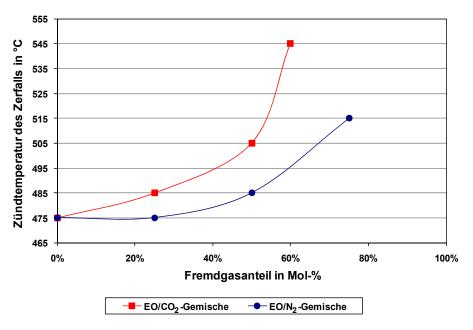
Ausgangsdruck in bar	Zündtemperatur in °C	Fülldauer in s	Füllgeschwindigkeit in bar/s	Zünddauer in s
1	475	6,9	0,1	6,0
2	455	7,8	0,3	9,4
5	445	5,9	0,9	38,8
10	435	19,8	0,5	40,0

Es ist anzunehmen, dass es durch die schnellen Einfüllraten im kleineren Zündautoklav bei höheren Ausgangsdrücken lokal zu einer größeren zeitlichen Wärmefreisetzung aufgrund von Kompression kam, wodurch die Ergebnisse entscheidend beeinflusst wurden. Ein Einfluss der Einfüllgeschwindigkeit auf die auf diese Weise ermittelte Zündtemperatur konnte innerhalb eines bestimmten Bereichs auch in [78] festgestellt werden.

Da EO in industriellen Prozessen auch häufig im Gemisch mit den Inertgasen Stickstoff und Kohlenstoffdioxid eingesetzt wird, wurde neben dem Druck- und Volumeneinfluss auch der Einfluss von Inertgasanteilen auf die MITD untersucht. Außerdem wurde der Einfluss von Luftanteilen auf die Zündtemperatur von EO untersucht, um einschätzen zu können, wie stark die MITD durch eine

Verunreinigung mit Luft beeinflusst wird. Es sollte auch festgestellt werden, ob mögliche explosionsartig verlaufende Reaktionen, z.B. Polymerisationsreaktionen, durch geringe Mengen an Sauerstoff als Radikalstarter schon bei niedrigeren Temperaturen als bei der MITD von reinem EO stattfinden.

In Abbildung 20 sind die experimentell bestimmten MITD für EO/Stickstoff- und EO/Kohlenstoffdioxid-Gemische mit Fremdgasanteilen von jeweils 25 Mol-%, 50 Mol-% und 75 Mol-% dargestellt. Die Versuche mit EO-Gemischen wurden alle in dem 3-dm³-Behälter bei einem Anfangsdruck von 1 bar durchgeführt.



**Abb. 20:** Experimentell ermittelte MITD von EO/Stickstoff- und EO/Kohlenstoffdioxid-Gemischen für verschiedene Fremdgasanteile

Die Komponenten Stickstoff und Kohlenstoffdioxid sind im Vergleich zum EO reaktionsträge und verhalten sich im vorliegenden Fall vermutlich nahezu chemisch inert. Folglich nimmt die MITD mit steigendem Stickstoff- oder Kohlenstoffdioxid-Anteil bzw. fallendem EO-Anteil zu. Auffällig ist jedoch der unterschiedlich starke Einfluss der beiden Fremdgase. Stickstoff wirkt sich bis zu Anteilen von 50 Mol-% kaum und erst bei noch höheren Anteilen deutlicher auf die MITD aus. Dies bestätigt die Ergebnisse von Britton [30], der auch den Einfluss von Stickstoffanteilen auf die

MITD von EO mit ähnlichen Resultaten in der 0,55-dm³-Kugel experimentell bestimmt hat.

Bei Anteilen von 50 Mol-% Kohlenstoffdioxid hingegen verschiebt sich die MITD von EO signifikant. Mit weiter steigendem Kohlenstoffdioxid-Anteil steigt die MITD für das EO/Kohlenstoffdioxid-Gemisch noch deutlich stärker an. Für das Gemisch aus 75 Mol-% Kohlenstoffdioxid und 25 Mol-% EO konnte schließlich keine Entzündung mehr festgestellt werden trotz schrittweiser Erhöhung der Temperatur bis auf 670 °C. Stattdessen wurde die MITD für ein Gemisch aus 60 Mol-% Kohlenstoffdioxid und 40 Mol-% EO bestimmt, die um 40 K höher war als für das Gemisch mit nur 10 Mol-% weniger Kohlenstoffdioxid. Ob dieser starke Einfluss auf die MITD und der große Unterschied zum Einfluss von Stickstoff tatsächlich auf die gute inertisierende Wirkung des Kohlenstoffdioxid nur aufgrund von physikalischen Eigenschaften zurückzuführen ist, kann nicht ganz geklärt werden. Möglich ist auch, dass die Zerfallsreaktion des EO durch Anteile an Kohlenstoffdioxid beeinflusst wird, zumal Kohlenstoffdioxid beim thermischen Zerfall von EO in geringen Mengen entsteht (siehe Abschnitt 4.2.2).

In Tabelle 5 werden experimentell ermittelte Zündtemperaturen für EO/Luft-Gemische mit Luft-Anteilen von 5 Mol-% und 50 Mol-% gezeigt.

**Tab. 5:** Experimentell ermittelte Zündtemperaturen von EO/Luft-Gemischen für verschiedene Luftanteile bei 1 bar Ausgangsdruck

Luftanteil in Mol-%	Zündtemperatur in °C
0	475
5	485
50	385

Durch Anteile von Luft als oxidierende Komponente fällt die Zündtemperatur von EO im Vergleich zur MITD von reinem EO ab, weil zusätzlich zu den Zerfallsreaktionen auch Oxidationsreaktionen auftreten können, die offensichtlich bei niedrigeren Temperaturen beginnen. Bei einer leichten Verunreinigung des EO durch Luft mit Anteilen von bis zu 5 Mol-% ändert sich die Zündtemperatur von EO offensichtlich nicht. Es wurde sogar eine etwas höhere Zündtemperatur als für reines EO bestimmt. Dies kann jedoch auch auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sein. Insbesondere

ist ein möglicher Einfluss auf die Zündtemperatur aufgrund von Reaktionen, die durch geringe Mengen an Sauerstoff initiiert werden, nicht ersichtlich. Die biradikalischen Eigenschaften des Sauerstoffmoleküls haben hier also offensichtlich keinen Einfluss als Initial, z.B. für Polymerisationsreaktionen.

Die Zündtemperatur für ein EO/Luft-Gemisch mit dem Verhältnis 1:1 liegt um fast 100 °C niedriger als die MITD für reines EO und somit auch deutlich niedriger als die nach dem europäischen Standardverfahren, DIN EN 14522 [9], bestimmte Zündtemperatur für das zündwilligste EO/Luft-Gemisch von 435 °C [26]. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Bestimmung hier, anders als in der Norm beschrieben, in einem geschlossenen Behälter stattfindet, und macht die Abhängigkeit sicherheitstechnischer Kenngrößen vom Bestimmungsverfahren nochmals deutlich. Die in dieser Arbeit bestimmten MITD können zur Beurteilung von Gefahren in geschlossenen Systemen und Ableitung zur von Explosionsschutzmaßnahmen genutzt werden können. Das Bestimmungsverfahren nach DIN EN 14522 [9] ist für die Beurteilung offener Systeme geeignet und zum Beispiel für die Bestimmung von Zündtemperaturen zur Festlegung von Temperaturklassen im Explosionsschutz nach Richtlinien der europäischen Union [79] vorgesehen.

# 4.2.2 Qualitative Produktanalyse des thermischen Zerfalls von Ethylenoxid

Um Formalkinetiken aus der Literatur, die für die Berechnung der Zündtemperatur des Zerfalls genutzt werden sollten, auf Plausibilität zu prüfen und um festzustellen, ob ein Einfluss des Drucks oder von Inertgasanteilen auf die Reaktionsprodukte oder den Reaktionsverlauf beim Zerfall von EO besteht, wurden die Reaktionsprodukte des Zerfalls von EO gualitativ analysiert.

Die Produktgemische wurden bei Anfangsdrücken von 1 bar, 2 bar, 5 bar und 10 bar jeweils nach Entzündung des Gemischs bei Zündtemperatur und nach "Nicht-Entzündung" des Gemischs nach einer Dauer von 10 min bei 20 K unterhalb der Zündtemperatur qualitativ mittels Gaschromatographie mit Massenspektroskopie-Kopplung (GC/MS) analysiert. Neben den Produktgemischen von reinem EO wurden

außerdem die Produktzusammensetzungen für die Gemische EO/Stickstoff und EO/Kohlenstoffdioxid mit Verhältnissen von 1:1 bei einem Anfangsdruck von 1 bar jeweils nach Entzündung und nach 10 min langsamen Zerfalls analysiert. Jeder Versuch für die Probenahme wurde zweimal durchgeführt. Jede Probe wurde zweimal analysiert.

Aus der Literatur sind als Zerfallsprodukte von EO bei hohen Temperaturen ab 480 °C Kohlenstoffmonoxid, Methan, Ethan, Ethylen, Acetylen, Propan, Acetaldehyd und Wasserstoff bekannt [32][80]. Diese Stoffe wurden größtenteils auch hier sowohl nach einer Entzündung als auch nach einer langsamen Zerfallsreaktion als Produkte gefunden. Darüber hinaus wurden auch nach einer Entzündung Reste an EO detektiert. die Flamme vermutlich. wie bei auch technischen Verbrennungsprozessen üblich, ab einem bestimmten Abstand zur Wand, dem sogenannten Löschabstand, aufgrund von Wärmeverlusten an der Wand und dem Abbruch von Kettenreaktionen in Wandnähe erlischt und der Umsatz somit nicht ganz vollständig ist [81][82].

Eine wesentliche Produktkomponente, die nur bei einer Entzündung des Gemischs detektiert wurde, ist Benzen. Als Produkt der langsamen Zerfallsreaktion konnte kein Benzen nachgewiesen werden oder es wurden nur sehr geringe Mengen gefunden. Stattdessen wurden hier weitere Komponenten in sehr geringen Mengen gefunden, darunter hauptsächlich Ethanol, Aceton, Propanal, Butan und Butanon.

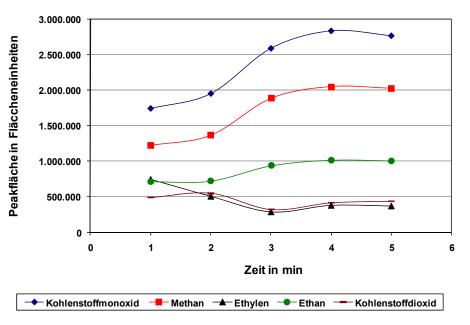
Ansonsten konnte zwischen den Produkten nach Entzündung und nach langsamer Zerfallsreaktion kein wesentlicher Unterschied festgestellt werden, außer, dass sich nach Entzündung deutlich mehr EO umgesetzt hat. In Abhängigkeit des Drucks konnte als wesentlicher Unterschied in der Produktzusammensetzung nur festgestellt werden, dass bei höheren Drücken der EO-Umsatz nach 10 min bei 20 K unterhalb der jeweiligen Zerfallstemperatur geringer war, vermutlich weil die Zerfallstemperatur bei höheren Drücken niedriger ist und die Zerfallsreaktion bei niedrigeren Temperaturen langsamer abläuft.

Im Unterschied zu den Produktgemischen von reinem EO, konnte bei den EO/Stickstoff- bzw. EO/Kohlenstoffdioxid-Gemischen Benzen auch nach einer

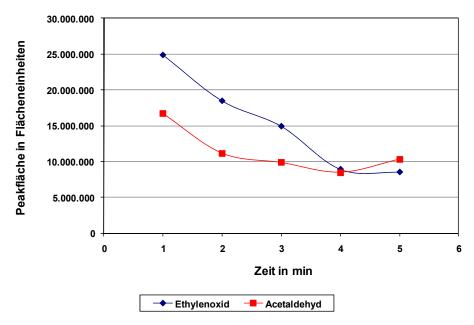
Entzündung nur in verhältnismäßig geringen Mengen nachgewiesen werden. Stattdessen wurden auch nach Entzündung der Gemische weitere Komponenten in kleineren Mengen gefunden, die für reines EO nur nach dem langsamen Zerfall und nicht nach Entzündung gefunden wurden.

Möglicherweise handelt es sich bei diesen Substanzen um Vorstufen für eine Benzenbildung, die bei einer Entzündung einsetzt. Bei den EO/Stickstoff- und EO/Kohlenstoffdioxid-Gemischen findet die Bildung von Benzen möglicherweise nicht oder nur in geringerem Maße statt, weil die Temperaturen auch bei einer Entzündung nicht so stark ansteigen, wie etwa bei reinem EO.

Um mögliche Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf zu ziehen, wurden weiterhin bei Temperaturen von 20 K unterhalb der Zündtemperatur minutenweise Proben genommen und ebenfalls qualitativ analysiert. Für jede Probe wurde aus technischen Gründen je ein Versuch durchgeführt. Jede Probe wurde dann zweimal analysiert. In Abbildung 21 und 22 sind für die verschiedenen Hauptkomponenten des Produktgemischs die ermittelten Peakflächen des Chromatogramms nach verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Die jeweiligen Peakflächen korrelieren annähernd linear mit den Zusammensetzungen der einzelnen Komponenten.



**Abb. 21:** Chromatogramm-Peakflächen verschiedener Produktkomponenten nach Probenahme bei langsamer Zerfallsreaktion mit 1 bar Ausgangsdruck zu verschiedenen Zeitpunkten



**Abb. 22:** Chromatogramm-Peakflächen von EO und Acetaldehyd nach Probenahme bei langsamer Zerfallsreaktion mit 1 bar Ausgangsdruck zu verschiedenen Zeitpunkten

Es ist zu erkennen, dass die Anteile an den Produkten Kohlenstoffmonoxid, Methan und Ethan monoton ansteigen. Nach 2 - 3 min ist der Anstieg der Anteile dieser Komponenten am größten. Die Anteile für Acetaldehyd, Ethylen und Kohlenstoffdioxid hingegen nehmen zunächst ab und steigen dann wieder an. Dies deutet darauf hin, dass diese Komponenten Zwischenprodukte sind, die relativ schnell gebildet werden und dann zum Teil weiter reagieren. Die Bildung von Acetaldehyd wird in der Literatur mehrfach als erste Stufe des EO-Zerfalls angenommen [32][80][83].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die aus der Literatur bekannten Komponenten mit Methan und Kohlenstoffmonoxid als wesentliche Produkte des EO-Zerfalls gefunden wurden. Andere Produkte. wie z.B. Kohlenwasserstoffe konnten nicht nachgewiesen werden. Die Ergebnisse deuten außerdem darauf hin, dass die Bildung von Acetaldehyd, wie aus der Literatur entscheidender Zwischenschritt EO-Zerfalls bekannt, ein des ist.

Ein wesentlicher Einfluss des Drucks oder von Inertgasanteilen auf die Produktzusammensetzung konnte nicht nachgewiesen werden.

66

# 5. Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen ethylenoxidhaltiger Gasphasen

## 5.1 Berechnung der Explosions- und Stabilitätsgrenzen

## 5.1.1 Modellentwicklung

Ein allgemeingültiges ab-initio Modell zur Berechnung von Explosionsgrenzen existiert bisher nicht. Ein weit verbreitetes Modell zur Berechnung von Explosionsgrenzen ist das Modell konstanter Flammentemperaturen. In der Vergangenheit konnten mit diesem halbempirischen Modell die Explosionsgrenzen vieler Systeme erfolgreich berechnet werden [47][48][50][55][58][62][63][64]. Die Bedingung für eine Entzündung mit einer sich selbst ausbreitenden Reaktion ist nach diesem Modell das Erreichen einer bestimmten Flammentemperatur. Diese Grenztemperatur T<sub>Grenz</sub> kann bisher nicht vollständig theoretisch hergeleitet werden. Sie wird stattdessen durch die Berechnung der adiabatischen Flammentemperatur für eine experimentell bestimmte Explosionsgrenze ermittelt. Explosionsgrenzen bei einem anderen festen Inertgasanteil oder bei anderen Ausgangstemperaturen und –drücken können dann mit dieser Grenztemperatur ohne weitere Experimente berechnet werden. In dieser Arbeit werden die Explosionsgrenzen des chemischen instabilen Ethylenoxids mit Flammentemperaturberechnungen rechnerisch bestimmt.

Für die Berechnung von adiabatischen Flammentemperaturen  $T_{F,ad}$  wird in dieser Arbeit das im Internet erhältliche Programm "GasEq" [66][67] benutzt. Mit diesem Programm können bei Vorgabe von Edukt- und Produktspezies sowie Anfangsdruck und –temperatur die Gleichgewichtszusammensetzung sowie die adiabatische Flammentemperatur mit einem modernen Berechnungsverfahren auf Microsoft Windows basierten Rechnern berechnet werden. Für die temperaturabhängige Berechnung der thermodynamischen Größen wurden NASA-Datensätze aus [84] verwendet.

Da die manuelle iterative Berechnung von Explosionsgrenzen nach diesem Modell sehr aufwändig ist, wurde in dieser Arbeit ein Rechenprogramm für die automatisierte Berechnung mit Microsoft Excel entwickelt. Mit diesem Rechenprogramm können iterativ Zusammensetzungen in einem Mehrstoffsystem gesucht werden, für die

vorgegebene Grenztemperaturen berechnet werden. Das Rechenprogramm wurde in Microsoft Visual Basic 6.5 geschrieben und ist unter Microsoft Excel lauffähig. Für Flammentemperaturberechnungen greift das Programm auf den "GasEq"-Code [66][67] zu. Bedient wird das Programm aber ausschließlich über eine übersichtliche Microsoft Excel Benutzeroberfläche, die in der folgenden Abbildung gezeigt wird. Der vollständige Quellcode sowie Installationshinweise finden sich im Anhang.

(B)	Datei Bearbe	eiten <u>A</u> nsicht	Einfügen Fo	rma <u>t</u> E <u>x</u> tras	Daten Eenste	er <u>?</u>								
						Ε 🧶 Σ - Δ.	XI   🛍 🕏	100% 🕶 🕝	Arial	- 10	- F	K U	==	<b>≡</b> ⊞   ∰ %
	R36 -	f <sub>x</sub>			Rückgängig				_					
	A	В	С	D	E	F	G	Н	I	J	K		L	M
1	Explosi	ongrenz	<u>en</u>											
2										Parai	meter			
3	C2H6	Inertgas	Luft		T <sub>F</sub> in K	T <sub>F</sub> Grenz in K			Temp. in K	Druck in bar	SW UEG	SW	/ OEG	
4		0,0%							293	1	0	,2%	0,5%	6
5		10,0%												
6		20,0%							Inert G	as Zusammen	setzung			
7		30,0%							N2	C02	H20			
8		50,0%							1	0		0		
9	2,6%													
10		50,0%		OEG						L .				
11		30,0%		0EG					Bere	chne				
12		20,0%		OEG OEG					Explosionsgrenzen					
14		10,0% 0,0%		OEG										
15		0,076		UEG	-				_			_		
16									Re	set				
17														
18										. [				
19									Zeichne					
20									Dreiecksdiagramm					
21														

**Abb. 23:** Benutzeroberfläche des neuen Programms zur Berechnung von Explosionsgrenzen

Im Gegensatz zu dem bereits erwähnten EPSIM [8][21][48][60] müssen für die Berechnung keine Reaktionsgleichungen vorgegeben werden, sondern nur Eduktund Produktspezies und die temperaturabhängigen Stoffeigenschaften. Die molare Wärmekapazität wird nicht als konstant bei einer mittleren Temperatur angenommen, sondern über den Temperaturbereich berechnet. Außerdem wird ein modernerer Lösungsalgorithmus für das mathematische Problem verwendet, der deutlich besser konvergiert, und die Benutzung des Programms ist einfacher, schneller und flexibler.

Zur Validierung dieser Berechnungsmethode wurden zunächst die Explosionsgrenzen für das Brenngas Ethan anhand von Daten aus [85] berechnet. Ethan ist ein experimentell gut untersuchter Stoff, der z.B. auch als Referenzgas in der DIN EN ISO 10156 [86], einer Norm zur Bestimmung der Brennbarkeit und des Oxidationsvermögens von Gasen, verwendet wird. Es wurden vorab mit "GasEq" [66][67] die Flammentemperaturen für die in [85] experimentell ermittelte untere und

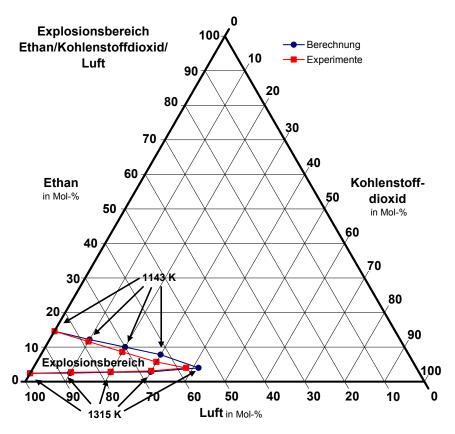
obere Explosionsgrenze von Ethan in Luft als Grenztemperaturen berechnet. Anschließend wurden mit dem Programm untere Explosionsgrenzen für das ternäre System aus Ethan, Stickstoff und Luft bei vorgegebenen Stickstoffanteilen berechnet, indem die Ethananteile bestimmt wurden, für die diese Grenztemperatur berechnet wird. Analog wurden die oberen Explosionsgrenzen berechnet. Der maximale Oxidatoranteil (MOC-Wert), der als Spitze im Dreiecksdiagramm zu erkennen ist, wurde als untere Explosionsgrenze betrachtet. Analog zum experimentellen Vorgehen wurde für die Berechnung des MOC-Wertes der Brenngasanteil konstant gehalten und der Inertgasanteil variiert.

Als Produktkomponenten für die Berechnung wurde eine Vielzahl von Verbindungen berücksichtigt. Für die Berechnung des Gleichgewichtszustands anteilsmäßig von Bedeutung sind jedoch nur die üblichen Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), Wasserdampf (H<sub>2</sub>O), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>). Andere Verbindungen entstehen bei der thermodynamischen Berechnung nur in minimalen Mengen und könnten daher für die Berechnung des Gleichgewichtszustands auch vernachlässigt werden.

Für die adiabatischen Gleichgewichtberechnungen mit Kohlenstoffdioxid Eduktkomponente wurde angenommen, dass CO2 chemisch Thermodynamisch kann CO<sub>2</sub> bei sehr hohen Temperaturen, die unter adiabatischen Bedingungen auftreten können, instabil sein. Der stark endotherme Zerfall führt bei den Berechnungen zu niedrigeren Flammentemperaturen im Vergleich zu Systemen Eduktkomponente. Unter realen Bedingungen Flammentemperatur aufgrund von Wärmeverlusten niedriger als unter adiabatischen Bedingungen. Ein Zerfall von CO<sub>2</sub> kann zumindest in der Nähe der Explosionsgrenzen bei den relativ niedrigen Temperaturen nur in unwesentlichen Mengen stattfinden, wie in [76] mittels quantitativer Analyse von Produktgemischen festgestellt wurde. Daher wurde bei den Berechnungen vorgegeben, dass die Stoffmenge von CO<sub>2</sub> im Produktgemisch mindestens so groß ist wie im Eduktgemisch.

In der folgenden Abbildung sind die berechneten Explosionsgrenzen für das ternäre System aus Ethan, Kohlenstoffdioxid und Luft bei einem Anfangsdruck  $p_A$  von 1 bar

und einer Anfangstemperatur  $T_A$  von 20 °C im Vergleich mit experimentell ermittelten Werten aus [85] dargestellt.



**Abb. 24:** Berechnung der Explosionsgrenzen für das ternäre System aus Ethan, Kohlenstoffdioxid und Luft bei 20 °C und 1 bar mit einem Modell konstanter Flammentemperaturen

Das Ergebnis der Berechnung ist mit entsprechenden Berechnungsergebnissen aus der Literatur vergleichbar. Mit EPSIM wurden in [8] die Explosionsgrenzen für dieses System mit fast identischer Genauigkeit berechnet. Prinzipiell ist das Programm für die Berechnung von Explosionsgrenzen nach dem Modell konstanter Flammentemperaturen somit geeignet. Für die Berechnung der Explosionsgrenzen des chemisch instabilen Ethylenoxids kann das Modell nun gegebenenfalls modifiziert bzw. optimiert werden.

Charakteristisch für die Berechnung von Explosionsgrenzen nach dem Modell der konstanten Flammentemperaturen ist eine sehr gute Genauigkeit für die Berechnung der unteren Explosionsgrenzen und eine deutlich schlechtere Übereinstimmung für die Berechnung der oberen Explosionsgrenzen. Insbesondere ist für unterschiedliche Brenn- und Inertgase sowie bei verschiedenen Anfangsdrücken und –temperaturen immer wieder zu erkennen, dass die oberen Explosionsgrenzen für hohe Inertgasanteile, teils nur sehr leicht, teils aber auch stärker, überschätzt werden. Eine Überschätzung von oberen Explosionsgrenzen ist zwar im Gegensatz zu einer Unterschätzung sicherheitstechnisch unkritisch. Das Ausmaß der Ungenauigkeit kann jedoch für verschiedene Brenngasgase unterschiedlich stark sein und ist gerade im Falle von chemisch instabilen Gasen schwer einzuschätzen. Der Grund für die systematische Abweichung ist, wie auch schon in anderen Arbeiten [45][59] festgestellt wurde, dass die adiabatische Flammentemperatur entlang der oberen Explosionsgrenzkurve in der Regel nicht ganz konstant ist, sondern einen Gradienten aufweist.

Diese Änderung der Flammentemperatur entlang der Explosionsgrenzkurve hängt vermutlich damit zusammen, dass der Reaktionspfad sich entlang der oberen Explosionsgrenzkurve ändert, was an der sich verändernden Produktzusammensetzung zu erkennen ist. Bei den Berechnungen mit "GasEg" [66][67] findet für die mageren Gemische fast ausschließlich die stark exotherme vollständige Verbrennung zu Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid statt, für die fetten Gemische hingegen besteht das Produktgemisch aus Kohlenstoffmonoxid, Wasserdampf, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen je nach vorgegebenem Inertgasanteil. Die angenommene Grenztemperatur an der Explosionsgrenze ist offensichtlich abhängig von den stattfinden Reaktionen. Vor diesem Hintergrund wurden in der Vergangenheit meistens die oberen und unteren Explosionsgrenzen von Kohlenwasserstoffen unabhängig voneinander mit unterschiedlichen Grenztemperaturen erfolgreich berechnet [8][47][48][55]. Auf diese Weise konnte eine höhere Genauigkeit erreicht etwa mit der Annahme einer entlang der gesamten werden als nur Explosionsgrenzkurve konstanten Flammentemperatur.

Um eine noch bessere Genauigkeit bei der Berechnung oberen von für Explosionsgrenzen zu erreichen, müsste ieden Inertgasanteil eine unterschiedliche Grenztemperatur angenommen werden [76]. Basierend auf diesen Überlegungen wird ein Modell der konstanten Flammentemperaturprofile für die anstelle eines Modells Berechnung von Explosionsgrenzen konstanter Flammentemperaturen verwendet. Dabei wird im Gegensatz zu der alten Annahme postuliert, dass sich die Flammentemperatur entlang der Explosionsgrenzkurve durchaus ändert, das Profil der Temperaturen entlang der Explosionsgrenzkurve aber unabhängig von der Art des verwendeten Inertgases, der Anfangstemperatur und des Anfangsdrucks immer gleich ist.

Mit diesem Modell kann nicht mehr der gesamte Explosionsbereich eines ternären Systems nur anhand der beiden experimentell bestimmten Explosionsgrenzen in Luft berechnet werden. Stattdessen muss zunächst der gesamte Explosionsbereich für ein beliebiges System mit Brenngas-, Inertgas- und Oxidatorkomponente bei einer beliebigen Anfangstemperatur und einem beliebigen Anfangsdruck experimentell bestimmt werden. Aus diesen experimentellen Werten wird dann ein Temperaturprofil berechnet, anhand dessen dann Explosionsgrenzkurven für das gleiche Brenngas mit beliebigen anderen Inertgaskomponenten, Anfangstemperaturen und Anfangsdrücken berechnet werden können. In der folgenden Abbildung ist dieses Prinzip anschaulich dargestellt. In Abbildung 26 sind die nach beiden Methoden berechneten Explosionsgrenzen für ein System aus Ethan, Kohlenstoffdioxid und Luft bei 20 °C und 1 bar, den experimentellen ermittelten [85] gegenübergestellt.

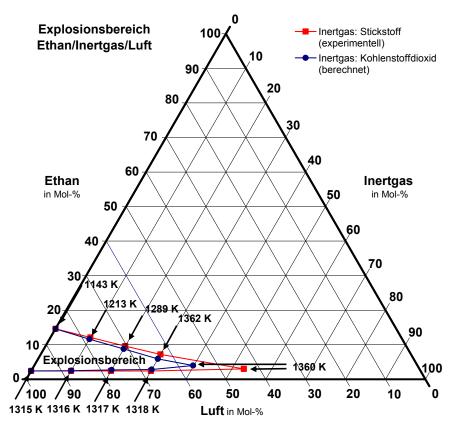
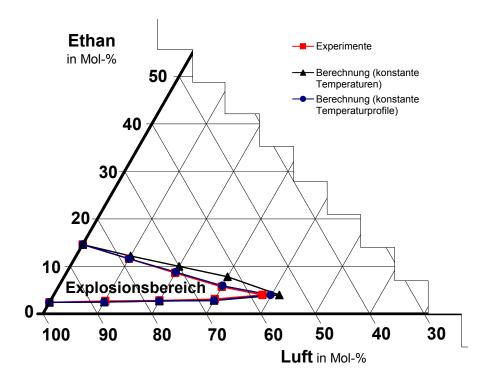


Abb. 25: Berechnung der Explosionsgrenzen des Systems
Ethan/Kohlenstoffdioxid/Luft bei 20 °C und 1 bar mit einem Modell
konstanter Flammentemperaturprofile
(Referenzsystem: Ethan/Stickstoff/Luft bei 20 °C und 1 bar)



**Abb. 26:** Vergleich von berechneten mit experimentell ermittelten Explosionsgrenzen dargestellt in einem Dreiecksdiagramm-Ausschnitt

Es ist zu erkennen, dass die Berechnung der oberen Explosionsgrenzen mit dem Modell der konstanten Flammentemperaturprofile gegenüber der Berechnung mit dem alten Modell der konstanten Flammentemperaturen genauer ist. Für die unteren Explosionsgrenzen macht es wenig Unterschied mit welchem Modell gerechnet wird. Dieses Ergebnis ist auch für andere Systeme charakteristisch. Explosionsgrenzen von Ethan wurden auch mit den Inertgaskomponenten Argon und Tetrafluormethan jeweils bei Standardbedingungen sowie für das System mit Stickstoff als Inertgaskomponente bei höheren Ausgangsdrücken und -temperaturen berechnet. In der folgenden Tabelle sind die durchschnittlichen absoluten Abweichungen der nach beiden Modellen berechneten oberen und unteren Explosionsgrenzen (OEG und UEG) von den experimentell ermittelten [85] dargestellt. Als Referenzsystem für die Berechnung wurde jeweils das Gemisch aus Ethan, Stickstoff und Luft bei 20 C und 1 bar verwendet.

**Tab. 6:** Durchschnittliche absolute Abweichungen der berechneten Explosionsgrenzen von Ethan bei Annahme konstanter Temperaturen (T = konst.) und bei Annahme konstanter Temperaturprofile (TP = konst.) von experimentell bestimmten Explosionsgrenzen in Mol-%

Inertgas	Bedingungen	Abweichu	chnittliche ng der OEG Mol-%	Durchschnittliche Abweichung der UEG in Mol-%		
		T = konst.	TP = konst.	T = konst.	TP = konst.	
CO <sub>2</sub>	20 °C, 1 bar	1,4	0,2	0,1	0,2	
Ar	20 °C, 1 bar	1,0	0,2	0,1	0,1	
CF <sub>4</sub>	20 °C, 1 bar	1,3	0,3	0,2	0,1	
N <sub>2</sub>	100 °C, 1 bar	1,2	0,2	0,1	0,1	
N <sub>2</sub>	250 °C, 1 bar	1,7	1,4	0,2	0,3	
N <sub>2</sub>	20 °C, 10 bar	2,6	2,9	0,2	0,2	
N <sub>2</sub>	20 °C, 50 bar	14,4	15	0,2	0,2	

Für die verschiedenen Inertgase und für Ausgangstemperaturen bis 100 °C liegt die durchschnittliche absolute Abweichung der berechneten von den experimentell ermittelten oberen Explosionsgrenzen für das Modell der konstanten Flammentemperaturprofile zwischen 0,2 Mol-% und 0,3 Mol-%, für das Modell der konstanten Flammentemperaturen hingegen liegt sie zwischen 1,0 Mol-% und 1,4 Mol-%. Für die unteren Explosionsgrenzen ist die durchschnittliche absolute Abweichung bei der Berechnung nach beiden Modellen für alle Systeme kleiner als 0,3 Mol-%. Vor allem ist festzustellen, dass bei der Berechnung mit Temperaturprofilen keine systematischen Abweichungen bei der Berechnung der oberen Explosionsgrenzen bei höheren Inertgasanteilen auftreten.

Für höhere Ausgangstemperaturen von 250 °C ist festzustellen, dass die Berechnung nach beiden Modellen ungenauer ist als für niedrigere Ausgangstemperaturen. Dasselbe gilt für höhere Ausgangsdrücke von 10 bar. Bei Ausgangsdrücken von 50 bar ist die Berechnung der oberen Explosionsgrenze nach beiden Modellen aufgrund einer sehr großen Ungenauigkeit nicht mehr zweckmäßig.

Ein Grund für die größere Ungenauigkeit unter diesen Bedingungen könnte sein, dass sich bei höheren Bedingungen auch der Reaktionsmechanismus ändert. In Anbetracht der oben beschriebenen Überlegungen müsste sich somit auch die angenommene Grenztemperatur ändern. Außerdem ändern sich mit steigendem Temperatur auch physikalische Druck und steigender Parameter Wärmetransports und der Strömung. Die berechneten adiabatischen Flammentemperaturen sind theoretische Flammentemperaturen. Unter realen Bedingungen treten Wärmeverluste auf. Es wird angenommen, dass sich diese bei den Berechnungen immer gleich stark auf das Ergebnis auswirken. Innerhalb eines bestimmten Temperatur- und Druckbereichs ist diese Annahme weitgehend erfüllt, bei sehr hohen Drücken und Temperaturen wirken sich die Wärmeverluste vermutlich stärker auf das Ergebnis aus.

Auf Grundlage der Berechnungsergebnisse der Explosionsgrenzen von Ethan lässt sich für das Modell ein sinnvoller Anwendungsbereich für Temperaturen bis 250 °C und Drücke bis 10 bar grob abstecken. Für Berechnungen bei höheren Ausgangsbedingungen muss möglicherweise ein anderes Referenzprofil verwendet werden, das aus experimentell ermittelten Explosionsgrenzen berechnet wird, die auch bei höheren Bedingungen bestimmt wurden.

#### 5.1.2 Modellerweiterung für ethylenoxidhaltige Gasphasen

Anders als bei üblichen Brenngasen, wie etwa Ethan, wird der Verlauf der Explosionsgrenzkurve bei dem chemisch instabilen Gas Ethylenoxid (EO) bei fetten Gemischen neben der Verbrennungsreaktion (2.2)

$$C_2H_4O + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$$
  $|\Delta_RH^0| = -652 \text{ kJ/mol}$  (2.2)

auch von Zerfallsreaktionen maßgeblich beeinflusst.

Für die Berechnung der Flammentemperatur stellen diese Zerfallsreaktionen zum Teil eine besondere Schwierigkeit dar. Bei den rein thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen werden unter adiabatischen Bedingungen und unter Vernachlässigung der Kinetik für einige Vorgänge hohe Umsätze bestimmt, die bei den schnellen Flammen vermutlich nicht bis zum thermodynamischen Gleichgewicht verlaufen [81] oder thermodynamisch nur bei sehr hohen Temperaturen stattfinden BAM-Dissertationsreihe

können, die unter realen Bedingungen aufgrund von Wärmeverlusten der Flamme wahrscheinlich nicht vorkommen. Ein Beispiel hierfür ist der im vorigen Abschnitt beschriebene Zerfall von Kohlenstoffdioxid.

Die wesentlichen Zerfallsprodukte von EO sind Methan und Kohlenstoffmonoxid sowie Wasserstoff und Ruß [27][30][32][33]. In der Literatur [27] findet man für den Zerfall von EO die folgenden Reaktionen:

$$C_2H_4O \rightarrow CO + CH_4$$
  $|\Delta_RH^0 = -132 \text{ kJ/mol}$  (2.3)

$$CH_4 \rightarrow C + H_2$$
  $|\Delta_R H^0 = +74 \text{ kJ/mol}$  (2.4)

Nach eigener thermodynamischer Berechnung mit "GasEq" [66][67] beinhaltet das Produktgemisch für EO-Anteile zwischen 10 Mol-% und 50 Mol-% kaum Anteile an Wasser und niedrige Anteile an Methan im Vergleich zu den Wasserstoff- und CO-Anteilen. Dies deutet darauf hin, dass bei der thermodynamischen Berechnung unter adiabatischen Bedingungen zum einen der endotherme Zerfall des Methans mit einem hohen Dissoziationsgrad abläuft und zum anderen die ebenfalls endotherme Methan-Wasserdampf-Reformierung (Gleichung (5.1)) eine wesentliche Rolle spielt, wodurch die berechnete Flammentemperatur stark beeinflusst wird.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$
  $|\Delta_R H^0| = +206 \text{ kJ/mol}$  (5.1)

Die Methan-Wasserdampf-Reformierung ist eine stark endotherme Reaktion, die thermodynamisch erst bei Temperaturen von über 1000 K überhaupt möglich wird [87]. Bei kälteren Flammen ist daher ein so hoher Anteil an Wasserstoff im Produktgemisch unwahrscheinlich. Ein Vergleich von experimentell ermittelten und berechneten Anteilen an Wasserstoff und Methan im Produktgemisch bestätigt diese Annahme [76]. Daher wurde diese Reaktion bei den Berechnungen der Flammentemperatur, ebenso wie zuvor der Zerfall von Kohlenstoffdioxid vernachlässigt, indem der Anteil an Wasserdampf im Produktgemisch für höhere EO-Anteile einem vollständigen Umsatz der Mangelkomponente Sauerstoff zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserdampf entsprechend vorgegeben wurde. In Tabelle 7 sind zur Veranschaulichung die mit und ohne vorgegeben Wasserdampfanteil berechneten sowie die in [76] experimentell ermittelten

Stoffmengenanteile (x<sub>i,ber mit</sub>, x<sub>i,ber ohne</sub>, x<sub>i,exp</sub>) der wesentlichen Komponenten im Produktgemisch nach einer Zündung im Bereich der Explosionsgrenze bei 20 Mol-% EO gegenübergestellt. Die Produktkomponente Wasser wurde bei den Experimenten vor der Gasanalyse durch eine Kühlfalle abgetrennt. Der Stoffmengenanteil an Stickstoff konnte mit den verwendeten Detektoren nicht gemessen werden.

**Tab. 7:** Berechnete und experimentell ermittelte [76] Produktzusammensetzung nach einer Zündung im Gemisch aus 20 Mol-% EO sowie je 40 Mol-% Stickstoff und Luft bei 20 °C und 1.1 bar

Produktkomponente	x <sub>i,exp</sub> in Mol-%	X <sub>i,ber ohne</sub> in Mol-%	x <sub>i,ber mit</sub> in Mol-%	
CH₄	6,19	2,6	7,8	
СО	>11	25	20,1	
H <sub>2</sub>	9,93	22,5	6,6	
H₂O	?	0,1	8,8	
EO	0,3	0	0	
N <sub>2</sub>	?	50	56,3	
O <sub>2</sub>	0,1	0	0	

Es ist zu erkennen, dass die berechneten Anteile an Methan und Wasserstoff mit vorgegebenem Wasserdampfanteil viel besser mit den experimentell ermittelten übereinstimmen als ohne vorgegebenem Wasserdampfanteil.

Die berechnete Flammentemperatur ist außerdem stark davon abhängig, ob und in welcher Form Ruß berücksichtigt wird. Nach thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen mit "GasEq" [66][67] entsteht Ruß ausschließlich in Form von elementarem Kohlenstoff und mit einem hohen Dissoziationsgrad von Methan gemäß Gleichung (2.4) auch bei niedrigen Drücken. Wegen der Endothermie dieses Vorgangs werden bei höheren Anteilen an EO sehr niedrige Flammentemperaturen berechnet.

Unter realen Bedingungen konnte keine Rußbildung in diesem Maße beobachtet werden. Der Ruß als Rückstand von Verbrennungsreaktionen unter realen Bedingungen ist ein komplexes Gemisch verschiedener Verbindungen, darunter polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die als Vorstufen bei der

78

Rußbildung gelten [21][86][88]. Bei den Versuchen war meist nur eine leichte Rußbildung bei höheren EO-Anteilen optisch festgestellt worden. Die Menge an gebildetem Ruß war druckabhängig. Bei den Versuchen in der Nähe der Explosionsgrenzen konnten aber immer nur geringe Ablagerungen an der kalten Behälterwand festgestellt werden. Erst bei Versuchen mit reinem EO bei 10 bar und 100 °C waren nach dem Versuch größere Mengen an Ruß im Zündbehälter. Die Zusammensetzung des bei den Versuchen entstanden Rußes wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht experimentell bestimmt.

Da die genaue Zusammensetzung und Menge des bei den Versuchen entstandenen Rußes in Abhängigkeit vom Druck jedoch unbekannt war, wurde an Stelle des elementaren Kohlenstoffs eine Rußvorstufe, das Polyin C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>, mit hohem Anteil an Kohlenstoffatomen als Produktkomponente berücksichtigt. Diese Komponente wurde nach Anpassung der berechneten Ergebnisse an experimentelle Werte ausgewählt.

#### 5.1.3 Berechnung der Explosionsgrenzen von Ethylenoxid

Auf Basis des in den vorigen Abschnitten beschriebenen Verfahrens, wurden die Explosionsgrenzen von EO mit dem neu entwickelten Programm zunächst sowohl mit dem Modell konstanter Flammentemperaturen, bei Annahme jeweils einer konstanten Flammentemperatur entlang der unteren Explosionsgrenzen und der Explosionsgrenzen im Bereich der Zerfallsreaktion als auch nach einem Modell der konstanten Flammentemperaturprofile, bei Annahme eines konstanten Flammentemperaturprofils bestehend aus insgesamt elf Flammentemperaturen entlang der Explosionsgrenzkurve, berechnet. Als Referenzsystem wurde hierbei jeweils das ternäre Gemisch aus EO, Stickstoff und Luft bei 100 °C und 1 bar verwendet. Das Referenztemperaturprofil ist in Abbildung 27 dargestellt. In Abbildung 28 sind beispielhaft die Ergebnisse nach beiden Berechnungsmethoden für das System mit den Komponenten EO, Kohlenstoffdioxid und Luft bei 1 bar und 100 °C gegenübergestellt.

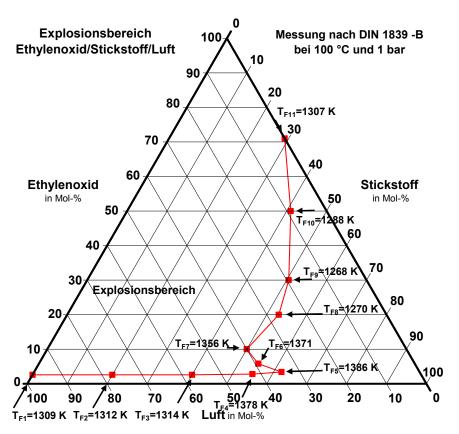


Abb. 27: Referenzflammentemperaturprofil berechnet aus experimentell ermittelten Explosionsgrenzen für das Gemisch aus EO, Stickstoff und Luft bei 100 °C und 1 bar

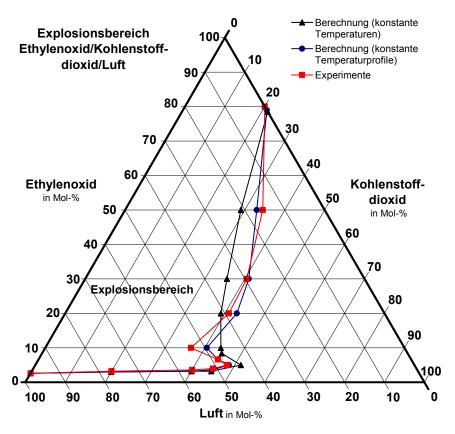


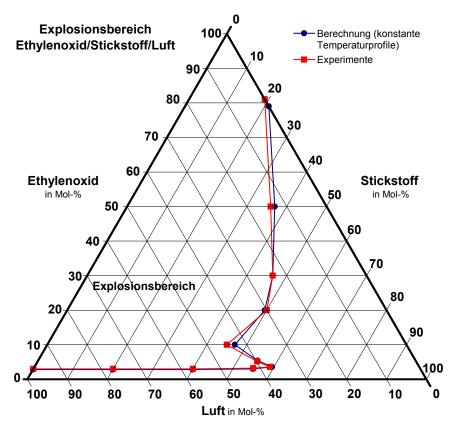
Abb. 28: Mit verschiedenen Methoden berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen von EO bei 100 °C und 1 bar im Vergleich

Die unteren Explosionsgrenzen können mit beiden Methoden mit hoher Genauigkeit berechnet werden, da die berechneten Flammentemperaturen entlang der unteren Explosionsgrenzen tatsächlich weitgehend konstant sind. Die Berechnung der Explosionsgrenzen im Bereich der Zerfallsreaktion ist bei Annahme konstanter Flammentemperaturprofile durchgehend genauer als bei Annahme von nur einer konstanten Flammentemperatur. Insbesondere kann die für EO charakteristische Hysterese mit dem Modell der konstanten Flammentemperaturprofile relativ genau berechnet werden. In diesem Bereich wird der Vorteil des Modells der konstanten Flammentemperaturprofile gegenüber dem konventionellen Modell der konstanten Flammentemperaturen besonders deutlich. Im Bereich der Zerfallsreaktion und der

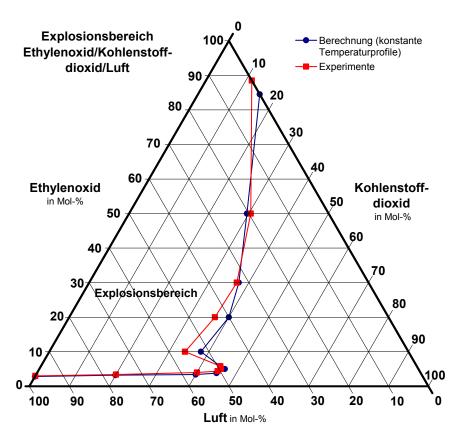
Hysterese beträgt die durchschnittliche absolute Abweichung der berechneten von den experimentell ermittelten Explosionsgrenzen etwa 1,5 Mol-%. Bei Annahme nur einer konstanten Flammentemperatur für die Berechnung der Explosionsgrenzen beträgt die absolute Abweichung in diesem Durchschnitt 4 Mol-%. Bereich im Dieser Vergleich der beiden Berechnungsmethoden ist für Systeme mit EO charakteristisch. Insgesamt ist der Unterschied hinsichtlich der Genauigkeit beim Übergang von einem Modell der konstanten Flammentemperaturen auf ein Modell konstanter Flammentemperaturprofile für Systeme mit dem chemisch instabilen Gas EO deutlich größer als für die Systeme mit dem Brenngas Ethan, was offensichtlich auf die beim EO zusätzlich zu den Verbrennungsreaktionen auftretenden Zerfallsreaktionen zurückzuführen ist.

Anders als bei den oberen Explosionsgrenzen von üblichen Brenngasen, weichen die berechneten Explosionsgrenzen von EO bei Annahme nur einer konstanten Flammentemperatur im Bereich der Zerfallsreaktion nicht nur in eine Richtung von den experimentell ermittelten ab, d.h. die Abweichungen sind auch nicht durchgehend sicherheitstechnisch unbedenklich. Dennoch sind die Abweichungen der berechneten Explosionsgrenzen von den experimentell ermittelten bei Annahme nur einer konstanten Flammentemperatur wieder systematisch. Der Schnittpunkt der berechneten und der experimentell ermittelten Explosionsgrenzkurven ist für alle Systeme etwa an der gleichen Stelle.

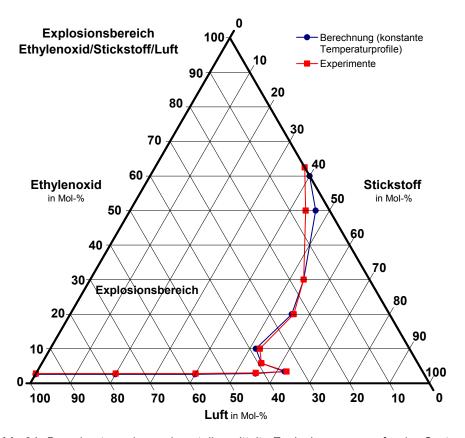
In den folgenden Abbildungen sind die nach dem Modell der konstanten Flammentemperaturprofile berechneten Explosionsgrenzen von EO für verschiedene Inertgase und bei verschiedenen Ausgangstemperaturen  $T_A$  und Ausgangsdrücken  $p_A$  im Vergleich zu den experimentell ermittelten Explosionsgrenzen dargestellt.



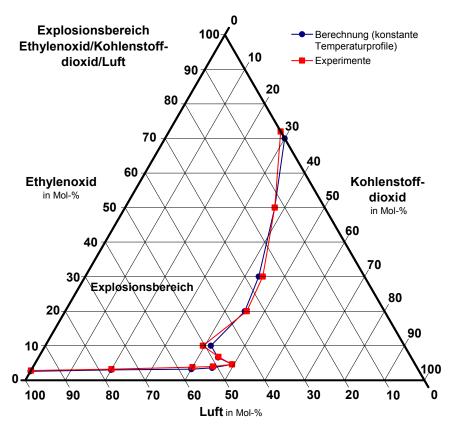
**Abb. 29:** Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das System EO/Stickstoff/Luft bei  $T_A$  = 20 °C und  $p_A$  = 1 bar



**Abb. 30:** Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das System EO/Kohlenstoffdioxid/Luft bei  $T_A$  = 20 °C und  $p_A$  = 1 bar

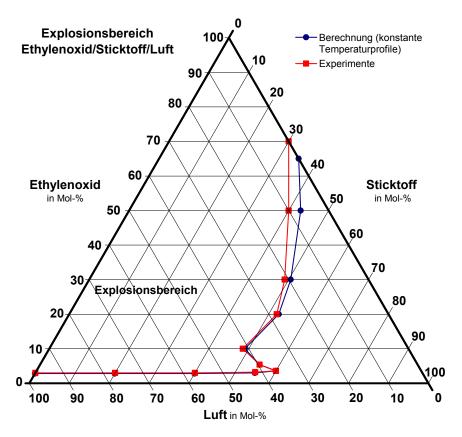


**Abb. 31:** Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das System EO/Stickstoff/Luft bei  $T_A$  = 100 °C und  $p_A$  = 2 bar

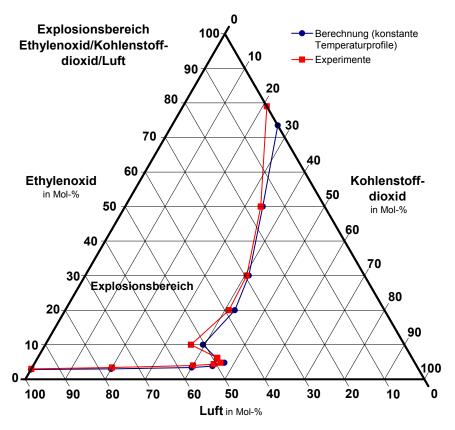


**Abb. 32:** Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das System EO/Kohlenstoffdioxid/Luft bei  $T_A$  = 100 °C und  $p_A$  = 2 bar

86

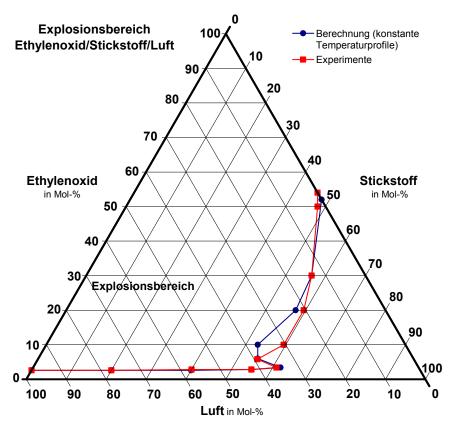


**Abb. 33:** Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das System EO/Stickstoff/Luft bei  $T_A$  = 40 °C und  $p_A$  = 2 bar

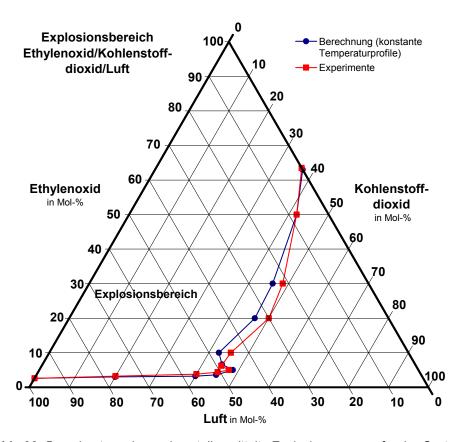


**Abb. 34:** Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das System EO/Kohlenstoffdioxid/Luft bei  $T_A$  = 40 °C und  $p_A$  = 2 bar

88



**Abb. 35:** Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das System EO/Stickstoff/Luft bei  $T_A$  = 100 °C und  $p_A$  = 5 bar



**Abb. 36:** Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das System EO/Kohlenstoffdioxid/Luft bei  $T_A$  = 100 °C und  $p_A$  = 5 bar

Die bei allen untersuchten Systemen maximal auftretende Abweichung zwischen experimentell ermittelter und berechneter Explosionsgrenze beträgt 6,5 Mol-%. Die für chemisch instabile Gase wie EO besondere Hysterese, wird in allen untersuchten Fällen durch die Berechnungen mit ähnlicher Genauigkeit wiedergegeben, wie die anderen Explosionsgrenzen im Bereich der Zerfallsreaktion auch. durchschnittliche absolute Abweichung über alle untersuchten Systeme beträgt bei Annahme konstanter Flammentemperaturprofile 1,4 Mol-% für Explosionsgrenzen im Bereich der Zerfallsreaktion einschließlich des Bereichs der Hysterese und 0,3 Mol-% für die unteren Explosionsgrenzen. Das entspricht etwa drei bzw. ein bis zwei Schritten bei der experimentellen Bestimmung der Explosionsgrenzen. In Tabelle 8

sind die durchschnittlichen absoluten Abweichungen der berechneten von den experimentell ermittelten Explosionsgrenzen für die verschiedenen Systeme dargestellt. Zum Vergleich sind für alle Systeme auch die Abweichungen bei Annahme eines Modells konstanter Flammentemperaturen dargestellt. Im Bereich der Zerfallsreaktion einschließlich des Bereichs der Hysterese wird der Vorteil der Berechnung bei Annahme konstanter Flammentemperaturprofile gegenüber der Berechnung mit nur einer konstanten Flammentemperatur hier noch einmal deutlich.

**Tab. 8:** Durchschnittliche absolute Abweichungen der berechneten unteren Explosionsgrenzen (UEG) und Explosionsgrenzen im Zerfallsbereich (EG im ZB) von EO bei Annahme konstanter Temperaturen (T = konst.) und bei Annahme konstanter Temperaturprofile (TP = konst.) von experimentell bestimmten Explosionsgrenzen in Mol-%

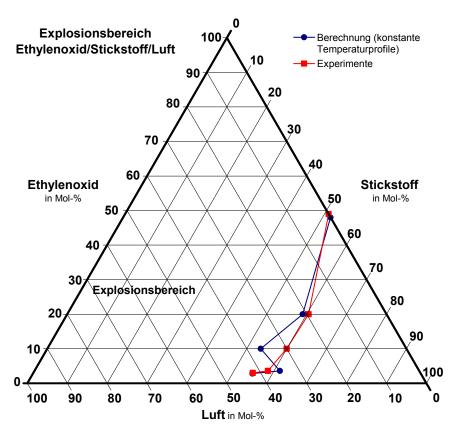
Bedingungen	Inertgas	Abweichu	chnittliche ng in Mol-% = konst.  EG im ZB	Abweichu	chnittliche ng in Mol-% =konst. EG im ZB
1 bar, 100 °C	CO <sub>2</sub>	0,3	1,4	0,4	3,8
1 bar, 20 °C	N <sub>2</sub>	0,2	0,9	0,3	3,9
1 bar, 20 °C,	CO <sub>2</sub>	0,4	2,0	0,5	3,8
2 bar, 100 °C	N <sub>2</sub>	0,2	1,0	0,3	3,3
2 bar, 100 °C	CO <sub>2</sub>	0,4	0,8	0,5	3,8
2 bar, 40 °C	N <sub>2</sub>	0,2	1,5	0,3	3,1
2 bar, 40 °C	CO <sub>2</sub>	0,5	1,7	0,6	3,7
5 bar, 100 °C	N <sub>2</sub>	0,1	2,0	0,1	3,9
5 bar, 100 °C	CO <sub>2</sub>	0,4	1,6	0,5	3,9
Durchsch	nnitt	0,3	1,4	0,4	3,7

Eine noch höhere Genauigkeit der Berechnungen könnte erreicht werden, indem als Referenz-Flammentemperaturprofil für die Berechnung zunächst ein mittleres Flammentemperaturprofil aus den experimentell ermittelten Explosionsgrenzen aller untersuchten Systeme berechnet wird. Mögliche Messungenauigkeiten für einzelne experimentell ermittelte Explosionsgrenzen fallen auf diese Weise nicht so sehr ins Gewicht, wie wenn das Referenzflammentemperaturprofil aus den experimentell

ermittelten Explosionsgrenzen von nur einem Referenzsystem berechnet wird. Die durchschnittliche absolute Abweichung der Berechnung mit einem mittleren Flammentemperaturprofil von den experimentell ermittelten Explosionsgrenzen ist im Bereich der Zerfallsreaktion kleiner als 1 Mol-%.

Insgesamt zeigt sich, dass eine Berechnung der Explosionsgrenzen von EO für verschiedene Inertgase, für Ausgangstemperaturen zwischen 20 °C und 100 °C sowie Ausgangsdrücke zwischen 1 bar und 5 bar mit dem Modell der konstanten Temperaturprofile gut möglich ist. Das Modell ist besser geeignet als das konventionelle Modell konstanter Flammentemperaturen. Dabei ist zu beachten, dass bei beiden Berechnungsmethoden Abweichungen in beide Richtungen, d.h. auch in die sicherheitstechnisch bedenkliche Richtung auftreten können. Um eine sicherheitstechnisch konservative Berechnung zu erhalten, müssten die berechneten Explosionsgrenzen daher mit einer Sicherheitsmarge, mindestens in Höhe der in dieser Arbeit größten auftretenden Abweichung, beaufschlagt werden.

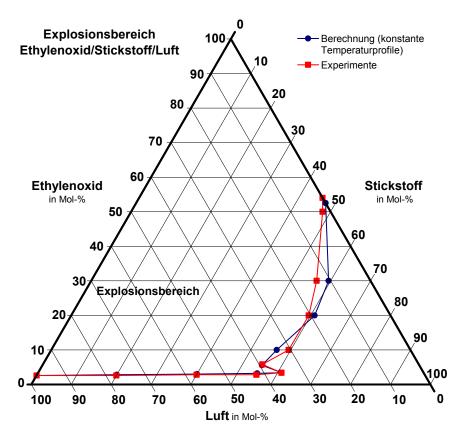
Auch für andere Inertgase oder Gemische aus Inertgasen ist eine analoge Berechnung mit vergleichbarem Ergebnis möglich [89]. Für höhere Ausgangstemperaturen liegen keine Vergleichswerte vor. Eine Berechnung wäre aber auch nur für Temperaturen bis etwa 200 °C sinnvoll, da bei höheren Temperaturen Polymerisationsreaktionen auftreten können [30]. Für einen Ausgangsdruck von 10 bar wurden mit dem Inertgas Stickstoff nur vereinzelt Explosionsgrenzen im Bereich der Hysterese aufgrund der hier auftretenden Abschnitt Besonderheiten (siehe 4.1.1, Abbildung 9) sowie Stabilitätsgrenzkonzentration experimentell bestimmt. In Abbildung 37 sind die entsprechenden berechneten Explosionsgrenzen dargestellt.



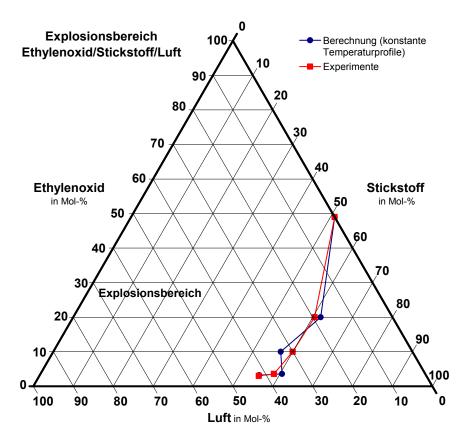
**Abb. 37:** Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das System EO/Stickstoff/Luft bei  $T_A$  = 100 °C und  $p_A$  = 10 bar

Das Verschwinden der charakteristischen "Nase" bei Ausgangsdrücken von 10 bar kann durch die Berechnung offensichtlich nicht richtig wiedergegeben werden. Die berechnete Explosionsgrenze weicht bei einem EO-Anteil von 10 Mol-% um 6,5 Mol-% von der experimentell ermittelten ab. Auch bei einem Ausgangsdruck von 5 bar, ist für diesen EO-Anteil eine größere Abweichung der Explosionsgrenze zu beobachten. Möglicherweise treten die Zerfallsreaktionen bei höheren Drücken schon für niedrigere EO-Anteile verstärkt auf. Dies würde die niedrigeren berechneten Flammentemperaturen an den experimentell ermittelten Explosionsgrenzen bei einem EO-Anteil von 10 Mol-% für höhere Ausgangsdrücke erklären. Die berechnete Explosionsgrenze bei einem EO-Anteil von 20 Mol-% sowie

die berechnete Stabilitätsgrenzkonzentration stimmt wiederum auch bei hohen Drücken sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Eine höhere Genauigkeit auch bei niedrigeren EO-Anteilen erhält man, wenn das Referenztemperaturprofil aus experimentell ermittelten Explosionsgrenzen berechnet wird, die auch für höhere Ausgangsdrücke bestimmt wurden. In den beiden folgenden Abbildungen sind berechnete Explosionsgrenzen für Gemische aus EO, Stickstoff und Luft bei 5 bar und bei 10 bar dargestellt. Das Referenztemperaturprofil wurde hier aus den experimentell ermittelten Explosionsgrenzen für das Gemisch EO, Kohlenstoffdioxid und Luft bei 100 °C und 5 bar berechnet.



**Abb. 38:** Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das System EO/Stickstoff/Luft bei  $T_A$  = 100 °C und  $p_A$  = 5 bar mit Referenztemperaturprofil aus Versuchen bei 5 bar Ausgangsdruck



**Abb. 39:** Berechnete und experimentell ermittelte Explosionsgrenzen für das System EO/Stickstoff/Luft bei  $T_A$  = 100 °C und  $p_A$  = 10 bar mit Referenztemperaturprofil aus Versuchen bei 5 bar Ausgangsdruck

Bei einem EO-Anteil von 10 Mol-% beträgt die Abweichung zwischen experimentell ermittelter und berechneter Explosionsgrenze mit dem neuen Mol-% Referenztemperaturprofil jeweils 3 und mit dem alten Referenztemperaturprofil jeweils 6,5 Mol-%. Offensichtlich treten also Ausgangsdrücke ab 5 bar bei der Berechnung von Explosionsgrenzen im Bereich der Hysterese größere Ungenauigkeiten auf, wenn das Referenztemperaturprofil für höhere Drücke nicht angepasst wird. Für die Berechnung der unteren Explosionsgrenzen und der Explosionsgrenzen im Zerfallsbereich bei höheren EO-Anteilen ist das für niedrige Drücke bestimmte Referenztemperaturprofil jedoch auch für höhere Ausgangsdrücke gut geeignet. Die Stabilitätsgrenzkonzentrationen von EO bei höheren Drücken werden im folgenden Abschnitt auch für andere Systeme berechnet.

#### 5.1.4 Berechnung der Stabilitätsgrenzkonzentrationen von Ethylenoxid

Die Stabilitätsgrenzkonzentrationen (SGK) von EO bei Drücken bis 20 bar wurden analog zu den Explosionsgrenzen anhand von Flammentemperaturberechnungen rechnerisch bestimmt. Die Referenztemperatur für die Berechnungen war die berechnete Flammentemperatur für die experimentell ermittelte SGK von EO in Stickstoff bei 100 °C und 1 bar (T<sub>F11</sub> im Referenzflammentemperaturprofil in Abbildung 27). Die SGK von EO in einem beliebigen Inertgas und bei beliebigen Ausgangstemperaturen und -drücken wurden mit dem neu entwickelten Programm berechnet, indem die Zusammensetzung im EO/Inertgas-Gemisch gesucht wurde, für die gerade diese Referenztemperatur als adiabatische Flammentemperatur berechnet wird.

In Tabelle 9 sind die berechneten und die experimentell ermittelten SGK von EO mit verschiedenen Inertgasen bei Ausgangsdrücken bis 20 bar dargestellt. Zum Vergleich sind auch die bereits im vorigen Abschnitt berechneten SGK bei Drücken bis 5 bar dargestellt. Bei Ausgangsdrücken von 10 bar und 20 bar wurden die SGK, wie bei den Experimenten in Schritten von 1 Mol-% berechnet.

**Tab. 9:** Berechnete (Ber.) und experimentell ermittelte (Exp.)

Stabilitätsgrenzkonzentrationen und Abweichungen jeweils in Mol-%

Bedingungen	Inertgas	SGK (Ber.) in Mol-% EO	SGK (Exp.) in Mol-% EO	Abweichung in Mol-%
20 bar, 150 °C	N <sub>2</sub>	43	40	3
20 bar, 150 °C	CO <sub>2</sub>	54	50	4
10 bar, 100 °C,	N <sub>2</sub>	48	49	-1
10 bar, 100 °C	CO <sub>2</sub>	59	58	1
5 bar, 100 °C	N <sub>2</sub>	52	54	-2
5 bar, 100 °C	CO <sub>2</sub>	63	63,5	-0,5
5 bar, 150 °C	N <sub>2</sub>	48	48	0
2 bar, 100 °C	N <sub>2</sub>	60	62,5	-2,5
2 bar, 100 °C	CO <sub>2</sub>	70	72	-2
2 bar, 40 °C	N <sub>2</sub>	65	70	-5
2 bar, 40 °C	CO <sub>2</sub>	73,5	79	-5,5
1 bar, 100 °C	CO <sub>2</sub>	79	80	-1
1 bar, 20 °C	N <sub>2</sub>	79	81	-2
1 bar, 20 °C	CO <sub>2</sub>	84,5	88,5	-4
Durchschnitt der absoluten Abweichungen			2,4	

Die berechneten SGK bei 10 bar weichen jeweils nur um 1 Mol-% (ein Schritt bei den Experimenten) von den experimentell ermittelten ab. Bei 20 bar sind die Abweichungen mit 3 Mol-% bzw. 4 Mol-% zwar höher als etwa bei 10 bar oder 5 bar Ausgangsdruck, aber auch bei niedrigeren Drücken (z.B. bei 2 bar) traten vereinzelt sogar etwas größere Abweichungen auf. Prinzipiell ist die Berechnung von SGK also auch für höhere Ausgangsdrücke möglich.

Der Einfluss einer möglichen Verunreinigung mit Luft mit einem Stoffmengenanteil von 5 Mol-% (siehe Ergebnisse Abschnitt 4.1.2) auf die SGK bei Ausgangsdrücken von 10 bar und 20 bar wurde analog berechnet. Als Referenztemperatur wurde entsprechend die berechnete Flammentemperatur für die experimentell ermittelte Explosionsgrenze von EO im Gemisch mit Stickstoff und Luft bei einem EO-Anteil von 50 Mol-% und bei 1 bar und 100 °C verwendet

(T<sub>F10</sub> im Referenzflammentemperaturprofil, Abbildung 27). Explosionsgrenzen wurden berechnet, indem jeweils bei einem festen Luft-Anteil von 5 Mol-% der EO-Anteil bestimmt wurde, für den gerade diese Flammentemperatur berechnet wird. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 10 dargestellt.

**Tab. 10:** Berechnete (Ber.) und Experimentell ermittelte (Exp.) Explosionsgrenzen (EG) bei einem Luftanteil von 5 Mol-% und Abweichungen jeweils in Mol-%

Bedingungen	Inertgas	EG (Ber.) in Mol-% EO	EG (Exp.) in Mol-% EO	Abweichung in Mol-%
20 bar, 150 °C	N <sub>2</sub>	35	33	2
20 bar, 150 °C	CO <sub>2</sub>	46	44	2
10 bar, 100 °C,	N <sub>2</sub>	40	42	-2
10 bar, 100 °C	CO <sub>2</sub>	51	52	-1

Es ist zu erkennen, dass die Explosionsgrenzen bei geringen Mengen an Luft wie auch die SGK bei Ausgangsdrücken bis 20 bar mit ähnlicher Genauigkeit wie zuvor die Explosionsgrenzen bis 5 bar mit dieser Methode berechnet werden können. Vor allem ist wie auch bei niedrigen Drücken keine systematische Über- oder Unterschätzung zu erkennen, die auf die Berechnungsmethode zurückzuführen ist. Abweichungen, wie bei Prinzipiell treten auch der Berechnung Explosionsgrenzen in beide Richtungen auf. Für eine möglichst konservative Berechnung, müssten also auch die berechneten Stabilitätsgrenzen mit einem pauschalen Wert, z.B. in Höhe der maximal beobachteten Abweichung, beaufschlagt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Modell insgesamt eine relativ zuverlässige Berechnung der Explosionsbereiche ternärer Systeme bestehend aus dem chemisch instabilen EO, einem beliebigen Inertgasgemisch und Luft für Temperaturen bis 150 °C und Drücke bis 20 bar ermöglicht. Bei einer Extrapolation auf noch höhere Drücke und Temperaturen sind jedoch größere Ungenauigkeiten zu erwarten. Für industrielle Prozesse mit EO, wie z.B. Sterilisationsprozesse, in denen solche Gemische mit verschiedenen Zusammensetzungen bei verschiedenen Bedingungen auftreten, ist die Methode brauchbar, um die Explosionsfähigkeit der

Gemische ohne großen Aufwand einschätzen zu können, auch wenn Versuche nicht ganz ersetzt werden können.

Experimentelle Daten sind für die Berechnung nach dieser Methode bisher unverzichtbar. Damit die Explosionsgrenzen eines bestimmten Systems berechnet werden können, muss der Explosionsbereich für dasselbe Brenngas bei einem anderen Druck, einer anderen Temperatur oder mit einem anderen Inertgas bekannt sein. Die Berechnungsmethode lässt sich auch auf andere Brenngase übertragen.

### 5.2 Berechnung der Zündtemperaturen für den Zerfall

### 5.2.1 Berechnungsmodelle

In Kapitel 2.3.2 wurden die beiden klassischen Modelle der Wärmeexplosionstheorie nach Semenov [10] und Frank-Kamenetskii [11] zur Berechnung von Zündtemperaturen vorgestellt. Diese Modelle führen die Stabilität von Systemen bei einer bestimmten Temperatur durch vereinfachende Annahmen ausgehend von Bilanzgleichungen auf einfache Zündkriterien zurück (Gleichungen (2.27) und (2.32) aus Abschnitt 2.3.2) und ermöglichen so eine analytische Berechnung der Zündtemperatur.

Semenov: 
$$\frac{St}{Da_0 * B_0} = \frac{U * A * R * T_0^2}{V * r_0 * E * \Delta_R H} < e$$
 (2.27)

Frank-Kamenetskii: 
$$\delta = \frac{\rho^* (-\Delta_R H)^* l^2 * E * r_0}{\lambda^* R^* T_0^2} > 2$$
 (2.32)

Für die Berechnung der Zündtemperatur für den Zerfall (MITD) von EO wird die niedrigste Anfangs- bzw. Wandtemperatur T<sub>0</sub> bestimmt, für die das jeweilige Zündkriterium erfüllt ist. Während das Modell von Semenov für gut durchmischte Systeme ausgelegt ist, wird bei dem Modell nach Frank-Kamenetskii angenommen, dass das Reaktionssystem nicht durchmischt wird und Wärmetransport nur durch Wärmeleitung erfolgt. Bei den Versuchen zur Bestimmung der Zündtemperatur von Gasen wird das System zwar nicht durchgehend durch einen Rührer homogenisiert. Die Annahme einer nahezu idealen Durchmischung kann aufgrund von natürlicher Konvektion bei niedrig viskosen Gasen dennoch durchaus zweckmäßig sein. Die Annahme eines starren Systems gemäß Frank-Kamenetskii [11] hingegen, ist eher

für feste Schüttmassen geeignet und nicht für Gase, da der Wärmetransport durch natürliche Konvektion vollkommen vernachlässigt wird [15].

Eine andere, komplexere und möglicherweise auch genauere Möglichkeit zur Berechnung der MITD von EO bietet die Simulation des zeitlichen Druckverlaufs im Behälter nach Einleiten des Gases durch numerisches Lösen der zeitabhängigen Bilanzgleichungen. Neben dem Modell nach Semenov [10] wurde die Zündtemperatur des Zerfalls von EO in dieser Arbeit durch 0-dimensionale und durch 2-dimensionale numerische Simulation berechnet. Die Modelle weisen einen unterschiedlichen Grad an Vereinfachungen auf und werden hinsichtlich Genauigkeit und Rechenaufwand bewertet. Auf eine 3-dimensionale Simulation wurde aufgrund des enormen Rechenaufwands ohne anzunehmenden Mehrwert gegenüber der 2-dimensionalen Berechnung verzichtet.

Für die numerischen Berechnungen wurde in dieser Arbeit die Software COMSOL® 3.5a verwendet. Bei der 0-dimensionalen Simulation wird, wie bei dem Modell nach Semenov [10], angenommen, dass der Behälter ideal durchmischt ist und dass keine Temperaturgradienten innerhalb des Behälters auftreten. Es wird ausschließlich der gleichmäßige Wärmetransport über die Behälterwand aufgrund einer Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur der Behälterwand und der Temperatur im Behälter berücksichtigt. Da nur zeitliche und keine räumlichen Abhängigkeiten betrachtet werden, wird das Modell als 0-dimensional bezeichnet. Der zeitliche Druckverlauf wird durch numerisches Lösen der Stoff- (5.2) und Wärmebilanz (5.3) berechnet. Die Differentialgleichungen werden iterativ mit einem Löser namens IDA [90] gelöst.

$$\frac{dc_i}{dt} = v_i r \tag{5.2}$$

$$V * \sum_{i} (c_{i} * C_{p,i}) \frac{dT}{dt} = V * \Delta_{R} H * r - U * A * (T - T_{0}) + V \frac{dp}{dt}$$
(5.3)

mit: ci: Konzentration der Komponente i

t: Zeit

v<sub>i</sub>: stöchiometrischer Faktor der Komponente i

r: Reaktionsgeschwindigkeit V: Volumen des Behälters

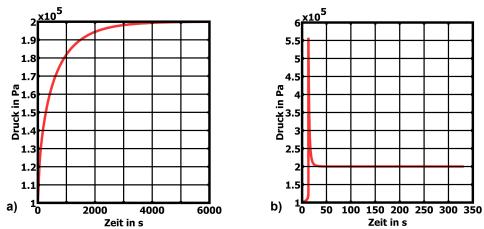
C<sub>p,i</sub>: molare Wärmekapazität der Komponente i

 $\Delta_R$ H: Reaktionsenthalpie

U: WärmedurchgangskoeffizientA: WärmeaustauschflächeT: Temperatur im Behälter

T<sub>0</sub>: Wandtemperatur

Die Zündtemperatur wurde berechnet, indem die Anfangstemperatur bzw. Wandtemperatur  $T_0$  bestimmt wurde, für die die Reaktion nicht mehr langsam mit kontinuierlichem Druckanstieg abläuft (Abbildung 40, links), sondern schlagartig mit einer Druckspitze (Abbildung 40, rechts).



**Abb. 40:** 0-dimensional, numerisch simulierter zeitlicher Druckverlauf im 3-dm<sup>3</sup>-Behälter für (a)  $T_0 = 480$  °C und für (b)  $T_0 = 490$  °C

Ein entscheidender Parameter für die 0-dimensionale numerische Simulation ist, wie auch bei der Berechnung der Zündtemperatur nach Semenov [10], der Wärmedurchgangskoeffizient U. Da die Wandtemperatur bei den Versuchen konstant war. wurde angenommen, dass für den Wärmedurchgang der Wärmeübergang entscheidend und die Wärmeleitung über die Wand sowie der Wärmeübergang demgegenüber äußere sehr schnell sind. Der innere

Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  wurde nach einem empirischen Ansatz von Churchill und Chu [91] für den Wärmeübergang an senkrechten Platten bei natürlicher Konvektion und konstanter Wandtemperatur (Gleichung (5.4)) mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen berechnet (Gleichungen (5.5) – (5.8), Nu = Nusselt-Zahl, Ra = Rayleigh-Zahl, Pr = Prandtl-Zahl, Gr = Grashof-Zahl) [92].

$$Nu = \left(0.825 + \frac{0.387 * Ra^{1/6}}{\left(1 + \left(0.492 / \Pr\right)^{9/16}\right)^{8/27}}\right)^{2}$$
 (5.4)

mit: 
$$Nu = \frac{\alpha * L}{\lambda}$$
 (5.5)

$$Ra = Gr * Pr (5.6)$$

$$\Pr = \frac{\eta * c_p}{\lambda} \tag{5.7}$$

$$Gr = \frac{g * \beta * (T - T_W) * L^3 * \rho}{\eta}$$
 (5.8)

mit: L: Länge des Behälters

λ: Wärmeleitfähigkeit

η: dynamische Viskosität

c<sub>p</sub>: spezifische Wärmekapazität

g: Erdschwerebeschleunigung

β: Wärmeausdehnungskoeffizient

T<sub>0</sub>: Wandtemperatur

ρ: Dichte

Gleichung (5.4) gilt nach Churchill und Chu [91] ausdrücklich auch für senkrechte Zylinder, wenn

$$\frac{d}{L} \ge 35 * Gr^{-1/4} \tag{5.9}$$

erfüllt ist. Dabei ist d der Durchmesser des Zylinders. Dies ist bei allen untersuchten Behältern außer beim 0,2-dm³-Autoklav gegeben. Beim 0,2-dm³-Autoklav wird diese Bedingung knapp nicht erfüllt. Dennoch wurde derselbe Ansatz für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten auch für diesen Behälter verwendet.

Bei der 2-dimensionalen numerischen Simulation wird sowohl die zeitliche als auch die räumliche Abhängigkeit der Temperatur in 2 Raumrichtungen unter Annahme von Axialsymmetrie berücksichtigt. Diese Abhängigkeit ist vor allem auf den natürlichen Auftrieb zurückzuführen. Der zeitliche Druckverlauf wird bei diesem Modell durch die numerische Lösung der 2-dimensionalen Stoff-, Wärme- und Impulsbilanzen (5.10 - 5.12) berechnet. Die partiellen Differentialgleichungen wurden mit einer Finite-

Elemente-Methode (FEM) gelöst. Die Auftriebskraft  $F_a$  in Schwerkraftrichtung z wird in der Impulsbilanz als Produkt von Dichte  $\rho$  und Erdschwerebeschleunigung g berechnet ( $F_a = \rho^*g$ ). Als Randbedingung wurde angenommen, dass die Wandtemperatur konstant ist.

$$\frac{dc_i}{dt} + \nabla(-D_i \nabla c_i) = v_i r - \mathbf{u} \nabla c_i \tag{5.10}$$

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} + \nabla (-k\nabla T) = \Delta_R H * r - \rho C_p \mathbf{u} \nabla T + \frac{dp}{dt}$$
(5.11)

$$\rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} + \rho(\mathbf{u}\nabla)\mathbf{u} = \nabla[-p\mathbf{I} + \eta(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - (2/3\eta)(\nabla\mathbf{u})\mathbf{I}] - \mathbf{F_a}$$
(5.12)

mit: Di: Diffusionskoeffizient

u: Geschwindigkeitsvektor

I: Einheitsvektor F<sub>a</sub>: Auftriebskraft

Für die Berechnungen nach allen Modellen wurde jeweils nur die Zerfallsreaktion von EO zu den Hauptreaktionsprodukten Methan und Kohlenstoffmonoxid berücksichtigt. Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit r wurde eine Formalkinetik aus der Literatur nach Lifshitz et al. [32] verwendet. Dabei wird eine Reaktion erster Ordnung angenommen. Die Berechnung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k(T) erfolgt mit einem Arrhenius-Ansatz (siehe Gleichung (5.13)).

$$r = c_{EO} * k(T) = c_{EO} * k_0 * e^{-\frac{E}{R*T}}$$
(5.13)

mit: c<sub>EO</sub>: Konzentration von EO

k<sub>0</sub>: Stoßfaktor

E: Aktivierungsenergie

R: Gaskonstante

Die temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazitäten und molaren Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_i$  wurden, wie auch bei "GasEq" gemäß den Gleichungen (2.21) bis (2.24), mit NASA-Polynomen aus [84] berechnet. Die temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda_i$  und dynamischen Viskositäten  $\eta_i$  der Komponenten wurden nach [93][94][95] basierend auf der kinetischen Gastheorie gemäß den Gleichungen (5.14) und (5.15) berechnet.

$$\eta_i = 2.669 * 10^{-6} * \frac{\sqrt{T * (M_i * 10^3)}}{\sigma_i^2 * \Omega_{(2,2)}}$$
(5.14)

$$\lambda_i = \frac{\eta_i}{M_i} (1.15 * C_p + 0.88 * R) \tag{5.15}$$

Das reduzierte Integral  $\Omega^{(2,2)}$  wurde durch einen empirischen Ansatz von Neufeld et al. [96] in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur T<sup>\*</sup> entsprechend den Gleichungen (5.16) - (5.18) berechnet.

$$T^* = \frac{T * k_B}{\varepsilon} \tag{5.16}$$

$$\Omega^{(2,2)} = A_1 * (T^*)^{-A_2} + A_3 * \exp(-A_4 * T^*) + A_5 * \exp(-A_6 * T^*) + \frac{0.2 * \delta^2}{T^*}$$
(5.17)

$$\delta_i = 0.5 * \frac{\mu_i^2}{\varepsilon_i * \sigma_i^3} \tag{5.18}$$

Die Konstanten  $A_1$ - $A_6$  sind empirische Konstanten.  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Der Lennard-Jones Stoßdurchmesser  $\sigma_i$ , das Lennard-Jones Potential  $\epsilon_i$  sowie das Dipol-Moment  $\mu_i$  sind stoffspezifisch. Für die Berechnung wurden Datensätze aus [97][98] für diese Größen verwendet. Die molekulare Gasdiffusion, die ausschließlich bei der 2-dimensionalen numerischen Simulation berücksichtigt wird, wurde vernachlässigt unter der Annahme, dass sie gegenüber dem konvektiven Stofftransport durch natürlichen Auftrieb keine Rolle spielt.

Die Wärmeleitfähigkeit der Gemische  $\lambda_m$  und die dynamische Viskosität der Gemische  $\eta_m$  wurden aus den Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda_i$  und dynamischen Viskositäten  $\eta_i$  der einzelnen Komponenten nach Wilke [99] und nach Touloukian et al. [100] gemäß den Gleichungen (5.19) bis (5.21) berechnet.

$$\eta_{m} = \sum_{i} \frac{x_{i} * \eta_{i}}{\sum_{i} x_{j} \Phi_{ij}}$$
 (5.19)

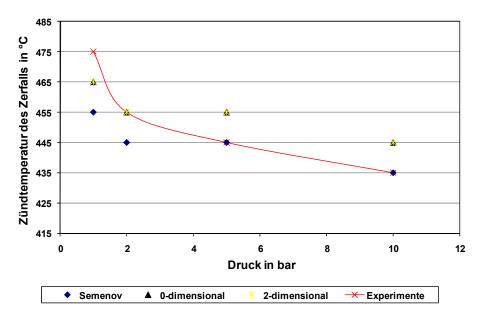
$$\Phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j}\right)^{0.5} \left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{0.25}\right]^2}{\left[8 * \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{0.5}\right]}$$
(5.20)

$$\lambda_m = 0.5 * \sum_{i} (x_i * \lambda_i) + 0.5 * \left( \sum_{i} \frac{x_i}{\lambda_i} \right)^{-1}$$
 (5.21)

Weiterhin wurde für die Berechnung der Dichte angenommen, dass das Gas sich ideal verhält.

# 5.2.2 Berechnung der Zündtemperaturen für den Zerfall von reinem Ethylenoxid

Die MITD von EO in einem 3-dm³-Behälter wurde zunächst in Abhängigkeit des Anfangsdrucks berechnet. Die Ergebnisse der Berechnung nach allen im vorigen Abschnitt vorgestellten Berechnungsmodellen sowie die experimentellen Ergebnisse sind in der Abbildung 41 vergleichsweise dargestellt.



**Abb. 41:** Experimentell bestimmte und nach verschiedenen Methoden berechnete MITD von EO im 3-dm³-Autoklav in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck

Prinzipiell sind alle verwendeten Methoden für die Berechnung der Zündtemperatur für den Zerfall von EO geeignet. Die Berechnung nach Semenov [10] erfordert den geringsten Rechenaufwand, bietet aber im vorliegenden Fall trotz des sehr einfachen Modells eine gute Genauigkeit mit einer Abweichung von maximal 20 K (zwei Schritte bei den Experimenten). Jedoch muss angemerkt werden, dass für die rechnerische Bestimmung der Zündtemperatur nach Semenov [10] ein Parameter für Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten geschätzt werden muss. da der Wärmeübergangskoeffizient maßgeblich von der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Reaktorwand abhängig (siehe Gleichungen (5.4) bis (5.8)) und somit auch zeitabhängig ist.

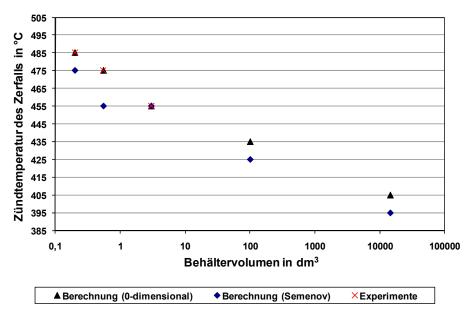
Für die stationäre Berechnung nach Semenov [10] wurde eine konstante Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Reaktorwand von 10 K angenommen. Diese Temperaturdifferenz entspricht in etwa dem maximalen Temperaturanstieg, der bei den Versuchen bei "Nicht-Zündungen" beobachtet werden konnte.

Eine vergleichbar gute Genauigkeit bei der Berechnung der MITD wird mit den numerischen Simulationen erreicht. Dabei liefern die 0-dimesionale und die 2-dimesionale Berechnung in allen untersuchten Fällen die gleichen Ergebnisse. wobei für die 2-dimensionale Berechnung ein deutlich höherer Rechenaufwand erforderlich ist. Die Gleichheit der Ergebnisse der 0-dimensionalen und 2-dimensionalen numerischen Simulation deutet darauf hin, dass der Einfluss der natürlichen Konvektion auf die MITD zumindest für den Fall von EO durch den Ansatz von Churchill und Chu [91] zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten an senkrechten Platten bei natürlicher Konvektion hinreichend genau wiedergegeben wird.

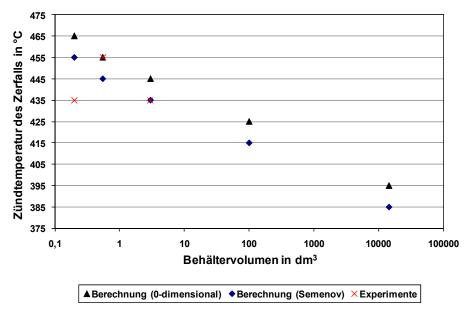
In Hinblick auf Genauigkeit und Rechenaufwand ist die 0-dimensionale numerische Simulation ebenso wie die Berechnung nach Semenov [10] somit besonders gut für die Berechnung der MITD von EO in Abhängigkeit vom Druck geeignet. Ein weiterer 0-dimensionalen Simulation Vorteil ist. dass auch komplexere Reaktionsmechanismen mit beliebig vielen Elementarreaktionen für die Berechnung berücksichtigt werden können. Dies kann bei anderen Substanzen und vor allem bei Gemischen mit Luft durchaus von Bedeutung sein. Bei der 2-dimensionalen numerischen Simulation ist das aufgrund des enormen Rechenaufwands nur eingeschränkt möalich. während die analytischen Berechnungen auf Bruttoreaktionen beschränkt sind.

Auch der Einfluss des Behältervolumens auf die Zündtemperatur kann prinzipiell mit allen Modellen berechnet werden. Der entscheidende Einflussfaktor ist dabei das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Bei komplexeren Geometrien, z.B. bei Einbauten in den Behältern ist vermutlich die 2-dimensionale Berechnung erforderlich. Da dies im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde, soll auch die 2-dimensionale Berechnung nicht weiter thematisiert werden.

In den Abbildungen 42 und 43 ist jeweils die berechnete MITD von EO bei 2 bar und bei 10 bar gegen das Behältervolumen logarithmisch aufgetragen. Zum Vergleich sind die in dieser Arbeit in zylindrischen Behältern mit Innenvolumen von 0,2 dm³ und 3 dm³ sowie die von Britton [30] in einem kugelförmigen 0,55-dm³-Behälter experimentell bestimmten MITD dargestellt.



**Abb. 42:** Experimentell bestimmte und berechnete MITD von EO in Abhängigkeit vom Behältervolumen bei 2 bar Ausgangsdruck



**Abb. 43:** Experimentell bestimmte und berechnete MITD von EO in Abhängigkeit vom Behältervolumen bei 10 bar Ausgangsdruck

Qualitativ liefern beide Berechnungsmethoden sehr ähnliche Ergebnisse. Die nach Semenov [10] berechneten MITD liegen fast durchgehend um etwa 10 K unterhalb der aus der 0-dimensionalen Simulation ermittelten. In beiden Fällen ist die MITD logarithmisch vom Behältervolumen abhängig. Eine solche Abhängigkeit lässt sich auch analytisch aus der Theorie von Semenov [10] ableiten. Die experimentellen Werte stimmen sehr gut mit den berechneten überein. Lediglich bei der MITD bei 10 bar im 0,2-dm³-Behälter ist die Abweichung etwas größer, was aber wahrscheinlich auf eine zu hohe Einfüllgeschwindigkeit bei den Versuchen zurückzuführen ist, die einen zusätzlichen Wärmeeintrag aufgrund von lokaler Kompression verursacht (vgl. Abschnitt 4.2.1).

Insgesamt sind die Annahmen einer idealen Durchmischung innerhalb des Behälters, eines gleichmäßigen Wärmeübergangs an der Wand mit einem globalen Wärmeübergangskoeffizienten, der durch einen empirischen Ansatz nach Churchill und Chu [91] für den Wärmeübergang bei natürlicher Konvektion an senkrechten Platten berechnet werden kann, sowie einer Formalkinetik nach Lifshitz et al. [32] offensichtlich gut für die Berechnung der MITD von EO geeignet.

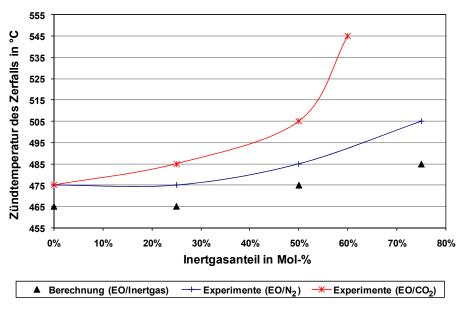
Diese drei Annahmen liegen beiden Berechnungsmethoden zu Grunde, wobei für die analytische Berechnung nach Semenov [10] zusätzlich konstante Stoffparameter und ein konstanter Wärmeübergangskoeffizient angenommen werden. Durch eine mathematische Anpassung des empirischen Parameters durchschnittliche Temperaturdifferenz könnte die Genauigkeit der analytischen Berechnung nach Semenov [10] erhöht werden.

Die relativ gute Übereinstimmung der analytischen Berechnung nach Semenov [10] mit den Ergebnissen aus der 0-dimensionalen numerischen Simulation und mit den experimentellen Ergebnissen ist auch darauf zurückzuführen, dass die Sensitivität Ergebnisse gegenüber den Stoffparametern sowie Wärmeübergangskoeffizienten relativ gering ist im Vergleich zu der Sensitivität gegenüber den kinetischen Parametern. Entscheidend für die Genauigkeit der Berechnung ist vor allem ein geeignetes kinetisches Modell, das offensichtlich mit der Formalkinetik nach Lifshitz et al. [32] gegeben ist. Für komplexere Reaktionen, die sich nicht mit einer einfachen Formalkinetik beschreiben lassen, wie etwa Verbrennungsreaktionen ist eine analytische Berechnung mit dem Ansatz von Semenov [10] nicht möglich. Eine 0-dimensionale numerische Simulation ist jedoch auch bei komplexeren Reaktionsmechanismen prinzipiell möglich.

#### 5.2.3 Berechnung von Zündtemperaturen von Ethylenoxid-Gemischen

Neben den MITD von reinem EO wurden auch die MITD der prozesstechnisch ebenfalls wichtigen EO/Inertgas-Gemische berechnet. Die MITD von EO/Inertgas-Gemischen mit einem EO-Anteil von 75 Mol-%, 50 Mol-% und 25 Mol-% wurden durch 0-dimensionale numerische Simulation wie zuvor für reines EO rechnerisch bestimmt. Bei dem verwendeten Modell macht es für die Berechnungen keinen Unterschied, ob Kohlenstoffdioxid oder Stickstoff als Inertgas verwendet wird. Die unterschiedliche Wärmekapazität der Inertgase wirkt sich nicht auf das Ergebnis aus, wie etwa bei adiabatischen Berechnungen, bei denen es keine Wärmeabfuhr gibt. Zwar wird durch eine niedrigere molare Wärmekapazität bei gleicher Wärmezufuhr ein höherer Temperaturanstieg erreicht, gleichzeitig fällt die Temperatur aber auch stärker bei gleicher Wärmeabfuhr.

In Abbildung 44 sind die Ergebnisse der Berechnung im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen dargestellt.



**Abb. 44:** Durch 0-dimensionale Simulation berechnete und experimentell ermittelte MITD von EO/Inertgas-Gemischen im 3-dm³-Behälter bei 1 bar in Abhängigkeit vom Inertgasanteil

Während der Verlauf für EO/Stickstoff-Gemische offensichtlich sehr gut wiedergegeben wird, kann die stark inertisierende Wirkung des Kohlenstoffdioxids rechnerisch nicht erfasst werden. Um den Einfluss der Art des Inertgases berechnen zu können, müsste das Modell offensichtlich erweitert werden. Es stellt sich die Frage worauf dieser besondere Einfluss des Kohlenstoffdioxids auf die MITD von EO beruht.

Eine mögliche Begründung für den besonderen Einfluss des Kohlenstoffdioxids auf die MITD von EO könnte sein, dass sich Stoffmengenanteile an Kohlenstoffdioxid im Ausgangsgemisch auf den Reaktionsmechanismus bzw. auf die Reaktionskinetik auswirken. Kohlenstoffdioxid konnte bei den Gasanalysen auch als ein Produkt des Zerfalls von EO nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4.2.2). Die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung in der Flamme könnte z.B.

BAM-Dissertationsreihe

durch Anteile vom Reaktionsprodukt Kohlenstoffdioxid im Ausgangsgemisch beeinflusst werden. Zwar konnten bei den qualitativen Analysen keine wesentlichen Unterschiede bei der qualitativen Produktzusammensetzung zwischen reinem EO, EO/Stickstoff- und EO/Kohlenstoffdioxid-Gemischen festgestellt werden. Jedoch ist ein Einfluss auf den Reaktionsverlauf nicht auszuschließen. Um dies festzustellen müsste der Reaktionsverlauf jedoch umfangreicher untersucht werden. Die Reaktionskinetik bei den Berechnungen müsste dann gegebenenfalls dementsprechend abgeändert werden.

Eine andere Begründung für diese Besonderheit könnte sein, dass in dem Gemisch mit 75 Mol-% Kohlenstoffdioxid keine selbständige Flammenausbreitung mehr möglich ist. Bei den Berechnungen ist das Kriterium für eine Entzündung ein Durchgehen der Reaktion ("Runaway"). Unter der Annahme, dass die steilen Druckspitzen bei den Versuchen nur dann auftreten, wenn es im Behälter zu einer selbständigen Flammenausbreitung kommt, nachdem das Gemisch an einer bestimmten Stelle im Behälter entzündet wird, müsste zusätzlich ein Aufheizen auf die Flammentemperatur durch die Reaktionswärme und eine selbstständige Flammenausbreitung im Gemisch möglich sein. Ansonsten ist die Reaktion möglicherweise noch zu langsam, als dass eine Druckspitze bei den Versuchen festgestellt werden könnte, zumal die Mengen an EO im Ausgangsgemisch bei Anteilen von 25 Mol-% (der Partialdruck von EO beträgt dann nur 250 mbar) auch nur sehr gering sind.

Im Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, dass anhand von Flammentemperaturberechnungen ermittelt werden kann, ob eine selbstständige Flammenausbreitung in einem ethylenoxidhaltigen Gemisch möglich ist. In Tabelle 11 sind mit "GasEq" berechnete adiabatische Flammentemperaturen für die EO/Inertgas-Gemische bei den berechneten MITD dargestellt.

**Tab. 11:** *Mit "GasEq" berechnete adiabatische Flammentemperaturen für berechnete MITD bei 1 bar* 

EO-		Berechn	ete
Anteil in	Berechnete MITD in °C	Flammentempe	eratur in K
Mol-%		Inertgas: N <sub>2</sub>	Inertgas: CO <sub>2</sub>
100	465	1423	1423
75	465	1399	1388
50	475	1358	1329
25	485	1260	1191

Legt man die berechnete Flammentemperatur von 1308 K an der experimentell bestimmten Stabilitätsgrenzkonzentration von EO in Stickstoff bei 100 °C und 1 bar Grenzflammentemperatur Grunde. bei der gerade als zu noch eine Flammenausbreitung möglich ist, wäre eine Flammenausbreitung in einem Gemisch aus 25 Mol-% EO und 75 Mol-% Inertgas bei 485 °C nicht möglich. Dies würde insbesondere für ein Gemisch aus EO und Kohlenstoffdioxid aber auch noch für ein entsprechendes Gemisch aus EO und Stickstoff gelten. Jedoch wurde bereits in Abschnitt 5.1 festgestellt, dass sich die Grenzflammentemperatur für sehr hohe Temperaturen wegen geänderter Wärmeabführung ändern kann. Somit erscheint die Zündung von Gemischen mit 75 Mol-% Stickstoff noch plausibel.

Um eine geeignete Grenzflammentemperatur zu bestimmen, müssten also noch weitere Versuche durchgeführt und das Berechnungsmodell dann weiterentwickelt werden. Offensichtlich führt hier die Unzulänglichkeit des im Modell angenommenen Entzündungskriteriums bzw. die vereinfachte Reaktionskinetik zu falschen Aussagen bezüglich des Inertgaseinflusses auf die MITD.

## 6. Folgerungen und Ausblick

Anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche konnte der Einfluss vieler verschiedener wie Ausgangsdruck, Parameter. Ausgangstemperatur, Stoffmengenverhältnisse und Apparaturgeometrie auf die Explosionsgrenzen, die Stabilitätsgrenzkonzentrationen und Zündtemperaturen des Zerfalls von ethylenoxidhaltigen Atmosphären umfangreich charakterisiert werden. Dabei war es für die Modellentwicklung wichtig, einheitliche, systematisch gemessene Daten zu erhalten. Die bisher überwiegend für atmosphärische Bedingungen vorhandene Datenbasis aus der Literatur konnte mit den Ergebnissen der Versuche erweitert werden. Mit Hilfe dieser sicherheitstechnischen Kenngrößen können primäre und sekundäre Explosionsschutzmaßnahmen zur Anlagen- und Prozesssicherheit adäquat festgelegt werden. Sicherheitstechnische Kenngrößen für den konstruktiven Explosionsschutz wurden in dieser Arbeit nicht untersucht.

Da die experimentelle Bestimmung von sicherheitstechnischen Kenngrößen mit einem erheblichen Aufwand verbunden ist, wurden Berechnungsmodelle für Explosionsgrenzen, Stabilitätsgrenzkonzentrationen und Zündtemperaturen des Zerfalls entwickelt. Diese vereinfachten Berechnungsmodelle bieten die Möglichkeit, sicherheitstechnische Kenngrößen von ethylenoxidhaltigen Gasphasen sinnvoll in Abhängigkeit der in der Praxis auftretenden unterschiedlichen und vielfältigen Prozessbedingungen abzuschätzen. Zwar können Experimente zur Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen nicht gänzlich durch Berechnungen ersetzt werden. Der erhebliche experimentelle Aufwand für die Versuche, kann durch rechnerische Interpolation jedoch durchaus reduziert werden.

Das vorgestellte halbempirische Modell der konstanten adiabatischen Flammentemperaturprofile bietet die Möglichkeit die Explosionsgrenzen auch von einem chemisch instabilen Gas wie Ethylenoxid (EO) mit einer guten Genauigkeit zu berechnen. Das neu entwickelte Excel-Makro ermöglicht die Nutzung des theoretischen Modells auch durch Anwender im verfahrenstechnischen Bereich. Die Berechnung von Explosionsgrenzen für beliebige Systeme aus EO, einem Inertgasgemisch und Luft bei einer beliebigen Temperatur und beliebigem Druck können mit dem entwickelten Rechenalgorithmus schnell und über eine einfache

Excel-Oberfläche ausgeführt und entsprechende Dreiecksdiagramme erstellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass ein Modell der konstanten Flammentemperaturprofile auch für übliche Brenngase eine höhere Genauigkeit für die Berechnung der oberen Explosionsgrenzen bietet als das herkömmliche Modell konstanter Flammentemperaturen.

Apparative Einflüsse, wie z.B. die Wärmetransportverhältnisse sowie Einflüsse der Zündquelle oder der Zündenergie werden mit dem Modell nicht berücksichtigt. Dies ist ein Grund, weshalb die Flammentemperaturprofile für sehr hohe Ausgangsdrücke und –temperaturen ab etwa 200 °C und 20 bar abweichen können. Eine ab-initio Berechnung der Flammentemperaturen an den Explosionsgrenzen ist bisher ebenso wie eine genaue direkte Messung der Flammentemperaturen nicht zufriedenstellend möglich.

Ein viel versprechender Ansatz ist die Berechnung der Explosionsgrenzen durch numerische Simulationsmodelle. Aufgrund der Komplexität des Entzündungsvorgangs und des Reaktionsmechanismus der Verbrennung auf der einen Seite und den komplexen Vorgängen des Stoff- und Energietransports auf der anderen Seite, ist dieser Ansatz auch bei den heute verfügbaren Rechnerkapazitäten in naher Zukunft vermutlich nicht realisierbar. Für die Praxis ist daher das halbempirische Modell auch wegen des sehr geringen Rechenaufwands vorerst am besten geeignet.

Die Zündtemperaturen des Zerfalls von EO konnten anders als die Explosionsgrenzen durch vereinfachte theoretische Modelle berechnet werden. Anders als bei der Bestimmung von Explosionsgrenzen müssen hierzu keine externen Zündquellen berücksichtigt werden und es handelt sich zum anderen nicht um einen komplexen Verbrennungsmechanismus, sondern um eine Zerfallsreaktion, die durch eine geeignete Formalkinetik aus der Literatur beschrieben werden konnte. Ein Vergleich verschiedener Modelle hat gezeigt, dass die 0-dimensionale numerische Simulation des zeitlichen Druckverlaufs besonders gut für die Berechnung geeignet ist. Eine Berücksichtigung lokaler Abhängigkeiten, wie z.B. von Temperaturgradienten innerhalb des Behälters, durch eine 2-dimensionale Simulation erfordert einen erheblich größeren Aufwand, lieferte aber hinsichtlich der

Genauigkeit keine erkennbaren Vorteile gegenüber der 0-dimensionalen Simulation. Eine analytische Berechnung nach einem Ansatz von Semenov [10] ist zwar mit ähnlicher Genauigkeit und geringerem Rechenaufwand möglich, jedoch muss für eine solche Berechnung ein empirischer Parameter mathematisch angepasst oder geschätzt werden.

Anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Modelle kann der Einfluss des Drucks sowie des Behältervolumens auf die Zündtemperaturen für den Zerfall von EO berechnet werden. Für Drücke bis 10 bar und Behältervolumen bis 3 dm³ stimmen die rechnerisch ermittelten Ergebnisse sehr gut mit experimentellen Werten überein. Eine Extrapolation der Ergebnisse auf größere Behälter und Behälter im Industriemaßstab liefert plausible Ergebnisse. Eine Validierung durch Experimente in größeren Behältern, wie z.B. Behältern im Industriemaßstab erfolgte allerdings noch nicht.

Auch die Zündtemperaturen für Gemische aus EO und Stickstoff konnten mit den Modellen berechnet werden. Allerdings ließ sich der Einfluss von Inertgasen mit unterschiedlicher molarer Wärmekapazität nicht berechnen. Dafür war das vereinfachte Modell nicht geeignet. Für eine diesbezügliche Weiterentwicklung müssten das Entzündungskriterium des Modells erweitert und gegebenenfalls Reaktionsgleichgewichte mit betrachtet werden.

Ein weiterer Ansatzpunkt für eine Erweiterung des Modells wäre die Berechnung der Zündtemperatur für definierte Gemische aus EO und Luft. Dazu wäre die Berücksichtigung eines geeigneten Systems aus Reaktionsgleichungen für die Verbrennung und für den Zerfall von EO anstelle der bisher verwendeten Formalkinetik erforderlich. Eine solche rechnerische Bestimmung wäre durch das 0-dimensionale Modell möglich. Entsprechende Reaktionsmechanismen finden sich in der Literatur [83][88][97][98]. Nach ersten Rechnungen konnte die Zündtemperatur für den Zerfall mit einem solchen System aus Elementarreaktionen mit ähnlicher Genauigkeit wie zuvor mit der Formalkinetik rechnerisch bestimmt werden. Die Zündtemperatur eines Gemischs aus 50 Mol-% EO und 50 Mol-% Luft bei 1 bar konnte mit einer Abweichung von 40 K berechnet werden. Für eine Anpassung des Reaktionssystems und eine Validierung der Berechnungen sind jedoch weitere

Versuche zur Bestimmung der Zündtemperaturen von EO/Luft-Gemischen erforderlich.

Eine Anwendung der in dieser Arbeit entwickelten bzw. weiterentwickelten Modelle für andere chemisch instabile Gase, wie Acetylen oder Tetrafluorethylen ist viel versprechend müsste aber noch überprüft werden. Das Modell konstanter Flammentemperaturprofile müsste hierzu möglicherweise modifiziert werden, z. B. hinsichtlich der zu berücksichtigenden Produktspezies. Für eine Validierung des Modells für andere Gase, ist jedoch eine breitere experimentelle Datenbasis erforderlich. Die Berechnung der Stabilitätsgrenzkonzentrationen und –drücke von Acetylen mit einem ähnlichen Modell konnte bereits in einer anderen Arbeit erfolgreich realisiert werden [21]. Die Zündtemperaturen des Zerfalls von Tetrafluorethylen wurden in [101] mit ähnlichen Modellen bereits erfolgreich berechnet.

### 7. Literaturverzeichnis

- [1] **SRI Consulting:** World Petrochemical report on ethylene oxide 2010 (abstract); unter http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/eo/, Stand: 03.12.2010
- [2] Rebsdat, S., Mayer, D.: "Ethylene Oxide" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th Edition; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim 2005
- [3] Celanese Ltd., The Dow Chemical Company, Shell Chemical Company, Sunoco Inc., Equistar Chemicals LP: ethyleneoxide User's Guide second edition, 1999
- [4] **Bessling, B., Löffler, U., Polt, A.:** "Ethylenoxid-Reindestillation: Durch eine ganzheitliche Betrachtungsweise zu einem integrierten Verfahrens- und Sicherheitskonzept"; Chemie Ingenieur Technik 67, Nr. 12; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 1995, S.1614-1618
- [5] U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board: Investigation Report No. 2004-11-I-CA, Sterigenics, 2006
- [6] DIN EN 1839: Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen;2003
- [7] **Burgess, M. J.; Wheeler, R. V.:** "The lower limit of inflammation of mixtures of the paraffin hydrocarbons with air"; J. Chem. Soc. 99, London 1911, S. 2013-2030
- [8] Stickling, J.: Einfluss von Inertgasen auf die Explosionsgrenzen organischer Gase und D\u00e4mpfe homologer Reihen – Experimentelle Bestimmung und Simulation; Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr.663; VDI-Verlag GmbH, D\u00fcsseldorf 2000
- [9] **DIN EN 14522:** Bestimmung der Zündtemperatur von Gasen und Dämpfen; 2005
- [10] **Semenoff, N.:** "Zur Theorie des Verbrennungsprozesses"; Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei Vol. 48, No. 7-8; Springer-Verlag, Heidelberg 1928, S. 571-582
- [11] **Frank-Kamenetskii, D.A.:** Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik, Springer-Verlag, Heidelberg 1959

- [12] **DIN EN 1127-1:** Explosionsfähige Atmosphären Explosionsschutz Teil 1: Grundlagen und Methodik; 2009
- [13] **Steen, H., Hattwig, M.:** Handbook of explosion prevention and protection; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2004
- [14] Bartknecht, W.: Explosionsschutz Grundlagen und Anwendung; Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg 1993
- [15] **Steinbach**, J.: Chemische Sicherheitstechnik; VCH Verlag, Weinheim 1995
- [16] Molnarne, M., Schendler, T., Schröder, V.: Sicherheitstechnische Kenngrößen Band 2: Explosionsbereiche von Gasgemischen; Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven 2003
- [17] **ASTM E 681-09**: Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases); 2009
- [18] **Schröder, V., Daubitz, R.:** "Vergleich von normierten Verfahren zur Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen"; Proceedings der 6. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, Köthen 2002
- [19] **SAFEKINEX, Deliverable No. 2**; Report on the experimental factors influencing explosion indices determination, 2002
- [20] BGR 500 (bisher BGV B6, Unfallverhütungsvorschrift Gase), Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Heidelberg aktualisiert am 26.07.2006
- [21] Holtappels, K.: Chemisch Instabile Gase: Inert- und Brenngaseinfluss auf die Stabilitätsgrenzdrücke von Acetylen und Ethylen; Vdm Verlag Dr. Müller, Saarbrücken 2008
- [22] **Gula, M.:** Explosionstechnische Charakterisierung chemisch instabiler Gase; Dissertation, Technische Universität Berlin, 2009
- [23] Schröder, V., Baumeier, A., Franzen, S., Büttgen, F.: "Explosionsgrenzen der Zerfallsreaktion von Gemischen aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Stickstoff"; Chemie Ingenieur Technik 79, Nr. 8; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2007, S.1241-1245
- [24] **DIN EN 13821:** Explosionsfähige Atmosphären Explosionsschutz Bestimmung der Mindestzündenergie von Staub/Luft-Gemischen; 2003
- [25] **ASTM E582 -07:** Standard Test Method for Minimum Ignition Energy and Quenching Distance in Gaseous Mixtures; 2007

- [26] **DECHEMA, BAM, PTB**: CHEMSAFE® -Datenbank für empfohlene sicherheitstechnische Kenngrößen; STN, Karlsruhe 2008
- [27] Hostache, G., Ebner, W.: "Selbstzersetzung von EO Einfluß von Inertisierung und Behältergröße auf den Enddruck – Zündenergien"; Chemie Ingenieur Technik MS2002/91, 1991
- [28] **ASTM E659-78:** Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals; 2005
- [29] Britton, L., G., Taylor, D., A., Wobser, D., C.: "Thermal Stability of Ethylene at Elevated Pressures"; Plant/Operations Progress Vol.5, No.4; American Institute of Chemical Engineers, New York, NY 1986, S. 238-251
- [30] **Britton, L., G.:** "Thermal Stability and Deflagration of Ethylene Oxide"; Plant/Operations Progress Vol.9, No.2; American Institute of Chemical Engineers, New York, NY 1990, S. 75-86
- [31] Schröder, V., Holtappels, K.: "Zündung von Acetylen durch Druckstoß in Rohrleitungen"; Chemie Ingenieur Technik 81, No.1–2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2009, S. 177-181
- [32] Lifshitz, A., Hamou, H., B.: "Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures: 1. Pyrolysis of ethylene oxide behind reflected shocks"; The Journal of Physical Chemistry Vol. 87, Issue 10, 1983, S. 1782-1787
- [33] **Dagaut, P. et al.:** "The oxidation of ethylene oxide in a jet-stirred reactor and its ignition in shock waves"; Combustion and Flame Vol. 106, Issues 1-2, 1996, S.62-68
- [34] **June, R., K., Dye, R., F.**: "Explosive Decomposition of Ethylene Oxide"; Plant/Operations Progress Vol. 9, No. 2, American Institute of Chemical Engineers, New York, NY 1990, S. 67-74
- [35] **Reid, R., C., Prausnitz, J., M., Poling, B., E.:** The Properties of Gases and Liquids Fourth Edition; McGraw-Hill-Book-Company, New York 1989
- [36] Schröder, V., Persönliche Mitteilung, 13.12.2010
- [37] Pesetsky, B., Cawse, J.,N., Vyn, W., T.: "Liquid Phase Decomposition of Ethylene Oxide"; Loss Prevention: A CEP Technical Manual 13; American Institute of Chemical Engineers, New York, NY 1980, S. 123 – 131
- [38] **Bajpai, S.,N.:** "Flammability of Ethylene Oxide in Sterilizer Operations"; Loss Prevention: A CEP Technical Manual 13; American Institute of Chemical Engineers, New York, NY 1980, S. 119 122

- [39] **Große-Wortmann**, **H.**: "Explosibler Zerfall von Ethylenoxid und Ethylenoxid/Stickstoff-Mischungen"; Chemie Ingenieur Technik 42, Nr. 2; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1970, S. 85 86
- [40] **DIN 51649 Teil 1:** Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen in Luft; 1987
- [41] Schröder, V., Conrad, D.: "Untersuchungen zur Inertisierung von Ethylenoxid/Luft-Gemischen mit dem FCKW-Ersatzstoff R134a"; Chemie Ingenieur Technik 65, Nr. 3; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1993, S.333-335
- [42] Britton, L., G.: "Use of Propylene Oxide Versus Nitrogen as an Ethylene Oxide Diluent"; Process Safety Progress Vol. 19, No.4; American Institute of Chemical Engineers, New York, NY 2000, S. 199-209
- [43] **Siwek, R., Rosenberg, E.:** "Ethylenoxid-Dampf-Zersetzung Ablauf und Schutzmaßnahmen"; Seifen, Öle, Fette, Wachse 115, Nr. 14; Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky, Augsburg 1989, S. 449 454
- [44] **Pekalski, A., A. et al.:** "Explosive decomposition of ethylene oxide at elevated condition: effect of ignition energy, nitrogen dilution, and turbulence"; Journal of Hazardous Materials A118, Elsevier, Amsterdam 2005, S. 19-34
- [45] **Markus**, **D.**: Berechnung von Explosionsgrenzen und Zündprozessen für sicherheitstechnische Fragestellungen; Dissertation, Universität Stuttgart, 2002
- [46] **Spalding, D.B.:** "A theory of inflammabilty limits and flame quenching"; Proceedings of the Royal Society A Vol. 240, No. 1220; Royal Society Publishing, London 1957, S. 83-100
- [47] Linnemann, D.: Experimentelle und rechnerische Bestimmung der Zündgrenzen des Systems Kohlenmonoxid-Inertgas-Luft, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 143; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1987
- [48] Thiel-Böhm, A.: Explosionsgrenzen methanhaltiger Brenngasgemische -Experimentelle Bestimmung und Simulation, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr.258; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1991
- [49] Van den Schoor, F. et al.: "Comparison and evaluation of methods for the determination of flammability limits, applied to methane/hydrogen/air

- mixtures"; Journal of Hazardous Materials 150; Elsevier, Amsterdam 2008, S. 573–581
- [50] Van den Schoor, F., Verplaetsen, F., Berghmans, J.: "Calculation of the upper flammability limit of methane/hydrogen/air mixtures at elevated pressures and temperatures"; International Journal of Hydrogen Energy 33; Elsevier, Amsterdam 2008, S. 1399-1406
- [51] Zeldovich, Y. B., Frank-Kamenetskii, D. A.: "On the theory of uniform flame propagation"; Russian Journal of Physical Chemistry 12; MAIK Nauka – Interperiodica, Moskau 1938, S. 100-105
- [52] Zeldovich, Y.B. et al..: The mathematical theory of combustion and explosions; Consultants Bureau, New York, NY, 1985
- [53] White, A. G.: "Limits for the Propagation of Flame in Inflammable Gas-Air Mixtures. Part III. The Effect of Temperature on the Limits"; Journal of the Chemical Society 127, London 1922, S.1688-1695
- [54] Zabetakis, M., G., Lambiris, S., Scott, G., S.: "Flame Temperatures of Limit Mixtures"; 7<sup>th</sup> Symposium on Combustion, Butterworth Scientific Publications, London 1959, S. 484-487
- [55] **Christner, H., K.:** Experimentelle und theoretische Bestimmung der Druckund Temperaturabhängigkeit von Zündgrenzen dargestellt am Beispiel von Alkohol/Luft-Gemischen; Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1974
- [56] Gasse, A., S.: Experimentelle Bestimmung und Simulation von Explosionsgrenzen, untersucht an wasserstoffhaltigen Brenngas; Dissertation, Universität-Gesamthochschule Paderborn; 1992
- [57] **Brinkmann, C.:** Der Einfluß des Druckes auf die Explosionsgrenzen im System Methan-Inertgas-Luft bei Raumtemperatur; Diplomarbeit, Universität-Gesamthochschule Paderborn: 1994
- [58] Razus, D., Molnarne, M., Fuß, O.: "Limiting oxygen concentration evaluation in flammable gaseous mixtures by means of calculated adiabatic flame temperatures"; Chemical Engineering and Processing 43; Elsevier, Amsterdam 2003, S. 775 784
- [59] **Fuß, O.:** Ermittlung und Berechnung der Sauerstoffgrenzkonzentration von brennbaren Gasen; Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2004
- [60] Brinkmann, C.: Benutzerhandbuch Ellis 6.11; Universität-Gesamthochschule Paderborn, 2000

- [61] Rennhack, R.: Ein Schema zur Berechnung der Zusammensetzung von Spaltgasen im thermodynamischen Gleichgewicht; Das Gas- und Wasserfach (gwf-gas) 105, Oldenbourg Industrieverlag; München 1964, S.837-840
- [62] Mashuga, C., V.; Crowl, D., A.: "Flammability Zone Prediction Using Calculated Adiabatic Flame Temperatures"; Process Safety Progress Vol.18, No.3; American Institute of Chemical Engineers, New York, NY 1999, S. 127 - 134
- [63] Vidal, M., Wong, W., Rogers, W.J., Mannan, M.S.: "Evaluation of lower flammability limits of fuel–air–diluent mixtures using calculated adiabatic flame temperatures"; Journal of Hazardous Materials 130, Elsevier, Amsterdam 2006, S. 21-27
- [64] Melhem, G., A.: "A Detailed Method for Estimating Mixture Flammability Limits Using Chemical Equilibrium"; Process Safety Progress Vol. 16, No. 4; American Institute of Chemical Engineers; New York, NY 1997, S. 203-218
- [65] **EQS4WIN**, Chemical Equilibrium System Version 1.1.9; Mathtrek Systems, 1997
- [66] GasEq, Chemical Equilibria in Perfect Gases Version 0.79, Morley, C., 2007
- [67] Morley, C.: "GasEq Calculation Methods used", Online auf http://www.gaseq.co.uk/, Stand: 04/2010
- [68] Gordon, S., McBride, B. J.: Computer Program for Calculation of Complex Chemical Compositions and Applications; NASA Reference Publication 1311, NASA. 1994
- [69] Kondo,S., Urano, Y., Takahashi, A., Tokuhashi, K., Tanaka, K.:
  "Prediction of flammability of gases by using F-number analysis"; Journal of
  Hazardous Materials A82, Elsevier, Amsterdam 2001, S. 113–128
- [70] Norman, F.: Influence of Process Conditions on the Auto-Ignition Temperature of Gas Mixtures; Proefschrift, Katholieke Universiteit Leuven, 2008
- [71] Campbell, A.N., Cardoso, S.S.S., Hayhurst, A.N.: "A comparison of measured temperatures with those calculated analytically for an exothermic chemical reaction inside a spherical batch reactor with natural convection"; Chemical Engineering Science 62, Elsevier, Amsterdam 2007, S. 3068-3082

- [72] **Foster, M., Pearlman, H.:** "Cool flames at terrestrial, partial, and near-zero gravity"; Combustion and Flame 147, Elsevier, Amsterdam 2006, S. 108-117
- [73] **IEC 60584-2-am1 ed1.0 (1989-06):** Thermocouples Part 2: Tolerances; 2006
- [74] National Institute of Standards and Technology (NIST): NIST Standard Reference Database 1A, NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (Data Version: NIST 08); Mass Spectrometry Data Center, Gaithersburg, 2008
- [75] DIN ISO 6146: Gasanalyse, Herstellung von Prüfgasen Manometrisches Verfahren; 1983
- [76] Askar, E.: "Experimentelle Bestimmung und Berechnung der Explosionsfähigkeit von Gasgemischen mit Ethylenoxid bei Sterilisationsprozessen"; Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2007
- [77] Askar, E. et. al.: "Die Explosionsgrenzen von Ethylenoxidgemischen bei Sterilisationsprozessen"; Chemie Ingenieur Technik 80, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008, S. 643 – 647
- [78] **SAFEKINEX, Deliverable No. 5**; Report on experimentally determined self-ignition temperature and the ignition delay time, 2002
- [79] Richtlinie 94/9/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23.
  März 1994 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedsstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen; Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, Nr. L 100/1, 19.04.1994
- [80] Baldwin, R.R., Keen, A., Walker, R.W.: "Studies of the Decomposition of Oxirane and of its Addition to Slowly Reacting Mixtures of Hydrogen and Oxygen at 480 °C"; Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 80, Chemical Society, London 1984. S. 435 456
- [81] Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R.W.: Combustion Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation 4<sup>th</sup> edition; Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg 2006
- [82] **Joos, F.:** Technische Verbrennung; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2006
- [83] **Joshi, A., You, X., Barckholtz, A., Wang, H.:** "Thermal Decomposition of Ethylene Oxide: Potential Energy Surface, Master Equation Analysis, and

- Detailed Kinetic Modeling"; Journal of Physical Chemistry A Vol. 109, No. 35, American Chemical Society, Washington, D.C. 2005, S. 8016 8027
- [84] McBride, B. J., Gordon, S., Reno, M.A.: Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species; NASA Report TM-4513, NASA, 1993
- [85] Besnard, S.: Full flammability test of gases and gas mixtures in air: an industrial training report from CERN; University of Huddersfield, Huddersfield, 1995
- [86] DIN EN ISO 10156: Gase und Gasgemische Bestimmung der Brennbarkeit und des Oxidationsvermögens zur Auswahl von Ventilausgängen, 2008
- [87] **Leinfelder, R.**: "Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methan-Dampf-Reformierung und Shift-Reaktion an Anoden oxidkeramischer Brennstoffzellen"; Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2004
- [88] Frenklach, M., Wang, H.: "A Detailed Kinetic Modelling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames"; Combustion and Flame 110, Elsevier, Amsterdam 1997, S. 173 – 221
- [89] Askar, E. et al.: "Berechnung von Explosionsgrenzen ethylenoxidhaltiger Gasphasen in Sterilisatoren"; Biomedizinische Technik Biomedical Engineering 53, Nr. 6, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin 2008, S. 265 - 279
- [90] Hindmarsh, A.C. et al.: "SUNDIALS: Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic Equation Solvers," ACM T. Math. Software, Vol. 31, 2005
- [91] **Churchill**, **S.W.**, **Chu**, **H.H.S.**: "Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate"; International Journal of Heat and Mass Transfer 18, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 1323–1329
- [92] **Baehr, H.D., Stephan, K.:** Wärme- und Stoffübertragung, 5. neu bearbeitete Auflage; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2006
- [93] Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., Bird, R.B.: Molecular theory of gases and liquids, 4. Auflage; John Wiley and Sons, New York 1967
- [94] Brokaw, R.S.: "Predicting Transport Properties of Dilute Gases"; Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development Vol. 8, No.2, American Chemical Society, Washington, D.C. 1969, S. 240 -253

- [95] Stiel, L.I., Thodos, G.: "The Thermal Conductivity of Nonpolar Substances in the Dense Gaseous and Liquid Regions"; A.I.Ch.E. Journal Vol. 10, No. 1, American Institute of Chemical Engineers, New York, NY 1964, S. 26-30
- [96] Neufeld, P.D., Janzen, A.R., Aziz, R.A.: "Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals Ω<sup>(l,s)\*</sup> for the Lennard-Jones (12-6) Potential"; The Journal of Chemical Physics, Vol. 57, No. 3, American Institute of Physics, Melville, NY 1972, S. 1100 – 1102
- [97] Smith et al.: Grimech 3.0; http://www.me.berkeley.edu/gri\_mech/
- [98] **Konnov, A.A.:** "Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons"; 28-th Symposium (Int.) on Combustion, Edinburgh 2000, Abstr. Symp. Pap. S. 317
- [99] Wilke, C.R.: "A Viscosity Equation for Gas Mixtures"; The Journal of Chemical Physics, Vol. 18, No. 4, American Institute of Physics, Melville, NY 1950, S. 517 – 519
- [100] Touloukian, Y.S., Liley, P.E., Saxena, S.C.: Thermophysical Properties of Matter, Vol. 3, Thermal Conductivity, IFI/Plenum, Washington 1970
- [101] Beckmann-Kluge, M. et al.: "Improvements in the Modeling of the Selfignition of Tetrafluoroethylene"; Proceedings of the fourth European COMSOL Conference, 2010

# 8. Anhang

## 8.1 Experimentell ermittelte Explosionsgrenzen (tabelliert)

Experimentell ermittelte Explosionsgrenzen von EO bei 1 bar [76]

Ausgangstemperatur: 100 °C

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	N <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%
2,6	0,0	97,4
2,6	20,0	77,4
2,6	40,0	57,4
2,8	55,0	42,2
3,4	62,0	34,6
5,8	55,0	39,2
10,0	50,0	40,0
20,0	53,0	27,0
30,0	50,5	19,5
50,0	41,0	9,0
71,0	29,0	0,0

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	CO <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%
2,6	0,0	97,4
3,2	20,0	76,8
3,6	40,0	56,4
4,0	45,0	51,0
5,0	48,0	47,0
6,6	45,0	48,4
10,0	36,5	53,5
20,0	41,0	39,0
30,0	40,5	29,5
50,0	34,5	15,5
80,0	20,0	0,0

Ausgangstemperatur: 20 °C

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	N <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%
3,0	0,0	97,0
3,0	20,0	77,0
3,0	40,0	57,0
3,2	55,0	41,8
3,6	59,0	37,4
5,2	55,0	39,8
10,0	45,0	45,0
20,0	50,0	30,0
30,0	46,5	23,5
50,0	36,0	14,0
81,0	19,0	0,0

C₂H₄O in Mol-%	CO <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%
3,0	0,0	97,0
3,4	20,0	76,6
4,0	40,0	56,0
4,4	45,0	50,6
5,0	45,5	49,5
5,8	45,0	49,2
10,0	34,0	56,0
20,0	36,5	43,5
30,0	37,0	33,0
50,0	30,5	19,5
88,5	11,5	0,0

## Experimentell ermittelte Explosionsgrenzen von EO bei 2 bar

Ausgangstemperatur: 100 °C

C₂H₄O in Mol-%	N <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%
2,8	0,0	97,2
2,8	20,0	77,2
2,8	40,0	57,2
3,0	55,0	42,0
3,4	62,5	34,1
5,8	55,0	39,2
10,0	52,5	37,5
20,0	56,0	24,0
30,0	53,5	16,5
50,0	44,0	6,0
62.5	37.5	0.0

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	CO <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%
2,8	0,0	97,2
3,2	20,0	76,8
3,8	40,0	56,2
4,0	45,0	51,0
4,6	49,5	45,9
6,8	45,0	48,2
10,0	39,5	50,5
20,0	45,5	34,5
30,0	44,5	25,5
50,0	37,5	12,5
72,0	28,0	0,0

Ausgangstemperatur: 40 °C

C₂H₄O in Mol-%	N <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%
3,0	0,0	97,0
3,0	20,0	77,0
3,0	40,0	57,0
3,2	55,0	41,8
3,6	60,0	36,4
5,4	55,0	39,6
10,0	48,5	41,5
20,0	52,0	28,0
30,0	49,0	21,0
50,0	40,0	10,0
70,0	30,0	0,0

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	CO <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%
3,0	0,0	97,0
3,4	20,0	76,6
4,0	40,0	56,0
4,4	45,0	50,6
4,8	46,5	48,7
6,2	45,0	48,8
10,0	36,5	53,5
20,0	41,0	39,0
30,0	40,5	29,5
50,0	34,0	16,0
79,0	21,0	0,0

### Experimentell ermittelte Explosionsgrenzen von EO bei 5 bar

Ausgangstemperatur: 100 °C

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	$N_2$	Luft
in Mol-%	in Mol-%	in Mol-%
2,6	0,0	97,4
2,6	20,0	77,4
2,8	40,0	57,2
2,8	55,0	42,2
3,4	61,0	35,6
5,8	55,0	39,2
10,0	59,5	30,5
20,0	59,5	20,5
30,0	56,5	13,5
50,0	48,0	2,0
54,0	46,0	0,0

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	CO <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%
2,6	0,0	97,4
3,2	20,0	76,8
3,8	40,0	56,2
4,4	45,0	50,6
5,0	47,5	47,5
6,2	45,0	48,8
10,0	45,5	44,5
20,0	50,0	30,0
30,0	48,5	21,5
50,0	42,0	8,0
63,5	36,5	0,0

## 8.2 Berechnete Explosionsgrenzen (tabelliert)

Nach dem Modell der konstanten Temperaturprofile berechnete Explosionsgrenzen von EO und absolute Abweichungen (Abw.) zu experimentell ermittelten Werten bei 1 bar

Ausgangstemperatur: 100 °C

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CO <sub>2</sub>	Luft	Abw.
in Mol-%	in Mol-%	in Mol-%	in Mol-%
2,6	0,0	97,4	0,0
3,0	20,0	77,0	0,2
3,2	40,0	56,8	0,4
3,6	45,0	51,4	0,4
5,0	48,5	46,5	0,5
6,6	45,0	48,4	0,0
10,0	40,5	49,5	4,0
20,0	43,0	37,0	2,0
30,0	41,0	29,0	0,5
50,0	33,0	17,0	1,5
79,0	21,0	0,0	1,0

## Ausgangstemperatur 20 °C

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	N <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%	Abw. in Mol-%
2,8	0,0	97,2	0,2
2,8	20,0	77,2	0,2
2,8	40,0	57,2	0,2
3,0	55,0	42,0	0,2
3,6	59,5	36,9	0,5
5,4	55,0	39,6	0,2
10,0	47,0	43,0	2,0
20,0	49,5	30,5	0,5
30,0	46,5	23,5	0,0
50,0	37,0	13,0	1,0
79,0	21,0	0,0	2,0

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	CO <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%	Abw. in Mol-%
2,8	0,0	97,2	0,2
3,2	20,0	76,8	0,2
3,4	40,0	56,6	0,6
3,8	45,0	51,2	0,6
5,0	46,5	48,5	1,0
5,8	45,0	49,2	0,0
10,0	38,0	52,0	4,0
20,0	40,0	40,0	3,5
30,0	37,5	32,5	0,5
50,0	29,5	20,5	1,0
84,5	15,5	0,0	4,0

# Nach dem Modell der konstanten Temperaturprofile berechnete Explosionsgrenzen von EO und absolute Abweichungen (Abw.) zu experimentell ermittelten Werten bei 2 bar

Ausgangstemperatur: 100 °C

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	N <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%	Abw. in Mol-%
2,6	0,0	97,4	0,2
2,6	20,0	77,4	0,2
2,6	40,0	57,4	0,2
2,8	55,0	42,2	0,2
3,4	62,0	34,6	0,5
5,8	55,0	39,2	0,0
10,0	51,5	38,5	1,0
20,0	55,5	24,5	0,5
30,0	53,5	16,5	0,0
50,0	46,5	3,5	2,5
60,0	40,0	0,0	2,5

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	CO <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%	Abw. in Mol-%
2,6	0,0	97,4	0,2
3,0	20,0	77,0	0,2
3,2	40,0	56,8	0,6
3,6	45,0	51,4	0,4
4,6	49,5	45,9	0,0
6,6	45,0	48,4	0,2
10,0	41,5	48,5	2,0
20,0	45,0	35,0	0,5
30,0	43,5	26,5	1,0
50,0	37,5	12,5	0,0
70,0	30,0	0,0	2,0

Ausgangstemperatur: 40 °C

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	N <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%	Abw. in Mol-%
2,8	0,0	97,2	0,2
2,8	20,0	77,2	0,2
2,8	40,0	57,2	0,2
3,0	55,0	42,0	0,2
3,6	60,0	36,4	0,0
5,4	55,0	39,6	0,0
10,0	49,0	41,0	0,5
20,0	52,5	27,5	0,5
30,0	50,5	19,5	1,5
50,0	43,0	7,0	3,0
65,0	35,0	0,0	5,0

C₂H₄O in Mol-%	CO <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%	Abw. in Mol-%
2,8	0,0	97,2	0,2
3,0	20,0	77,0	0,4
3,4	40,0	56,6	0,6
3,8	45,0	51,2	0,6
4,8	47,5	47,7	1,0
6,0	45,0	49,0	0,2
10,0	39,5	50,5	3,0
20,0	42,5	37,5	1,5
30,0	41,0	29,0	0,5
50,0	34,5	15,5	0,5
73,5	26,5	0,0	5,5

# Nach dem Modell der konstanten Temperaturprofile berechnete Explosionsgrenzen von EO und absolute Abweichungen (Abw.) zu experimentell ermittelten Werten bei 5 bar

Ausgangstemperatur: 100 °C

C₂H₄O in Mol-%	N <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%	Abw. in Mol-%
2,6	0,0	97,4	0,0
2,6	20,0	77,4	0,0
2,6	40,0	57,4	0,2
2,8	55,0	42,2	0,0
3,4	62,0	34,6	1,0
6,0	55,0	39,0	0,2
10,0	53,0	37,0	6,5
20,0	57,5	22,5	2,0
30,0	56,5	13,5	0,0
52,0	48,0	0,0	2,0

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O in Mol-%	CO <sub>2</sub> in Mol-%	Luft in Mol-%	Abw. in Mol-%
2,6	0,0	97,4	0,0
3,0	20,0	77,0	0,2
3,2	40,0	56,8	0,6
3,6	45,0	51,4	0,8
5,0	48,5	46,5	1,0
6,6	45,0	48,4	0,4
10,0	42,5	47,5	3,0
20,0	46,5	33,5	3,5
30,0	46,0	24,0	2,5
50,0	42,0	8,0	0,0
63,0	37,0	0,0	0,5