

ZÜNDTEMPERATUREN IN GROßEN BEHÄLTERN

Projekt – Volumina bis 20 l

Laufzeit: 01.02.2013 bis 31.01.2015

Projekt – Volumina bis 0,5 m³ (DGUV 617.0 – FP363)

Laufzeit: 01.08.2014 bis 31.05.2017

Gemeinsamer Abschlussbericht

E. Brandes, W. Hirsch, PTB Braunschweig, September 2017



Forschungsbeirat:

Gesa Gosda	COVESTRO AG, Leverkusen
Dr. Ute Hesener	DEKRA EXAM GmbH, Bochum
Dr. Michael Beyer	PTB, Braunschweig
Dr. Wolfgang Borchers	BAYER AG, Leverkusen
Dr. Jürgen Franke	Consilab Ges. für Anlagensicherheit mbH, Frankfurt
Dr. Markus Gödde	BASF SE, Ludwigshafen
Dr. Martin Gosewinkel	Inburex Consulting GmbH, Hamm
Dr. Joachim Herrmann	DGUV, Berlin
Dr. Lothar Neumeister	BGETEM, Augsburg
Björn Poga	BGRCl, Heidelberg
Dr. Volkmar Schröder	BAM; Berlin
Dr. Klaus-Werner Stahmer	DGUV (IFA), St. Augustin
Dr. Thomas Zimmermann	Merck KGaA, Darmstadt

Die Verfasser danken der DGUV und der BGRCl für die finanzielle Unterstützung, Inburex Consulting GmbH, Hamm für die Leihgabe des 0,5 m³-Behälters und den Mitgliedern des Forschungsbegleitkreises für die fachliche Beratung und Begleitung.

INHALTSVERZEICHNIS

Kurzfassung deutsch

Kurzfassung englisch

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Ausgangssituation	2
2.1	Forschungsziel.....	4
3	Methodik	5
3.1	Untersuchte Substanzen	5
3.2	Allgemeine Verfahrensweise	8
3.2.1	Durchführung	9
3.2.2	Modifizierte Durchführung zur Untersuchung "homogener" Gemische.....	10
3.2.3	Datenerfassung.....	10
3.2.4	Meßdatenauswertung	11
3.2.5	Messreihen	11
3.3	0,005 m ³ -Gefäß (5l-Erlenmeyerkolben).....	11
3.3.1	Versuchsaufbau	11
3.3.2	Durchführung	12
3.3.3	Allgemeine Beobachtungen.....	12
3.3.4	Spezielle Phänomene.....	14
3.3.5	Messergebnisse.....	16
3.4	0,02 m ³ -Gefäß	22
3.4.1	Versuchsaufbau	22
3.4.2	Durchführung	23
3.4.3	Ergebnisse	23
3.5	0,16m ³ -Gefäß	24
3.5.1	Versuchsaufbau	24
3.5.2	Durchführung	25
3.5.3	Ergebnisse	25
3.6	0,5m ³ -Gefäß.....	26
3.6.1	Versuchsaufbau	26
3.6.2	Durchführung	27
3.6.3	Ergebnisse	27
3.7	Versuchsreihen in Gefäßen mit kleineren Volumina	27
3.8	Versuchsreihen in "homogenen" Gemischen.....	28
3.8.1	Versuchsaufbau und -durchführung	28
3.8.2	Ergebnisse	28
4	Ergebnis - Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur.....	29
4.1	Theoretische Überlegungen	29

4.2	Auswertung.....	29
4.2.1	Vergleich mit Beerbower- und Semenov-Beziehung.....	29
4.2.2	"Scheinbare Normzündtemperatur".....	33
4.3	Zündverzugszeiten.....	36
4.3.1	Versuchsdurchführung.....	36
4.3.2	Zündverzugszeiten bei der Zündtemperatur.....	37
4.3.3	Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie.....	38
4.3.4	Vergleich mit Aktivierungsenergien aus der Druckabhängigkeit.....	40
4.4	Sicherheitstechnische Schlussfolgerungen.....	41
5	relevante Veröffentlichungen.....	42
	W. Hirsch, E. Brandes, T. Stolz: Zündtemperaturen in großen Behältern Tech.Sich. 7 (2017) Nr. 9, 24.....	42
	W. Hirsch, E. Brandes: Zündtemperaturen in großen Behältern Beitrag für 13. Fachtagung ‚Anlagen-, Arbeits- und Umwelttechnik‘ Köthen angenommen.....	42
6	Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich des Forschungszwecks/-ziels, Schlussfolgerungen.....	42
7	Aktueller Umsetzungs- und Verwertungsplan.....	42
	Anhang: Bestimmung von kalten Flammen.....	45

Kurzfassung deutsch

Die Normzündtemperatur T_z , eine der fundamentalen sicherheitstechnischen Kenngrößen, wird in einem offenen 0,2 l-Gefäß ermittelt (IEC 60079-20-1 und DIN 51794: 0,2 l Erlenmeyerkolben; ASTM E 659: 0,2 l Rundkolben). Ältere Beobachtungen in Volumina bis 20 l zeigen jedoch, dass die Zündtemperatur in größeren Gefäßen sinken kann. In der Literatur wird diese Reduzierung der Zündtemperatur durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$T_{z_{V_2}} = 75 + (T_{z_{0,2}} - 75) \cdot [(12 - \lg V_2) / (12 - \lg 0,2)].$$

Mit $T_{z_{V_2}}$: Zündtemperatur im Volumen 2 $T_{z_{V_1}}$: Zündtemperatur im Volumen 1
 V_1 : Volumen 1 V_2 : Volumen 2

Dieser Zusammenhang wurde für reine Substanzen und binäre Substanzgemische systematisch in Gefäßen bis zu 0,5 m³ Rauminhalt untersucht. Im Ergebnis lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

- Substanzen, die in der Normapparatur keine oder nur in einem engen Bereich unterhalb der Normzündtemperatur kalte Flammen bilden:

Solche Substanzen zeigen eine logarithmische Abnahme der Zündtemperatur mit dem Volumen ähnlich dem in der Literatur beschriebenen Zusammenhang.

Das gleiche gilt für Gemische aus solchen Substanzen.

- Substanzen, die deutlich unterhalb der Normzündtemperatur kalte Flammen bilden: Bereits bei geringer Erhöhung der Gefäßvolumina nimmt die Zündtemperatur stark (> 100 K) ab und folgt erst ab einem Volumen von ca. 1 l - 5 l (je nach Substanz) einer vergleichbaren logarithmischen Beziehung. Wird an Stelle der Normzündtemperatur die ‚Kaltflammentemperatur nach Norm‘ herangezogen, so folgt die Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur der aus der Literatur bekannten Korrelation.

Das gleiche gilt für Gemische aus solchen Substanzen

- Gemische aus Substanzen mit deutlich unterhalb der Normzündtemperatur liegende ‚Kaltflammentemperaturen‘ und Substanzen deren ‚Kaltflammentemperatur‘ sich nur gering oder gar nicht von der Normzündtemperatur unterscheiden zeigen kein einheitliches Verhalten. Abhängig vom Anteil im Substanzgemisch kann die eine wie die andere Komponente die Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur überwiegend beeinflussen. Es ist dann deren ‚Kaltflammentemperatur oder Normzündtemperatur für die Abschätzung heranzuziehen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen erlauben es somit, die Zündtemperatur in großen Volumina aus Messungen in kleineren Gefäßen abzuschätzen. Ein Sicherheitszuschlag zur sicheren Seite (Abschlag) ist jedoch in allen Fällen erforderlich.

Gleichzeitig mit der Erniedrigung der Zündtemperaturen kann es zu deutlich erhöhten Zündverzugszeiten kommen.

Kurzfassung englisch

The standardised methods for determining the auto ignition temperature AIT – one of the fundamental safety characteristics – use open 0.2 l vessels (IEC 60079-20-1 and DIN 51794: 0,2 l Erlenmeyer flask; ASTM E 659: 0,2 l round bottom flask). From prior observations in volumes up to 20 l it is obvious that the auto ignition temperature may decrease in larger volumes. Literature knows the following correlation to describe this effect:

$$T_{z,v_2} = 75 + (T_{z,0,2} - 75) \cdot [(12 - \lg V_2) / (12 - \lg 0,2)]$$

where T_{z,v_2} : Autoignition temperature in volume 2 T_{z,v_1} : Autoignition temperature in volume 1
V1: Volume 1 V2: Volume 2

This correlation was investigated systematically with pure substances and binary mixtures of substances in volumes up to 0.5 m³. The following cases can be distinguished:

- Substances showing no cool flames, or cool flames only within a narrow range below the auto ignition temperature according a standard:
- The auto ignition temperature of such substances follows a logarithmic decrease with increasing volume, comparable to the above mentioned correlation known from literature.

The same is valid for mixtures of such substances

- Substances showing cool flames well below the auto ignition temperature according a standard:

Even a small increase in the volume decreases the auto ignition temperature remarkably (> 100 K). Only in volumes larger than 1l - 5 l (depending on substance) it follows a logarithmic correlation. If, however, the 'cool flame temperature' is used as reference temperature, the volume dependence of the auto ignition temperature can be described by a correlation similar that known from literature.

The same is valid for mixtures of such substances

- Mixtures of substances with 'cool flame temperatures' well below the auto ignition temperature according a standard and substances showing no or only a slightly lower 'cool flame temperature' behave inconsistent. Depending on the amount of the respective substance in the mixture the one or the other component will predominant the influence on the autoignition temperature. Following its 'cool flame temperature' or its autoignition temperature has to be used for the estimation.

The results of the investigations carried out allow to estimate the auto ignition temperature in larger volumes from that determined in standard vessels. A safety margin is however necessary in every case.

The decreasing auto ignition temperature can be accompanied by a remarkably increase in ignition delay time.

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Viele chemische Verfahren, technische Prozesse oder Reinigungsvorgänge erfordern für ihre Durchführung erhöhte Temperaturen. Sind dabei explosionsfähige Gemische vorhanden oder können solche zumindest bei Betriebsstörungen entstehen, stellen vor allem heiße Oberflächen potentielle Zündquellen dar.

Bei Umgebungsdruck ist die Zündquelle ‚heiße Oberfläche‘ charakterisiert durch die Zündtemperatur bestimmt nach DIN 51794 [1], IEC 60079-20-1 [2], EN 14522 [3] und im außereuropäischen Raum bestimmt nach ASTM E 659 [4]. Die so bestimmte Zündtemperatur ist Grundlage für die Einteilung der brennbaren Gase und Flüssigkeiten und der explosionsgeschützten Geräte in Temperaturklassen. Obwohl die eigentliche Intention dieses Bestimmungsverfahrens somit auf ein Ranking der Geräte zum Einsatz in explosionsfähiger Atmosphäre sowie der brennbaren Substanzen, die explosionsfähige Atmosphäre bilden können, abzielt, wird sie vielfach in der industriellen Praxis als ‚Leitgröße‘ herangezogen.

Die Zündtemperatur ist jedoch wie die meisten anderen sicherheitstechnischen Kenngrößen von der Geometrie der Versuchsanordnung abhängig. Das Volumen des Zündgefäßes zur Bestimmung der Zündtemperatur nach DIN 51794 [1], IEC 60079-20-1 [2], EN 14522 [3] sowie ASTM E 659 [4] beträgt 0,2 l. Aus der Literatur bekannte Messungen [6, 7, 8, 9] in zur Umgebung offenen Volumina bis zu 20 l zeigen jedoch eine Reduzierung der Zündtemperatur mit zunehmendem Volumen der Versuchsanordnung.

Gleichzeitig mit der Abnahme der Entzündungstemperatur wird in der Regel eine Zunahme der Zündverzugszeit beobachtet [6, 7].

Ergebnisse aus dem BGR CI-Projekt ‚Einfluss der Behältergröße auf die Schutzmaßnahmen im Innern von Behältern die explosionsfähige Gemische enthalten‘ bestätigen einen solchen Einfluss des Volumens auch für Entzündungstemperaturen und Zündverzugszeiten im geschlossenen Gefäß bis zu einem Volumen von 1 l.

Da die Zündtemperatur bei technischen Prozessen oft als ‚Leitgröße‘ für die maximal zulässige Temperatur von heißen Oberflächen und von Gas/Dampf-Luft-Gemischen herangezogen wird, ergeben sich unter sicherheitstechnischen Aspekten aus dieser Volumenabhängigkeit Konsequenzen für Art und Umfang der Explosionsschutzmaßnahmen.

Sowohl die TRBS 2152 Teil 3 als auch das Regelwerk der Berufsgenossenschaften, das gerade den klein- und mittelständischen Unternehmen eine große Hilfestellung bietet und im Rahmen der Prävention von Explosionsereignissen große Erfolge zu verzeichnen hat, weisen in der Explosionsschutz-Regel (EX-RL) DGUV Regel 113-001 auf diesen Sachverhalt hin.

Bei der Beurteilung der Zündquelle „heiße Oberfläche“ zeigt sich jedoch an Hand der Bemerkung 1 zu TRBS 2152, Teil 3, Nr. 5.2.1, dass die Hinweise zu Zündtemperaturen in Behältern mit größeren Volumina notgedrungen sehr kurz und allgemein gehalten sind, da die notwendigen Informationen hierzu bisher nicht vorliegen.

Zitat aus TRBS 2152, Teil 3:

5.2 Heiße Oberflächen

Ziel der Schutzmaßnahmen ist die Verhinderung der Entzündung explosionsfähiger Atmosphäre durch das Wirksamwerden einer heißen Oberfläche als Zündquelle.

5.2.1 Hinweise für die Gefährdungsbeurteilung

(1) Kommt explosionsfähige Atmosphäre mit heißen Oberflächen (heiße Rohrleitungen, Heizkessel usw.) in Berührung, kann es zu einer Entzündung kommen.

(2) Grundlage der Bewertung ist die genormte Zündtemperatur der die explosionsfähige Atmosphäre bildenden Stoffe. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Zündfähigkeit einer heißen Oberfläche u. a. von der Art und der Konzentration des jeweiligen Stoffes im Gemisch mit Luft, von Größe und Gestalt des heißen Körpers und vom Wandmaterial abhängt.

Bemerkung 1: Explosionsfähige Atmosphäre kann z. B. im Inneren größerer erhitzter Räume durch heiße Wände mit deutlich niedrigerer Temperatur als die der Norm-Zündtemperatur des Brennstoffs entzündet werden.

2 AUSGANGSSITUATION

Die Bestimmungsverfahren nach ASTM E 659 [4] und nach IEC 60079-20-1 [2]¹ berücksichtigen die Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur.

IEC 60079-20-1

Wenn die Notwendigkeit besteht, den Einfluss des Volumens auf die Zündungstemperatur genau zu kennen, können zusätzliche Versuche in größeren (oder kleineren) Volumina der gleichen Form und aus dem gleichen Werkstoff durchgeführt werden. Daten aus der Literatur zeigen eine Abnahme der Zündungstemperatur mit zunehmendem Volumen, wobei gleichzeitig die Zündverzugszeit zunimmt.

ASTM E 659

X2. EFFECT OF VOLUME ON AIT (Auto Ignition Temperature)

X2.1 Numerous investigators have noted that the larger the test vessel the lower is the autoignition temperature. Thus, caution is indicated in applying the temperatures derived by this method to practical situations.

X2.2 The determination of the vessel volume effect involves repeating these procedures in three or more test volumes, such as 250, 500, 1000 and 5000 ml, of the same geometry. A plot of autoignition temperature versus logarithm of the vessel volume can be helpful in estimating the AITs at other volumes.

Dies ist jedoch recht zeitaufwändig und für Volumina über 0,02 m³ nicht praktikabel.

Tabelle 1 und Abbildung 1 fassen die bislang vorhandenen Literaturdaten [6, 7, 8, 9] zusammen.

¹ Neuausgabe wird unter der Nummer ISO IEC 80079-20-1 erscheinen.

Tab. 1: Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur nach [6, 7, 8, 9]

Substanz	Zündtemperatur °C									
	Gefäßvolumen / l	0,008	0,035	0,2	0,5	1	2	5	12	20
Benzol		668	619	570		559				
Toluol		649	584	538		519			482	
Aceton		676	570	519		491			467	
Essigsäure		611	544	505		488			464	
Methanol		498	473	441		428			386	
Ethanol		495	443	402	388	391			363	
Butandiol		505	447			398				
Isobutyrsäureanhydrid				362	345	337	330	323		
Cyclohexan				271		266		265		
n-Pentan		295	273	261		250		252		242
Diethylether		212	197	180		170			160	
CS ₂		151	127	120		110			90	
Octan				209		205		203		192
Decan				204		200		199		185
Harz				253		239		250		252
Kerosin		282	264	227		220		203	205	

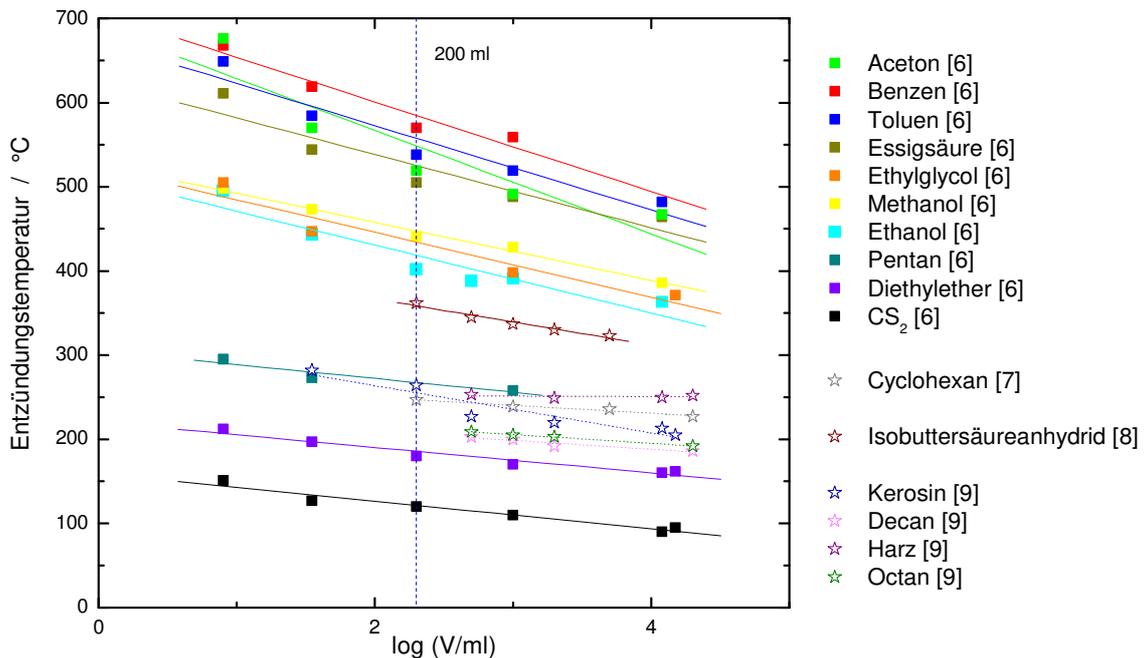


Abb. 1: Literaturwerte zur Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur

Für diese Messreihen wurden zur Umgebung offene Gefäße verwendet, denn der Großteil dieser Messreihen [6] wurde im Zusammenhang mit der Erarbeitung der heute genormten Bestimmungsverfahren der Zündtemperatur bei Umgebungsbedingungen durchgeführt. Deutlich erkennbar ist der Einfluss vor allem bei Volumina kleiner 0,2 l. Dies ist der Grund dafür, dass die genormten Bestimmungsverfahren als (Mindest-)Volumen für das Prüfgefäß 0,2 l vorschreiben.

Da bei diesen Versuchsreihen zum Teil andere Gefäßformen als in den genormten Verfahren verwendet wurden, unterscheiden sich die in der Spalte '0,2' der Tabelle 1 angegebenen Entzündungstemperaturen trotz gleichen Behältervolumens teilweise von den tabellierten Werten [10].

Die logarithmische Darstellung der Literaturdaten [6, 7, 8, 9] erlaubt eine lineare Korrelation (Abb. 1). Die Steigung der einzelnen Geraden (absolut oder prozentual) ist allerdings nicht identisch.

Tabelle 2 zeigt beispielhaft, dass es eine vergleichbare Volumenabhängigkeit auch für Entzündungstemperaturen im geschlossenen Gefäß (untersuchte Volumina 0,3 l und 1 l) gibt.

Tab. 2: Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur; geschlossenes Gefäß [11].

Substanz Gefäßvolumen /l	Zündtemperatur °C	
	0,3	1
n-Propylpropionat	312	277
n-Heptan	220	207
n-Butylacetat	265	248
Hexanon-2	214	201
Heptanon-3	207	183
Heptanon-2	215	187
Ethylhexanoat	245	222
Cyclohexan	270	239
Dioxan-1,4	230	212

Beerbower [5] schlägt, basierend auf den experimentellen Daten aus den Messreihen von Setchkin [6], eine Extrapolation für große, in der Industrie übliche Volumina nach folgendem Zusammenhang vor:

$$T_{z_{V2}} = 75 + (T_{z_{V1}} - 75) \left[\frac{12 - \log_{10} V2}{12 - \log_{10} V1} \right] \quad \text{Gl. 1}$$

Mit

$T_{z_{V2}}$: Zündtemperatur im Volumen 2
 $V1$: Volumen 1

$T_{z_{V1}}$: Zündtemperatur im Volumen 1
 $V2$: Volumen 2

Mit diesem logarithmischen Zusammenhang erhält man konvergierende Geraden unterschiedlicher Steigung, die bei 75°C zusammenlaufen. Sie sind naturgemäß umso steiler, je höher die Entzündungstemperatur in kleinen Gefäßen ist.

Da diese Beerbower-Korrelation durch keinerlei Messungen in Volumina größer als 20 l belegt ist, greift die TRBS 2152, Teil 3 [12] in Kapitel 5 ‚Vermeiden des Wirksamwerdens von Zündquellen‘ auch nicht darauf zurück, um Grenzwerte für sichere Temperaturen großer Behälter abzuschätzen.

2.1 Forschungsziel

Das Ziel dieser Projekte (BGRCl-Forschungsvorhaben ‚Zündtemperaturen in großen Behältern; Projekt – Volumina bis 20 l‘ und DGUV-Forschungsvorhaben ‚Zündtemperaturen in

großen Behältern; Projekt – Volumina bis 0,5 m³) ist es, eine Basis für die Beurteilung zu erhalten, in wieweit Extrapolationen (zum Teil aus der Literatur bekannt) von Zündtemperaturdaten die in kleinen Volumina bestimmt wurden, auf größere Volumina sicherheitstechnisch vertretbar sind.

Ziel ist es, mit den experimentell ermittelten Daten aus beiden in direktem Zusammenhang stehenden Projekten sowohl das Ausmaß der Erniedrigung der Entzündungstemperatur als auch das Ausmaß der Verlängerung der Zündverzugszeit in Abhängigkeit des Behältervolumens zu beurteilen und Abschätzverfahren für diese beiden Aspekte zu erarbeiten bzw. existierende Abschätzverfahren zu überprüfen und gegebenenfalls zu modifizieren.

Darüber hinaus wäre auch eine Konkretisierung der Bemerkung 1 zu 5.2 Heiße Oberflächen der TRBS 2152, Teil 3 möglich.

3 METHODIK

Als Methodik wurde gewählt die Ergebnisse der in diesem Forschungsprojekt durchgeführten exemplarischen experimentellen Untersuchungen mit berechneten/abgeschätzten Werten zu vergleichen.

In Rahmen des BGRCI-Forschungsvorhabens ‚Zündtemperaturen in großen Behältern; Projekt – Volumina bis 20 l‘ wurden an Substanzen und binären Substanzgemischen exemplarische Messungen in Volumina von 0,005 m³ und 0,02 m³ durchgeführt. Im Rahmen des DGUV-Forschungsvorhabens ‚Zündtemperaturen in großen Behältern; Projekt – Volumina bis 0,5 m³‘ wurden an Reinstoffen exemplarische Messreihen in Volumina von 0,16 m³ und 0,5 m³ durchgeführt. Die untersuchten Substanzen und Substanzgemische waren nach Möglichkeit für beide Forschungsvorhaben identisch. Die erhalten experimentellen Daten wurden verglichen mit Daten, die mit Hilfe aus der Literatur bekannter Korrelationen aus den tabellierten Zündtemperaturen abgeschätzt wurden.

3.1 Untersuchte Substanzen

Die zu untersuchenden Substanzen und binären Substanzgemische wurden nach Rücksprache mit dem Forschungsbegleitkreis und unter Berücksichtigung der apparativen Randbedingungen ausgewählt.

Für die in Tabelle 3 aufgeführten Substanzen wurden Messreihen in Gefäßen mit 0,005 m³, 0,02 m³, 0,16 m³ und 0,5 m³ durchgeführt, wobei aufgrund der apparativen Gegebenheiten nicht alle Substanzen in allen Volumina untersucht werden konnten.

Außerdem wurden für folgende exemplarische Gemische brennbarer Substanzen bei unterschiedlicher Zusammensetzung Messreihen im 0,005 m³-Gefäß durchgeführt:

n-Hexan + Hexanol-1	n-Heptan + Methylpropionat
n-Hexan + n-Butylacetat	Octanol-1 + n-Pentylacetat
n-Hexan + Cyclohexanon	n-Propanal + Propionsäure
n-Hexan + Butanon-2	Dioxan-1,4 + Wasser
n-Hexan + <i>p</i> -Xylol	n-Butylamin + Wasser

Tab. 3:Untersuchte Reinstoffe

Substanz	T _z nach Norm °C	Untersuchte Volumina m ³			
		0,005	0,02	0,16	0,5
Kohlenwasserstoffe					
Cyclopentan	320	X			
Penten-1	280	X			
n-Pentan	260	X			
Cyclopenten	309	X			
Cyclohexan	260	X	X		X
n-Hexan	230	X	X	X	X
Methylcyclopentan	315	X			
n-Heptan	220	X	X	X	
n-Octan	205	X			
Cyclooctan	250	X			
Octadien-1,7	249	X			
Octin-1	236	X			
n-Decan	200	X			
n-Dodecan	200	X	X	X	X
Decalin (cis,trans)	235	X	X	X	
Alkohole					
n-Butanol	325	X	X		
n-Pentanol	320	X	X	X	
i-Pentanol	340	X			
4-Methylpentanol-2	335	X			
n-Hexanol	280	X			
n-Heptanol	275	X			
n-Octanol	245	X	X		X
Ethoxyethanol	235	X			
Butoxyethanol	240	X			
Aldehyde					
n-Propanal	190	X			
n-Butanal	190	X			
n-Pentanal	205	X			
Benzaldehyd	190	X			
Ether					
Dioxan-1,4	375	X	X	X	X
Dioxolan-1,3	245	X	X	X	
Diethoxyethan	175	X			
Diethylether					X
Diisopropylether	405	X			
Dipentylether	180	X			
Tetrahydrofuran	230	X	X	X	X

Substanz	T _z nach Norm °C	Untersuchte Volumina m ³			
		0,005	0,02	0,16	0,5
2-Methyltetrahydrofuran	270	X		X	
2,4,6-Trimethyltrioxan- 1,3,5 (Paraldehyd)	204	X			
Dipropylenglykoldimethyl- ether (Isomerengem.)	159	X	X		X
2H-3,4-Dihydropyran	245	X			
Ketone					
Pentanon-2	445	X			
Pentanon-3	455	X			
Hexanon-2	420	X			
Heptanon-2	305	X			
Heptanon-3	410	X	X		
Heptanon-4	420	X			
Octanon-2	295	X			
Nonanon-2	240	X			
Nonanon-5	330	X			
Acetylaceton	340	X	X	X	
Ester					
Butylformiat	265	X			
n-Butylacetat	395	X	X	X	X
n-Pentylacetat	350	X	X	X	X
i-Pentylacetat	380	X	X		
Hexylacetat	265	X			
Cyclohexylacetat	334	X			
Butylbutyrat	395	X			
n-Butylpropionat	405	X			
Ethylvalerat	400	X			
Ethylhexanoat	395	X	X	X	X
2-Butoxyethylacetat	350	X			
2-(2-Butoxyethoxy)-ethyl- acetat	295	X			
Methylacetoacetat	280	X			
Carbonsäuren					
Octansäure	245	X			
Heptansäure	255	X			
Stickstoffhaltige					
n-Butylamin	310	X			
Morpholin	275	X	X		
N-Methylpyrrolidon-2	265	X			

3.2 Allgemeine Verfahrensweise

Nachfolgend sind die für alle durchgeführten Versuchsreihen einheitlichen Aspekte (Durchführung, Datenerfassung, Auswertung) beschrieben. Individuelle apparatur-spezifische Aspekte sind bei den jeweiligen Versuchseinrichtungen beschrieben.



Abb. 2: Größenvergleich der verwendeten Gefäße:
1: 0,2 l-Erlenmeyerkolben (Normgefäß); 2: 5 l-Erlenmeyerkolben, 3: 20 l-Gefäß;
4: 160 l-Gefäß; 5: 0,5 m³-Gefäß

3.2.1 Durchführung

Vor jedem Versuch wurde das Versuchsgefäß mehrfach mit Druckluft gespült. Rußablagerungen wurden nur bei Bedarf entfernt. Lediglich der 5 l-Erlenmeyerkolben wurde regelmäßig gereinigt, wenn die sich an der Innenoberfläche bildende Rußschicht die Sicht auf die Flamme behinderte.

Aufgrund der Temperaturträgheit der großen Gefäße aus Stahl (0,02 m³, 0,16 m³, 0,5 m³) war es nicht möglich, Zündtemperaturen in diesen Gefäßen- wie in den genormten Verfahren gefordert - auf 2 K genau zu bestimmen. Die Schrittweite bei den Versuchsreihen in diesen Gefäßen betrug 4 K- 5 K.

Infolge der niedrigen Versuchs- und Zündtemperaturen war bis zu einer Zündung häufig viel mehr Zeit als die in den Normverfahren vorgeschriebenen 5 min erforderlich. Falls keine Zündung auftrat, wurde ein Versuch daher nicht nach einer vorgegebenen Zeit beendet. Vielmehr wurde abgewartet, bis der durch stille Oxydationsreaktionen verursachte Temperaturanstieg beendet war (Abb. 3). In Einzelfällen konnte dies zu einer Versuchsdauer von über einer Stunde führen.

Aus diesen Gründen wurden keine Wiederholungsmessungen durchgeführt.

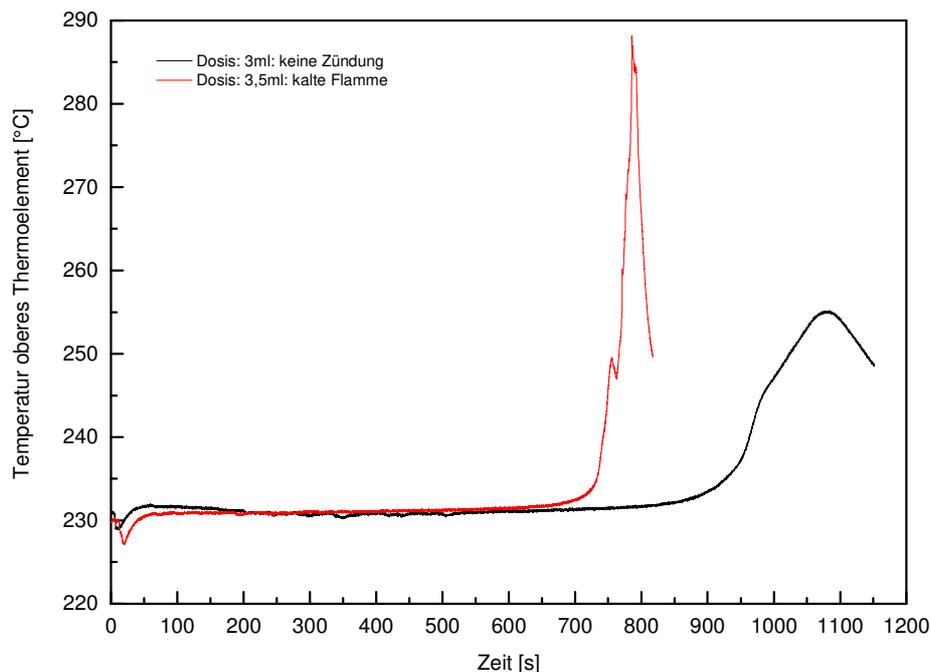


Abb. 3: Beendigung eines Versuchs:

1. nach Auftreten einer kalten Flamme (rote Linie)
 2. nach Ende einer stillen Oxydationsreaktion (schwarze Linie).
- Beispiel: Cyclohexan bei 230°C im 5l-Kolben, unterschiedliche Brennstoffmengen

Für die Versuchsreihen wurden keine vorgemischten Brennstoff/Luft-Gemische eingesetzt. Bei allen Versuchsreihen wurde der Brennstoff kalt und in flüssiger Form in diskreten Portionen in das Versuchsgefäß dosiert. Dies entspricht (bis auf die längere Zeitdauer) der Vorgehensweise wie sie in den Normverfahren beschrieben ist. Dabei wird zumindest anfänglich eine inhomogene Verteilung des Brennstoffs im Gefäß erzeugt. Der

vor dem Einsetzen der eigentlichen Zündung gemessene Temperaturanstieg war daher für jedes Thermoelement unterschiedlich (am schwächsten meist am oberen). Sofern "Brennstoffkonzentrationen" bei den Versuchen in geschlossenen Gefäßen angegeben sind, sind dies Nominalwerte, die nicht auf eine homogene Verteilung des Brennstoffes im Explosionsgefäß schließen lassen.

Da zum einen aus den Versuchsreihen in offenen Gefäßen nicht auf die kritische Konzentration bei der die Zündung bei der niedrigsten Temperatur eintritt, geschlossen werden kann, und zum Anderen nicht davon ausgegangen werden kann, dass diese ‚kritische‘ Konzentration unabhängig vom Gefäßvolumen ist, wurden bei jeder Temperatur mehrere Versuche mit unterschiedlichen nominalen Brennstoffkonzentrationen durchgeführt. Begonnen wurde jeweils mit der Nominalkonzentration des nächstkleineren Gefäßes. Die Versuchsreihen wurden teilweise bis zu Nominalkonzentrationen von 60 Vol.-% ausgedehnt. Das Abgas wird über Filter geführt, um den größten Teil der Reaktionsprodukte / des unverbrannten Gemisches abzuscheiden. Die Steuerung der Versuchseinrichtung und des Versuchsablaufs bei den Gefäßvolumina 0,02 m³, 0,16 m³ und 0,5 m³ erfolgt aus Sicherheitsgründen aus einem Nebenraum

3.2.2 Modifizierte Durchführung zur Untersuchung "homogener" Gemische

Im 0,02 m³- und 0,16 m³-Gefäß wurden für einige Stoffe Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Gemischherstellung zu Beginn des Versuches verändert wurde, um ein möglichst homogenes Gemisch zu erhalten und damit einen möglichen Einfluß der Gemischhomogenität auf die Zündtemperatur feststellen zu können.

Hierzu wurde in das bis auf einen Restdruck (0,01 bar - 0,03 bar) evakuierte Reaktionsgefäß zunächst die brennbare Flüssigkeit eingespritzt. Nach ihrer vollständigen Verdampfung wurde dann Luft rasch bis zum Normaldruck eingelassen. Durch die Verwendung eines Düsenkopfes wurde die schnelle Durchmischung weiter gefördert. Dieses Verfahren garantiert zwar auch keine vollständige Homogenität der Atmosphäre zu Versuchsbeginn, die Konzentrationsunterschiede sollten aber wesentlich kleiner als bei dem Standardverfahren sein.

3.2.3 Datenerfassung

Da bei den großen Gefäßen aus Stahl eine visuelle Beobachtung der Entzündung nicht möglich war, waren alle für die Versuchsreihen eingesetzten Gefäße mit jeweils 3 Ni-CrNi-Thermoelementen ausgestattet. Sie waren im Gefäß in unterschiedlichen Höhen angebracht. Die bei den Gefäßvolumina 0,005 m³, 0,02 m³ und 0,16 m³ verwendeten Mantelthermoelemente mit 0,5 mm Durchmesser geben dabei den Temperaturverlauf nahezu unverzerrt wieder, sodass die Angabe von Maximaltemperaturen und der maximalen Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten während einer Zündung möglich ist. Für das 0,5 m³-Gefäß wurden Thermoelemente mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet, da Thermoelemente mit geringerem Durchmesser bei Zündung beschädigt werden. Damit war nur die Messung der Starttemperatur sinnvoll. Maximaltemperaturen maximalen Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten während einer Zündung konnten damit

nicht ermittelt werden, wohl aber konnte eine Zündung qualitativ registriert werden.

In geschlossenen Gefäßen wurden ferner piezoresistive Druckaufnehmer eingesetzt, die eine für die untersuchten Reaktionen ausreichend kleine Zeitkonstante aufweisen.

Bei den Gefäßvolumina $0,005 \text{ m}^3$, $0,02 \text{ m}^3$ und $0,16 \text{ m}^3$ war teilweise über einen Lichtleiter eine Photodiode angeschlossen. Sie wurde entweder direkt oder über einen Transimpedanzverstärker ausgelesen. In beiden Fällen spricht die Photodiode bei kalten Flammen praktisch nicht an, was u.a. als Unterscheidungsmerkmal zwischen kalten und heißen Flammen verwendet werden kann. Eventuelle Rußablagerungen auf dem Lichtleiterende hatten auf das Diodensignal nur einen geringen Einfluss.

3.2.4 Meßdatenauswertung

Die Datenerfassung erfolgte elektronisch mittels der Software LABVIEW (Ausnahme: $0,5 \text{ m}^3$ -Gefäß), die Auswertung mittels der Software ORIGIN. Die Erfassungsrate betrug 10 Werte/s für die Temperatur und 100 Werte/s für die Druck- und Photodiodensignale.

Als Starttemperatur wurde der Mittelwert der Temperaturen an den beiden unteren Thermoelementen vor Beginn der Probenzugabe gewertet. Diese Temperaturen unterschieden sich meist um weniger als 1 K. Für jedes Thermoelement wurde der maximale Temperaturanstieg ΔT und die maximale Temperaturanstiegsgeschwindigkeit dT/dt_{max} berechnet. Analog wurde mit dem Drucksignal verfahren. Falls vorhanden, wurde das Photodiodensignal mit herangezogen.

3.2.5 Messreihen

Aufgrund der verwendeten Apparaturen konnten nur solche Stoffe untersucht werden, deren Zündtemperatur in diesen Apparaturen 350 °C oder weniger betrug. Es können aber viele Stoffe mit einer Normzündtemperatur deutlich über 350 °C vermessen werden, da ihre Zündtemperatur in größeren Gefäßen niedriger liegt (z. B. Butanon-2: $T_z: 475 \text{ °C}$). Auf die Untersuchung von bekanntermaßen stark rußenden Stoffen wie Aromaten wurde verzichtet, da Probleme mit Rußablagerungen erwartet wurden. Ebenso wurden keine Versuche mit halogen- oder schwefelhaltigen Verbindungen durchgeführt.

3.3 $0,005 \text{ m}^3$ -Gefäß (5l-Erlenmeyerkolben)

3.3.1 Versuchsaufbau

Zur Beurteilung des Volumeneinflusses ist es besonders wünschenswert, den Versuchsaufbau der Normzündtemperatur mit einem größeren Zündgefäß möglichst genau zu replizieren. Zu diesem Zweck wurden umfangreiche Versuche in einem 5l-Erlenmeyerkolben, der sich in einem Wärmeschrank (Abb. 4) befand, durchgeführt.

Der Hals des Kolbens reichte durch die obere Öffnung des Wärmeschranks bis zu dessen oberer Kante. Die drei Ni-CrNi-Thermoelemente (Durchmesser: $0,5 \text{ mm}$) sowie ein Rohr, über das der Kolben nach jedem Versuch mit Druckluft gereinigt werden konnte, waren über die Öffnung des Kolbenhalses in den Erlenmeyerkolben eingeführt. Die Thermoelemente endeten 1 cm über dem Boden, auf halber Höhe des Kolbens und 5 cm unterhalb des Kolbenhalses. Bei den meisten Versuchen wurde darüber hinaus die

Flammenerscheinung mittels einer Photodiode registriert. Der verwendete Diodentyp (BPX60) zeichnet sich durch eine relativ hohe Empfindlichkeit auch im blauen Bereich des Spektrums (lt. Datenblatt bei 400 nm noch 40% der Maximalempfindlichkeit) aus.

Durch ein Fenster im Wärmeschrank konnten die Vorgänge im Kolben außerdem visuell verfolgt werden. Bei entsprechender Abdunkelung konnten auch kalte Flammen mit bloßem Auge beobachtet werden. Diese Beobachtungen wurden als Text in der Datei des Versuchs mit aufgezeichnet. Der Versuchsaufbau konnte bis zu Temperaturen von 295 °C eingesetzt werden.

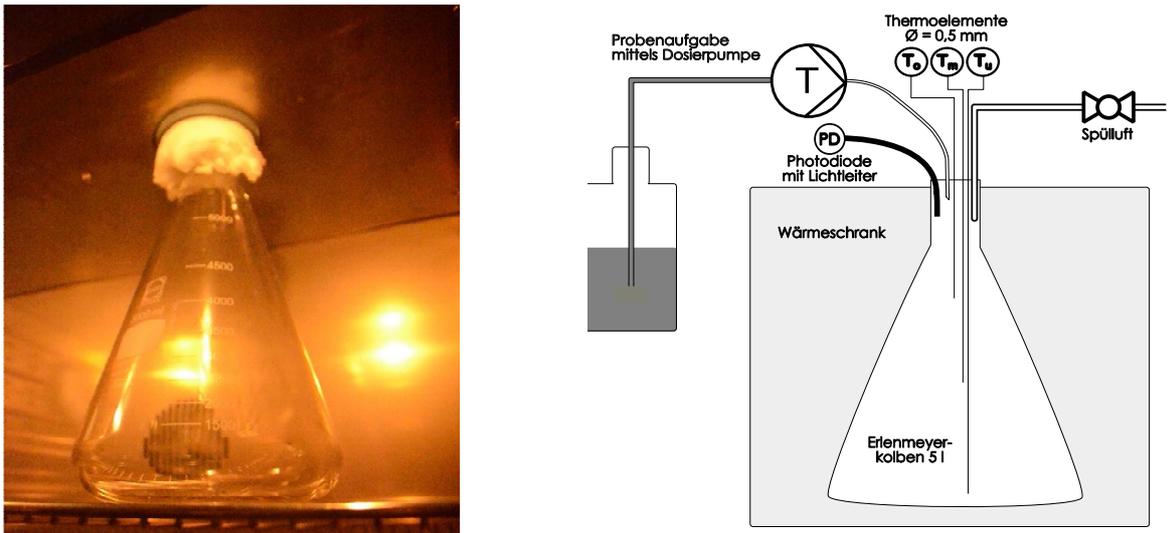


Abb. 4: Versuchsaufbau 5l-Erlenmeyer

3.3.2 Durchführung

Der zu untersuchende Stoff wurde mittels einer Dosierpumpe mit einer Rate von ca. 2 l/h dosiert. Dies entspricht den Vorgaben der standardisierten Prüfverfahren. Dosiervorgänge dauerten daher bis zu 15 s.

3.3.3 Allgemeine Beobachtungen

Durch die Möglichkeit der visuellen Beobachtung konnte in jedem Falle zwischen heißen und den häufig auftretenden kalten Flammen [13] unterschieden werden. Während heiße Flammen helle, gelbe Lichterscheinungen ergaben (häufig von einem mehr oder weniger lauten Knall begleitet), waren kalte Flammen dunkelblau und nur (nach Adaption des Auges) im Dunkeln sichtbar. Besonders bei höheren Brennstoffkonzentrationen wurden bei "heißen" Zündungen oft Nachbrände im Kolben oder auch oberhalb des Halses beobachtet, die einige Sekunden andauern konnten.

An der Photodiode ergaben nur heiße Flammen ein deutliches Signal. Bei Verwendung des Transimpedanzverstärkers wurden Ströme von mindestens 1 μA - meistens mehr als 10 μA – gemessen.

Das Signal kalter Flammen lag meistens unterhalb der Nachweisgrenze (ca. 0,1 nA), in seltenen Fällen konnten schwache Signale < 1 nA detektiert werden (Abb. 5).

Der Temperaturanstieg konnte ebenfalls mit den visuellen Beobachtungen korreliert werden (Abb. 5). Aufgrund der Temperaturdaten wurden kalte und heiße Flammen wie folgt unterschieden:

heiße Flamme: $\Delta T > 200 \text{ K}$ und $(dT/dt) > 200 \text{ K/s}$;

kalte Flamme: $50 \text{ K} < \Delta T < 150 \text{ K}$ und $20 \text{ K/s} < (dT/dt) < 150 \text{ K/s}$.

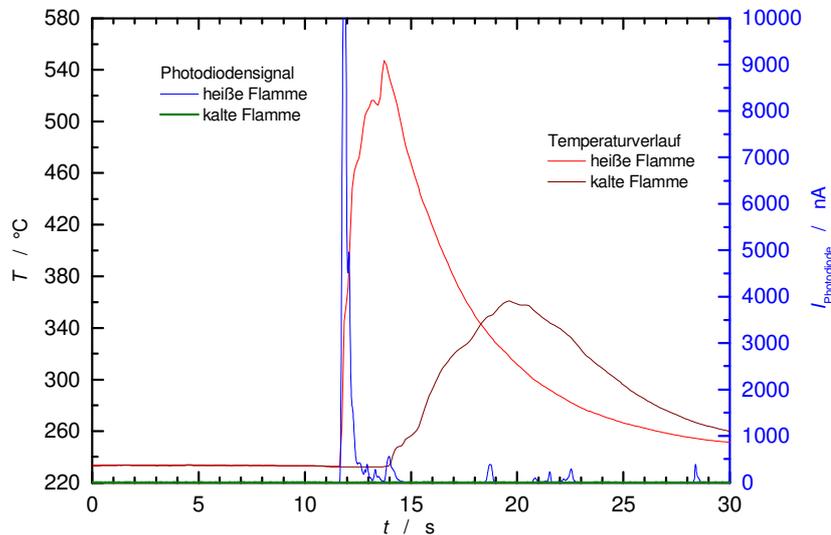


Abb. 5: Temperatur- (halbe Höhe) und Photodiodensignal bei heißen und kalten Flammen
Beispiel: Nonanon-5 bei 234°C und zwei unterschiedlichen Konzentrationen

Die bei heißen Flammen gemessenen Werte liegen dabei weit von diesen Grenzen entfernt, sodass eine eindeutige Zuordnung möglich ist. Bei heißen Flammen wurden absolute Temperaturanstiege von über 400 K und Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten von mehr als 1000 K/s gemessen.

Bei allen untersuchten Stoffen waren folgende Tendenzen zu beobachten:

- Bei konstanter Temperatur war die Zündung umso heftiger, je niedriger die Brennstoffkonzentration war (die nominelle Konzentration lag stets im fetten Bereich). Bei hohen Konzentrationen wurden daher meist nur kalte Flammen beobachtet. Aber
- Je niedriger die Temperatur war, umso höher mußte die Brennstoffkonzentration sein, bei der überhaupt noch eine Zündung auftrat.

Neigt die Substanz zur Ausbildung kalter Flammen, konnte auch das Phänomen des ‚negativen Temperaturkoeffizienten‘ – die beiden Entzündungsregime ‚heiße Flamme‘ und ‚kalte Flamme‘ sind durch ein Temperaturminimum (siehe $\Delta T / t$ -Diagramm Abb. 6) klar voneinander getrennt [14] - beobachtet werden. Ein Beispiel zeigt Abb. 6. Zwischen 225 °C und 220 °C nehmen der absolute Temperaturanstieg und die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit stark ab. Weitere Abnahme der Ausgangstemperatur führt jedoch zunächst wieder zu (leicht) erhöhten Temperaturanstiegen und Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten (die Flamme bleibt jedoch ‚kalt‘), bis die Signale bei 170 °C schließlich fast verschwinden. Das Verschwinden des Photodiodensignals sowie visuelle Beobachtungen zeigen den Übergang von heißer zu kalter Flamme an.

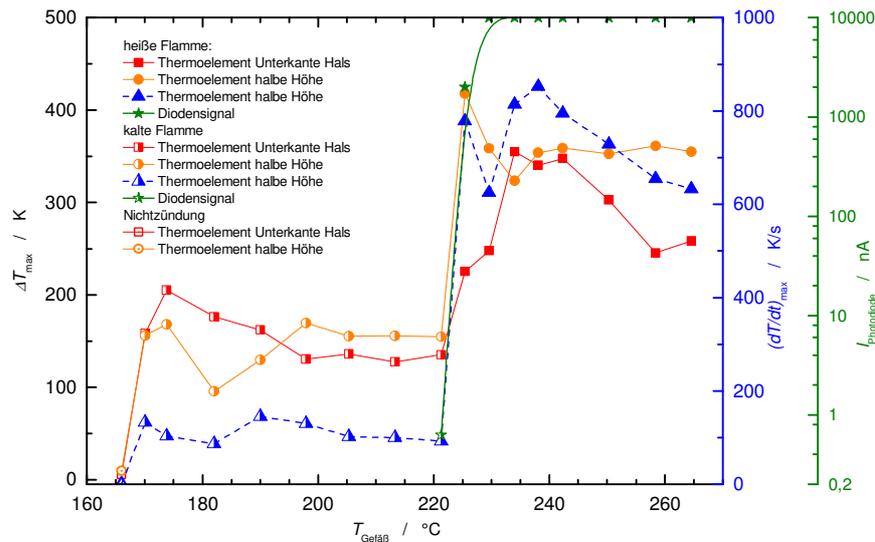


Abb. 6: Negativer Temperaturkoeffizient (Nonanon-5) im 5 l-Erlenmeyerkolben

3.3.4 Spezielle Phänomene

Bei einigen Stoffen kommt es jedoch bei bestimmten Temperaturen zu Zwischenzuständen zwischen kalter und heißer Flamme. Ein Beispiel zeigt Abb. 7. Am Rand einer kalten Flamme bildet sich ein gelber "Hut". Die Photodiode zeigt in solchen Fällen nur ein Signal von wenigen nA, Temperaturanstieg und maximale Temperaturanstiegsgeschwindigkeit liegen im Grenzbereich zwischen kalter und heißer Flamme. Solche Phänomene werden als heiße Flamme gewertet.

Bei den Versuchen konnten zwei in der Literatur häufig erwähnte, aber meist nur durch Temperatur- oder Druckkurven verifizierte Phänomene direkt beobachtet werden.



Abb. 7: Zündung von Octanon-2 bei 215 °C: Kalte Flamme mit gelbem Rand

Regelmäßig beobachtet wurden Zweistufenzündungen [13], bei denen sich zunächst eine kalte Flamme ausbildet, die dann in eine heiße Flamme umschlägt (Abb. 8).

In einigen Fällen lag zwischen dem Auftreten der kalten Flamme und der heißen Flamme ein ausreichender Zeitraum, sodass trotz der Lichtschwäche der kalten Flammen der Verlauf der Zündung photographisch dokumentiert werden konnte. Wie Abb. 8 zeigt, vergehen vom Erscheinen der kalten Flamme bis zum Umschlag in eine heiße Flamme mehr als 2 s. Besonders am mittleren der drei Thermolemente ist ein deutlicher Absatz

bei ca. 100 K Temperaturerhöhung erkennbar. Erst wenn die Temperatur weiter steigt, spricht auch die Photodiode an.

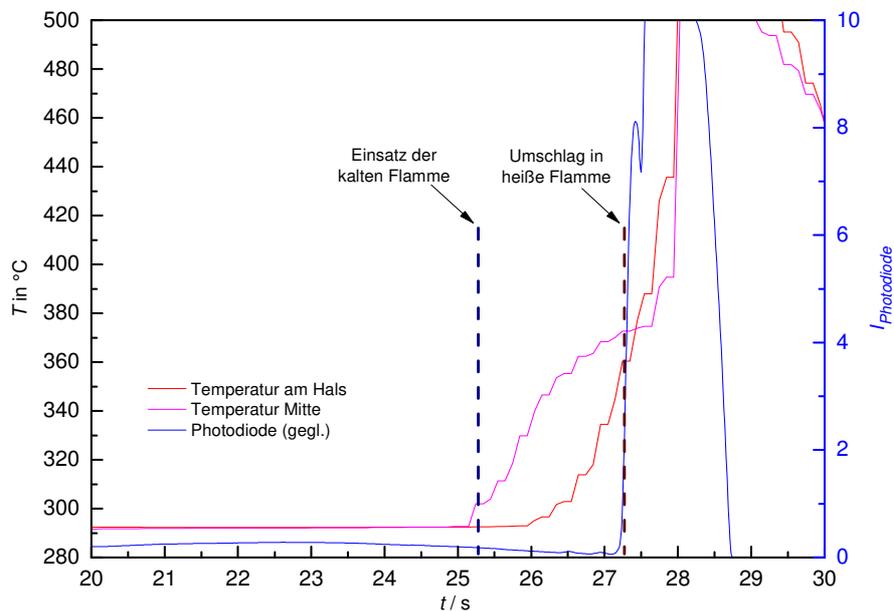


Abb. 8: Temperaturverlauf und Photodiodensignal beim Umschlag einer kalten Flamme in eine heiße (Cyclohexylacetat bei 294 °C)

Die optische Beobachtung (Abb. 9) entspricht diesem Ergebnis. Mehr als zwei Sekunden wabert eine schwache blaue Flamme im Kolben, bis sie dann plötzlich in eine sehr viel hellere gelbe Flamme umschlägt.



Abb. 9: Verlauf einer Zweistufenzündung (Cyclohexylacetat bei 294 °C)
Abstand der Bilder: ca. 0,5 s

In seltenen Fällen (z.B. Heptanon-3) konnten repetierende kalte Flammen beobachtet werden.

Möglicherweise treten solche Flammen häufiger auf, wurden aber nicht beobachtet, da die Versuche normalerweise nach dem Erlöschen der ersten Flamme beendet wurden. Das Temperaturdiagramm weist elf Maxima auf (Abb. 10), die den mit bloßem Auge beobachteten elf kalten Flammen entsprechen.

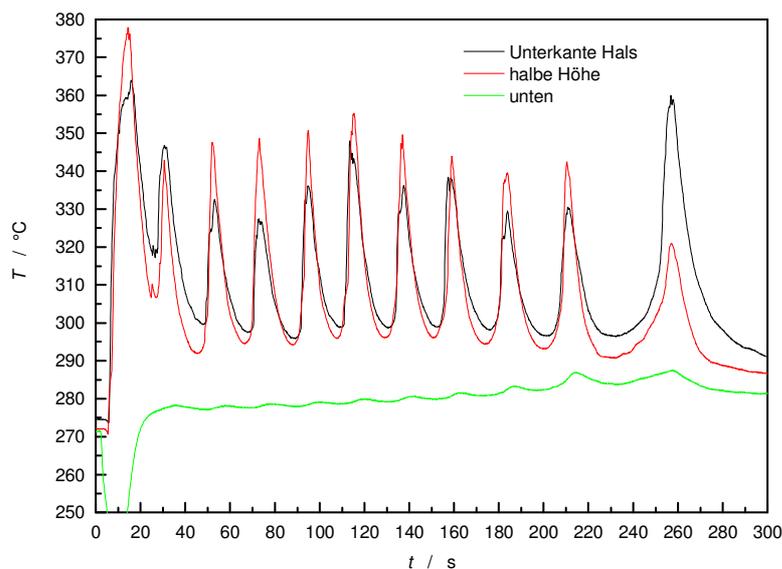


Abb. 10: Repetierende kalte Flammen: Heptanon-3 bei 272 °C

3.3.5 Messergebnisse

Die im 5l-Erlenmeyerkolben erhaltenen Zündtemperaturen ($T_{z,0,005}$) sind in Tab. 4 zusammengefasst. $T_{z,0,005}$ liegt stets unter der jeweiligen Normzündtemperatur (T_z). Falls es unterhalb $T_{z,0,005}$ noch einen größeren Temperaturbereich gibt, in dem kalte Flammen beobachtet wurden, ist die untere Grenze dieses Bereiches als "Kaltflammentemperatur" $T_{KF,0,005}$ mit aufgeführt.

Tab. 4: Im $0,005 \text{ m}^3$ -Gefäß untersuchte Reinstoffe: Vergleich von $T_{z,0,005}$ mit T_z .

Substanz	T_z °C	$T_{z,0,005}$ °C	$T_{KF,0,005}$ °C	$T_{z,0,005} - T_z$ K
Kohlenwasserstoffe				
n-Heptan	220	206		-14
Cyclohexan	260	231		-29
Cyclopentan	320	219		-101
Decalin (cis,trans)	235	213		-22
n-Hexan	230	206		-24
Methylcyclopentan	315	<234		<-81
n-Octan	205	190		-15
Octadien-1,7	249	239		-10
Octin-1	236	215		-21
Penten-1	280	<=246		<-34
n-Pentan	260	249	239	-11
Cyclopenten	309	257		-52
Cyclooctan	250	229		-21
n-Decan	200	190	185	-10
n-Dodecan	200	187		13
Ether				
1,4-Dioxan	375	198	188	-177
Dioxolan-1,3	245	218		-27

Substanz	T _Z °C	T _{Z 0,005} °C	T _{KF 0,005} °C	T _{Z 0,005} - T _Z K
Diethoxyethan	175	157		-18
Diisopropylether	405	>300	145	>105
2-Methyltetrahydrofuran	270	224	205	46
Tetrahydrofuran (THF)	230	225	220	-5
2,4,6-Trimethyltrioxan-1,3,5 (Paraldehyd)	204	168		-36
2H-3,4-Dihydropyran	245	222		-23
Diamylether	180	168		-12
Dipropylenglykoldimethylether (Isomerengem.)	159	146	143	-13
Alkohole				
n-Butanol	325	>300	271	>-25
Ethoxyethanol	235	212		-23
Butoxyethanol	240	218		-22
n-Heptanol	275	257		-18
n-Hexanol	280	261		-19
i-Pentanol	340	>300	272	>-40
n-Octanol	245	244		-1
n-Pentanol	320	271	261	-49
4-Methylpentanol-2	335	292	258	-43
Triethylenglykol	370	263	234	-107
Ester				
n-Butylacetat	395	>300	242	>-95
n-Pentylacetat	350	237	226	-113
Ethylhexanoat	395	238	213	-137
n-Butylbutyrat	395	257	239	-138
n-Butylformiat	265	259	245	-6
n-Butylpropionat	405	>300	241	>-105
Cyclohexylacetat	334	278	232	-56
Ethylpentanoat	400	>300	239	>-100
n-Hexylacetat	265	228	219	-37
i-Pentylacetat	380	285	254	-95
2-Butoxyethylacetat	350	198	188	-152
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	295	188		-107
Methylacetoacetat	280	249		-31
Ketone				
Hexan-2-on	420	>300	209	>-120
Heptan-3-on	410	>300	175	>-110
Heptan-2-on	305	260	175	-45
Acetylaceton	340	>300	263	>-40
Nonanon-5	330	225	169	-105
Heptanon-4	420	>300	187	>-120
Octanon-2	295	221	180	-74
Nonanon-2	240	206	183	-34
Pentanon-2	445	>300	247	>-145
Pentanon-3	455	>300	228	>-155

Substanz	T_Z °C	$T_{Z,0,005}$ °C	$T_{KF,0,005}$ °C	$T_{Z,0,005} - T_Z$ K
Aldehyde				
Benzaldehyd	190	179		-11
n-Butanal	190	185		-5
n-Pentanal	205	191		-14
Propanal	190	189		-1
Carbonsäuren				
Octansäure	245	229	213	-16
Heptansäure	255	244	223	-11
Stickstoffhaltige Verbindungen				
n-Butylamin	310	279		-31
Morpholin	275	266		-9
N-Methylpyrrolidon-2	265	220		-45

Dies ist jedoch nicht bei allen untersuchten Substanzklassen zu beobachten. Reine Kohlenwasserstoffe zeigen Kaltflammentemperaturen die nur geringfügig unter $T_{Z,0,005}$. Der Volumeneinfluss auf die Zündtemperatur bei einem Volumen von $0,005 \text{ m}^3$ ($T_{Z,0,005}$) ist, mit Ausnahmen von Cyclopentan und Cyclopenten gering. Dagegen gibt es bei Estern und Ketonen sehr häufig große Unterschiede zwischen der Normzündtemperatur und $T_{Z,0,005}$ und/oder der Normzündtemperatur und der Kaltflammentemperatur im 5l-Erlenmeyerkolben. Der erste Effekt kann nicht immer ausreichend quantifiziert werden, da die Zündtemperatur oft auch im 5l-Erlenmeyerkolben noch über 295 °C liegt. Dagegen wird der zweite Effekt in dieser Substanzklasse fast durchgängig beobachtet.

Bei Ethern und Aldehyden werden beide Effekte nur bei Diisopropylether und 1,4-Dioxan und in geringerem Maße bei Methyltetrahydrofuran und Paraldehyd (Trimethyltrioxan) beobachtet. Letzteres ist die einzige untersuchte Substanz mit einer Normzündtemperatur unter 250 °C , bei der eine deutlich tiefere Zündtemperatur (168 °C) im 5l-Erlenmeyerkolben gefunden wurde.

Aus der Beerbower-Beziehung ergibt sich zwischen beiden Zündtemperaturen (Normzündtemperatur T_Z und der Zündtemperatur im 5L-Erlenmeyerkolben $T_{Z,0,005}$) folgende Abhängigkeit:

$$T_{Z,0,005} = 0,89 \cdot T_Z + b \quad \text{mit } b = 8,26 \text{ °C} \quad \text{Gl. 2}$$

Bis zu einer Normzündtemperatur von ca. 320 °C liegen die gemessenen $T_{Z,0,005}$ für die meisten untersuchten Stoffe in Nähe der durch Gl. 2 beschriebenen Geraden. In Abb. 11 ist diese Gerade gestrichelt dargestellt. Alternativ kann eine Ausgleichsgerade berechnet werden (durchgezogene Linie). Für ihre Berechnung wurden Stoffe mit einer Normzündtemperatur von mehr als 320 °C nicht berücksichtigt, da dann die Zündtemperatur im 5l-Erlenmeyerkolben nur, wenn sie viel tiefer als die Normzündtemperatur lag, bestimmt werden konnte (orange Punkte in Abb. 11). Ebenso wurden einige "Ausreißer" nicht berücksichtigt. Es ergibt sich dann folgende Beziehung:

$$T_{Z,0,005} = 0,78(\pm 0,04) \cdot T_Z + d \quad (r \approx 0,94) \quad \text{Gl. 3.}$$

mit $d = 32 \pm 11 \text{ °C}$

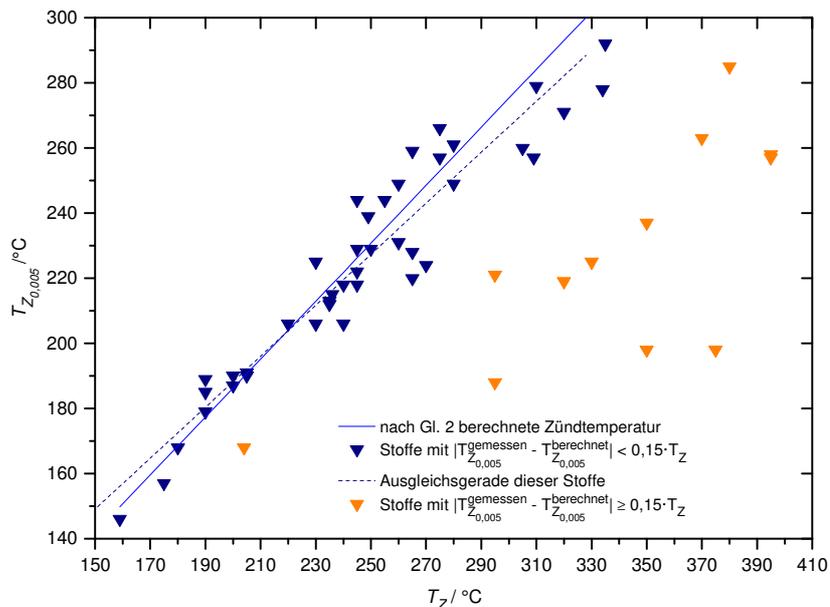


Abb. 11: Zündtemperaturen von Reinstoffen: Vergleich $T_{z,0,005}$ mit T_z

Nach Abb. 11 kann für die meisten Stoffe mit einer Normzündtemperatur T_z unterhalb von 300°C die Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur näherungsweise mit Gl. 2 oder Gl. 3 beschrieben werden. Dies gilt nicht für Stoffe mit einer Normzündtemperatur von mehr als 300°C , da deren Zündtemperatur im 5 l-Gefäß häufig weit von den berechneten Werten zur unsicheren Seite abweicht.

Neben Reinstoffen wurden auch Gemische untersucht, um den Einfluss der Gemischzusammensetzung zu verfolgen. Wenn für beide Gemischkomponenten die Beerbower-Beziehung anwendbar ist, so folgen auch deren Gemische dieser Korrelation (Abb. 12).

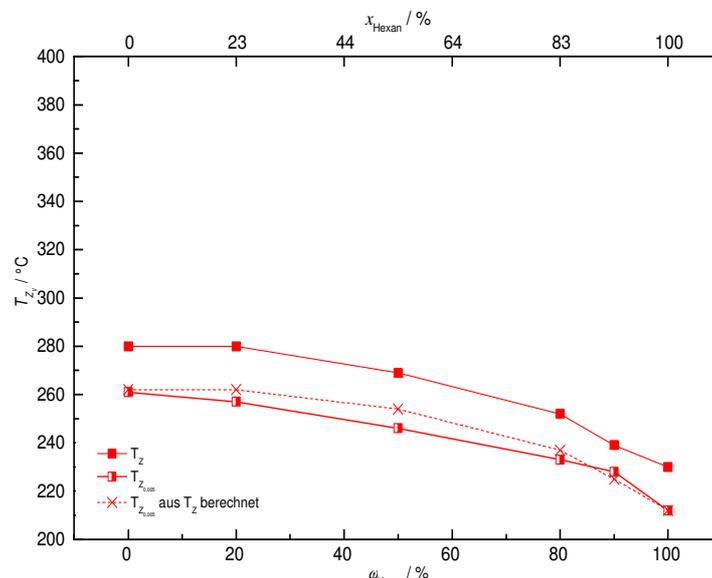


Abb. 12: n-Hexan+Hexanol-1:
Vergleich der experimentellen Werte T_z , $T_{z,0,005}$ und der nach Beerbower berechneten Zündtemperatur für $V = 0,005 \text{ m}^3$

Ist eine Berechnung der Zündtemperatur bei beiden Gemischkomponenten nach Beerbower nicht möglich, ist dies auch für ihre Gemische nicht der Fall. Interessant ist der Fall, bei dem die Beerbower-Beziehung nur für eine der beiden Komponenten gültig ist.

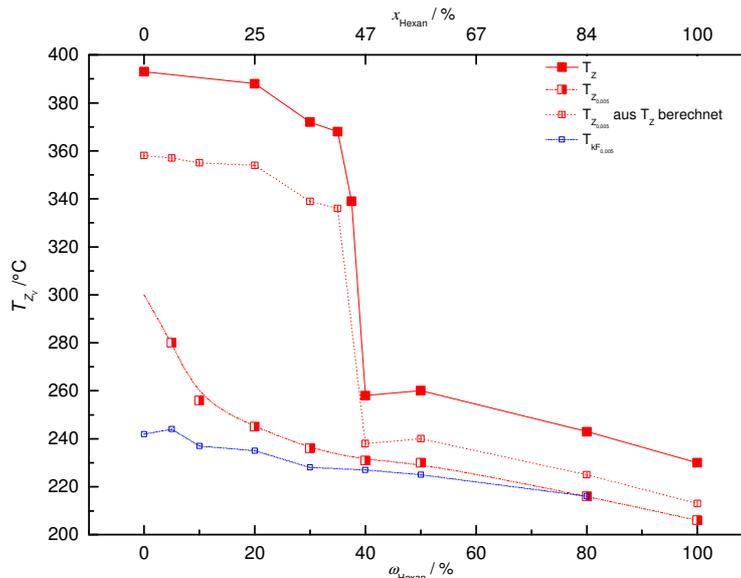


Abb. 13: n-Hexan+n-Butylacetat-Gemische:
Vergleich der experimentellen Werte T_z , $T_{z,0,005}$ und der nach Beerbower berechneten
Zündtemperatur für $V = 0,005 \text{ m}^3$

Das Beispiel von Butylacetat+n-Hexan (Abb. 13) zeigt, dass unter Normbedingungen bei Masseanteilen von n-Hexan > 40 % die Zündtemperatur des Gemisches durch die Zündtemperatur von n-Hexan bestimmt ist.

In diesem Bereich erfüllt auch $T_{z,0,005}$ die Beerbower-Korrelation. Bei geringeren Hexananteilen überwiegt der Einfluss des Esters, und da dessen Zündtemperaturen nicht nach Beerbower abschätzbar sind, versagt die Beziehung hier auch bei den Gemischen.

Abb. 14 vergleicht alle gemessenen und nach Beerbower abgeschätzten Zündtemperaturen der untersuchten Gemische.

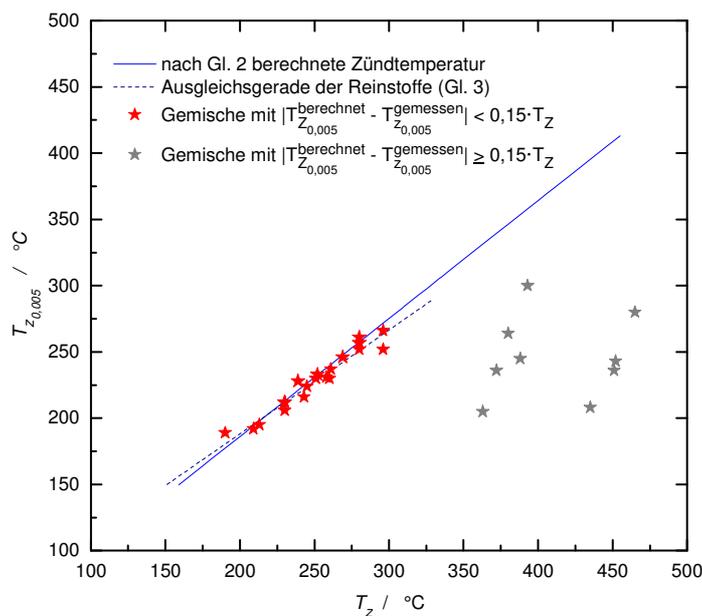


Abb. 14: Zündtemperaturen von Gemischen:
Vergleich $T_{z,0,005}$ mit T_z

Unterhalb von 300 °C liegen alle Meßwerte auf der Beerbower-Geraden (Gl. 2) bzw. der für die Reinstoffe berechneten Ausgleichsgeraden (Gl. 3). Zahlreiche Gemische mit

Normzündtemperaturen über 300 °C zeigen Zündtemperatur im 5l-Kolben weit unterhalb der nach Gl. 2 oder Gl. 3 zu erwartenden Werte. Gemische verhalten sich demnach ähnlich wie Reinstoffe. Tabelle 5 vergleicht die Ergebnisse mit der jeweiligen Normzündtemperatur [10, 15].

Tab. 5: Im 0,005 m³-Gefäß untersuchte Gemische: Vergleich von T_{z 0,005} mit T_z

Komponente 1 Masseanteil in %	Komponente 2 Masseanteil in %	T _z °C	T _{z 0,005} °C
Propionsäure	Propanal		
80	20	450	236
70	30	360	205
50	50	210	195
20	80	209	192
n-Hexan	Cyclohexanon		
75	25	250	230
50	50	295	252
40	60		266
n-Hexan	n-Butylacetat		
80	20	240	216
50	50	260	230
40	60	255	231
30	70	370	236
20	80	385	245
10	90		256
5	95		280
n-Hexan	Butanon-2		
80	20	245	224
50	50	280	251
40	60	380	264
20	80	425	>300
n-Hexan	n-Hexanol		
90	10	235	228
80	20	250	233
50	50	265	246
20	80	280	257
n-Hexan	p-Xylol		
80	20	230	237
50	50	295	266
30	70	410	>300
n-Heptan	Methylpropionat		
80	20	220	208
50	50	385	243
30	70	415 ²	280
n-Octanol	n-Pentylacetat		
90	10	265	244
67	33	270	243

² Interpolierter Wert

Komponente 1 Masseanteil in %	Komponente 2	T_z °C	$T_{z_{0,005}}$ °C
50	50	270	246
33	67	265	248
1,4-Dioxan	H ₂ O		
90	10	385	198
80	20	395	>300
n-Butylamin	H ₂ O		
80	20	335	293

3.4 0,02 m³-Gefäß

3.4.1 Versuchsaufbau

Bei größeren Volumina stößt die Durchführung der Versuche in einer hinsichtlich der geometrischen Form und des isochoren Bestimmungsverfahrens skalierten Normzündtemperaturapparatur auf große Schwierigkeiten. Daher wurden die Versuche ab einem Gefäßvolumen von 0,02 m³ in einem geschlossenen Gefäß, das zusätzlich mit einem piezo-resistiven Druckaufnehmer bestückt war, durchgeführt (Abb. 15). Der druckfeste kugelförmige Behälter war ausgerüstet mit einem Druckaufnehmer, drei Thermoelementen und einer Photodiode zur Detektion einer Entzündung sowie mit Zuleitungen für die Dosierung des Brennstoffes, der Gemischkomponente Luft und für die Spülluft, einer Ableitung für die unverbrannten/verbrannten Gemische und die Spülluft sowie einer Vakuumpumpe (Abb. 15). Die 3 Ni-CrNi-Thermoelemente endeten 2 cm von unten, auf halber Höhe des Gefäßes und 2 cm von oben. Die Einstellung der jeweils gewünschten Versuchstemperatur erfolgte mit Hilfe eines bis 400 °C beheizbaren Wärmeschrankes.

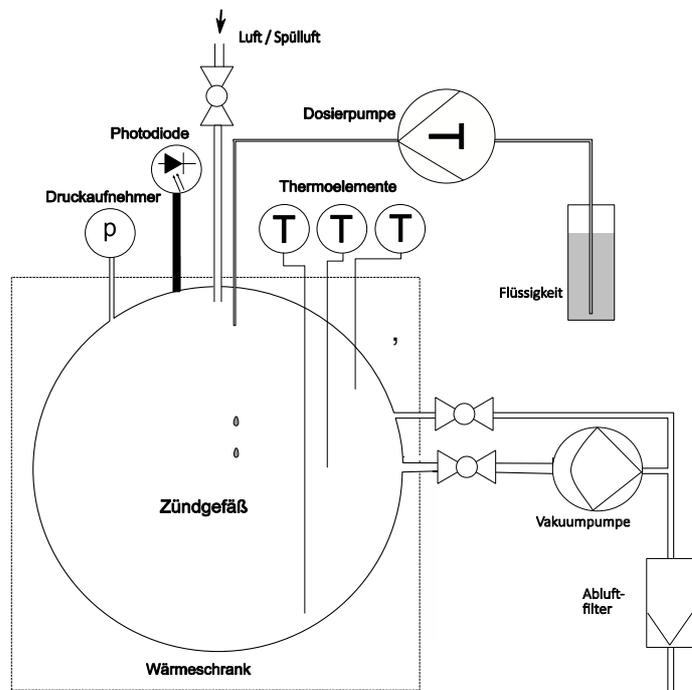


Abb. 15: Versuchsaufbau 0,02 m³-Gefäß

3.4.2 Durchführung

Alle Versuche wurden bei einem Ausgangsdruck von ca. 1 bar durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Luft bis zu dem, der gewünschten Brennstoffkonzentration entsprechenden Anteil abgepumpt (z.B. auf 0,7 bar für eine Brennstoffkonzentration von 30 Vol.-%) und anschließend die berechnete Menge Brennstoff mittels einer Dosierpumpe dosiert. Dieser Vorgang konnte in einigen Fällen bis zu 1 min dauern. Nach jedem Versuch wurde der Behälter zunächst mit Druckluft gespült, dann auf weniger als 50 mbar evakuiert.

Aufgrund des Versuchsaufbaus war eine visuelle Beobachtung der Zündvorgänge nicht möglich. Bei diesen Experimenten zeigte ein Vergleich des Photodiodensignals mit den Anzeigen der Thermoelemente und des Druckaufnehmers, dass eine heiße Flamme gekennzeichnet war durch eine Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von mindestens 150 K/s und einem Druckanstieg von mehr als 0,5 bar. Deutliche Temperatur- und Druckreaktionen mit geringeren Werten als 150 K/s und 0,5 bar Überdruck oder weniger wurden daher als kalte Flammen gewertet.

3.4.3 Ergebnisse

Die im 0,02m³-Gefäß gemessenen Zündtemperaturen sind in Tab. 6 im Vergleich zu den entsprechenden Normzündtemperaturen aufgeführt.

Tab. 6: Im 0,02 m³-Gefäß untersuchte Reinstoffe: Vergleich von $T_{z,0,02}$ mit T_z

Substanz	T_z °C	$T_{z,0,02}$ °C	$T_{KF,0,02}$ °C	$T_{z,0,02}-T_z$ K
n-Hexan	230	213		-17
Cyclohexan	260	234		-26
n-Heptan	220	191		-29
Decalin (cis,trans)	235	214		-21
n-Dodecan	200	206		6
n-Propanol	385	276		-109
n-Butanol	325	273	265	-52
n-Pentanol	320	268		-52
n-Octanol	245	252	244	7
n-Butylacetat	395	234		-161
n-Pentylacetat	350	220		-130
i-Pentylacetat	380	254	242	-126
Ethylhexanoat	395	211		-184
Butanon-2	475	271	258	-204
Acetylaceton	340	268		-72
Cyclohexanon	430	293	273	-137
Heptanon-3	410	172		-238
Tetrahydrofuran	230	216	211	-14
Dioxolan-1,3	245	217		-28
Dioxan-1,4	375	197		-178
Dipropylenglykoldimethylether (Isomerengem.)	159	151		-8
Morpholin	275	259		-16

Gegenüber den Versuchsreihen im 0,005 m³-Gefäß ergaben sich bei vergleichbaren Bedingungen meist höhere maximale Temperaturanstiege (in Einzelfällen über 500 K) und höhere Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten (z.T. mehr als 2000 K/s). Der Explosionsdruck kann bereits wenige Grad oberhalb der Zündtemperatur erheblich sein: Für Butylacetat wurde bei 245 °C, d.h. 12 K über der Zündtemperatur ein Explosionsdruck von 4,2 bar beim (nominellen) stöchiometrischen Verhältnis $\varphi \approx 4$ gemessen. Dagegen war die maximal gefundene Druckerhöhungsgeschwindigkeit $dp/dt = 43$ bar/s (entspricht einem $K_{G,ex}$ -Wert von 12 bar·m/s) viel niedriger als die maximal möglichen Werte (K_G -Werte bei Dämpfen typischerweise > 50 bar·m/s).

Ferner ist allgemein eine weitere Absenkung der Zündtemperatur festzustellen. Bei Substanzen, deren Zündtemperatur im 0,005 m³-Gefäß nur mäßig gegenüber der Normzündtemperatur abgesenkt ist, fällt die Zündtemperatur gleichmäßig weiter ab. Es wurden keine Stoffe gefunden, bei denen die Zündtemperatur nach Norm und $T_{z, 0,005}$ nur wenig, dann aber beim Übergang zu 0,02 m³-Gefäß stark abnimmt. Bei Stoffen, die zwischen der Normzündtemperatur und $T_{z, 0,005}$ eine starke Abnahme zeigen (z.B. n-Pentylacetat), verringert sich die Zündtemperatur beim Übergang auf das 0,02 m³-Gefäß weniger stark. Wie im 0,005 m³-Gefäß können auch im 0,02 m³-Gefäß kalte Flammen auftreten. Die Temperaturbereiche, in denen nur kalte, aber keine heißen Flammen auftreten, sind jedoch sehr viel schmaler als im 5 l-Erlenmeyerkolben.

3.5 0,16 m³-Gefäß

3.5.1 Versuchsaufbau

Weitere Versuche wurden in einem aufrecht stehenden druckfesten Zylinder von ca. 0,16 m³- Rauminhalt (l/d-Verhältnis: $\approx 1,1$) durchgeführt (Abb. 16):

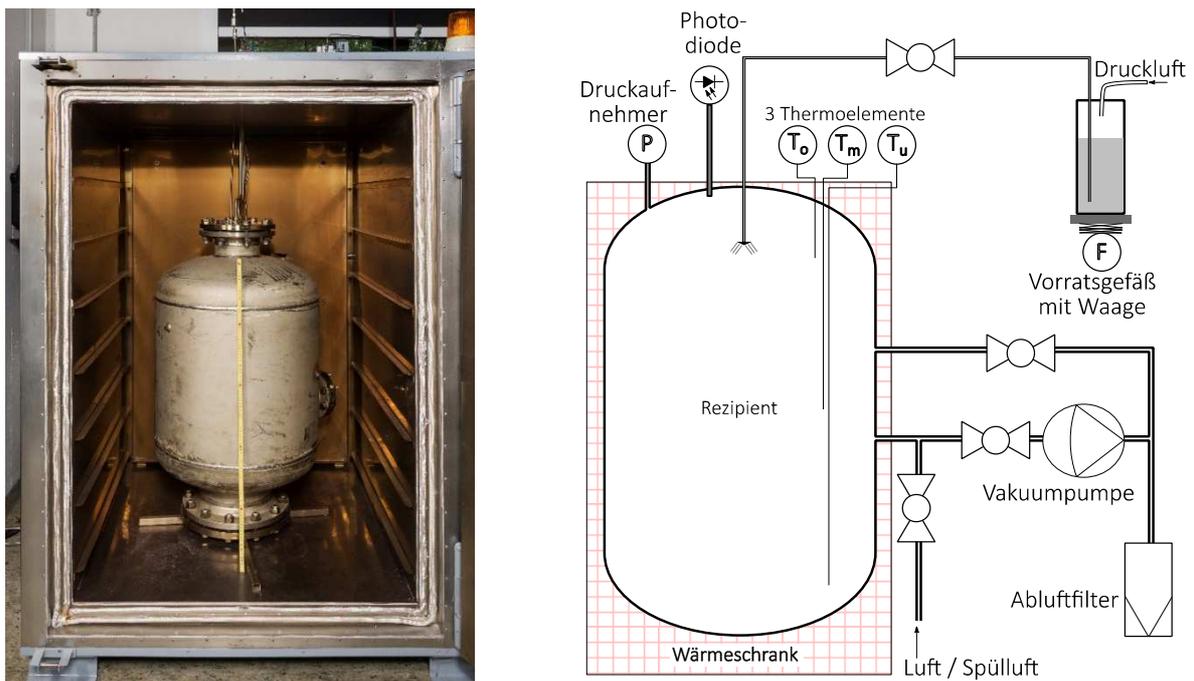


Abb. 16: Versuchsaufbau 0,16 m²-Gefäß

Konzeption und Versuchsaufbau entsprachen im Wesentlichen den Versuchsreihen mit dem 0,02 m³-Gefäßes. Lediglich die Dosiervorrichtung war aufgrund der zu dosierenden großen Flüssigkeitsmengen verändert: Die Flüssigkeit wurde mittels ca. 4 bar Druck aus dem Vorratsgefäß über eine Kapillare in das Versuchsgefäß gegeben. Die dosierte Menge wurde über die Gewichtsabnahme gravimetrisch bestimmt. Ferner hatte das untere Thermoelement aus mechanischen Gründen einen Durchmesser von 1 mm und reagierte daher träger. Die beiden anderen Thermoelemente hatten einen Durchmesser von 0,5 mm. Die 3 Ni-CrNi-Thermoelemente endeten 2 cm von unten, auf halber Höhe des Gefäßes und 2 cm von oben. Der Versuchsaufbau konnte bis ca. 300 °C eingesetzt werden.

3.5.2 Durchführung

Die Durchführung entsprach dem Vorgehen bei den Messreihen im 0,02 m³-Gefäß. Wegen des großen Verbrauchs an Substanzen wurden im 0,16 m³-Gefäß weniger Versuche im Vergleich zu den kleineren Gefäßen durchgeführt. Die maximale Beobachtungsdauer betrug 85 min.

3.5.3 Ergebnisse

Entzündungen bei Temperaturen oberhalb der Zündtemperatur verliefen unter sonst gleichen Bedingungen (Konzentration, Temperatur) im 0,16 m³-Gefäß heftiger als im 0,02 m³-Gefäß. Dies gilt für alle betrachteten Parameter. Als Beispiel zeigt Tab. 7 die Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten einiger Brennstoff/Luft-Gemische in beiden Gefäßen.

Tab. 7: Maximale Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten im 0,02 m³- und im 0,16 m³-Gefäß³

Substanz und Versuchsbedingung	$(dT/dt)_{\max}$ K/s 0,02m ³ -Gefäß	$(dT/dt)_{\max}$ K/s 0,16m ³ -Gefäß
n-Butylacetat 20 Vol-%; 237°C	700	1290
n-Butylacetat 20 Vol-%; 232°C	263	746
Butan-2-on 20 Vol-%; 300°C	177	280
n-Butanol 25 Vol-%; 273°C	124	197
Ethylhexanoat 15 Vol-%; 210°C	1150	1370
n-Heptan 15 Vol-%; 204°C	724	1230

Entzündungen führten etwa 10 K oberhalb der Zündtemperatur bereits zu Explosionsdrücken zwischen 2,1 bar und 4,4 bar. Überdrücke von mehr als 1 bar wurden stets als "heiße" Zündung gewertet.

Erwartungsgemäß wurden niedrigere Zündtemperaturen ($T_{Z0,16}$) gefunden. Die Ergebnisse sind im Vergleich mit der Normzündtemperatur in Tab. 8 zusammengefasst. Kalte Flammen treten, wenn überhaupt, nur in einem schmalen Temperaturbereich knapp unterhalb der heißen Flammen auf.

³ Die Brennstoffkonzentrationen liegen aufgrund der Temperaturabhängigkeit der OEG (starke Aufweitung) im Explosionsbereich

Tab. 8: Im 0,16 m³-Gefäß untersuchte Gemische: Vergleich von $T_{z,0,16}$ mit T_z

Substanz	T_z °C	$T_{z,0,16}$ °C	$T_{kf0,16}$ °C
n-Heptan	220	182	177
n-Butylacetat	395	228	224
n-Pentylacetat	350	217	
Ethylhexanoat	395	199	
Dioxan-1,4	375	183	
n-Butanol	325	268	253
Butanon-2	475	244	234
Cyclohexanon	430	284	262
Dioxan-1,4	375	183	
Dioxolan-1,3	245	206	
i-Pentylacetat	380	233	227
Tetrahydrofuran	230	202	197
2-Methyltetrahydrofuran	270	199	187
n-Pentanol	320	253	248

3.6 0,5 m³-Gefäß

Das größte im Versuchsprogramm untersuchte Volumen war ca. 0,5 m³.

3.6.1 Versuchsaufbau

Abb. 17 zeigt den Aufbau dieser Versuchsapparatur.

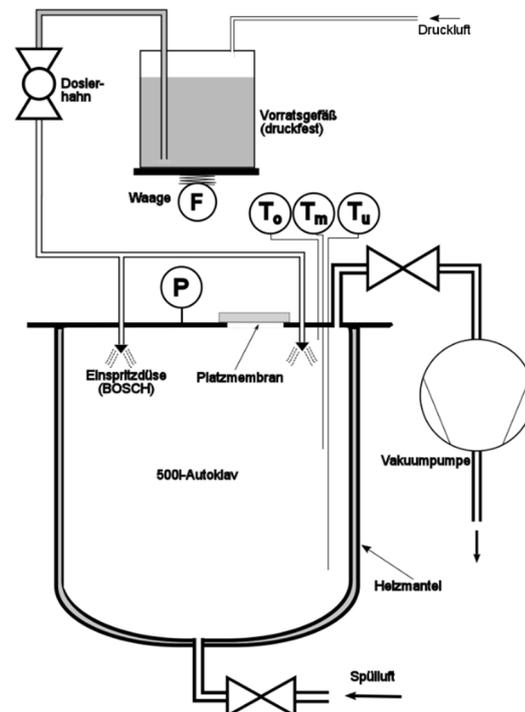


Abb. 17: Versuchsaufbau 0,5 m³-Gefäß

Das Versuchsgefäß, ein aufrecht stehender Zylinder ($l/d \approx 4/3$), wurde über einen Heizmantel mit Thermalöl beheizt. Damit konnten Temperaturen bis zu 250 °C realisiert werden. Da der obere Abschlussflansch nicht beheizt war, war die Temperatur im Deckelbereich um 5 -10 K niedriger. Die Flüssigkeit wurde mittels ca. 4 bar Druck aus dem Vorratsgefäß über zwei Automobil-Einspritzdüsen dosiert, wobei die eingespritzte Menge über die Gewichtsabnahme des Vorratsgefäßes kontrolliert wurde. Zu Beginn eines Versuches

wurde der Luftdruck zunächst so reduziert, dass nach dem Dosieren und Verdampfen der Probe der Gesamtdruck 1 bar betrug.

Die Temperatur wurde über drei in unterschiedlichen Höhen (15 cm von unten, auf halber Höhe, 20 cm von oben) befindliche Thermoelemente gemessen, die jedoch wegen ihres größeren Durchmessers (ϕ : 3 mm) nicht zur Anzeige einer Zündung geeignet waren. Die Druckmessung erfolgte mit einem piezoresistiven Druckaufnehmer. Um unzulässig hohe Drücke zu verhindern, war der Behälter mit einer Platzmembran versehen, die bei einem raschen Druckanstieg bei ca. 1,2 bar ansprach. In einigen Fällen war die Reaktion jedoch relativ langsam und erreichte 1,5 bar, ohne dass die Membran aufriss. Auch diese Fälle wurden als Zündung gewertet. Möglicherweise handelt es sich in solchen Fällen um kalte Flammen. Durch diesen Aufbau war es nicht möglich, im Falle einer Zündung diese - abgesehen von der Verzugszeit - näher zu charakterisieren

3.6.2 Durchführung

Die Durchführung entsprach dem Vorgehen bei den Messreihen im 0,02 m³-Gefäß. Wegen des großen Substanzbedarfs wurden weniger Versuche durchgeführt. Die maximale Beobachtungsdauer betrug 81 min.

3.6.3 Ergebnisse

In Vergleich zu den Messreihen im 0,16 m³-Gefäß fällt die Zündtemperatur im 0,5 m³-Gefäß ($T_{Z0,5}$) weiter ab. Diese Abnahme ist jedoch verglichen mit den Veränderungen bei kleineren Volumina relativ gering. Starke Abweichungen von $T_{Z0,5}$ von der Normzündtemperatur weisen daher nur solche Stoffe auf, bei denen dies bereits bei kleineren Volumina der Fall ist (Tab. 9).

Tab. 9: Im 0,5 m³-Gefäß untersuchte Reinstoffe: Vergleich von $T_{Z0,5}$ mit T_z

Substanz	T_z °C	$T_{Z0,5}$ °C	$T_{Z0,5}-T_z$ K
n-Butylacetat	395	229	-166
n-Pentylacetat	350	217	-133
Ethylhexanoat	395	198	-197
Cyclohexan	260	224	-36
Dioxan-1,4	375	197	-178
n-Hexan	230	201	-29
n-Octanol	245	241	-4
Tetrahydrofuran	230	213	-17
n-Dodecan	200	170	-30
Diethylether	175	165	-10
Dipropylenglykoldimethylether (Isomeregemisch)	159	138	-21

3.7 Versuchsreihen in Gefäßen mit kleineren Volumina

Zur Ermittlung der Volumenabhängigkeit der Zündtemperaturen wurden neben den vor genannten Ergebnissen auch Resultate mit herangezogen, die bei früheren Projekten in Edelstahlgefäßen von 0,3 l, 0,5 l und 1 l Rauminhalt erzielt worden waren. Wegen des ungünstigen l/d-Verhältnisses des 0,3 l-Autoklaven von 5 können die dort gewonnenen Ergebnisse nur mit Einschränkungen mitverwendet werden. Diese Gefäße waren außer

mit einem Druckaufnehmer nur mit zwei Thermoelementen (z.T. von 1 mm Durchmesser) ausgerüstet. Eine optische Beobachtung fand nicht statt.

In den kleineren Gefäßen waren aufgrund des geringeren Volumens, sowohl die Temperatur- als auch die Druckreaktion bei Zündung erheblich schwächer. Dies gilt insbesondere für die jeweiligen Anstiegsgeschwindigkeiten. Aus diesem Grunde wurde in den kleinen Gefäßen bereits ein Temperaturanstieg von 50 K als Zündung und zwischen 20 K und 50 K als kalte Flamme gewertet.

3.8 Versuchsreihen in "homogenen" Gemischen

3.8.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Für diese Versuche wurden die Versuchsaufbauten des 0,02 m³-Gefäßes (Abb. 15) und des 0,16 m³-Gefäßes (Abb. 16) weitgehend unverändert übernommen, lediglich der Luft-einlass war mit Düsen versehen. Die Photodiode konnte bei allen Versuchen eingesetzt werden. Die Versuchsdurchführung wurde, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, modifiziert. Da die Dauer eines einzelnen Versuchs ähnlich lang war wie beim Standardverfahren, wurden nur wenige repräsentative Substanzen untersucht.

3.8.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tab. 10: Vergleich der Zündtemperaturen im 0,02 m³- und 0,16 m³-Gefäß bei homogenen und inhomogenen Gemischen

Stoff	T _{Z0,02} °C		ΔT(0,02m ³) K	T _{Z0,16} °C		ΔT(0,16m ³) K
	inhomogen	homogen		inhomogen	homogen	
n-Heptan	194	202	8	182	194	12
n-Dodecan	206	195	-11	180	186	6
n-Pentanol	268	273	5	253	262	9
Tetrahydrofuran	216	220	4			0
2-Methyltetrahydrofuran				199	211	12
Cyclohexanon	293	292	-1	284	285	1
n-Butylacetat	234	234	0	228	232	4
n-Pentylacetat	220	220	0	217	216	-1

Die Zündtemperaturen in den homogenen Gemischen weisen nur geringe Abweichungen (maximal 12 K) zu den Zündtemperaturen inhomogenen Gemischen auf. Ursache hierfür könnte sein, dass infolge der langen Zündverzugszeiten auch bei den ‚inhomogenen‘ Gemischen eine weitgehende Homogenisierung eintritt. Zumeist waren die Brennstoffkonzentrationen, bei denen die niedrigste Zündtemperatur auftrat, jedoch bei den homogenen etwas niedriger als bei den inhomogenen Gemischen.

4 ERGEBNIS - VOLUMENABHÄNGIGKEIT DER ZÜNDTEMPERATUR

4.1 Theoretische Überlegungen

Da Voraussetzung für eine Explosion ist, dass die Wärmeproduktion im Reaktionsvolumen die Wärmeabfuhr (über die Wandung) übersteigt, ist unmittelbar verständlich, dass aufgrund des niedrigeren Oberfläche/Volumenverhältnis S/V in größeren Volumina Explosionen bei niedrigeren Temperaturen stattfinden können als in kleineren. Einen einfachen quantitativen Ansatz bietet die Theorie der Wärmeexplosion von Semenov [16], nach der sich die Abhängigkeit der Zündtemperatur T_Z vom Druck p und dem Oberfläche/Volumenverhältnis S/V wie folgt beschreiben lässt:

$$\frac{p}{T_Z^2} = \sqrt{\text{const} \cdot \frac{S}{V}} \exp\left(\frac{E_A}{2RT_Z}\right) = \frac{\text{const}'}{\sqrt[6]{V}} \exp\left(\frac{E_A}{2RT_Z}\right) \quad \text{Gl. 4}$$

Bei $p = 1$ bar gilt für zwei verschiedenen Volumina V_1 und V_2 :

$$T_{Z_{V_1}}^2 \frac{\text{const}'}{\sqrt[6]{V_1}} \exp\left(\frac{E_A}{2RT_{Z_{V_1}}}\right) = T_{Z_{V_2}}^2 \frac{\text{const}'}{\sqrt[6]{V_2}} \exp\left(\frac{E_A}{2RT_{Z_{V_2}}}\right) \quad \text{Gl. 5}$$

oder:

$$\frac{1}{T_{Z_{V_2}}} = \frac{1}{T_{Z_{V_1}}} - \frac{R}{3E_A} \ln \frac{V_1}{V_2} + \frac{2R}{3E_A} \ln \frac{T_{Z_{V_1}}}{T_{Z_{V_2}}} \quad \text{Gl. 6}$$

Setzt man auf der rechten Seite zunächst $T_{Z_{V_1}} \approx T_{Z_{V_2}}$, so kann hiermit die Zündtemperatur $T_{Z_{V_2}}$ beim Volumen V_2 aus der Normzündtemperatur berechnet werden, vorausgesetzt, dass die (scheinbare) Aktivierungsenergie E_A bekannt ist (z.B. über die Temperaturabhängigkeit der Zündverzugszeiten, siehe 4.3.3). Da dies häufig nicht der Fall ist, werden in der Praxis Zündtemperaturen in großen Volumina meist über die von Beerbower [5] angegebene empirische Beziehung abgeschätzt:

$$T_{Z_{V_2}} = 75 + (T_{Z_{V_1}} - 75) \cdot \left[\frac{12 - \log_{10} V_2}{12 - \log_{10} V_1} \right] \quad \text{Gl. 1}$$

Diese Beziehung nimmt eine stoffunabhängige Volumenabhängigkeit an, die dazu führt, dass alle Substanzen in einem hypothetischen Gefäß von 1 km³ Größe eine Zündtemperatur von 75°C aufweisen würden.

4.2 Auswertung

4.2.1 Vergleich mit Beerbower- und Semenov-Beziehung

Von 23 Reinstoffen konnte bei hinreichend vielen Gefäßgrößen die Zündtemperatur bestimmt werden, um eine Aussage über die Volumenabhängigkeit treffen zu können. Abb. 18 bis Abb. 22 zeigen die Ergebnisse zusammengefasst nach Substanzklassen.

In die Abbildungen sind auch die aus der jeweiligen Normzündtemperatur sich ergebende Temperaturabhängigkeit nach Beerbower eingetragen. Ebenfalls eingezeichnet ist

der Verlauf der Zündtemperatur, wie er sich aus der Semenov-Theorie nach Gl. 5 ergibt. Die hierfür notwendigen scheinbaren Aktivierungsenergien wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Zündverzugszeit berechnet (siehe 4.3.3). Die in beiden Modellen beschriebene logarithmische Abhängigkeit der Zündtemperatur vom Volumen des Gefäßes wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Beide Gleichungen schätzen die Zündtemperatur in größeren Gefäßen jedoch nicht immer zur sicheren Seite hin ab. Es ergibt sich jedoch kein einheitliches substanzklassenunabhängiges Bild.

Kohlenwasserstoffe

Für die untersuchten Stoffe gibt die Beerbower-Korrelation die Volumenabhängigkeit zufriedenstellend wieder (Abb. 18). Die maximale Abweichung des für 0,5 m³ nach Beerbower berechneten Wertes beträgt -12 K.

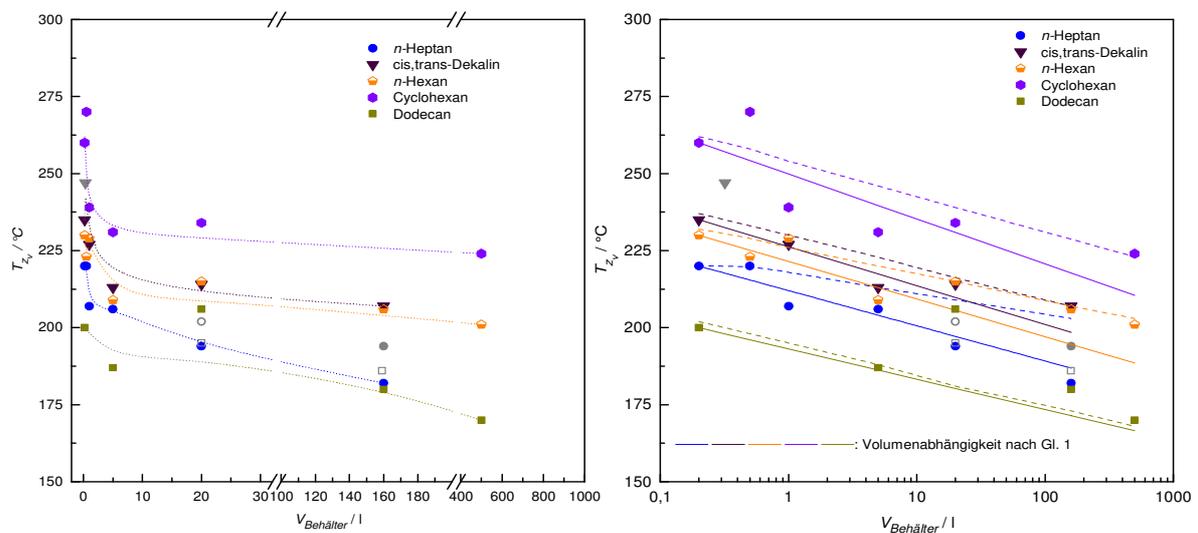


Abb. 18: Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur der untersuchten Kohlenwasserstoffe

Ether

Bei den untersuchten Ethern ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Kohlenwasserstoffen (Abb. 19).

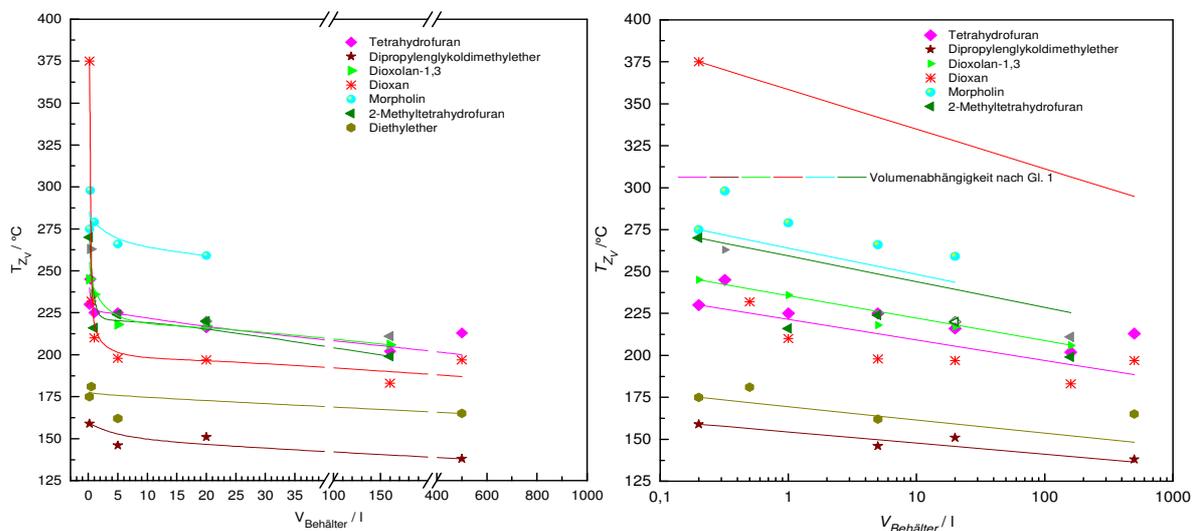


Abb. 19: Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur der untersuchten Ether

Eine Ausnahme bildet Dioxan-1,4. Selbst mit der nach dem ASTM-Verfahren gemessenen Zündtemperatur (T_{ZASTM} : 266°C) ergibt sich keine befriedigende Kurve. Ansonsten beträgt die maximale Abweichung des für 0,5 m³ nach Beerbower berechneten Wertes -14 K.

Ester

Für alle untersuchten Ester liegen die gemessenen Zündtemperaturen weit (z.T. über 100 K) unter den nach der Beerbower-Beziehung zu erwartenden Werten (Abb. 20). Die Abweichungen zu mit der Semenov-Korrelation ermittelten Werten sind noch größer.

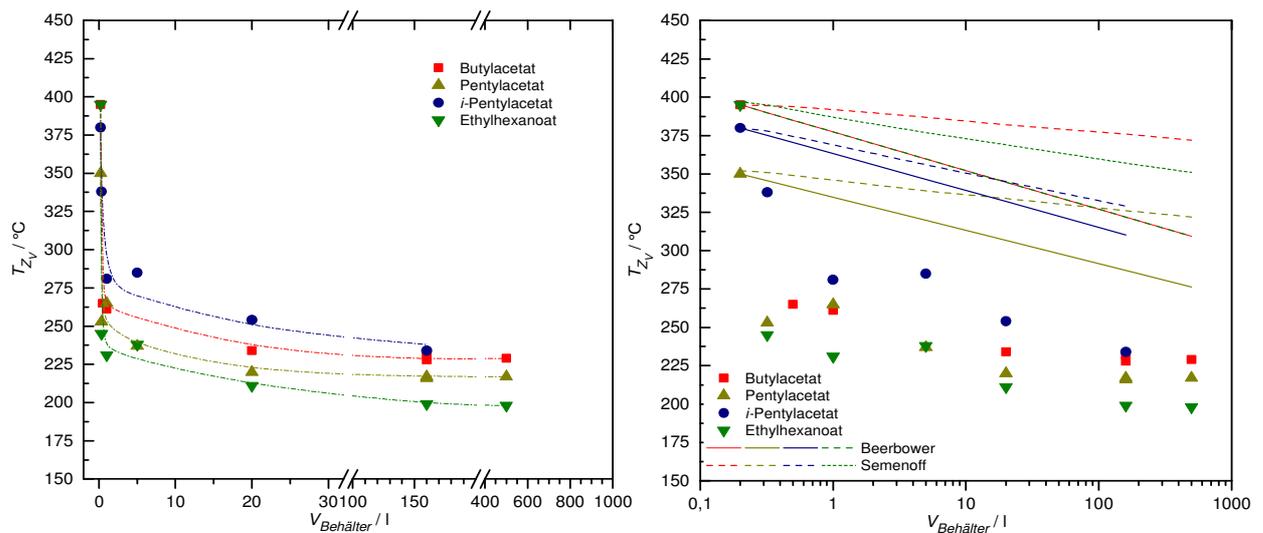


Abb. 20: Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur der untersuchten Ester

Ketone

Die untersuchten Ketone zeigen ein den untersuchten Estern vergleichbares Bild. Auch liegen die gemessenen Zündtemperaturen weit (z.T. über 100 K) unter den nach der Beerbower-Beziehung zu erwartenden Werten (Abb. 21). Die Abweichungen zu mit der Semenov-Korrelation ermittelten Werten sind noch größer.

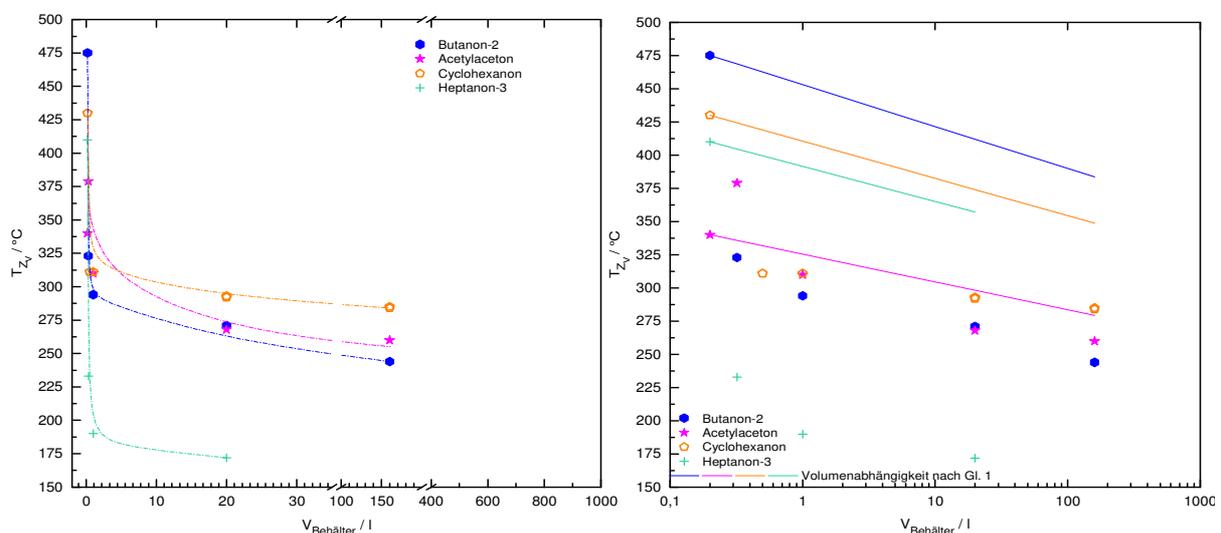


Abb. 21: Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur der untersuchten Ketone

Alkohole

Bei den untersuchten Alkoholen gibt es sowohl Stoffe, die die Beerbower-Beziehung erfüllen als auch solche, die starke Abweichungen zur unsicheren Seite zeigen (Abb. 22).

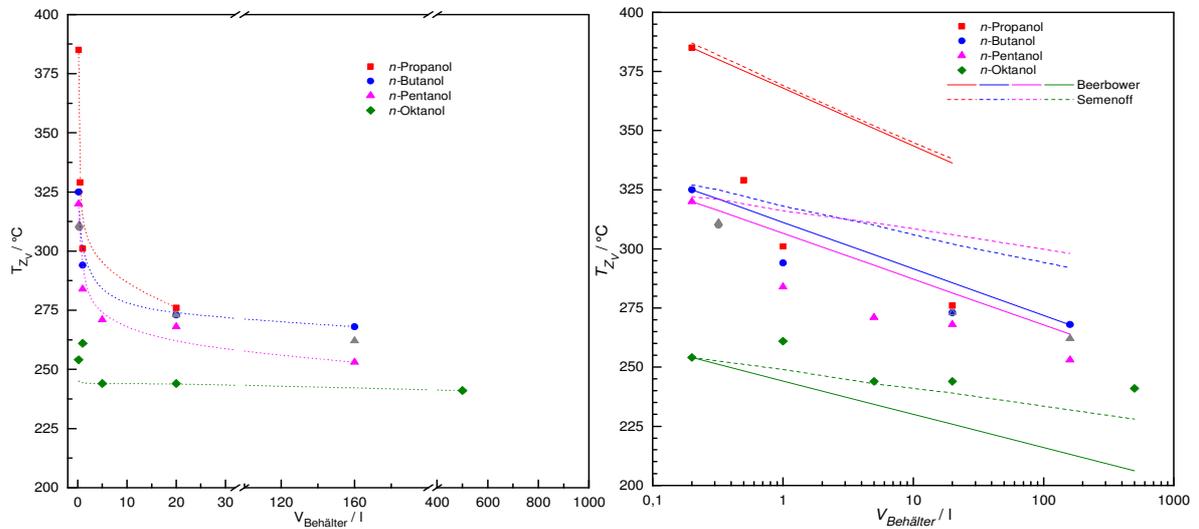


Abb. 22: Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur der untersuchten Alkohole

Vergleich

Gl. 1 (Beerbower) scheint die Resultate besser wiederzugeben als die kompliziertere Gl. 5 (Semenoff). Daher werden die Meßwerte im Folgenden nur mit der empirischen Beerbower-Beziehung verglichen.

Die Unterschiede zwischen der nach Beerbower zu erwartenden Zündtemperatur und dem tatsächlich gemessenen Wert sind für die Substanzen die im 0,02 m³-Gefäß und im 0,16 m³-Gefäß vermessen wurden, in Abb. 23 dargestellt.

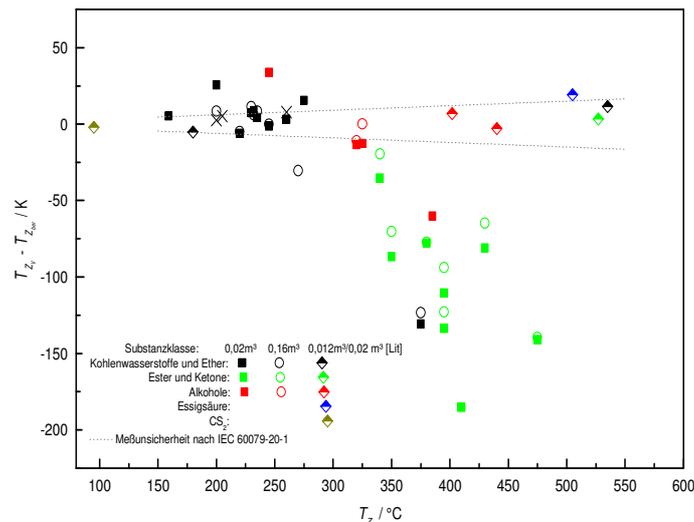


Abb. 23: Vergleich von $T_{Z0,02}$ und $T_{Z0,16}$ sowie von Literaturwerten im 0,012 m³-Gefäß [6] mit nach Beerbower berechneten Wert

Die Stoffe mit einer Normzündtemperatur von weniger als 300 °C befolgen die Beerbower-Beziehung weitgehend. Häufig liegt der experimentell bestimmte Wert sogar 10 K - 20 K über dem berechneten.

Bei Substanzen mit Zündtemperaturen höher als 300 °C weichen die abgeschätzten Werte der untersuchten Substanzen stärker von den experimentellen ab. Allerdings handelt es sich bei den untersuchten Stoffen mit Normzündtemperaturen unter 300 °C fast ausschließlich um Kohlenwasserstoffe und Ether, während die Stoffe mit höheren Normzündtemperaturen Ester, Ketone und Alkohole waren. Ein Vergleich mit Literaturdaten [6] zeigt jedoch, dass es auch oberhalb von 300 °C Normzündtemperatur Stoffe gibt, die Gl. 1 befolgen.

4.2.2 "Scheinbare Normzündtemperatur"

Wie Abb. 17 – Abb. 21 zeigen, weichen die nach Beerbower erwarteten Temperaturen nicht völlig unsystematisch von den Messwerten ab. Falls in den größeren Volumina viel tiefere Zündtemperaturen gemessen wurden als durch Extrapolation aus der Normzündtemperatur zu erwarten, erfolgt immer ein starker Abwärtssprung in den Temperaturen zwischen dem nach Norm bestimmten Wert und dem Wert im nächstgrößeren (untersuchten) Gefäß. Die Temperaturabnahme bei weiterer Volumenvergrößerung ist weit geringer und verläuft in etwa parallel der Beerbower-Korrelation. Wendet man für solche Substanzen die Beerbower-Korrelation auf den im 0,001 m³-Gefäß oder 5-l-Erlenmeyerkolben ermittelten Wert an, ergibt sich eine weit bessere Übereinstimmung mit den in den größeren Volumina experimentell ermittelten Daten. Das Gleiche gilt für eine Ausgleichskurve durch alle Messwerte außer der Normzündtemperatur unter Benutzung der Beerbower-Gleichung, mit der Normzündtemperatur als freiem Parameter. Beides erlaubt eine ‚scheinbare Zündtemperatur‘ zu berechnen. In Abb. 24 ist dies am Beispiel des Butylacetats dargestellt:

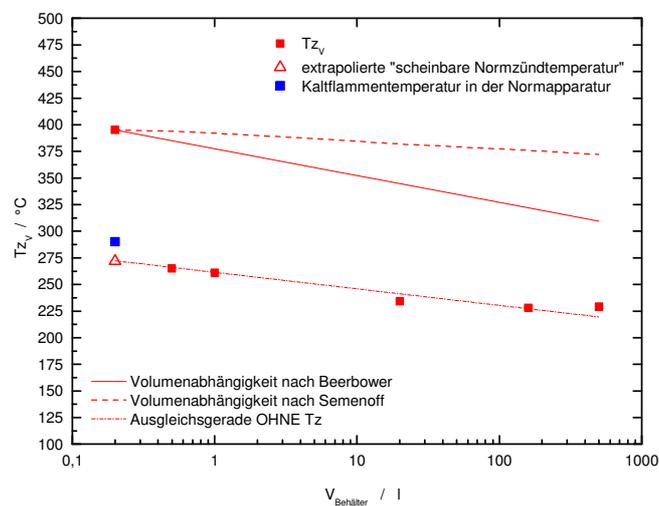


Abb. 24: Experimentelle und berechnete Zündtemperaturen: Beispiel des Butylacetats

Die in großen Volumina gemessenen Zündtemperaturen lassen sich sehr gut durch die Beerbower-Beziehung ausgleichen (Korrelationskoeffizient: 0,94). Durch Extrapolation dieser Kurve auf $V=0,2$ l lässt sich eine "scheinbare Zündtemperatur" berechnen. Für Butylacetat liegt dieser Wert bei 272 °C, d.h. mehr als 120 K unter dem tatsächlich nach Norm gemessenen Wert. Diese "scheinbare Normzündtemperatur" von Butylacetat liegt in der Nähe seiner unter Normbedingungen (0,2 l-Erlenmeyerkolben) ermittelten Kaltflammentemperatur $T_{KF} = 290^{\circ}\text{C}$ [17].

Tab. 11 fasst solche „scheinbaren Normzündtemperaturen“ aller untersuchten Substanzen zusammen und vergleicht sie mit den Zündtemperaturen nach Norm T_z und den Kaltflammentemperaturen T_{KF} [17] bestimmt im 0,2 l-Erlenmeyerkolben.

Tab. 11: Vergleich der "scheinbaren Normzündtemperatur" mit Normzündtemperatur und Kaltflammentemperatur

Substanz	T_z °C	"scheinbare Normzündtemperatur" °C		T_{KF} °C (IEC 60079-20-1)
		Ausgleichsgerade	Beerbower bezüglich. 0,005 m ³ oder 0,001 m ³	
n-Hexan	235	230		
Cyclohexan	260	263	250	
n-Heptan	220	219	222	218
n-Dodecan	200	205		
Decalin (cis,trans)	240	237		240
n-Propanol	385	323	314	
n-Butanol	325	313	307	
n-Pentanol	320	300	295	296
n-Octanol	245	278	265	
Dioxolan-1,3	245	248	231	
Dioxan-1,4	375	223	201 217	232
Tetrahydrofuran	230	244		229
Dipropylenglykol- diethylether	160	159		
2-Methyltetrahydrofuran	270	234		
Morpholin	275	294	290	
Acetylaceton	340	315		
Butanon-2	475	311	307	335
Heptanon-3	410	209	197	207
Cyclohexanon	430	329	325	349
n-Butylacetat	395	272	272	290
n-Pentylacetat	350	261	276 257	265
i-Pentylacetat	380	306		
Ethylhexanoat	395	244	240 258	232
Diethylether	175	188		

Aus Tab. 11 ist ersichtlich, dass in allen Fällen, in denen die "scheinbare Normzündtemperatur" weit unter der Normzündtemperatur liegt, auch kalte Flammen weit unterhalb der Normzündtemperatur auftreten. Die "scheinbare Normzündtemperatur" liegt dann in der Nähe der Kaltflammentemperatur. Dies ist vor allem bei Estern und Ketonen der Fall. Stoffe wie Alkane, Ether und Alkohole, die keinen oder nur einen kleinen Kaltflammenbereich aufweisen, haben dagegen "scheinbare Normzündtemperaturen" in der Nähe der tatsächlichen Werte. Eine Erklärung wäre, dass kleine Gefäße den Umschlag einer kalten in eine heiße Flamme (Zweistufenzündung) erschweren und dadurch die Zündtemperatur in der Normapparatur stark heraufsetzen können.

Tabelle 12 zeigt die aus den im 5 l-Erlenmeyerkolben erhaltenen Werten berechneten

"scheinbaren Normzündtemperaturen" weiterer Stoffe, für die noch keine Kaltflammentemperaturen bestimmt wurden und für die auch keine Ausgleichsgerade berechnet werden konnte. Zu den Stoffen mit einer großen Differenz zwischen „scheinbarer“ und wirklicher Normzündtemperatur zählen auch hier vor allem Ester und Ketone, aber auch einige andere Stoffe mit $T_z(Norm) > 300 \text{ °C}$.

Tab. 12: Aus den Zündtemperaturen im 0,005 m³-Erlenmeyerkolben zurückgerechnete "scheinbare Normzündtemperaturen".

Substanz	T _z °C	T _{zR} zurückgerechnet aus T _{z0,005} °C	T _{zR} - T _z K
Kohlenwasserstoffe			
Cyclopentan	320	237	-83
n-Octan	205	204	-1
Octadien-1,7	249	259	10
Octin-1	236	232	-4
n-Pentan	260	271	11
Cyclopenten	309	280	-29
Cyclooctan	250	248	-2
n-Decan	200	204	4
Ether			
Diethoxyethan	175	167	-8
2,4,6-Trimethyltrioxan-1,3,5 (Paraldehyd)	204	180	-24
2H-3,4-Dihydropyran	245	240	-5
Dipentylether	180	180	0
Alkohole			
Ethoxyethanol	235	229	-6
Butoxyethanol	240	236	-4
n-Heptanol	275	280	5
n-Hexanol	280	284	4
4-Methylpentanol-2	335	319	-16
Triethylglykol	370	286	-84
Ester			
n-Butylbutyrat	395	280	-115
n-Butylformiat	265	282	17
Cyclohexylacetat	334	303	-31
n-Hexylacetat	265	247	-18
2-Butoxyethylacetat	350	213	-137
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	295	202	-93
Methylacetoacetat	280	271	-9
Ketone			
Heptanon-2	305	283	-22
Nonanon-5	330	244	-86
Octanon-2	295	239	-56
Nonanon-2	240	222	-18

Substanz	Tz °C	Tz _R zurückgerechnet aus Tz _{0,005} °C	Tz _R - Tz K
Aldehyde			
Benzaldehyd	190	192	2
n-Butanal	190	199	9
n-Pentanal	205	205	0
Propanal	190	203	13
Carbonsäuren			
Octansäure	245	248	3
Heptansäure	255	265	10
Stickstoffhaltige Verbindungen			
n-Butylamin	310	304	-6
N-Methylpyrrolidon-2	265	238	-27

4.3 Zündverzugszeiten

Die Abnahme der Zündtemperatur mit der Gefäßgröße hat zur Folge, dass die Zeit zwischen dem Entstehen eines Gemisches und der Zündung, d.h. die Zündverzugszeit, an der Zündtemperatur stark zunehmen kann. Es ist daher wünschenswert, eine Beziehung zu finden, die die maximal zu erwartende Verzugszeit für einen Stoff bei einer bestimmten Gefäßgröße abschätzt. Aus diesem Grunde wurden neben den Zündtemperaturen auch die beobachteten Verzugszeiten ausgewertet. Durch Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Zündverzugszeiten durch eine Arrhenius-Beziehung mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie E_A ist es möglich, die Verzugszeiten, die bei den niedrigen Zündtemperaturen in großen Volumina auftreten können, durch Extrapolation abzuschätzen.

4.3.1 Versuchsdurchführung

Zur Ermittlung der Zündverzugszeiten wurden die Temperatur-Zeit-Diagramme der Versuche herangezogen. Als Zeitpunkt der Zündung wurde der Punkt des maximalen Temperaturanstiegs am mittleren oder oberen Thermoelement oder - im Falle des 0,5 m³-Behälters - das Aufreißen der Platzmembran angenommen. Beim offenen 5 l-Erlenmeyerkolben sowie beim 0,5 m³-Behälter galt das Temperaturminimum am untersten Thermoelement als Nullpunkt. Bei den 0,02 m³- und 0,16 m³-Gefäß wurde der Punkt, bei dem 60 % der eingespritzten Brennstoffmenge verdampft waren (zu erkennen am Druckanstieg), als Nullpunkt angenommen. Aufgrund dieser Definitionen können Zündverzugszeiten nur dann sinnvoll ausgewertet werden, wenn sie deutlich größer als 1 s sind. Dies war in den allermeisten Experimenten der Fall.

Falls vorhanden, können alternativ auch die Druck- und Lichtsignale als Signal für den Zündzeitpunkt herangezogen werden. Bei ausgeprägten heißen Flammen sind die auf diese Weise ermittelten Verzugszeiten praktisch identisch mit den Verzugszeiten aus der Temperaturmessung. Bei schwachen heißen Flammen und insbesondere bei kalten Flammen können sich dagegen zwischen den einzelnen Sensoren Unterschiede im Bereich einiger Sekunden ergeben. Da die Zündverzugszeit in diesen Fällen jedoch schon sehr

lang ist, ist dies wegen der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Zündverzugszeit meist unerheblich.

4.3.2 Zündverzugszeiten bei der Zündtemperatur

In Tab. 13 sind für alle Stoffe, die in mindestens zwei Gefäßen untersucht worden sind, die bei der jeweiligen Zündtemperatur beobachteten Zündverzugszeiten zusammengefasst. Im allgemeinen nimmt dieser Wert mit zunehmendem Volumen zu, da die Zündtemperatur abnimmt. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht versucht wurde, minimale Zündverzugszeiten zu ermitteln, gibt es in Tab. 13 zahlreiche Ausnahmen. In Einzelfällen können die Verzugszeiten in den großen Behältern sehr lang werden (3000 s entspricht 50 min).

Die Zunahme der Zündverzugszeit scheint jedoch substanzspezifisch zu sein, wie die Zündverzugszeit beim Normverfahren auch. Im gleichen Gefäß kann die Zündverzugszeit für die verschiedenen Substanzen um mehr als eine Größenordnung differieren. Daher ist es nicht möglich, für ein Gefäß eine maximale Zeit anzugeben, oberhalb derer es nicht mehr zu Zündungen kommen kann.

Tab. 13: Zündverzugszeiten nahe der Zündtemperatur für unterschiedliche Volumina

Substanz	Zündverzugszeit bei Gefäßgröße					
	0,32 l/0,5 l	0,001 m ³	0,005 m ³	0,02 m ³	0,16 m ³	0,5 m ³
n-Pentan	-	60	340	-	-	-
Penten-1	-	32	44	-	-	-
n-Hexan	-	32	430	340	1550	> 700
Cyclohexan	76	880	770	840	-	2600
Methylcyclopentan	28	191	1030	-	-	-
n-Heptan	107	183	290	350	-	2300
n-Octan	-	86	430	-	-	-
Octadien-1,7	-	39	91	-	-	-
Dodecan	-	-	410	300	700	710
Decalin (<i>cis,trans</i>)	64	78	-	630	1930	-
n-Pentanal	-	32	90	-	-	-
Benzaldehyd	21	-	60	-	-	-
Heptansäure	-	48	145	-	-	-
Octansäure	-	80	330	-	-	-
n-Propanol	--	313	-	302	-	-
n-Butanol	60	260	1250	360	3150	-
Pentanol	-	103	1530	560	3000	-
3-Methylbutanol	-	95	650	-	-	-
n-Hexanol	-	154	520	-	-	-
n-Heptanol	-	46	450	-	-	-
n-Octanol	-	179	590	630	-	1420
2-Ethoxyethanol	8	11	17	-	-	-
Methyl- <i>tert.</i> -Butylether	14	52	-	-	-	-
Dipropylglykol-dimethylether	-	-	920	-	-	650
Tetrahydrofuran	23	65	139	129	540	190

Substanz	Zündverzugszeit bei Gefäßgröße					
	0,32 l/0,5 l	0,001 m ³	0,005 m ³	0,02 m ³	0,16 m ³	0,5 m ³
2-Methyltetrahydrofuran	-	146	330	-	1410	-
Dioxan	70	113	960	490	2600	460 ⁴
Trioxan-1,3,5	18	75	190	-	-	-
Dihydropyran	-	35	150	-	-	-
Morpholin	-	10	21	58	-	-
n-Butylformiat	-	84	89	-	-	-
n-Pentylformiat	15	71	-	-	-	-
n-Butylacetat	-	13	58	50	60	60
n-Pentylacetat	-	-	28	118	45	62
n-Hexylacetat	-	23	49	-	-	-
Methylacetoacetat	-	20	36	-	-	-
n-Butylpropionat	-	56	102	-	-	-
n-Butylbutyrat	-	78	135	-	-	-
Ethylpentanoat	-	58	32	-	-	-
Ethylhexanoat	6	81	41	320	520	-
Butanon-2	-	72	-	320	1390	-
Pentanon-2	-	66	136	-	-	-
Pentanon-3	-	61	70	-	-	-
Pentadion-2,4	-	163	2300	175	3100	-
Cyclohexanon	-	36	134	101	290	-
Heptanon-2	14	64	91	-	-	-
Heptanon-3	-	40	65	98	-	-
Heptanon-4	23	24	75	-	-	-
Octanon-2	-	53	146	-	-	-
Nonanon-2	21	56	242	-	-	-
2-Methylpyrrolidon	28	114	175	-	-	-

4.3.3 Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie

Die Temperaturabhängigkeit der Zündverzugszeit t_{ZV} kann durch die "scheinbare" Aktivierungsenergie E_A in einer Arrhenius-Beziehung charakterisiert werden [7]. Um die Ergebnisse älterer Arbeiten, bei denen auch bei erhöhtem Druck gemessen wurde, mit in die Auswertung integrieren zu können, wurde eine Abhängigkeit 1. Ordnung vom Ausgangsdruck p angenommen:

$$t_{ZV} = \frac{K}{p} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Gl. 7.}$$

In Gl. 7 muss die Konstante K nicht unabhängig von der Gefäßgröße und -form sein. So kann sie z.B. vom Oberfläche/Volumen-Verhältnis beeinflusst sein. Ferner sollte K konzentrationsabhängig sein. Wurden bei einer Temperatur mehrere Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt, so wurde die kürzeste gefundene

⁴ Bei Dioxan wurde im 500l-Gefäß eine höhere Zündtemperatur als bei 160 l gefunden (siehe auch Abb. 19)

Verzugszeit zur Auswertung herangezogen, d.h. bei unterschiedlichen Temperaturen konnte die ausgewertete Verzugszeit durchaus bei unterschiedlichen Brennstoffkonzentrationen gemessen worden sein. Es zeigte sich jedoch, dass die Zündverzugszeit nur geringfügig abhängig von der eingespritzten Brennstoffmenge ist, lediglich an den Rändern des zündfähigen Konzentrationsbereichs ist sie signifikant höher.

Wegen der oft nur geringen Anzahl an Messpunkten und der durch die Versuchsdurchführung bedingten Streuung wurde die Temperaturabhängigkeit der Zündverzugszeit stets durch eine einzige (scheinbare) Aktivierungsenergie E_A beschrieben, eine mögliche Änderung von E_A durch einen Wechsel des Reaktionsmechanismus - etwa beim Übergang von heißen zu kalten Flammen - wurde nicht berücksichtigt.

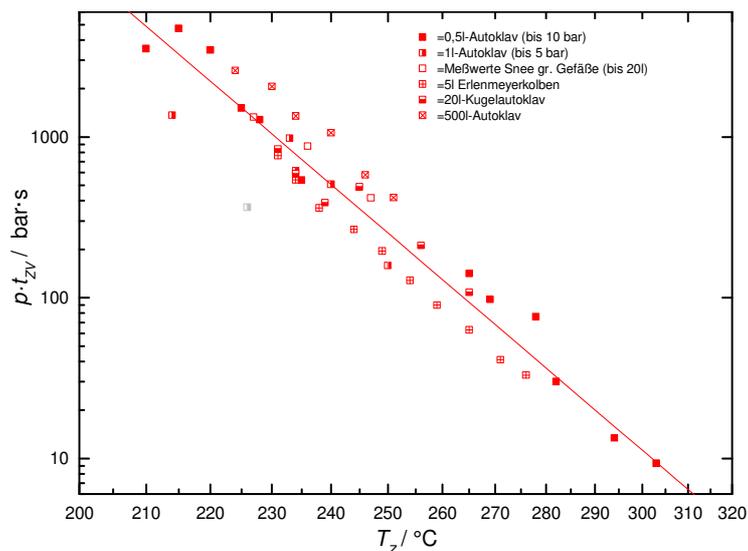


Abb. 25: Temperaturabhängigkeit der Zündverzugszeiten von Cyclohexan in unterschiedlichen Volumina bei Drücken von 1 bar - 10 bar

Als Beispiel wird in Abb. 25 die Temperatur- (und Druck-)abhängigkeit der Zündverzugszeit von Cyclohexan gezeigt. In der Arrhenius-Darstellung wird die Abhängigkeit von $\log t_{zv} p$ von T näherungsweise durch eine Gerade beschrieben, insbesondere stimmen bei niedrigen Temperaturen die bei 10 bar in einem kleinen Autoklaven und die bei Normaldruck im 500 l-Zylinder gemessenen Werte befriedigend überein. Auch einige in einer früheren Arbeit ermittelte Verzugszeiten [15] können in die Auswertung integriert werden. Die auf diese Weise gefundene Aktivierungsenergie beträgt 156 kJ/mol. Betrachtet man die verschiedenen Meßreihen jeweils für sich allein (vgl. die unterschiedlichen Symbole in Abb. 25), so kann man erkennen, dass sie im Arrhenius-Diagramm auf nahezu parallelen, aber gegeneinander verschobenen Geraden liegen, d.h. E_A ist unabhängig vom Gefäß, nicht aber K .

Abb. 26 zeigt ferner, wie lange man bei den tiefen Temperaturen, die in großen Gefäßen noch zur Zündung führen, unter Umständen auf eine Zündung warten muss. Im 500 l-Gefäß kam es im vorliegenden Fall erst nach ca. 2600 s, d.h. nach 43 min zu einer Zündung. Während des größten Teils dieser Verzugszeit betrug die mittlere Temperaturanstiegsrate weniger als 0,05 K/s, so dass man bei flüchtiger Betrachtung leicht zu dem falschen Ergebnis "Nichtzündung" gelangen kann.

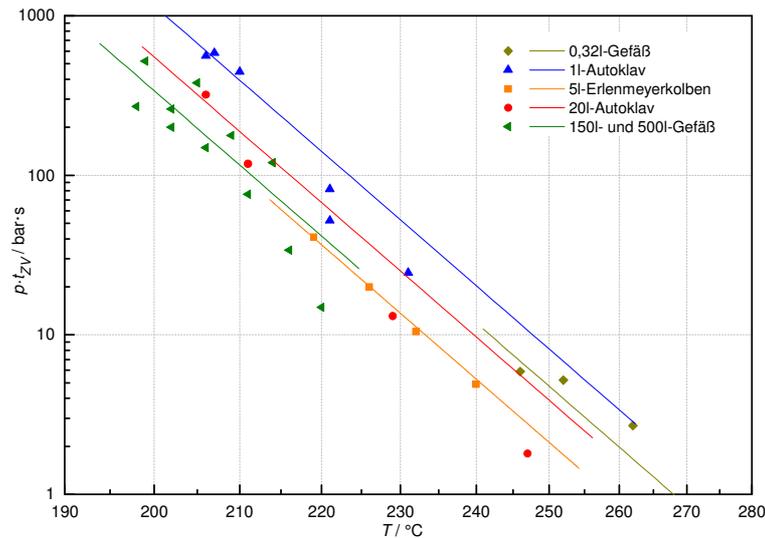


Abb. 26: Zündverzugszeiten von Ethylhexanoat in unterschiedlichen Gefäßen: gleiche Aktivierungsenergien, aber unterschiedliche Frequenzfaktoren

Häufig war es jedoch nicht möglich, die in unterschiedlichen Gefäßen bestimmten Verzugszeiten durch eine einzige Arrhenius-Kurve wiederzugeben. Man konnte jedoch oft bei der Berechnung der Ausgleichskurven fordern, dass die Aktivierungsenergie für alle Gefäße die gleiche ist. In der Arrhenius-Darstellung ergeben sich dann parallele Geraden (Abb. 26). Da der Frequenzfaktor K auch das Oberfläche/Volumen-Verhältnis enthält, ist dieses Verhalten verständlich.

Es gibt allerdings auch Fälle, in denen sich nicht nur die Frequenzfaktoren, sondern auch die Aktivierungsenergien in den einzelnen Gefäßen stark unterscheiden. Ein Beispiel ist *n*-Hexan. Die Gründe hierfür sind nicht bekannt. Für die meisten untersuchten Stoffe liegen die gemessenen Aktivierungsenergien im Bereich von 100 kJ/mol - 250 kJ/mol.

4.3.4 Vergleich mit Aktivierungsenergien aus der Druckabhängigkeit

Die z.T. in früheren Arbeiten in 0,5 l- und 1 l-Autoklaven [15, 18] ermittelten Werte sind in Abb. 27 den Aktivierungsenergien aus der Verzugszeit gegenübergestellt.

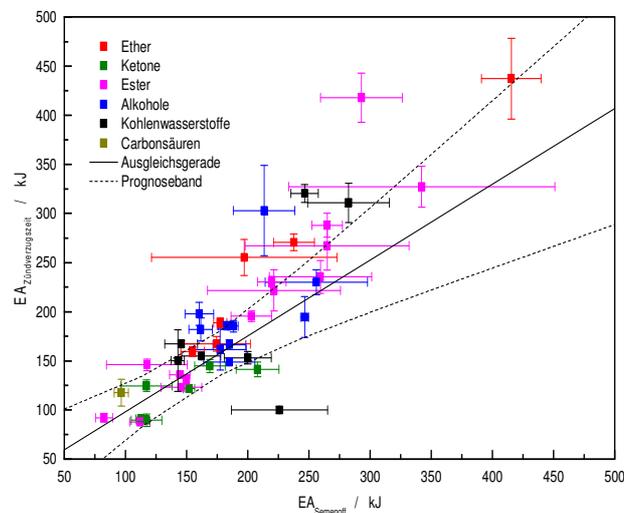


Abb. 27: Vergleich der Aktivierungsenergien aus der Zündverzugszeit mit Aktivierungsenergien aus der Druckabhängigkeit der Zündtemperatur

Bei den gemessenen Aktivierungsenergien handelt es sich um scheinbare Werte, die neben reaktionskinetischen Faktoren z.B. auch Einflüsse durch den Verdampfungsvorgang aufweisen. Aktivierungsenergien können jedoch auch aus der Druckabhängigkeit der Zündtemperatur (z.B. über die Semenov-Beziehung) ermittelt werden. Die Ergebnisse sind stark korreliert, ein Zeichen, dass die gemessenen Werte hauptsächlich durch Eigenschaften des Stoffes und der Reaktion beeinflusst sind. Allerdings sind die aus der Zündverzugszeit ermittelten Aktivierungsenergien meist etwas niedriger als die aus der Druckabhängigkeit von T_z bestimmten. Die in Abb. 27 eingezeichnete Ausgleichsgerade hat daher eine Steigung von 0,8 und nicht 1.

4.4 Sicherheitstechnische Schlussfolgerungen

Die vorstehenden Untersuchungen ermöglichen es, die Zündtemperatur in großen Volumina aus Messungen in kleineren Gefäßen abzuschätzen.

In der vorliegenden Arbeit wurden für zahlreiche Substanzen die Zündtemperaturen in Gefäßen, die größer als die Normapparaturen sind, ermittelt. Für 23 Stoffe konnte diese Untersuchung auf Gefäßvolumina von bis zu 0,16 m³ beziehungsweise 0,5 m³ ausgedehnt werden. Dabei zeigte sich, dass

- die Zündtemperatur, wie aus der Literatur bekannt, mit zunehmender Gefäßgröße monoton abnimmt;
- die Abnahme der Zündtemperatur, wie aus der Wärmeexplosionstheorie von Semenov ableitbar und in der Beerbower-Korrelation impliziert, mit dem Logarithmus des Volumens korreliert ist;
- jedoch häufig die logarithmische Abhängigkeit der Zündtemperatur vom Volumen erst ab Gefäßgrößen gültig ist, die größer als die Normapparatur sind. Dies ist regelmäßig der Fall bei Substanzen, die zur Ausbildung kalter Flammen weit unterhalb der Normzündtemperatur neigen;
- die Beerbower-Korrelation die Volumenabhängigkeit der Zündtemperatur befriedigend wiedergibt, bei Substanzen, die zur Ausbildung kalter Flammen neigen, jedoch nur, wenn als Bezug an Stelle der Normzündtemperatur die ‚Kaltflammentemperatur nach Norm‘ (s. Anhang) herangezogen wird;
- es bei der Ermittlung der Zündtemperatur unerheblich ist, ob man bei der Herstellung des Brennstoff/Luft-Gemischs auf dessen weitgehende Homogenisierung achtet oder nicht;
- bei einigen Stoffen durch die Abnahme der Zündtemperatur in großen Volumina sehr lange Zündverzugszeiten von mehr als 30 min Dauer auftreten können. Eine Abschätzung aus Zündverzugszeiten bei höheren Temperaturen über eine Arrhenius-Beziehung ist häufig möglich.

Eine Sicherheitsabschlag ist jedoch in allen Fällen erforderlich.

5 RELEVANTE VERÖFFENTLICHUNGEN

W. Hirsch, E. Brandes, T. Stolz: Zündtemperaturen in großen Behältern
Tech. Sich. 7 (2017) Nr. 9, 24

W. Hirsch, E. Brandes: Zündtemperaturen in großen Behältern
Beitrag für 13. Fachtagung ‚Anlagen-, Arbeits- und Umwelttechnik‘ Köthen
angenommen

6 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE HINSICHTLICH DES FORSCHUNGS- ZWECKS/-ZIELS, SCHLUSSFOLGERUNGEN

Da die Zündtemperatur bei technischen Prozessen oft als ‚Leitgröße‘ für die maximal zulässige Temperatur von heißen Oberflächen und von Gas/Dampf-Luft-Gemischen herangezogen wird, ergeben sich unter sicherheitstechnischen Aspekten aus dieser Volumenabhängigkeit Konsequenzen für Art und Umfang der Explosionsschutzmaßnahmen.

Das Ziel dieser Forschungsvorhaben (BGR CI-Forschungsvorhaben ‚Zündtemperaturen in großen Behältern; Projekt – Volumina bis 20 l‘ und DGUV-Forschungsvorhaben ‚Zündtemperaturen in großen Behältern; Projekt – Volumina bis 0,5 m³‘) eine Basis für die Beurteilung zu erhalten, in wieweit Extrapolationen von Zündtemperaturdaten, die in kleinen Volumina bestimmt wurden, auf größere Volumina sicherheitstechnisch vertretbar sind, ist erreicht worden.

Aufgrund der erarbeiteten Datenbasis ist es möglich, sowohl das Ausmaß der Erniedrigung der Zündtemperatur als auch das Ausmaß der Verlängerung der Zündverzugszeit in Abhängigkeit des Behältervolumens aus der Normzündtemperatur bzw. der Kaltflammentemperatur nach Norm abzuschätzen und zu beurteilen.

7 AKTUELLER UMSETZUNGS- UND VERWERTUNGSPLAN

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse des Forschungsvorhabens ist eine Konkretisierung des Regelwerks der Berufsgenossenschaften (Explosionsschutz-Regeln (EX-RL) DGUV Regel 113-001) hinsichtlich der Beurteilung der Zündquelle ‚heiße Oberfläche‘ bzw. eine Konkretisierung der Bemerkung 1 zu 5.2 Heiße Oberflächen der TRBS 2152, Teil 3

„5.2 Heiße Oberflächen

Ziel der Schutzmaßnahmen ist die Verhinderung der Entzündung explosionsfähiger Atmosphäre durch das Wirksamwerden einer heißen Oberfläche als Zündquelle.

5.2.1 Hinweise für die Gefährdungsbeurteilung

(1) Kommt explosionsfähige Atmosphäre mit heißen Oberflächen (heiße Rohrleitungen, Heizkessel usw.) in Berührung, kann es zu einer Entzündung kommen. (2) Grundlage der Bewertung ist die genormte Zündtemperatur der die

explosionsfähige Atmosphäre bildenden Stoffe. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Zündfähigkeit einer heißen Oberfläche u. a. von der Art und der Konzentration des jeweiligen Stoffes im Gemisch mit Luft, von Größe und Gestalt des heißen Körpers und vom Wandmaterial abhängt.

Bemerkung 1: Explosionsfähige Atmosphäre kann z. B. im Inneren größerer erhitzter Räume durch heiße Wände mit deutlich niedrigerer Temperatur als die der Norm-Zündtemperatur des Brennstoffs entzündet werden.“

möglich.

Beispielsweise könnten Experten der PG „Überarbeitung der EX-RL – Beispielsammlung“ des SG Explosionsschutz im Fachbereich Rohstoffe und chemische Industrie der DGUV über einen entsprechenden AK des AGS UA II einen Vorschlag zur Änderung dieser Bemerkung einbringen

8 LITERATUR

- [1] DIN 51794: Prüfung von Mineralölkohlenwasserstoffen - Bestimmung der Zündtemperatur, 2003
- [2] IEC 60079: Explosive atmospheres part 20-1: Material Characteristics for Gas and Vapour Classification - Test Methods and Data; 2010
- [3] DIN EN 14522: Bestimmung der Zündtemperatur von Gasen und Dämpfen; 2005
- [4] ASTM E 659: Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals; 2005
- [5] A. Beerbower: privat communication, zitiert n. Coffee [8]
- [6] N.P. Setchkin: Self-Ignition Temperatures of Combustible Liquids; J.Res.NBS **53** (1954), 49
- [7] T.J. Snee, J.F. Griffiths: Criteria for Spontaneous Ignition in Exothermic, Auto-catalytic Reactions: Chain-Branching and Self-Heating in the Oxidation of Cyclohexane in Closed Vessels; Comb.Flame **75** (1989), 381
- [8] R.D. Coffee: Cool Flames and Autoignitions: Two Oxidation Processes; **13th** Loss.Prev.Symp.AIChE (1979), 74
- [9] T.J. Snee: Auto-Ignition, Slow Combustion and the Variation of Minimum Ignition Temperature with Vessel Size, HSE Res.Lab.Div.; Buxton Loss Prev.Bull. **081** (1988), 25
- [10] E. Brandes, W. Möller: Safety Characteristic Data Vol.1, Flammable Liquids and Gases; Wirtschaftsverlag NW Verlag für neue Wissenschaft Bremerhaven **2008**
- [11] E. Brandes, Ch. Papp: Vorbereitende Untersuchungen, um praktische Konsequenzen aus der Absenkung der Zündtemperatur in Behältern ziehen zu können Abschlußbericht zum BGRCI-Forschungsvorhaben 2011

- [12] TRBS 2152 Teil 3: Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre- vermeidung der Entzündung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphären, GMBI. 77, No. 2009, S.1583
- [13] J. Griffiths: Cool Flames, a Hot Prospect?; Proc. **4th** Europ.Comb.Meeting, Louvain-la-Neuve 2005
- [14] J. Barnard, A. Watts: Cool Flame Oxidation of Ketones, **12th** Symp.(Int.) on Combustion (1969), 365
- [15] W. Hirsch, E. Brandes: Zündtemperaturen binärer Gemische bei erhöhten Ausgangsdrücken; Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben, Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig, 2005
- [16] N.N. Semenov: Zur Theorie des Verbrennungsprozesses, Z. Phys. **48**(1928), 571
- [17] C. Papp, E. Brandes, W. Hirsch, M. Marx: Autoignition Temperatures of Flammable Liquids in Closed Vessels; **9th** Int. Symp. on Haz. Prev. Mitigation of Ind. Expl., Cracow 2012
- [18] M.Gödde: Zündtemperaturen organischer Verbindungen in Abhängigkeit von chemischer Struktur und Druck; PTB-Bericht **ThEx-8**, Wirtschaftsverlag NW Verlag für neue Wissenschaft Bremerhaven 1998

ANHANG: BESTIMMUNG VON KALTEN FLAMMEN

ISO IEC DIS 80079-20-1

Anhang C

(informativ)

Nicht autorisierte Übersetzung

Bestimmung von kalten Flammen

Dieser Anhang befasst sich mit einem Screening-Verfahren zur Identifizierung von Stoffen, die in einem geschlossenen Gefäß deutlich niedrigere Entzündungstemperatur zeigen.

Einige Stoffe, hauptsächlich kurzkettige Ester, Ketone und einige Ether zeigen einen signifikanten Unterschied (bis zu 200 K) zwischen der T_z nach dem in 7.4 beschriebenen Verfahren, bestimmt im offenen Erlenmeyerkolben bei Umgebungsdrücken (zwischen etwa 98 kPa und 103 kPa), und der in einem geschlossenen Gefäß von vergleichbarem Volumen bei vergleichbarem Druck (1 bar) gemessenen Zündtemperatur.

Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass bei solchen Stoffen sehr blass blaue Flammen, begleitet von einem mäßig steilen Temperaturanstieg von nicht mehr als 150 K (kalte Flammen), im offenen Erlenmeyerkolben bei Temperaturen auftreten, die mit den Entzündungstemperaturen in einem geschlossenen Gefäß vergleichbar sind.

Solche Stoffe können nach folgendem Verfahren identifiziert werden: Der Erlenmeyerkolben wird mit einem zusätzlichen Thermoelement von 0,5 mm Durchmesser (T_2 in Bild C.1) und einer Aufzeichnungseinheit für die laufende Aufzeichnung der Temperaturentwicklung während der Prüfung ausgestattet. Dieses Thermoelement sollte Nahe am Rand der Öffnung des Erlenmeyerkolbens angeordnet sein und etwa 10 mm über dessen Boden enden.

Nach Durchführung der Schritte 7.4.3.4 bis 7.4.3.8 wird die Temperatur der Heizeinrichtung in Schritten von 10 K bis 20 K abgesenkt, bis entweder eine Differenz von 250 °C zu der AIT, die in 7.4 ermittelt wurde, oder eine Kolbentemperatur von etwa 85 °C erreicht ist. Bei jedem Temperaturschritt wird die Menge des Stoffes nach 7.4.3.6 variiert. Die von T_2 registrierte Temperatur wird während dieser zusätzlichen Schritte aufgezeichnet. Eine Temperaturerhöhung zwischen 50 K und 150 K mit einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit zwischen 20 K/s und 30 K/s ist ein Hinweis auf kalte Flammen. Bei der Durchführung der zusätzlichen Schritte über den gesamten Temperaturbereich ist darauf zu achten, die Kaltflammentemperatur (Bereich der Kaltflammentemperatur) nicht zu verpassen, da einige Stoffe einen so genannten „negativen Temperatur-koeffizient“ (Bild C.2) aufweisen.

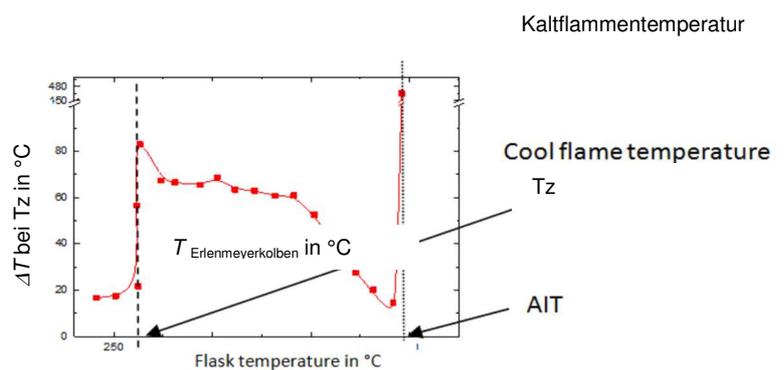
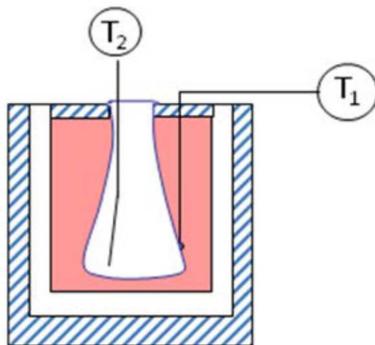


Bild C.1