

# **ZÜNDTEMPERATUREN IN ANDEREN OXIDATIONSMITTELN ALS LUFT**

**Projekt – Zündtemperaturen brennbarer Flüssigkeiten bei  
erhöhtem Sauerstoffanteil im O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>-Gemisch**

**Laufzeit:** 01.09 2015 bis 30.09. 2017

## **Abschlussbericht**

**E. Brandes, W. Hirsch, Th. Stolz, PTB Braunschweig**



Forschungsbegleitkreis:

Gesa Gosda	COVESTRO AG, Leverkusen
Dr. Ute Hesener	COVESTRO AG, Leverkusen (ehemals DEKRA EXAM GmbH, Bochum)
Dr. Michael Beyer	PTB, Braunschweig
Dr. Wolfgang Borchers	BAYER AG, Leverkusen
Dr. Hans-Georg Burckhardt	BGRCI, Heidelberg
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, Nürnberg
Björn Poga	BGRCI, Heidelberg
Dr. Volkmar Schröder	BAM, Berlin
Dr. Klaus-Werner Stahmer	DGUV (IFA), St. Augustin
Dr. Thomas Zimmermann	Merck KGaA, Darmstadt

Die Verfasser danken der BGRCI für die finanzielle Unterstützung und den Mitgliedern des Forschungsbeirates für die fachliche Beratung und Begleitung.



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Versuchsaufbau und -durchführung.....	1
3	Ergebnisse .....	3
4	Schlussfolgerungen .....	7
5	Zusammenfassung .....	7
6	Literaturverzeichnis .....	8



## 1 EINLEITUNG

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.

Unter Normalbedingungen 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 sowie der explosionsgeschützten Geräte in Temperaturklassen.

Die auf diese Weise bestimmte Zündtemperatur gilt nur, wenn Luft das verwendete Oxidationsmittel ist. In der chemischen Industrie treten jedoch oft Gemische brennbarer Gase und Dämpfe mit anderen Oxidationsmitteln auf, die Zündtemperaturen haben können, die sich deutlich von denen in Luft unterscheiden.

Wird die Zündtemperatur in reinem Sauerstoff bestimmt [5, 6, 7, 8] lassen sich im Vergleich zu den Normzündtemperaturen drei Gruppen unterscheiden:

- bei vielen Stoffen nimmt die Zündtemperatur nur geringfügig ab,
- bei anderen sinkt sie um mehr als 100 K.
- von einigen in Luft nicht entzündbaren Substanzen (vor allem stark halogenierte Substanzen wie Chloroform oder einige Anästhetika) kann in reinem Sauerstoff eine Zündtemperatur bestimmt werden.

Ziel dieses Projektes war es, für brennbare Gase und Dämpfe aus unterschiedlichen Substanzklassen die Zündtemperaturen in  $O_2+N_2$ -Gemischen mit Sauerstoffanteilen  $\varphi_{O_2}$  zwischen 21 Vol% und 100 Vol% zu ermitteln und sofern möglich ein Abschätzverfahren für die zu erwartende Zündtemperatur abzuleiten.

## 2 VERSUCHSAUFBAU UND -DURCHFÜHRUNG

Der Versuchsaufbau (Abb. 1) erfolgte in Anlehnung an die in EN 14522 [3] beschriebene Apparatur. Die Normapparatur wurde erweitert um

- ein fast bis zum Boden des Erlenmeyerkolbens reichendes Rohr ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ) um den Erlenmeyerkolben mit dem jeweiligen  $O_2+N_2$ -Gemisch effektiv zu spülen;
- einen konischen Aufsatz, der den Durchmesser der Halsöffnung auf 10 mm verengte, um den Austausch des jeweiligen  $O_2+N_2$ -Gemisch im Erlenmeyerkolben mit der Umgebungsluft zu minimieren,
- ein zusätzliches Thermoelement im Innern des Kolbens, um Informationen über deutliche Temperaturanstiege aufgrund von Reaktionen ohne Lichtemission zu erhalten.

Der Sauerstoffvolumenanteil im Sauerstoff+Stickstoff-Gemisch wurde über zwei kalibrierte Massendurchflussregler (Messunsicherheit: 0,5 %) auf den gewünschten Wert eingestellt. Die in dieser Arbeit angegebenen "O<sub>2</sub>-Konzentrationen" stellen stets den Sauerstoffanteil im Oxidatorgemisch O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> dar (nicht den Sauerstoffanteil im Brennstoff/ Oxidator-Gemisch).

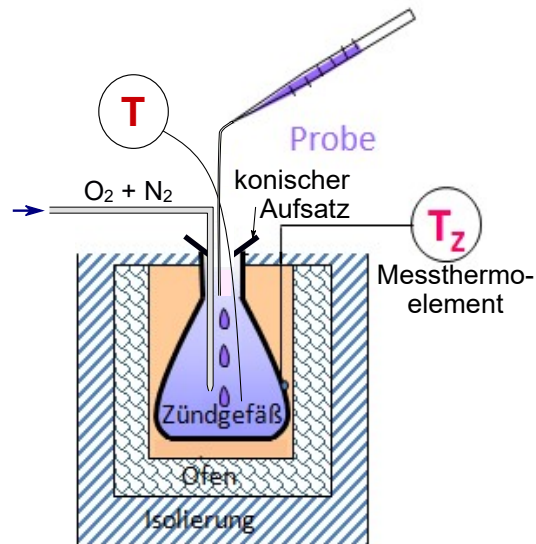


Abb. 1: Modifizierte Normapparatur

Für jeden Versuch wurde der Kolben zunächst mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2,2 l/h - 3 l/h mit dem gewünschten Oxidatorgemisch mit mindestens dem fünf-fachen seines Volumens gespült. Nachdem sich das Temperaturgleichgewicht wieder eingestellt hatte (nach ca. 20 s), wurde die Flüssigkeit mittels einer (durch eine Kanüle verlängerten) Pipette dosiert. Als Versuchstemperatur wurde die Temperatur  $T_z$ , gemessen mit dem Messthermoelement unmittelbar vor Beginn des Dosierens, gewertet. Eine sichtbare Flamme galt als Zündung. Temperatur und dosierte Menge wurden solange verändert bis die niedrigste Temperatur gefunden war, bei der eine Zündung beobachtet wurde.

Die Zündtemperatur wurde für jeden Sauerstoffanteil auf 2 K genau bestimmt. Unterhalb der Zündtemperatur konnten häufig durch das im Kolben befindliche Thermoelement Temperaturanstiege beobachtet werden, die nicht mit einer im Hellen sichtbaren Lichterscheinung verbunden waren. Es handelt sich hierbei um kalte Flammen, ein Indiz für starke (Oxidations-)Reaktionen. Es wurden jedoch keine ausführlichen Versuchsreihen unternommen, um die Kaltflammentemperaturen zu bestimmen.

Die Messreihen wurden mit folgenden Substanzen durchgeführt:

Kohlenwasserstoffe: n-Heptan, 2,4,4-Trimethylpenten-1;

Alkohole: Ethanol, 1-Propanol, Isobutanol;

Ester: n-Butylacetat, Isopentylacetat, n-Propylpropionat, n-Butylbutyrat;

Ketone: Heptanon-2, Heptanon-3, Heptanon-4;

Aldehyde: n-Butanal.



Sie wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

1. geringe Differenz ( $< 50$  K) zwischen der Zündtemperatur in Luft und in reinem Sauerstoff (n-Heptan, n-Butanal).
2. Differenz zwischen der Zündtemperatur in Luft und in reinem Sauerstoff  $50 \text{ K} < \Delta T_z < 100 \text{ K}$  ( Ethanol, Propanol-1, Isobutanol)
3. Differenz zwischen der Zündtemperatur in Luft und in reinem Sauerstoff  $> 100 \text{ K}$  (n-Propylpropionat, n-Butylbutyrat, n-Butylacetat, Isopentylacetat, Heptanon-2, Heptanon-3, Heptanon-4, 2,4,4-Trimethylpenten-1).
4. Zusätzliches Kriterium zu 2 und 3: vergleichbare Zündtemperatur entweder in Luft (Ethanol, Propanol-1, Isobutanol, 2,4,4-Trimethylpenten-1) oder in reinem Sauerstoff (Ethanol, Propanol-1 und Isobutanol, oder n-Butylbutyrat, n-Butylacetat, Isopentylacetat und n-Propylpropionat sowie Heptanon-2, Heptanon-3 und Heptanon-4).

Tabelle 1 fasst für die untersuchten Substanzen deren Zündtemperaturen in Luft ( $T_{z, \text{Norm}}$ ), in reinem Sauerstoff ( $T_{z, \text{O}_2}$ ) und die Differenzen der jeweiligen Zündtemperatur in Luft und der in reinem Sauerstoff ( $\Delta T_z$ ) zusammen.

Tab. 1: Zündtemperaturen der untersuchten Substanzen in Luft ( $T_{z, \text{Norm}}$ ) und in reinem Sauerstoff ( $T_{z, \text{O}_2}$ )

Substanz	$T_{z, \text{Norm}}$	$T_{z, \text{O}_2}$	$\Delta T_z$ ( $T_{z, \text{Norm}} - T_{z, \text{O}_2}$ )
n-Heptan	220	213	7
2,4,4-Trimethylpenten-1	415	262	153
n-Butanal	190	179	11
Ethanol	400	323	77
Propanol-1	385	310	75
Isobutanol	430	305	125
n-Butylacetat	390	249	141
Isopentylacetat	380	260	120
n-Propylpropionat	445	254	191
n-Butylbutyrat	395	243	152
Heptanon-2	305	190	115
Heptanon-3	410	195	215
Heptanon-4	420	194	226

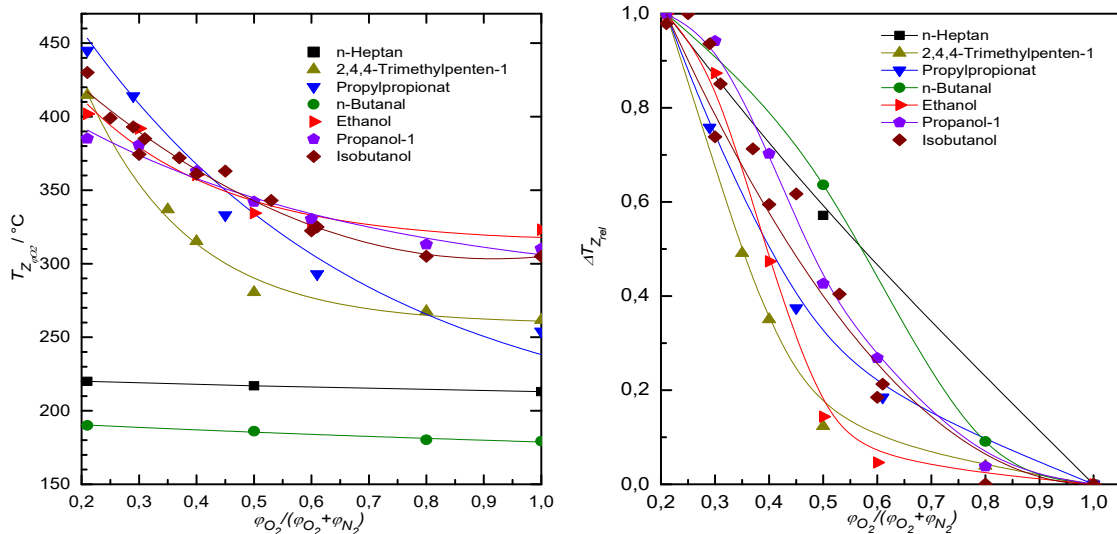
### 3 ERGEBNISSE

Die Zündtemperatur in reinem Sauerstoff liegt bei allen Substanzen unter der Normzündtemperatur in Luft. Insofern ist es nicht überraschend, dass die Zündtemperatur mit zunehmendem Sauerstoffanteil im Oxidator ( $\text{O}_2 + \text{N}_2$ -Gemisch) monoton sinkt. Die Abnahme der Zündtemperatur verläuft jedoch nicht notwendigerweise linear mit der Zunahme des  $\text{O}_2$ -Anteiles. Tab. 2 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tab. 2: Zündtemperaturen  $T_{z,\varphi O_2}$  in  $O_2+N_2$ -Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung

Substanz	Sauerstoffanteil im Oxidator Vol%												
	20,95	25,0	27,0	30,0	35,0	37,0	40,0	45,0	50,0	60,0	80,0	100	
n-Heptan	220								217			213	
2,4,4-Trimethylpenten-1	415				337		315		281		268	262	
n-Butanal	190								186		180	179	
Ethanol	400			392			360		334	327		323	
Propanol-1	385			381			363		342	330	313	319	
Isobutanol	430	399		374		372	361			322	305	305	
n-Butylacetat	390			283	252		248					249	
Isopentylacetat	380	318		287	273		264		257			260	
n-Propylpropionat	445			414					333		293	254	
n-Butylbutyrat	395	326		248								243	
Heptanon-2	305	283	249	218	191				189			190	
Heptanon-3	410	379	295	250	205				198			195	
Heptanon-4	420			333	203		195					194	

In Abb. 2 sind zunächst die Substanzen dargestellt, bei denen die Zündtemperatur mit zunehmendem Sauerstoffanteil 'allmählich' abnimmt.



a) Einfluss des zunehmenden  $O_2$ -Anteils im  $O_2+N_2$ -Gemisch auf  $T_{z,\varphi O_2}$

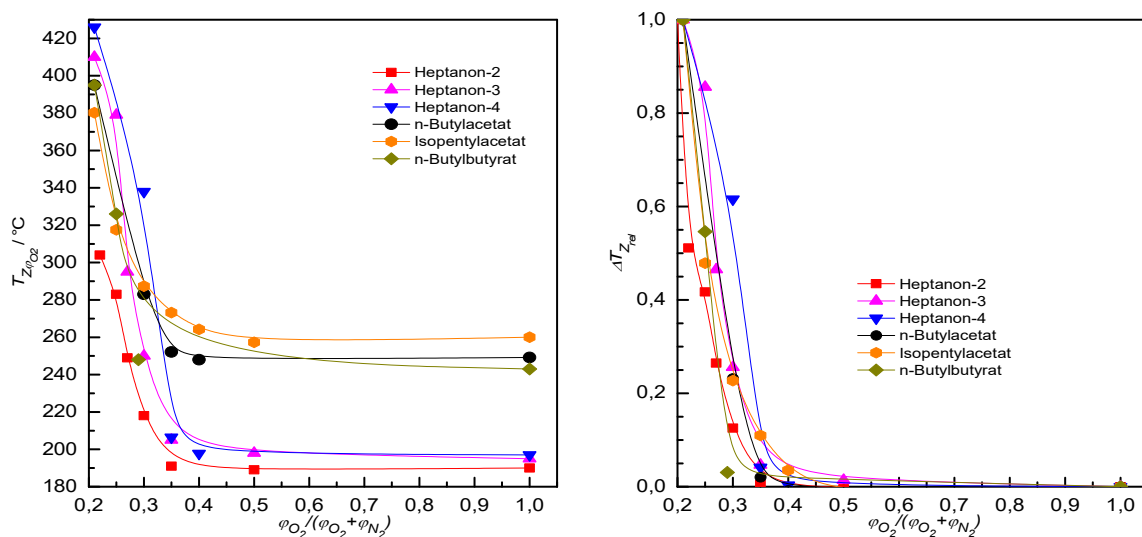
b) Relative Änderung der Zündtemperatur  $\Delta T_{z,rel}$  bei zunehmendem  $O_2$ -Anteil im  $O_2+N_2$ -Gemisch

Abb. 2: Änderung der Zündtemperatur mit zunehmendem  $O_2$ -Anteil im Oxidator; - ,allmähliche' Abnahme der Zündtemperatur

Um das unterschiedliche Verhalten bei Erhöhung des  $O_2$ -Anteils besser vergleichen zu können, ist in Abb. 2b (und Abb. 3b) die Änderung der Zündtemperatur  $\Delta T_{z,rel}$  relativ zur Differenz zwischen der jeweiligen Zündtemperatur in Luft und der in reinem  $O_2$   $\Delta T_{z,rel} = (T_{z,\varphi O_2} - T_{z,O_2}) / (T_{z,Norm} - T_{z,O_2})$  dargestellt.

Frühestens bei einem Sauerstoffanteil von 80 Vol.-% liegt die Zündtemperatur in der Nähe der Zündtemperatur in reinem Sauerstoff. Die Zündtemperatur nimmt dabei jedoch meist nicht linear ab, sondern fällt vor allem im Bereich niedriger O<sub>2</sub>-Anteile (20,95 Vol% < φ<sub>O<sub>2</sub></sub> < 50 Vol.-%) ab. Ausnahmen bilden n-Heptan und n-Butanal, bei denen sich Normzündtemperatur und Zündtemperatur in reinem Sauerstoff ohnehin nur um wenige Grad unterscheiden<sup>1</sup>.

Bei den übrigen untersuchten Substanzen verhält sich die Zündtemperatur bei zunehmendem Sauerstoffanteil im Oxidator deutlich anders. Hier genügt bereits eine Erhöhung des Sauerstoffanteils um wenige Prozent, um die Zündtemperatur bis in die Nähe ihres Wertes in reinem Sauerstoff zu reduzieren. Substanzen, die dieses Verhalten zeigen, sind in Abb. 3 zusammengefasst.



a) Einfluss des zunehmenden O<sub>2</sub>-Anteils im O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>-Gemisch auf  $T_{z,O_2}$

b) Relative Änderung der Zündtemperatur  $\Delta T_{z,rel}$  bei zunehmendem O<sub>2</sub>-Anteil im O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>-Gemisch

Abb. 3: Änderung der Zündtemperatur mit zunehmendem O<sub>2</sub>-Anteil im Oxidator – ‚rasche‘ Abnahme der Zündtemperatur

Bei diesen Substanzen (Ester und Ketone) handelt es sich ausnahmslos um Substanzen mit einer großen Differenz (> 100 K) zwischen der Normzündtemperatur und der Zündtemperatur in reinem Sauerstoff.

Es ergibt sich somit die Frage, inwieweit vorhersagbar ist, ob die Zündtemperatur mit zunehmendem Sauerstoffanteil eher ‚allmählich‘ auf den Wert in reinem Sauerstoff fällt (Abb. 2) oder ob sie schon bei gegenüber Luft geringfügig erhöhten Sauerstoffanteilen im Oxidator ‚rasch‘ fällt (Abb. 3).

Tab. 3 zeigt, dass Stoffe mit einer weit unterhalb der Normzündtemperatur liegenden

<sup>1</sup> Für n-Butanal gibt Rettig /6/ zwei Zündtemperaturen in O<sub>2</sub> an eine "Hochtemperatur-Zündtemperatur" von 179°C und einen "Tieftemperatur"-Wert von 101°C, der nur mit einem Deckel auf dem Zündgefäß zu beobachten ist. In der vorliegenden Arbeit wurde nur der Hochtemperaturwert beobachtet.

Kaltflammentemperatur stets auch eine sehr niedrige Zündtemperatur in Sauerstoff aufweisen.

Tab. 3: Normzündtemperatur ( $T_{Z, Norm}$ ) /7/, Kaltflammentemperatur ( $T_{KF}$ ) /9/, Zündtemperatur in reinem Sauerstoff ( $T_{Z, O_2}$ ) /7/ und relative Zündtemperaturabnahme bei Sauerstoffvolumenanteil im  $O_2+N_2$ -Gehalt von 40% ( $\Delta T_{Z, 40\%}$ )

Substanz	$T_{Z, Norm}$ °C	$T_{KF}$ °C	$T_{Z, O_2}$ °C	$\Delta T_{Z, 40\%}$
n-Heptan	220	218	213	0,29
2,4,4-Trimethylpenten-1	415	276	262	0,67
Ethanol	400	400	323	0,57
n-Butylacetat	395	290	249	0,99
Propylpropionat	445	291	254	0,53
n-Butylbutyrat	395	270	243	1
Heptanon-2	305	223	190	0,98
Heptanon-3	410	207	195	0,94
Heptanon-4	420	235	194	0,90

In Abb. 4 ist dargestellt, welcher Anteil der gesamten Abnahme der Zündtemperatur bei Sauerstoffanteilen im  $O_2+N_2$ -Gemisch von 40 Vol% ( $\Delta T_{Z, 40\%}$ ) erreicht ist.

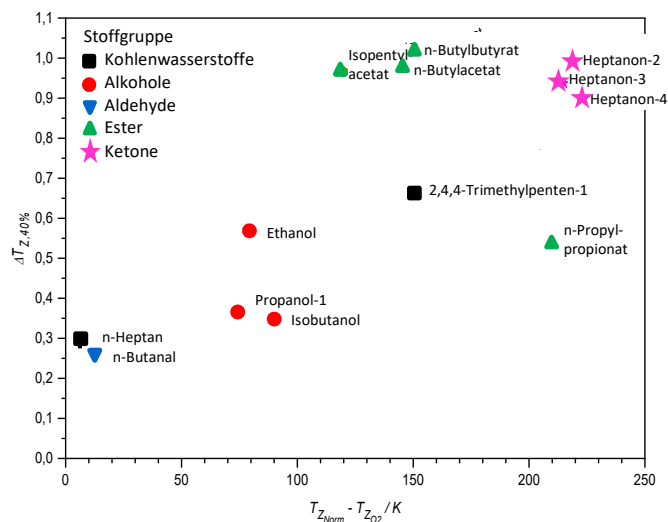


Abb. 4: Abnahme der Zündtemperatur bei Sauerstoffvolumenanteil im  $O_2+N_2$ -Gehalt von 40% relativ zur Differenz der Zündtemperaturen in Luft und in reinem  $O_2$

Abb. 4 zeigt zwar, dass tendenziell Substanzen mit einer weit unterhalb der Normzündtemperatur liegenden Kaltflammentemperatur auch zu einer starken Abnahme der Zündtemperatur bereits bei wenig erhöhtem Sauerstoffanteil im  $O_2+N_2$ -Gemisch neigen und somit im Umkehrschluss eine weit unterhalb der Normtemperatur liegende Kaltflammentemperatur ein Hinweis sein auf eine sehr starke Abnahme der Zündtemperatur bereits bei gering erhöhtem Sauerstoffanteil im  $O_2+N_2$ -Gemisch sein könnte. Die Streuung ist jedoch sehr stark. So nimmt z. B. die Zündtemperatur von n- Propylpropionat trotz einer Differenz zwischen Normzündtemperatur und Kaltflam-

mentemperatur von mehr als 200 K nur allmählich ab. Der Verlauf der jeweiligen Kurve  $T_z = f(\varphi_{O_2})$  scheint vielmehr das Verhältnis von nicht-oxidierten C-Atomen im Molekül zu oxidierten C-Atomen zu einem gewissen Maße abzubilden. Um jedoch eine systematische Beziehung zwischen dem Kurvenverlauf und einem der oben genannten Parameter ableiten zu können, sind Messreihen mit weiteren Substanzen notwendig.

#### **4 SCHLUSSFOLGERUNGEN**

Wegen der begrenzten Anzahl der untersuchten Substanzen ist es nicht möglich, verlässliche Vorhersagen der Zündtemperatur in sauerstoffangereicherten Atmosphären abzuleiten. Es scheint kein einfacher Zusammenhang zu existieren, der es ermöglichen würde, bei Kenntnis der Normzündtemperatur und der Zündtemperatur in reinem Sauerstoff die Zündtemperatur für jeden gegenüber Luft erhöhtem O<sub>2</sub>-Anteil des O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>-Gemisches zu berechnen. Vielmehr ist offenbar auch die Struktur oder der Oxidationsgrad der in Frage stehenden Substanz von Bedeutung.

Auf keinen Fall sollte die Zündtemperatur bei erhöhtem Sauerstoffgehalt durch eine lineare Interpolation zwischen der Normzündtemperatur und der Zündtemperatur in reinem Sauerstoff abgeschätzt werden, da die so berechneten Temperaturen fast immer zu hoch, oft sogar viel zu hoch und somit auf der unsicheren Seite liegen. Bei zahlreichen Substanzen erreicht die Zündtemperatur  $T_{z,\varphi O_2}$  dagegen bereits bei Sauerstoffanteilen von 30 Vol.-% bis 40 Vol.-% Werte, die nur noch wenig über denen in reinem Sauerstoff liegen.

Lediglich bei Sauerstoffanteilen unter 30 Vol.-% liegt die Zündtemperatur der untersuchten Stoffe stets deutlich oberhalb der Zündtemperatur in reinem Sauerstoff.

#### **5 ZUSAMMENFASSUNG**

Von dreizehn Substanzen wurde die Abhängigkeit der Zündtemperatur in einer leicht modifizierten Normapparatur bei erhöhtem Sauerstoffanteil im O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>-Gemisch bestimmt. Erwartungsgemäß nimmt die Zündtemperatur mit zunehmendem O<sub>2</sub>-Gehalt ab. Diese Abnahme verläuft bei den untersuchten Substanzen jedoch offensichtlich nur dann nahezu linear, wenn  $\Delta T_z$  kleiner als 50 K ist. In den meisten Fällen nimmt die Zündtemperatur bei gering erhöhten Sauerstoffanteilen stärker ab, als es einem linearen Verlauf zwischen  $T_{z, Norm}$  und  $T_{z, O_2}$  entsprechen würde. Häufig erreicht sie bereits bei einem O<sub>2</sub>-Anteil im Oxidator von weit unter 100% den in reinem Sauerstoff gefundenen Wert. In Einzelfällen kann dies bereits bei Sauerstoffvolumenanteilen von 30 % der Fall sein. Im Bereich zwischen 21 Vol.-% und 30 Vol.-% scheint eine untere Grenze für die relative Abnahme der Zündtemperatur zu existieren. Für eine verlässliche Beurteilung liegen jedoch noch nicht genügend Daten vor.

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

- /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; 2003
- /4/ ASTM E 659: Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals; 2005
- /5/ BAM-Jahresberichte 1974 - 1977: Zündtemperaturen in Sauerstoff bei Normaldruck
- /6/ P. Rettig: Zündtemperaturen brennbarer Flüssigkeiten in Sauerstoff; Bachelorarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg 2012
- /7/ Datenbank CHEMSAFE, 2016
- /8/ A.L. Furno, A.C. Imhof and J.M. Kuchta: Effect of Pressure and Oxidant Concentration on Autoignition Temperatures of Selected Combustibles in Various Oxygen and Nitrogen Tetroxide Atmospheres, J.Chem.Eng.Data **13**(1968), 243
- /9/ Papp, C.; Brandes, E.; Hirsch, W.; et al.: Autoignition temperatures of flammable liquids in closed vessels; **9<sup>th</sup>** International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (2012)