

Abschlussbericht zum PTB-Forschungsvorhaben 37064

Sauerstoffgrenzkonzentration von Alkoholen und Ketonen in Stickstoff und Kohlendioxid

Laufzeit: 01/2021-06/2022

Autoren: Sabine Zakel, Justus Förster, Maria Mitu

PTB Braunschweig

Fachbereich 3.7: Grundlagen des Explosionsschutzes

Mai 2023

Version 3

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

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation.....	1
2	Einleitung	1
2.1	Inertisierung.....	2
2.1.1	Totale Inertisierung	2
2.1.2	Partielle Inertisierung	3
2.2	Explosionsdiagramme	3
2.3	Sauerstoffgrenzkonzentration.....	6
2.3.1	Temperaturabhängigkeit	6
2.3.2	Druckabhängigkeit	7
2.3.3	Abhängigkeit vom Inertgas.....	8
2.4	Datenbank CHEMSAFE	8
3	Material und Methoden	9
3.1	Messplan Substanzen und Inertgase	9
3.2	Versuchsaufbau.....	11
3.3	Versuchsdurchführung	11
3.4	Zündquelle.....	12
3.5	Unsicherheit und Verifizierung.....	12
4	Ergebnisse	13
4.1	Auswertung	13
4.2	Stickstoff als Inertgas	14
4.3	Kohlendioxid als Inertgas	14
4.4	IAR und ICR-Werte.....	14
5	Zusammenfassung.....	18
6	Literaturverzeichnis	19
7	Anhang.....	20
7.1	Explosionsdiagramme Alkohole	20
7.2	Explosionsdiagramme Ketone	33

1 MOTIVATION

Die Technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS) und für Gefahrstoffe (TRGS) konkretisieren im Rahmen ihres Anwendungsbereichs die Anforderungen der Betriebssicherheitsverordnung und der Gefahrstoffverordnung. Bei Einhaltung der Technischen Regeln kann der Arbeitgeber deshalb davon ausgehen, dass die Anforderungen der Verordnungen erfüllt sind.

Einige Maßnahmen zur Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre durch die Inertisierung mit Stickstoff oder Kohlendioxid werden in der TRGS 722 [1] beschrieben. In Tabelle 1 finden sich darin als Handreichung die Sauerstoffgrenzkonzentrationen (SGK) in Stickstoff für einige Vertreter homologer chemischer Reihen. Jedoch sind dort nur sehr wenige Werte für die SGK in Kohlendioxid gegeben, obwohl Kohlendioxid neben Stickstoff eines der meistverwendeten Gase zur Inertisierung ist.

Dieses Forschungsvorhaben wurde durchgeführt, um die SGK für die Reihe repräsentativer Vertreter der Alkohole und Ketone zu vervollständigen und insbesondere die Werte mit Kohlendioxid als Inertgas zu ergänzen. Als Brennstoffe wurde Alkohole und Ketone verwendet, die industrielle Anwendung sowohl als Edukte chemischer Prozesse (z. B. Cyclohexanon bei der Herstellung von Perlon) als auch als Löse- und Reinigungsmittel finden.

Das Verhältnis der inertisierenden Wirkung beider Inertgase soll überprüft und auf eine breitere Datenbasis gestellt werden. Die ermittelten Daten sollen im Anschluss sowohl in die Technischen Regeln als auch in die Datenbank CHEMSAFE aufgenommen werden [2].

2 EINLEITUNG

Die Technische Regel TRGS 722 konkretisiert die Anforderungen zur Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre. Zu den Explosionsschutzmaßnahmen, die gefährliche explosionsfähige Atmosphäre verhindern oder einschränken, werden dort unter anderem die folgenden Punkte gezählt:

- Das Vermeiden oder Einschränken von Stoffen, die explosionsfähige Atmosphäre zu bilden vermögen
- Maßnahmen zum Beseitigen von Staubablagerungen in der Umgebung von staubführenden Anlagen und Anlagenteilen sowie Behältern
- Das Verhindern oder Einschränken gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre in der Umgebung von Anlagen und Anlagenteilen
- Die Überwachung der Konzentration in der Umgebung von Anlagen oder Anlagenteilen

- Das Verhindern oder Einschränken explosionsfähiger Atmosphäre im Innern von Anlagen und Anlagenteilen

In einer Vielzahl von Fällen lässt sich der Umgang mit Stoffen, die explosionsfähige Atmosphäre zu bilden vermögen, nicht vermeiden. In diesen Fällen kann die Bildung explosionsfähiger Atmosphäre in gefährdender Menge innerhalb von Anlagen und Anlagenteilen durch

- Begrenzung der Menge
- Begrenzung der Konzentration
- oder Inertisierung

beschränkt werden.

Diese Maßnahmen sind zu überwachen, sofern durch die Verfahrensbedingungen die Einhaltung einer unbedenklichen Konzentration nicht sichergestellt ist. Dies kann beispielsweise über Strömungswächter oder Gaswarneinrichtungen mit Alarmfunktion geschehen, die Schutzmaßnahmen oder Notfunktionen auslösen.

Bei der Begrenzung der Konzentration des brennbaren Stoffes soll die untere Explosionsgrenze unterschritten oder die obere Explosionsgrenze überschritten werden. In diesen Fällen kann jedoch beim An- oder Abfahren des Prozesses der Explosionsbereich unter Umständen trotzdem durchschritten werden. Dies muss entsprechend berücksichtigt werden. Liegt die Konzentration innerhalb des Anlagenteils oberhalb der oberen Explosionsgrenze, kann des Weiteren beim Austritt durch Vermischung mit Luft Explosionsgefahr bestehen.

2.1 Inertisierung

Bei der Inertisierung wird die Bildung explosionsfähiger Atmosphäre in einem Volumen durch Zugabe von Inertgasen verhindert. Dies sind beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid, Edelgase oder Wasserdampf. Man kann zwischen zwei Methoden der Inertisierung unterscheiden: partielle Inertisierung und totale Inertisierung. Die Wirksamkeit der Inertisierung ist wiederum durch eine Überwachung der Sauerstoffkonzentration und der Inertgas-Konzentration sicherzustellen.

Die Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) ist die maximale Konzentration von Sauerstoff in einem Gemisch eines brennbaren Stoffes mit Luft und Inertgas, bei der eine Explosion gerade noch nicht auftritt. Geschieht die Konzentrationsüberwachung mit ausreichender Zuverlässigkeit, kann gegebenenfalls für den betrachteten Anlagenbereich eine Zonenreduzierung erfolgen.

2.1.1 Totale Inertisierung

Bei der totalen Inertisierung ist das Verhältnis von zugegebenem Inertgasanteil zu Brennstoffanteil so hoch, dass auch bei Zutritt beliebiger Mengen von Luft das Gesamtgemisch nicht explosionsfähig wird.

Der Grenzwert, der dabei nicht unterschritten werden darf, ist lückenhaft in Tabelle 1 der TRGS 722 angegeben.

2.1.2 Partielle Inertisierung

Bei der partiellen Inertisierung wird dem Gemisch so viel Inertgas zugeführt, dass die Sauerstoffgrenzkonzentration sicher unterschritten wird oder der Mindestwert des Verhältnisses der Molanteile von Inertgas und Luft bei beliebiger Zugabe von brennbarem Gefahrstoff überschritten wird. Einflüsse nicht atmosphärischer Bedingungen auf die Sauerstoffgrenzkonzentration sind dabei zu berücksichtigen. Bei Luft- oder Sauerstoffzutritt wird das Gemisch allerdings wieder explosionsfähig.

2.2 Explosionsdiagramme

Explosionsdiagramme stellen die Explosionsbereiche von gasförmigen Stoffgemischen dar. Sie geben wertvolle Hinweise für die Maßnahmen des primären Explosionsschutzes (Vermeidung explosionsfähiger Atmosphäre). Die folgenden Erklärungen zur Interpretation der Diagramme wurden der Fachliteratur entnommen [3]. Das Verständnis der Diagramme ist wesentlich für die Benutzung der Sauerstoffgrenzkonzentration und der Auslegung der Inertisierung.

Die Explosionsbereiche werden im Diagramm eingegrenzt durch die untere und die obere Explosionsgrenze. Unter einer Explosionsgrenze wird in Inertgas/Brenngas/Oxidatorgas-Gemischen der Brenngasanteil im Inertgas/Oxidatorgas-Gemisch verstanden, bei dem sich eine Verbrennungsreaktion gerade nicht mehr selbständig fortpflanzt. Innerhalb des Explosionsbereichs sind Gasgemische durch eine Zündquelle entzündbar.

Der Explosionsbereich lässt sich sowohl in kartesischen Koordinaten darstellen als auch in Dreieckskoordinaten (Abb.1). Bei der Darstellung in Dreieckskoordinaten stellen die Punkte auf den Dreiecksseiten die Zweikomponentengemische dar. In den Explosionsdiagrammen mit Luft als Oxidator und Stickstoff als Inertgas wird in der Regel nur der zusätzliche Stickstoffanteil angegeben. Der Gesamtanteil Stickstoff ergibt sich dann aus dem Anteil in der Luft und dem zusätzlichen Anteil Stickstoff.

Bei vielen Systemen verläuft die untere Explosionsgrenze (UEG) bei konstanten Brenngasanteilen nahezu parallel zur Luftachse. Dies ist immer dann zu beobachten, wenn das Inertgas eine ähnliche molare Wärmekapazität wie Luft hat. Die bei der Verbrennung entstehende Reaktionswärme wird an der UEG bei Sauerstoffüberschuss durch den Brenngasanteil bestimmt. Die obere Explosionsgrenze (OEG) verläuft jedoch nicht bei konstanten Brenngasanteilen. Die freiwerdende Reaktionswärme wird hier vom Sauerstoffanteil bestimmt, der mit steigendem Inertgasanteil abnimmt.

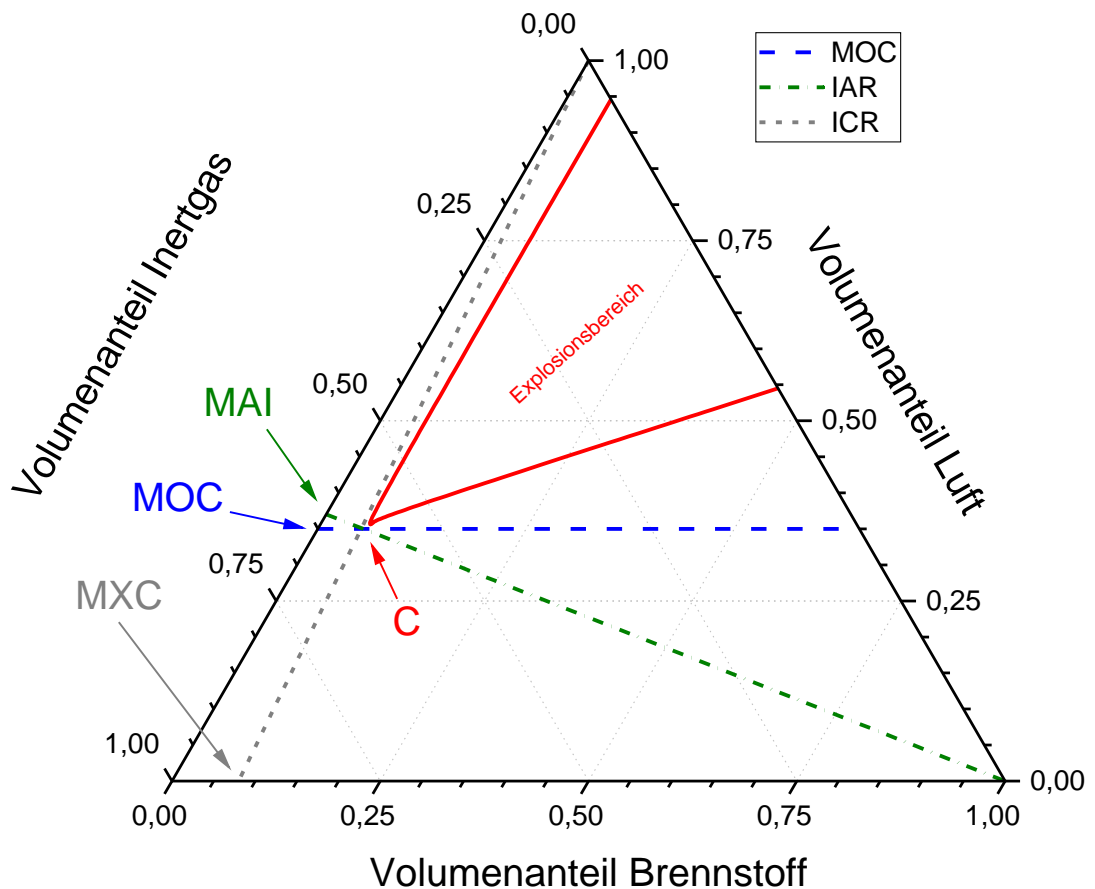


Abbildung 1: Darstellung sicherheitstechnischer Kenngrößen in einem Dreiecksdiagramm

Beide Grenzlinien UEG und OEG laufen bei einem bestimmten Inertgasanteil zusammen. Bei höheren Inertgasanteilen sind keine explosionsfähigen Gemische mehr möglich. Das Verhältnis Brenngas zu Luft in dieser „Nase des Explosionsbereiches“ liegt meist nahe dem stöchiometrischen Verhältnis.

Aus dem Explosionsdiagramm können folgende sicherheitstechnische Kenngrößen des Explosionsschutzes abgeleitet werden:

- Maximal zulässiger Brenngasanteil MXC in einem Brenngas/Inertgas-Gemisch ist der höchste Brenngasanteil, bei dem das Gemisch bei beliebiger Zugabe des Oxidators nicht mehr explosionsfähig ist.
- Minimal notwendiger Inertgasanteil MAI im Inertgas/Oxidator-Gemisch ist der kleinste Inertgasanteil, bei dem das Gemisch bei beliebiger Zugabe von Brenngas nicht mehr explosionsfähig ist.
- Maximaler Oxidatoranteil MOC im Gesamtgemisch ist der größte Oxidatoranteil, bei dem bei beliebiger Zugabe von Brenngas keine

explosionsfähigen Gemische mehr gebildet werden können. Ist der Oxidator Luft und bezieht man MOC auf den Sauerstoffanteil in der Luft, dann lässt sich daraus die Sauerstoffgrenzkonzentration LOC bestimmen.

- Das minimale Inertgas/Brenngas-Verhältnis ICR ist das kleinste Verhältnis, bei dem ein Inertgas/Brenngas-Gemisch bei beliebiger Zugabe eines Oxidators nicht mehr explosionsfähig ist.
- Das minimale Inertgas/Luft-Verhältnis IAR ist das kleinste Verhältnis, bei dem ein Inertgas/Oxidator-Gemisch bei beliebiger Zugabe eines Brenngases nicht mehr explosionsfähig ist.

Das Verhältnis $ICR = (1 - MXC) / MXC$ ist in Tabelle 1 der TRGS 722 als Handreichung für die Totale Inertisierung gegeben. Wird zu einem Brenngas/Inertgas-Gemisch am Punkt MXC Oxidator hinzugegeben, dann entstehen neue Gemische entlang der ICR Geraden. Diese Gemische sind nicht mehr explosionsfähig, da die Gerade den Explosionsbereich gerade nicht mehr schneidet.

Ähnlich verhält es sich beim Inertgas/Oxidator-Gemisch der Zusammensetzung MAI. Hier entstehen bei beliebiger Brenngaszugabe entlang der IAR-Geraden keine explosionsfähigen Gemische mehr.

MOC erhält man durch Parallelverschiebung der Brennstoff-Achse an den Explosionsbereich. MXC und MAI können mit Hilfe der Tangenten ICR und IAR an den Explosionsbereich konstruiert werden.

Alle Gemische, die in dem Viereck liegen, das durch die Punkte MXC, C, MAI und 100 % Inertgas begrenzt ist, sind vollständig inertisiert. C ergibt sich als Schnittpunkt der ICR und IAR-Geraden. Diese Gemische können bei beliebiger Zugabe von Brenngas oder Oxidator nicht in den Explosionsbereich gebracht werden. Andere Gemische, die außerhalb des Explosionsbereiches und außerhalb Vierecks liegen, können dagegen durch Brenngas- oder Oxidatorzugabe explosionsfähig werden und sind somit nur partiell inertisiert. Tritt nun Gasgemisch ins Freie aus oder gelangt Luft in einen Behälter, wird dem Gemisch nur Oxidator zugeführt. In diesem Fall sind alle Gemische unterhalb der UEG und der ICR-Geraden vollständig inertisiert. Alle anderen Gemische außerhalb dieses Bereiches und außerhalb des Explosionsbereiches sind partiell inertisiert.

Das Explosionsdiagramm kann bei Kenntnis der unteren und oberen Explosionsgrenze sowie der Sauerstoffgrenzkonzentration graphisch konstruiert werden, solange an der oberen Explosionsgrenze in Luft mehr Luft enthalten ist als an der MOC. Des Weiteren sollte der Verlauf der oberen Explosionsgrenze im Diagramm keine Beulen oder andere Irregularitäten aufweisen. Da die Explosionsbereiche der Alkohole und Ketone sehr schmal sind, ist dies im Allgemeinen der Fall.

2.3 Sauerstoffgrenzkonzentration

Die Sauerstoffgrenzkonzentration wird experimentell nach DIN EN 1839 [4] bestimmt. Der experimentelle Wert abzüglich eines Sicherheitsabstandes ergibt die höchstzulässige Sauerstoffkonzentration im Prozess. Dieser Sicherheitsabstand kann individuell festgelegt werden und muss betriebs- und störungsbedingte lokale und temporäre Schwankungen berücksichtigen.

Die Konzentration des brennbaren Stoffes im Brennstoff/Luft-Gemisch, bei der die Sauerstoffgrenzkonzentration gefunden wird, liegt für viele organische, nichthalogenierte Komponenten in der Nähe der stöchiometrischen Konzentration. Für zerfallfähige Stoffe, partiell zerfallfähige Stoffe und Stoffe mit reaktiven Gruppen gilt das nicht.

Die experimentell bestimmte Sauerstoffgrenzkonzentration ist abhängig von

- brennbarem Stoff
- Art des Inertgases
- Druck und Temperatur

Weitere Abhängigkeiten von der Größe und Form des Prüfgefäßes, Art und Energie der Zündquelle und Zündkriterium werden durch die Verwendung von normierten Verfahren fixiert. Dies gewährleistet zwar die Vergleichbarkeit der Kenngröße für verschiedene Stoffe und Bedingungen untereinander, sollte aber unter Umständen in die Betrachtung des Anwendungsfalls mit einbezogen werden.

In der europäischen Norm werden zwei Verfahren beschrieben, das Rohrverfahren (Verfahren T) und das Bombenverfahren (Verfahren B). Mit dem Rohrverfahren werden in der Regel größere Explosionsbereiche ermittelt (konservativer). Die Werte der nach beiden Verfahren bestimmten Explosionsgrenzen und Sauerstoffgrenzkonzentrationen können um bis zu 10 % relativ differieren [5]. Grund dafür kann das verwendete Druckschwellenkriterium im geschlossenen Zündgefäß sein, das weniger empfindlich als das visuelle Flammenausbreitungskriterium im transparenten Rohr ist. Bei Vergleich von Messwerten sollte darauf geachtet werden, dass das gleiche Verfahren und die gleiche Schrittweite der Konzentrationen verwendet wurde. In Bereichen mit hohem Inertgasanteil („an der Nase des Diagramms“) ist der apparative Einfluss besonders ausgeprägt. Der folgende Wissensstand zur Sauerstoffgrenzkonzentration ist dem Abschlussbericht zum BG RCI-Vorhaben „Sicherheitstechnische Kenngrößen bei nichtatmosphärischen Bedingungen“ entnommen, der eine umfangreiche Literaturrecherche zusammenfasst [6].

2.3.1 Temperaturabhängigkeit

Die Explosionsgrenzen und die Sauerstoffgrenzkonzentration sind für die meisten Stoffe bis zu Temperaturen von ungefähr 300°C nahezu linear von der Temperatur abhängig. Die Temperaturkoeffizienten sind entgegen früheren Annahmen

stoffspezifisch. Bei Erhöhung der Ausgangstemperatur erweitert sich der Explosionsbereich. Die untere Explosionsgrenze sinkt und die obere Explosionsgrenze steigt an. Erreicht die Temperatur die Nähe der Zündtemperatur ist die Angabe von Explosionsgrenzen nicht mehr sinnvoll, da sich das Gemisch spontan selbst entzünden kann. Die Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen kann dazu führen, dass Gase, die bei Raumtemperatur nicht entzündbar sind, bei erhöhter Ausgangstemperatur einen Explosionsbereich haben.

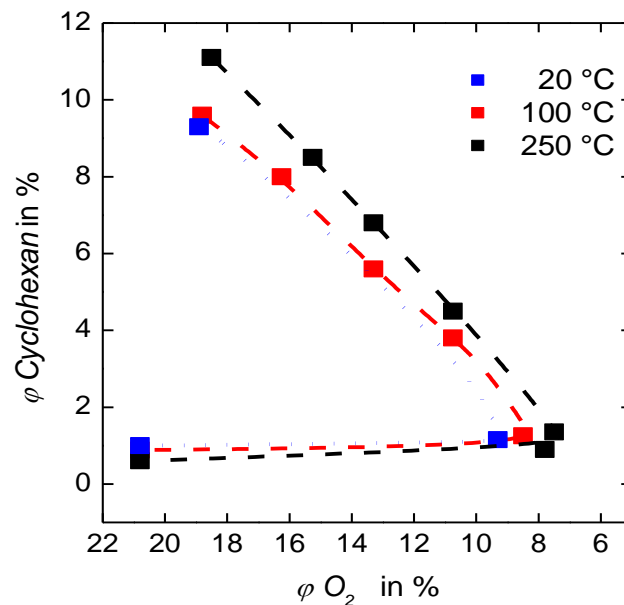


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit des Explosionsbereiches von Cyclohexan [6]

2.3.2 Druckabhängigkeit

Bei den meisten brennbaren Gasen erweitert sich der Explosionsbereich mit der Erhöhung des Ausgangsdrucks. Während die untere Explosionsgrenze nur minimal beeinflusst wird, steigt die OEG stark an. Ausnahmen bilden Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Bei sehr niedrigem Druck verengt sich der Explosionsbereich so stark, das UEG und OEG zusammenlaufen. Bei noch geringerem Druck sind die Gemische dann nicht mehr explosionsfähig.

Die Druckabhängigkeit der Sauerstoffkonzentration ist nur im Unterdruck eindeutig, wo sie mit abnehmendem Druck ansteigt und am Mindestzünddruck mit der oberen und der unteren Explosionsgrenze zusammenfällt. Die wenigen Messungen im Überdruckbereich lassen keine eindeutige Tendenz erkennen. Die Druckerhöhung führt in den meisten Fällen zu einer Aufweitung des Explosionsbereiches, wobei die obere Explosionsgrenze stark ansteigt, die SGK sinkt und die untere Explosionsgrenze nur wenig sinkt. Bei vielen Stoffen scheint die Sauerstoffkonzentration zwischen 1 bar und 10 bar jedoch anzusteigen, bevor sie wieder fällt. Eine Berechnung bei hohem Druck durch eine einfache lineare Beziehung ist somit nicht möglich.

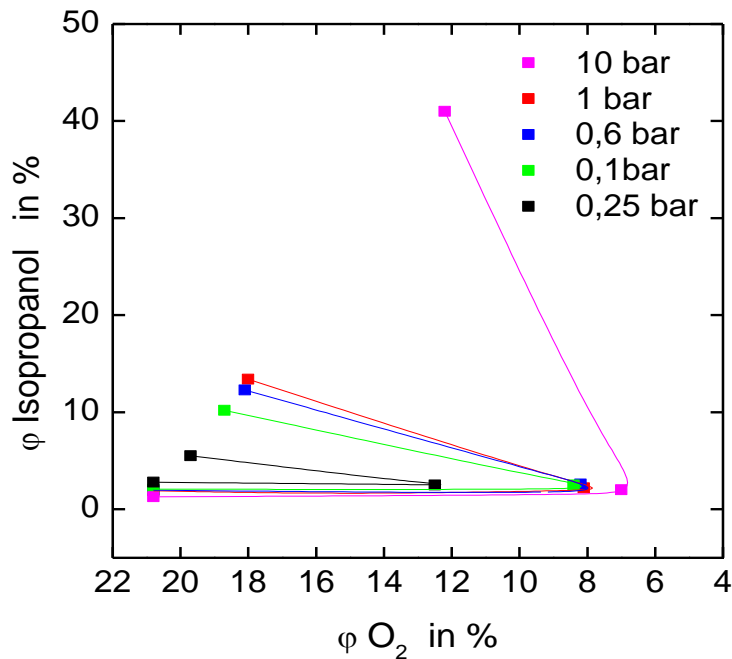


Abbildung 3: Druckabhängigkeit des Explosionsbereiches von 2-Propanol [6]

2.3.3 Abhängigkeit vom Inertgas

Die Sauerstoffgrenzkonzentration ist außer von der brennbaren Substanz auch vom Inertgas abhängig. Je mehr Atome das Molekül des Inertgases enthält, umso besser die Inertisierung. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der Inertgase (Argon < Stickstoff < Helium < Wasserdampf < Kohlendioxid) bleibt auch bei steigender Temperatur erhalten. Wie bei Normaldruck, liegt die SGK in Kohlendioxid auch bei höheren Drücken höher als bei Verwendung von Stickstoff. Inertisiert man mit Wasserdampf, muss eine mögliche Kondensation in der Anwendung in Betracht gezogen werden.

2.4 Datenbank CHEMSAFE

Die Datenbank CHEMSAFE wird gemeinsam von der Gesellschaft für Materialforschung und -prüfung (BAM) sowie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) herausgegeben [2]. Sie enthält von Fachleuten bewertete sicherheitstechnische Kenngrößen des Explosionsschutzes. Es finden sich in der Datenbank eine große Anzahl von Dreiecksdiagrammen, allerdings beschränkt auf Gase. Aus den Dreiecksdiagrammen lassen sich die Sauerstoffgrenzkonzentrationen, ICR und IAR entnehmen. Für eine Vielzahl von Flüssigkeiten sind auch Einzelwerte der Sauerstoffgrenzkonzentration, überwiegend in Stickstoff gemessen, in CHEMSAFE zu finden.

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 Messplan Substanzen und Inertgase

Die Sauerstoffgrenzkonzentrationen von verschiedenen Alkoholen und Ketonen wurden bei Umgebungsdruck und gegebenenfalls erhöhten Temperaturen gemessen. Das Messprogramm umfasste 12 Vertreter der Klasse der Alkohole mit Kohlendioxid als Inertgas und 6 Vertreter der Klasse der Ketone mit Stickstoff und Kohlendioxid als Inertgas (Tabelle 1). Die Explosionsgrenzen, die zur Konstruktion der Dreiecksdiagramme verwendet wurden, finden sich in Tabelle 2. Bei Annahme idealen Verhaltens entspricht die Konzentration in Vol.-% dem Stoffmengenanteil in Mol.-%.

Tabelle 1: Auszug aus derzeitiger Tabelle 1 in TRBS 2152 Teil 2/TRGS 722 (2022) und grau hinterlegt das aktuelle Messprogramm. Die mit (CHEMSAFE) markierten Werte sind derzeit nicht in der Tabelle zu finden und wurden der Datenbank CHEMSAFE entnommen.

	Temperatur in °C	SGK (N ₂) in Mol.-%	SGK (CO ₂) in Mol.-%
Alkohole			
Methanol	20	8,1	-
Methanol	100 (CHEMSAFE)	7,4	-
Ethanol	20	8,5	-
1-Propanol	20	9,3	-
2-Propanol	20	8,7	-
2-Propanol	100 (CHEMSAFE)	8,1	12,4
1-Butanol	130	8,2	-
<i>tert</i> -Butanol	100	8,6	-
1-Butoxy-2-Propanol	100	8,0	-
Cyclohexanol	100	8,8	-
1-Hexanol	100	8,5	-
Ethandiol	-	-	-
Ketone			
Cyclohexanon	100	8,0	-
2-Butanon	20	9,5	-
Aceton	-	-	-
3-Pentanon	-	-	-
2-Pentanon	-	-	-
Cyclopentanon	-	-	-

Tabelle 2: Explosionsgrenzen der Substanzen bei den gewählten Messtemperaturen (o.T.: ohne Temperaturangabe) aus CHEMSAFE und der GESTIS-Datenbank [7]

Substanz	Temperatur in °C	OEG in Vol.-%	Quelle	UEG in Vol.-%	Quelle
Methanol	23	36,5	CHEMSAFE	6,0	CHEMSAFE
Methanol	100	45,5	CHEMSAFE, Standardapparatur	5,4	CHEMSAFE
Ethanol	23	22,0	CHEMSAFE extrapoliert: 23 (100 °C) 35 (200 °C)	3,1	CHEMSAFE
1-Propanol	40	16,0	CHEMSAFE	2,1	CHEMSAFE
2-Propanol	23	10,7	CHEMSAFE extrapoliert: 13,6 (120 °C) 14,6 (150 °C) 15,4 (180 °C)	2,2	CHEMSAFE
2-Propanol	100	13,4	CHEMSAFE extrapoliert: 13,6 (120 °C) 14,6 (150 °C) 15,4 (180 °C)	1,9	CHEMSAFE
1-Butanol	60	10,0	CHEMSAFE	1,4	CHEMSAFE
1-Butanol	130	16,4	CHEMSAFE	1,1	CHEMSAFE
<i>tert</i> -Butanol	100	10,9	CHEMSAFE (120 °C)	1,3	CHEMSAFE
1-Butoxy-2-Propanol	100	8,4	CHEMSAFE (145 °C)	0,8	CHEMSAFE
Cyclohexanol	100	11,1	CHEMSAFE	1,2	CHEMSAFE
1-Hexanol	100	11,8	CHEMSAFE (120 °C)	1,0	CHEMSAFE (120 °C)
Ethandiol	150	43,0	CHEMSAFE (190 °C)	3,2	CHEMSAFE (o.T.)
Cyclohexanon	100	9,4	CHEMSAFE	1,3	CHEMSAFE
2-Butanon	25	11,5	CHEMSAFE	1,5	CHEMSAFE
Aceton	25	13,9	CHEMSAFE	2,5	CHEMSAFE
3-Pentanon	25	7,7	GESTIS	1,6	GESTIS
2-Pentanon	25	8,2	CHEMSAFE	1,5	CHEMSAFE
Cyclopentanon	100	10,8	GESTIS (o.T.)	1,6	GESTIS (o.T.)

3.2 Versuchsaufbau

Innerhalb dieses Forschungsvorhabens wurde die Methode T (Rohrmethode) der DIN EN 1839 verwendet. Als Zündkriterium wurde die visuelle Beobachtung gemäß der Norm angelegt: „i) das Ablösen einer Flamme von der Funkenstrecke und deren Aufwärtsbewegung für mindestens 100 mm oder ii) die Bildung einer Aureole, die entweder bis zur vollen Höhe des Prüfgefäßes reicht oder mindestens eine Höhe von 240 mm erreicht“.

3.3 Versuchsdurchführung

Das Verfahren zur Bestimmung der SGK nach DIN EN 1839 ist für Atmosphärendruck und Temperaturen bis maximal 200 °C ausgelegt. Es werden Gasgemische mit definierter Zusammensetzung hergestellt und Zündversuche im ruhenden Gemisch durchgeführt. Durch Variation des Brennstoffanteils wird die Zusammensetzung gesucht, bei der gerade keine Verbrennungsreaktion mehr stattfindet. Bei der Bestimmung der SGK wird der Prüfsubstanzgehalt des Prüfgemisches und der Inertgasanteil schrittweise variiert, bis gerade keine Entzündung mehr festgestellt wird. Dazu müssen mindestens fünf Nichtzündungen in Folge nachgewiesen werden.

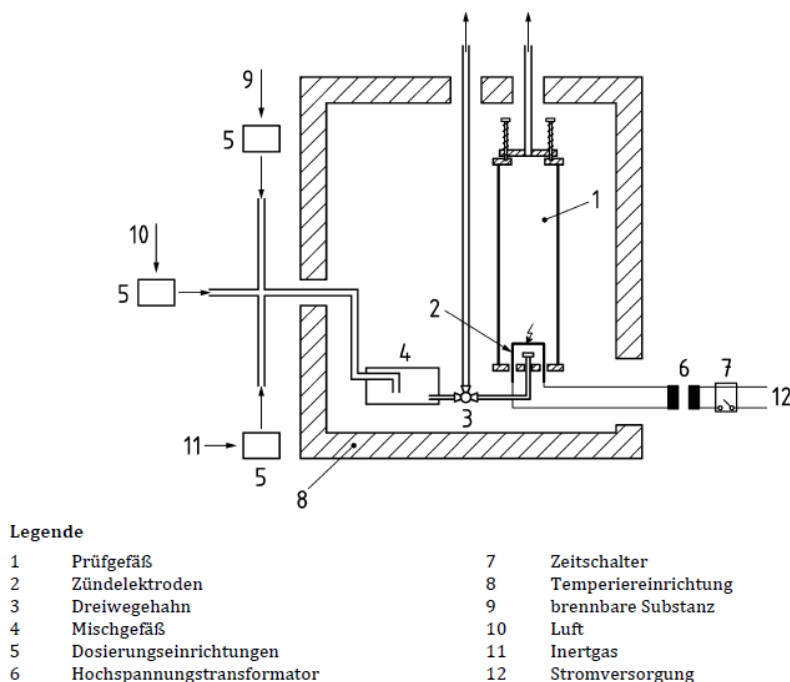


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Prüfeinrichtung des Rohrverfahrens für die Bestimmung der jeweiligen Explosionsgrenzen und der Sauerstoffgrenzkonzentration nach DIN EN 1839

Da bei brennbaren Flüssigkeiten der Verlauf der oberen und unteren Begrenzung des Explosionsbereichs stetig ist und keine Wendepunkte aufweist, die man bei einigen Gasen beobachten kann, wird für die Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration von Flüssigkeiten nicht der gesamte Explosionsbereich vermessen, sondern der

Bereich um die „Nase“ des Explosionsbereichs. Auch hier gilt, das häufig bei erhöhter Temperatur gemessen werden muss, weil der Dampfdruck vieler Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur zu gering ist.

3.4 Zündquelle

Als Zündquelle wird eine Folge von sogenannten Induktionsfunken zwischen zwei Elektroden verwendet. Die Zündquelle entspricht den in der Norm vorgegebenen Werten. Ein Hochspannungstransformator mit einer Leerlaufspannung von 13 kV bis 16 kV (Scheitelwert) und einem Kurzschlussstrom von 20 mA bis 30 mA wird auf eine Funkendauer von 0,2 s begrenzt. Die Funkenfolge hat eine ungefähre Leistung von 10 W.

3.5 Unsicherheit und Verifizierung

Die Explosionsgrenzen (UEG, OEG) und die Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) sind als Kenngrößen stark von der Prüfapparatur und dem Messverfahren abhängig. Daher ist die Bewertung der beigeordneten Messunsicherheit im Hinblick auf die chemische Sicherheitstechnik wichtig. Die Hauptquelle der Messunsicherheit sind die Einrichtungen zu Herstellung des Prüfgemisches. Diese müssen die in Tabelle 2 angegebenen Unsicherheiten gewährleisten. Die Messunsicherheit des Inertgasgehalts im Prüfgemisch darf nicht höher als 0,1 Mol.-% sein. Die Schrittweite bei der Messung muss der Messunsicherheit entsprechen. Die Temperaturdifferenz im Gefäß darf nicht höher als 10 °C sein. Vor jedem Zündversuch ist sicherzustellen, dass die Temperatur im Prüfgefäß nicht mehr als 5 K vom Sollwert abweicht.

Die Verifizierung der Apparatur mit den in der Norm vorgegebenen Referenzsubstanzen n-Hexan und 1,3,5-Trimethylbenzol wurde zum Anschluss der Messwerte an die Norm erfolgreich durchgeführt. Dabei lagen die Messwerte für untere und obere Explosionsgrenze in den vorgegebenen Intervallen.

Tabelle 3: Messunsicherheit gemäß DIN EN ISO 1829

Stoffmengenanteil Prüfsubstanz in Mol.-%	Maximale Messunsicherheit in % relativ	Maximale Messunsicherheit in % absolut
≤ 2	± 10	
> 2		± 0,2

4 ERGEBNISSE

4.1 Auswertung

Mehrere hundert Einzelmessungen wurden in Dreiecksdiagramme übertragen, um die Explosionsbereiche der Brennstoffe grafisch zu visualisieren. Die Diagramme finden sich im Anhang. Für die Auftragung wurde der Volumenanteil in Prozent gewählt. Im weiteren Verlauf der Auswertung wird jedoch Mol.-% verwendet, um den Vergleich mit CHEMSAFE und der TRGS 722 herzustellen. Dabei wird ideales Verhalten vorausgesetzt.

Die Nichtzündungen an der „Nase“ des Explosionsbereiches wurden durch jeweils mindestens fünf Experimente abgesichert (Abbildung 5). Die Bestimmung der SGK erfolgte jeweils an der Nase des Explosionsbereiches. Als untere und obere Explosionsgrenze in Luft wurden die Werte aus Tabelle 2 für die Konstruktion der Diagramme verwendet. Dabei wurde davon ausgegangen, dass der Verlauf des Explosionsbereiches an der oberen Explosionsgrenze weder „Beulen“ noch andere Irregularitäten aufweist. Da die Explosionsbereiche für die Alkohole und Ketone im Allgemeinen sehr schmal sind, ist dieses Vorgehen als konservativ anzusehen. Allerdings sollte bei der Verwendung der Diagramme die Herkunft der Explosionsgrenzen in Luft aus den Datenbanken berücksichtigt und gegebenenfalls neuere Kenntnisse in die Überlegungen mit einbezogen werden.

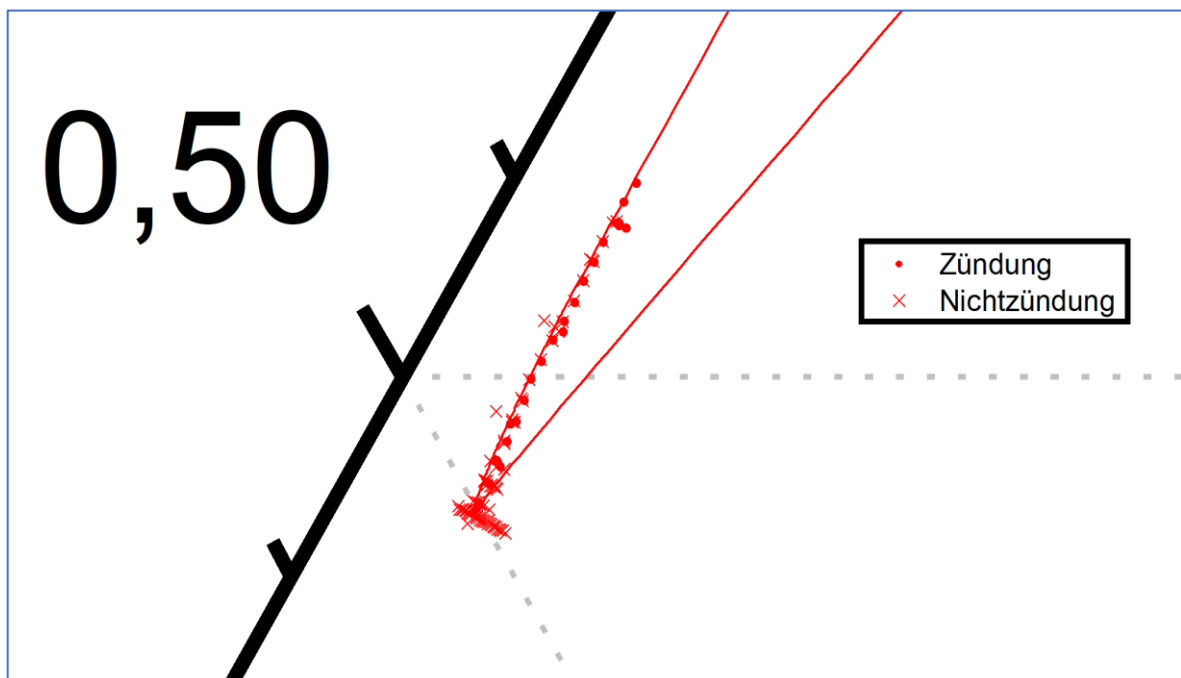


Abbildung 5: Beispiel für die Vermessung der Nase des Explosionsbereiches von Aceton/Luft mit Stickstoff als Inertgas bei 25 °C und 1 bar

4.2 Stickstoff als Inertgas

Die Ergebnisse für die meisten Alkohole stimmen mit den bisher bekannten Messwerten im Rahmen der Messunsicherheit sehr gut überein (Tabelle 4). Hier wird empfohlen, aus Gründen der Sicherheit den jeweils niedrigeren Wert beizubehalten.

Insbesondere bei 2-Propanol, tert-Butanol und 1-Butoxy-2-Propanol zeigt sich jedoch in Stickstoff eine größere Abweichung. Da jedoch die bisherigen Werte auf der sicheren Seite liegen, ist hier von keiner Gefährdung auszugehen.

Das Aceton als erster Vertreter der homologen Reihe der Ketone zeigt ebenfalls eine leichte Abweichung von 0,6 Mol.-% zu dem bisherigen Wert aus CHEMSAFE, der seinerseits jedoch ein Schätzwert ist und nicht experimentell bestimmt wurde.

Für die offenkettigen Ketone, die bei Umgebungstemperatur gemessen wurden, ergeben sich die Werte zwischen 9 Mol.-% und 10 Mol.-%. Die cyclischen Ketone erforderten aufgrund des geringen Dampfdrucks eine Messtemperatur von 100 °C. Hier liegt die SGK von Cyclopentanon unter 9 Mol.-%. Der Wert für Cyclohexanon ist im Vergleich mit dem CHEMSAFE-Wert allerdings deutlich höher. Aus dem Dreiecksdiagramm im Anhang wird jedoch sichtbar, dass die neue, engmaschige Ermittlung des Grenzwertes der SGK den CHEMSAFE-Wert nicht bestätigt.

4.3 Kohlendioxid als Inertgas

Die Ergebnisse für Kohlendioxid als Inertgas finden sich in Tabelle 5. Insbesondere der Wert für 2-Propanol stimmt im Gegensatz zu dem Stickstoffwert gut mit dem bisher bekannten Wert aus CHEMSAFE überein. Das Verhältnis der gemessenen Sauerstoffgrenzkonzentrationen mit den beiden verschiedenen Inertgasen ist bei $1,33 \pm 0,04$ zu finden.

4.4 IAR und ICR-Werte

Die wenigen in CHEMSAFE vorhandenen Werte für brennbare Flüssigkeiten, die bisher genauer bestimmt wurden, sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Dort werden die im Rahmen dieses Projektes neu ermittelten Werte aus den konstruierten Dreiecksdiagrammen ebenfalls aufgelistet. Die neuen Werte fallen in allen Fällen konservativer aus (höherer nötiger Inertgasanteil), da die Diagramme an den SGK-Nasen gemessen und die Explosionsgrenzen in Luft der Literatur entnommen wurden. Dies wurde beim Anlegen der Tangenten in den Diagrammen zur sicheren Seite hin berücksichtigt.

Tabelle 4: bisherige Werte aus der TRGS 722 im Vergleich mit den neu bestimmten Werten für die Sauerstoffgrenzkonzentration SGK in Stickstoff

	TRGS 722 SGK in Mol.-%	gemessen SGK in Mol.-%	Kommentar
Alkohole			
Methanol	8,1 (20 °C)	8,0 (23 °C)	ok
Methanol	7,4 (100 °C)	7,3 (100 °C)	ok
Ethanol	8,5 (20 °C) 8,6 (20 °C, CHEMSAFE)	8,9 (23 °C)	ok
1-Propanol	9,3 (20 °C)	9,1 (40 °C)	ok
2-Propanol	8,7 (20 °C)	9,8 (23 °C)	Abweichung
2-Propanol	8,1 (100 °C)	9,1 (100 °C)	Abweichung
1-Butanol	8,2 (130 °C)	9,0 (60 °C)	ok
<i>tert</i> -Butanol	8,6 (100 °C)	10,1 (100 °C)	Abweichung
1-Butoxy-2-Propanol	8,0 (100 °C)	8,6 (100 °C)	Abweichung
1-Hexanol	8,5 (100 °C)	8,6 (100 °C)	ok
Cyclohexanol	8,8 (100 °C)	8,8 (100 °C)	ok
Ethandiol	kein Vergleichswert	7,5 (150 °C)	-
Ketone			
Aceton	9,0 (20 °C) CHEMSAFE: PTB 2004	9,6 (25 °C)	alter Wert geschätzt
2-Butanon	9,5 (20 °C)	9,2 (25 °C)	ok
2-Pentanon	Kein Vergleichswert	9,6 (25 °C)	ok
3-Pentanon	Kein Vergleichswert	9,0 (25 °C)	ok
Cyclopentanon	Kein Vergleichswert	8,2 (100 °C)	ok
Cyclohexanon	8,0 % (100 °C)	9,2 (100 °C)	Abweichung

Tabelle 5: Gegenüberstellung der gemessenen SGK in Stickstoff und Kohlendioxid und deren Verhältnis

	Temperatur in °C	SGK (N ₂) in Mol.-%	SGK (CO ₂) in Mol.-%	SGK (CO ₂) / SGK (N ₂)
Alkohole				
Methanol	23	8,0	10,3	1,29
	100	7,3	9,8	1,34
Ethanol	23	8,9	11,7	1,32
1-Propanol	40	9,1	12,0	1,32
2-Propanol	23	9,8	13,0	1,33
	100	9,1	12,2	1,33
1-Butanol	60	9,0	11,9	1,33
t-Butanol	100	10,1	13,0	1,29
1-Butoxy-2-Propanol	100	8,6	11,5	1,34
Cyclohexanol	100	8,8	11,9	1,36
1-Hexanol	100	8,6	11,5	1,34
Ethandiol	150	7,5	10,3	1,36
Ketone				
Aceton	25	9,6	12,8	1,34
2-Butanon	25	9,2	12,2	1,32
2-Pentanon	25	9,6	12,8	1,33
3-Pentanon	25	9,0	11,9	1,33
Cyclopentanon	100	8,2	11,1	1,33
Cyclohexanon	100	9,2	12,4	1,36

Tabelle 6: Ergebnis der graphischen Auswertung der Tangenten IAR und ICR an den SGK-Nasen im Explosionsdiagramm

	Temperatur in °C	Inertgas	IAR aus Diagramm	IAR (CS)	ICR aus Diagramm	ICR (CS)
Alkohole						
Methanol	23	Stickstoff	1,5		10	
Methanol	100	Stickstoff	1,7		12	
Methanol	23	Kohlendioxid	0,9		6	
Methanol	100	Kohlendioxid	1,0		6	
Ethanol	23	Stickstoff	1,3	1,4	17	17
Ethanol	23	Kohlendioxid	0,7		9	
1-Propanol	40	Stickstoff	1,2	1,3	24	19
1-Propanol	40	Kohlendioxid	0,7		13	
2-Propanol	23	Stickstoff	1,4	1,4	25	25
2-Propanol	100	Stickstoff	1,3	1,3	32	28
2-Propanol	23	Kohlendioxid	0,6		13	
2-Propanol	100	Kohlendioxid	0,7		17	
1-Butanol	60	Stickstoff	1,3		39	
1-Butanol	60	Kohlendioxid	0,7		19	
1-Butanol	130	Kohlendioxid	0,8		24	
t-Butanol	100	Stickstoff	1,0		49	
t-Butanol	100	Kohlendioxid	0,6		21	
1-Butoxy-2-Propanol	100	Stickstoff	1,4		66	
1-Butoxy-2-Propanol	100	Kohlendioxid	0,8		39	
Cyclohexanol	100	Stickstoff	1,3		49	
Cyclohexanol	100	Kohlendioxid	0,7		32	
1-Hexanol	100	Stickstoff	1,4		49	
1-Hexanol	100	Kohlendioxid	0,8		32	
Ethandiol	150	Stickstoff	1,7		19	
Ethandiol	150	Kohlendioxid	0,9		10	
Ketone						
Cyclohexanon	100	Stickstoff	1,3		49	

Cyclohexanon	100	Kohlendioxid	0,7		28	
2-Butanon	25	Stickstoff	1,2	1,2	32	26
2-Butanon	25	Kohlendioxid	0,7		16	
Aceton	25	Stickstoff	1,1		19	
Aceton	25	Kohlendioxid	0,6		10	
3-Pentanon	25	Stickstoff	1,3		49	
3-Pentanon	25	Kohlendioxid	0,7		24	
2-Pentanon	25	Stickstoff	1,2		36	
2-Pentanon	25	Kohlendioxid	0,6		21	
Cyclopentanon	100	Stickstoff	1,5		49	
Cyclopentanon	100	Kohlendioxid	0,9		24	

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Ergebnisse zeigen die bekannte Abhängigkeit der Sauerstoffgrenzkonzentration von der Temperatur und der Art des Inertgases. Bei Zugabe von Stickstoff zu dem Prüfgemisch ändert sich die Wärmekapazität des Gemisches nur wenig. Kohlendioxid hat gegenüber Stickstoff jedoch eine erhöhte Inertisierungswirkung. Dieser Effekt ist bereits bekannt und äußert sich durch eine stärkere Einengung der Explosionsbereiche brennbarer Gase und Dämpfe. ISO 10156 [8] gibt für Kohlendioxid einen Stickstoffäquivalenzkoeffizienten von 1,5 an. Dieser beruht sowohl auf einer gegenüber Stickstoff höheren molaren Wärmekapazität (c_p) als auch auf der Fähigkeit eines dreiatomigen Moleküls, Wärmestrahlung zu absorbieren. Bei Zugabe von Kohlendioxid zu den Prüfgemischen steigt die molare Wärmekapazität für alle unverbrannten Prüfgasgemische an, so dass dieser Effekt den Verdünnungseffekt verstärkt. Das Verhältnis der gemessenen Sauerstoffgrenzkonzentrationen mit den beiden verschiedenen Inertgasen ist bei $1,33 \pm 0,04$ zu finden.

Die in diesem Bericht vorgestellten Ergebnisse können dazu genutzt werden, Tabelle 1 der TRGS 722 zu vervollständigen: Dazu können die Sauerstoffgrenzkonzentrationen in Stickstoff und Kohlendioxid sowie die IAR und die sehr konservativ konstruierten ICR-Werte verwendet werden. Des Weiteren sollen die Werte Aufnahme in die nächste Aktualisierung der Datenbank CHEMSAFE finden.

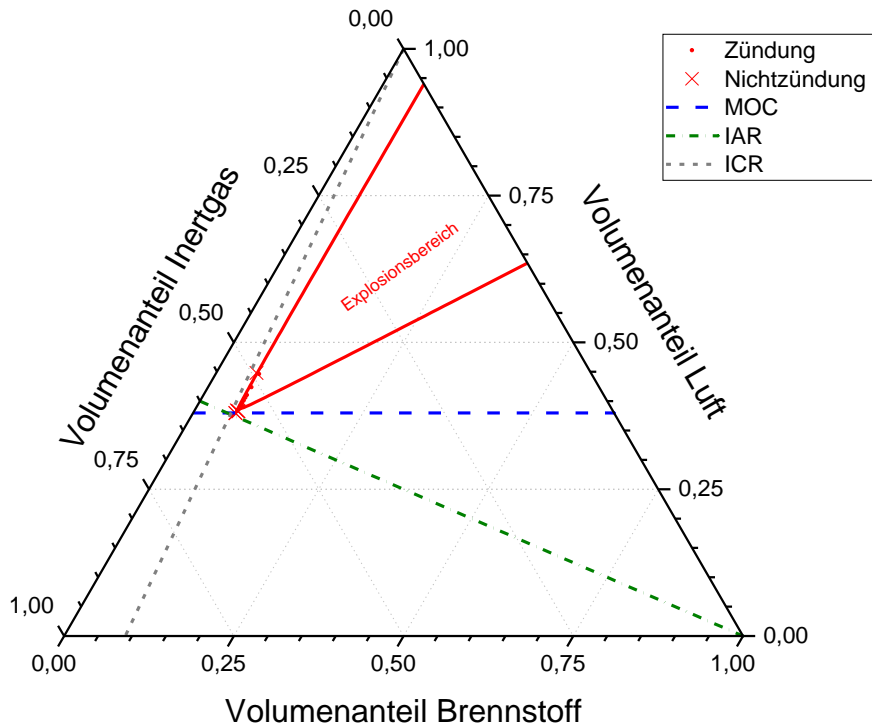
6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] TRGS 722, Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher explosionsfähiger Gemische; Technische Regel für Gefahrstoffe, Ausgabe: Februar 2021, GMBI 2021 S. 399-415 [Nr. 17-19] (vom 16.03.2021), geändert und ergänzt: GMBI 2022 S. 196 [Nr. 8] (vom 14.03.2022)
- [2] Datenbank CHEMSAFE, Herausgeber: BAM, PTB, DECHEMA; www.chemsafe.ptb.de, Zugriffsdatum: 28.07.2022
- [3] Molnarne, M.; Schendler, T.; Schröder, V.; Safety Characteristic Data, Volume 2: Explosion Regions of Gas Mixtures, Publisher: BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven
- [4] DIN EN 1839:2017-04, Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen und Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für brennbare Gase und Dämpfe; Beuth Verlag, Berlin
- [5] Zakel, S.; Brandes, E.; Schröder, V.; Reliable safety characteristics of flammable gases and liquids – The database CHEMSAFE; Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 62 (2019) 103914; <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2019.07.002>
- [6] Hirsch, W.; Brandes, E.; Sicherheitstechnische Kenngrößen bei nichtatmosphärischen Bedingungen; BG RCI-Vorhaben (2014)
- [7] GESTIS-Stoffdatenbank, Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung; <https://www.dguv.de/ifa%3B/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, Zugriffsdatum 27.03.2023
- [8] DIN EN ISO 10156:2017-12, Gasflaschen - Gase und Gasgemische - Bestimmung der Brennbarkeit und des Oxidationsvermögens zur Auswahl von Ventilausgängen (ISO 10156:2017); Deutsche Fassung EN ISO 10156:2017

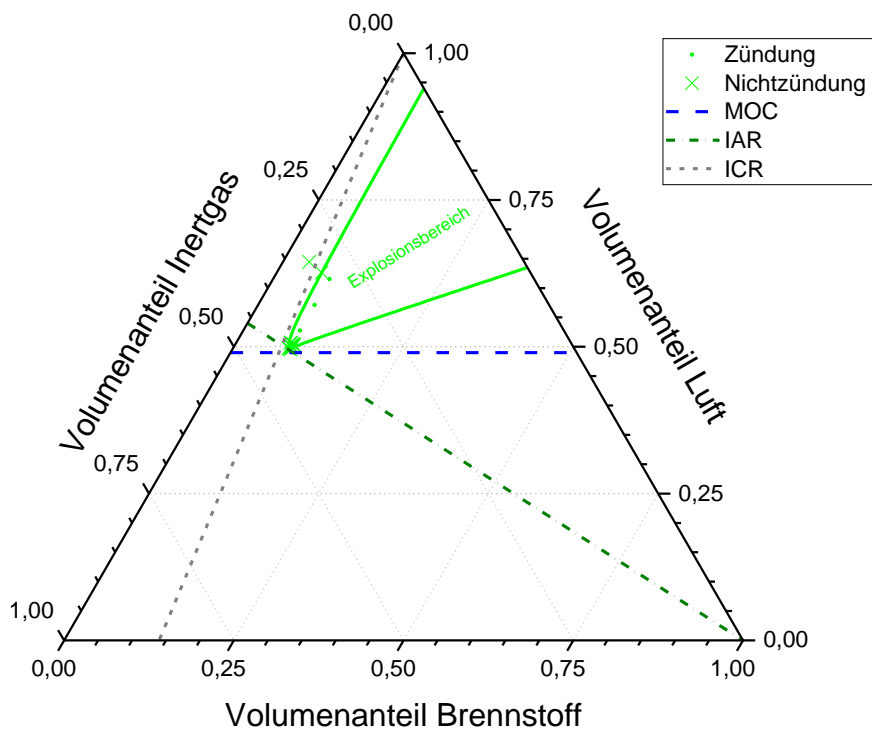
7 ANHANG

7.1 Explosionsdiagramme Alkohole

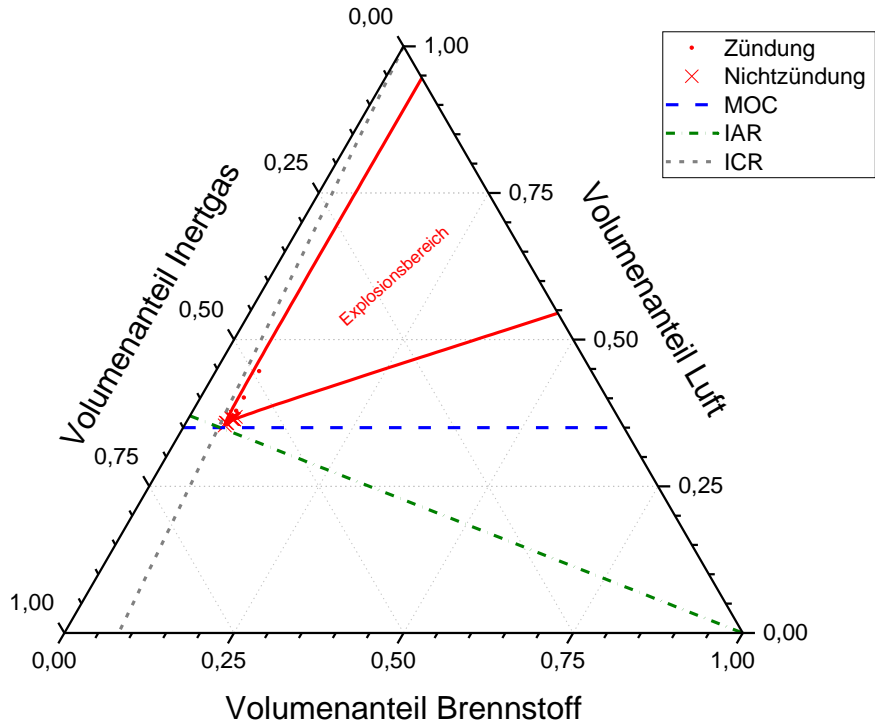
Methanol/Stickstoff/Luft, 23 °C, 1 bar



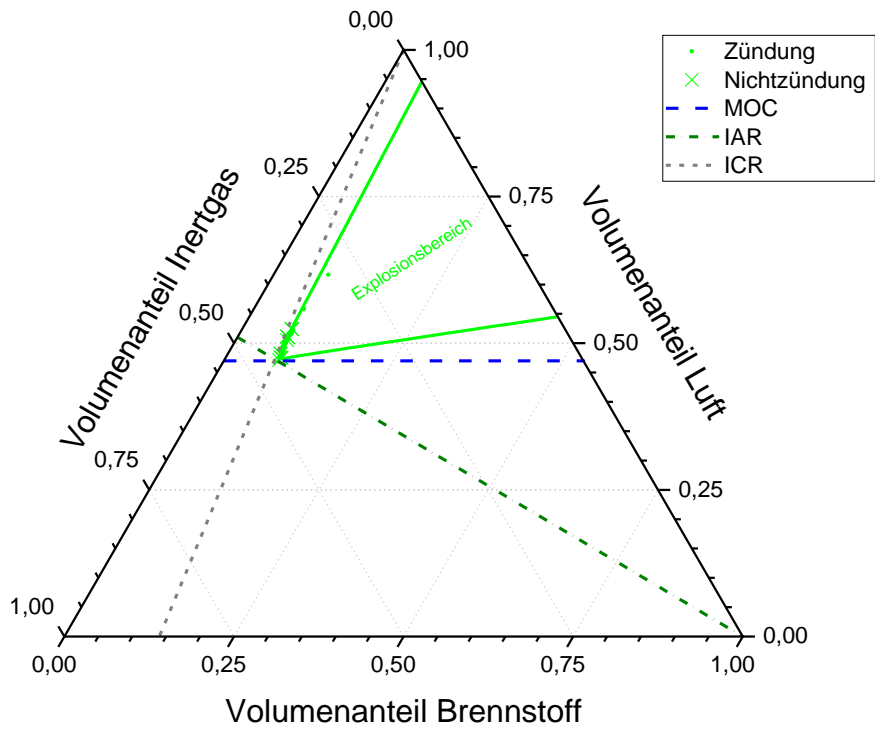
Methanol/Kohlendioxid/Luft, 23 °C, 1 bar



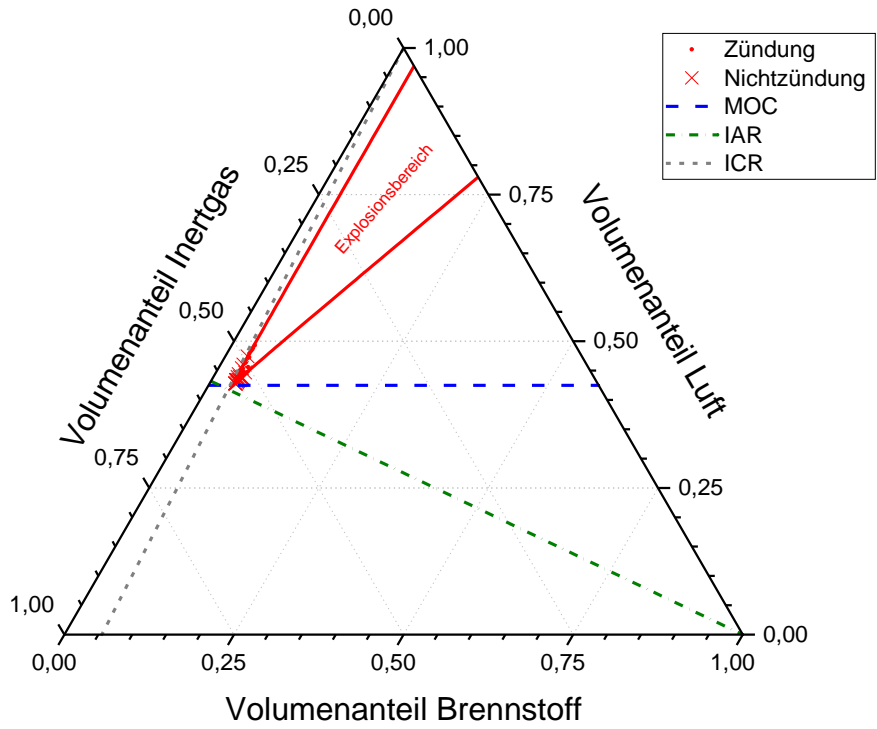
Methanol/Stickstoff/Luft, 100 °C, 1 bar



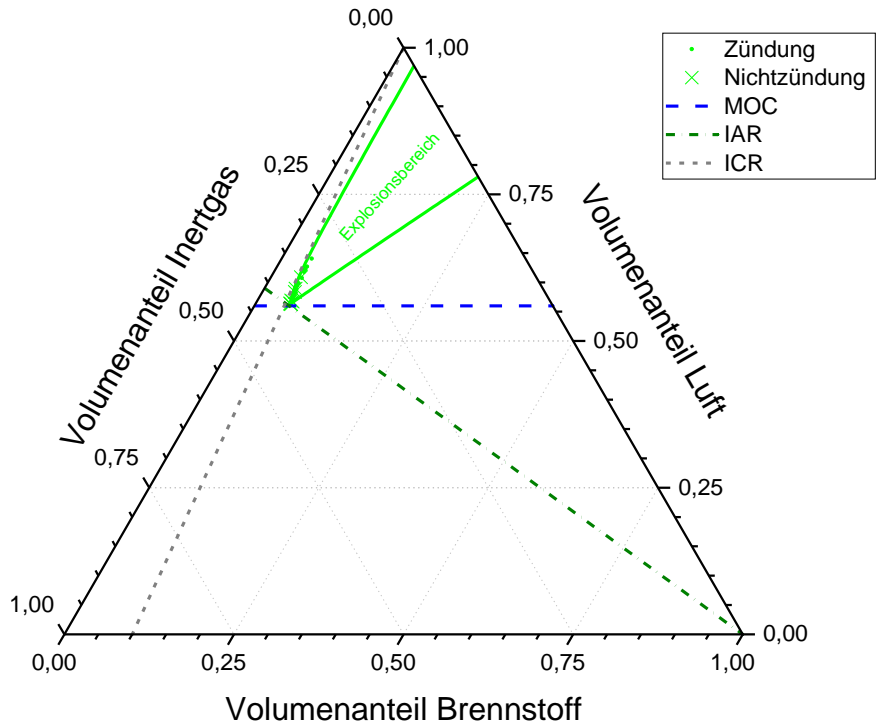
Methanol/Kohlendioxid/Luft, 100 °C, 1 bar



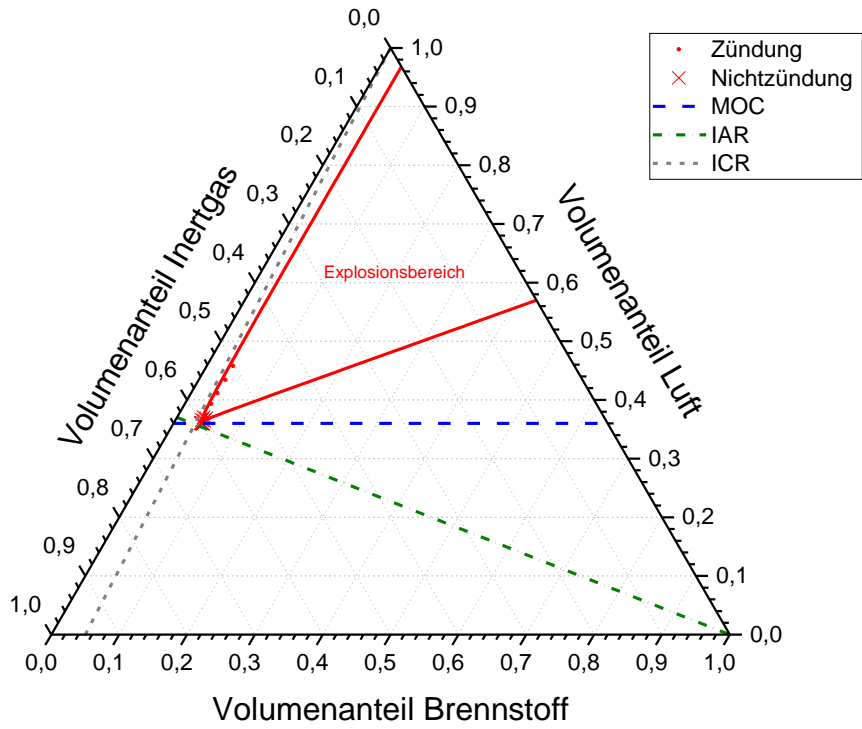
Ethanol/Stickstoff/Luft, 23 °C, 1 bar



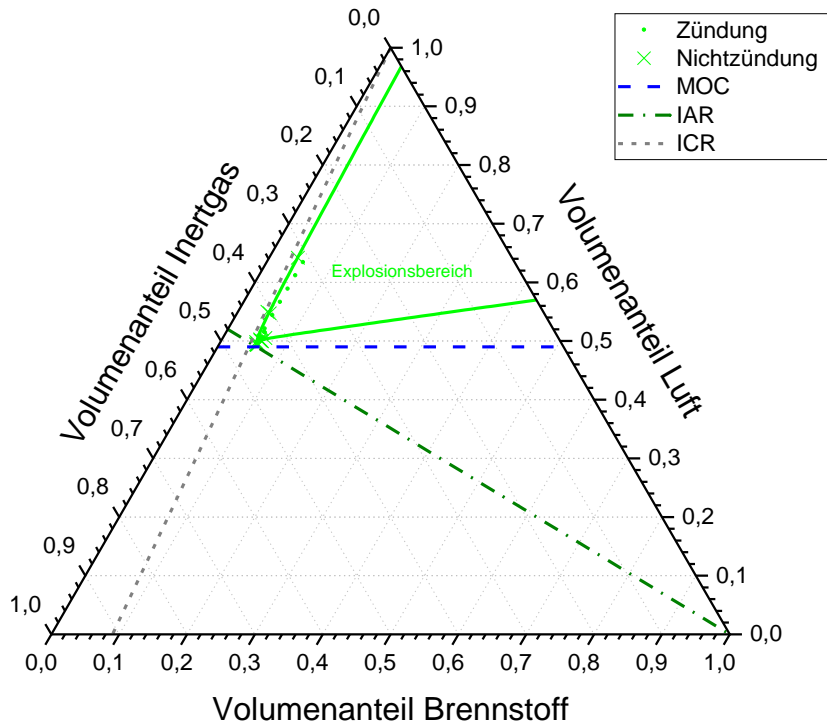
Ethanol/Kohlendioxid/Luft, 23 °C, 1 bar



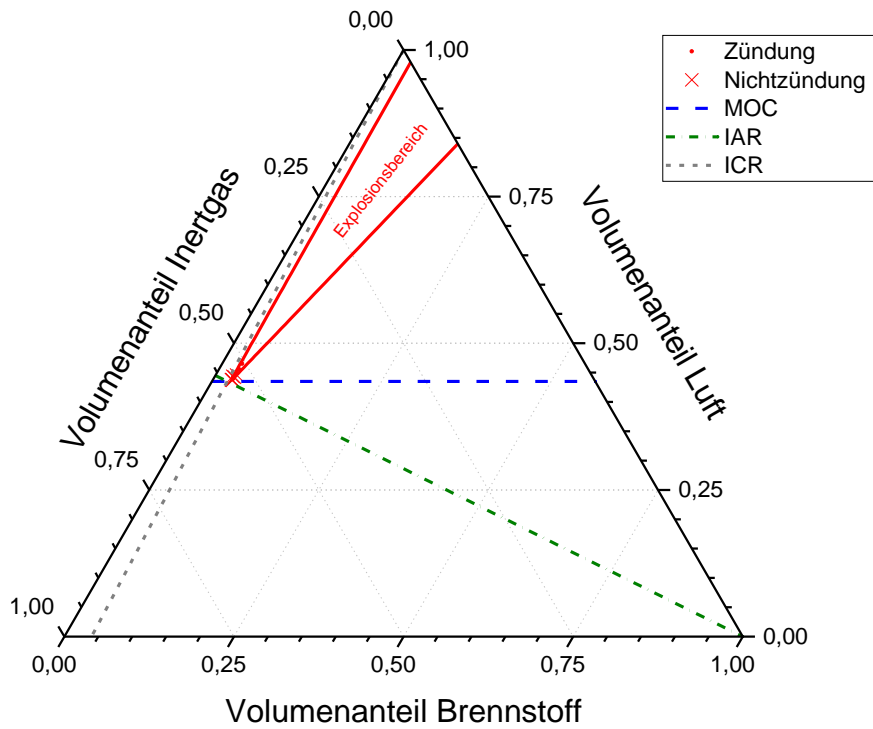
Ethandiol/Stickstoff/Luft, 150 °C, 1 bar



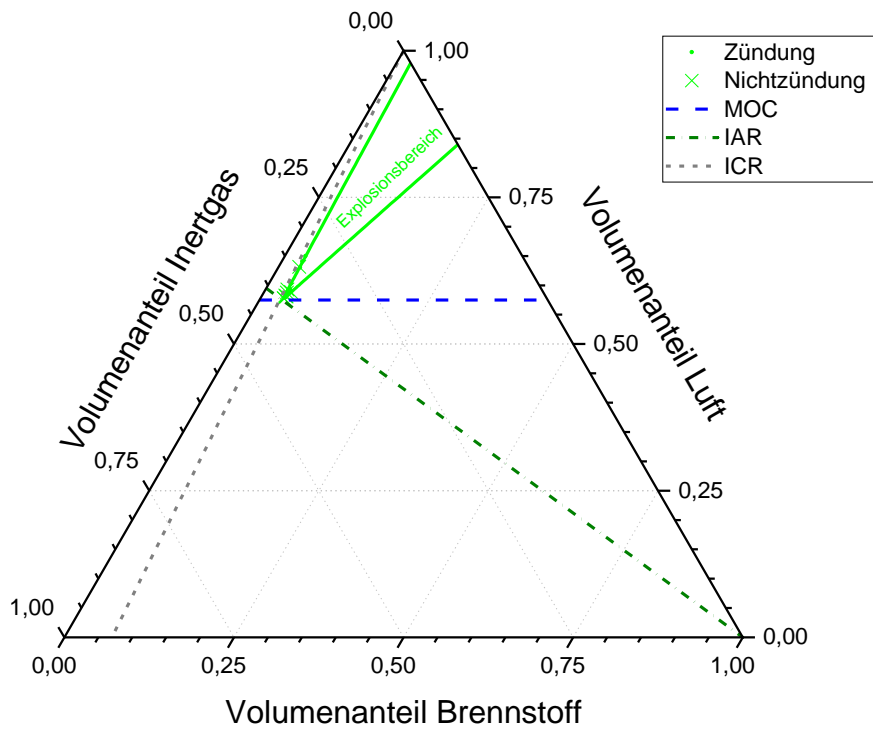
Ethandiol/Kohlendioxid/Luft, 150 °C, 1 bar



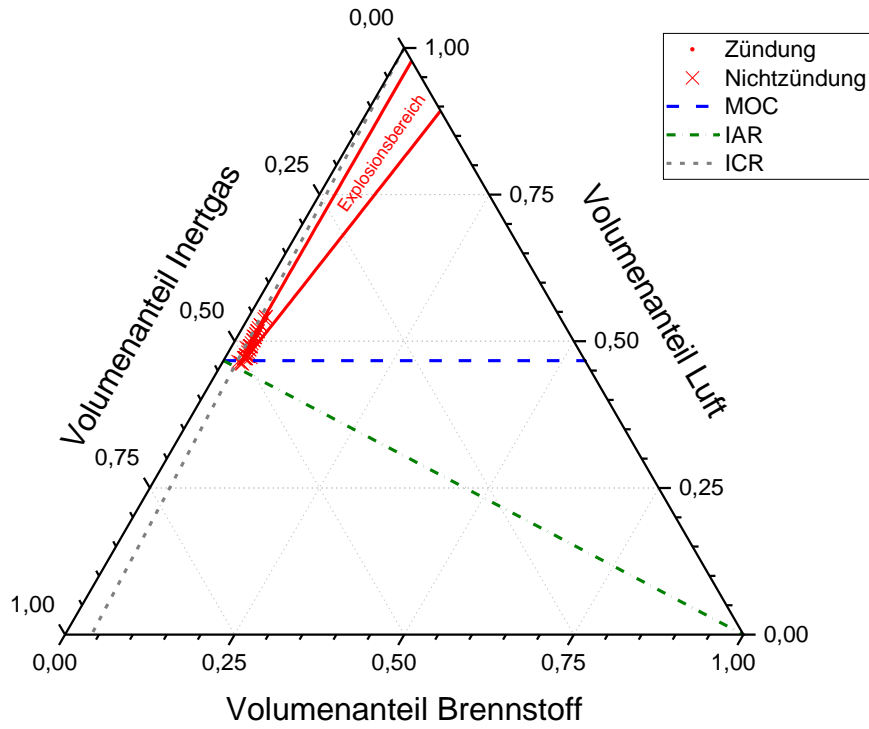
1-Propanol/Stickstoff/Luft, 40 °C, 1 bar



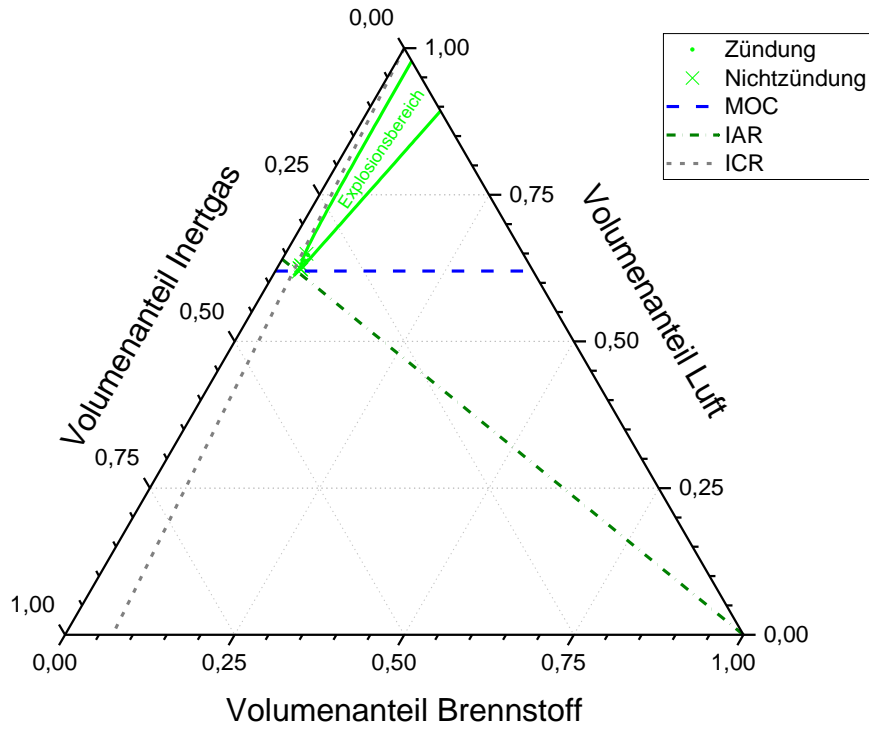
1-Propanol/Kohlendioxid/Luft, 40 °C, 1 bar



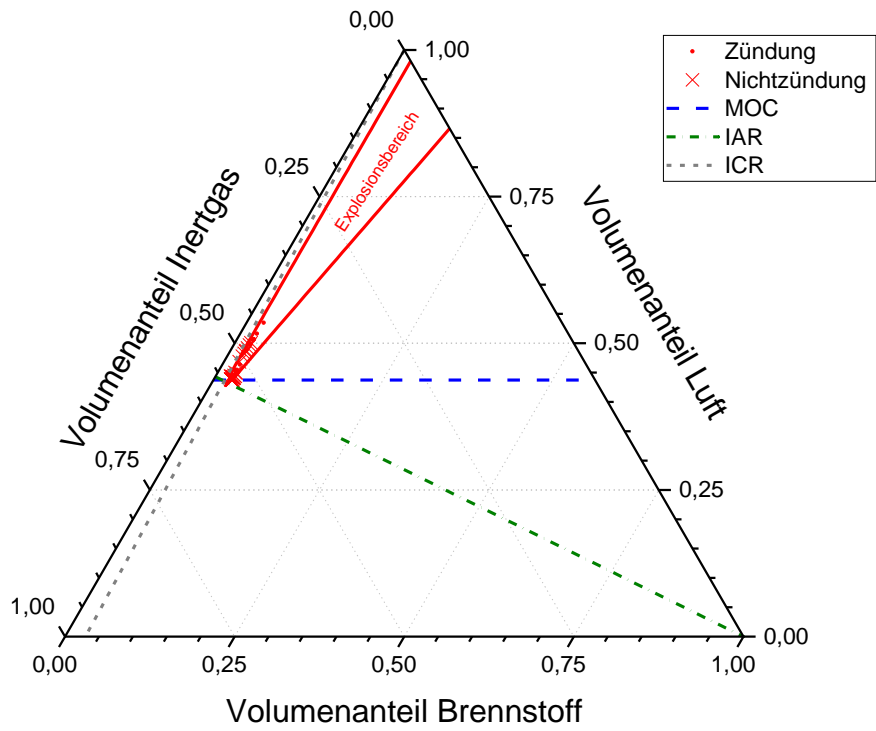
2-Propanol/Stickstoff/Luft, 23 °C, 1 bar



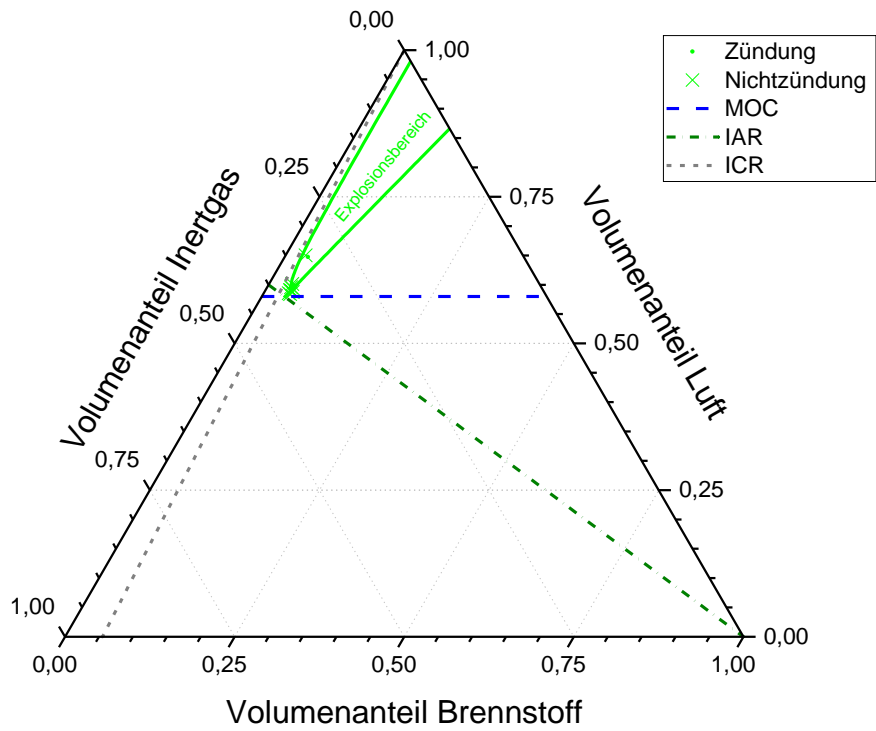
2-Propanol/Kohlendioxid/Luft, 23 °C, 1 bar



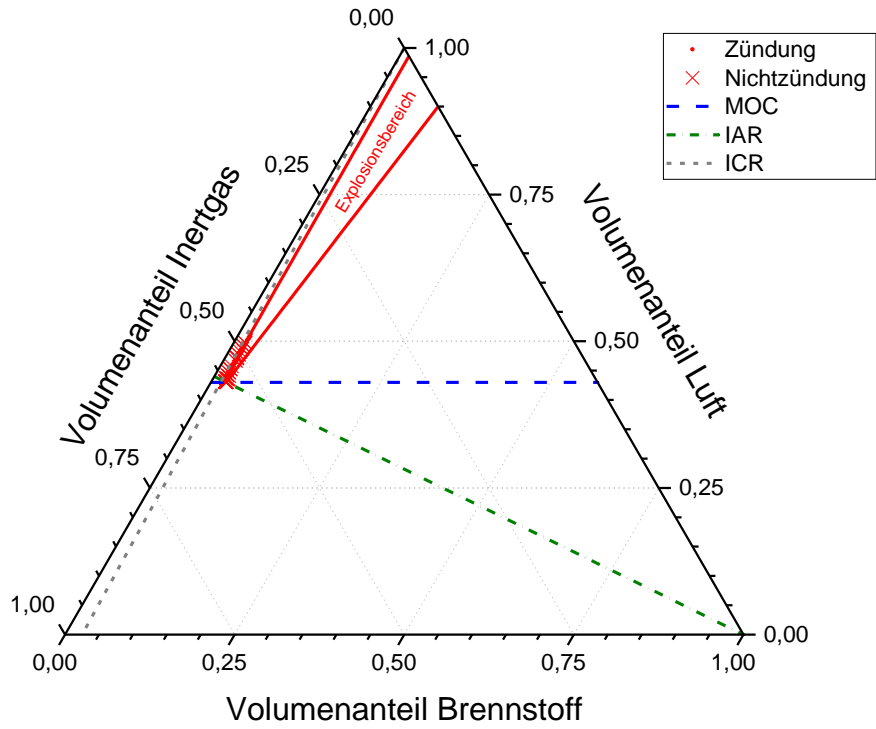
2-Propanol/Stickstoff/Luft, 100 °C, 1 bar



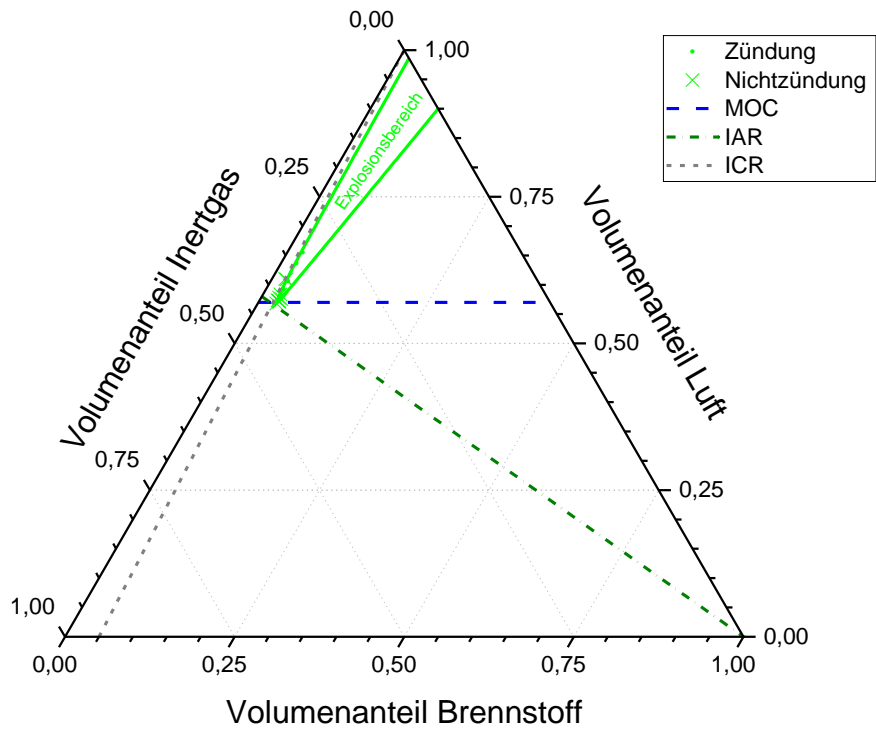
2-Propanol/Kohlendioxid/Luft, 100 °C, 1 bar



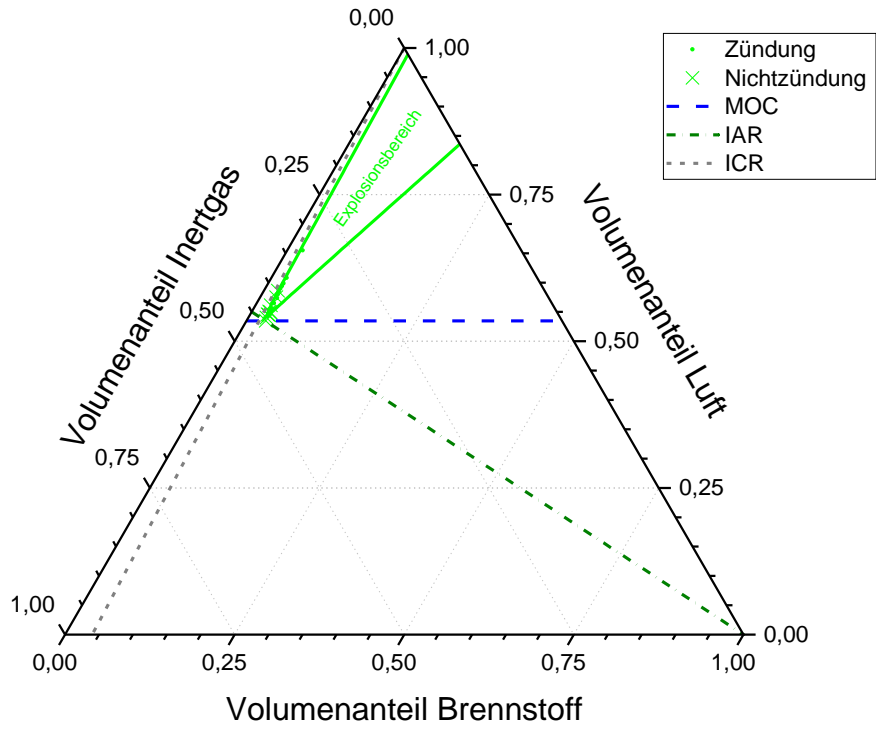
1-Butanol/Stickstoff/Luft, 60 °C, 1 bar



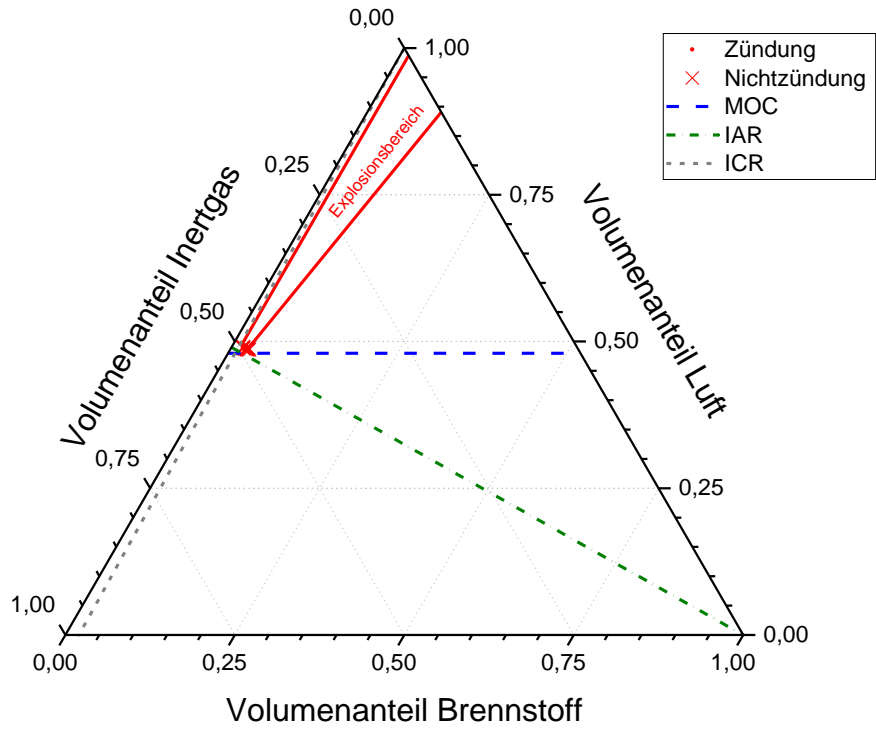
1-Butanol/Kohlendioxid/Luft, 60 °C, 1 bar



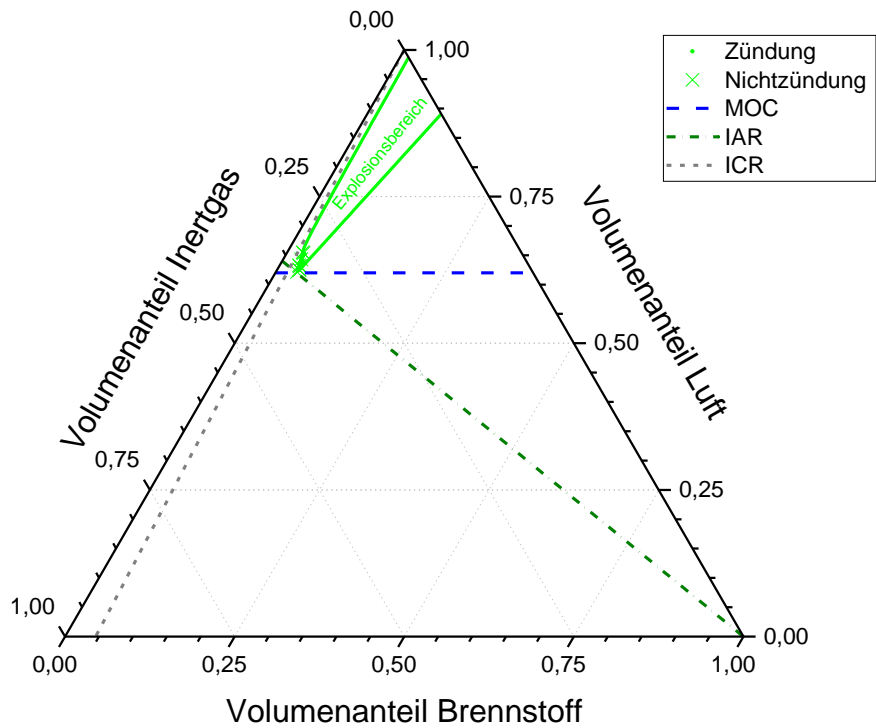
1-Butanol/Kohlendioxid/Luft, 130 °C, 1 bar



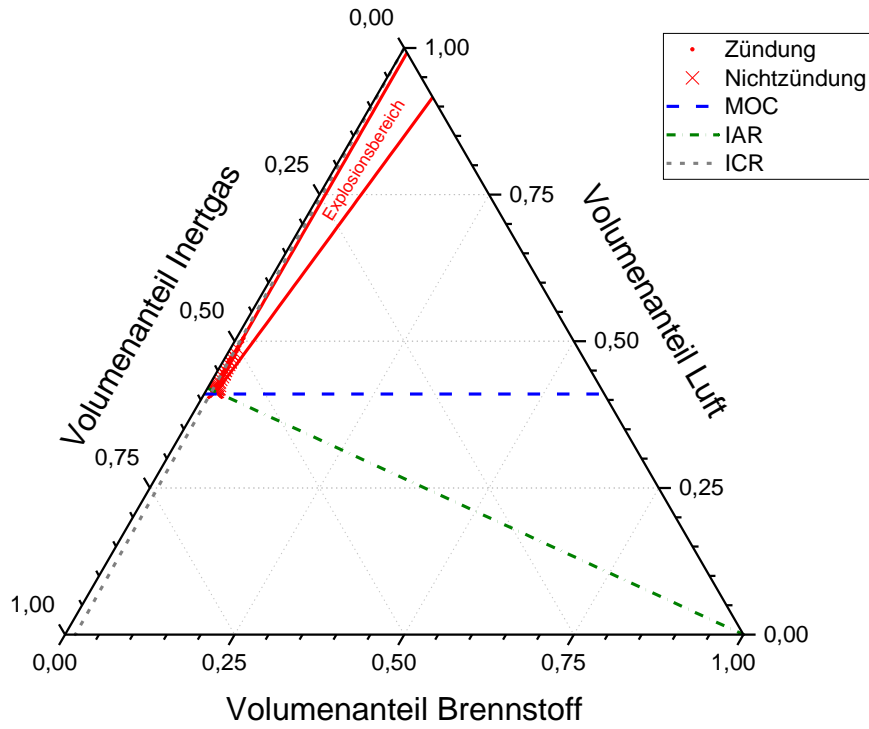
tert-Butanol/Stickstoff/Luft, 100 °C, 1 bar



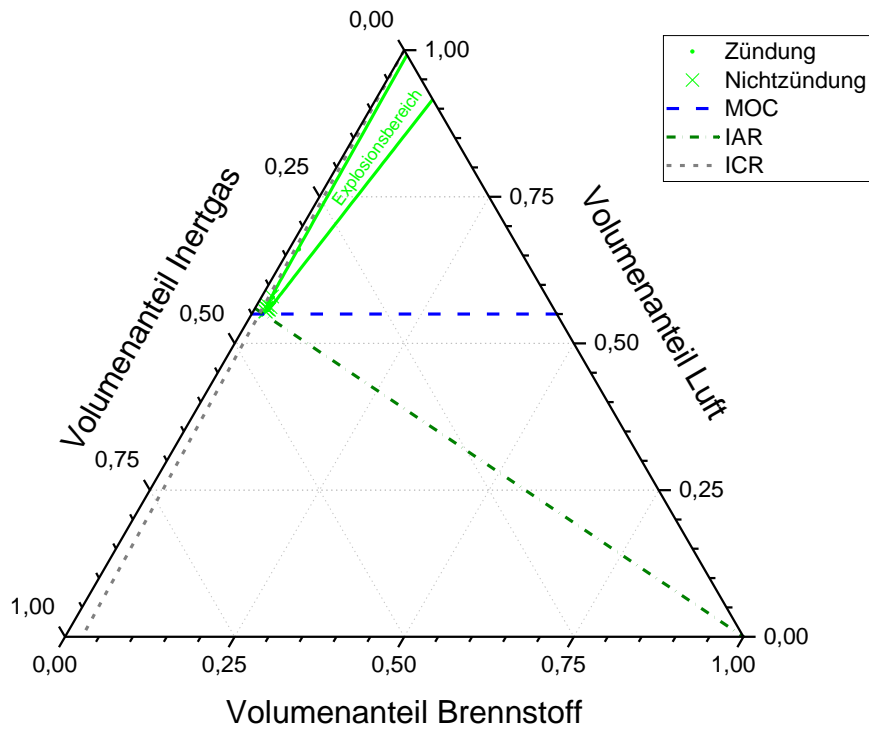
tert-Butanol/Kohlendioxid/Luft, 100 °C, 1 bar



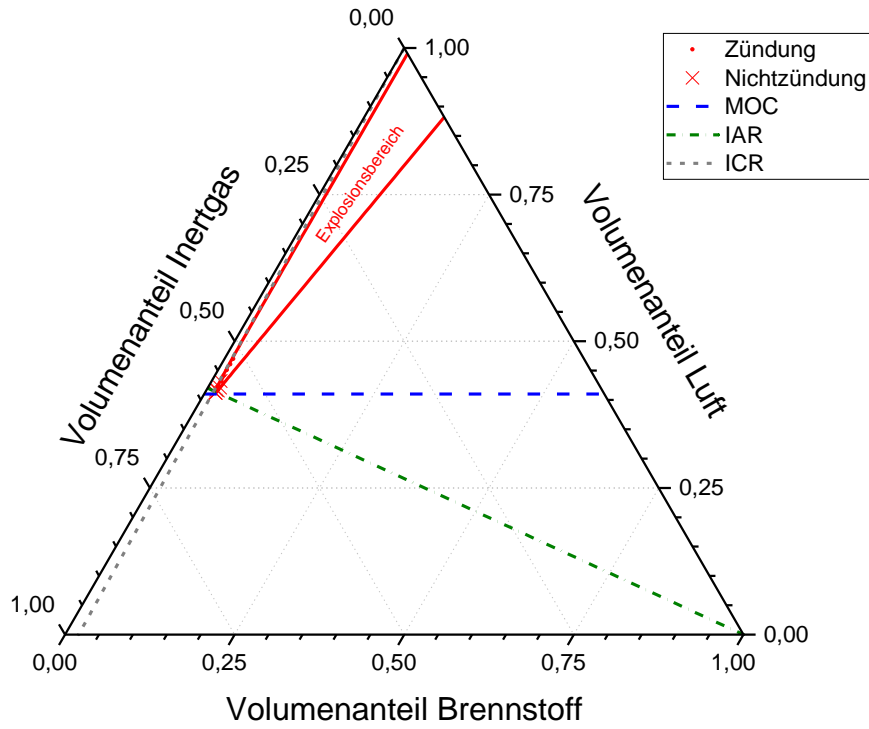
1-Butoxy-2-Propanol/Stickstoff/Luft, 100 °C, 1 bar



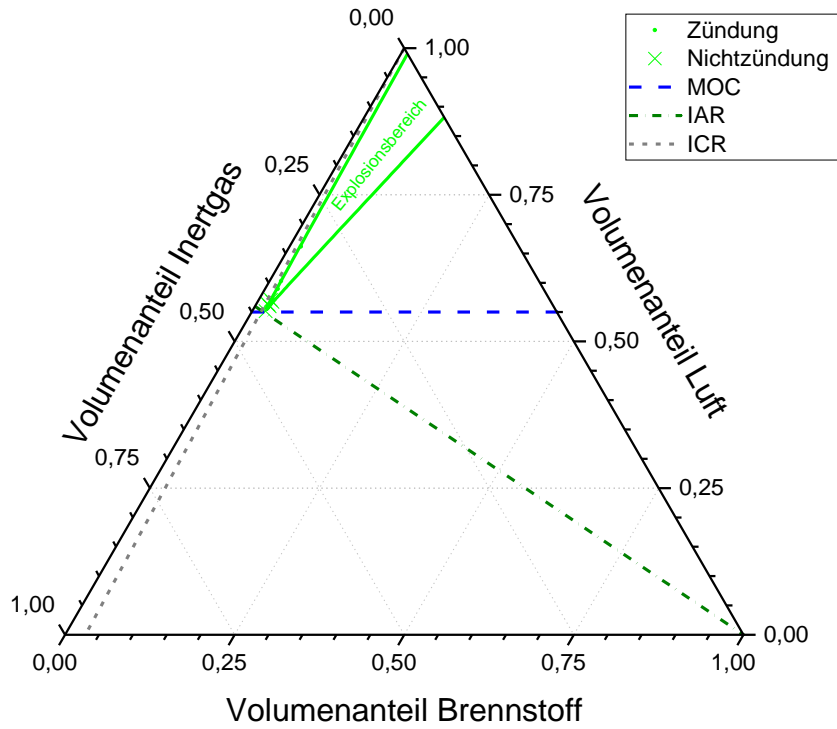
1-Butoxy-2-Propanol/Kohlendioxid/Luft, 100 °C, 1 bar



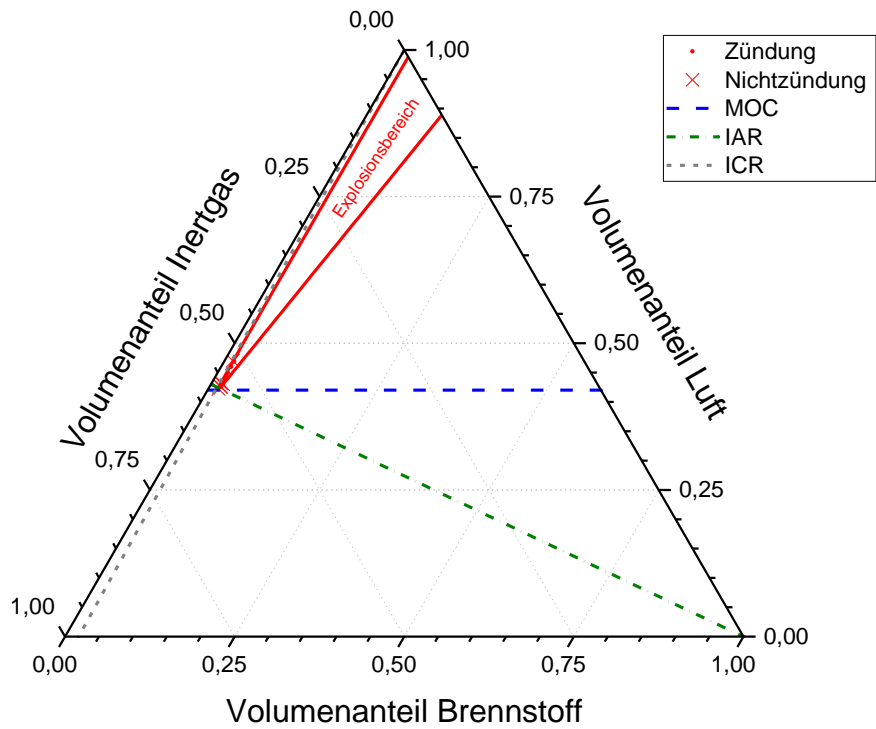
1-Hexanol/Stickstoff/Luft, 100 °C, 1 bar



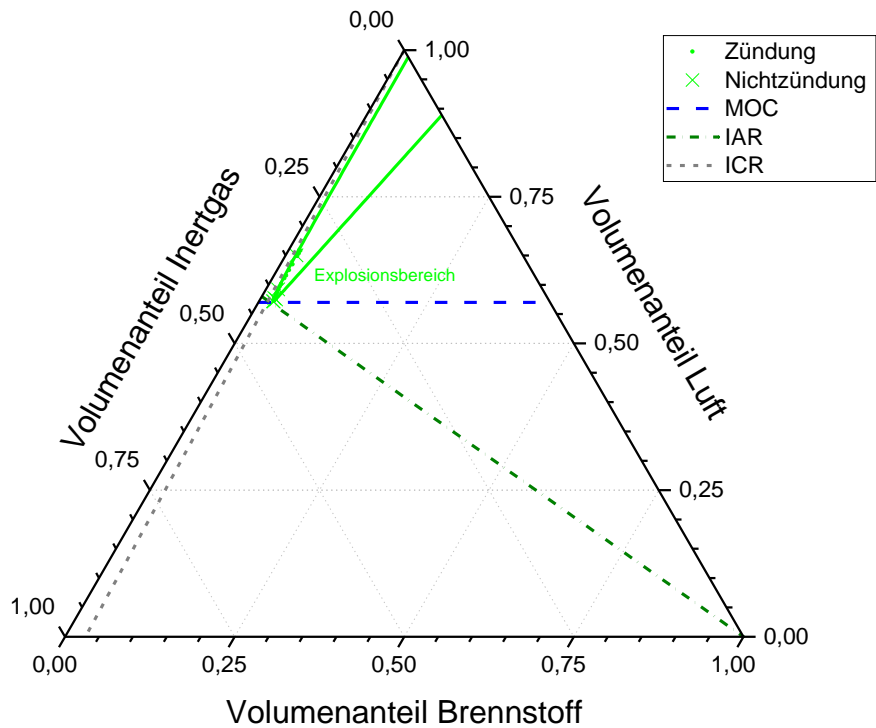
1-Hexanol/Kohlendioxid/Luft, 100 °C, 1 bar



Cyclohexanol/Stickstoff/Luft, 100 °C, 1 bar

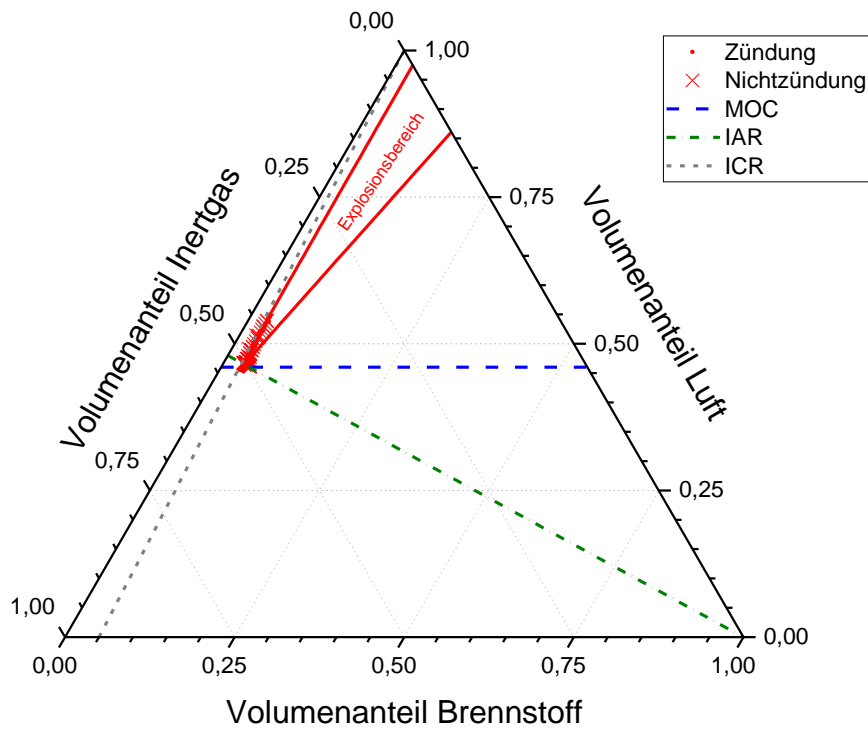


Cyclohexanol/Kohlendioxid/Luft, 100 °C, 1 bar

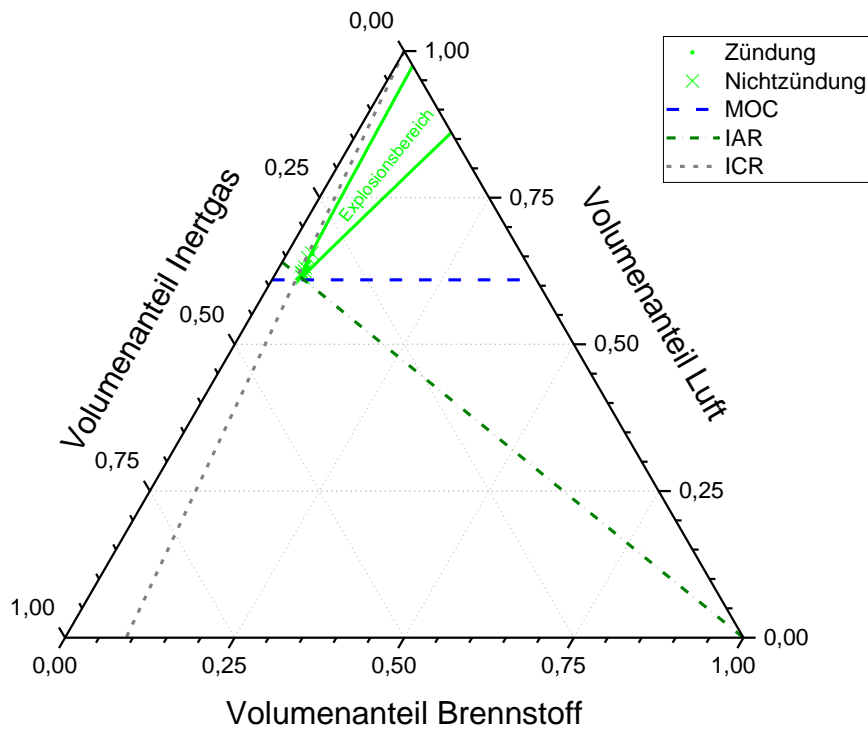


7.2 Explosionsdiagramme Ketone

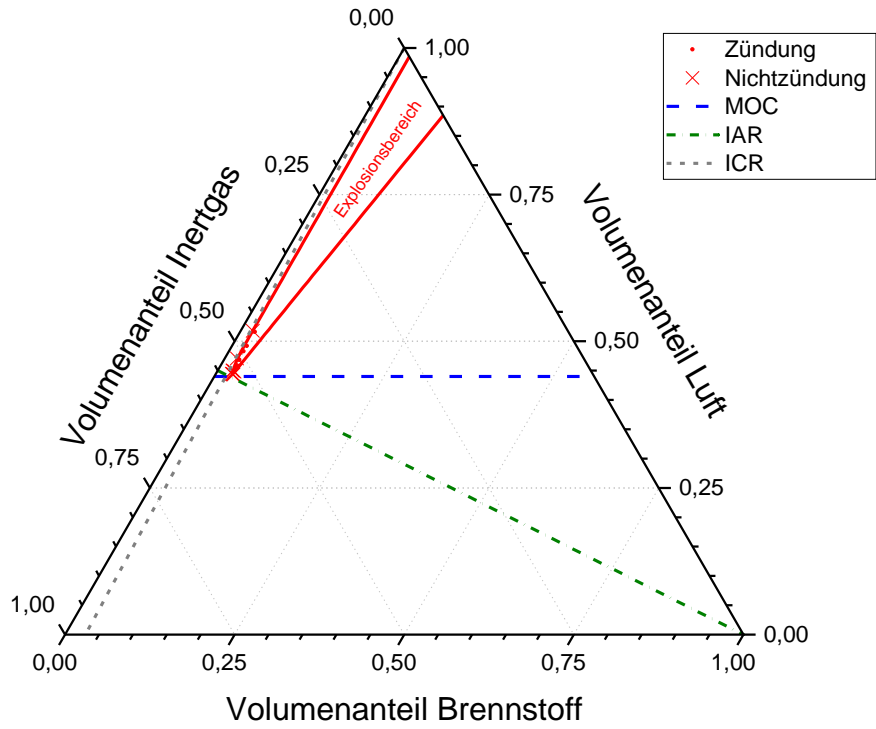
Aceton/Stickstoff/Luft, 25 °C, 1 bar



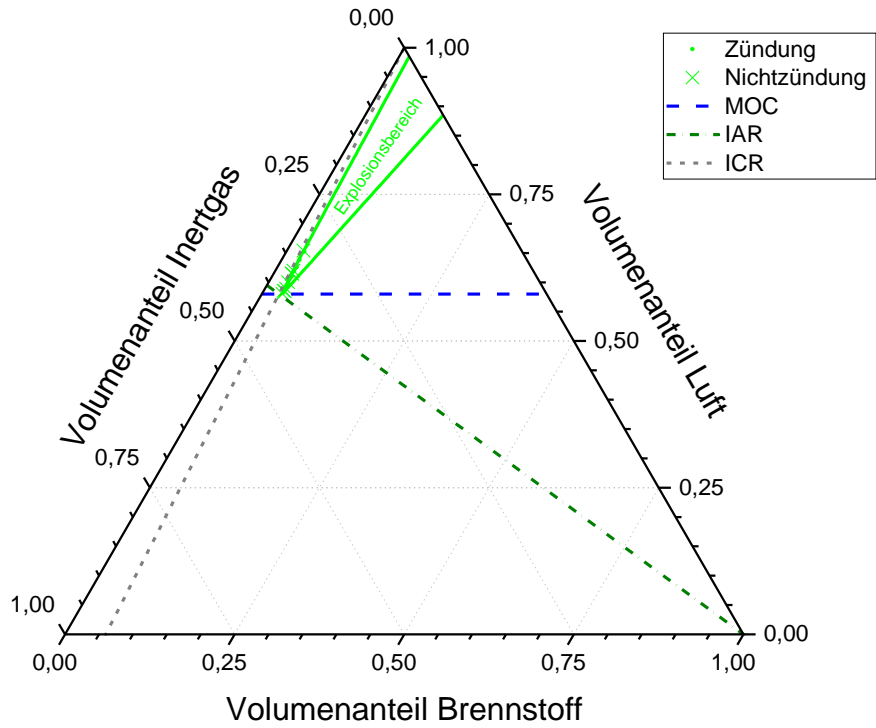
Aceton/Kohlendioxid/Luft, 25 °C, 1 bar



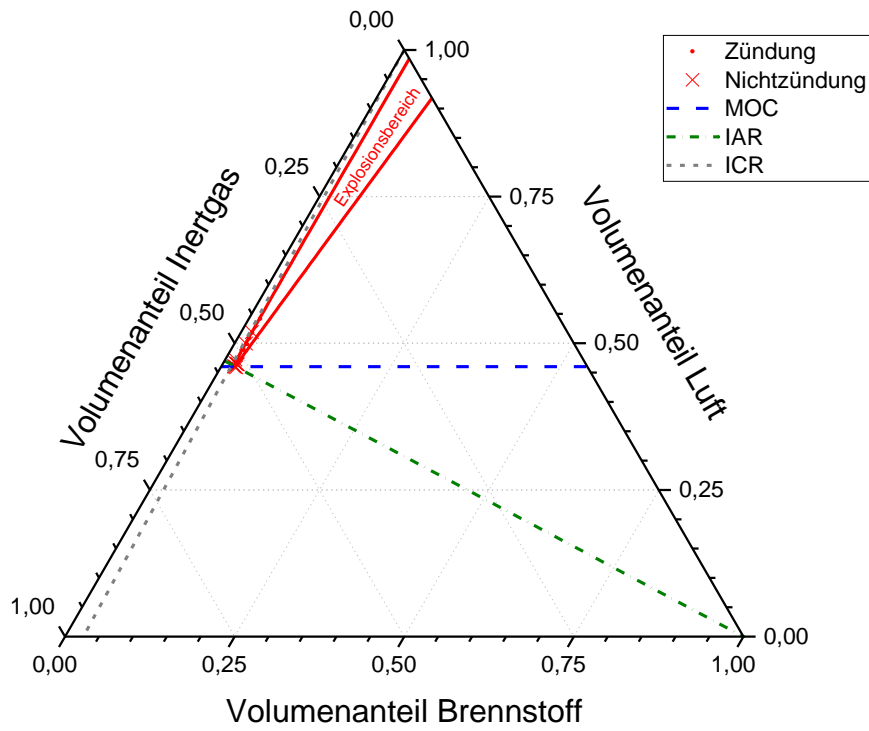
2-Butanon/Stickstoff/Luft, 25 °C, 1 bar



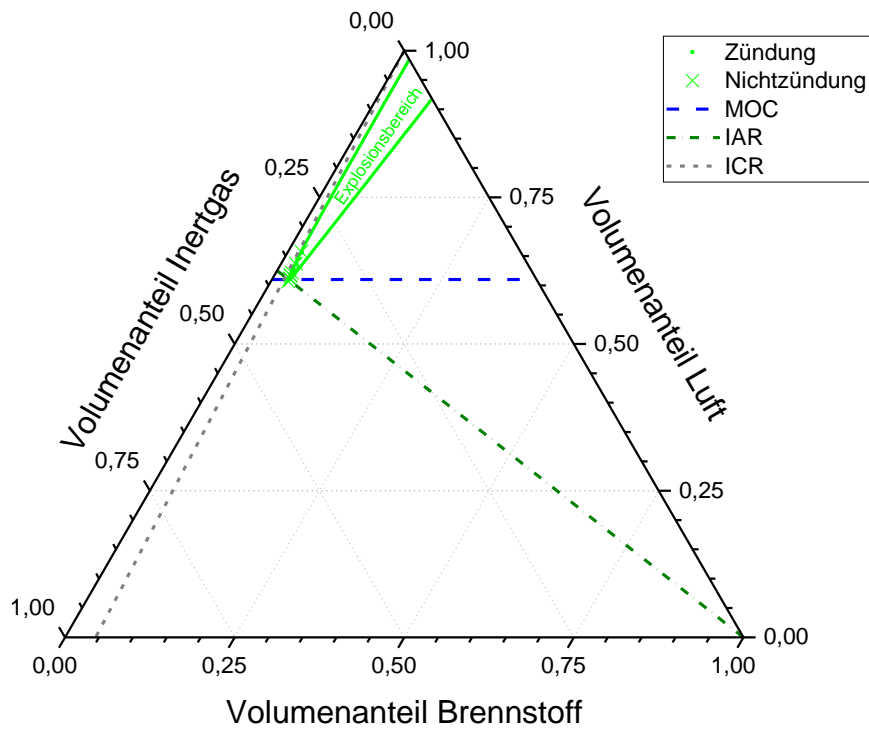
2-Butanon/Kohlendioxid/Luft, 25 °C, 1 bar



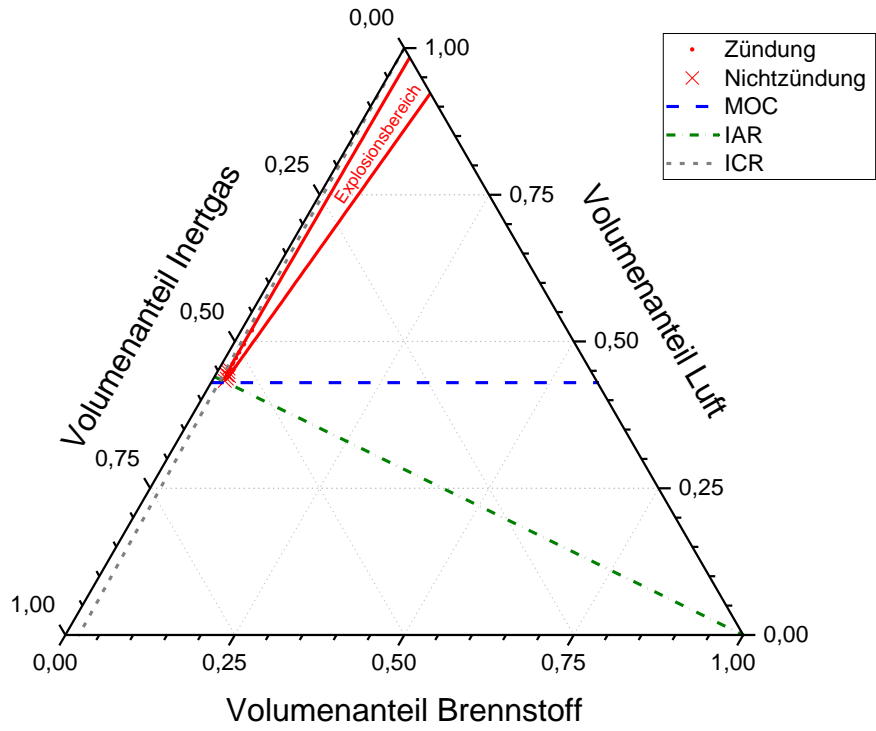
2-Pentanon/Stickstoff/Luft, 25 °C, 1 bar



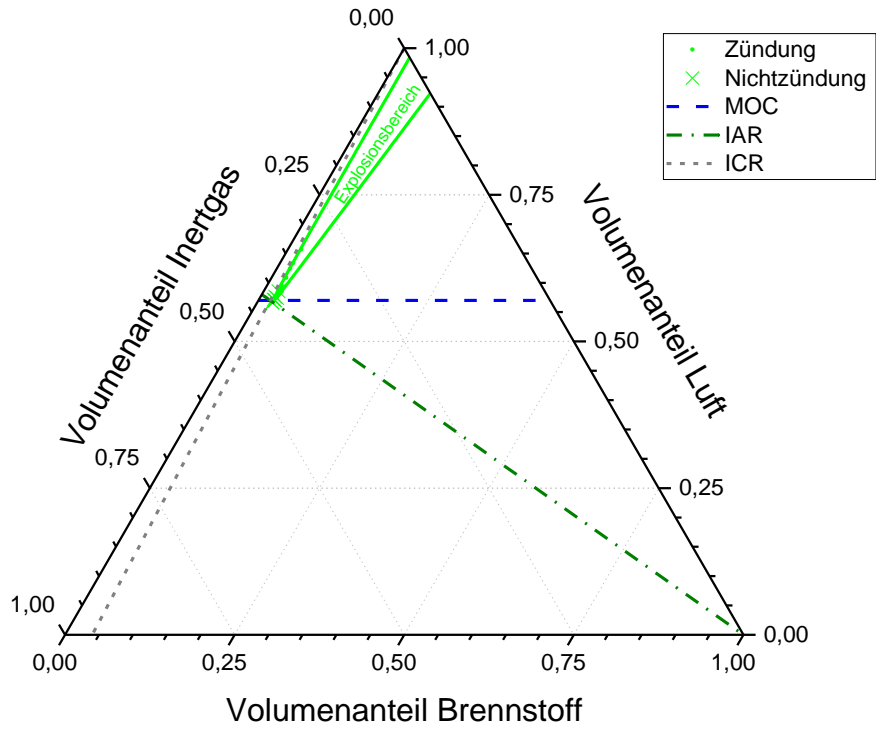
2-Pentanon/Kohlendioxid/Luft, 25 °C, 1 bar



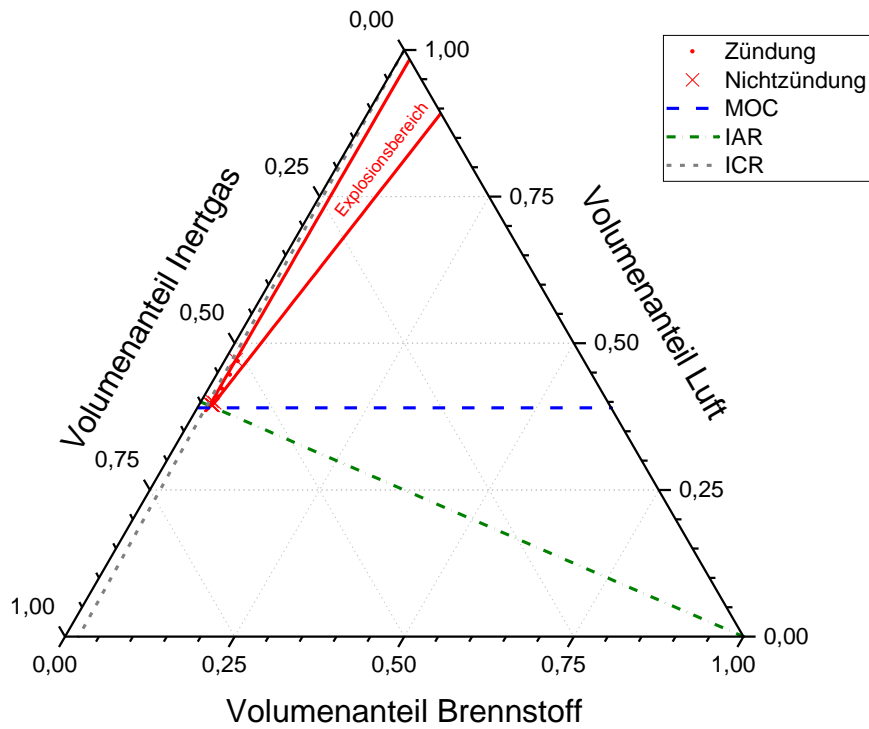
3-Pentanon/Stickstoff/Luft, 25 °C, 1 bar



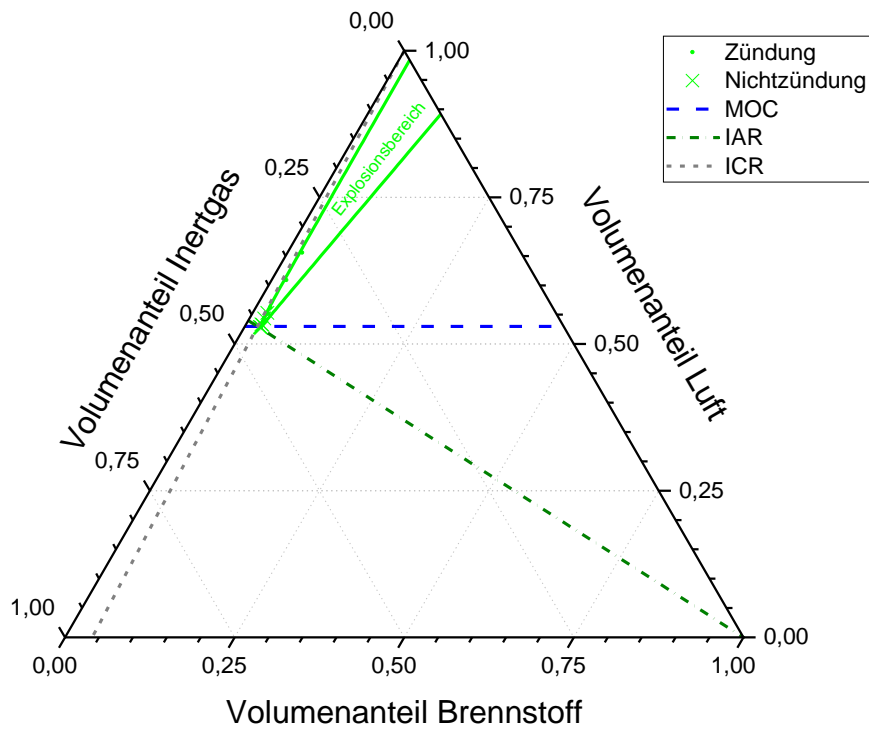
3-Pentanon/Kohlendioxid/Luft, 25 °C, 1 bar



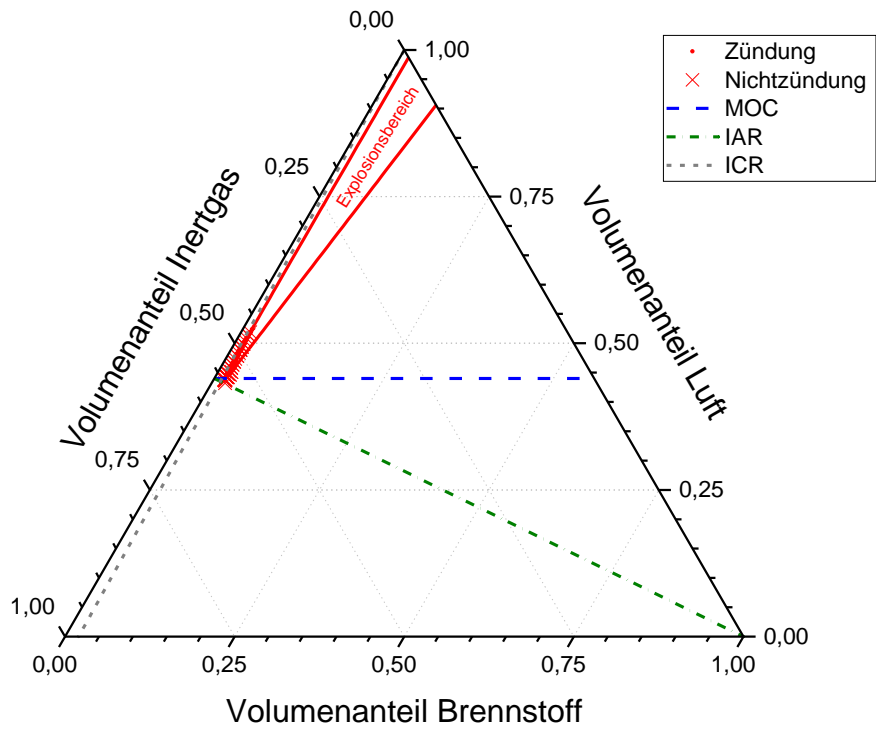
Cyclopentanon/Stickstoff/Luft, 100 °C, 1 bar



Cyclopentanon/Stickstoff/Luft, 100 °C, 1 bar



Cyclohexanon/Stickstoff/Luft, 100 °C, 1 bar



Cyclohexanon/Kohlendioxid/Luft, 100 °C, 1 bar

