

# Die Berechnung von Explosionsgrenzen mit detaillierter Reaktionskinetik

DETLEF MARKUS\* UND ULRICH MAAS

## 1 Problemstellung

Die Maßnahmen des primären Explosionsschutzes sollen die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre sicher vermeiden. Von besonderer Bedeutung ist daher die Kenntnis der unteren (UEG) und oberen Explosionsgrenzen (OEG) von brennbaren Gasen und Dämpfen. Diese Werte legen den Konzentrationsbereich fest, in dem ein Brennstoff/Oxidator-Gemisch durch Entzündung zur Explosion gebracht werden kann. Wird ein Inertgas zugesetzt, bilden die jeweiligen Grenzen in Abhängigkeit vom Inertgasanteil die Explosionsgrenzkurve, die den Explosionsbereich umschließt. Für Atmosphärendruck und Temperaturen bis 200 °C werden die Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen in Luft mittels standardisierter Verfahren gemäß DIN 51649-1 [1] oder prEN 1839 [2] bestimmt. Die Explosionsgrenzen sind jedoch wie alle sicherheitstechnischen Kenngrößen keine reinen Stoffeigenschaften wie z. B. Dichte oder Siedetemperatur. Ein Vergleich standardisierter Verfahren hat ergeben, dass der Einfluss des Messverfahrens auf die Bestimmung der Explosionsgrenzen nicht außer Acht gelassen werden darf [3].

Die Explosionsgrenzen zahlreicher brennbarer Gase und Dämpfe in Luft unter Standardbedingungen sind in umfangreichen Tabellenwerken und Datenbanken erfasst [3, 4]. Bei nichtatmosphärischen Bedingungen und ebenso bei Gemischen unterschiedlicher Gase müssen darüber hinaus die Grenzen oftmals sehr aufwändig bestimmt werden. Zur Unterstützung der experimentellen Untersuchungen werden daher Verfahren gesucht, welche die unbekanntenen Explosionsgrenzen von Gemischen auch unter erhöhten Drücken und Temperaturen vorausberechnen. Im Rahmen des Forschungsprojektes „Berechnung von Explosionsgrenzen unter Einbeziehung detaillierter Reaktionskinetik“ wurde ein Verfahren entwickelt, das eine numerische Berechnung von Explosionsgrenzen für eine große Anzahl von Brennstoffen in Luft auch unter nichtatmosphärischen Bedingungen ermöglicht [5]. In der vorliegenden Arbeit werden die Grundlagen und ausgewählte Ergebnisse des Projekts vorgestellt.

## 2 Modellbildung

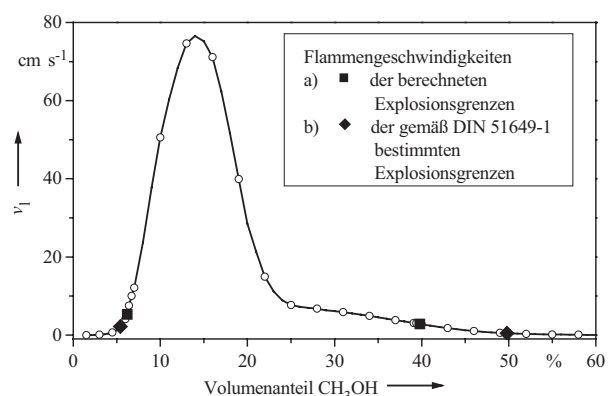
Die numerische Simulation von reaktiven Strömungen muss unterschiedliche Längen- und Zeitskalen für die betrachte-

ten physikalisch-chemischen Prozesse berücksichtigen [6]. Es ist zwar möglich, den vollständigen Satz der Erhaltungsgleichungen zu lösen, jedoch muss beachtet werden, dass detaillierte Simulationen von Verbrennungsprozessen sehr lange Rechenzeiten erfordern. Daher ist es notwendig, Vereinfachungen im mathematischen Modell oder in der Geometrie der untersuchten Systeme vorzunehmen, um so z. B. unter Ausnutzung von Symmetrieeffekten eine Reduzierung der relevanten Raumdimensionen zu erreichen. Das entwickelte Verfahren basiert darauf auf der Lösung der Erhaltungsgleichungen für eindimensionale instationäre Verbrennungsprozesse [7]. In Abb. 1 sind mit diesem Verfahren berechnete laminare Flammgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Brennstoffkonzentration für Methanol/Luft-Flammen aufgetragen.

Im Bereich der stöchiometrischen Zusammensetzung liegt das Maximum der Flammgeschwindigkeit. Je magerer (bzw. fetter) das Gemisch an Brennstoff wird, umso mehr nimmt die Flammgeschwindigkeit ab und geht ohne Berücksichtigung von Wärmeverlusten langsam gegen Null. In den Gemischbereichen der Explosionsgrenzen reagiert jedoch eine selbständige Flammenausbreitung aufgrund der geringen Flammgeschwindigkeit sehr empfindlich auf Störungen. Kann Wärmeleitung an die Umgebung ausgeschlossen werden, ist die Wärmeübertragung durch Strahlung aus der Flamme heraus eine sehr wichtige Einflussgröße [8]. Überwiegen die Wärmeverluste gegenüber der thermischen Energiefreisetzung durch chemische Reaktionen, erlischt die Flamme. In Abb. 1 sind berechnete Explosionsgrenzen unter Berücksichtigung von Strahlungsprozessen im Vergleich zu experimentell nach DIN 51649-1 bestimmten Explosionsgrenzen wiedergegeben.

Das beschriebene Verfahren zur Berechnung der Explosionsgrenzen beinhaltet Multikomponenten-Transportmodelle, Strahlungsprozesse und detaillierte Reaktionsmechanismen, die bei der Untersuchung höherer Kohlenwasserstoffe mehrere hundert Elementarreaktionen umfassen können. Durch die Simulation des Verbrennungsvorgangs können so in Abhängigkeit vom Druck, Inertgasanteil und Temperatur die Grenzen für die zu untersuchenden Brennstoff/Inertgas/Oxidator-Gemische ermittelt werden, bei denen in Anlehnung an DIN 51649-1 gerade

Abbildung 1.  
Berechnete Flammgeschwindigkeiten  $v_f$  (adiabatisch) für Methanol/Luft-Gemische ( $T = 383 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$ ).



\* Dr.-Ing. D. Markus (detlef.markus@ptb.de), Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Arbeitsgruppe 3.41, D-38116 Braunschweig, Germany; Prof. Dr. U. Maas, Universität Karlsruhe, Institut für Technische Thermodynamik, D-76128 Karlsruhe, Germany.

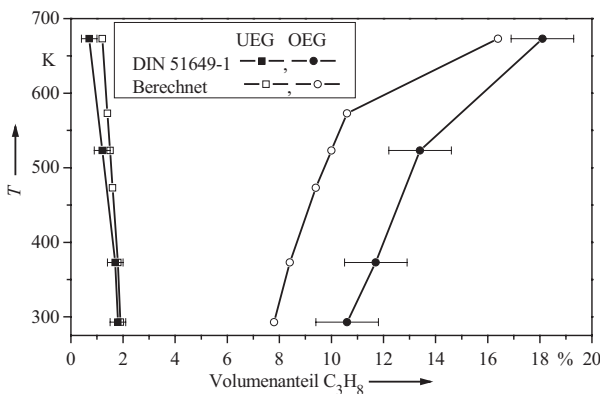
keine sich selbst erhaltende Flammenausbreitung beobachtet wird.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Abhängigkeit von der Temperatur

Eine Temperaturerhöhung führt zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit und damit zu einer Erhöhung der Flammgeschwindigkeiten von Brennstoff/Luft-Gemischen. Dadurch bedingt erweitern sich die Explosionsbereiche. In Abb. 2 ist ein Vergleich von berechneten Explosionsgrenzen im System  $C_3H_8$ /Luft mit experimentell nach DIN 51649-1 bestimmten Werten [3] aufgetragen. Auffällig ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung an der UEG, während an der OEG größere Abweichungen zu erkennen sind. Diese Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten sind maßgeblich auf die unterschiedlichen Explosionskriterien, Flammenablösung im Experiment und sich selbst erhaltende Flammenausbreitung in der Simulation, zurückzuführen.

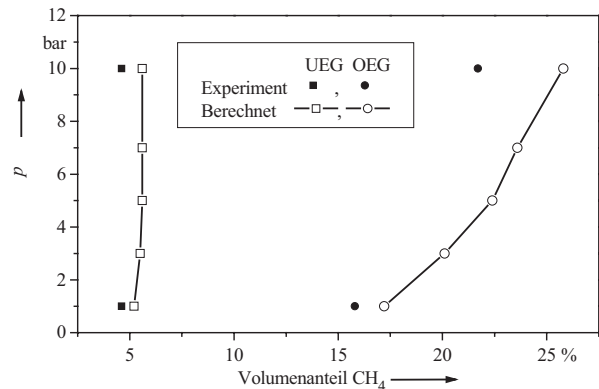
Abbildung 2.  
Explosionsgrenzen des Systems Propan/Luft für verschiedene Gemischtemperaturen ( $p = 1$  bar).



#### 3.2 Abhängigkeit vom Druck

Eine Änderung des Umgebungsdrucks resultiert in Abhängigkeit vom Brennstoff/Luft-Gemisch in einer Einengung oder Aufweitung des Explosionsbereiches. In Abb. 3 sind experimentell mit einem Bombenverfahren ähnlich der prEN 1839 bestimmte Explosionsgrenzen im System  $CH_4$ /Luft für 1 bar und 10 bar aufgetragen [9]. Die untere Explosionsgrenze bleibt dabei über den untersuchten Druckbereich nahezu konstant, während sich die obere Explosionsgrenze bei zunehmendem Druck vergrößert. Dieses Verhalten zeigen auch die berechneten Explosionsgrenzen, die in Abb. 3 im Vergleich zu den experimentellen Werten dargestellt sind. Die Änderung der oberen Explosionsgrenze ist bedingt durch die Druckabhängigkeit einiger Elementarreaktionen, die bei der Bildung und bei der Oxidation von  $C_2H_6$  von Bedeutung sind [10]. Einer der Gründe für die Abweichung zwischen berechneten und experimentell bestimmten oberen Explosionsgrenzen in Abb. 3 könnte sein, dass der verwendete Reaktionsmechanismus die Bildung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen so-

Abbildung 3.  
Explosionsgrenzen im System  $CH_4$ /Luft für verschiedene Ausgangsdrücke bei 293 K.



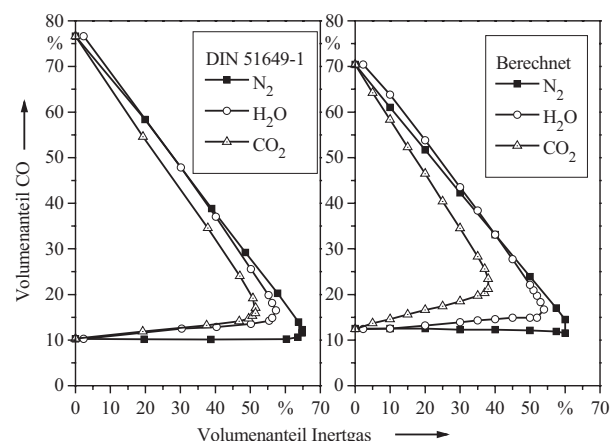
wie von Ruß nicht berücksichtigt und somit die experimentell beobachtete Rußbildung nicht nachbilden kann.

#### 3.3 Der Einfluss von Inertgasen

Durch die Zugabe von Inertgasen zu Brennstoff/Luft-Gemischen können explosionsfähige Gemische vermieden werden. Der Einfluss von zugefügten Inertgasen auf die Explosionsgrenzen ist daher aus sicherheitstechnischen Gesichtspunkten von besonderem Interesse. Die Berechnung der Explosionsgrenzen bietet hier ebenfalls die Möglichkeit zur Unterstützung experimenteller Arbeiten. Der Einfluss der Inertgase  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $N_2$  auf den Explosionsbereich im System  $CO$ /Inertgas/Luft ist in Abb. 4 für  $T_0 = 383$  K und  $p = 1$  bar anhand von experimentellen [3] und berechneten Ergebnissen dargestellt. Bei Zugabe der Inertgase  $H_2O$  und  $N_2$  ist die Übereinstimmung der jeweiligen Explosionsgrenzkurven zufriedenstellend. Der kleinere Explosionsbereich bei Zugabe von  $H_2O$  im Vergleich zu dem Explosionsbereich bei Zugabe von  $N_2$  ist durch die größere Wärmekapazität von  $H_2O$  und durch Wärmestrahlung aus der Flamme heraus bedingt.

$CO_2$  bewirkt sowohl im Experiment als auch in der Simulation die größte Einengung des Explosionsbereichs. Da dieses Gas den größten Anteil an den Energiever-

Abbildung 4.  
Explosionsgrenzen im System  $CO$ /Inertgas/Luft für die Inertgase  $N_2$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$  ( $T_0 = 383$  K,  $p = 1$  bar).



lusten aufgrund von Wärmestrahlung liefert, reagieren die Flammen sehr empfindlich auf die Zugabe dieses Inertgases. Die in Abb. 4 zu erkennende Abweichung bei Zugabe von  $\text{CO}_2$  zwischen der berechneten Explosionsgrenzkurve und der experimentell bestimmten Explosionsgrenzkurve kann daher zum Teil auf eine unzureichende Beschreibung des Strahlungsquellterms aufgrund des zu Grunde liegenden Strahlungsmodells zurückgeführt werden. Jedoch haben Parameteruntersuchungen gezeigt, dass auch hier die unterschiedlichen Explosionskriterien in Experiment und Simulation maßgeblich für die Abweichungen verantwortlich sind [5].

### 3.4 Brennstoffgemische in Luft

Die Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen in dem vorgestellten Modell ermöglicht es, auch komplexere Systeme zu untersuchen. Eine Anwendung ist die Bestimmung von Explosionsgrenzen von Brennstoffgemischen in Luft. In Abb. 5 sind experimentell nach DIN 51649-1 bestimmte obere Explosionsgrenzen im System  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Luft}$  bei einer Ausgangstemperatur von 383 K und Umgebungsdruck aufgetragen [11]. Zum Vergleich sind ebenfalls die berechneten Explosionsgrenzen bei diesen Bedingungen angegeben. Die Übereinstimmung beider Explosionsgrenzkurven ist sehr gut. Die Abweichungen sind auf die unterschiedlichen Explosionskriterien zurückzuführen.

Die Abweichung vom Le Chatelier'schen Prinzip ist in Abb. 5 offensichtlich. Da jedoch sowohl in  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Flammen als auch in  $\text{H}_2/\text{Luft}$ -Flammen die gleichen Elementarreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind, ist die Abweichung hier maßgeblich auf die Änderung der Flammentemperaturen entlang der oberen Explosionsgrenzkurve zurückzuführen. Aber auch stark kinetisch kontrollierte Prozesse wurden mit dem vorgestellten numerischen Modell untersucht. Im System  $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{OH}/\text{Luft}$  konnte mit dem Vergleich zu nach DIN 51649-1 bestimmten Explosionsgrenzkurven durch umfangreiche Reaktionsflussanalysen nachgewiesen werden, dass der Wechsel der Reaktionspfade beim Übergang von einer reinen  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Flamme zu einer reinen  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Luft}$ -Flamme für die deutlichen Ab-

weichungen zum Le Chatelier'schen Prinzip in diesem System verantwortlich ist [12].

## 4 Ausblick

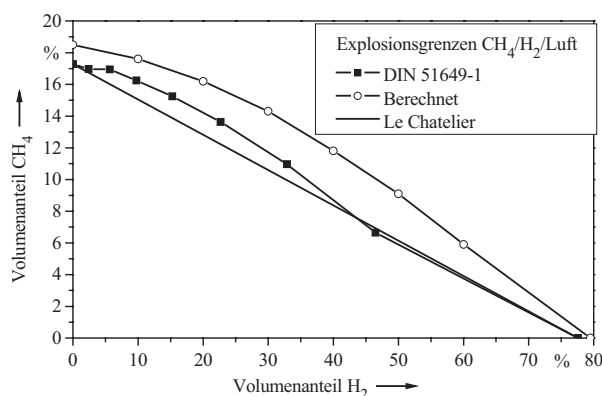
Das vorgestellte Verfahren zur Berechnung von Explosionsgrenzen ermöglicht durch die Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen die umfassende Analyse der zugrunde liegenden physikalischen und chemischen Prozesse. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Einbeziehung von Strahlungsprozessen Explosionsgrenzen in Abhängigkeit von Druck, Gemischzusammensetzung und Temperatur rechnerisch zu ermitteln sind [5]. Dabei ist keine Anpassung der Modellparameter vorgenommen worden, und die Berechnungen sind unabhängig von experimentellen Verfahren durchgeführt worden. Die Abweichungen der berechneten Explosionsgrenzen zu experimentellen Werten liegen dennoch innerhalb der Streuung von experimentell bestimmten Explosionsgrenzen, die mit unterschiedlichen Messverfahren erhalten wurden [3, 13].

Durch ein vertieftes Verständnis der Verbrennungsvorgänge in Brennstoff/Inertgas/Oxidator-Gemischen nahe den Explosionsgrenzen ist es möglich, die Streuung der Ergebnisse verschiedener Messverfahren in Abhängigkeit vom verwendeten Explosionskriterium zu erklären. Dazu ist neben weiteren experimentellen Untersuchungen auch die detaillierte numerische Simulation der Verbrennungsvorgänge im Bereich der Explosionsgrenzen ein wertvolles Werkzeug. Zukünftige Arbeiten werden sich neben diesen Grundlagenuntersuchungen mit weiteren Brennstoffen und anderen Oxidationsmitteln als Sauerstoff beschäftigen. Das im Rahmen des Projektes entwickelte Programmpaket wurde als anwenderfreundliches Werkzeug über das Internet zur Verfügung gestellt.

*Die Autoren danken der BG CHEMIE, der BASF AG, der BAYER AG, der DEGUSA AG und dem Schweizerischen Institut zur Förderung der Sicherheit für die Förderung und allen am Projekt Beteiligten für die Unterstützung und interessanten Diskussionen.*

Eingegangen am 5. November 2003 [K 3339]

Abbildung 5.  
Obere Explosionsgrenzkurven im System  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Luft}$   
( $T_0 = 373 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$ ).



## Literatur

- [1] Bestimmung von Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen in Luft, DIN 51649-1, Beuth Verlag, Berlin 1986.
- [2] Bestimmung von Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen, prEN 1839 (Entwurf).
- [3] M. Molnár, T. Schendler, V. Schröder, Sicherheitstechnische Kenngrößen, Band 2: Explosionsbereiche von Gasgemischen, Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven 2003.
- [4] CHEMSAFE, Datenbank für empfohlene sicherheitstechnische Kenngrößen (Eds: DECHEMA, BAM, PTB), STN Karlsruhe 2002.

- [5] D. Markus, *Dissertation*, Universität Stuttgart **2002**.
- [6] J. Warnatz, U. Maas, R. Dibble, *Verbrennung*, 3rd ed., Springer, Berlin **2001**.
- [7] U. Maas, J. Warnatz, *Combust. Flame* **1988**, 74, 53.
- [8] K. Lakshmisha, P. Paul, H. Mukunda, *Proc. Combust. Inst.* **1990**, 23, 433.
- [9] B. Vanderstraten, D. Tuerlinkx, J. Berghmans, S. Vliegen and E. V. Oost, *J. Hazardous Materials* **1997**, 56, 237.
- [10] J. Warnatz, *Proc. Combust. Inst.* **1981**, 18, 369.
- [11] A. Gasse, *Dissertation*, Universität-GH Paderborn **1992**.
- [12] D. Markus, H.-P. Schildberg, W. Wildner, G. Krdzalic, U. Maas, *Combust. Sci. Tech.* **2003**, 175, 2095.
- [13] K. Cashdollar, I. Zlochover., G. Green, R.. Thomas, *J. Loss. Prev. Process Ind.* **2000**, 13, 327.