

BAM-Dissertationsreihe, Band 80

Dipl.-Ing. Enis Askar

## **Experimentelle Bestimmung und Berechnung sicherheitstechnischer Kenngrößen ethylenoxidhaltiger Gasphasen**

2011, ISBN 978-3-9814634-2-2

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

Durch die Bestimmung der Explosionsbereiche ternärer Gemische aus Ethylenoxid, einem Inertgas und Luft und der Stabilitätsgrenzkonzentrationen binärer Gemische aus Ethylenoxid und einem Inertgas wird zunächst ausführlich untersucht, in welchen Stoffmengenverhältnissen ethylenoxidhaltige Gemische überhaupt explosionsfähig sind. Die Kenntnis dieser Kenngrößen ist zur Ableitung sogenannter primärer Explosionsschutzmaßnahmen zur Vermeidung explosionsfähiger Gemische, z.B. durch Inertisierung, erforderlich. Insbesondere werden die Einflüsse von Ausgangstemperatur und Ausgangsdruck auf die Explosionsgrenzen systematisch untersucht. Dabei werden vor allem auch die praxisrelevanten höheren Betriebsdrücke berücksichtigt. Gerade für Explosionsgrenzen im Bereich der Zerfallsreaktion kann ein enormer Einfluss des Drucks festgestellt werden.

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

Durch die Bestimmung von Zündtemperaturen für den Zerfall von Ethylenoxid und von definierten Gemischen aus Ethylenoxid und einem Inertgas wird schließlich untersucht, bei welchen Temperaturen ein explosionsartiger Zerfall von Ethylenoxid durch eine heiße Oberfläche in einem geschlossenen System initiiert werden kann.

Die Abhängigkeit vom Druck, vom Behältervolumen und vom Stoffmengenanteil an EO werden bei den Untersuchungen berücksichtigt. Anders als die nach standardisierten Verfahren bestimmte Zündtemperatur von Gasen, die in offenen Systemen und ausschließlich für Gemische mit Luft ermittelt wird, kann durch die

Bestimmung der bisher nicht standardisierten Zündtemperatur für den Zerfall festgestellt werden, bei welcher Oberflächentemperatur es innerhalb eines geschlossenen Systems bei höheren Drücken und in Abwesenheit von Luft zu einem explosionsartigen Zerfall von chemisch instabilen Gasen kommen kann. Es zeigt sich, dass die Zündtemperatur des Zerfalls von Ethylenoxid bei höheren Drücken auch niedriger sein kann als die nach den Standardverfahren für offene Systeme bestimmte Zündtemperatur von Ethylenoxid. Außerdem zeigt sich, dass der Einfluss von Inertgasen auf die Zündtemperatur für den Zerfall von Ethylenoxid stark von der Art des Inertgases abhängig ist.

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