

Sicherheitstechnische Untersuchungen von Hotspots als potentielle Zündquelle in Mikroreaktoren

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Emilio Balcazar
aus Berlin

Hauptberichter:	Prof. Dr. E. Klemm
Mitberichter:	Prof. Dr. U. Nicken
Mitprüfer:	Prof. Dr. F. Gießelmann

Tag der mündlichen Prüfung: 18.01.2018

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2018

para Felipe Balcazar

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Klemm herzlich dafür danken, dass er mich am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart als ‚institutsextern forschenden‘ Doktorand in Berlin annahm und somit die vorliegende Dissertation ermöglichte. Für die hilfreichen, regelmäßigen Projekt-Besprechungen, die konstruktive wissenschaftliche Unterstützung und das Begutachten dieser Arbeit danke ich Prof. Dr. Klemm sehr. Ich danke Prof. Dr. Nieken für seine stete Hilfsbereitschaft und das wissenschaftliche Begutachten dieser Arbeit als Mitberichter. Mein aufrichtiger Dank geht ebenso an Prof. Dr. Gießelmann dafür, dass er sich freundlicherweise als Mitprüfer dieser Promotion bereit erklärt hat.

Für meine Forschungsstelle an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) bedanke ich mich herzlich bei Dr. Schendler und Dr. Holtappels, deren Team mich reibungslos und sehr freundschaftlich aufnahm. Größter Dank gebührt Herrn Dr. Hartmut Hieronymus für die zahlreichen fachlichen Gespräche, die sachkundige Unterstützung, die uneingeschränkte Hilfsbereitschaft und die wertvollen Ratschläge, die allesamt zur Bereicherung meiner Dissertation beigetragen haben. Jede Phase meiner Promotion wurde von Dr. Hieronymus intensiv, kompetent und professionell begleitet. Auch die viele nicht-wissenschaftliche Gespräche motivierten mich stets und unterstützten somit meine Arbeit.

Für eine hervorragende Zusammenarbeit möchte ich mich besonders bei meinen Kommilitonen Felix Neher und Pascal Hermann bedanken, die mir stets mit viel Engagement und tatkräftiger Unterstützung zur Seite standen. Herrn Kai Kittler-Packmor danke ich für die außerordentlich gute Zusammenarbeit während der Entwicklungs- und Fertigungsphase der benötigten Mikroreaktoren. Meinen Kollegen Enis Askar, Rico Tschirschwitz, Ronald Meyer-Scherf und Daniel Krentel möchte ich besonders für die unermüdliche wissenschaftliche Hilfestellung und die zahlreichen konstruktiven Gespräche danken. Michael Kreißig, Yannick Braune und Kristian Kolvitz danke ich ganz besonders dafür, dass sie mich während der gesamten Promotionszeit unermüdlich gestärkt und motiviert haben. Bei Carlos Camino bedanke ich mich für das wertvolle fachfremde Feedback, die interessanten Denkanstöße und die immer zielführenden Lösungsansätze.

Bei meiner Familie Laura Balcazar, Nicolas Balcazar, Brigitte Pust, Carola Pust und Wolfgang Kötter bedanke ich mich herzlichst für ihr unermüdliches Verständnis, ihre grenzenlose Unterstützung jeglicher Art und den starken emotionalen Rückhalt. A mi esposa Verónica Sotelo le agradezco por haberme devuelto la felicidad y por hacerme el hombre que soy. A mi padre Felipe Balcazar le agradezco por haberlo dado todo por sus hijos durante toda su vida y le dedico este trabajo.

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	VIII
Kurzfassung	12
Abstract	14
1. Einleitung und Zielsetzung	16
2. Theoretische Grundlagen	18
2.1. Explosionsvorgänge.....	18
2.1.1. Begriffserklärungen	18
2.1.2. Wärmeexplosion und Kettenexplosion	25
2.1.3. Chapman-Jouguet-Theorie.....	29
2.2. Relevante sicherheitstechnische Kenngrößen	34
2.2.1. Zündtemperatur.....	36
2.2.2. Explosionsdruck.....	46
2.2.3. Normspaltweite	48
2.3. Mikroverfahrenstechnik.....	50
3. Experimentelles	55
3.1. Überblick	55
3.2. Versuche zur Methodvalidierung.....	55
3.2.1. Reaktordesign 1.1.....	55
3.2.2. Versuchsdurchführung	59
3.2.3. Messtechnik	62
3.2.4. Technische Schwierigkeiten	63
3.3. Versuche mit der Laser-Keramik-Methode.....	65
3.3.1. Reaktordesign 2.0.....	65
3.3.2. Reaktordesign 2.1.....	68
3.3.3. Versuchsdurchführung	70
3.3.4. Messtechnik	73
3.3.5. Technische Schwierigkeiten	73
3.4. Versuche mit Katalysatorbeschichtung	74
3.4.1. Reaktorvariante mit Katalysatorbeschichtung	74
3.4.2. Versuchsdurchführung	75
3.4.3. Messtechnik	78

3.5. Methodik der Messdatenauswertung	78
4. Ergebnisse und Diskussion	85
4.1. Auswertung der Versuche zur Methodvalidierung	85
4.1.1. Zündtemperatur	85
4.1.2. Detonationsgeschwindigkeit	87
4.1.3. Explosionsdruck	89
4.2. Auswertung der Versuche mit der Laser-Keramik-Methode	90
4.2.1. Zündtemperatur	90
4.2.2. Explosionsgeschwindigkeit	101
4.2.3. Explosionsdruck	120
4.3. Auswertung der Versuche mit Katalysatorbeschichtung	125
4.4. Fehlerbetrachtung	131
4.5. Simulation des Hotspots im Mikroreaktor	134
5. Zusammenfassung und Ausblick	142
6. Literaturverzeichnis	146
7. Anhang	157
7.1. Abbildungsverzeichnis	157
7.2. Tabellenverzeichnis	165
7.3. Messtabellen	167
7.4. Konstruktionszeichnungen	173
7.5. Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation	179
7.6. Declaration of Authorship	179
7.7. Lebenslauf	180

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Erläuterung
A	mol s l^{-1}	Präexponentieller Faktor aus der Arrhenius-Gleichung
AIT	K	Selbstentzündungstemperatur
B_0	-	Thermische Reaktionskenngröße
c	mol m^{-3}	Konzentration
c_s	m s^{-1}	Schallgeschwindigkeit
c_p	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_v	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
d	m	Charakteristische Länge
d	m	Durchmesser
$(dp/dt)_{\text{ex}}$	bar s^{-1}	Zeitlicher Explosionsdruckanstieg
$(dp/dt)_{\text{max}}$	bar s^{-1}	Maximaler zeitlicher Explosionsdruckanstieg
E_a	J mol^{-1}	Aktivierungsenergie
f	s^{-1}	Frequenz
H	J	Enthalpie
h_j	J kg^{-1}	Spezifische Enthalpie (massenbezogen, Komponente j)
h	mm	Reaktorkanalhöhe
h_{kat}	μm	Höhe der Katalysatorbeschichtung
k	s^{-1}	Geschwindigkeitskonstante
l	m	Länge
m	kg	Masse
M	kg mol^{-1}	Molare Masse
Ma	-	Machzahl der Detonationsgeschwindigkeit
n	mol	Stoffmenge
p	bar	Druck
p_{CJ}	bar	Chapman-Jouguet-Druck
p_{ex}	bar	Explosionsdruck
$p_{\text{ex}}^{\ddot{u}}$	bar	Explosionsüberdruck
p_{max}	bar	Maximaler Explosionsdruck
p_{sw}	bar	Stoßwellendruck
p_{vN}	bar	Von-Neumann-Druck

p_{zg}	bar	Zündungsgrenzdruck
Q	J	Wärmezufuhr
Q_R	$J\ kg^{-1}$	Reaktionsenthalpie (massenbezogen)
\dot{Q}_A	W	Wärmeabfuhrate
\dot{Q}_P	W	Wärmeproduktionsrate
r	m	Radius
r	$mol\ l^{-1}\ s^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
R	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	Universelle Gaskonstante
Re	-	Reynolds-Zahl
Re_{krit}	-	Kritische Reynolds-Zahl
RZA	$l\ g^{-1}\ h^{-1}$	Raumzeitausbeute (space-time-yield)
S	%	Selektivität
S	$m\ s^{-1}$	Flammengeschwindigkeit
S_L	$m\ s^{-1}$	Laminare Verbrennungsgeschwindigkeit
S_T	$m\ s^{-1}$	Turbulente Verbrennungsgeschwindigkeit
t	s	Zeit
T	$^{\circ}C$	Temperatur
T_{HS}	$^{\circ}C$	Hotspottemperatur
T_i	$^{\circ}C$	Zündtemperatur
T_i^{μ}	$^{\circ}C$	Mikro-Zündtemperatur
T_z	$^{\circ}C$	Entzündungstemperatur
U	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$	Wärmedurchgangskoeffizient
u'	$m\ s^{-1}$	Mittlere turbulente Schwankungsgeschwindigkeit
V	m^3	Volumen
\dot{V}	$ml\ min^{-1}$	Volumenstrom
v	$m\ s^{-1}$	Geschwindigkeit
v_{CJ}	$m\ s^{-1}$	Chapman-Jouguet-Geschwindigkeit
v_{det}	$m\ s^{-1}$	Detonationsgeschwindigkeit
v_{ex}	$m\ s^{-1}$	Explosionsgeschwindigkeit
v_{ref}	$m\ s^{-1}$	Reflexionsgeschwindigkeit
v_s	$m\ s^{-1}$	Strömungsgeschwindigkeit
X	%	Umsatzgrad

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Erläuterung
α	-	Turbulenzfaktor
α	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
χ_i	Mol-%	Brenngasanteil der zündwilligsten Gemischzusammensetzung
χ_n	Mol-%	Anteil der Gemischkomponente n
ΔH_R	J mol^{-1}	Reaktionsenthalpie
$\Delta h_{f,i}^0$	J kg^{-1}	Standardbildungsenthalpie (massenbezogen, Komponente i)
ΔT_{ad}	K	Adiabate Temperaturdifferenz
ϕ	-	Äquivalenzverhältnis (fuel-air equivalence ratio)
η	N s m^{-2}	Dynamische Viskosität
κ	-	Isentropenexponent
λ_w	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
λ_e	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Effektive Wärmeleitfähigkeit
ν	-	Stöchiometrischer Koeffizient
ρ	kg m^{-3}	Dichte
ρ^{gas}	kg m^{-3}	Dichte der Gasphase
ρ^{sch}	kg m^{-3}	Schüttdichte
τ	s	Fluiddynamische Verweilzeit
τ_{mod}	g s l^{-1}	Modifizierte Verweilzeit (bzgl. Katalysatormasse)
ϑ	-	Dimensionslose Temperaturdifferenz

Indizes und Abkürzungen

Index	Erläuterung
μ	Mikro
0	Anfangsbedingung
A	Auslass
BG	Brenngas
CJ	Chapman-Jouguet
def	Deflagration
det	Detonation
E	Einlass
HS	Hotspot
i	Ignition
kat	Katalysator
krit	Kritisch
Ox	Oxidator
R	Reaktor
ref	Reflexion
stö	Stöchiometrisch
sw	Stoßwelle
vN	Von-Neumann
z	Zündung

Abkürzung	Erläuterung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
bpd	Barrels per day
DDT	Deflagration-zu-Detonation-Übergang (deflagration-to-detonation transition)
DEMiS	Demonstrationsprojekt zur Evaluierung der Mikroreaktionstechnik in industriellen Systemen
DIN	Deutsches Institut für Normung
EG	Explosionsgrenze
EN	Europäische Norm
fps	Frames per second
MFC	Massendurchflussregler (Mass flow controller)
STK	Sicherheitstechnische Kenngröße

Kurzfassung

Zahlreiche industrielle Produktionsverfahren basieren auf heterogen katalysierten partiellen Oxidationsreaktionen in der Gasphase. Bei dieser stark exothermen Reaktionsklasse können starke Temperaturgradienten in Form von ausgeprägten lokalen Temperaturerhöhungen auftreten. An diesen sogenannten Hotspots kommt es zu einer positiven Rückkopplung des lokalen Wärmerzeugungspotentials, sodass die Wärmeabfuhrleistung des Reaktors dauerhaft überschritten werden kann. Daher bergen Hotspots die Gefahr eines unkontrollierten thermischen Durchgehens des Prozesses, was als Runaway-Reaktion bezeichnet wird und oft zu schweren Unfällen führt. Eine sichere Prozessführung dieser Art von Oxidationsreaktionen kann jedoch durch den Einsatz von Mikroreaktoren ermöglicht werden. Unter anderem erhöhen Mikroreaktoren erheblich die Wärmeabfuhr, verbessern den Stofftransport und reduzieren die effektive Größe des Explosionsbereiches. Hierdurch werden für viele industrielle Verfahren neue Prozessfenster, wie z. B. höhere Anfangsdrücke, höhere Reaktortemperaturen, stärkere Oxidatoren und brisantere Stöchiometrieverhältnisse ermöglicht.

Es muss jedoch betont werden, dass Mikroreaktoren keineswegs absolute Sicherheit bieten. Eine Gefahrenquelle stellen Hotspots dar, die auf Katalysatoroberflächen im Inneren von Mikroreaktoren entstehen und zur Auslösung von Gasphasenexplosionen führen können, die in der Lage sind sich auch aus den Mikroreaktoren hinaus, in angrenzende Anlagengebiete fortzupflanzen. Die Anzahl an Veröffentlichungen bezüglich der ausgehenden Gefahr von Hotspots in Mikroreaktoren ist bisher relativ gering und der sicherheitstechnische Kenntnisstand entsprechend niedrig. Da sich jedoch seit einigen Jahren sowohl im Labor- als auch im Industriemaßstab ein zunehmender Trend bezüglich des Einsatzes von Mikroreaktoren abzeichnet, sind weiterführende sicherheitstechnische Untersuchungen von Hotspots als potentielle Zündquelle in Mikroreaktoren notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden sicherheitstechnische Untersuchungen zum Einsatz von Mikroreaktoren für die Durchführung heterogen katalysierter Selektivoxidationen im Explosionsbereich durchgeführt und sichere Prozessparameter bezüglich der Wirkung von Hotspots als Zündquelle in Mikroreaktoren erarbeitet. Zu diesem Zweck wurde ein laserbasiertes Verfahren zur Erzeugung eines künstlichen Hotspots im Reaktorinneren entwickelt, das eine Bestimmung der Zündtemperatur in Mikroreaktoren ermöglicht. Ein entsprechend ausgelegter Hochdruck-Mikroreaktor wurde konstruiert und für die Durchführung experimenteller Zündversuche innerhalb des Explosionsbereiches verwendet. Hierbei wurden binäre Gasgemische aus Methan bzw. Ethen und reinem Sauerstoff, mit stöchio-

metrischer Zusammensetzung bezüglich der Totaloxidation verwendet und die Zündtemperatur, die Explosionsgeschwindigkeit und der Explosionsdruck in Abhängigkeit von dem Anfangsdruck, der Reaktortemperatur, dem Volumenstrom und der Mikrokanalhöhe bestimmt.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass der Einsatz von Mikroreaktoren nicht grundsätzlich eine Zündung der Gasphase durch Hotspots im Reaktorinneren verhindert. Die zum Auslösen einer Zündung notwendigen Hotspottemperaturen sind jedoch erheblich höher als die, nach standardisierten Verfahren bestimmten, konventionellen Zündtemperaturen von Methan (600 °C) und Ethen (440 °C). Je nach Anfangsdruck und Kanalhöhe liegen diese sogenannten Mikro-Zündtemperaturen bei Methan im Bereich von 700 °C bis 900 °C und bei Ethen im Bereich von 550 °C bis 750 °C. Die Tatsache, dass bei den Zündversuchen im Mikroreaktor Anfangsdrücke bis 20 bar (statt Atmosphärendruck) und reiner Sauerstoff (statt Umgebungsluft) als Oxidator verwendet wurden, verstärken die Aussage, dass in Mikroreaktoren Hotspottemperaturen deutlich höher als die konventionellen Zündtemperaturen notwendig sind, um Gasphasenexplosionen auszulösen. Die Wirkung von Hotspots als Zündquelle wird in Mikroreaktoren reduziert und es wird eine sichere Prozessführung bei Betriebsbedingungen ermöglicht, die in konventionellen Reaktoren nicht sicher beherrschbar wären.

Es wurde jedoch auch experimentell belegt, dass der Einsatz von Mikroreaktoren, im Gegensatz zu früheren Annahmen, keineswegs absolute oder inhärente Sicherheit bietet, da es auch im Reaktorinneren zur Zündung der Gasphase kam, sobald die erzeugte Hotspottemperatur die jeweils geltende Mikro-Zündtemperatur erreichte. Die Untersuchungsergebnisse der Versuchsreihen mit Methan als Brenngas belegen, dass Explosionsausbreitungen auch in Mikroreaktoren zunächst als Deflagration anlaufen können und dann noch im Reaktorinneren in Detonationen umschlagen können. Ein Reaktorschaden wurde zwar durch die druckfeste Auslegung des Mikroreaktors vermieden, aber ein Explosionsaustritt aus dem Reaktor und eine Fortpflanzung stabiler Detonationsfronten in den beiden angrenzenden Anlagenbereichen wurde bei allen Versuchen beobachtet, bei denen es im Reaktorinneren zur Zündung des Gasmisches kam. In diesen angrenzenden Bereichen wurden Detonationsgeschwindigkeiten bis zu 2800 m s⁻¹ und Explosionsdrücke bis zu 960 bar beobachtet.

Abstract

Numerous industrial production processes are currently based on heterogeneously catalyzed partial oxidation reactions in the gas phase. These reactions are usually very exothermic and can therefore cause strong temperature gradients in the form of pronounced increases of local temperatures. At these so-called hotspots, a self-acceleration of the local heat production occurs, so that the heat dissipation of the reactor can be permanently exceeded. Therefore, hotspots represent the risk of initiating an uncontrolled thermal runaway reaction, which often leads to the bursting of the reactor and thus to devastating industrial accidents. However, a safe process management of this type of oxidation reactions can be achieved by using micro reactors. Among other things, micro reactors considerably facilitate the heat dissipation, improve the mass transport and reduce the effective size of the explosion range. Thus, new process windows, such as higher initial pressures, higher reactor temperatures, stronger oxidizers, and more volatile stoichiometry ratios, are made possible for many industrial processes.

However, it must be stressed that micro reactors do not offer absolute safety. Also on catalyst surfaces in the interior of micro reactors, the formation of hotspots is possible. And these are able to ignite gas phase explosions, which can also propagate out of the micro reactor and into adjacent plant areas. The number of publications regarding the risk of hotspots in micro reactors still is relatively small and the safety-related knowledge correspondingly low. However, since the usage of micro reactors, both in the laboratory and in industry, has been increasing in recent years, further safety-related investigations regarding hotspots as a potential ignition source in micro reactors are necessary.

Within the scope of the present thesis, safety-related investigations were carried out on the use of micro reactors for heterogeneously catalyzed selective oxidations in the explosion range, and safe process parameters concerning the effectiveness of hotspots as ignition sources in micro reactors were developed. To this end, a laser-based method has been developed to generate an artificial hotspot in the reactor interior, which allows the measurement of ignition temperatures in micro reactors. A correspondingly designed high-pressure micro reactor was manufactured and used to carry out experimental ignition tests within the explosive range. Binary gas mixtures of methane or ethylene and pure oxygen with stoichiometric composition with respect to total oxidation were used, and the ignition temperature, the explosion velocity and the explosion pressure were examined as a function of the initial pressure, the reactor temperature, the volumetric flow rate and the micro channel height.

The findings of the present investigations show that the use of micro reactors does not generally prevent the gas phase from being ignited by hotspots in the reactor interior. However,

the hotspot temperature necessary for ignition is considerably higher than the conventional ignition temperatures of methane (600 °C) and ethylene (440 °C), determined by standardized methods. Depending on the initial pressure, these so-called micro ignition temperatures are in the range of 700 °C to 900 °C for methane and in the range of 550 °C to 750 °C for ethylene. The fact that the ignition tests in the micro reactor were performed at initial pressures up to 20 bar (instead of atmospheric pressure) and using pure oxygen as an oxidizer (instead of air), reinforce the statement that in micro reactors, hotspot temperatures significantly higher than the conventional ignition temperatures are needed in order to ignite gas phase explosions. Therefore, the effectiveness of hotspots as an ignition source is reduced in micro reactors and safe processing is made possible even under operating conditions, which would not be controllable in conventional reactors.

However, it has also been demonstrated experimentally that the use of micro reactors does not provide absolute or inherent safety, since the gas phase was also ignited inside the micro reactor as soon as the hotspot temperature reached the respective micro ignition temperature. The investigation results of the experiments with methane show that explosions in micro reactors can also start as deflagrations and undergo transitions to detonations still inside the micro reactor channel. Although a reactor damage was avoided by the pressure-resistant design of the micro reactor, an explosion outlet from the reactor and a propagation of stable detonation fronts in the two adjoining plant areas was observed in all experiments in which the gas mixture in the reactor interior was ignited. In these adjacent regions, detonation velocities up to 2800 m s⁻¹ and explosion pressures up to 960 bar were observed.

1. Einleitung und Zielsetzung

Zirka ein Drittel des gesamten Produktionsvolumens der chemischen Industrie wird heutzutage durch selektiven Oxidationsverfahren hergestellt^[1]. Viele dieser industriellen Verfahren basieren auf heterogen katalysierten partiellen Oxidationsreaktionen in der Gasphase, um hohe Selektivitäten und Umsätze zu erreichen^[2]. Beispiele hierfür sind die Produktionsverfahren von Ethylenoxid aus Ethen, von Acrolein aus Propen und von Maleinsäureanhydrid aus Butan. Da chemische Reaktionen dieser Art in der Regel stark exotherm ablaufen, werden meistens Rohrbündelreaktoren verwendet, um die große Menge an entstehender Reaktionswärme besser abführen zu können^[3]. Trotz der äußeren Kühlung können Temperaturgradienten auftreten und lokale Temperaturerhöhungen in Form von sogenannten Hotspots entstehen. Da exotherme Reaktionen in der Regel von Temperaturerhöhungen beschleunigt werden, kommt es an diesen Stellen zu einer positiven Rückkopplung des lokalen Wärmerzeugungspotentials. Bei einer dauerhaften Überschreitung der notwendigen Wärmeabfuhrleistung, kommt es zum thermischen Durchgehen (auch als Runaway-Reaktion bezeichnet), was oft zum Zerbersten des Reaktors führt und die Ursache von industriellen Unfällen darstellen kann. Zur Gewährleistung der technischen Sicherheit dieser Verfahren, werden in der Regel Gasgemische mit Zusammensetzungen außerhalb des explosionsfähigen Konzentrationsbereiches verwendet. Dieser sogenannte Explosionsbereich stellt eine Limitierung der Prozessführung dar, da viele Eduktverhältnisse mit reaktionstechnisch vielversprechender Stöchiometrie, sicherheitstechnisch nicht vertretbar einzusetzen sind^[4]. Zusätzlich führen eine Erhöhung des Prozessdruckes oder der Reaktortemperatur, sowie das Verwenden von stärkeren Oxidatoren als Luft (z. B. Sauerstoff), zu einer starken Vergrößerung des Explosionsbereiches^[5].

Der Einsatz von Mikroreaktoren ermöglicht jedoch eine sichere Prozessführung von heterogen katalysierten, partiellen Oxidationsreaktionen mit Gemischzusammensetzungen innerhalb des konventionellen Explosionsbereiches^[6-8]. Unter anderem erleichtern Mikroreaktoren die Wärmeabfuhr, verbessern den Stofftransport und reduzieren die effektive Größe des Explosionsbereiches, wodurch für viele industrielle Verfahren neue Prozessfenster geöffnet und potentielle Prozessintensivierung ermöglicht werden^[9]. Es muss jedoch betont werden, dass Mikroreaktoren keineswegs absolute Sicherheit bieten^[10]. Experimentelle Untersuchungen an einem katalysatorbeschichteten Mikroreaktor zeigen, dass ein im Reaktorrinneren entstehender Hotspot in der Lage ist, eine Gasphasenexplosion auszulösen, die sich auch aus den Mikroreaktor hinaus, in angrenzende Anlagebereiche fortpflanzen kann^[11-12]. Die Anzahl an Veröffentlichungen bezüglich der ausgehenden Gefahr von Hotspots in

katalysatorbeschichteten Mikroreaktoren ist bisher relativ gering und der sicherheitstechnische Kenntnisstand entsprechend niedrig. Da sich bezüglich dem Einsatz von Mikroreaktoren seit einigen Jahren ein zunehmender Trend abzeichnet^[9,13], sind weiterführende sicherheitstechnische Untersuchungen hinsichtlich der Wirkung von Hotspots als potentielle Zündquelle in Mikroreaktoren absolut notwendig.

Daher sollte der Einsatz von Mikroreaktoren für die Durchführung heterogen katalysierter Selektivoxidationen im Explosionsbereich im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Vorhabens näher untersucht werden. Hierbei sollte eine Aufgabenteilung erfolgen, bei der die reaktionstechnischen Aspekte (wie z. B. Selektivität und Ausbeute) am Institut für Technische Chemie (ITC) der Universität Stuttgart erforscht werden und die Untersuchungen bezüglich der Sicherheitstechnik an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) durchgeführt werden. An Hand dieser sicherheitstechnischen Untersuchungen sollen im Rahmen der vorliegenden Dissertation sichere Prozessparameter bezüglich der Wirkung von Hotspots als Zündquelle in Mikroreaktoren erarbeitet werden. Zu diesem Zweck musste ein Verfahren entwickelt werden, das eine Bestimmung der Zündtemperatur im Inneren von Mikroreaktoren ermöglicht und ein entsprechend ausgelegter Hochdruck-Mikroreaktor konzipiert und gefertigt werden. An der Mikroreaktoranlage sollten experimentelle Zündversuche mit unterschiedlichen Brenngasen in binären Gasgemischen mit reinem Sauerstoff durchgeführt werden. Als Brenngase sollten Methan und Ethen als jeweilige Vertreter der Explosionsgruppen IIA und IIB und der Temperaturklassen T1 und T2 verwendet werden. Es sollten die Zündtemperatur, die Explosionsgeschwindigkeit und der Explosionsdruck bestimmt werden und deren Abhängigkeit von dem Anfangsdruck, der Reaktortemperatur, dem Volumenstrom und der Mikrokanalhöhe untersucht werden. Aus den Untersuchungsergebnissen sollten Aussagen zur Beurteilung der sicheren Prozessparameter für den sicheren Einsatz von Mikroreaktoren in den jeweiligen konventionellen Explosionsbereichen erarbeitet werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Explosionsvorgänge

2.1.1. Begriffserklärungen

Auf dem Gebiet der Sicherheitstechnik werden Probleme und Risiken, denen Mensch und Umwelt in der Industrie ausgesetzt sind, untersucht. Sicherheitstechnische Maßnahmen sollen die Sicherheit von beteiligten Personen gewährleisten und kostspielige Reparaturen oder Produktionsausfälle vermeiden. Der Begriff Sicherheit wird in der Norm EN 61508-4^[14] als Ausschluss von unvermeidbaren Risiken definiert. Hierbei wird unter dem Begriff Risiko die Kombination aus der Wahrscheinlichkeit, mit der ein Schaden auftritt, und dem Ausmaß dieses Schadens verstanden. Der Begriff Schaden bezieht sich hierbei auf eine physische Verletzung oder Schädigung der Gesundheit von Menschen oder Gütern. Eine potentielle Schadensquelle wird als Gefährdung bezeichnet und umfasst sowohl langsame Prozesse, wie z. B. die Gefährdungen durch das Freisetzen einer giftigen Substanz, als auch sehr schnelle und spontan entstehende Prozesse, wie z. B. die Gefährdungen durch eine Explosion.

Eine Explosion ist eine sehr schnell ablaufende, stark exotherme chemische Reaktion. In der Norm EN 13237^[15] wird eine Explosion als plötzliche Oxidations- oder Zerfallsreaktion mit Anstieg der Temperatur, des Druckes oder beider gleichzeitig definiert. Eine Unterteilung in zwei unterschiedliche Mechanismen, der Deflagration und der Detonation ist üblich. Bei einer Deflagration ist die Flammengeschwindigkeit S geringer als die Schallgeschwindigkeit c_s im jeweiligen Gasmisch. Die Flammenausbreitung erfolgt hauptsächlich durch Wärmeübertragung und Diffusion aus der Flammenzone in das angrenzende Frischgasgemisch. Der hierbei erzeugte Druckanstieg breitet sich mit der jeweiligen Schallgeschwindigkeit homogen in alle Richtungen im gesamten System aus^[16].

Bei einer Detonation ist die Flammengeschwindigkeit S deutlich höher als die Schallgeschwindigkeit c_s im betreffenden Gasmisch, da die Flammenfront an eine für Detonationen charakteristische Stoßwelle gekoppelt ist. Diese pflanzt sich mit einer sehr hohen Geschwindigkeit v_{ex} fort und ist in der Lage das davon aufgeschobene Frischgasgemisch durch die entstehende Komprimierungswärme zu zünden^[16]. Zum besseren Überblick wird ein quantitativer Größenvergleich der drei erwähnten Geschwindigkeiten für beide Explosionsmechanismen (Deflagration und Detonation) jeweils in den Gleichungen (1) und (2) dargestellt^[17].

$$\text{Deflagration: } S < v_{ex} = c_s \quad (1)$$

$$\text{Detonation: } S = v_{ex} > c_s \quad (2)$$

Für viele Kohlenwasserstoff/Luft-Gemische liegen diese Geschwindigkeiten oft in der Größenordnung $S^{\text{def}} < 10 \text{ m s}^{-1}$, $S^{\text{det}} > 1600 \text{ m s}^{-1}$ und $c_s \approx 330 \text{ m s}^{-1}$ [17]. Ein weiterer charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Explosionsformen ist der zeitliche Druckverlauf. Bei einer Deflagration nimmt der Druck in einem geschlossenen Behälter in einer Zeitspanne von mehreren Millisekunden bis zu etwa einer Sekunde stetig zu und führt zu Druckwerten, die etwa einen Faktor 10 des Anfangsdruckes entsprechen. Bei einer Detonation entsteht der Spitzendruck an einem festen Raumpunkt dagegen innerhalb von wenigen Mikrosekunden und kann das Hundertfache des Anfangsdruckes erreichen [18]. Die typischen Druckverläufe von Deflagrationen und Detonationen sind in Abb. 2-1 schematisch dargestellt.

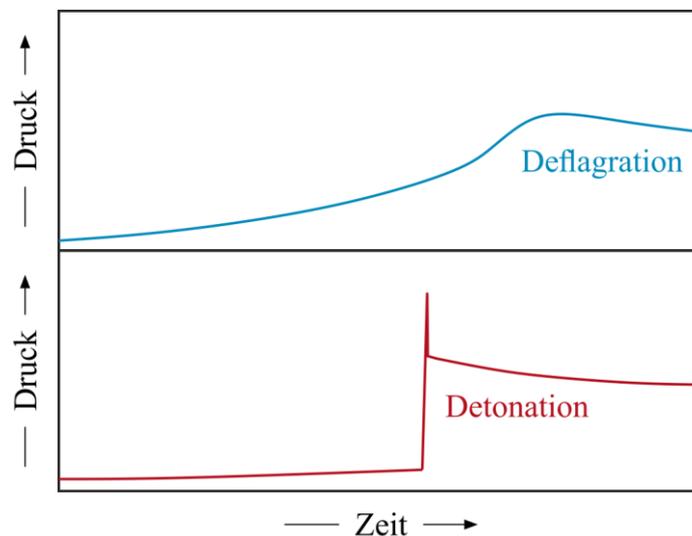


Abb. 2-1: Unterschiedliche Druckverläufe bei einer Deflagration und einer Detonation [18]

Eine charakteristische Eigenschaft eines definierten Gasgemisches ist die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit S_L . Sie beschreibt die Ausbreitung einer ungestörten, ebenen Flammenfront durch ein ruhendes, homogenes Brennstoff-Luft-Gemisch in einem offenen Rohr [18]. Anders formuliert entspricht die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit der Strömungsgeschwindigkeit v_s eines homogenen Gasgemisches, die benötigt wird, um den Verbrennungsvorgang einer stationären Flamme aufrecht zu erhalten [18] (siehe Abb. 2-2).

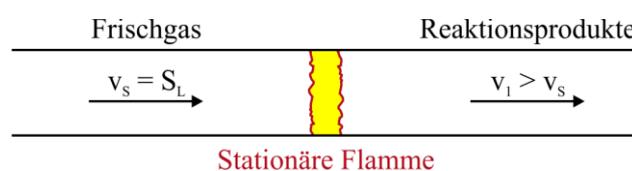


Abb. 2-2: Schematische Darstellung einer stationären Flamme in einem Rohr im Fall von gleichgroßer Strömungsgeschwindigkeit v_s und laminarer Verbrennungsgeschwindigkeit S_L [18].

Da die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit nur von der Zusammensetzung des Gasgemisches abhängig ist, kann sie zur qualitativen Abschätzung der zu erwartenden Heftigkeit der Verbrennungsreaktion von verschiedenen Gasgemischen herangezogen werden. Bei stöchiometrischen Gemischzusammensetzung bezüglich der Totaloxidation ist die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit am höchsten. Zur Übersicht sind in Abb. 2-3 die Werte für verschiedene Brenngas/Luft-Gemische aufgetragen ^[18]. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils im verwendeten Gasgemisch führt zu einer deutlichen Erhöhung der laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit (siehe Abb. 2-4).

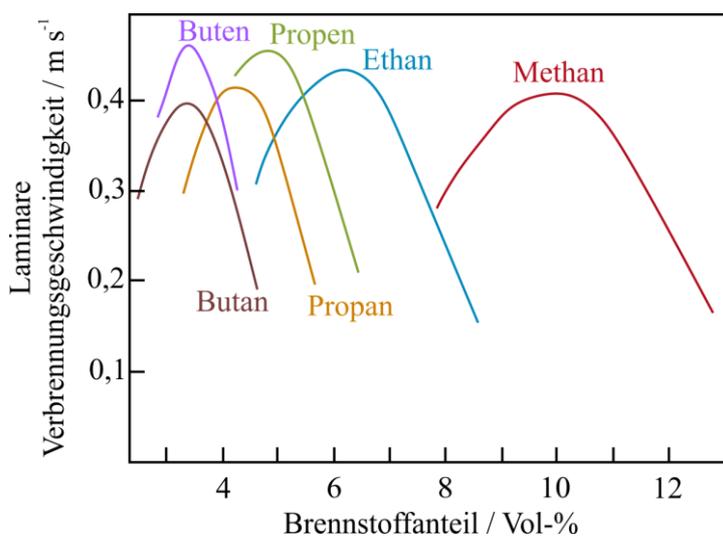


Abb. 2-3: Laminare Verbrennungsgeschwindigkeiten S_L verschiedener Brenngas/Luft-Gemische in Abhängigkeit von dem Brenngasanteil ^[18-19].

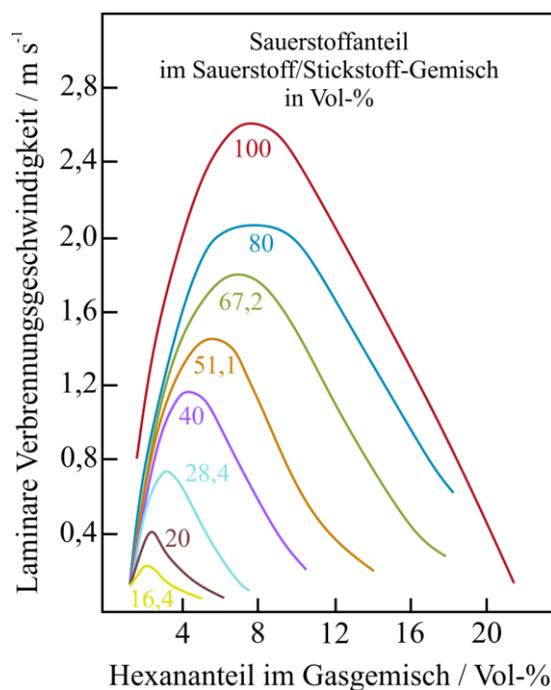


Abb. 2-4: Laminare Verbrennungsgeschwindigkeiten S_L von Hexan/Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen in Abhängigkeit von dem Sauerstoffanteil ^[18].

Sind in einem homogenen, nicht strömenden Brennstoff-Luft-Gemisch turbulente Bewegungen vorhanden, so wird die Flammenoberfläche vergrößert und der Wärme- und Stofftransport in der Flammenumgebung intensiviert. Aus diesem Grund ist die turbulente Verbrennungsgeschwindigkeit S_T in der Regel deutlich höher als die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit S_L . Eine empirische Beziehung dieser beiden Größen wurde von Shchelkin veröffentlicht und wird in Gleichung (3) wiedergegeben ^[20]. Hierbei ist u' die mittlere turbulente Schwankungsgeschwindigkeit und α ein Turbulenzfaktor.

$$S_T \approx S_L \sqrt{1 + \left(\frac{\alpha \cdot u'}{S_L}\right)^2} \quad (3)$$

Für Flammen von Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen kann die Gleichung (4) als gute Näherung bei Reynolds-Zahlen zwischen 4000 und 30000 verwendet werden ^[21].

$$S_T \approx S_L \cdot (Re)^{0,7} \quad (4)$$

Die Reynolds-Zahl Re ist eine dimensionslose Kennzahl, die in der Strömungslehre als ein Maß für Turbulenzverhalten von Fluiden verwendet wird. Sie wird als Verhältnis von Trägheitskräften zu Zähigkeitskräften beschrieben und durch Gleichung (5) definiert. Hierbei beziehen sich die Dichte ρ , die Strömungsgeschwindigkeit v_s und die dynamische Viskosität η jeweils auf das strömende Fluid und die charakteristische Länge d auf die betrachtete Bezugsgröße, wie z. B. der Innendurchmesser des durchströmten Rohres.

$$Re = \frac{\rho \cdot v_s \cdot d}{\eta} \quad (5)$$

Laminare Strömungen werden beim Überschreiten der problemabhängigen sogenannten kritischen Reynolds-Zahl Re_{krit} (Größenordnung etwa $Re_{krit} = 2300$) sehr störungsanfällig und schlagen in der Regel in turbulente Strömungen um.

Die Flammengeschwindigkeit S wird als die Strecke pro Zeit definiert, die eine Flamme bei einer Ausbreitung in einem beliebigen System zurücklegt ^[18]. Im Gegensatz zur Verbrennungsgeschwindigkeit, ist sie daher stark von der Geometrie und den Strömungsverhältnissen des betrachteten Systems abhängig. In der Praxis kommen stationäre, ebene Flammenfronten eher selten vor, da die heißen expandierenden Verbrennungsgase eine Vergrößerung der Flammenfront bewirken und zur Erhöhung des Stoffumsatzes und der Energiefreisetzung führen. Da die Entstehung von heißen Verbrennungsgasen hierdurch weiter gefördert wird, handelt es sich

hierbei um einen selbstbeschleunigenden Prozess der das beobachtbare Phänomen der Flammenbeschleunigung begründet ^[18] (siehe Abb. 2-5).

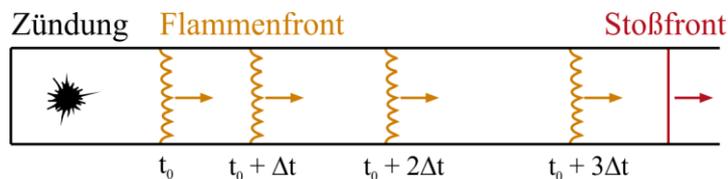


Abb. 2-5: Schematische Darstellung der Flammenbeschleunigung in einem Rohr ^[18].

Strömungshindernisse wie z. B. Drosselorgane, erzeugen in Rohren zusätzliche Turbulenzen und führen zu einer Verstärkung der Flammenbeschleunigung. In langen Rohrstrecken kann die Flammengeschwindigkeit Werte weit über $S = 200 \text{ m s}^{-1}$ erreichen und die Flamme sogar so stark beschleunigt werden, dass die Flammenfront an eine vorauslaufende Stoßwellenfront gekoppelt wird und sich beide mit gleicher Geschwindigkeit durch die Rohrstrecke ausbreiten. Dieses Phänomen wird als deflagration-to-detonation transition (DDT) bezeichnet und zeichnet den Umschlagspunkt in eine Detonation aus. Der Entstehungsvorgang einer stabilen Detonation aus einer Deflagration ist in Abb. 2-6 schematisch dargestellt ^[18].

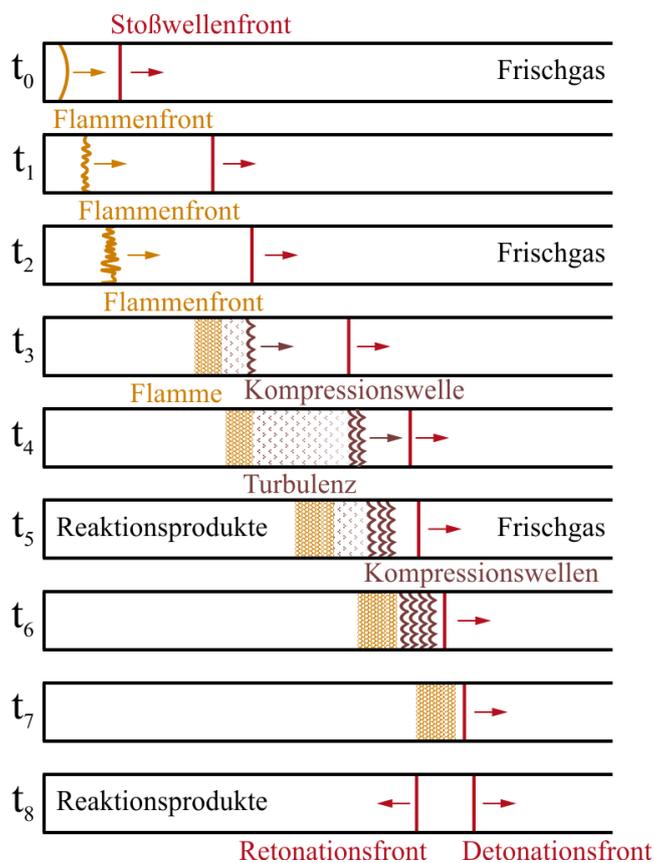


Abb. 2-6: Schematische Darstellung des Überganges einer Deflagration in eine Detonation (DDT) in einer langen Rohrstrecke ^[18,22].

Beim Zünden eines Gasgemisches entsteht zunächst eine Flamme. Die freigesetzte Energie der Verbrennungsreaktion führt in der Rohrstrecke zu einer Drucksteigerung in Form von einer Stoßwelle, die sich mit der entsprechenden Schallgeschwindigkeit ausbreitet und das Frischgas vorweg schiebt (siehe t_0 in Abb. 2-6). In der Verbrennungszone kommt es zur schnellen Expansion der entstehenden Produktgase, zu Verwirbelungen im Gasgemisch und zur Vergrößerung der Flammenoberfläche (t_1 und t_2). Hierdurch kommt es zur bereits beschriebenen Flammenbeschleunigung und zur weiteren Erhöhung des Turbulenzgrades. Die zusätzliche, sich selbstverstärkende Flammenbeschleunigung führt zu weiteren Druckerhöhungen, die als Kompressionswellen vor der Flammenfront in das Frischgas vorlaufen (t_3 und t_4). Es kommt zu einer zunehmenden Kompression des Frischgases vor der Flammenfront und zu verstärkter Ausbildung von Kompressionswellen (t_5 und t_6). Die erzeugte Gaskompressionswärme ist in der Lage das Frischgas zu zünden, bevor es von der Flammenfront erfasst wird (t_7). Die damit verbundene spontane, starke Erhöhung der Energiefreisetzung erzeugt an diesem sogenannten Umschlagspunkt (DDT) eine sehr schnelle Detonationsfront, an die die Reaktionszone räumlich gekoppelt ist und eine etwas weniger schnelle zurücklaufende Detonationsfront (t_8).

Durch diesen sogenannten „pressure piling“-Effekt^[23], treten an dem Umschlagspunkt (DDT) sehr starke lokale Druckerhöhungen auf. Zusätzlich verändert sich ab diesem Punkt der Mechanismus der Flammenausbreitung grundsätzlich. Im Gegensatz zur Deflagration, spielen bei der Fortpflanzung der Detonationsfront Transportvorgänge eine vernachlässigbar kleine Rolle. In der Deflagrationsphase läuft die Flammenfront in ein immer unruhiger werdendes Gasgemisch mit sehr unterschiedlichen Anfangszuständen. Dagegen läuft die Reaktionsfront einer stabilen Detonation stets durch ein stationäres Frischgasgemisch mit einem konstanten Anfangszustand. Damit eine Deflagration in eine Detonation umschlagen kann, muss sie im Rohr eine gewisse Strecke durchlaufen. Diese wird als Detonationsanlaufstrecke bezeichnet und ist von vielen Faktoren, wie z. B. der Gemischzusammensetzung, dem Druck, der Temperatur, der Strömung und der Rohrgeometrie abhängig. Typische Werte für Detonationsanlaufstrecken einiger Brenngas/Oxidator-Gemische in einem glatten Rohr bei atmosphärischen Versuchsbedingungen sind in Tab. 2-1 aufgeführt. Das Äquivalenzverhältnis ϕ (fuel-air equivalence ratio) wird durch Gleichung (6) definiert und beschreibt das Mischverhältnis bezüglich der Stöchiometrie der Totaloxidation ($\phi = 1$) als brenngasreich ($\phi > 1$) oder brenngasarm ($\phi < 1$).

$$\phi = \frac{\left(\frac{n_{BG}}{n_{Ox}}\right)}{\left(\frac{n_{BG}}{n_{Ox}}\right)_{st\ddot{o}}} \quad (6)$$

Tab. 2-1: Detonationsanlaufstrecken einiger Brenngas/Oxidator-Gemische in einem glatten Rohr bei atmosphärischen Versuchsbedingungen ^[18].

Brenngas/Oxidator-Gemisch	Äquivalenzverhältnis ϕ	Rohrinnendurchmesser in cm	Detonationsanlaufstrecke in cm
Methan/Sauerstoff ^[16]	0,5	2,0	140
	1,0	2,0	70
Ethen/Sauerstoff ^[24]	1,0	2,6	35
Ethen/Luft ^[25]	1,0	5,0	360
	1,2	25,0	1600

Gemischzusammensetzungen in der Nähe der Stöchiometrie, geringe Rohrdurchmesser und das Verwenden von Sauerstoff statt Luft als Oxidator sind Faktoren die zu kürzeren Detonationsanlaufstrecken führen. Außerdem verkürzen auch höhere Anfangsdrücke die gemessenen Detonationsanlaufstrecken ^[18]. Sehr detaillierte experimentell aufgezeichnete Bildaufnahmen von einem Umschlag einer Deflagration in eine Detonation in einer Rohrstrecke wurden kürzlich von H. P. Schildberg veröffentlicht ^[26] (siehe Abb. 2-7).

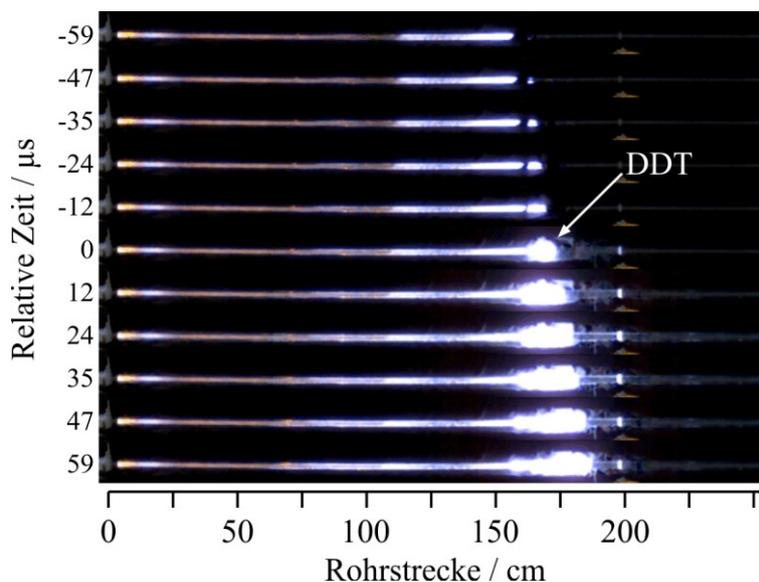


Abb. 2-7: High-speed-Aufzeichnung des Umschlages einer Deflagration in eine Detonation (DDT) ^[26]. Die Zündung durch adiabate Kompression des Gasgemisches vor der Flammenfront ist deutlich bei $t = -47 \mu\text{s}$ zu erkennen. Propan/Luft-Gemisch, $\chi_{\text{Propan}} = 4,03 \text{ Vol.-%}$, $p_0 = 3 \text{ bar}$, $T_0 = 15 \text{ °C}$, $d_{\text{Rohr}} = 2 \text{ cm}$, $l_{\text{Rohr}} = 400 \text{ cm}$, $f_{\text{Bild}} = 85000 \text{ fps}$.

Im Bild bei einer relativen Zeit von $t = -59 \mu\text{s}$ ist die Flammenfront der bisher deflagrativ verlaufenden Reaktion bei einer durchlaufenen Rohrstrecke von etwa 160 cm zu sehen. Im nächsten Bild ($t = -47 \mu\text{s}$) ist die Zündung des Gasgemisches vor der Flammenfront deutlich zu erkennen. Die Temperatur des Frischgases wurde an diesem Punkt durch die starke adiabate Kompression der Stoßwelle soweit über die Zündtemperatur erhöht, dass die Zündverzugszeit

nur noch wenige Mikrosekunden beträgt ^[26]. Daher kann es schnell genug zu einer Zündung des Frischgases durch Kompression kommen, bevor es von der Flammenfront erfasst wird. Diese Selbstzündung erzeugt eine starke Stoßwelle die sich von dort an detonativ fortpflanzt und durch sukzessive Kompression das übrige Frischgasgemisch zündet ^[26].

2.1.2. Wärmeexplosion und Kettenexplosion

Bei einer exothermen chemischen Reaktion wird kontinuierlich Reaktionswärme freigesetzt. Der verwendete Reaktor muss in der Lage sein, diese überschüssige Wärmemenge abzuführen, um eine unerwünschte Temperaturerhöhung zu vermeiden. Ist das nicht der Fall, wird die chemische Reaktion durch die Temperaturerhöhung, gemäß der Arrhenius-Abhängigkeit, exponentiell beschleunigt, was wiederum eine exponentielle Erhöhung der freigesetzten Reaktionswärme mit sich bringt. Dieser sich selbst beschleunigende Prozess wird als Runaway-Reaktion bezeichnet und führt meistens zu sogenannten Wärmeexplosionen. Die theoretischen Grundlagen zu dieser Art von Explosionsmechanismus wurden von Semenov und Frank-Kamenetskii schon im frühen 20. Jahrhundert erarbeitet ^[27-28].

Semenov betrachtet den Grenzfall von gut durchmischten Reaktionssystemen (wie z. B. Gasgemische) und geht von einer homogenen Temperaturverteilung über die gesamte Reaktionsmasse aus. Bezüglich des Wärmeaustausches mit der Umgebung, wird in diesem vereinfachten Modell ausschließlich der Wärmedurchgang durch die Reaktorwand berücksichtigt ^[29]. Frank-Kamenetskii betrachtet dagegen den Grenzfall von ungerührten, ruhenden Reaktionssystemen (wie z. B. Feststoffschüttungen) und geht von einem ausgeprägten Temperaturprofil über die Reaktionsmasse aus. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung hängt hauptsächlich von der Wärmeleitung der Reaktionsmasse ab, da dieses vereinfachte Modell von einer isothermen Reaktorwandung ausgeht. Eine direkte Gegenüberstellung der unterschiedlichen Temperaturprofile dieser beiden Modelle ist in Abb. 2-8 schematisch dargestellt ^[29].

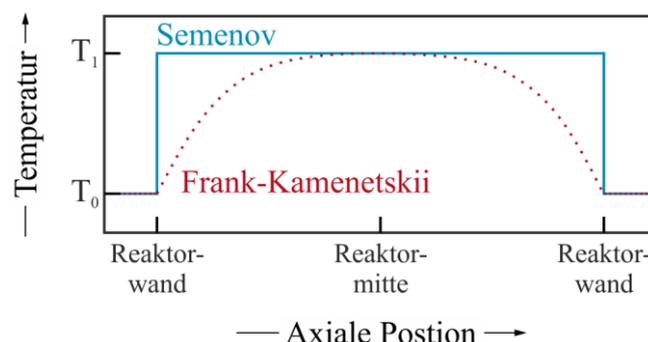


Abb. 2-8: Schematische Darstellung der Temperaturprofile im Reaktorinneren ^[29] nach den Modellen von Semenov und Frank-Kamenetskii ^[27-28]. Umgebungstemperatur T_0 , Reaktortemperatur T_1 .

Das Modell nach Semenov ist bei industriellen Prozessen in chemischen Reaktoren relevanter. Die Wärmeproduktionsrate \dot{Q}_P einer chemischen Reaktion in einem ideal durchmischten Rührkesselreaktor kann dabei in guter Näherung durch Gleichung (7a) beschrieben werden [29]. Es wird von einer Reaktionsgeschwindigkeit nullter Ordnung und einer Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius ausgegangen. Folgende Größen sind hierbei relevant: das Reaktionsvolumen V_R , die Geschwindigkeitskonstante k , die Kühlmitteltemperatur T_0 , die Reaktionsenthalpie ΔH_R , die thermische Reaktionskenngröße B_0 und die dimensionslose Temperaturdifferenz \mathcal{G} . Die thermische Reaktionskenngröße B_0 beschreibt das Potential einer chemischen Reaktion unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik und der Thermodynamik und liegt meistens zwischen 2 (geringes Potential) und 50 (hohes Potential) [29]. Werden ausschließlich Temperaturen im Bereich der Kühlmitteltemperatur berücksichtigt ($T \approx T_0$), dann kann die Wärmeproduktionsrate \dot{Q}_P in guter Näherung durch Gleichung (7b) beschrieben werden.

$$\dot{Q}_P = V_R \cdot (-\Delta H_R) \cdot k(T_0) \cdot \exp(B_0 \cdot \mathcal{G}) \quad (7a)$$

$$\text{mit } k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right), \quad B_0 = \frac{E_A \cdot \Delta T_{ad}}{R \cdot T \cdot T_0} \quad \text{und} \quad \mathcal{G} = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}}$$

$$\dot{Q}_P = V_R \cdot (-\Delta H_R) \cdot k(T) \quad (7b)$$

Die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} ist, als Maß für die Exothermie einer chemischen Reaktion, eine sehr wichtige sicherheitstechnische Kennzahl. Sie kann als maximale Temperaturerhöhung eines Reaktionssystems, im theoretischen Fall einer kompletten Speicherung der freiwerdenden Energie ohne Energieaustausch mit der Umgebung, verstanden werden. Bei sehr geringfügig exothermen Reaktionen sind Werte von etwa $\Delta T_{ad} = 10$ K zu erwarten. Chemische Reaktionen mit adiabatischen Temperaturerhöhung höher als 50 K sind entweder unter starker Verdünnung oder unter Berücksichtigung besonders hohen Sicherheitsmaßnahmen durchzuführen [29]. Die Formel zur Berechnung der adiabatischen Temperaturerhöhung ist in Gleichung (8) gegeben. Folgende Größen sind hierbei relevant: die Reaktionsenthalpie ΔH_R , die Anfangskonzentration c_0^E des Eduktes, der stöchiometrische Koeffizient ν^E des Eduktes, die Dichte ρ und die spezifische Wärmekapazität c_p .

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H_R) \cdot c_0^E}{(-\nu^E) \cdot \rho \cdot c_p} \quad (8)$$

Der Verlauf der Wärmeabfuhrate \dot{Q}_A durch die Reaktorwand wird in Gleichung (9) beschrieben [29]. Relevante Größen sind hierbei der Wärmedurchgangskoeffizient U , die

Wärmeaustauschfläche A und die die Kühlmitteltemperatur T_0 . Der Wärmedurchgangskoeffizient U hängt hauptsächlich von der Dicke der Reaktorwand d_w , deren Wärmeleitfähigkeit λ_w und den beiden Wärmeübergangskoeffizienten α_i und α_a jeweils auf der Innen- und Außenseite der Reaktorwand ab.

$$\dot{Q}_A = U \cdot A \cdot (T - T_0) \quad (9)$$

$$\text{mit } U = \left(\frac{1}{\alpha_i} + \frac{d_w}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_a} \right)^{-1}$$

In Abhängigkeit von der Temperatur zeigt die Wärmeproduktionsrate \dot{Q}_p der chemischen Reaktion (siehe Gleichung (7a)) einen exponentiellen Verlauf, da die Geschwindigkeitskonstante exponentiell von der Temperatur abhängt. Dagegen ist der Verlauf der Wärmeabfuhrate \dot{Q}_A durch die Reaktorwand (siehe Gleichung (9)) linear abhängig von der Temperatur. Diese beiden Wärmeflussraten \dot{Q} liegen je nach Prozessbedingungen in unterschiedlicher Beziehung zueinander. Dabei ergeben sich auch bestimmte Gleichgewichtszustände, die in Abb. 2-9 näher dargestellt sind [29].

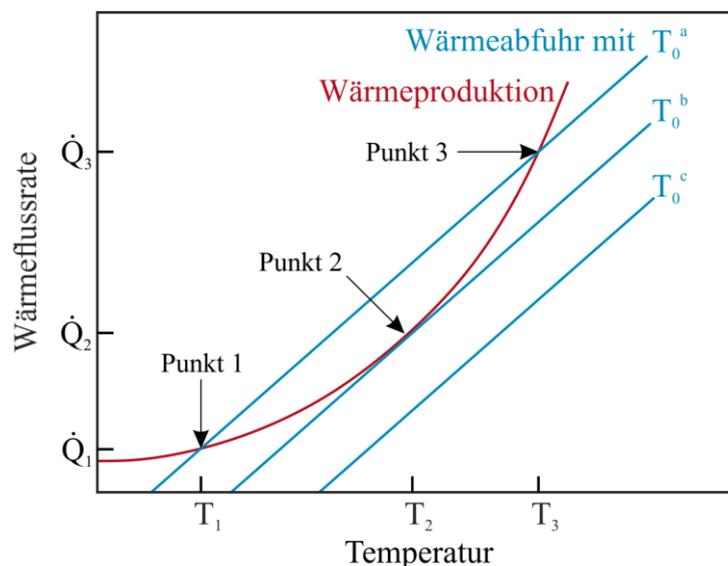


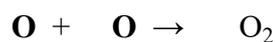
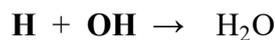
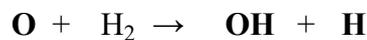
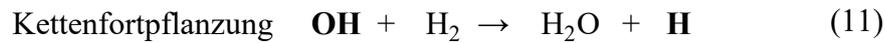
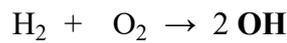
Abb. 2-9: Wärmeexplosionsdiagramm nach Semenov [27] an Hand der Beziehung zwischen Wärmeproduktionsrate \dot{Q}_p und Wärmeabfuhrate \dot{Q}_A bei drei unterschiedlichen Kühlmitteltemperaturen T_0 [29].
Stabiler Punkt 1. Instabile Punkte 2 und 3.

In dem Diagramm ist die Wärmeproduktionsrate \dot{Q}_p einer chemischen Reaktion gegen die Temperatur im Reaktor als rote Kurve aufgetragen. Dazu sind die drei, durch unterschiedlichen Kühlmitteltemperaturen T_0 , entstehenden Verläufe der Wärmeabfuhrate \dot{Q}_A der Reaktorwand aufgetragen. Bei der Kühlmitteltemperatur T_0^c ist die Wärmeabfuhrate bei allen Temperaturen niedriger als die Wärmeproduktionsrate. Die dadurch entstehende höhere Temperatur steigert

wiederum die Wärmeproduktionsrate und führt unausweichlich zu einer gefährlichen, sich selbst sehr schnell beschleunigenden Runaway-Reaktion. Bei der niedrigeren Kühlmitteltemperatur T_0^b ist die Wärmeabfuhrate bei fast allen Temperaturen ebenfalls niedriger als die entsprechende Wärmeproduktionsrate, jedoch nicht bei der Temperatur T_2 . Hier sind beide Wärmeflussraten gleich groß (\dot{Q}_2), sodass ein Gleichgewichtspunkt (Punkt 2) vorliegt. Allerdings handelt es sich hierbei um einen instabilen Gleichgewichtspunkt, da bei Temperaturen höher als T_2 die Wärmeproduktionsrate höher als die Wärmeabfuhrate ist. Das hat zur Folge, dass es im Falle einer temperaturerhöhenden Betriebsstörung, ebenfalls zu einer Runaway-Reaktion kommt ^[29].

Bei einer weiteren Verringerung der Kühlmitteltemperatur auf T_0^a ist die Wärmeabfuhrate ausschließlich bei den beiden Temperaturen T_1 und T_3 identisch zur entsprechenden Wärmeproduktionsrate, sodass zwei Gleichgewichtspunkte entstehen. Der Punkt 3 ist ebenfalls instabil, da Temperaturen auch nur geringfügig oberhalb von T_3 (beispielsweise von einer kleinen Betriebsstörung verursacht), zu einer Runaway-Reaktion führen würden. Verursacht eine potentielle Betriebsstörung am Punkt 3 jedoch eine geringfügig niedrigere Temperatur, dann ist die Wärmeabfuhrate größer als die entsprechende Wärmeproduktionsrate, sodass die Temperatur im Reaktor weiter gesenkt wird. In diesem Fall kommt es zu einer stetigen Temperaturabnahme bis die Temperatur T_1 erreicht wird. Auch hier haben die Wärmeabfuhrate und die Wärmeproduktionsrate einen identischen Wert (\dot{Q}_1). Der Punkt 1 wird jedoch als stabiler Gleichgewichtspunkt bezeichnet, da sich das System im Fall einer Störung, sowohl bei einer Temperaturerhöhung als auch bei einer Temperaturabnahme, selbständig auf die ursprüngliche Gleichgewichtstemperatur (T_1) einpendelt. Der Grund hierfür ist, dass bei einer höheren Temperatur als T_1 die Wärmeabfuhrate \dot{Q}_A überwiegt (was zur Temperaturabnahme führt) und bei einer niedrigeren Temperatur als T_1 die Wärmeproduktionsrate überwiegt (was zur Temperaturzunahme führt) ^[29].

Bei einer Kettenexplosion wird die zur Zündung führende Reaktionsbeschleunigung nicht durch eine rasant zunehmende Wärmebildung, sondern durch eine rasant zunehmende Radikalbildung, verursacht. Hierbei haben Kettenfortpflanzungen und Kettenverzweigungen tragende Rollen. Als Beispiel dienen die Elementarreaktionen der Knallgasreaktion ^[18] (siehe Gleichungen (10) bis (13)).



Bei einer Kettenverzweigungsreaktion (siehe (12)) führt der Zusammenstoß von einem Radikal und einem Molekül, zur Entstehung von zwei Radikalen. Diese Art von Elementarreaktion kann zu einer exponentiell steigenden Radikalkonzentration führen. Kommt es dagegen zu einem Zusammenstoß zweier Radikale oder einem Radikal und der Reaktorwand, so führen Kettenabbruchsreaktionen (siehe (13)) zu einer Verringerung der Radikalkonzentration^[18]. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Kettenverzweigungsreaktionen wird in den meisten Fällen stärker von einer Temperaturerhöhung begünstigt als die von Kettenabbruchsreaktionen. Daher spielt die Temperatur, nicht nur bei Wärmeexplosionen, sondern auch bei Kettenexplosionen eine essenzielle Rolle.

2.1.3. Chapman-Jouguet-Theorie

Gasdetonationen wurden 1881 erstmalig in der Literatur beschrieben^[30-32] und stellten die erste Verbrennungsart dar, deren Geschwindigkeit sich mit guter Genauigkeit berechnen ließ. Die Berechnungsmethode wurde von Chapman und Jouguet entwickelt und wird heutzutage immer noch verwendet^[33-34]. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit hängt stark von dem Anfangsdruck, der Reaktortemperatur, der Gemischzusammensetzung und der Gefäßgeometrie ab. Im Fall einer ungestörten Ausbreitung einer stabilen Detonationsfront in einer langen Rohrstrecke erreicht die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einen konstanten Wert, die sogenannte Detonationsgeschwindigkeit v_{det} . Relativ zur Detonationsfront betrachtet strömt das Frischgas mit der Strömungsgeschwindigkeit v_0 in die Front hinein und die entstehenden Verbrennungsgase mit einer Strömungsgeschwindigkeit v_1 aus der Front hinaus^[18]. Die Beziehungen von Dichte ρ , relativer Geschwindigkeit v und Druck p jeweils auf den beiden Seiten der Flammenfront, können durch die Masse- und Impulserhaltungssätze (siehe Gleichungen (14) und (15)) formuliert werden (Index 0 für die Frischgasseite und Index 1 für die Produktseite). Die

Kombination dieser Gleichungen führt zur Beschreibung der sogenannten „Rayleigh-Gerade“ durch Gleichung (16) ^[18,35].

$$m = \rho_0 v_0 = \rho_1 v_1 \quad (14)$$

$$\rho_0 (v_0)^2 + p_0 = \rho_1 (v_1)^2 + p_1 \quad (15)$$

$$-m^2 = \frac{p_1 - p_0}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_0}} \quad (16)$$

Aus diesen Gleichungen, der spezifischen Enthalpie h und dem Energieerhaltungssatz (siehe Gleichung (17)) lässt sich die Gleichung (18) formulieren, welche als Beschreibung der sogenannten „Hugoniot-Kurven“ dient ^[18]. Die Enthalpie H von idealen Gasen hängt bei konstanter Wärmekapazität nur von dem Druck p und der Dichte ρ ab (siehe Gleichung (19)).

$$h_0 + \frac{1}{2} (v_0)^2 + Q_R = h_1 + \frac{1}{2} (v_1)^2 \quad (17)$$

$$\text{mit } h_j = \left[\sum_i w_i \left[\Delta h_{f,i}^0 + \int_{T_0}^T c_{p,i} dT \right] \right]_j$$

$$h_1 - h_0 - Q_R = \frac{1}{2} (p_1 - p_0) \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (18)$$

$$H = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot \frac{p}{\rho} \quad \text{mit } \kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (19)$$

Je nach Wärmezufuhr Q (Wärme die der Reaktion durch die Druckwelle zugeführt wird) ergeben sich verschiedene Hugoniot-Kurven in einer Druck-Dichte-Auftragung, wie sie in Abb. 2-10 dargestellt ist. Es sind die beiden Grenzfälle der Hugoniot-Kurven und die entsprechende Rayleigh-Gerade aufgetragen. Die mit $Q = 0$ bezeichnete Kurve, stellt den Grenzfall einer Druckwelle ohne entstehende Wärmezufuhr dar ^[18].

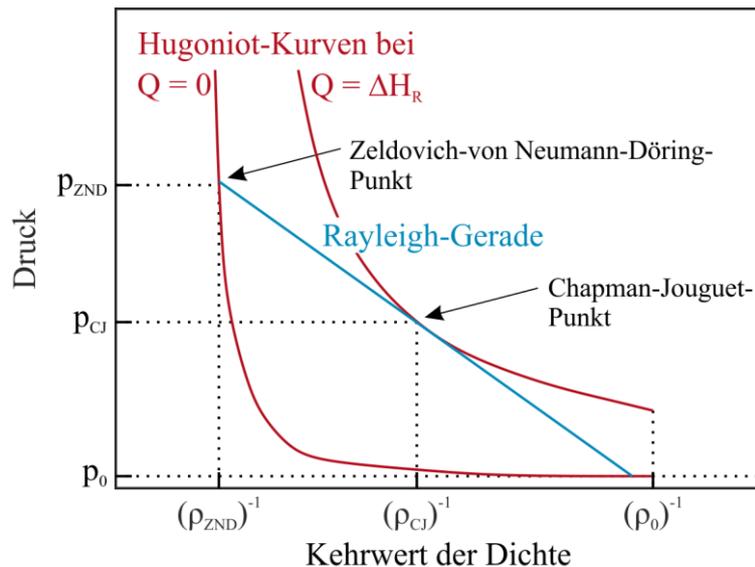


Abb. 2-10: Schematische Darstellung der Chapman-Jouguet-Theorie. Der Druck p_{CJ} und die Dichte ρ_{CJ} sind ausschlaggebend für die Berechnung der Detonationsgeschwindigkeit ^[18].

Die Berechnungen im Rahmen der Chapman-Jouguet-Theorie basieren auf der Annahme, dass die Bedingungen am Berührungspunkt zwischen der Hugoniot-Kurve bei Zuführung der gesamten Reaktionsenthalpie ($Q = Q_R$) und der tangential dazu verlaufenden Rayleigh-Gerade, ausschlaggebend für die Geschwindigkeit einer Detonation sind ^[18]. Als Mechanismus wird angenommen, dass sich der Gaszustand in der Druckwelle einer Detonation zunächst entlang der Hugoniot-Kurve bis zum Zeldovich-von-Neumann-Döring-Punkt ändert ^[36-37]. An diesem ZND-Punkt beginnt die chemische Reaktion und der Gaszustand ändert sich entlang der Rayleigh-Gerade bis zum Chapman-Jouguet-Punkt. Experimentelle Messdaten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den nach dem Chapman-Jouguet-Modell berechneten Detonationsgeschwindigkeiten. An Hand dieser Chapman-Jouguet-Geschwindigkeiten v_{CJ} lässt sich der von einer Detonation verursachte Druckanstieg auf den Chapman-Jouguet-Druck p_{CJ} sehr gut berechnen ^[18,38-39] (siehe Gleichung (20)). Hierfür werden lediglich die Machzahl der Detonationsgeschwindigkeit Ma und der Isentropenexponent κ des Gasgemisches benötigt.

$$p_{CJ} = \frac{Ma^2 \cdot \kappa + 1}{\kappa + 1} \cdot p_0 \quad (20)$$

$$\text{mit } Ma = \frac{v_{CJ}}{c_s}$$

Die experimentelle Untersuchung der Detonationsgeschwindigkeit in Rohrstrecken hat gezeigt, dass stabile Detonationen nur innerhalb eines gewissen Bereiches der Gemischzusammensetzung entstehen können. Dieser sogenannte Detonationsbereich ist kleiner als der Explosionsbereich und wird von den Detonationsgrenzen umschlossen. Diese

Detonationsgrenzen variieren je nach Brenngas und hängen stark von der Gemischzusammensetzung, dem Anfangsdruck, der Anfangstemperatur und dem Rohrdurchmesser ab [18]. Sicherheitstechnisch relevant ist die Tatsache, dass eine Abnahme des Rohrdurchmessers zu schmalere Detonationsbereichen führt und eine Detonationsausbreitung, beim Unterschreiten eines bestimmten Rohrdurchmessers, verhindert wird. In Abb. 2-11 sind experimentell bestimmte Detonationsgrenzen von binären Brenngas/Sauerstoff-Gemischen in Abhängigkeit von dem Rohrdurchmesser aufgetragen [18].

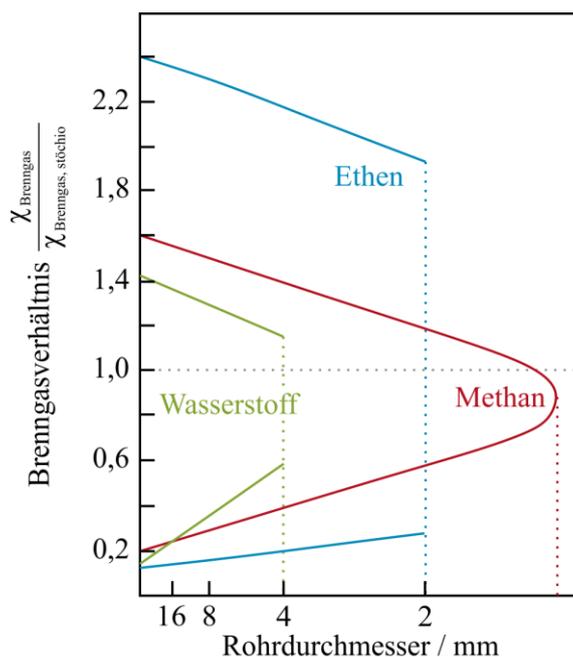


Abb. 2-11: Detonationsgrenzen von binären Brenngas/Sauerstoff-Gemischen bei unterschiedlichen Brenngasanteilen in Abhängigkeit vom Rohrdurchmesser bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur [18,40-42].

Als sicherheitstechnische Kenngrößen dienen der Chapman-Jouguet-Druck und die Chapman-Jouguet-Geschwindigkeit zur Bewertung der Detonationen von verschiedenen Gasgemischen. Zur experimentellen Erfassung dieser Werte werden lange Rohrstrecken verwendet, die mit Druck- bzw. Ionisationssensoren in definierten Abständen ausgestattet sind. Die Fortpflanzung der Detonation im Rohr kann gut gemessen werden und die zu den jeweiligen Zeitpunkten vorliegende Geschwindigkeit zwischen den Sensoren daraus berechnet werden. Als Beispiel ist in Abb. 2-12 der experimentell bestimmte Verlauf der Flammengeschwindigkeit bei Zündversuchen in einer mit Propan/Luft-Gemisch gefüllten Rohrstrecke (18 m Länge, 80 mm Durchmesser, 4,2 Vol.-% Propananteil) dargestellt. Im Anfangsbereich ist die Beschleunigung der Flammenausbreitung zu beobachten (siehe Abb. 2-5). Anschließend erfolgt eine Ankopplung der Flamme an die anfänglich vorauslaufende Druckwelle, die durch die thermische Gasausdehnung erzeugt wurde (siehe Abb. 2-6) und es kommt zum Umschlag (DDT) der anfänglichen Deflagration in eine Detonation (siehe Abb. 2-7). Im Umschlagbereich

ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit und der Spitzendruck höher als im späteren stabilen Bereich, in dem die Detonationsfront ins ungestörte Frischgas läuft. Detonationen in diesem Umschlagbereich werden daher als „overdriven detonations“ bezeichnet.

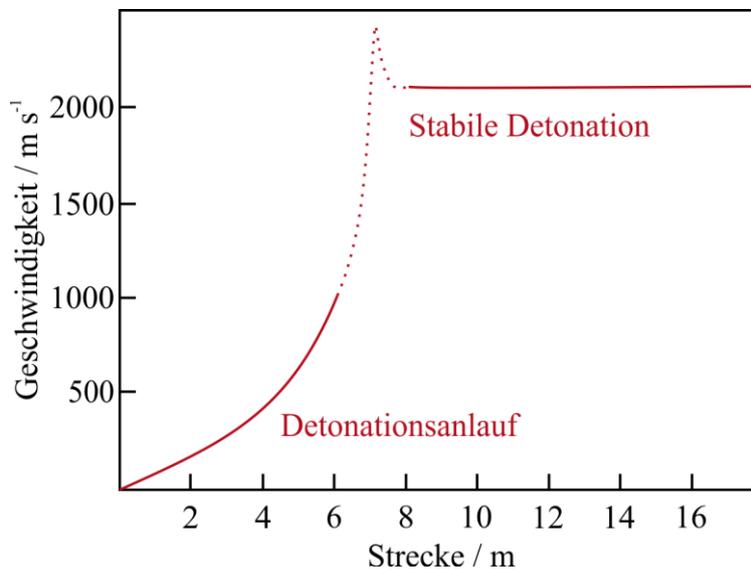


Abb. 2-12: Verlauf der Flammgeschwindigkeit entlang einer mit Propan/Luft-Gemisch gefüllten Rohrstrecke (18 m Länge, 80 mm Durchmesser) ^[18].

Im Anfangsbereich der Rohrstrecke steigt die Flammgeschwindigkeit rapide an (siehe Abb. 2-12). Der Grund hierfür sind Turbulenzen im Rohranfangsbereich, die zu einer Vergrößerung der Flammenoberfläche führen, was die gemessene anfängliche Flammenbeschleunigung verursacht ^[18]. Die Flammenfront wird beschleunigt bis sie die vorauslaufende Stoßwellenfront einholt und sich beide Fronten von dort an aneinandergelockt fortpflanzen. An diesem Punkt schlägt die ursprüngliche Deflagration in eine Detonation um (DDT). In Abb. 2-13 ist der lokale Druckverlauf eines Drucksensors im stabilen Detonationsbereich (nach dem DDT) schematisch dargestellt ^[38]. Der Spitzendruck der Detonationsfront wird als von-Neumann-Druck p_{vN} bezeichnet und liegt deutlich höher als der Chapman-Jouguet-Druck.

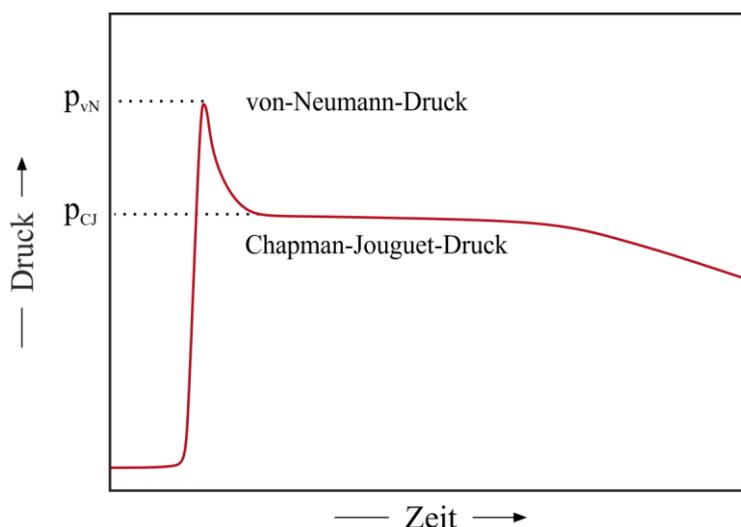


Abb. 2-13: Schematische Darstellung des zeitlichen Druckverlaufes einer stabilen Detonation (an einem Sensor nach dem DDT-Punkt) ^[38].

Der Zeitpunkt an dem die Detonationsfront den Drucksensor passiert, wird durch die steile Druckanstiegsflanke mit einem sehr hohen Spitzendruck, dem von-Neumann-Druck p_{vN} , gekennzeichnet. Nach dem Passieren der Detonationsfront fällt der lokale Druck am Sensor auf den charakteristischen Wert des Chapman-Jouguet-Druckes p_{CJ} (siehe Gleichung (20)). Der von-Neumann-Druck wird durch Gleichung (21) beschrieben ^[39] und ist, auf Grund der sehr kurzen Zeitspanne des Sensorpassierens (Mikrosekunden), messtechnisch schwieriger zu erfassen als der länger andauernde Chapman-Jouguet-Druck (Millisekunden). Für den Fall, dass das Quadrat der entsprechenden Machzahl sehr viel größer als eins ist ($Ma^2 \gg 1$), lässt sich der von-Neumann-Druck in guter Näherung an Hand von Gleichung (22) am Chapman-Jouguet-Druck abschätzen ^[38-39].

$$p_{vN} = \frac{2Ma^2 \cdot \kappa - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \cdot p_0 \quad (21)$$

$$p_{vN} \approx 2 \frac{Ma^2 \cdot \kappa}{\kappa + 1} \cdot p_0 \approx 2p_{CJ} \quad (22)$$

2.2. Relevante sicherheitstechnische Kenngrößen

Im Rahmen des Brand- und Explosionsschutzes bei industriellen chemischen Verfahren und technischen Prozesse dienen sogenannte sicherheitstechnische Kenngrößen (STK) zur Beurteilung des Gefahrenpotentials von Gefahrstoffen. Sie werden beispielsweise zur Einstufung der Gefährlichkeit verschiedener Gasgemische herangezogen. Die meisten sicherheitstechnischen Kenngrößen sind stark von dem zur Bestimmung verwendeten Verfahren und den apparativen Parametern abhängig und sind daher keine physikalischen

Größen. Daher wurden eindeutig definierte Bestimmungsverfahren und Prüfbedingungen in entsprechenden Normen standardisiert^[5,43]. Diese gelten in der Regel jedoch nur für atmosphärische Bedingungen und Luft (bzw. Luft/Inertgas-Gemische) als Oxidationsmittel. Die Bestimmungsverfahren folgender sicherheitstechnischer Kenngrößen wurden bisher standardisiert und sind untereinander im Rahmen der ATEX-Richtlinie 2014/34/EU^[44] harmonisiert^[45]:

- Zündtemperatur und Mindestzündtemperatur,
- Normspaltweite,
- Untere und obere Explosionsgrenze,
- Sauerstoffgrenzkonzentration,
- Maximaler Explosionsdruck,
- Maximaler zeitlicher Druckanstieg,
- Flammpunkt,
- Unterer und oberer Explosionspunkt.

Sicherheitstechnische Kenngrößen lassen sich in folgende drei Gruppen klassifizieren. Im primären Explosionsschutz gilt es die Bildung von explosionsfähigen Atmosphären zu vermeiden bzw. einzuschränken. Hier stehen die sicherheitstechnischen Kenngrößen bezüglich der Explosionsfähigkeit im Vordergrund, wie z. B. die Explosionsgrenzen und die Sauerstoffgrenzkonzentration. Im sekundären Explosionsschutz werden wirksame Zündquellen vermieden. Hier spielen sicherheitstechnische Kenngrößen bezüglich der Entzündbarkeit, wie z. B. die Zündtemperatur und die Normspaltweite, eine zentrale Rolle. Im tertiären bzw. konstruktiven Explosionsschutz gilt es, die Auswirkung einer potentiellen Explosion auf ein unbedenkliches Maß zu reduzieren^[46]. Hierbei werden die sicherheitstechnischen Kenngrößen bezüglich der Explosionscharakterisierung, wie z. B. der Explosionsdruck und der zeitliche Druckanstieg, benötigt.

Zur Vermeidung wirksamer Zündquellen wird die Zündfähigkeit aller vorhandenen Zündquellen (z. B. heiße Geräteoberflächen) beurteilt und mit den Zündeigenschaften der explosionsfähigen Atmosphäre (z. B. dessen Zündtemperatur) verglichen. Anschließend wird die Eintrittswahrscheinlichkeit des Wirksamwerdens der Zündquellen abgeschätzt. Ist diese nicht abschätzbar, muss laut der Norm EN 1127-1^[47] davon ausgegangen werden, dass ständig eine wirksame Zündquelle vorhanden ist und entsprechende Schutzmaßnahmen müssen angewendet werden. Da der alleinstehende Begriff Zündquelle nicht sehr präzise definiert ist, wird er in sicherheitstechnischen Regelwerken oft in vier Definitionen unterteilt (siehe Abb. 2-14).

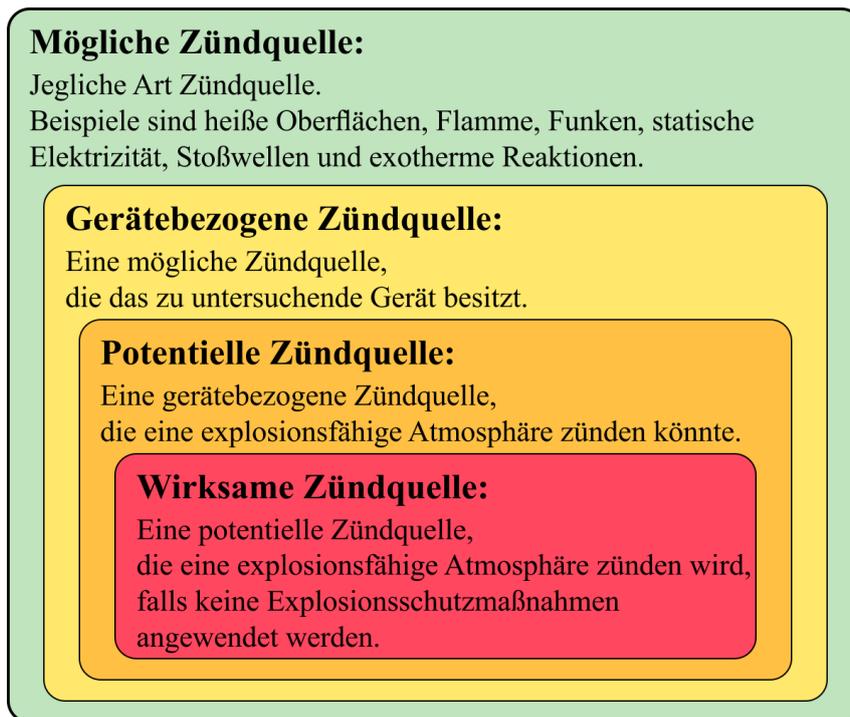


Abb. 2-14: Abgrenzung der unterschiedlichen Definitionen des Begriffs Zündquelle ^[48].

Diese Einteilung soll an folgendem Beispiel näher erläutert werden: Die Reibungswärme, die von einem Gleitlager erzeugt werden kann, stellt eine „mögliche Zündquelle“ dar. Enthält das zu untersuchende Gerät ein solches Lager, dann ist das eine „gerätebezogene Zündquelle“. Falls die Reibung dieses Lagers genug Energie erzeugen kann, um eine explosionsfähige Atmosphäre zu zünden, stellt das eine „potentielle Zündquelle“ dar. Wenn die Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass (z. B. durch Schmiermittelverlust) Reibungswärme im Lager entsteht, dann liegt eine „wirksame Zündquelle“ vor ^[48].

2.2.1. Zündtemperatur

Heiße Oberflächen stellen eine in industriellen Prozessen häufig auftretende, wirksame Zündquelle dar, die im Rahmen des sekundären Explosionsschutzes zu vermeiden ist. Ob eine heiße Oberfläche im Kontakt mit einer explosionsfähigen Atmosphäre als Zündquelle wirksam ist, wird von der maximal erreichbaren Temperatur der Oberfläche und der sogenannten Zündtemperatur T_i des explosionsfähigen Gemisches bestimmt. Die Zündtemperatur wird in der Norm EN 13237 ^[15] als die niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche definiert, bei der ein brennbares Gas (bzw. Flüssigkeitsdampf) im Gemisch mit Luft bei Atmosphärendruck noch entzündet wird. Da die Zündtemperatur keine physikalische Größe ist und stark von den entsprechenden Prüfbedingungen abhängig ist, wurde ein Verfahren zur einheitlichen Bestimmung der Zündtemperaturen von brennbaren Gasen und Dämpfen in der Norm EN 14522 ^[49] festgelegt. Die zu prüfende Substanz (Gas oder Flüssigkeit) wird in einen

offenen, homogen beheizten 200-ml-Erlenmeyerkolben (aus Borosilikatglas) eingeleitet, womit ein Gas- bzw. Dampfgemisch mit der Umgebungsluft im Kolbeninneren entsteht. Die Temperatur dieses Zündgefäßes und die Menge der eingebrachten brennbaren Substanz werden systematisch variiert, bis die niedrigste Temperatur der heißen Gefäßwand ermittelt ist, an der das Gemisch noch entzündet wird. Die Temperatur wird im Abstand von 25 mm zum Gefäßboden mit einem Mantelthermoelement an der Kolbenaußenfläche gemessen. Die brennbare Substanz wird mit einer definierten Dosiergeschwindigkeit über ein Dosierrohr in das Zündgefäß eingebracht. Zur Beurteilung ob das Gemisch entzündet wurde, wird die Apparatur in einer abgedunkelten Einrichtung betrieben und ein geneigter Beobachtungsspiegel oberhalb der Kolbenöffnung verwendet (siehe Abb. 2-15). Jede sichtbare Flammerscheinung wird als Entzündung bewertet ^[49].

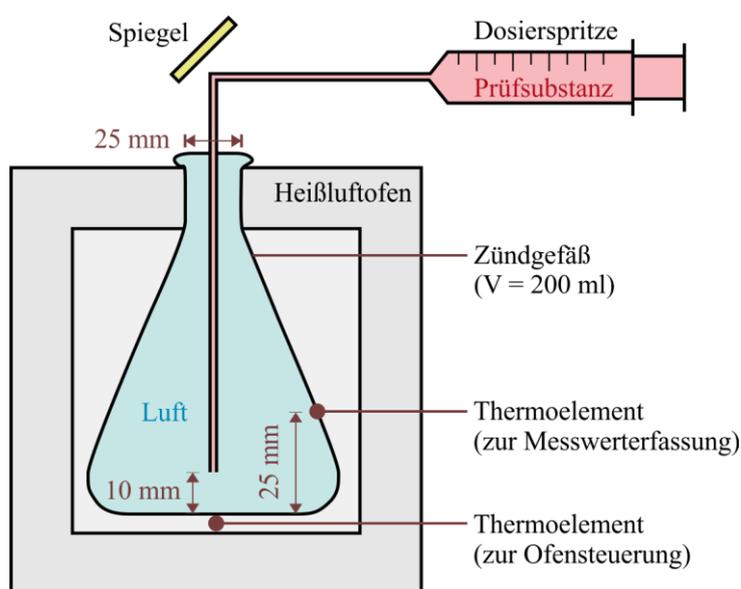


Abb. 2-15: Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung der Zündtemperatur nach DIN EN 14522 ^[49].

Zur Bestimmung der Zündtemperaturen von Mineralölkohlenwasserstoffen wird ein ähnliches Verfahren verwendet, welches in der Norm DIN 51794 ^[50] beschrieben wird. Als Abgrenzung zur Zündtemperatur T_i ist der Begriff Mindestzündtemperatur (minimum ignition temperature, MIT) ausschließlich für brennbare Stäube zu verwenden ^[51]. Dagegen wird der in der Literatur oft vorkommende Begriff Selbstentzündungstemperatur (autoignition temperature, AIT) meistens gleichbedeutend zur Zündtemperatur verwendet, da hierfür ein ähnliches Bestimmungsverfahren verwendet wird. Dieses gilt primär für flüssige Prüfsubstanzen und ist in der nordamerikanischen Norm ASTM E 659-78 ^[52] beschrieben. Eine Prüfmodifizierung für gasförmige Prüfsubstanzen ist jedoch in der aktuellen Fassung (ASTM E 659-15 ^[53]) beschrieben.

An Hand der Zündtemperatur verschiedener Stoffe, kann deren Zündwilligkeit an heißen Oberflächen eingestuft werden. Sie dienen auch der Gestaltung von Explosionsschutzmaßnahmen und der sicherheitstechnischen Beurteilung von chemischen Verfahren. Hauptsächlich wird die Zündtemperatur jedoch zur einheitlichen Einstufung von Stoffen und explosionsgeschützten Geräten in sechs sogenannte Temperaturklassen verwendet. Diese sind in Tab. 2-2 dargestellt und werden in der Norm EN 60079-20-1 ^[54] ausführlich beschrieben.

Tab. 2-2: Einteilung der Zündtemperaturbereiche in Temperaturklassen ^[44,54].

Temperaturklasse	Zulässige Gerätetemperatur	Zündtemperatur	Stoffbeispiel
T1	$T \leq 450 \text{ °C}$	$T_i > 450 \text{ °C}$	Methan
T2	$T \leq 300 \text{ °C}$	$T_i > 300 \text{ °C}$	Ethen
T3	$T \leq 200 \text{ °C}$	$T_i > 200 \text{ °C}$	n-Heptan
T4	$T \leq 135 \text{ °C}$	$T_i > 135 \text{ °C}$	n-Decan
T5	$T \leq 100 \text{ °C}$	$T_i > 100 \text{ °C}$	
T6	$T \leq 85 \text{ °C}$	$T_i > 85 \text{ °C}$	Carbondisulfid

Zündtemperaturen dienen der Abschätzung des Gefahrenpotential bestimmter Stoffe hinsichtlich der Zündung an einer heißen Oberfläche und können auch Bestandteil einer Brandrisikobeurteilung sein ^[48-49]. Bei der Übertragung dieser im Labormaßstab experimentell bestimmten Kenngröße auf industrielle Anlagen muss jedoch äußerst vorsichtig vorgegangen werden, da sehr viele Faktoren einen starken Einfluss auf die Zündtemperatur haben. Dazu zählen hauptsächlich:

- die Komponenten des Gasgemisches und deren Mischverhältnis,
- das Volumen des Zündgefäßes,
- die Geometrie und das Material der heißen Oberfläche,
- der Anfangsdruck,
- die Strömungsverhältnisse im Gasgemisch.

In den meisten Fällen bestehen explosionsfähige Gasgemische aus drei Komponenten: Brenngas, Oxidator und Inertgas. Zur Vereinfachung wird im Folgenden der Begriff Brenngas zusammenfassend für brennbare Gase, brennbare Dämpfe und brennbare Nebel verwendet. Auf Grund der unterschiedlichen Stoffeigenschaften von Brenngasen liegen die Zündtemperaturen verschiedener Brenngase in einem großen Temperaturbereich verteilt (siehe Abb. 2-16).

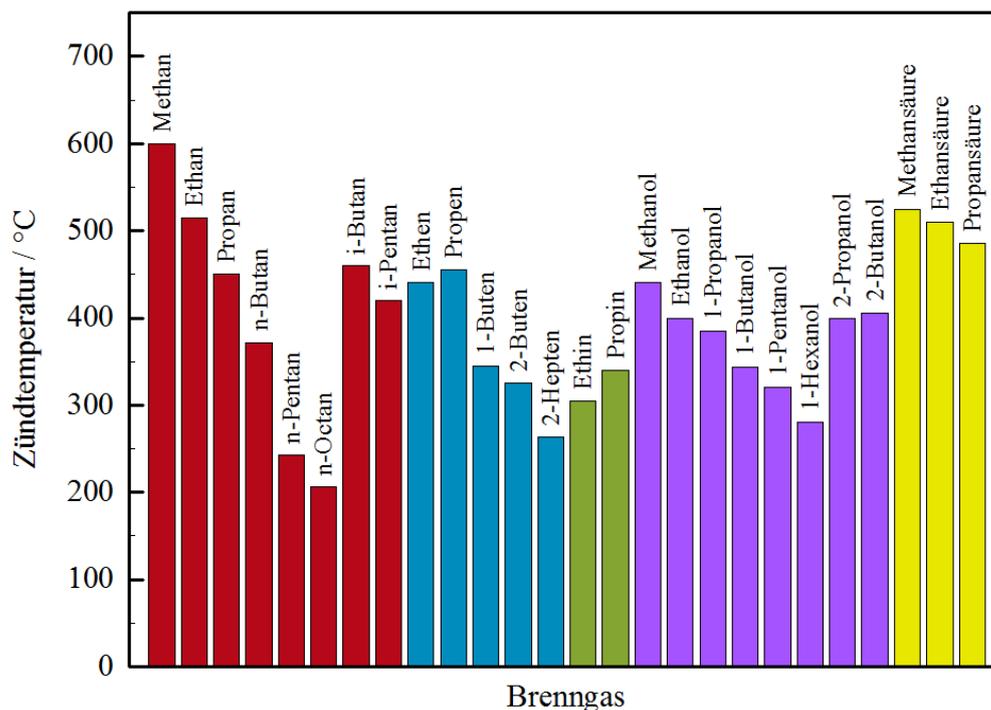


Abb. 2-16: Zündtemperaturen verschiedener Brenngas/Luft-Gemische. Daten aus der Norm EN 60079-20-1 [54].

Innerhalb einer Stoffgruppe ist in der Regel eine Abnahme der Zündtemperatur mit steigender Molekülgröße zu erkennen. Die mit der Molekülkettenlänge zunehmende Anzahl an Reaktionsmöglichkeiten bietet eine mögliche Erklärung hierfür [55]. Bezüglich höhere Molekülkettenlängen berichten W. Berthold und U. Löffler von dem Erreichen eines unteren Temperaturplateaus zwischen 200 °C und 300 °C [56]. In Abb. 2-16 ist auch zu sehen, dass Stoffe mit einer verzweigten Molekülstruktur (wie z. B. i-Butan und 2-Butanol), im Vergleich zu den entsprechenden unverzweigten Molekülen, deutlich höhere Zündtemperaturen aufweisen. Eine Begründung hierfür wäre die höhere Aktivierungsenergie, die bei verzweigten Molekülstrukturen benötigt wird um gewisse funktionelle Gruppen abzuspalten [57-58]. M. Zabetakis beschreibt die Abhängigkeit der Zündtemperatur von der mittleren Kohlenstoffkettenlänge [59]. Eine weitere Methode zur groben Abschätzung der Zündtemperatur an Hand der Stoffeigenschaften der Reinstoffe wurde von D. Oberhagemann veröffentlicht [60].

Außer dem Brenngas hat auch der im Gasegemisch verwendete Oxidator einen signifikanten Einfluss auf die Zündtemperatur. Untersuchungen mit anderen Oxidatoren als Luft sind in der Literatur relativ selten. Größtenteils wird hierbei reiner Sauerstoff als Oxidator untersucht, da diese Gemische oft in industriellen Anlagen verwendet werden [45]. Es ist zu beachten, dass Brenngas/Sauerstoff-Gemische ein deutlich höheres sicherheitstechnisches Gefahrenpotential als Brenngas/Luft-Gemische haben, da der Volumenanteil des reaktiven Sauerstoffs höher liegt

und zusätzlich der inertisierend wirkende Stickstoffanteil wegfällt. Ausführliche Untersuchungen ^[61] zeigen, dass die Zündtemperaturen von Brenngasen in Gemischen mit Luft, im Vergleich zu Gemischen mit reinem Sauerstoff, entweder höher oder vergleichbar hoch liegen (siehe Abb. 2-17). Die hierbei verwendeten Versuchsbedingungen weichen von dem standardisierten Verfahren nach DIN EN 14522 ^[49] ab, da reiner Sauerstoff statt Luft als Oxidator verwendet wird. In dieser Arbeit wird zur Differenzierung der Begriff Entzündungstemperatur T_z (statt Zündtemperatur T_i) verwendet, falls die Untersuchungsbedingungen nicht die Anforderungen der Normvorschrift erfüllen.

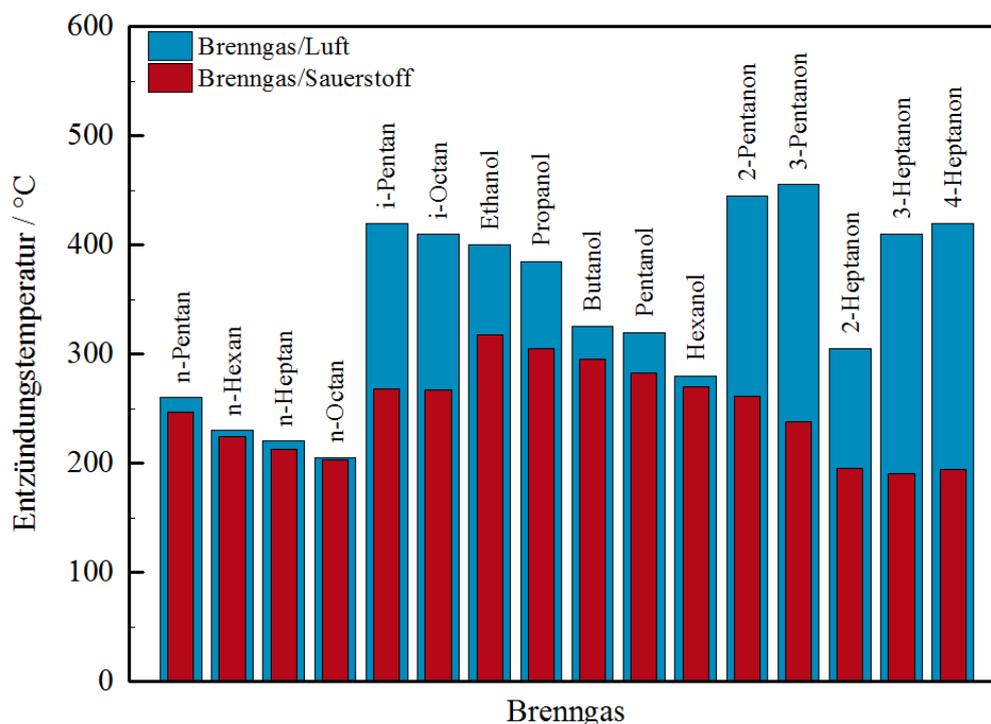


Abb. 2-17: Entzündungstemperaturen verschiedener Brenngase in binären Gemischen mit Luft oder Sauerstoff als Oxidator. Messdaten von P. Rettig ^[61].

In Abb. 2-17 ist zu erkennen, dass der Einfluss von Sauerstoff als Oxidator sich unterschiedlich stark auf die Zündtemperatur auswirkt ^[56,58]. Im Fall der untersuchten n-Alkane liegen die Entzündungstemperaturen in reinem Sauerstoff nur geringfügig tiefer als die Zündtemperaturen in Luft ($\Delta T < 15$ °C). Dagegen kommt es bei anderen Stoffgruppen, wie beispielsweise den Ketonen, zu erheblichen Temperaturdifferenzen (bis $\Delta T = 220$ °C) ^[61]. Eine ausführliche Auswertung dieser (und weiterer) Messergebnisse wurde von W. Hirsch und E. Brandes veröffentlicht ^[45]. Im Fall von Methan berichtet H. Freytag von einer Absenkung der Entzündungstemperatur (gemessen nach H. Coward ^[62]) von $T = 650$ °C im Gemisch mit Luft auf $T = 556$ °C im Gemisch mit Sauerstoff ^[58].

Da die Entzündungstemperatur auch von der Brenngaskonzentration im Gasgemisch abhängig ist, wird bei den standardisierten Bestimmungsverfahren^[49-50] nicht nur die Temperatur des Zündgefäßes variiert, sondern auch die verwendete Menge der zu untersuchenden Substanz. Da diese ausschließlich in Bodennähe eingeleitet bzw. eingetropfelt wird (siehe Abb. 2-15), entsteht ein starker Konzentrationsgradient entlang der Höhe des Zündgefäßes^[61]. Die dabei entstehenden Brenngas/Luft-Gemische sind daher keineswegs homogen und die Gemischzusammensetzung nicht definiert^[63]. Diese Inhomogenität erhöht jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass (an einer unbestimmten Stelle) im Zündgefäß das Gasgemisch mit der zündwilligsten Brenngaskonzentration χ_i entsteht^[55]. Diese ist stoffabhängig und liegt oft oberhalb der stöchiometrischen Konzentration bezüglich der Totaloxidation^[57-58,64]. Für viele Brenngase hat die Entzündungstemperatur als Funktion der Brenngaskonzentration den in Abb. 2-18 dargestellten Verlauf^[65].

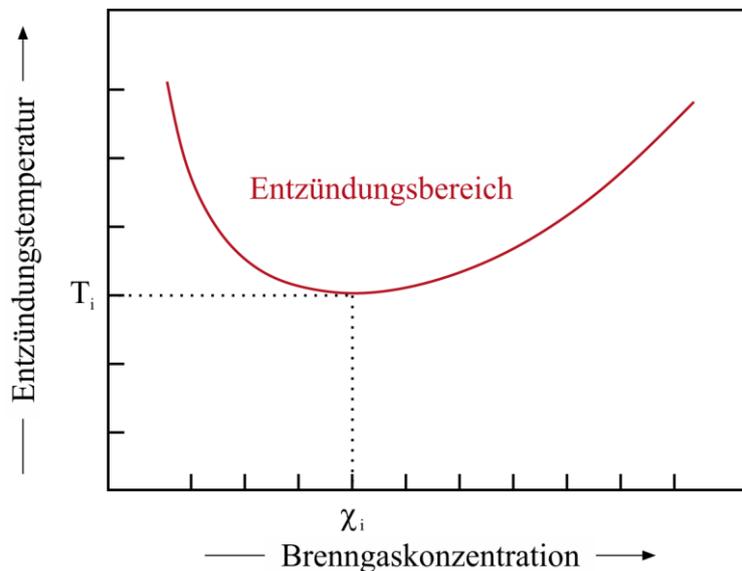


Abb. 2-18: Schematische Darstellung des Einflusses der Brenngaskonzentration im Gasgemisch auf die Entzündungstemperatur^[65]. Die niedrigste Temperatur der heißen Oberfläche bei der das Gemisch mit der zündwilligsten Brenngaskonzentration χ_i entzündet wird, ist die Zündtemperatur T_i .

Für den Fall von Methan/Luft-Gemischen wurden dagegen Werte unterhalb der stöchiometrischen Methankonzentration von $\chi_{\text{stö}} = 9,5$ Mol-% veröffentlicht. Bei den Untersuchungen von D. Kong lag die zündwilligste Brenngaskonzentration im Bereich von $\chi_i = 3$ Vol.-% bis $\chi_i = 8$ Vol.-%^[66]. Dabei wurde ein von den standardisierten Bestimmungsverfahren abweichende Methode verwendet, bei dem das Gasgemisch in einen beheizten, evakuierten Autoklav ($V = 1 \text{ dm}^3$) eingelassen wurde.

Es ist auch bekannt, dass die experimentell bestimmten Zündtemperaturen stark von dem Volumen des verwendeten Zündgefäßes beeinflusst werden. In der Norm EN 14522^[49] wird

darauf hingewiesen, dass im Bedarfsfall zusätzliche Versuche in Zündgefäßen mit anderen Volumina als 200 ml durchgeführt werden dürfen, wenn die Geometrieverhältnisse und der Werkstoff des Zündgefäßes unverändert bleibt. Experimentelle Untersuchungen aus der Literatur ^[67-70] bestätigen eine Abnahme der Zündtemperatur mit zunehmendem Gefäßvolumen. Die Messergebnisse der Untersuchungen von N. Setchkin ^[67] sind exemplarisch in Abb. 2-19 dargestellt. Die verwendete halb-logarithmische Darstellung wird in der Norm ASTM E 659 ^[52] empfohlen, um eine Abschätzung der Entzündungstemperaturen bei höheren Volumina zu erleichtern.

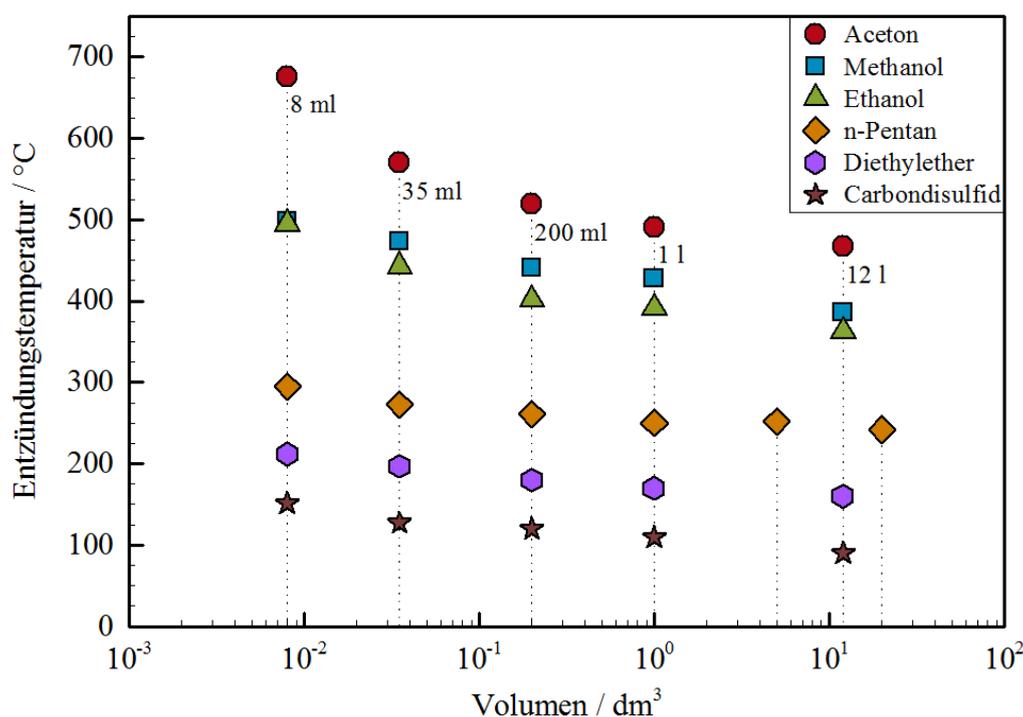


Abb. 2-19: Gemessene Entzündungstemperaturen verschiedener Brenngas/Luft-Gemische in Abhängigkeit vom Gefäßvolumen ^[67,71].

W. Bartknecht bezeichnet die Abnahme der Entzündungstemperatur, ab Gefäßvolumina von $V \geq 35$ ml, als linear und erwähnt die starke Zunahme der Werte bei kleineren Volumina ^[64]. Dieser rapide Anstieg der Entzündungstemperatur bei einer Volumenreduzierung kann durch das exponentiell wachsende Verhältnis von Oberfläche zu Volumen begründet werden. Diese Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Gefäßwandung begünstigt verschiedene Löscheffekte der Flammenausbreitung, wie z. B. die Wärmeabfuhr und den Reaktionsabbruch durch Radikaleinfang ^[71].

Da bei den meisten industriellen Prozessen jedoch sehr große Reaktorvolumina eingesetzt werden, besteht die Gefahr, dass hier die Entzündungstemperaturen deutlich tiefer liegen, als die nach den standardisierten Bestimmungsverfahren experimentell bestimmten

Zündtemperaturen. Eine empirische Abschätzungsmethode nach A. Beerbower wurde von R. Coffee veröffentlicht ^[69,71]. Hierbei wird die zu erwartenden Zündtemperatur T_2 in dem großen Volumen V_2 durch Gleichung (23), basierend auf der im kleineren Volumen V_1 experimentell bestimmten Zündtemperatur T_1 , extrapoliert ^[64]. In Untersuchungen von L. Vandebroek wird die Beerbower-Korrelation verwendet, um erwartete Entzündungstemperaturen in Harnstoff-Produktionsanlagen zu berechnen ^[72]. Hierfür wurden die Entzündungstemperaturen in einem Volumen von $V_1 = 8 \text{ dm}^3$ experimentell bestimmt und auf ein Volumen von $V_2 = 7100 \text{ dm}^3$ extrapoliert.

$$T_2 = \frac{\lg(V_2) - 12}{\lg(V_1) - 12} \cdot (T_1 - 75) + 75 \quad (23)$$

Da diese Methode experimentell jedoch lediglich für Volumina bis $V = 20 \text{ dm}^3$ belegt ist, wird sie in den entsprechenden sicherheitstechnischen Regelwerken ^[73] nicht berücksichtigt. Daher wurde 2014 ein von der BG RCI gefördertes Projekt zur Bewertung der Zündtemperaturen in praxisrelevanten Behältergrößen initiiert, in dem experimentelle Untersuchungen in Behältervolumina bis $V = 500 \text{ dm}^3$ geplant sind ^[71].

Außer dem Gefäßvolumen hat auch die Gefäßgeometrie einen Einfluss auf die Zündtemperatur. In den standardisierten Bestimmungsverfahren wird das kalte Gasgemisch nahezu allseitig von konkaven heißen Oberflächen umgeben. Wird im Vergleich dazu eine konvexe heiße Oberfläche von dem kalten Gasgemisch umgeben, so werden deutlich höhere Entzündungstemperaturen gemessen ^[74]. Eine Erklärung hierfür ist die verkürzte Verweilzeit pro Stoffmengeneinheit des Gasgemisches an der konvexen heißen Oberfläche, da das Gasgemisch auf Grund der thermischen Konvektion von der heißen Oberfläche wegströmt ^[47,64,74]. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass Brenngas/Luft-Gemische leichter von ebenen heißen Oberflächen gezündet werden, als von konvexen Flächen und bestätigen, dass an konkaven Flächen eine Zündung am leichtesten ist ^[58,75-76]. Untersuchungen von C. Papp zeigen, dass bestimmte Substanzen (hauptsächlich Ester und Ketone) in geschlossenen Gefäßen bei 1 bar Anfangsdruck, deutlich niedrigere Entzündungstemperaturen aufweisen als die nach Norm experimentell bestimmten Zündtemperaturen ^[77-78]. Bei diesen Untersuchungen wurden vergleichsweise sehr geringe Temperaturanstiege gemessen und schwachblaue Leuchterscheinungen visuell aufgezeichnet, was charakteristische Merkmale von sogenannten „kalten Flammen“ sind ^[79-80]. Hierbei handelt es sich um chemische Vorreaktionen, bei denen leichter entzündbare, heiße Zersetzungsprodukte entstehen. Die Entzündung der ursprünglichen Atmosphäre wird durch diesen Zwei-Stufen-Zündungs-

mechanismus erleichtert ^[47,49]. In geschlossenen Zündgefäßen kann es zu niedrigeren Entzündungstemperaturen kommen, da die heißen Reaktionsprodukte, im Gegensatz zu offenen Systemen, nicht entweichen können. Die Entstehung von kalten Flammen ist in brenngasüberschüssigen (fetten) Gemischen und bei Brenngasen mit hoher Molekülgröße wahrscheinlicher ^[49].

Es ist auch bekannt, dass die Zündtemperatur von dem Material der heißen Werkstoffoberfläche abhängig ist. Der Literatur zufolge können metallische Oberflächen (z. B. Platin) Verbrennungsreaktionen einerseits auf Grund der katalytischen Wirkung begünstigen ^[64] und andererseits die Verbrennung auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit hemmen ^[58,81]. Verschiedene experimentelle Untersuchungen ^[82-85] zeigen jedoch, dass der Einfluss des Oberflächenmaterials oft relativ schwach ist und, dass Entzündungstemperaturen an Glasoberflächen meistens niedriger liegen als an metallischen Flächen ^[86].

Die Druckabhängigkeit der Zündtemperatur wurde experimentell intensiv untersucht ^[55,87-89]. Eine detaillierte Übersicht über den aktuellen Kenntnisstand wurde von W. Hirsch und E. Brandes veröffentlicht ^[45]. Mit zunehmendem Anfangsdruck nimmt die Zündtemperatur ab. Im leichten Überdruckbereich sinkt die Zündtemperatur besonders stark und im hohen Druckbereich nähert sie sich asymptotisch einem Grenzwert ^[55,58,74,90]. Zur Veranschaulichung wurden Messergebnisse von Untersuchungen an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Abb. 2-20 exemplarisch dargestellt.

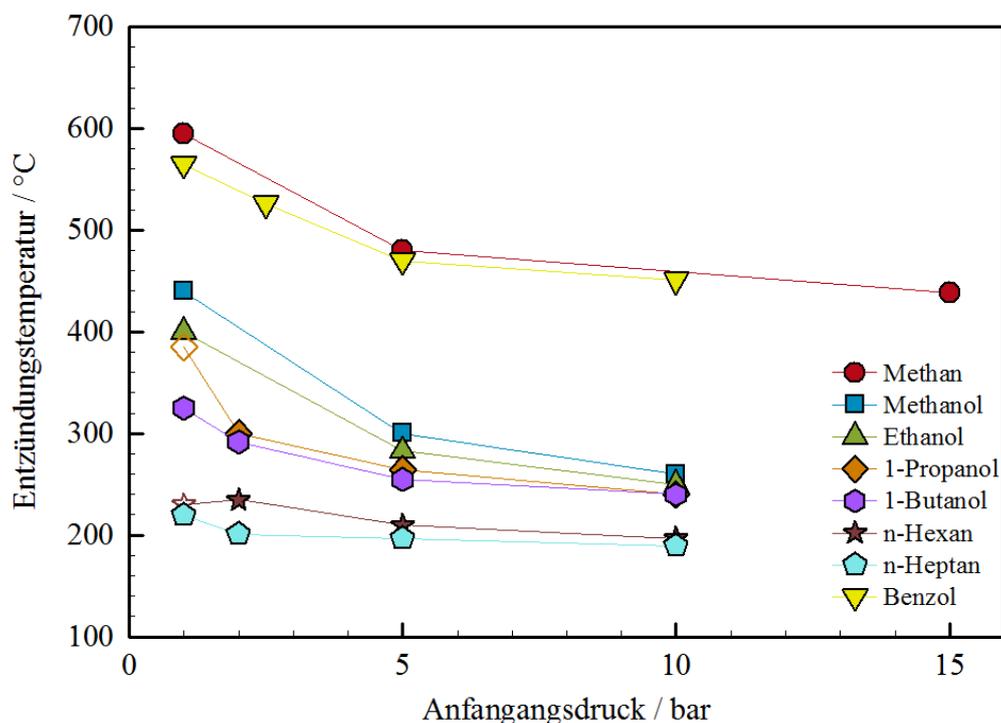


Abb. 2-20: Experimentell bestimmte Entzündungstemperaturen verschiedener Brenngas/Luft-Gemische in Abhängigkeit von dem Anfangsdruck in einem Volumen von ca. 320 ml. Messdaten von der PTB ^[45,55,87].

Theoretische Überlegungen zum Einfluss des Anfangsdruckes auf die Zündtemperatur wurden schon 1928 von N. Semenov veröffentlicht [27]. Unter der Annahme, dass eine Zündung erfolgt, wenn die Wärmeproduktion der chemischen Reaktion die Wärmeabfuhr des Reaktionsgefäßes übersteigt, postulierte er für eine Reaktion zweiter Ordnung eine Beziehung nach Gleichung (24). Hierbei ist T_z die geltende Entzündungstemperatur bei dem Anfangsdruck p_z , E_a die scheinbare Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und A ein präexponentieller Faktor, der verschiedene konstante Parameter (wie z. B. Oberfläche und Volumen des Zündgefäßes) beinhaltet.

$$\frac{p_z}{T_z^2} = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{2RT_z}\right) \quad (24)$$

Zahlreiche Messergebnisse der PTB zeigen, dass die Druckabhängigkeit der Zündtemperatur stoffspezifisch ist und sehr gut von der Semenov-Korrelation wiedergegeben wird [45]. Dem entsprechend liegen die Messergebnisse in einer Auftragung nach Gleichung (25) jeweils auf einer Geraden (siehe Abb. 2-21). Hierbei wurden für p_z Zahlenwerte in bar und für T_z Zahlenwerte in Kelvin verwendet.

$$\ln\left(\frac{p_z}{T_z^2}\right) = \left(\frac{E_a}{2R}\right) \cdot \frac{1}{T_z} + \ln A \quad (25)$$

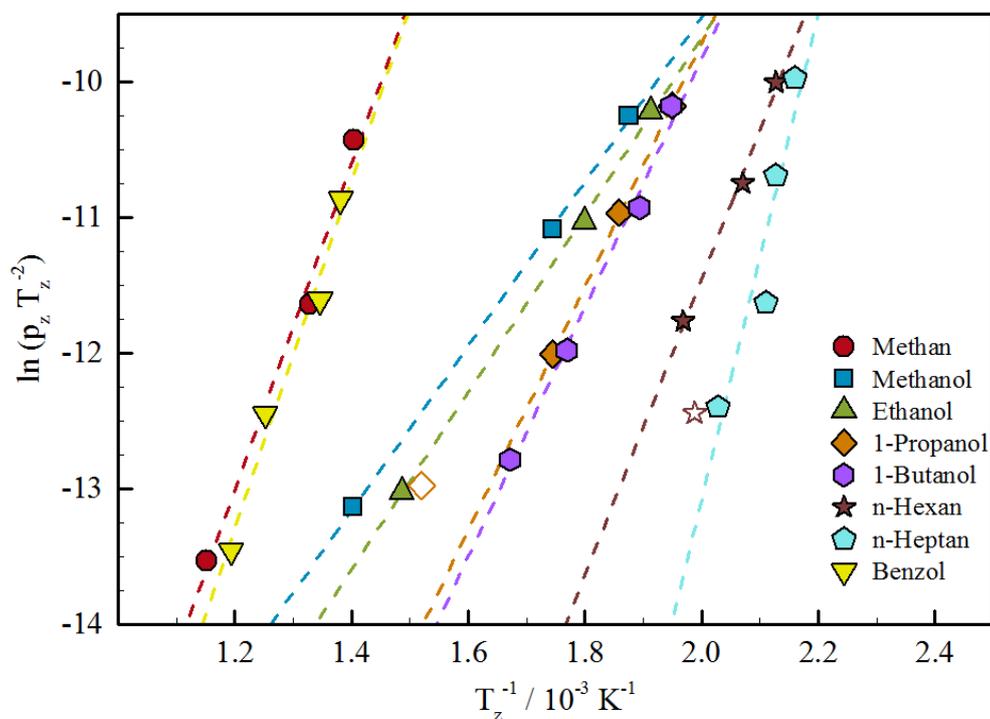


Abb. 2-21: Semenov-Auftragung der Druckabhängigkeit von den gemessenen Entzündungstemperaturen. Messdaten der PTB [45,55,87]. (Offene Symbole wurden nicht in der Ausgleichsgerade berücksichtigt.)

Auch die Strömungsverhältnisse im Gasgemisch beeinflussen die Zündtemperatur. Hierzu wurde veröffentlicht, dass Gemische im ruhenden Zustand die niedrigsten Entzündungstemperaturen aufweisen ^[64]. Experimentelle Untersuchungen belegen, dass eine Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit zur Erhöhung der experimentell bestimmten Entzündungstemperatur führt ^[91] (siehe Abb. 2-22). Diese experimentellen Beobachtungen werden von W. Bartknecht dadurch erklärt, dass die Ausbildung des Temperaturgradienten zwischen der heißen Oberfläche und dem kälteren Gasgemisch, von der höheren Strömungsgeschwindigkeit gestört wird ^[64].

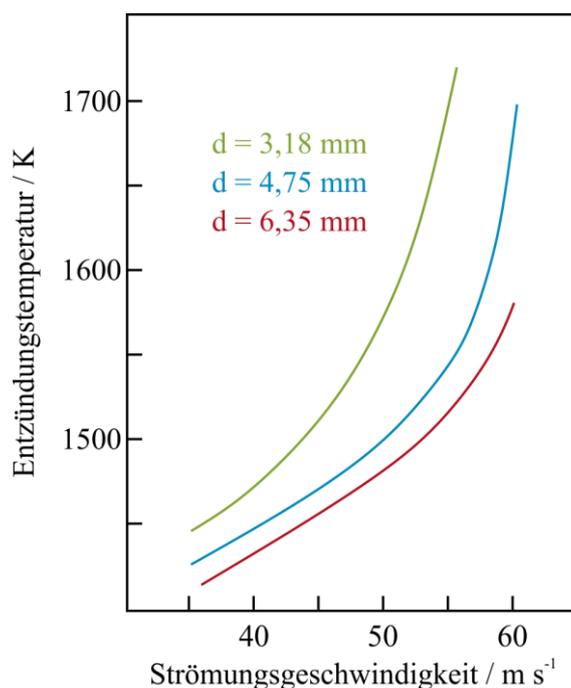


Abb. 2-22: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Entzündungstemperatur. Stöchiometrische Pentan/Luft-Gemische ($p_0 = 1 \text{ bar}$, $T_0 = 74 \text{ °C}$) im Strom gegen beheizte Kreiszyylinder mit unterschiedlichen Durchmessern d ^[64,91].

2.2.2. Explosionsdruck

Der höchste absolute Druck, der bei der Explosion eines ruhenden Gemisches aus Brenngas, Luft und Inertgas mit definierter Zusammensetzung, unter festgelegten Prüfbedingungen in einem geschlossenen Zündgefäß auftritt, wird als Explosionsdruck p_{ex} definiert ^[15]. Zur Differenzierung wird der Begriff Explosionsüberdruck $p_{\text{ex}}^{\text{ü}}$ verwendet, um den dabei auftretenden Druck relativ zum Anfangsdruck zu beschreiben. Die Variation der Gemischzusammensetzung ergibt unterschiedliche Werte des gemessenen Explosionsdruckes, wovon der Höchstwert als maximaler Explosionsdruck p_{max} definiert wird. Dieser ist charakteristisch für das jeweilige Brenngas und tritt meistens im Bereich des stöchiometrischen Verhältnisses bezüglich der jeweiligen Totaloxidation auf. Der höchste Steigungswert der jeweiligen

Auftragung des Druckes gegen die Zeit wird als zeitlicher Explosionsdruckanstieg $(dp/dt)_{\text{ex}}$ für eine spezifische Gemischzusammensetzung bzw. als maximaler zeitlicher Explosionsdruckanstieg $(dp/dt)_{\text{max}}$ unter Berücksichtigung aller Gemischzusammensetzungen definiert.

Das entsprechende standardisierte Bestimmungsverfahren ist in der Norm EN 15967^[92] festgelegt. Hierbei werden die zu prüfende Gasgemische, unter systematischer Variation der Zusammensetzung, durch eine geeignete Zündquelle mittig in einem geschlossenen Zündgefäß ($V \geq 5 \text{ dm}^3$) gezündet und die zeitliche Druckentwicklung aufgezeichnet. Die daraus ermittelten Werte des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstieges werden für die Auslegung vieler industrieller Explosionsschutzmaßnahmen, wie beispielsweise Druckentlastungseinrichtungen, benötigt. Der Explosionsdruck und der zeitliche Explosionsdruckanstieg werden hauptsächlich von folgenden Faktoren beeinflusst^[18,92]:

- Anfangsdruck,
- Anfangstemperatur,
- Volumen und Geometrie des Zündgefäßes,
- Art und Energie der Zündquelle.

Im standardisierten Bestimmungsverfahren wird ausschließlich Luft als Oxidator verwendet. Experimentelle Untersuchungen zeigen einen großen Einfluss des verwendeten Oxidators auf die experimentell bestimmten Explosionsdrücke^[18,93]. Dies wird in Abb. 2-23 am Beispiel von binären Methan/Oxidator-Gemischen mit Luft bzw. Sauerstoff als Oxidator dargestellt.

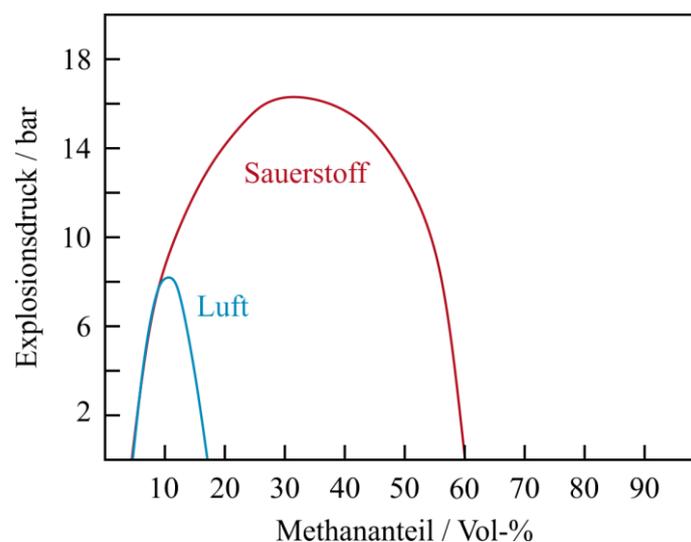


Abb. 2-23: Explosionsdrücke von binären Methan/Oxidator-Gemischen mit Luft bzw. Sauerstoff als Oxidator. $p_0 = 1 \text{ bar}$, $T_0 = 20 \text{ °C}$. Messdaten der PTB und C. Franze et. al.^[18,93].

2.2.3. Normspaltweite

Die Fähigkeit von Flammen brennender Gasgemische sich durch enge Geometrien (wie z. B. ein Spalt) auszubreiten, wird beim Unterschreiten einer bestimmten Grenze der Spaltweite, unterdrückt. Diese Flammendurchschlagsfähigkeit ist stark von dem jeweiligen Gasgemisch abhängig und kann nach dem in der Norm EN 60079-20-1 ^[54] beschriebenen Verfahren experimentell bestimmt werden. Hierfür wird ein Versuchsgefäß verwendet, bei dem eine innere Gaskammer ($V = 20 \text{ ml}$) nur durch einen 25 mm langen Ringspalt mit einer äußeren Gaskammer verbunden ist. Durch den justierbaren Abstand der beiden planparallelen Flächen zwischen den beiden Kammern, kann die Spaltweite mikrometergenau eingestellt werden (siehe Abb. 2-24). In beiden Kammern (und dem Spalt dazwischen) befindet sich ein Gemisch aus Brenngas und Luft definierter Zusammensetzung und festgelegten Normbedingungen (20 °C Anfangstemperatur und 1 bar Anfangsdruck). Das Gemisch in der inneren Kammer wird durch eine Funkenzündquelle mittig gezündet und ein eventueller Flammendurchtritt durch den Ringspalt in die äußere Kammer, durch ein Fenster beobachtet.

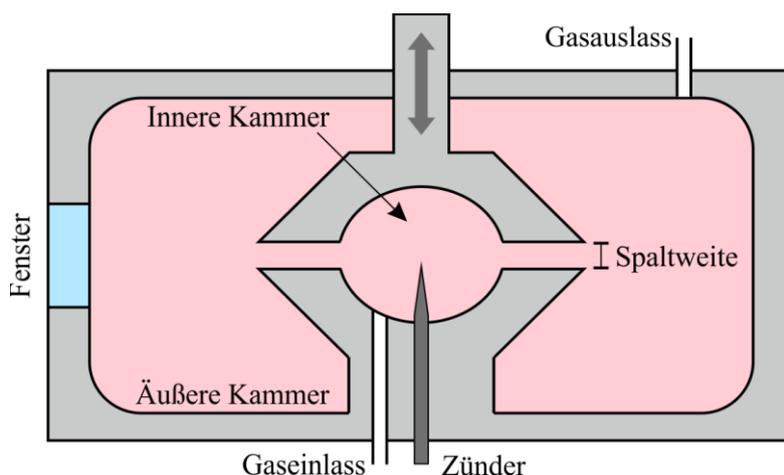


Abb. 2-24: Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung der Normspaltweite nach DIN EN 60079-20-1 ^[54].

Bei konstanter Gemischzusammensetzung wird die Spaltweite schrittweise verringert, bis ein Flammendurchschlag durch den Spalt in die äußere Kammer gerade verhindert wird. Dieser konzentrationsabhängige Abstand wird als Grenzsplattweite definiert. Analog hierzu wird unter Variation der Gemischzusammensetzung der niedrigste Wert aller Grenzsplattweiten ermittelt. Der Abstand, bei dem das zünddurchschlagwilligste Gemisch gerade keine Entzündung in der äußeren Kammer verursacht, wird als Normsplattweite NSW (auch MESG, maximum experimental safe gap) definiert. Die Grenzsplattweiten verschiedener Brenngas/Luft-Gemische sind in Abb. 2-25 gegen den jeweiligen Brenngasanteil im binären Gemisch aufgetragen ^[18].

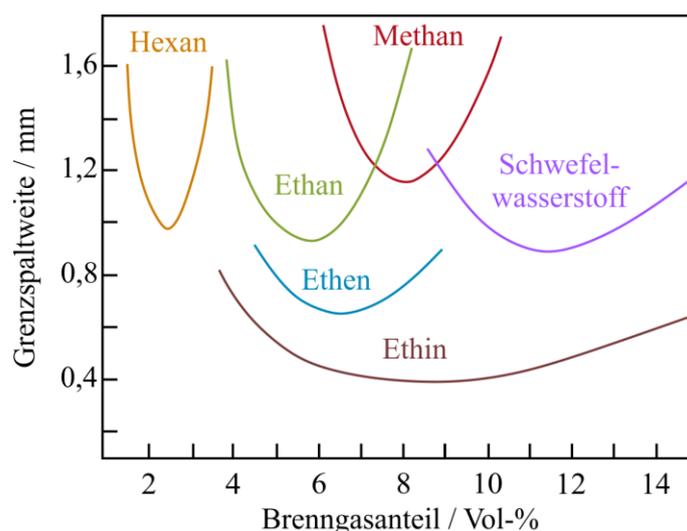


Abb. 2-25: Grenzsplattweiten binärer Brenngas/Luft-Gemische in Abhängigkeit von dem Brenngasanteil. Atmosphärische Prüfbedingungen ^[18].

Die Normsplattweite eines Brenngases dient als Grundlage zur Beurteilung dessen Zünddurchschlagsfähigkeit und wird zur Einteilung von Brenngasen in drei Explosionsgruppen (IIA, IIB und IIC) verwendet (siehe Tab. 2-3). Die Durchschlagsgefährlichkeit nimmt in alphabetischer Reihenfolge (von IIA nach IIC) zu ^[18,54].

Tab. 2-3: Einstufung der Normsplattweiten in Explosionsgruppen nach DIN EN 60079-20-1 ^[54].

Normsplattweite	Explosionsgruppe	Stoffbeispiel
MESG $\geq 0,9$ mm	IIA	Methan
MESG $> 0,5$ mm	IIB	Ethen
MESG $\leq 0,5$ mm	IIC	Wasserstoff

Die Grenz- bzw. Normsplattweiten werden im standardisierten Verfahren nur bei atmosphärischen Anfangsbedingungen bestimmt. Es ist jedoch bekannt, dass zunehmende Werte des Anfangsdruckes, der Gastemperaturen oder des Sauerstoffgehalts, zu einer Abnahme der experimentell bestimmten Grenz- bzw. Normsplattweiten führen ^[94]. Diese Einflüsse sind z. B. bei der Auslegung von Flammensperren in entsprechenden Anlagebereichen sicherheitstechnisch besonders relevant ^[18].

Der Begriff Löschabstand (quenching distance) ist zwar keine sicherheitstechnische Kenngröße, beschreibt aber auch einen kritischen Plattenabstand (bzw. Rohrdurchmesser) bei dem eine Flammenfortpflanzung unterdrückt wird ^[95]. Dieser ist in der Regel größer als die Normsplattweite, da auf Grund der Messanordnung bei der Bestimmung des Löschabstandes kein hoher Überdruck entsteht. Im Gegensatz dazu entsteht in der inneren Kammer der Apparatur zur Bestimmung der Normsplattweite zunächst ein Überdruck, der nur geringfügig unterhalb des Explosionsdruckes liegt, bevor die Flammenausbreitung den Spalt erreicht ^[58]

(siehe Abb. 2-24). Beispielsweise wurde für stöchiometrische Methan/Luft-Gemische eine Normspaltweite von 1,1 mm^[54] und ein Löschabstand von 2,3 mm^[96] experimentell bestimmt. Wird bei der Bestimmung des Löschabstandes als Anfangsdruck jedoch der jeweilige Explosionsdruck verwendet, so sind Werte in der Größenordnung der Normspaltweite zu erwarten^[58].

2.3. Mikroverfahrenstechnik

Die relativ junge Disziplin der Mikroverfahrenstechnik hat ihre Anfänge in den 90er Jahren und beruht auf der Durchführung reaktionstechnischer Verfahren in Strömungskanälen mit hydraulischen Durchmessern unterhalb von $d = 1 \text{ mm}$ ^[6,97], die sich im Inneren sogenannter Mikroreaktoren befinden. Die im Vergleich zu konventionellen Reaktoren sehr hohe spezifischen Oberflächen (Verhältnis von innerer Oberfläche zu Innenvolumen) sowie die geringen Wandabstände von Mikroreaktoren, führen zu einer deutlichen Verbesserung der Wärmeübertragung, des Stofftransports und zu einem höheren Maß an Sicherheit^[9,98-99]. Diese Tatsachen ermöglichen, im Vergleich zu konventionellen Reaktoren, eine sichere Prozessführung bei extremeren Reaktionsbedingungen, wie z. B. hohen Reaktortemperaturen, hohen Anfangsdrücken oder hohen Konzentrationen an gefährlichen Stoffen^[100-101]. Diese sogenannten „neue Prozessfenster“ (novel process windows, NPW)^[9,102-103] erlauben es, durch den Einsatz von Mikroverfahrenstechnik viele bestehende technisch-chemische Verfahren effizienter, kosteneffektiver und umweltfreundlicher zu gestalten bzw. gänzlich neue Verfahren zu entwickeln. Da bei vielen Prozessen damit eine deutliche Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute durch höhere Umsatzgrade und bessere Selektivitäten ermöglicht wird^[104], stellt die kontinuierliche Betriebsweise in Mikroreaktoren heutzutage eine vielversprechende Alternative zu den konventionellen Betriebsweisen in den üblichen industriellen Reaktoren dar^[13,105].

In den letzten Jahren wurde in der Literatur oft von einer Prozessintensivierung von vielen Syntheseverfahren durch den Einsatz von Mikroverfahrenstechnik berichtet^[106-113]. Ein Beispiel aus der organischen Chemie ist die Fischer-Tropsch-Synthese. Durch den Einsatz eines Mikroreaktors wurde, bei vergleichbarer Produktivität wie in konventionellen Reaktoren, die Energieeffizienz erhöht und die Kapitalkosten wurden deutlich verringert^[114-116]. Das nordamerikanische Unternehmen „Velocys“ hat einen Fischer-Tropsch-Mikroreaktor mit einer Produktionskapazität von 175 Barrel pro Tag (bpd) bei 92 % Umsatzgrad und 90 % Selektivität entwickelt^[117]. Durch ein Scale-up dieser Reaktorkonstruktion konnte die Kapazität auf 700 Barrel pro Tag vervierfacht werden. Ein Beispiel aus der pharmazeutischen Chemie bietet die mehrstufige Synthese von Rufinamid, das meistverkaufte Arzneimittel zur Behandlung von schwerer Epilepsie. Durch den Betrieb in einer Mikroreaktoranlage konnte die Reaktivität der

Edukte durch Hochtemperatur- und Hochdruckaktivierung so erhöht werden, dass weder Lösungsmittel noch Katalysatoren für das Verfahren notwendig waren und die Reaktionszeit von 28 Stunden auf 10 Minuten verringert wurde ^[101,118]. Ein Beispiel bezüglich der Prozesssicherheit ist die Herstellung von organischen Peroxiden. Bereits geringe Temperaturerhöhungen können zu schnellen Zersetzungsreaktionen dieser sehr reaktiven Substanzen führen und katastrophale Explosionsfolgen haben. Durch die hervorragende Wärmeübertragung in Mikroreaktoren, können jedoch auch stark exotherme Reaktionen unter Verwendung von Mikroverfahrenstechnik nahezu isotherm durchgeführt werden ^[104,119-120]. Untersuchungen von T. Illg zur Synthese von Peroxycarbonsäureestern in Mikroreaktoren zeigen abgesehen von der erheblichen Erhöhung der Prozesssicherheit, auch einen deutlichen Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute auf Werte bis zu $414 \text{ t m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ^[121-122].

Eine weitere wichtige Klasse von Reaktionen, die durch Mikroverfahrenstechnik intensiviert werden kann, ist die heterogen katalysierte partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Diese stark exothermen Reaktionen werden industriell üblicherweise in Rohrbündelreaktoren betrieben und aus Sicherheitsgründen in der Regel mit Gemischzusammensetzungen außerhalb des Explosionsbereiches durchgeführt ^[6,97]. Diese starke Konzentrationseinschränkung stellt eine erhebliche Prozesslimitierung dar, die durch den Einsatz von Mikroverfahrenstechnik deutlich reduziert werden kann. In Mikroreaktoren können solche Oxidationsreaktionen auch mit Gemischzusammensetzungen innerhalb des konventionellen Explosionsbereiches sicher betrieben werden. Untersuchungen von G. Vesper zeigen bei abnehmender Mikrokanalweite eine starke Abnahme der Größe des im Mikroreaktor geltenden Explosionsbereiches, bis dieser schließlich sogar verschwindet ^[123-124]. Die hierdurch ermöglichte Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute stellt eine Prozessintensivierung dar, die zusätzlich durch neue Prozessfenster, wie höhere Reaktortemperaturen und höhere Anfangsdrücke, verstärkt werden kann.

Für heterogen katalysierte Reaktionen in Mikroreaktoren werden meistens Katalysatoren in Form von einer Festbett-Schüttung oder als Wand-Beschichtung verwendet. A. Karim et. al. untersuchte die Unterschiede dieser beiden Reaktorarten und kam zu dem Schluss, dass der Festbett-Mikroreaktor zwar die kommerziell weiter verbreitete Technologie darstellt, jedoch anfälliger für Temperaturgradienten und Druckabfälle ist ^[125]. Der beschichtete Mikroreaktor zeigt dagegen kaum Temperatur- und Druckgradienten, ist jedoch seltener kommerziell erhältlich und weist hauptsächlich bei der Haftungsbeständigkeit der Katalysatorbeschichtung auf Metalloberflächen Probleme auf ^[116].

Verschiedene Veröffentlichungen von O. Klais et. al. [126-129] bezüglich der Sicherheitstechnik und des Explosionsschutzes bei der Prozessintensivierung durch Mikroverfahrenstechnik berichten, dass auch in Mikroreaktoren unerwünschte Hotspots auf Katalysatoroberflächen entstehen können und daher Katalysatorbeschichtungen stets als potentielle Zündquelle zu betrachten seien [126]. Die Autoren weisen darauf hin, dass die Gesamtbetrachtung der bisher veröffentlichten Literaturdaten zu der fahrlässigen Schlussfolgerung führt, dass Mikroreaktoren grundsätzlich inhärente Sicherheit bieten und jegliche Zündvorgänge (auch bei Anwesenheit von Hotspots) in Mikrokanälen unterdrückt werden [127]. Auch die experimentellen Untersuchungen von S. Heinrich et. al. widerlegen eine inhärente Sicherheit von Mikroreaktoren [11-12]. Hierbei wurde auf der Katalysatorbeschichtung im Inneren eines Mikroreaktors die Entstehung eines stationären Hotspots beobachtet, der bei einer Erhöhung des Volumenstroms (auf ca. 550 Nml min⁻¹) thermisch instabil wurde. Beim Erreichen einer Temperatur von ca. 600 °C wirkte dieser Hotspot als Zündquelle für eine Gasphasenexplosion im Mikrokanal (Kanalhöhe $d = 0,25$ mm), die sich auch außerhalb des Mikroreaktors in angrenzende Rohrleitungen fortpflanzen konnte [130].

Auch an Katalysatorbeschichtungen im Inneren von Mikroreaktoren kann es bei stark exothermen Reaktionen dazu kommen, dass das Wärmerzeugungspotential an lokalen Stellen auf der Katalysatoroberfläche die Wärmeabfuhrleistung des Reaktors übersteigt. Das führt zur Temperaturerhöhung an diesen Stellen, was die exotherme Reaktion beschleunigt und zur weiteren Erhöhung des lokalen Wärmerzeugungspotentials führt. Durch diesen sich selbst beschleunigenden Mechanismus kann es zur exponentiellen Erhöhung der lokalen Temperatur kommen, was als Runaway-Reaktion bzw. thermisches Durchgehen bezeichnet wird. Stellt sich jedoch ein Gleichgewicht zwischen Wärmeproduktion und Wärmeabfuhr ein, so entstehen thermisch stabile Hotspots mit einer konstanten Temperaturdifferenz ΔT_{HS} zur Reaktortemperatur. Untersuchungen von T. Lange et. al. zeigten, dass sich diese Hotspotüber-temperatur ΔT_{HS} relativ gut an Hand von Gleichung (26), basierend auf der Wärmeexplosionstheorie von Frank-Kamenetskii [131], für stabile Hotspots berechnen lässt [132]. Hierbei wird der Wärmetransport in Gasströmungsrichtung und die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt. Die adiabate Temperaturerhöhung ΔT_{ad} , die Zeitkonstante des Wärmetransports t_H und die Zeitkonstante der Reaktion t_r werden aus den jeweiligen Stoffdaten und der Kinetik berechnet [132].

$$\Delta T_{HS} = \frac{1}{2} \cdot \Delta T_{ad} \cdot \frac{t_H}{t_r} \quad (26)$$

$$\text{mit } \Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H_R) \cdot c_0^{BG}}{(-\nu^{BG}) \cdot \rho^{gas} \cdot c_p^{gas}}$$

$$\text{und } t_H = \frac{h_{kat}^2 \cdot \rho^{gas} \cdot c_p^{gas}}{\lambda_e} \quad \text{und } t_r = \frac{c_0^{BG}}{\rho^{sch} \cdot r_0}$$

Da sich die Hotspotübertemperatur ΔT_{HS} auf die Reaktortemperatur T_R bezieht, ergibt deren Summe die absolute Hotspottemperatur T_{HS} . Bei thermisch instabilen Hotspots steigt diese exponentiell an und führt beim Überschreiten einer bestimmten Grenztemperatur zur Zündung der Gasphase. Die höchste Hotspottemperatur T_{HS} bei der es nicht zu einer Zündung des Gasgemisches in einem Mikrokanal kommt, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Mikro-Zündtemperatur T_i^H bezeichnet. Eine klare Begriffsabgrenzung zu der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Zündtemperatur T_i soll damit gegeben sein. Im Gegensatz zur Zündtemperatur sind Untersuchungen zur Mikro-Zündtemperatur bisher sehr selten und der Kenntnisstand dementsprechend gering. Ein standardisiertes Bestimmungsverfahren zur Ermittlung der Mikro-Zündtemperatur existiert bisher noch nicht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde jedoch solch ein Bestimmungsverfahren entwickelt und der Einfluss verschiedener Parameter auf die Mikro-Zündtemperatur untersucht. Hierfür wurde im Inneren eines Mikrospaltkanals mittels Laserbestrahlung ein künstlicher Hotspot auf einer Keramikoberfläche erzeugt (Beschreibung in Kapitel 3.2). Die wesentlichen Unterschiede bei der Bestimmung der Zündtemperatur nach DIN EN 14522^[49] und der Bestimmung der Mikro-Zündtemperatur mit der entwickelten Laser-Keramik-Methode sind in Tab. 2-4 zusammengefasst.

Es ist zu erwarten, dass die experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen höher liegen als die nach standardisierten Verfahren bestimmten Zündtemperaturen, da bei dem Szenario eines Hotspots in einem Mikroreaktor die Zündquelle (heiße Oberfläche) eine erheblich kleinere Oberfläche hat und die Kontaktzeit zum Gasgemisch (je nach Volumenstrom) deutlich kürzer ausfällt, als in dem Szenario des beheizten Erlenmeyerkolbens. Bei einer Erhöhung des Anfangsdruckes oder beim Verwenden von stärkeren Oxidatoren als Luft (z. B. Sauerstoff) wird dagegen eine Absenkung der Mikro-Zündtemperaturen erwartet (siehe Kapitel 2.2.1).

Tab. 2-4: Vergleich der Bestimmungsverfahren für Zündtemperaturen und Mikro-Zündtemperaturen.

	Zündtemperatur T_i nach DIN EN 14522 [49]	Mikro-Zündtemperatur T_i^{μ} nach der Laser-Keramik-Methode
Zündgefäß	Offener Erlenmeyerkolben, (obere Öffnung zur Umgebung)	Geschlossener Mikrosplittkanal, (außer der Gaszu- und ableitung)
Gefäßvolumen	Festgelegt, $V = 200 \text{ ml}$	Einstellbar, $V \approx 1 \text{ ml}$ bei $h_{\text{Kanal}} = 0,5 \text{ mm}$
Anfangsdruck	Festgelegt, ausschließlich Atmosphärendruck	Einstellbar, durch Überströmventile
Oxidator	Festgelegt, ausschließlich Umgebungsluft	Wählbar, z. B. reiner Sauerstoff
Material der heißen Oberfläche	Borosilikatglas (Duran [®])	Keramik (Korund Al_2O_3)
Geometrie der heißen Oberfläche	Konkav, umschließt das Gasgemisch	Eben, im Kontakt zur Gasströmung
Heiße Oberfläche	Festgelegt, $A > 20.000 \text{ mm}^2$	Einstellbar, $A \approx 50 \text{ mm}^2$ bei $d_{\text{Hotspot}} = 8 \text{ mm}$
Mischverhältnis des Gasgemisches	Undefiniert, starker Konzentrationsgradient	Einstellbar, definiertes homogenes Gemisch
Strömungszustand im Gasgemisch	Undefiniert, (starke thermische Konvektion)	Einstellbar, definierter Volumenstrom
Gaskontaktzeit zur heißen Oberfläche	Definierte Versuchsdauer, $t \leq 5 \text{ min}$	Einstellbar, durch den Volumenstrom

Die Tatsache, dass die Zündfähigkeit von heißen Flächen bei kleineren Oberflächen abnimmt ist bekannt [47] und wird bei der Einstufung von Geräten in Temperaturklassen berücksichtigt. Daher werden in der Norm EN 13463-1 [48] die in Tab. 2-5 dargestellten Sonderregeln für die Temperaturklassen T4 und T5 festgelegt.

Tab. 2-5: Sonderregeln für die Einstufung von Geräten der Temperaturklassen T4 und T5 auf Grund geringer Größe der heißen Oberfläche [48].

Temperaturklasse	Heiße Oberfläche	Zulässige Gerätetemperatur
T4	$A < 20 \text{ mm}^2$	$T \leq 275 \text{ °C}$ (statt 135 °C)
T4	$A \leq 1000 \text{ mm}^2$	$T \leq 200 \text{ °C}$ (statt 135 °C)
T5	$A \leq 1000 \text{ mm}^2$	$T \leq 150 \text{ °C}$ (statt 100 °C)

3. Experimentelles

3.1. Überblick

Zündversuche mit binären Brenngas/Sauerstoff-Gemischen wurden unter Verwendung von Mikroreaktoren innerhalb des Explosionsbereiches durchgeführt. Hierbei wurden die Gasgemische mit einem definierten Volumenstrom über ein im Reaktorrinneren eingearbeitetes Keramikelement geleitet. Mittels externer Laserstrahlung durch ein dafür vorgesehenes Reaktorfenster konnte auf der Keramikoberfläche im Reaktorrinneren ein künstlicher Hotspot erzeugt werden. Als Brenngase wurden Methan und Ethen, als jeweilige Vertreter der Explosionsgruppen IIA und IIB und der Temperaturklassen T1 und T2, verwendet. Um das sicherheitstechnische Worst-Case-Szenario darzustellen, wurde jeweils die stöchiometrische Zusammensetzung bezüglich der Totaloxidation verwendet (33 Mol-% Methan bzw. 25 Mol-% Ethen). Die Gasgemische wurden bei Anfangsdrücken bis 20 bar und bei Reaktortemperaturen bis 100 °C untersucht. Bei jeder Anfangsdruckstufe wurden Zündversuche mit drei Volumenströmen (200 Nml min⁻¹, 350 Nml min⁻¹ und 500 Nml min⁻¹) durchgeführt. Darüber hinaus wurden Zündversuche ohne Laserstrahlung mit Methan/Sauerstoff-Gemischen durchgeführt. Hierfür wurde ein mit Katalysator (Molybdänoxid) beschichteter Mikroreaktor (ohne Keramikelement) verwendet. Diese Untersuchungen wurden bei Anfangsdrücken bis 40 bar und bei Reaktortemperaturen bis 500 °C durchgeführt. Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten Hochdruck-Mikroreaktoren wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung entwickelt und gefertigt.

3.2. Versuche zur Methodvalidierung

3.2.1. Reaktordesign 1.1

Im Rahmen eines vorausgegangenen Forschungsvorhabens ^[130] kam es bei experimentellen Untersuchungen von binären Ethen/Sauerstoff-Gasgemischen im Inneren eines Mikroreaktors auf einer Katalysatorbeschichtung zur Bildung eines stabilen Hotspots. Dieser wurde bei einer Erhöhung des Volumenstroms ($\dot{V} > 500 \text{ Nml min}^{-1}$) thermisch instabil und führte beim Erreichen einer Hotspottemperatur von $T_{\text{HS}} = 600 \text{ °C}$ im Reaktorrinneren zu einer Gasphasenexplosion ^[11]. Hierbei kam es zum Austreten der Explosion aus dem Mikroreaktor und zur detonativen Ausbreitung in den angrenzenden makroskaligen Bereichen der Versuchsanlage. Da ein vergleichbarer Reaktionsablauf bei dem Einsatz von Mikroreaktoren in industriellen Anlagen ein enormes Gefahrenpotential darstellen würde und diese Thematik noch nicht sehr

erforscht ist, sind weitere sicherheitstechnische Untersuchungen von Hotspots als potentielle Zündquellen in Mikroreaktoren notwendig und zentraler Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Um im Inneren eines Mikroreaktors einen künstlichen Hotspot mit steuerbarer Temperatur erzeugen zu können, wurde Laserstrahlung mit regulierbarer Leistung (Wellenlänge $\lambda = 940 \text{ nm}$) verwendet. Bei der direkten Laserbestrahlung der Stahloberfläche der Reaktorwand konnten, auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit von $29 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, auch bei der maximalen Laserleistung von $P = 90 \text{ W}$ keine Temperaturen höher als 600 °C erreicht werden. Es war daher notwendig, ein Fremdmaterial mit niedriger Wärmeleitfähigkeit in den Mikroreaktor einzuarbeiten, um hohe Hotspottemperaturen erzeugen zu können.

Hierfür wurde der, im erwähnten vorausgegangenen Forschungsvorhaben, verwendete Mikroreaktor (folgend als Reaktordesign 1.0 bezeichnet) für die entwickelte Laser-Keramik-Methode mechanisch überarbeitet. Das dabei entstehende Reaktordesign 1.1 ist mit einer kreisförmigen Fassung versehen, in der ein scheibenförmiges Keramikelement (Durchmesser $d = 10 \text{ mm}$, Höhe $h = 3 \text{ mm}$) flächenbündig eingesetzt werden kann (siehe Abb. 3-26). Das Keramikelement wurde nicht zentriert im Mikroreaktor platziert, sondern näher an der Gaseinlassseite, da bei den erwähnten vorausgegangenen Versuchen^[11] der Hotspot auf der Katalysatoroberfläche an dieser Position entstand.

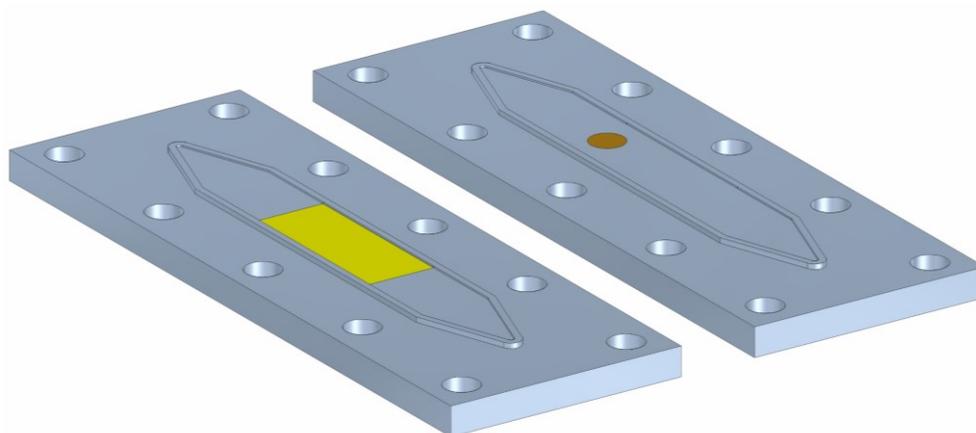


Abb. 3-26: Bodenplatte des Reaktordesigns 1.0 (links) mit Katalysatorbeschichtung und des Reaktordesigns 1.1 (rechts) mit eingesetztem Keramikelement.

Materialtests mit verschiedenen Keramiksorten wurden durchgeführt, indem Keramikproben eine Minute lang mit Laserstrahlung mit einer Leistung von 90 W bestrahlt wurden. Hierbei kam es zu thermischer Verformung, Rissbildung und Flüssigkeitsaustritt (siehe Abb. 3-27). Bei der Materialprobe mit einem Aluminiumoxidanteil von 96% (Cera System, Korund HS14) traten diese Mängel nicht auf. Wegen der relativ niedrigen Wärmeleitfähigkeit von $14 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ konnte eine Hotspottemperatur $T_{\text{HS}} > 900 \text{ °C}$ erreicht werden. Daher wurde dieses Material für die Laser-Keramik-Zündversuche im Mikroreaktor verwendet.



Abb. 3-27: Keramikprobe und dessen Fassung im Reaktor nach der Laserbestrahlung.

Der Aufbau des Mikroreaktors und die Geometrie des Reaktorkanals basieren auf dem „DEMiS“-Konzept^[7-8], das im Rahmen eines BMBF-Vorhabens für heterogen katalysierte Gasphasenprozesse in Mikroreaktoren entwickelt wurde. Hierbei bilden zwei Reaktorplatten (200 mm Länge, 70 mm Breite) aus Edelstahl (1.4122, X39CrMo17-1) einen spaltförmigen Zwischenraum mit einer sechseckigen Grundgeometrie (150 mm Länge, 20 mm Breite) und einem rechteckigen Querschnitt. Die Höhe dieses Reaktorkanals konnte von 0,25 mm bis 1,00 mm variiert werden, da Reaktorbodenplatten mit unterschiedlichen Fräsungstiefen gefertigt wurden. Die Reaktordeckelplatte ist mit einer Aussparung (50 mm Länge, 20 mm Breite) für ein Sichtfenster, vier Bohrungen für Drucksensoren und zwei Anschlüssen für den Gasein- und -auslass versehen (siehe Abb. 3-28).

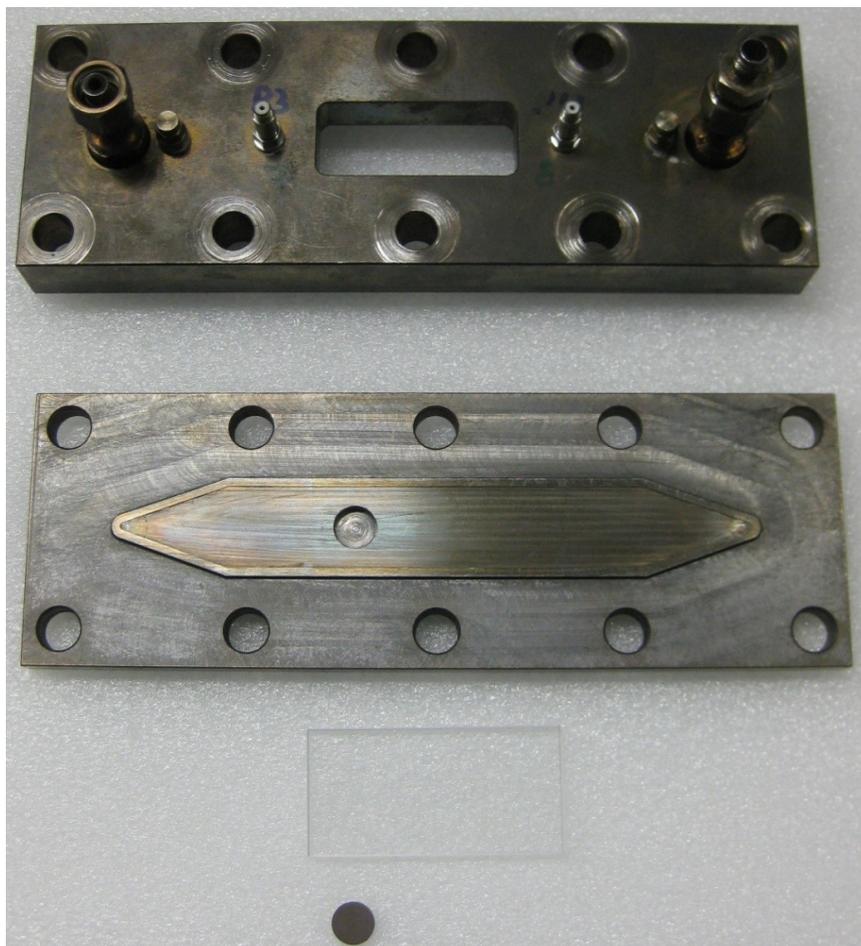


Abb. 3-28: Bauteile des Reaktordesigns 1.1. Deckelplatte, Bodenplatte, Sichtfenster und Keramikelement.

Die nötige Dichtigkeit des Reaktorkanals wurde durch eine Graphitflachdichtung (2 mm Stärke) mit Glattblecheinlage (Klinger, Typ PSM 20010) zwischen den beiden Reaktorplatten gewährleistet. Ein Sichtfenster (60 mm Länge, 30 mm Breite, 5 mm Stärke) aus Borosilikatglas (Schott, Borofloat 33) wurde durch einen Graphitrahmen (2 mm Stärke) weich in der dafür vorgesehenen Aussparung in der Deckelplatte gelagert (siehe Abb. 3-29).

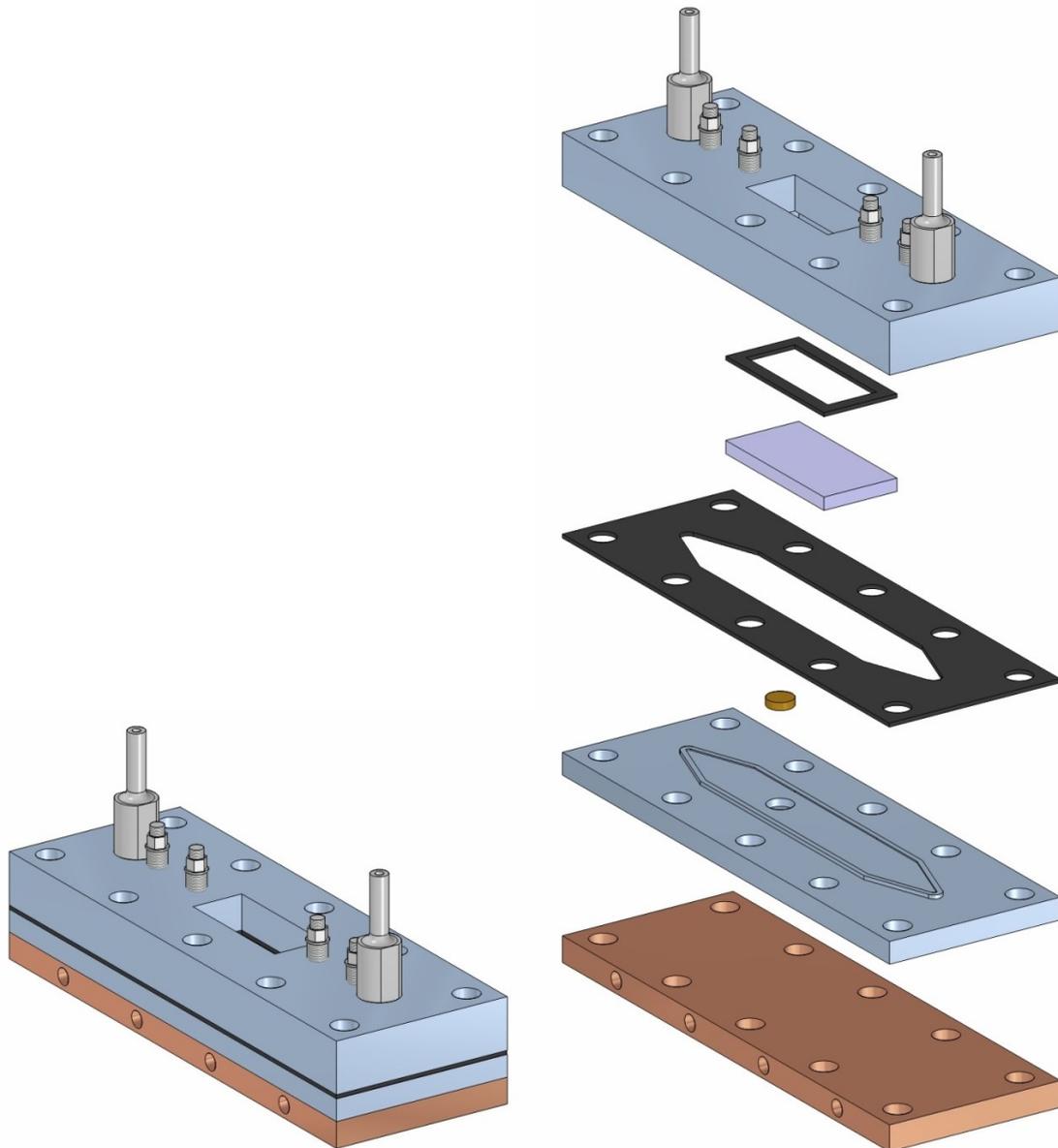


Abb. 3-29: Konstruktionszeichnung des Reaktordesigns 1.1.

Mittels einer Kupferplatte (10 mm Stärke) unterhalb der Bodenplatte konnte der Mikroreaktor beheizt werden. Hierfür wurden vier Heizpatronen (Ihne & Tesch, Modell HPS, 125 W Leistung) und ein Temperaturregler (West, Modell 6100+) verwendet. Zehn Dehnschrauben (70 mm Länge, M10 Gewinde) aus Edelstahl (1.4923, X22CrMoV12-1) wurden zur Reaktormontage durch die drei erwähnten Metallplatten geführt und jeweils mit einem Drehmoment von 35 Nm angezogen, um die benötigte Dichtigkeit zu gewährleisten.

3.2.2. Versuchsdurchführung

Zur Validierung der entwickelten Laser-Keramik-Methode wurden Zündversuche am Reaktordesign 1.1 unter den gleichen Betriebsbedingungen wie bei den Katalysator-Zündversuchen am Reaktordesign 1.0 durchgeführt und die Messergebnisse verglichen. Es wurden binäre Ethen/Sauerstoff-Gemische (25 Mol-% Ethenanteil) bei einem Anfangsdruck von 10 bar in einem Reaktorkanal mit einer Höhe von 0,25 mm untersucht. Der Volumenstrom der Gasgemische wurde von 100 Nml min⁻¹ bis 500 Nml min⁻¹ variiert. Da bei der Laser-Keramik-Methode kein Katalysator verwendet wird und die Temperatur des Laser-erzeugten Hotspots auf der Keramikoberfläche unabhängig von der Reaktortemperatur ist, wurden die Zündversuche bei 20 °C durchgeführt.

Alle im Rahmen dieses Forschungsvorhabnes durchgeführten Zündversuche wurden nach dem Schutzraumprinzip in einem für Explosionsuntersuchungen ausgelegten Versuchsraum ausgeführt. Die Versuchsanlage wurde von der Leitwarte im räumlich getrennten Schutzraum ferngesteuert, sodass der Versuchsraum während dem Anlagenbetrieb nicht betreten werden musste. Der grundsätzliche Anlagenaufbau ist in Abb. 3-30 schematisch dargestellt und wurde für weitere Versuchsreihen entsprechend modifiziert.

Alle Zündversuche wurden mit strömenden Gasgemischen mit einem definierten Gesamtvolumenstrom durchgeführt. Hierfür wurden zwei Massendurchflussregler (Brooks Instrument, Modell 5850E) mit einem Betriebsbereich von 50 Nml min⁻¹ bis 500 Nml min⁻¹ verwendet, an denen die einzelnen Volumenströme von Ethen und Sauerstoff so eingestellt wurden, dass sowohl der gewünschte Gesamtvolumenstrom als auch das gewünschte Mischverhältnis vorlag. Die beiden Massendurchflussregler (MFC 1, MFC 2) und die pneumatisch betriebenen Ventile (V1, V2, V3, V5) wurden von der Leitwarte aus elektrisch angesteuert. Nach den Massendurchflussreglern wurden die separaten Gasströme in einem Mikromischer vereint und das dabei entstehende Gasgemisch durch die Primärkammer (750 mm Länge, 11 mm Innendurchmesser) in den Mikroreaktor geleitet. Nach dem Durchströmen des Mikroreaktorkanals wurde das Gasgemisch durch die Sekundärkammer (750 mm Länge, 11 mm Innendurchmesser) in die Abgasleitung geleitet. Das Überströmventil (V4) nach der Sekundärkammer wurde vorab unter Stickstoffströmung so eingestellt, dass während der Zündversuche der gewünschte Anfangsdruck im Mikroreaktor vorliegt. Es wurden Edelstahlrohrleitungen (Swagelok) mit einem Innendurchmesser von 1/8 Zoll verwendet. Die Sekundärkammer wurde mittels elektrischer Heizbänder auf einer Temperatur von 110 °C gehalten, um Kondenswasserentstehung zu vermeiden (siehe Abb. 3-31).

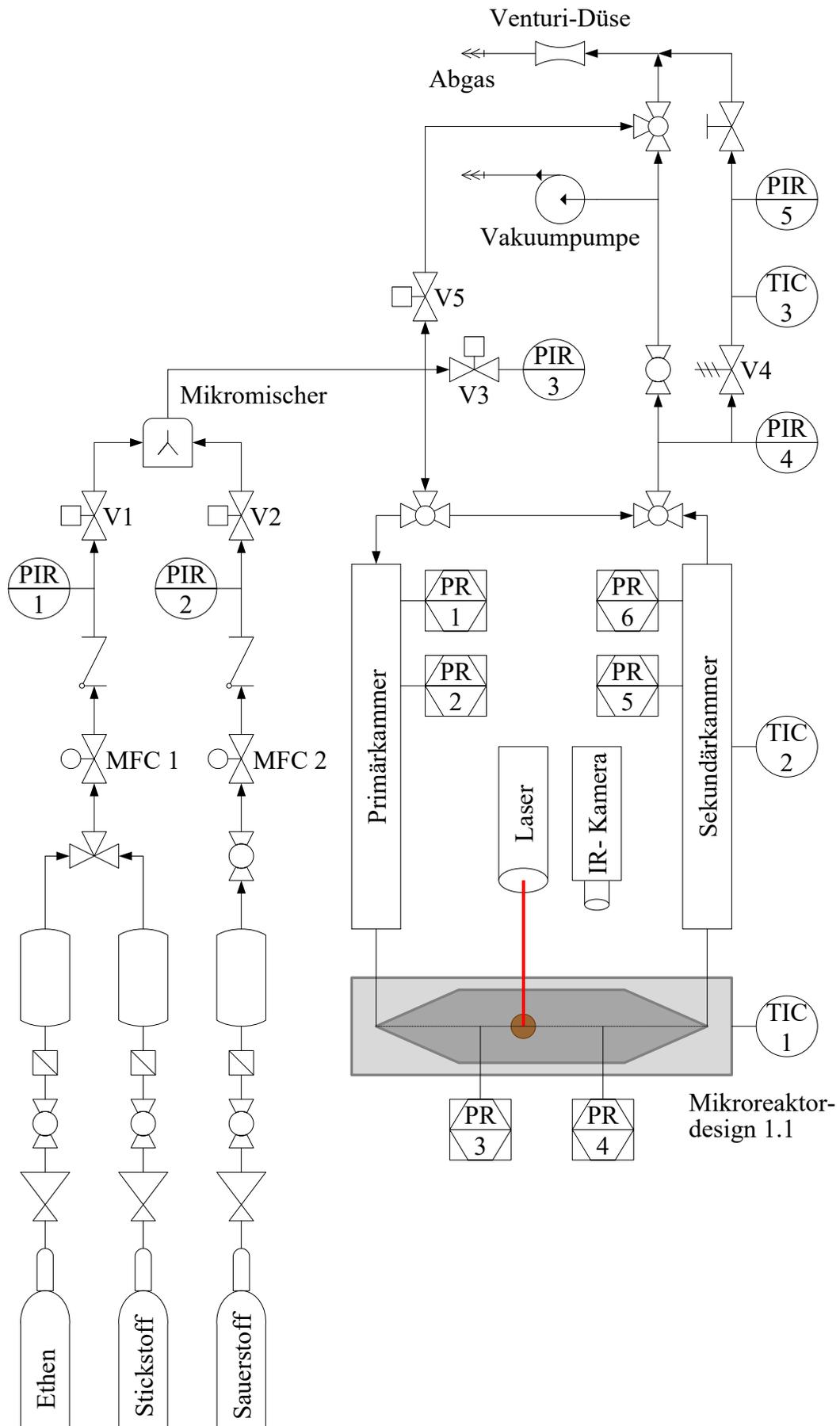


Abb. 3-30: R&I-Fließschema der verwendeten Versuchsanlage zur Methodenvvalidierung.



Abb. 3-31: Reaktordesign 1.1 mit Primär- (links) und Sekundärkammer (rechts).

Vor jedem Zündversuch wurde die Anlage 15 Minuten lang mit dem Gasgemisch durchströmt, um eine konstante Gemischzusammensetzung, einen stabilen Anfangsdruck, einen definierten Volumenstrom und den Abtransport von unerwünschten Fremdgasen zu gewährleisten. Der Laserkopf wurde mit der integrierten Laserzieldiode (635 nm Wellenlänge, 0,8 mW Leistung) so ausgerichtet, dass der Laserstrahl zentriert auf die Keramikoberfläche zielt (siehe Abb. 3-32). Die Infrarot-Kamera wurde ebenfalls ausgerichtet und die Aufnahme gestartet nachdem ausschließlich der sichtbare Teil des Reaktorkanals als aufzunehmender Bildausschnitt eingestellt wurde.



Abb. 3-32: Reaktordesign 1.1 mit Zieldiodenlaserstrahl auf der Keramikoberfläche.

Anschließend wurde der Diodenlaser (JDS Uniphase Corporation, Modell IDL90S-940-600) eingeschaltet und die Leistung des erzeugten Laserstrahls (940 nm Wellenlänge) schrittweise in Zeitintervallen von 60 Sekunden jeweils um 4 Watt erhöht. Die Temperatur des künstlich erzeugten Hotspots auf der Keramikoberfläche wurde auf diese Art schrittweise erhöht bis es zur Zündung einer Explosion der Gasphase im Mikroreaktor kam. Nach jeder Zündung wurde die Gaszufuhr abgeschaltet, das Ventil zur Abgasleitung geöffnet und die entstandenen Reaktionsprodukte aus der Anlage gelassen. Anschließend wurden der Mikroreaktor und beide angrenzende Kammern mit einer Vakuumpumpe evakuiert und anschließend mit Stickstoff

gespült. Bei nahezu allen Versuchen traten als Folge der gezündeten Explosionen, Schäden an bestimmten Reaktoreinzelteilen auf. Daher wurde nach jedem Versuch der Mikroreaktor aus der Anlage genommen und in die jeweiligen Einzelteile zerlegt. Beide Reaktorplatten wurden gereinigt und die beschädigten Einzelteile, wie z. B. Sichtfenster, Keramikelement oder Graphitdichtung, durch neue ersetzt. Wurde bei dem Zündversuch die maximale Laserleistung von 90 Watt erreicht, ohne dass es zu einer Zündung kam, wurde die Laserstrahlung herunter geregelt und der Versuch beendet. Nach dem Abschalten der Gaszufuhr, dem Ablassen des Überdruckes und dem Spülen der Anlage mit Stickstoff, wurde der Mikroreaktor aus der Anlage genommen, in die jeweiligen Einzelteile zerlegt und das verwendete Sichtfenster durch ein neues ersetzt.

3.2.3. Messtechnik

Die Temperaturverteilung des auf der Keramikoberfläche erzeugten Hotspots wurde mit einer Infrarot-Kamera (Xenics, Modell XEVA-FPA-1.7-320) mit einer Bildfrequenz von 100 Hz aufgezeichnet. Die Auflösung betrug 2 Pixel mm^{-1} und der Spektralbereich 900 nm bis 1700 nm. Eine Verfälschung der Temperaturmessung durch reflektierte Laserstrahlung (940 nm Wellenlänge) wurde verhindert, indem ein Longpass-Filter (undurchlässig bis 1000 nm) direkt vor dem Kameraobjektiv montiert wurde. Die dynamischen Druckverläufe wurden mittels piezoelektrischer Drucksensoren (PCB, Modell 113B23) an sechs Messstellen jeweils paarweise in dem Mikroreaktor, der Primär- und der Sekundärkammer aufgezeichnet (siehe Abb. 3-30). Die Abtastrate betrug 10^6 Hz und der Messbereich 0 bar bis 690 bar. Die elektrischen Signale wurden mit einem 16-Kanal-Messverstärker (PCB, Modell 481A) verstärkt und von einem Transientenrekorder (Yokogawa, Modell DL750) aufgezeichnet.

Der statische Anfangsdruck im Mikroreaktor und in weiteren vier Anlagenabschnitten wurde mit fünf piezoresistiven Drucksensoren (Keller, Serie 10) gemessen. Die elektrischen Signale wurden von fünf Messverstärkern (Kistler, Type 4603A) verstärkt und mit einem USB-Modul (RedLab, Modell 1608FS) auf dem Messrechner aufgezeichnet. Die Abtastrate betrug 1 Hz und der Messbereich 1 bar bis 20 bar. Die Temperatur wurde in verschiedenen Anlagenabschnitten mittels Mantelthermoelementen (B+B Thermo-Technik, NiCr-Ni, Typ K, Klasse 1) mit einem Außendurchmesser von 0,5 mm und einer Länge von 250 mm gemessen. Die elektrischen Signale wurden mit einem weiteren USB-Modul (RedLab, Modell TC) auf dem Messrechner aufgezeichnet. Die Abtastrate betrug ebenfalls 1 Hz und der Messbereich $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.4. Technische Schwierigkeiten

Der detonative Druckanstieg einer Gasphasenexplosion im Mikroreaktor kanal führte zum Bersten des Sichtfensters (siehe Abb. 3-33). Da der Laserkopf einen Meter frontal davor positioniert werden musste, wurde dieser von dem entstehenden Glassplitterflug getroffen und die Laserstrahlenoptik beschädigt (siehe Abb. 3-34). Das beschädigte Optikelement des Laserkopfes konnte nachbestellt und ersetzt werden. Da bei den Zündversuchen sowohl der Laserkopf als auch die Infrarot-Kamera vor dem Mikroreaktor positioniert sein müssen und das Bersten weiterer Sichtfenster nicht auszuschließen war, mussten zukünftig beide Geräte vor potentiellm Glassplitterflug geschützt sein. Hierfür wurde eine Schutzscheibe (170 mm Länge, 70 mm Breite, 4 mm Stärke) aus doppelseitig entspiegeltem Amiran-Glas (Schott) mit einem Lichttransmissionsgrad über 99 % verwendet. Diese Schutzscheibe wurde anhand einer Aussparung in einer Plexiglas-Schutzfront so vor dem Mikroreaktor platziert, dass der Laserstrahl durch das Amiran-Fenster auf das Keramikelement trifft und die Infrarot-Kamera den Reaktorkanalauschnitt durch das Amiran-Fenster aufnimmt.

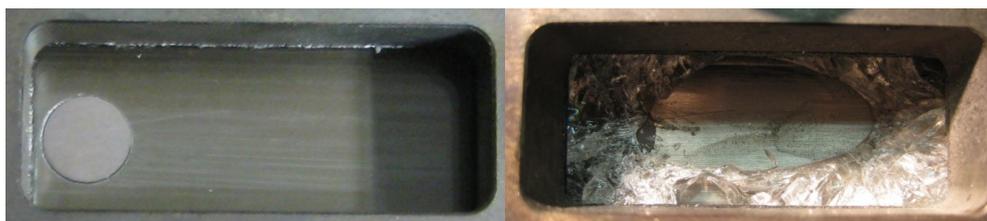


Abb. 3-33: Sichtfenster vor (links) und nach (rechts) der Explosion.

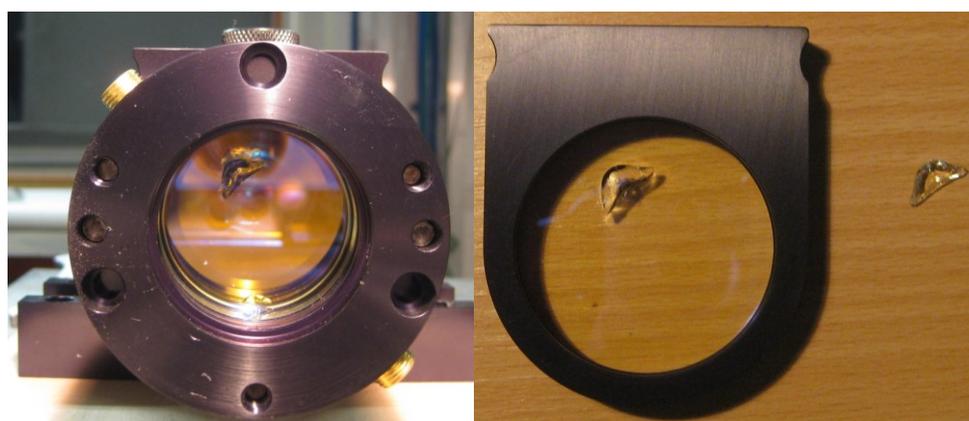


Abb. 3-34: Laserkopf (links) und Optikelement (rechts) nach dem Splitterflug.

Auch bei den Zündversuchen ohne eine Zündung des Gasmisches kam es zu einer Beschädigung der Sichtfenster. Da die Laserleistung schrittweise jede Minute um 4 W bis zur maximalen Leistung von 90 W erhöht wurde, kam es auf Grund der langanhaltenden Wärmestrahlung oft zum Erweichen des Glases direkt über dem Hotspot. Die hierdurch hervorgerufenen Spannungen im Glas führen zum Zerspringen der Sichtfenster (siehe Abb. 3-35). Um

dies zu vermeiden wurde die Gesamtbestrahlungszeit verringert, indem mit einer Laserleistung von 16 W begonnen wurde, diese in 8-Watt-Schritten bis 48 W und dann in 4-Watt-Schritten bis maximal 72 W erhöht wurde (siehe Abb. 3-36).

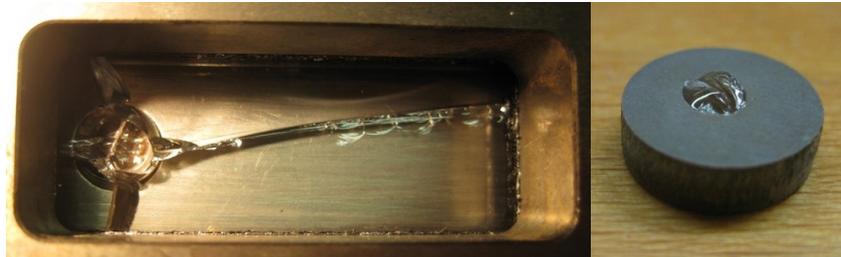


Abb. 3-35: Zersprungenes Sichtfenster (links) und erstarrter Glastropfen (rechts).

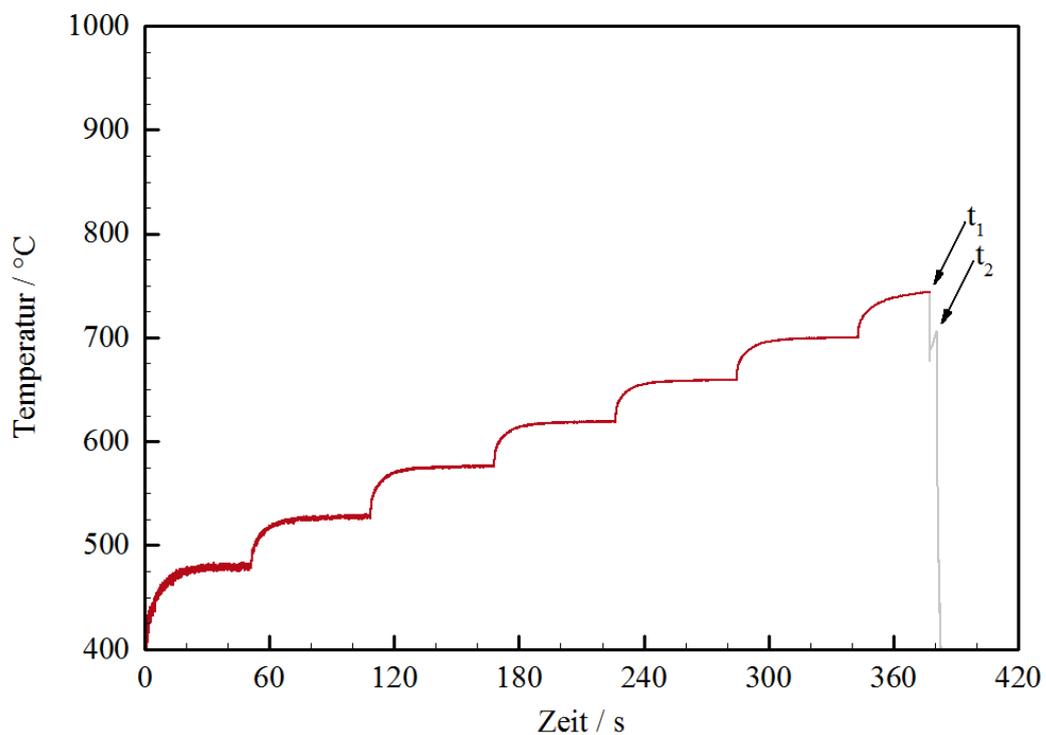


Abb. 3-36: Zeitlicher Temperaturverlauf der laserbestrahlten Keramikoberfläche. Messdaten nach der Explosion sind grau dargestellt. t_1 : Zündungszeitpunkt, t_2 : Laser-Ausschaltzeitpunkt.

3.3. Versuche mit der Laser-Keramik-Methode

3.3.1. Reaktordesign 2.0

An den Reaktordesigns 1.0 und 1.1 wurden ausschließlich Zündversuche mit Ethen/Sauerstoff-Gemischen und maximalen Anfangsdrücken von 10 bar durchgeführt, da dies die Auslegungsgrenze dieser Designs war und die Leckrate ($36 \text{ mbar ml min}^{-1}$ bei 10 bar) bei höheren Drücken sicherheitstechnisch nicht zu verantworten gewesen wäre. Da das System Methan/Sauerstoff auch bei höheren Anfangsdrücken untersucht werden sollte, wurde eine neue Reaktorkonstruktion entwickelt und zunächst ein Prototyp des neuen Reaktordesigns 2.0 gefertigt. Die Geometrie des sechseckigen Reaktorkanals (150 mm Länge, 20 mm Breite) mit variabler Kanalhöhe blieb hierbei unverändert und auch das gleiche Reaktorplattenmaterial (1.4122-Stahl, X39CrMo17-1) wurde verwendet, da es besonders warmfest und zunderbeständig ist und sehr niedrige Nickel- und Kupferanteil enthält.

Die wichtigsten Ziele der Konstruktionsoptimierung waren die Erweiterung des Anfangsdruckbereiches (bis 40 bar), die Erhöhung der Explosionsdruckfestigkeit, die Vergrößerung des Kanalsichtbereiches und eine homogene Reaktorbeheizung. Die Explosionsdruckfestigkeit wurde erhöht, indem die Stärken der Bodenplatte und der Deckelplatte von 8,5 mm und 20 mm auf jeweils 24,5 mm erhöht wurden und Sichtfenster (Schott, Suprax 8488, Borosilikatglas) mit einer Stärke von 17 mm statt 5 mm verwendet wurden (165 mm Länge, 34 mm Breite). Die Länge der Reaktorplatten wurde von 200 mm auf 230 mm und die Breite von 70 mm auf 80 mm erhöht. Die Anschlüsse der Gasversorgung und der Drucksensoren wurden von der Deckelplatte auf die Bodenplatte verlegt, so dass eine Erweiterung der Länge des sichtbaren Reaktorkanals von 50 mm auf 110 mm möglich wurde (siehe Abb. 3-37). Ein weiterer Vorteil der neuen Position der Gasanschlüsse war, dass die Primär- und Sekundärkammer nun hinter dem Mikroreaktor lagen und somit ein größerer Raum zur Positionierung des Laserkopfes und der Infrarot-Kamera vor dem Mikroreaktor zur Verfügung stand.

Das Reaktorheizsystem wurde optimiert indem sechs Messingplatten (Ms 58, CW617N,) mit einer Stärke von jeweils 25 mm einen Heizkasten bilden, der durch ein gegenseitig greifendes Stecksystem den Mikroreaktor komplett umschließt (siehe Abb. 3-38). Der Mikroreaktor wird von 18 Heizpatronen umgeben und allseitig homogen beheizt, statt ausschließlich von der Unterseite durch die Kupferplatte (10 mm Stärke) mit 4 Heizpatronen. Zur thermischen Isolierung wurde der Heizkasten von einem Gehäuse aus Vermiculit (Miprotec, Typ L45) umgeben.

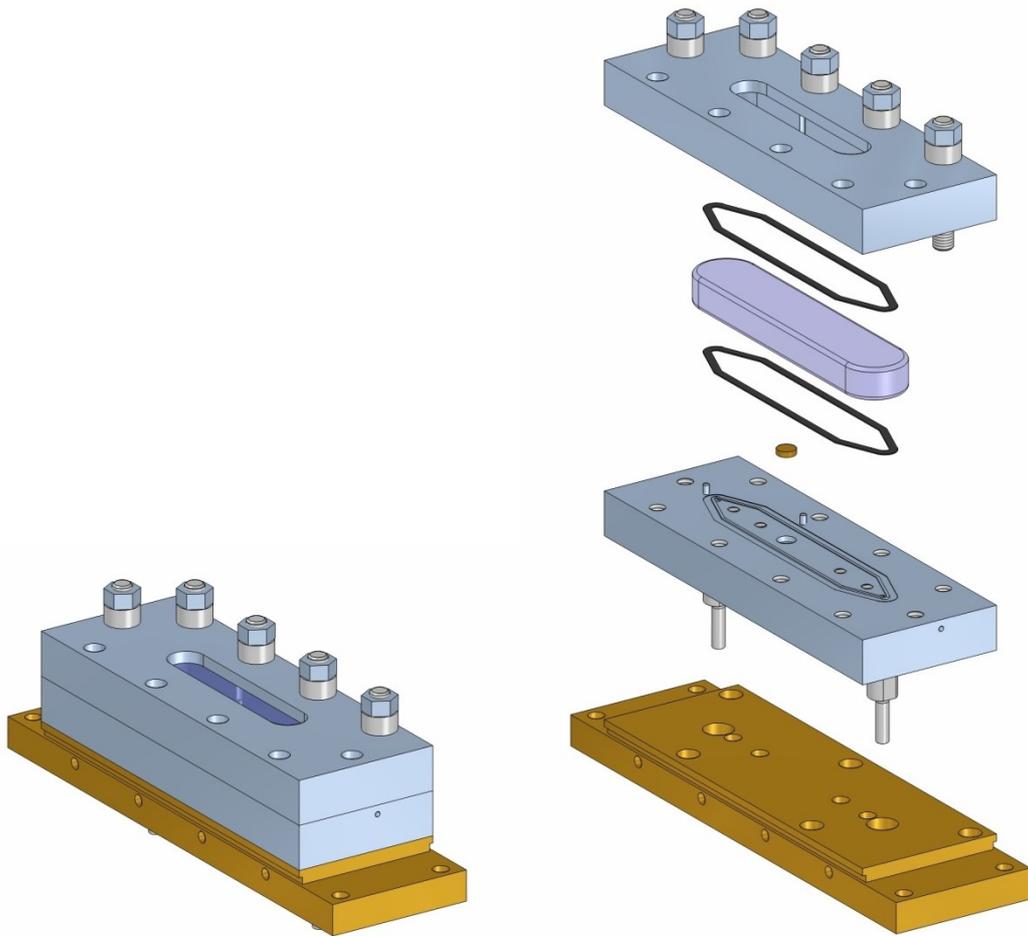


Abb. 3-37: Konstruktionszeichnung des Reaktordesigns 2.0.

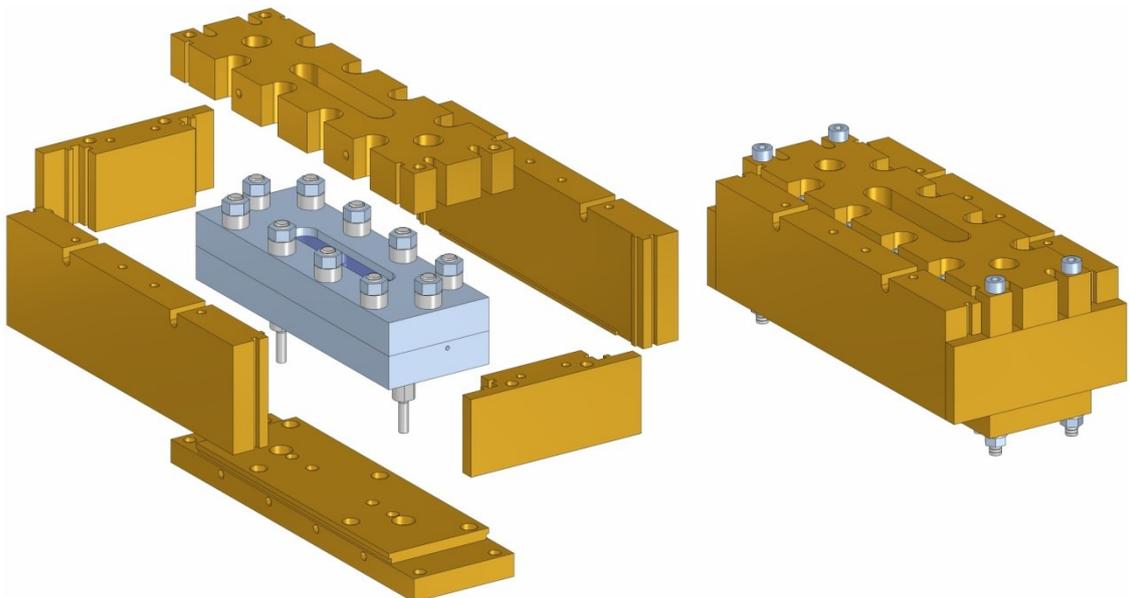


Abb. 3-38: Mikroreaktor umgeben von dem Heizkasten aus sechs Messingplatten.

Um eine Erweiterung des möglichen Anfangsdruckbereiches zu erreichen, wurde das Dichtungsprinzip verbessert. Statt der großflächigen Graphitdichtung vom Reaktordesign 1.1 (siehe Abb. 3-29) wurde eine schmale rahmenförmige Graphitdichtung (Klinger, Typ SLS mit Glattblecheinlage) verwendet, die in eine umlaufende Nut in der Bodenplatte um den Reaktor-kanal gelegt wurde. Die geringere Dichtungsoberfläche erhöht, bei gleichem Anzugsmoment der Dehnschaftschrauben, die Flächenpressung auf die Dichtung. Ein weiterer Vorteil dieser Dichtungsgeometrie ist die umlaufende Auflagefläche des Sichtfensters auf der Dichtung, statt der asymmetrischen Auflage (nur auf zwei Kanten) des Reaktordesigns 1.1, was mechanische Spannungen im Glas verringert. Für die weiche Lagerung des Sichtfensters in der Deckelplatte wurde ein identischer Graphitrahmen parallel auf der gegenüberliegenden Sichtfensterseite direkt über der Dichtung verwendet (siehe Abb. 3-37).

Ein Prototyp des Reaktordesigns 2.0 wurde gefertigt und bei einem Anfangsdruck von 40 bar auf Dichtigkeit überprüft. Es wurde eine sehr hohe Leckrate (ca. 1300 mbar ml min⁻¹) gemessen und mehrere Leckstellen zwischen beiden Reaktorplatten festgestellt, die sich ausschließlich zwischen den Dehnschaftschrauben befanden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine ungleichmäßige Flächenpressungsverteilung der Schrauben auf die Graphitdichtung, was im Zwischenraum zwischen benachbarten Schrauben zu einer zu geringen Flächenpressung führen könnte. Die Leckage war entlang der Plattenlänge mittig am stärksten ausgeprägt, was durch eine leichte gegenseitige Biegung beider Reaktorplatten (ausgelöst durch die beiden Schrauben an den seitlichen Reaktorkanten) verursacht werden könnte. Ein weiterer Mangel an dem Prototyp war das Zerspringen des Sichtfensters bei der Reaktormontage (siehe Abb. 3-39). Bei dem Anziehen der Schrauben wurde schon ab einem Drehmoment von ca. 30 Nm die mechanische Spannung auf dem Glas zu groß, was wahrscheinlich durch eine inhomogene Kräfteverteilung auf dem Glas verursacht wurde. Daher war eine Weiterentwicklung der Reaktorkonstruktion notwendig.



Abb. 3-39: Zersprungenes Sichtfenster vor (oben) und nach (unten) der Entnahme aus der Deckelplatte.

3.3.2. Reaktordesign 2.1

Im Reaktordesign 2.1 wurde das Dichtungskonzept optimiert und die Leckrate auf ca. $20 \text{ mbar ml min}^{-1}$, bei einem Anfangsdruck von 40 bar, verringert. Die zehn Dehnschrauben wurden so angeordnet, dass die Flächenpressung homogen auf die Dichtung wirkt (50 N mm^{-2} bei einem Drehmoment von 36 Nm) und sich keine Schrauben an den seitlichen Reaktorkanten befanden (siehe Abb. 3-40). Außerdem wurden weitere potentielle Plattenbiegungen verhindert, indem ein weiterer Graphitrahmen als Stützschiicht auf der Außenseite der Schrauben verwendet wurde. Um die Dichtigkeit weiterhin zu erhöhen, wurde für den inneren Dichtungsrahmen und den äußeren Stützrahmen reines Graphit (Klinger, Typ SLS) mit einer Stärke von 0,5 mm gewählt und auf eine Glattblecheinlage verzichtet. Um die effektive Dichtfläche beider Graphitrahmen genauer zu gestalten, wurde als Auflagefläche jeweils ein umlaufender Steg auf der Bodenplatte statt einer Nut gewählt (siehe Abb. 3-40).

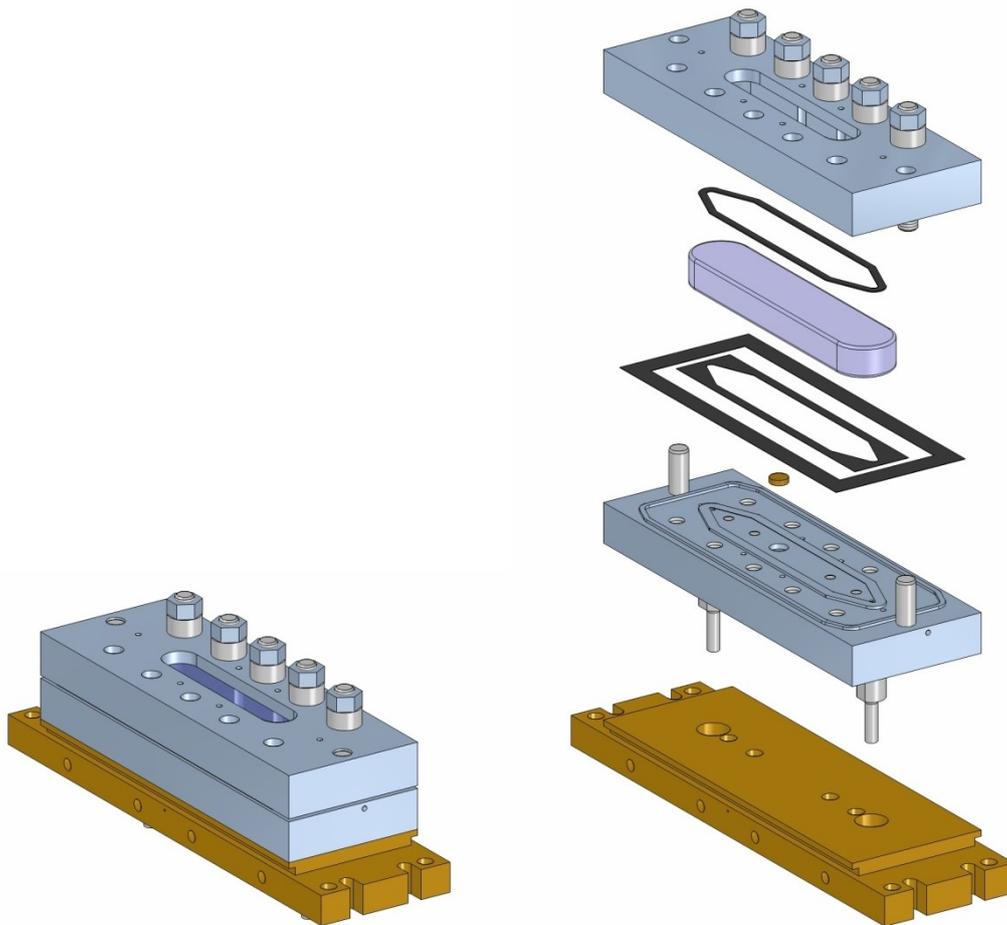


Abb. 3-40: Konstruktionszeichnung des Reaktordesigns 2.1.

Die Ausrichtung beider Reaktorplatten zueinander wurde im Reaktordesign 2.1 durch zwei Ausrichtungsbolzen an den seitlichen Reaktorkanten gewährleistet und die Ausrichtung der inneren Teile, wie Sichtfenster und Graphitrahmen, wurde durch sechs Zentrierstifte vereinfacht. Diese konnten durch sechs Bohrungen in der Deckelplatte vor dem Anziehen der Dehnschaftschrauben herausgezogen werden, um mechanische Spannungen auf dem Sichtfenster auszuschließen. Der Heizkasten wurde für das Reaktordesign 2.1 überarbeitet, indem die Deckelheizplatte auf die neue Schraubenanordnung angepasst wurde, das Stecksystem mit mehr Toleranz gefertigt wurde und die Durchführungsbohrungen mit Anschlägen versehen wurden, um die Heizpatronen an der richtigen Position zu halten. Die verbesserte Reaktor-konstruktion wurde hinsichtlich des zu erreichenden Anfangsdruckes und der Dichtigkeit geprüft. Alle Anforderungen wurden erfüllt und mehrere Mikroreaktoren des Reaktordesigns 2.1 wurden anschließend mit verschiedenen Reaktorkanalhöhen (0,25 mm, 0,50 mm, 0,75 mm und 1,00 mm) gefertigt. Die entsprechenden Konstruktionszeichnungen werden im Kapitel 7.4 bereitgestellt.

3.3.3. Versuchsdurchführung

Vor der Untersuchung des Systems Methan/Sauerstoff, wurde die erste Versuchsreihe am Reaktordesign 2.1 weiterhin mit Ethen als Brenngas durchgeführt. Das ermöglichte sowohl einen späteren direkten Vergleich beider Brenngase am selben Reaktordesign als auch einen Vergleich der Reaktordesigns 1.1 und 2.1 (mit dem gleichen Brenngas). Anschließend wurden weitere Versuchsreihen durchgeführt, um die Einflüsse der Reaktortemperatur und der Reaktorkanalhöhe zu untersuchen.

Der für die Versuche mit dem Reaktordesign 1.1 verwendete Versuchsaufbau (siehe Abb. 3-30) musste umgebaut werden, da sich die Gasanschlüsse im Reaktordesign 2.1 an der Bodenplatte befinden und die Primär- und Sekundärkammer nicht mehr vor, sondern hinter dem Mikroreaktor liegen müssen. Im Zuge dieser Umbaumaßnahme wurde die gesamte Anlage in Einzelteile zerlegt und mit besseren Zugriffsmöglichkeiten entlang der Raumlänge des Versuchsraumes (siehe Kapitel 3.2.2) erneut aufgebaut (senkrecht zur ehemaligen Anlagen-ausrichtung). Die neue Position des Mikroreaktors ermöglichte ein leichteres Entnehmen aus der Anlage und eine Platzierung der Amiran-Schutzscheibe direkt vor dem sichtbaren Ausschnitt des Reaktorkanals. Dieser konnte nun zusätzlich zur Infrarot-Kamera, auch mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen werden (siehe Abb. 3-41 und 3-42).

Zwei Massendurchflussregler (Brooks Instrument, Modelle 5850E und 5850S) wurden vom Hersteller auf einen Betriebsbereich von 50 Nml min^{-1} bis 500 Nml min^{-1} umgerüstet und jeweils für Methan und Sauerstoff erneut kalibriert. Die dynamischen Druckverläufe wurden mittels piezoelektrischer Drucksensoren an acht Messstellen in der Versuchsanlage aufgenommen. Da sich im Reaktorkanal jeweils ein Sensorpaar auf jeder Seite des Keramik-elements befand, konnte die Geschwindigkeit der Explosionsausbreitung im Mikroreaktor in beide Richtungen bestimmt werden (siehe Abb. 3-43 und 3-44). Die Zündversuche am Reaktordesign 2.1 wurden sinngemäß nach der Beschreibung im Kapitel 3.2.2 durchgeführt.

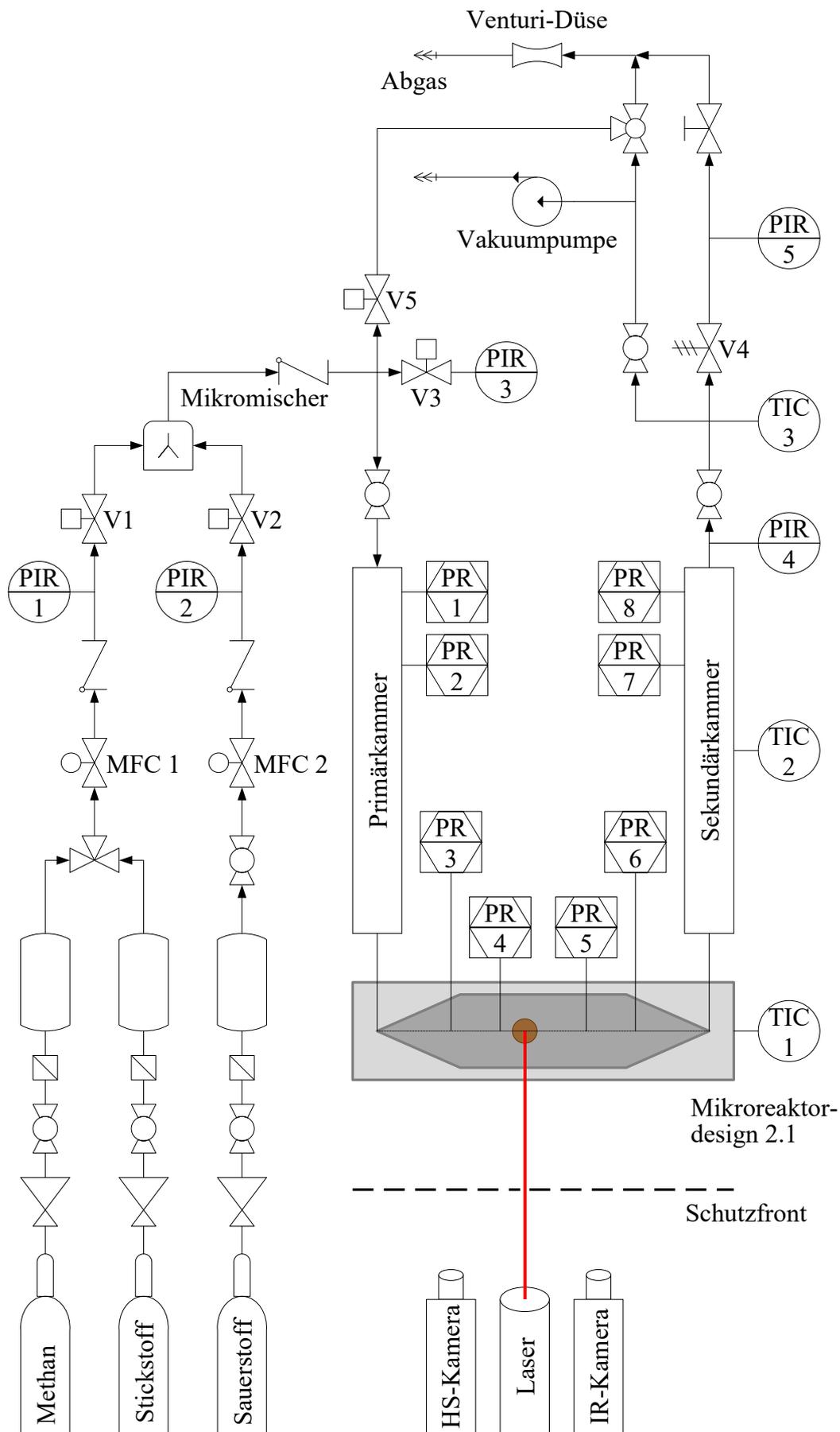


Abb. 3-41: R&I-Fließschema der verwendeten Versuchsanlage zu den Versuchsreihen mit der Laser-Keramik-Methode.



Abb. 3-42: Reaktordesign 2.1 mit beiden angrenzenden Kammern (hinten), Amiran-Schutzscheibe (mittig) und Infrarot- und Hochgeschwindigkeitskamera (vorne).

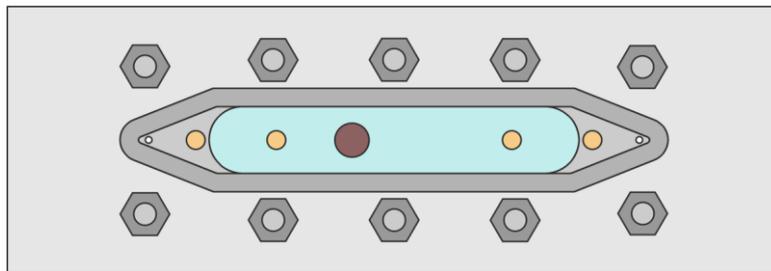


Abb. 3-43: Schematische Anordnung des Keramikelementes (braun), der vier Drucksensoren (orange), des Gasein- und -auslasses (weiß) und des Sichtbereiches (hellblau).

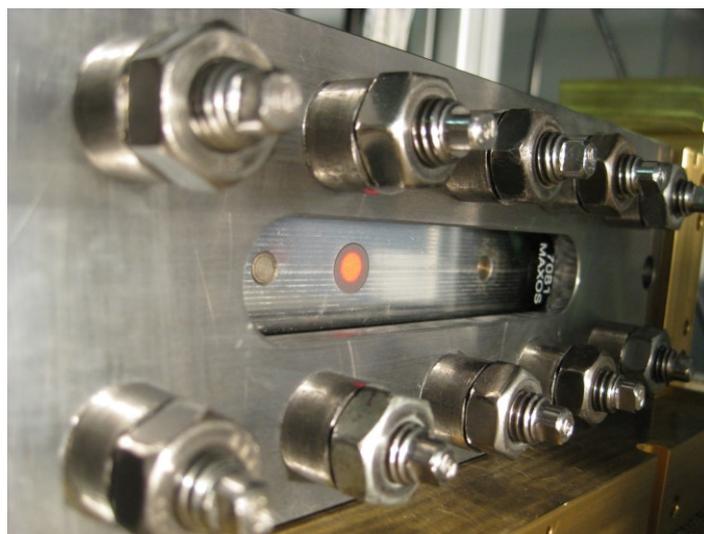


Abb. 3-44: Mikroreaktor mit dem Zieldiodenlaserstrahl auf dem Keramikelement.

3.3.4. Messtechnik

Zusätzlich zu der im Kapitel 3.2.3 beschriebenen Messtechnik wurde eine Hochgeschwindigkeitskamera (Shimadzu, HPV-1) verwendet, um die Zündung des Gasgemisches und die Explosionsausbreitung im Inneren des Mikroreaktors aufzuzeichnen. Die maximale Aufnahme-frequenz betrug 10^6 fps und die Auflösung 2 Pixel mm^{-1} . Versuche mit der zuerst verwendeten Hochgeschwindigkeitskamera (Redlake, MotionPro X4) zeigten, dass die maximale Aufnahme-frequenz von 83000 fps für Detonationsaufnahmen nicht ausreichend war. Die elektrischen Signale der acht piezoelektrischen Drucksensoren (PCB, Modell 113B23) wurden an dem 16-Kanal-Messverstärker (PCB, Modell 481A) verstärkt und von einem Transientenrekorder (MF Instruments, TransCom CompactX) mit einer Abtastrate von 20 MHz aufgezeichnet.

3.3.5. Technische Schwierigkeiten

Die vier Drucksensoren im Mikroreaktor waren defektanfälliger als die Sensoren in den Kammern und mussten öfter durch neue ersetzt werden. Die Ursache hierfür war die zeitweise sehr hohe Temperatur der entstehenden Flammen im Reaktorrinneren. Daher wurde als Sensorschutz eine dünne Schicht einer sauerstoffresistenten Paste mit hoher Wärmebeständigkeit (Fuchs Lubritech, Gleitmo 595) auf die Sensoroberflächen aufgetragen (siehe Abb. 3-45). Die Drucksensibilität der Sensoren wurde hierdurch nicht beeinträchtigt.



Abb. 3-45: Vier Drucksensoren mit weißer Schutzbeschichtung.

Ein weiteres Problem entstand durch unerwartete Verschleißerscheinungen am Diodenlaser (JDS Uniphase Corporation, Modell IDL90S-940-600). Es kam zu sporadischen Ausfällen von einigen der 20 eingebauten Laserdioden, was eine Abnahme der maximal zu erreichenden Laserleistung zur Folge hatte. Um weiteren Leistungsverlusten entgegenzuwirken, wurde die Gesamtbestrahlungszeit verkürzt indem nur drei Leistungsstufen (56 W, 76 W, 90 W) für jeweils 30 Sekunden eingestellt wurden (siehe Abb. 3-46).

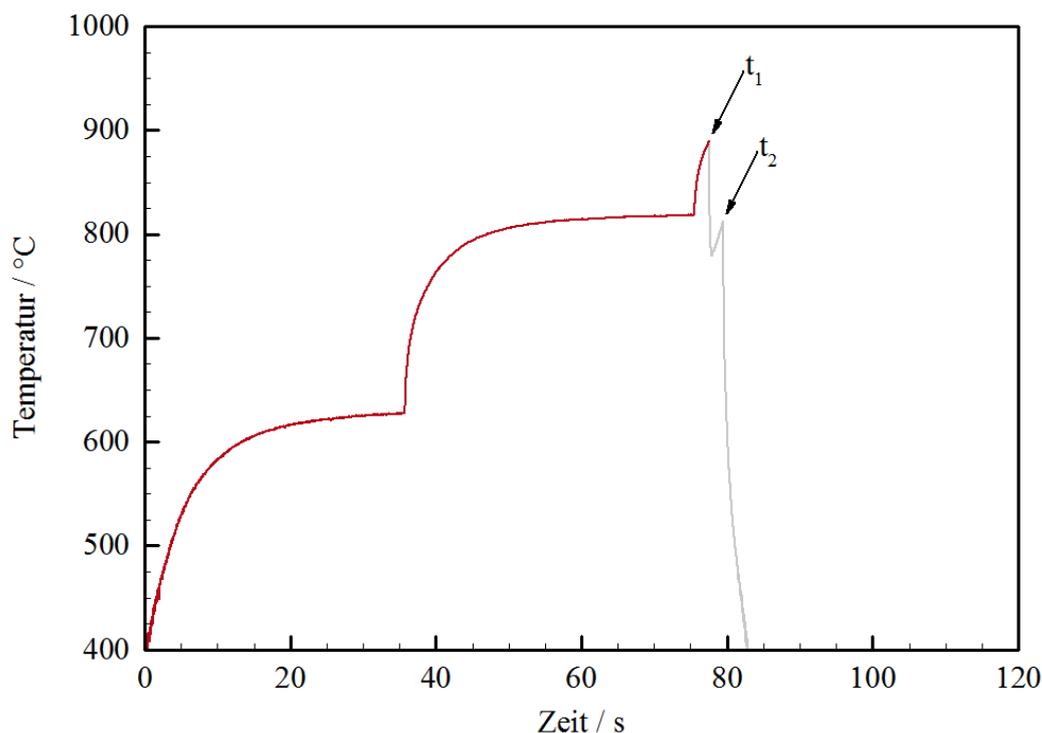


Abb. 3-46: Zeitlicher Temperaturverlauf der laserbestrahlten Keramikoberfläche. Messdaten nach der Explosion sind grau dargestellt. t_1 : Zündungszeitpunkt, t_2 : Laser-Ausschaltzeitpunkt.

3.4. Versuche mit Katalysatorbeschichtung

3.4.1. Reaktorvariante mit Katalysatorbeschichtung

Vom Reaktordesign 2.1 wurde zusätzlich eine Variante ohne Keramikelement und ohne Drucksensoren gefertigt. Stattdessen war die Bodenplatte dieser Reaktordesignvariante mit einer rechteckigen Vertiefung (50 mm Länge, 20 mm Breite, 0,5 mm Tiefe) versehen, die mit einer Katalysatorbeschichtung flächenbündig gefüllt wurde (siehe Abbildungen 3-47 und 3-48). Die Katalysator-Synthese und die Beschichtung der Reaktorplatten wurden von Herrn Felix Neher, im Rahmen einer Promotion^[133] am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, durchgeführt. Es wurde ein Katalysator mit Molybdänoxid als aktiver Phase und La-Co-O als Trägermaterial verwendet, da dieser in der Literatur^[134] mit einer Methanol-Selektivität von $S = 60 \%$, einem Methan-Umsatzgrad von $X = 11,2 \%$ und einer Raumzeitausbeute von $RZA = 14,4 \text{ l g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ beschrieben wurde (bei $m_{\text{kat}} = 0,5 \text{ g}$, $p_0 = 42 \text{ bar}$, $T_R = 420 \text{ °C}$, $\phi = 20$). Der Katalysator wurde nach dem von X. Zhang et al. beschriebenen Syntheseweg^[134] hergestellt. Hierbei wird das pulverförmige Trägermaterial in einem Sol-Gel-Verfahren synthetisiert, anschließend mit Ammoniumheptamolybdat imprägniert und letztlich acht Stunden getrocknet (bei 110 °C) und weitere acht Stunden calciniert (bei 500 °C). Diese Reaktordesignvarianten (mit Katalysatorbeschichtungen) wurden von Herrn Neher verwendet, um die katalytischen Aspekte der selektiven Oxidationsreaktion von Methan zu untersuchen. Dagegen

wurden diese Reaktordesignvarianten im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet, um die sicherheitstechnischen Aspekte von Oxidationsreaktionen in Mikroreaktoren bezüglich auf der Katalysatoroberfläche entstehender Hotspots zu untersuchen.

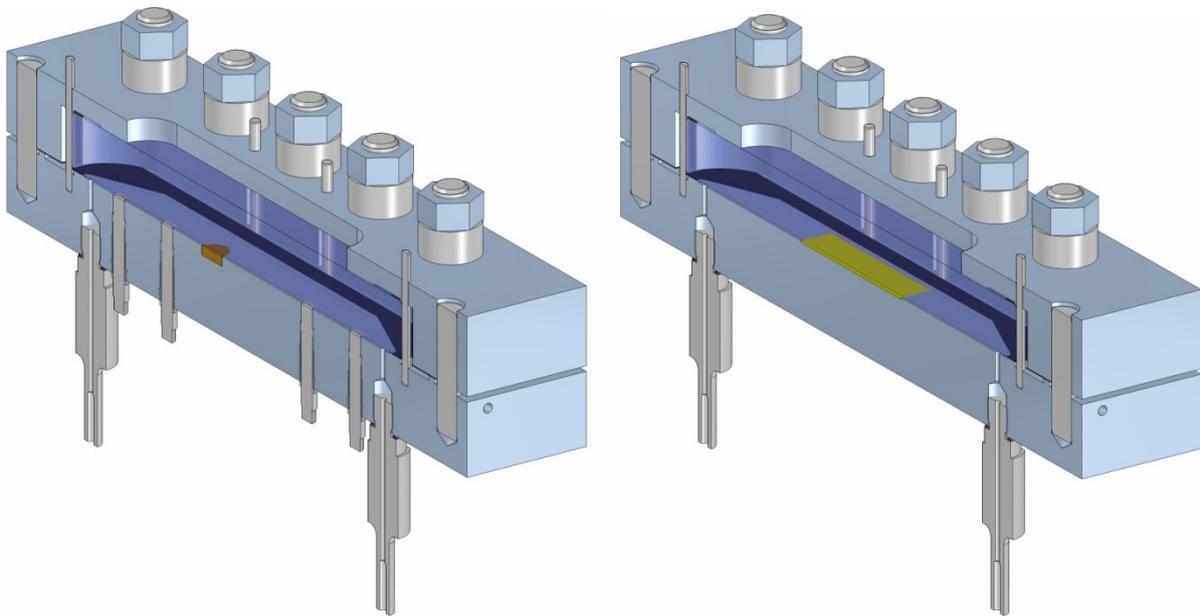


Abb. 3-47: Reaktordesign 2.1. Variante mit Keramikelement (links) und mit Katalysatorbeschichtung (rechts).



Abb. 3-48: Reaktorbodenplatte mit Katalysatorbeschichtung.

3.4.2. Versuchsdurchführung

Für die sicherheitstechnischen Untersuchungen am Katalysator standen zwei beschichtete Reaktorbodenplatten mit unterschiedlichen Beschichtungshöhen zur Verfügung. Da die Katalysatorschichten von den Explosionen im Reaktorinneren abgetragen wurden, konnten in dieser Versuchsreihe lediglich vier Versuche durchgeführt werden. Die verwendeten Betriebsbedingungen können der Tab. 3-6 entnommen werden.

Tab. 3-6: Übersicht der Versuchsbedingungen der Katalysatorversuche.

Versuch-Nr.	1	2	3	4
Katalysatormasse in mg	419	419	469	0
Katalysatorschichthöhe in μm	283	283	261	0
Reaktorkanalhöhe in mm	0,50	0,50	0,50	0,50
Volumenstrom in Nml min^{-1}	500	500	200	500
Anfangsdruck in bar	10	20	30	40
Fluiddynamische Verweilzeit in ms	60	60	150	60
Modifizierte Verweilzeit in g s l^{-1}	50	50	141	0

Analog zur in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Versuchsdurchführung wurde die Anlage 15 Minuten lang mit dem stöchiometrischen Methan/Sauerstoff-Gemisch durchströmt, um die Stabilität der Werte für die Gemischzusammensetzung, den Anfangsdruck und den Volumenstrom zu gewährleisten. Anschließend wurde der gesamte Reaktor homogen aufgeheizt, indem die Temperatur der sechs umgebenden Heizplatten (siehe Abb. 3-49) durch insgesamt 18 Heizpatronen mit einer konstanten Rampe von $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro Minute erhöht wurde, bis es zur Zündung einer Explosion der Gasphase im Mikroreaktor kam. Da hierbei der gesamte Mikroreaktor bis auf $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt wurde, konnten keine Drucksensoren im Reaktorinneren verwendet werden (siehe Abb. 3-50).

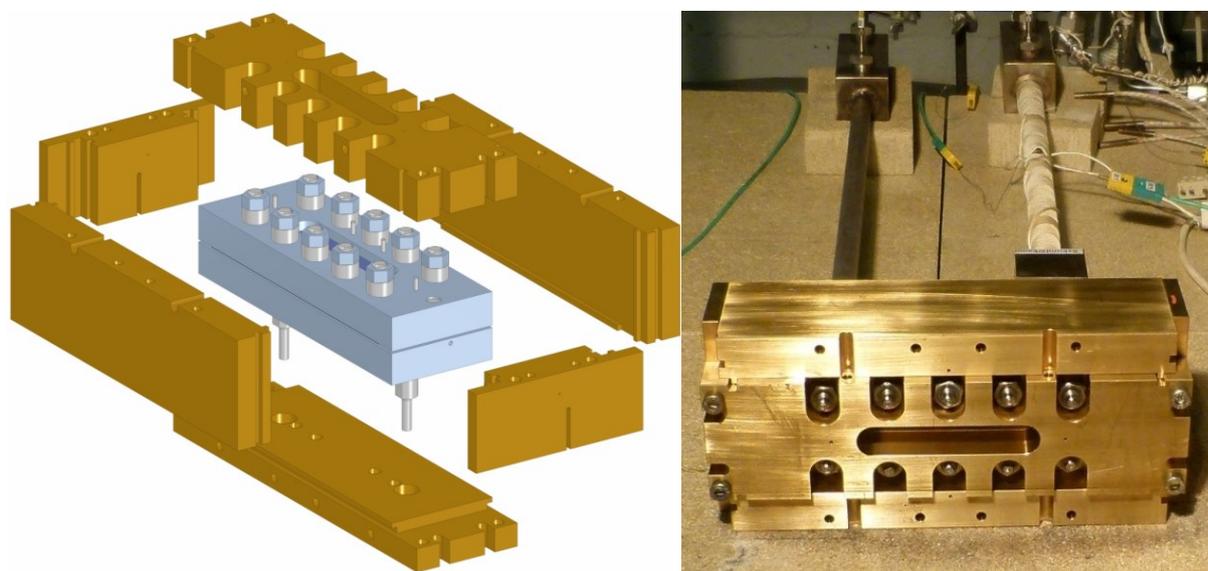


Abb. 3-49: Reaktordesign 2.1 umgeben von dem Heizkasten aus sechs Messingplatten.

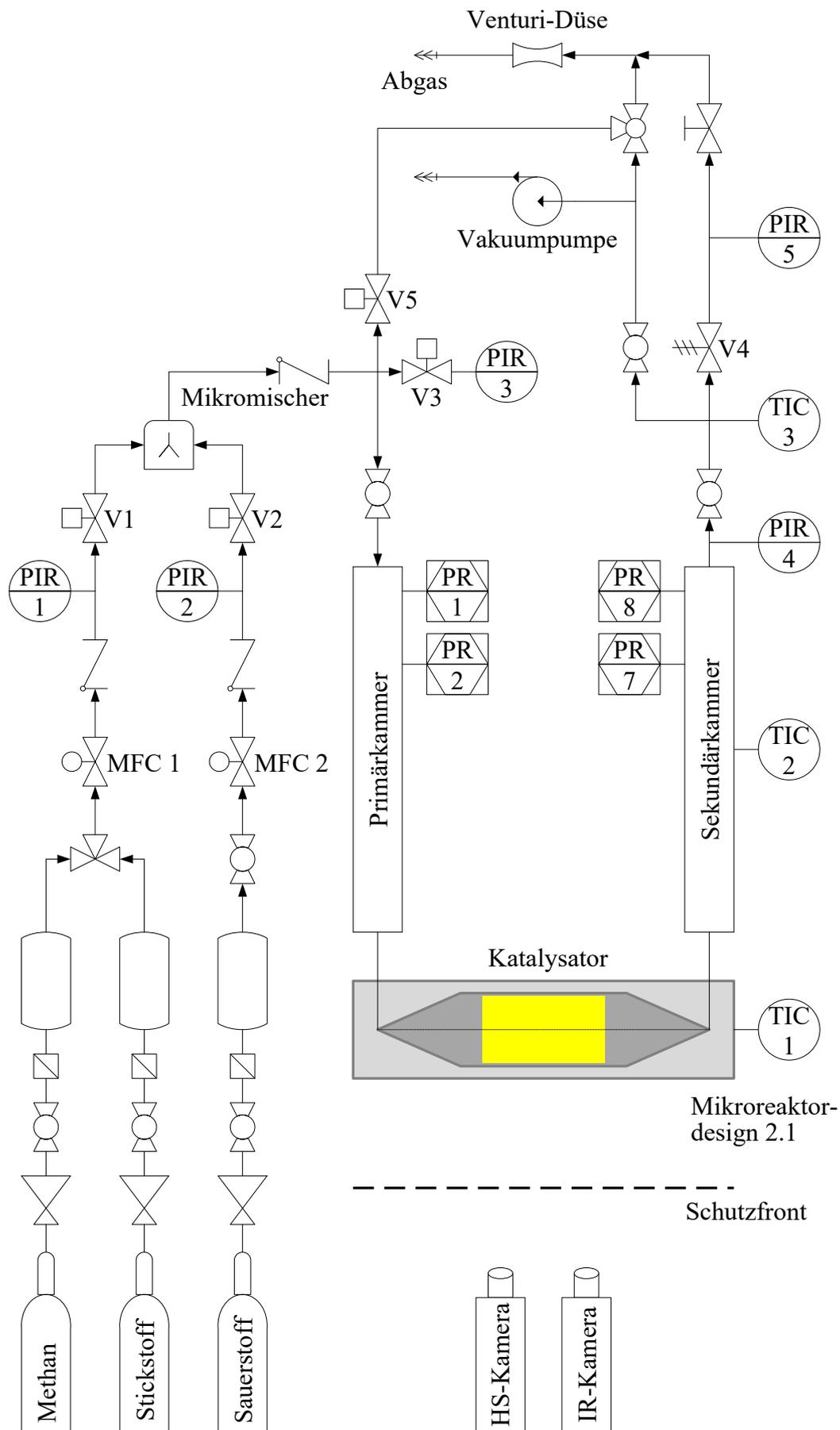


Abb. 3-50: R&I-Fließschema der verwendeten Versuchsanlage zu den Zündversuchen mit Katalysator.

Nach einer Zündung wurde die Gaszufuhr und die Heizpatronen abgeschaltet und das Ventil zur Abgasleitung geöffnet. Die Anlage wurde mit Stickstoff gespült und die Heizplatten über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Schließlich wurde der Mikroreaktor aus der Anlage genommen und in die jeweiligen Einzelteile zerlegt.

3.4.3. Messtechnik

Es wurde die im Kapitel 3.3.4 beschriebene Messtechnik verwendet. Der Longpass-Filter vor dem Objektiv der Infrarot-Kamera wurde jedoch entfernt, da der Laser bei den Zündversuchen am Katalysator nicht eingesetzt wurde. Da die Emissionsgrade der Katalysatoroberfläche und der Keramikoberfläche nicht identisch sind und außerdem ein tieferer Temperaturbereich aufgenommen werden musste, wurde die Integrationszeit von 114 μs auf 10000 μs erhöht und die Infrarot-Kamera mit diesen Parametern erneut kalibriert.

3.5. Methodik der Messdatenauswertung

Die Mikro-Zündtemperaturen wurden aus den zeitlich aufgezeichneten Temperaturverteilungsbildern der Infrarot-Kamera (100 Hz Bildfrequenz, 2 Pixel mm^{-1} Auflösung) bestimmt. In einigen dieser Aufzeichnungen ist der Zündungszeitpunkt der Gasphasenexplosion an sehr markanten, flächendeckenden Flammen zu erkennen, die jedoch so schnell erlöschen, dass sie maximal auf einem Frame zu sehen sind. Meistens geschieht das jedoch zwischen zwei Bildaufnahmen, so dass der Zündungszeitpunkt in den Temperatur-Zeit-Diagrammen durch einen abrupten Temperatursturz (statt eines Temperaturpeaks) gekennzeichnet wird (wie z. B. in Abb. 3-46). Diese schlagartige Abnahme der Temperaturmesswerte wird dadurch verursacht, dass die Infrarot-Messung der Keramikoberflächentemperatur nach dem Zündungszeitpunkt von diversen Faktoren, wie z. B. Rußbildung, Fensterzersplitterung und Graphitverteilung, verfälscht wird. In den Temperatur-Zeit-Diagrammen von Aufzeichnungen in denen die flächendeckenden Flammen auf einem Frame zu sehen sind, wird der Zündungszeitpunkt durch einen markanten Temperaturpeak gekennzeichnet. In Abb. 3-51 ist die gemessene Temperaturverteilung im Inneren des Reaktorkanals zu vier verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. In den ersten drei Bildern kann eine Temperaturzunahme des laserinduzierten Hotspots auf der Keramikoberfläche beobachtet werden und im letzten Bild ist das Flammengebilde der Gasphasenexplosion zu sehen. Die Zündung des Gasgemisches erfolgt beim Erreichen einer Hotspottemperatur, die von der Infrarot-Kamera in dem letzten Bild vor der Flammenaufnahme (Bild 3 in Abb. 3-51) aufgezeichnet wird. Daher wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Mikro-Zündtemperatur T_i^{H} als die Hotspottemperatur zum Zeitpunkt des letzten aufgezeichneten Bildes vor der Zündung der Gasphase definiert.

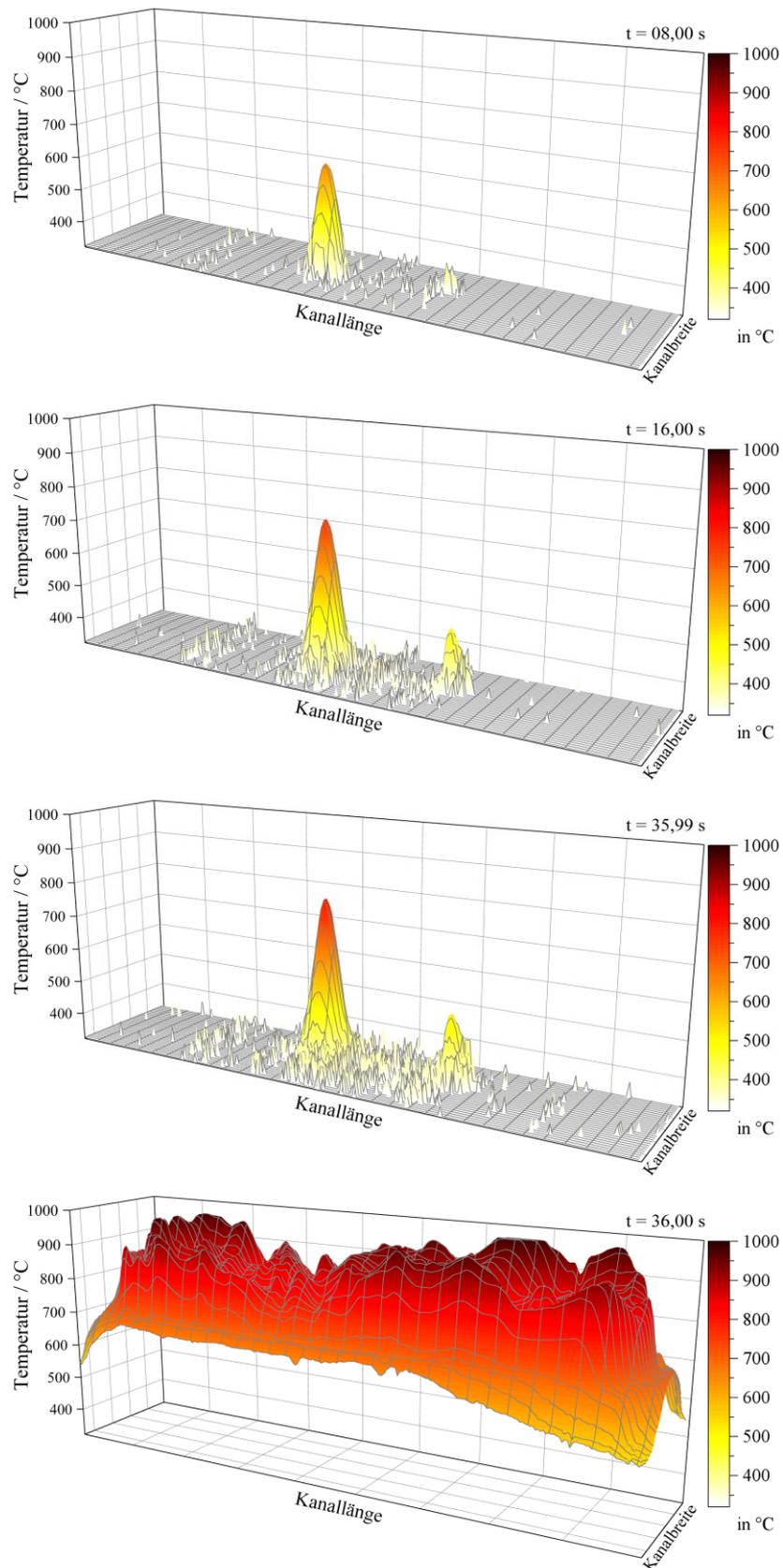


Abb. 3-51: Räumliche Temperaturverteilung im Inneren des Reaktorkanals zu vier Zeitpunkten. Zunahme der Hotspottemperatur (Bilder 1 bis 3) und Flammengebilde der ausgelösten Gasphasenexplosion (Bild 4).

Die axiale Temperaturverteilung des laserinduzierten Hotspots auf der Keramikoberfläche zum Zündungszeitpunkt ist exemplarisch in Abb. 3-52 dargestellt. Der Maximalwert der Temperatur entspricht dem Mittelpunkt der kreisförmigen Hotspotfläche. Die Mikro-Zündtemperatur auf einen einzigen Pixel zu basieren, wäre jedoch sicherheitstechnisch bedenklich, da potentielle Fehlsignale oder Signalrauschen einzelner Pixel das Ergebnis stark verfälschen können. Für die Auswertung der aufgezeichneten Temperaturverteilungen wurde daher ein Temperaturdurchschnitt aller Pixel innerhalb einer definierten Kreisfläche um den Mittelpixel herum verwendet.

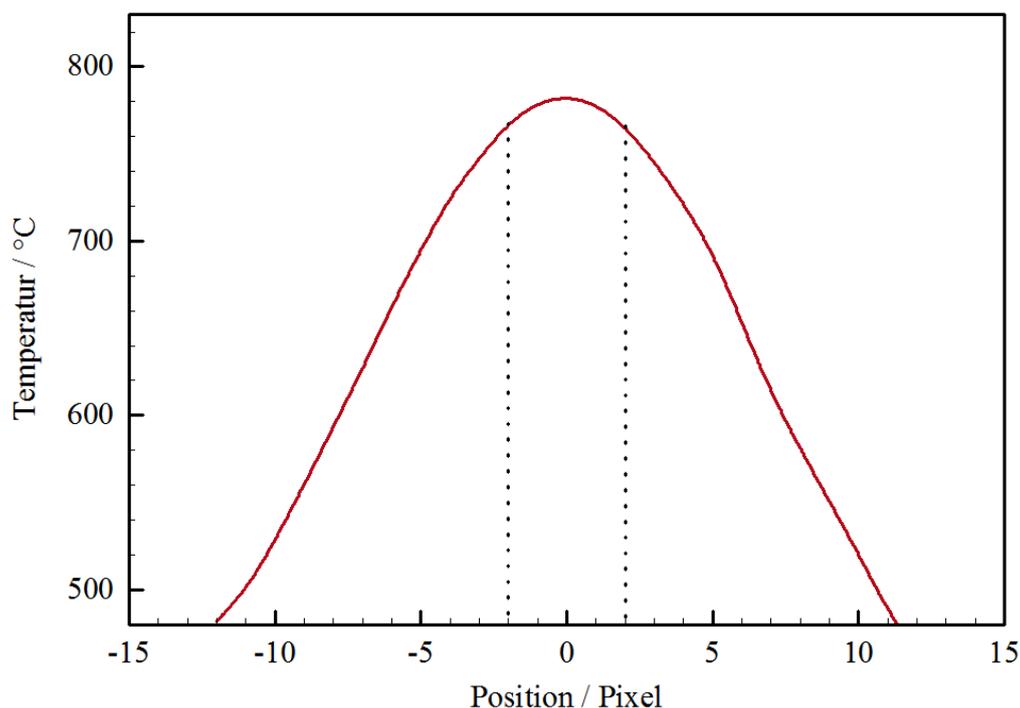


Abb. 3-52: Exemplarisches Temperaturprofil des Querschnitts des laserinduzierten Hotspots auf der Keramikoberfläche. Strichlinien begrenzen den Bereich der mittleren 5 Pixel.

Je größer diese Auswertungskreisfläche gewählt wird, desto niedriger fällt der Temperaturdurchschnitt aus. Zur Abschätzung der Stärke dieser Abhängigkeit wurden verschiedene Kreisdurchmesser für die Auswertung des zeitlichen Temperaturverlaufs des exemplarischen Zündversuches in Abb. 3-53 verwendet. Eine Auswertungskreisfläche mit einem Durchmesser von 3 Pixeln zeigt, im Vergleich zur Auswertung mit einem einzigen Pixel, weder einen relevanten Einfluss auf das Rauschen im Temperatursignal noch auf den Temperaturdurchschnitt. Dagegen ist der Temperaturverlauf bei einem Auswertungsdurchmesser von 5 Pixeln deutlich glatter und der Temperaturdurchschnitt lediglich um ca. 8 °C niedriger. Daher wurde zur Bestimmung der Mikro-Zündtemperatur aller durchgeführten Zündversuche eine Auswertungskreisfläche mit einem Durchmesser von 5 Pixeln verwendet.

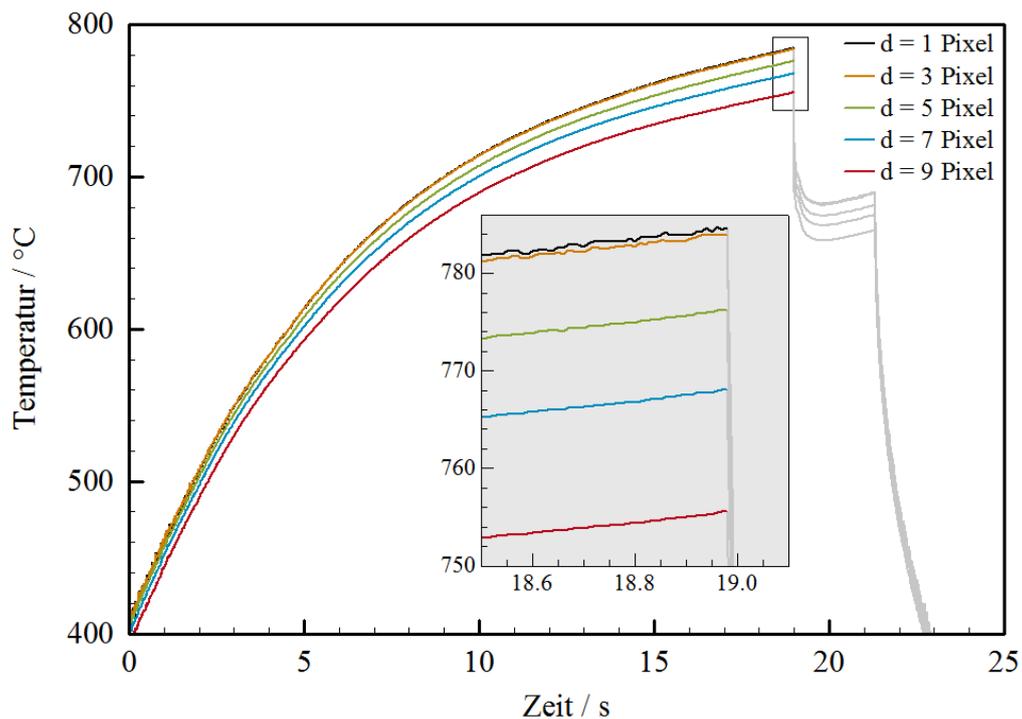


Abb. 3-53: Abhängigkeit des Temperaturdurchschnittes von dem gewählten Durchmesser der Auswertungskreisfläche.

Zur Berechnung der Detonationsgeschwindigkeit v_{det} zwischen zwei Drucksensoren und der Reflexionsgeschwindigkeit v_{ref} der entsprechenden reflektierten Detonationsfront wurde der apparativ festgelegte Sensorabstand und die Zeitdifferenz zwischen den relevanten Druckanstiegsflanken aus den aufgezeichneten Druckverläufen verwendet. Die relevanten Zeitpunkte sind in Abb. 3-54 dargestellt und die entsprechenden Berechnungsformeln in den Gleichungen (27) und (28) formuliert. Der Sensorabstand zwischen den Sensoren 1 und 2 (d_{12}) in der Primärkammer und den Sensoren 7 und 8 (d_{78}) in der Sekundärkammer beträgt jeweils 100 mm.

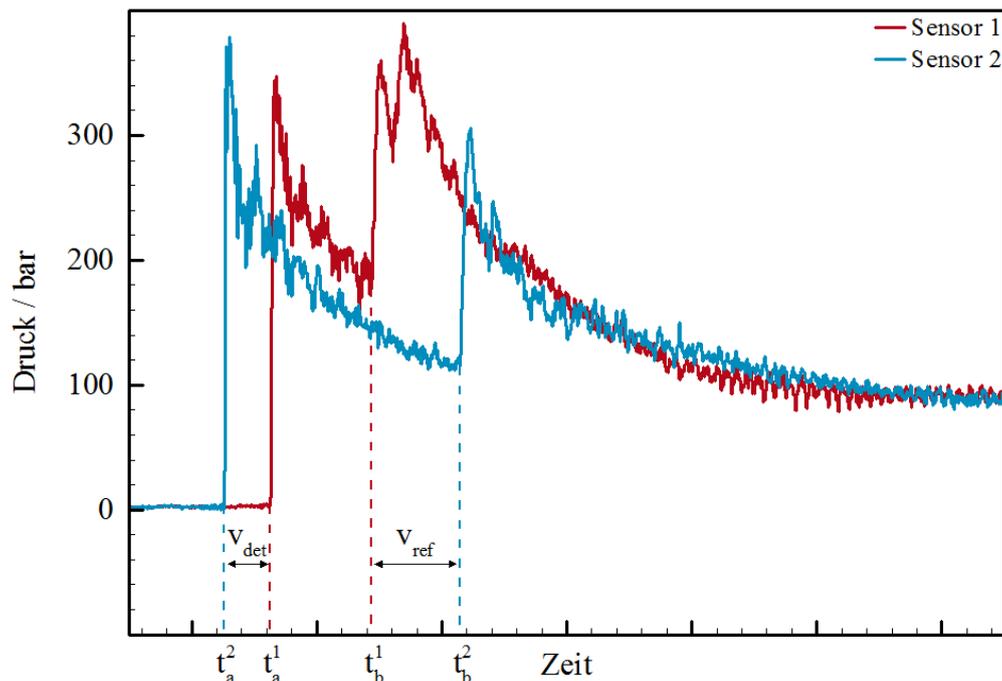


Abb. 3-54: Exemplarische Druckverläufe in der Primärkammer und relevante Zeitpunkte zur Berechnung der Detonationsgeschwindigkeiten. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.

$$v_{det} = \frac{d_{12}}{t_a^1 - t_a^2} \quad (27)$$

$$v_{ref} = \frac{d_{12}}{t_b^2 - t_b^1} \quad (28)$$

Im Inneren des Mikroreaktors wurden zusätzlich sehr langsame Explosionsausbreitungen und auch typische Drucksignale von kleinen, der Explosion vorauslaufenden Stoßwellen beobachtet. Die relevanten Zeitpunkte zur Berechnung dieser Stoßwellengeschwindigkeiten v_{sw} und Explosionsgeschwindigkeiten v_{ex} sind in Abb. 3-55 dargestellt und die entsprechenden Formeln in den Gleichungen (29) und (30) formuliert. Der Sensorabstand zwischen den Sensoren 3 und 4 (d_{34}) auf der Gaseinlassseite (Index E) und den Sensoren 5 und 6 (d_{56}) auf der Gasauslassseite (Index A) beträgt jeweils 24 mm.

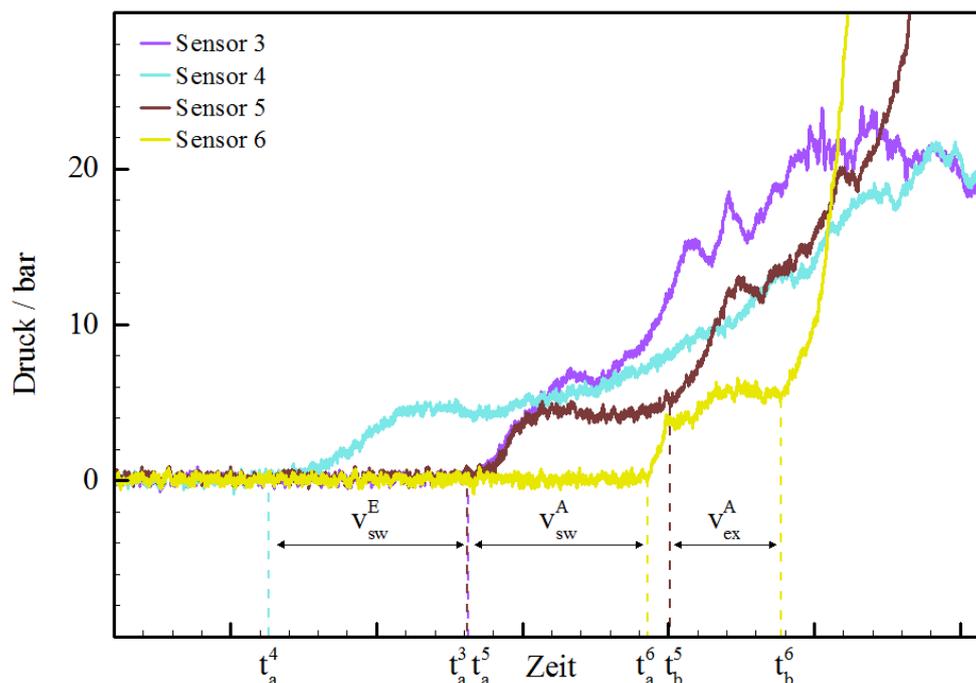


Abb. 3-55: Exemplarische Druckverläufe im Mikroreaktor und relevante Zeitpunkte zur Berechnung der Stoßwellengeschwindigkeiten. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ °C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$.

$$v_{sw}^E = \frac{d_{34}}{t_a^3 - t_a^4} \quad \text{und} \quad v_{sw}^A = \frac{d_{56}}{t_a^6 - t_a^5} \quad (29)$$

$$v_{ex}^A = \frac{d_{56}}{t_b^6 - t_b^5} \quad (30)$$

Außer den beschriebenen Ausbreitungsgeschwindigkeiten wurden aus den aufgezeichneten Druckverläufen auch die Explosionsdrücke p_{ex} an den jeweiligen Sensoren bestimmt. Da es bei der zeitlichen Druckaufzeichnung von Explosionen oft zu starken Oszillationen im Messsignal kommt, wurde nachträglich eine Glättung aller aufgezeichneten Druckverläufe nach der Savitzky-Golay-Methode^[135] durchgeführt (Polynom erster Ordnung, 50 Messwerte). Zur besseren Beurteilung der Glättungsmethode sind in Abb. 3-56 sowohl die geglätteten Druckverläufe (dunkle Linien) als auch die unbearbeiteten Messwerte (helle Linien) an den Sensoren 7 und 8 eines exemplarischen Zündversuches dargestellt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde jeweils der Explosionsspitzenwert des ersten charakteristischen Druckanstiegssignals der Explosion verwendet. Dies entspricht im Fall einer Detonationsfront dem von-Neumann-Druck. Besonders im Reaktorrinneren erwies sich die Bestimmung der Chapman-Jouguet-Drücke, auf Grund von mehrfachen Reflexionsüberlagerungen und den in der Regel anfangs sehr langsamen Druckanstiegen, nicht mit hinreichender Genauigkeit möglich (siehe Abb. 3-57). Da die verwendeten piezoelektrischen Drucksensoren nicht zur

Messung von absoluten Drücken, sondern von schnellen dynamischen Druckänderungen eingesetzt werden, wird der Explosionsdruck p_{ex} durch Addition des jeweiligen Anfangsdruckes p_0 auf die gemessene Druckdifferenz berechnet (siehe Gleichung (31)).

$$p_{ex} = p_{rel} - p_{basis} + p_0 \quad (31)$$

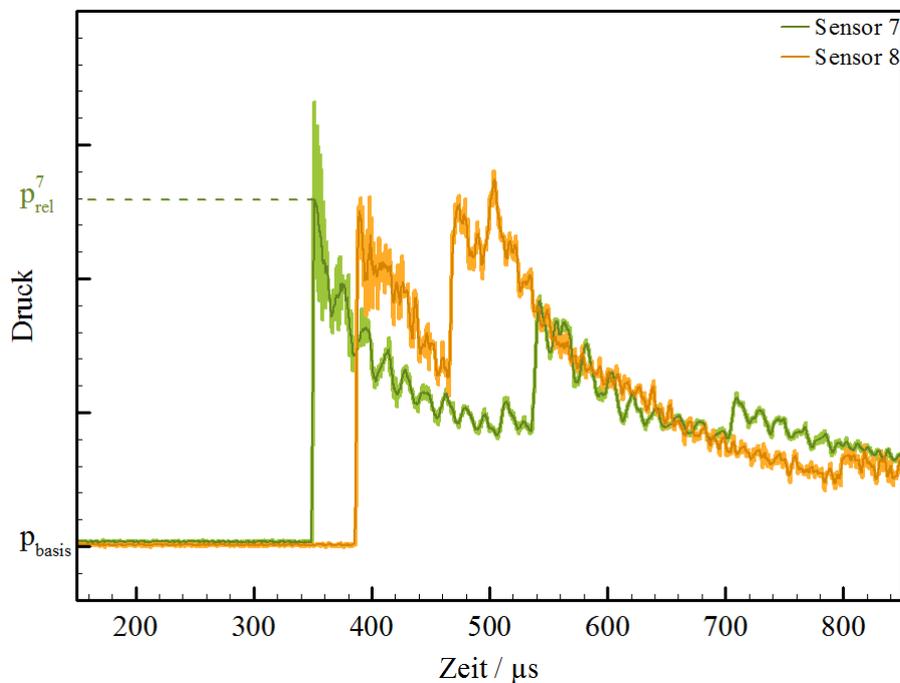


Abb. 3-56: Geglättete Druckverläufe (dunkle Linien) im Vergleich zu den erfassten Messwerten (helle Linien) in der Sekundärkammer. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$.

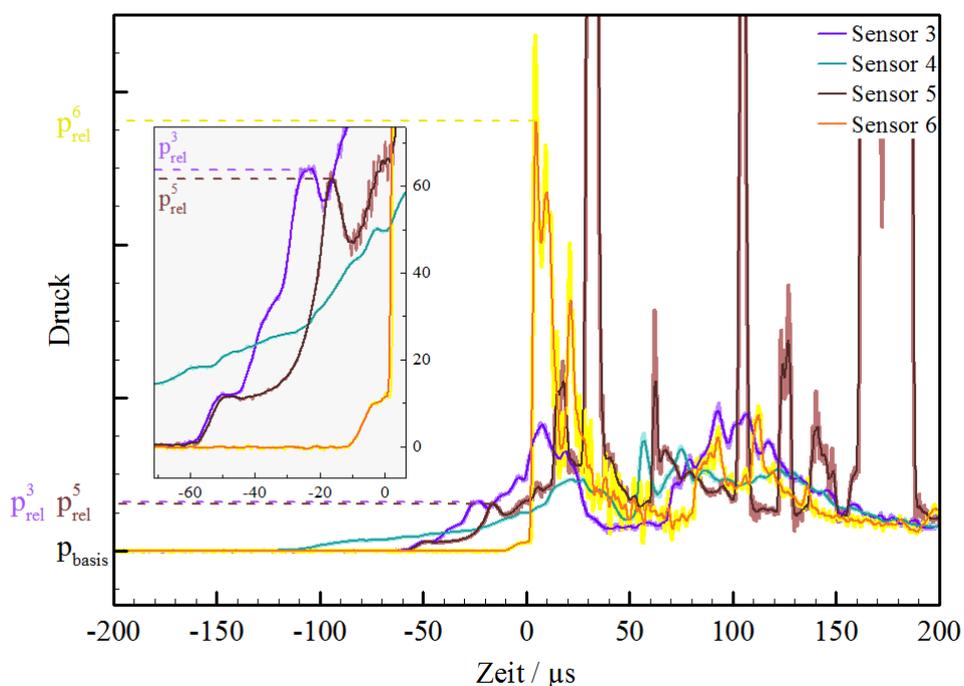


Abb. 3-57: Geglättete Druckverläufe (dunkle Linien) im Vergleich zu den erfassten Messwerten (helle Linien) im Mikroreaktor. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Auswertung der Versuche zur Methodvalidierung

4.1.1. Zündtemperatur

Zur Validierung der entwickelten Laser-Keramik-Methode wurden die am Reaktordesign 1.0 durchgeführten Katalysator-Versuche des vorausgegangenen Forschungsvorhabens ^[130] (siehe Kapitel 3.2.1), am Reaktordesign 1.1 nachgestellt. Hierbei wurden die gleichen Versuchsparameter für die Gemischzusammensetzung, die Reaktorkanalhöhe h und den Anfangsdruck p_0 verwendet und der gleiche Volumenstrombereich untersucht. Als Reaktortemperatur T_R wurde 20 °C statt 320 °C verwendet, da zur Erzeugung des Hotspots kein (temperaturbeeinflussbarer) Katalysator verwendet wurde, sondern externe Laserbestrahlung. Eine Gegenüberstellung der verwendeten Versuchsparameter ist in Tab. 4-7 aufgeführt.

Tab. 4-7: Gegenüberstellung der verwendeten Versuchsparameter der beiden unterschiedlichen Methoden der Hotspot-Erzeugung.

Methode der Hotspot-Erzeugung	Katalysator-Methode	Laser-Keramik-Methode
Mikroreaktor	Reaktordesign 1.0	Reaktordesign 1.1
Brenngas	Ethen	Ethen
Oxidator	Sauerstoff	Sauerstoff
Brenngasanteil	25 Mol-%	25 Mol-%
Reaktorkanalhöhe	0,25 mm	0,25 mm
Anfangsdruck	10 bar	10 bar
Reaktortemperatur	320 °C	20 °C
Volumenstrom in Nml min ⁻¹	60; 120; 180; 240; 360; 480; 550	100; 200; 260; 320 370; 420; 530

Die experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen sind in Abhängigkeit vom Volumenstrom in Abb. 4-58 als volle Symbole aufgetragen. Offene Symbole stellen die maximal erreichten Temperaturen des künstlichen Hotspots, bei den Zündversuchen ohne Zündung einer Gasphasenexplosion, dar.

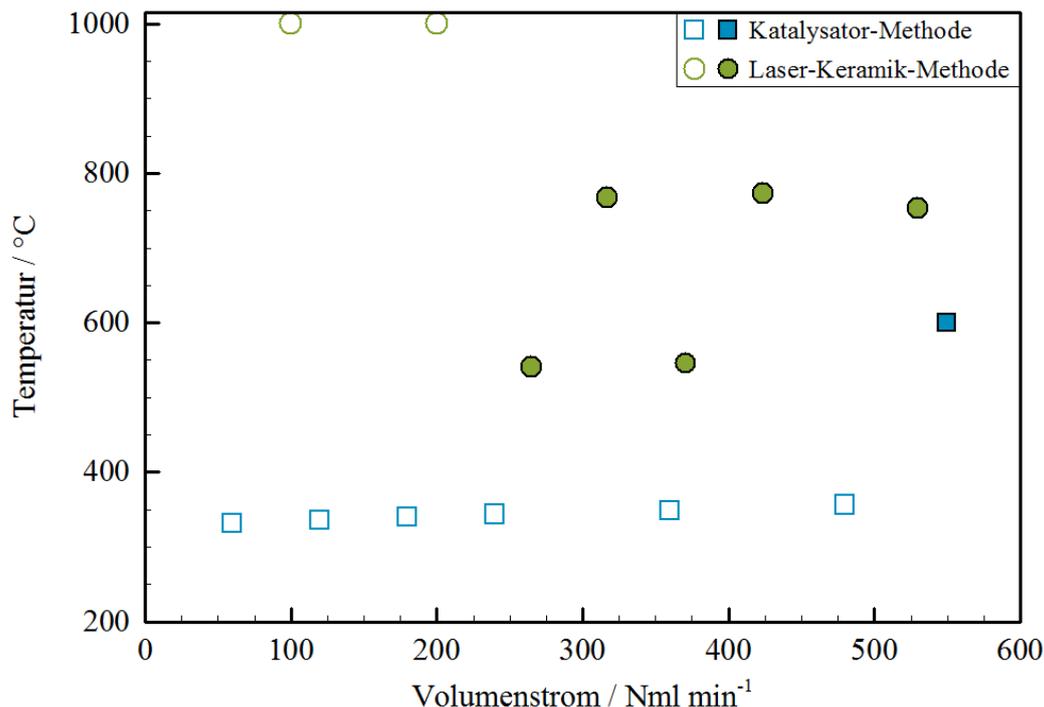


Abb. 4-58: Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen (volle Symbole) und maximal erreichte Hotspottemperaturen (offene Symbole) bei den Versuchen ohne Zündung. Vergleich der Ergebnisse der Laser-Keramik-Methode und der Katalysator-Methode ^[11]. $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-}\%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $h = 0,25 \text{ mm}$.

Bei den Zündversuchen mit der Katalysator-Methode am Reaktordesign 1.0 kam es bei Volumenströmen unterhalb von $\dot{V} = 480 \text{ Nml min}^{-1}$ nicht zur Zündung der stöchiometrischen Ethen/Sauerstoff-Gasgemische. Das ist der Tatsache geschuldet, dass die hierbei entstehenden Hotspots auf der Katalysatoroberfläche thermisch stabil waren und relativ geringe Hotspottemperaturen $T_{\text{HS}} < 400 \text{ °C}$ aufwiesen. Bei höheren Volumenströmen wurde der Katalysator-Hotspot thermisch instabil und führte bei einer Hotspottemperatur von $T_{\text{HS}} = 600 \text{ °C}$ zur Zündung einer Gasphasenexplosion (siehe Abb. 4-58, $\dot{V} = 550 \text{ Nml min}^{-1}$).

Mit der Laser-Keramik-Methode war es dagegen möglich sehr hohe Hotspottemperaturen T_{HS} unabhängig vom Volumenstrom des Gasgemisches zu erzeugen. Daher kam es hierbei auch bei geringeren Volumenströmen, wie z. B. bei $\dot{V} = 260 \text{ Nml min}^{-1}$ zur Zündung des Ethen/Sauerstoff-Gasgemisches. Die Messergebnisse zeigen auch, dass bei zu geringen Volumenströmen ($\dot{V} \leq 200 \text{ Nml min}^{-1}$) sogar Hotspottemperaturen über 1000 °C nicht zur Zündung der Gasgemische führten (siehe Abb. 4-58). Die mit der Laser-Keramik-Methode experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen liegen im Bereich zwischen 550 °C und 800 °C . Diese starke Streuung in der Temperaturmessung liegt wahrscheinlich an einer anfänglich fehlerhaften Einstellung der Infrarot-Kamera, die im späteren Versuchsverlauf korrigiert wurde. Nichtsdestotrotz stimmt die Größenordnung dieses Bereiches gut mit der auf dem Katalysator experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperatur von 600 °C überein.

4.1.2. Detonationsgeschwindigkeit

Der zeitliche Druckverlauf wurde bei den Versuchen mit der Laser-Keramik-Methode an den gleichen sechs Messstellen der Versuchsanlage aufgezeichnet (siehe PR 1 bis PR 6 in Abb. 3-30), die auch bei den Katalysator-Versuchen verwendet wurden. In Abb. 4-59 sind die gemessenen Druckverläufe der sechs Drucksensoren des Katalysator-Versuches dargestellt, bei dem es durch den instabilen Hotspot zur Gasphasenexplosion kam^[11]. Zur direkten Gegenüberstellung sind die gemessenen Druckverläufe bei einem Validierungsversuch mit der Laser-Keramik-Methode in Abb. 4-60 dargestellt.

In beiden Fällen wurde der erste Druckanstieg in der Anlage am Sensor 3 und kurz darauf ein vergleichbar hoher Druckanstieg am Sensor 4 gemessen. Der Grund hierfür ist, dass der Hotspot sich nicht mittig zwischen diesen beiden Sensoren befand (siehe Abb. 3-28), sondern eine kürzere Entfernung zum Sensor 3 hatte. Sowohl der auf dem Katalysator entstehende als auch der laserinduzierte Hotspot führten zu Explosionen, die aus dem Mikroreaktor austraten und sich in den angrenzenden makroskaligen Kammern, bei allen durchgeführten Zündversuchen, als stabile Detonationen fortpflanzten. Bei beiden Methoden der Hotspot-Erzeugung erreichte die Detonationsfront die erste Messstelle in der Primärkammer (Sensor 2) vor der ersten Messstelle in der Sekundärkammer (Sensor 5). An den Abbildungen 4-59 und 4-60 ist zu erkennen, dass die Zeitdifferenz dieser beiden Druckflanken bei der Laser-Keramik-Methode deutlich kleiner ausfällt ($\Delta t = 24 \mu\text{s}$) als bei dem Versuch mit Katalysator ($\Delta t = 339 \mu\text{s}$). Eine Erklärung hierfür ist die unterschiedliche Gemischzusammensetzung in der Sekundärkammer, die je nach verwendeter Methode zur Hotspot-Erzeugung (Katalysator oder Laser) unterschiedlich stark beeinflusst wird. Bevor es zur Gasphasenexplosion kommt, finden im Reaktorkanal Oxidationsreaktionen zwischen den beiden Eduktgasen statt. Bei Verwendung der Laser-Keramik-Methode sind diese chemischen Reaktionen schwächer ausgeprägt, da sie nicht katalytisch gefördert werden und die Oberfläche des Keramikelementes ($A = 0,8 \text{ cm}^2$) deutlich kleiner als die Katalysatoroberfläche ($A = 10,0 \text{ cm}^2$) ist. Dadurch entstand bei Verwendung der Katalysator-Methode eine größere Menge an (inerten) Reaktionsprodukten, die auf Grund der Strömungsrichtung stetig in die Sekundärkammer geleitet wurden. Eine Explosionsausbreitung wird durch diese Abweichung von der ursprünglichen Stöchiometrie in der Sekundärkammer gehemmt. Diese Ausbreitungshemmung in der Sekundärkammer spiegelt sich auch in den experimentell bestimmten Detonationsgeschwindigkeiten v_{det} wieder (siehe Tab. 4-8). Diese wurden aus dem jeweiligen Sensorabstand und der Zeitdifferenz der gemessenen Druckanstiegsflanken berechnet.

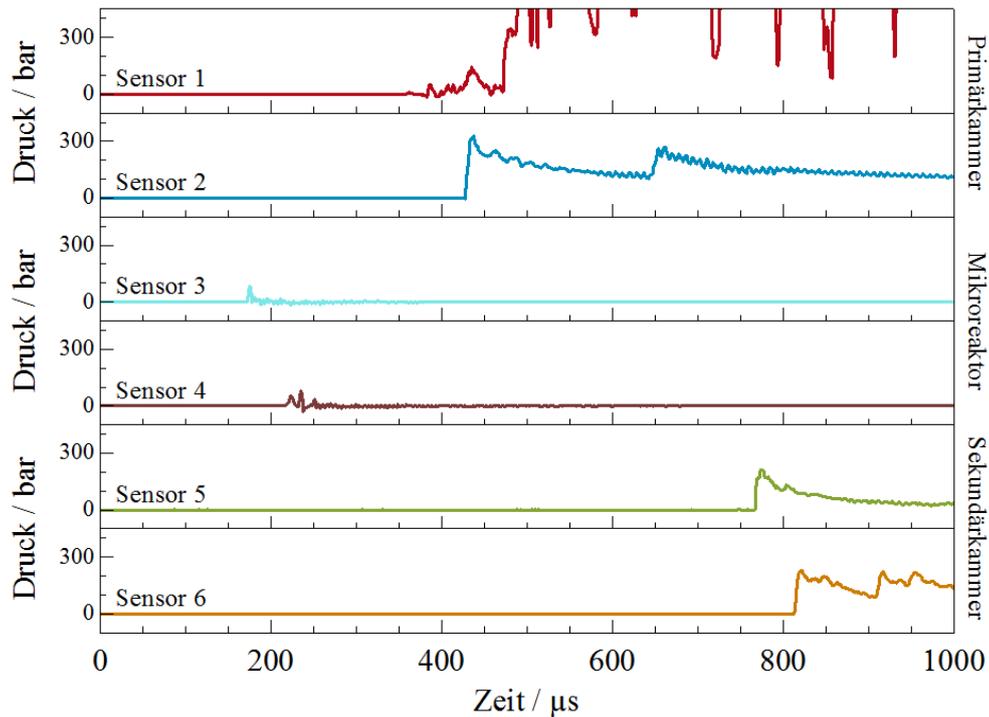


Abb. 4-59: Druckverläufe des Versuches am Katalysator, bei dem es durch den instabilen Hotspot zur Gasphasenexplosion kam ^[11]. $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $h = 0,25 \text{ mm}$, $T_R = 320 \text{ °C}$.

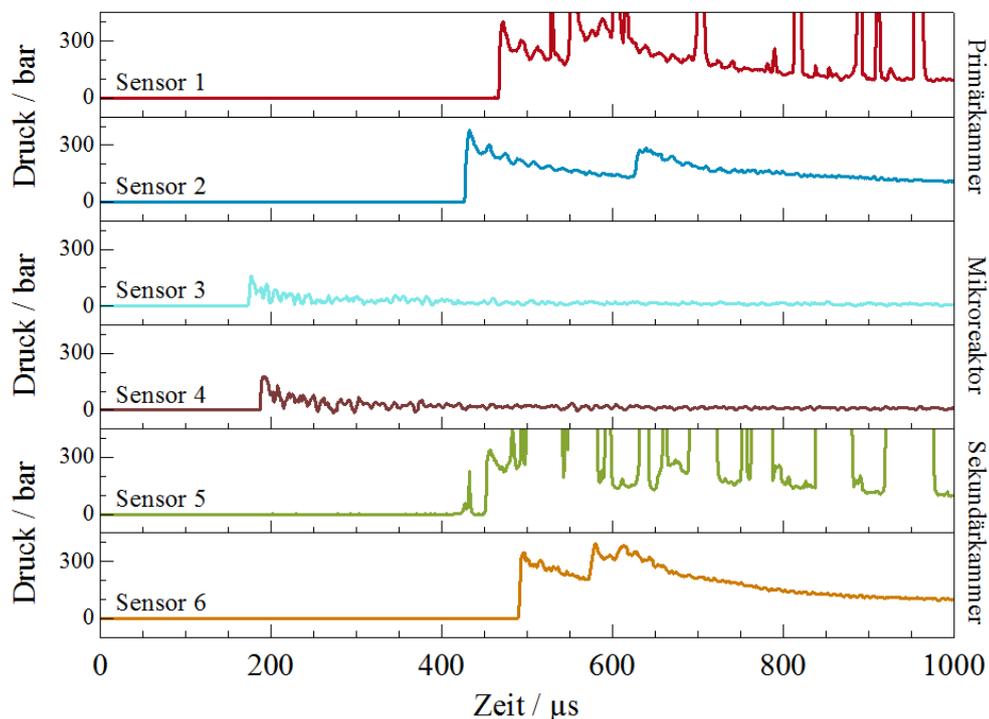


Abb. 4-60: Druckverläufe eines Validierungsversuches mit der Laser-Keramik-Methode. $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $h = 0,25 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ °C}$.

Tab. 4-8: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten Detonationsgeschwindigkeiten mit den unterschiedlichen Methoden der Hotspot-Erzeugung.

	Katalysator-Methode	Laser-Keramik-Methode
Primärkammer	2300 m s ⁻¹	2400 m s ⁻¹
Sekundärkammer	2100 m s ⁻¹	2500 m s ⁻¹

Bei dem Versuch mit der Katalysator-Methode war die Detonationsgeschwindigkeit in der Sekundärkammer um $\Delta v_{\text{det}} = 400 \text{ m s}^{-1}$ langsamer als bei dem Versuch mit der Laser-Keramik-Methode. Im Vergleich dazu unterscheiden sich die in der Primärkammer experimentell bestimmten Detonationsgeschwindigkeiten lediglich um $\Delta v_{\text{det}} = 100 \text{ m s}^{-1}$. Bei den Validierungsversuchen wurden im Inneren des Mikroreaktors keine Detonationsgeschwindigkeiten bestimmt, da sich die beiden Messstellen im Reaktor auf unterschiedlichen Seiten des Hotspots befanden (siehe Abb. 3-30) und jeweils nur eine Druckflanke pro Richtung der Explosionsausbreitung gemessen wurde. Bei den später durchgeführten Zündversuchen am neuen Reaktor-design 2.1 wurden jeweils zwei Drucksensoren auf jeder Seite des Hotspots verwendet (siehe Abb. 3-41), um im Inneren des Mikroreaktors die Detonationsgeschwindigkeiten in beide Reaktorrichtungen messen zu können.

4.1.3. Explosionsdruck

Die Explosionsdrücke wurden den, an den sechs genannten Messstellen in der Versuchsanlage, aufgezeichneten Druckverläufen entnommen und in Tab. 4-9 aufgeführt. Hierbei wurde jeweils der Explosionsspitzenwert der ersten charakteristischen Druckflanke der Detonationsfront verwendet (von-Neumann-Druck).

Tab. 4-9: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten Explosionsspitzenwerte mit den unterschiedlichen Methoden der Hotspot-Erzeugung.

		Katalysator-Methode	Laser-Keramik-Methode
Primärkammer	Sensor 1	350 bar	410 bar
	Sensor 2	330 bar	390 bar
Mikroreaktor	Sensor 3	90 bar	160 bar
	Sensor 4	60 bar	180 bar
Sekundärkammer	Sensor 5	220 bar	350 bar
	Sensor 6	230 bar	350 bar

Bei beiden Methoden der Hotspot-Erzeugung waren die experimentell bestimmten Explosionsspitzenwerte in der Sekundärkammer niedriger als die in der Primärkammer. Bei den Katalysator-Versuchen war diese Differenz in den beiden Kammern mit $\Delta p_{\text{ex}} \approx 120 \text{ bar}$,

wesentlich größer als die bei den Laser-Keramik-Versuchen ($\Delta p_{\text{ex}} \approx 50 \text{ bar}$). Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Tatsache, dass bei Katalysator-Versuchen ein größerer Anteil an (explosionshemmenden) Reaktionsprodukten in der Sekundärkammer vorliegt.

Eine weitere Gemeinsamkeit bei beiden Methoden der Hotspot-Erzeugung ist, dass die Explosionsspitzendrücke im Inneren des Mikroreaktors deutlich kleiner ausfallen als in der Primär- und Sekundärkammer (siehe Abbildungen 4-59 und 4-60). Eine Erklärung hierfür könnte die deutlich längere Detonationsanlaufstrecke vom Hotspot bis zu den Sensoren in den makroskaligen Kammern sein oder auch die Tatsache, dass die Drucksensoren im Mikroreaktor auf Grund der sehr geringen Reaktorkanalhöhe apparativ bedingt nicht die gesamte Druckdynamik erfassen können.

Die Tatsache, dass bei den Laser-Keramik-Versuchen höhere Explosionsspitzendrücke als bei den Katalysator-Versuchen gemessen wurden (siehe Tab. 4-9), lässt sich durch die unterschiedlichen Reaktortemperaturen erklären. Für die Hotspot-Erzeugung war es beim Einsatz vom Laser nicht notwendig den gesamten Mikroreaktor zu heizen. Beim Katalysator-Versuch betrug die Reaktortemperatur jedoch 320 °C und die Temperatur der Sekundärkammer 100 °C , was bei gleichem Anfangsdruck im Vergleich zu dem Laser-Keramik-Versuch zu einer geringeren Gasdichte und zu geringeren Explosionsspitzendrücken führte.

4.2. Auswertung der Versuche mit der Laser-Keramik-Methode

4.2.1. Zündtemperatur

Nach Abschluss der Methodvalidierung am Reaktordesign 1.1 wurde mit den ersten Zündversuchen am Reaktordesign 2.1 (siehe Kapitel 3.3.2) begonnen. Hierbei wurde bei der ersten Versuchsreihe weiterhin Ethen als Brenngas verwendet, um einerseits die experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen mit den Ergebnissen der vorausgegangenen Untersuchungen^[130] vergleichen zu können und andererseits auch den Einfluss unterschiedlicher Brenngase auf die Mikro-Zündtemperatur am selben Mikroreaktordesign zu untersuchen. In der nächsten Versuchsreihe blieben die Reaktortemperatur von 20 °C und die Mikrokanalhöhe von $0,50 \text{ mm}$ unverändert, doch als Brenngas wurde Methan statt Ethen verwendet. Zur Untersuchung der Einflüsse von Reaktortemperatur und Mikrokanalhöhe, wurde die dritte Versuchsreihe bei einer Reaktortemperatur von 100 °C durchgeführt und in der vierten Versuchsreihe eine Reaktorvariante mit einer Kanalhöhe von $1,00 \text{ mm}$ verwendet. Tab. 4-10 stellt eine Übersicht über die Betriebsbedingungen bei den unterschiedlichen Versuchsreihen dar.

Tab. 4-10: Übersicht der mit der Laser-Keramik-Methode durchgeführten Versuchsreihen.

Versuchsreihe	1	2	3	4
Brenngas	<u>Ethen</u>	<u>Methan</u>	Methan	Methan
Reaktortemperatur in °C	20	20	<u>100</u>	20
Kanalhöhe in mm	0,50	0,50	0,50	<u>1,00</u>
Volumenstrom in Nml min ⁻¹	200; 350; 500	200; 350; 500	200; 350; 500	200; 350; 500
Anfangsdruck in bar	1; 3; 5; 10; 20	5; 6; 7,5; 10	3; 5; 6; 7,5; 10; 12,5	3; 5; 7,5; 10

Die Laser-Keramik-Methode wurde verwendet, um einen künstlichen Hotspot mit regulierbarer Temperatur im Reaktorinneren erzeugen zu können. Diese Hotspottemperatur wurde durch eine schrittweise Steigerung der Laserleistung erhöht, bis es zur Gasphasenexplosion kam oder die maximale Laserleistung erreicht wurde ohne dass eine Zündung des Gasgemisches erfolgte. Zur Temperaturerfassung wurde der sichtbare Bereich des Reaktorkanals mit einer Infrarot-Kamera aufgezeichnet und eine Bildfrequenz von $f = 100$ Hz verwendet (siehe Kapitel 3.5). Die Ergebnisse der nach dieser Methode bestimmten Mikro-Zündtemperaturen aller Zündversuche der vier Versuchsreihen (siehe Tab. 4-10) sind jeweils in den Abbildungen 4-61 bis 4-64 gegen den Anfangsdruck aufgetragen. Hierbei stellen die drei verwendeten Symbolformen (Kreis, Quadrat und Dreieck) jeweils die drei untersuchten Volumenströme der Gasgemische im Reaktorkanal dar.

Bei allen Zündversuchen wurde die Temperatur des Hotspots ausgehend von der Reaktortemperatur bis zur Mikro-Zündtemperatur kontinuierlich erhöht. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Hotspots mit Temperaturen im Bereich unterhalb der gemessenen Mikro-Zündtemperatur, bei den jeweilig geltenden Versuchsparametern, keine wirksame Zündquellen im Mikroreaktor darstellen. Dieser Temperaturbereich ist in den Abbildungen 4-61 bis 4-64 in grauer Farbe dargestellt. Dabei stellt der hellgraue Bereich alle Temperaturen dar, bei denen es unabhängig vom untersuchten Volumenstrom nicht zur Zündung der Gasgemische kam. Unter sicherheitstechnischer Berücksichtigung der Messgenauigkeit und der Reproduzierbarkeit wurde für den Bereich der sicheren Betriebsparameter, eine Reduzierung um 5 % der absoluten Temperaturwerte durchgeführt (dunkelgrauer Bereich).

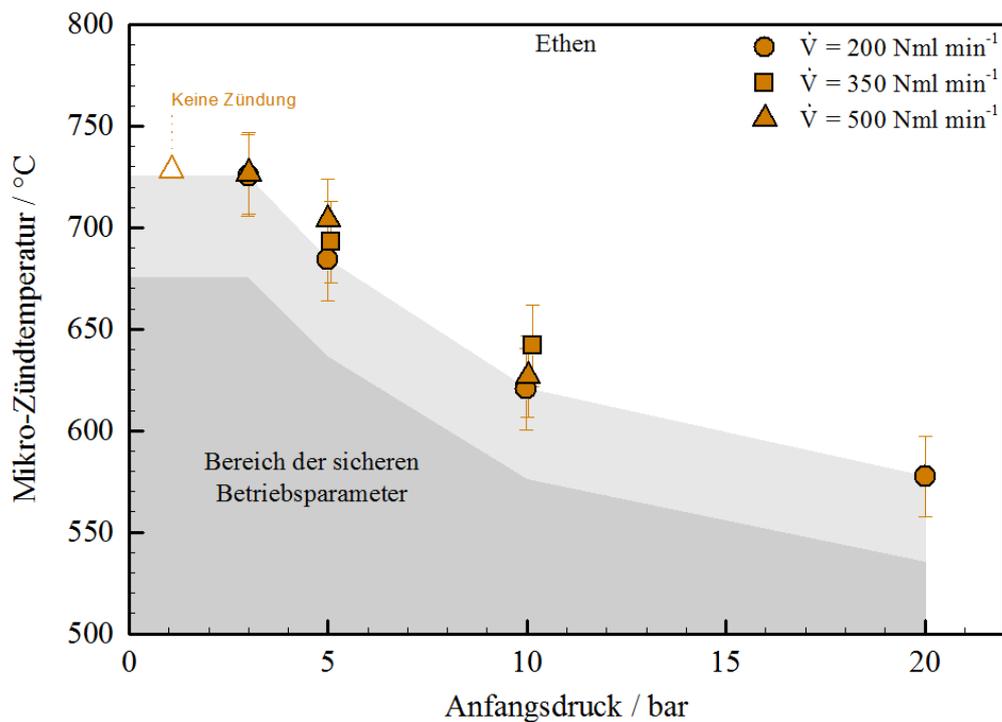


Abb. 4-61: Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ °C}$.

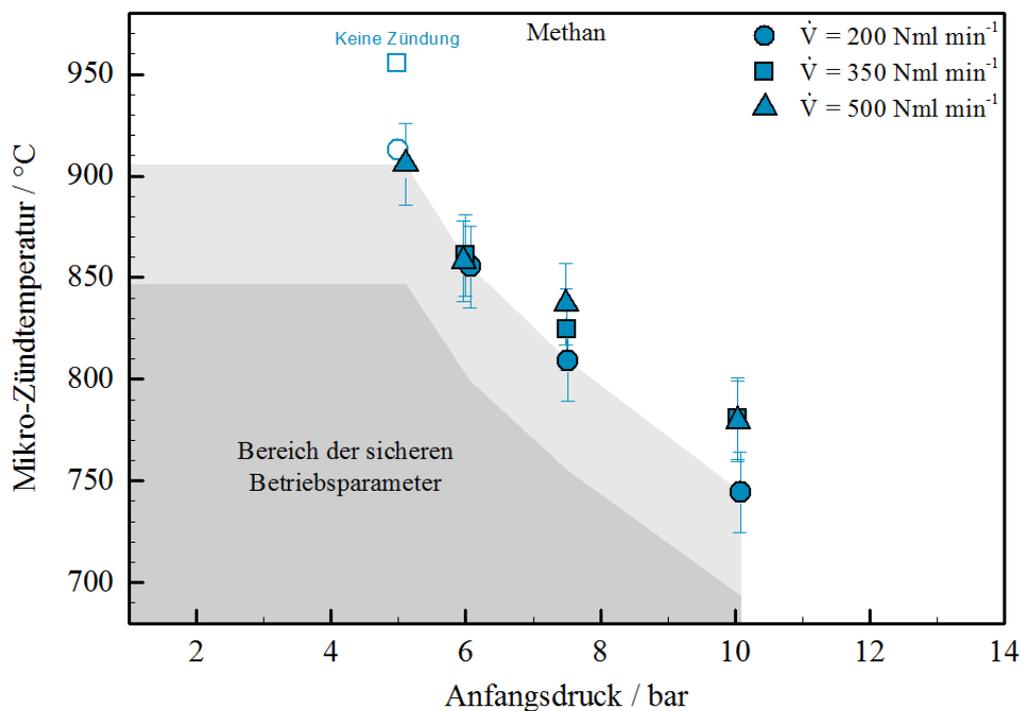


Abb. 4-62: Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ °C}$.

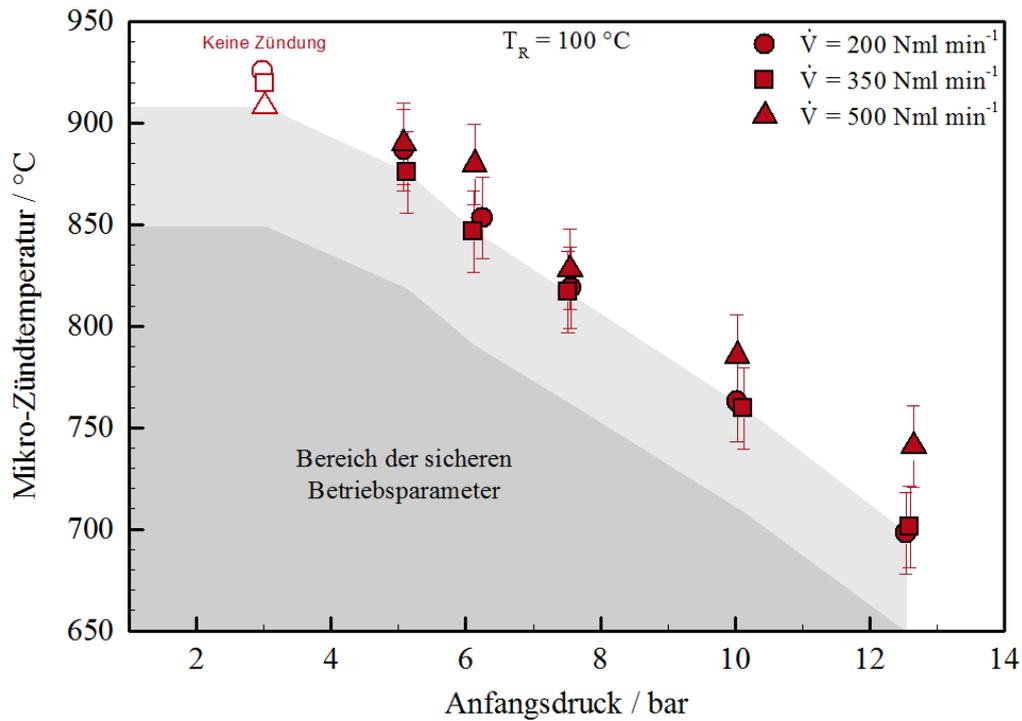


Abb. 4-63: Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 100 \text{ °C}$.

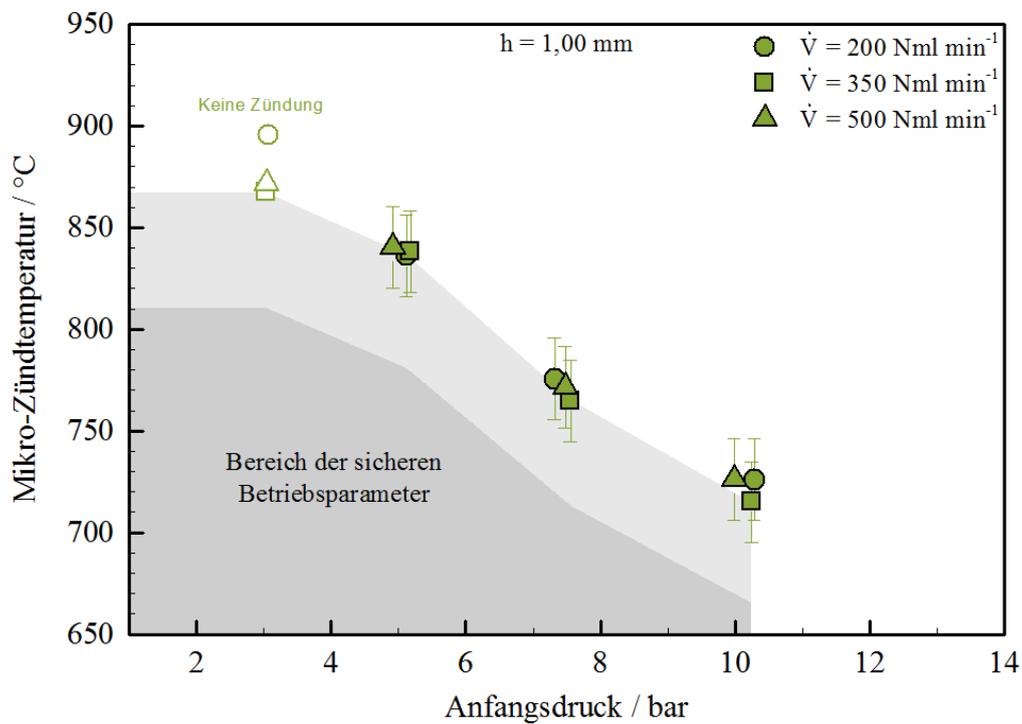


Abb. 4-64: Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $h = 1,00 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ °C}$.

Bei allen Zündversuchen wurde mit zunehmendem Anfangsdruck eine Abnahme der Mikro-Zündtemperatur beobachtet. Diese Korrelation ist auch bei der konventionellen Zündtemperatur nach DIN EN 14522 ^[49] bekannt und wurde für die Zündversuche im Mikroreaktor auch erwartet. Bei den Versuchen mit den niedrigsten Anfangsdrücken kam es jedoch, auch bei maximaler Laserleistung, nicht zur Zündung der Gasgemische. Die maximalen hierbei erreichten Hotspottemperaturen sind in den Auftragungen als offene Symbole dargestellt. Dieses Verhalten im Niederdruckbereich lässt darauf schließen, dass ein Hotspot mit Temperaturen bis ca. $T_{HS} = 930 \text{ °C}$ (apparativ maximal erzeugbare Hotspottemperatur) nur ab einem bestimmten Anfangsdruck als wirksame Zündquelle im Mikroreaktor wirken kann. Dieser Druck wird im Rahmen dieser Arbeit als Zündungsgrenzdruck p_{zg} bezeichnet und ist nicht nur von dem verwendeten Brenngas, sondern auch von der Reaktortemperatur, der Reaktorkanalhöhe und dem Volumenstrom abhängig.

Bei einem Anfangsdruck von 3 bar und einer Reaktortemperatur von 100 °C kam es bis zur maximal erreichbaren Hotspottemperatur bei keinem der drei untersuchten Volumenströmen zu einer Zündung der stöchiometrischen Methan/Sauerstoff-Gemische. Dagegen kam es bei einem Anfangsdruck von 5 bar bei allen durchgeführten Zündversuchen, unabhängig von dem Volumenstrom, zur Explosion der Gasphase (siehe Abb. 4-63). Diese Druckabhängigkeit wurde auch bei der Versuchsreihe an dem Mikroreaktor mit einer Kanalhöhe von 1,00 mm beobachtet. Auch hier kam es bei einem Anfangsdruck von 3 bar nicht zur Zündung, wohl aber bei einem Anfangsdruck von 5 bar (siehe Abb. 4-64). Das bedeutet, dass bei den Versuchsbedingungen dieser beiden Versuchsreihen der Zündungsgrenzdruck zwischen 3 bar und 5 bar liegt.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit Ethen als Brenngas (bei unveränderter Reaktortemperatur und Kanalhöhe) legen nahe, dass der Zündungsgrenzdruck geringer als $p_{zg} = 3 \text{ bar}$ sein muss, da bei einem Anfangsdruck von $p_0 = 3 \text{ bar}$ sowohl bei dem niedrigsten der untersuchten Volumenströme (200 Nml min^{-1}) als auch bei dem höchsten (500 Nml min^{-1}) das Gasgemisch vom laserinduzierten Hotspot gezündet wurde (siehe Abb. 4-61). Auf einen weiteren Zündversuch bei gleichem Anfangsdruck und dem dazwischenliegenden Volumenstrom (350 Nml min^{-1}) wurde daher verzichtet. Bei einem Anfangsdruck von 20 bar wurde auf zwei weitere Zündversuche verzichtet, da es beim ersten Versuch bei diesem Anfangsdruck (und 200 Nml min^{-1} Volumenstrom) zu einer Gasphasendetonation mit Spitzendrücke größer als 1000 bar kam, die zur Beschädigung von Anlagenkomponenten und Messtechnikelementen führte.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit Methan als Brenngas, einer Reaktortemperatur von 20 °C und einer Kanalhöhe von 0,50 mm deuten darauf hin, dass im Niederdruckbereich auch der Volumenstrom einen Einfluss auf die Wirkung des Hotspots als Zündquelle hat. Hier kam es bei einem Anfangsdruck von 5 bar bei einem Volumenstrom von 500 Nml min⁻¹ zur Zündung des Gasgemisches, jedoch nicht bei den niedrigeren Volumenströmen von 350 Nml min⁻¹ und 200 Nml min⁻¹ (siehe Abb. 4-62). Dieses Verhalten wurde ausschließlich bei den explosionsungünstigeren Versuchsbedingungen, z. B. die Kombination von wenig zündwilligen Brenngasen (wie Methan) und niedrigen Anfangsdrücken, beobachtet. Werden allerdings nur die Zündversuche betrachtet, bei denen es zu einer Gasphasenexplosion kam, so ist kein Trend der experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen in Bezug auf den Volumenstrom zu erkennen. Die Abweichung zwischen den drei untersuchten Volumenströmen befindet sich im Rahmen der Genauigkeit der kontaktlosen Temperaturmessung. Es lässt sich also behaupten, dass der Volumenstrom in dem untersuchten Bereich (von 200 Nml min⁻¹ bis 500 Nml min⁻¹) keinen relevanten Einfluss auf die Mikro-Zündtemperatur hat.

Der Einfluss des Brenngases auf die Mikro-Zündtemperatur wird in Abb. 4-65 durch den direkten Vergleich der Ergebnisse mit den beiden Brenngasen (Ethen und Methan) dargestellt. Es wurden Brenngas/Sauerstoff-Gemische mit einer stöchiometrischen Gemischzusammensetzung bezüglich der jeweiligen Totaloxidation verwendet. Bei sonst konstanten Versuchsparametern, liegen die Mikro-Zündtemperaturen für Methan deutlich höher als die für Ethen. Dieses Verhalten wurde erwartet, da Methan sicherheitstechnisch weniger brisant ist als Ethen und daher in der Norm EN 60079-20-1^[54] im Vergleich zu Ethen in eine niedrigere Temperaturklasse (siehe Tab. 4-11) und eine niedrigere Explosionsgruppe (siehe Tab. 4-12) einstuft wird.

Tab. 4-11: Einstufung von Methan und Ethen in Temperaturklassen nach deren Zündtemperatur T_i ^[54].

Brenngas	Zündtemperatur	Temperaturklasse
Methan	600 °C	T1 ($T_i \geq 450$ °C)
Ethen	440 °C	T2 ($T_i > 300$ °C)

Die in Tab. 4-11 aufgeführten Zündtemperaturen wurden mit einem standardisierten Verfahren nach DIN EN 14522 bestimmt. Hierbei werden die Zündversuche in einem gleichförmig beheizten 200 ml Erlenmeyerkolben ausschließlich bei Atmosphärendruck und Umgebungsluft als Oxidator durchgeführt (siehe Kapitel 2.2.1).

Tab. 4-12: Einstufung von Methan und Ethen in Explosionsgruppen nach deren Normspaltweite MESG ^[54].

Brenngas	Normspaltweite	Explosionsgruppe
Methan	1,12 mm	IIA (MESG \geq 0,9 mm)
Ethen	0,65 mm	IIB (MESG $>$ 0,5 mm)

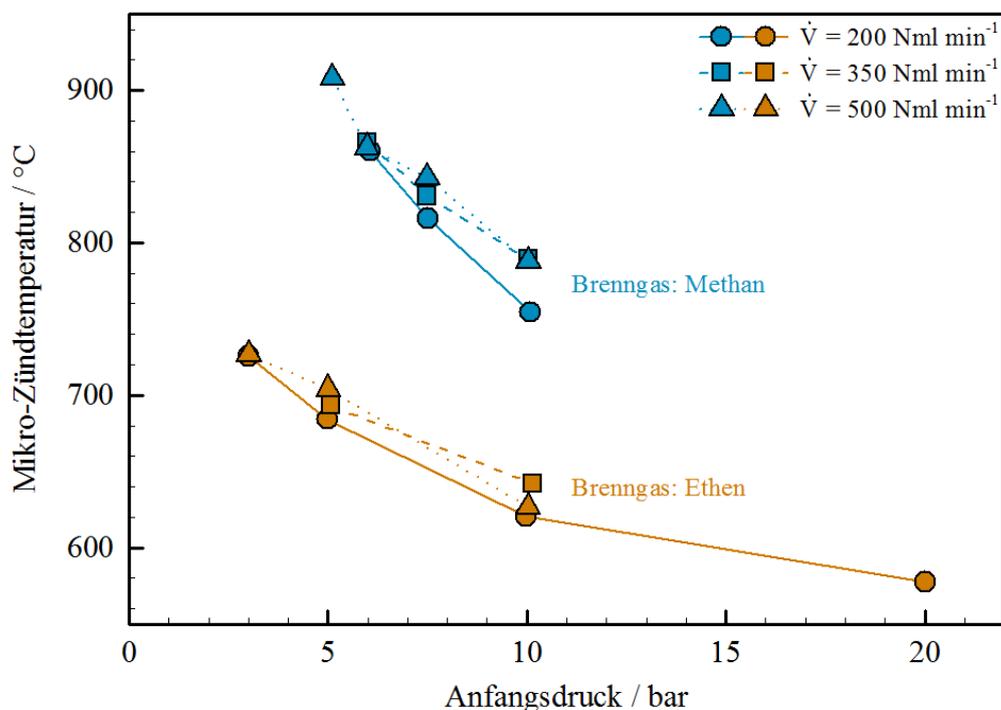


Abb. 4-65: Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom verwendeten Brenngas. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%$,
 $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-}\%$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei einem Anfangsdruck von 5 bar liegt die experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperatur von Methan bei etwa 900 °C und die von Ethen bei etwa 700 °C. Dieser Unterschied ΔT_i nimmt mit steigendem Anfangsdruck ab und beläuft sich bei einem Anfangsdruck von 10 bar auf etwa $\Delta T_i = 120 \text{ }^\circ\text{C}$. Es ist anzumerken, dass die gemessenen Mikro-Zündtemperaturen deutlich höher als die standardisierten Zündtemperaturen gemäß DIN EN 14522 liegen, obwohl erhöhte Anfangsdrücke (statt Atmosphärendruck) und reiner Sauerstoff als Oxidator (statt Luft) verwendet wurden.

Die Reaktortemperatur hat in dem untersuchten Bereich (20 °C bis 100 °C) größtenteils keinen signifikanten Einfluss auf die Mikro-Zündtemperatur. Die Ergebnisse zeigen unabhängig von der untersuchten Reaktortemperatur, im Rahmen der Temperaturmessgenauigkeit, keine signifikanten Unterschiede (siehe Abb. 4-66). Somit kann geschlossen werden, dass die Temperatur des laserinduzierten Hotspots nicht von der Reaktortemperatur beeinflusst wird. Dies ist dagegen bei Hotspots der Fall, die auf einem Katalysator durch (temperaturabhängige) chemische Wärmeproduktion entstehen [11-12].

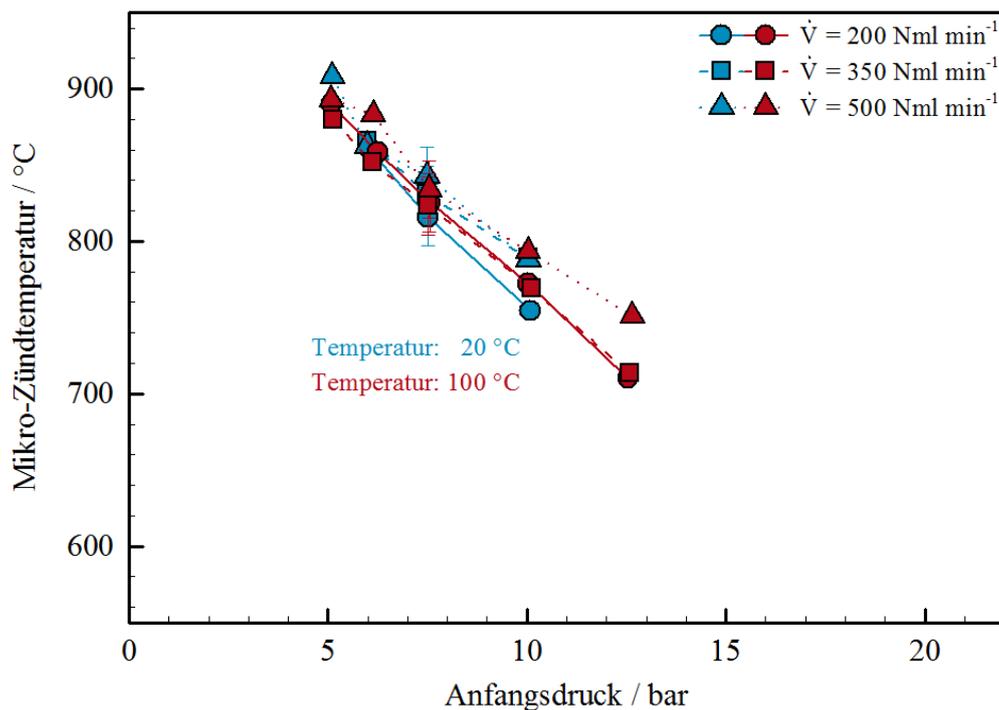


Abb. 4-66: Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur T_R .
 $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.

Ausschließlich im Niederdruckbereich zeigen die Messergebnisse einen Einfluss der Reaktortemperatur auf die Wirkung des Hotspots als potentielle Zündquelle. Bei einem Anfangsdruck von 5 bar kam es bei 20 °C Reaktortemperatur nur bei einem Volumenstrom von 500 Nml min⁻¹ zu einer Zündung (siehe Abb. 4-62). Dagegen wurden bei einer Reaktortemperatur von 100 °C (und dem gleichen Anfangsdruck) bei allen durchgeführten Zündversuchen, unabhängig vom Volumenstrom, Gasphasenexplosionen beobachtet.

Der Einfluss der Mikrokanalhöhe auf die Mikro-Zündtemperatur wird in Abb. 4-67 durch den direkten Vergleich der Messergebnisse bei unterschiedlichen Kanalhöhen verdeutlicht. Die Mikro-Zündtemperaturen der Versuche bei einer Kanalhöhe von $h = 0,50 \text{ mm}$ liegen etwa um $\Delta T = 60 \text{ °C}$ höher als die bei einer Kanalhöhe von $h = 1,00 \text{ mm}$, da das kleinere Volumen eine höhere spezifische Oberfläche besitzt und in der Hotspot-Region entstehende Radikale

schneller gequenchet werden. Im Niederdruckbereich kam es bei einem Anfangsdruck von 5 bar und einer Kanalhöhe von $h = 1,00$ mm, im Gegensatz zu der Kanalhöhe von $h = 0,50$ mm (siehe Abb. 4-62), bei allen durchgeführten Zündversuchen zur Zündung des Gasgemisches (siehe Abb. 4-64). Dieses Verhalten kann ebenfalls mit dem schnelleren Radikalquenchen in dem kleineren Reaktorvolumen erklärt werden.

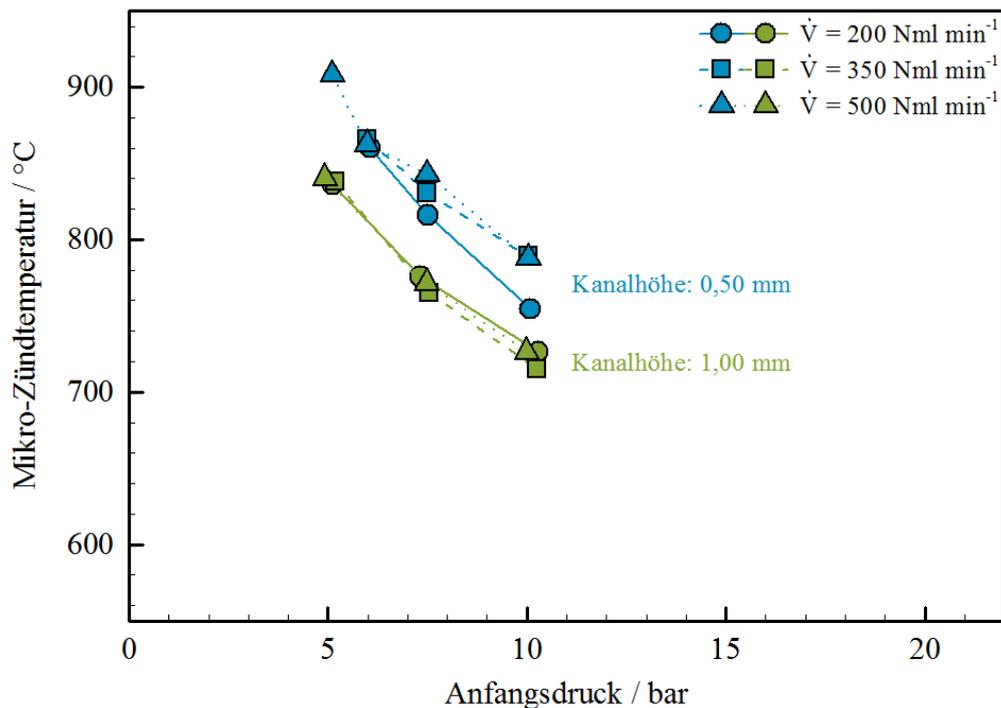


Abb. 4-67: Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit von der Reaktorkanalhöhe h .
 $\chi_{\text{Methan}} = 33$ Mol-%, $T_R = 20$ °C.

Zur Berechnung der Mikro-Zündtemperatur T_i^{H} bei weiteren Anfangsdrücken soll die in Kapitel 2.2.1 beschriebene Semenov-Korrelation nach Gleichung (32) verwendet werden. Das mathematische Lösen dieser Gleichung nach T_i^{H} ergibt Gleichung (33). Hierbei wird als Umkehrfunktion von $f(x) = x \cdot e^x$ die Lambert-W-Funktion ^[136] verwendet. Da diese jedoch nicht als elementare Funktion mathematisch auszudrücken ist, kann Gleichung (33) nicht analytisch gelöst werden. Zur Berechnung der Mikro-Zündtemperatur T_i^{H} in Abhängigkeit des Anfangsdruckes p_0 wurde daher eine graphische Interpolation nach Gleichung (34) verwendet. Hierbei wurden für p_0 Zahlenwerte in bar und für T_i^{H} Zahlenwerte in Kelvin verwendet. Die experimentellen Ergebnisse der vier verschiedenen Versuchsreihen wurden entsprechend in Abb. 4-68 aufgetragen.

$$\frac{p_0}{(T_i^\mu)^2} = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{2RT_i^\mu}\right) \quad (32)$$

$$T_i^\mu = -\frac{E_a}{4R} \cdot \left(W\left(-\frac{E_a}{4R} \sqrt{\frac{A}{p_0}}\right) \right)^{-1} \quad (33)$$

$$\ln\left(\frac{p_0}{(T_i^\mu)^2}\right) = \left(\frac{E_a}{2R}\right) \cdot \frac{1}{T_i^\mu} + \ln(A) \quad (34)$$

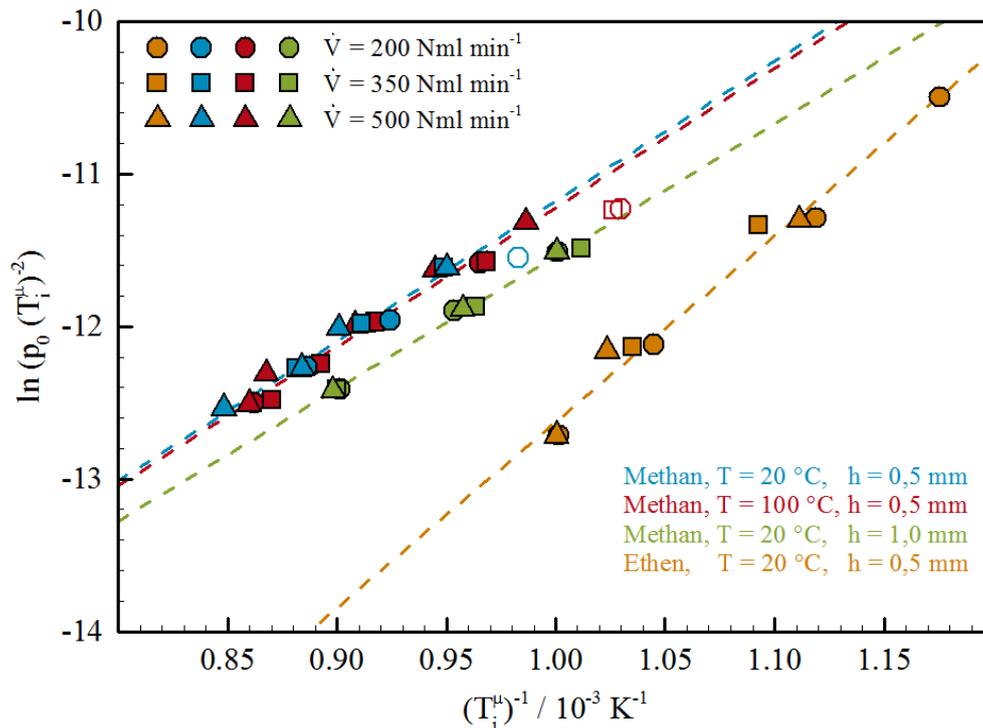


Abb. 4-68: Semenov-Auftragung der Druckabhängigkeit von den experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen. (Offene Symbole wurden nicht in der Ausgleichsgerade berücksichtigt.)

Die Messergebnisse der einzelnen Versuchsreihen zeigen jeweils einen linearen Verlauf. Es ist zu erkennen, dass die beiden Ausgleichsgeraden der Versuchsreihen mit Methan als Brenngas bei $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (blau) und $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (rot), nahezu den gleichen Verlauf haben. Diese Tatsache bestätigt, dass die Reaktortemperatur beim Verwenden der Laser-Keramik-Methode, keinen relevanten Einfluss auf die Mikro-Zündtemperatur hat, da die Hotspottemperatur hauptsächlich von der Laserbestrahlung erzeugt wird. Im Gegensatz hierzu ist bei der Versuchsreihe am Mikroreaktor mit einer Kanalhöhe von $h = 1 \text{ mm}$ (grün) ein Versatz der Ausgleichsgerade in Richtung niedrigere Werte zu erkennen, der durch die tieferen Mikro-Zündtemperaturen verursacht wird. Die Tatsache, dass die Ausgleichsgeraden aller Versuchsreihen mit Methan als Brenngas sehr ähnliche Steigungen haben, die sich deutlich von der

Steigung der Ausgleichsgerade der Versuchsreihe mit Ethen als Brenngas unterscheiden, deutet darauf hin, dass die Druckabhängigkeit der Mikro-Zündtemperatur stoffspezifisch ist.

Die Steigung dieser Ausgleichsgeraden entsprechen in der Gleichung (34) dem Faktor $\left(\frac{E_a}{2R}\right)$ und die Ordinatenabschnitte entsprechen dem Summanden $\ln(A)$, da es sich bei Abb. 4-68 um eine Auftragung von $\ln\left(\frac{p_0}{(T_i^m)^2}\right)$ gegen $\frac{1}{T_i^m}$ handelt. Diese charakteristischen Werte aller Ausgleichsgeraden sind in Tab. 4-13 aufgeführt.

Tab. 4-13: Steigung und Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden der vier Versuchsreihen

Versuchsreihe	Steigung in K	Ordinatenabschnitt
Methan, T = 20 °C, h = 0,5 mm	9.172	-20,4
Methan, T = 100 °C, h = 0,5 mm	9.119	-20,3
Methan, T = 20 °C, h = 1,0 mm	8.684	-20,2
Ethen, T = 20 °C, h = 0,5 mm	12.177	-24,8

Aus diesen Werten und der Gleichung (34) wurde die Abhängigkeit der Mikro-Zündtemperatur von dem Anfangsdruck berechnet. Die extrapolierten Ergebnisse aller Versuchsreihen sind in Abb. 4-69 als Strichlinien dargestellt. Zur besseren Beurteilung der Berechnung wurden die experimentellen Messwerte als Symbole ebenfalls eingezeichnet.

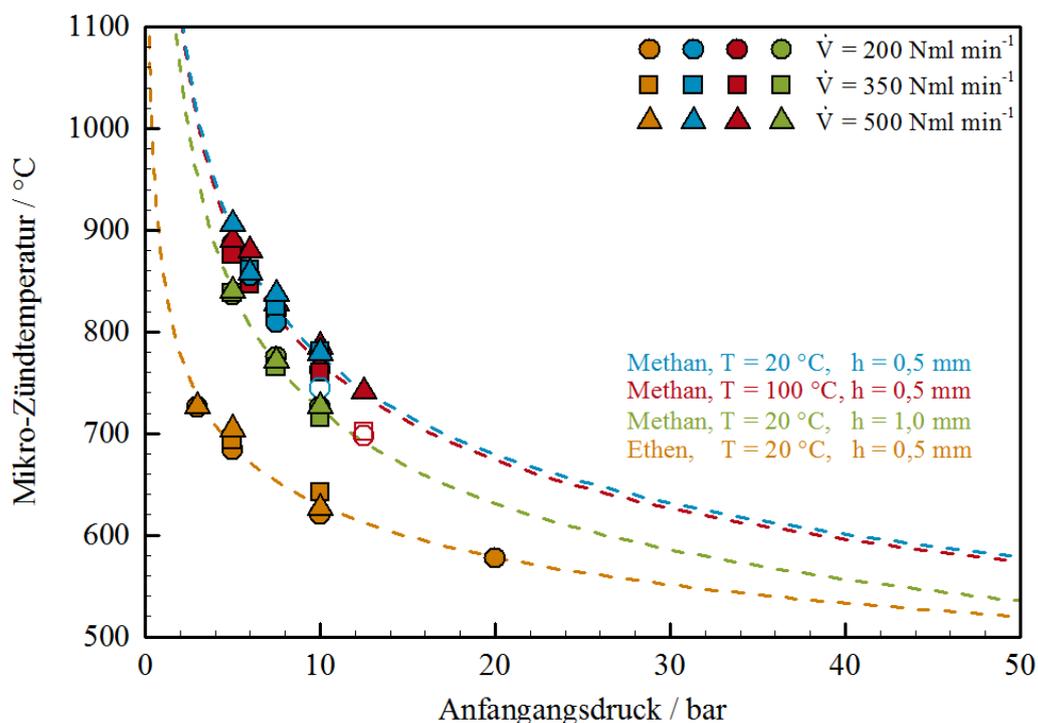


Abb. 4-69: Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck (Symbole) und die entsprechenden Extrapolationen der verschiedenen Versuchsreihen (Strichlinien).

Die berechneten Mikro-Zündtemperaturen T_i^{μ} stimmen gut mit den experimentellen Messdaten überein und zeigen, im Vergleich zu den Untersuchungen der Zündtemperatur T_i nach DIN EN 14522, ähnliche qualitative Verläufe (siehe Kapitel 2.2.1). Im unteren Bereich des Anfangsdruckes ist eine starke Abnahme der Mikro-Zündtemperatur zu sehen, die mit steigendem Anfangsdruck immer schwächer wird. Im unteren Druckbereich ($p < 5$ bar) nimmt die Zündtemperatur im Mikroreaktor mit fallendem Anfangsdruck sehr rapide zu. Bei einem Anfangsdruck von $p = 1$ bar liegen die berechneten Mikro-Zündtemperaturen bei $T_i^{\mu} = 860$ °C für die Versuchsreihe mit Ethen als Brenngas (orange) und $T_i^{\mu} = 1390$ °C für die entsprechende Versuchsreihe mit Methan als Brenngas (blau). Dieser starke Anstieg der Mikro-Zündtemperatur stellt einen Grund für die Beobachtung dar, dass die experimentellen Messdaten einen Zündungsgrenzdruck zeigten, bei dessen Unterschreitung es nicht mehr zur Zündung der Gasgemische kam. In diesen Fällen lag die zur Zündung nötige Mikro-Zündtemperatur höher als die apparativ maximal erzeugbare Hotspottemperatur.

4.2.2. Explosionsgeschwindigkeit

Bei allen durchgeführten Zündversuchen wurden außer der Mikro-Zündtemperatur auch die zeitlichen Druckverläufe im Mikroreaktor und der daran angrenzenden Primär- und Sekundärkammer, an insgesamt acht Messstellen aufgezeichnet. Hierbei wurden piezoelektrische Drucksensoren paarweise mit einem definierten Abstand der beiden jeweiligen Sensoren eines Paares eingesetzt (siehe Abb. 3-41). Anhand des Sensorabstandes und der relevanten Druckanstiegsflanken aus den aufgezeichneten Druckverläufen konnten unterschiedliche Druckausbreitungsgeschwindigkeiten in folgenden vier Abschnitten der Versuchsanlage zwischen zwei Drucksensoren bestimmt werden:

- Primärkammer, im Gaseinlassbereich (Sensoren 1 und 2),
- Mikroreaktor, auf der Gaseinlassseite (Sensoren 3 und 4),
- Mikroreaktor, auf der Gasauslassseite (Sensoren 5 und 6),
- Sekundärkammer, im Gasauslassbereich (Sensoren 7 und 8).

Es werden folgende Druckausbreitungsgeschwindigkeiten betrachtet (siehe Abb. 3-54 und Abb. 3-55):

- Detonationsgeschwindigkeiten v_{det} von charakteristischen Detonationsfronten,
- Reflexionsgeschwindigkeiten v_{ref} von reflektierten Detonationsfronten,
- Explosionsgeschwindigkeiten v_{ex} von langsamen Explosionen in der Anlaufphase,
- Stoßwellengeschwindigkeiten v_{sw} von, den Explosionen vorauslaufenden, Stoßwellen.

Die Messergebnisse aller Zündversuche zeigen, dass es bei einer Zündung des Gasgemisches durch den laserinduzierten Hotspot im Reaktorinneren zu einer Fortpflanzung der Explosion in beide makroskalige Kammern kommt und diese an den entsprechenden Drucksensoren zu charakteristischen Drucksignalen von stabilen Detonationen führt. Zur Veranschaulichung sind die in der Primär- und Sekundärkammer gemessenen zeitlichen Druckverläufe exemplarisch jeweils in den Abbildungen 4-70 und 4-71 dargestellt.

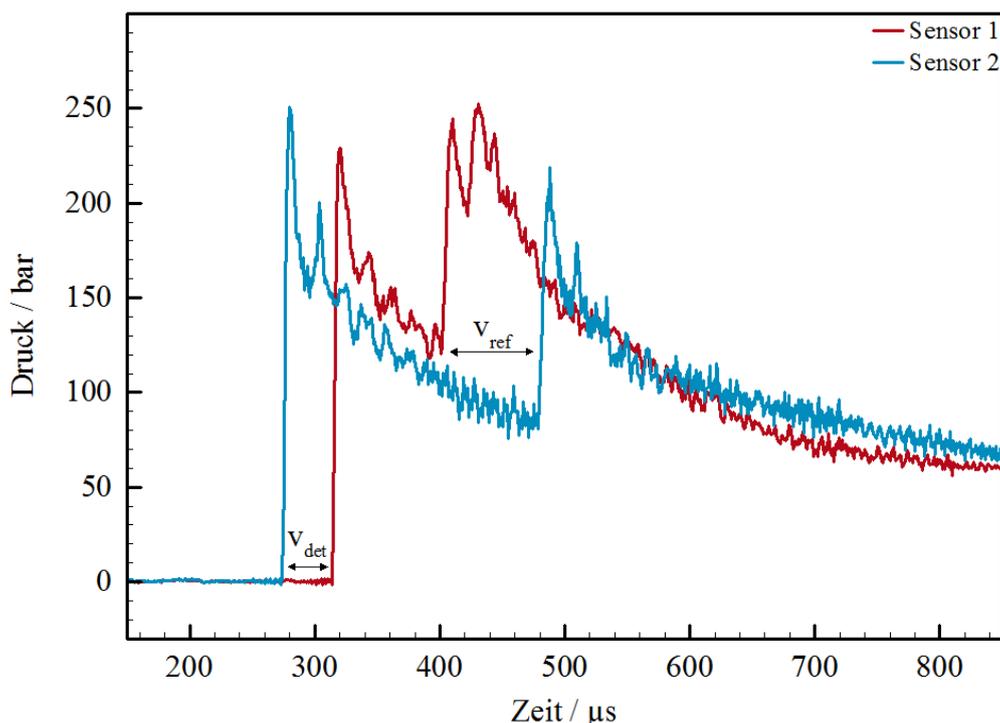


Abb. 4-70: Exemplarische Druckverläufe an den Sensoren 1 und 2 in der Primärkammer.

$$\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-}\%, p_0 = 7 \text{ bar}, \dot{V} = 500 \text{ Nml min}^{-1}, T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}, h = 0,50 \text{ mm.}$$

In der Primärkammer wird die erste steile Flanke der Druckfront zuerst vom Sensor 2 erfasst, da dieser eine kürzere Entfernung zum Mikroreaktor aufwies als der Sensor 1. Die Flanke am 100 mm weiter entfernten Sensor 1 wird nach einer Zeitdifferenz von zirka $\Delta t = 40 \mu\text{s}$ beobachtet, was einer Detonationsgeschwindigkeit in der Größenordnung von $v_{\text{det}} = 2500 \text{ m s}^{-1}$ entspricht. Im weiteren Aufzeichnungsverlauf treten zwei weitere Druckflanken auf, jedoch in der umgekehrten Sensorreihenfolge (siehe Abb. 4-70). Diese werden durch eine reflektierte Druckwelle erzeugt, die sich nach dem Erreichen des Primärkammerendes zurück in Richtung Mikroreaktor fortpflanzt. Mit einer Ausbreitungsgeschwindigkeit in der Größenordnung von $v_{\text{ref}} = 1300 \text{ m s}^{-1}$ ist diese reflektierte Detonationsfront deutlich langsamer als die Detonationsfront vor der Reflexion.

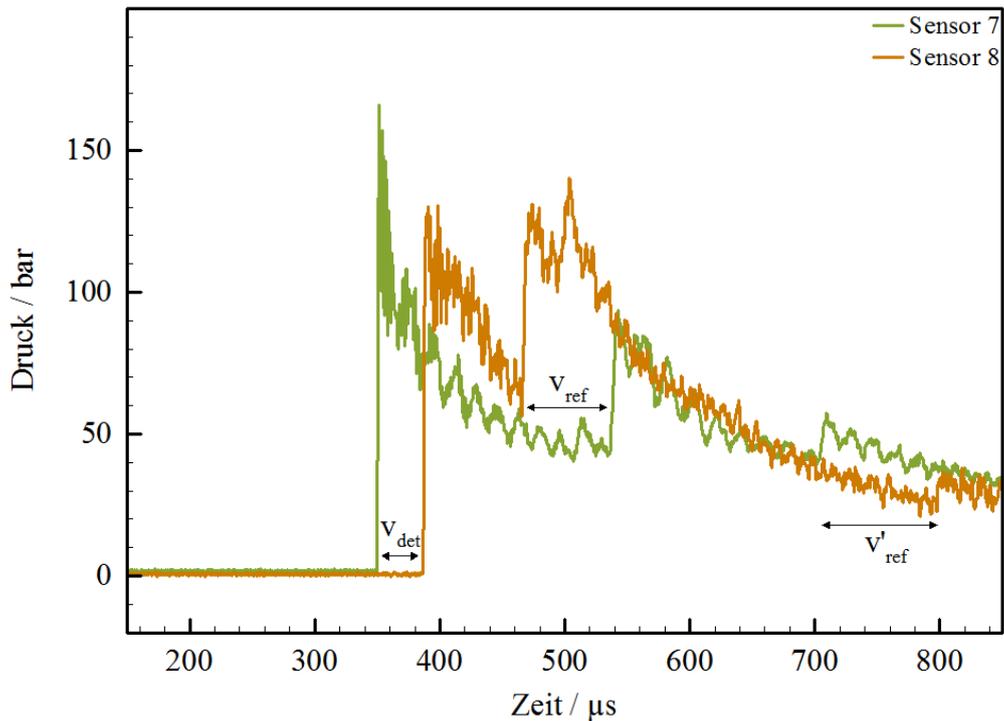


Abb. 4-71: Exemplarische Druckverläufe an den Sensoren 7 und 8 in der Sekundärkammer.
 $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$.

In Abb. 4-71 sind im späteren Verlauf zwei zusätzliche Flanken zu sehen, was auf eine zweite Reflexion am anderen Kammerende (mit einer Ausbreitungsgeschwindigkeit von $v'_{\text{ref}} = 1000 \text{ m s}^{-1}$) schließen lässt. Im Inneren des Mikroreaktors wurden insgesamt vier Drucksensoren paarweise verwendet, um die Explosionsgeschwindigkeit in beide Ausbreitungsrichtungen, ausgehend von dem laserinduzierten Hotspot, messen zu können. Die beiden Sensorpaare wurden nicht in der gleichen Entfernung zum Keramikelement positioniert, besaßen jedoch jeweils den gleichen Abstand (24 mm) zwischen den beiden Sensoren (siehe Abb. 4-72).

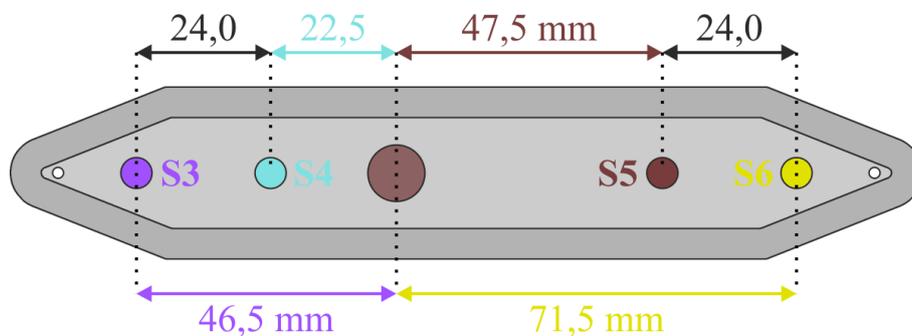


Abb. 4-72: Übersicht der Positionierung der vier Drucksensoren im Mikroreaktor bezüglich deren Entfernung zum Keramikelement. Strömungsrichtung von links nach rechts.

Bei den Zündversuchen mit Ethen als Brenngas, wurden an allen vier Sensoren im Reaktorinneren sehr schnelle Druckanstiege und sehr hohe Explosionsspitzen drücke gemessen. Zur Veranschaulichung sind die gemessenen zeitliche Druckverläufe eines exemplarischen Zündversuches dieser Versuchsreihe in Abb. 4-73 dargestellt. Eine Ausschnittvergrößerung des Bereiches der Druckanstiege ist im Rechteck auf der linken Seite dargestellt. Die experimentell bestimmten Detonationsgeschwindigkeiten v_{det} aller Zündversuche dieser Versuchsreihe sind in Abb. 4-74 gegen den Anfangsdruck aufgetragen. Zum besseren Vergleich der drei untersuchten Volumenströme wurde das Diagramm in drei Bereiche unterteilt. Neben den Messergebnissen wurden auch die berechneten Chapman-Jouguet-Geschwindigkeiten als grau gestrichelte Linie dargestellt.

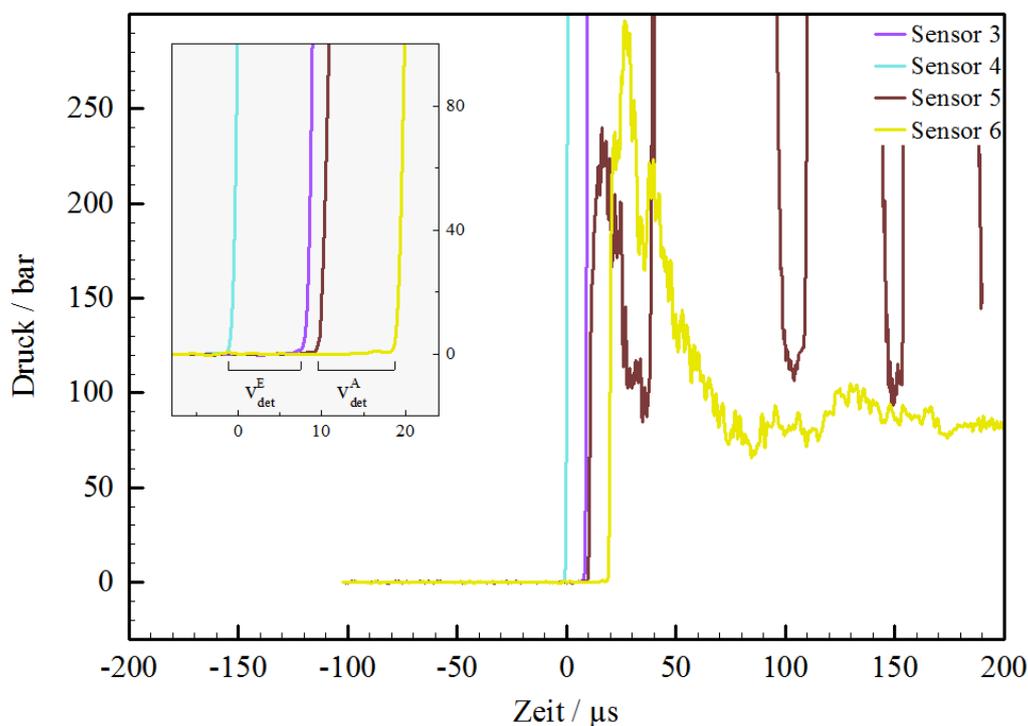


Abb. 4-73: Exemplarischer Druckverlauf an den vier Sensoren im Mikroreaktor.

$$\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-}\%, p_0 = 10 \text{ bar}, \dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}, T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}, h = 0,50 \text{ mm}.$$

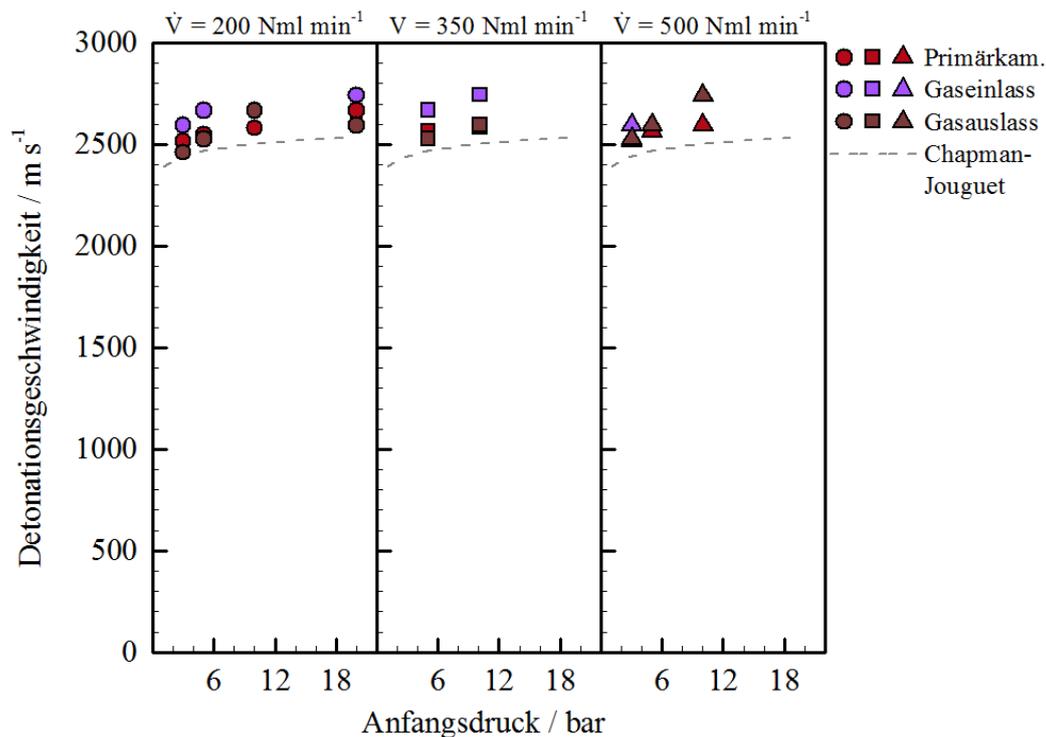


Abb. 4-74: Detonationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .
 $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.

Sowohl im Inneren des Mikroreaktors als auch in der Primärkammer lagen die experimentell bestimmten Detonationsgeschwindigkeiten je nach Anfangsdruck in einem Bereich von 2400 m s^{-1} bis 2800 m s^{-1} . Die Tatsache, dass diese höher als die Chapman-Jouguet-Geschwindigkeiten ausfallen, ist charakteristisch für sogenannte „overdriven detonations“ (siehe Kapitel 2.1.3). Die Messergebnisse zeigen im untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss des Volumenstroms auf die Detonationsgeschwindigkeit. In der Sekundärkammer konnten wegen eines Defekts an einem der beiden Drucksensoren die Detonationsgeschwindigkeiten nicht bestimmt werden, aber die sehr ähnlichen Druckaufzeichnungen der drei funktionsfähigen Sensoren deuten auf vergleichbare Geschwindigkeiten in Primär- und Sekundärkammer hin. Diese Annahme wurde nach dem Austausch des defekten Sensors durch spätere Messergebnisse bestätigt. Die Detonationsgeschwindigkeit auf der Gaseinlassseite des Mikroreaktors ($v_{\text{det}}^{\text{E}}$ zwischen den Sensoren 3 und 4) lag um etwa 200 m s^{-1} höher als die auf der Gasauslassseite ($v_{\text{det}}^{\text{A}}$ zwischen den Sensoren 5 und 6). Eine Erklärung hierfür wäre die veränderte Gemischzusammensetzung nach dem Passieren des Hotspots, da die lokal erhöhte Temperatur auf der Keramikoberfläche die Oxidation des Brenngases begünstigt und die ursprünglich stöchiometrische Gemischzusammensetzung in Richtung Gasauslassseite durch die entstehenden Oxidationsprodukte verändert wird.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit stöchiometrischen Methan/Sauerstoff-Gemischen zeigen, im Vergleich zu den Versuchen mit Ethen als Brenngas, grundlegende Unterschiede der Explosionsdynamik im Mikroreaktor. In Abb. 4-75 sind die gemessenen Druckverläufe eines dieser Zündversuche exemplarisch dargestellt. Im Vergleich zu den Zündversuchen mit Ethen als Brenngas bleibt die Erfassungsreihenfolge der Flanken an den vier Drucksensoren unverändert (siehe Abb. 4-73) und die Druckanstiege an den Sensoren 4 und 5 liegen ebenfalls zeitlich sehr dicht bei einander. Die Drucksignale an den Sensoren 3 bis 5 steigen dagegen deutlich langsamer an und zeigen bereits im unteren Druckbereich ($p < 20$ bar) lokale Maxima bzw. kurze plateau-artige Zustände. Die typische Druckanstiegsflanke einer Detonation ist ausschließlich am Sensor 6 zu beobachten (siehe Abb. 4-75). Zusätzlich ist der Zeitabstand zwischen den ersten Druckanstiegen an den Sensoren 3 und 4 deutlich größer und entspricht einer sehr langsamen Ausbreitungsgeschwindigkeit in der Größenordnung von $v_{sw}^E = 400 \text{ m s}^{-1}$.

Diese Beobachtungen weisen auf die Bildung von Stoßwellen hin, die sich ausgehend vom Hotspot durch die Expansion heißer Reaktionsgase in beide Reaktorrichtungen ausbreiten und der Explosion vorauslaufen bis sie, nach dem Passieren von Sensor 5, von einer Detonationsfront eingeholt werden. Dies geschieht meistens bevor die Stoßwelle den Sensor 6 erreicht. Bei den Zündversuchen bei einem Volumenstrom von $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$ und einem Anfangsdruck von $p_0 = 6$ bar wurde jedoch das typische Drucksignal der vorauslaufenden Stoßwelle auch am Sensor 6 beobachtet (siehe Abb. 4-76). In diesen Fällen lässt sich aus dem Zeitabstand zu dem ersten Druckanstieg am Sensor 5, die Stoßwellengeschwindigkeit auch auf der Gasauslassseite (v_{sw}^A) bestimmen.

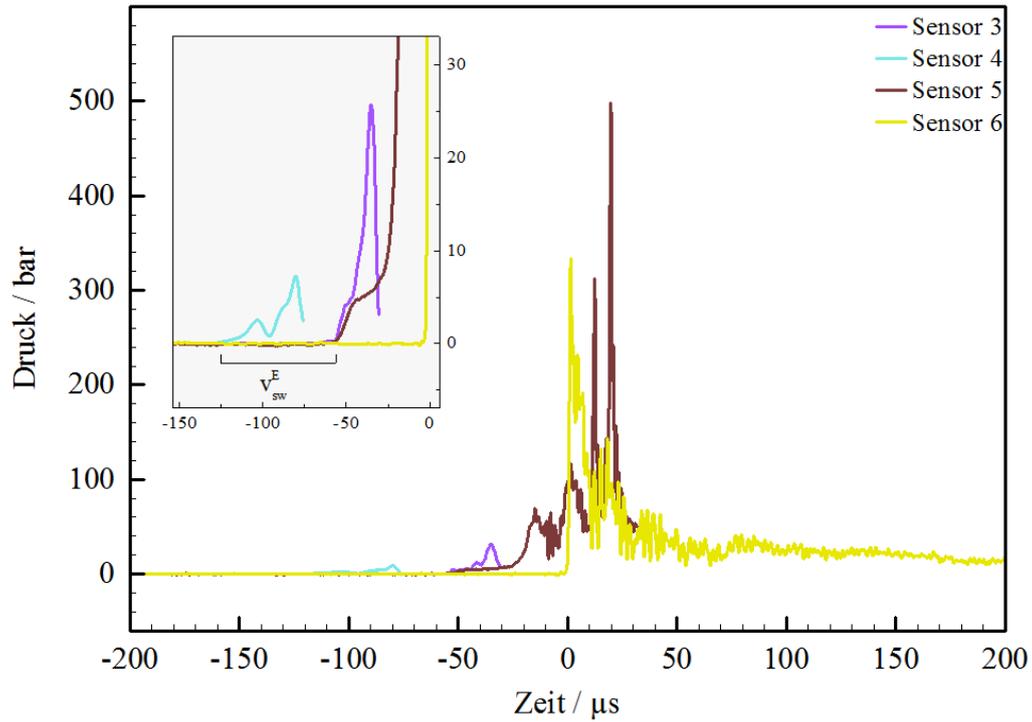


Abb. 4-75: Exemplarischer Druckverlauf an den vier Sensoren im Mikroreaktor.

$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%$, $p_0 = 6 \text{ bar}$, $\dot{V} = 500 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.

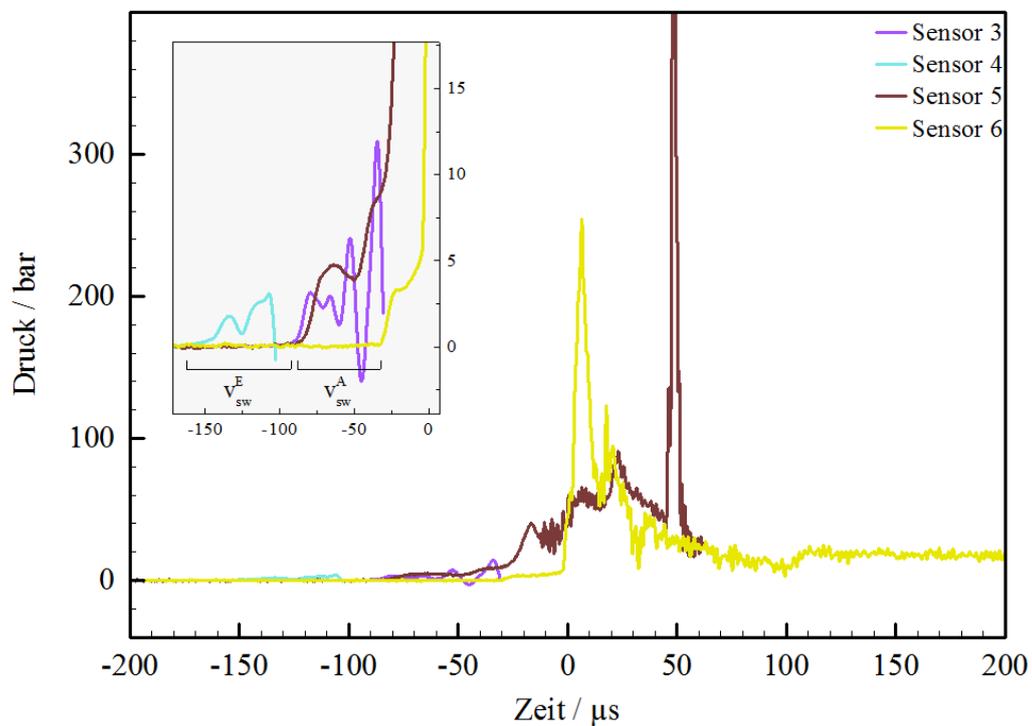


Abb. 4-76: Ausschnitt des Druckanstiegsbereiches eines weiteren Zündversuches.

$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%$, $p_0 = 6 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.

Die experimentell bestimmten Stoßwellengeschwindigkeiten v_{sw} und Explosionsgeschwindigkeiten v_{ex} (siehe Kapitel 3.5) aller durchgeführten Zündversuche dieser Versuchsreihe mit Methan als Brenngas sind jeweils in den Abbildungen 4-77 und 4-78 gegen den Anfangsdruck aufgetragen. In Abb. 4-77 ist an den Ergebnissen auf der Gaseinlassseite zu erkennen, dass weder der Anfangsdruck noch der Volumenstrom in dem untersuchten Bereich einen relevanten Einfluss auf die Stoßwellengeschwindigkeit haben. Die Messergebnisse zeigen unabhängig von Anfangsdruck und Volumenstrom konstante Werte bei etwa $v_{sw}^E = 380 \text{ m s}^{-1}$. Im Vergleich dazu liegt die berechnete Schallgeschwindigkeit des verwendeten Methan/Sauerstoff-Gasgemisches mit $c_s = 355 \text{ m s}^{-1}$ (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) geringfügig niedriger. Die Korrelation zwischen der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Stoßwellen und dem Verhältnis von Stoßwellendruck p_{sw} zu Anfangsdruck p_0 wird durch Gleichung (35) beschrieben ^[38-39] (siehe Kapitel 2.1.3). Hierbei ist c_s die Schallgeschwindigkeit und κ der Isentropenexponent des Gasgemisches. Je schwächer die betrachtete Stoßwelle ist, desto näher liegt das Verhältnis von Stoßwellendruck zu Anfangsdruck am Wert eins und desto mehr nähert sich die Stoßwellengeschwindigkeit v_{sw} der entsprechenden Schallgeschwindigkeit c_s an. Da die im Mikroreaktor kanal entstehenden Stoßwellen sehr geringe Stoßwellendrucke aufweisen, werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die experimentell bestimmten Stoßwellengeschwindigkeiten, den jeweiligen Schallgeschwindigkeiten als brauchbare Abschätzung gegenübergestellt.

$$v_{sw} = c_s \sqrt{\frac{p_{sw}}{p_0} \cdot \frac{\kappa + 1}{2\kappa} + \frac{\kappa - 1}{2\kappa}} \quad (35)$$

Bei den Zündversuchen mit dem niedrigsten Volumenstrom ($\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$) und dem niedrigsten Anfangsdruck ($p_0 = 6 \text{ bar}$) wurde das typische Drucksignal der vorauslaufenden Stoßwelle sowohl am Sensor 5 als auch am Sensor 6 gemessen (siehe Abb. 4-76), sodass in diesen Fällen auch die Stoßwellengeschwindigkeit auf der Gasauslassseite bestimmt werden konnte (siehe Abb. 4-77). Diese lag, bei all diesen Fällen, mit $v_{sw}^A = 440 \text{ m s}^{-1}$ etwas höher als die Stoßwellengeschwindigkeit auf der Gaseinlassseite. Eine Erklärung hierfür ist der Entfernungsunterschied beider Sensorpaare von dem Hotspot (siehe Abb. 4-72). Das führt dazu, dass die Stoßwellengeschwindigkeit auf der Gasauslassseite zu einem späteren Zeitpunkt als die auf der Gaseinlassseite gemessen wird. Auf der längeren Strecke zum ersten Sensor auf der Gasauslassseite wird die vorauslaufende Stoßwelle länger beschleunigt und kommt daher auf etwas höhere Geschwindigkeiten als die auf der Gaseinlassseite ($\Delta v = 60 \text{ m s}^{-1}$).

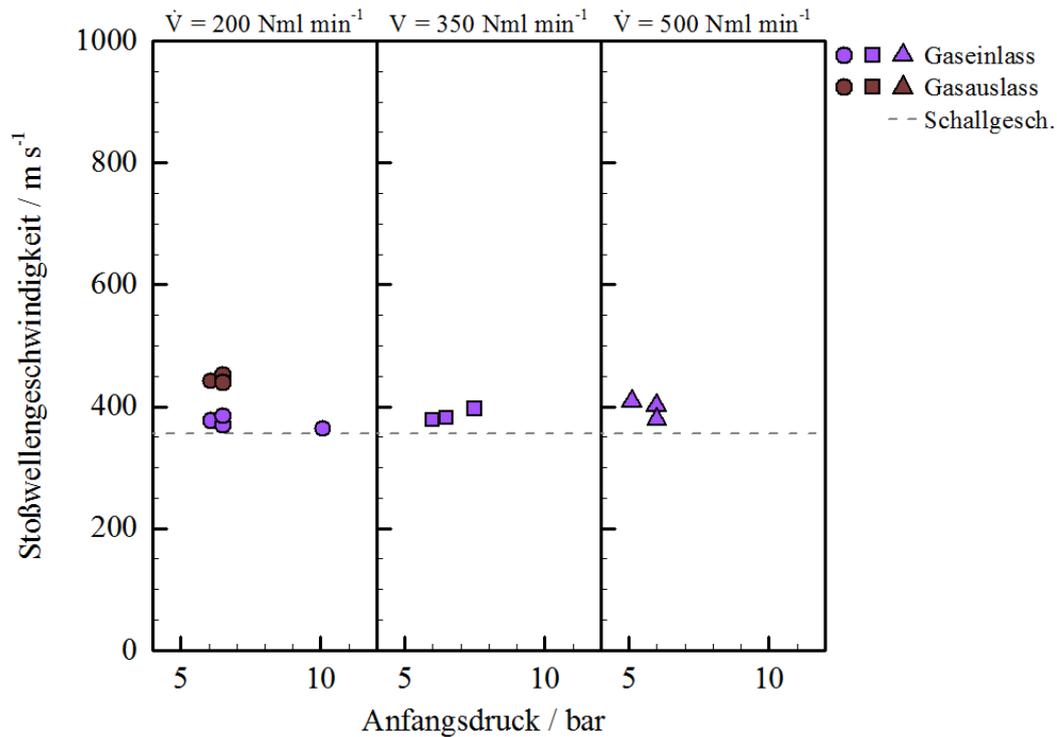


Abb. 4-77: Stoßwellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}, T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}, h = 0,50 \text{ mm.}$$

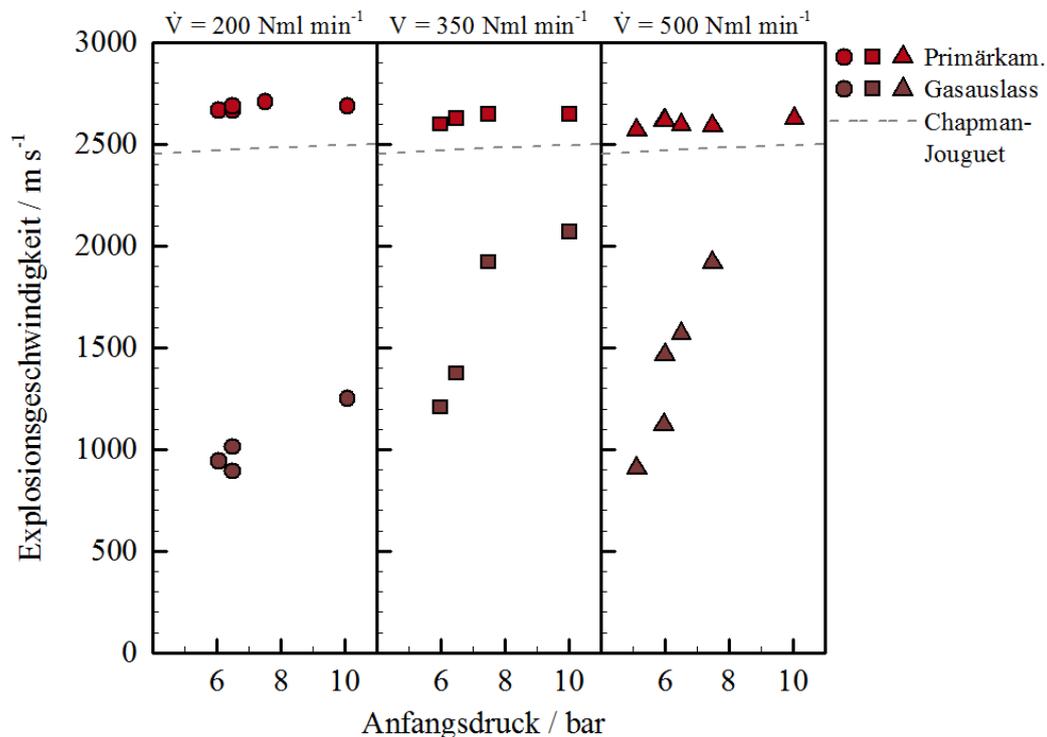


Abb. 4-78: Explosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}, T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}, h = 0,50 \text{ mm.}$$

Die experimentell bestimmten Explosionsgeschwindigkeiten und Detonationsgeschwindigkeiten aller Zündversuche dieser Versuchsreihe mit Methan als Brenngas sind in Abb. 4-78 gegen den Anfangsdruck aufgetragen. Zur Vereinfachung der Begrifflichkeiten wird im

Folgenden unter dem Überbegriff Explosionsgeschwindigkeit auch der Begriff Detonationsgeschwindigkeit gezählt. Bei den Zündversuchen mit Methan als Brenngas liegen die Explosionsgeschwindigkeiten in der Primärkammer, im Vergleich zu den Ergebnissen der Versuchsreihe mit Ethen als Brenngas (siehe Abb. 4-74), in einem sehr ähnlichen hohen Bereich von 2500 m s^{-1} bis 2800 m s^{-1} . Im Inneren des Mikroreaktors fallen die Explosionsgeschwindigkeiten jedoch deutlich geringer aus. Sie liegen auf der Gasauslassseite im Bereich von 800 m s^{-1} bis 2100 m s^{-1} und zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Anfangsdruck (siehe Abb. 4-78). Auf der Gaseinlassseite wurden keine Explosionsgeschwindigkeiten bestimmt, da an den Sensoren 3 und 4 nur sehr schwache Druckerhöhungen beobachtet wurden (siehe Abb. 4-75).

Die aufgezeichneten Druckverläufe der Versuchsreihe bei einer Reaktortemperatur von $T_R = 100 \text{ °C}$ zeigen eine große Ähnlichkeit zu denen der Zündversuche bei $T_R = 20 \text{ °C}$. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings darin, dass bei den meisten Versuchen auch am Sensor 6 der typische Druckverlauf einer vorauslaufenden Stoßwelle gemessen wurde. Die Druckverläufe eines exemplarischen Versuches dieser Versuchsreihe sind in Abb. 4-79 dargestellt. Analog zu den vorherigen Ergebnissen sind alle experimentell bestimmten Stoßwellengeschwindigkeiten und Explosionsgeschwindigkeiten dieser Versuchsreihe jeweils in den Abbildungen 4-80 und 4-81 gegen den Anfangsdruck aufgetragen.

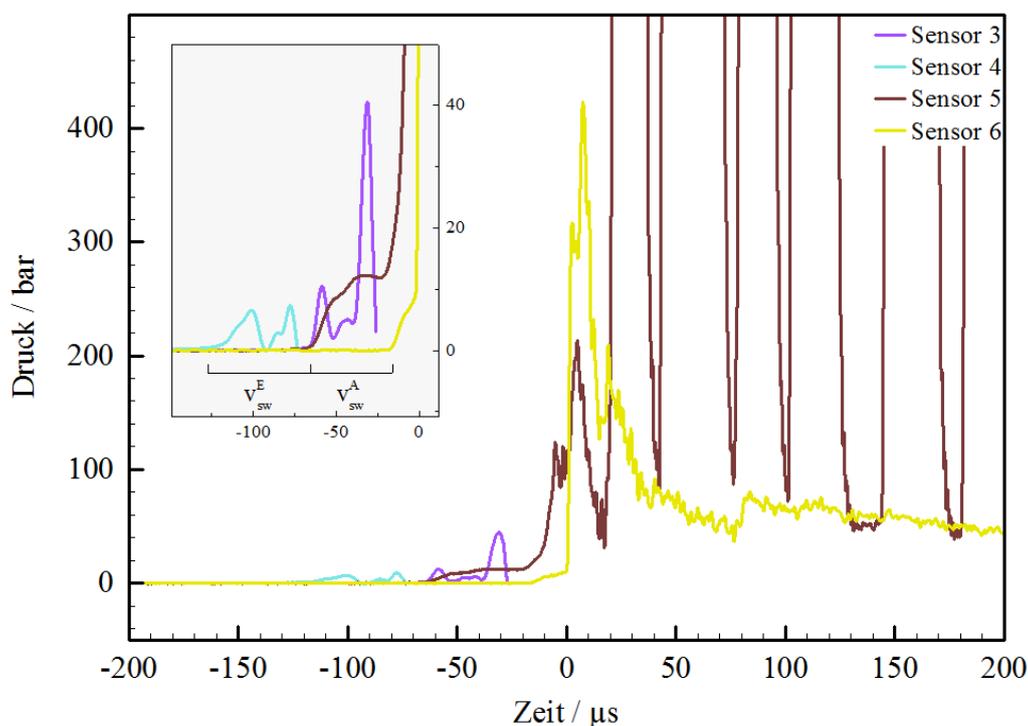


Abb. 4-79: Exemplarischer Druckverlauf an den vier Sensoren im Mikroreaktor.
 $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 12,5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 100 \text{ °C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.

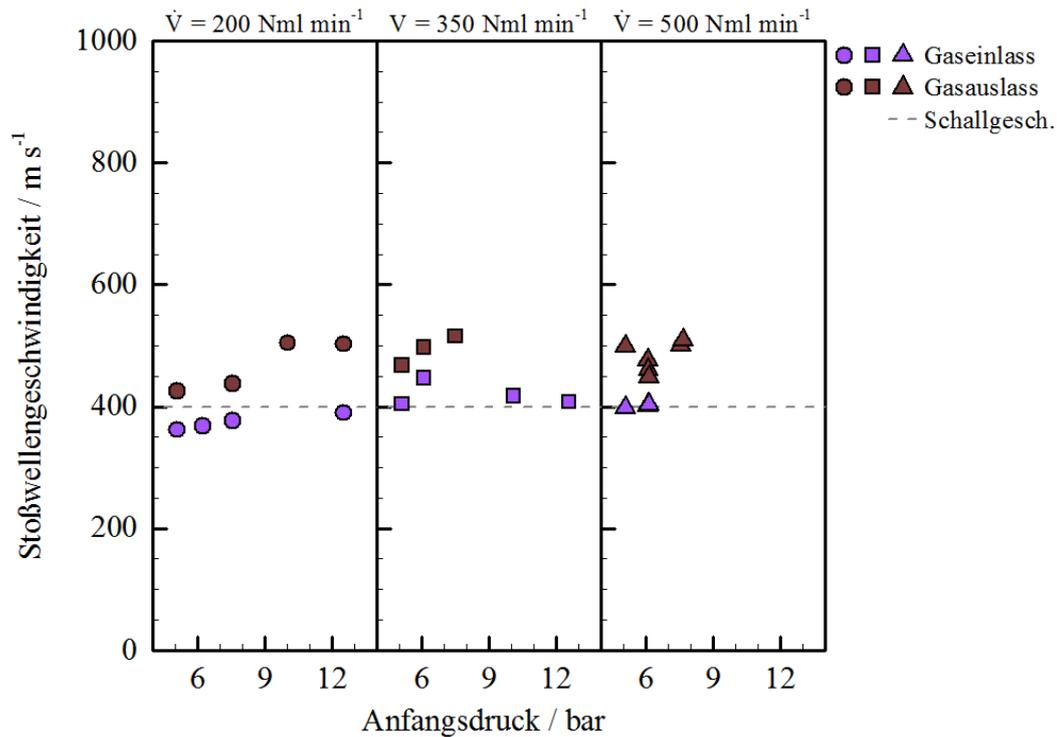


Abb. 4-80: Stoßwellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%, T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}, h = 0,50 \text{ mm.}$$

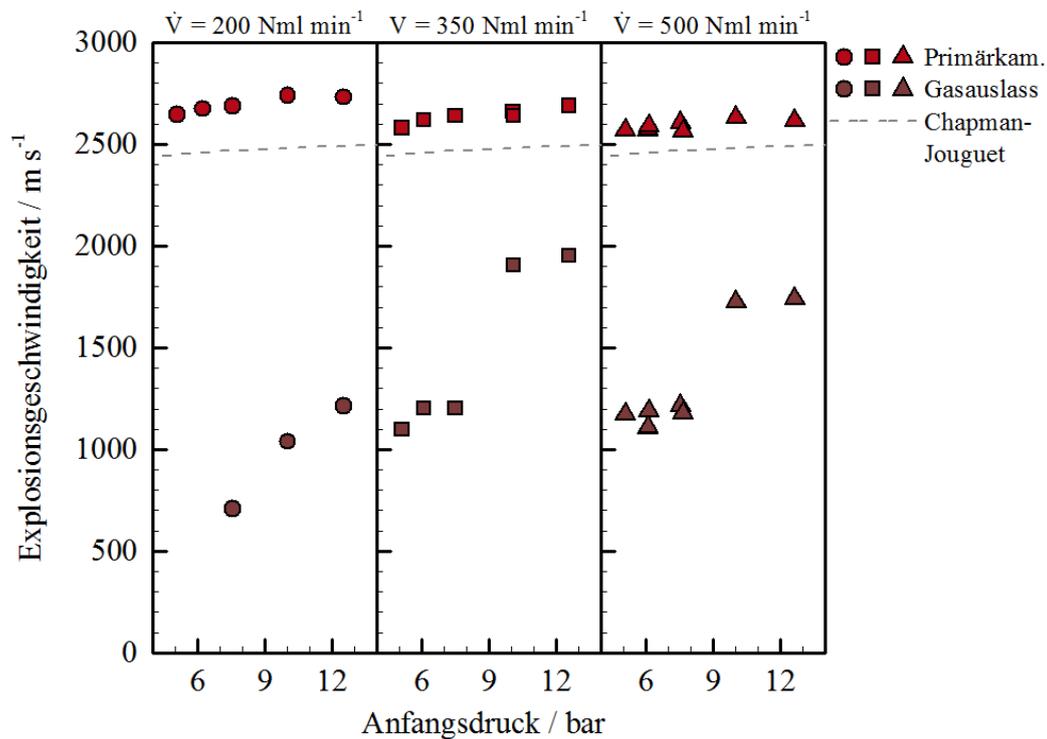


Abb. 4-81: Explosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%, T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}, h = 0,50 \text{ mm.}$$

In Abb. 4-80 ist zu erkennen, dass die Stoßwellengeschwindigkeiten auf der Gaseinlassseite aller Versuche in einem Bereich von 360 m s^{-1} bis 450 m s^{-1} liegen. Die berechnete Schallgeschwindigkeit des verwendeten Methan/Sauerstoff-Gasgemisches liegt mit $c_s = 400 \text{ m s}^{-1}$ (bei $T = 100 \text{ °C}$) ebenfalls in diesem Bereich. Die etwas größere Streuung der Messwerte als die der Zündversuche bei $T_R = 20 \text{ °C}$ könnte an dem sehr temperaturempfindlichen Messprinzip der piezoelektrischen Drucksensoren liegen. In dieser Versuchsreihe wurde, besonders bei den Zündversuchen bei einem niedrigen Anfangsdruck, das typische Drucksignal einer vorauslaufenden Stoßwelle oft auch am Sensor 6 gemessen. Daher konnte bei vielen Zündversuchen auch auf der Gasauslassseite die Stoßwellengeschwindigkeit bestimmt werden (siehe Abb. 4-80). Diese lagen in einem Bereich von 420 m s^{-1} bis 520 m s^{-1} und, wie auch in der Versuchsreihe bei $T_R = 20 \text{ °C}$, etwas höher als die Stoßwellengeschwindigkeiten auf der Gaseinlassseite.

In Abb. 4-81 sind die experimentell bestimmten Explosionsgeschwindigkeiten dieser Versuchsreihe aufgetragen. Diese liegen sowohl in der Primärkammer als auch im Inneren des Mikroreaktors in den gleichen Bereichen wie die der Versuchsreihe bei einer Reaktortemperatur von $T_R = 20 \text{ °C}$ (siehe Abb. 4-78). Auf der Gasauslassseite ist auch in dieser Versuchsreihe eine starke Abhängigkeit vom Anfangsdruck zu erkennen. Auf der Gaseinlassseite wurden ebenfalls keine Explosionsgeschwindigkeiten bestimmt, da hier nur sehr schwache Druckanstiege beobachtet wurden (siehe Abb. 4-79). Die Explosionsgeschwindigkeiten in der Primärkammer zeigen eine leichte Abhängigkeit vom Anfangsdruck und auch vom Volumenstrom. Um diese Trends näher zu betrachten, sind die Messergebnisse aller drei Volumenströme im gleichen Diagramm aufgetragen (siehe Abb. 4-82). Bei steigendem Anfangsdruck ist, bei jedem Volumenstrom, eine leichte Erhöhung der Explosionsgeschwindigkeit zu erkennen. Außerdem zeigen die Ergebnisse bei steigendem Volumenstrom eine geringe Verringerung der Explosionsgeschwindigkeit.

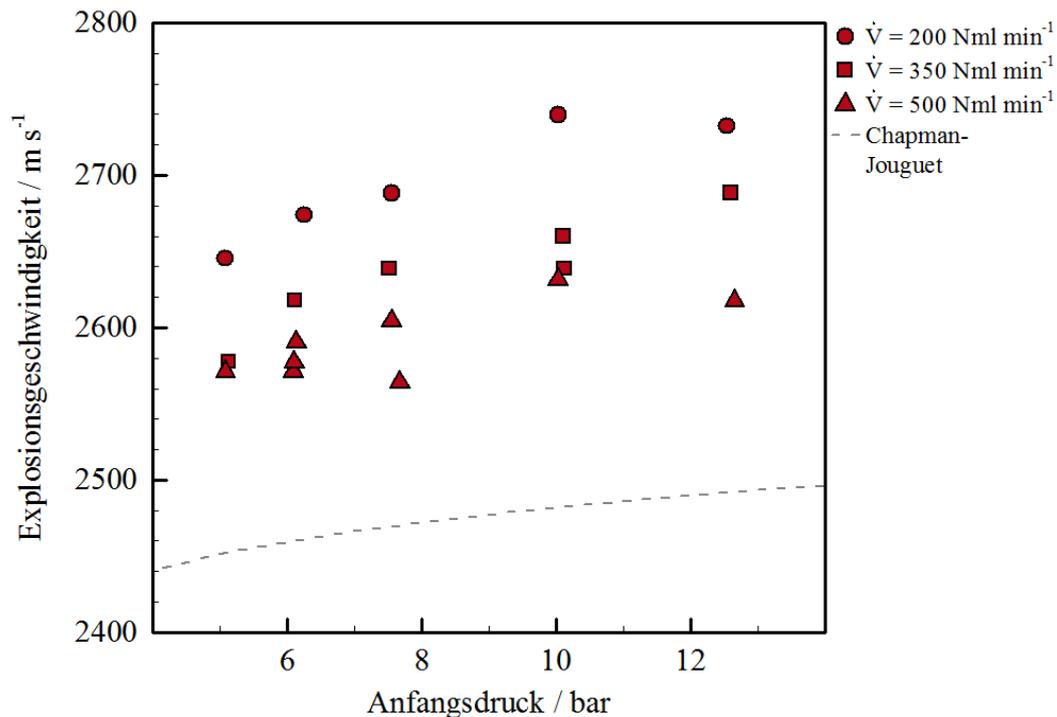


Abb. 4-82: Explosionsgeschwindigkeiten in der Primärkammer in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%$, $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.

Während der Versuchsreihe am Mikroreaktor mit einer Reaktorkanalhöhe von $h = 1,00 \text{ mm}$ konnten, auf Grund einer Lieferung neuer Drucksensoren, die zuvor erwähnten defekten Sensoren (siehe Seite 105) ausgewechselt werden. Damit konnten in dieser Versuchsreihe die Explosionsgeschwindigkeiten auch in der Sekundärkammer bestimmt werden und die Druckdynamik im Reaktorrinnen, besonders auf der Gaseinlassseite, besser untersucht werden. Zum Beispiel wurde am Sensor 4, bei allen Zündversuchen nach dem Sensorwechsel, ein durchgehend stetiger und sehr langsamer Druckanstieg gemessen, der charakteristisch für Deflagrationen ist. Zur Veranschaulichung sind die Druckverläufe eines exemplarischen Versuches dieser Versuchsreihe in Abb. 4-83 dargestellt. Der typische Druckverlauf einer vorauslaufenden Stoßwelle ist eindeutig an den Sensoren 3, 5 und 6 zu sehen und auch am Sensor 4 ist ein Druckplateau auf etwa der gleichen Druckstufe zu erkennen. Alle experimentell bestimmten Stoßwellengeschwindigkeiten und Explosionsgeschwindigkeiten dieser Versuchsreihe sind, analog zu den vorherigen Ergebnissen, jeweils in den Abbildungen 4-84 und 4-85 gegen den Anfangsdruck aufgetragen.

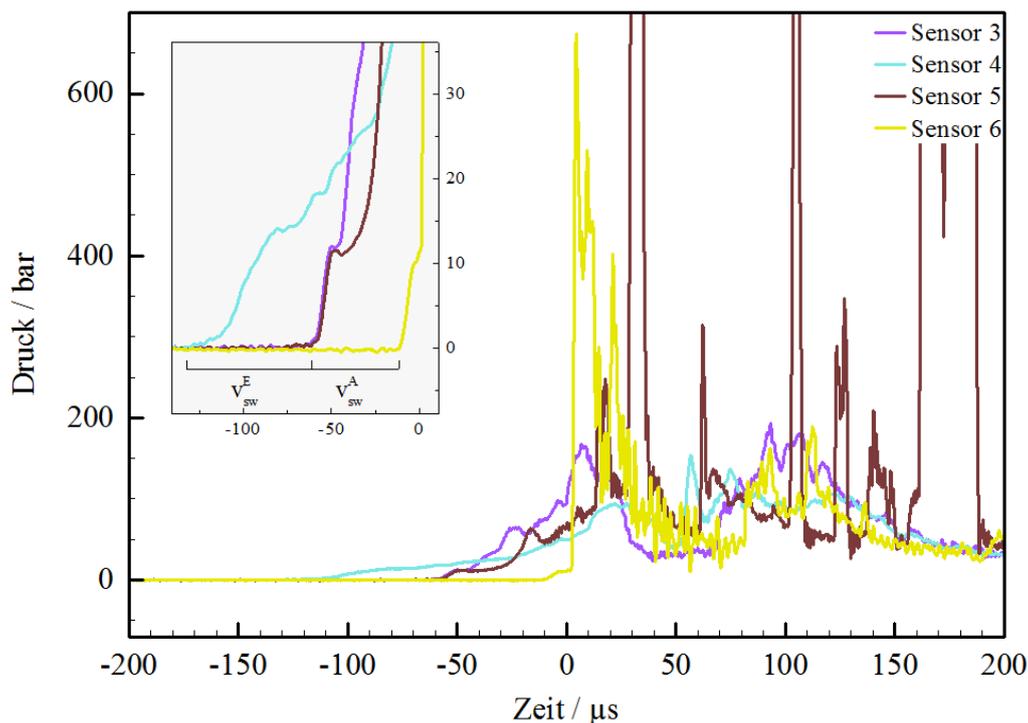


Abb. 4-83: Exemplarischer Druckverlauf an den vier Sensoren im Mikroreaktor.
 $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$.

Auf der Gaseinlassseite liegen die Stoßwellengeschwindigkeiten in einem Bereich von 350 m s^{-1} bis 400 m s^{-1} (siehe Abb. 4-84), was gut mit der berechneten Schallgeschwindigkeit dieses Gasmischunges von $c_s = 355 \text{ m s}^{-1}$ (bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) übereinstimmt. Bei den meisten Zündversuchen dieser Versuchsreihe, besonders bei niedrigem Anfangsdruck oder niedrigem Volumenstrom, konnte die Stoßwellengeschwindigkeit auch auf der Gasauslassseite bestimmt werden. Diese lagen in einem Bereich von 400 m s^{-1} bis 500 m s^{-1} und, wie auch in den vorherigen Versuchsreihen, etwas höher als die Stoßwellengeschwindigkeiten auf der Gaseinlassseite. Da die Versuche mit einem Volumenstrom von $\dot{V} = 350 \text{ Nml min}^{-1}$ vor der Lieferung neuer Drucksensoren durchgeführt wurden, konnten hierfür keine Stoßwellengeschwindigkeiten bestimmt werden.

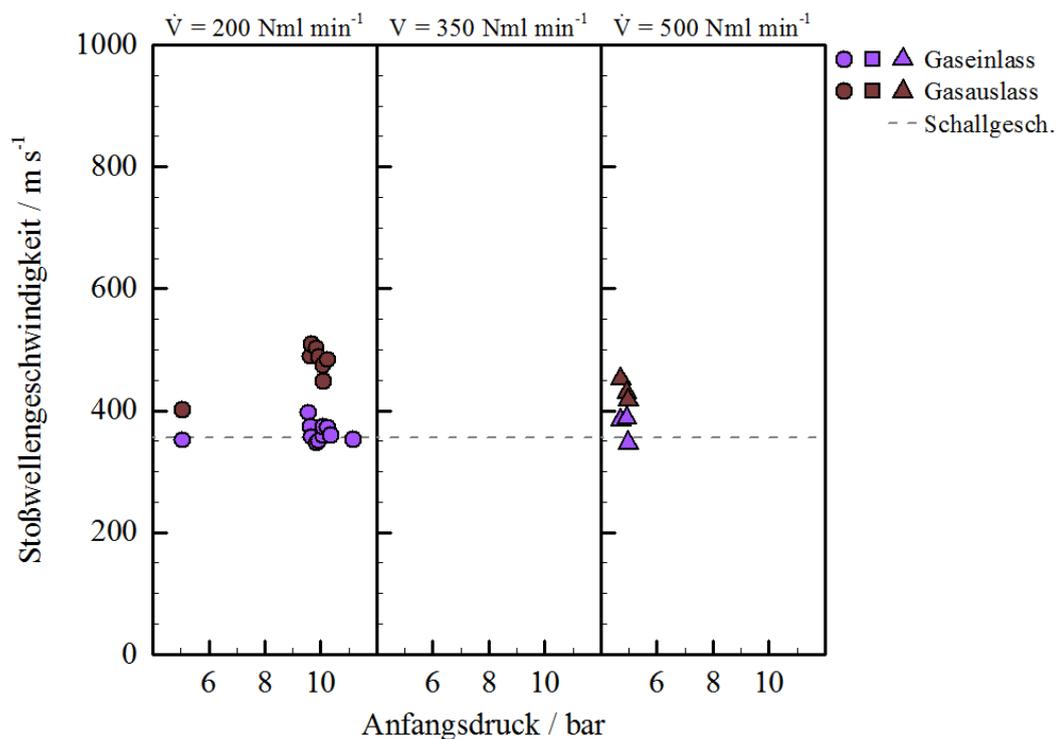


Abb. 4-84: Stoßwellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%, T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}, h = 1,00 \text{ mm.}$$

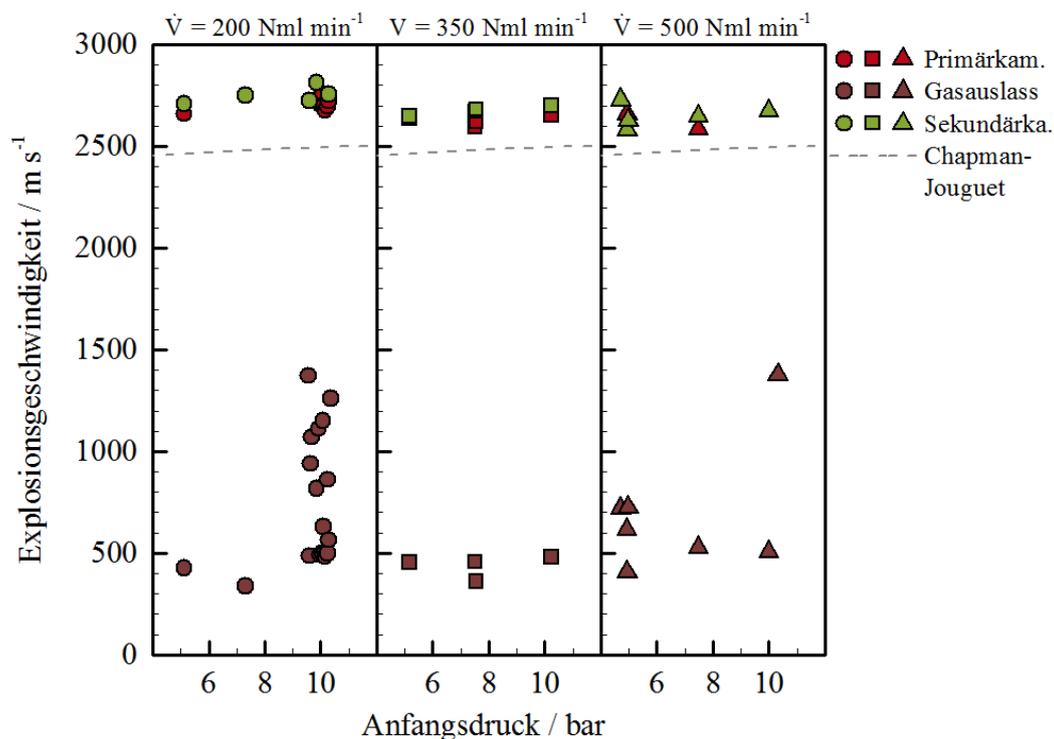


Abb. 4-85: Explosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%, T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}, h = 1,00 \text{ mm.}$$

In dieser Versuchsreihe konnte, nach dem Austauschen des defekten Sensor 7, auch in der Sekundärkammer die Detonationsgeschwindigkeiten experimentell bestimmten werden (siehe Abb. 4-85). Diese liegen ebenfalls in einem sehr hohen Bereich von 2500 m s^{-1} bis 2800 m s^{-1} und meistens geringfügig höher als die Detonationsgeschwindigkeiten in der Primärkammer. Im Reaktorkanal wurden auf der Gasauslassseite meistens sehr geringe Explosionsgeschwindigkeiten im Bereich von etwa 300 m s^{-1} bis 600 m s^{-1} gemessen, was für einen eher deflagrativen Charakter der Explosionsausbreitung spricht. Ausschließlich bei hohen Anfangsdrücken kam es zu höheren Geschwindigkeiten bis zu 1600 m s^{-1} (siehe z. B. Wiederholungsmessungen in Abb. 4-85). Auf der Gaseinlassseite wurden keine Explosionsgeschwindigkeiten bestimmt, da am Sensor 4 bei allen Versuchen ein sehr langsamer und stetiger Druckanstieg gemessen wurde (siehe Abb. 4-83).

Die Explosionsausbreitung im Inneren des Mikroreaktors wurde zusätzlich von einer Hochgeschwindigkeitskamera mit einer Bildfrequenz von $f = 500 \text{ kHz}$ aufgezeichnet. Eine repräsentative Bildauswahl eines Zündversuches ist in Abb. 4-86 dargestellt.

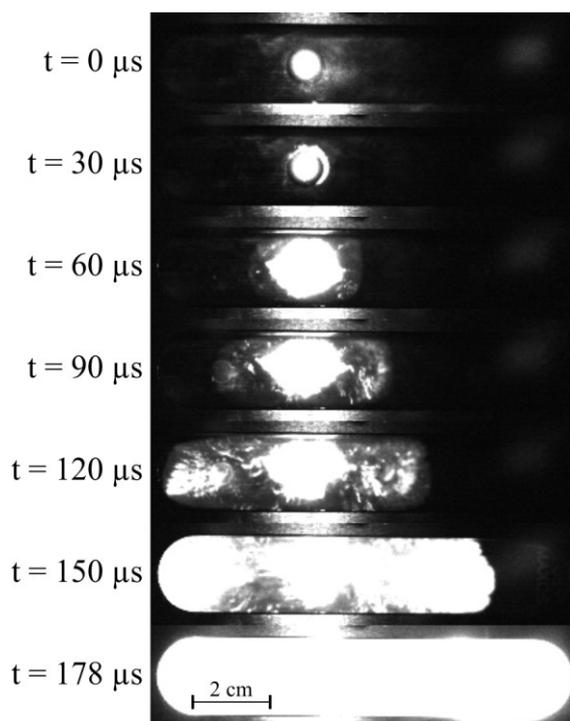


Abb. 4-86: Repräsentative Bildauswahl der Hochgeschwindigkeitsaufnahme eines Zündversuches.

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%, p_0 = 10 \text{ bar}, \dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}, T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}, h = 1,00 \text{ mm}.$$

In Abb. 4-86 sind sieben Einzelbilder und die dazugehörigen Zeitstempel zu sehen. Im obersten Bild ist ausschließlich der laserinduzierte Hotspot auf der Keramikoberfläche als weiße Kreisfläche zu sehen. Auf dem nächsten Bild ist zusätzlich auch die Flamme der Zündung des Gasgemisches zu sehen, die sich kreisförmig um den Umfang des Keramikelements ausbreitet (siehe Abb. 4-87). Der Grund hierfür liegt darin, dass der Durchmesser der

kreisförmigen Einfräsung in der Bodenplatte fertigungstechnisch bedingt geringfügig größer als der Durchmesser des Keramikelements war. Daher existierte ein sehr schmaler kreisförmiger Spalt ($d \approx 100 \mu\text{m}$) zwischen Keramik und Edelstahl, in dem sich ein kleiner Teil des Gasgemisches ansammeln konnte und länger in Kontakt mit dem laserbeheizten Keramikelement war als das darüber strömende Gasgemisch. Diese Tatsache stellt eine plausible Erklärung dafür dar, dass bei den mit dieser Methode durchgeführten Zündversuchen, der Volumenstrom im untersuchten Bereich keine wesentliche Rolle spielte.

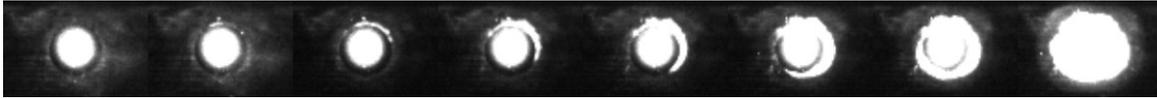


Abb. 4-87: Repräsentative Bildauswahl zur Veranschaulichung der Zündung der Gasphase. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$.

In dem Bild bei $t = 60 \mu\text{s}$ in Abb. 4-86 sind die ersten gebildeten Flammen als grelle weiße Fläche mittig über dem Keramikelement zu sehen, die von einem hellgrau beleuchteten Bereich umgeben ist. Dieser Bereich hat sich bis zum Bild bei $t = 90 \mu\text{s}$ eindeutig in beide Richtungen ausgebreitet, obwohl sich der weiße Bereich dieser Flammen nicht wesentlich vergrößert hat. Der Umriss dieses Bereichs ist sehr markant und dessen abgerundete Form in beide Richtungen daher gut zu erkennen. Eine Erklärung für diesen Bereich, der sich anfangs schneller ausbreitet als die Flammen, ist eine kreisförmige Stoßwelle, die sich mittig von dem Keramikelement in beide Richtungen des Reaktorkanals ausbreitet. Die Druckfront bewirkt lokale Änderungen in der Gasdichte und das Licht der entstandenen Flammen wird daher lokal anders gebrochen, wodurch die Stoßwellenfront sichtbar wird.

Da die Position der beiden Drucksensoren im sichtbaren Teil des Reaktorkanals (Sensoren 4 und 5) auf den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zu erkennen sind (siehe Markierungen in Abb. 4-88), lassen sich die Aufnahmen gut mit den aufgezeichneten Druckverläufen an diesen beiden Sensoren vergleichen. Es ist zu erkennen, dass die sich nach links ausbreitende Stoßwelle den Sensor 4 (S4) im Zeitintervall zwischen $t = 74 \mu\text{s}$ und $t = 94 \mu\text{s}$ passiert und die sich nach rechts ausbreitende Stoßwelle den Sensor 5 (S5) im Zeitintervall zwischen $t = 140 \mu\text{s}$ und $t = 150 \mu\text{s}$ passiert. In Abb. 4-89 sind die zeitlichen Druckverläufe aller vier Sensoren im Reaktorinneren dieses Zündversuches aufgetragen und für einen vereinfachten Vergleich die relevanten Zeitpunkte der Hochgeschwindigkeitsaufnahme durch vertikale Linien markiert. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Druckverläufe mit dem Ausbreitungsverlauf der Stoßwelle, die in den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen als hellgraue abgerundete Front zu sehen ist, zu erkennen.

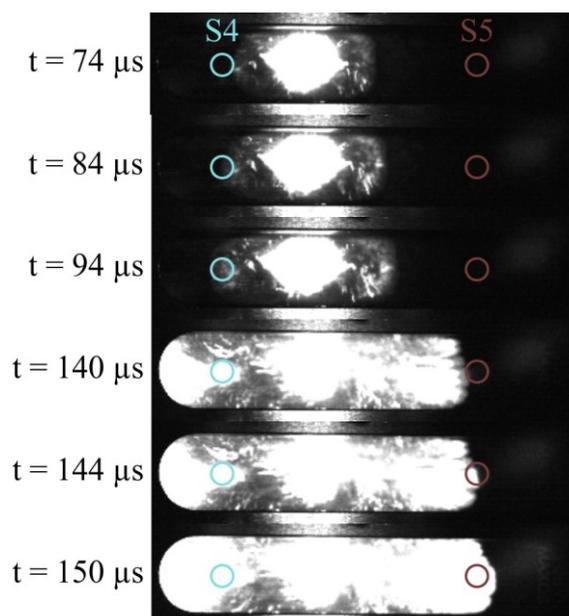


Abb. 4-88: Bildauswahl der Zeitintervalle der Ausbreitung über die Sensoren 4 und 5.

$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$.

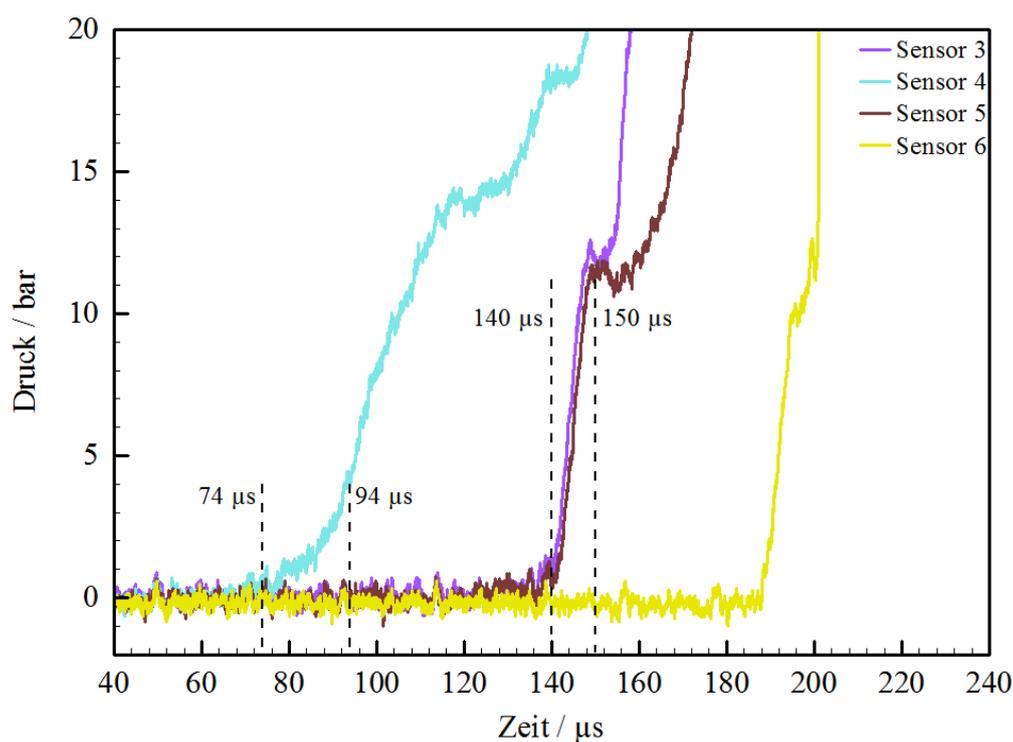


Abb. 4-89: Druckverläufe im Mikroreaktor und markante Zeitpunkte zum Vergleich mit der Hochgeschwindigkeitsaufnahme. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$.

Die Stoßwellengeschwindigkeit im Reaktorinneren lässt sich an Hand der Hochgeschwindigkeitsaufnahmen auch in anderen Bereichen als zwischen zwei Drucksensoren bestimmen, z. B. kurz nach der Zündung, während der Anfangsphase der Stoßwelle. Am Beispiel des exemplarischen Zündversuches aus Abb. 4-86 sind die zeitlichen Verläufe der Stoßwellengeschwindigkeiten auf beiden Seiten des Reaktorkanals in Abb. 4-90 aufgetragen. Es ist eine rapide

Zunahme der Stoßwellengeschwindigkeit auf beiden Reaktorseiten zu sehen. Die Werte liegen in einem Bereich von 250 m s^{-1} und 850 m s^{-1} und stimmen damit sehr gut mit den Stoßwellengeschwindigkeiten überein, die zwischen den Drucksensoren gemessenen wurden (siehe Abb. 4-84). Im Gegensatz zu den Ergebnissen in Abb. 4-84 liegen die Werte auf der Gaseinlassseite jedoch höher als die auf der Gasauslassseite (siehe Abb. 4-90). Das liegt daran, dass an Hand der Hochgeschwindigkeitsaufnahmen, auf beiden Reaktorseiten die Geschwindigkeitswerte zum gleichen Zeitpunkt bestimmt werden konnten. Aus den Druckaufzeichnungen werden die Werte auf beiden Reaktorseiten dagegen zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessen, da das Sensorpaar auf der Gasauslassseite deutlich entfernter vom Hotspot lag als das Sensorpaar auf der Gaseinlassseite (siehe Abb. 4-72).

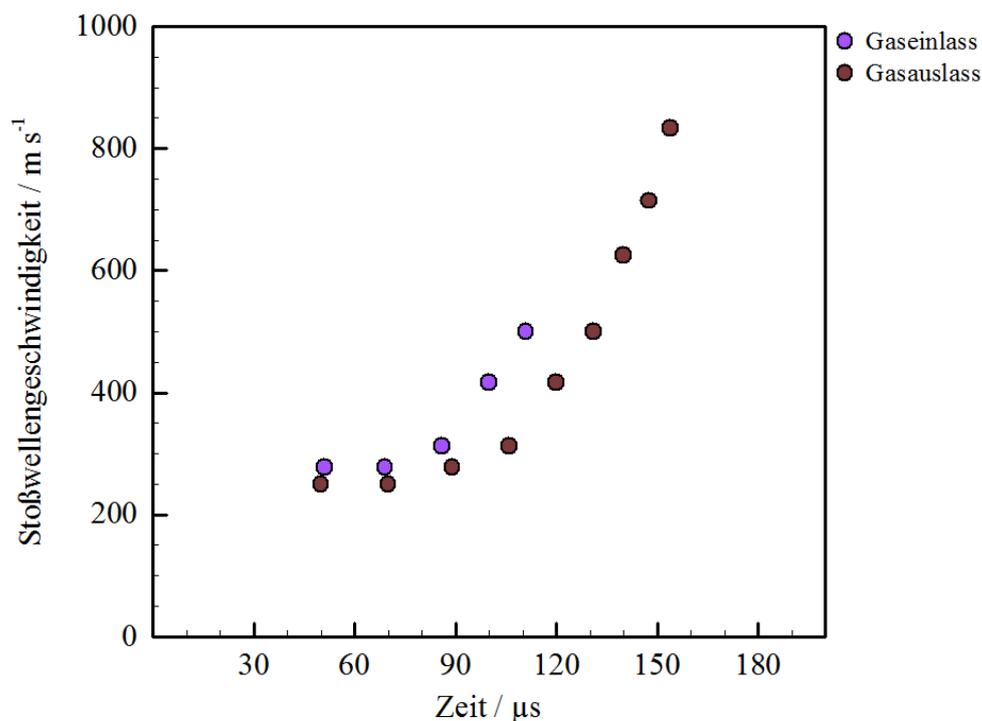


Abb. 4-90: Zeitlicher Verlauf der Stoßwellengeschwindigkeit im Mikroreaktor. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$.

Das bedeutet, dass die ausgehend von dem Hotspot entstehende kreisförmige Stoßwelle sich in Richtung Gaseinlass geringfügig schneller als in Richtung Gasauslass ausbreitet. Dieses Verhalten wurde erwartet, da die Stöchiometrie des Gasgemisches auf der Gaseinlassseite nicht von entstehenden Reaktionsprodukten beeinträchtigt wird und die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches im Reaktorkanal, verglichen zur Stoßwellengeschwindigkeit, vernachlässigbar gering ist ($v_s \leq 0,8 \text{ m s}^{-1}$).

4.2.3. Explosionsdruck

Aus den aufgezeichneten Druckverläufen an den acht Drucksensoren in der Versuchsanlage wurden, außer den bereits beschriebenen Geschwindigkeiten, auch die Explosionsspitzen drücke bestimmt. Die Messergebnisse aller Zündversuche der Versuchsreihe mit Ethen als Brenngas sind in Abb. 4-91 gegen den Anfangsdruck aufgetragen. Zur besseren Einordnung der Messergebnisse, wurden auch hier die berechneten Chapman-Jouguet-Drücke als grau gestrichelte Linie dargestellt.

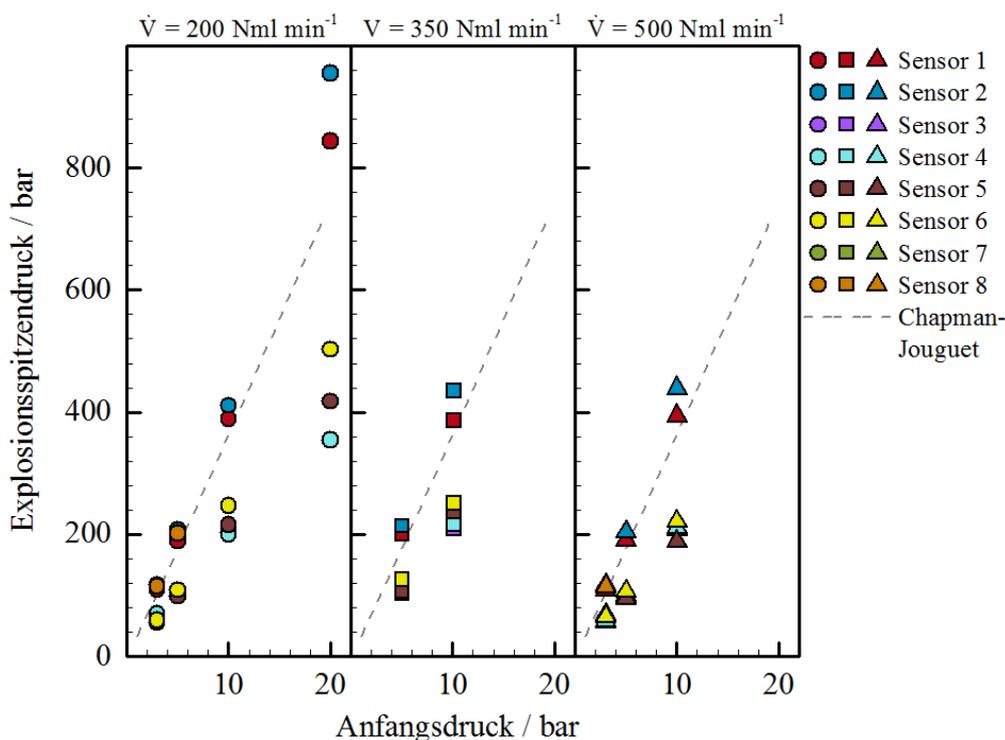


Abb. 4-91: Explosionsspitzen drücke in Abhängigkeit vom Anfangs druck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .

$$\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}, h = 0,50 \text{ mm}, T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Es ist eine ausgeprägte Abhängigkeit aller experimentell bestimmten Explosionsspitzen drücke vom Anfangs druck zu sehen. Dagegen ist im untersuchten Bereich kein Einfluss vom Volumenstrom zu erkennen. Alle in den makroskaligen Kammern gemessenen Explosionsspitzen drücke (Sensoren 1, 2, 7, 8) liegen höher als die berechneten Chapman-Jouguet-Drücke, da es sich bei den Messwerten um Spitzen drücke, die von-Neumann-Drücke, handelt. Dagegen sind im Inneren des Mikroreaktors alle Messwerte (Sensoren 3, 4, 5, 6) niedriger als die berechneten Chapman-Jouguet-Drücke (siehe Abb. 4-91). Ein Grund hierfür könnte die geringe Reaktor kanalhöhe sein, die an den vier Drucksensoren im Reaktor inneren zu sehr geringen Gasvolumina führt, sodass apparativ bedingt nicht die gesamte Druckdynamik erfasst werden kann.

Die Explosionsspitzen drücke der Versuchsreihe mit Methan als Brenngas sind in Abb. 4-92 analog zu den bisherigen Ergebnissen dargestellt. Auch in dieser Versuchsreihe mit Methan als Brenngas ist eine starke Druckabhängigkeit zu sehen und die in den makroskaligen Kammern gemessenen Explosionsspitzen drücke liegen ebenfalls etwas höher als die Chapman-Jouguet-Drücke. Die im Inneren des Mikroreaktors gemessenen Werte zeigen dagegen wesentliche Unterschiede im Vergleich zur Versuchsreihe mit Ethen als Brenngas. Die Messwerte der Sensoren 3 und 5 fallen, besonders im Niederdruckbereich, sehr gering aus ($p_{\text{ex}} < 100$ bar), dagegen werden am Sensor 6 sehr hohe Explosionsspitzen drücke gemessen (siehe Abb. 4-92). Das liegt daran, dass der Explosionsverlauf bei den Zündversuchen mit Methan als Brenngas anfangs einen überwiegend deflagrativen Charakter aufweist, der zu relativ geringen Druck-erhöhungen an den ersten drei passierten Sensoren (4, 3 und 5) führt. Vor dem passieren am Sensor 6 kam es jedoch zum Umschlag in einen detonativen Verlauf (siehe Abb. 4-75), was die hohen Explosionsspitzen drücke, im gleichen Druckbereich wie die in den angrenzenden Kammern, erklärt.

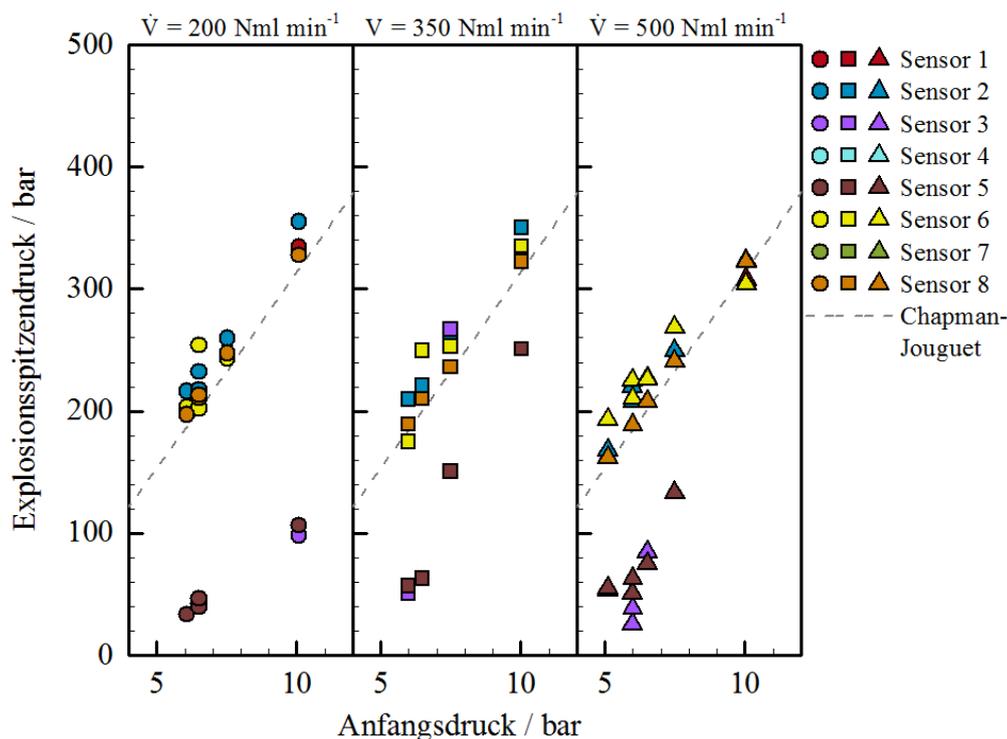


Abb. 4-92: Explosionsspitzen drücke in Abhängigkeit vom Anfangs druck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}, h = 0,50 \text{ mm}, T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}.$$

In Abb. 4-93 sind die Explosionsspitzen drücke der Versuchsreihe bei einer Reaktor-temperatur von $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Auch in dieser Versuchsreihe ist eine markante Abhängigkeit vom Anfangs druck in allen Messergebnissen zu sehen. Die Werte der Sensoren im Reaktorinneren fallen dabei ebenfalls sehr gering aus, außer die des Sensors 6, bei dem der

Umschlag zur Detonation bereits erfolgt ist (siehe Abb. 4-79). Die Messergebnisse in den makroskaligen Kammern liegen auch in dieser Versuchsreihe überwiegend oberhalb der berechneten Chapman-Jouguet-Drücke. Bei einigen Versuchen ist jedoch eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Explosionsspitzen drücke und der berechneten Drücke zu erkennen (siehe Abb. 4-93, Sensor 8). Die Erklärung hierfür liegt darin, dass in den zeitlichen Druckverläufen nicht immer eine ausgeprägte Druckspitze (von-Neumann-Druck) im Bereich der Druckanstiegsflanke zu sehen ist. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 4-94 die zeitlichen Druckverläufe in beiden Kammern dargestellt. Im Gegensatz zum Sensor 2 zeigt der Verlauf am Sensor 8 im Anstiegsbereich keine markante Druckspitze, sondern eher einen plateauförmigen Übergang. Die Sensoren 1 und 7 waren bei diesem Zündversuch offensichtlich defekt.

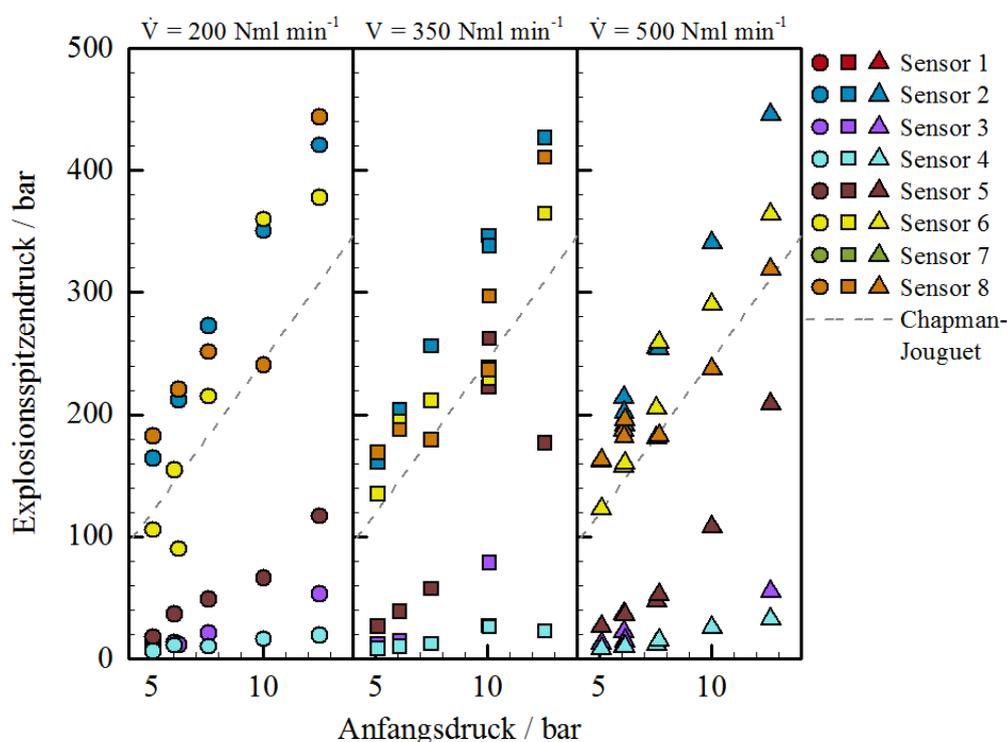


Abb. 4-93: Explosionsspitzen drücke in Abhängigkeit vom Anfangs druck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%, h = 0,50 \text{ mm}, T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}.$$

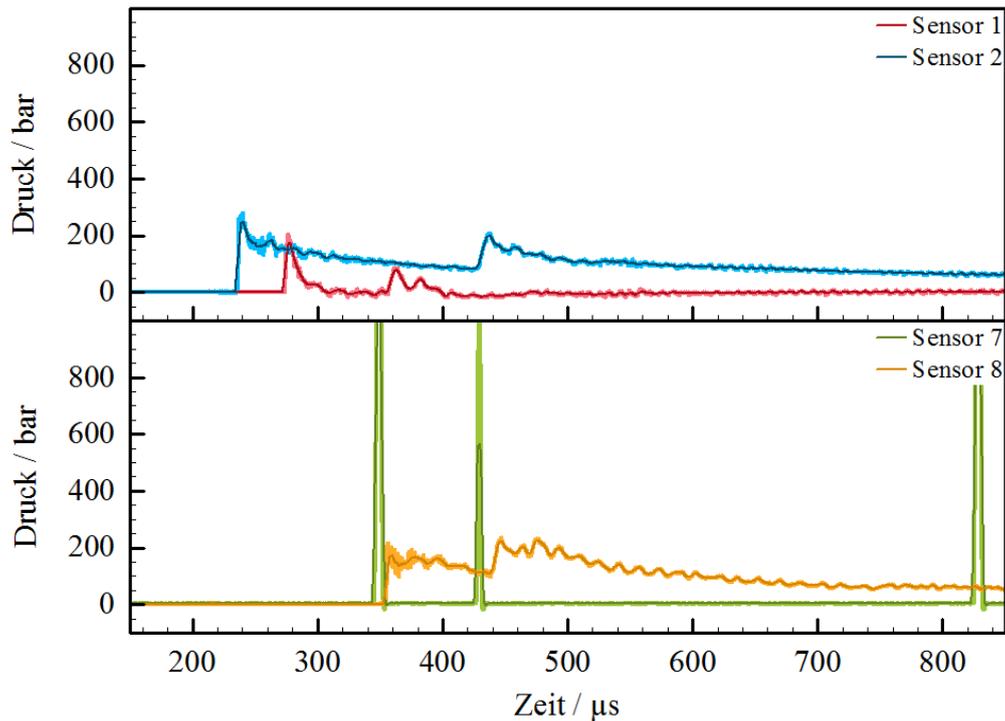


Abb. 4-94: Exemplarischer Druckverlauf in der Primär- (oben) und Sekundärkammer (unten).
 $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 7,5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 350 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 100 \text{ °C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.

Die experimentell bestimmten Explosionsspitzen drücke der Versuchsreihe am Mikroreaktor mit einer Reaktorkanalhöhe von $h = 1,00 \text{ mm}$ sind in Abb. 4-95 dargestellt. Hier kam es im Inneren des Mikroreaktors bei vielen Zündversuchen zu einer sehr langsamen Explosionsdynamik (siehe Abb. 4-96). An allen vier Sensoren ist zuerst der Druckanstieg der vorauslaufenden Stoßwelle zu sehen und anschließend wird ebenfalls an allen vier Sensoren ein sehr langsamer deflagrativer Druckverlauf beobachtet. Dieses Verhalten ist in Abb. 4-95 besonders an den Explosionsspitzen druckwerten vom Sensor 6 zu sehen, die im Vergleich zu den Abbildungen 4-92 bis 4-94 deutlich niedriger ausfallen. Die meisten Messergebnisse der weiteren drei Sensoren im Reaktorinneren liegen, wie auch in den Versuchsreihen davor, im unteren Druckbereich ($p_{\text{ex}} < 100 \text{ bar}$).

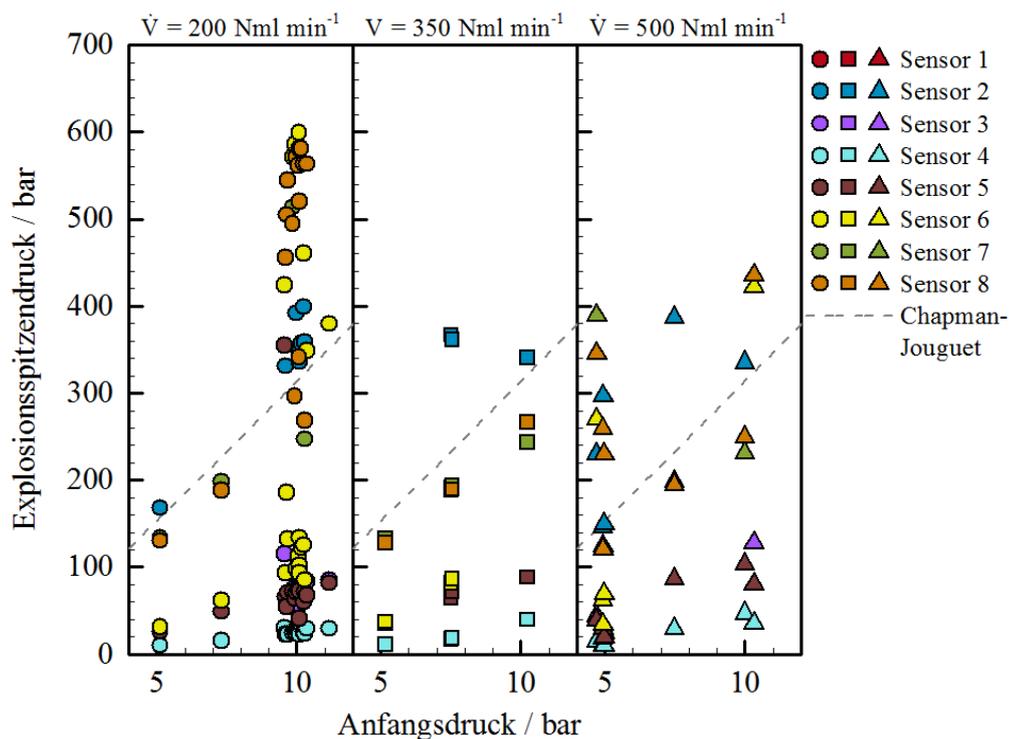


Abb. 4-95: Explosionsspitzenrücke in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .

$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $h = 1,00 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

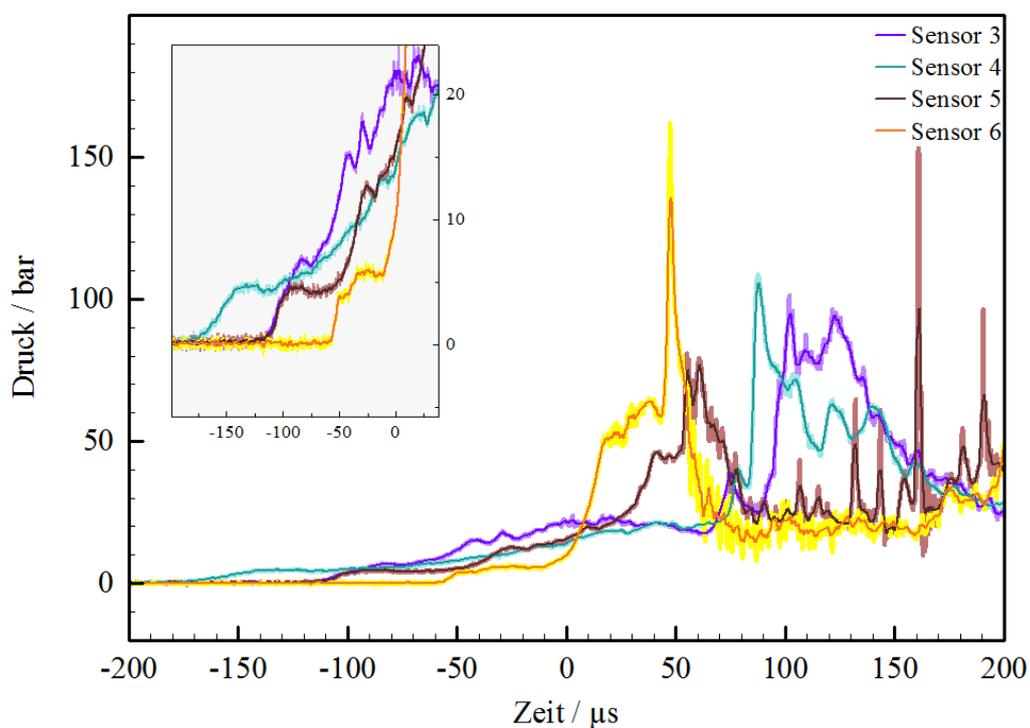


Abb. 4-96: Exemplarischer Druckverlauf an den vier Sensoren im Mikroreaktor.

$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}$, $p_0 = 5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$.

Außer den Explosionsspitzen drücken wurde aus allen aufgezeichneten Druckverläufen auch der Maximaldruck der typischen Druckflanken der Stoßwellen bestimmt. Diese Stoßwellendrücke p_{sw} zeigten ebenfalls eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Anfangsdruck und Werte in einem sehr geringen Druckbereich (bis ca. 30 bar). Auch hier ist im untersuchten Bereich kein Einfluss des Volumenstroms zu erkennen. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 4-97 die Ergebnisse von einer der Versuchsreihen dargestellt.

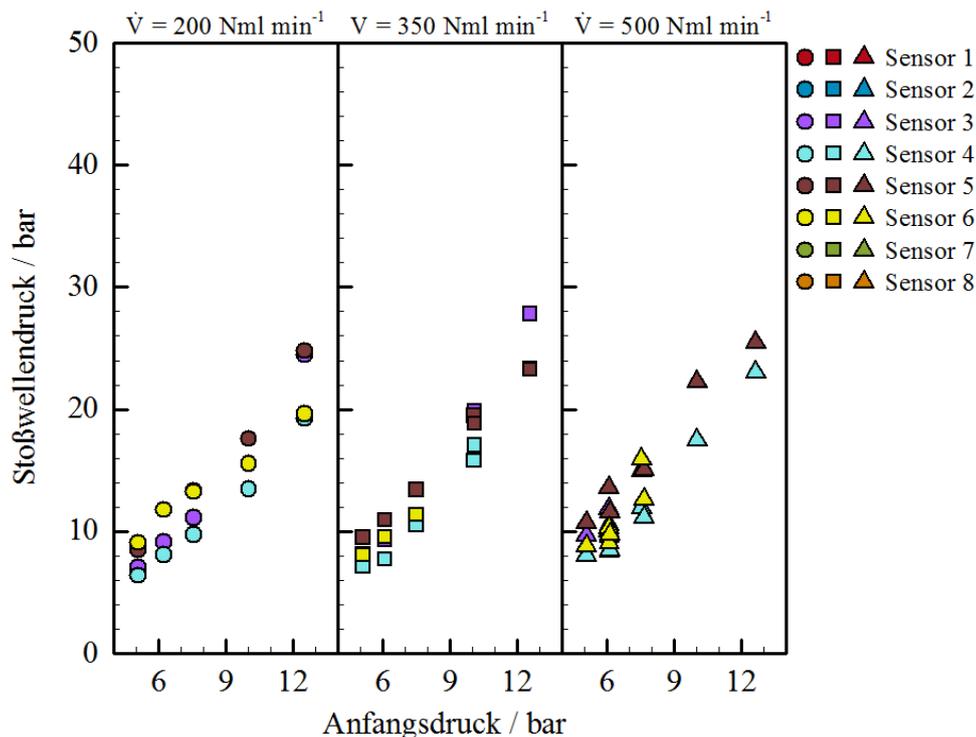


Abb. 4-97: Stoßwellendruck in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} .

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%, h = 0,50 \text{ mm}, T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}.$$

4.3. Auswertung der Versuche mit Katalysatorbeschichtung

Bei den Zündversuchen am Mikroreaktor mit Katalysatorbeschichtung wurde weder Laserbestrahlung noch Keramikelement verwendet um das Gasgemisch zu zünden, sondern der komplette Reaktor allseitig gleichmäßig erhitzt. Laut Herstellerangaben war das Reaktorfenster im Dauerbetrieb für Temperaturen bis maximal $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgelegt. Der erste Zündversuch (siehe Tab. 3-6) wurde daher beendet, nachdem eine Reaktortemperatur von $T_R = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wurde, ohne dass es zu einer Zündung des stöchiometrischen Gasgemisches oder der Entstehung eines Hotspots kam. Da das Glas im Nachhinein jedoch keine erkennbare Verformung aufwies, wurde bei dem zweiten Zündversuch (bei $p_0 = 20 \text{ bar}$) die Reaktortemperatur langsam weiter erhöht. Auch hierbei entstand kein Hotspot auf der Katalysatoroberfläche. Trotz dessen kam es jedoch bei einer Reaktortemperatur von $T_R = 489 \text{ }^\circ\text{C}$ unerwartet zu einer Gasphasenexplosion im Mikroreaktor kanal. Das könnte bedeuten, dass der

aufgeheizte Mikroreaktor selbst, auch ohne Anwesenheit eines Katalysator-Hotspots, eine wirksame Zündquelle darstellen kann. Der Großteil der Katalysatorschicht im Reaktorinneren wurde von der Explosion abgetragen (siehe Abb. 4-98), sodass nur noch eine unbeschädigte katalysatorbeschichtete Reaktorbodenplatte zur Verfügung stand.

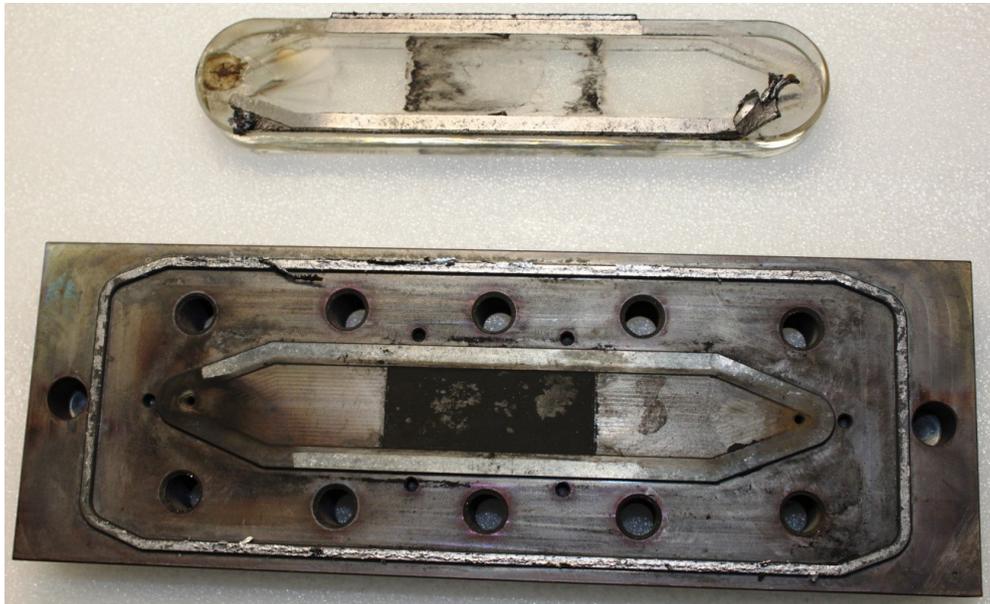


Abb. 4-98: Reaktorfenster (oben) und Bodenplatte (unten) nach der Gasphasenexplosion.

Daher wurde bei dem dritten Zündversuch (bei $p_0 = 30$ bar) der geringste zu untersuchende Volumenstrom von $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$ gewählt und der Zündversuch beendet, nachdem eine Reaktortemperatur von $T_R = 400 \text{ °C}$ erreicht wurde, ohne dass es zur Hotspot-Entstehung kam. Nachdem die Gaszufuhr, die Heizpatronen und beide Kameras abgeschaltet wurden, kam es beim Ablassen des Gasgemisches in die Abgasleitung jedoch zu einer Zündung im Inneren des Mikroreaktors.

Um den Katalysator als Zündquelle dieser Explosionen ausschließen zu können, wurden die Reste des Katalysators auf der zuletzt verwendeten Bodenplatte entfernt und hiermit der vierte Zündversuch (bei $p_0 = 40$ bar) durchgeführt. Hierbei kam es bei einer Reaktortemperatur von $T_R = 455 \text{ °C}$, obwohl kein Katalysator verwendet wurde, auch zur Zündung des Gasgemisches. An den Verschleißspuren an den Einzelteilen des Mikroreaktors ist zu sehen, dass es zur lokalen Glasschmelze des Reaktorfensters direkt auf der gegenüberliegenden Seite der Gaseinlassöffnung kam. Die Flammen waren sogar in der Lage den Edelstahl der Deckelplatte an lokalen Stellen zu schmelzen, der sich hinterher auf der Bodenplatte wieder verfestigte (siehe Abb. 4-99). Die Wärmestrahlung dieser langanhaltenden Flammen ist auch in der Infrarot-Aufnahme auf der Gaseinlassseite zu sehen (siehe Abb. 4-100).



Abb. 4-99: Gaseinlassbereich des Reaktorfensters (links) und der Bodenplatte (rechts) nach der Gasphasenexplosion bei $p_0 = 40$ bar.

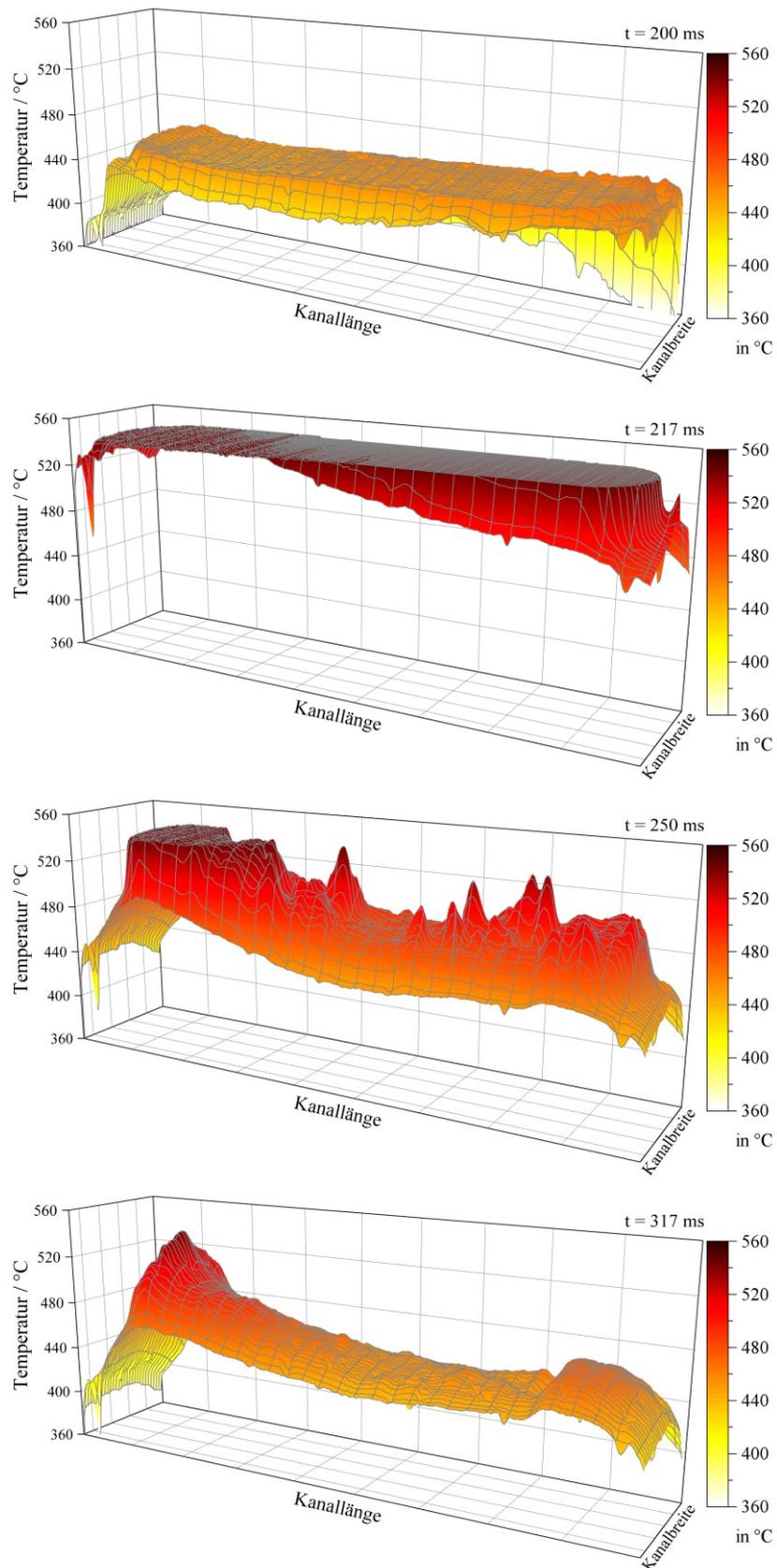


Abb. 4-100: Räumliche Temperaturverteilung im Inneren des Reaktorkanals zu vier verschiedenen Zeitpunkten. Obwohl kein Hotspot auf dem Katalysator entstand ($t = 200$ ms) kam es zu einer Gasphasenexplosion im Reaktorinneren ($t = 217$ ms). Die Obergrenze des Temperaturmessbereiches lag bei $T = 545$ °C.

Die Reaktortemperatur, bei der es zur Zündung der Gasphase im Mikroreaktor kam, lag zwischen 450 °C und 500 °C. Diese Werte liegen niedriger als die mit der Laser-Keramik-Methode bestimmten Mikro-Zündtemperaturen, da bei der Katalysator-Methode sehr hohe Anfangsdrücke (bis $p_0 = 40$ bar) verwendet wurden. Eine Gegenüberstellung der Mikro-Zündtemperaturen (Laser-Keramik-Methode) und der Reaktortemperaturen, bei der es bei den Versuchen mit der Katalysator-Methode zur Zündung kam, ist in Abb. 4-101 dargestellt. Hierbei wurde zusätzlich die in Kapitel 4.2.1 beschriebene Extrapolation nach Semenov (siehe Abb. 4-69) eingezeichnet (Strichlinie). Die Temperaturwerte der Katalysator-Methode liegen deutlich niedriger als die, aus den Ergebnissen der Laser-Keramik-Methode, extrapolierten Werte. Hierfür gibt es verschiedene Gründe, da der Zündungsprozess bei den beiden Methoden sehr unterschiedlich gestaltet ist. Zum einen ist die heiße Oberfläche bei der Katalysator-Methode deutlich größer, da der gesamte Mikroreaktor geheizt wird, statt nur einer Kreisfläche auf der Keramikoberfläche (siehe Tab. 2-4). Zum anderen spielen auch die unterschiedlichen Orte, an denen es bei den beiden Methoden zur Zündung kam, eine relevante Rolle, da sich der Strömungszustand und die Gaskontaktzeit zur heißen Oberfläche an den beiden Orten deutlich unterscheiden. Bei der Katalysator-Methode wurde das Gasgemisch im Bereich der Gaseinlassöffnung in den Mikroreaktor kanal gezündet. Hier strömt das Gasgemisch mit hohem Druck, auf Grund der inneren Reaktorgeometrie, senkrecht und punktuell gegen das geheizte Reaktorfenster (siehe Abb. 3-47). Da an diesem Punkt die Strömungsrichtung um einen Winkel von 90° verändert und der Strömungsquerschnitt deutlich verringert wird, ist die Kontaktzeit des stöchiometrischen Gasgemisches zur heißen Oberfläche in diesem Bereich deutlich größer als die Kontaktzeit zum künstlich erzeugten Hotspot bei der Laser-Keramik-Methode.

Da bei der Katalysator-Methode der komplette Mikroreaktor geheizt wurde und die Drucksensoren nur für Temperaturen bis maximal $T = 130$ °C ausgelegt sind, war es apparativ nicht möglich die Druckverläufe im Reaktorrinneren zu messen. Die zeitlichen Druckverläufe in beiden angrenzenden Kammern sind in Abb. 4-102 dargestellt (Sensor 1 defekt) und zeigen typische Werte bezüglich Detonationsgeschwindigkeit und Explosionsdruck.

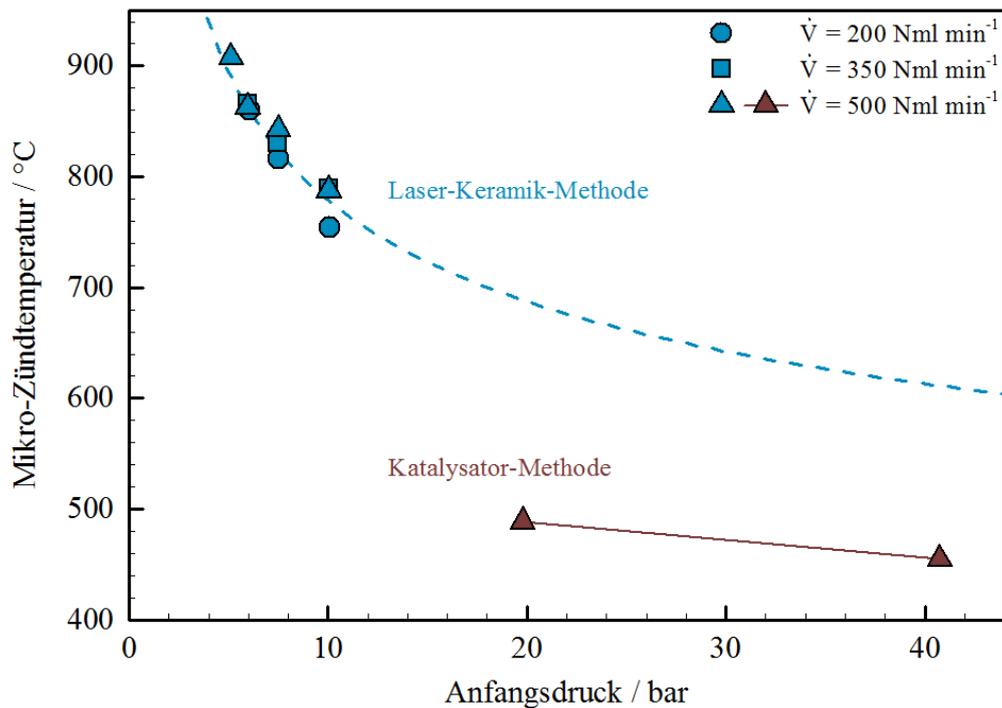


Abb. 4-101: Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 . Vergleich der Ergebnisse der Katalysator-Methode mit denen der Laser-Keramik-Methode.

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%, h = 0,50 \text{ mm.}$$

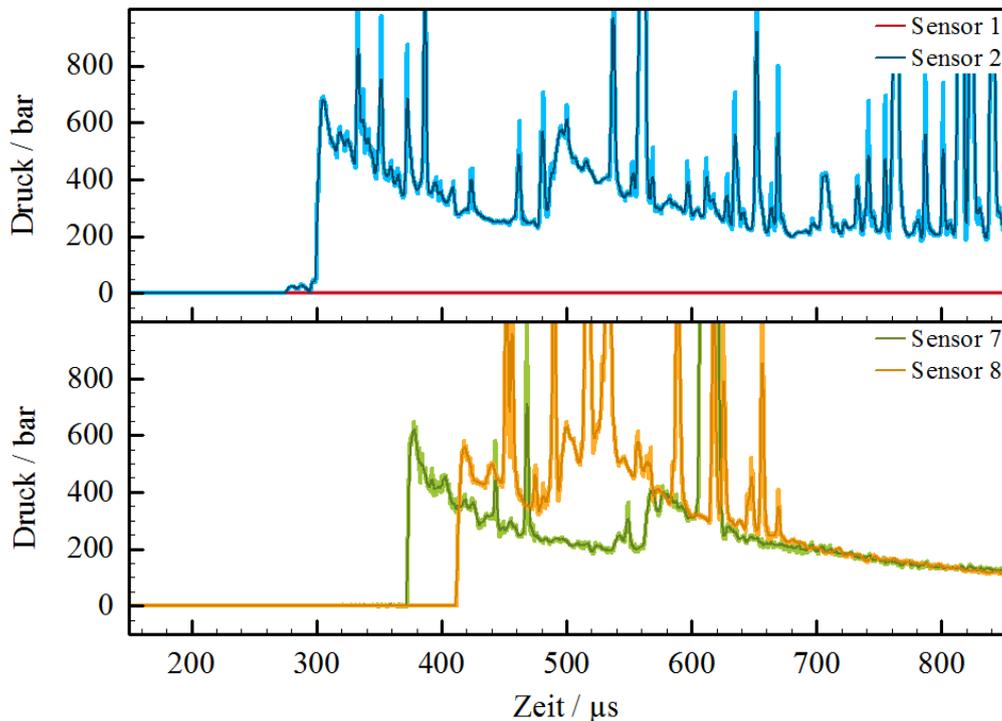


Abb. 4-102: Exemplarischer Druckverlauf in der Primär- (oben) und Sekundärkammer (unten).

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-}\%, p_0 = 20 \text{ bar}, \dot{V} = 500 \text{ Nml min}^{-1}, T_R = 490 \text{ }^\circ\text{C}, h = 0,50 \text{ mm.}$$

4.4. Fehlerbetrachtung

Die Messdaten zur Bestimmung der Mikro-Zündtemperatur wurden von einer Infrarot-Kamera (Xenics, Modell XEVA-FPA-1.7-320) durch den integrierten InGaAs-Detektor mit einem Spektralbereich von 900 nm bis 1700 nm und einer Bildfrequenz von 100 Hz aufgezeichnet. Zur Kalibrierung der Infrarot-Kamera für die Zündversuche mit der Laser-Keramik-Methode wurde der gesamte Mikroreaktor auf Temperaturen von 430 °C, 530 °C und 630 °C erhitzt und jeweils die Temperatur auf der Keramikoberfläche mit der Infrarot-Kamera (unter der gleichen apparativen Versuchsanordnung wie bei den Zündversuchen) aufgezeichnet. Die Auftragung der gemessenen Temperaturen gegen die tatsächlichen (mit Thermoelementen gemessenen) Temperaturen ergibt die Kalibriergerade in Abb. 4-103.

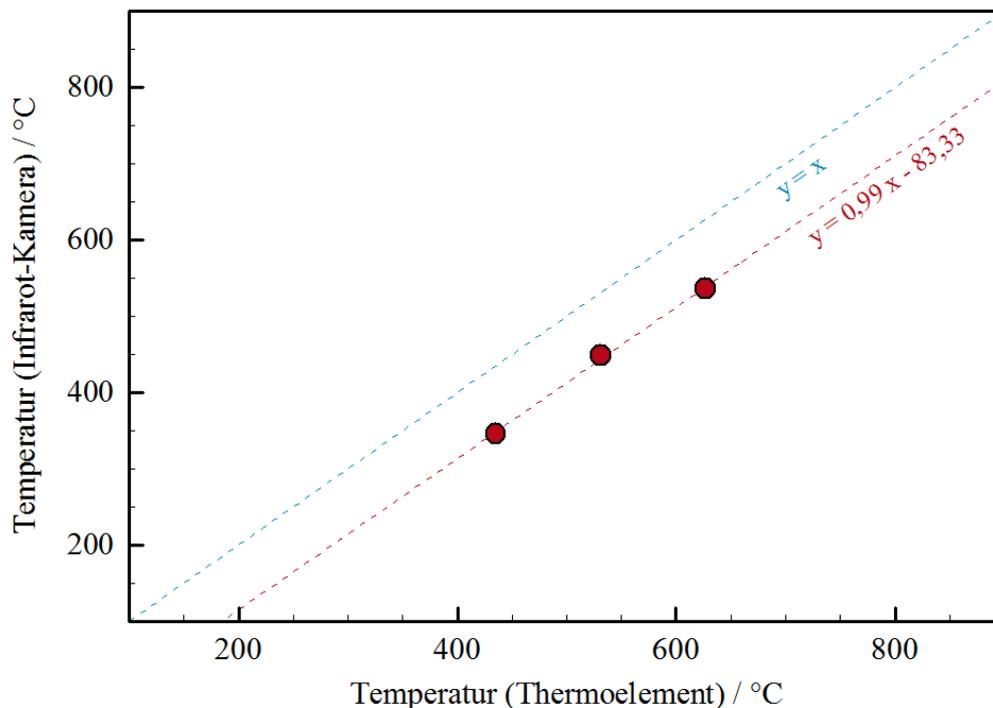


Abb. 4-103: Drei-Punkte-Kalibrierung der Infrarot-Kamera. Auftragung der aufgezeichneten Temperaturen gegen die tatsächlichen (mit Thermoelementen gemessenen) Temperaturen im Mikrokanal.

Die Messwerte zeigen einen linearen Verlauf und die entsprechende Ausgleichsgerade weist eine fast ideale Steigung von 0,99 auf. Es ist jedoch ein konstanter negativer Offset von etwa $\Delta T = -83$ °C zu sehen. Die Tatsache, dass die Infrarot-Kamera niedrigere Werte angibt, als die tatsächlich vorliegenden Temperaturen, kann durch den Einsatz des am Kameraobjektiv montierten Longpass-Filters erklärt werden. Dieser ist für Strahlung mit einer Wellenlänge unterhalb von 1000 nm undurchlässig und verhindert damit eine Verfälschung der Temperaturmessung bei den Zündversuchen durch die eingesetzte Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 940 nm. Da die untere Grenze des von der Infrarot-Kamera messbaren Spektralbereiches

bei einer Wellenlänge von 900 nm liegt, gelangt durch den Filter ein Teil der Wärmestrahlung (mit Wellenlängen von 900 nm bis 1000 nm) nicht auf den Detektor, was zu geringeren Temperaturmesswerten führt.

Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und die Genauigkeit der kontaktlosen Temperaturmessung wurde untersucht, indem zehn Zündversuche bei den gleichen Versuchsbedingungen im Verlauf mehrerer Tage durchgeführt wurden. Die hierbei gemessenen Mikro-Zündtemperaturen sind in Abb. 4-104 gegen den Anfangsdruck aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen sowohl eine gute Reproduzierbarkeit der Zündversuche als auch eine hohe Messgenauigkeit mit einer berechneten Standardabweichung von $\Delta\bar{T} = \pm 5 \text{ K}$ (0,5 %).

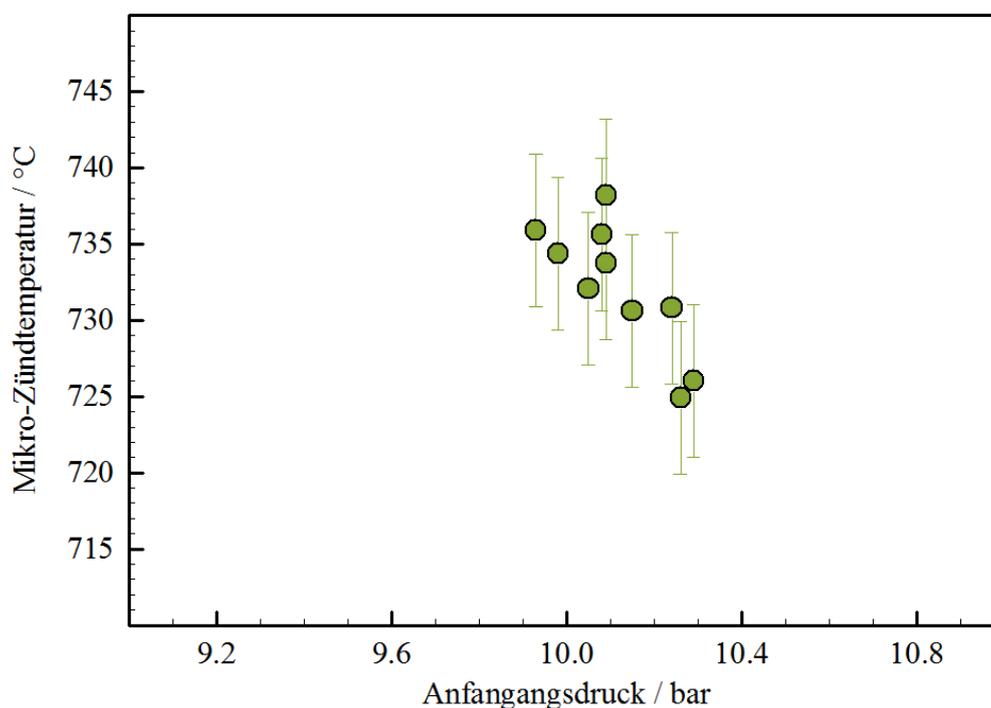


Abb. 4-104: Gemessene Mikro-Zündtemperaturen zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit.

$$\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol-\%}, p_0 = 10 \text{ bar}, T_R = 20 \text{ °C}, \dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}, h = 1,00 \text{ mm}.$$

Die Messdaten zur Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeiten und der Explosionsdrücke wurden von piezoelektrischen Drucksensoren (PCB, Modell 113B23) gemessen, die eine Auflösung von 2,8 mbar, eine Resonanzfrequenz größer als 500 kHz und eine Nicht-Linearität kleiner als 1 % des Messbereichsendwertes von 689,5 bar besitzen. Zur Aufzeichnung der Messdaten wurde ein Transientenrekorder (MF Instruments, Modell TransCom CompactX) mit einer Abtastrate von 20 MHz verwendet. Der Abstand zwischen zwei Drucksensoren eines Sensorpaares beträgt im Inneren des Mikroreaktors jeweils 24 mm

und in den angrenzenden makroskaligen Kammern jeweils 100 mm. Bei einer Detonationsgeschwindigkeit von 2500 m s^{-1} beträgt die berechnete Standardabweichung im Reaktorinneren $\Delta\bar{v} = \pm 50 \text{ m s}^{-1}$ (2 %) und in den Kammern $\Delta\bar{v} = \pm 10 \text{ m s}^{-1}$ (0,4 %).

Der Anfangsdruck wurde in den verschiedenen Anlagebereichen von piezoresistiven Drucksensoren (Keller, Modell PA-10) gemessen, die eine Resonanzfrequenz größer als 30 kHz und eine Nicht-Linearität kleiner als 0,5 % des Messbereichsendwertes von 50 bar besitzen. Zur Überprüfung dieser Genauigkeitsangaben des Herstellers wurden alle Sensoren vor der Versuchsdurchführung an einem digitalen Hochpräzisionsdruckmessgerät (WIKA, Modell CPG 2500) kalibriert. Die Reaktortemperatur wurde von Mantelthermoelementen der Klasse 1 (B+B Thermo-Technik, NiCr-Ni, Typ K) mit Außendurchmessern von 0,5 mm gemessen, die im Messbereich von $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Messgenauigkeit von $\pm 1,5 \text{ K}$ bzw. 0,4 % des Messwertes besitzen.

Das Mischverhältnis und der Gesamtvolumenstrom der binären Gasgemische wurden eingestellt, indem jeweils die Einzelvolumenströme von Brenngas und Oxidator an separaten Massendurchflussreglern (Brooks Instrument, Modell 5850) justiert wurden. Vor der Versuchsdurchführung wurden beide Massendurchflussregler vom Hersteller auf einen Betriebsbereich von 50 Nml min^{-1} bis 500 Nml min^{-1} umgerüstet und jeweils auf das zu verwendende Gas erneut kalibriert. Der relative Messfehler wurde auf unterhalb von 1 % des Messwertes bestimmt.

4.5. Simulation des Hotspots im Mikroreaktor

Die Konstruktion des verwendeten Mikroreaktors, die untersuchten Prozessbedingungen und die angewandte Methode zur Hotspoterzeugung wurden für die Durchführung von CFD-Simulationen (computational fluid dynamics) verwendet. An dieser Stelle ist zu betonen, dass all diese numerischen strömungsmechanischen Berechnungen ausschließlich von Herrn Pascal Hermann an der Universität Stuttgart, mit der Software „Ansys R17.0 Academic“, durchgeführt wurden. Da der zu simulierende Temperaturgradient zwischen der lokalen Hotspottemperatur ($T > 900\text{ °C}$) und der Reaktortemperatur ($T = 20\text{ °C}$) sehr groß ist, ist ein sehr enges Rechengitter (mesh) für die Simulationen notwendig. Diese Tatsache führt zu sehr hohen Hardware-Anforderungen und extrem zeitaufwändigen und speicherintensiven Berechnungen. Da die zur Verfügung gestellte Rechenzeit auf dem verwendeten Computercluster auf maximal drei Tage pro Simulation limitiert ist, war eine erfolgreiche Durchführung der ursprünglich geplanten dreidimensionalen Simulationen nicht möglich. Aus diesem Grund wurden ausschließlich zweidimensionale Simulationen durchgeführt, was für das betrachtete Rechenmodell eine starke Vereinfachung bedeutet. In Abb. 4-105 ist der Querschnitt des dreidimensionalen Rechenmodells dargestellt, der für die zweidimensionalen Simulationen verwendet wurde. Das zu untersuchende Gasvolumen ist hierbei rot, das Keramikelement braun, das Reaktorfenster blau und die Mikroreaktorplatte grau dargestellt.

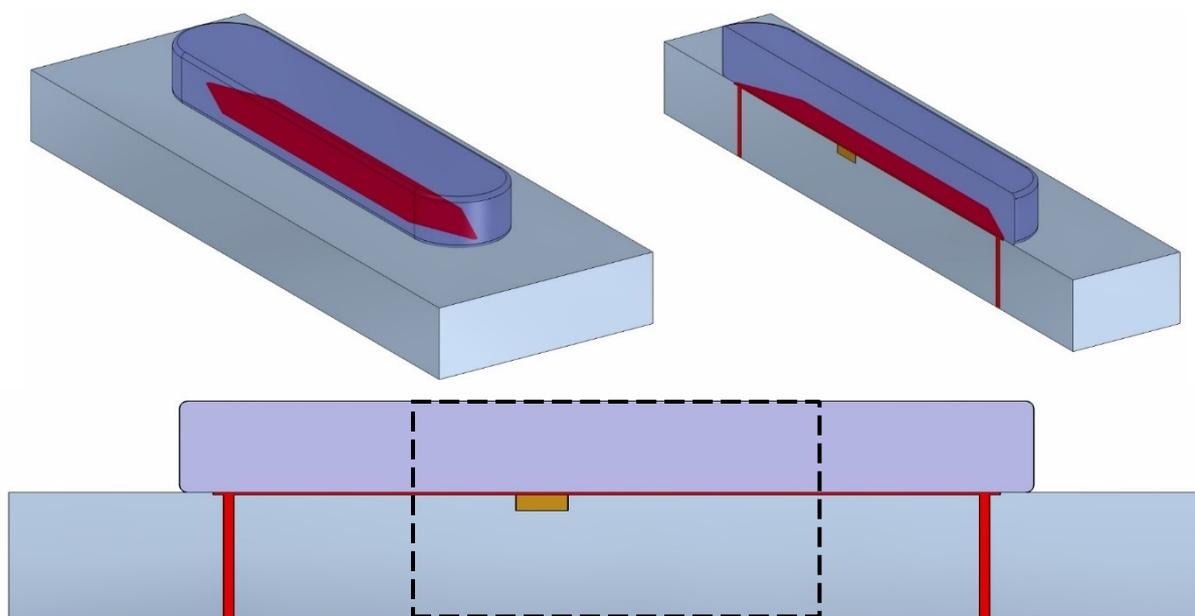


Abb. 4-105: 3D-Rechenmodell (oben links) und dessen Querschnitt (oben rechts). Betrachtetes 2D-Rechenmodell (unten) und das verwendete Rechengebiet (Bereich innerhalb der rechteckigen Markierung). Gasvolumen (rot), Keramikelement (braun), Reaktorfenster (blau) und Mikroreaktorplatte (grau).

Für die Berechnungen gelten folgende Bedingungen und Annahmen:

- Randbedingung der Energiebilanz:
 - Konstante Temperatur ($T = 20 \text{ °C}$) an Rändern des Rechengebiets,
 - Steigender zeitlicher Verlauf der Keramikoberflächentemperatur (siehe Abb. 4-106);
- Randbedingung der Impulsbilanz:
 - Konstanter Anfangsdruck ($p = 10 \text{ bar}$) und Zero-Gradient-Bedingung am Reaktoreinlass,
 - Konstanter Gesamtmassenstrom am Reaktorauslass unter der Bedingung einer gleichmäßigen Massenstromverteilung der Fluide entlang der Kanalbreite (nicht simulierte, dritte Dimension),
 - No-Slip Bedingung der Fluide an Wandoberflächen;
- Annahmen:
 - Die Stoffdaten der Festkörper entsprechen den Werten aus Tab. 4-14,
 - Die Stoffdaten der Fluide wurden über Zustandsgleichungen (Soave-Redlich-Kwong Modell) mit den Werten aus Tab. 4-15 berechnet,
 - Die Wärmeleitfähigkeit der Fluide wurde über das kinetische Modell ‚Modified Eucken‘ berechnet,
 - Die spezifische Wärmekapazität der Fluide wurde über ein Polynom vierten Grades mit den Polynom-Koeffizienten aus Tab. 4-16 berechnet,
 - Es wurde das Turbulenzmodell ‚Shear Stress Transport‘ (SST-Modell) ^[137] verwendet, da dies in der Lage ist auch laminare Grenzschichten abzubilden.

Tab. 4-14: In der Energiebilanz verwendete Stoffdaten der Festkörper.

	Glas	Keramik	Stahl
Wärmeleitfähigkeit in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	60,50	14,00	29,00
Spezifische Wärmekapazität in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	830,00	900,00	430,00
Dichte in kg m^{-3}	7854,00	3800,00	7700,00

Tab. 4-15: In den Zustandsgleichungen verwendeten thermodynamischen Daten der Fluide.

	Methan	Sauerstoff
Kritische Temperatur in K	190,60	154,58
Kritische Druck in bar	46,10	50,43
Kritische Volumen in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	98,60	2500,00
Azentrischer Faktor	0,010	0,021
Siedepunkt in K	111,00	90,20

Tab. 4-16: Zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazitäten der Fluide verwendete Polynom-Koeffizienten.

	Methan	Sauerstoff
a_1	1,64	3,66
a_2 in K^{-1}	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$
a_3 in K^{-2}	$-3,37 \cdot 10^{-6}$	$-1,41 \cdot 10^{-7}$
a_4 in K^{-3}	$5,35 \cdot 10^{-10}$	$2,06 \cdot 10^{-11}$
a_5 in K^{-4}	$-3,16 \cdot 10^{-14}$	$-1,30 \cdot 10^{-15}$

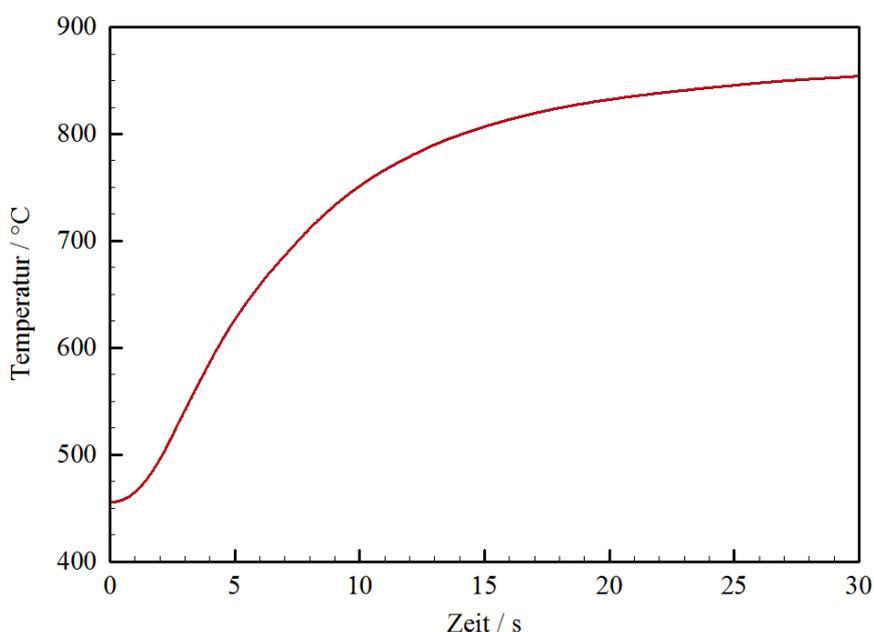


Abb. 4-106: Verwendeter Temperaturverlauf der Oberflächentemperatur des Keramikelementes.

Als konstante Prozessbedingungen wurde für alle Simulationen eine Reaktortemperatur von 20 °C, ein Anfangsdruck von 10 bar, ein Stoffmengenanteil an Methan von 33 Mol-% und ein Stoffmengenanteil an Sauerstoff von 67 Mol-% verwendet. Es wurden insgesamt vier Simulationen mit jeweils zwei unterschiedlichen Kanalhöhen (0,5 mm und 1,0 mm) und zwei unterschiedlichen Volumenströmen (200 Nml min^{-1} und 500 Nml min^{-1}) durchgeführt. In Tab. 4-17 sind die entsprechenden experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen und die dazugehörigen Zeitpunkte in dem verwendeten Keramikoberflächentemperaturverlauf eingetragen. Auf Grund des relativ großen Speicherintervalls von 0,2 s war es nicht möglich, genau diese Zeitpunkte für die Simulationen zu verwenden. Stattdessen wurden die in Klammern gesetzten Zeitangaben (Vielfache von 0,2 s) verwendet.

Tab. 4-17: Verwendete Prozessbedingungen, experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen und die dazugehörigen Zeitpunkte in dem verwendeten Temperaturverlauf der Keramikoberfläche.

Simulation Nr.	1	2	3	4
Kanalhöhe in mm	0,5	0,5	1,0	1,0
Volumenstrom in ml min ⁻¹	200	500	200	500
Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperatur in K	1018	1053	999	1000
Zeit zum Erreichen der Mikro-Zündtemperatur in s	9,61 (9,6)	12,04 (12,0)	8,65 (8,6)	8,67 (8,6)

Ohne Berücksichtigung der chemischen Reaktion zeigen die Simulationsergebnisse, dass die höchste Temperatur des Gasgemisches am in Strömungsrichtung hinteren Ende der Keramikoberfläche zu erwarten ist (auf der rechten Seite in Abb. 4-107). Da der Zündungsort im Bereich der höchsten Temperatur vermutet wird, wird dieser Ausschnitt in den Abbildungen 4-108 und 4-109 vergrößert dargestellt. Aus fertigungstechnischen Gründen entsteht zwischen dem Umfang des Keramikelementes ($d = 5,0$ mm) und dem Umfang der kreisförmigen Einfräsung in der Reaktorplatte ($d = 5,2$ mm) ein ringförmiger Spalt zwischen Keramik und Edelstahl. Dieser Ringspalt wurde in den Simulationen als verfügbares Volumen für das Gasgemisch berücksichtigt und ist in den Querschnittsabbildungen als senkrecht zum Mikrokanal stehendes Gasvolumen zu sehen.

Die erhöhte Temperatur führt zu einer Verringerung der Gasdichte (siehe Abb. 4-109), was zu einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit in diesem Bereich führt. Zusätzlich liegt die Strömungsgeschwindigkeit im Mikrokanal mit einer Höhe von 0,5 mm deutlich höher als bei einer Kanalhöhe von 1,0 mm (siehe Abb. 4-110). Die größere Strömungsgeschwindigkeit führt zu niedrigeren Temperaturwerten (beim Vergleich zu jeweils gleichen Zeitpunkten). Hierdurch kann erklärt werden, dass das Erreichen der Mikro-Zündtemperatur bei der geringeren Kanalhöhe längere Zeit benötigt, als bei der größeren (siehe Tab. 4-17).

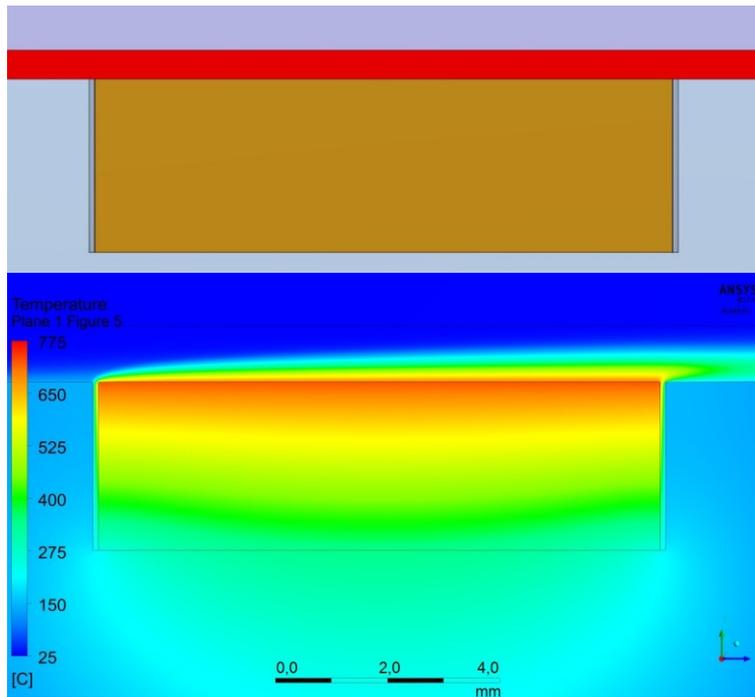


Abb. 4-107: Oben: Schematische Darstellung des Keramikelements (braun) und des Gasvolumens (rot).
 Unten: Temperaturverteilung der Simulation mit $h = 1,0 \text{ mm}$ und $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$ bei $t = 8,6 \text{ s}$.
 Strömungsrichtung nach rechts. Die größte thermische Grenzschicht wird über dem rechten Ende der
 Keramikoberfläche erwartet.

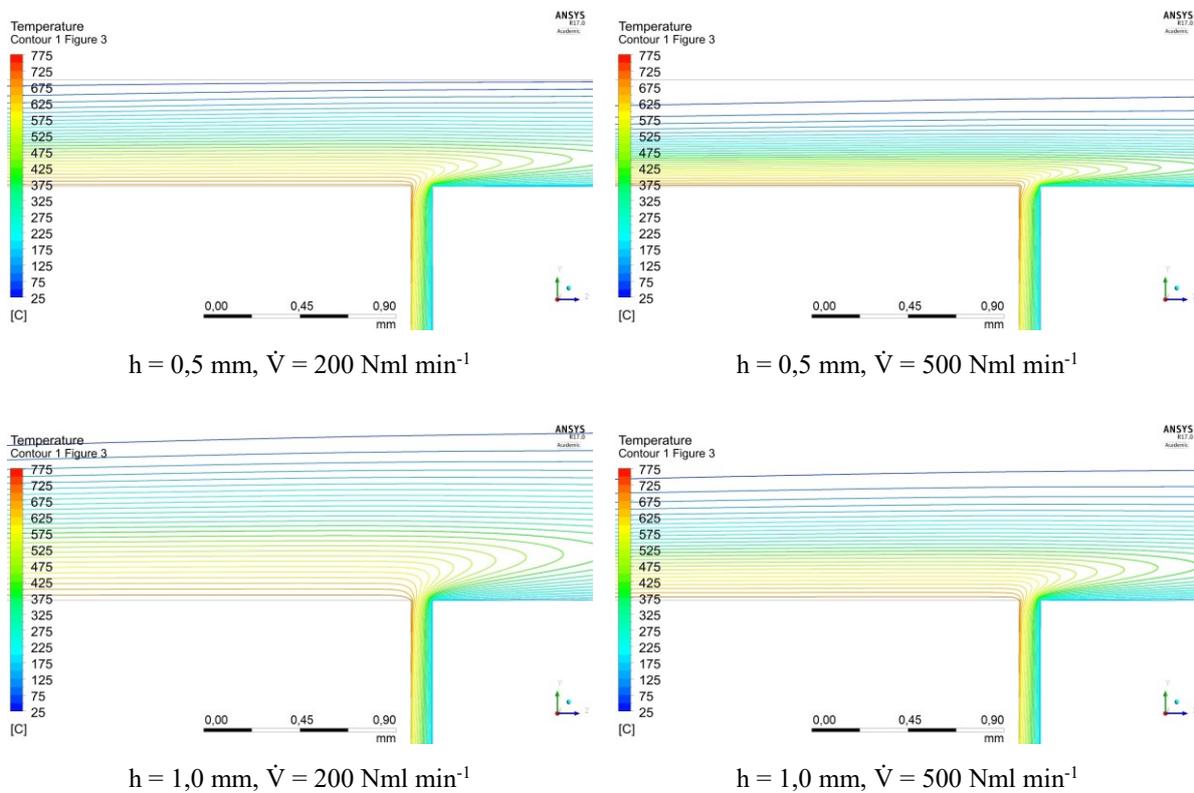


Abb. 4-108: Temperaturkonturen der vier Simulationen jeweils bei $t = 8,6 \text{ s}$. Strömungsrichtung nach rechts.
 Ausschnittvergrößerungen auf den Bereich der höchsten Temperaturen.

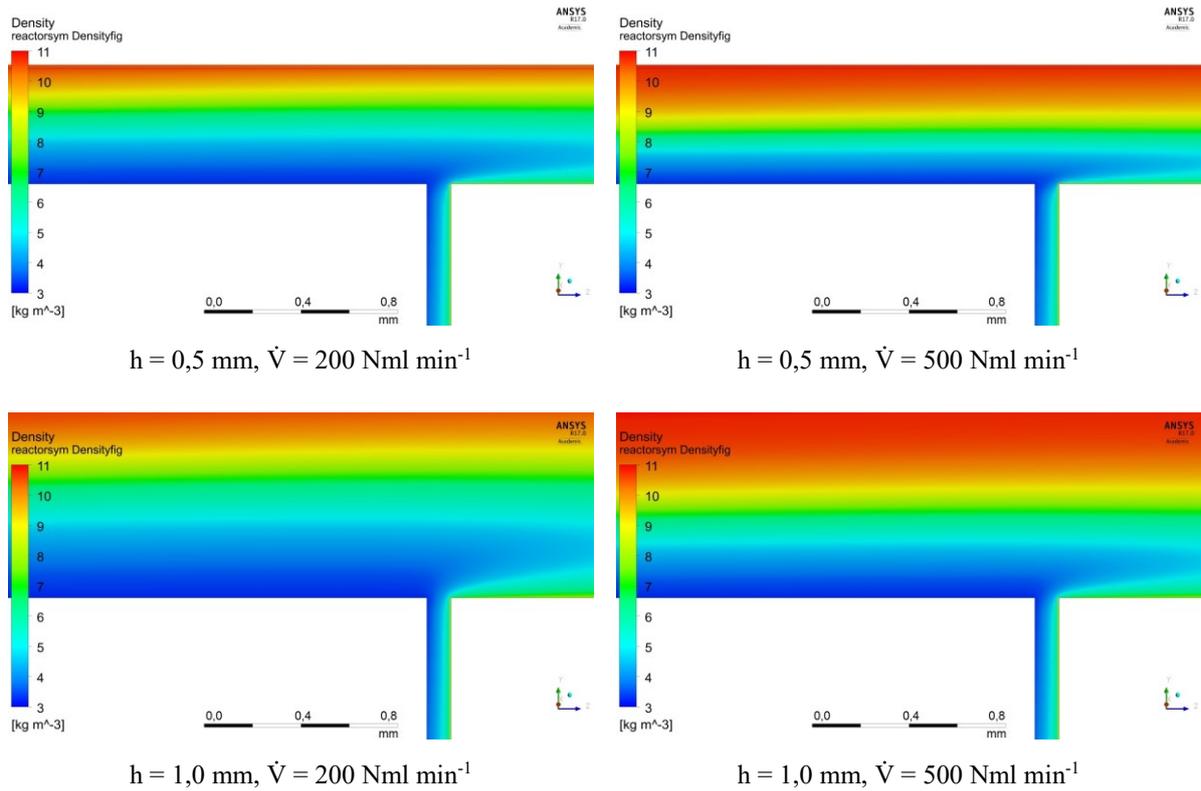


Abb. 4-109: Dichteverteilung der vier Simulationen jeweils bei $t = 8,6 \text{ s}$. Strömungsrichtung nach rechts. Ausschnittvergrößerungen auf den Bereich der niedrigsten Gasdichte.

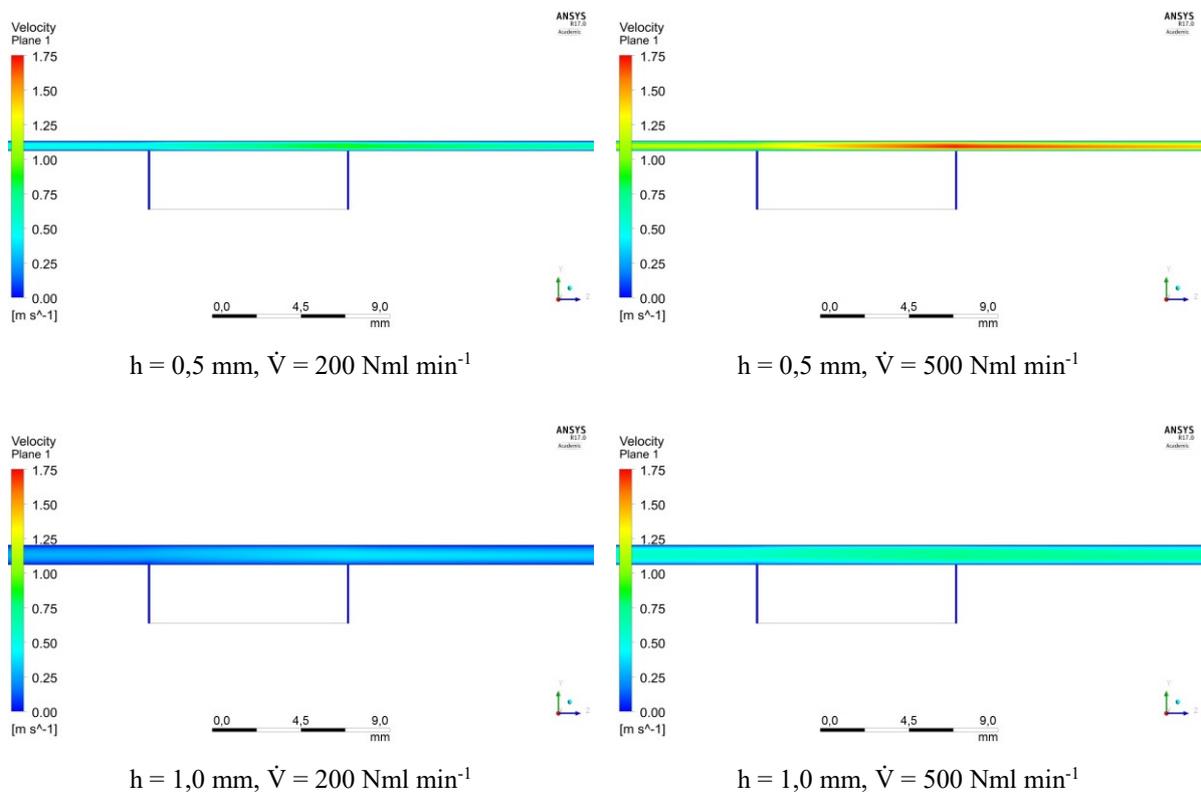


Abb. 4-110: Strömungsgeschwindigkeitsverteilung der vier Simulationen jeweils bei $t = 8,6 \text{ s}$. Strömungsrichtung nach rechts. Der ringförmige Spalt ist auf beiden Seiten des Keramikquerschnittes zu sehen.

Zur zusätzlichen Berücksichtigung der Reaktionskinetik wurde ein sehr vereinfachtes dreistufiges (konsekutiv-paralleles) Reaktionsschema verwendet^[138]. Die berücksichtigten Teilreaktionen sind in Tab. 4-18 aufgeführt. Die Gleichungen (36) bis (38) sind die dazugehörigen kinetischen Gleichungen.

Tab. 4-18: Berücksichtigte Teilreaktionen der stark vereinfachten Reaktionskinetik.

Teilreaktion	Aktivierungsenergie E_A in kJ mol^{-1}	Reaktionsenthalpie ΔH_R in kJ mol^{-1}	Präexponentieller Faktor A in $(\text{mol m}^{-3})^{(1-c)} \text{s}^{-1}$	Konzentrationsexponent
$2 \text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$E_1 = 290,651$	$\Delta H_{R,1} = -1039$	$A_1 = 8,74 \cdot 10^{13}$	$c_1 = 1,4$
$2 \text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_2} 2 \text{CO}_2$	$E_2 = 527,101$	$\Delta H_{R,2} = -566$	$A_2 = 1,31 \cdot 10^{25}$	$c_2 = 2,2$
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \xrightarrow{k_3} \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$E_3 = 999,074$	$\Delta H_{R,3} = -803$	$A_3 = 3,85 \cdot 10^{47}$	$c_3 = 1,0$

$$-\frac{d}{dt}[\text{CH}_4] = k_1[\text{CH}_4]^{c_1} = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)[\text{CH}_4]^{c_1} \quad (36)$$

$$-\frac{d}{dt}[\text{CO}] = k_2[\text{CO}]^{c_2} = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)[\text{CO}]^{c_2} \quad (37)$$

$$-\frac{d}{dt}[\text{CH}_4] = k_3[\text{CH}_4]^{c_3} = A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)[\text{CH}_4]^{c_3} \quad (38)$$

$$H_S = k_1[\text{CH}_4]^{c_1} \cdot \Delta H_{R,1} + k_2[\text{CO}]^{c_2} \cdot \Delta H_{R,2} + k_3[\text{CH}_4]^{c_3} \cdot \Delta H_{R,3} \quad (39)$$

Die Simulationsergebnisse unter Berücksichtigung dieser vereinfachten Kinetik zeigen, dass das Gasgemisch in Strömungsrichtung am Ende der Keramikoberfläche gezündet wird (siehe Abb. 4-111). Die Berechnung der simulierten Reaktionsenthalpie H_S wird durch Gleichung (39) beschrieben. Da alle berücksichtigten Teilreaktionen exotherm ($\Delta H_R < 0$) verlaufen, wird die simulierte Reaktionsenthalpie H_S negativ sobald eine chemische Reaktion in der Simulation stattfindet. Zur Verbesserung der Stabilität der kinetischen Berechnungen durch das Vermeiden von Überlauf Fehlern bei hohen Temperaturwerten, wurde eine maximale Grenztemperatur von 1175 K festgelegt. Die berechneten Zündtemperaturen aus den Simulationen zeigen Werte von ca. $T = 1133 \text{ K}$ und liegen damit um etwa 133 K über den experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen von ca. $T = 1000 \text{ K}$. Diese Temperaturdifferenz wurde berücksichtigt um die, bei den kinetischen Berechnungen verwendeten Zündtemperaturen auf die experimentellen Messwerte zu normieren.

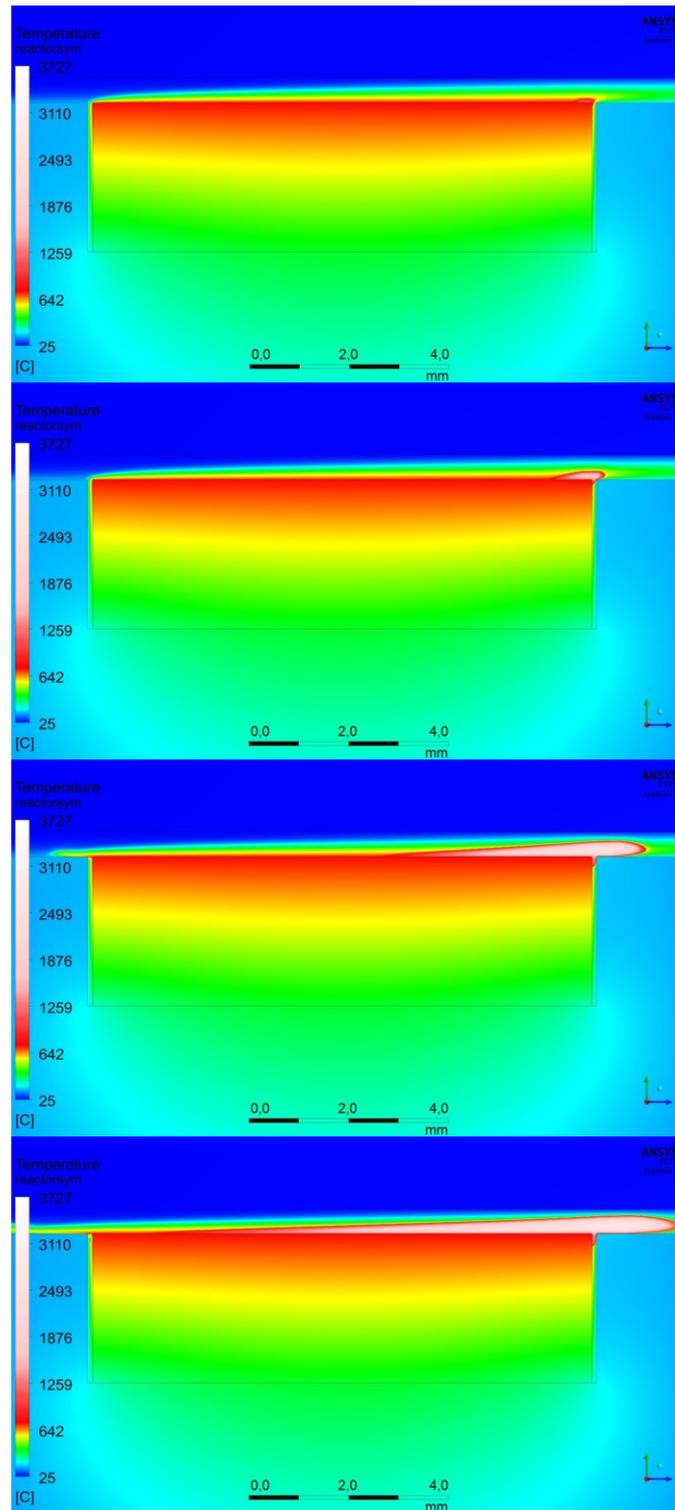


Abb. 4-111: Temperaturverteilung der Simulation mit $h = 0,5 \text{ mm}$ und $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$ bei vier unterschiedlichen Zeitpunkten. Strömungsrichtung nach rechts. Der Zündungsort ist am rechten Ende der Keramikoberfläche zu beobachten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Sicherheitstechnische Untersuchungen zum Einsatz von Mikroreaktoren für stark exotherme Oxidationsreaktionen von Gasgemischen mit Zusammensetzungen innerhalb des Explosionsbereiches wurden durchgeführt und die Wirkung von Hotspots als potentielle Zündquellen untersucht. Es wurden binäre Gemische aus Brenngas und reinem Sauerstoff mit stöchiometrischer Zusammensetzung bezüglich der Totaloxidation verwendet, um das sicherheitstechnische Worst-Case-Szenario darzustellen. Auf diese Weise wurde auch gewährleistet, dass sich die Gemischzusammensetzungen innerhalb des jeweiligen, durch die Skalierungseffekte im Mikrokanal reduzierten^[130], Explosionsbereiches befinden. Als Brenngase wurden Methan und Ethen, als jeweilige Vertreter der Explosionsgruppen IIA und IIB und der Temperaturklassen T1 und T2, verwendet.

Bei diesen sicherheitstechnischen Untersuchungen steht der sekundäre Explosionsschutz und hier insbesondere die Fragestellung im Vordergrund, ob ein in Mikroreaktoren entstehender Hotspot eine wirksame Zündquelle für Gasphasenexplosionen darstellen kann. Ist dies der Fall, ist weiterhin zu klären, wo potentielle Grenzbedingungen zur Verhinderung der Wirkung liegen. Hierfür wurde ein Messverfahren zur Bestimmung der in Mikroreaktoren geltenden Mikro-Zündtemperaturen T_i^{μ} entwickelt und die entsprechenden Mikroreaktor-konstruktionen gefertigt. Auf einer Keramikoberfläche im Inneren des Mikrokanals konnte mittels externer Laserbestrahlung ein künstlicher Hotspot mit regulierbarer Temperatur erzeugt werden. Es wurde die Abhängigkeit der Mikro-Zündtemperatur von Betriebsbedingungen wie Anfangsdruck, Volumenstrom, Reaktortemperatur, Mikrokanalhöhe und verwendetem Brenngas untersucht.

Die experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen der Gasgemische mit Methan als Brenngas liegen im Bereich von $T_i^{\mu} = 700 \text{ °C}$ bis $T_i^{\mu} = 900 \text{ °C}$ und damit deutlich höher als die der Gemische mit Ethen, deren Messwerte im Bereich von $T_i^{\mu} = 550 \text{ °C}$ bis $T_i^{\mu} = 750 \text{ °C}$ liegen. Dieser Trend spiegelt sich, auf Grund der höheren sicherheitstechnischen Brisanz von Ethen im Vergleich zu Methan, auch in den Werten der konventionell gemäß DIN EN 14522 bestimmten Zündtemperaturen von Methan ($T_i = 600 \text{ °C}$) und Ethen ($T_i = 440 \text{ °C}$) wieder. Hierbei ist zu beachten, dass, obwohl erhöhte Anfangsdrücke und reiner Sauerstoff als Oxidator verwendet wurden, die experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen deutlich höher als die bei Atmosphärendruck und mit Umgebungsluft als Oxidator bestimmten, konventionellen Zündtemperaturen liegen.

Eine Erhöhung des Anfangsdruckes führte bei allen Versuchsreihen zu einer deutlichen Abnahme der gemessenen Mikro-Zündtemperatur. Bei einer Auftragung nach dem Modell von

Semenov ergeben die Messwerte der unterschiedlichen Messreihen jeweils einen linearen Verlauf. Aus den jeweiligen Ausgleichsgeraden lassen sich die zu erwartenden Mikro-Zündtemperaturen für beliebige Anfangsdrücke, bei sonst unveränderten Betriebsbedingungen, berechnen. Bei hohen Anfangsdrücken ($p > 20$ bar) zeichnet sich ein unterer Grenzwert der Mikro-Zündtemperatur ab und bei niedrigen Anfangsdrücken ($p < 3$ bar) lagen die Mikro-Zündtemperaturen oft über der Grenze der maximalen apparativ erzeugbaren Hotspottemperatur ($T > 930$ °C).

Es wurde experimentell belegt, dass die Mikrokanalhöhe einen relevanten Einfluss auf die Mikro-Zündtemperatur hat. Mit abnehmender Kanalhöhe nimmt die Mikro-Zündtemperatur zu, da größere spezifische Oberflächen sowohl die Wärmeabfuhr des Mikroreaktors als auch das Quenchen von entstehenden Radikalen begünstigen. In der verwendeten Mikroreaktor konstruktion führt eine Halbierung der Kanalhöhe von 1,00 mm auf 0,50 mm zu einem Anstieg des Oberfläche/Volumen-Verhältnisses von 2120 m^{-1} auf 4120 m^{-1} . Die bei diesen Kanalhöhen experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen stiegen dabei von 840 °C auf 910 °C bei einem Anfangsdruck von 5 bar bzw. von 720 °C auf 770 °C bei einem Anfangsdruck von 10 bar. Der durchschnittliche Anstieg der Mikro-Zündtemperatur betrug zirka $\Delta T = 60$ °C.

Die Reaktortemperatur hat im untersuchten Bereich (bis 100 °C) keinen signifikanten Einfluss auf die Messwerte der Mikro-Zündtemperatur. Diese Beobachtung trifft die Erwartungen für das Szenario des ‚künstlich‘ erzeugten, laserinduzierten Hotspots, da die Hotspottemperatur in diesem Fall nicht von der Reaktortemperatur beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu wird die Hotspottemperatur im Szenario eines durch die Reaktion hervorgerufenen Hotspots auf einer Katalysatoroberfläche stark von der Reaktortemperatur beeinflusst, da die Reaktionsgeschwindigkeit der relevanten chemischen Reaktion und somit auch die lokal entstehende Reaktionswärme in der Regel stark temperaturabhängig ist.

Die Variation des Volumenstroms zeigte im untersuchten Bereich (von 200 Nml min^{-1} bis 500 Nml min^{-1}) keinen deutlichen Einfluss auf die Mikro-Zündtemperatur. Die Messwerte zeigen keinen eindeutigen Trend und bei allen Versuchsreihen eine relativ geringe Streuung mit Standardabweichungen im Bereich von 1 °C bis 20 °C, was im Wesentlichen an der Messgenauigkeit der kontaktlosen Temperaturmessung liegt. Im Szenario des laserinduzierten Hotspots hat auch der Volumenstrom keinen maßgeblichen Einfluss auf die Hotspottemperatur. Im Falle von Katalysatorbeschichtungen in Mikroreaktoren besteht jedoch die Gefahr des thermischen Durchgehens (Runaway-Reaktion), da eine Erhöhung des Volumenstroms hier zu einer Zunahme der Hotspottemperatur führen kann ^[3,11], statt einer Temperaturabnahme, wie es in konventionellen Rohrbündelreaktoren der Fall ist ^[139-140].

Bei allen Zündversuchen, bei denen das Gasgemisch im Reaktorinneren durch den laserinduzierten Hotspot gezündet wurde, kam es zum Austritt der Explosion aus dem Mikroreaktor und zur Fortpflanzung stabiler Detonationsfronten in den beiden angrenzenden Anlagekammern. In diesen makroskaligen Kammern lagen die Detonationsgeschwindigkeiten, je nach Anfangsdruck, immer im Bereich von 2400 m s^{-1} bis 2800 m s^{-1} . Beim Einsatz von Ethen als Brenngas lagen die im Inneren des Mikroreaktors gemessenen Explosionsgeschwindigkeiten ebenfalls in diesem hohen Geschwindigkeitsbereich. Die Messergebnisse der Untersuchungen der Gemische mit Methan als Brenngas zeigen im Inneren des Mikroreaktors jedoch grundlegende Unterschiede in der Explosionsdynamik. Hier kommt es zunächst zur Bildung einer kreisförmigen Stoßwelle, die sich ausgehend vom Hotspot in beide Reaktorrichtungen ausbreitet. Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten zwischen den jeweiligen Drucksensoren lagen im Bereich zwischen 350 m s^{-1} und 400 m s^{-1} , was gut mit der berechneten Schallgeschwindigkeit dieses spezifischen Gasgemisches von $c_s = 355 \text{ m s}^{-1}$ (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) übereinstimmt und damit auf einen zunächst relativ kleinen Stoßwellendruck schließen lässt. Zusätzliche Hochgeschwindigkeitsaufzeichnungen der Explosionsausbreitung im Inneren des Mikroreaktors zeigen eine Explosionsbeschleunigung in Form einer exponentiellen Zunahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit in beide Reaktorrichtungen. In dieser Anlaufphase wurden im Inneren des Mikroreaktors relativ langsame Druckanstiege und stark druckabhängige Explosionsgeschwindigkeiten im Bereich von 400 m s^{-1} bis 2000 m s^{-1} gemessen, was für einen eher deflagrativen Charakter der Explosionsausbreitung spricht. Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass der Umschlag einer Deflagration in eine Detonation (DDT) auch in Mikroreaktoren möglich ist, da das charakteristische Drucksignal einer sehr schnellen Detonationsfront bei einer Vielzahl an Zündversuchen gemessen wurde. Da dies ausschließlich am Drucksensor mit der größten Entfernung zum Hotspot ($71,5 \text{ mm}$) geschah, ist davon auszugehen, dass der Ort des Umschlages in eine Detonation (DDT) zwischen diesem Sensor und dem benachbarten, vorhergehenden Sensor (mit einer Entfernung zum Hotspot von $47,5 \text{ mm}$) lokalisiert sein muss.

Zusätzliche Untersuchungen der stöchiometrischen Methan/Sauerstoff-Gemische in einem beheizten Mikroreaktor mit einer Katalysatorbeschichtung (Molybdänoxid) wurden bei Anfangsdrücken bis 40 bar und Reaktortemperaturen bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Hierbei wurden weder Laserstrahlung noch Keramikoberflächen verwendet, da der als Zündquelle zu untersuchende Hotspot durch chemische Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche entstehen soll. Eine Hotspot-Entstehung wurde jedoch bei keinem der in dieser Versuchsreihe durchgeführten Zündversuchen beobachtet. Trotz dieser Tatsache, kam es jedoch mehrmals zur

Zündung einer Gasphasenexplosion im Reaktorkanal. Als Zündquelle dieser Explosionen konnte der Katalysator ausgeschlossen werden, da es auch nach dem Entfernen der Katalysatorschicht weiterhin zur Zündung des Gasgemisches im Mikroreaktor kam. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass bei hohen Anfangsdrücken der verwendete Mikroreaktor selbst, auch ohne Anwesenheit eines Katalysators, ab einer bestimmten Reaktortemperatur eine wirksame Zündquelle darstellen kann. Die Verschleißspuren deuten darauf hin, dass es durch die spezielle Geometrie des Mikroreaktors, direkt gegenüber der Gaseinlassöffnung im Reaktorinneren zu einem lokalen Schmelzen des Reaktorfensters aus Borosilikatglas kam und hier eine Zündung der Gasphase ausgelöst wurde.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Einsatz von Mikroreaktoren weder die Entstehung von Hotspots auf inneren Katalysatoroberflächen, noch eine Zündung der Gasphase im Reaktorkanal grundsätzlich verhindert. Die für eine Zündung notwendige Hotspottemperatur ist jedoch erheblich höher als die entsprechende gemäß DIN EN 14522 konventionell bestimmte Zündtemperatur. Das ermöglicht eine sichere Prozessführung ohne wirksame Zündquellen bei sonst nicht zu beherrschenden Betriebsbedingungen, wie z. B. hohen Anfangsdrücken, hohen Reaktortemperaturen und hohen Konzentrationen sowohl von Brenngas als auch von Oxidatorgas (sekundärer Explosionsschutz). Der Einsatz von Mikroreaktoren bietet jedoch keineswegs absolute Sicherheit, da im Reaktorinneren entstehende Hotspots beim Überschreiten der vorliegenden Mikro-Zündtemperatur in der Lage sind, die Gasphase zu entzünden. Darüber hinaus können die dadurch hervorgerufenen Deflagrationen auch innerhalb des Mikrokanals in Detonationen umschlagen. Ein Reaktorschaden ist zwar durch die druckfeste Auslegung von Mikroreaktoren durchaus vermeidbar (konstruktiver Explosionsschutz), aber das Austreten der Explosion in angrenzende Anlagebereiche und die Ausbildung von stabilen Detonationen im Außenbereich wird durch den Einsatz von Mikroreaktoren nicht grundsätzlich verhindert.

6. Literaturverzeichnis

1. Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, Y. Yang, *Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry*, Chemical Society Reviews, **2014**, 43, 3480-3524.
2. N. Mizuno, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2009**.
3. T. Lange, F. Neher, E. Klemm, S. Heinrich, E. Balcazar, C. Liebner, H. Hieronymus, *Heterogeneous Catalysis Meets Micro Reactors: Partial Oxidations in the Explosion Regime*, DGMK Conference Selective Oxidation and Functionalization, Berlin, **2014**.
4. DIN EN 1839:2012-12, *Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen*, **2012**.
5. M. Molnárné, T. Schendler, V. Schröder, *Sicherheitstechnische Kenngrößen - Band 2: Explosionsbereiche von Gasgemischen*, Wirtschaftsverlag N. W. Verlag für neue Wissenschaft, Bremerhaven, **2003**.
6. E. Klemm, H. Döring, A. Geißelmann, S. Schirrmeister, *Mikrostrukturreaktoren für die heterogene Katalyse*, Chemie Ingenieur Technik, **2007**, 79, 697-706.
7. E. Klemm, E. Dietzsch, T. Schwarz, T. Kruppa, A. Lange de Oliveira, F. Becker, G. Markowz, S. Schirrmeister, R. Schütte, K. J. Caspary, F. Schüth, D. Hönicke, *Direct Gas-Phase Epoxidation of Propene with Hydrogen Peroxide on TS-1 Zeolite in a Microstructured Reactor*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **2008**, 47, 2086-2090.
8. G. Markowz, S. Schirrmeister, J. Albrecht, F. Becker, R. Schütte, K. J. Caspary, E. Klemm, *Mikrostrukturierte Reaktoren für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen im industriellen Maßstab*, Chemie Ingenieur Technik, **2004**, 76, 620-625.
9. V. Hessel, D. Kralisch, N. Kockmann, *Novel Process Windows - Innovative Gates to Intensified and Sustainable Chemical Processes*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2015**.
10. H. Hieronymus, J. Fischer, S. Heinrich, C. Liebner, T. Lange, E. Klemm, *Sicherheitstechnische Untersuchungen zum Betrieb von Mikroreaktoren im Explosionsbereich*, Chemie Ingenieur Technik, **2011**, 83, 1742-1747.
11. S. Heinrich, F. Edeling, C. Liebner, H. Hieronymus, T. Lange, E. Klemm, *Catalyst as ignition source of an explosion inside a microreactor*, Chemical Engineering Science, **2012**, 84, 540-543.

12. C. Liebner, J. Fischer, S. Heinrich, T. Lange, H. Hieronymus, E. Klemm, *Are micro reactors inherently safe? An investigation of gas phase explosion propagation limits on ethene mixtures*, Process Safety and Environmental Protection, **2012**, 90, 77-82.
13. S. V. Ley, D. E. Fitzpatrick, R. J. Ingham, R. M. Myers, *Organic Synthesis: March of the Machines*, Angewandte Chemie International Edition, **2015**, 54, 3449-3464.
14. DIN EN 61508-4:2001, *Funktionale Sicherheit sicherheitsbezogener elektrischer/elektronischer/programmierbar elektronischer Systeme. Teil 4: Begriffe und Abkürzungen*, **2002**.
15. DIN EN 13237:2013-01, *Explosionsgefährdete Bereiche – Begriffe für Geräte und Schutzsysteme zur Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen*, **2012**.
16. D. Lietze, *Forschungsbericht 196 - Untersuchungen über das Anlaufen von Detonationen im Innern geschlossener Systeme*, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Bremerhaven, **1993**.
17. H. P. Schildberg, *Gas phase detonations in pipes: the 8 possible different pressure scenarios and their static equivalent pressures determined by the pipe wall deformation method*, Plenarvortrag, 15th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, **2016**.
18. H. Steen, *Handbuch des Explosionsschutzes*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
19. T. G. Scholte, P. B. Vaags, *The burning velocity of hydrogen-air mixtures and mixtures of some hydrocarbons with air*, Combustion and Flame, **1959**, 3, 495-501.
20. K. I. Shchelkin, *Combustion Hydrodynamics*, Combustion Explosion and Shock Waves (Fizika Goreniya i Vzryva), **1968**, 4, 455-468.
21. V. Schröder, *Chemische Sicherheitstechnik - Explosionsschutz*, Vorlesung, Freie Universität Berlin, **2010**.
22. U. Grimm, H. G. Wagner, *AFORS Report No. 61*, **1959**.
23. S. Dietlen, H. Hieronymus, B. Plewinsky, V. Schröder, H. Steen, *Explosion behaviour of the 'non-flammable' CFC substitute 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134a)*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, **1995**, 34, 141-149.
24. D. Pawel, P. J. Van Tiggelen, H. Vasatko, H. G. Wagner, *Initiation of detonation in various gas mixtures*, Combustion and Flame, **1970**, 15, 173-177.
25. H. Steen, K. Schampel, *Experimental investigations on the run-up distance of gaseous detonations in large pipes*, 4. International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Harrogate, England, **1983**.

26. H. P. Schildberg, *Gas-Phase Detonations in Pipes the 8 Possible Different Pressure Scenarios and their Static Equivalent Pressures Determined by the Pipe Wall Deformation Method (part 1)*, Chemical Engineering Transactions, **2016**, 48, 241-246.
27. N. N. Semënov, *Zur Theorie des Verbrennungsprozesses*, Zeitschrift für Physik, **1928**, 48, 571-582.
28. D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics*, Plenum Press, New York, **1969**.
29. J. Steinbach, *Chemische Sicherheitstechnik*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1995**.
30. M. Berthelot, P. Vieille, *Ausbreitungsgeschwindigkeit von Gasexplosionsphänomene*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, **1881**, 93, 18-22.
31. E. Mallard, H. L. Le Chatelier, *Entzündung und Ausbreitungsgeschwindigkeit in explosiven Gasgemischen*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, **1881**, 93, 145-148.
32. M. Berthelot, P. Vieille, *Die Explosionswelle*, Annales de chimie et de physique, **1883**, 28, 289-332.
33. D. L. Chapman, *On the rate of explosion in gases*, Philosophical Magazine, **1899**, 47, 90-104.
34. E. Jouguet, *On the propagation of chemical reactions in gases*, Journal de Mathématiques Pures et Appliquées, **1905**, 60, 347-425.
35. L. Rayleigh, *Aerial Plane Waves of Finite Amplitude*, The Royal Society, **1910**, 84, 247-284.
36. Y. B. Zel'dovich, *On the theory of propagation of detonation in gaseous systems*, Journal of Experimental and Theoretical Physics, **1940**, 10, 542-569.
37. W. Döring, *Über den Detonationsvorgang in Gasen*, Annalen der Physik, **1943**, 435, 421-436.
38. A. G. Gaydon, I. R. Hurle, *The Shock Tube in High Temperature Chemical Physics*, Literary Licensing LLC, Montana, **2013**.
39. F. Bartlmä, *Gasdynamik der Verbrennung*, Springer-Verlag, Wien, **1975**.
40. N. Manson, C. Brochet, J. Brossard, Y. Pujol, *Vibratory phenomena and instability of self-sustained detonations in gases*, Symposium (International) on Combustion, **1963**, 9, 461-469.
41. W. Pusch, H. G. Wagner, *Investigation of the dependence of the limits of detonability on tube diameter*, Combustion and Flame, **1962**, 6, 157-162.

-
42. R. Knystautas, J. H. Lee, C. M. Guirao, *The critical tube diameter for detonation failure in hydrocarbon-air mixtures*, Combustion and Flame, **1982**, 48, 63-83.
 43. V. Schröder, R. Daubitz, *Vergleich von normierten Verfahren zur Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen*, 6. Fachtagung zur Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, Köthen, **2002**.
 44. ATEX-Richtlinie 2014/34/EU, *Richtlinie zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen (Neufassung)*, **2014**.
 45. W. Hirsch, E. Brandes, *Sicherheitstechnische Kenngrößen bei nicht-atmosphärischen Bedingungen - Gase und Dämpfe*, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, **2014**.
 46. ATEX-Richtlinie 1999/92/EG, *Richtlinie über Mindestvorschriften zur Verbesserung des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit der Arbeitnehmer, die durch explosionsfähige Atmosphären gefährdet werden können*, **1999**.
 47. DIN EN 1127-1:2011, *Explosionsfähige Atmosphären - Explosionsschutz - Teil 1: Grundlagen und Methodik*, **2011**.
 48. DIN EN 13463-1:2009-07, *Nicht-elektrische Geräte für den Einsatz in explosionsgefährdeten Bereichen - Teil 1: Grundlagen und Anforderungen*, **2009**.
 49. DIN EN 14522:2005-12, *Bestimmung der Zündtemperatur von Gasen und Dämpfen*, **2005**.
 50. DIN 51794:2003-05, *Prüfung von Mineralölkohlenwasserstoffen - Bestimmung der Zündtemperatur*, **2003**.
 51. DIN EN 50281-2-1, *Elektrische Betriebsmittel zur Verwendung in Bereichen mit brennbarem Staub - Teil 2-1: Verfahren zur Bestimmung der Mindestzündtemperatur von Staub*, **1999**.
 52. ASTM E 659-78, *Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals*, **2005**.
 53. ASTM E 659-15, *Standard Test Method for Autoignition Temperature of Chemicals*, **2015**.
 54. DIN EN 60079-20-1, *Explosionsfähige Atmosphären - Teil 20-1: Stoffliche Eigenschaften zur Klassifizierung von Gasen und Dämpfen - Prüfmethoden und Daten*, **2010**.
 55. M. Gödde, *Zündtemperaturen organischer Verbindungen in Abhängigkeit von chemischer Struktur und Druck*, Dissertation, TU Braunschweig (Bremerhaven), **1998**.
-

56. W. Berthold, U. Löffler, *Lexikon sicherheitstechnischer Begriffe in der Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1981**.
57. F. Norman, *Influence of Process Conditions on the Auto-Ignition Temperature Of Gas Mixtures*, Dissertation, Katholieke Universiteit Leuven (Leuven, Belgium), **2008**.
58. H. H. Freytag, *Handbuch der Raumexplosionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1965**.
59. M. G. Zabetakis, *Flammability characteristics of combustible gases and vapors*, U.S. Dept. of the Interior - Bureau of Mines, Washington, **1965**.
60. D. Oberhagemann, H.-G. Schecker, *Ein Modell zur Berechnung von Zündtemperaturen reiner Stoffe in Luft*, Chemie Ingenieur Technik, **1988**, 60, 428-429.
61. P. Rettig, *Zündtemperaturen brennbarer Flüssigkeiten in Sauerstoff*, Bachelorarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (Magdeburg), **2012**.
62. H. F. Coward, *Ignition temperatures of gases. Concentric tube experiments of (the late) Harold Baily Dixon*, Journal of the Chemical Society (Resumed), **1934**, 1382-1406.
63. O. Hein, *Umwandlung flüssiger Kohlenwasserstoffe in ein homogenes Brenngas-Luft-Gemisch mittels Kalter Flammen*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen **2003**.
64. W. Bartknecht, *Explosionsschutz - Grundlagen und Anwendung*, Springer Verlag, Berlin, **2013**.
65. *SAFEKINEX Deliverable 5 - Report on experimentally determined self-ignition temperature and the ignition delay time*, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), **2002**.
66. D. Kong, R. K. Eckhoff, F. Alfert, *Auto-ignition of CH₄/air, C₃H₈/air, CH₄/C₃H₈/air and CH₄/CO₂-air using a 1l ignition bomb*, Journal of Hazardous Materials, **1995**, 40, 69-84.
67. N. P. Setchkin, *Self-ignition temperatures of combustible liquids*, Journal of Research of the National Bureau of Standards (NBS), **1954**, 53, 49-66.
68. T. J. Snee, J. F. Griffiths, *Criteria for spontaneous ignition in exothermic, autocatalytic reactions: Chain branching and self-heating in the oxidation of cyclohexane in closed vessels*, Combustion and Flame, **1989**, 75, 381-395.
69. R. D. Coffee, *Cool flames and autoignitions: two oxidation processes*, Loss Prevention: A CEP Technical Manual, **1980**, 13, 74-78.
70. T. Khakpour, *Sicherheitsbetrachtungen für einen Membranreaktor zur oxidativen Kopplung von Methan - Gefahrenanalyse und Selbstentzündungsverhalten von*

- Methan-Sauerstoff-Gemischen*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin (Berlin), **2010**.
71. *Zündtemperaturen in großen Behältern mit Volumina bis zu 500 l*, Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), **2014**.
 72. L. Vandebroek, F. Verplaetsen, J. Berghmans, A. Van den Aarssen, H. Winter, G. Vliegen, E. Van 't Oost, *Auto-ignition hazard of mixtures of ammonia, hydrogen, methane and air in a urea plant*, Journal of Hazardous Materials, **2002**, 93, 123-136.
 73. TRBS 2152 Teil 3, *Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre - Vermeidung der Entzündung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre*, **2009**.
 74. K. Nabert, G. Schön, T. Redeker, *Sicherheitstechnische Kenngrößen brennbarer Gase und Dämpfe*, Deutscher Eichverlag, Braunschweig, **2004**.
 75. H. Bothe, H. Steen, *Die Entzündung explosionsfähiger Dampf/Luft- und Gas/Luft-Gemische an heißen Zylinderoberflächen*, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, **1987**.
 76. B. Krischer, H. G. Wagner, *Vergleichende Untersuchungen über Zündung brennbarer Gase und Dämpfe durch heiße Oberflächen*, Arbeitsschutz, **1956**, 104-107.
 77. C. Papp, E. Brandes, W. Hirsch, M. Marx, *Zündtemperaturen brennbarer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Umschließung*, PTB-Mitteilungen, **2013**, 123, 25-30.
 78. C. Papp, E. Brandes, W. Hirsch, M. Marx, *Auto ignition temperatures of liquids in closed vessels*, 9. International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosion (ISHPMIE), Cracow, **2012**.
 79. A. Fish, I. A. Read, W. S. Affleck, W. W. Haskell, *The controlling role of cool flames in two-stage ignition*, Combustion and Flame, **1969**, 13, 39-49.
 80. J. A. Bittle, *Two-Stage Ignition as an Indicator of Low Temperature Combustion in a Late Injection Pre-Mixed Compression Ignition Control Strategy*, Master thesis, Texas A&M University (Texas), **2010**.
 81. H. F. Coward, P. G. Guest, *Ignition Of Natural Gas-Air Mixtures By Heated Metal Bars*, Journal of the American Chemical Society, **1927**, 49, 2479-2486.
 82. M. G. Zabetakis, A. L. Furno, G. W. Jones, *Minimum Spontaneous Ignition Temperatures of Combustibles in Air*, Industrial & Engineering Chemistry, **1954**, 46, 2173-2178.
 83. S. Dietlen, *Abhängigkeit der Zündtemperatur vom Wandmaterial*, Frankfurt am Main, **1984**.

84. C. E. Frank, A. U. Blackham, *Spontaneous Ignition of Organic Compounds*, Industrial & Engineering Chemistry, **1952**, 44, 862-867.
85. B. Kaesche-Krischer, H. G. Wagner, *Die Zündung von Brennstoff-Luft-Gemischen an heißen Oberflächen*, Brennstoff-Chemie, **1958**, 39, 33-43.
86. G. Strese, *Vergleichsmessung zur Bestimmung der Zündtemperatur an Glas- und an korrodierten Metalloberflächen*, Arbeitsschutz, **1965**, 3, 331-333.
87. W. Hirsch, E. Brandes, *Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben - Zündtemperaturen binärer Gemische bei erhöhten Ausgangsdrücken*, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, **2005**.
88. F. Ferrero, R. Meyer, M. Kluge, V. Schröder, T. Spoomaker, *Study of the spontaneous ignition of stoichiometric tetrafluoroethylene-air mixtures at elevated pressures*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **2013**, 26, 759-765.
89. R. A. Cox, J. A. Cole, *Chemical Aspects of the Autoignition of Hydrocarbon-Air Mixtures*, Combustion and Flame, **1985**, 60, 109-123.
90. D. Gabel, *Aufbau und Erprobung einer Meßapparatur zur Bestimmung der Zündtemperatur in Abhängigkeit des Gemischausgangsdruckes in Anlehnung an DIN 51794 - Erste Messungen insbesondere von Stoffen mit niedriger Norm-Zündtemperatur*, Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg (Freiberg), **2000**.
91. G. Adomeit, *Thermische Zündung strömender Gasgemische an heißen Oberflächen unter stationären Bedingungen*, Forschung im Ingenieurwesen, **1966**, 32, 33-44.
92. DIN EN 15967:2011-10, *Verfahren zur Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstieges für Gase und Dämpfe*, **2011**.
93. C. Franze, H. G. Wagner, *Ausbreitung laminarer Flammen in vorgemischten Gasen Messungen und Theorie der Flammengeschwindigkeit*, Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, **1956**, 60, 525-556.
94. A. M. Garforth, C. J. Rallis, *Laminar burning velocity of stoichiometric methane-air: pressure and temperature dependence*, Combustion and Flame, **1978**, 31, 53-68.
95. M. V. Blanc, P. G. Guest, G. von Elbe, B. Lewis, *Ignition of Explosive Gas Mixtures by Electric Sparks. I. Minimum Ignition Energies and Quenching Distances of Mixtures of Methane, Oxygen, and Inert Gases*, Journal of Chemical Physics, **1947**, 15, 798-802.
96. B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, **1987**.

-
97. G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **2005**.
 98. E. Brandes, H. Hieronymus, *Sicherheit bei mikrostrukturierten Reaktoren - Ergebnisse und Schlussfolgerungen aus Untersuchungen am Beispiel von Ethan/Sauerstoff-, Ethen/Sauerstoff- und Ethen/Lachgas-Gemischen*, PTB-Mitteilungen, **2011**, *121*, 55-58.
 99. *European Roadmap for Process Intensification*, European Federation of Chemical Engineering (EFCE), Working Party on Process Intensification (PI), **2007**.
 100. D. Kralisch, C. Staffel, D. Ott, S. Bensaid, G. Saracco, P. Bellantoni, P. Loeb, *Process design accompanying life cycle management and risk analysis as a decision support tool for sustainable biodiesel production*, Green Chemistry, **2013**, *15*, 463-477.
 101. D. Ott, S. Borukhova, V. Hessel, *Life cycle assessment of multi-step rufinamide synthesis - from isolated reactions in batch to continuous microreactor networks*, Green Chemistry, **2016**, *18*, 1096-1116.
 102. V. Hessel, D. Kralisch, N. Kockmann, T. Noël, Q. Wang, *Novel Process Windows for Enabling, Accelerating, and Uplifting Flow Chemistry*, Chemsuschem, **2013**, *6*, 746-789.
 103. D. Ott, D. Kralisch, I. Denčić, V. Hessel, Y. Laribi, P. D. Perrichon, C. Berguerand, L. Kiwi-Minsker, P. Loeb, *Life Cycle Analysis within Pharmaceutical Process Optimization and Intensification: Case Study of Active Pharmaceutical Ingredient Production*, Chemsuschem, **2014**, *7*, 3521-3533.
 104. M. Gödde, C. Liebner, H. Hieronymus, *Sicherheit in der Mikroreaktionstechnik*, Chemie Ingenieur Technik, **2009**, *81*, 73-78.
 105. D. Kirschneck, *Strategies for Using Microreactors and Flow Chemistry: Drivers and Tools*, Chemical Engineering & Technology, **2013**, *36*, 1061-1066.
 106. H. Kestenbaum, *Zur Synthese von Ethenoxid in einem Mikroreaktionssystem*, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität (Frankfurt am Main), **2004**.
 107. D. M. Roberge, B. Zimmermann, F. Rainone, M. Gottsponer, M. Eyholzer, N. Kockmann, *Microreactor Technology and Continuous Processes in the Fine Chemical and Pharmaceutical Industry: Is the Revolution Underway?*, Organic Process Research & Development, **2008**, *12*, 905-910.
 108. J. J. Lerou, A. L. Tonkovich, L. Silva, S. Perry, J. McDaniel, *Microchannel reactor architecture enables greener processes*, Chemical Engineering Science, **2010**, *65*, 380-385.
-

109. R. Guettel, T. Turek, *Assessment of micro-structured fixed-bed reactors for highly exothermic gas-phase reactions*, Chemical Engineering Science, **2010**, *65*, 1644-1654.
110. J. Fischer, T. Lange, R. Boehling, A. Rehfinger, E. Klemm, *Uncatalyzed selective oxidation of liquid cyclohexane with air in a microcapillary reactor*, Chemical Engineering Science, **2010**, *65*, 4866-4872.
111. J. Fischer, *Reaktions- und sicherheitstechnische Untersuchung der partiellen Autoxidation von Cyclohexan in Mikrostrukturen*, Dissertation, Technische Universität Chemnitz (Chemnitz), **2010**.
112. T. Lange, S. Heinrich, C. Liebner, H. Hieronymus, E. Klemm, *Reaction Engineering Investigations of the Partial Oxidation of o-Xylene in the Explosion Regime - Microfixed Bed versus Catalyst Coating*, Chemie Ingenieur Technik, **2013**, *85*, 461-466.
113. T. Westermann, L. Mleczko, *Heat Management in Microreactors for Fast Exothermic Organic Syntheses - First Design Principles*, Organic Process Research & Development, **2016**, *20*, 487-494.
114. R. Myrstad, S. Eri, P. Pfeifer, E. Rytter, A. Holmen, *Fischer-Tropsch synthesis in a microstructured reactor*, Catalysis Today, **2009**, *147*, Supplement, 301-304.
115. D. Atkinson, *Fischer-Tropsch reactors for biofuels production: new technology needed!*, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, **2010**, *4*, 12-16.
116. X. Ying, L. Zhang, H. Xu, Y.-L. Ren, Q. Luo, H.-W. Zhu, H. Qu, J. Xuan, *Efficient Fischer-Tropsch microreactor with innovative aluminizing pretreatment on stainless steel substrate for Co/Al₂O₃ catalyst coating*, Fuel Processing Technology, **2016**, *143*, 51-59.
117. P. F. Schubert, *Development of larger FT reactors & progress at ENVIA Energy's GTL plant*, Hotel Granduca, Houston, **2016**.
118. S. Borukhova, T. Noël, B. Metten, E. de Vos, V. Hessel, *Solvent- and Catalyst-Free Huisgen Cycloaddition to Ruffinamide in Flow with a Greener, Less Expensive Dipolarophile*, Chemsuschem, **2013**, *6*, 2220-2225.
119. A. Azzawi, H. E. Mehesch, E. Von Zadow, S. Kirsch, B. Wormland, M. Sondermann, **2009**,
120. T. Illg, V. Hessel, P. Löb, J. C. Schouten, *Orifice microreactor for the production of an organic peroxide - non-reactive and reactive characterization*, Green Chemistry, **2012**, *14*, 1420-1433.

-
121. T. Illg, A. Knorr, L. Fritzsche, *Microreactors - A Powerful Tool to Synthesize Peroxycarboxylic Esters*, *Molecules*, **2016**, *21*, 5.
 122. T. Illg, *Novel Process Windows for the safe and continuous synthesis of tert.-butyl peroxyvalate with micro process technology*, Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven (Eindhoven), **2013**.
 123. G. Vesper, *Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor*, *Chemical Engineering Science*, **2001**, *56*, 1265-1273.
 124. S. Chattopadhyay, G. Vesper, *Heterogeneous-homogeneous interactions in catalytic microchannel reactors*, *AIChE Journal*, **2006**, *52*, 2217-2229.
 125. A. Karim, J. Bravo, D. Gorm, T. Conant, A. Datye, *Comparison of wall-coated and packed-bed reactors for steam reforming of methanol*, *Catalysis Today*, **2005**, *110*, 86-91.
 126. O. Klais, F. Westphal, W. Benaissa, D. Carson, *Guidance on Safety/Health for Process Intensification including MS Design; Part I: Reaction Hazards*, *Chemical Engineering & Technology*, **2009**, *32*, 1831-1844.
 127. O. Klais, F. Westphal, W. Benaissa, D. Carson, *Guidance on Safety/Health for Process Intensification including MS Design; Part II: Explosion Hazards*, *Chemical Engineering & Technology*, **2009**, *32*, 1966-1973.
 128. O. Klais, F. Westphal, W. Benaissa, D. Carson, J. Albrecht, *Guidance on Safety/Health for Process Intensification Including MS Design. Part III: Risk Analysis*, *Chemical Engineering & Technology*, **2010**, *33*, 444-454.
 129. O. Klais, J. Albrecht, D. Carson, M. Kraut, P. Lö, C. Minnich, F. Olschewski, C. Reimers, A. Simoncelli, M. Uerdingen, *Guidance on Safety/Health for Process Intensification Including MS Design. Part IV: Case Studies*, *Chemical Engineering & Technology*, **2010**, *33*, 1159-1168.
 130. S. Heinrich, *Sicherheitstechnische Untersuchungen zu Mikrostrukturreaktoren für heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen im Explosionsbereich*, Dissertation, Universität Stuttgart (Stuttgart), **2014**.
 131. D. A. Frank-Kamenetskii, *Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **1959**.
 132. T. Lange, S. Heinrich, C. Liebner, H. Hieronymus, E. Klemm, *Reaction engineering investigations of the heterogeneously catalyzed partial oxidation of o-xylene in the*
-

- explosion regime using a microfixed bed reactor*, Chemical Engineering Science, **2012**, 69, 440-448.
133. F. Neher, *Selektivoxidation von Methan im Explosionsbereich unter Verwendung von Mikroreaktoren*, Unveröffentlichte Dissertation (Stand: 28.04.2017), Universität Stuttgart (Stuttgart), **2017**.
134. X. Zhang, D. He, Q. Zhang, B. Xu, Q. Zhu, *Comparative studies on direct conversion of methane to methanol/formaldehyde over La–Co–O and ZrO₂ supported molybdenum oxide catalysts*, Topics in Catalysis, **2005**, 32, 215-223.
135. A. Savitzky, M. Golay, *Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*, Analytical Chemistry, **1964**, 36, 1627-1639.
136. R. M. Corless, G. H. Gonnet, D. E. G. Hare, D. J. Jeffrey, D. E. Knuth, *On the Lambert-W function*, Advances in Computational Mathematics, **1996**, 5, 329-359.
137. H. Michel, *Vergleich von Turbulenzmodellen und Wandfunktionen zur numerischen Berechnung des turbulenten Wärmeübergangs in einer Rohrströmung*, Chemie Ingenieur Technik, **2004**, 76, 1116-1124.
138. K. Gosiewski, A. Pawlaczyk, K. Warmuzinski, M. Jaschik, *A study on thermal combustion of lean methane-air mixtures: Simplified reaction mechanism and kinetic equations*, Chemical Engineering Journal, **2009**, 154, 9-16.
139. A. I. Anastasov, *A study of the influence of the operating parameters on the temperature of the hot spot in a fixed bed reactor*, Chemical Engineering Journal, **2002**, 86, 287-297.
140. E. P. S. Schouten, P. C. Borman, K. R. Westerterp, *Oxidation of Ethene in a Wall-Cooled Packed-Bed Reactor*, Chemical Engineering Science, **1994**, 49, 4725-4747.

7. Anhang

7.1. Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Unterschiedliche Druckverläufe bei einer Deflagration und einer Detonation ^[18]	19
Abb. 2-2:	Schematische Darstellung einer stationären Flamme in einem Rohr im Fall von gleichgroßer Strömungsgeschwindigkeit v_s und laminarer Verbrennungsgeschwindigkeit S_L ^[18]	19
Abb. 2-3:	Laminare Verbrennungsgeschwindigkeiten S_L verschiedener Brenngas/Luft Gemische in Abhängigkeit von dem Brenngasanteil ^[18-19]	20
Abb. 2-4:	Laminare Verbrennungsgeschwindigkeiten S_L von Hexan/Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen in Abhängigkeit von dem Sauerstoffanteil ^[18]	20
Abb. 2-5:	Schematische Darstellung der Flammenbeschleunigung in einem Rohr ^[18]	22
Abb. 2-6:	Schematische Darstellung des Überganges einer Deflagration in eine Detonation (DDT) in einer langen Rohrtrecke ^[18,22]	22
Abb. 2-7:	High-speed-Aufzeichnung des Umschlages einer Deflagration in eine Detonation (DDT) ^[26] . Die Zündung durch adiabate Kompression des Gasgemisches vor der Flammenfront ist deutlich bei $t = -47 \mu s$ zu erkennen. Propan/Luft-Gemisch, $\chi_{\text{Propan}} = 4,03 \text{ Vol. } \%$, $p_0 = 3 \text{ bar}$, $T_0 = 15 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Rohr}} = 2 \text{ cm}$, $l_{\text{Rohr}} = 400 \text{ cm}$, $f_{\text{Bild}} = 85000 \text{ fps}$	24
Abb. 2-8:	Schematische Darstellung der Temperaturprofile im Reaktorinneren ^[29] nach den Modellen von Semenov und Frank Kamenetskii ^[27-28] . Umgebungstemperatur T_0 , Reaktortemperatur T_1	25
Abb. 2-9:	Wärmeexplosionsdiagramm nach Semenov ^[27] an Hand der Beziehung zwischen Wärmeproduktionsrate Q_P und Wärmeabfuhrate Q_A bei drei unterschiedlichen Kühlmitteltemperaturen T_0 ^[29] . Stabiler Punkt 1. Instabile Punkte 2 und 3.	27
Abb. 2-10:	Schematische Darstellung der Chapman-Jouguet-Theorie. Der Druck p_{CJ} und die Dichte ρ_{CJ} sind ausschlaggebend für die Berechnung der Detonationsgeschwindigkeit ^[18]	31
Abb. 2-11:	Detonationsgrenzen von binären Brenngas/Sauerstoff-Gemischen bei unterschiedlichen Brenngasanteilen in Abhängigkeit vom Rohrdurchmesser bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ^[18,40-42]	32
Abb. 2-12:	Verlauf der Flammengeschwindigkeit entlang einer mit Propan/Luft-Gemisch gefüllten Rohrstrecke (18 m Länge, 80 mm Durchmesser) ^[18]	33

Abb. 2-13:	Schematische Darstellung des zeitlichen Druckverlaufes einer stabilen Detonation (an einem Sensor nach dem DDT-Punkt) ^[38]	34
Abb. 2-14:	Abgrenzung der unterschiedlichen Definitionen des Begriffs Zündquelle ^[48]	36
Abb. 2-15:	Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung der Zündtemperatur nach DIN EN 14522 ^[49]	37
Abb. 2-16:	Zündtemperaturen verschiedener Brenngas/Luft-Gemische. Daten aus der Norm EN 60079-20-1 ^[54]	39
Abb. 2-17:	Entzündungstemperaturen verschiedener Brenngase in binären Gemischen mit Luft oder Sauerstoff als Oxidator. Messdaten von P. Rettig ^[61]	40
Abb. 2-18:	Schematische Darstellung des Einflusses der Brenngaskonzentration im Gasgemisch auf die Entzündungstemperatur ^[65] . Die niedrigste Temperatur der heißen Oberfläche bei der das Gemisch mit der zündwilligsten Brenngaskonzentration χ_i entzündet wird, ist die Zündtemperatur T_i	41
Abb. 2-19:	Gemessene Entzündungstemperaturen verschiedener Brenngas/Luft-Gemische in Abhängigkeit vom Gefäßvolumen ^[67,71]	42
Abb. 2-20:	Experimentell bestimmte Entzündungstemperaturen verschiedener Brenngas/Luft-Gemische in Abhängigkeit von dem Anfangsdruck in einem Volumen von ca. 320 ml. Messdaten von der PTB ^[45,55,87]	44
Abb. 2-21:	Semenov-Auftragung der Druckabhängigkeit von den gemessenen Entzündungstemperaturen. Messdaten der PTB ^[45,55,87] . (Offene Symbole wurden nicht in der Ausgleichsgerade berücksichtigt.).....	45
Abb. 2-22:	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Entzündungstemperatur. Stöchiometrische Pentan/Luft-Gemische ($p_0 = 1$ bar, $T_0 = 74$ °C) im Strom gegen beheizte Kreiszyylinder mit unterschiedlichen Durchmessern d ^[64,91]	46
Abb. 2-23:	Explosionsdrucke von binären Methan/Oxidator-Gemischen mit Luft bzw. Sauerstoff als Oxidator. $p_0 = 1$ bar, $T_0 = 20$ °C. Messdaten der PTB und C. Franze et. al. ^[18,93]	47
Abb. 2-24:	Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung der Normspaltweite nach DIN EN 60079-20-1 ^[54]	48
Abb. 2-25:	Grenzsplattweiten binärer Brenngas/Luft-Gemische in Abhängigkeit von dem Brenngasanteil. Atmosphärische Prüfbedingungen ^[18]	49
Abb. 3-26:	Bodenplatte des Reaktordesigns 1.0 (links) mit Katalysatorbeschichtung und des Reaktordesigns 1.1 (rechts) mit eingesetztem Keramikelement.	56

Abb. 3-27:	Keramikprobe und dessen Fassung im Reaktor nach der Laserbestrahlung.....	57
Abb. 3-28:	Bauteile des Reaktordesigns 1.1. Deckelplatte, Bodenplatte, Sichtfenster und Keramikelement.....	57
Abb. 3-29:	Konstruktionszeichnung des Reaktordesigns 1.1.	58
Abb. 3-30:	R&I-Fließschema der verwendeten Versuchsanlage zur Methodvalidierung.	60
Abb. 3-31:	Reaktordesign 1.1 mit Primär- (links) und Sekundärkammer (rechts).....	61
Abb. 3-32:	Reaktordesign 1.1 mit Zieldiodenlaserstrahl auf der Keramikoberfläche.	61
Abb. 3-33:	Sichtfenster vor (links) und nach (rechts) der Explosion.	63
Abb. 3-34:	Laserkopf (links) und Optikelement (rechts) nach dem Splitterflug.	63
Abb. 3-35:	Zersprungenes Sichtfenster (links) und erstarrter Glastropfen (rechts).....	64
Abb. 3-36:	Zeitlicher Temperaturverlauf der laserbestrahlten Keramikoberfläche. Messdaten nach der Explosion sind grau dargestellt. t_1 : Zündungszeitpunkt, t_2 : Laser-Ausschaltzeitpunkt.	64
Abb. 3-37:	Konstruktionszeichnung des Reaktordesigns 2.0.	66
Abb. 3-38:	Mikroreaktor umgeben von dem Heizkasten aus sechs Messingplatten.	66
Abb. 3-39:	Zersprungenes Sichtfenster vor (oben) und nach (unten) der Entnahme aus der Deckelplatte.....	68
Abb. 3-40:	Konstruktionszeichnung des Reaktordesigns 2.1.	69
Abb. 3-41:	R&I-Fließschema der verwendeten Versuchsanlage zu den Versuchsreihen mit der Laser Keramik Methode.	71
Abb. 3-42:	Reaktordesign 2.1 mit beiden angrenzenden Kammern, Amiran-Schutzscheibe und Infrarot- und Hochgeschwindigkeitskamera.....	72
Abb. 3-43:	Schematische Anordnung des Keramikelementes (braun), der vier Drucksensoren (orange), des Gasein- und -auslasses (weiß) und des Sichtbereiches (hellblau).	72
Abb. 3-44:	Mikroreaktor mit dem Zieldiodenlaserstrahl auf dem Keramikelement.	72
Abb. 3-45:	Vier Drucksensoren mit weißer Schutzbeschichtung.	73
Abb. 3-46:	Zeitlicher Temperaturverlauf der laserbestrahlten Keramikoberfläche. Messdaten nach der Explosion sind grau dargestellt. t_1 : Zündungszeitpunkt, t_2 : Laser-Ausschaltzeitpunkt.	74
Abb. 3-47:	Reaktordesign 2.1. Variante mit Keramikelement (links) und mit Katalysatorbeschichtung (rechts).....	75
Abb. 3-48:	Reaktorbodenplatte mit Katalysatorbeschichtung.	75

Abb. 3-49:	Reaktordesign 2.1 umgeben von dem Heizkasten aus sechs Messingplatten.....	76
Abb. 3-50:	R&I-Fließschema der verwendeten Versuchsanlage zu den Zündversuchen mit Katalysator.....	77
Abb. 3-51:	Räumliche Temperaturverteilung im Inneren des Reaktorkanals zu vier Zeitpunkten. Zunahme der Hotspottemperatur (Bilder 1 bis 3) und Flammgebilde der ausgelösten Gasphasenexplosion (Bild 4).....	79
Abb. 3-52:	Exemplarisches Temperaturprofil des Querschnitts des laserinduzierten Hotspots auf der Keramikoberfläche. Strichlinien begrenzen den Bereich der mittleren 5 Pixel.....	80
Abb. 3-53:	Abhängigkeit des Temperaturdurchschnittes von dem gewählten Durchmesser der Auswertungskreisfläche.	81
Abb. 3-54:	Exemplarische Druckverläufe in der Primärkammer und relevante Zeitpunkte zur Berechnung der Detonationsgeschwindigkeiten. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$	82
Abb. 3-55:	Exemplarische Druckverläufe im Mikroreaktor und relevante Zeitpunkte zur Berechnung der Stoßwellengeschwindigkeiten. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	83
Abb. 3-56:	Geglättete Druckverläufe (dunkle Linien) im Vergleich zu den erfassten Messwerten (helle Linien) in der Sekundärkammer. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	84
Abb. 3-57:	Geglättete Druckverläufe (dunkle Linien) im Vergleich zu den erfassten Messwerten (helle Linien) im Mikroreaktor. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	84
Abb. 4-58:	Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen (volle Symbole) und maximal erreichte Hotspottemperaturen (offene Symbole) bei den Versuchen ohne Zündung. Vergleich der Ergebnisse der Laser-Keramik- Methode und der Katalysator-Methode ^[11] . $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $h = 0,25 \text{ mm}$	86
Abb. 4-59:	Druckverläufe des Versuches am Katalysator, bei dem es durch den instabilen Hotspot zur Gasphasenexplosion kam ^[11] . $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $h = 0,25 \text{ mm}$, $T_R = 320 \text{ }^\circ\text{C}$	88
Abb. 4-60:	Druckverläufe eines Validierungsversuches mit der Laser-Keramik- Methode. $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $h = 0,25 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	88
Abb. 4-61:	Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol } \%$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	92

Abb. 4-62:	Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.	92
Abb. 4-63:	Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$.	93
Abb. 4-64:	Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $h = 1,00 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.	93
Abb. 4-65:	Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom verwendeten Brenngas. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol } \%$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.	96
Abb. 4-66:	Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur T_R . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $h = 0,50 \text{ mm}$.	97
Abb. 4-67:	Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit von der Reaktorkanalhöhe h . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.	98
Abb. 4-68:	Semenov-Auftragung der Druckabhängigkeit von den experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen. (Offene Symbole wurden nicht in der Ausgleichsgerade berücksichtigt.)	99
Abb. 4-69:	Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck (Symbole) und die entsprechenden Extrapolationen der verschiedenen Versuchsreihen (Strichlinien).	100
Abb. 4-70:	Exemplarische Druckverläufe an den Sensoren 1 und 2 in der Primärkammer. $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 7 \text{ bar}$, $\dot{V} = 500 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.	102
Abb. 4-71:	Exemplarische Druckverläufe an den Sensoren 7 und 8 in der Sekundärkammer. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$.	103
Abb. 4-72:	Übersicht der Positionierung der vier Drucksensoren im Mikroreaktor bezüglich deren Entfernung zum Keramikelement. Strömungsrichtung von links nach rechts.	103
Abb. 4-73:	Exemplarischer Druckverlauf an den vier Sensoren im Mikroreaktor. $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.	104
Abb. 4-74:	Detonationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol } \%$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.	105
Abb. 4-75:	Exemplarischer Druckverlauf an den vier Sensoren im Mikroreaktor. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 6 \text{ bar}$, $\dot{V} = 500 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$.	107

Abb. 4-76:	Ausschnitt des Druckanstiegbereiches eines weiteren Zündversuches. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 6 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$	107
Abb. 4-77:	Stoßwellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$	109
Abb. 4-78:	Explosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$	109
Abb. 4-79:	Exemplarischer Druckverlauf an den vier Sensoren im Mikroreaktor. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 12,5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$	110
Abb. 4-80:	Stoßwellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$	111
Abb. 4-81:	Explosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$	111
Abb. 4-82:	Explosionsgeschwindigkeiten in der Primärkammer in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$	113
Abb. 4-83:	Exemplarischer Druckverlauf an den vier Sensoren im Mikroreaktor. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	114
Abb. 4-84:	Stoßwellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	115
Abb. 4-85:	Explosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	115
Abb. 4-86:	Repräsentative Bildauswahl der Hochgeschwindigkeitsaufnahme eines Zündversuches. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	116
Abb. 4-87:	Repräsentative Bildauswahl zur Veranschaulichung der Zündung der Gasphase. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	117
Abb. 4-88:	Bildauswahl der Zeitintervalle der Ausbreitung über die Sensoren 4 und 5. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	118
Abb. 4-89:	Druckverläufe im Mikroreaktor und markante Zeitpunkte zum Vergleich mit der Hochgeschwindigkeitsaufnahme. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	118

Abb. 4-90:	Zeitlicher Verlauf der Stoßwellengeschwindigkeit im Mikroreaktor. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	119
Abb. 4-91:	Explosionsspitzen drücke in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol } \%$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	120
Abb. 4-92:	Explosionsspitzen drücke in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	121
Abb. 4-93:	Explosionsspitzen drücke in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$	122
Abb. 4-94:	Exemplarischer Druckverlauf in der Primär- (oben) und Sekundärkammer (unten). $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 7,5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 350 \text{ Nml}$ min^{-1} , $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$	123
Abb. 4-95:	Explosionsspitzen drücke in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $h = 1,00 \text{ mm}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	124
Abb. 4-96:	Exemplarischer Druckverlauf an den vier Sensoren im Mikroreaktor. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 5 \text{ bar}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	124
Abb. 4-97:	Stoßwellendruck in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 und vom Volumenstrom \dot{V} . $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $h = 0,50 \text{ mm}$, $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$	125
Abb. 4-98:	Reaktorfenster (oben) und Bodenplatte (unten) nach der Gasphasenexplosion.	126
Abb. 4-99:	Gaseinlassbereich des Reaktorfensters (links) und der Bodenplatte (rechts) nach der Gasphasenexplosion bei $p_0 = 40 \text{ bar}$	127
Abb. 4-100:	Räumliche Temperaturverteilung im Inneren des Reaktorkanals zu vier verschiedenen Zeitpunkten. Obwohl kein Hotspot auf dem Katalysator entstand ($t = 200 \text{ ms}$) kam es zu einer Gasphasenexplosion im Reaktorinneren ($t = 217 \text{ ms}$). Die Obergrenze des Temperaturmessbereiches lag bei $T = 545 \text{ }^\circ\text{C}$	128
Abb. 4-101:	Experimentell bestimmte Mikro-Zündtemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 . Vergleich der Ergebnisse der Katalysator-Methode mit denen der Laser-Keramik-Methode. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $h = 0,50 \text{ mm}$	130
Abb. 4-102:	Exemplarischer Druckverlauf in der Primär- (oben) und Sekundärkammer (unten). $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 20 \text{ bar}$, $\dot{V} = 500 \text{ Nml}$ min^{-1} , $T_R = 490 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 0,50 \text{ mm}$	130
Abb. 4-103:	Drei-Punkte-Kalibrierung der Infrarot-Kamera. Auftragung der aufgezeichneten Temperaturen gegen die tatsächlichen (mit Thermoelementen gemessenen) Temperaturen im Mikrokanal.	131

Abb. 4-104:	Gemessene Mikro-Zündtemperaturen zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit. $\chi_{\text{Methan}} = 33 \text{ Mol } \%$, $p_0 = 10 \text{ bar}$, $T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$, $h = 1,00 \text{ mm}$	132
Abb. 4-105:	3D Rechenmodell (oben links) und dessen Querschnitt (oben rechts). Betrachtetes 2D Rechenmodell (unten) und das verwendete Rechengbiet (Bereich innerhalb der rechteckigen Markierung). Gasvolumen, Keramikelement, Reaktorfenster und Mikroreaktorplatte.	134
Abb. 4-106:	Verwendeter Temperaturverlauf der Oberflächentemperatur des Keramikelementes.	136
Abb. 4-107:	Oben: Schematische Darstellung des Keramikelements (braun) und des Gasvolumens (rot). Unten: Temperaturverteilung der Simulation mit $h = 1,0 \text{ mm}$ und $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$ bei $t = 8,6 \text{ s}$. Strömungsrichtung nach rechts. Die größte thermische Grenzschicht wird über dem rechten Ende der Keramikoberfläche erwartet.	138
Abb. 4-108:	Temperaturkonturen der vier Simulationen jeweils bei $t = 8,6 \text{ s}$. Strömungsrichtung nach rechts. Ausschnittvergrößerungen auf den Bereich der höchsten Temperaturen.	138
Abb. 4-109:	Dichteverteilung der vier Simulationen jeweils bei $t = 8,6 \text{ s}$. Strömungsrichtung nach rechts. Ausschnittvergrößerungen auf den Bereich der niedrigsten Gasdichte.	139
Abb. 4-110:	Strömungsgeschwindigkeitsverteilung der vier Simulationen jeweils bei $t = 8,6 \text{ s}$. Strömungsrichtung nach rechts. Der ringförmige Spalt ist auf beiden Seiten des Keramikquerschnittes zu sehen.	139
Abb. 4-111:	Temperaturverteilung der Simulation mit $h = 0,5 \text{ mm}$ und $\dot{V} = 200 \text{ Nml min}^{-1}$ bei vier unterschiedlichen Zeitpunkten. Strömungsrichtung nach rechts. Der Zündungsort ist am rechten Ende der Keramikoberfläche zu beobachten.	141
Abb. 7-112:	Konstruktionszeichnung des Mikroreaktors mit Heizplatten.	173
Abb. 7-113:	Konstruktionszeichnung des Mikroreaktors mit Keramikaussparung.	174
Abb. 7-114:	Konstruktionszeichnung des Mikroreaktors mit Katalysatoraussparung.	175
Abb. 7-115:	Konstruktionszeichnung einer Reaktorbodenplatte mit Keramikaussparung.	176
Abb. 7-116:	Konstruktionszeichnung einer Reaktorbodenplatte mit Katalysatoraussparung.	177
Abb. 7-117:	Konstruktionszeichnung einer Reaktordeckelplatte mit Fensteraussparung.	178

7.2. Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Detonationsanlaufstrecken einiger Brenngas/Oxidator-Gemische in einem glatten Rohr bei atmosphärischen Versuchsbedingungen ^[18]	24
Tab. 2-2:	Einteilung der Zündtemperaturbereiche in Temperaturklassen ^[44,54]	38
Tab. 2-3:	Einstufung der Normspaltweiten in Explosionsgruppen nach DIN EN 60079 20 1 ^[54]	49
Tab. 2-4:	Vergleich der Bestimmungsverfahren für Zündtemperaturen und Mikro-Zündtemperaturen.....	54
Tab. 2-5:	Sonderregeln für die Einstufung von Geräten der Temperaturklassen T4 und T5 auf Grund geringer Größe der heißen Oberfläche ^[48]	54
Tab. 3-6:	Übersicht der Versuchsbedingungen der Katalysatorversuche.....	76
Tab. 4-7:	Gegenüberstellung der verwendeten Versuchsparameter der beiden unterschiedlichen Methoden der Hotspot-Erzeugung.....	85
Tab. 4-8:	Gegenüberstellung der experimentell bestimmten Detonationsgeschwindigkeiten mit den unterschiedlichen Methoden der Hotspot-Erzeugung.....	89
Tab. 4-9:	Gegenüberstellung der experimentell bestimmten Explosionsspitzen drücke mit den unterschiedlichen Methoden der Hotspot-Erzeugung.....	89
Tab. 4-10:	Übersicht der mit der Laser-Keramik-Methode durchgeführten Versuchsreihen.....	91
Tab. 4-11:	Einstufung von Methan und Ethen in Temperaturklassen nach deren Zündtemperatur T_i ^[54]	95
Tab. 4-12:	Einstufung von Methan und Ethen in Explosionsgruppen nach deren Normspaltweite MESG ^[54]	96
Tab. 4-13:	Steigung und Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden der vier Versuchsreihen.....	100
Tab. 4-14:	In der Energiebilanz verwendete Stoffdaten der Festkörper.....	135
Tab. 4-15:	In den Zustandsgleichungen verwendeten thermodynamischen Daten der Fluide.....	135
Tab. 4-16:	Zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazitäten der Fluide verwendete Polynom-Koeffizienten.....	136
Tab. 4-17:	Verwendete Prozessbedingungen, experimentell bestimmten Mikro-Zündtemperaturen und die dazugehörigen Zeitpunkte in dem verwendeten Temperaturverlauf der Keramikoberfläche.....	137
Tab. 4-18:	Berücksichtigte Teilreaktionen der stark vereinfachten Reaktionskinetik.....	140

Tab. 7-19:	Zusammengefasste Messtabelle der Mikro-Zündtemperaturen.....	167
Tab. 7-20:	Zusammengefasste Messtabelle der Explosionsspitzenrücke.	169
Tab. 7-21:	Zusammengefasste Messtabelle der Explosionsgeschwindigkeiten.....	171

7.3. Messtabellen

Tab. 7-19: Zusammengefasste Messtabelle der Mikro-Zündtemperaturen.

Versuchsnummer	Kanalhöhe	Anfangstemperatur	Anfangsdruck	Volumenstrom	Brenngas	Mikro-Zündtemperatur
-	mm	°C	bar	Nml min ⁻¹	-	°C
20150130_3	0.5	20	3	200	Ethen	726
20150127_1	0.5	20	5	200	Ethen	684
20141216_1	0.5	20	10	200	Ethen	621
20150105_1	0.5	20	20	200	Ethen	578
20150126_2	0.5	20	5	350	Ethen	693
20141219_1	0.5	20	10	350	Ethen	642
20150130_2	0.5	20	3	500	Ethen	727
20150126_1	0.5	20	5	500	Ethen	704
20141029_1	0.5	20	10	500	Ethen	627
20150304_2	0.5	20	6	200	Methan	855
20150224_1	0.5	20	8	200	Methan	809
20150204_3	0.5	20	10	200	Methan	744
20150227_1	0.5	20	6	350	Methan	861
20150223_1	0.5	20	8	350	Methan	824
20150302_1	0.5	20	10	350	Methan	781
20150402_1	0.5	20	5	500	Methan	906
20150209_4	0.5	20	6	500	Methan	858
20150206_1	0.5	20	8	500	Methan	837
20150204_4	0.5	20	10	500	Methan	779
20150331_2	0.5	100	5	200	Methan	887
20150331_1	0.5	100	6	200	Methan	853
20150323_1	0.5	100	8	200	Methan	819
20150318_1	0.5	100	10	200	Methan	763
20150330_3	0.5	100	13	200	Methan	698
20150331_3	0.5	100	5	350	Methan	876
20150325_1	0.5	100	6	350	Methan	847
20150320_2	0.5	100	8	350	Methan	817
20150323_2	0.5	100	10	350	Methan	760
20150330_2	0.5	100	13	350	Methan	701

Versuchsnummer	Kanalhöhe	Anfangstemperatur	Anfangsdruck	Volumenstrom	Brenngas	Mikro-Zündtemperatur
-	mm	°C	bar	Nml min ⁻¹	-	°C
20150401_1	0.5	100	5	500	Methan	890
20150401_2	0.5	100	6	500	Methan	880
20150320_1	0.5	100	8	500	Methan	828
20150316_1	0.5	100	10	500	Methan	785
20150330_1	0.5	100	13	500	Methan	741
20150410_3	1	20	5	200	Methan	836
20150409_4	1	20	8	200	Methan	776
20150413_4	1	20	10	200	Methan	726
20150410_2	1	20	5	350	Methan	838
20150409_3	1	20	8	350	Methan	765
20150413_5	1	20	10	350	Methan	715
20150715_2	1	20	5	500	Methan	840
20150409_1	1	20	8	500	Methan	772
20150408_1	1	20	10	500	Methan	726

Tab. 7-20: Zusammengefasste Messtabelle der Explosionsspitzendrücke.

Versuchsnummer	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6	Sensor 7	Sensor 8
	bar							
20150130_3	109	116	55	69	55	58	-	114
20150127_1	189	206	98	100	98	108	-	201
20141216_1	389	410	202	199	215	247	-	-
20150105_1	844	955	353	354	418	502	-	-
20150126_2	198	213	102	106	105	125	-	-
20141219_1	385	434	208	215	235	250	-	-
20150130_2	109	117	56	58	67	65	-	114
20150126_1	189	204	97	99	95	106	-	-
20141029_1	394	439	207	210	188	221	-	-
20150304_2	-	216	-	-	33	203	-	197
20150224_1	-	259	-	-	-	243	-	247
20150204_3	334	355	98	-	106	-	-	328
20150227_1	-	209	50	-	56	174	-	189
20150223_1	-	260	267	-	150	253	-	236
20150302_1	-	350	540	-	250	334	-	322
20150402_1	-	167	53	-	55	193	-	161
20150209_4	-	220	25	-	50	225	-	285
20150206_1	-	249	523	-	133	268	-	240
20150204_4	308	323	-	-	-	304	-	322
20150331_2	-	164	12	6	18	105	-	182
20150331_1	-	211	11	-	-	90	-	220
20150323_1	-	273	21	10	48	215	-	251
20150318_1	-	350	-	16	66	360	-	240
20150330_3	-	421	53	19	117	378	-	444
20150331_3	-	161	11	8	26	134	-	168
20150325_1	-	203	14	10	38	194	-	187
20150320_2	-	256	-	11	56	211	-	179
20150323_2	-	338	78	25	262	229	-	296
20150330_2	-	426	-	22	176	364	-	410

Versuchsnummer	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6	Sensor 7	Sensor 8
	bar							
20150401_1	-	162	12	8	26	122	-	162
20150401_2	-	191	14	10	36	160	-	196
20150320_1	-	254	-	12	47	205	-	181
20150316_1	-	341	-	25	107	290	-	237
20150330_1	-	445	55	32	209	364	-	319
20150410_3	-	168	-	10	26	31	133	130
20150409_4	-	-	-	15	49	62	198	189
20150413_4	-	358	-	23	72	85	247	268
20150410_2	-	-	-	11	34	37	132	128
20150409_3	-	361	-	18	71	86	194	189
20150413_5	-	340	-	40	88	-	243	266
20150715_2	-	146	23	10	18	62	-	259
20150409_1	-	387	-	29	86	-	199	194
20150408_1	-	335	-	47	104	-	231	249

Tab. 7-21: Zusammengefasste Messtabelle der Explosionsgeschwindigkeiten.

Versuchsnummer	Gaseinlass	Gasauslass	Primär- kammer	Sekundär- kammer
	m s ⁻¹	m s ⁻¹	m s ⁻¹	m s ⁻¹
20150130_3	2595	2462	2516	-
20150127_1	2667	2526	2548	-
20141216_1	2667	2667	2581	-
20150105_1	2743	2595	2667	-
20150126_2	2667	2526	2564	-
20141219_1	2743	2595	2581	-
20150130_2	2595	2526	2516	-
20150126_1	2595	2595	2564	-
20141029_1	2743	2743	2597	-
20150304_2	-	941	2667	-
20150224_1	-	-	2710	-
20150204_3	-	1250	2688	-
20150227_1	-	1206	2597	-
20150223_1	-	1920	2646	-
20150302_1	-	2069	2646	-
20150402_1	-	909	2571	-
20150209_4	-	1121	2618	-
20150206_1	-	1920	2591	-
20150204_4	-	-	2625	-
20150331_2	-	-	2646	-
20150331_1	-	-	2674	-
20150323_1	-	708	2688	-
20150318_1	-	1039	2740	-
20150330_3	-	1212	2732	-
20150331_3	-	1096	2577	-
20150325_1	-	1200	2618	-
20150320_2	-	1200	2639	-
20150323_2	-	1905	2639	-
20150330_2	-	1951	2688	-
20150401_1	-	1171	2571	-
20150401_2	-	1188	2591	-

Versuchsnummer	Gaseinlass	Gasauslass	Primär- kammer	Sekundär- kammer
	m s^{-1}	m s^{-1}	m s^{-1}	m s^{-1}
20150320_1	-	1212	2604	-
20150316_1	-	1727	2632	-
20150330_1	-	1739	2618	-
20150410_3	-	427	2660	2710
20150409_4	-	339	-	2751
20150413_4	-	563	2721	2755
20150410_2	-	453	2635	2646
20150409_3	-	360	2618	2681
20150413_5	-	478	2649	2699
20150715_2	-	616	-	-
20150409_1	-	525	2584	2649
20150408_1	-	506	-	2674

7.4. Konstruktionszeichnungen

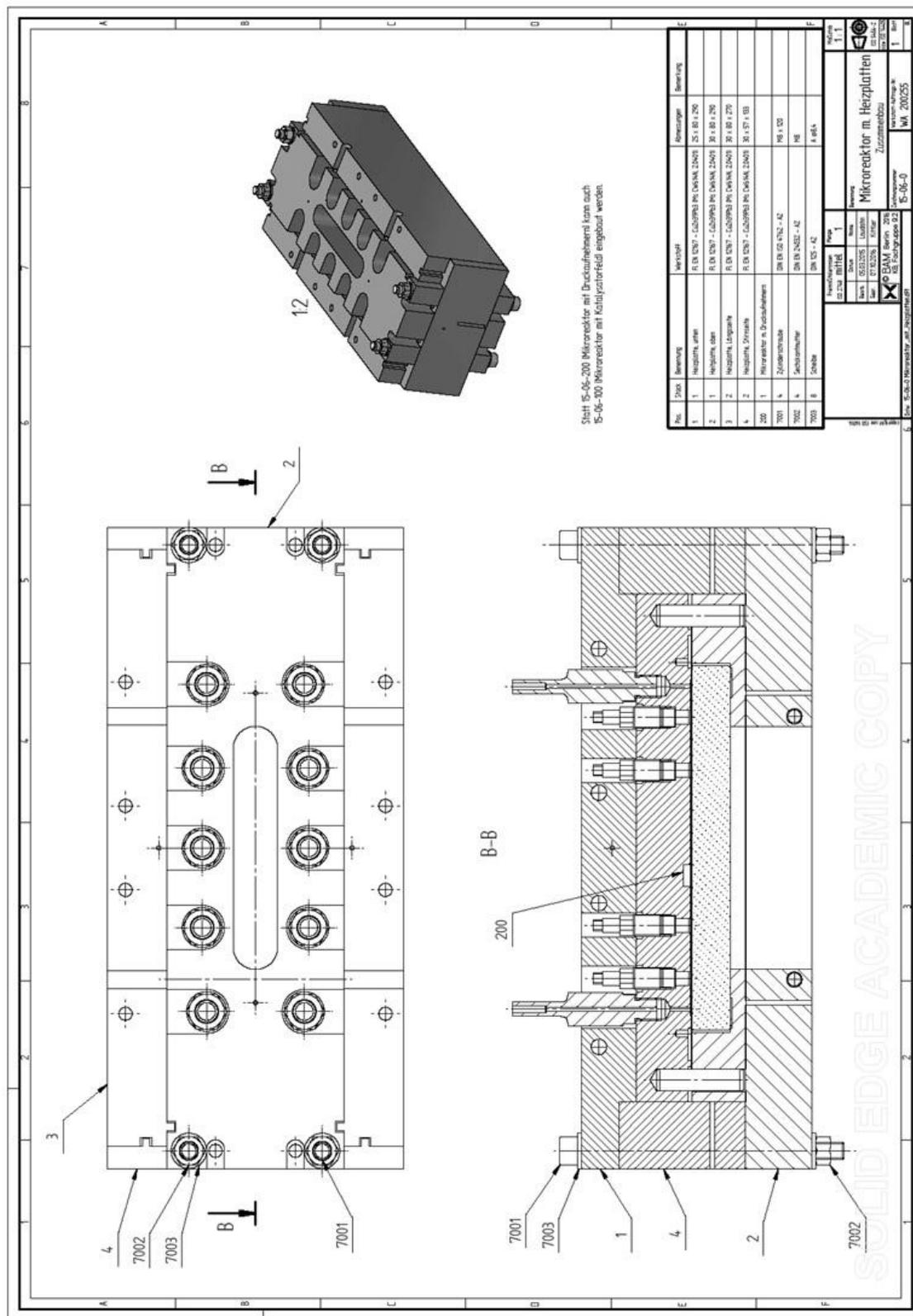


Abb. 7-112: Konstruktionszeichnung des Mikoreaktors mit Heizplatten.

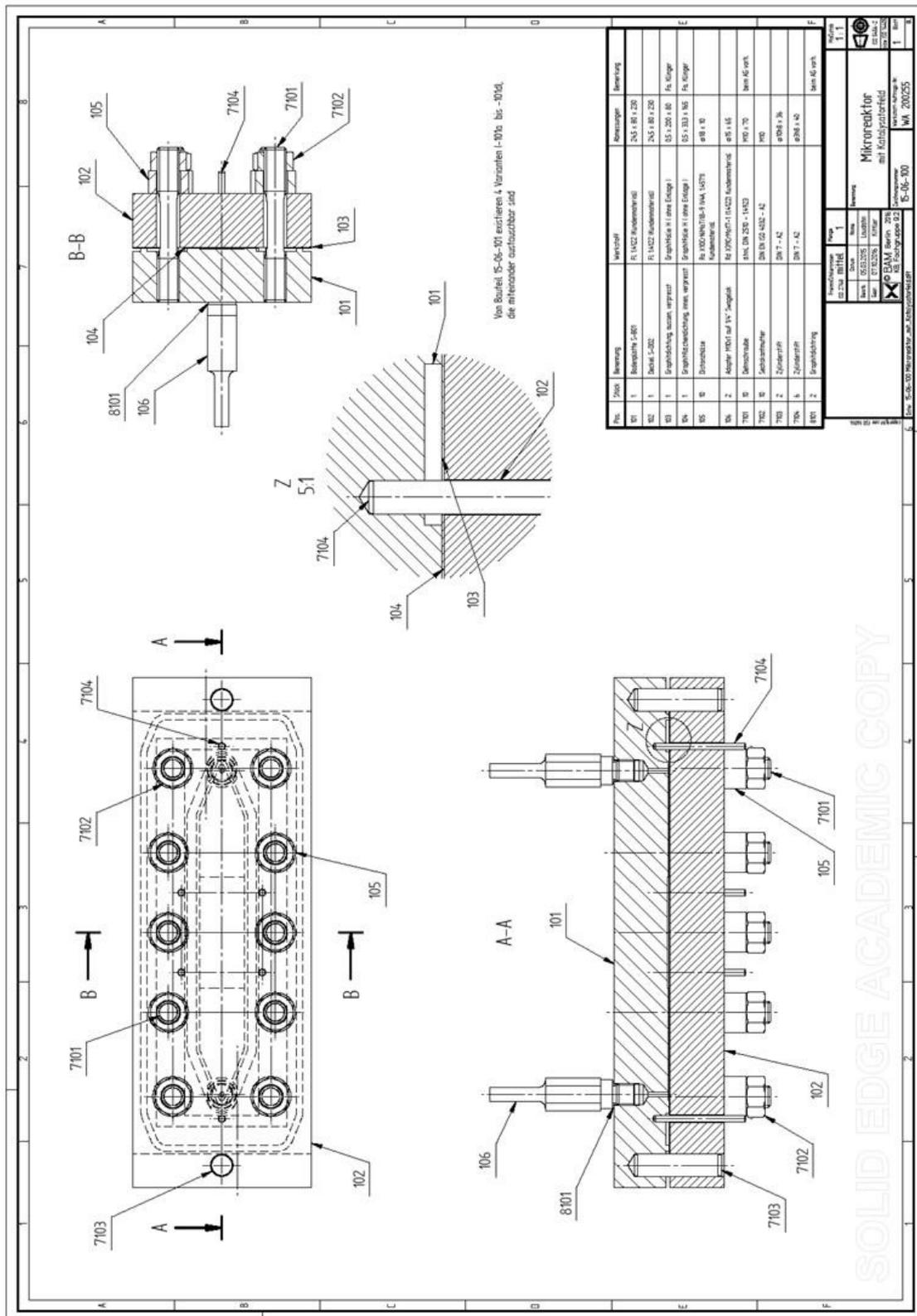


Abb. 7-114: Konstruktionszeichnung des Mikroreaktors mit Katalysatoraussparung.

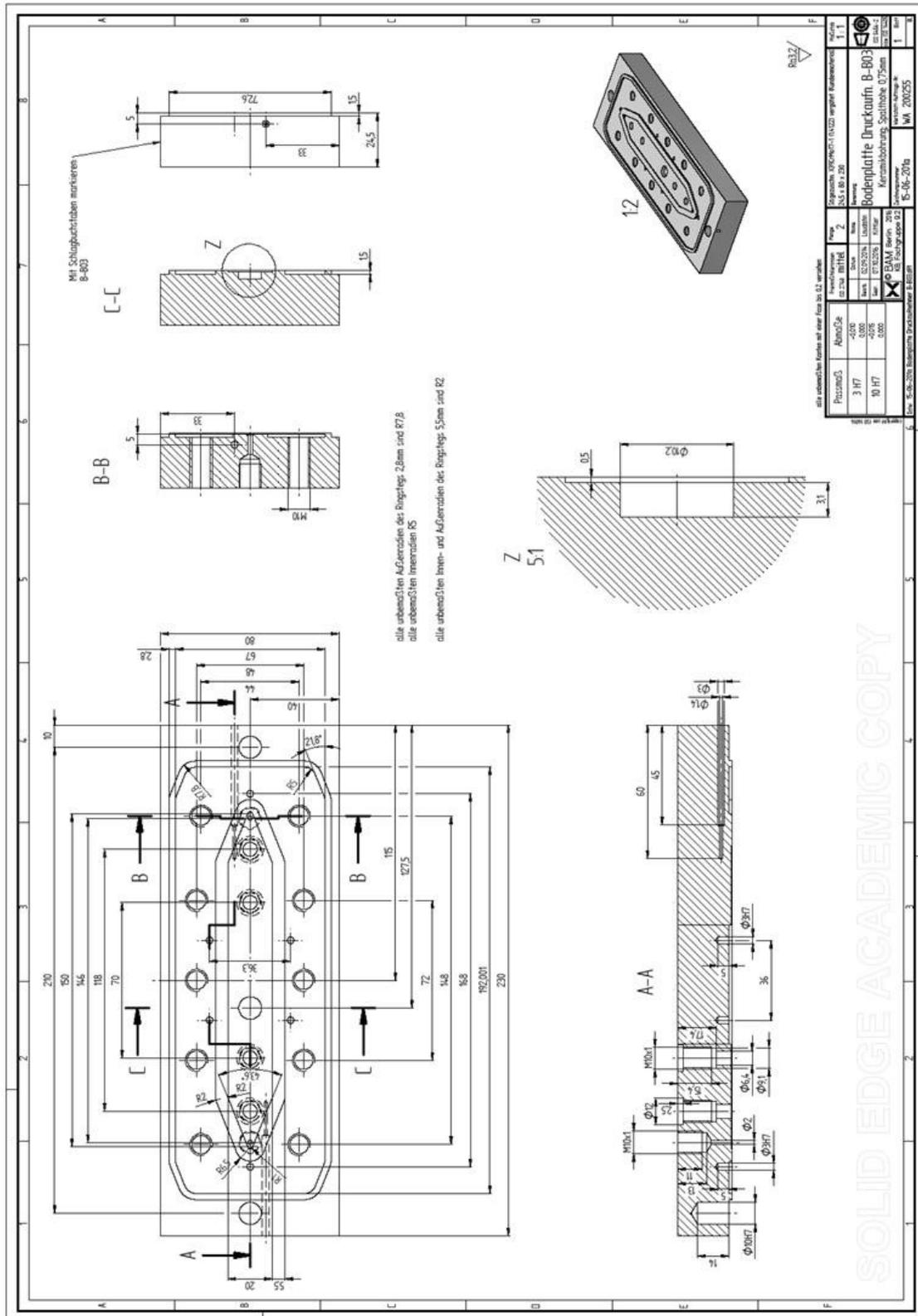


Abb. 7-115: Konstruktionszeichnung einer Reaktorbodenplatte mit Keramikaussparung.

7.5. Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Sicherheitstechnische Untersuchungen von Hotspots als potentielle Zündquelle in Mikroreaktoren“ selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Unterschrift: _____

Name: Emilio Balcazar

Datum: 18.01.2018

7.6. Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled “Safety-related investigations of hotspots as potential ignition sources in micro reactors” is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Signed: _____

Name: Emilio Balcazar

Date: 18.01.2018

7.7. Lebenslauf

Ausbildung

- 10/2013 – 09/2017 Universität Stuttgart, Institut für Technische Chemie
Promotion
Erstgutachter der Dissertation: Prof. Dr. Klemm
- 10/2010 – 03/2013 Freie Universität Berlin, Institut für Chemie
Master of Science
Gutachter der Masterarbeit: Prof. Dr. Kulak (Note: 1,0)
- 10/2007 – 09/2010 Universität Göttingen, Institut für Chemie
Bachelor of Science
Gutachter der Bachelorarbeit: Dr. Dittrich (Note: 1,3)
- 01/2004 – 12/2005 Alexander-von-Humboldt-Schule in Lima, Peru
Allgemeine Hochschulreife (Note: 2,2)

Publikationen und Präsentationen

- E. Balcazar, F. Neher, C. Liebner, H. Hieronymus, E. Klemm, *Chemical Engineering Transactions* **2016**, 48, 547-552.
- J. D. Castillo Gomez, E. Balcazar, A. Hagenbach, C. Njiki Noufele, U. Abram, *Polyhedron* **2016**, 117, 293-299.
- E. Balcazar, Determination of ignition temperature in micro reactors, Vortrag, *15th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, **07.06.2016**, Freiburg.
- E. Balcazar, Bestimmung der Zündtemperatur in Mikroreaktoren, Vortrag, *12. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit*, **05.11.2015**, Köthen.
- T. Lange, F. Neher, E. Klemm, S. Heinrich, E. Balcazar, C. Liebner, H. Hieronymus, Heterogeneous catalysis meets micro reactors: partial oxidations in the explosion regime, Beitrag zum Tagungsband, *DGMK International Conference on Selective Oxidation and Functionalization*, **13.10.2014**, Berlin (ISBN: 978-3-941721-44-9).
- E. Balcazar, E. Askar, V. Schröder, Bestimmung von Explosionskenngrößen von Methan/Sauerstoffgemischen bei erhöhtem Anfangsdruck, Beitrag zum Tagungsband, *11. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit*, **07.11.2013**, Köthen (ISBN: 978-3-86011-058-4).