

TECHNISCHER AUSSCHUSS FÜR ANLAGENSICHERHEIT

**beim
Bundesminister für
Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit**

TAA - GS - 05

Leitfaden

Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen

Stand: April 1994

Verabschiedet auf der 6. TAA-Sitzung am 12. April 1994

Der Technische Ausschuß für Anlagensicherheit (TAA) ist ein nach § 31a Bundes-Immissionsschutzgesetz beim Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit gebildeter Ausschuß.

Seine Geschäftsstelle ist bei der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH eingerichtet.

Anmerkung:

Dieses Werk wurde mit großer Sorgfalt erstellt. Dennoch übernehmen der Verfasser und der Auftraggeber keine Haftung für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler. Aus etwaigen Folgen können daher keine Ansprüche gegenüber dem Verfasser und/oder dem Auftraggeber gemacht werden.

Dieses Werk darf für nichtkommerzielle Zwecke vervielfältigt werden. Der Auftraggeber und der Verfasser übernehmen keine Haftung für Schäden im Zusammenhang mit der Vervielfältigung oder mit Reproduktionsexemplaren.

Inhalt:

- A. Einführung/Problemstellung
- B. Sicherheitstechnische Bewertung der Reaktion bei Normalbetrieb
- C. Sicherheitstechnische Bewertung der Reaktion bei Abweichungen
- D. Auswahl und Umfang der Maßnahmen
- E. Begriffserläuterungen
- F. Literatur
- G. Anhang
 - 1. Liste besonderer Verbindungstypen und Stoffe
 - 2. Beispiele

Dieser Leitfaden wurde von einem Arbeitskreis im Auftrage des Technischen Ausschusses Anlagensicherheit (TAA) beim BMU erstellt.

Mitarbeiter im Arbeitskreis:

Frau	Dr. Rössner	(Umweltministerium Hessen)
Herren	Dr. Berthold	(BASF AG)
	Dr. Eberz	(Bayer AG)
	Prof. Dr. Hugo	(TU Berlin)
	Dr. Klais	(Hoechst AG)
	Dr. Schacke (Vors.)	(Bayer AG, Mitglied TAA)
	Dr. Steinbach	(Schering AG)
	Dr. Wandrey	(BAM)

Geschäftsführung:

Herr	Dr. Brenig	(GRS)
------	------------	-------

Gäste:

Herren	Dr. Pettelkau	(Bundesumweltministerium)
	Dr. Olschewski	(Bundesumweltministerium)

A. Einführung/Problemstellung

Chemieanlagen müssen sowohl bei bestimmungsgemäßem Betrieb als auch bei Abweichungen von den vorgesehenen Verfahrens- und Anlagenparametern sicher betrieben werden. Ablaufende chemische Reaktionen können nur dann zu Gefahren für Menschen und Umwelt führen, wenn Drücke oder Temperaturen bei den Prozessen, z. B. durch eine unkontrolliert durchgehende Reaktion, über die Auslegungsgrenzen einer Anlage ansteigen. So können sich unzulässige Druckerhöhungen beispielsweise bei ungenügender Wärmeabfuhr aus exothermen Prozessen oder bei gasbildenden Reaktionen (z. B. Zersetzungen) einstellen. Die potentiellen Gefahren durch solche chemischen Reaktionen werden im wesentlichen von freigesetzter und entstehender Energiemenge, Gasmenge und/oder der Art und Menge der beteiligten Stoffe bestimmt. Diese Gefahren ergeben sich aus dem Zusammenspiel der Eigenschaften der Einzelstoffe und Gemische, der Verfahrens- und Betriebsparameter und möglicher Störgrößen, wobei auch der zeitliche Verlauf der Reaktionen betrachtet werden muß.

Für ein sicherheits- und umweltgerechtes Verfahrenskonzept müssen die mit einem Verfahren verbundenen Gefahren zunächst identifiziert und anschließend bewertet werden. Anhand der Bewertung folgt, in welchem Umfang Sicherheitsmaßnahmen erforderlich sind.

Im folgenden beschränkten sich die Ausführungen auf Reaktionen im eigentlichen Sinne, d. h. auf Stoffumsetzungen. Für andere verfahrenstechnische Operationen, z. B. physikalische Prozesse wie Trocknungen und Destillationen, kann aber sinngemäß vorgegangen werden.

B. Sicherheitstechnische Bewertung der Reaktion bei Normalbetrieb

Eine chemische Reaktion läßt sich in der Regel durch Reaktionsgleichungen beschreiben, aus denen die beteiligten Stoffe unmittelbar ersichtlich sind und aus denen auch Hinweise auf entstehende Zwischen-/Nebenprodukte und mögliche Gasfreisetzungen erhalten werden können.

Zur Identifizierung des möglichen Gefahrenpotentials aus der Exothermie von chemischen Umsetzungen dient eine Reihe von physikalisch-chemischen

Kenngrößen der beteiligten Stoffe und von apparativen Kenngrößen. Ganz wesentlich hierbei sind

1. die Reaktionsenthalpie ΔH_R sowohl der gewünschten Reaktion als auch möglicher Folgereaktionen (z. B. Zersetzungen)
2. die mögliche Gasentwicklung M und Gasentwicklungsgeschwindigkeit (dM/dt) (oder entsprechende abgeleitete Größen) aus Reaktion oder möglicher Zersetzung
3. die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit (dQ_R/dt , Reaktionsleistung), ggf. als Funktion der Temperatur
4. die gesamte Wärmeabfuhrleistung des Systems (dQ_K/dt)
5. die Grenztemperatur T_{exo} für die thermische Stabilität der beteiligten Stoffe und der Reaktionsgemische unter Verfahrensbedingungen¹

Die o. g. Kenngrößen sind nicht nur zu betrachten für den bestimmungsgemäßen Ablauf der Reaktionen, sondern auch für mögliche Störungen (s. Abschnitt C). Meßverfahren zur Bestimmung der Stoffkenngrößen, z. B. Differenz-Thermoanalyse (»DTA«), Kalorimetrie, adiabatische Versuche, sowie ihre Einsatzmöglichkeiten und Anwendungen sind in der Literatur /1, 2, 3, 4/ beschrieben.

¹ Die Temperatur T_{exo} ist nicht allein stoffspezifisch, sondern wird wesentlich von dem Zusammenspiel von (dQ_R/dt) und (dQ_K/dt) bestimmt. Sie ist deshalb nicht eindeutig durch ein Meßverfahren für einen Stoff definiert. Sie kann auf unterschiedliche Weise, dem Verfahren und der Anlage angepaßt, gewonnen werden, wobei sich unterschiedliche Zahlenwerte für T_{exo} ergeben können. Je nach Einzelfall kommen Meßverfahren, die konkrete Anlagenbedingungen simulieren oder dahin extrapolierbar sind, oder adiabatische Meßverfahren zur Bestimmung und Festlegung in Betracht. In der Praxis haben sich beispielsweise folgende alternative Festlegungen für T_{exo} bewährt:

- a) die um 100 K reduzierte Temperatur des Beginns einer exothermen Reaktion nach einer Screening-DTA (Aufheizgeschwindigkeit 1...10 K/min),
- b) die um 10 K reduzierte Temperatur für eine adiabatische Induktionszeit (bis zum maximalen Umsatz) von 24 Stunden (»AZT 24«),
- c) die um 10 K reduzierte Temperatur, bei der die Wärmeproduktion des Systems 0,1 W/kg erreicht.

Diesem Vorgehen liegen typische Verweilzeiten und Ansatzgrößen für Reaktionen und verfahrenstechnische Operationen zugrunde. Für davon deutlich abweichende Randbedingungen, wie sie zum Beispiel bei der Lagerung von Stoffen und Stoffgemischen über längere Zeiträume und bei extremen Ansatzgrößen vorliegen können, sind diese entsprechend bei der Festlegung von T_{exo} zu berücksichtigen.

Eine Sonderstellung nehmen Stoffe und Stoffgemische ein, die deflagrations- oder detonationsfähig sind. Bei diesen ist die Wärme- und Gasproduktionsgeschwindigkeit nicht mehr eine Funktion der Prozeßtemperatur, so daß z. B. auf einer solchen Funktionalität aufbauende Maßnahmen zur Beherrschung exothermer Prozesse wirkungslos bleiben. Dies betrifft vornehmlich Explosivstoffe, org. Peroxide und selbstzersetzliche Stoffe (Klassen 1, 5.2 bzw. 4.1 der Vorschriften für die Beförderung gefährlicher Güter). Zur Beherrschung von Reaktionen, an denen solche Stoffe einschließlich ihrer intermediären Reaktionsgemische /5/ beteiligt sind, werden i. d. R. weitere Maßnahmen erforderlich, die nicht mehr Gegenstand der vorliegenden Betrachtungen sind. Kriterien und Prüfverfahren für die Beurteilung solcher Stoffe sind u. a. im UN-Prüfhandbuch /6/ und anderen einschlägigen Vorschriften zu finden. Für die übrigen zu betrachtenden Eigenschaften ist der Leitfaden jedoch sinngemäß anwendbar.

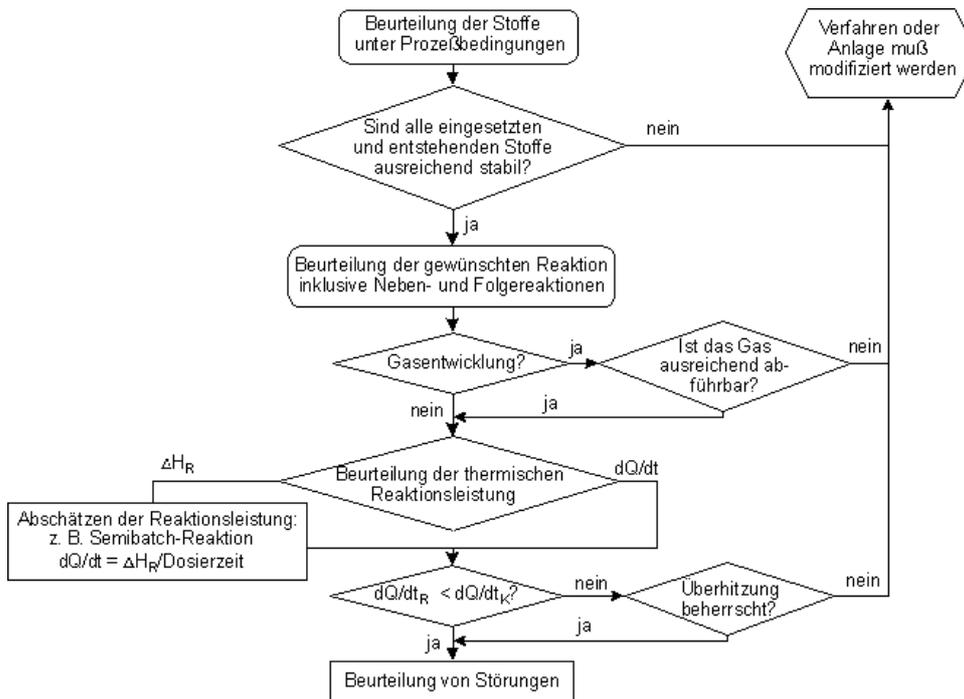
Wesentliche Voraussetzung für die sicherheitstechnische Bewertung exothermer Reaktionen ist außerdem die Kenntnis der Randbedingungen, unter denen die Reaktionen ablaufen sollen. Dazu gehören im besonderen

- Reaktionsführung, z. B.
 - kontinuierlich/diskontinuierlich mit Batch/Semi-Batch-Betrieb (dosierungskontrolliert)
 - vorgelegte Komponenten/Dosiergeschwindigkeit
 - Temperatur-/Druckbereich
 - Phasenverhältnisse bei der Reaktion

- anlagentechnische Gegebenheiten, z. B.
 - Reaktorgröße
 - technische Ausrüstung
 - Wärmeabfuhrleistung der Apparate

Auf der folgenden Seite ist in einem Ablaufschema (Schema 1) das Vorgehen bei der Ermittlung und sicherheitstechnischen Bewertung des Gefahrenpotentials dargestellt.

Schema 1: Iterative Bewertungsstrategie des Normalbetriebes



Die Bewertung beginnt mit einer Beurteilung der Einsatzstoffe. Zu beantworten ist die Frage, ob alle am Verfahren beteiligten Einsatzstoffe im vorgesehenen Temperatur- und Zeitbereich einschließlich ihrer Wechselwirkungen mit den verwendeten Werkstoffen als thermisch stabil anzusehen sind. Informationen über die thermische Stabilität von Stoffen und Gemischen können bereits mit vergleichsweise geringem Aufwand gewonnen werden. Es ist bekannt, daß bei Vorhandensein bestimmter funktioneller Gruppen mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit exothermer Zersetzung zu rechnen ist. Eine Liste besonderer Verbindungstypen und Stoffe findet sich im Anhang (Abschnitt G 1).

Über diese rein gedankliche Analyse hinaus sind in der Regel experimentelle Screening-Methoden anzuwenden, die es erlauben, das mit der Handhabung eines Stoffes oder Gemisches verbundene Gefahrenpotential zu ermitteln. Bezüglich der Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen dieser Screening-Methoden wird auf die angegebenen Literaturstellen verwiesen /7, 8/. Die Anwendung dieser Screening-Methoden erlaubt in erster Linie eine Aussage über die Stabilität im vorgesehenen Temperaturbereich. Treten gravierende thermische Effekte im vorgesehenen Tempe-

raturbereich auf, so ist durch weiterführende Untersuchungen, z. B. adiabatische Versuche oder vergleichbare Techniken, die Frage der zeitlichen Belastbarkeit unter Berücksichtigung der Reaktionszeit und der vorliegenden Abmischungen zu überprüfen.

Wurde aufgrund der durchgeführten Überprüfung eine ausreichende Stabilität aller am Verfahren beteiligten Einsatzstoffe festgestellt, so gilt es im nächsten Schritt, die gewünschte Reaktion einschließlich ihrer Neben- und Folgereaktionen im Normalbetrieb zu beurteilen. Eine wesentliche Grundlage hierfür ist die stöchiometrische Umsatzgleichung der gewünschten Reaktion. Geht aus dieser Umsatzgleichung hervor, daß mit der Bildung eines Gases als Reaktionsprodukt zu rechnen ist, so ist anlagentechnisch sicherzustellen, daß der resultierende Gasmassenstrom ausreichend und adäquat abgeführt werden kann.

Kernstück der Beurteilung der Reaktion ist wieder die thermische Einschätzung. Eine Vorentscheidung für die Beurteilung der Sicherheit des Normalbetriebes kann bereits aus der Kenntnis der Reaktionswärme ΔH_R abgeleitet werden. Hieraus kann die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{adiab} ermittelt werden.

Bei Kenntnis der adiabatischen Temperaturerhöhung gilt für den vorgesehenen Prozeß folgende Abschätzung:

- Beträgt die adiabatische Temperaturerhöhung der im Normalbetrieb ablaufenden Reaktion weniger als 50 K und werden keine thermischen Instabilitäten der Ausgangsstoffe, der Reaktionsmischung oder Produkte in einem Temperaturbereich ($T_{\text{Prozeß}} + \Delta T_{\text{adiab}}$) festgestellt, so kann der Normalbetrieb als sicher beurteilt werden. Gleiches gilt, wenn die Wärmetönung etwa beteiligter Zersetzungreaktionen so gering ist, daß sie auch zusammen mit der Reaktionswärme keinen adiabatischen Temperaturanstieg über 50 K verursacht.
- Werden thermische Instabilitäten der Ausgangsstoffe, der Reaktionsmischung oder der Produkte in einem Bereich ($T_{\text{Prozeß}} + \Delta T_{\text{adiab}}$) festgestellt, die zusammen mit der Reaktionswärme zu einer adiabatischen Temperaturerhöhung von über 50 K führen, so ist der zeitliche Verlauf der Wärmeproduktionsgeschwindigkeit insbesondere der gewünschten Reaktion zur Beurteilung heranzuziehen.

- In bestimmten Fällen kann das System auch für $\Delta T_{\text{adiab}} > 50 \text{ K}$ bereits als ausreichend sicher angesehen werden, wenn der Siedepunkt des Systems im Intervall $T_{\text{Proze\ss}} \leq T_{\text{Siede}} < T_{\text{Proze\ss}} + 50 \text{ K}$ liegt und aufgrund der Systemeigenschaften und der Auslegung der Anlage gewährleistet ist, daß Siedetemperatur und Wärmeproduktionsgeschwindigkeit am Siedepunkt nicht in unzulässiger Weise ansteigen können.

Vorteilhaft für die Beurteilung der Reaktionsleistung einer exothermen Reaktion ist es, wenn z. B. mit Hilfe der Reaktionskalorimetrie der Zeitverlauf der Wärmefreisetzung unmittelbar experimentell ermittelt worden ist. Ersatzweise kann in erster Näherung die Reaktionsleistung aus der Reaktionsenthalpie zusammen mit anderen Messungen oder Beobachtungen abgeschätzt werden. Voraussetzung für eine derartige Abschätzung ist jedoch die Kenntnis des ungefähren Reaktionsmechanismus. Handelt es sich um eine Reaktion, die bei einer detaillierten Auswertung mit Hilfe eines reaktionskinetischen Potenzansatzes (effektive Reaktionsordnung ≥ 1) beschrieben werden kann, so kann z. B. für dosierungskontrollierte Fahrweise die Leistung aus dem Quotienten von Reaktionsenthalpie und Dosierzeit abgeschätzt werden. Voraussetzung hierzu ist eine hinreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit, die eine gefährliche Reaktandenakkumulation verhindert. Ähnliches gilt für kontinuierliche Verfahren unter Verwendung der Verweilzeit. (Diese Methode ist nicht mehr zulässig bei deutlich autokatalytischem Verhalten!) Bei heterogenen Systemen ist zusätzlich der Einfluß der Phasenverhältnisse zu berücksichtigen.

Ein kritischer Punkt eines chemischen Verfahrens liegt an der Stelle der maximalen Reaktionsleistung vor. Dieser Maximalwert ist mit der gesamten vorgegebenen maximalen Wärmeabfuhrleistung zu vergleichen. Ist diese Wärmeabfuhrleistung ausreichend, auch diese maximale Reaktionsleistung sicher abführen zu können, so kann die im Normalbetrieb ablaufende Reaktion als sicher bezeichnet werden. Für genauere Analysen wird auf die Literatur verwiesen /9, 10, 11/.

Der Bewertungsvorgang wird abgeschlossen durch eine Beurteilung der während des Verfahrens entstehenden Stoffe hinsichtlich der thermischen Stabilität im vorgesehenen Temperatur- und Zeitbereich einschließlich ihren Wechselwirkungen mit den verwendeten Werkstoffen. Die Methoden hierfür unterscheiden sich nicht von den oben zitierten für die Beurteilung der Einsatzstoffe. Betont werden muß aber, daß hier u. U. nicht die alleinige Untersuchung der reinen Reaktionsprodukte ausreichend ist,

sondern ggf. auch repräsentative Proben der Reaktionsmischung mit unterschiedlichen Umsetzungsgraden zu bewerten sind.

In allen Fällen, bei denen die zu beantwortenden Fragen im Ablaufdiagramm nicht eindeutig zu beantworten sind, sind entweder weitergehende Untersuchungen erforderlich, oder es sind Modifizierungen an Verfahren oder Anlage vorzunehmen. Die Gesamtbeurteilung des Verfahrens ist im nächsten Schritt hinsichtlich der Auswirkung möglicher Abweichungen (Störungen) fortzusetzen. Resultieren aus der Störungsbeurteilung Anlagen- und Verfahrensmodifizierungen, so ist auch der Normalbetrieb iterativ neu zu überprüfen.

C. Sicherheitstechnische Bewertung der Reaktion bei Abweichungen

Bei der Durchführung chemischer Reaktionen sind - ausgehend vom bestimmungsgemäßen Betrieb eines Verfahrens/einer Anlage - denkbare Abweichungen (Störungen) und ihre möglichen Auswirkungen auf Reaktionsenthalpie ΔH_R , entstehende Gasmenge M und Gasentwicklungsgeschwindigkeit (dM/dt), Wärmeflußbilanz (dQ_R/dt) - (dQ_K/dt) und Grenztemperatur T_{exo} für die thermische Stabilität unter den jeweiligen Verfahrensbedingungen zu betrachten. Die Störungen können in zwei Kategorien gegliedert und in ihren Auswirkungen nach folgenden Tabellen² beurteilt werden:

² Hinweise zur Anwendung der Tabellen:

Die Matrixfelder stellen keine Datenfelder dar, in die Zahlenwerte einzutragen wären. Vielmehr sollen sie ein gedankliches Gerüst dafür bieten, an welche Punkte zu denken ist und auf welche Beurteilungsgrößen eine bestimmte Störung in welcher Weise einwirkt. Ggf. können nach entsprechender Überlegung/Prüfung die für das Verfahren relevanten Felder angekreuzt werden. (Zur Erstellung von Checklisten siehe z. B. /12/.)

Tabelle 1: Auswirkungen aufgrund von Abweichungen im chemischen Verfahren

Störung bei	ΔH_R	dM/dt	$(dQ_R/dt)-(dQ_K/dt)$	T_{exo}	Δn Stoff*)
Ausgangsstoffen (Spezifikation, Art, Eigenschaften), z. B.: <ul style="list-style-type: none"> - Verunreinigungen mit katalytischer Wirkung - Konzentrationserhöhung/ -erniedrigung - Rückstände aus vorheriger Nutzung - Abbau von Aktivatoren/Inhibitoren (z. B. infolge zu langer Lagerung) 					
Präsenz von Ausgangs-/Hilfsstoffen, z.B.: <ul style="list-style-type: none"> - vorgelegtes Lösungsmittel - Lösungsvermittler - Aktivator - Inhibitor 					
Dosierung, z. B.: <ul style="list-style-type: none"> - falscher Stoff - falsche Mengen/Mengenverhältnisse - geänderte Dosierfolge - falsche Dosiergeschwindigkeit 					
Reaktionsbedingungen, z. B.: <ul style="list-style-type: none"> - pH-Wert-Abweichung - Temperaturerhöhung/-abfall - Druckerhöhung/-abfall - Reaktions-/Verweilzeit - verzögerter Reaktionsstart - Anreicherung von Nebenprodukten/Rückständen 					
Vermischung, z. B.: <ul style="list-style-type: none"> - unzureichende Rührung - Abscheiden von Feststoff/Katalysator 					

*) Δn Stoff: Bildung von neuen, ungewollten Produkten oder Nebenprodukten, die zu einer Erhöhung der Reaktionsenthalpie oder Gasbildung oder Erniedrigung der Grenztemperatur T_{exo} führen.

Tabelle 2: Auswirkungen aufgrund von Abweichungen im anlagentechnischen Betrieb

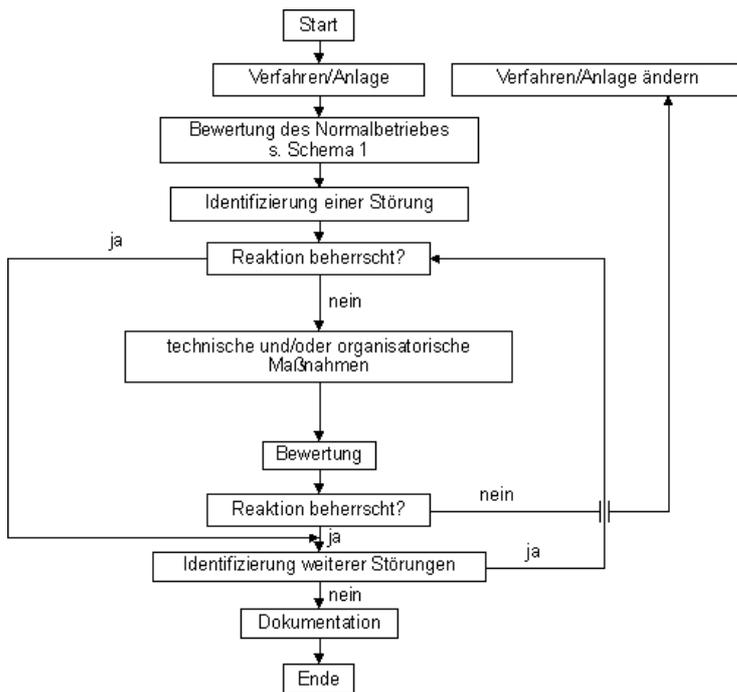
Störung bei	ΔH_R	dM/dt	$(dQ_R/dt)-(dQ_K/dt)$	T_{exo}	$\Delta n \text{ Stoff}^*$
Verfügbarkeit von Hilfsenergien, z. B.: <ul style="list-style-type: none"> - Preßluft - Stickstoff - elektr. Strom - Heizmedium - Kühlmedium - Absaugung 					
Heiz-/Kühlmedien (Temperatur), z. B.: <ul style="list-style-type: none"> - Über-/Unterschreitung der zur sicheren Verfahrensführung festgelegten Temperaturen 					
MSR-Einrichtungen, z. B.: <ul style="list-style-type: none"> - Ausfall 					
Stoffströmen, z. B.: <ul style="list-style-type: none"> - Ausfall von Pumpen/Ventilen - Fehlschalten von Ventilen - Verstopfen von Leitungen/Armaturen (insbes. Belüftungsleitungen) - Rückströmen aus anderen Anlageteilen 					
Füllstand, z. B.: <ul style="list-style-type: none"> - Überfüllen - Auslaufen aus Bodenablaßventil - Fluten von Kondensatoren (Wärmeaustauschern) 					
Rührung, z. B.: <ul style="list-style-type: none"> - Ausfall - erhöhte Viskosität - mechanischer Wärmeeintrag 					
Integrität von Bauteilen: <ul style="list-style-type: none"> - Korrosion (insbes. mit der Folge von Stoffübertritt von/zu Wärmeträgersystemen) - mechanische Beschädigung 					

*) Δn Stoff: Bildung von neuen, ungewollten Produkten oder Nebenprodukten, die zu einer Erhöhung der Reaktionsenthalpie oder Gasbildung oder Erniedrigung der Grenztemperatur T_{exo} führen.

Neben den Auswirkungen aufgrund von Abweichungen im chemischen Verfahren oder anlagentechnischen Betrieb sind Abweichungen in der Überlagerungsatmosphäre zu prüfen (z. B. Bildung explosionsfähiger Atmosphäre, Freisetzen von oxidierenden Gasen wie Chlor oder NO_x , Verlust der Phlegmatisierung bei zerfallsfähigen Gasen).

Es ist zweckmäßig, für eine Reaktion mit einem bestimmten Verfahren in einer bestimmten Anlage eine strukturierte Sicherheitsbetrachtung durchzuführen, die beispielsweise wie in Schema 2 gezeigt ablaufen kann.

Schema 2: Ablauf der Sicherheitsbetrachtung



Das Ergebnis einer Sicherheitsbetrachtung muß mit der Bewertung des Normalbetriebes sowie der betrachteten Störungen und den festgelegten Maßnahmen (s. Abschnitt D) dokumentiert werden, wobei zur Identifizierung der Störungen auf die Tabellen 1 und 2 zurückgegriffen werden kann.

D. Auswahl und Umfang der Maßnahmen

Das Gefahrenpotential exothermer Reaktionen ist anhand der Kenngrößen der gewünschten Reaktion einschließlich der Neben- und Folgereaktionen zu bewerten (i. b. mit ΔH_R und dM/dt). Mögliche Störungsauswirkungen, d. h. die Temperaturerhöhung $\Delta T_{\text{Störung}}$ im System infolge der Energiefreisetzung und die erhöhte Gasfreisetzung $\Delta(dM/dt)_{\text{Störung}}$ - die i. a. zum Druckaufbau führt - sind zu betrachten.

Gilt im besonderen für die Temperatur und für die Gasfreisetzung (korreliert mit Druckaufbau)

$$T_{\text{Prozeß}} + \Delta T_{\text{Störung}} < T_{\text{max. Auslegung}}$$

und

$$(dM/dt)_{\text{Prozeß}} + \Delta(dM/dt)_{\text{Störung}} < (dM/dt)_{\text{max. Auslegung}}$$

d. h. werden auch unter Störungsbedingungen die Auslegungsgrenzen - Index »max. Auslegung« - der verfahrenstechnischen Anlage nicht überschritten, so wird die chemische Reaktion in dem vorliegenden Verfahren mit der bestehenden Ausrüstung auch unter den betrachteten Störungsbedingungen als ausreichend sicher beherrscht angesehen.

In anderen Fällen, d. h. wenn die Betrachtung der Störungen zeigt, daß die Ungleichungen nicht erfüllt werden, sind zusätzliche Maßnahmen und ihr Umfang so festzulegen, daß eine ernste Gefahr vernünftigerweise ausgeschlossen werden kann.³

Bei den zusätzlichen Maßnahmen kann unterschieden werden zwischen vorbeugenden Maßnahmen zur Verhinderung eines unkontrollierten Reaktionsablaufs und

³ Zu den Konzeptionen der Schutzmaßnahmen legt bereits das Technische Regelwerk zahlreiche Randbedingungen fest und beschreibt auch Lösungen, die als ausreichend sicher anerkannt sind. Hier sind im besonderen zu nennen:

- DruckbehV mit TRB 403, TRB 404, AD-Merkblatt A6,
- BImSchG mit StörfallV,
- GefahrstoffV mit TRGS 300, ArbeitsstättenV, UVVen

konstruktiven Maßnahmen zur Verhinderung unzulässiger Auswirkungen eines unkontrollierten Reaktionsablaufs. Hier kommen - je nach den Bedingungen des Einzelfalls alternativ oder in Kombination - in Frage:

- vorbeugende Maßnahmen, z. B.:
 - organisatorische Maßnahmen
 - Konzepte mit Mitteln der MSR-Technik
 - Abstoppersysteme
 - Notkühlung

- konstruktive Maßnahmen, z. B.:
 - druckfeste Bauweise
 - Druckentlastung

Grundsätzlich soll den vorbeugenden Maßnahmen der Vorzug gegeben werden; die jeweilige Reihenfolge der Beispiele stellt keine Wertung dar.

Die Begründung für die Auswahl der Maßnahmen muß nachvollziehbar sein.

Im Fall eines erheblichen zu erwartenden Schadensausmaßes kann zur Reduzierung der Wahrscheinlichkeit des Ereigniseintritts⁴ wie folgt vorgegangen werden:

- a) Kann das Ereignis nur aufgrund *mehrerer voneinander unabhängiger* Fehler eintreten, so ist für den Einzelfall festzustellen, ob zusätzliche ereignisverhindernde Maßnahmen erforderlich sind. Insbesondere ist zu prüfen, inwieweit die zum Ereignis führenden Fehler bzw. Störungen tatsächlich unabhängig voneinander sind und inwieweit ihr gleichzeitiges Auftreten vernünftigerweise nicht unterstellt zu werden braucht.

⁴ Unter »Ereignis« soll in diesem Leitfaden das »Überschreiten der Auslegungsgrenzen« der verfahrenstechnischen Anlage verstanden werden.

Beispielsweise ist bei Fehlern, die den Verfahrensablauf zunächst nicht beeinträchtigen und daher möglicherweise nicht umgehend behoben werden, nicht ohne weiteres auszuschließen, daß ein zweiter Fehler auftritt, bevor der erste Fehler abgestellt ist. Gleiches gilt für Fehler, die nicht bemerkt werden. Solche Fehler sind wie abhängige Fehler zu bewerten.

Führt die Fehleranalyse zu dem Ergebnis, daß der Ereigniseintritt aufgrund der Unwahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Auftretens der hierzu notwendigen Fehler vernünftigerweise auszuschließen ist, so sind keine zusätzlichen sicherheitstechnischen Maßnahmen erforderlich.

Falls das Ereignis trotz der zu seinem Eintritt notwendigen besonderen Fehlerkombinationen nicht mit hinreichender Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann, reicht i. d. R. jeweils *eine* zusätzliche ereignisverhindernde Maßnahme zur Unterbrechung der Fehlerwege zum Ereignis aus.

- b) Folgt jedoch bereits auf einen *einzelnen* Fehler der Ereigniseintritt, so muß der entsprechende Fehlerweg in jedem Fall *sicherheitstechnisch hoch verfügbar* unterbrochen werden. Dies gelingt z. B. durch Einsatz redundanter Maßnahmen («Einzelfehlertoleranzprinzip« /13/) oder einzelner »fehlersicherer« Maßnahmen. Hier sind i. d. R. allein organisatorische Maßnahmen nicht mehr ausreichend.

Werden konstruktive Maßnahmen zur Verhinderung unzulässiger Auswirkungen eines unkontrollierten Reaktionsablaufs ergriffen, so gelten druckfeste Bauweise oder Druckentlastung als »sicherheitstechnisch hoch verfügbar«. Eine konstruktive Maßnahme, im besonderen die Druckentlastung, kann dann zweckmäßig und auch erforderlich sein, wenn aufgrund der Komplexität der möglichen Kausalketten eine vollständige Betrachtung der Abweichungen, ihrer Ursachen und Auswirkungen nicht mehr hinreichend zuverlässig möglich ist.

Die druckfeste Bauweise ist wegen der notwendigen Festigkeit gegen extreme Drücke i. d. R. apparatetechnisch nicht vertretbar. Ebenso kann die gefahrlose Ableitung aus Druckentlastungssystemen im Einzelfall technisch schwierig und sehr aufwendig sein, z. B. sofern Auffangsysteme erforderlich werden. Unter welchen Bedingungen und

wie eine gefahrlose Ableitung aus Druckentlastungssystemen möglich ist, wird in einer getrennten Ausarbeitung behandelt.

E. Begriffserläuterungen

Abstoppersystem

Als Abstoppersystem wird hier ein System bezeichnet, mit dem aus einem Vorlagebehälter über eine mit Armaturen abgesicherte Rohrleitung eine inhibierende Substanz (»Abstopperlösung«) - unabhängig von den sonst an einem Reaktionsbehälter durchzuführenden Verfahrensschritten - schnell und wirksam in den Reaktionsbehälter eingespeist werden kann. Die Auslösung des Abstoppersystems kann von Hand oder bei Überschreiten von bestimmten Prozeßparametern automatisch erfolgen.

Adiabatische Temperaturerhöhung

Die adiabatische Temperaturerhöhung (» ΔT_{adiab} «) ist hier die Temperaturerhöhung, die sich ansatzbezogen in einem verfahrenstechnischen Reaktionssystem einstellt, wenn das Verfahren ohne Wärme- (und Stoff-) Austausch mit der Umgebung (z. B. durch völligen Ausfall der Kühlung in einem geschlossenen Reaktor) abläuft.

Autokatalyse

Bei der Autokatalyse wirkt ein während einer Reaktion gebildetes Reaktionsprodukt als Katalysator, wodurch auch bei konstanter Temperatur der Fortlauf der Reaktion beschleunigt wird. Als Beispiel sei hier die säure-katalysierte Verseifung verschiedener Ester und verwandter Verbindungen genannt. Experimentell lassen sich autokatalytische Reaktionen ohne großen Aufwand mit Hilfe von Differenz-Thermoanalyse Messungen nachweisen.

Deflagration

Unter Deflagration wird hier die fortschreitende Umsetzung eines Stoffes nach lokal ausgelöstem Reaktionsstart verstanden. Die Ausbreitung der Reaktion erfolgt mit Unterschallgeschwindigkeit. Bei einer Deflagration können große Mengen an heißen Gasen freigesetzt werden, die unter Umständen auch brennbar sind. Die Deflagrationgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur und i. d. R. auch mit dem Druck.

Differenz-Thermoanalyse

Die Differenz-Thermoanalyse (»DTA«) ist eine Meßmethode, die es gestattet, mit geringen Probenmengen (in der Regel einige Milligramm) den Wärmeumsatz bei physikalischen und chemischen Umwandlungen nachzuweisen. Sie eignet sich zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Stoffen und kann in vielen Fällen zur Abschätzung des thermischen Potentials von chemischen Reaktionen herangezogen werden.

Druckentlastung

Das Schutzprinzip der Druckentlastung von Apparaten besteht darin, den Druck unter Abführung von gasförmigen oder mehrphasigen Stoffströmen im Falle einer Explosion oder einer durchgehenden Reaktion durch Freigabe von vorbestimmten Öffnungen so zu begrenzen, daß der Druck im Behälter einen zulässigen Wert nicht überschreitet.

Druckfeste Bauweise

Eine druckfeste Bauweise liegt vor, wenn im Falle einer Explosion oder einer durchgehenden Reaktion der Druck den Auslegedruck des Behälters oder Apparates nicht übersteigt. Ist mit der Zersetzung von kondensierten Stoffen zu rechnen, so ist wegen der zu erwartenden hohen Drücke eine druckfeste Bauweise i. d. R. nur mit hohem Aufwand zu realisieren.

Einzelfehler toleranzprinzip

Hier: Ein verfahrens-/anlagentechnisches System erfüllt das Einzelfehler toleranzprinzip, wenn es so gestaltet oder ausgerüstet ist, daß ein einzelner Fehler - ggf. auch in einem Schutzsystem - noch nicht zur Auslösung des (unerwünschten) Ereignisses führt.

Grenztemperatur

Die Grenztemperatur (»T_{exo}«) ist die maximal zulässige Temperatur, bei der ein Stoff oder Reaktionsgemisch gerade noch gefahrlos gehandhabt werden kann. Sie muß unter Berücksichtigung der Verfahrensparameter und der Meßverfahren, die bei der Ermittlung der Stoffkenngrößen angewendet wurden, festgelegt werden. So ist zum

Beispiel bei einem kontinuierlichen Verfahren, bei dem die Stoffe nur verhältnismäßig kurzzeitig thermisch belastet wurden, die Grenztemperatur höher anzusetzen als bei einem Batch-Verfahren, bei dem die Stoffe über längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt sein können.

Kalorimetrie

Die Kalorimetrie stellt eine Meßtechnik dar, bei der u. a. aus Temperaturmessungen Rückschlüsse auf die Wärmeumsätze gezogen werden, die bei chemischen oder physikalischen Vorgängen auftreten. Es haben sich Reaktionskalorimeter bewährt, bei denen in einem Reaktionsvolumen von 0,1 bis 2 Litern der Prozeß unter betriebsnahen Bedingungen durchgeführt werden kann.

Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie » ΔH_R « ist die auf den jeweiligen Formelumsatz einer chemischen Reaktion bezogene Wärmemenge, die bei konstantem Druck vom System aufgenommen wird (endotherme Reaktion) oder abgegeben wird (exotherme Reaktion). Die Reaktionsenthalpie ΔH_R hängt sowohl von der chemischen Natur der einzelnen Reaktanden als auch von deren physikalischen Zuständen ab.

Wärmeabfuhrleistung

Die Wärmeabfuhrleistung » (dQ_K/dt) « beschreibt die insgesamt pro Zeiteinheit aus einem System abgeführte Wärmemenge. Sie kann sich zusammensetzen aus Kühlleistung, Verdampfungsleistung und anderen Formen.

Wärmeproduktionsgeschwindigkeit/Reaktionsleistung

Die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit » (dQ_R/dt) « beschreibt die pro Zeiteinheit freigesetzte Wärmemenge. Sie ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Konzentrationsverhältnisse und der Temperatur.

F. Literatur

1. R. L. Rogers, »Fact-finding and basic data, Part I: Hazardous properties of substances«, in »Safety in Chemical Production«, Proceedings of the First IUPAC Workshop on Safety in Chemical Productions, p. 5 - 12, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991
2. R. Gygax, »Fact-finding and basic data, Part II: Desired chemical reactions«, in »Safety in Chemical Production«, Proceedings of the First IUPAC Workshop on Safety in Chemical Production, p. 13 - 19, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991
3. VDI-Richtlinien 2263, Staubbrände und Staubexplosionen, Blatt 1, »Untersuchungsmethoden zur Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrößen von Stäuben«, VDI, Düsseldorf, Mai 1990
4. Th. Grewer, O. Klais, »Exotherme Zersetzung - Untersuchung der charakteristischen Stoffeigenschaften«, Schriftenreihe Humanisierung des Arbeitslebens, Bd. 84, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1988
5. J.-L. Gustin, »Runaway Reactions-Their course and methods for the choice and design of safe processes«, Chem.-Ing.-Technik, 65 (1993), 415
6. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Tests and Criteria, Second Edition, United Nations, New York, 1990
7. T. Grewer, H. Klusacek, U. Löffler, R. L. Rogers, J. Steinbach, DECHEMA-Monographien Band 111, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988
8. Expert Commission for Safety in the Swiss Chemical Industry, »Thermal Process Safety - Data, Assessment Criteria, Measures«, Series Safety, Booklet No. 8, SUVA, Luzern, 1993
9. P. Hugo, »Anfahr- und Betriebsverhalten von exothermen Batch-Prozessen«, Chem.-Ing.-Technik 52, 712 (1980)

10. P. Hugo, J. Steinbach, »Praxisorientierte Darstellung der thermischen Sicherheitsgrenzen für den indirekt gekühlten Semibatch-Reaktor«, Chem.-Ing.-Technik 57, 780 (1985)
11. J. Steinbach: DECHEMA-Monographien Band 107, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987
12. Ratgeber Anlagensicherheit, Hg. BG Chemie und VdSi, Verlag Kluge, Berlin, 1992
13. z. B.: DIN/VDE 0116 »Elektrische Ausrüstung von Feuerungsanlagen«, Abschnitt 8.7. Okt. 1989, Beuth Verlag GmbH, Berlin;
DIN/VDE 2180 Sicherung von Anlagen der Verfahrenstechnik mit Mitteln der Meß-, Steuerungs- und Regelungstechnik, 1984, Beuth Verlag, Berlin;
DIN V 19250 »Grundlegende Sicherheitsbetrachtungen für MSR-Schutzeinrichtungen«, Jan. 1989, Beuth Verlag GmbH, Berlin;
NAMUR NE 31 »Anlagensicherung mit Mitteln der Prozeßleittechnik«, 1992

G. Anhang

1. Liste besonderer Verbindungstypen und Stoffe
2. Beispiele
 - 2.1 Verfahren und Apparate
 - 2.2 Gefahrenpotential
 - 2.3 Normalbetrieb
 - 2.4 Abweichungen (Störungen)
 - 2.5 Verschiedene Fälle mit Maßnahmenvorschlägen

1. Liste besonderer Verbindungstypen und Stoffe⁵

1.1 Besondere Verbindungstypen

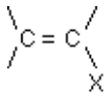
Häufig verwendete Verbindungstypen, bei denen erfahrungsgemäß eine hohe thermodynamische Instabilität verbunden mit starker Energiefreisetzung zu erwarten ist.

1.1.1 Typische funktionelle Gruppen instabiler Verbindungen

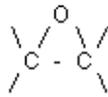
$-\text{NO}_x$	Nitro- und Nitrosoverbindungen
$-\text{ONO}_x$	Ester der Salpetersäure, - der salpetrigen Säure
	Halogenstickstoffverbindungen (X = Halogen)
$-\text{N}\equiv\text{N}^{\oplus}$	Diazoniumsalze, weiter auch Triazene, Tetrazene
$-\text{N}=\text{N}-$	Azoverbindungen
$-\text{O}-\text{O}-$	Peroxide, Persäuren Zahlreiche unges. Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Ether und einige cyclische Kohlenwasserstoffe (z. B. Dekalin) neigen in Gegenwart von Luft zur Bildung von Peroxiden
	Ozonide
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Acetylen, Acetylide
$-\text{N}_3$	Stickstoffwasserstoffsäure, Azide
$-\text{HN}-\text{NH}-$	Hydrazide
$-\text{ClO}_4$	Perchlorsäure, Perchlorate
$-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}^{\ominus}$	Fulminate, weiter auch Oximate, Salze von aci-Nitroverbindungen

⁵ Die Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit!

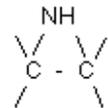
1.1.2 Polymerisierbare Verbindungen



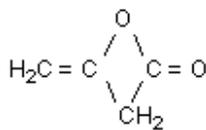
Olefine (X = z. B. -F, -Cl, -CN, -COOR, -CH=CHR, -C₆H₅)



Epoxide



Aziridine



Diketen

Katalytische Effekte durch Säuren, Basen, Radikalbildner, Metalle und Metallsalze sind zu berücksichtigen.

1.2 Oxidationsmittel

Häufig verwendete Oxidationsmittel, die in Mischung mit brennbaren/reduzierenden Stoffen zu starker Energiefreisetzung führen können:

HClO₄ (konz.)/Perchlorate

HNO₃ (konz.)/Nitrate

CrO₃/Chromate

KMnO₄

Chlorate

Nitriersäuren

Alkylnitrite

H₂O₂

organische und anorganische Peroxide

SO₃/Oleum

Sauerstoff/Ozon

Chlor

1.3 Reduktionsmittel

Häufig verwendete Reduktionsmittel, die mit oxidierenden Stoffen zu starker Energiefreisetzung führen können:

Metalle (z. B. Na, Zn)

metallorg. Verbindungen

Hydride (z. B. LiAlH_4 , NaBH_4)

Silane

Wasserstoff

2. Beispiele

Die im Leitfaden vorgeschlagene Vorgehensweise soll im folgenden an einigen Beispielen von »Semi-Batch«-Reaktionen erläutert werden.

Zur Vereinfachung der Darstellung und zur Verdeutlichung der wesentlichen Schritte bei der Beurteilung und Bewertung einer Reaktion und der Entscheidungsfindung über Art und Umfang der erforderlichen Maßnahmen wurden drei »didaktische« Beispiele (»Fälle 1 - 3«) gewählt, die gekennzeichnet sind durch folgende Eingrenzungen:

1. Es wird eine nur einstufige homogene Reaktion durchgeführt. Nebenreaktionen sollen nicht ablaufen. Die Reaktionsmechanismen bleiben für die betrachteten Vorgänge unverändert. Wechselwirkungen der chemischen Stoffe und Reaktionsgemische mit den Apparatewerkstoffen werden ausgeschlossen.
2. Relevante Stoffeigenschaften sowie verfahrens- und anlagentechnische Parameter sind für die Beispiele und die angegebenen Lösungen vollständig bekannt, jedoch stark abstrahiert und nur so weit nötig angeführt. Erforderliche Berechnungen erfolgten auf der Grundlage der im Leitfaden angegebenen Literatur.
3. Es wird nur ein bestimmter (immer gleicher) Ausschnitt aus dem Spektrum möglicher Störungen betrachtet.

4. Die betrachteten Störungen sollen als voneinander unabhängig angesehen werden und beruhen auch nicht auf einer gemeinsamen vorgelagerten Ursache (keine »Common-Mode«-Fehler). Ebenso sollen die getroffenen Maßnahmen unabhängig voneinander wirken können.
5. Die vorgeschlagenen technischen und organisatorischen Maßnahmen sind ausschließlich »vorbeugender« Art und stellen jeweils nur eine Alternative aus verschiedenen möglichen und gleichwertigen Problemlösungen dar. Es wird mit den Beispiellösungen also nicht ausgeschlossen, daß hier auch die »konstruktiven« Maßnahmen druckfeste Bauweise oder Druckentlastung (erforderlichenfalls mit Rückhalte-System) zum Ziel führen können, wobei i. d. R. weitergehende Untersuchungen und Erkenntnisse als hier benutzt nötig werden.
6. Es wird vorausgesetzt, daß die Maßnahmen für die jeweiligen Beispiele realisierbar und auch umgesetzt sind.

Daraus folgt, daß die Beispiele und Lösungen nicht auf jeden Einzelfall der Praxis, bei dem weitaus komplexere Gegebenheiten vorliegen können, unmittelbar und ohne Ergänzung oder Modifikation übertragen werden dürfen. Im besonderen darf die Störungsbetrachtung nicht auf die für die Beispiele ausgewählten Störungen beschränkt bleiben, und mögliche Abhängigkeiten der Störungen voneinander sind zu ermitteln und angemessen zu berücksichtigen.

2.1 Verfahren und Apparate

In einem gegen sein Beatmungssystem nicht absperzbaren Reaktionskessel, der über seinen Mantel mit einem offenen Wasserkreislauf beheizt und gekühlt werden kann, sollen unter Rührung exotherme Reaktionen vom Typ

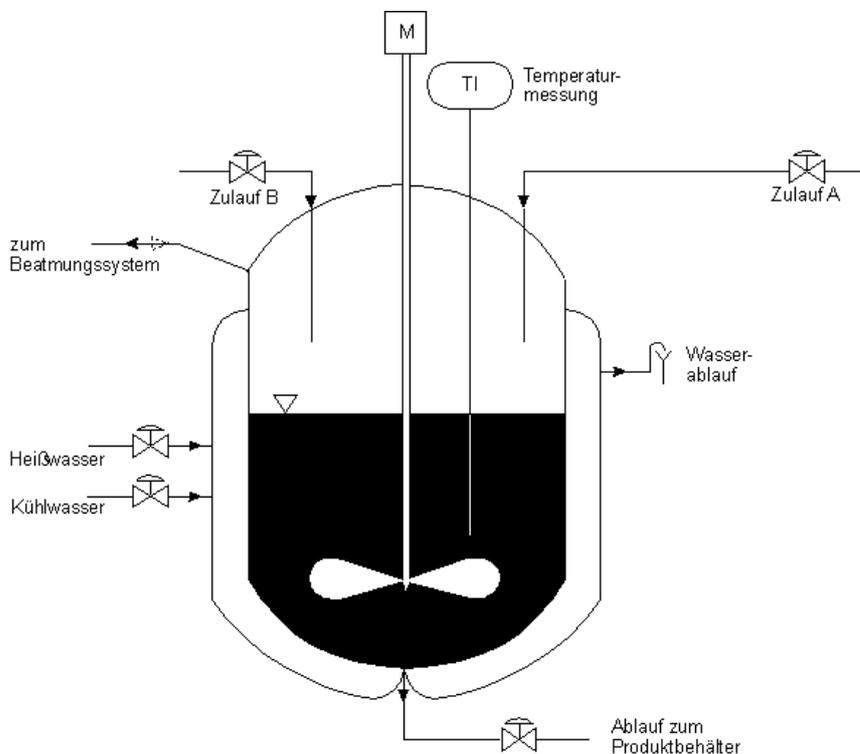


und



durchgeführt werden. Hierzu soll in den Fällen 1 und 3 die Komponente B bei Raumtemperatur im Reaktor vorgelegt werden. Im Fall 2 wird B gelöst in einem inerten Lösungsmittel D im Reaktor vorgelegt. Anschließend wird auf annähernd Solltemperatur geheizt ($T_{\text{soll}} = 80^{\circ}\text{C}$). Die Komponente A, die kalt (Raumtemperatur) in einer Dosiervorlage bereitgestellt wird, soll dann über einen bestimmten Zeitraum mit konstanter Geschwindigkeit zudosiert werden. Die bei der Reaktion freiwerdende Wärme wird über das Heiz-/Kühlwasser abgeführt (siehe Bild 1).

Bild 1: Reaktionskessel



2.2 Gefahrenpotential

Die Reaktion ist in allen Fällen exotherm, die jeweilige Reaktionsenthalpie ΔH_R ist bekannt, so daß der adiabatische Temperaturanstieg mit jeweils $\Delta T_{\text{adiab}} > 50 \text{ K}$ festliegt.

Unterhalb von 60°C beginnt die Reaktion »einzuschlafen«, so daß dann mit unerwünschter Akkumulation der Reaktanden zu rechnen ist. Bei erneutem Anspringen der Reaktion wären hohe Reaktionsleistungen zu erwarten.

Aufgrund von DTA- und kalorischen Messungen wurde ermittelt, daß sich das Endprodukt oberhalb der Grenztemperatur T_{exo} stark exotherm in einem unkontrollierten Reaktionsablauf



zersetzt. Dabei findet eine starke Gasentwicklung statt, die die Auslegungsgrenzen des Behälters überschreiten würde:

$$(dM/dt)_{\text{Zersetzung}} > (dM/dt)_{\text{max. Auslegung}}$$

Die jeweiligen Temperaturen T_{exo} für die Fälle 1 - 3 konnten entsprechend den Meßergebnissen festgelegt werden. Sie liegen deutlich oberhalb 100°C. Wegen der Verknüpfung von T_{exo} mit der Gasentwicklung muß hier die Auslegungsgrenze hinsichtlich der Temperatur ($T_{\text{max. Auslegung}}$) gleich T_{exo} gesetzt werden (sofern nicht z. B. werkstofftechnische Bedingungen eine niedrigere Maximaltemperatur vorgeben, hier nicht zu betrachten).

2.3 Normalbetrieb

Die Untersuchungen der Ausgangskomponenten A und B zeigen Exothermien und Gasentwicklung erst oberhalb von 300°C. Diese liegen energetisch bei 300 J/g, so daß explosive Eigenschaften oder Deflagrationsfähigkeit nicht zu erwarten sind.

Untersuchungen von Proben der Reaktionsmischungen zu unterschiedlichen zeitlichen Phasen der Reaktion zeigen keine Notwendigkeit, T_{exo} herabzusetzen, und bestätigen die Reaktionsenthalpie des gewünschten Prozesses.

Die Stoffe A und B sowie die Reaktionsgemische haben unterhalb von T_{exo} nur einen vernachlässigbaren Dampfdruck. Das in Fall 2 verwendete Lösungsmittel D ist in einem weiten Temperaturbereich für die betrachtete Reaktion chemisch inert, es hat einen hohen Siedepunkt T_s (> 180°C) und ist thermisch stabil bis über 200°C.

Eine signifikante Gasentwicklung ist somit nur in Verbindung mit der Zersetzungsreaktion des Stoffes C zu erwarten; für den Normalbetrieb sind alle möglicherweise entstehenden Dampf-/Gasmengen mit der vorhandenen Ausrüstung beherrschbar. Aus verfahrenstechnischen Gründen und hier insbesondere wegen der relativ hohen adiabatischen Temperaturanstiege ΔT_{adiab} ($> 50 \text{ K}$) müssen Wärmeabfuhrleistung und Reaktionsleistung aufeinander abgestimmt sein. Die Kühlleistung ist daher hier so gewählt, daß die bei der vorgesehenen Dosiergeschwindigkeit freiwerdende Reaktionswärme bei der Solltemperatur abgeführt wird.

Der Normalbetrieb kann somit als sicher betrachtet werden.

2.4 Abweichungen (Störungen)

An den drei Beispielen, für die die oben genannten Bedingungen gleichermaßen gelten, die sich aber hinsichtlich einiger Reaktions- und Verfahrensdaten unterscheiden, werden jeweils folgende Störungen betrachtet, die das Temperaturniveau in Richtung T_{exo} verschieben können:

- I. *Abweichungen in den Reaktionsbedingungen (siehe Tabelle 1)*
 - a) *zu hohe Reaktionstemperatur*
 - b) *verzögerter Reaktionsstart (infolge zu niedriger Temperatur, führt zu Akkumulation mit nachfolgender erhöhter Reaktionsleistung)*
 - c) *nur halbe Einsatzmenge der Komponente D*

- II. *Abweichungen im anlagentechnischen Betrieb (siehe Tabelle 2)*
 - a) *Rührerausfall (führt zu Akkumulation mit nachfolgender erhöhter Reaktionsleistung)*
 - b) *Kühlungsausfall zu Beginn der Reaktion (z. B. Versagen der Wärmeträgerpumpe)*

2.5 Verschiedene Fälle mit Maßnahmvorschlägen

2.5.1 Fall 1



Wichtige Daten und Informationen zur Beurteilung:

Stoff/Reaktion	Daten und Informationen
A ₁	Reinstoff; thermisch stabil bis oberhalb T _{exo}
B ₁	Reinstoff; thermisch stabil bis oberhalb T _{exo}
C ₁	T _{exo} = 180°C; (dM/dt) _{Zersetzung} > (dM/dt) _{max. Auslegung}
A ₁ + B ₁ → C ₁	spontane Reaktion bei 80°C; T _{exo} = 180°C; ΔT _{adiab.} = 75 K

Beurteilung der Störungen:

Zu Ia) Die maximal mögliche Heiztemperatur beträgt wegen des offenen Wasserkreislaufs 95°C. Durch die äußere Beheizung kann T_{exo} somit nicht erreicht werden.

Zu Ib) Die Reaktionsleistung kann nicht mehr vollständig durch die Kühlung abgeführt werden, so daß die Temperatur über Solltemperatur steigt. Die jetzt maximal erreichbare Temperatur ist T_{Prozeß} + ΔT_{adiab.}. Mit T_{Prozeß} < 80°C bleibt sie unterhalb T_{exo} (sogar für Wärmeabfuhrleistung = 0!)

Zu Ic) Die Störung ist hier unreal, da kein Lösungsmittel D benötigt wird.

Zu IIa) Wie zu Ib), jedoch mit T_{Prozeß} = 80°C. Auch hier bleibt das System unterhalb T_{exo}.

Zu IIb) Wie zu IIa).

Jede einzelne Störung für sich allein erfüllt die Ungleichungen

$$T_{\text{Proze\ss}} + \Delta T_{\text{St\orung}} < T_{\text{max. Auslegung}}$$

und

$$(dM/dt)_{\text{Proze\ss}} + \Delta(dM/dt)_{\text{St\orung}} < (dM/dt)_{\text{max. Auslegung}}$$

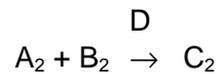
Aber auch die ungünstigste Kombination, d. h. mehrere gleichzeitige Störungen, insbesondere Ia) mit IIa) oder IIb), führt mit einer maximalen Temperatur von 170°C (< T_{exo}) nicht zum Erreichen der Auslegungsgrenzen.

Maßnahmenvorschlag:

Hinsichtlich der betrachteten Störungen sind gemäß Abschnitt D keine zusätzlichen Maßnahmen erforderlich.

2.5.2 Fall 2

Die Reaktion



soll in einem Lösungsmittel D durchgeführt werden. Die Komponente B_2 soll in vorgegebener Menge von Lösungsmittel D gelöst sein.

Wichtige Daten und Informationen zur Beurteilung:

Stoff/Reaktion	Daten und Informationen
A ₂	Reinstoff; thermisch stabil bis oberhalb T _{exo}
B ₂	Lösung in D; thermisch stabil bis oberhalb T _{exo}
C ₂	T _{exo} = 180°C; (dM/dt) _{Zersetzung} > (dM/dt) _{max. Auslegung}
D	chemisch inert; T _s > 180°C; thermisch stabil bis über 200°C
$A_2 + B_2 \xrightarrow{D} C_2$	spontane Reaktion bei 80°C; T _{exo} = 180°C; ΔT _{adiab.} = 75 K; (dQ _R /dt) _{Normalbetrieb} = 95 KW; Produkt aus Wärmedurchgangskoeffizient und Wärmeaustauschfläche k × F = 4,5 KW/K

Beurteilung der Störungen:

Zu la) Die maximal mögliche Heiztemperatur beträgt wegen des offenen Wasserkreislaufs 95°C. Durch die äußere Beheizung kann T_{exo} somit nicht erreicht werden.

Zu lb) Die Reaktionsleistung kann nicht mehr vollständig durch die Kühlung abgeführt werden, so daß die Temperatur über Solltemperatur steigt. Die jetzt maximal erreichbare Temperatur ist T_{Prozeß} + ΔT_{adiab.}. Mit T_{Prozeß} < 80°C bleibt sie unterhalb T_{exo} (sogar für Wärmeabfuhrleistung = 0!).

Zu lc) Im Falle der nur halben Lösungsmittelmenge D bleibt T_{exo} unverändert 180°C, die adiabatische Temperaturerhöhung steigt jedoch unter Berücksichtigung der verminderten Menge von D und damit der geänderten Gesamtwärmekapazität der Reaktionsmischung auf ΔT_{adiab.} = 112 K an. Ebenso erhöht sich die Reaktionsleistung, sie kann jedoch immer noch durch die Reaktorkühlung sicher abgeführt werden (ΔT_{Störung} = ca. 17 K).

Somit bleibt das System auch im Falle dieser Störung unterhalb T_{exo}.

Zu IIa) Wie zu Ia), jedoch mit $T_{\text{Proze\ss}} = 80^{\circ}\text{C}$. Auch hier bleibt das System unterhalb T_{exo} .

Zu IIb) Wie zu IIa).

Wohl erfüllt jede einzelne Störung für sich allein die Ungleichungen

$$T_{\text{Proze\ss}} + \Delta T_{\text{Störung}} < T_{\text{max. Auslegung}}$$

und

$$(dM/dt)_{\text{Proze\ss}} + \Delta(dM/dt)_{\text{Störung}} < (dM/dt)_{\text{max. Auslegung}}$$

Betrachtet man nun jedoch Kombinationen zweier Störungen, nämlich

$\alpha)$ zu kleine Lösungsmittelmenge D **und** gleichzeitig auftretenden Rührerausfall (Störungen Ic) und IIa)), so kann T_{exo} überschritten werden:

$$(80 + 112)^{\circ}\text{C} = 192^{\circ}\text{C} > (T_{\text{exo}} = 180^{\circ}\text{C}), \text{ Annahme: Wärmeabfuhrleistung} = 0$$

oder

$\beta)$ zu kleine Lösungsmittelmenge D **und** gleichzeitig auftretenden Kühlungsausfall zu Beginn der Reaktion (Störungen Ic) + IIb)), so kann T_{exo} ebenfalls überschritten werden:

$$(80 + 112)^{\circ}\text{C} = 192^{\circ}\text{C} > (T_{\text{exo}} = 180^{\circ}\text{C}), \text{ Annahme: Wärmeabfuhrleistung} = 0$$

Konsequenz:

Damit sind die o. g. Ungleichungen nicht mehr erfüllt. Zusätzliche Maßnahmen sind erforderlich. Es sind insgesamt mindestens zwei Fehler zur Auslösung des Ereignisses (Überschreitung der Auslegungsgrenzen) nötig. Damit sind die unter IIa) bzw. IIb) angegebenen Kausalketten jeweils durch eine Maßnahme zu unterbrechen. Diese Maßnahmen müssen unabhängig voneinander wirksam sein können. Das gleiche gilt für die Maßnahmen bezüglich der Fehlerwege, die zu einer Verminderung der Lösemittelmenge D führen.

Maßnahmenvorschlag (siehe auch Bild 2):

Zu α) Falsche Einsatzkonzentration und Rührerausfall:

1. Einfache Verriegelung des Einlaufventils der Komponente A_2 mit der Rührerfunktion (Ventil schließt bei stehendem Rührer), SIS₋, und
2. Sicherstellung der korrekten Menge D durch eine geeignete organisatorische Maßnahme (Sicherheitstechnische Betriebsanweisung).

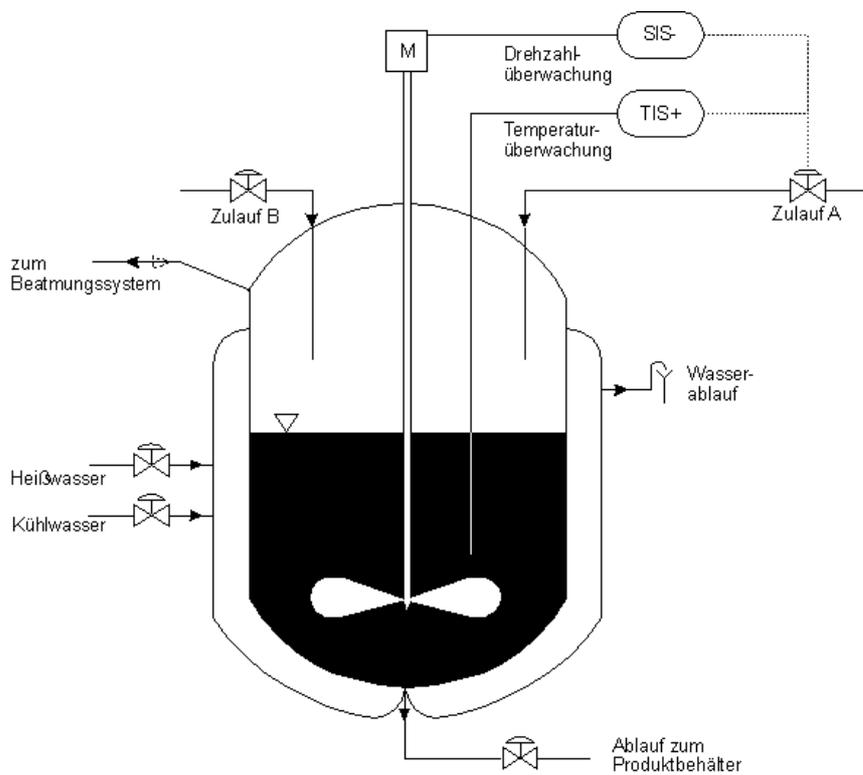
Zu β) Falsche Einsatzkonzentration und Kühlungsausfall:

1. Einfache Verriegelung des Einlaufventils der Komponente A_2 mit der Temperaturüberwachung im Reaktor (Ventil schließt bei Erreichen einer Maximaltemperatur von z. B. 100°C), TIS₊, und
2. Sicherstellung der korrekten Menge D durch eine geeignete organisatorische Maßnahme (Sicherheitstechnische Betriebsanweisung).

Die Maßnahmen verändern nicht die Parameter für den Normalbetrieb, so daß eine iterative Bewertung des Normalbetriebs (s. Schema 2 mit Schema 1) nicht erforderlich ist.

Weitere Maßnahmen hinsichtlich der betrachteten Störungen sind nicht notwendig.

Bild 2: Ausrüstung des Reaktionskessels (schematisch), Fall 2



2.5.3 Fall 3



Wichtige Daten und Informationen zur Beurteilung:

Stoff/Reaktion	Daten und Informationen
A ₃	Reinstoff; thermisch stabil bis oberhalb T _{exo}
B ₃	Reinstoff; thermisch stabil bis oberhalb T _{exo}
C ₃	T _{exo} = 120°C; (dM/dt) _{Zersetzung} > (dM/dt) _{max. Auslegung}
A ₃ + B ₃ → C ₃	Spontane Reaktion bei 80°C; T _{exo} = 120°C; ΔT _{adiab.} = 225 K

Beurteilung der Störungen:

Zu Ia) Die maximal mögliche Heiztemperatur beträgt wegen des offenen Wasserkreislaufs 95°C. Durch die äußere Beheizung kann T_{exo} somit nicht erreicht werden.

Zu Ib) Die Reaktionsleistung kann nicht mehr vollständig durch die Kühlung abgeführt werden. Die jetzt maximal erreichbare Temperatur kann nun mit $T_{\text{Prozeß}} + \Delta T_{\text{adiab}}$ (auch für $T_{\text{Prozeß}} < 80^\circ\text{C}$) T_{exo} überschreiten. Bei vorhandener Kühlung würden 160°C erreicht.

Zu Ic) Die Störung ist hier unreal, da kein Lösungsmittel D benötigt wird.

Zu IIa) Wie zu Ib), jedoch mit $T_{\text{Prozeß}} = 80^\circ\text{C}$. Auch hier kann das System T_{exo} überschreiten.

Zu IIb) Wie zu IIa).

Jede der Störungen Ib), IIa) und IIb) erfüllt schon für sich allein **nicht** mehr die vorgeannten Ungleichungen; **es gilt jetzt:**

$$T_{\text{Prozeß}} + \mathbf{DT}_{\text{Störung}} > T_{\text{max. Auslegung}}$$

und

$$\mathbf{(dM/dt)_{\text{Prozeß}}} + \mathbf{D(dM/dt)_{\text{Störung}}} > \mathbf{(dM/dt)_{\text{max. Auslegung}}}$$

Konsequenz:

Zusätzliche Maßnahmen sind erforderlich. In drei Fällen führt bereits ein einfacher Fehler zur Auslösung des Ereignisses (Überschreitung der Auslegungsgrenzen). Die entsprechenden drei Kausalketten sind daher sicherheitstechnisch *hoch verfügbar* zu unterbrechen. Die dazu getroffenen Maßnahmen (s. u.) unterbrechen auch die Kausalketten möglicher Fehlerkombinationen.

Maßnahmenvorschlag (siehe auch Bild 3):

Zu Ia) Redundante Temperaturmessung mit Zulaufsperrung (Dosierung der Komponente A₃) bei Unterschreiten einer Mindesttemperatur im Kessel, TIS₋

Zu IIa) Redundante Temperaturmessung mit Zulaufsperrung (Dosierung der Komponente A₃) bei Überschreitung einer Maximaltemperatur im Kessel, TIS₊

Zur Erfüllung der Redundanzforderung zu Ia) wird die Messung mit Schaltung zu IIa) mitverwendet und um S₋ ergänzt. Analog wird zur Erfüllung der Redundanzforderung zu IIa) die Messung mit Schaltung zu Ia) mitverwendet und um S₊ ergänzt.

Zu IIb) Drehzahlüberwachung des Rührers, SIS₋, **und** Überwachung des Rührmotors, EIS₋ (diversitäre Redundanz)

Die o. g. Maßnahmen verändern nicht die Parameter für den Normalbetrieb, so daß eine iterative Bewertung des Normalbetriebs (s. Schema 2 mit Schema 1) nicht erforderlich ist.

Hinweis:

Die Besonderheit im Fall 3 besteht in einer relativ hohen Reaktionsenthalpie mit gleichzeitig niedriger Grenztemperatur T_{exo} . Eine alternative sicherheitstechnische Lösung könnte hier in der gezielten Einflußnahme auf diese beiden Größen bestehen, was z. B. durch eine verfahrens- und anlagentechnische Umstellung auf eine vollkontinuierliche Betriebsweise (Strömungsreaktor mit Umpumpung unter Zuhilfenahme von Lösungsmittel) erreicht werden kann. Damit läßt sich sowohl (u. a. wegen der kurzen Verweilzeiten und des Verdünnungseffektes) die Grenztemperatur T_{exo} zu höheren Werten verschieben, als auch (wegen des Verdünnungseffektes) die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{adiab} verringern. Eine solche Verfahrens- und Anlagenänderung macht in jedem Falle die iterative sicherheitstechnische Bewertung der Reaktion erforderlich; andere Maßnahmen können notwendig werden.

Bild 3: Ausrüstung des Reaktionskessels (schematisch), Fall 3

