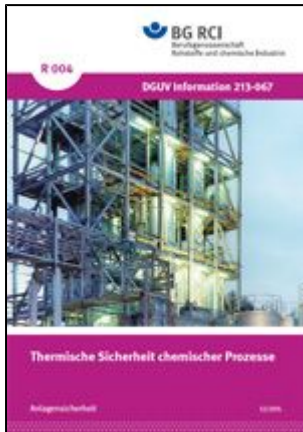


## Anlagensicherheit

# Thermische Sicherheit chemischer Prozesse



R 004  
Stand: Dezember 2015

## Inhaltsverzeichnis dieses Ausdrucks

1 Anwendungsbereich . . . . .	4
2 Problemstellung . . . . .	5
2.1 Unkontrolliert ablaufende chemische Reaktionen . . . . .	5
2.2 Abschätzen thermischer Gefahren: - Berücksichtigen von Temperaturfaktoren . . . . .	6
2.3 Abschätzen thermischer Gefahren: - Berücksichtigen von Zeitfaktoren . . . . .	7
2.4 Abschätzen thermischer Gefahren: - Berücksichtigen des zeitlichen Druckanstieges . . . . .	8
3 Theoretische Grundlagen . . . . .	8
4 Orientierende Stoffinformationen . . . . .	9
4.1 Hinweise auf thermisch sensible Stoffe im Gefahrstoffrecht . . . . .	10
4.2 Weitere Informationsquellen . . . . .	12
4.3 Experimentelle Daten . . . . .	12
5 Gefährdungsmöglichkeiten . . . . .	12
6 Beurteilen der Sicherheit exothermer chemischer Reaktionen . . . . .	14
6.1 Grundlagen . . . . .	14
6.2 Das „Kühlpannen-Szenario“ . . . . .	15
6.3 Die maximale Temperatur der Synthese-Reaktion . . . . .	17
6.4 Der maximale Druck der Synthese-Reaktion . . . . .	18
6.5 Wesentliche Reaktionsdaten und experimentelle Methoden . . . . .	18
6.6 Beurteilen der thermischen Sicherheit . . . . .	20
6.6.1 Beurteilen der möglichen Auswirkungen . . . . .	20
6.6.2 Beurteilen des Störungsverlaufs . . . . .	20
6.6.3 Beurteilen des thermischen Gefahrenpotentials . . . . .	21
6.7 Sicherheitstechnische Aspekte bei der Durchführung chemischer Reaktionen . . . . .	22
6.7.1 Batch-Reaktionen . . . . .	22
6.7.2 Semi-Batch-Reaktionen . . . . .	23
7 Lagern und Aufbewahren thermisch instabiler Stoffe . . . . .	24
7.1 Grundlagen . . . . .	24
7.2 Ursachen exothermer Reaktionen beim Lagern . . . . .	25
7.3 Wesentliche Stoffdaten und experimentelle Methoden . . . . .	26
7.4 Beurteilen der thermischen Sicherheit . . . . .	28
7.5 Sicherheitstechnische Aspekte bei der Lagerung . . . . .	29
7.6 Gebindelagerung . . . . .	32
8 Destillation thermisch sensibler Flüssigkeiten . . . . .	33
8.1 Grundlagen . . . . .	33
8.2 Gefahren beim Betrieb von Destillationsanlagen . . . . .	35
8.3 Wesentliche Stoffdaten und experimentelle Methoden . . . . .	36
8.4 Beurteilen der thermischen Sicherheit . . . . .	36
8.5 Sicherheitstechnische Aspekte bei der Destillation . . . . .	37
9 Trocknen thermisch sensibler Stoffe . . . . .	40
9.1 Grundlagen . . . . .	40
9.2 Gefahren beim Betrieb von Trocknern . . . . .	41
9.3 Wesentliche Stoffdaten und experimentelle Methoden . . . . .	42
9.4 Beurteilen der thermischen Sicherheit . . . . .	42
9.5 Sicherheitstechnische Aspekte bei Trocknern . . . . .	42
10 Aufschmelzen von Feststoffen . . . . .	43
10.1 Grundlagen . . . . .	43
10.2 Gefahren beim Aufschmelzen von Feststoffen . . . . .	44
10.3 Sicherheitstechnische Aspekte beim Aufschmelzen . . . . .	44
11 Mischen und Mahlen thermisch sensibler Stoffe . . . . .	44
11.1 Grundlagen . . . . .	45
11.2 Gefahren beim Betrieb von Mühlen und Mischern . . . . .	46
11.3 Sicherheitstechnische Aspekte bei Mühlen und Mischern . . . . .	46
12 Fördern thermisch sensibler Stoffe mit Pumpen . . . . .	46
12.1 Grundlagen . . . . .	46

12.2 Gefahren beim Fördern mit Pumpen . . . . .	47
12.3 Sicherheitstechnische Aspekte beim Fördern mit Pumpen . . . . .	48
13 Allgemeine Sicherheitskonzepte . . . . .	49
14 Thermoanalytische Untersuchungsmethoden . . . . .	49
14.1 Grundlagen . . . . .	49
14.2 Temperaturprogrammierte Methoden . . . . .	50
14.3 Isotherme Methoden . . . . .	52
14.3.1 Isotherme Thermoanalyse . . . . .	52
14.3.2 Reaktionskalorimetrie . . . . .	54
14.4 Adiabatische Methoden . . . . .	58
14.4.1 Dewar-Methode . . . . .	59
14.4.2 Methoden mit geregelter Mantel . . . . .	60
Anhang: Literaturverzeichnis . . . . .	63
Bildnachweis . . . . .	67

Die vorliegende Schrift konzentriert sich auf wesentliche Punkte einzelner Vorschriften und Regeln. Sie nennt deswegen nicht alle im Einzelfall erforderlichen Maßnahmen. Seit Erscheinen der Schrift können sich darüber hinaus der Stand der Technik und die Rechtsgrundlagen geändert haben.

Die Schrift wurde sorgfältig erstellt. Dies befreit nicht von der Pflicht und Verantwortung, die Angaben auf Vollständigkeit, Aktualität und Richtigkeit selbst zu überprüfen.

Das Arbeitsschutzgesetz spricht vom Arbeitgeber, das Sozialgesetzbuch VII und die Unfallverhütungsvorschriften der Unfallversicherungsträger vom Unternehmer. Beide Begriffe sind nicht völlig identisch, weil Unternehmer/innen nicht notwendigerweise Beschäftigte haben. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Thematik ergeben sich daraus keine relevanten Unterschiede, sodass „die Unternehmerin/der Unternehmer“ verwendet wird.

## 1 Anwendungsbereich

Die vorliegende Schrift befasst sich mit den thermischen Gefahren chemischer Prozesse.

Der Begriff „chemischer Prozess“ wird dabei recht weit gefasst und beinhaltet neben dem eigentlichen chemischen Prozess der Stoffumwandlung die gängigen Aufarbeitungsschritte Destillation und Trocknung, die Konfektionierung durch Mahlen und Mischen, den innerbetrieblichen Transport mittels Pumpen, das Aufschmelzen von Feststoffen und die Lagerung.

„Thermische Gefahren“ im Sinne dieser Schrift sind unkontrolliert ablaufende exotherme chemische Reaktionen.

Ziel dieser Schrift und der gesamten Schriftenreihe (R-Reihe) ist es,

- auf mögliche Gefahren durch exotherme chemische Reaktionen hinzuweisen, die im Normalbetrieb oder bei Abweichungen hiervon auftreten können und
- geeignete Maßnahmen zum Schutz von Beschäftigten, Nachbarschaft, Umwelt und Sachgütern vor diesen Gefahren aufzuzeigen.

Die Schriftenreihe richtet sich an Betreiberinnen, Betreiber, Planerinnen und Planer chemischer Anlagen sowie an den Personenkreis, der mit der sicherheitstechnischen Überwachung von Chemieanlagen beauftragt ist.

In der vorliegenden Schrift werden insbesondere die Verfahrensschritte

- Reaktion,
- Lagerung,
- Destillation,
- Trocknen,
- Mischen und Mahlen,
- Aufschmelzen sowie
- Fördern mit Pumpen

hinsichtlich thermischer Gefahren beleuchtet und eine Hilfestellung für die Auswahl derjenigen sicherheitstechnischen Kenngrößen und Auswerteverfahren gegeben, die für die Festlegung eines angemessenen Sicherheitskonzeptes zugrunde gelegt werden können. In einem abschließenden Abschnitt sind

die wichtigsten Methoden der thermischen Analyse mit ihren Einsatzgebieten und Interpretationen zusammengefasst.

## 2 Problemstellung

### 2.1 Unkontrolliert ablaufende chemische Reaktionen

Um einen sicheren Umgang mit Stoffen zu gewährleisten, müssen sämtliche Schritte von der chemischen Synthese in der Produktionsanlage bis hin zu Lagerung und Transport sicherheitstechnisch untersucht, bewertet und gegebenenfalls mit Maßnahmen abgesichert werden. Das Festlegen angemessener Schutzmaßnahmen setzt eine Gefährdungsbeurteilung voraus, wobei das breite Spektrum der gehandhabten Stoffe und die verschiedenartigen Prozessschritte eine systematische Vorgehensweise notwendig machen. Wegen der besonderen Gefahren, die von thermisch sensiblen Stoffen ausgehen, wird in dieser Schrift beispielhaft auf deren Problematik eingegangen.

Abbildung 1: Zerknallter Wasserstoffperoxid-Tank



Unkontrolliert ablaufende exotherme chemische Reaktionen können in verschiedenen Erscheinungsformen auftreten:

- Durchgehende Reaktionen (Wärmeexplosionen, Runaway-Reaktionen)

- Deflagrationen
- Detonationen

Bei durchgehenden Reaktionen reagiert die gesamte Reaktionsmasse räumlich homogen ab. Bei Deflagrationen findet die Reaktion in einer vergleichsweise dünnen Schicht statt, die als Reaktionsfront das Gemisch durchwandert. Beide Erscheinungsformen sind in ihren physikochemischen Grundlagen identisch, sie unterscheiden sich lediglich in bestimmten Randbedingungen. Ihr Auftreten ist nicht an bestimmte Aggregatzustände geknüpft, wenngleich in der Gasphase die Deflagration brennbarer Gas/Luft-Gemische (Explosion im engeren Sinn) häufiger auftritt als durchgehende Reaktionen. In kondensierter Phase dagegen sind Wärmeexplosionen öfter anzutreffen als deflagrativ verlaufende Reaktionen.

Bei einer Detonation wandert die Reaktionsfront mit (mehrfacher) Überschallgeschwindigkeit durch das Gemisch. Sie kann als besonders brisante Form der Deflagration angesehen werden. Auf detonationsfähige Reaktionssysteme stößt man in der chemischen Industrie nur selten, weshalb sie hier nicht näher behandelt werden.

Zur Abschätzung des Gefährdungspotentials durchgehender Reaktionen sind in Tabelle 1 die Auswirkungen von Wärmeexplosionen und Gasexplosionen miteinander verglichen. Die zu erwartenden Maximaldrücke durchgehender Reaktionen können die von Gasexplosionen um Größenordnungen übertreffen, insbesondere wenn thermisch instabile Stoffe an der Synthese beteiligt sind und eine Zersetzung eintritt.

Tabelle 1: Auswirkungen von Wärmeexplosionen und Gasexplosionen

	Wärmeexplosion		Gasexplosion
<b>Reaktionswärme (beispielhaft)</b>	200 J g <sup>-1</sup> (Lösungspolymerisation)	1 000 J g <sup>-1</sup> (Zersetzung einer Nitroverbindung)	2 000 J g <sup>-1</sup> (stöchiometrisches Kohlenwasserstoff/Luft-Gemisch)
<b>Adiabatische Temperaturerhöhung</b>	100 K	500 K	2 000 K
<b>Relative Druckerhöhung (p/p<sub>0</sub><sup>-1</sup>)</b>	bis 10	~ 1 000	8 bis 10

## 2.2 Abschätzen thermischer Gefahren: Berücksichtigen von Temperaturfaktoren

Die größte Gefahr im Zusammenhang mit exothermen Reaktionen geht von einem Verlust der Temperaturkontrolle aus. Hierunter ist nicht nur der Ausfall der Kühlung, sondern auch eine zu hohe Reaktionsleistung zu verstehen, bei der die Wärme nicht oder nur unvollständig aus dem Reaktor abgeführt werden kann (beispielsweise in Folge einer nachträglichen Zugabe eines Katalysators oder Starters). Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Kenntnis der **adiabatischen Temperaturerhöhung**  $\Delta T_{ad}$ .  $\Delta T_{ad}$  kann im Allgemeinen direkt berechnet werden durch Division der Reaktions- bzw. Zersetzungswärme  $-Q_R$  durch die spezifische Wärmekapazität der Reaktionsmasse  $c_p$ :

$$\Delta T_{ad} = -Q_R c_p^{-1}$$

In erster Näherung können für  $c_p$  die in Tabelle 2 genannten Wärmekapazitäten eingesetzt werden.

Tabelle 2: Spezifische Wärmekapazität verschiedener Flüssigkeiten

Stoff (beispielhaft)	Spezifische Wärmekapazität
Wasser	4,2 kJ (kg K) <sup>-1</sup>
Organische Kohlenwasserstoffe (z. B. Toluol)	1,8 kJ (kg K) <sup>-1</sup>
Anorganische Flüssigkeiten und halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Silane, Dichlormethan)	1,3 kJ (kg K) <sup>-1</sup>
Brauchbarer allgemeiner Richtwert	2,0 kJ (kg K) <sup>-1</sup>

Für die Abschätzung thermischer Gefahren von Prozessschritten haben sich folgende Faustregeln bewährt:

1. Eine adiabatische Temperaturerhöhung von nicht mehr als 50 K wird im Allgemeinen als sicherheitstechnisch unbedenklich erachtet, sofern keine exothermen Folgereaktionen ausgelöst werden und es zu keiner Gasabspaltung kommt.
2. Die Auslösung einer thermischen Explosion ist unwahrscheinlich, sofern ein Sicherheitsabstand von 100 K unterhalb der mit einer Screening-DTA ermittelten Zersetzungstemperatur eingehalten wird. Diese Regel kann auch auf Folgereaktionen von Regel 1 angewandt werden, gilt jedoch nicht für die Lagerung thermisch sensibler Stoffe.
3. An Stelle der unter 2. genannten „100 K-Regel“ können nach TRAS 410<sup>1</sup> auch verwendet werden
  - die um 10 K reduzierte Temperatur für eine adiabatische Induktionszeit (bis zum maximalen Umsatz) von 24 Stunden („AZT 24“),
  - die um 10 K reduzierte Temperatur, bei der die Wärmeproduktion des Systems 0,1 W kg<sup>-1</sup> erreicht.

Eine vergleichende Betrachtung findet sich in der TRAS 410<sup>1</sup>. Von den hier genannten Festlegungen kann abgewichen werden, wenn ausreichende zusätzliche Informationen z. B. über die Aktivierungsenergie oder die Nachweisempfindlichkeit der benutzten Untersuchungsgeräte vorliegen und nach sachkundiger Einschätzung berücksichtigt werden.

## 2.3 Abschätzen thermischer Gefahren: Berücksichtigen von Zeitfaktoren

Wurde anhand der Faustregeln eine thermische Gefahr identifiziert, müssen die entsprechenden Prozessschritte so betrieben werden, dass ein ausreichender zeitlicher Sicherheitsabstand zu unerwünschten Ereignissen bleibt. In dieser Diskussion spielt die **adiabatische Induktionszeit**  $TMR_{ad}$  eine zentrale Rolle. Das ist die Zeit, die nach Eintreten der Störung bis zu dem Zeitpunkt verstreicht, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit ihren maximalen Wert erreicht. Die Bestimmung der adiabatischen Induktionszeit kann für die Beurteilung einer durchgehenden Reaktion sinnvoll sein, um angemessene Gegenmaßnahmen entsprechend dem Gefahrenpotential festzulegen.

Ist die Induktionszeit ausreichend lang, kann die Störung gegebenenfalls mit improvisierten Maßnahmen behoben werden, beispielsweise dem Austausch einer defekten Kühlwasserpumpe. Erfahrungsgemäß ist für derartige

1 Siehe Anhang Nr. 3

improvisierte Maßnahmen ein Zeitraum von etwa 8 Stunden zur Erkennung einer anlaufenden durchgehenden Reaktion und Rückführung in einen sicheren Zustand erforderlich. Da Induktionszeiten nur mit erheblichen Messfehlern (ca. Faktor 2 bis 3) angegeben werden können, sollte der zeitliche Sicherheitsabstand auf etwa 24 Stunden bemessen werden. Auf dieser Basis ist die Grenztemperatur  $T_{\text{exo}}$  in der TRAS 410<sup>1</sup> definiert. Bleibt nach dem Eintritt der Störung weniger Zeit zur Verfügung, müssen Sicherheitsmaßnahmen vorgehalten werden, z. B. eine Notstoppereinspeisung oder ein redundantes Kühlsystem.

Das genannte Zeitmaß hängt von vielen Faktoren ab, z. B. dem Automatisierungsgrad der Anlage, der Ausbildung der Anlagenfahrer und -fahrerinnen oder der Größe des Reaktors. Eine Ausnahme von diesem Zeitrahmen bildet die Lagerung größerer Mengen. Auch in nicht isolierten Behältern oder selbst in offenen Halden sind die Wärmeverluste an die Umgebung so gering, dass die rechtzeitige Erkennung einer Störung und die Rückführung in einen sicheren Betrieb nicht möglich sind und daher die „24 Stunden-Regel“ keine Anwendung findet.

Lässt sich eine thermische Gefahr anhand der Faustregeln nicht ausschließen, sind weitergehende Untersuchungen zur Abschätzung der Energien und der Dynamik ihrer Freisetzung erforderlich.

## 2.4 Abschätzen thermischer Gefahren: Berücksichtigen des zeitlichen Druckanstieges

Mit einer Explosion ist ganz allgemein ein schneller Druckaufbau verbunden. Ein unzulässig hoher Druck in einem Behälter kann auf verschiedene Weise erzeugt werden, beispielsweise durch zu hohen Dampfdruck bei der Überhitzung eines Dampfkessels oder durch gasbildende Prozesse, wie z. B. die Wasserstoffherzeugung im Kipp'schen Apparat. Derartige Prozesse sind jedoch von geringer Dynamik. Sie beschleunigen sich nicht exponentiell mit der Zeit und werden im Folgenden nicht weiter betrachtet. Bei einer thermischen Explosion ist der Druck zumeist die Folge einer thermischen Expansion aufgrund exothermer chemischer Reaktionen. Die Geschwindigkeit derartiger Reaktionen steigt unter adiabatischen Bedingungen in der Regel exponentiell mit der Zeit an. Beruht das vorgesehene Sicherheitskonzept der Anlage auf einer Druckentlastung, ist für die beanspruchungsgerechte Auslegung der zeitliche Druckanstieg zu berücksichtigen.

## 3 Theoretische Grundlagen

Voraussetzung für eine durchgehende Reaktion ist immer eine exotherme chemische Reaktion (z. B. eine Polymerisation, eine Zersetzung oder ein Oxidationsprozess), deren freigesetzte Wärme nicht vollständig abgeführt werden kann (z. B. weil die Wärmeabfuhr durch mangelnde Durchmischung behindert ist oder die Wärmeproduktion sehr schnell erfolgt) und es somit zu einer Selbsterwärmung kommt.

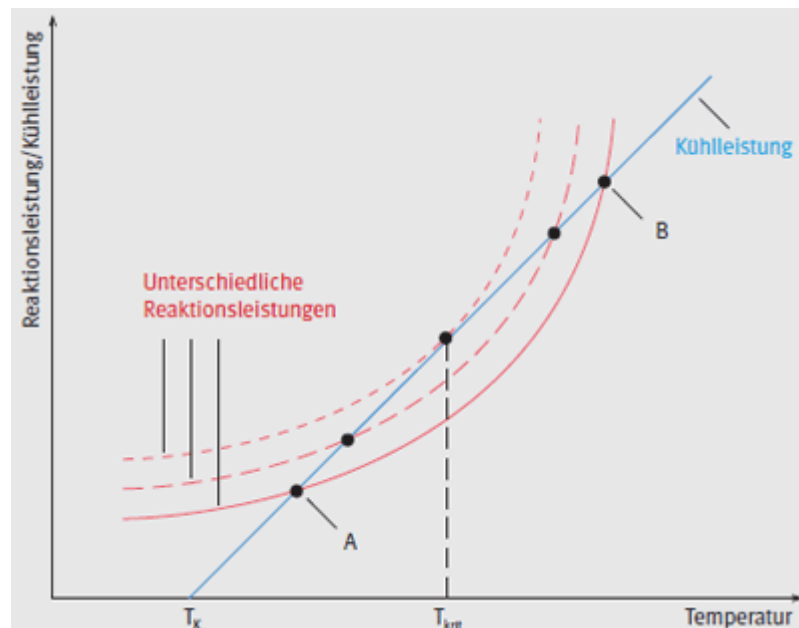
Das Semenov-Diagramm (Abbildung 2) erklärt, wie ein Ungleichgewicht zwischen Wärmeproduktion (Reaktionsleistung) und Wärmeabfuhr (Kühlleistung) zu einer durchgehenden Reaktion führen kann. In dieser Abbildung sind die maximale Wärmeabfuhr eines Behälters und die Wärmeproduktion einer chemischen Reaktion schematisch gegen die Temperatur aufgetragen. Die Wärmeproduktion wächst in der Regel exponentiell mit der Temperatur, wohingegen die Wärmeabfuhr bei konstanter Kühlmediumtemperatur lediglich linear mit der Produkttemperatur zunimmt (siehe auch Merkblatt R 001<sup>2</sup>).

1 Siehe Anhang Nr. 3

2 Siehe Anhang Nr. 9



Abbildung 2: Semenov-Diagramm (schematisch)



Das System ist im thermischen Gleichgewicht, wenn Wärmeabfuhr und Wärmeproduktion gleich groß sind. Dies ist bei zwei Temperaturwerten der Fall. Das Regelverhalten am unteren Schnittpunkt (A) ist unkritisch. Bei einer Abweichung von der Solltemperatur zu höheren Temperaturen wächst die Kühlleistung des Systems stärker als die Wärmeproduktion und das System kehrt zum Schnittpunkt zurück. Der obere Schnittpunkt (B) dagegen ist instabil: bei einem Temperaturanstieg wächst die Kühlleistung langsamer als die Reaktionsleistung. Die Temperatur steigt unaufhaltsam weiter an und es kommt zu einer Wärmeexplosion.

Mit zunehmender Reaktionsleistung (bzw. mit abnehmender Kühlleistung) fallen die beiden Schnittpunkte A und B in einem Punkt zusammen. Die korrespondierende Temperatur nennt man kritische Temperatur  $T_{krit}$ . Wird die Kühlleistung an diesem Punkt nur minimal schwächer oder steigt die Reaktionsleistung weiter geringfügig an, so ist die Reaktion nicht mehr beherrschbar.

Mit der Temperaturerhöhung im Verlauf einer durchgehenden Reaktion ist im Allgemeinen auch ein Druckaufbau verbunden, der zu einem Bersten des Behälters führen kann. Häufig schließen sich daran durch die Bildung zündfähiger Gemische sekundäre Explosionen an. Für die sicherheitstechnische Beurteilung sind nicht nur die Maximaldrücke und -temperaturen, sondern auch der zeitliche Verlauf des Druck- und Temperaturanstiegs von Bedeutung. Sie bilden die Grundlage der sicherheitstechnischen Einschätzung eines Prozesses.

## 4 Orientierende Stoffinformationen

In dieser Schrift werden Stoffe als thermisch sensibel oder thermisch instabil bezeichnet, wenn sie unter verfahrenstechnisch möglichen Temperaturen ohne weitere Reaktionspartner exotherm reagieren können. Um eine erste Information darüber zu erhalten, ob die gehandhabten Stoffe und Reaktionsgemische thermisch sensibel sind, können verschiedene Stoffdaten herangezogen werden. Hierbei müssen allerdings die entsprechenden Einstufungskriterien bekannt sein.

Die Begriffe „thermisch sensibel“ und „thermisch instabil“ finden sich nicht im Gefahrstoff- oder Gefahrgutrecht und daher auch nicht in den entsprechenden Einstufungen und Kennzeichnungen. Darüber hinaus bilden nicht alle thermisch sensiblen Stoffe bei thermischer Belastung hochgespannte Gase, wie dies beispielsweise bei explosionsgefährlichen und -fähigen bzw. explosiven Stoffen laut Definition erfolgen muss. Setzt z. B. bei Olefinen eine Polymerisationsreaktion ein, dann läuft eine exotherme Reaktion ab, bei der die Druckerhöhung nicht durch

eine Gasabspaltung zustande kommt, sondern über den Dampfdruck des Reaktionsgemisches. Die Explosionsgefährlichkeit bzw. Explosionsfähigkeit ist daher kein eindeutiges Kriterium für thermische Instabilität.

## 4.1 Hinweise auf thermisch sensible Stoffe im Gefahrstoffrecht

Thermisch sensible Stoffe können teilweise über ihre Einstufung nach Gefahrstoffrecht<sup>3</sup> charakterisiert werden.

Die Einstufung in folgende Gefahrenklassen deutet auf mögliche thermische Sensibilität hin:

- Explosive Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff  
Diese können durch chemische Reaktion Gase von solcher Temperatur, solchem Druck und in solcher Geschwindigkeit entwickeln, dass hierdurch in der Umgebung Zerstörungen eintreten. Zu dieser Gefahrenklasse gehören auch pyrotechnische Stoffe/Gemische.
- Selbstzersetzliche Stoffe und Gemische  
Dies sind thermisch instabile, flüssige oder feste Stoffe/Gemische, die sich auch ohne Beteiligung von Luft stark exotherm zersetzen können.
- Pyrophore Flüssigkeiten  
Dies sind flüssige Stoffe/Gemische, die schon in kleinen Mengen dazu neigen, sich in Berührung mit Luft innerhalb von fünf Minuten zu entzünden.
- Pyrophore Feststoffe  
Dies sind feste Stoffe/Gemische, die schon in kleinen Mengen dazu neigen, sich in Berührung mit Luft innerhalb von fünf Minuten zu entzünden.
- Selbsterhitzungsfähige Stoffe und Gemische  
Dies sind flüssige oder feste Stoffe/Gemische, die nur in großen Mengen dazu neigen, sich in Berührung mit Luft ohne Energiezufuhr zu erhitzen.
- Organische Peroxide  
Dies sind organische Stoffe mit einer –O–O– - Gruppe, die thermisch instabil sind und einer selbstbeschleunigenden exothermen Zersetzung unterliegen können.

Als Gefahrenpiktogramme werden für die oben genannten Gefahrenklassen in der Regel die „Explodierende Bombe“ (GHS01) oder die „Flamme“ (GHS02) vergeben. Insbesondere bei der Flamme ist zu beachten, dass diese auch bei anderen Eigenschaften wie z. B. Brennbarkeit benutzt wird.

Abbildung 3: Gefahrenpiktogramme GHS01 und GHS02



Zusätzlich warnen verschiedene Gefahrenhinweise (H-Sätze) vor thermischen Instabilitäten (siehe Tabelle 3).

3 Siehe Anhang Nr. 1

Tabelle 3: Zuordnung von Piktogrammen und H-Sätzen zu Gefahrenklassen und -kategorien

Gefahrenklasse und -kategorie	GHS-Piktogramm	H-Satz
Explosive Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff, Kategorie instabil, explosiv		H200: Instabil, explosiv.
Explosive Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff, Unterklassen 1.1–1.4		H201: Explosiv; Gefahr der Massenexplosion. H202: Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke. H203: Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke. H204: Explosiv; Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
Organische Peroxide, Typ A		H240: Erwärmung kann Explosion verursachen.
Selbstersetzliche Stoffe, Typ A		
Organische Peroxide, Typ B	  +  	H241: Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
Selbstersetzliche Stoffe, Typ B		
Organische Peroxide, Typ C–F		H242: Erwärmung kann Brand verursachen.
Selbstersetzliche Stoffe, Typ C–F		
Pyrophore Flüssigkeiten und Feststoffe		H250: Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
Selbsterhitzungsfähige Stoffe, Kat. 1		H251: Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
Selbsterhitzungsfähige Stoffe, Kat. 2		H252: In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.

## 4.2 Weitere Informationsquellen

Beim Heranziehen des **Sicherheitsdatenblattes** ist vor allem dem Abschnitt „Stabilität und Reaktivität“ besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Hinweise auf thermisch instabiles Verhalten können gegebenenfalls auch in den Unterpunkten

- „Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen“ (Inhibitor),
- „Mögliche Gefahren“,
- „Handhabung und Lagerung“ (spezielle Anforderungen) und
- „Physikalische und chemische Eigenschaften“ (Zersetzungstemperatur)

gefunden werden.

Weitere Informationen zu Gefahren und Schutzmaßnahmen können vom **Hersteller bzw. Lieferanten** verlangt werden. Bei Monomeren, die in großem Maßstab hergestellt und gehandhabt werden, haben verschiedene Hersteller – z. T. gemeinsam – Schriften zum sicheren Umgang und zur Lagerung erarbeitet.

Probleme bei der Informationsbeschaffung können erfahrungsgemäß auftreten, wenn Produkte nur in Kleinmengen oder außerhalb der EU hergestellt werden. Zusätzliche Informationen können aus Stoff - und Produktdatenbanken erhalten werden, z. B. aus den Gefahrstoffinformationssystemen GESTIS der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung oder GisChem der BG RCI und BGHM<sup>4</sup>.

Schließlich bietet die **Literaturrecherche** eine weitere Möglichkeit, sich über einen Stoff oder über eine Reaktion kundig zu machen. In etlichen Fällen können Reaktionswärmen aus tabellierten Daten der Standardbildungsenthalpien abgeschätzt werden. Danach ist die Reaktionswärme die Differenz aus den Summen der Bildungswärmen der Produkte und Edukte. Einschränkungen dieser Methode liegen darin, dass

- nicht für alle Stoffe Bildungsenthalpien zur Verfügung stehen,
- a priori eine bestimmte Reaktion definiert werden muss und
- die Vernachlässigung von Lösungswärmen, Neben- und Zersetzungsreaktionen zu erheblichen Fehlern führen kann.

## 4.3 Experimentelle Daten

Eine wichtige Informationsquelle stellen experimentelle Untersuchungen der gehandhabten Stoffe dar. Entsprechende Informationen hierzu finden sich in Abschnitt 14 sowie im Merkblatt R 003<sup>5</sup>.

## 5 Gefährdungsmöglichkeiten

In Tabelle 4 sind für verschiedene Prozessschritte Gefährdungsmöglichkeiten im Umgang mit thermisch sensiblen Stoffen zusammengestellt. Die genannten Punkte müssen – wie bei jeder Gefährdungsanalyse – an den konkreten

4 Siehe Anhang Nr. 35 und 37

5 Siehe Anhang Nr. 11

Fall angepasst werden und stellen in Einzelfällen eine nicht abschließende Aufzählung dar. In den nachfolgenden Abschnitten 6 bis 12 werden die Gefahren näher beschrieben und Maßnahmen zu ihrer Beherrschung aufgezeigt.

Eine generelle Gefährdungsmöglichkeit ist die Wechselwirkung der gehandhabten Stoffe mit Heiz-, Kühl- und Sperrmedien. Bei deren Eindringen in einen Behälter oder eine Rohrleitung können vor allem in beheizten Bereichen unerwünschte Reaktionen mit dem Produkt einsetzen. Das kann durch den Einsatz inerter Medien verhindert werden. Ist das nicht möglich, sollte die Menge bzw. der Mengenstrom an Hilfsmedien begrenzt werden. Kann es durch die unerwünschte Reaktion zu einem Druckanstieg in der Anlage kommen, ist dies bei der Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen zu berücksichtigen.

Die Gefahr von Leckagen kann durch geeignete Werkstoffwahl gering gehalten werden. Vielfach werden z. B. bei Destillationsanlagen unterschiedliche Materialien für Abtriebsteil und Blase (z. B. Metall) und für Verstärkerteil und Kolonnenkopf (z. B. Kunststoff) eingesetzt. Dem Sumpf können Korrosionsinhibitoren zugesetzt werden. Durch die Wahl der Druckverhältnisse und der Aufstellung der Apparate kann sichergestellt werden, dass das Kühlmedium des Wärmeaustauschers bei Leckage nur ins Kondensat (Destillat) läuft. Diese Lösung ist dann sinnvoll, wenn das Medium nicht mit dem Kondensat reagiert und aus dem Destillat kein Rücklaufstrom abzweigt wird. Das Destillat ist regelmäßig zu kontrollieren.

Ebenfalls zu beachten ist der Einfluss der verwendeten Werkstoffe auf die thermische Stabilität und das Reaktionsverhalten der gehandhabten Stoffe.

Eine kritische Störung kann der Ausfall der elektrischen Energieversorgung der Anlage sein. Dies gilt insbesondere für den Fall, dass Kühlmittelpumpe, Rührer (oder Umwälzpumpe) und Überwachungseinrichtungen von der gleichen Stromquelle versorgt werden. In diesem Fall müssen ggf. mehrere Fehlzustände gleichzeitig angenommen werden („Common Cause-Fehler“, siehe Merkblatt R002<sup>6</sup>).

Tabelle 4: Gefährdungsmöglichkeiten

siehe Abschnitt	Mögliche Ursachen für eine erhöhte Temperatur im Stoffsystem	Mögliche Ursachen für eine erhöhte Wärmeproduktionsrate durch das Stoffsystem bei bestimmungsgemäßer Temperatur	Mögliche Ursachen für eine verminderte Wärmeabfuhr aus dem Stoffsystem	Besondere Gefahren
6 Reaktion	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erhöhte Heizmitteltemperatur</li> <li>- Zugabe erwärmter Edukte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erhöhte Konzentration der Reaktanden</li> <li>- Katalytische Effekte/ Nebenreaktionen</li> <li>- Andere Reaktionen in Folge falscher Reihenfolge der Zugabe oder in Folge von Stoffverwechslung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ausfall der Kühlung</li> <li>- Behinderung des Wärmeüberganges</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Akkumulation von Reaktionspotential</li> </ul>
7 Lagern	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erhöhte Heizmitteltemperatur</li> <li>- Witterung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Katalytische Effekte</li> <li>- Reaktionen in Folge von Stoffverwechslung</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adiabatische Verhältnisse in Abhängigkeit von der Behältergröße</li> <li>- Alterungsreaktionen</li> <li>- Selbstentzündung</li> </ul>

6 Siehe Anhang, Nr. 10

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eintrag heißer Fremdstoffe</li> <li>- Zugabe erwärmter Edukte</li> </ul>			
<b>8 Destillieren</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erhöhte Heizmitteltemperatur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Anstieg der Konzentration</li> <li>- Katalytische Effekte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ausfall der Siedekühlung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mehrere Stoffströme</li> </ul>
<b>9 Trocknen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erhöhte Heizmitteltemperatur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Katalytische Effekte (Ablagerungen)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bildung von Schüttungen/Ablagerungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Staubexplosionsgefahr, Selbstentzündung</li> </ul>
<b>10 Aufschmelzen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erhöhte Heizmitteltemperatur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Katalytische Effekte (Behälterwerkstoffe)</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dampfdruck in geschlossenem Behälter</li> </ul>
<b>11 Mischen und Mahlen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mechanischer Energieeintrag durch Mischer oder Mühle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Katalytische Effekte (Ablagerungen)</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Staubexplosionsgefahr, Schlagempfindlichkeit</li> </ul>
<b>12 Pumpen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mechanischer Energieeintrag durch Pumpe</li> </ul>			

## 6 Beurteilen der Sicherheit exothermer chemischer Reaktionen

### 6.1 Grundlagen

Chemische Synthesereaktionen verlaufen meist exotherm: es wird bestimmungsgemäß während des Reaktionsschrittes Wärme freigesetzt. Diese muss in der Regel an die Umgebung abgeführt werden, um eine Selbsterwärmung des Reaktionsgemisches zu vermeiden.

In der Feinchemikalien- und Pharmaindustrie werden die meisten Reaktionen diskontinuierlich (d. h. ansatzweise in Batch-Fahrweise) durchgeführt, da ein Batch-Reaktor im Allgemeinen flexibler und besser zur Herstellung kleiner Mengen geeignet ist als eine kontinuierliche Anlage. Gleichzeitig ist eine Batch-Fahrweise im Allgemeinen jedoch sicherheitstechnisch kritischer zu bewerten als eine kontinuierliche Anlage. Aus diesen Gründen befasst sich dieser Abschnitt ausschließlich mit batchweise betriebenen Reaktoren.

In der Reaktionstechnik wird der ideale Batch-Reaktor definiert als ein bezüglich der Massenbilanz geschlossener Reaktionsbehälter, dem während der eigentlichen Reaktionszeit keine Substanzen zugeführt oder entnommen werden.<sup>7</sup> Der Prototyp dieses Reaktors ist der Autoklav: alle Komponenten werden zu Beginn meist bei Umgebungstemperatur in den Reaktionsbehälter gefüllt, anschließend unter Rühren, zum Teil unter Nutzung der

<sup>7</sup> Im Folgenden werden unter Batch-Reaktionen auch solche Reaktionen eingeschlossen, bei denen ein Produkt den Reaktor während der Reaktion verlässt, z. B. in Form eines Gases.

Reaktionswärme, auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt und dann durch Kühlung auf diesem Temperaturniveau gehalten. Nach Abschluss der Reaktion wird der Reaktor abgekühlt und entleert.

Im Merkblatt R001<sup>8</sup> sind verschiedene Störungen aufgezeigt, die bei exothermen chemischen Reaktionen zu sicherheitstechnisch kritischen Situationen führen können – grob charakterisiert durch die Gefährdungen:

- Anstieg der Temperatur,
- Anstieg der Reaktionsleistung,
- Ausfall der Kühlung und
- Akkumulation von Reaktionspotential.

Abbildung 4: Produktionsanlage



Bei Reaktionen mit Dosierung mindestens einer Komponente (Zulauf-Verfahren, Semibatch-Reaktionen) ist zu beachten, dass es infolge von Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebes zur Akkumulation der Reaktionspartner kommen kann und dieser Prozess sich dann wie eine Batch-Reaktion verhält. In dem nachfolgenden Abschnitt wird unter dem Begriff „Kühlpanne“ neben dem Ausfall der Kühlung auch die Akkumulation der Einsatzstoffe subsumiert. Dieses Szenario deckt jedoch nicht Abweichungen im Stoffsystem ab, wie z. B. Verwechslung von Einsatzstoffen oder weitere Nebenreaktionen in Folge katalytischer Effekte von Verunreinigungen. Diese Abweichungen müssen in Analogie zu den nachfolgenden Fragestellungen in einer eigenen Betrachtung hinterfragt werden.

## 6.2 Das „Kühlpannen-Szenario“

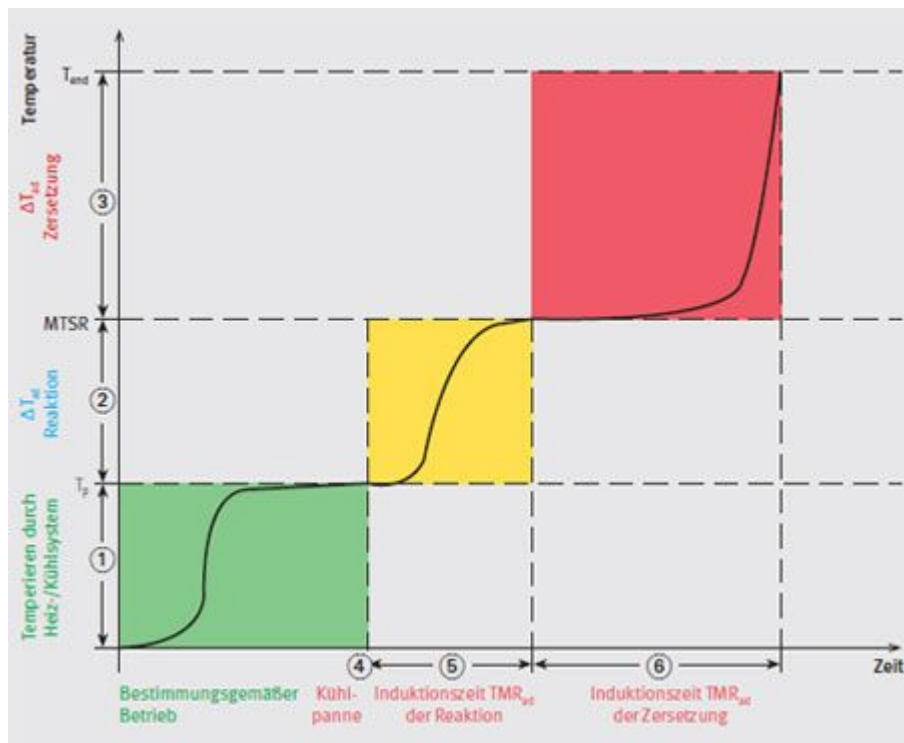
Tritt, während die Reaktion bei der gewünschten Temperatur abläuft, eine Kühlpanne auf ((4) in Abbildung 5) und befinden sich zu diesem Zeitpunkt noch Edukte im Reaktor, die nicht an der Reaktion teilgenommen haben, so wird die Temperatur im Inneren des Reaktors ansteigen, da die Reaktion weiterläuft, aber die Reaktionswärme nicht mehr abgeführt werden kann. Der resultierende Temperaturanstieg (gelbe Zone in Abbildung 5) ist proportional zur Menge der nicht abreagierten Edukte und führt zu der Maximalen Temperatur der Synthesereaktion (MTSR). Diese beschreibt das Temperaturniveau, das bei dem Durchgehen der gewünschten Reaktion maximal erreicht wird.<sup>9</sup>

8 Siehe Anhang, Nr. 9

9 Bei anderen Störungen als der Kühlpanne ergibt sich gegebenenfalls ein anderes Temperaturniveau.

Auf diesem Temperaturniveau können gegebenenfalls exotherme Sekundärreaktionen (z. B. Zersetzungsreaktionen) ausgelöst werden, deren Wärmetönung einen weiteren Temperaturanstieg (rote Zone in Abbildung 5) bis auf die adiabatische Endtemperatur  $T_{\text{end}}$  bewirkt. Im Falle eines raschen Temperaturanstieges können Komponenten des Reaktionsgemisches so schnell verdampfen, dass auch in einem offenen System der Druck steigt. Dies kann eine unkontrollierte Stofffreisetzung bis hin zur Zerstörung des Reaktionsbehälters zur Folge haben.

Abbildung 5: Charakteristische Temperaturebenen einer durchgehenden Reaktion (nicht maßstäblich) – Bedeutung der Nummern siehe folgenden Text



Für die sichere Führung exothermer chemischer Reaktionen stellen sich entsprechend der Nummerierung in Abbildung 5 folgende Fragen:

**(1) Kann die bestimmungsgemäße Prozessstemperatur durch das vorhandene Kühlsystem kontrolliert werden?**

(Ermittlungsmethoden: z. B. Reaktionskalorimetrie, DTA/DSC)

Diese Frage ist im Verlauf der Prozessentwicklung zu beantworten. Zur thermischen Kontrolle der Reaktion muss die Leistung des Kühlsystems ausreichend dimensioniert sein, um die im Reaktor bestimmungsgemäß erzeugte Reaktionswärme abzuführen.

In der industriellen Praxis besteht die Möglichkeit, Wärme abzuführen, über

- eine externe Kühlung (Mantelkühlung, Innenschlange),
- das Verdampfen und Kondensieren von Lösemittel (Siedekühlung),
- die Temperatur bzw. Wärmekapazität der vorgelegten und der zudosierten Komponenten.

**(2) Welche Temperatur kann beim Durchgehen der gewünschten Reaktion erreicht werden?**

(Ermittlungsmethoden: z. B. Reaktionskalorimetrie, DTA/DSC, adiabatische Kalorimetrie)



Die Antwort auf diese Frage hängt im Wesentlichen ab von der Akkumulation der Reaktanden, die in Abschnitt 6.3 näher betrachtet wird.

**(3) Welche Temperatur kann in Folge der Zersetzung erreicht werden?**

(Ermittlungsmethoden: z. B. DTA/DSC, adiabatische Kalorimetrie)

Das Energiepotential von Sekundärreaktionen führt zu einem Temperaturanstieg über die Maximale Temperatur der Synthese-Reaktion (MTSR) hinaus. Die erreichbare Temperatur gibt einen Hinweis auf die möglichen Auswirkungen einer durchgehenden Reaktion.

**(4) Zu welchem Zeitpunkt liegt das größte Gefahrenpotential vor?**

(Ermittlungsmethoden: z. B. Reaktionskalorimetrie, DTA/DSC)

Die Menge der nicht umgesetzten Reaktanden und die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches können sich im zeitlichen Verlauf der Reaktion ändern. Es ist darum wichtig zu wissen, zu welchem Zeitpunkt die Akkumulation der Reaktanden am größten ist. Für Batch-Prozesse ist dieser Zeitpunkt in der Regel der Beginn der Reaktion (Umsatz = 0).

**(5) Wie schnell verläuft das Durchgehen der erwünschten Reaktion?**

(Ermittlungsmethoden: z. B. Reaktionskalorimetrie, DTA/DSC)

Im Allgemeinen werden Synthesen bei Temperaturen durchgeführt, bei denen die erwünschte Reaktion rasch verläuft. Demzufolge führt eine Temperaturerhöhung über die erwünschte Reaktionstemperatur hinaus zu einer bedeutenden Beschleunigung der Reaktion. Die Zeit für das Durchgehen der Reaktion ist daher im Vergleich zu den anderen Zeitspannen sehr kurz, so dass sie in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann.

**(6) Wie schnell verläuft das Durchgehen der unerwünschten Reaktion?**

(Ermittlungsmethoden: z. B. DTA/DSC, adiabatische Kalorimetrie)

Bei dieser Frage spielt die Kinetik und damit das zeitliche Verhalten der Zersetzungsreaktion eine wichtige Rolle. Entscheidend ist die verbleibende Zeit zwischen dem Eintritt der Kühlpanne und dem Erreichen der maximalen Temperaturanstiegsgeschwindigkeit. Dieser Zeitraum entspricht unter adiabatischen Bedingungen der Induktionszeit  $TMR_{ad}$ .

## 6.3 Die maximale Temperatur der Synthese-Reaktion

Um beurteilen zu können, ob eine Kühlpanne im Reaktor eine unerwünschte Zersetzungsreaktion auslösen kann, muss die Maximale Temperatur der Synthese-Reaktion (MTSR) bekannt sein, die unter adiabatischen Bedingungen durch die Reaktionswärme der gewünschten Reaktion erreicht werden kann.

Das Temperaturniveau, das im Falle einer Kühlpanne erreicht werden kann, hängt ab von der Prozesstemperatur  $T_p$  und dem adiabatischen Temperaturanstieg  $\Delta T_{ad}$  des Reaktionsgemisches, gewichtet mit dem Akkumulationsgrad  $\alpha_{Akku}$  zum Zeitpunkt der Störung<sup>10</sup>:

$$MTSR = T_p + \Delta T_{ad} \alpha_{Akku}$$

<sup>10</sup> Der Akkumulationsgrad ist der Bruchteil der gesamten Reaktionswärme, der zum Zeitpunkt der Kühlpanne noch nicht freigesetzt wurde.

Eine detaillierte Berechnung dieses Temperaturniveaus unter Berücksichtigung des Akkumulationsgrades ist in der Literatur<sup>11</sup> beschrieben. Für eine konservative Abschätzung der MTSR geht man davon aus, dass das gesamte Potential akkumuliert sei, d. h.  $\alpha_{\text{Akku}} = 1$ .

Damit ergibt sich für die MTSR

$$\text{MTSR} = T_p + \Delta T_{\text{ad}}$$

Bei Reaktionen, die unterhalb der Umgebungstemperatur durchgeführt werden, sollte als Prozesstemperatur im Fall einer Kühlpanne die Umgebungstemperatur angesetzt werden.

## 6.4 Der maximale Druck der Synthese-Reaktion

Bei Reaktionen, die Gase abspalten oder deren MTSR so hoch ist, dass der Dampfdruck des Reaktionsgemisches nennenswert über dem atmosphärischen Druck liegt, kann es in Folge eines geschlossenen Abluftsystems oder in Folge eines im Vergleich zur Dimensionierung der Abluftleitung zu großen freigesetzten Gasmengenstroms gegebenenfalls zu einem Druckanstieg kommen. Der maximale Druck lässt sich bei einer Gasfreisetzung in erster Näherung über das ideale Gasgesetz berechnen. Für die Auswahl und Auslegung einer Druckentlastung sind zusätzlich der Dampfdruck des Reaktionsgemisches sowie die Gefahrstoffeigenschaften der austretenden Stoffe zu berücksichtigen. Bedeutsam für die Auslegung ist auch, ob es zu einer Mehrphasenströmung kommen kann.

## 6.5 Wesentliche Reaktionsdaten und experimentelle Methoden

Um die in Abschnitt 6.2 gestellten Fragen beantworten zu können, sind verschiedene sicherheitstechnische Kenngrößen sowohl für die gewünschte Reaktion als auch für unerwünschte Zersetzungsreaktionen zu bestimmen. Wesentliche Kenngrößen für die sicherheitstechnische Bewertung einer exothermen chemischen Reaktion sind in Tabelle 5 zusammengefasst, für Zersetzungsreaktionen in Tabelle 6.

Alle Kenngrößen müssen nicht in jedem Fall ermittelt werden, die Untersuchung richtet sich nach der Fragestellung und nach der Art der Reaktionsführung. Die erwähnten Methoden zur Bestimmung der Reaktionsdaten sind in Abschnitt 14 näher beschrieben.

Tabelle 5: Charakterisierung der gewünschten Reaktion

Kenngrößen der gewünschten Reaktion	Symbol	Einheit	Mögliche Untersuchungsmethode
Brutto-Reaktionswärme	$-Q_R$	$\text{J g}^{-1}$	z. B. Reaktionskalorimetrie
Spezifische Wärmekapazität	$c_p$	$\text{kJ (kg K)}^{-1}$	
Adiabatische Temperaturerhöhung	$\Delta T_{\text{ad}}$	K	
Akkumulationsgrad	$\alpha_{\text{Akku}}$	%	

11 Siehe Anhang Nr. 30, 32

Maximale Temperatur der Synthese-Reaktion	MTSR	°C	
Maximale Reaktionsleistung	$q_{max}$	$W\ g^{-1}$	
Reaktionsgeschwindigkeit <sup>12</sup>	$r$	$mol\ (m^3\ s)^{-1}$	
Umsatz <sup>12</sup>	U	%	z. B. DTA/DSC, HPLC, GC
Spezifische Gasmenge	M	$m^3\ kg^{-1}$	z. B. Flowmeter, Autoklav
Maximale zeitliche Gasentwicklung	$dM/dt$	$m^3\ h^{-1}$	
Maximaler Druck	$p_{max}$	bar	

Tabelle 6: Charakterisierung von Zersetzungsreaktionen

Kenngrößen von Zersetzungsreaktionen	Symbol	Einheit	Mögliche Untersuchungsmethode
Zersetzungsenergie	$-Q_r$	$J\ g^{-1}$	z. B. DTA/DSC
Temperatur des messbaren Zersetzungsbeginns <sup>12</sup>	$T_{Onset}$	°C	
Adiabatische Temperaturerhöhung	$\Delta T_{ad}$	K	
Maximale Temperatur	$T_{end}$	°C	
Adiabatische Induktionszeit	$TMR_{ad}$	s, min oder h	
Temperaturverlauf	$T = f(t)$		z. B. adiabatische Kalorimetrie
Druckverlauf	$p = f(t)$		
Maximaler zeitlicher Temperaturanstieg	$dT\ dt^{-1}$	$K\ min^{-1}$	
Maximaler zeitlicher Druckanstieg	$dp\ dt^{-1}$	$bar\ min^{-1}$	
Maximaler Druck	$p_{max}$	bar	
Druckerhöhung	$\Delta p$	bar	

12 Abhängig von den Messbedingungen

## 6.6 Beurteilen der thermischen Sicherheit

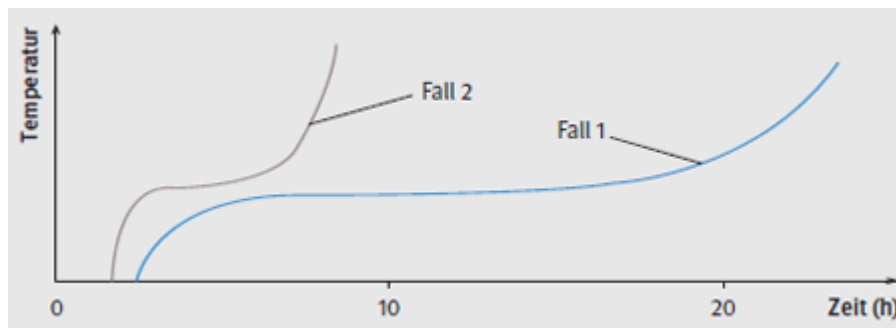
### 6.6.1 Beurteilen der möglichen Auswirkungen

Zur Abschätzung des Gefahrenpotentials und damit der möglichen Auswirkungen einer unkontrolliert ablaufenden Reaktion kann die adiabatische Temperaturerhöhung  $\Delta T_{ad}$  herangezogen werden. Eine adiabatische Temperaturerhöhung unter 50 K ist, soweit es nicht zu einer Gasabspaltung kommt, als sicherheitstechnisch unkritisch zu bewerten (siehe hierzu auch Abschnitt 2). Je höher die adiabatische Temperaturerhöhung einer Reaktion ist, desto kritischer ist das System zu bewerten und desto höher werden die Anforderungen an zu treffende Gegenmaßnahmen sein. Weitere Faktoren wie große Volumina brennbarer oder toxischer Gase, Aggregatzustandsänderungen (Erstarrung, Quellung, Schäumen, Verkohlen der Reaktionsmasse) und andere Auswirkungen (z. B. Korrosion, Produktverlust) sind bei der Beurteilung des Gefahrenpotentials ebenfalls in Betracht zu ziehen.

### 6.6.2 Beurteilen des Störungsverlaufs

Abbildung 6 zeigt beispielhaft zwei Temperaturkurven einer durchgehenden Reaktion. In Fall 1 ist davon auszugehen, dass ein ausreichender Zeitraum vorhanden ist, um Maßnahmen zur Wiedererlangung der Temperaturkontrolle zu ergreifen. Dagegen nimmt im Fall 2 die Reaktion einen so rasanten Verlauf, dass kaum Zeit für Maßnahmen bleibt. Bei der Beurteilung des Störungsverlaufs ist Fall 2 daher als kritischer anzusehen.

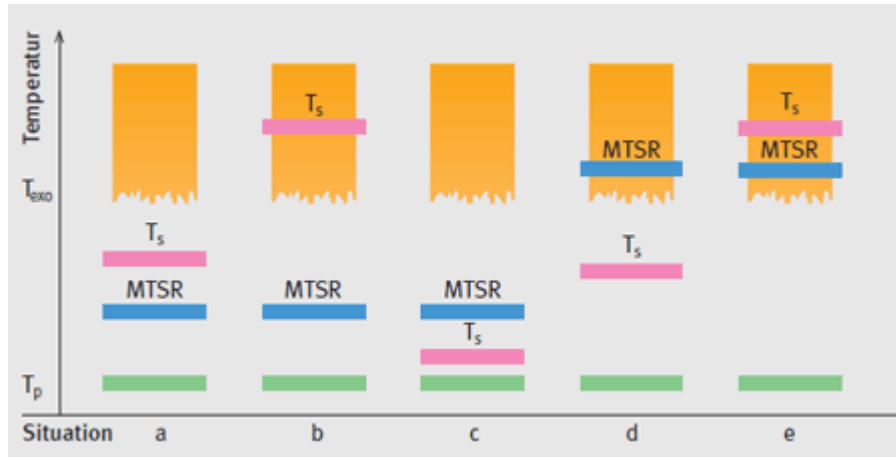
Abbildung 6: Zeitmaßstab für die Beurteilung des Störungsverlaufs



Für chemische Reaktionen im industriellen Maßstab kann der Störungsverlauf als unkritisch beurteilt werden, wenn die adiabatische Induktionszeit mehr als 24 Stunden beträgt und entsprechende Gegenmaßnahmen eingeleitet werden können (siehe hierzu auch Abschnitt 2).

### 6.6.3 Beurteilen des thermischen Gefahrenpotentials

Abbildung 7: Verschiedene Situationen im Falle einer Störung (*Orange hinterlegt ist der Temperaturbereich der Zersetzung*)



Das thermische Gefahrenpotential kann in graphischer Form anhand der relativen Lage verschiedener Temperaturebenen beurteilt werden. Dabei bedeuten

- $T_p$ : Die Prozesstemperatur ist die Temperatur beim Beginn der Störung. Im Falle eines nicht isothermen Prozesses ist diejenige Temperatur einzusetzen, bei der eine Störung die schlimmsten Folgen hätte.
- MTSR: Die Maximale Temperatur der Synthese-Reaktion hängt von der adiabatischen Temperaturerhöhung und der Akkumulation des Reaktionsgemisches ab.
- $T_{exo}$ : Diese Temperatur ist bestimmt durch die thermische Stabilität der Reaktionsmasse. Es ist die höchste Temperatur, bei welcher die thermische Stabilität der Reaktionsmasse noch unproblematisch ist.
- $T_s$ : In einem offenen System ist dies der Siedepunkt, in einem geschlossenen System ist es die Zulassungstemperatur des Behälters bzw. die Temperatur, die dem Ansprechdruck einer Druckentlastungseinrichtung entspricht.

Unter Berücksichtigung dieser Temperaturen sind verschiedene Situationen bei einer Störung denkbar (Abbildung 7, Tabelle 7). Bei der Bewertung wird zugrunde gelegt, dass bei der bestimmungsgemäßen Reaktion keine Gasabspaltung erfolgt. Für den komplexeren Fall mit einer Einbeziehung der Druckentwicklung siehe Literatur.<sup>13</sup>

Tabelle 7: Verschiedene Situationen bei einer Störung

Situation	Beschreibung der Situation
a	<b>Bei der Störung wird der Siedepunkt nicht erreicht und die Zersetzung nicht ausgelöst.</b> Wenn die Reaktionsmasse über längere Zeit unter Wärmestaubedingungen gehalten wird, könnte gegebenenfalls der Siedepunkt erreicht werden. In diesem Fall würde die Verdampfungskühlung als zusätzliche Temperaturbarriere wirken. Der Prozess ist thermisch sicher.

13 Siehe Anhang Nr. 27, 31

b	<b>Bei der Störung wird der Siedepunkt nicht erreicht und die Zersetzung nicht ausgelöst.</b> Wird die Reaktionsmasse über längere Zeit unter Wärmestaubedingungen gehalten, könnte gegebenenfalls die Zersetzung ausgelöst und der Siedepunkt erreicht werden. Dies könnte gefährlich sein, wenn die Verdampfungsleistung der Zersetzungsreaktion groß ist. Stark exotherme Reaktionen, die ohne oder mit geringen Mengen Lösemittel durchgeführt werden, sind ebenfalls kritisch zu bewerten. Wenn die Reaktionsmasse nicht für längere Zeit unter Wärmestaubedingungen gehalten wird, ist der Prozess thermisch sicher.
c	<b>Bei der Störung wird der Siedepunkt erreicht, aber die Zersetzung nicht ausgelöst.</b> In dieser Situation hängt die Sicherheit des Prozesses von der Reaktionsleistung der Synthesereaktion beim Siedepunkt ab. In einem offenen System kann die Verdampfungskühlung als Temperaturbarriere wirken, sofern ausreichend Lösemittel vorhanden ist.
d	<b>Bei der Störung wird der Siedepunkt erreicht und die Zersetzungsreaktion könnte theoretisch ausgelöst werden.</b> In dieser Situation hängt die Sicherheit des Prozesses von der Wärmeleistung der Synthesereaktion und der Zersetzungsreaktion beim Siedepunkt ab. Eine Maßnahme ist die Nutzung der Verdampfungskühlung, um die Temperatur unter Kontrolle zu halten. Hierzu muss entweder eine ausreichende Menge an verdampfbarem Lösemittel vorhanden sein oder das Destillationssystem muss bei Energieausfall noch funktionieren. Stark exotherme Reaktionen, die ohne oder mit geringen Mengen Lösemittel durchgeführt werden, erfordern besondere Maßnahmen.
e	<b>Bei der Störung wird die Zersetzungsreaktion ausgelöst und der Siedepunkt wird im Verlaufe der durchgehenden Reaktion erreicht.</b> In einem solchen Fall ist es sehr selten, dass die Verdampfungskühlung noch als Temperaturbarriere wirkt. Die thermische Sicherheit des Prozesses wird bestimmt durch die Wärmeleistung der Zersetzungsreaktion am Siedepunkt. Da Zersetzungsreaktionen meist sehr hohe Energien freisetzen, muss die Auslegung der Sicherheitsmaßnahmen mit besonderer Sorgfalt vorgenommen werden.

## 6.7 Sicherheitstechnische Aspekte bei der Durchführung chemischer Reaktionen

Bei Batch-Prozessen mit einer diskontinuierlichen Reaktionsführung gibt es keine stationären Zustände: die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Prozessbedingungen ändern sich als Funktion der Zeit. Somit können sich die Reaktionsleistung und die thermische Stabilität eines Reaktionsgemisches im Verlaufe der Zeit wesentlich ändern, was hohe Anforderungen an die Prozessführung stellt. Die nachfolgenden Aspekte geben Hinweise auf die sichere Führung exothermer chemischer Reaktionen.

Bei sicherheitstechnisch kritisch zu bewertenden Reaktionen ist eine alternative Prozessführung zu diskutieren, z. B. Verminderung der Konzentration, Wechsel von Batchreaktionen auf Semi-Batch-Reaktionen (oder kontinuierliche Reaktionsführung), Optimierung des Prozesses zur Verminderung der Akkumulation.

### 6.7.1 Batch-Reaktionen

Typisch für eine Batch-Reaktion ist:

- Alle Edukte werden vor Beginn der Reaktion in den Reaktor gefüllt.
- Der Reaktionsverlauf kann nur über die Temperaturführung kontrolliert werden.

Folgende Fragestellungen können für die sichere Prozessführung einer Batch-Reaktion von Bedeutung sein:

- Wovon hängt die Initiierung der bestimmungsgemäßen Reaktion ab?

- Welchen Einfluss haben Fehldosierungen oder abweichende Temperaturen?
- Können Verunreinigungen unerwünschte Nebenreaktionen begünstigen?
- Gibt es thermisch instabile Zwischenstufen?
- Welche Temperatur kann bei einer Störung erreicht werden?
- Welcher Druck kann bei einer Störung erreicht werden?

Wesentliche Sicherheitsmaßnahmen für Batch-Reaktionen sind:

- **Kontrolle der Einsatzstoffe**  
Die richtigen Einsatzstoffe garantieren den bestimmungsgemäßen Ablauf der Reaktion und sind daher sicherheitstechnisch von großer Bedeutung. Insbesondere bei manueller Befüllung von Batch-Reaktoren ist die Kontrolle der Stoffidentität wichtig. Daneben ist auf Verunreinigungen (im Reaktor, in der Zuführungsleitung und im Einsatzstoff) zu achten. Diese können gegebenenfalls unerwünschte Nebenreaktionen beeinflussen. Beimengungen im Einsatzstoff (z. B. in Folge eines geänderten Lieferanten oder durch Verfahrensumstellungen beim Vorprodukt) können ebenfalls Nebenreaktionen auslösen. In diesem Fall ist die thermische Stabilität der Reaktionsmischung erneut zu untersuchen.
- **Absicherung der Eduktmengen**  
Da das Energiepotential und das zeitliche Verhalten des Reaktors von den Konzentrationen und Mengen der Einsatzstoffe abhängt, müssen die erforderlichen Eduktmengen als Minimal- und Maximalwerte abgesichert werden. Für die Mengengrenzung kritischer Stoffe eignen sich z. B. Messvorlagen am Reaktor.
- **Absicherung der Temperaturführung**  
Da das Verhalten des Reaktionsgemisches durch den zeitlichen Verlauf der Temperatur bestimmt wird, muss die Temperaturführung genau beachtet werden. Gegebenenfalls müssen die mögliche Aufheizrate und die maximale Heizmediumtemperatur begrenzt werden.
- **Notmaßnahmen**  
Sofern adiabatische Reaktionsbedingungen zu kritischen Zuständen führen können, sind Notmaßnahmen wie Notkühlung, Notablass, Notentspannung, Notverdünnung oder Notdurchmischung vorzusehen, wenn ein Kühlungs- oder Rührerausfall nicht sicher ausgeschlossen werden kann (siehe auch Merkblatt R 002<sup>14</sup>).

## 6.7.2 Semi-Batch-Reaktionen

Typisch für eine Semi-Batch-Reaktion ist:

- Mindestens ein Edukt wird dosiert zugegeben.
- Der Reaktionsverlauf kann zumindest teilweise über die Dosierung und die Temperaturführung kontrolliert werden.

Folgende Fragestellungen können für die sichere Prozessführung einer Semi-Batch-Reaktion von Bedeutung sein:

- Welchen Einfluss hat die Dosiergeschwindigkeit auf die Akkumulation?
- Unter welchen Bedingungen kann die Reaktion „einschlafen“?
- Kann eine unzureichende Durchmischung zu einer Akkumulation führen?
- Wie verläuft der Umsatz als Funktion der Zeit und der Temperatur?
- Welche Temperatur kann bei einer Kühlpanne erreicht werden?
- Welcher Druck kann bei einer Störung erreicht werden?
- Gibt es thermisch instabile Zwischenstufen?

14 Siehe Anhang Nr. 10

Wesentliche Sicherheitsmaßnahmen für Semi-Batch-Reaktionen sind:

- **Kontrolle der Einsatzstoffe**  
Siehe Abschnitt 6.7.1 Batch-Reaktionen
- **Absicherung der Eduktmengen**  
Siehe Abschnitt 6.7.1 Batch-Reaktionen
- **Begrenzen der Dosierrate**  
Die Dosiergeschwindigkeit muss der Kühlkapazität des Reaktionsbehälters angepasst sein und die Akkumulation auf einen zulässigen Wert begrenzen. Gegebenenfalls kann die zudosierte Komponente portionsweise zugegeben werden, wobei die Reaktion der vorherigen Portion abgeklungen sein muss.
- **Absicherung der Temperaturführung**  
Bei der Überschreitung eines Temperaturgrenzwertes, der in Abhängigkeit von der Reaktionsleistung festzulegen ist, ist die Dosierung zu unterbrechen. Ist in der Wärmebilanz der Reaktion der Beitrag der (kalt) dosierten Komponente von sicherheitstechnischer Bedeutung, so ist bei der Unterbrechung der Dosierung die Zugabe einer inerten kalten Flüssigkeit vorzusehen.  
Besteht die Gefahr, dass es zum „Einschlafen“ der Reaktion kommt, ist die Dosierung zu unterbrechen, wenn ein Temperaturgrenzwert unterschritten wird. Der Grenzwert ist in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit und der zulässigen Akkumulation zu diskutieren.
- **Sicherstellen der Durchmischung**  
Eine gute Durchmischung vermeidet eine unzulässige Akkumulation und sichert eine ausreichende Wärmeabfuhr. Bei Ausfall der Durchmischung ist die Dosierung zu unterbrechen.
- **Notmaßnahmen**  
Siehe Abschnitt 6.7.1 Batch-Reaktionen

## 7 Lagern und Aufbewahren thermisch instabiler Stoffe

### 7.1 Grundlagen

Schwere Unfälle und Ereignisse mit hohem Schadensausmaß sind häufig mit dem Lagern und Aufbewahren von Gefahrstoffen verbunden. Im Folgenden bedeutet „Lagern“, dass ein Stoff oder Stoffgemisch in einem Behälter über einen längeren Zeitraum ohne Durchmischung aufbewahrt wird. Dabei wird zwischen den definierten Begriffen „Lagerung“, „Aufbewahren“ und dem nicht definierten Begriff „stehen lassen“ nicht unterschieden, da diese Differenzierung für die hier thematisierten Probleme thermisch sensibler Stoffe nicht relevant ist.

Bei thermisch sensiblen Stoffen ist das Lagern verbunden mit der Gefahr einer unerwünscht ablaufenden exothermen Reaktion (z. B. Polymerisation, Selbstentzündung, Zersetzung). Der damit einhergehende Temperatur- und Druckanstieg kann zu einem Bersten des Lagerbehälters und zu einer Stofffreisetzung führen, bei brennbaren Stoffen gegebenenfalls zu einer Sekundärexplosion. Solche unerwünscht ablaufenden exothermen Reaktionen werden im Folgenden unter dem Begriff „Reaktion“ zusammengefasst.

Bei einem autokatalytischen Verhalten der Reaktion entstehen Produkte, die den Reaktionsverlauf auch ohne Temperaturerhöhung noch beschleunigen, so dass eine Temperaturüberwachung des Lagergutes keinen ausreichenden Schutz bietet. Bekannt ist dieses autokatalytische Verhalten z. B. bei Acrylaten, Nitro- und Sulfoverbindungen sowie bei Thiophosphorsäureestern.



Abbildung 8: Komplexer Lagerbereich



Brennbare feste Stoffe, besonders in Form von Stäuben, Granulat oder Pulver, können aufgrund ihrer relativ großen Oberfläche bei Kontakt mit Luftsauerstoff bereits bei relativ niedrigen Temperaturen durch eine langsam anlaufende Oxidationsreaktion so viel Wärme entwickeln, dass eine merkliche Temperaturerhöhung auftritt. Für diese Selbstentzündung reicht bereits der diffusionsbedingte Zutritt von Luftsauerstoff in Säcke, Big-Bags, Schüttcontainer oder Silos. Bei Flüssigkeiten besteht diese Gefahr nicht, da die Kontaktfläche zur Luft im Verhältnis zum Volumen immer um Größenordnungen kleiner als bei Feststoffpartikeln ist.

## 7.2 Ursachen exothermer Reaktionen beim Lagern

Als Ursache für eine Reaktion während des Lagerns kommen sowohl die Anwesenheit reaktionsbegünstigender wie die Abwesenheit reaktionshemmender Bedingungen in Betracht (Tabelle 8). Diese können im gesamten Lagergut oder lokal vorliegen. Bei allen thermisch sensiblen Stoffen ist ein Anspringen der Reaktion durch zu hohe Temperatur oder einen geeigneten Katalysator/Initiator möglich; weitere Ursachen sind gegebenenfalls stoffspezifisch zu bewerten.

Tabelle 8: Mögliche Ursachen unerwünschter Reaktionen beim Lagern

Reaktionsbegünstigende Bedingungen vorhanden	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lagertemperatur zu hoch</li> <li>- Eintrag erwärmter Produkte</li> <li>- Katalysator/Initiator für Reaktion vorhanden (z. B. Verunreinigungen, Rückströmen aus Produkt- oder Abgasleitung, Licht/UV-Strahlung)</li> <li>- Luftsauerstoff für Selbstentzündung vorhanden</li> <li>- Mangelnde Wärmeabfuhr einer anlaufenden Reaktion</li> </ul>
Reaktionshemmende Bedingungen unzureichend	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Inhibitorkonzentration zu gering/Inhibitor nicht aktiv</li> <li>- Falscher pH-Wert</li> </ul>
Mangelnde Durchmischung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Phasentrennung zwischen instabilem Stoff und Stabilisator (z. B. durch Ausfrieren)</li> <li>- Toträume</li> </ul>
Lokale Überhitzung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nicht angepasste Heizmitteltemperatur</li> <li>- Eintrag heißer Fremdstoffe</li> <li>- Schweißarbeiten</li> <li>- Äußerer Brand</li> </ul>

### 7.3 Wesentliche Stoffdaten und experimentelle Methoden

Handelt es sich bei dem Lagergut um einen thermisch sensiblen Stoff, muss geprüft werden, ob unter den geplanten Lagerbedingungen bzw. bei Abweichungen von den bestimmungsgemäßen Prozessparametern eine nicht beherrschbare Reaktion möglich ist. Daraus ergeben sich für die Lagerung die Fragestellungen:

- Wie kann festgestellt werden, ob ein Stoff thermisch sensibel ist?
- Welche Randbedingungen können ein Anspringen der Reaktion bewirken?

Bei der **Lagerung von Stoffen in Gebinden** gibt der Hersteller in der Regel Hinweise und Empfehlungen zu Rahmenbedingungen (z. B. maximale Lagerdauer und Temperaturintervall für die Lagerung), aus denen gegebenenfalls Rückschlüsse auf die thermische Stabilität des Produktes und entsprechende Schutzmaßnahmen gezogen werden können. Weitere Hinweise zur Gebindelagerung finden sich in Abschnitt 7.6.

Bei der **Lagerung größerer Mengen in Tanks oder Silos** muss zur Abschätzung der Gefährdung darüber hinaus z. B. die Wechselwirkung mit dem Behältermaterial und gegebenenfalls die Wirksamkeit des Stabilisatorsystems während der gesamten Lagerdauer beurteilt werden. Dabei kommt es vor, dass unterschiedliche Lieferanten voneinander abweichende Aussagen zu den empfohlenen Lagerbedingungen bzw. Sicherheitsmaßnahmen geben.

Sind die Lagereigenschaften des Stoffes nicht bekannt oder wird ein Abweichen von Sicherheitsempfehlungen erwogen, ist es in der Regel notwendig, eine weitergehende Analyse der thermischen Stabilität unter den konkreten Rahmenbedingungen durchzuführen, wobei folgende Fragen relevant sein können:

- In welchem Temperaturbereich finden exotherme Reaktionen statt?

- Entstehen bei der Reaktion Gase?
- Welche Energie wird bei der Reaktion freigesetzt und wie groß ist die maximale Temperaturerhöhung unter adiabatischen Bedingungen?
- Zeigt die Reaktion autokatalytisches Verhalten?
- Wie lange dauert es bei Lagertemperatur, bis die Reaktionswärme zur thermischen Explosion führt (Induktionszeit)?
- Welchen Einfluss haben Verunreinigungen und Werkstoffe?

Tabelle 9 zeigt wesentliche sicherheitstechnische Kenngrößen für die Beantwortung der gestellten Fragen.

Tabelle 9: Charakterisierung unerwünschter Reaktionen beim Lagern

Kenngrößen	Symbol	Einheit	Mögliche Untersuchungsmethode
Zersetzungsenergie	-Q <sub>R</sub>	J g <sup>-1</sup>	z. B. DTA/DSC
Temperatur des messbaren Zersetzungsbeginns <sup>15</sup>	T <sub>Onset</sub>	°C	
Adiabatische Temperaturerhöhung	ΔT <sub>ad</sub>	K	
Maximale Temperatur	T <sub>end</sub>	°C	
Adiabatische Induktionszeit	TMR <sub>ad</sub>	h oder d	
Temperaturverlauf	T = f(t)		z. B. adiabatische Kalorimetrie
Druckverlauf	p = f(t)		
Maximaler zeitlicher Temperaturanstieg	dT dt <sup>-1</sup>	K min <sup>-1</sup>	
Maximaler zeitlicher Druckanstieg	dp dt <sup>-1</sup>	bar min <sup>-1</sup>	
Maximaler Druck	p <sub>max</sub>	bar	
Druckerhöhung	Δp	bar	
Selbstentzündungstemperatur <sup>15</sup>		°C	z. B. Warmlagerung

In der Regel müssen nicht alle diese Kenngrößen ermittelt werden; der erforderliche Umfang richtet sich nach den Ergebnissen von Screening-Untersuchungen (siehe Abschnitt 14). Diese zeigen, ob im relevanten Temperaturbereich eine Reaktion möglich ist und erlauben eine Abschätzung der potentiellen Auswirkungen. Gegebenenfalls sind weiterführende Untersuchungen zu adiabatischem Verhalten, zu autokatalytischen Effekten sowie zum Alterungsverhalten des Lagergutes erforderlich.

15 Abhängig von den Messbedingungen

Für selbstentzündliche Stoffe ist beispielsweise VDI 2263 Blatt 1<sup>16</sup> zu beachten. Hier ist beschrieben, wie die Volumenabhängigkeit der Selbstentzündungstemperatur ermittelt werden kann. Ebenso können die Wärmebilanzgleichungen für ein gegebenes Gebinde auf der Basis eines thermokinetischen Modells gelöst und die kritische Temperatur bestimmt werden. Hierzu sind zusätzliche Kenntnisse über den Wärmeübergang an die Umgebung und die Wärmeleitung und gegebenenfalls natürliche oder erzwungene Konvektion im Gebinde oder Tank erforderlich. Sie können beispielsweise dem VDI-Wärmeatlas<sup>17</sup> entnommen werden. Die Einbeziehung natürlicher Konvektion ist aufwändiger, bei Vernachlässigung bleibt das Ergebnis sicherheitstechnisch konservativer.

## 7.4 Beurteilen der thermischen Sicherheit

Da chemische (Zersetzungs-)Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen zwar langsamer ablaufen, jedoch nicht zum Stillstand kommen, wird bei der Lagerung einer thermisch instabilen Verbindung stets etwas Wärme freigesetzt, die abgeführt werden muss. Gegebenenfalls reichen hierzu bereits die natürliche Konvektion und die Wärmestrahlung.

In Abhängigkeit von der freigesetzten Zersetzungswärme und den adiabatischen Verhältnissen im Lagerbehälter genügt es in der Regel nicht, die Temperatur des messbaren Zersetzungsbeginns einer Probe zu bestimmen und die Lagertemperatur standardmäßig um einen festen Betrag niedriger anzusetzen. Wird an einer Reihe von unterschiedlich lange aufbewahrten oder bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Proben festgestellt, dass der Energieinhalt mit zunehmender Lagerdauer bzw. zunehmender Temperatur der Temperung sinkt, deutet dies auf eine (durch die Lagerungsbedingungen begünstigte) Alterungsreaktion hin. Diese kann gegebenenfalls im Lagerbehälter, in dem die Wärmeverluste viel kleiner sind als bei der Messung, zur thermischen Explosion führen.

Vorsicht ist geboten, wenn zusätzlich ein Absinken der messbaren Zersetzungstemperatur beobachtet wird, da dies auf ein autokatalytisches Verhalten rückschließen lässt. Dabei verschiebt sich der Zersetzungsbeginn zeitabhängig zu tieferen Temperaturen. Vor einer Realisierung der Lagerung muss in diesem Falle die Alterungsreaktion möglichst genau untersucht werden.

Wie in Abschnitt 3 anhand des Semenov-Diagramms beschrieben wurde, gibt es eine Grenztemperatur, oberhalb der es zum „Durchgehen“ der Reaktion kommt. Diese Temperatur hängt bei der Lagerung thermisch sensibler Stoffe ab von stoff- und behälterspezifischen Parametern wie

- Wärmeleitfähigkeit und Viskosität des Lagergutes,
- Größe, Form und Aufstellungsort des Behälters,
- Wärmedurchgang durch die Gebindewand.

Besondere Beachtung muss dem Lagervolumen geschenkt werden. Die Reaktionswärme nimmt proportional zum Volumen zu, die Kühlfläche wächst jedoch nicht im gleichen Maße:

- Bei der Lagerung von Flüssigkeiten liegt der Wärmewiderstand im Wesentlichen in der äußeren Grenzschicht des Tanks. Das Verhältnis von Reaktionsleistung zu erforderlicher Kühlleistung entspricht dem Verhältnis von Volumen zu Oberfläche eines Behälters und ist damit proportional zum Durchmesser.
- Bei der Lagerung von Feststoffen liegt der Wärmewiderstand im Lagergut selbst. Das Verhältnis von Reaktionsleistung zu erforderlicher Kühlleistung ist proportional dem Durchmesser zum Quadrat.

Bei der Ermittlung der kritischen Lagertemperatur eines thermisch instabilen Stoffes müssen daher stets Art und Größe des Gebindes mit beachtet werden. Die zulässige Grenztemperatur  $T_{EXO}$ , bei der die Handhabung des Stoffes aufgrund der thermischen Stabilität gerade noch möglich ist, liegt bei der Lagerung in der Regel niedriger

16 Siehe Anhang Nr. 18

17 Siehe Anhang Nr. 33

als bei anderen verfahrenstechnischen Operationen, da zum einen die Verweilzeit meist viel länger ist und zum anderen die Wärmeabfuhrbedingungen wesentlich schlechter sind (z. B. großer Hold up, fehlende Rührung). Somit muss die Beurteilung der thermischen Sicherheit sehr konservativ durchgeführt werden.

Das kann im Einzelfall bedeuten, dass unterhalb einer Temperatur gelagert werden muss, bei der die adiabatische Induktionszeit mehrere Jahre beträgt. Die bei diesen Bedingungen auftretenden Wärmeproduktionsraten sind so klein, dass sie mit den oben beschriebenen Standardmethoden nicht mehr gemessen werden können. Aus diesem Grund führt man vielfach DTA-/DSC-Messungen durch und extrapoliert die Messergebnisse unter Verwendung eines geeigneten Modells auf die Lagertemperatur.

## 7.5 Sicherheitstechnische Aspekte bei der Lagerung

Ein Schutzziel bei der Lagerung thermisch sensibler Stoffe ist das Vermeiden einer unerwünschten Reaktion bzw. ihr Erkennen und Unterbinden. Eine Reaktion wird gefährlich und unbeherrschbar, wenn die erzeugte Wärme aus dem Reaktionsmedium nicht vollständig abgeführt werden kann, sondern zu einer Temperaturerhöhung und damit zu einer Beschleunigung der Reaktion führt.

Als kritische Parameter, die eine unerwünschte Reaktion auslösen können und daher gegebenenfalls überwacht werden müssen, sind anzusehen:

- Temperatur
- Lagerdauer
- Sauerstoffkonzentration
- pH-Wert
- Verunreinigungen
- Entmischung
- Licht/UV-Strahlung
- Gebindegröße

Diese Parameter sind dabei nicht unabhängig voneinander, sondern beeinflussen sich zum Teil wechselseitig. Bei einem niedrigeren Temperaturniveau ist beispielsweise eine längere Lagerdauer zu akzeptieren, während auf einem höheren Temperaturniveau bereits geringere Verunreinigungen eine Reaktion merklich katalysieren können. Entsprechend spielt bei einer kurzen Lagerdauer der Einfluss der Gebindegröße eine untergeordnete Rolle.

### - Überwachen der Temperatur

Die Temperatur ist der Schlüsselparameter jeder Reaktion. Es ist daher eine zulässige Temperaturobergrenze für die Lagerung festzulegen, wobei berücksichtigt werden muss, dass genügend Zeit für Eingriffe bleibt, bevor  $T_{\text{EXO}}$  erreicht wird. In besonderen Fällen (z. B. Entmischung) ist aus Sicherheitsgründen auch eine Temperaturuntergrenze festzulegen und zu überwachen.

Bei großen Lagerbehältern muss die Temperaturmessung gegebenenfalls mehrfach ausgeführt werden, damit repräsentative Werte für die Temperatur des Lagerguts erfasst werden. Wichtig ist dabei eine richtige Positionierung der Messfühler. Durch eine Aufzeichnung des Temperaturverlaufs kann ein „schleichendes“ Ansteigen frühzeitig erkannt werden. Ein Sicherheitskonzept, das allein auf der Temperaturüberwachung beruht, ist bei autokatalytischen Systemen nicht ausreichend. Ebenso ist die Temperaturüberwachung in Feststoffen zum Erkennen einer Selbstentzündung ungeeignet.

Erfolgt die Temperierung des Lagerguts dadurch, dass dieses im Kreislauf über einen Wärmeaustauscher gepumpt wird, so ist nicht nur die Wärmeabgabe im Wärmeaustauscher zu regeln und zu überwachen, es ist darüber hinaus eine mögliche lokale Überhitzung durch den Wärmeeintrag der Pumpe (z. B. durch Fördern gegen geschlossene Armatur oder „Heißlaufen“, siehe Abschnitt 12) zu berücksichtigen.

Der Lagerbehälter und die stoffführenden Anlagenteile sind so aufzustellen, dass bei einem Ausfall des Wärmeaustauscher- bzw. des Umpumpkreislaufs oder bei Energieausfall die Umgebungstemperatur nicht dazu führt, dass der zulässige Bereich für die Lagertemperatur verlassen wird. Leitungen, die Lagergut führen, sollten gegebenenfalls begleitbeheizt sein. Dabei muss durch entsprechende Temperatur- oder Leistungsbegrenzung sichergestellt sein, dass durch die Begleitheizung keine lokale Überhitzung stattfinden kann.

- **Begrenzen der Lagerdauer**

Ein wesentlicher Parameter ist die Lagerdauer, da sie zu einer Abnahme stabilisierender und einer Zunahme autokatalytisch wirkender Stoffe führen kann. Eine kurze Lagerdauer ist anzustreben, die maximale Lagerdauer muss die adiabatische Induktionszeit berücksichtigen. Es muss vermieden werden, dass Lagergut in einzelnen Gebinden bzw. in Teilbereichen des Lagerbehälters wesentlich länger verbleibt als die Hauptmenge. Entsprechende konstruktive Maßnahmen bestehen beispielsweise darin, Toträume und Säcke zu vermeiden, Rohrleitungen mit Neigung zu verlegen und Abflussöffnungen so anzuordnen, dass Behälter vollständig leer laufen können.

- **Überwachen der Sauerstoffkonzentration**

Bei Lagerung unter Luft oder sauerstoffhaltiger Atmosphäre ist die Selbstentzündungsfähigkeit des Lagergutes zu beachten. Ein Selbstentzündungsvorgang kann oft sogar noch bei reduziertem Sauerstoffgehalt ablaufen (wenige Volumenprozent können ausreichen). Gegebenenfalls müssen ein zulässiger Konzentrationsbereich festgelegt und die Inertisierung überwacht werden.

Sofern es nicht möglich ist, den Sauerstoffzutritt sicher auszuschließen, kann es bei selbstentzündlichen Stoffen angezeigt sein, das Volumen des Lagergutes zu begrenzen bzw. in kleinere Teilmengen aufzuteilen. In bestimmten Fällen besteht die Möglichkeit, durch Überwachung der Kohlenmonoxid-Konzentration eine Früherkennung einer Selbstentzündung vorzunehmen.

- **Kontrolle des pH-Wertes**

Erfolgt die unerwünschte exotherme Reaktion in einem bestimmten pH-Bereich oder ist ihre Reaktionsgeschwindigkeit stark pH-abhängig, muss ein zulässiger pH-Bereich festgelegt werden. Bei der Eingangskontrolle ist der pH-Wert zu überprüfen und gegebenenfalls einzustellen. Am Lagertank sind eine kontinuierliche oder regelmäßige pH-Überwachung sowie eine Zugabemöglichkeit für geeignete Zusätze zum Einstellen des pH-Wertes vorzusehen.

- **Ausschluss von Verunreinigungen**

Verunreinigungen im Lagergut können gegebenenfalls eine unerwünschte exotherme Reaktion auslösen. Daher ist zu überprüfen, ob Fremdstoffe durch einen Defekt oder eine Verwechslung mit dem Lagergut in Kontakt kommen können. Auch die Reinigung von Behältern kann zum Eintrag von Fremdstoffen führen. Daneben sind Einflüsse der eingesetzten Werkstoffe von Behältern, Rohrleitungen, usw. zu betrachten. Als wirksame technische Maßnahmen gegen Verwechslung sind unterschiedliche Anschlusstypen an den Befüllstellen und der Verzicht auf nicht benötigte Stutzen und Rohrleitungen an den Behältern geeignet. Zumindest sollten organisatorische Maßnahmen (z. B. Kennzeichnung, Kontrollen) durchgeführt werden. Gegebenenfalls ist sicherzustellen, dass aus Reaktionsbehältern nichts in Ausgangs- oder Zwischenprodukt-Tanks zurückströmen kann.

Ein Sonderfall der Verunreinigung stellt das Vorhandensein von Reaktionsprodukten dar. Wirken sie autokatalytisch bezüglich der Reaktion (z. B. Säuren, „living polymer“), sollten sie möglichst schnell erkannt und die anlaufende Reaktion gestoppt werden. Ob und wo eine routinemäßige Überprüfung sinnvoll ist, ist im Einzelfall zu prüfen.

- **Verhindern einer Entmischung**

Kann eine Entmischung des Lagerguts zu kritischen Zuständen führen, wird die erforderliche Durchmischung meist durch regelmäßiges oder kontinuierliches Pumpen in einem Kreislauf erreicht. Durch den Einbau eines Durchflussmessgerätes in das Kreislaufsystem kann festgestellt werden, ob der Durchfluss (z. B. durch Pfropfenbildung) verringert oder unterbunden ist. Bei diskontinuierlichem Umpumpen muss die Häufigkeit durch Betriebsanweisung geregelt und die Durchführung dokumentiert werden. Ob durch das Eindüsen von Luft (oder Inertgas) eine ausreichende Durchmischung auch ohne Kreislauf erreicht werden kann, ist im Einzelfall zu prüfen.

- **Ausschluss von Licht/UV-Strahlung**

Wenn eine Reaktion durch Licht oder UV-Strahlung initiiert werden kann, muss ein Behälter gewählt werden, dessen Wandung entsprechend undurchlässig ist. Ist das nicht der Fall (z. B. bei der Lagerung in

durchscheinenden Gebinden im Freien), muss die Aufstellung so erfolgen, dass eine Bestrahlung vermieden wird.

- **Auswahl der Gebindegröße**

Ein kleiner Behälter ermöglicht durch sein günstigeres Oberflächen/Volumen-Verhältnis gegenüber einem größeren Behälter eine effektivere Kühlung des Lagerguts über den Mantel. Bei der Lagerung thermisch sensibler und selbstentzündlicher Stoffe kann daher durch die Auswahl der Gebindegröße Einfluss auf die Wärmebilanz genommen werden.

- **Weitere Aspekte bei der Lagerung von Monomeren**

Bei der Lagerung von Monomeren kann die Konzentration des polymerisationshemmenden Inhibitors eine bedeutende Rolle spielen. Manche Inhibitoren (z. B. Hydrochinonmonomethylether) benötigen darüber hinaus noch einen Synergisten (in der Regel Sauerstoff) um aktiv zu bleiben, weshalb auch von Inhibitorsystem gesprochen wird.

Beim Eingang des Produkts ins Lager muss die Inhibitorkonzentration einem festgelegten Mindestwert entsprechen. Handelt es sich um ein Rohprodukt, kann dies durch Festlegen in den Spezifikationen und ein entsprechendes Zertifikat des Lieferanten sichergestellt werden. Gegebenenfalls muss analytisch neben der Identität des Stoffs der Gehalt des Inhibitors überprüft werden. Es ist festzulegen, was bei Unterschreiten des Grenzwertes zu tun ist (z. B. Zurückweisen, Inhibitorzugabe und Mischen).

Während der Lagerdauer muss – je nach Abbau-/Verbrauchsrate – regelmäßig die Inhibitorkonzentration überprüft werden (z. B. analytisch mittels Proben oder durch Online-Erfassung einer geeigneten Messgröße). Verbraucht sich der Inhibitor und kann eine Zugabe erforderlich werden, muss neben der Möglichkeit einer Zugabe die ausreichende Durchmischung mit dem Lagergut vorgesehen werden.

Wird Sauerstoff als Synergist eingesetzt, muss sichergestellt werden, dass eine ausreichende Konzentration in der flüssigen Phase vorliegt. Dies kann durch Eindüsen von Luft oder durch Umpumpen des Lagerguts durch den Gasraum über der Flüssigkeit erfolgen.

- Wird Luft eingedüst oder eingeperlt, ist in der Regel eine Trocknung vorzuschalten. Das Zuführen von Luft bringt es mit sich, dass eine entsprechende Gasmenge abgeführt werden muss. Da diese Abluft aus dem dampfgesättigten Gasraum stammt, transportiert sie Lagergut und macht gegebenenfalls eine Abluftreinigung erforderlich. In der Abluftleitung können Kondensationseffekte zu einer Ansammlung von unstabilisiertem Monomeren führen, weshalb gegebenenfalls eine Beheizung erforderlich ist.
- Das Umpumpen hat den Vorteil, dass es über einen Wärmeaustauscher erfolgen und damit gleichzeitig der Temperierung des Lagerguts dienen kann. Bei Flüssigkeiten mit schlechter elektrischer Leitfähigkeit kann der Eintritt in den Gasraum zu elektrostatischer Aufladung führen, die als mögliche Zündquelle betrachtet werden muss. Eine einfache Gegenmaßnahme besteht darin, das Produkt auf kurzem Weg an die Behälterwandung zu leiten.

Bei Sauerstoff als Synergist ist darüber hinaus zu berücksichtigen, dass in Gegenwart von Sauerstoff die Bildung von Peroxiden als Konkurrenzreaktion abläuft; Peroxide sind thermisch instabil und können bei höheren Temperaturen als Initiatoren wirken. Bei Stoffen mit entsprechenden Explosionsgrenzen kann die Gegenwart von Sauerstoff außerdem zur Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre im Dampfraum führen.

Kommt es in kalten Anlagenteilen zur Kondensation von Monomeren, ist die Polymerbildung schwierig zu verhindern. Dieser Vorgang entspricht einer destillativen Abtrennung, so dass das Monomer keinen Stabilisator mehr enthält und polymerisieren kann. Dies kann zum Zusetzen von Filtern führen sowie die Funktion von Sicherheitseinrichtungen beeinträchtigen. Gegebenenfalls können Polymere in den Monomer-Lagerbehälter zurück gelangen.

Gegenmaßnahmen bestehen darin, Einbauten im Gasraum zu vermeiden bzw. zu temperieren und Filter sowie Sicherheitseinrichtungen regelmäßig zu überprüfen und zu reinigen. Zwischenfälle, die – eventuell örtlich begrenzt – zu einer Reaktion geführt haben, sollten Anlass für eine sorgfältige Überprüfung der betroffenen Charge auf Vorhandensein von Reaktionsprodukt sein.

## 7.6 Gebindelagerung

Wie in Abschnitt 7.3 erwähnt, sind bei der Gebindelagerung weniger Gefährdungsmöglichkeiten vorhanden als bei der Tanklagerung, da beim Einhalten der vorgeschriebenen Lagerbedingungen der Hersteller bzw. Lieferant während der zulässigen Lagerdauer die Verwendungsfähigkeit und damit die Stabilität gewährleistet sind. Dies gilt allerdings nur für ungeöffnete Originalgebinde.

Abbildung 9: Gebindelager



Für selbstentzündliche und selbstzersetzliche Stoffe legt das Gefahrgutrecht<sup>18</sup> das maximal zulässige Volumen von Transportgebinden anhand experimenteller Methoden fest (siehe hierzu auch Merkblatt R 003<sup>19</sup>). Hierdurch sollen diese Effekte innerhalb definierter Zeiträume keine sicherheitsrelevanten Auswirkungen haben.

Im Folgenden sind typische Sicherheitsmaßnahmen bei Gebindelagerung aufgelistet:

- **Einhalten der maximalen Lagerdauer**
  - Gebinde nach Eingangs-/Haltbarkeitsdatum kennzeichnen.
  - Lager so organisieren, dass nach dem Prinzip des „first in – first out“ länger gelagertes Gut zuerst abgegeben wird.
  - Bestand unter Berücksichtigung der Lagerdauer regelmäßig kontrollieren.
- **Schutz vor unzulässigen Temperaturen sicherstellen**
  - Gebinde vor direkter Sonneneinstrahlung schützen.
  - Bei Lagerung unter einem Dach bei hohen Außentemperaturen für ausreichenden Luftwechsel sorgen, damit sich der Lagerraum nicht aufheizt.
  - Stoffe mit hohem Schmelzpunkt vor kalter Witterung schützen (z. B. Aufbewahren in temperierten Räumen).

18 Siehe Anhang Nr. 25–26

19 Siehe Anhang Nr. 11



- **Gewährleisten einer ausreichenden Durchmischung**
  - Nach einer gewissen Lagerzeit (gemäß Herstellerempfehlung) bzw. nach dem Auftauen Fässer umdrehen bzw. schütteln.
- **Verhalten bei Abweichungen vom Regelfall festlegen**
  - Vorgehensweise bei geblähtem Gebinde festschreiben.
  - Bei erhöhter Umgebungstemperatur zusätzliche Kühlung vornehmen.
  - Maßnahmen zum Auftauen vorschreiben (siehe Abschnitt 10).
- **Organisation und Dokumentation**
  - Organisatorische Maßnahmen festschreiben (Betriebsanweisung).
  - Beschäftigte über die richtige Arbeitsweise unterweisen.
  - Verhalten bei Abweichungen/Störungen trainieren.
  - Richtiges Verhalten der Beschäftigten überprüfen.

## 8 Destillation thermisch sensibler Flüssigkeiten

### 8.1 Grundlagen

Bei der Destillation erfolgt eine physikalische Auftrennung homogener Flüssigkeitsmischungen aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte in zwei oder mehr Bestandteile, die sich im Sumpf bzw. im Destillat anreichern. Üblicherweise wird bei erhöhten Temperaturen destilliert, wobei die Destillationsapparate im Sumpfteil in der Regel nur eine Heizung und keine Kühlung besitzen.

Abbildung 10: Destillationskolonnen prägen aufgrund ihrer Abmessungen oft das Bild von Chemieanlagen



Destillationsapparate können je nach Bauart kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden. Die Produktmenge und -verweilzeit bei erhöhter Temperatur kann von wenigen Kilogramm und ca. 1 Minute (z. B. bei Dünnschichtverdampfern) bis zu mehreren Tonnen und mehreren Tagen (z. B. Sumpf in Destillationsblasen) betragen. Entsprechend unterschiedlich ist die daraus folgende Beurteilung der thermischen Stabilität.

Die thermische Belastung ist bei diskontinuierlich betriebenen Destillationen aufgrund der längeren Verweilzeit in der Regel höher als bei kontinuierlich durchgeführten Destillationen, insbesondere wenn der verbleibende Blasenrückstand immer wieder mit frischem Produkt gemischt wird.

Tabelle 10: Charakteristische Komponenten und Parameter von Destillationsanlagen

Beheizung	Sumpfteil	Verstärkerteil (Kolonne)	Betriebsdruck
Heizmantel	Blase	Füllkörper/Packungen	Vakuum
Wärmeaustauscher	Umlauf	Böden	Normaldruck
Mantelrohre	Mantelrohre	ohne Einbauten	Überdruck

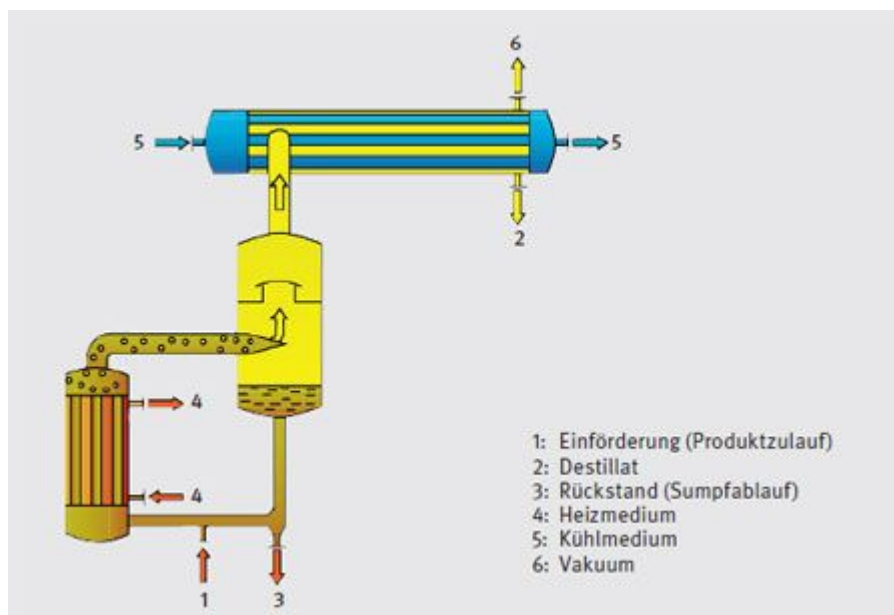
## 8.2 Gefahren beim Betrieb von Destillationsanlagen

Unter sicherheitstechnischen Gesichtspunkten sind bei der Destillation vor allem folgende Gefahrenquellen von Bedeutung:

- zu hohe thermische Belastung der Produkte
- Eindringen von Luft in Vakuumkolonnen
- Verstopfen der Kolonne

Das Abtrennen von Leichtsiedern kann im Destillationsverlauf zur Aufkonzentrierung von thermischem Zersetzungspotential im Sumpf führen. Ergab die thermoanalytische Untersuchung des Einsatzstoffes beispielsweise nur eine geringe Zersetzungswärme, so hat sich diese nach Abtrennen von 90 % einer inerten Komponente verzehnfacht! Im Sumpf einer Destillationsanlage können sich so unerwünschte Produkte mit hohem exothermen Potential oder katalytischer Zersetzungswirkung anreichern. Dies tritt vor allem bei der diskontinuierlichen Destillation auf, wenn frisches Produkt wiederholt auf den thermisch vorbelasteten Sumpf gegeben wird. Bei autokatalytischem Zersetzungsverhalten sinkt der Zersetzungsbeginn kontinuierlich zu tieferen Temperaturen und kann möglicherweise in den Bereich der Destillationstemperatur gelangen, insbesondere da bei diskontinuierlicher Destillation der Sumpf über lange Zeiträume beheizt wird.

Abbildung 11: Destillation mit Naturumlauf



Ähnliche Probleme können bei kontinuierlich betriebenen Destillationskolonnen während der bis zu mehrtägigen Anfahrphasen sowie beim Ausfall der Speisepumpen auftreten. Man spricht dann vom „Einengen des Sumpfes“. Bei autokatalytischen Stoffen ist eine zu hohe thermische Belastung des Sumpfes auch kritisch, wenn die Kolonne z. B. wegen einer Störung oder aufgrund von Wartungsarbeiten längere Zeit mit vollständigem Rücklauf betrieben wird.

Bei Vakuumdestillationen fällt mit dem Ausfall des Vakuums die Siedekühlung weg, die Sumpftemperatur kann daher (bei fortgeführter Beheizung) auf deutlich höhere Temperaturen ansteigen als ursprünglich geplant und in den Bereich der Zersetzungstemperatur gelangen. Dies gilt im Übrigen auch für das bestimmungsgemäße Brechen des Vakuums am Ende eines Destillationsschrittes.

Das Eindringen von Luft in Vakuumkolonnen als Folge einer Leckage, des Ausfalls der Vakuumpumpe oder des bestimmungsgemäßen Brechens des Vakuums am Ende eines Destillationsschrittes kann in Kolonnen mit Gewebepackungen und kleinen Füllkörpern aufgrund der relativ großen Oberfläche weitere Effekte zur Folge haben:

- Die Temperatur, bei der sich das Produkt entzündet, sinkt. Beim Belüften kann es zu einer Explosion kommen.
- Es kann zu einer chemischen Wechselwirkung zwischen Metall und Produkt und zur Bildung von so genannten Brandnestern kommen. Dort werden lokal sehr hohe Temperaturen erreicht, die einen Zerfall thermisch sensibler Stoffe initiieren können.

Durch Polymerisation oder Kristallisation können in Kolonnen Verstopfungen auftreten, die aufgrund der Beheizung einen Druckanstieg herbeiführen. Daher ist in der Regel eine Drucküberwachung bzw. Druckabsicherung der Destillationsapparate erforderlich.

Bei der Destillation ursprünglich stabilisierter Monomere ist zu beachten, dass es in der Kolonne zu einer Abreicherung des Stabilisators kommen kann.

### 8.3 Wesentliche Stoffdaten und experimentelle Methoden

Bei der sicherheitstechnischen Beurteilung von Destillationen ist zu berücksichtigen, dass es mit Rohprodukt, Sumpf und Destillat(fractionen) mindestens drei verschiedene Stoffströme gibt, die sich thermisch unterschiedlich verhalten können. Ein thermisch stabiles Destillat bedeutet noch nicht, dass auch der Sumpf kein Zersetzungspotential birgt.

Zur sicherheitstechnischen Bewertung einer Destillation sind in jedem Fall das Destillations-Rohprodukt, der Sumpf (gegebenenfalls zu verschiedenen Zeitpunkten) und das Destillat bzw. verschiedene Destillatfraktionen einzeln hinsichtlich der Destillationsbedingungen (Temperatur, Verweilzeit, Hold up, Apparatewerkstoffe) zu betrachten. Dies bedeutet in der Regel, dass Untersuchungen der thermischen Stabilität der genannten Stoffströme erforderlich sind. Bei Kolonnendestillationen ist darüber hinaus zu berücksichtigen, dass in der Kolonne Fraktionen auftreten können, deren Zusammensetzung von der der entnommenen Destillate abweicht.

Insbesondere bei langen Destillationszeiten ist die Gefahr der autokatalytischen Zersetzung des Sumpfes zu prüfen. Darüber hinaus ist kritisch zu hinterfragen, inwieweit angelieferte Sumpfpfproben repräsentativ für die Beurteilung sind. Es besteht die Gefahr, dass ein lange belasteter Sumpf sein ursprünglich vorhandenes Zersetzungspotential nicht mehr aufweist, da es während der Destillation bereits mit geringer Wärmeleistung unbemerkt abgebaut wurde. Es kann daher sinnvoll sein, durch schonende Destillation nur schwach vorbelastete Sumpfpfproben herzustellen und deren thermisches Potential zu prüfen.

Die Untersuchungsmethoden sind entsprechend den zu beurteilenden Verweilzeiten auszuwählen. Ist ein thermisches Potential vorhanden, erfordern lange Verweilzeiten in der Regel vertiefte (isotherme) Untersuchungen. Bei mehrfacher Beaufschlagung eines Sumpfes mit frischem Rohprodukt sind in jedem Fall die dann anfallenden Folgesumpfe erneut zu prüfen, um eine mögliche Gefahr durch Anreicherung reaktiver oder destabilisierender Bestandteile zu erkennen.

### 8.4 Beurteilen der thermischen Sicherheit

Bei der Beurteilung der thermischen Sicherheit ist bei Destillationsprozessen von Vorteil, dass über das bestimmungsgemäße Sieden einer Komponente dem System ständig Wärme entzogen wird. Erleichternd gegenüber der Lagerproblematik ist weiterhin, dass bei Destillationen die Zeiträume der thermischen Belastung in der Regel kürzer und die Stoffmengen geringer sind.

Daher können – abhängig von Stoffmengen und Verweilzeit – bei Destillationen merkliche Wärmeproduktionsraten einer Zersetzung toleriert werden, wenn durch geeignete Maßnahmen ein zu langer völliger Ausfall der Wärmeabfuhr ausgeschlossen ist. Kritische Produkte können daher im Einzelfall sogar im Bereich beginnender Zersetzung destilliert werden, wenn z. B. statt einer Destillationsblase ein Dünnschichtverdampfer verwendet wird, in dem das Produkt nur über relativ kurze Zeit thermisch belastet wird. Bei Reaktiv-Destillationen sind ähnliche Störungen zu diskutieren, wie sie bei Reaktoren auftreten können.

Da das Destillat vielfach geringeren thermischen Belastungen ausgesetzt ist als Rohprodukt und Sumpf, kann die Beurteilung seiner thermischen Stabilität in der Regel weniger konservativ ausfallen.

## 8.5 Sicherheitstechnische Aspekte bei der Destillation

Bei der Destillation thermisch sensibler Stoffe sind folgende sicherheitstechnischen Aspekte zu berücksichtigen:

- **Begrenzen der Sumpftemperatur**  
Eine wesentliche Größe bei Destillationsprozessen ist die Heizleistung, die in den Kolonnensumpf eingespeist wird. Diese wird häufig mittels einer charakteristischen Temperatur in der Kolonnensäule geregelt. Mit der Temperatur ist der Druck in einer Kolonne direkt verknüpft. Durch Temperatur- oder Drucküberwachung ist sicherzustellen, dass die Temperatur im Kolonnensumpf den zulässigen Grenzwert nicht übersteigt. Bei einer Temperaturüberschreitung ist die Beheizung abzustellen. Sofern in Folge einer exothermen Zersetzung eine Wärmequelle innerhalb des Sumpfproduktes vorhanden ist, sind Kühlmöglichkeiten vorzusehen, um einen Temperaturanstieg zu verhindern. Eine Möglichkeit ist die Zugabe von kaltem Destillat.
- **Begrenzen der Verweilzeit**  
Bei diskontinuierlichen Destillationen muss die zu lange thermische Belastung und die häufige Wiederverwendung des Sumpfrückstandes vermieden werden. Hierzu ist die Verweilzeit bei wiederholter Zugabe von Rohprodukt zu begrenzen. Für kontinuierliche Verfahren ist die Verweilzeit der Produkte in der Kolonne durch entsprechende konstruktive Gestaltung des Sumpfes und durch regelungstechnische Maßnahmen zu begrenzen, um bestimmte Konzentrationen an Hochsiedern nicht zu überschreiten. Zusätzlich muss der maximale Füllstand im Sumpf kontrolliert werden. Während Störungen ist die Verweilzeit der Produkte durch entsprechende Vorgaben in der Betriebsanweisung zu begrenzen. Darin ist festzulegen, nach welcher Betriebszeit mit vollständigem Rücklauf die Anlage abzufahren ist.
- **Überwachen des Vakuums**  
Bei Vakuumdestillationen muss das Zusammenbrechen des Vakuums über eine Druckmessung erkannt werden; in diesem Fall ist die Beheizung sofort zu unterbrechen. Die Heizmitteltemperatur oder der Siedepunkt des Produktes unter atmosphärischem Druck muss auf jeden Fall unterhalb der kritischen Zersetzungstemperatur liegen. Das Belüften der Kolonne auf Umgebungsdruck sollte mit Stickstoff erfolgen. Hierbei sind insbesondere die Zündtemperaturen der gehandhabten Stoffe zu berücksichtigen.
- **Besondere Konstruktionen von Destillationsapparaten**  
Fallfilm-, Dünnschicht- und Kurzwegverdampfer (Abbildungen 12–14) ermöglichen eine schonende Destillation thermisch sensibler Produkte. Sie bieten den Vorteil einer geringen Verweilzeit, eines guten Wärmeüberganges und eines guten Vakuums, das Destillationen bei relativ niedrigen Temperaturen ermöglicht.  
Die Destillationsapparate werden kontinuierlich von oben mit Rohprodukt beschickt, das an der Innenfläche eines von außen beheizten zylindrischen Rohres nach unten läuft. Eine Kreislaufführung des Sumpfes ist möglich. Beim Dünnschichtverdampfer wird der Flüssigkeitsfilm zusätzlich durch ein Wischersystem ständig durchmischt, was eine konstant geringe Schichtdicke auf der Rohinnenwand gewährleistet.  
Die Brüden werden in einem Kondensator niedergeschlagen, der möglichst dicht neben dem Verdampfer platziert wird. Beim so genannten Kurzwegverdampfer liegt der Kondensator sogar innerhalb des Verdampfermantels.



Abbildung 13: Dünnschichtverdampfer

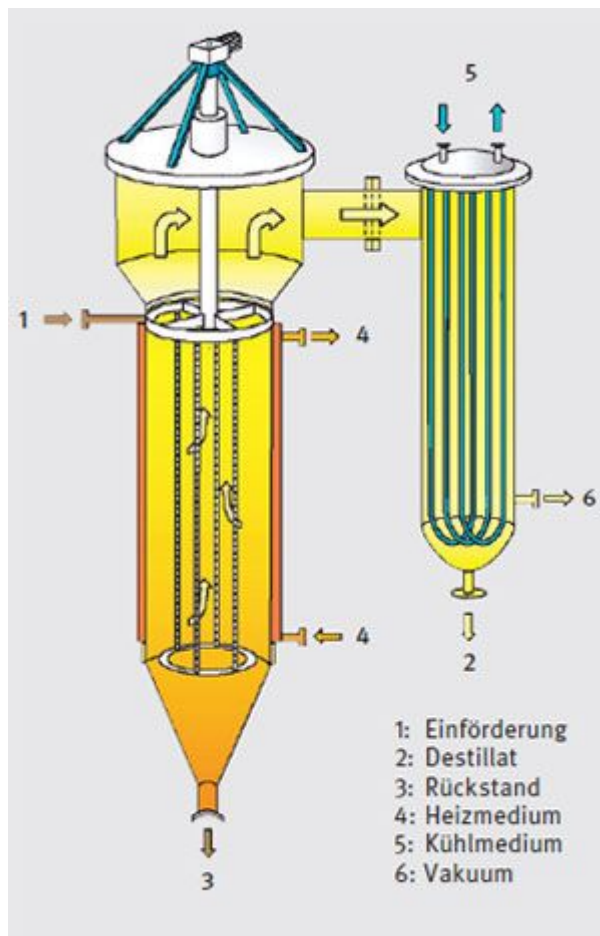
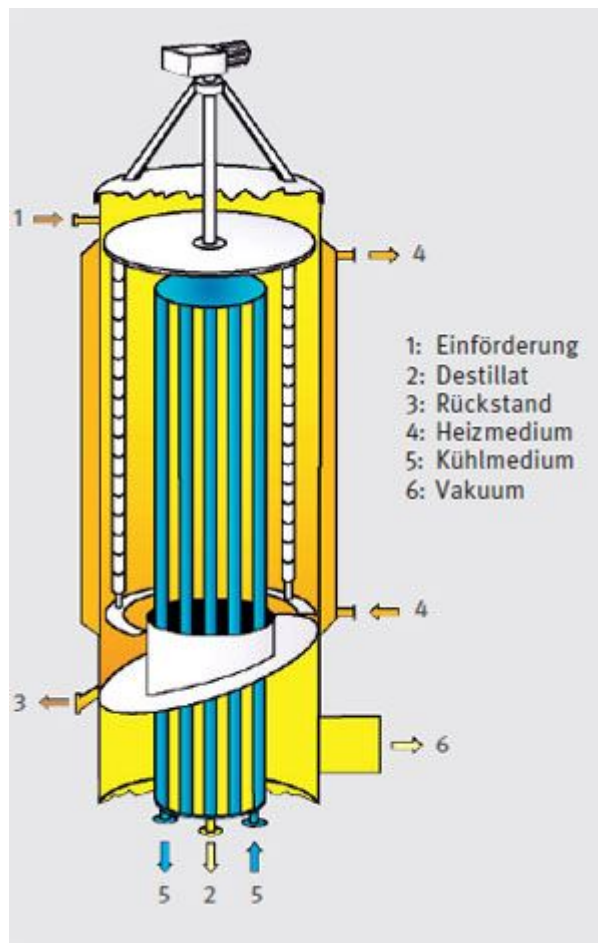


Abbildung 14: Kurzwegverdampfer



Aufgrund der konstruktiven Unterschiede sind konventionelle Dünnschichtverdampfer bis ca. 1 mbar, Kurzwegverdampfer dagegen bis ca. 0,001 mbar einsetzbar. Entsprechend des Dampfdruckes der zu destillierenden Komponente sind daher schonende Temperaturbedingungen möglich. In diesen Apparaten beträgt die Verweilzeit außerdem nur wenige Sekunden, der Hold up liegt bei wenigen Kilogramm.

Bei Störungen (z. B. Verstopfen des Austrages oder Ausfall eines Förderorgans am Austritt) sind Produkt- und Heizmittelzulauf abzusperren. Der Apparat läuft selbstständig leer. Da der Energieeintrag über die Wischer mehrere hundert KW betragen kann, sind auch die Wischermotoren auszuschalten.

## 9 Trocknen thermisch sensibler Stoffe

### 9.1 Grundlagen

Bei Trocknungsvorgängen wird von einem feuchten Produkt das verfahrens- oder reaktionsbedingt vorhandene Lösemittel durch Temperatureinfluss abgetrennt. Dies erfolgt unter anderem in folgenden Apparaten:

- Wirbelschichttrockner
- Sprühtrockner
- Stromtrockner



- Spinflashtrockner
- Fließbettrockner
- Paddeltrockner
- Schaufeltrockner
- Rührwerkrockner
- Hordentrockner
- Bandrockner/Tellerrockner

Allen Trocknungsvorgängen ist gemeinsam, dass das zu trocknende Gut einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird. Unterschiede bestehen in der Zeitdauer und in der Behandlung des zu trocknenden Gutes. Dieses kann als Schüttung oder in Luft verwirbelt vorliegen. Trocknungsprozesse in einer Schüttung (z. B. im Hordentrockner) benötigen mehr Zeit als Trocknungsvorgänge, bei denen das zu trocknende Gut in Luft verwirbelt vorliegt (z. B. im Fließbett- oder Sprühtrockner).

Beim Trocknen thermisch sensibler Stoffe kann aufgrund der erhöhten Temperatur eine Zersetzung oder Selbstentzündung ausgelöst werden. Zur sicheren Durchführung von Trocknungsprozessen ist daher die Kenntnis der thermischen Empfindlichkeit des zu trocknenden Gutes unerlässlich. Außerdem muss das Selbstentzündungsverhalten bekannt sein.

Abbildung 15: Paddeltrockner



## 9.2 Gefahren beim Betrieb von Trocknern

Bei der Trocknung **in einer Schüttung** ist das zu trocknende Gut der Temperatur verfahrensbedingt längerfristig ausgesetzt. In diesem Fall muss neben der Gefahr einer Zersetzungsreaktion mit der Möglichkeit einer Selbstentzündung gerechnet werden, die zum Abbrand des gesamten Trockners führen kann.

Bei Trocknern, bei denen das Produkt **aufgewirbelt** wird, wird das zu trocknende Gut in der Regel nur kurzfristig mit der hohen Temperatur belastet; es besteht jedoch die Möglichkeit, dass sich Ablagerungen bilden, die diesen Temperaturen längerfristig ausgesetzt sind. Unter Umständen ist so die Möglichkeit einer Selbstentzündung gegeben. Ein so entstandenes Glimmnest kann als Zündquelle dienen und, sofern eine explosionsfähige Atmosphäre vorliegt, eine Explosion verursachen.

Trocknungsvorgänge, bei denen das Produkt aufgewirbelt wird, sind darüber hinaus geprägt durch das mögliche Auftreten explosionsfähiger Staub/Luft-Gemische oder sogar dem Vorkommen von hybriden Gemischen (Gemische von Luft und brennbaren Stoffen), falls es sich um ein nicht wässriges Lösemittel oder um einen Staub

handelt, der leichtflüchtige organische Bestandteile freisetzen kann. Daher müssen hierfür weiterhin Kenntnisse zum Staubexplosionsverhalten vorliegen.

### 9.3 Wesentliche Stoffdaten und experimentelle Methoden

Werden thermisch sensible Stoffe in Trocknern gehandhabt, sind die Onset-Temperatur einer Zersetzung/Selbstentzündung und die entsprechenden Zeitangaben nach Methoden zu ermitteln, die den Verhältnissen im Trockner hinsichtlich Verweilzeit, Volumen und Schichtdicke möglicher Anbackungen Rechnung tragen. Eine Möglichkeit sind z. B. Warmlagerversuche im Drahtkorb mit einem Volumen von 400 cm<sup>3</sup> über 48 Stunden (siehe auch Merkblatt R 003<sup>20</sup>). Es ist zu berücksichtigen, dass frisch getrocknetes Produkt unter Umständen eine niedrigere Onset-Temperatur haben kann als gealtertes Produkt.

### 9.4 Beurteilen der thermischen Sicherheit

Bei der Festlegung von Trocknungstemperaturen und -zeiten ist zu berücksichtigen, dass Anbackungen an Apparatewänden in der Praxis nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden können und die Temperaturführung im Trockner nicht homogen ist. Erfahrungsgemäß ist in vielen Fällen ein Sicherheitsabstand von 20 K zu der mit der in Warmlagerversuchen ermittelten kritischen Onset-Temperatur ausreichend. Größere Ablagerungen innerhalb der Trockner sind zu vermeiden. Daher muss der Trockner regelmäßig gründlich gereinigt werden, um Ablagerungen oder Anbackungen zu entfernen. Je nach Zonenfestlegung ist darüber hinaus gegebenenfalls ein Abstand zur Zündtemperatur zu berücksichtigen.

### 9.5 Sicherheitstechnische Aspekte bei Trocknern

Bei thermisch empfindlichen Stoffen ist die Trocknungszeit so kurz und die Temperatur so tief wie möglich zu halten. Von der Trocknung in Schüttungen ist nach Möglichkeit abzusehen, da diese Verfahren das zu trocknende Gut der Temperatur länger aussetzen, als beispielsweise die Trocknung in einem Fließbett. Substanzen oder Gemische, die zur Deflagration neigen, sind stets gesondert zu betrachten. Auch hohe Gas- und Wärmefreisetzungsraten können weitergehende Schutzmaßnahmen erfordern.

Ist das zu trocknende Gut oder die zu entfernende flüssige Komponente in Dampfform explosionsfähig, müssen entsprechende Maßnahmen des Explosionsschutzes ergriffen werden. Hierzu gehören z. B. Inertisierung mit Stickstoff, eine Fahrweise im Vakuum oder die Trocknung in einer Schüttung, sofern das Gut thermisch unempfindlich ist. Bei der zuletzt genannten Maßnahme sind Explosionsschutzmaßnahmen zu ergreifen, wenn die zu entfernende flüssige Komponente in Dampfform explosionsfähig ist.

Für verschiedene Trocknertypen können unterschiedliche Schutzkonzepte angewandt werden.

#### - **Sprühtrockner**

In Sprühtrocknern können thermisch sensible Produkte verarbeitet werden, wenn

- die Trocknungsgas-Eintrittstemperatur gesichert unterhalb der kritischen Onset-Temperatur des Produktes liegt oder
- keine gefährlichen Produkthanbackungen im Eintrittsbereich des Trocknungsgases und an der Trocknerwand entstehen. Hierzu müssen die Zeitintervalle zur Überprüfung des Trockners kürzer sein als die Induktionszeit der Zersetzung/Selbstentzündung des Produktes unter Berücksichtigung von Schichtdicke und Trocknungsgas-Eintrittstemperatur.

20 Siehe Anhang Nr. 11

Die Trocknungsgas-Eintrittstemperatur kann oberhalb der Onset-Temperatur der Selbstentzündung liegen, wenn eine der folgenden Schutzmaßnahmen ergriffen ist:

- Inertisierung mit Fremdgas (z. B. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) oder Selbstinertisierung
- Explosionsdruckentlastung oder Explosionsunterdrückung
- **Wirbelschichttrockner**  
Für die Konstruktion und Errichtung von Wirbelschichttrocknern wird auf eine VDI-Richtlinie für den Explosionsschutz bei der Konstruktion und Errichtung von Wirbelschicht-Sprüh-Granulatoren, Wirbelschichttrocknern und Wirbelschicht-Coatinganlagen verwiesen (VDI 2263<sup>21</sup>).
- **Stromtrockner und Spinflash-Trockner**  
Bezüglich Trocknungsgas-Eintrittstemperatur und Produkthanbackungen gelten obige Ausführungen. Besonders zu beachten sind mögliche Produktablagerungen unterhalb des Produkteintrags sowie örtliche Erhitzung durch Rührung.
- **Bandtrockner**  
In Bandtrocknern besteht Brandgefahr. Brände können vor allem durch Staubablagerungen im Bereich der Heizregister entstehen. Als Brandschutzmaßnahmen haben sich bewährt:
  - Temperatur des Heizmediums auf die Onset-Temperatur der Produkte abstimmen.
  - Staubablagerungen vermeiden (z. B. durch glatte Trocknerwände, Staubaustrag, regelmäßige Wartungsintervalle).
  - Antriebsmotor mit Überlastsicherung ausrüsten.
  - Handbetätigte Löscheinrichtungen vorsehen, die von sicherer Stelle aus in Betrieb genommen werden können. Es ist zu berücksichtigen, dass Sprinklerdüsen im Trockner durch Produkthanbackungen blockieren können.
- **Tellertrockner**  
Tellertrockner werden mit sehr geringen Umfangsgeschwindigkeiten betrieben. Eine Aufwirbelung des zu trocknenden Produktes ist durch geeignete Luftgeschwindigkeiten zu vermeiden. Solange die Trocknungsgas-Eintrittstemperatur und die Kontaktflächentemperatur an jeder Stelle die Onset-Temperatur unterschreiten, sind weitere Maßnahmen nicht erforderlich.
- **Schaufeltrockner**  
Bezüglich Trocknungsgas-Eintrittstemperatur und Onset-Temperatur gelten obige Ausführungen. Eingedrungene metallische Fremdkörper (z. B. Schrauben) können zwischen Schaufel und Wand eingeklemmt werden und zu örtlichen Überhitzungen führen. Wenn durch diese Überhitzungen eine Zersetzung oder Deflagration ausgelöst werden kann, sind entsprechende Schutzmaßnahmen erforderlich.

## 10 Aufschmelzen von Feststoffen

### 10.1 Grundlagen

Feststoffe mit einem Schmelzpunkt zwischen Raumtemperatur und etwa 100 °C werden aus verfahrenstechnischen Gründen vor ihrem Einsatz im chemischen Prozess vielfach aufgeschmolzen. In der Regel erfolgt das Aufschmelzen in heißwasser- oder dampfbeheizten Wärmeschränken, in die die Gebinde (z. B. Blechfässer) eingestellt werden. Zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen bleiben die Gebinde dabei oft geschlossen.

21 Siehe Anhang Nr. 17

Abbildung 16: Wärmeschrank



## 10.2 Gefahren beim Aufschmelzen von Feststoffen

Die scheinbar einfache Grundoperation Aufschmelzen von Feststoffen kann erhebliche Gefahren in sich bergen. Zum einen besitzen die verwendeten Gebinde vielfach keine nennenswerte Druckfestigkeit, so dass möglicherweise bereits der Dampfdruck leicht flüchtiger Lösemittelreste (z. B. Aceton, Methylenchlorid) bei moderaten Temperaturen einen unzulässigen Überdruck im Gebinde verursachen kann. Darüber hinaus werden vor allem in Vielstoffbetrieben immer wieder Edukte und Zwischenprodukte aufgeschmolzen, die thermisch instabil sind und sich bei erhöhten Temperaturen unter Energie- oder Gasfreisetzung zersetzen können.

Beim Aufschmelzen von Großgebinden besteht vielfach der Wunsch, mit möglichst hoher Leistung zu heizen, um in möglichst kurzer Zeit das Produkt auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Dies hat oft zur Folge, dass die Wandtemperatur des Gebindes weit höher ist als seine Innentemperatur. Dabei können entsprechend größere Gefährdungen durch exotherme Zersetzungsreaktionen auftreten.

## 10.3 Sicherheitstechnische Aspekte beim Aufschmelzen

Die thermische Stabilität der aufzuschmelzenden Stoffe muss bekannt sein bzw. mit Screening-Messungen untersucht werden. Falls sicherheitstechnisch erforderlich, muss einerseits die Dauer des Aufschmelzvorganges, andererseits die zulässige Maximaltemperatur des Wärmeschranks bzw. die Heizmitteltemperatur auf die maximal zulässige Produkttemperatur begrenzt und abgesichert werden. Dies kann insbesondere bei Elektroheizungen zu sehr langen Aufschmelzzeiten führen. Oft ist daher eine Heißwasserbeheizung mit Temperaturabsicherung die zweckmäßigste Lösung.

## 11 Mischen und Mahlen thermisch sensibler Stoffe

## 11.1 Grundlagen

Mischen und Mahlen sind zwei verfahrenstechnische Grundoperationen, die hinsichtlich der Beanspruchung des zu behandelnden Gutes ähnlich sind und daher hier gemeinsam behandelt werden. In beiden Fällen liegt die hauptsächlichliche Belastung des Gutes in einer mechanischen Beanspruchung. Diese fällt naturgemäß bei Mahlvorgängen noch höher aus als bei Mischvorgängen.

Es existieren verschiedene Bauarten von Mühlen und Mixchern, z. B.:

- Messermühlen
- Zentrifugalmühlen
- Kugelmühlen
- Luftstrahlmühlen
- Mörsermühlen
- Hammermühlen
- Walzenbrecher
- Stiftwalzen-Zerkleinerer
- Luftstrahlmischer
- Wirbelschichtmischer
- Taumelmischer
- Pflugscharmischer
- Schaufelmischer
- Schneckenmischer
- Planetenmischer

Abbildung 17: Pflugscharmischer



Die Verwendung der unterschiedlichen Typen ist abhängig vom gewünschten Durchsatz, von der Größe und Härte des Mahlgutes und von der gewünschten Qualität des Mahl- bzw. Mischvorgangs. Die Verwendung der verschiedenen Gerätetypen führt zu einer unterschiedlichen Beanspruchung des Materials.

## 11.2 Gefahren beim Betrieb von Mühlen und Mischern

Das größte sicherheitstechnische Problem bei Misch- und Mahlprozessen liegt im Umgang mit staubexplosionsfähigen Substanzen, da verfahrensbedingt nahezu immer explosionsfähige Staub/Luft-Gemische vorliegen. Als Zündquellen sind mechanische Funken, elektrostatische Entladungen und heiße Oberflächen denkbar. Daher sind Maßnahmen des Explosionsschutzes unerlässlich.

Kritisch sind Substanzen zu sehen, die schlag- oder reibempfindlich sind.

Die thermische Beanspruchung des zu bearbeitenden Gutes ist bei Mischvorgängen eher vernachlässigbar. Der Temperaturanstieg, der durch die Umwandlung der mechanisch eingebrachten Energie in Wärme verursacht wird, ist in der Regel so gering, dass er normalerweise sicherheitstechnisch ohne weitere Konsequenzen bleibt. Das Mischen thermisch sensibler Stoffe stellt im Normalfall kein besonders hohes Gefahrenpotential dar. Beim Mahlen hängt der mögliche Temperaturanstieg stark vom jeweiligen Mühlentyp ab.

Bei einigen Bauarten von Mischern und Mühlen besteht die Möglichkeit der Bildung von Ablagerungen in der Nähe von bewegten Teilen (z. B. Wellendurchführungen). An diesen Stellen kommt es durch Reibungsvorgänge zu einer Temperaturerhöhung, die insbesondere bei fehlender Schmierung oder bei Eindringen von Mischgut in die Lagerung erheblich sein kann. Ablagerungen thermisch sensibler Stoffe können unter Umständen so zur Reaktion gebracht werden. Der Eintrag von Fremdkörpern kann in Mischern und Mühlen zu erhöhter Reibungswärme führen, die eine durchgehende Reaktion bei thermisch sensiblem Produkt auslösen kann.

## 11.3 Sicherheitstechnische Aspekte bei Mühlen und Mischern

Größere Produktablagerungen innerhalb der Mischer und Mühlen sind zu vermeiden. Der Apparat muss regelmäßig gründlich gereinigt werden, um entstehende Ablagerungen oder Anbackungen zu entfernen.

Eine Schutzmöglichkeit gegen die Bildung von Glimmnestern und eine Selbstentzündung des Produktes ist die Inertisierung. Durch den Einsatz von Metallabscheidern kann der Eintrag metallischer Fremdkörper vermieden werden, um die Zündgefahren zu vermindern.

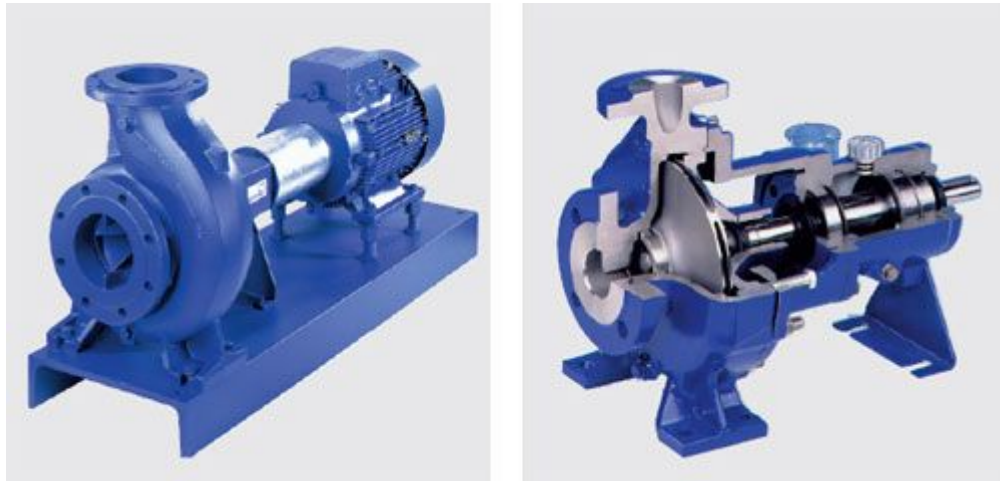
Ist das zu mahlende oder zu mischende Gut staubexplosionsfähig, müssen entsprechende Maßnahmen des Explosionsschutzes ergriffen werden. Hierzu gehören z. B. Inertisierung mit Stickstoff, eine Fahrweise im Vakuum oder eine druckfeste Bauweise.

## 12 Fördern thermisch sensibler Stoffe mit Pumpen

### 12.1 Grundlagen

Zur Förderung von Flüssigkeiten werden in Chemieanlagen häufig Pumpen eingesetzt. Hierbei nehmen Kreiselpumpen eine dominierende Stellung ein. Die nachfolgenden Ausführungen gelten daher insbesondere für diesen Pumpentyp.

Abbildung 18: Kreiselpumpe



## 12.2 Gefahren beim Fördern mit Pumpen

Werden thermisch instabile Stoffe gefördert, kann eine Pumpe im Falle einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebes zu einer Gefahrenquelle werden. Kritisch zu bewerten ist insbesondere, wenn bei laufender Pumpe auf deren Saug- oder Druckseite Armaturen geschlossen sind. Der mechanische Energieeintrag der Pumpe führt dann zu einer Temperaturerhöhung, wodurch eine Zersetzung induziert werden kann.

In Folge einer **saugseitig geschlossenen Armatur** kann der resultierende Trockenlauf bei einer Pumpe mit Magnetkupplung zur Überhitzung des Spalttopfes und der Flüssigkeit in der Pumpe führen.

Beim Betrieb einer Pumpe **zwischen geschlossenen Armaturen** wird je nach Pumpentyp 25 bis 100 % der Nennleistung zur Temperaturerhöhung in der Pumpe verbraucht. Die Erwärmung eingeblockter Flüssigkeit um 1 K verursacht bereits einen Druckanstieg bis zu 9 bar, so dass bei allen Pumpengrößen nach wenigen Minuten der Auslegungsdruck überschritten wird. Danach reißt an Pumpen aus zähem Werkstoff eine Dichtung oder das Gehäuse auf und eine kleine Menge des eingeschlossenen Fördermediums tritt aus. Der Temperaturanstieg im Fluid bleibt durch das frühzeitige Bersten von untergeordneter Bedeutung.

Falls zu Beginn außer der Förderflüssigkeit eine geringe Menge Gas eingeschlossen ist, steigt der Druck zeitverzögert mit gleicher Geschwindigkeit an<sup>22</sup>. Durch die Zeitverzögerung kann die Temperatur bereits wesentlich stärker angestiegen sein, so dass die thermische Stabilität des Fördermediums zu beachten ist.

Dies gilt auch für Verdrängerpumpen, falls ein internes Überdruckventil in den Raum zwischen der saugseitigen Armatur und der Pumpe entspannt. Bei Verdrängerpumpen, die nicht gegen Überdruck abgesichert sind, bleibt entweder der Antrieb stehen oder es bricht das schwächste Teil zwischen dem Antrieb und dem Verdrängerkörper.

Im Falle einer **druckseitig geschlossenen Armatur** ist zwar nicht mit einem unzulässigen Druckaufbau zu rechnen, jedoch wird die Flüssigkeit bei einem solchen Fehlbetrieb durch den mechanischen Energieeintrag der Pumpe stark erhitzt. Bei einer Zersetzung der Flüssigkeit kann es dabei zu einer Rückströmung von Zersetzungsprodukten auf die Saugseite der Pumpe und in vorgeschaltete Anlagenteile kommen, wodurch dort eine Zersetzung initiiert werden kann (siehe Abschnitt 7 „Lagern und Aufbewahren thermisch instabiler Stoffe“).

---

22 Siehe Anhang Nr. 23

## 12.3 Sicherheitstechnische Aspekte beim Fördern mit Pumpen

Bei der Förderung thermisch sensibler Stoffe mit Pumpen ist die thermische Stabilität des Fördergutes zu bestimmen. Für die Festlegung eines angemessenen Sicherheitskonzeptes, bei dem auch das mögliche Fördervolumen der Pumpe eine Rolle spielt, reichen im Allgemeinen DTA-Screeningmessungen aus.

Nachfolgend sind in der Praxis häufig genutzte Maßnahmen zur Absicherung von Pumpen und ihre Eignung zum Schutz gegen verschiedene Gefahrenquellen aufgezeigt. In aller Regel muss die Auswahl der geeigneten Maßnahmen im Rahmen einer Einzelfallbetrachtung unter Berücksichtigung der anlagenspezifischen Randbedingungen erfolgen. Die praktische Erfahrung zeigt, dass häufig eine Kombination aus den zur Verfügung stehenden Lösungsmöglichkeiten ausgewählt wird.

- Die **Durchflussüberwachung** ist nahezu universell einsetzbar. Bei Einstellung von oberen und unteren Grenzwerten können sowohl zu hohe als auch zu geringe Förderströme – einschließlich „Null-Förderung“ – erkannt werden. Zusätzlich ist damit ein Trockenlaufschutz gewährleistet.
- Die Leistungsüberwachung ist eine elegante und kostengünstige Lösung zur Überwachung von Kreiselpumpen. Es können sowohl Trockenlauf als auch Förderströme außerhalb der zulässigen Grenzen erkannt werden. Bei der Projektierung dieser Überwachungseinrichtung sind nach betrieblichen Erfahrungen jedoch einige Randbedingungen zu beachten, z. B.:
  - Bei der Förderung unterschiedlicher Stoffe mit größeren Dichteunterschieden (gegebenenfalls auch bei höherviskosen Produkten) verschiebt sich u. a. die Leistungskennlinie der Pumpe. Die Auswahl von geeigneten Abschaltpunkten kann in diesem Fall problematisch sein.
  - Die Betriebsbedingungen sollten nicht den gesamten zulässigen Leistungsbereich der Pumpe abdecken. Ein ausreichend großer Leistungsunterschied zwischen Normalbetrieb und Fehlbetrieb zur Einstellung der Abschaltpunkte wäre damit nicht mehr gegeben.
  - Bei der Inbetriebnahme der Pumpe sind die oberen und unteren Grenzwerte sorgfältig einzustellen, um keine unnötigen Abschaltungen herbeizuführen und damit die Verfügbarkeit einzuschränken. Dies stellt hohe Anforderungen an das Wartungspersonal, da für jede Pumpe individuelle Grenzwerte einzustellen sind.
- Der Einsatz einer **Temperaturüberwachung** kann als Maßnahme gegen thermisch induzierte Zersetzung sinnvoll sein. Grenzwerte können hier in sicherem Abstand zu den erwarteten Betriebsbedingungen eingestellt werden. Da jedoch im Falle beidseitig geschlossener Armaturen ein schneller Druckaufbau durch niedrig siedende Flüssigkeiten schon vor dem Ansprechen dieser Überwachungseinrichtung erfolgen kann, muss die Eignung im Einzelfall diskutiert werden, da die Grenzwerte sehr nahe am Betriebspunkt eingestellt werden müssen, was bei schwankenden Temperaturen zu Lasten der Verfügbarkeit der Anlage geht. Bei Spaltrohrmotorpumpen ist bei der Förderung brennbarer Flüssigkeiten oder beim Einsatz in explosionsgefährdeten Bereichen über die Bauartzulassung eine Temperaturüberwachung vorgeschrieben.
- Zur Vermeidung eines unzulässigen Überdrucks ist eine Drucküberwachung oder eine **Druckentlastungseinrichtung** (z. B. ein Sicherheitsventil oder eine Berstscheibe) geeignet.
- In der Praxis bewährt hat sich ebenfalls die Maßnahme **„Saugseite offen sichern“** (z. B. durch ein Schloss oder spezielle mechanische oder prozessleittechnische Verriegelungssysteme).
- Ein **Überströmventil** oder eine Blende (Lochscheibe) im Bypass mit Rückführung von der Druckseite der Pumpe auf die Saugseite ist eine kostengünstige und recht einfache Einrichtung zur Vermeidung eines unzulässigen Druckaufbaus. Ein Überströmventil bzw. eine Blende kann jedoch nicht bei Verstopfungsgefahr eingesetzt werden. Selbst nicht kristallisierende, reine Flüssigkeiten enthalten zuweilen kleine Schmutzpartikel oder Schweißperlen aus vorangegangenen Reparaturarbeiten, die möglicherweise nicht rechtzeitig erkannt werden. Können keine Feinfilter vorgeschaltet werden, sollten Blenden mit einem Mindestdurchmesser von 3 mm ausgeführt werden. Bei kleinem Förderstrom ist der relativ große sekundäre Strömungsanteil durch die Lochscheibe zu beachten.



Der Trockenlaufschutz wird durch diese Maßnahme nicht gewährleistet.

- Eine **Füllstandsmessung** in der Vorlage – eine häufig in der Praxis angewandte und geeignete Maßnahme zum Trockenlaufschutz – sei hier zusätzlich erwähnt.

## 13 Allgemeine Sicherheitskonzepte

Prinzipiell stehen zur Beherrschung unerwünschter exothermer Reaktionen drei Arten von Sicherheitskonzepten zur Verfügung:

- **Verhindern**, dass eine Reaktion zu einer Selbsterwärmung führt
- **Erkennen und Stoppen** einer Reaktion während der Induktionsphase
- **Begrenzen der Auswirkungen** einer thermischen Explosion

Zur Ausgestaltung des Sicherheitskonzeptes sind folgende Schritte erforderlich:

- Die kritischen Parameter identifizieren
- Sicherheitsgrenzen (zulässiger Bereich) festlegen
- Geeignete Überwachung der kritischen Parameter ermöglichen
- Möglichkeiten zur Regelung bzw. Einflussnahme suchen
- Verfahrensweise bei Verlassen des zulässigen Bereichs festlegen; Einrichtungen zum Stoppen einer Reaktion schaffen, Anweisungen erstellen
- Auswirkungsbegrenzende Maßnahmen vorsehen

Wichtige Elemente in einem Sicherheitskonzept sind:

- Inhärente Sicherheit anstreben
- Technisch-konstruktive Maßnahmen vorsehen
- Organisatorische Maßnahmen einbeziehen

Kriterien zur Auswahl und Anforderungen an Schutzmaßnahmen sind im Merkblatt R 002<sup>23</sup> beschrieben.

## 14 Thermoanalytische Untersuchungsmethoden

### 14.1 Grundlagen

Thermoanalytische Untersuchungsmethoden können nach ihrer Temperaturführung in temperaturprogrammierte, isotherme/isoperibole<sup>24</sup> und adiabatische Methoden unterteilt werden. Im Folgenden soll auf die Methoden eingegangen werden, die als Standardmethoden für die Beurteilung chemischer Reaktionen herangezogen werden.

23 Siehe Anhang Nr. 10

24 isotherm = konstante Proben temperatur, isoperibol = konstante Umgebungstemperatur

- **Temperaturprogrammierte Methoden**
  - Differenzthermoanalyse (DTA/DSC)
- **Isotherme/isoperibole Methoden**
  - Isotherme DTA/DSC
  - Reaktionskalorimetrie
- **Adiabatische Methoden**
  - Methoden ohne geregelten Mantel (Dewar)
  - Methoden mit geregeltem Mantel (ARC, PhiTec, VSP)

## 14.2 Temperaturprogrammierte Methoden

Unter „temperaturprogrammierten Methoden“ werden Methoden zusammengefasst, bei denen die Probe nach einem linearen Temperaturprogramm mit konstanter Heizgeschwindigkeit aufgeheizt und dabei eine charakteristische Größe registriert wird (z. B. die Wärmeproduktion oder die Temperaturdifferenz relativ zu einer Referenzsubstanz).

Mittels temperaturprogrammierter Methoden werden im mg-Maßstab Messungen zur Ermittlung der thermischen Stabilität von Stoffen und Stoffgemischen durchgeführt, z. B. zur Bestimmung der Zersetzungsenergie oder der messbaren Zersetzungstemperatur (auch „Onset-Temperatur“ bzw.  $T_{\text{onset}}$  genannt). Diese mikrokalorimetrischen Methoden können Details der Reaktionsführung nicht erfassen, sie werden insbesondere als Screening-Tests zur Untersuchung nicht bestimmungsgemäßer Prozesszustände eingesetzt. Durch Variation der Versuchsparameter können mit temperaturprogrammierten Methoden auch Aussagen zur Kinetik gewonnen werden.

Bei den temperaturprogrammierten Methoden unterscheidet man zwischen der Differenzthermoanalyse (DTA) und der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK, englisch DSC). Die Versuchsanordnung besteht in beiden Fällen aus einem Ofen mit Probenbehältern, verschiedenen Thermoelementen für die Messung der Temperaturdifferenz und für die Temperaturregelung, einem Temperaturprogrammregler und einer Erfassungs- und Ausgabeeinheit. In dem Ofen werden die zu untersuchende Probe und eine inerte Referenzsubstanz in Tiegeln aufgeheizt. Als Indikator für exotherme Reaktionen wird bei einem DTA-Gerät die Temperaturdifferenz zwischen Referenz- und Probensubstanz als Funktion der Ofentemperatur registriert, bei der DSC der Differenzwärmestrom (Abbildung 19). Im Folgenden wird für beide Methoden der Begriff DTA verwendet.

Als Tiegelmateriale können Glas oder verschiedene Metalle bzw. Metall-Legierungen (z. B. Hastelloy, Edelstahl, Gold) eingesetzt werden. Sonderanfertigungen von geschlossenen Tiegeln können dabei Drücken bis etwa 1000 bar standhalten. Die Registrierung des Druckes im kleinen Probentiegel ist dabei nicht möglich. In der Regel wird die Probe in einem Temperaturbereich bis ca. 400 °C untersucht. Um einen Kompromiss zwischen Selbsterwärmung der Probe, Erwärmung des Ofens und Messzeiten zu finden, wird in der Regel eine Heizrate zwischen 1 und 10 K min<sup>-1</sup> gewählt.

Die **Vorteile** der DTA liegen darin, dass schnelle und kostengünstige Übersichtsmessungen möglich sind; zudem können rasch systematische Reihenuntersuchungen zu katalytischen Einflüssen von z. B. Verunreinigungen durchgeführt werden. Mit der DTA können mit sehr geringen Mengen und somit geringem Gefährdungspotential und geringen Abfallmengen schnell Übersichtsinformationen über den Temperaturbereich, in dem erwünschte und unerwünschte Prozesse stattfinden und eine grobe Abschätzung der mit diesem Prozess verbundenen Wärmemenge erhalten werden (Abbildung 20). Endotherme und exotherme Peaks unterscheiden sich durch das Vorzeichen.

Für sicherheitstechnische Untersuchungen werden die Messungen in druckfesten geschlossenen Tiegeln durchgeführt, damit die Ergebnisse nicht durch endotherme Vorgänge wie Verdampfen beeinflusst werden (Abbildung 21).

Abbildung 19: DTA-Apparatur

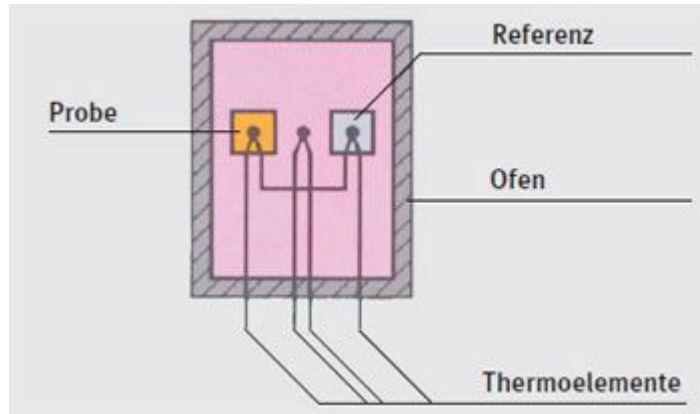


Abbildung 20: Typische DTA-Messung eines Reaktionsgemisches mit endothermem Schmelzpeak (blau), bestimmungsgemäßer exothermer Reaktion (grün) und unerwünschter exothermer Zersetzung (rot)

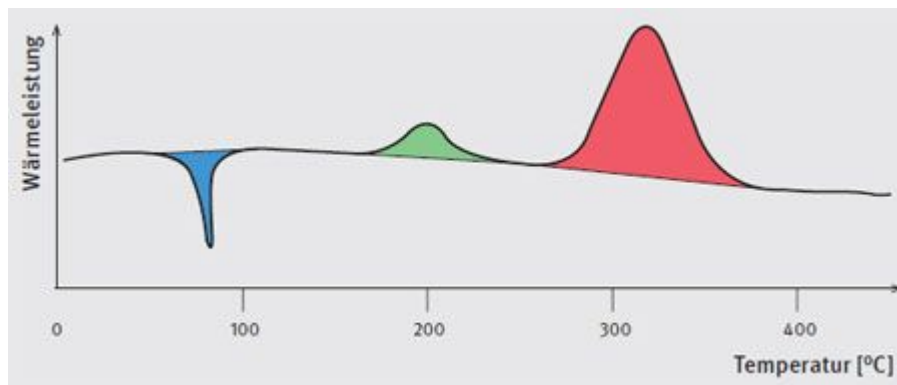
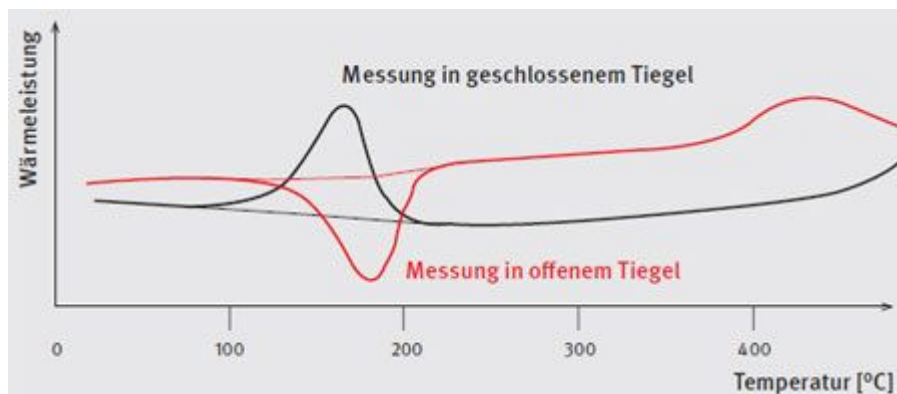


Abbildung 21: Einfluss von offenem und geschlossenem Tiegel bei DTA-Messungen des gleichen Stoffes



Im Entwicklungsstadium eines Verfahrens werden die DTA-Untersuchungen häufig mit Labor- oder Analysenware durchgeführt. Dies kann zu verfälschten Ergebnissen führen, da charakteristische Verunreinigungen aus dem

Produktionsmaßstab nicht berücksichtigt werden. Zu diesen Verunreinigungen müssen auch Nebenprodukte gezählt werden, die sich z. B. bei Rückführungen anreichern können. Daher sollten in diesem Fall vor der ersten Produktionscharge oder zumindest nach wenigen Produktionsansätzen die Messungen mit betriebsgerechter Ware wiederholt werden.

Die **Grenzen** der DTA sind darin zu sehen, dass die eingesetzten Proben repräsentativ sein müssen, damit aussagekräftige Ergebnisse erhalten werden können. Sie sollten daher möglichst homogen sein. Aufgrund der kleinen eingesetzten Probenmenge entstehen oft Probleme, wenn mehrphasige Stoffgemische untersucht werden. Die Untersuchung von Reaktionsgemischen kann problematisch sein, da die Probe im Tiegel nicht gerührt werden kann. Darüber hinaus sollte die Reaktionsgeschwindigkeit erst bei deutlich über der Zimmertemperatur liegenden Temperaturen merkliche Werte aufweisen.

Durch das sehr große Oberflächen/Volumen-Verhältnis im DTA-Tiegel können Oberflächeneffekte die Interpretierbarkeit der Messungen erschweren und zu Fehldeutungen führen. Oberflächeneffekte können durch den Wechsel des Tiegelmaterials unterdrückt werden.

Insbesondere im Hinblick auf eine sicherheitstechnische Interpretation von Messungen müssen exo- und endotherme Prozesse sauber unterschieden werden. Der am einfachsten zu interpretierende Fall ist, dass ein exothermer Effekt als eindeutiger Peak erscheint, der mit anderen nicht zusammenhängt. Manchmal sind jedoch die exothermen Effekte von endothermen Effekten überlagert, z. B. dem Schmelzen der Substanz. Gegebenenfalls sind dann weiterführende Untersuchungen erforderlich, da die korrekte Bestimmung der Zersetzungsenergie und der Onset-Temperatur eine definierte Basislinie voraussetzt.

## 14.3 Isotherme Methoden

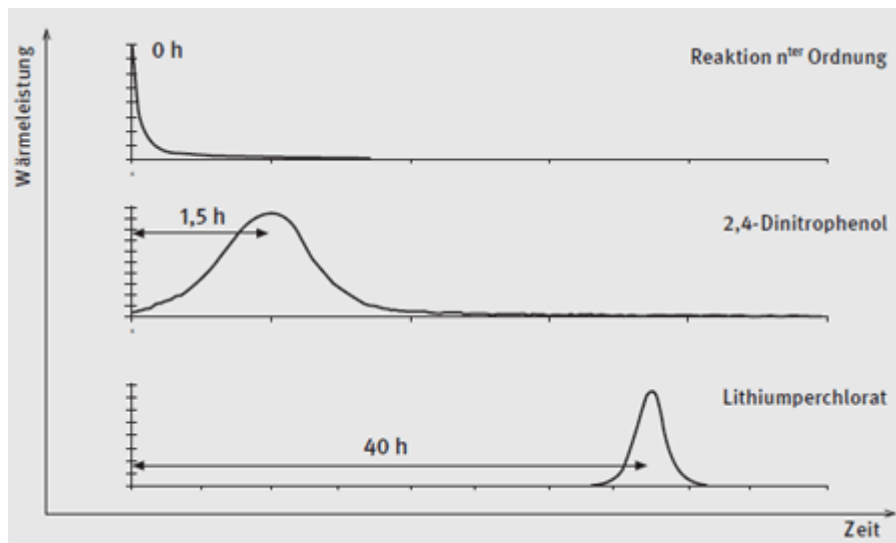
Isotherme Messungen dienen der vertieften Untersuchung einer thermoanalytischen Fragestellung und setzen im Allgemeinen Screening-Messungen voraus. Um sicherzustellen, dass der thermische Umsatz tatsächlich dem chemischen entspricht, müssen gegebenenfalls weitere analytische Methoden verwendet werden.

### 14.3.1 Isotherme Thermoanalyse

Die einfachste Methode zur Untersuchung eines isothermen Reaktionsverlaufs sowie zur Identifikation autokatalytischer Effekte ist die isotherme DTA. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzsubstanz ist proportional zu der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Wärmeproduktionsgeschwindigkeit und wird bei vorgegebener Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Dabei ist wichtig, dass die Probe schnell auf die Reaktionstemperatur gebracht wird, d. h. in einer Zeit, die klein ist im Vergleich zur Reaktionsdauer. Daher ist eine Messung nur bis zu einer begrenzten Zeit möglich, die von der Empfindlichkeit des DTA-Geräts abhängt.

Das obere Diagramm in Abbildung 22 zeigt die typische isotherme DTA-Kurve der meisten Zersetzungsreaktionen: die freigesetzte Wärmeleistung nimmt bei einer konstanten Temperatur mit der Zeit kontinuierlich ab. Die maximale Wärmeleistung ist am Anfang der Messung zu sehen, es ist höchstwahrscheinlich eine Zersetzung  $n^{\text{ter}}$  Ordnung. Im zweiten und dritten Diagramm ist eine Verschiebung des Maximums zu beobachten, hier handelt es sich um autokatalytische Zersetzungen. Bei der Zersetzung von 2,4-Dinitrophenol erreicht die Wärmeleistung nach 90 Minuten ihr Maximum. Die Anfangswärmeleistung ist nicht vernachlässigbar, es ist eine „normale Autokatalyse“. Hingegen wird das Maximum bei der Zersetzung von Lithiumperchlorat nach 40 Stunden beobachtet, zusätzlich bleibt die Wärmeleistung vor dem Hauptpeak kaum messbar. Es handelt sich hier um eine autokatalytische Kettenreaktion.

Abbildung 22: Typische isotherme DTA-Kurven



Solche Reaktionen oder Zersetzungen spielen bei einer Sicherheitsbetrachtung eine wichtige Rolle. Weil eine typische isotherme DTA-Messung nur ca. 24 Stunden dauert, können solche autokatalytischen Phänomene übersehen werden bzw. sind nur sehr schwer zu finden. Diese Reaktionsverläufe sind nicht auf einen bestimmten Typ von Verbindungen beschränkt. Nitroverbindungen, Oxime, Chlor-amino-Verbindungen und anorganische Verbindungen wie Ammoniumdichromat haben u. a. vergleichbare thermische Eigenschaften. Einzelne Lösemittel, wie Dimethylsulfoxid (DMSO), zeigen ebenfalls diese Effekte.

Vergleichbar mit dem Reaktionsverlauf einer autokatalytischen Reaktion ist eine inhibierte Reaktion, deren Inhibitor allmählich verbraucht wird. Wenn eine Zersetzung über eine größere Anzahl von Einzelreaktionen läuft, ist es ebenfalls möglich, dass es ein zeitlich versetztes Maximum gibt, ohne dass eine Autokatalyse vorliegt.

Wie Abbildung 23 zeigt, spielt die Vorgeschichte der Substanz bei einer autokatalytischen Zersetzung eine wichtige Rolle. Wird eine Probe einige Stunden thermisch belastet, abgekühlt und später wieder aufgeheizt, stellt man fest, dass die gesamte isotherme Induktionszeit (die Addition aller gemessenen Induktionszeiten) annähernd dieselbe bleibt. Diese Beobachtung ist unabhängig davon, wann die Probe gekühlt und wieder geheizt wurde. Abbildung 24 zeigt die Peakverschiebung bei autokatalytischen Zersetzungen bei unterschiedlichen Temperaturen, die auf der damit verbundenen ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit beruht.

Abbildung 23: Isotherme Induktionszeiten bei unterschiedlicher thermischer Vorbelastung

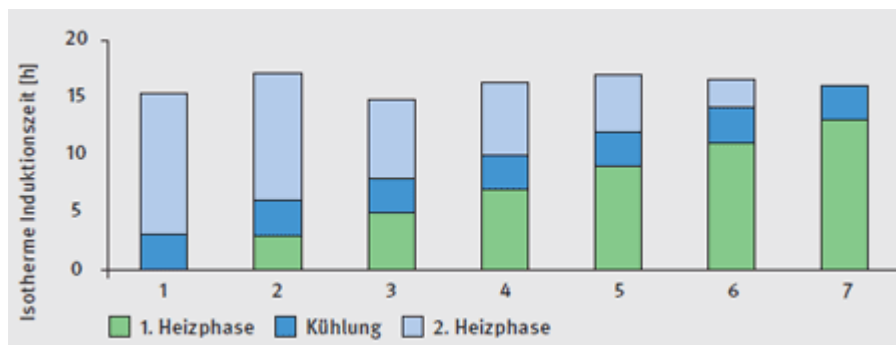
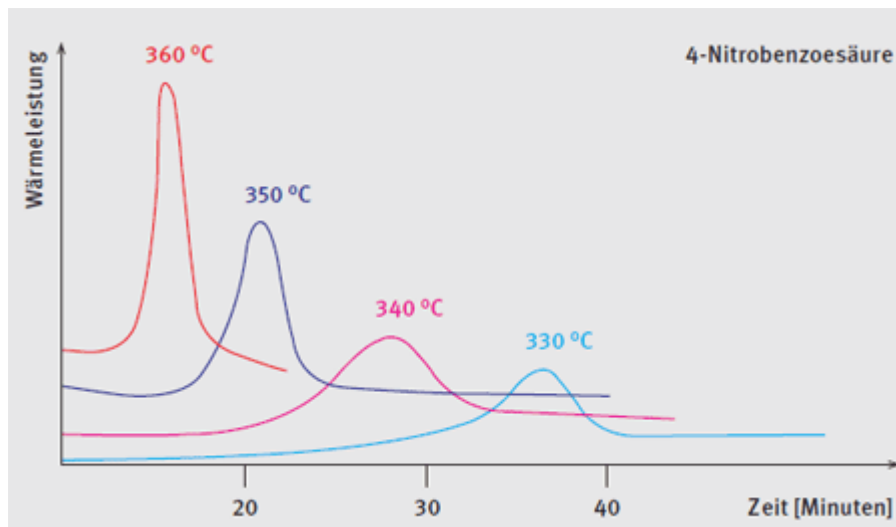


Abbildung 24: Peakverschiebung bei autokatalytischen Zersetzungen bei unterschiedlichen Temperaturen

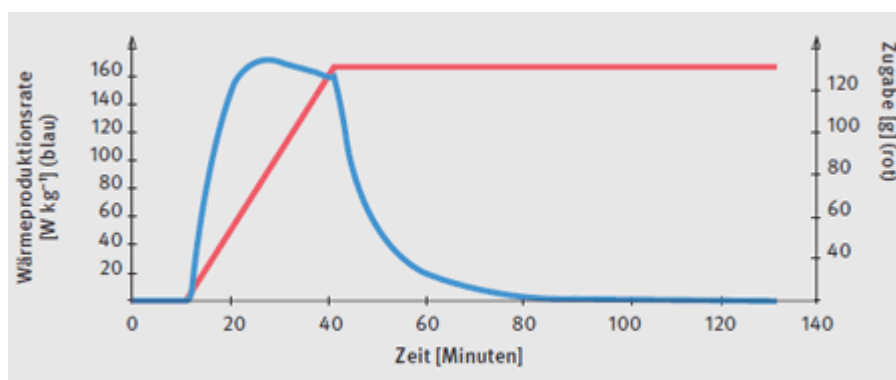


### 14.3.2 Reaktionskalorimetrie

Die Reaktionskalorimetrie ist die Methode der Wahl zur thermoanalytischen Untersuchung der erwünschten Reaktion. Moderne Reaktionskalorimeter sind mit einer intelligenten Mess- und Regeltechnik ausgestattet, die es ermöglicht, die Reaktionsführung in allen wichtigen Parametern analog zum geplanten Verfahren nachzufahren. Reaktionskalorimeter werden vorzugsweise isotherm betrieben, wobei auch temperaturprogrammierte und isoperibole Fahrweisen möglich sind (siehe Merkblatt R 003<sup>25</sup>). Von adiabatischen Messungen im Reaktionskalorimeter wird abgeraten, hierfür sind adiabatische Kalorimeter besser geeignet.

Mit der Reaktionskalorimetrie wird primär die Wärmeproduktionsrate als Funktion der Reaktionszeit ermittelt (Abbildung 25). Aus dieser Kurve kann leicht die gesamte Reaktionswärme des Prozesses bestimmt werden. Aus dem zeitlichen Verlauf der Wärmeproduktionsrate können ebenso Informationen über die Thermokinetik der erwünschten Reaktion und somit Aussagen über die Akkumulation des thermischen Potentials erhalten werden, was besonders bei Semibatch-Prozessen von Interesse ist.

Abbildung 25: Ermittlung der Wärmeproduktionsrate als Funktion der Zugabe im Reaktionskalorimeter



Die Apparaturen erlauben eine Wärmebilanzierung über die Reaktorwand (Wärmeflusskalorimetrie) oder über das Kühl-/Heizmedium (Wärmebilanzkalorimetrie). Es stehen Reaktoren aus Glas und Metall zur Verfügung, mit denen

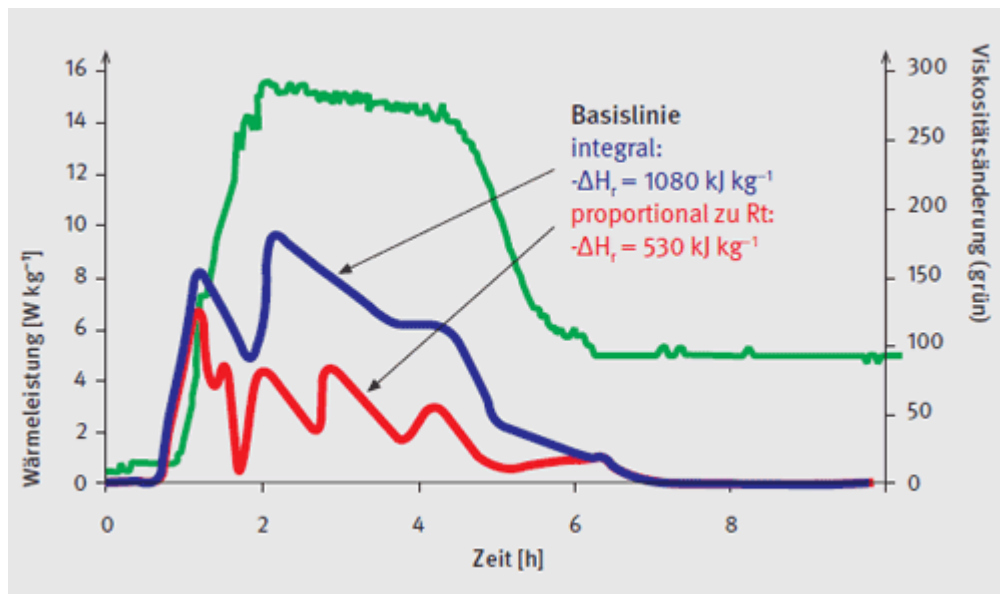
25 Siehe Anhang Nr. 11

Untersuchungen von chemischen Prozessen vom Vakuumbereich bis zu Drücken von ca. 300 bar möglich sind (Abbildung 26). Die Reaktoren haben in der Regel Volumina von ca. 1 bis 2 Litern, der mögliche Temperaturbereich liegt im Bereich von etwa  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis maximal  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Abbildung 26: Reaktionskalorimeter aus Glas und Metall für verschiedene Druckstufen



Abbildung 27: Ermittlung der Reaktionswärme einer Polymerisationsmischung (Styrol/Butadien) im Wärmeflusskalorimeter. Während der Messung steigt die Viskosität an und beeinflusst durch die Bildung von Wandbelägen sehr stark die Wärmeabfuhr. Je nach Auswahl der Basislinie können völlig unterschiedliche Reaktionswärmen bestimmt werden.



Die **Wärmeflusskalorimetrie** kann aufgrund der Kühlleistung und des schnellen Durchflusses des Wärmeträgermediums im Mantel schnell und empfindlich auf Wärmeeffekte in der Reaktionsmasse reagieren. Diese schnelle Ansprechzeit ist jedoch nur gewährleistet, wenn der Wärmedurchgang über die Reaktorwand hinreichend groß ist. Veränderungen in der Viskosität oder Beläge an der Reaktorwand führen zu einer Verringerung der Empfindlichkeit und zu größeren Unsicherheiten bei der Bestimmung der Reaktionswärme. Dies wird besonders kritisch, wenn sich in einem Zwischenstadium der Reaktion (z. B. während der Dosierung) Eigenschaften der Reaktionsmasse wie die Viskosität stark und nicht linear ändern und danach wieder auf den Anfangswert zurückgehen (Abbildung 27).

Die **Wärmebilanzkalorimetrie** ist unabhängig von der genauen Kenntnis des Austausches der Wärme über die Reaktorwand, da allein das Wärmeträgermedium bilanziert wird. Damit aber im Wärmeträgermedium eine hinreichend große und somit messbare Temperaturdifferenz auftritt, muss das Wärmeträgermedium relativ langsam fließen, was somit zwangsläufig zu einer Verschlechterung der Ansprechzeit und Empfindlichkeit führt.

Im Rahmen einer Sicherheitsbetrachtung müssen neben der Wärmeproduktion der bestimmungsgemäßen Reaktion noch weitere Parameter berücksichtigt werden. Für die Beurteilung der thermischen Sicherheit im Fall einer Prozessabweichung, wie z. B. einer Kühlpanne, sind zusätzlich die Akkumulation an chemischer Energie und die entsprechende Temperaturerhöhung zu betrachten. Der Akkumulationsgrad ist u. a. stark temperaturabhängig: je höher die Temperatur, desto geringer wird in der Regel die Akkumulation (Tabelle 11). Mit der Reaktionskalorimetrie kann der Akkumulationsgrad einer Reaktion in Abhängigkeit von der Temperaturführung bestimmt werden, was bei dem Kühlpannenszenario (siehe Abschnitt 6.2) berücksichtigt werden kann.

Tabelle 11: Akkumulation und Reaktionsleistung in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur	Akkumulation	Wärmeproduktionsrate
90 °C	60 %	30 W kg <sup>-1</sup>
100 °C	20 %	
110 °C	10 %	60 W kg <sup>-1</sup>

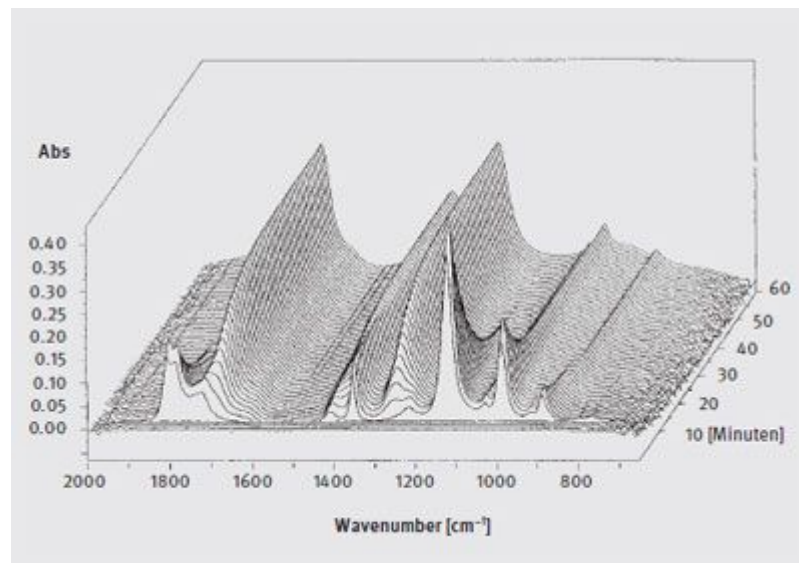
Bei der Reaktionskalorimetrie kann anhand der reinen Temperaturmessung nicht ohne weiteres geklärt werden, ob die Temperaturänderung aufgrund einer Reaktion oder eines physikalischen Prozesses (z. B. Verdünnung oder Lösung) auftritt. Auch ist keine Aussage möglich, welche Stoffe an der Hauptreaktion oder an Nebenreaktionen beteiligt sind. Diese Informationen können nur durch ein aufwändiges Versuchsprogramm ermittelt werden. Mittlerweile gibt es Zusatzgeräte für Reaktionskalorimeter, mit denen mittels spektroskopischer Methoden tiefere Einsichten in die molekularen Vorgänge gewonnen werden können (Abbildung 28).



Abbildung 28: Reaktionskalorimeter mit IR-Spektrometer



Abbildung 29: Die Kombination Reaktionskalorimeter/Online-Spektroskopie ermöglicht es, die Bildung von End- und Zwischenprodukten zu beobachten



Dadurch sind z. B. Aussagen möglich, ob sich im Verlauf einer Reaktion instabile Zwischenprodukte in nennenswertem Maße bilden (Abbildung 29) oder ob die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Die Information über den chemischen Umsatzgrad kann auch durch nachträgliche Analysen überprüft werden. Die Kombination Reaktionskalorimetrie/Online-Spektrometrie kann darüber hinaus für eine Kinetikbestimmung sehr hilfreich sein.

Die nachfolgende Tabelle fasst Vorteile und Einschränkungen der Reaktionskalorimetrie zusammen:

Tabelle 12: Vorteile und Einschränkungen der Reaktionskalorimetrie

Vorteile	Einschränkungen
Prozessnahe Untersuchung	Aufwändiger Versuchsaufbau
Bestimmung aller Wärmeeffekte	Manchmal subjektive Basislinie
Vielzahl an Informationen	Chemische Umsatzbestimmung erforderlich
Genauigkeit der Werte	Einsatz großer Produktmengen
Gleichzeitige Untersuchung von Prozesssicherheit und Verfahrensoptimierung	Online-Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten, der Wärmekapazität und der Wärmeaustauschfläche i.d.R. nur bei Wärmebilanzkalorimetrie möglich

## 14.4 Adiabatische Methoden

Unter adiabatischen Bedingungen findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. In einer Substanz, die in großer Menge oder mit thermischer Isolation gelagert wird, bewirkt damit eine exotherme Reaktion eine Selbsterhitzung, die dadurch beschleunigt wird, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur ansteigt. Die Wärme, die durch eine exotherme Reaktion erzeugt wird, erwärmt sowohl die Reaktionsmischung selbst (= Selbsterhitzung) als auch das Gefäß, in dem sie sich befindet.

Für die Untersuchung der Selbsterhitzung haben sich adiabatische Messmethoden durchgesetzt, die im 100 ml-Maßstab arbeiten und Ergebnisse liefern, die unabhängig vom Volumen sind. Adiabatische Bedingungen werden hierbei entweder mit einem adiabatischen Mantel – einem Ofen, dessen Temperatur der Proben temperatur nachgeführt wird – oder durch Benutzung eines thermisch gut isolierenden Behälters (Dewar) verwirklicht.

Tabelle 13: Thermische Kennzahlen in Abhängigkeit von der Behältergröße

	Wärmeverlust [W kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Halbwertszeit [h]	Zeit für eine Temperatursenkung von 1 °C bei 80 °C (Umgebung = 20 °C)
10 ml Reagenzglas	5,91	0,117	11 Sek.
100 ml Kolben	3,68	0,188	17 Sek.
2,5 m <sup>3</sup> Reaktor	0,054	14,7	21 Min.
5 m <sup>3</sup> Reaktor	0,027	30,1	43 Min.
12,7 m <sup>3</sup> Reaktor	0,020	40,8	59 Min.
25 m <sup>3</sup> Reaktor	0,005	161,2	233 Min.

DTA/DSC	0,5-5		
10 g Screening Test	3-8		
1 l Dewar (ohne Ofen)	0,018	43,3	62 Min.
1 l Dewar (mit Ofen)	0,195		247 Min.

Tabelle 13 zeigt, dass mit zunehmender Größe des Behälters die adiabatischen Verhältnisse immer wahrscheinlicher werden und dass mit gängigen Dewar-Gefäßen die adiabatischen Bedingungen eines 12,7 m<sup>3</sup> Reaktors reproduziert werden können. Mit einem modernen adiabatischen Kalorimeter (mit geregelter Mantel) lassen sich die Bedingungen von noch größeren Reaktoren simulieren. Die Halbwertszeiten sind ein Maß für das Isolationsvermögen des Dewars. Sie sind über Abkühlkurven ermittelt. Die Halbwertszeit entspricht der Zeit, in der sich die Temperaturdifferenz zwischen Dewarinhalt und Umgebung halbiert. Je größer die Halbwertszeit, desto besser sind die adiabatischen Bedingungen.

Die Wärme, die durch eine exotherme Reaktion erzeugt wird, erwärmt sowohl die Reaktionsmischung selbst als auch das Gefäß, in dem sich diese befindet. Der Anteil an Reaktionswärme, der für die Erwärmung des Gefäßes aufgebraucht wird, wird durch den so genannten Phi-Faktor ( $\Phi$ -Faktor) beschrieben.  $\Phi=1$  bedeutet, dass die komplette Wärme nur für die Erwärmung des Reaktorinhalts verwendet wird. Das sind die idealen adiabatischen Bedingungen.

In der Praxis ist  $\Phi$  immer größer als 1. In erster Näherung gilt:

$$\Phi = 1 + \frac{m_{\text{Messzelle}} c_{p, \text{Messzelle}}}{m_{\text{Probe}} c_{p, \text{Probe}}}$$

m = Masse,  $c_p$  = spezifische Wärmekapazität

Da dieser Faktor immer größer als 1 ist, liegen die Messkurven nicht auf der sicheren Seite. Anders gesagt: die tatsächlichen Induktionszeiten sind immer kürzer und die tatsächlichen Temperaturen immer niedriger als die gemessenen Werte. Die erforderlichen Korrekturen zeigen die Bedeutung des  $\Phi$ -Faktors. Je größer der  $\Phi$ -Faktor, desto schlechter sind die adiabatischen Bedingungen. Wenn der Faktor zu groß ist, kann es während einer Messung vorkommen, dass eine Exothermie komplett übersehen wird, da die Wärmeverluste größer sind als die freigesetzte Reaktionswärme. Eine adiabatische Induktionszeit darf daher in der Regel nicht direkt einer Messung entnommen werden.

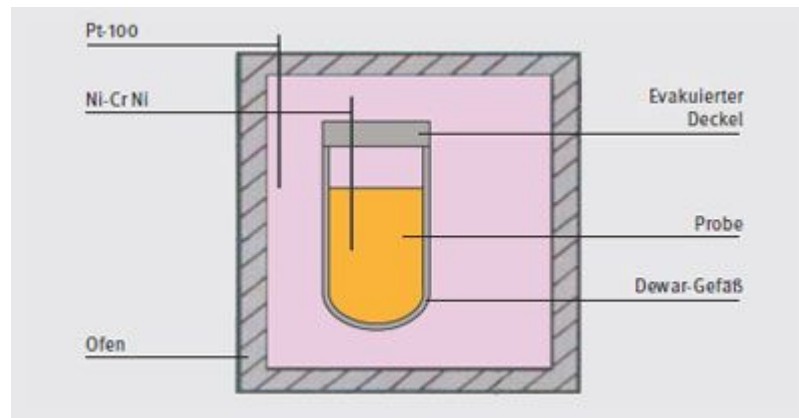
Die **Vorteile** der adiabatischen Methoden liegen darin, dass mit relativ geringen Produktmengen und somit relativ gefahrloser Durchführung der Versuche genauere Aussagen über das thermische Verhalten von Reaktionsmassen erhalten werden als bei der DTA. Es sind zudem in begrenztem Maße Zudosierungen und Rührung möglich. Es werden zeitabhängige Informationen über das adiabatische Durchgeverhalten erhalten. Als **Einschränkung** ist zu werten, dass bei nicht isothermer Fahrweise nur eine „unsaubere Kinetik“ ermittelt werden kann. In Standardapparaturen kann nur ein begrenzter Druckbereich experimentell untersucht werden. Die Zudosierung ist nur als einmalige Zugabe möglich, die Rührung ist nur für einfache Mischaufgaben ausgelegt.

### 14.4.1 Dewar-Methode

Dewar-Gefäße mit versilberten und evakuierten Glaswänden weisen die beste Isolationswirkung unter den Gefäßkonstruktionen auf. Daher ist die Dewar-Methode der klassische Vertreter der adiabatischen Testmethoden.

Die einfachste Versuchsanordnung ist in Abbildung 30 dargestellt. Das mit der Probe gefüllte Dewar-Gefäß wird in einem Ofen (z. B. ein elektrisch geheizter Aluminiumblock oder ein einfacher Wärmeschrank) aufgestellt. Die Temperaturen in der Substanz und im Ofen werden mit Thermoelementen gemessen und registriert. Die Temperaturverteilung im Ofen sollte möglichst homogen sein.

Abbildung 30: Dewar-Gefäß



Ein gutes Dewar-Gefäß verliert Wärme fast nur durch seine Öffnung. Daher ist es wichtig, das Dewar-Gefäß durch einen gut isolierenden Stopfen zu verschließen (z. B. mit einem evakuierten Deckel aus Hohlglas oder aus geschäumtem Glas). Wenn der Selbsterhitzungsvorgang erst in der Nähe oder oberhalb des Siedepunktes der Probe beginnt, kann man nicht mehr im offenen Dewar arbeiten. Für solche Fälle sind folgende Versuchsanordnungen möglich:

- Geschlossene Glasampullen im Dewar-Gefäß
- Druckgefäß aus Stahl im Dewar-Gefäß
- Dewar-Gefäß in einem Autoklav unter Inertgasdruck
- Edelstahl-Dewar

Die beiden ersten Methoden haben den Nachteil, dass die Wärmekapazität des Gerätes im Vergleich zu der der Probe relativ groß ist ( $\Phi \gg 1$ ) und somit viel Wärme für die Erwärmung der Apparatur verbraucht wird. Darüber hinaus kann der Druck nicht gemessen werden.

Bei der dritten Methode wird die Substanz im Dewar-Gefäß einem erhöhten Inertgasdruck (meist Stickstoff) ausgesetzt. Dadurch verhindert man das Sieden des Stoffes. Da das Dewar-Gefäß dem erhöhtem Druck widerstehen muss, können nur kleine Dewar-Gefäße verwendet werden. Bei einem Volumen von 200 ml und doppelter Wanddicke (3 mm) können Glas-Dewars Drücken bis 20 bar standhalten.

Dewar-Gefäße aus Glas oder aus Edelstahl sind kommerziell erhältlich. Diese Dewars werden für adiabatische Tests unter Druck eingesetzt, wozu ein besonderer Deckel konstruiert wurde, der Zuleitungsrohre und Öffnungen für einen Rührer, für die Druckmessdose und für die Druckentlastung enthält.

## 14.4.2 Methoden mit geregelter Mantel

Neben der Dewar-Methode gibt es eine Vielzahl von Apparaturen, die mit einem geregelten Mantel arbeiten. Die bekanntesten sind:

ARC (Accelerating Rate Calorimeter, Abbildungen 31 und 32)

PhiTec (Abbildung 33)

VSP (Vent Sizing Package, ähnlich PhiTec)

Das Messprinzip des geregelten adiabatischen Mantels beruht darauf, dass bei Auftreten einer exothermen Reaktion in der Probe die Ofentemperatur der Probentemperatur nachgeführt wird und somit die Temperaturdifferenz nach außen annähernd Null ist. Die Exothermie der Umsetzung oder Zersetzung wird somit zur Aufheizung der Probe genutzt.

Abbildung 31, 32: ARC-Gerät

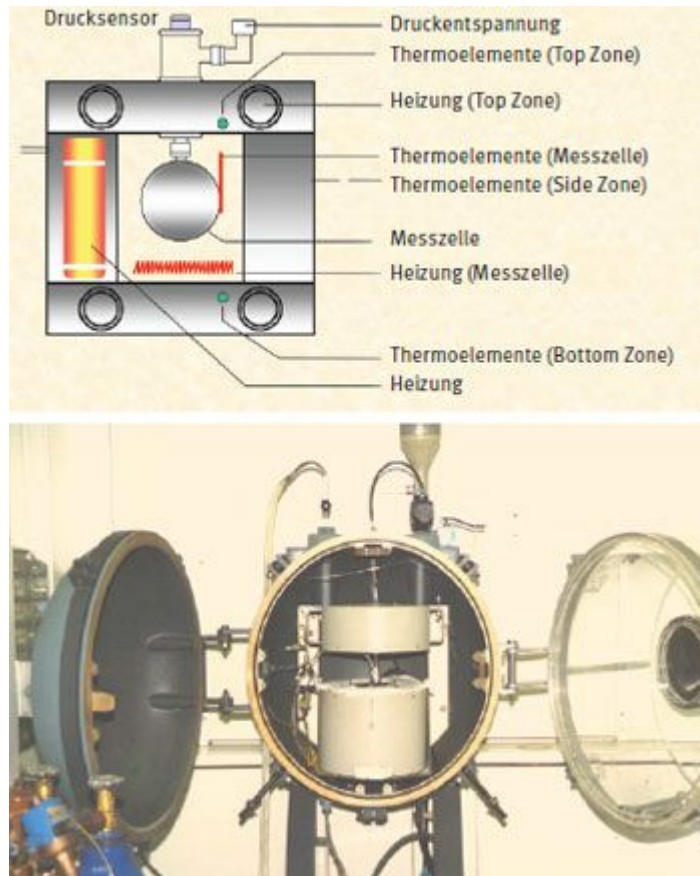
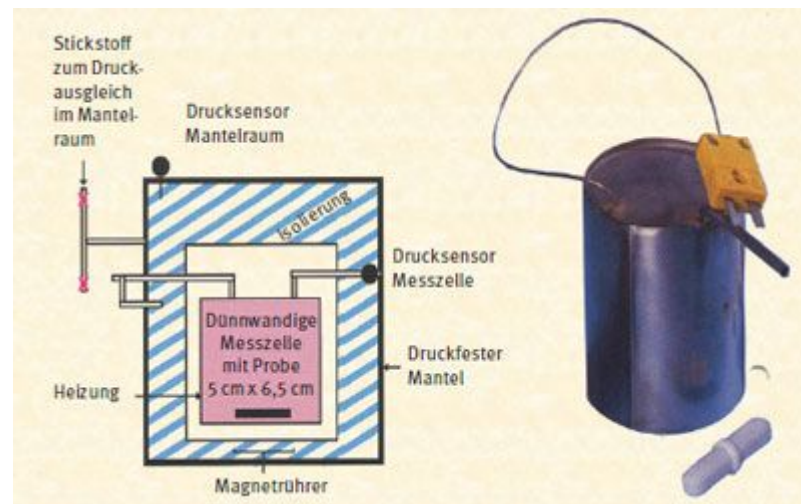


Abbildung 33: PhiTec-Gerät

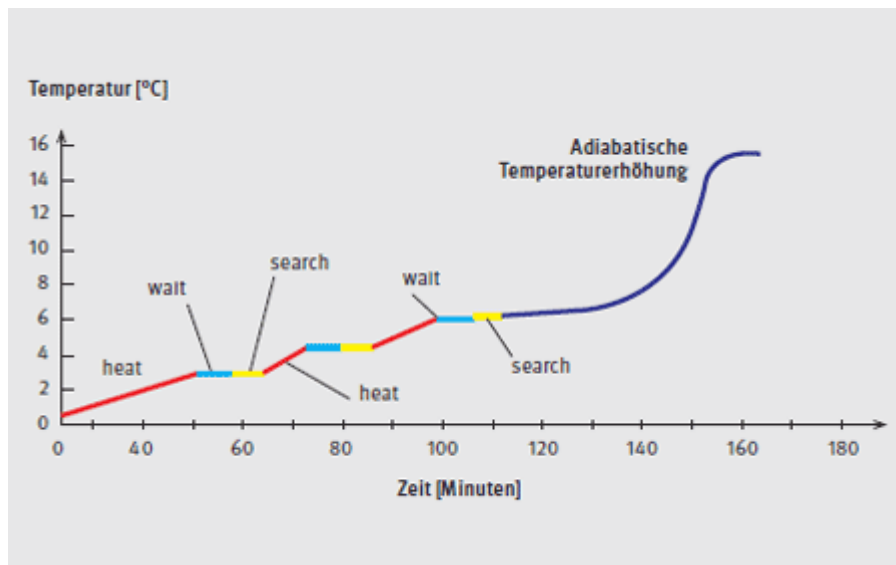


Beim ARC wird der Druck in der Messzelle direkt gemessen, ohne dass die Druckdifferenz von außen geregelt wird. Im VSP und im PhiTec ist eine zusätzliche Druckregelung vorhanden. Dies ermöglicht in beiden Geräten mit geringeren Werten für den  $\Phi$ -Faktor (typischerweise zwischen 1,1 und 1,3) zu arbeiten, weil die sehr dünnwandigen Messzellen wenig Energie für ihre Erwärmung benötigen. Solche Messzellen sind im Gegensatz zum ARC nicht druckfest. Bei sehr hohen Druckanstiegsgeschwindigkeiten reagiert die Druckregelung unter Umständen nicht schnell genug und die Messzelle wird zerstört.

Die Messzellen, mit oder ohne Rührer, können aus Stahl, Hastelloy oder Glas sein. Ihr Volumen liegt zwischen einigen ml bis zu 100 ml. Die Kalorimeter ARC, PhiTec und VSP sind in der Lage, eine Temperaturanstiegsgeschwindigkeit ab  $0,02 \text{ K min}^{-1}$  zu detektieren. Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten von  $100 \text{ K min}^{-1}$  können gut verfolgt werden. Der überstrichene Temperaturbereich reicht von Raumtemperatur bis  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , der Druck kann bis über 100 bar steigen.

In allen Apparaturen erhält man als Messergebnis die zeitliche Entwicklung der Probentemperatur und des Druckes im Behälter unter Wärmestaubbedingungen. Neben den dynamischen Verhältnissen können Aussagen über die maximal zu erwartenden Temperaturen und Drücke getroffen werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass der Druck nur bei reinen Dampfdrucksystemen unabhängig vom Volumen der Messapparatur ist. Bei Systemen mit Anteilen nichtkondensierbarer Gase muss das Volumen der Prüfapparatur in die Betrachtung mit einbezogen werden.

Abbildung 34: Stufen der HWS-Methode



Für die Durchführung einer Messung sind verschiedene Vorgehensweisen möglich. Bei der so genannten heat-wait-search-(HWS-)Methode wird die Probe stufenweise erhitzt (heat). Auf jeder Temperaturstufe wird eine vorher eingestellte Zeit (z. B. 15 Minuten) gewartet (wait), ob eine Exothermie über  $0,02 \text{ K min}^{-1}$  entdeckt wird (search). Ist dies der Fall, geht das System in den adiabatischen Modus. Anderenfalls wird bis zur nächsten Stufe aufgeheizt (Abbildung 34). Die HWS-Methode wird oft verwendet um festzustellen, bei welcher Temperatur eine Zersetzung unter adiabatischen Bedingungen ausgelöst wird. Sie ähnelt einer Screening-Messung. Die Temperaturstufen liegen zwischen 2 und 10 K. Kleinere Stufen bedeuten höhere Genauigkeit bei längerer Messzeit.

Statt der Stufen kann eine Temperaturrampe mit geringer Aufheizgeschwindigkeit gefahren werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die Probe ziemlich schnell auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt und bei dieser Temperatur thermisch belastet wird. Dies ist die so genannte „isotherme“ Methode. Es handelt sich aber nicht um eine isotherme Messung, weil kein Wärmeaustausch stattfindet. Bei dieser Methode muss sichergestellt werden, dass die Reaktion oder die Zersetzung während der Aufheizphase nicht schon mit einer signifikanten Geschwindigkeit läuft, da sonst die gemessene adiabatische Induktionszeit verfälscht wird (zu kurz). Solche Messungen werden oft gefahren, wenn eine Reaktion z. B. erst nach einer Katalysator-Zugabe anspringt.

Trägt man den Logarithmus der Induktionszeit gegen die reziproke absolute Temperatur auf, erhält man in der Regel eine Gerade (Arrhenius-Auftragung). Für die exotherme Zersetzung einer Substanz kann aus einem einzigen adiabatischen Versuch die gesamte Information über die exotherme Zersetzung des Stoffes abgeleitet werden, sofern rein thermisches Verhalten vorliegt.

Mit den Ergebnissen können die Randbedingungen der Anlage wie druckfeste oder druckstoßfeste Bauweise beurteilt sowie Entlastungsmassenströme und damit die Querschnitte der Entlastungsorgane berechnet werden. Die Massenströme sind Grundlage für die Dimensionierung von Auffanggefäßen und für den Quellterm von Ausbreitungsrechnungen.

## Anhang: Literaturverzeichnis

**Verbindliche Rechtsnormen** sind Gesetze, Verordnungen und der Normtext von Unfallverhütungsvorschriften. Abweichungen sind nur mit einer Genehmigung der zuständigen Behörde bzw. des zuständigen Unfallversicherungsträgers (z. B. Berufsgenossenschaft) erlaubt. Voraussetzung für die Erteilung einer

Ausnahmegenehmigung ist, dass die Ersatzmaßnahme ein mindestens ebenso hohes Sicherheitsniveau gewährleistet.

**Keine verbindlichen Rechtsnormen** sind Technische Regeln zu Verordnungen, Durchführungsanweisungen von Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften), DGUV Regeln, DGUV Informationen, Merkblätter, DIN-/VDE-Normen. Sie gelten als wichtige Bewertungsmaßstäbe und Regeln der Technik, von denen abgewichen werden kann, wenn die gleiche Sicherheit auf andere Weise erreicht wird.

#### **Fundstellen im Internet**

Die Merkblattreihen der BG RCI sowie ein umfangreicher Teil des staatlichen Vorschriften- und Regelwerkes und dem der gesetzlichen Unfallversicherungsträger (rund 1 750 Titel) sind im Kompendium Arbeitsschutz der BG RCI verfügbar. Die Nutzung des Kompendiums im Internet ist kostenpflichtig. Ein kostenfreier, zeitlich begrenzter Probezugang wird angeboten.

Weitere Informationen unter [www.kompendium-as.de](http://www.kompendium-as.de).

Zahlreiche aktuelle Informationen bietet die Homepage der BG RCI unter [www.bgrci.de/praevention](http://www.bgrci.de/praevention) und [fachwissen.bgrci.de](http://fachwissen.bgrci.de).

Detailinformationen zu Schriften und Medien der BG RCI sowie Bestellung unter [medienshop.bgrci.de](http://medienshop.bgrci.de).

Ausgewählte Merkblätter, Anhänge und Vordrucke aus Merkblättern und DGUV Regeln sowie ergänzende Arbeitshilfen werden im Downloadcenter Prävention unter [downloadcenter.bgrci.de](http://downloadcenter.bgrci.de) zur Verfügung gestellt.

Unfallverhütungsvorschriften, DGUV Regeln, DGUV Grundsätze und viele DGUV Informationen sind auf der Homepage der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) unter [publikationen.dguv.de](http://publikationen.dguv.de) zu finden.

**Seit dem 1. Mai 2014 gilt für das Vorschriften- und Regelwerk der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) eine neue Systematik und Nummerierung.**

## **1. Veröffentlichungen der Europäischen Union im Amtsblatt der Europäischen Union**

Bezugsquelle: Bundesanzeiger-Verlag, Postfach 10 05 34, 50445 Köln  
Freier Download unter <http://eur-lex.europa.eu/de/index.htm>

(1)

Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

## **2. Gesetze, Verordnungen, Technische Regeln**

Bezugsquelle: Buchhandel

Freier Download unter [www.gesetze-im-internet.de](http://www.gesetze-im-internet.de) (Gesetze und Verordnungen) bzw. [www.baua.de](http://www.baua.de) (Technische Regeln); TRAS (Technische Regeln für Anlagensicherheit) sind zu finden unter [www.kas-bmu.de](http://www.kas-bmu.de).

(2)

Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionschutzgesetz – BImSchG) mit Technischen Regeln für Anlagensicherheit (TRAS), insbesondere:

(3)



TRAS 410: Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen

- (4) Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Verwendung von Arbeitsmitteln (Betriebssicherheitsverordnung – BetrSichV) mit Technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS), insbesondere:
- (5) TRBS 2141: Gefährdungen durch Dampf und Druck – Allgemeine Anforderungen
- (6) TRBS 2152: Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre – Allgemeines

### **3. Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften), DGUV Regeln, DGUV Grundsätze, DGUV Informationen, Merkblätter und sonstige Schriften der Unfallversicherungsträger**

Bezugsquellen: Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg, [medienshop.bgrci.de](mailto:medienshop.bgrci.de) oder Jedermann-Verlag GmbH, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg, [www.jedermann.de](http://www.jedermann.de), [verkauf@jedermann.de](mailto:verkauf@jedermann.de)

- (7) DGUV Vorschrift 13: Organische Peroxide (bisher BGV B4)
- (8) DGUV Regel 113-001: Explosionsschutz-Regeln (EX-RL) mit Beispielsammlung (bisher BGR 104)

Mitgliedsbetriebe der BG RCI können die folgenden Schriften (bis zur nächsten Bezugsquellenangabe) in einer der Betriebsgröße angemessenen Anzahl kostenlos beziehen.

- (9) Merkblatt R 001: Exotherme chemische Reaktionen – Grundlagen (DGUV Information 213-063, bisher BGI 541)
- (10) Merkblatt R 002: Maßnahmen der Prozesssicherheit in verfahrenstechnischen Anlagen (DGUV Information 213-064, bisher BGI 542)
- (11) Merkblatt R 003: Sicherheitstechnische Kenngrößen – Ermitteln und bewerten (DGUV Information 213-065, bisher BGI 747)
- (12) Merkblatt R 005: Übertragung chemischer Synthesen vom Labor bis in den Betrieb (DGUV Information 213-068, bisher BGI 5002)
- (13) Merkblatt R 007: Lehren aus Ereignissen – Sicherheitstechnische Erkenntnisse für die Bewertung chemischer Reaktionen und thermisch sensibler Stoffe (bisher BGI/GUV-I 5153)
- (14) Merkblatt R 008: Polyreaktionen und polymerisationsfähige Systeme (DGUV Information 213-097)

### **4. Normen**

Bezugsquellen: Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, [www.beuth.de](http://www.beuth.de) bzw. VDE Verlag GmbH, Bismarckstraße 33, 10625 Berlin, [www.vde-verlag.de](http://www.vde-verlag.de)

- (15)
-

- (16) DIN EN 1127-1: Explosionsfähige Atmosphären – Explosionsschutz, Teil 1: Grundlagen und Methodik
- (17) ISO 6184-1: Explosionsschutzsysteme; Teil 1: Bestimmung der Explosionsindices von brennbaren Stäuben in Luft
- (18) VDI 2263: Staubbrände und Staubexplosionen; Gefahren – Beurteilung – Schutzmaßnahmen
- (19) VDI 2263 Blatt 1: Staubbrände und Staubexplosionen; Gefahren – Beurteilung – Schutzmaßnahmen. Untersuchungsmethoden zur Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrößen von Stäuben
- (20) VDI 3673 Blatt 1: Druckentlastung von Staubexplosionen

## 5. Andere Schriften

Bezugsquelle: Buchhandel

- (20) Barton, J. und Rogers, R.: Chemical Reaction Hazards – A Guide to Safety. Herausgeber: Institution of Chemical Engineers (IChemE). 2. Auflage 1997. ISBN: 0-85295-464-6
- (21) Center for Chemical Process Safety (CCPS) of the AIChE: Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design. 1995. ISBN: 978-0-8169-0479-2
- (22) Center for Chemical Process Safety (CCPS) of the AIChE: Guidelines for Process Safety in Batch Reaction Systems. 1999. ISBN: 978-0-8169-0780-9
- (23) Konz, H.: Sicherheitstechnische Aspekte bei der Auswahl und dem Betrieb von Kreiselpumpen. Technische Überwachung (TÜ) (1999), 13–18. ISSN: 1434-9728
- (24) Schmidt, J.: Process and Plant Safety. 2012. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. ISBN: 978-3-527-33027-0
- (25) Recommendations on the Transport of Dangerous Goods – Model Regulations. Rev. 19, 2015. United Nations, New York and Geneva. ISBN: 978-92-1-139154-1. Online verfügbar unter [www.unece.org/trans/danger/publi/unrec/rev19/19files\\_e.html](http://www.unece.org/trans/danger/publi/unrec/rev19/19files_e.html)
- (26) Recommendations on the Transport of Dangerous Goods – Manual of Tests and Criteria. Rev. 6, 2015. United Nations, New York and Geneva. Online verfügbar unter [www.unece.org/trans/areas-of-work/dangerous-goods/legal-instruments-and-recommendations/un-manual-of-tests-and-criteria/rev6-files.html](http://www.unece.org/trans/areas-of-work/dangerous-goods/legal-instruments-and-recommendations/un-manual-of-tests-and-criteria/rev6-files.html) Die deutsche Übersetzung „Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter – Handbuch über Prüfungen und Kriterien“ (5. überarbeitete Ausgabe, 2009. New York und Genf. (überarbeitete und durch das Amendment 1 und 2 sowie durch das Corrigendum 2012 ergänzte und korrigierte Fassung, 2015)) ist unter [www.bam.de/de/service/publikationen/handbuecher.htm](http://www.bam.de/de/service/publikationen/handbuecher.htm) kostenlos downloadbar. (UN-Prüfhandbuch)
- (27) Nanchen, A., Steinkrauss, M. und Stoessel, F.: Utilisation of the criticality classes within TRAS 410. Forschung im Ingenieurwesen Volume 73, Pages 3–10 (2009)
- (28) Steen, H.: Handbuch des Explosionsschutzes. 2000. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. ISBN: 978-3527298488

- (29) Stoessel, F.: Thermal Safety of Chemical Processes: Risk Assessment and Process Design. 2008. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. ISBN: 978-3-527-31712-7
- (30) Stoessel, F.: What is your thermal risk? Chemical Engineering Progress Volume 89, Issue 10, Pages 68–75 (1993). ISSN: 0360-7275
- (31) Stoessel, F.: Planning protection measures against runaway reactions using criticality classes. Process Safety and Environmental Protection Volume 87, Pages 105–112 (2009)
- (32) Stoessel, F. und Ubrich, O.: Safety assessment and optimization of semi-batch reactions by calorimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 64 (2001), Pages 61–74
- (33) VDI-Wärmeatlas – Berechnungsblätter für den Wärmeübergang. Herausgeber: VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. 9. Auflage 2002. Springer-Verlag, Berlin. ISBN: 978-3-662-10744-7

Bezugsquelle: Universum Verlag GmbH, Taunusstraße 54, 65183 Wiesbaden, [www.universum.de](http://www.universum.de)

- (34) Ratgeber Anlagensicherheit als Ordner, CD-ROM, Intranet- oder Online-Version. Herausgeber: Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) und Verband für Sicherheit, Gesundheit und Umweltschutz bei der Arbeit (VDSI). Weitere Informationen siehe [www.ratgeber-anlagensicherheit.de](http://www.ratgeber-anlagensicherheit.de)

## 6. Medien

- (35) **GESTIS-Stoffdatenbank** der DGUV unter [www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank](http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank) mit Informationen für den sicheren Umgang mit Gefahrstoffen und anderen chemischen Stoffen am Arbeitsplatz. Sie informiert über wichtige physikalisch-chemische Daten sowie über spezielle Regelungen zu den einzelnen Stoffen, insbesondere zur Einstufung und Kennzeichnung nach GHS gemäß CLP-Verordnung. Es sind Informationen zu etwa 9400 Stoffen enthalten.
- (36) **GESTIS-STAU-EX Datenbank** unter [www.dguv.de/ifa/gestis-staub-ex](http://www.dguv.de/ifa/gestis-staub-ex) enthält wichtige Brenn- und Explosionskenngrößen von über 6000 Staubproben und dient als Grundlage zum sicheren Handhaben brennbarer Stäube und zum Projektieren von Schutzmaßnahmen gegen Staubexplosionen in stauberzeugenden und -verarbeitenden Anlagen. Die Daten wurden von der BAM, der BGN, dem IFA, der DMT-Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH, Fachstelle für Brand- und Explosionsschutz über Tage – Bergbau-Versuchsstrecke (BVS) – und der Henkel KGaA ermittelt.
- (37) **Gefahrstoffinformationssystem Chemikalien GisChem** unter [www.gischem.de](http://www.gischem.de) der BG RCI und der BGHM mit verschiedenen Modulen, z. B. „GisChem-Interaktiv“ zur Erstellung eigener Betriebsanweisungen, „Gefahrstoffverzeichnis“ oder „Gemischrechner“ zur Einstufung von Gemischen nach der CLP-Verordnung. GisChem unterstützt insbesondere kleine und mittlere Unternehmen beim sicheren Umgang mit Gefahrstoffen und beim Gefahrstoffmanagement.
- (38) **CHEMSAFE Datenbank** mit bewerteten sicherheitstechnischen Kenngrößen für den Brand- und Explosionsschutz von brennbaren Gasen, Flüssigkeiten und Stäuben. Sie umfasst derzeit über 3000 Reinstoffe und Gemische. Die Datenbank ist ein Gemeinschaftsprojekt der DECHEMA e. V., der PTB und der BAM. Der Internetzugang zu der Datenbank ist über [www.dechema.de/Datenbanken](http://www.dechema.de/Datenbanken) möglich.

Bildnachweis

Die in dieser Schrift verwendeten Bilder dienen nur der Veranschaulichung. Eine Produktempfehlung seitens der BG RCI wird damit ausdrücklich nicht beabsichtigt.

**Abbildungen wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von:**

Titelbild:  
GEA Germany Ettlingen  
(GEA Wiegand GmbH)  
Am Hardtwald 1  
76275 Ettlingen  
[www.gea.com](http://www.gea.com)

Abbildungen 11–14:  
VTA Verfahrenstechnik und  
Automatisierung GmbH  
Johannastraße 2–8  
45899 Gelsenkirchen  
[www.vta.de](http://www.vta.de)

Abbildungen 2, 19, 30:  
BASF SE  
67056 Ludwigshafen  
[www.basf.com](http://www.basf.com)

Abbildung 15:  
ehemals: Giovanola Frères S.A.  
Case Postale 271  
CH-1870 Monthey 1  
[www.giovanola.ch](http://www.giovanola.ch)

Abbildung 4:  
Bayer AG  
51368 Leverkusen  
[www.bayer.de](http://www.bayer.de)

Abbildung 17:  
EMT GmbH  
Gersdorfer Straße 1–5  
68804 Altlußheim  
[www.emtgmbh.de](http://www.emtgmbh.de)

Abbildungen 5–7:  
Swissi AG  
Schwarzwaldallee 215  
CH-4002 Basel  
[www.swissi.ch](http://www.swissi.ch)

Abbildung 18:  
KSB AG  
Johann-Klein-Straße 9  
67227 Frankenthal  
[www.ksb.com](http://www.ksb.com)

Abbildung 8:  
Coperion GmbH  
Niederbieger Straße 9  
88250 Weingarten  
[www.coperion.com](http://www.coperion.com)

Abbildungen 20–29, 31–34:  
Wacker Chemie AG  
Johannes-Hess-Straße 24  
84489 Burghausen  
[www.wacker.com](http://www.wacker.com)

Abbildungen 9, 16:  
DENIOS AG  
Dehmer Str. 58  
32549 Bad Oeynhausen  
[www.denios.de](http://www.denios.de)

Tabellen 11, 13:  
INBUREX Consulting GmbH  
August-Thyssen-Straße 1  
59067 Hamm  
[www.inburex.com](http://www.inburex.com)

Abbildung 10:  
Shell Deutschland Oil GmbH  
Suhrenkamp 71-77  
22335 Hamburg  
www.shell.de

Die übrigen Abbildungen und Tabellen stammen aus Unterlagen der BG RCI.

**Ausgabe 12/2015**

Diese Schrift können Sie über den Medienshop  
unter **medienshop.bgrci.de** beziehen.

Haben Sie zu dieser Schrift Fragen, Anregungen, Kritik?

Dann nehmen Sie bitte mit uns Kontakt auf:

- Schriftlich:  
Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie  
Prävention, KC Präventionsprodukte und -marketing, Referat Medien  
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
- E-Mail: [praeventionsprodukte@bgrci.de](mailto:praeventionsprodukte@bgrci.de)
- Kontaktformular:  
[www.bgrci.de/kontakt-schriften](http://www.bgrci.de/kontakt-schriften)