



## Chemische Reaktionen und reaktive Chemikalien

VISION ZERO.

Gefährdungen durch unkontrollierte Energiefreisetzung

Wer sie nicht kennte, die Elemente, ihre Kraft und Eigenschaft, wäre kein Meister über die Geister. (Johann Wolfgang von Goethe)

### Chemische Reaktionen – eine spezielle Form der Energiefreisetzung

Bei der Synthese chemischer Produkte wird durch die bestimmungsgemäß ablaufende Reaktion häufig Energie in Form von Wärme freigesetzt – der Prozess verläuft exotherm.

Reaktionswärme kann jedoch auch unbeabsichtigt freigesetzt werden, wenn Chemikalien

- sich bei thermischer Belastung zersetzen (z. B. Zerfallsreaktionen beim Destillieren oder Trocknen) oder
- ungeplant miteinander reagieren (z. B. durch Vertauschen von Chemikalien beim Befüllen eines Behälters oder infolge Polymerisationsreaktionen bei der Lagerung von Monomeren).

Wird die freigesetzte Wärme nicht kontrolliert abgeführt, kann es zu einer durchgehenden Reaktion kommen.

Zu den Voraussetzungen für die sichere Durchführung verfahrenstechnischer Prozesse gehört daher die Kenntnis der thermischen Eigenschaften der gehandhabten Chemikalien. Das Verhalten von Einsatz- und Hilfsstoffen, Zwischen-, Neben- und Endprodukten sowie von Rückständen muss unter den bestimmungsgemäßen Prozessbedingungen, aber darüber hinaus auch bei möglichen Abweichungen bekannt sein.

### Durchgehende Reaktion, Runaway Reaction, Thermische Explosion: Definition und Auswirkungen

Verläuft ein exothermer chemischer Prozess ohne ausreichende Abfuhr der freigesetzten Reaktionswärme, kommt es durch die sich beschleunigende Selbsterwärmung des Systems zu einer unkontrollierten, in der Regel exponentiell verlaufenden Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, deren Endphase als thermische Explosion bezeichnet wird. Eine solche "durchgehende Reaktion" ("runaway reaction") kann zum einen bei chemischen Synthesereaktionen, zum anderen auch bei reaktionsfähigen Chemikalien auftreten.

In erster Näherung verdoppelt bis verdreifacht sich die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 Kelvin (Van't Hoff'sche Regel). Entsprechend wird die Zeit für das nächste Temperaturintervall halbiert oder gedrittelt, so dass sich ein exponentieller Anstieg der Temperatur ergibt. In der Endphase der thermischen Explosion kann eine stark exotherme Reaktion derartig beschleunigt ablaufen, dass praktisch ihr gesamtes Energiepotenzial in kürzester Zeit freigesetzt wird und ein regulierender Eingriff ausgeschlossen ist

Als Folge des Temperaturanstiegs kommt es parallel zu einer Druckerhöhung, die auf drei Ursachen zurückzuführen ist:

- > den zunehmenden Dampfdruck der beteiligten Gase (sowie der siedenden Flüssigkeiten) als Folge des Temperaturanstiegs,
- > die Entwicklung von Zersetzungsgasen,
- > die Wärmeausdehnung der flüssigen Phase.

Der Druck kann dabei je nach System bis auf Werte von mehreren hundert hPa ansteigen. In vielen Fällen ist dabei die Druckanstiegsgeschwindigkeit so hoch, dass selbst groß dimensionierte Entlastungseinrichtungen nicht ausreichen und es zum Bersten des Behälters kommt. Folgeschäden sind die Freisetzung brennbarer, gesundheitsgefährlicher oder umweltschädigender Stoffe, was zu einem Brand, einer Explosion oder zur Kontamination der Umgebung der Anlage führen kann. Dazu kommen Schäden durch den Splitterflug des Behälters, der im Bereich von mehreren hundert Metern liegen kann.

### Gefährdungsfaktoren exothermer **Prozesse**

Die Gefahr einer durchgehenden Reaktion besteht insbesondere dann, wenn

- > exotherme chemische Reaktionen oder
- > thermisch sensible Stoffe

unter (Verfahrens-)Bedingungen gehandhabt werden, die

- > eine unzulässige Akkumulation von Reaktionspotenzial oder
- > eine unzulässige Erhöhung der Wärmeproduktionsgeschwindigkeit

zur Folge haben.

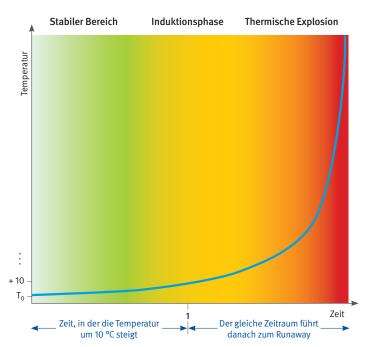


Abbildung: Typischer Zeitverlauf einer durchgehenden Reaktion. Man erkennt einen exponentiellen Anstieg der Temperatur.

Oder wenn Prozesse in Anlagen oder Behältnissen gehandhabt werden, die

- > eine Abführung der Reaktionswärme nicht in ausreichendem Maße gewährleisten oder
- > zusätzlich Energie in das System eintragen.

Für die Verfahrenssicherheit ergeben sich daher folgende Grundprinzipien:

- > Kenne die Chemie und die vorhandenen Energiepotenziale. Halte den Bestand an instabilen Stoffen gering. Kann die bestimmungsgemäße Reaktion ein Problem darstellen? Welche Parameter haben einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion? Gibt es gefährliche Nebenreaktionen bei der Reaktion oder den gehandhabten Stoffen? Welche Bedingungen fördern sie?
- > Kenne die Anlage und ihre Energiebilanz. Vermeide die Akkumulation der reaktiven Verbindungen. Ist die Wärmeaustauschfläche ausreichend dimensioniert? Ist der optimale Wärmeübergang gewährleistet? Sind die Dosierparameter der Reaktionsgeschwindigkeit angepasst?
- > Kenne das Verhalten des Systems bei Abweichungen und Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebs. Bedenke die Szenarien.

Welche Einflüsse können zu einer Anreicherung des Reaktionspotenzials, zu einer Beschleunigung der bestimmungsgemäßen Reaktion und zu einer Verminderung der Wärmeabfuhr führen? Welche Maßnahmen können bzw. müssen zu welchem Zeitpunkt eingeleitet werden, um das System zu beherrschen?

### **Kenne die Chemie:** Sicherheitstechnische Kenngrößen

Aus diesen Fragen ergibt sich die Notwendigkeit, grundlegende Daten zu kennen.

- 1. Informationen über das thermische Potenzial der Stoffe und Gemische. Diese können beispielsweise aus den Ergebnissen einer Mikrothermoanalyse erhalten werden. Typischerweise werden dabei die Ausgangsstoffe sowie Proben aus verschiedenen Verfahrensphasen untersucht. Eine vergleichende Auswertung der Ergebnisse macht deutlich, welche Signale den beabsichtigten und den unbeabsichtigten Reaktionen entsprechen. Zusammen mit den Wärmekapazitäten, die man entweder schätzt oder ebenfalls durch eine Mikrothermoanalyse bestimmt, kann der adiabatische Temperaturanstieg aufgrund der beobachteten Reaktionen abgeleitet werden.
- 2. Informationen über die Energie der beabsichtigten Reaktion. Zur Ermittlung ist die Reaktionskalorimetrie das geeignete Werkzeug der chemischen Verfahrensentwicklung. Es ermöglicht, eine chemische Reaktion unter Bedingungen ablaufen zu lassen, die für ein spezifisches Verfahren repräsentativ sind.
- 3. Informationen zur Dynamik und Wärmebilanz sekundärer Reaktionen. Adiabatische experimentelle Techniken erfordern eine sorgfältige Auswahl der experimentellen Vorgehensweise und sind weniger geeignet für die Modellierung von Reaktionen mit komplexer Kinetik.

Neben diesen grundlegenden Daten benutzt man physikalische Eigenschaften wie z. B. Siedepunkt, Verdampfungswärme, Dampfdruck, sowie Daten, die mit den apparativen Ausrüstungen zu tun haben, um die Folgen eines thermischen Durchgehens abschätzen zu können.

### Kenne die Chemie: Thermisch sensible Stoffe

Thermisch sensible Stoffe sind Produkte, die bei verfahrenstechnisch möglichen Temperaturen exotherme (Zersetzungs-)Reaktionen eingehen können.

In der Regel sind bestimmte Stoffklassen für die Instabilität organischer Verbindungen verantwortlich, z. B.:

- > Acetylen und Acetylide,
- > Diazoverbindungen und Diazoniumsalze,
- > Fulminate,
- > Halogenstickstoffverbindungen,
- > Nitrite, Nitrate, Nitro- und Nitrosoverbindungen,
- > Peroxide und Persäuren,
- > (Per-)Chlorate, (Hypo-)Chlorite,
- > Stickstoffwasserstoffsäure und Azide,
- > Triazene und Tetrazene.

Daneben sind es ungesättigte (Kohlenstoff-)Verbindungen und gespannte Ringsysteme, die durch Polymerisationsreaktionen zu heftigen Energiefreisetzungen fähig sind:

- > Aziridine,
- > Epoxide,
- > Imine,
- > Olefine und vinyloge Verbindungen.

Bei etlichen Verbindungsklassen besteht die Gefahr, dass sie bei längerem Stehen an der Luft Peroxide bilden, die sich bei späterem Hantieren explosionsartig zersetzen. Hierzu gehören:

- > Aldehyde und Ketone,
- > Ether,
- > Olefine.

Einige Stoffklassen bilden bei der Zersetzung (gasförmige) Produkte, die den weiteren Verlauf der Reaktion stark beschleunigen. Solche autokatalytischen Systeme sind z. B.:

- > Acrylate,
- > Ammoniumbisulfit,
- > Cyanurchlorid,
- > Halogenaniline,
- > Nitroaromaten,
- > Sulfoverbindungen,
- > Thiophosphorsäure-Ester.

Bleiben die Zersetzungsprodukte im Reaktor eingeschlossen und können nicht entweichen, führt deren Akkumulation zu einer drastischen Beschleunigung der durchgehenden Reaktion.

# Kenne die Chemie: Exotherm verlaufende chemische Reaktionen

Eine chemische Reaktion verläuft exotherm, wenn sich im Verlauf der Umsetzung die Summe der Bildungsenthalpien der beteiligten Stoffe erniedrigt. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die Reaktionswärme umso größer ist, je energiereicher die Ausgangsprodukte (z. B. gespannte Ringsysteme, Mehrfachbindungen) und je stabiler die gebildeten Produkte und Nebenprodukte (z. B. Wasser, Stickstoff, Kohlendioxid, aber auch Aromaten) sind. Stark exotherm sind auch Umsetzungen mit Oxidationsmitteln wie

- > konzentrierte Salpetersäure,
- > Chromtrioxid, Kaliumpermanganat,
- > Wasserstoffperoxid,
- > Schwefeltrioxid und Oleum,
- > Chlor

sowie die Umsetzung mit starken Reduktionsmitteln wie

- > Wasserstoff.
- > metallorganische Verbindungen,
- > Silane.

Das Durchgehen der beabsichtigten Reaktion kann in einer nächsten Stufe auch Ursache für sekundäre Ereignisse sein. Zuerst führt es dazu, dass ein Temperaturniveau erreicht wird, welches oft als MTSR (Maximal erreichbare Temperatur beim Durchgehen der beabsichtigten Synthese-Reaktion) bezeichnet wird. Ausgehend von diesem Temperaturniveau können weitere Effekte, insbesondere Zersetzungsreaktionen ausgelöst werden.

### Kenne die Anlage: Aspekte der Wärmebilanz

Die bei einer Reaktion freiwerdende Energie soll in der Regel über die Behälterwandung an die Umgebung bzw. an das Kühlmittel abgeführt werden. Die resultierende Bilanz von Wärmeproduktion einerseits und Wärmeabfuhr andererseits hängt dabei von thermodynamischen, kinetischen und anlagespezifischen Parametern ab:

- > der Reaktionswärme der gewünschten Umsetzung,
- > der Reaktionswärme von Neben- und Folgereaktionen,
- > der spezifischen Wärmekapazität der Reaktionsmischung,
- > "latenten" Wärmekapazitäten wie Verdampfungsprozesse,
- > der Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen,
- > den Wärmedurchgangskoeffizienten des Systems,
- > der Größe der Austauschfläche für den Wärmetransport,
- > dem "Wärmespeichervermögen" der Behälterwandung,
- > den Temperaturen innerhalb und außerhalb des Reaktors.

Für eine optimal ausgelegte Anlage müssen alle Aspekte bekannt und aufeinander abgestimmt sein. Mangelnde Kenntnisse oder Abweichungen der zugrunde liegenden Parameter können dazu führen, dass die Wärmeproduktion überwiegt.

### Kenne die Anlage: Eintrag und Abfuhr von Wärmeenergie

Bei der Auswahl des Wärmeübertragungssystems für Apparate wie Reaktoren, Lagertanks und Rohrleitungen sollten die folgenden Punkte berücksichtigt werden:

- > Eine elektrische Heizung liefert Wärme bis zu jeder beliebigen Temperatur.
- > Eine Dampfheizung liefert Wärme bis zu ihrer eigenen Temperatur, die bei überhitztem Dampf oberhalb der Dampfdruckkurve liegen kann.

Wenn es darum geht, Produkte bei einer definierten Temperatur zu halten, sind Systeme mit zirkulierenden Flüssigkeiten elektrischen oder dampfbetriebenen Systemen überlegen.

Zur Ableitung der Reaktionswärme kann der Einsatz eines (niedrigsiedenden) Lösemittels in Erwägung gezogen werden. Die beste Verfahrenstemperatur ist dabei der Siedepunkt, der sich beispielsweise über den Prozessdruck den jeweiligen Erfordernissen anpassen lässt. Als relevante Aspekte der Auslegung müssen zum einen die Geschwindigkeit der Dampferzeugung (entsprechend erfolgt die Dimensionierung des Kondensationssystems), zum anderen der resultierende Druckanstieg und die Änderung des Siedepunkts bei einem Ausfall des Vakuums berücksichtigt werden.

### Kenne das Verhalten des Systems: Analyse möglicher Abweichungen

Abweichungen und Störungen des bestimmungsgemäßen Prozesses haben einen Einfluss auf die Wärmebilanz. Effekte, die zu einer Anreicherung des Reaktionspotenzials, einem Eintrag von Energie, einer verminderten Wärmeabfuhr oder einem Wärmestau führen, sind zu ermitteln und zu bewerten.

### Vermeide Bedingungen, die zu einer Akkumulation des Reaktionspotenzials führen können

Eine kritische Situation bei Synthesereaktionen entsteht, wenn bei einem dosierkontrollierten Prozess, bei dem die Wärmefreisetzung mit der Dosiergeschwindigkeit einhergehen soll und mit einer Unterbrechung der Zugabe der reaktiven Komponente auch die Wärmefreisetzung sofort zum Erliegen kommt, eine Akkumulation der Reaktionspartner erfolgt.

Auslöser für eine solche Störung kann eine unzureichende Durchmischung bei Ausfall des Rührers, eine zu schnelle Dosierung infolge von Fehlbedienung oder eine zu tiefe Temperatur der vorgelegten oder zudosierten Komponenten sein. In diesem Fall reagieren die Stoffe nicht schnell genug miteinander und im Reaktionsbehälter reichert sich das thermische Potenzial an. Nun kann eine später einsetzende Reaktion nicht durch das Unterbrechen der Zufuhr gestoppt werden.

#### Maßnahmen der Prozesssicherheit zur Vermeidung der Störung:

- > Überwachung der Mengen und der Temperatur, Freigabe der Dosierung nur bei Überschreiten der Untergrenze,
- > Begrenzung der Zulaufgeschwindigkeit mittels Blende in der Dosierleitung oder portionierte Zugabe mit Umsatz-
- > Überwachung der Durchmischung, Dosierstopp bei Ausfall des Rührers.

### Vermeide Bedingungen, die zu einem Eintrag von Energie führen können

Wird in einen Reaktions- oder Lagerbehälter zusätzlich Energie in Form von Wärme oder Fremdstoffen eingebracht, kann eine für den bestimmungsgemäßen Fall ausgelegte Anlage überfordert sein und zu einer kritischen Situation führen. Bei Synthesereaktionen wie auch bei Nebenreaktionen wird es auf einem höheren Temperaturniveau zu einer beschleunigten Reaktion und damit zu einer vermehrten Energiefreisetzung kommen, die möglicherweise nicht mehr abgeführt werden kann. Beispiele für einen zusätzlichen Energieeintrag sind versehentliches oder zu starkes Heizen sowie eine witterungs- oder umgebungsbedingte Aufheizung. Zu beachten ist auch der Energieeintrag durch eine nicht angemessene Rührer- oder Pumpenleistung, insbesondere bei viskosen Systemen.

Schließlich kann es zu unbeabsichtigten Reaktionen kommen, wenn reaktive Verbindungen ungewollt miteinander gemischt werden, zum Beispiel wenn Kühlwasser in die Reaktionsmasse eindringt oder wenn Chemikalien in einen falschen Behälter gefüllt werden und dort mit vorgelegten Stoffen exotherm reagieren. Zu berücksichtigen ist auch eine mögliche Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen.

#### Maßnahmen der Prozesssicherheit zur Vermeidung der Störung:

- > Design der Anlage hinsichtlich ihrer Aufstellung sowie der Leistung von Heizung, Pumpen, Rührer etc.,
- > Auswahl von Kühl-/Heizmitteln nach Reaktionsverhalten,
- > Wartung und Überprüfung von Anlagenteilen,
- > Verhinderung von Produktverwechselungen.

### Vermeide Bedingungen, die zu einer unzureichenden Abführung der Reaktionswärme führen können

Im Falle eines Versagens des Kühlsystems läuft die Wärmeproduktion der Synthesereaktion zunächst weiter und das freigesetzte Energiepotenzial kann durch die adiabatische Aufheizung des Reaktionsgemisches zu einer durchgehenden Reaktion führen.

Ursache für ein Versagen des Kühlsystems kann ein Ausfall der Kühlmittelpumpe oder eine Leckage im Rohrleitungssystem sein. Eine Verschlechterung der Wärmeabfuhr ergibt sich auch bei produktseitiger Filmbildung an der Kühlfläche (z. B. infolge von Polymerisation) oder kühlmittelseitigen Anbackungen (z. B. Algenbelag, Kalkablagerungen).

Probleme beim Anfahren oder ein schlechtes Design der Anlage, bei dem von falschen kinetischen Annahmen ausgegangen wurde, sowie eine witterungsbedingte hohe Kühlmitteltemperatur können ebenfalls Gründe für einen Verlust der Kontrolle über die Reaktion sein.

#### Maßnahmen der Prozesssicherheit zur Vermeidung der Störung:

- > Überwachung des Kühlmittels, Freigabe der Dosierung nur bei ausreichendem Mengenstrom und vorgegebener Temperatur.
- > Wartung und Kontrolle des Kühlmittelsystems.

### Vermeide Bedingungen, bei denen es zu einem Wärmestau kommen kann

Wenn die Wärmeableitung sehr gering ist, kann sich eine kritische Wärmebilanz ergeben, selbst wenn der Effekt, der die Wärme erzeugt, sehr langsam ist. Typische Wärmestau-Probleme haben mit unbeabsichtigten Reaktionen zu tun und kommen in Feststoffmassen und hochviskosen Flüssigkeiten vor. Sie treten besonders während langer Lagerzeiten sowie dem heißen Abfüllen von Chemikalien auf.

In Tanks ohne Rührwerk und bei niedrigviskosen Flüssigkeiten kann die natürliche Konvektion zum Wärmetransport innerhalb der Flüssigkeit beitragen. Dabei ist es jedoch wichtig zu beachten, dass eine natürliche Konvektion nur stattfindet, wenn nahe der Wandung ein thermischer Gradient vorhanden ist. Ein isolierter Tank wird sich dagegen stets adiabatisch verhalten.

Zwischenfälle aufgrund von Wärmestaubedingungen ereignen sich vor allem an peripheren Orten und unter unerwarteten Umständen. Unplanmäßige Unterbrechungen eines Verfahrens sollten dabei ganz besonders beachtet werden. Die Identifikation möglicher Toträume und anderer Bereiche, in denen es zu einem Wärmestau kommen kann, das Vermeiden von Zwischenlagerungen und die Überwachung der Temperatur an kritischen Orten sind Mittel, mit denen Wärmestaubedingungen beherrscht werden können

Das Durchgehen unbeabsichtigter Reaktionen beginnt typischerweise langsam, so dass eine gute Chance besteht, ihnen erfolgreich entgegenzuwirken, wenn sie zu einem frühen Zeitpunkt entdeckt werden.

#### Maßnahmen der Prozesssicherheit zur Vermeidung der Störung:

- > Vermeiden von Toträumen, Design der Anlage hinsichtlich Zwischenbehälter und ungenutzte Rohrleitungen,
- > Überwachung der Temperatur bei undurchmischten Systemen an verschiedenen Stellen (innen, außen, oben, unten),
- > Erstellung und Validierung eines Konzepts für den Umgang mit Betriebsstörungen und Verzögerungen im Prozessablauf.

### **Ergänzende Hinweise**

Die aufgezeigten "Maßnahmen der Prozesssicherheit" sind auf das jeweilige Verfahren anzupassen und sind gegebenenfalls nicht für jede Situation angemessen. Je nach Prozessführung (kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Betrieb mit Batch- oder Semibatch-Fahrweise) und thermischem Potenzial der Stoffe und Reaktionen sind weiterführende Betrachtungen erforderlich.

Bildnachweis:

Titelbild: Jedermann-Verlag GmbH

#### Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie

Postfach 10 14 80 69004 Heidelberg Kurfürsten-Anlage 62 69115 Heidelberg www.bgrci.de

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
- > Kontaktformular: www.bgrci.de/kontakt-schriften

### VISION ZERO **NULL UNFÄLLE – GESUND ARBEITEN!**

Die VISION ZERO ist die Vision einer Welt ohne Arbeitsunfälle und arbeitsbedingte Erkrankungen. Höchste Priorität hat dabei die Vermeidung tödlicher und schwerer Arbeitsunfälle und Berufskrankheiten. Eine umfassende Präventionskultur hat die VISION ZERO zum Ziel.

#### **Weitere Informationen**



Merkblatt R 001: Exotherme chemische Reaktionen - Grundlagen (DGUV Information 213-063)1



Merkblatt R 002: Maßnahmen der Prozesssicherheit in verfahrenstechnischen Anlagen (DGUV Information 213-064)



Merkblatt R 003: Sicherheitstechnische Kenngrößen – Ermitteln und Bewerten (DGUV Information 213-065)1



Merkblatt R 004: Thermische Sicherheit chemischer Prozesse (DGUV Information 213-067)1



Merkblatt R 005: Übertragung chemischer Synthesen vom Labor bis in den Betrieb (DGUV Information 213-068)1



Merkblatt R 007: Lehren aus Ereignissen – Sicherheitstechnische Erkenntnisse für die Bewertung chemischer Reaktionen und thermisch sensibler Stoffe1



Merkblatt R 008: Polyreaktionen und polymerisationsfähige Systeme (DGUV Information 213-097)1



ISSA-01: Das PAAG-Verfahren - Methodik, Anwendung, Beispiele<sup>2</sup>



ISSA-02: Gefahrenermittlung und Gefahrenbewertung in der Anlagensicherheit – Praxisbewährte Methoden<sup>2</sup>



Technische Regel für Anlagensicherheit TRAS 410 "Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen"

#### Bezugsquellen:

- <sup>1</sup> medienshop.bgrci.de Mitgliedsbetriebe der BG RCI können alle Schriften der BG RCI in einer der Betriebsgröße angemessenen Anzahl kostenlos beziehen.
- <sup>2</sup> Freier Download unter downloadcenter.bgrci.de
- <sup>3</sup> Freier Download unter www.kas-bmu.de