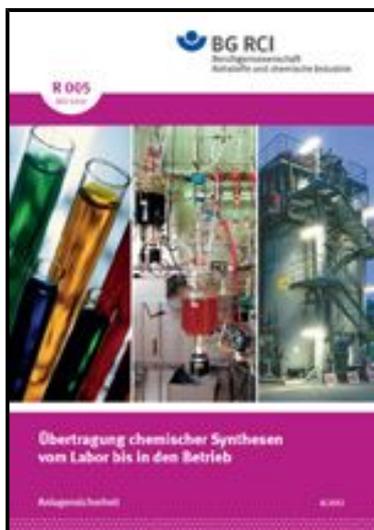


## Anlagensicherheit

# Übertragung chemischer Synthesen vom Labor bis in den Betrieb



R 005  
DGUV Information 213-068 (bisher BGI 5002)  
Stand: August 2012

## Inhaltsverzeichnis dieses Ausdrucks

Titel .....	3
1 Anwendungsbereich .....	3
2 Begriffsbestimmungen .....	4
3 Synthesen im Technikumsmaßstab .....	5
3.1 Fragestellungen bei Technikumsversuchen .....	5
3.2 Gefahrenpotentiale bei Versuchen in technischem Maßstab .....	6
3.2.1 Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre in gefahrdrohender Menge .....	6
3.2.2 Umgang mit Gefahrstoffen .....	6
3.2.3 Durchgehen der Reaktion .....	7
3.2.4 Veränderte Prozessbedingungen .....	8
3.2.5 Wissenstransfer .....	9
3.3 Systematische Vorgehensweise bei der Übertragung von Laborversuchen in den technischen Maßstab .....	9
3.3.1 Erstellen einer Laborvorschrift .....	11
3.3.2 Festlegen, Ermitteln, Bewerten und Dokumentieren relevanter Stoff- und Reaktionsdaten .....	12
3.3.3 Übergabegespräch und Übergabeprotokoll .....	13
3.3.4 Bereitstellen der Anlage und systematische Gefährdungsanalyse .....	13
3.3.5 Probelauf .....	14
4 Übergabe von Synthesen an (andere) Betriebe .....	15
5 Änderungen an bestehenden Verfahren .....	15
Anhang 1 - Übergabeprotokoll: .....	16
Anhang 2 - Literaturverzeichnis .....	29
Bildnachweis .....	31
Sonstiges .....	32

Das vorliegende Merkblatt konzentriert sich auf wesentliche Punkte einzelner Vorschriften und Regeln. Es nennt deswegen nicht alle im Einzelfall erforderlichen Maßnahmen. Seit Erscheinen des Merkblatts können sich darüber hinaus der Stand der Technik und die Rechtsgrundlagen geändert haben.

Das Merkblatt wurde sorgfältig erstellt. Trotzdem wird der Unternehmer nicht von der Pflicht und Verantwortung befreit, die Angaben auf Vollständigkeit, Aktualität und Richtigkeit selbst zu überprüfen.

In den Betrieben nehmen Frauen und Männer gleichermaßen verantwortungsvolle Aufgaben wahr. Um das Lesen zu erleichtern, wird in diesem Merkblatt – wie auch in den Vorschriften – unabhängig davon nur von „dem Unternehmer“ bzw. „dem Vorgesetzten“ gesprochen.

Das Arbeitsschutzgesetz spricht vom Arbeitgeber, das Sozialgesetzbuch VII und die Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaften vom Unternehmer. Beide Begriffe sind nicht völlig identisch, weil Unternehmer nicht notwendigerweise Arbeitnehmer beschäftigen. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Thematik ergeben sich daraus keine relevanten Unterschiede, so dass der Begriff „Unternehmer“ verwendet wird.

## 1 Anwendungsbereich

Um einen Prozess im großen Maßstab sicher und wirtschaftlich betreiben zu können, sind in der Regel Vorversuche in kleinerem Maßstab erforderlich, aus denen Betriebsweise, Anlagenparameter und Sicherheitsmaßnahmen abgeleitet werden.

**Ziel dieses Merkblattes ist es,**

- Hinweise auf sicherheitstechnisch relevante Daten zu geben, die als Beurteilungsgrundlage für eine sichere Reaktionsführung im Technikum bzw. im Produktionsbetrieb erforderlich sein können sowie
- eine systematische Vorgehensweise bei der Übertragung von Laborverfahren ins Technikum beispielhaft vorzustellen.

### Labor

Bei der Entwicklung eines neuen Produktes – z. B. eines neuen Wirkstoffes – wird zunächst im Labor ein chemischer Syntheseweg ermittelt. Im Vordergrund stehen hierbei stoffliche Aspekte wie die **Optimierung der Reaktionsparameter** hinsichtlich Qualität und Ausbeute. Fragestellungen der Anlagensicherheit stehen in diesem Stadium nicht im Mittelpunkt der Untersuchungen.

### Technikum

Die Entwicklung des technischen Verfahrens erfolgt meist in einem Technikum. Hier können Ansatzmengen schrittweise vergrößert, das **Verfahren optimiert** und gegebenenfalls die Übertragung in die Produktion vorbereitet werden.

Bei der Durchführung chemischer Reaktionen im Technikumsmaßstab entstehen oft Gefährdungen, die im Labor nicht auftreten. Reaktionen können, wenn sie im größeren Maßstab durchgeführt werden, außer Kontrolle geraten, auch wenn sie im Labor gut beherrscht werden. Mögliche Folgen sind:

- Brand
- Explosion
- Stofffreisetzung

## Betrieb

Ähnlich verhält es sich, wenn ein neues Syntheseverfahren aus dem Technikum in den Produktionsbetrieb überführt wird, sofern hierbei eine erhebliche Maßstabsvergrößerung erfolgt.

## Beurteilung

Für die sichere Durchführung einer Synthese im größeren Maßstab ist daher stets eine Gefährdungsbeurteilung erforderlich<sup>1</sup>, die eine sicherheitstechnische Beurteilung des Verfahrens einschließen sollte. Gefahren, die sich aus

- den chemischen Eigenschaften und dem physikalischen Zustand der beteiligten Stoffe sowie
- den Wechselwirkungen zwischen Stoff, Mensch, Technik und Umfeld

ergeben, sind vor der Übertragung systematisch zu ermitteln und zu bewerten.

## Hinweise

In Abschnitt 4 dieses Merkblattes werden Analogschlüsse für die Aspekte Lohnsynthese, Verfahrensentwicklung durch Dienstleistungslabors, Verlagerung des Prozesses in andere Betriebe und Zukauf „schlüsselfertiger“ Anlagen gezogen. Abschnitt 5 befasst sich mit Änderungen an bestehenden Prozessen und Anlagen.

In Anhang 1 dieses Merkblattes wird ein sogenanntes Übergabeprotokoll für den Wissenstransfer thermischer Prozesssicherheit vom Labor in den technischen Maßstab vorgestellt.

# 2 Begriffsbestimmungen

## Technikum

Ein Technikum kann verschiedenen Unternehmenszielen dienen. Deshalb existieren von Firma zu Firma ganz unterschiedliche Namen für ein Technikum, z. B. „Pilot-Anlage“ oder „Kilo-Labor“. Im Folgenden wird unter dem Begriff Technikum verstanden:

In einem Technikum werden Produkte erstmals in größerem Maßstab hergestellt. Hierbei werden insbesondere auch Informationen gewonnen, die aus Laborversuchen nicht zu ermitteln sind. Ziel ist es unter anderem, Prozessbedingungen hinsichtlich Qualität, Wirtschaftlichkeit, Anlagensicherheit sowie Umwelt- und Gesundheitsschutz zu optimieren sowie gegebenenfalls Kalkulationsunterlagen für die Übertragung eines Syntheseprozesses in neue oder vorhandene Produktionsanlagen zu erhalten.

Technika haben häufig den Charakter einer chemischen Anlage. Die hergestellten Mengen variieren von einigen Kilogramm bis zu mehreren Tonnen pro Monat. Der **genehmigungsrechtliche Status** reicht von einer Baugenehmigung (wonach ein Technikum wie ein Laboratorium errichtet und betrieben werden darf, solange die Produkte ausschließlich zu eigenen Forschungszwecken hergestellt werden) bis zu einer Genehmigung gemäß Bundesimmissionsschutzgesetz<sup>2</sup> (wenn das Technikum als chemische Anlage zur „fabrikmäßigen Herstellung“ angesehen wird und die Produkte vermarktet werden).

Aus dem Blickwinkel des **Arbeitsschutzes** gelten für Technika dieselben Vorschriften und Regelwerke wie für die Errichtung und den Betrieb chemischer Produktionsanlagen. Dies sind vor allem die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) mit den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), die Arbeitsstättenverordnung (ArbStättV) mit Arbeitsstätten-Richtlinien (ASR) und die Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV)<sup>3</sup>.

1 Siehe Anhang 2, Nr. 6 (§ 3); Nr. 1 (§ 3); Nr. 2 (§ 16)

2 Siehe Anhang 2, Nr. 4

## **Verfahren**

Als Verfahren wird hier die Durchführung eines chemischen oder physikalischen Prozesses in einer festgelegten Anlage bezeichnet, deren konstruktive Parameter (z. B. der Ansprechdruck und die Abführleistung der Druckentlastungseinrichtung) zusammen mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stoffe und Reaktionen als Randbedingungen das Sicherheitskonzept des Verfahrens mitbestimmen. Für die beschriebene Vorgehensweise mit Übergabegespräch, Übergabeprotokoll und systematischer Sicherheitsbetrachtung ist es zunächst unerheblich, ob die Anlage mit ihren Apparaten und Rohrleitungen bereits gebaut oder als neue Anlage zunächst nur geplant ist.

## **Sicherheitskonzept**

Das Sicherheitskonzept eines Verfahrens legt fest, mit welchen konstruktiven, prozessleitetechnischen oder organisatorischen Maßnahmen die unterschiedlichen Gefahrenpotentiale, die sich aus den involvierten Stoffen und Reaktionen ergeben, für eine sichere Durchführung des Verfahrens beherrscht werden.

## **Übergabegespräch und Übergabeprotokoll**

Die möglichen Gefährdungen, die bei der Übertragung eines Laborverfahrens in den technischen Maßstab auftreten können, müssen identifiziert und bekannte Gefahrenpotentiale an den neuen Verantwortlichen weitergegeben werden. Daher sind eine systematische Vorgehensweise bei der Übertragung von Synthesen aus dem Labor in das Technikum bzw. in einen neuen Betrieb mit einer Aussprache zwischen Verfahrensgeber und Verfahrensnehmer sowie die entsprechende Dokumentation sinnvoll. Im Folgenden wird für diese Besprechung der Begriff „Übergabegespräch“, für die Dokumentation „Übergabeprotokoll“ verwendet.

# **3 Synthesen im Technikumsmaßstab**

## **3.1 Fragestellungen bei Technikumsversuchen**

Typisch für Technikumsversuche ist die Bearbeitung folgender Fragestellungen:

### **Maßstabsvergrößerung**

Übliche Faktoren für eine Maßstabsvergrößerung vom Labor zum Technikum sind je nach Prozess 1:10 bis 1:1 000. Beim Schritt zur Produktionsanlage kommt noch einmal ein Faktor von 1:10 bis 1:1 000 hinzu, d. h. vom Labor bis zur Produktion erfolgt eine Maßstabsvergrößerung bis zu einem Faktor von 1:1 000 000.

### **Einfluss der Apparatur**

Durchmischungsverhältnisse hängen ebenso wie die Kühlung sehr stark von Art und Größe der Apparatur sowie von Wirkungsweise und Umfangsgeschwindigkeit des Rührers ab. Technikumsversuche zeigen, ob bzw. unter welchen Bedingungen die gewünschte Reaktion und die erforderliche Produktqualität möglich sind.

### **Bildung von Nebenprodukten**

Nebenprodukte beeinflussen die Qualität des Produktes. Aufgrund der Bedingungen im Technikum werden oft Nebenprodukte gebildet, die im Labor nicht entstehen. Im Technikum besteht oft erstmals die Möglichkeit, Edukte in technischer Qualität (sogenannte Bulkware) und recycelte Lösemittel einzusetzen und deren Einfluss zu studieren.

## **Isolierung und Reinigung von Produkten**

Die bei der Synthese erzeugten Produkte müssen durch Destillieren, Filtrieren, Zentrifugieren, Umkristallisieren, Waschen, usw. isoliert und gereinigt werden. Die Verfahrensparameter unterscheiden sich im Technikum gegebenenfalls deutlich von denen im Labor, so dass sich ein Optimierungspotential bieten kann.

## **3.2 Gefahrenpotentiale bei Versuchen in technischem Maßstab**

Bei Versuchen in technischem Maßstab können sich durch die Gefahrenfelder Explosion, Stofffreisetzung und durchgehende Reaktion für die Beschäftigten verschiedene Gefährdungen ergeben.

### **3.2.1 Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre in gefahrdrohender Menge**

Organische Lösemittel (in Anhang 1 beispielsweise Tetrahydrofuran) sind meistens entzündbare Flüssigkeiten. Im Labor kann sich im Abzug bei hohen Luftwechselraten in der Regel keine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre bilden. Im Technikum dagegen muss bei Abfüllarbeiten, beim Öffnen des Reaktors oder vergleichbaren Situationen mit der Bildung einer gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre gerechnet werden. Folgende Aspekte sind zu berücksichtigen:

#### **Heiße Oberflächen**

Dampf/Luft-Gemische können sich an heißen Oberflächen entzünden. Rohrleitungen, die eine höhere Oberflächentemperatur als 80 % der Zündtemperatur besitzen können und im Bereich möglicherweise austretender Dämpfe liegen, müssen für die Dauer der Versuche abgesperrt werden. Auch sonstige heiße oder möglicherweise heiß werdende Oberflächen im Betrieb sind zu berücksichtigen, z. B. Lampen, Wellendurchführungen und Antriebsmotoren.

#### **Elektrostatische Aufladung**

Die gesamte Technikumsanlage muss geerdet sein, um elektrostatische Entladungsvorgänge zu vermeiden. Bei Pumpvorgängen sind Fässer usw. ebenfalls zu erden sowie die höchstzulässigen Fördergeschwindigkeiten zu beachten.

#### **Zoneneinteilung**

Beim Umgang mit entzündbaren Flüssigkeiten, Gasen oder Feststoffen ist eine Zoneneinteilung gemäß Betriebsicherheitsverordnung<sup>4</sup> vorzunehmen und im Explosionsschutzdokument festzuhalten. Die eingesetzten elektrischen und nichtelektrischen Betriebsmittel müssen entsprechend den Zonen explosionsgeschützt ausgelegt sein.

### **3.2.2 Umgang mit Gefahrstoffen**

Im Labor können krebserzeugende Chemikalien (in Anhang 1 beispielsweise Dibrom-Ethan) relativ einfach gehandhabt werden. Die Apparatur wird im Abzug betrieben, Dibrom-Ethan z. B. mit Hilfe einer Spritze aus dem mit einer Membran verschlossenen Originalgebinde entnommen und direkt in die Laborapparatur eingefüllt. Unter diesen Bedingungen besteht für die Beschäftigten nicht die Gefahr einer Exposition gegenüber dem krebserzeugenden Gefahrstoff.

---

4 Siehe Anhang 2, Nr. 1 (§ 5)

Im Technikum dagegen sind Sicherheitsvorkehrungen erforderlich, um eine Exposition der Beschäftigten zu vermeiden:

### Anlieferung

Dibrom-Ethan kann z. B. in einem Container angeliefert und im Gaspendelverfahren in einen Vorratsbehälter gepumpt werden. Beim Entfernen der Anschlüsse müssen die Beschäftigten durch geeignete persönliche Schutzausrüstungen (Schutzkleidung, Atemschutz) gegen Reste in den Füllleitungen geschützt werden.

### Syntheseschritt

Dibrom-Ethan ist während des gesamten Verfahrens im geschlossenen System zu handhaben. Abluft- und Probenahmesysteme müssen so ausgelegt sein, dass der Stoff nicht in die Umgebung gelangen kann. Die Reaktionsmischung bzw. das Produkt sollte erst dann offen gehandhabt werden, wenn durch eine Analyse sichergestellt ist, dass Dibrom-Ethan vollständig abreagiert ist. Andernfalls müssen geeignete persönliche Schutzausrüstungen getragen werden.

### Instandhaltungsarbeiten

Für Instandhaltungsarbeiten (dazu gehören Wartung, Instandsetzung und Prüfung) müssen alle mit Dibrom-Ethan kontaminierten Anlagenteile gespült werden können. Leitungen sind so zu verlegen, dass sich keine Rückstände ansammeln können. Vor dem Öffnen der Anlage sollte durch eine Messung sichergestellt werden, dass Dibrom-Ethan vollständig entfernt ist. Andernfalls sind geeignete persönliche Schutzausrüstungen zu tragen.

## 3.2.3 Durchgehen der Reaktion

Bei der Maßstabsvergrößerung einer dosierkontrollierten Reaktion vom Labor ins Technikum kann sich die Wärmebilanz entscheidend verändern. Für eine Beispiel-Reaktion mit der Brutto-Reaktionswärme  $360 \text{ kJ kg}^{-1}$  sind in der nachfolgenden Abbildung 1 die wichtigsten thermischen Daten bei einer Reaktionstemperatur von  $80^\circ \text{C}$  zusammengestellt und Labor- und Technikumsmaßstab verglichen. Dabei wurden folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

- Die Reaktionsmasse hat die Dichte  $1 \text{ g cm}^{-3}$  und nimmt das Reaktor-Nennvolumen ein.
- Die Wärmedurchgangszahl beträgt in beiden Apparaturen  $500 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , die wirksame Temperaturdifferenz für die Kühlung  $30^\circ \text{C}$ .

Aus Abbildung 1 ergibt sich, dass bei einer Vergrößerung des Maßstabs um den Faktor 1 000 die Kühlleistung nur um den Faktor ca. 100 von 0,69 kW auf 66 kW zunimmt. Die Reaktionsleistung dagegen steigt bei dieser Maßstabsvergrößerung um den Faktor 1 000 und nimmt darüber hinaus mit zunehmender Dosiergeschwindigkeit zu. Dies bedeutet, dass in Abhängigkeit von Behältergröße und Dosiergeschwindigkeit im Labor geheizt werden muss, im Technikum dagegen eine Kühlung erforderlich und diese gegebenenfalls sogar unzureichend ist.

Abbildung 1: Thermische Daten beim scale-up – ein Beispiel

	Labor	Technikum
Reaktorgröße	1 l	1 m <sup>3</sup>
Kühlfläche	0,046 m <sup>2</sup>	4,4 m <sup>2</sup>
spezifische Kühlfläche	46 m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup>	4,4 m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup>

Wärmeverlustkoeffizient	1,1 W kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	0,1 W kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
spezifischer Wärmeverlust	60 W kg <sup>-1</sup>	6 W kg <sup>-1</sup>
spezifische Kühlleistung	15 kW m <sup>-2</sup>	15 kW m <sup>-2</sup>
Kühlleistung	0,69 kW	66 kW
Reaktionsleistung bei 3 Stunden Dosierzeit	0,03 kW Heizen erforderlich	33 kW Kühlung ausreichend
Reaktionsleistung bei 2 Stunden Dosierzeit	0,05 kW keine Kühlung erforderlich	50 kW Kühlung ausreichend
Reaktionsleistung bei 1 Stunde Dosierzeit	0,1 kW Kühlung ausreichend	100 kW Kühlung unzureichend

### 3.2.4 Veränderte Prozessbedingungen

#### Verunreinigungen

Beim Einsatz von Bulkware können Fremdstoffe wie Halogen- oder Metallionen eingeschleppt werden, die einen erheblichen Einfluss auf die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches haben. Bei Destillationsprozessen sowie bei mehrfachem Gebrauch von recyclichten Lösemitteln können sich Verunreinigungen und gebildete Nebenprodukte gegebenenfalls anreichern.

#### Werkstoffeinflüsse

Aufgrund der veränderten Behältermaterialien kann es zu katalytischen Effekten kommen, die den gewünschten Verlauf der Reaktion und das gebildete Produktspektrum verändern. Insbesondere bei dem Kontakt mit Eisen oder Buntmetallen sind bei manchen Stoffen Zersetzungsreaktionen möglich.

#### pH-Wert und Dosierreihenfolge

Von großer Bedeutung ist in etlichen Fällen die Einhaltung des richtigen pH-Wert-Bereiches, der Konzentrationsverhältnisse oder der Reihenfolge der Zugabe. Bei der technischen Durchführung von Dosier- und Mischvorgängen kann es gegebenenfalls zu Konzentrationsverschiebungen bis hin zur Konzentrationsumkehr und dadurch zur Bildung autokatalytisch wirkender Nebenprodukte kommen, die eine durchgehende Reaktion auslösen können.

#### Längere Verweilzeit

Kommt es, beispielsweise durch einen Anlagenstillstand, zu Verzögerungen in der Weiterverarbeitung des Reaktionsgemisches, können ggf. exotherme Nebenreaktionen, die im bestimmungsgemäßen Betrieb einen vernachlässigbaren Einfluss haben, durch die Bildung autokatalytisch wirkender Nebenprodukte eine Zersetzung des gesamten Reaktionsansatzes initiieren. Auch Ablagerungen können ähnliche Effekte auslösen.

#### Gasfreisetzung

Bei der Maßstabsvergrößerung ist weiterhin zu beachten, dass bei gasbildenden Reaktionen die Abgasleitungen und die nachgeschalteten Behandlungsanlagen für die maximal auftretenden Gasmengenströme ausgelegt sind. Ist bei Zersetzungsreaktionen mit einer Gasbildung zu rechnen, sind bei dem vorgesehenen Einbinden von Druckentlastungseinrichtungen diese entsprechend auszulegen.

### 3.2.5 Wissenstransfer

Die möglichen Gefährdungen, die bei der Übertragung eines Laborverfahrens in den technischen Maßstab auftreten können, müssen identifiziert werden. Ein geeignetes Procedere für den Wissenstransfer von Verfahrensgeber (z. B. Laborbearbeiter) zu Verfahrensnehmer (z. B. Technikumsleiter) ist das sogenannte Übergabegespräch mit dem zugehörigen Übergabeprotokoll. Die möglichen Inhalte dieses Dokuments werden in den nächsten Abschnitten beschrieben.

## 3.3 Systematische Vorgehensweise bei der Übertragung von Laborversuchen in den technischen Maßstab

Der Weg von der Auswertung der Laborversuche bis zum ersten Probelauf im Technikum kann in fünf Phasen unterteilt werden, die hinsichtlich der verwendeten und entstehenden Stoffe einerseits und der Anlage andererseits mögliche Gefährdungen aufzeigen (Abbildung 2). Diese Schrittfolge gilt in analoger Weise auch, wenn ein Prozess vom Labor direkt in den Betrieb übertragen wird.



Abbildung 2: Ablaufdiagramm zur Übertragung von Verfahren in den technischen Maßstab

1	Übertragen eines Laborverfahrens in den technischen Maßstab?	nein →	Ende	
	Erstellen einer Laborvorschrift			
2	Festlegen relevanter Stoff- und Reaktionsdaten			
	Sind alle Daten vorhanden?	nein →	Festlegen und Durchführen eines Prüfprogramms	Weiter im Ablaufdiagramm
	Dokumentieren der Daten			
3	Sicherheitstechnische Beurteilung der Stoffe und Reaktionen			
	Ist ein ungefährlicher Umgang mit Stoffen und Reaktionen prinzipiell möglich?	nein →	Substitution von Stoffen und Synthesewegen	Zurück zu 1
	Festlegen sicherheitstechnischer Randbedingungen in einem Übergabegespräch und Dokumentation in einem Übergabeprotokoll			
4	Bereitstellen der Anlage, Auswahl der Schutzmaßnahmen und Dokumentation des Sicherheitskonzeptes			
	Entsprechen die konstruktive Ausführung und die technische Ausrüstung der Anlage den unter Schritt 3 festgelegten sicherheitstechnischen Randbedingungen bzw. ist mit dem vorhandenen Sicherheitskonzept eine sichere Durchführung gewährleistet?	nein →	Nachrüsten der Anlage oder Änderung des Verfahrens	Weiter nach 5 Zurück zu 1
5	Erstellen einer Arbeitsvorschrift, Unterweisen der Beschäftigten, Probelauf			
	Dokumentation und Auswertung der Technikumsversuche			

An der Übertragung von Laborversuchen in den technischen Maßstab sind immer mehrere Fachstellen/ Fachfunktionen beteiligt. Um die Zusammenarbeit effektiv zu organisieren und Reibungsverluste an den Schnittstellen zu vermeiden, können die einzelnen Zuständigkeiten z. B. anhand einer Matrix festgelegt werden, wie sie Abbildung 3 beispielhaft zeigt.

Abbildung 3: Mögliche Zuständigkeiten bei der Übertragung eines Verfahrens vom Labor ins Technikum

Fachstelle/Fachfunktion Tätigkeit	Labor	Technikum/ Betrieb	Verfahrens-/ Arbeits- sicherheit	Sonstige Stellen (Beispiele)
Erstellen einer Laborvorschrift	x	x	x	
Festlegen relevanter Stoff- und Reaktionsdaten	x	x	x	
Festlegen eines Prüfprogramms für fehlende Daten	x	x	x	Sicherheitslabor, Analytik, Toxikologie: Durchführung des Prüf- programms mit Dokumen- tation der neuen Daten
Dokumentation der relevanten Daten	x		(x)	
Sicherheitstechnische Beurtei- lung der Stoffe und Reaktionen	x	x	x	
Übergabegespräch mit Über- gabeprotokoll	x	x	x	
Festlegen technischer Maßnahmen		x	x	Technische Überwachung, Prozessleittechnik
Festlegen organisatorischer Maßnahmen		x	x	
Festlegen personengebundener Maßnahmen		x	x	Betriebsarzt
Aufbau und Abnahme der Versuchsanlage		x	(x)	Technische Überwachung, Prozessleittechnik
Ausarbeiten der Arbeitsvorschrift	(x)	x		
Unterweisen der Beschäftigten		x		
Probelauf und Auswertung der Technikumsversuche	x	x	(x)	

### 3.3.1 Erstellen einer Laborvorschrift

Ist die Entscheidung gefallen, ein Laborverfahren in den technischen Maßstab zu übertragen, ist eine Vorschrift zu erstellen, die neben Formelschema und Prozessparametern auch Erkenntnisse und Beobachtungen des Laborpersonals zusammenfasst. Gegebenenfalls lassen sich aus Verfärbungen des Produktes, starken Temperaturerhöhungen und Aufschäumen der Reaktionsmischung usw. erste Rückschlüsse auf sicherheitstechnische Problemstellungen ziehen.

Abbildung 4: Forschungslabor



### 3.3.2 Festlegen, Ermitteln, Bewerten und Dokumentieren relevanter Stoff- und Reaktionsdaten

Ein Team von Mitarbeitern aus Labor, Technikum bzw. Betrieb und Verfahrenssicherheit legt fest, welche Informationen erforderlich sind, um die sichere Durchführung des Verfahrens im technischen Maßstab beurteilen zu können. Hierzu können gehören:

- Stoffbezeichnungen, Stoffmengen
- Chemische, physikalische, toxikologische Stoffeigenschaften
- Reaktionsverhalten, thermische Reaktions- und Stabilitätsdaten
- Werkstoffverhalten, Korrosionsproblematik
- Sicherheitsdatenblätter und Betriebsanweisungen
- Angaben zum Umweltschutz (Abluft, Abwasser, Reststoffe)

Fehlende Daten sind zu ermitteln. Die Vollständigkeit der Daten ist in der Regel auch Voraussetzung für die Genehmigungsunterlagen.

Auf Basis der Daten berät die jeweils zuständige Fachstelle (z. B. die Verfahrenssicherheit) den Verfahrensgeber hinsichtlich der sicherheitstechnischen Beurteilung der Stoffe und Reaktionen. Dabei ist die Frage zu klären, ob die davon ausgehenden Gefahren prinzipiell beherrschbar sind. Die Erkenntnisse werden zusammenfassend dokumentiert (siehe Anhang 1) und dienen der Vorbereitung des Übergabegesprächs.

Abbildung 5: Untersuchungen im Sicherheitslabor



### 3.3.3 Übergabegespräch und Übergabeprotokoll

Abbildung 6: Übergabegespräch



Übergabegespräch und Übergabeprotokoll sind wesentliche Elemente im Rahmen der Erstellung bzw. Fortschreibung von Sicherheitskonzepten. Ziele sind insbesondere die

- Erfüllung gesetzlicher Vorschriften hinsichtlich der Gefährdungsbeurteilung und Festlegung spezieller Arbeitsschutzmaßnahmen,
- Identifizierung genehmigungsrechtlicher Anforderungen,
- Berücksichtigung umwelttechnischer Anforderungen und Bewertung möglicher umweltrelevanter Auswirkungen.

Im Rahmen des Übergabegesprächs werden von Verfahrensgeber und Verfahrensnehmer die vorliegenden Informationen unter den folgenden Gesichtspunkten bewertet:

- Vollständigkeit
- Plausibilität
- Konsequenzen

Hierfür müssen unter Umständen weitere Fachleute (z. B. Arbeitssicherheit, Verfahrenssicherheit) hinzugezogen werden. Auf Basis der ermittelten Gefahrenpotentiale wird festgelegt, welche sicherheitstechnischen Anforderungen zu erfüllen sind, um die sichere Durchführung des Verfahrens im geplanten Maßstab zu gewährleisten. Dabei können bereits konkrete technische, organisatorische und personenbezogene Maßnahmen vorgesehen werden.

Das Übergabeprotokoll fasst alle gesammelten Stoff- und Reaktionsdaten sowie die Ergebnisse des Übergabegesprächs zusammen. Mit dem Übergabeprotokoll soll sichergestellt werden, dass

- vor der Übergabe von neuen Stoffen, Reaktionen und technischen Verfahren alle notwendigen Informationen vorliegen,
- beim Übergabegespräch alle zur Bewertung der vorliegenden Informationen notwendigen Funktionsträger eingebunden sind und der Bedarf für eventuell zusätzliche Informationen festgelegt werden kann,
- nach dem Übergabegespräch eine nachvollziehbare Dokumentation aller Informationen erfolgt.

### 3.3.4 Bereitstellen der Anlage und systematische Gefährdungsanalyse

Anhand des Übergabeprotokolls, dem aus der Laborvorschrift entwickelten Entwurf einer Herstellvorschrift und Informationen zur Anlage (z. B. R&I-Schema) führt der Verfahrensnehmer, ggf. mit Unterstützung anderer Fachleute (z. B. Prozessleittechnik, Arbeitssicherheit, Verfahrenssicherheit), eine systematische

---

Gefahrenanalyse<sup>5</sup> durch. Dabei werden nicht nur der Normalbetrieb untersucht, sondern auch mögliche Abweichungen hiervon.

Gefahrenquellen, die bei der Durchführung im technischen Maßstab auftreten können, werden hinsichtlich ihrer potentiellen Auswirkungen bewertet und entsprechende technische, organisatorische und personenbezogene Maßnahmen festgelegt.

Es ist darauf zu achten, dass das neue Verfahren mit den vorhandenen Schutzkonzepten des Technikums (bzw. des Betriebes) und den im Übergabeprotokoll dokumentierten Anforderungen kompatibel ist. Ggf. sind die Unterlagen wie z. B. Brandschutzkonzept und Explosionsschutzdokument fortzuschreiben und der Bedarf für die Ermittlung zusätzlicher Informationen festzulegen. Ergebnis dieses Arbeitsschrittes sind die aktualisierte Herstellvorschrift und die Dokumentation der Gefährdungsanalyse.

Dieser Schritt kann gemeinsam mit dem Übergabegespräch durchgeführt werden.

Abbildung 7: Besichtigung der Anlage



Die geplante Anlage wird nun im Technikum bzw. Betrieb realisiert. Sind Umbauten erforderlich, ist darauf zu achten, dass durch das neue Verfahren keine neuen Gefahrenquellen für benachbarte Anlagen geschaffen werden. Werden Anlagen z. B. über eine gemeinsame Abluftanlage miteinander verbunden, können eventuell Stoffe in benachbarte Anlagen gelangen und dort oder in der gemeinsamen Leitung gefährliche Reaktionen auslösen.

Der Aufbau erfolgt möglicherweise bei laufendem Betrieb, d. h. andere Versuche werden parallel durchgeführt. Technikumpersonal und „externe“ Beschäftigte wie Schlosser, Elektriker arbeiten neben- oder miteinander. Es sind Maßnahmen zu treffen, um eine gegenseitige Gefährdung zu vermeiden. Daher ist eine gute Abstimmung aller stattfindenden Arbeiten unbedingt notwendig. Betriebsfremde Beschäftigte müssen sich vor Beginn der Arbeiten bei dem für den Arbeitsbereich Zuständigen anmelden und sind einzuweisen. Gegebenenfalls sind Erlaubnisscheine auszufertigen, z. B. beim Befahren von Behältern oder beim Schweißen in explosionsgefährdeten Bereichen.

### 3.3.5 Probelauf

Vor Aufnahme der Arbeiten sind die Beschäftigten anhand der Herstellvorschrift und der Betriebsanweisungen zu unterweisen. Dazu sollten in der Herstellvorschrift aufgeführt sein:

- Beschreibung des Verfahrens (Stoffe, Anlage)
- Ansatzmengen, Verfahrensparameter
- Probenahmeverfahren
- Verhalten bei Abweichungen von Sollwerten
- Verhalten bei möglichen Störungen
- Betriebsanweisungen für Stoffe

---

5 z. B. mittels Checkliste, Literatur siehe Anhang 2, Nr. 11

- Betriebsanweisungen für Maschinen
- Erforderliche persönliche Schutzausrüstungen
- Anfahr- und Abfahrvorschriften
- Hinweise zu Arbeitssicherheit und Explosionsschutz

Die Ergebnisse des Probelaufs sollten dokumentiert und mit dem Verfahrensgeber sowie gegebenenfalls den betroffenen Fachabteilungen besprochen werden.

Abbildung 8: Probelauf



## 4 Übergabe von Synthesen an (andere) Betriebe

Aus dem Blickwinkel der Verfahrenssicherheit gelten für eine Übertragung von Synthesen zur fabrikmäßigen Herstellung<sup>6</sup> in eigene Produktionsstätten, aber auch bei Fremdvergabe (z. B. bei sogenannten Lohnsynthesen), bei einer Verfahrensentwicklung durch Dienstleistungslabors (z. B. bei der sogenannten Integrierten Prozessentwicklung) oder bei einer Verlagerung des Verfahrens in andere Betriebe im Wesentlichen die gleichen Fragestellungen, die in Abschnitt 3 thematisiert sind.

Sofern das Procedere „Übergabeprotokoll“ bereits für den Schritt vom Labor ins Technikum erfolgt ist, können die vorliegenden Daten zugrunde gelegt werden, was eine Vereinfachung des Vorgehens ermöglicht und die durchgängige Dokumentation des Verfahrens gewährleistet. Anderenfalls können die erforderlichen Daten je nach Vereinbarung der Vertragspartner entweder vom Verfahrensgeber oder vom Verfahrensnehmer zur Verfügung gestellt werden. Auch bei einem Zukauf „schlüsselfertiger“ Anlagen und Verfahren sollte mit dem Anlagenbauer/Verfahrensgeber ein Übergabegespräch mit entsprechender Dokumentation geführt werden.

Problematisch stellt sich hin und wieder die Frage nach Betriebsgeheimnissen dar. Um haftungsrechtliche Ansprüche auszuschließen, dürfen sicherheitsrelevante Informationen zu Stoffen und Reaktionsverhalten vom Verfahrensgeber nicht zurückgehalten werden. Da die Verantwortung für die sichere Durchführung der Synthese beim Verfahrensnehmer liegt, sind gegebenenfalls fehlende Informationen von diesem zu beschaffen.

## 5 Änderungen an bestehenden Verfahren

Sollen bereits übergebene und als sicher durchführbar befundene chemische Verfahren verändert werden, ist zu prüfen, ob die geplanten Änderungen die Sicherheit des chemischen Verfahrens beeinflussen und durch das vor Ort realisierte Sicherheitskonzept noch abgedeckt werden. Wesentliche Änderungen können beispielsweise sein:

---

6 Bei einer „fabrikmäßigen Herstellung“ von Produkten ist in der Regel eine Genehmigung gemäß Bundesimmissionsschutzgesetz erforderlich. Daneben stehen noch eine Reihe weiterer Vorschriften (z. B. Kreislaufwirtschaftsgesetz), so dass im Allgemeinen eine erweiterte Beurteilung des Verfahrens (z. B. mit den Aspekten der Vermeidung bzw. Minimierung von Reststoffen) erforderlich ist. Das hierfür erforderliche Procedere übersteigt den Rahmen dieses Merkblattes und wird daher nicht weiter vertieft.

- Einsatz neuer Stoffe oder Hilfsmedien (z. B. Lösemittel, Katalysatoren, Wärmeträger),
- Änderungen der stöchiometrischen Einsatzmengen und Konzentrationen,
- Verwenden anderer Anlagenteile (z. B. Rührwerke, Apparate),
- die Änderung der Verfahrensparameter (z. B. Temperatur, Druck, Verweilzeit, Dosierfolge) oder
- eine signifikante Maßstabsvergrößerung.

Bei wesentlichen Änderungen sollte das Verfahren diesbezüglich sicherheitstechnisch neu beurteilt werden.

**Beispiele** für Verfahren, die bei wesentlichen Änderungen sicherheitstechnisch neu beurteilt werden sollten:

- Ein Reaktionsgemisch, das über längere Zeit unter Wärmestaubbedingungen (ohne Kühlung) bleiben kann, besitzt ein signifikantes thermisches Zersetzungspotential.
- Eine Synthese ist mit einer Gasentwicklung verbunden, die im Störfall zum Überschreiten des Ansprechdruckes der Druckentlastungseinrichtung führt.

## Anhang 1 Übergabeprotokoll:

### Übergabeprotokoll

zur Übergabe neuer Stoffe, Reaktionen und technischer Verfahren aus dem Labor in das Technikum

Muster GmbH

### Anwendungsbereich

Dieses Dokument findet Anwendung auf jede Übergabe neuer Stoffe, Reaktionen und technischer Verfahren

- zwischen unterschiedlichen Abteilungen innerhalb der Muster GmbH,
- von externen Firmen an die Muster GmbH.

Bei Übergabe an eine externe Firma stellt die Muster GmbH sicher, dass alle notwendigen Informationen zur Verfügung gestellt werden, um eine angemessene Risikoanalyse durchführen zu können.

(*Alternativ:* Bei Übergabe an eine externe Firma stellt die Muster GmbH vorhandene Informationen zur Verfügung. Fehlen entsprechende Daten, um eine angemessene Risikoanalyse durchführen zu können, werden diese in Abstimmung zwischen der Muster GmbH und dem Auftragnehmer bestimmt.)

### Vereinfachte Übergabe

Bei der Übergabe neuer Stoffe, Reaktionen oder technischer Verfahren kann unter bestimmten Bedingungen eine vereinfachte Übergabe erfolgen. Dies gilt bei der Übergabe

- neuer Stoffe, die nicht mit einem neuen oder einem hohen Gefahrenpotential verbunden sind,
- neuer Reaktionen mit Austausch einer Reaktionskomponente ohne wesentlichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf,
- innerhalb der Muster GmbH im Produktionsmaßstab erprobter und bewährter Rezepturen und Verfahrensmodifikationen, sofern die Handhabung der Stoffe, die Verfahrensweise und die technische Beschaffenheit der Anlagen **gleichartig** sind.

Bei der vereinfachten Übergabe erfolgt ein Verweis auf ein bestehendes aktuelles Übergabeprotokoll. Auf ein Übergabegespräch kann in Abstimmung mit der übernehmenden Abteilung verzichtet werden.

**Neue Erkenntnisse**

Ergibt sich aufgrund

- neuer Erkenntnisse bzw. Untersuchungsergebnisse über stoffliche, reaktions- oder verfahrenstechnische Eigenschaften,
- der Auswertung von Unfällen und Ereignissen

ein Änderungsbedarf, sind die in Übergabeprotokollen festgelegten Informationen den neuen Erkenntnissen anzupassen.

Die in Anhang 1 in **schwarzer Schrift** gedruckten Parameter sind Angaben zu Stoffen und Reaktionen, die für viele Sicherheitsbetrachtungen repräsentativ sind. Welche Daten zur Beurteilung der Sicherheit des Verfahrens tatsächlich erforderlich sind, ist im Einzelfall festzulegen. Die Dokumentation der Stoffdaten wird bei einem Übergabegespräch Teil des Übergabeprotokolls. Die Vollständigkeit der Daten ist in der Regel auch für die Genehmigungsunterlagen erforderlich.

Im Folgenden ist das Übergabeprotokoll beispielhaft für einen realen Prozess ausgefüllt (Eintragungen **in roter Schrift**).

Zur Wahrung des Betriebsgeheimnisses sind hier einige Angaben mit ▲▲ anonymisiert.

Ein ausfüllbares Leerformular (Worddokument) kann unter [www.bgrci.de](http://www.bgrci.de) --> Prävention --> Fachwissen --> Anlagensicherheit bzw. unter [downloadcenter.bgrci.de](http://downloadcenter.bgrci.de) herunter geladen werden.

Gültigkeitsbereich	
Synthese	BGI 5002 (Grignard-Reaktion)
Betrieb	Chemischer Entwicklungsbetrieb
Vorschrift/Protokoll	Betriebsvorschrift vom 07.01.2012

Teilnehmer Übergabegespräch		Datum	Unterschrift
Labor	Ulrike Klausmichel	18.02.2012	<i>Ulrike Klausmichel</i>
Technikum (Chemie)	Eberhard Julius	18.02.2012	<i>Eberhard Julius</i>
Technikum (Ing.-Abt.)	Uwe-Odo Peter	18.02.2012	<i>Uwe-Odo Peter</i>

Arbeitsschutz	Thomas Ludwig	18.02.2012	
Sicherheitstechnik	Steffen Walter	18.02.2012	

(Unterschrift vor dem ersten Betriebsansatz)

Einstufung/Bewertung	
Gefährliche Stoffeigenschaften	<p>Dibrom-Ethan ist als karzinogen Kategorie 1B eingestuft. Daher sind besondere Maßnahmen zum Arbeiterschutz zu ergreifen und Arbeitsplatzmessungen erforderlich. Weiterhin wird mit leicht entzündbaren, giftigen, ätzenden sowie toxikologisch noch nicht vollständig untersuchten Stoffen umgegangen. Daher sind für die Beschäftigten geeignete persönliche Schutzausrüstungen zum Vermeiden von Hautkontakt und bei offenem Umgang Atemschutz festzuschreiben.</p> <p>Betriebsanweisung erstellen.</p> <p>Bei der Emission von Tetrahydrofuran ist der Grenzwert (TA-Luft) in der Abluft einzuhalten.</p>
Thermisches Gefahrenpotential	<p>Im Verlauf der Synthese darf eine Temperatur von 104 °C nicht überschritten werden. Das Lösemittel Tetrahydrofuran (THF) ist vor Gebrauch auf Peroxide zu testen. Für die Grignard-Bildung (Stufe I) wurde eine adiabatische Temperaturerhöhung von 52 K ermittelt. Bei Ausfall der Kühlung kann somit der Siedepunkt des Lösemittels THF überschritten werden. Die Zugabe der Alkylbromid-Lösung ist nur zulässig, wenn das Anspringen des Grignards verlässlich detektiert wurde. Die Zugabe sollte über eine Dosierpumpe erfolgen.</p> <p>Bei der Grignard-Reaktion (Stufe II) und der Hydrolyse (Stufe III) kann der Siedepunkt des Lösemittels nicht erreicht werden.</p>
Gasentwicklung	<p>Bei der Hydrolyse (Stufe III) kann es durch entstehenden Wasserstoff (Hydrolyse von Mg-Resten) zu einem Druckaufbau kommen. Die Druckentlastungseinrichtung ist für diesen Fall auszulegen, der austretende hoch entzündliche Wasserstoff ist gefahrlos abzuleiten. Die verdünnte Salzsäure sollte dosierkontrolliert oder portioniert zugegeben werden.</p>

## Stoffdatenprotokoll

Stoffidentifikation					
Nr.	Bezeichnung	Sonstige Identifikation CAS-Nr.*	Aktuelles Sicherheitsdatenblatt vorhanden?	StörfallV Anhang 1 Nr.	Mengenschwelle StörfallV Spalte 4
1	Tetrahydrofuran	109-99-9	ja	7b	5 000 t
2	Magnesiumspäne	7439-95-4	ja	-	
3	Alkylbromid	▲▲	ja	-	
4	Dibrom-Ethan	106-93-4	ja	2	50 t
5	Edukt		nein (wird zurzeit erstellt)	-	
6	Aluminiumchlorid	7446-70-0	ja	-	
7	Salzsäure ▲▲ %ig	7647-01-0	ja	-	
8	Produkt		nein (wird zurzeit erstellt)	-	

Physikalische Parameter				
Nr.	Aggregatzustand	Schmelztemperatur	Siedetemperatur	Sonstige relevante Parameter (z. B. Dampfdruck, Dichte, Löslichkeit)
1	flüssig	-108 °C	66 °C	Dampfdruck bei 20 °C = 200 mbar
2	fest	650 °C	1100 °C	-
3	flüssig	0 °C	210 °C	-
4	flüssig	10 °C	131 °C	-
5	fest	201 °C	-	-
6	fest	183 °C	-	sublimiert beim Schmelzen
7	flüssig	-25 °C	42 °C	-
8	▲▲	▲▲	▲▲	-

\* oder andere, z. B. IUPAC

Toxikologische Eigenschaften			
Nr.	Einstufung und Kategorie	Sonstige relevante Anmerkungen (z. B. H-Sätze, Vorsorge-Grundsätze, Hautwirkung)	(Luft-)Grenzwert
1	Flam. Liq. Cat. 2 Eye Irrit. Cat. 2 STOT SE Cat. 3	H 225, 319, 335, EUH 019 hautresorptiv	50 ppm 150 mg m <sup>-3</sup>
2	Flam. Sol. Cat. 1 Water-react. Cat. 2 Self-heat. Cat. 2	H 228, 252, 261	
3	▲▲	▲▲	▲▲
4	Carc. Cat. 1B Acute Tox. Cat. 3 Skin Irrit. Cat. 2 Eye Irrit. Cat. 2 STOT SE Cat. 3 Aquatic Chronic Cat. 2	H 301, 311, 315, 319, 331, 335, 350, 411	
5	Acute Tox. Cat. 3 (Selbsteinstufung)	toxikologisch noch nicht vollständig untersuchter Stoff	
6	Skin. Corr. Cat. 1B	H 314	
7	Skin. Corr. Cat. 1B STOT SE Cat. 3	H 314, 335	2 ppm 3 mg m <sup>-3</sup>
8	Acute Tox. Cat. 3 (Selbsteinstufung)	toxikologisch noch nicht vollständig untersuchter Stoff	

Explosionsverhalten brennbarer Flüssigkeiten und Gase			
Nr.	Flammpunkt	Zündtemperatur (Temperaturklasse)	Sonstige Explosionseigenschaften (z. B. Explosionsgrenzen, Sauerstoffgrenzkonzentration)
1	-20 °C	230 °C (T3)	Die Reaktion findet vollständig inertisiert in einer Argon-Atmosphäre statt
3	▲▲	▲▲	

Explosionsverhalten brennbarer Stäube			
Nr.	Staubexplosionsfähigkeit/ Staubexplosionsklasse	Glimmtemperatur/ Mindestzündtemperatur Staubschicht	Sonstige Explosionseigenschaften (z. B. untere Explosionsgrenze, Mindestzündenergie, Mindestzündtemperatur einer Staubwolke, Korngrößenverteilung, Selbstzündungstemperatur)
2	nein		Medianwert 2 500 µm; die Reaktion findet vollständig inertisiert in einer Argon-Atmosphäre statt
5	nein		
6	nein		

*Quellenverzeichnis:*

Datenbank GESTIS-STAU-EX, [www.dguv.de/ifa/de/gestis/expl/index.jsp](http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/expl/index.jsp)

Thermische Stabilität				
Nr.	Messmethode/Heizrate	Messbarer Zersetzungsbeginn	Zersetzungsenergie	Sonstige Zerfallseigenschaften (z. B. Druckaufbau, Ergebnisse adiabatischer Untersuchungen)
3	DTA 1 K min <sup>-1</sup>	206 °C	268 KJ Kg <sup>-1</sup>	
5	DTA 1 K min <sup>-1</sup>	204 °C	284 KJ Kg <sup>-1</sup>	
8	DTA 1 K min <sup>-1</sup>	213 °C	286 KJ Kg <sup>-1</sup>	
Die anderen Stoffe sowie die Reaktionsgemische zeigen keine nennenswerten Exothermien im Temperaturbereich bis 300 °C				

Ökotoxikologie			
Nr.	WGK	TA Luft (Ziffer/Klasse)	Sonstige Öko-Eigenschaften (z. B. Wasserlöslichkeit, biologische Abbaubarkeit, Geruchsintensität)
1	1	5.2.5 Organische Stoffe	
2	-		
3	▲▲		
4	3	5.2.7.1.1 Krebserzeugende Stoffe	
5	?		wird zurzeit noch eingestuft
6	1	5.2.1 Gesamtstaub	

Ökotoxikologie			
Nr.	WGK	TA Luft (Ziffer/Klasse)	Sonstige Öko-Eigenschaften (z. B. Wasserlöslichkeit, biologische Abbaubarkeit, Geruchsintensität)
7	1	5.2.4 Gasförmige anorganische Stoffe Klasse III	
8	?		wird zurzeit noch eingestuft

Wechselwirkungen				
Nr.	Geeignete Werkstoffe	Ungeeignete Werkstoffe/ Dichtungen	Reaktionen mit Hilfsmedien (z. B. Dampf, Wasser, Luft)	Gefährliche Reaktionspartner (z. B. Säuren, Basen, Metalle)
1	unlegierter Stahl	Kunststoffe, Gummi	bildet mit Luft Peroxide	starke Basen
2			bildet mit Wasser Wasserstoff	Säuren, Alkohol, heftige Reaktion mit Dibrom-Ethan
4				starke Basen und starke Oxidationsmittel
6			bildet mit Wasser HCl	
7	Email	Stahl		starke Basen

Sonstige Angaben	
Nr.	Sonstige relevante Informationen (z. B. Ausbreitungsverhalten bei Freisetzung, Abfall-Klassifizierung, vorhandene Sicherheitsdatenblätter und weitere Informationsquellen)

### Reaktionsdatenprotokoll



**Stufe I (Grignard-Bildung)**

**Vorgelegte Komponenten/Lösungsmittel**

Bezeichnung	Stöchiometrische Menge	Temperatur
Tetrahydrofuran (THF)	▲▲	nach Befüllen kühlen auf 15 °C
Magnesiumspäne	1,1	

**Zugegebene Komponenten**

Bezeichnung	Stöchiom. Menge	Temperatur	Zeitraum
Alkylbromid	1,0	15 °C	15 Min und 75 Min Nachreaktionszeit
Dibrom-Ethan in THF	▲▲	15 °C	parallel

**Stufe II (Grignard-Reaktion)**

**Vorgelegte Komponenten/Lösungsmittel**

Bezeichnung	Stöchiometrische Menge	Temperatur
Edukt	1,0	nach Befüllen kühlen auf -15 °C
Aluminiumchlorid	▲▲	
THF	▲▲	

**Zugegebene Komponenten**

Bezeichnung	Stöchiom. Menge	Temperatur	Zeitraum
Grignard-Lösung (Alkyl-Magnesiumbromid in THF)	1,9 (bezogen auf Alkyl-Magnesiumbromid)	-15 °C	30 Min und 10 Min Nachreaktionszeit

Stufe III (Hydrolyse)			
Vorgelegte Komponenten/Lösemittel			
Bezeichnung	Stöchiometrische Menge	Temperatur	
Zwischenprodukt (Mg-Enolat) inTHF	▲▲	Umgebungstemperatur	
Zugegebene Komponenten			
Bezeichnung	Stöchiom. Menge	Temperatur	Zeitraum
Salzsäure ▲▲ %ig	▲▲	-15 °C	15 Min

Angaben zur Reaktionsführung	
	Kontinuierlich
X	Diskontinuierlich (Stufe I bis III)
	Dosierkontrollierte Fahrweise
	Batch

Reaktionsparameter	von	bis
Temperaturbereich Stufe I	10 °C	17 °C
Temperaturbereich Stufe II	-17 °C	-12 °C
Temperaturbereich Stufe III	-17 °C	-12 °C
Druckbereich Stufe I-III	1,01 bar	1,1 bar
pH-Bereich Stufe I-III	-	-
Inertisierung Stufe I-III	Argon	

### Angaben über den sicheren Verlauf der Reaktion

Reaktionsverlauf bei Solltemperatur	
Stufe I	Verzögert (erst nach signifikanter Anreicherung von Reaktionspotential)
	Träge (nicht dosierkontrolliert, mit Nachreaktion bei Dosierende)
Stufe II	Spontan (kaum Nachreaktion bei Dosierende)
Stufe III	Heftig (DOSIERUNG IST BESONDERS ZU KONTROLLIEREN)

Reaktionswärme	
Stufe I	$\Delta H_R -204 \text{ KJ mol}^{-1}$ (exotherm)
Stufe II	$\Delta H_R -312 \text{ KJ mol}^{-1}$ (exotherm)
Stufe III	$\Delta H_R -330 \text{ KJ mol}^{-1}$ (exotherm)
X	Experimentell bestimmt (siehe Messprotokolle 109/01 (Stufe I) bzw. 96/02 (Stufen II und III))
	Literaturwert (Quelle: )
	Analogschluss (Vergleichsreaktion: )
	Berechnet (Grundlage: )

Abfuhr der Reaktionswärme	
X	Kühlkreislauf/Mantelkühlung* (Kühlsole)
(X)	Siedekühlung (Siedepunkt THF: 66 °C)
	Vorlegen von Eis
(X)	Zudosieren kalter Komponenten
	Anders:

\* ggf. Temperatur angeben

Adiabatischer Temperaturanstieg $\Delta T_{ad}$ ( $= \Delta H_R c_p^{-1}$ ) bei Ausfall der Wärmeabfuhr	
Stufe I	$\Delta T_{ad} = 10$ K für Startreaktion mit begrenzter Erstzugabe von Alkylbromid, $\Delta T_{ad} = 52$ K für Restzugabe Alkylbromid
Stufe II	$\Delta T_{ad} \approx 36$ K
Stufe III	$\Delta T_{ad} = 15$ K
X	Experimentell bestimmt (siehe Messprotokolle 109/01 (Stufe I) bzw. 96/02 (Stufen II und III))
	Berechnet mit $c_p =$ KJ (mol K) <sup>-1</sup>
	Analogschluss (Vergleichsreaktion:                      )
	Berechnet (Grundlage:                      )
	Adiabatischer Temperaturanstieg $\Delta T_{ad}$ geringer als $\Delta H_R c_p^{-1}$ , weil Verwendeter Wert $\Delta T_{ad} =$ K

Maximale Temperatur der Synthesereaktion (MTR) (Prozesstemperatur + $\Delta T_{ad}$ )	
Stufe I	67 °C
Stufe II	21 °C
Stufe III	0 °C (bzw. Umgebungstemperatur)
X	Siedepunkt des Reaktionsgemisches nicht erreicht (Stufe II und III)
X	Siedepunkt des Reaktionsgemisches überschritten (Stufe I)

Bei der Beurteilung des thermischen Gefahrenpotentials ist neben dem Siedepunkt auch die thermische Stabilität der Reaktionsmasse zu berücksichtigen. Mögliche Kriterien zur Einstufung des Gefahrenpotentials sind im Merkblatt R 004 aufgezeigt.

Maximale Heizmitteltemperatur	
	Dampf      bar, überhitzt
	Dampf      bar, gesättigt
	Heizkreislauf (Sekundärkreislauf)
	Warmwasser (offenes System)
X	Sonstige: <b>Solekreislauf</b>

### Denkbare exotherme Neben- oder Folgereaktionen, z. B. Zersetzungsreaktionen bei abweichenden Reaktionsbedingungen

Die eingesetzten und gebildeten Stoffe sowie die Reaktionsgemische wurden auf ihre thermische Stabilität geprüft. Bei Edukt, Alkylbromid und Produkt wurden exotherme Zersetzungen mit Energiefreisetzung um 280 KJ Kg<sup>-1</sup> beobachtet (siehe Stoffdaten). Der niedrigste messbare Zersetzungsbeginn lag bei 204 °C.

Eingesetzte Untersuchungsmethoden: DTA, Heizrate 1 K min<sup>-1</sup>

### (Brutto-)Reaktionswärme der Neben- oder Folgereaktionen

Energiefreisetzung bei Zersetzung von Edukt, Alkylbromid und Produkt jeweils rund 280 KJ Kg<sup>-1</sup>

X	Experimentell bestimmt (siehe Messprotokolle 109/01 (Stufe I) bzw. 96/02 (Stufen II und III))
	Literaturwert (Quelle: )
	Analogschluss (Vergleichsreaktion: )
	Abgeschätzt (Grundlage: )

### Sicherheitstechnische Bewertung der Neben- oder Folgereaktionen

Adiabatischer Temperaturanstieg  $\Delta T_{ad}$ , Nebenreaktion ( $= \Delta H_{RCp}^{-1}$ ): 11 K

	Sicherheitstechnisch nicht relevant nach TRAS 410
	Sicherheitstechnisch relevant
X	Bemerkung: <b>der angegebene Wert gilt für die Handhabung der Stoffe in Lösung</b>

Nach TRAS 410 ist in Abhängigkeit von der thermischen Stabilität des Reaktionsgemisches die Grenztemperatur  $T_{exo}$  festzulegen. Hierbei sind ein ausreichender Temperaturabstand zum messbaren Beginn der Nebenreaktionen einzuhalten (im Allgemeinen > 100 K) sowie die maximalen Verweilzeiten zu berücksichtigen. Die Grenztemperatur darf auch bei Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebes nicht überschritten werden.

### Grenztemperatur

$T_{exo}$ : 104 °C

Bei der Festlegung von  $T_{exo}$  ist berücksichtigt, dass **in Anlehnung an die TRAS 410 ein Temperaturabstand von 100 K zur niedrigsten gemessenen Zersetzungstemperatur eingehalten wurde. Die maximale Verweilzeit auf diesem Temperaturniveau sollte 24 Stunden nicht übersteigen.**

(z. B. kurze Verweilzeit, geringe Stoffmenge, ausreichender Temperaturabstand zum messbaren Beginn der Neben- oder Folgereaktionen)

#### Erforderliche Spezifikationen der Einsatzstoffe

(z. B. pH-Wert, Stabilisatorgehalt, Schwer- oder Buntmetallgehalt, Chloridionen, Viskosität)

**THF vor Einsatz auf Peroxide testen.**

#### Einwirkungen von Verunreinigungen auf den Reaktionsverlauf

(z. B. Einfluss von Rückständen vorangegangener Reaktionen, Wasseranteil)

**Im Labor nichts beobachtet.**

#### Für die Wärmeproduktion bestimmende Verfahrensgrößen

(z. B. Dosiergeschwindigkeit, Verdünnungsgrad, Katalysatorkonzentration, Reaktionstemperatur, Druck)

**Die Umsetzungen laufen auch bei tieferen Temperaturen. Die dritte Stufe (Hydrolyse) sogar recht heftig. Die Zugabe der Alkylbromid- und der Salzsäurelösung sollte über eine Dosierpumpe laufen.**

#### Reaktionsstartender Verfahrensschritt, Erkennen des Reaktionsbeginns

(z. B. Katalysatorzugabe, „Impfen“, Dosierstart, Temperaturerhöhung, Rückfluss, Kühlwassertemperatur)

**Für das Anspringen der Grignard-Bildung (Stufe I) muss das Magnesium mit Dibrom-Ethan und einer ersten Teilmenge Alkylbromid aktiviert werden. Die Zugabe der restlichen Alkylbromid-Lösung ist nur zulässig, wenn das Anspringen des Grignards verlässlich detektiert wurde.**

#### Homogenität des Reaktionsgemisches

(z. B. vollständig mischbar, mehrphasig)

**Das vorgelegte feste Magnesium löst sich im Verlauf der Reaktion vollständig auf.**

#### Inertisierung des Gasraumes im Behälter

(z. B. vollständig mischbar, mehrphasig)

Inertisierung des Gasraums mit Argon erforderlich.

#### Gasentwicklung/Druckverhalten

Bestimmungsgemäß keine Gasentwicklung

	Bestimmungsgemäß keine Gasentwicklung
X	Gasentwicklung möglich bei Hydrolyse (Stufe III), wenn Reste nicht umgesetzten Magnesiums mit der zugegebenen Salzsäure reagieren
	Gasentwicklung bestimmungsgemäß mol oder l/kg <sup>-1</sup>
X	Freigesetzte(s) Gas(e): <b>Wasserstoff</b>
	<input type="checkbox"/> toxisch <input checked="" type="checkbox"/> explosionsfähig
	Ansatz schäumt auf
	Verstopfung oder Verkleben von Sicherheits- und Kontrolleinrichtungen möglich

#### Spezielle Informationen im Schadensfall für Feuerwehr/Medizinischer Dienst

Dibrom-Ethan ist als karzinogen Kategorie 1B eingestuft. Weiterhin wird mit leicht entzündbaren, giftigen, ätzenden sowie toxikologisch noch nicht vollständig untersuchten Stoffen umgegangen. Daher ist Hautkontakt zu vermeiden und Atemschutz zu tragen.  
Brennendes Magnesium entzieht selbst Wasser und Kohlendioxid den Sauerstoff. Nicht mit diesen Medien löschen!

## Anhang 2 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, BG-Regeln, BG-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 Merkblattr Reihen der BG RCI sowie ein umfangreicher Teil des staatlichen und berufsgenossenschaftlichen Vorschriften- und Regelwerkes (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).

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

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

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

Nachstehend sind die im Zusammenhang mit diesem Merkblatt insbesondere zu beachtenden einschlägigen Vorschriften, Regeln und andere Schriften zusammengestellt.

## 1. Gesetze, Verordnungen, Technische Regeln

Bezugsquellen: Buchhandel

Freier Download unter [www.bundesrecht.juris.de](http://www.bundesrecht.juris.de) (Gesetze und Verordnungen) bzw. [www.baua.de](http://www.baua.de) (Technische Regeln)

- (1) Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Bereitstellung von Arbeitsmitteln und deren Benutzung bei der Arbeit, über Sicherheit beim Betrieb überwachungsbedürftiger Anlagen und über die Organisation des betrieblichen Arbeitsschutzes (Betriebssicherheitsverordnung – BetrSichV) mit Technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS)
- (2) Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) mit Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS)
- (3) Verordnung über Arbeitsstätten (Arbeitsstättenverordnung – ArbStättV) mit Arbeitsstätten- Richtlinien (ASR)
- (4) Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) mit Technischen Regeln Anlagensicherheit (TRAS), insbesondere
- (5) TRAS 410: Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen

## 2. Berufsgenossenschaftliche Unfallverhütungsvorschriften, Regeln, Grundsätze, Merkblätter und sonstige Schriften

Bezugsquellen: Jedermann-Verlag GmbH, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg, [www.jedermann.de](http://www.jedermann.de) und Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Postfach 101480, 69004 Heidelberg, [www.bgrci.de/medienshop](http://www.bgrci.de/medienshop)

Mitgliedsbetriebe der BG RCI können die folgenden Schriften in einer der Betriebsgröße angemessenen Anzahl kostenlos beziehen.

- (6) BGV A1: Grundsätze der Prävention

- (7) Merkblatt R 001: Exotherme chemische Reaktionen – Grundlagen
- (8) Merkblatt R 002: Exotherme chemische Reaktionen – Maßnahmen zur Beherrschung
- (9) Merkblatt R 003: Sicherheitstechnische Kenngrößen – Ermitteln und Bewerten
- (10) Merkblatt R 004: Thermische Sicherheit chemischer Prozesse
- (11) Merkblatt R 005: Übertragung chemischer Synthesen vom Labor bis in den Betrieb
- (12) Merkblatt R 006: Exotherme Reaktionen und instabile Stoffe – Antworten auf häufig gestellte Fragen
- (13) Merkblatt R 007: Lehren aus Ereignissen – Sicherheitstechnische Erkenntnisse für die Bewertung chemischer Reaktionen und thermisch sensibler Stoffe

### 3. Andere Schriften und Medien

Bezugsquelle: Buchhandel oder [issa.chemistry@bgrci.de](mailto:issa.chemistry@bgrci.de)

- (14) „Gefahrenermittlung und Gefahrenbewertung in der Anlagensicherheit“, Herausgeber: Internationale Sektion der IVSS für die Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten in der chemischen Industrie, ISBN 92-843-7122-8

Bezugsquelle: Jedermann-Verlag GmbH, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg, [www.jedermann.de](http://www.jedermann.de)

- (15) CD-ROM „Kompendium Arbeitsschutz“: Vorschriften und Regelwerke, Symbolbibliothek, Programm zur Durchführung und Dokumentation der Gefährdungsbeurteilung

Bildnachweis

Die im Merkblatt verwendeten Bilder dienen nur der Veranschaulichung.

Eine Produktempfehlung seitens der BG RCI wird damit ausdrücklich nicht beabsichtigt.

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

Titelseite:

Jedermann-Verlag GmbH

Abbildung:

.puntodesign

Mittelgasse 7,

69469 Weinheim

[www.puntodesign.de](http://www.puntodesign.de)

Abbildung 4:

BASF SE

67056 Ludwigshafen

[www.basf.com](http://www.basf.com)

Abbildung 5:

Swissi AG

CH-4002 Basel

[www.swissi.ch](http://www.swissi.ch)

Abbildung 7:  
Wacker Chemie AG  
Johannes-Heß-Straße 24,  
84489 Burghausen  
[www.wacker.com](http://www.wacker.com)

Abbildung 8:  
Bayer AG  
13342 Berlin  
[www.bayer.com](http://www.bayer.com)

**Ausgabe 8/2012**

**Dieses Merkblatt können Sie über den Medienshop  
unter [medienshop.bgrci.de](http://medienshop.bgrci.de) beziehen.**

Haben Sie zu diesem Merkblatt Fragen, Anregungen, Kritik?  
Dann nehmen Sie bitte mit uns Kontakt auf.

Schriftlich:

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie,  
Prävention, Wissens- und Informationsmanagement  
Postfach 10 14 80,  
69004 Heidelberg

Kontaktformular im Internet:

[www.bgrci.de/kontakt-schriften](http://www.bgrci.de/kontakt-schriften)

E-Mail: [praevention@bgrci.de](mailto:praevention@bgrci.de)