

NEWSLETTER 2013-01: Beurteilung der thermischen Stabilität von Chemikalien

In der chemischen Industrie basiert die Beurteilung der thermischen Stabilität von Chemikalien üblicherweise auf einem Kühlpannenszenario. Für typische Prozesszeiten beschränkt sich diese Beurteilung auf die Bestimmung der Tragweite und der Eintrittswahrscheinlichkeit der durchgehenden Zerfallsreaktion.

Beurteilung der Tragweite

Die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} hat sich als Maß der Tragweite bewährt und lässt sich leicht aus der spezifischen Zerfallswärme Q und der spezifischen Wärmekapazität c_p berechnen:

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q}{c_p}$$

Die adiabatische Temperaturerhöhung ist nicht nur für die Bestimmung der erreichbaren Temperaturen wichtig, sondern auch zur Beurteilung der Zerfallsdynamik. Allgemein kann gesagt werden, dass hochenergetische Zersetzungen sich stark beschleunigen. Ausserdem neigen viele organische Moleküle dazu bei höheren Temperaturen in kleinere Bruchstücke zu zerfallen, die entweder leicht flüchtig oder gasförmig sind. Folglich führen hochenergetische Zersetzungen mit grosser Wahrscheinlichkeit auch zu Gasproduktion bzw. Druckanstiegen. Die allgemeinen thermischen Beurteilungskriterien lauten:

$\Delta T_{ad} > 200 \text{ K}$	Hohe Tragweite
$50 < \Delta T_{ad} < 200 \text{ K}$	Mittlere Tragweite
$\Delta T_{ad} < 50 \text{ K}$ und keine Gasproduktion	Geringe Tragweite

Andere Faktoren (z.B. Freisetzung von brennbaren und toxischen Gasen, Aufschäumen, Kompatibilitätsprobleme) dürfen bei der Beurteilung nicht vergessen werden.

Beurteilung der Eintrittswahrscheinlichkeit

Die Eintrittswahrscheinlichkeit einer durchgehenden Zerfallsreaktion kann anhand eines Zeitkriteriums beurteilt werden: In echten adiabatischen Systemen führt jede noch so kleine Wärmefreisetzung zu einer entsprechenden Selbsterwärmung. Die Selbsterwärmungszeit gibt somit Aufschluss über die Möglichkeit effektive Gegenmassnahmen einleiten zu können. Ist ausreichend Zeit für die Einleitung von Gegenmassnahmen vorhanden bevor die Zerfallsreaktion zu schnell wird, dann ist die Eintrittswahrscheinlichkeit der durchgehenden Zerfallsreaktion als niedrig anzusehen. Die „Time to Maximum Rate“ unter adiabatischen Bedingungen (TMR_{ad}) hat sich für diese Beurteilung als sehr nützlich erwiesen. TMR_{ad} beschreibt die verbleibende Zeit bis die adiabatische Selbsterwärmungsrate ihr Maximum er-

reicht. Für eine gegebene Anfangstemperatur T_0 kann mit der spezifischen Wärmekapazität der Substanz oder Mischung c_p , der Aktivierungsenergie der Zersetzung E sowie der spezifischen Wärmeproduktionsrate bei der Anfangstemperatur $q(T_0)$ TMR_{ad} leicht abgeschätzt werden:

$$TMR_{ad}(T_0) = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot c_p}{E \cdot q(T_0)}$$

Diese Gleichung basiert auf einer normalerweise konservativen Reaktionskinetik nullter Ordnung.

Wahrscheinlichkeitskriterien:

$TMR_{ad} < 8 \text{ h}$	Hohe Eintrittswahrscheinlichkeit
$24 \text{ h} < TMR_{ad} < 8 \text{ h}$	Mittlere Eintrittswahrscheinlichkeit
$TMR_{ad} > 24 \text{ h}$	Geringe Eintrittswahrscheinlichkeit

Die Beurteilung der Eintrittswahrscheinlichkeit unter Verwendung von TMR_{ad} muss immer im Zusammenhang mit der Tragweite und den vorhandenen Schutzmassnahmen gesehen werden.

Risikobeurteilung der durchgehenden Zerfallsreaktion

Das Risiko ist definiert als Produkt von Tragweite und Eintrittswahrscheinlichkeit. Das Risiko einer durchgehenden Zerfallsreaktion kann also folglich entsprechend der folgenden Tabelle bewertet werden:

		Eintrittswahrscheinlichkeit		
		Risiko	hoch	mittel
Tragweite	hoch	hoch	hoch	mittel
	mittel	hoch	mittel	gering
	gering	gering	gering	gering

Wärmeverluste zur Umgebung

Kann die erzeugte Zerfallswärme durch Wärmeleitung und -übergang zur Umgebung abgeführt werden, ist die Selbsterwärmungstragweite begrenzt. Für Feststoffe oder viskose Flüssigkeiten wird das Wärmeverlustmodell häufig mit Hilfe der Modelle nach Thomas oder dessen Erweiterung nach Boddington et al. beschrieben. Diese Modelle basieren unter anderem auf einer gegebenen Geometrie, einer Wärmeleitung nach dem Fourier-Gesetz, konstanten physikalischen Parametern und einer konstanten Umgebungstemperatur.

Selbst für diese Argumentation hat TMR_{ad} eine grosse Bedeutung, da es die Dynamik der Zersetzungsreaktion charakterisiert. Unter der Annahme einiger konservativer Wärmeleitungs- und -übergangparameter kann für Feststoffe gezeigt werden, dass

- Schichten kleiner als 10cm mit einer Umgebungstemperatur, die eine

TMR_{ad} von 24h ergibt, haben nur ein geringes Risiko einer durchgehenden Zersetzungsreaktion.

- Materialien in Standard 55 US-Gallon (208L) Fässern (Höhe-Durchmesser-Verhältnis=1.5) haben nur ein geringes Risiko einer durchgehenden Zersetzungsreaktion wenn TMR_{ad} der Umgebungstemperatur grösser als 240h oder 10 Tage ist.

Unsere Dienstleistungen:

- Ausbildungen zum Thema Thermische Prozesssicherheit
- Beurteilung chemischer Prozesse
- Unterstützung bei der Auslegung sicherer Prozesse
- Druckentlastungsberechnungen
- Führung von Risikoanalysen
- Durchführung von Ereignisabklärungen

Für weitere Fragen oder Diskussionen stehen wir Ihnen natürlich gerne zur Verfügung.

Kontakt:

Swissi Process Safety GmbH

Sven Wagner

Tel. +41 (0) 61 696 3967

Fax. +41 (0) 61 696 7072

Mit freundlichen Grüßen
Swissi Process Safety GmbH

Weitere Informationen über unsere Dienstleistungen finden Sie unter

www.swissips.com