



Process Safety

**Mehr Sicherheit.
Mehr Wert.**

Sicherheitsaspekte von Hydrierungsreaktionen

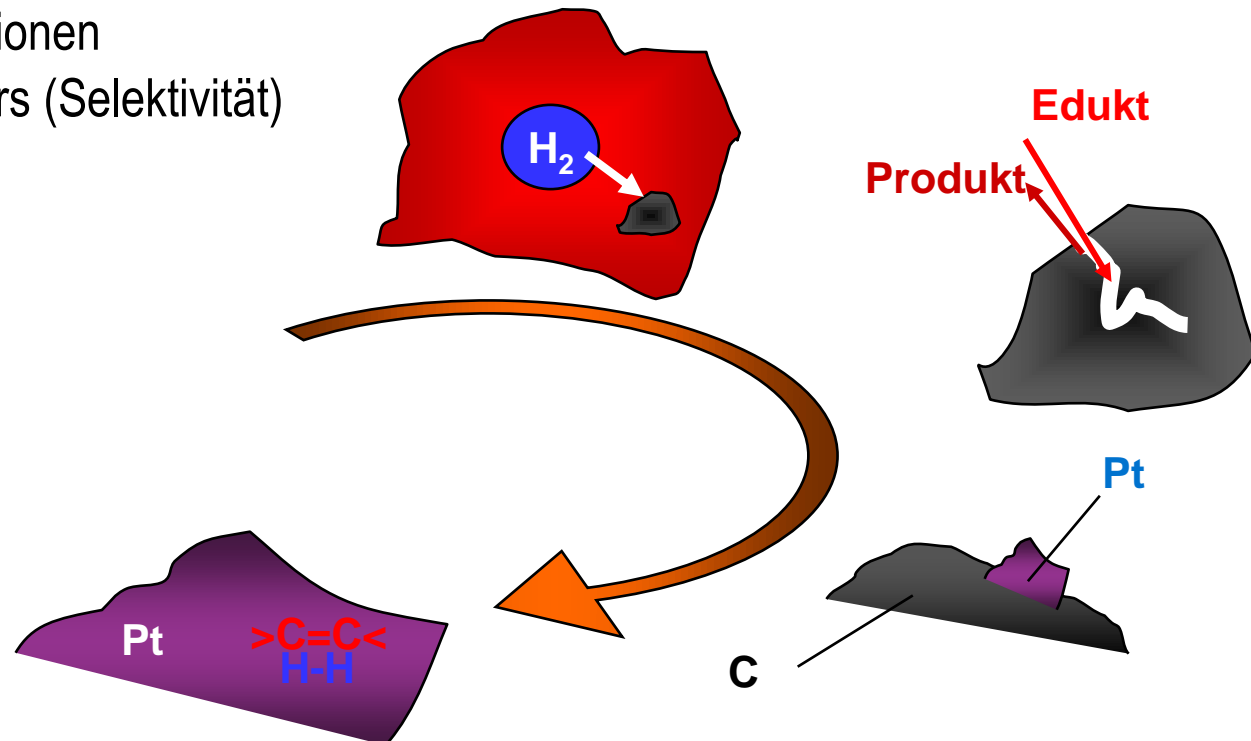
Anne-Florence Tran-Van

Delphine Berset

TÜV SÜD Process Safety

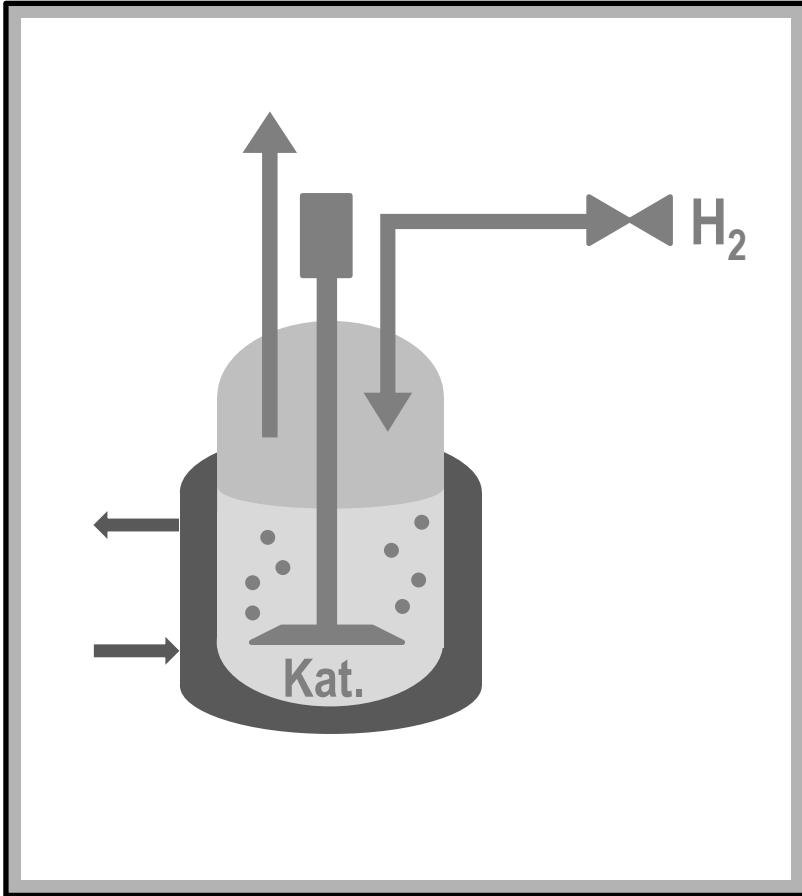
Informationsveranstaltung 15.09.2016

- Reaktionspartner in drei Phasen (H_2 Gas, Edukt flüssig, Katalysator fest)
- Die Reaktion findet an den aktiven Zentren des Katalysators statt
- Oft bestimmt der Stofftransport die Reaktionsgeschwindigkeit
 - Einfluss der Rührintensität
 - Einfluss der Konzentrationen
 - Einfluss des Katalysators (Selektivität)



- Wasserstoff Explosivität :
 - IIC
 - breiter explosionsreich 4 – 77 % in Luft
 - niedrige MZE 17 μ J
- Wasserstoff ist ein kleines Molekül:
 - Hohe Diffusivität: Leckage-Problemen
- Brennbare Lösungsmittel
- Pyrophoren Katalysator
- Energie-Potential
 - Reaktion und Zersetzung stark exotherm





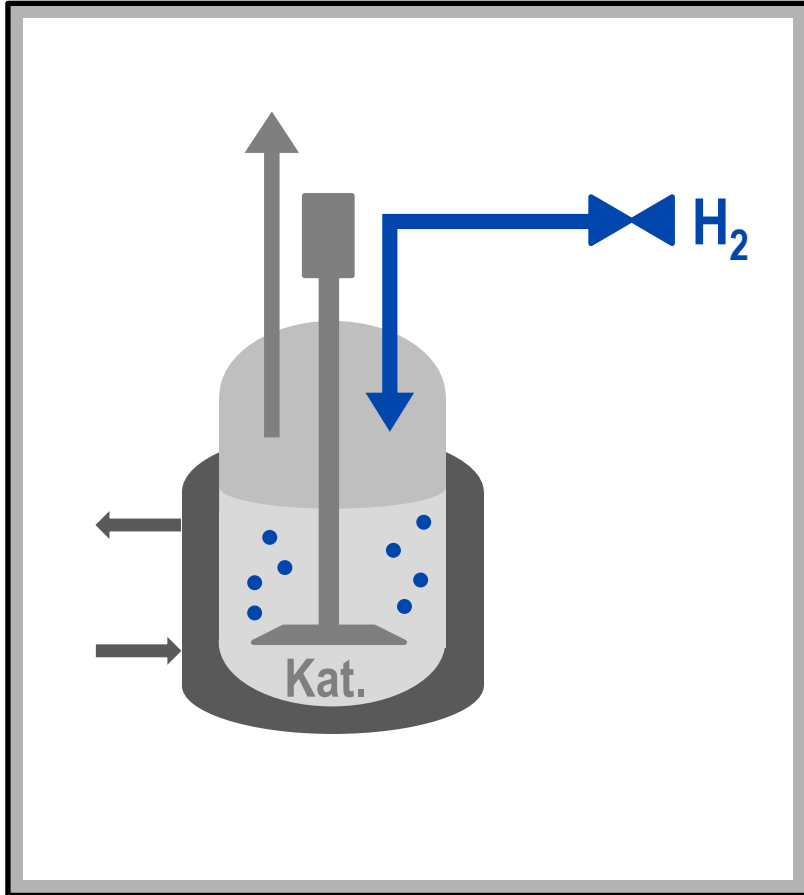
1 Wasserstoff

2 Katalysator-Handling

3 Thermische Prozesssicherheit

4 Wasserstoff-Entlastung

5 Weitere Betrachtungen



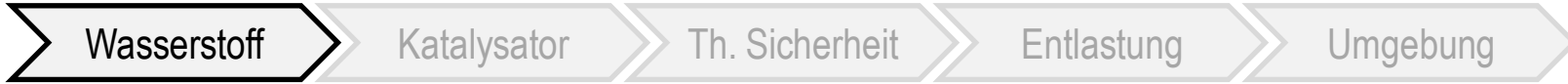
1 Wasserstoff

2 Katalysator-Handling

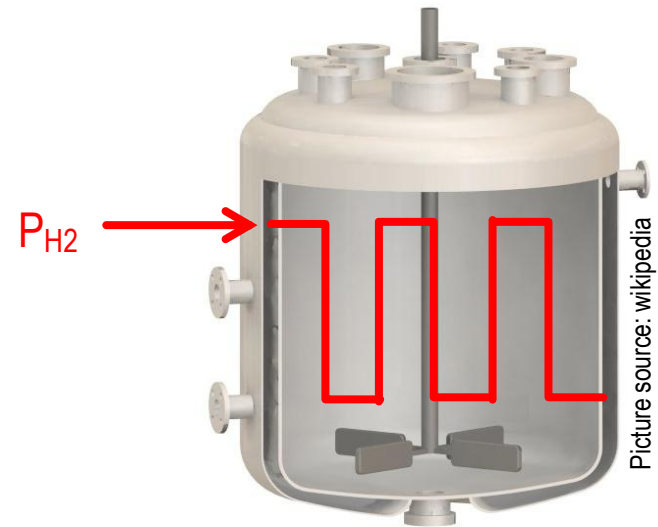
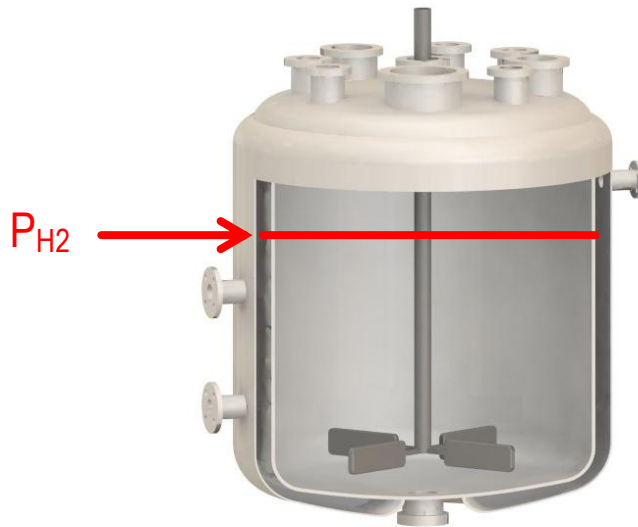
3 Thermische Prozesssicherheit

4 Wasserstoff-Entlastung

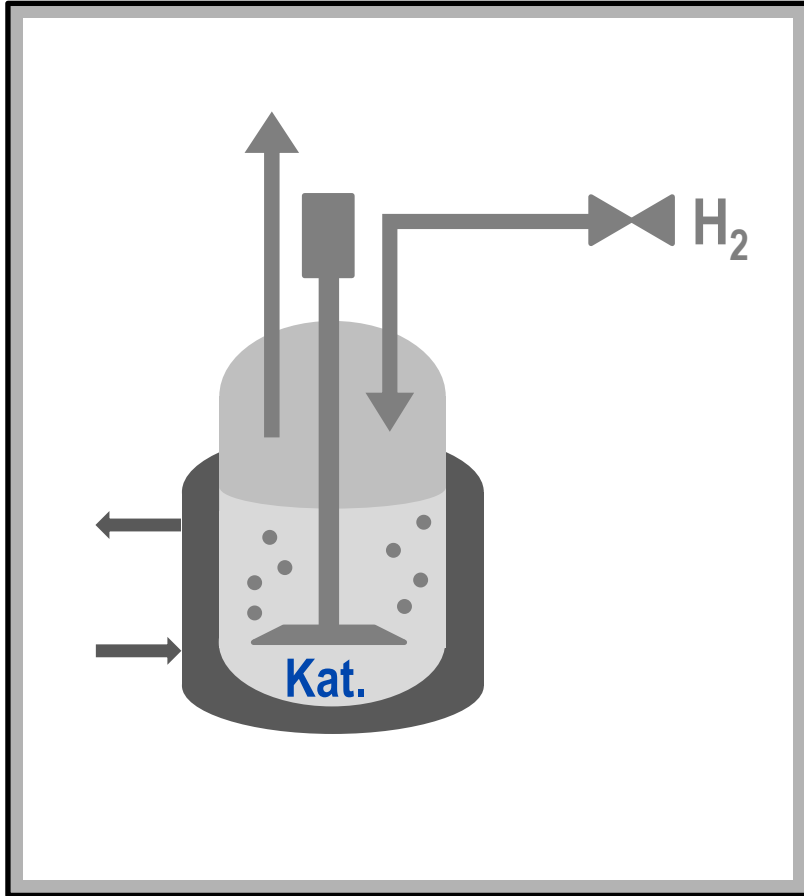
5 Weitere Betrachtungen



- Unterschiedliche Methoden: unterschiedliche Sicherheitsaspekte
 - Kontinuierlich: Konstanter Druck über die Reaktionsdauer
 - Diskontinuierlich: Aufpressen und nach Verbrauch ergänzen



Picture source: wikipedia



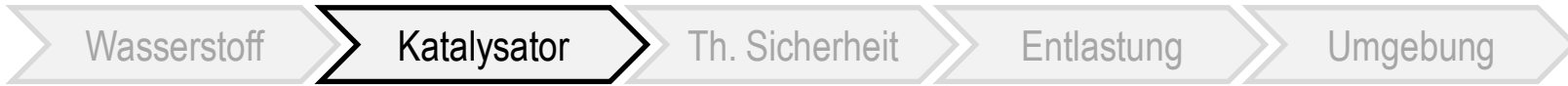
1 Wasserstoff

2 Katalysator-Handling

3 Thermische Prozesssicherheit

4 Wasserstoff-Entlastung

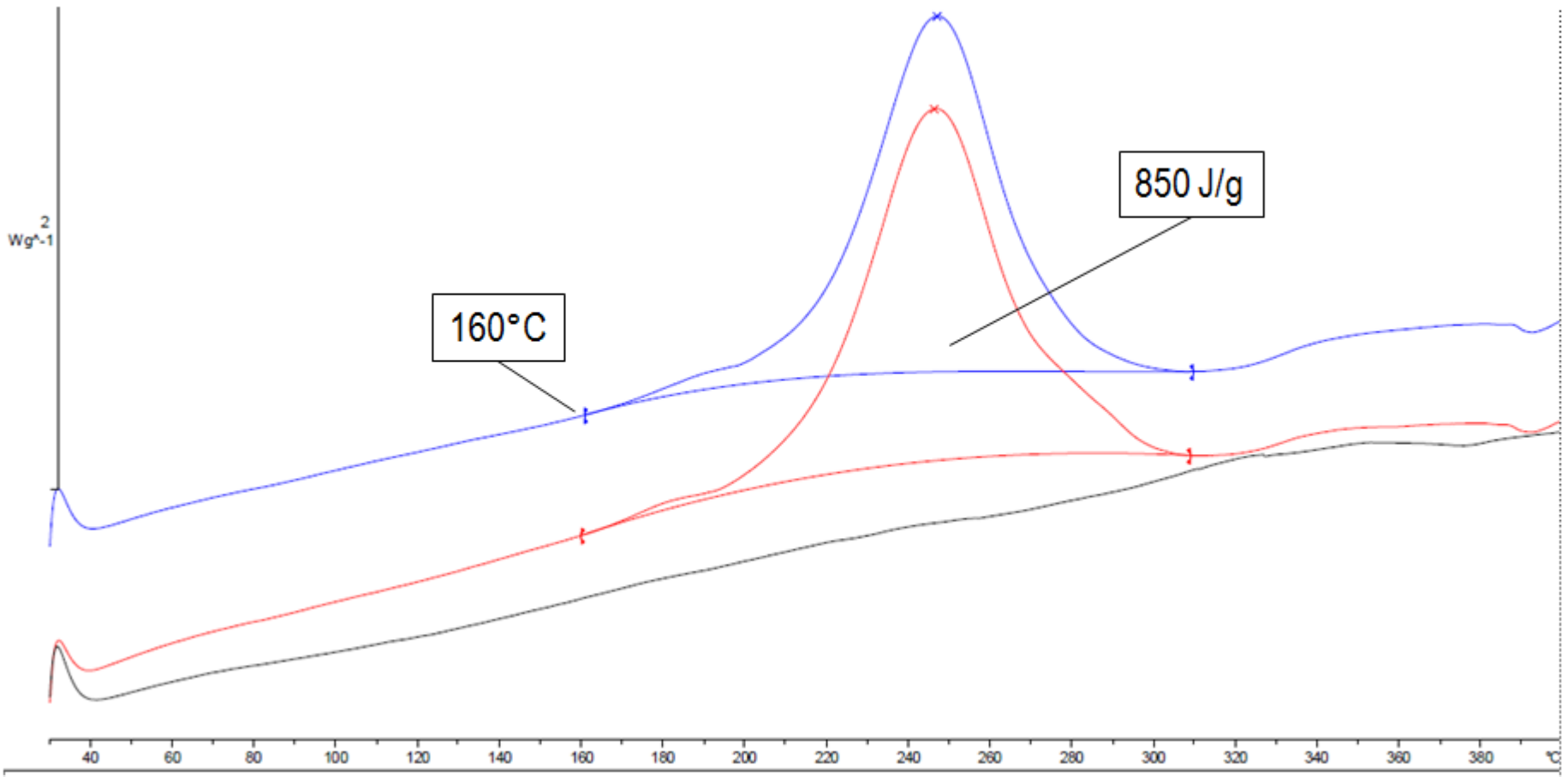
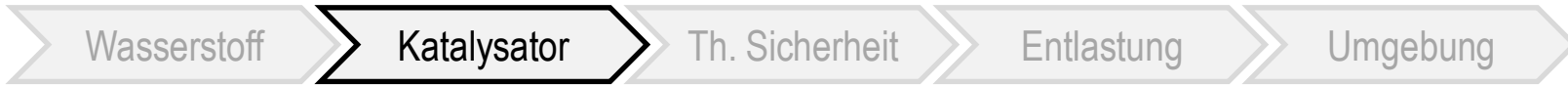
5 Weitere Betrachtungen



- Katalysatoren können pyrophore Eigenschaften besitzen
 - Adsorbierter Wasserstoff
- Kritische Merkmale
 - Filtrieren
 - Austrocknen von ungewollt verspritzten Katalysator
- Feucht halten
- Unter inerter Atmosphäre halten
- Reinigung und Kontrolle der Leitungen, Gefälle
- Stabilität der adsorbierten Komponenten



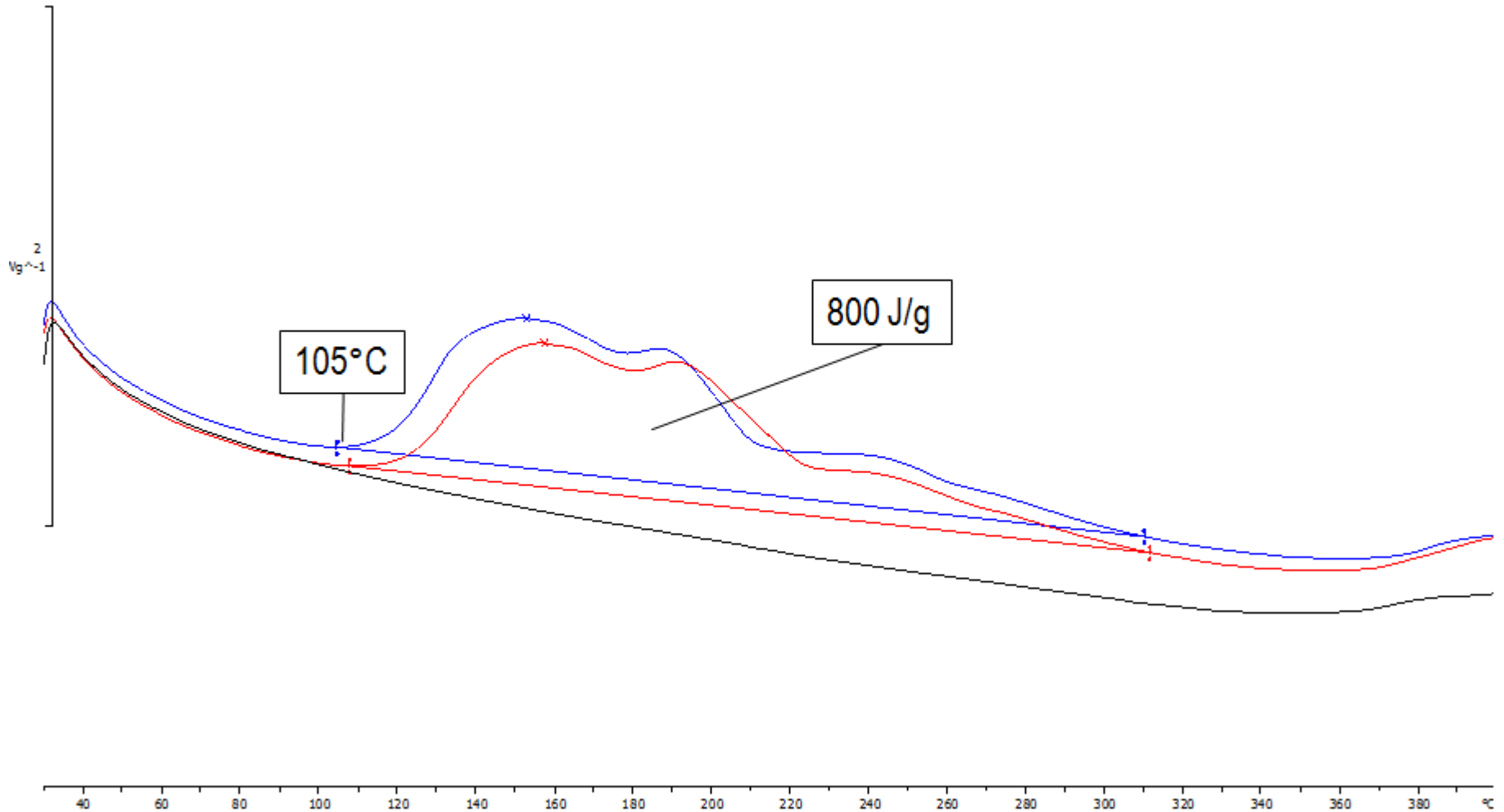
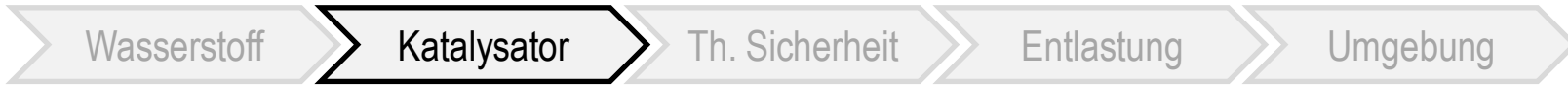
Source: <http://www.labconserv.com>

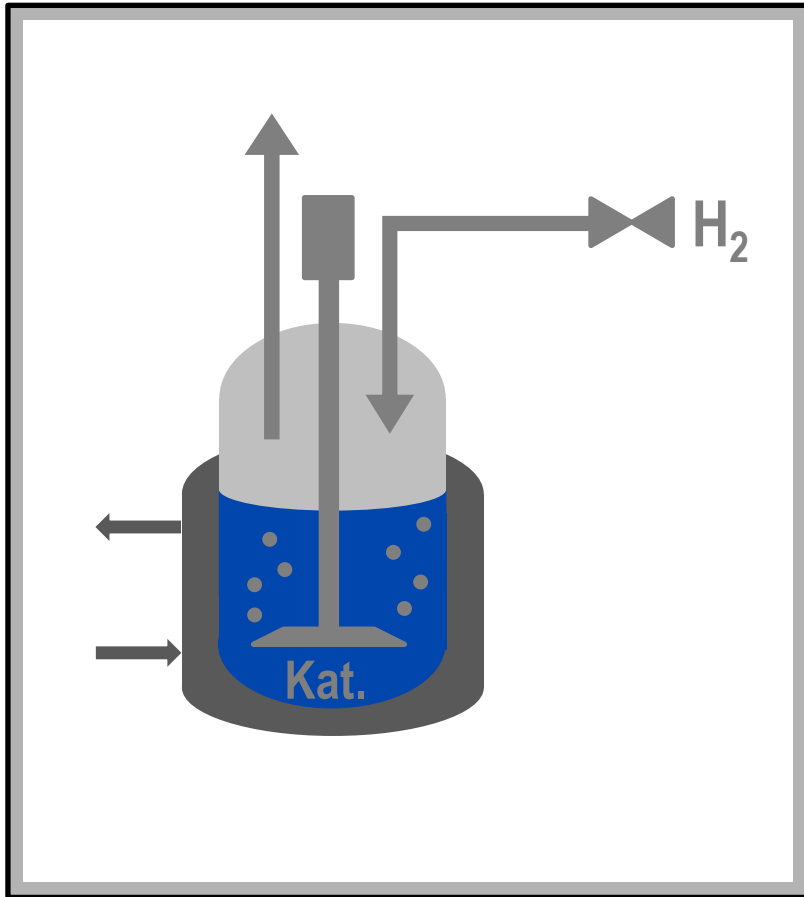


Edukt mit Katalysator



Process Safety





1 Wasserstoff

2 Katalysator-Handling

3 Thermische Prozesssicherheit

4 Wasserstoff-Entlastung

5 Weitere Betrachtungen

Wasserstoff

Katalysator

Th. Sicherheit

Entlastung

Umgebung

- Typische Reaktionsenthalpien

Reduktion von

- Nitro-Gruppe -500 kJ/mol
- Doppelbindung -130 kJ/mol
- Dreifachbindung -200 kJ/mol

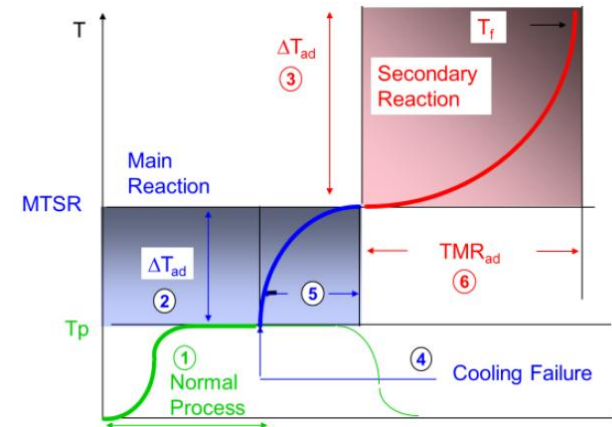
- Typische Vorschrift

- Edukt, Lösungsmittel und Katalysator einfügen
- Mit Stickstoff spülen
- Aufheizen
- Wasserstoff aufdrücken
- Die Reaktion initiieren durch erhöhen der Rühreranzahl
- Warten bis es keinen Wasserstoffverbrauch mehr gibt
- Abkühlen

→ Th. Stabilität

→ Th. Stabilität

→ Th. Stabilität



Wasserstoff

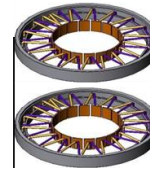
Katalysator

Th. Sicherheit

Entlastung

Umgebung

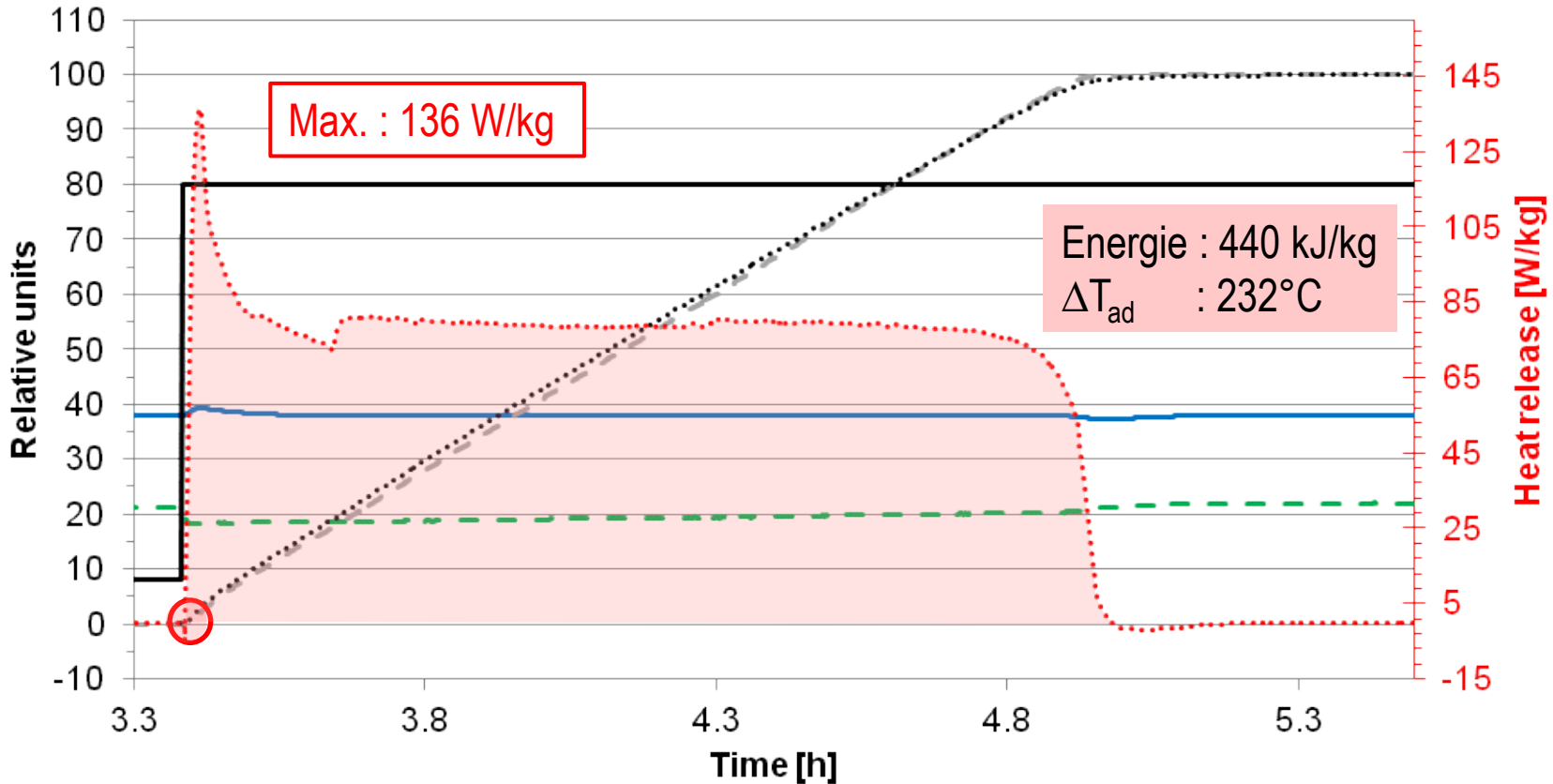
- Reaktionskalorimeter CPA202 - ChemiSens
 - Hastelloy Reaktor
 - 0 bis 100 bar
 - -20°C bis 150°C
- Calvet Kalorimeter C80 – Setaram
 - CG80 Hastelloy Zelle
 - 30 – 300°C
 - 0.5 K/min
 - 0 bis 200 bar
- Differential Scanning Kalorimeter – Mettler Toledo
 - Glastiegel
 - 30 – 300°C
 - 4 K/min



Thermische Prozesssicherheit: Reaktion



Process Safety

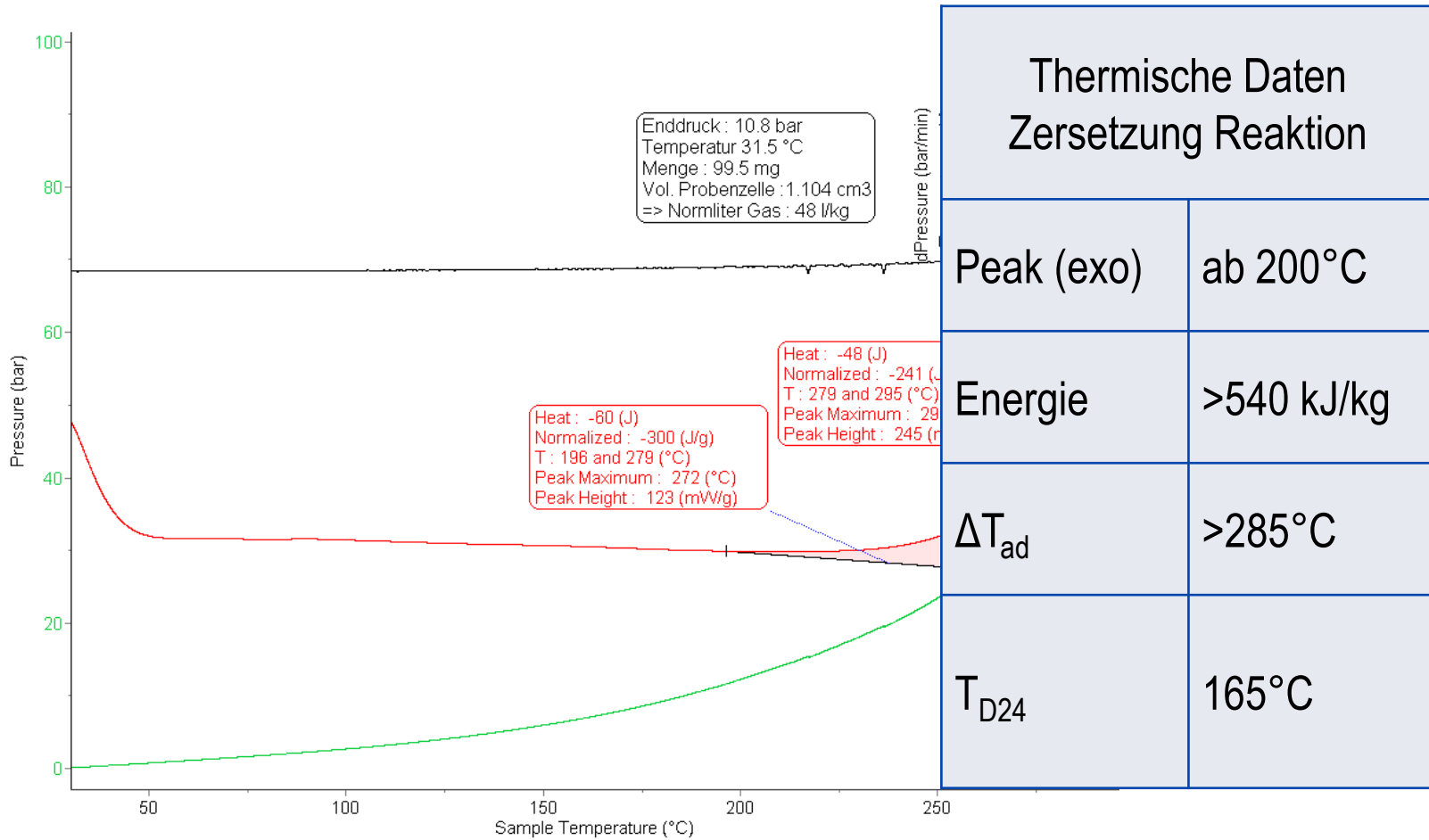


- Temperature reactor [°C]
- - Thermal conversion [%]
- H2 dosing [% mol consumption]

- Stirrer speed [rpm / 10]
- - Pressure reactor [barg · 10]
- Heat release [W/kg]



- Initiale Reaktionsmasse



Wasserstoff

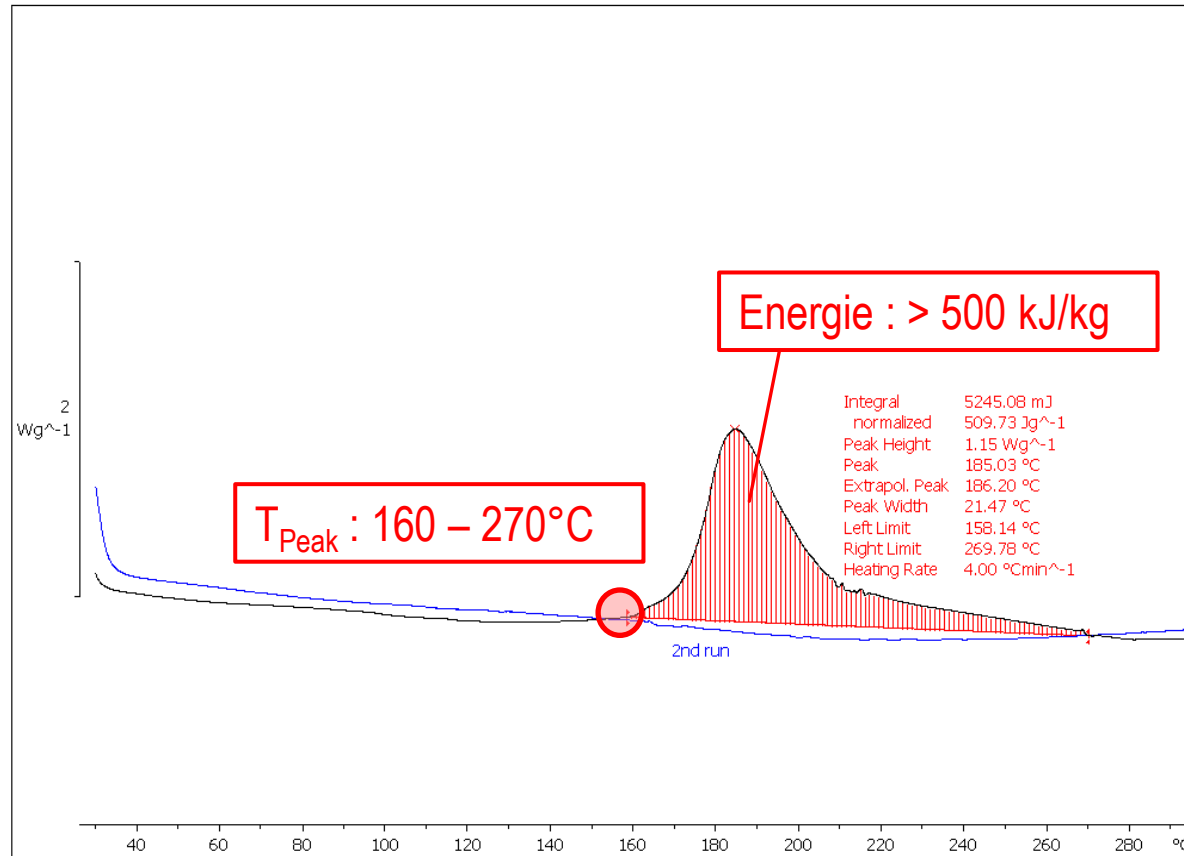
Katalysator

Th. Sicherheit

Entlastung

Umgebung

- Instabile Zwischenstufen,
z. B. Hydroxylamin



Wasserstoff

Katalysator

Th. Sicherheit

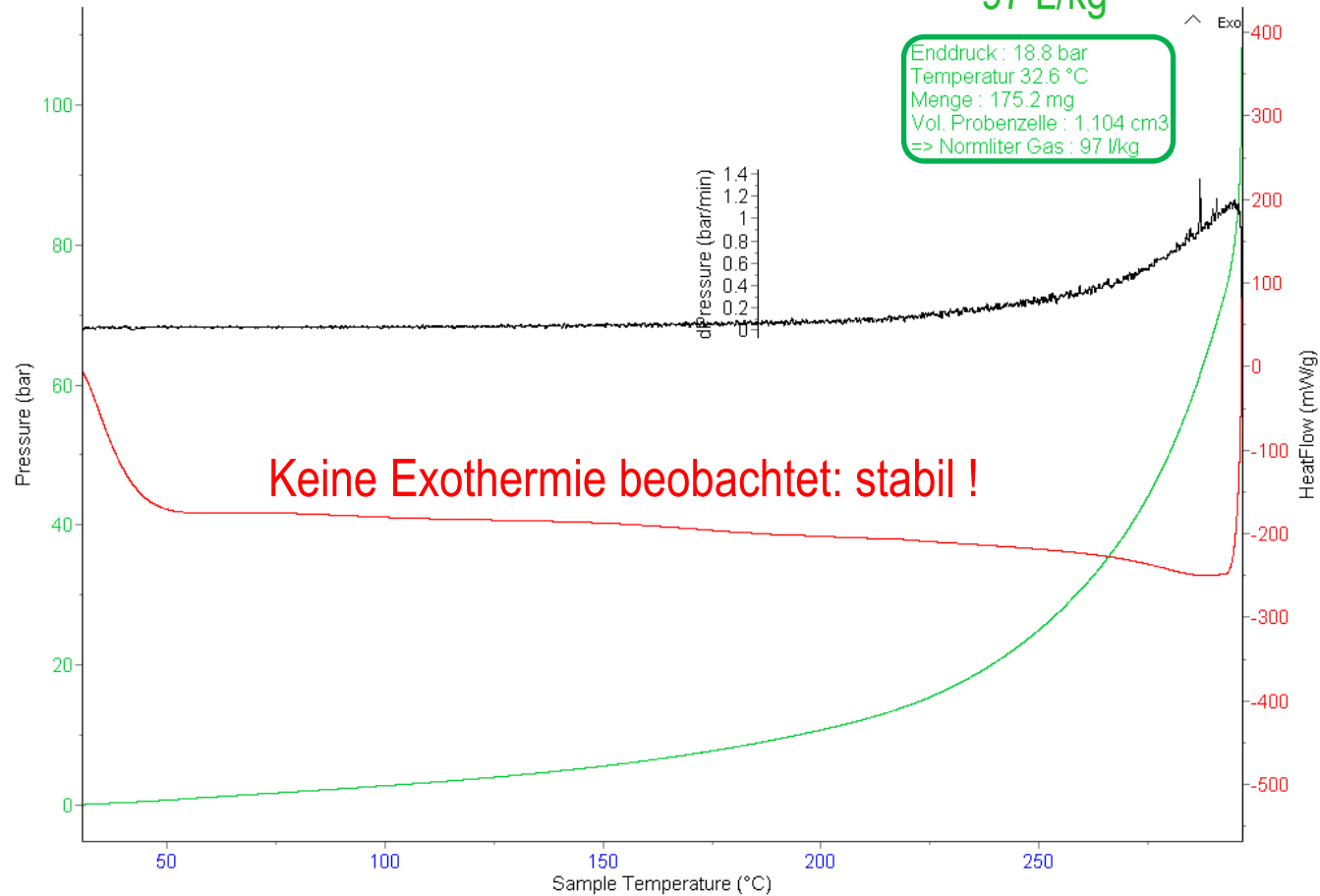
Entlastung

Umgebung

- Endreaktionsmasse

Gasproduktion:
97 L/kg

Enddruck : 18.8 bar
Temperatur 32.6 °C
Menge : 175.2 mg
Vol. Probenzelle : 1.104 cm³
=> Normliter Gas : 97 l/kg



Thermische Prozesssicherheit: Kühlungspannen-Szenario

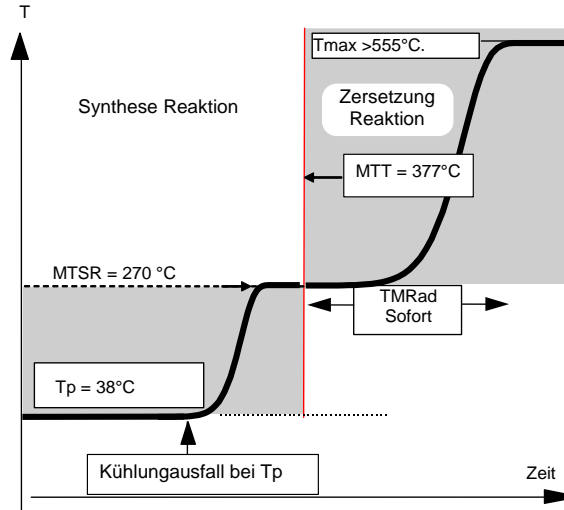


Process Safety



Kühlungspanne

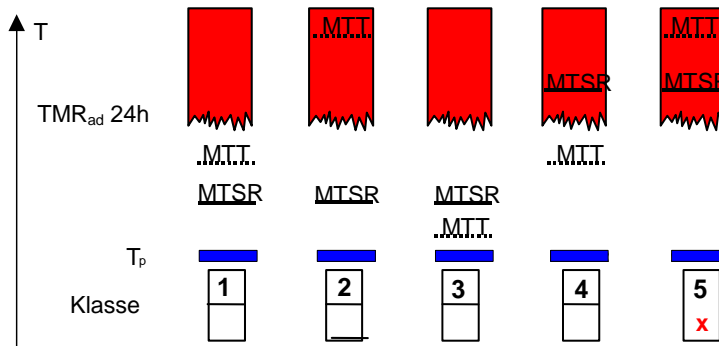
- $T_p = 38^\circ\text{C}$
- $T_{D24} = 165^\circ\text{C}$
- $MTT > 377^\circ\text{C}$
- $MTSR = 270^\circ\text{C}$
- $T_{max} > 555^\circ\text{C}$



→ Kritikalitätsklasse 5

→ Prozess überarbeiten

→ Sicherheitsmassnahmen





Unterbruch der Wasserstoffzufuhr

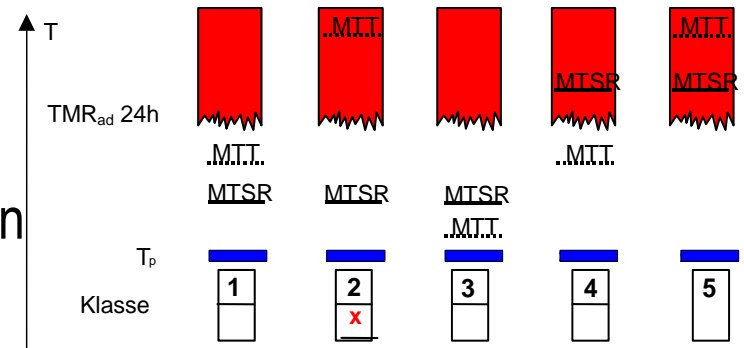
- Nur das Wasserstoffpolster im Reaktorkopf kann weiterreagieren
- Der Temperaturanstieg ist begrenzt
- Erfordert einen zuverlässigen Unterbruch der Wasserstoffzufuhr im Fall einer Abweichung

- 2% Akkumulation $\rightarrow \Delta T_{ad} = 5^\circ\text{C}$
- $MTSR = 43^\circ\text{C}$

→ Kritikalitätsklasse 2

→ Evaluieren der Stabilität der Zwischenstufen

→ Reaktor entlasten



Wasserstoff

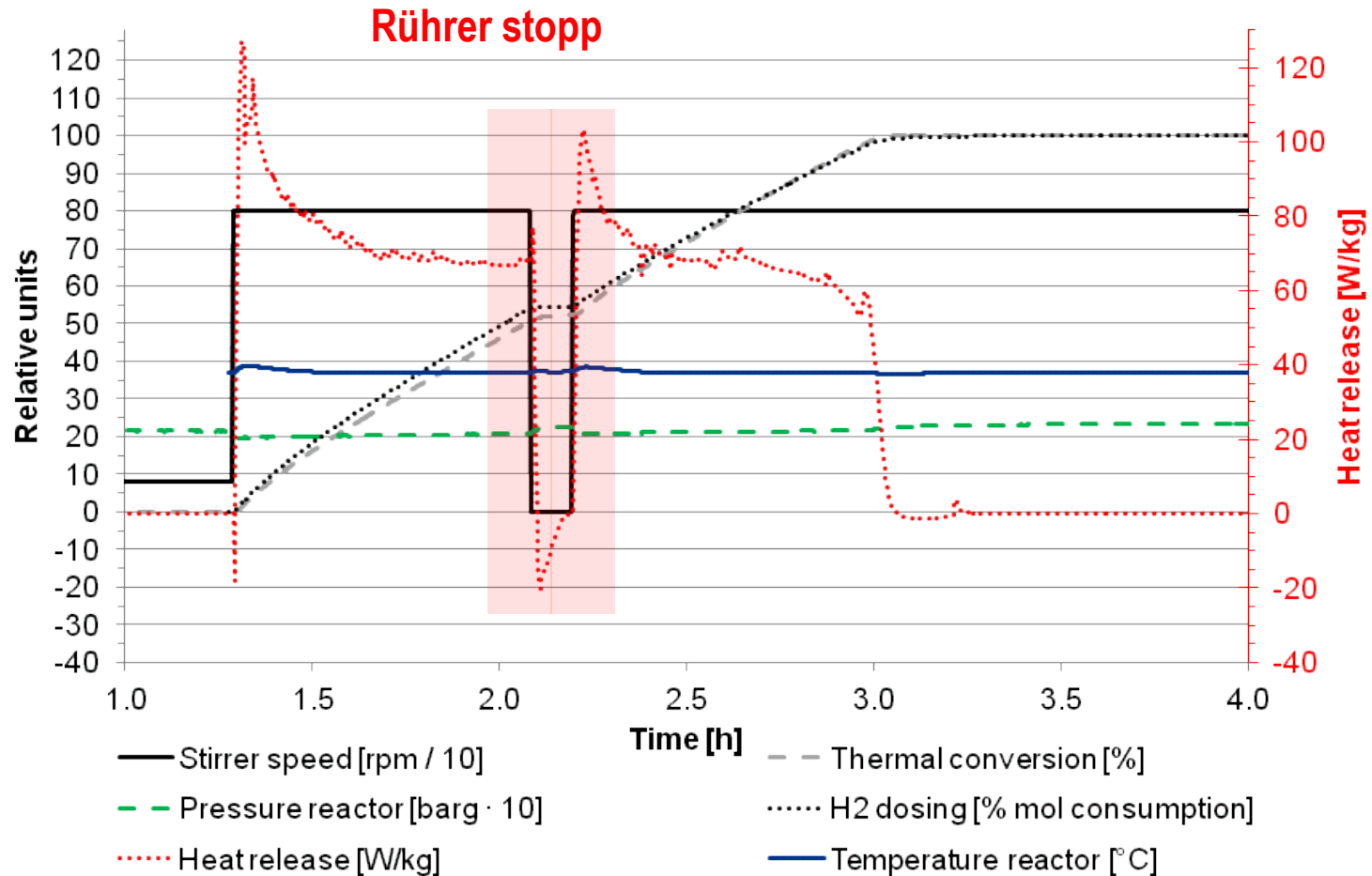
Katalysator

Th. Sicherheit

Entlastung

Umgebung

- Rührer-Ausfall





Rührer-Ausfall

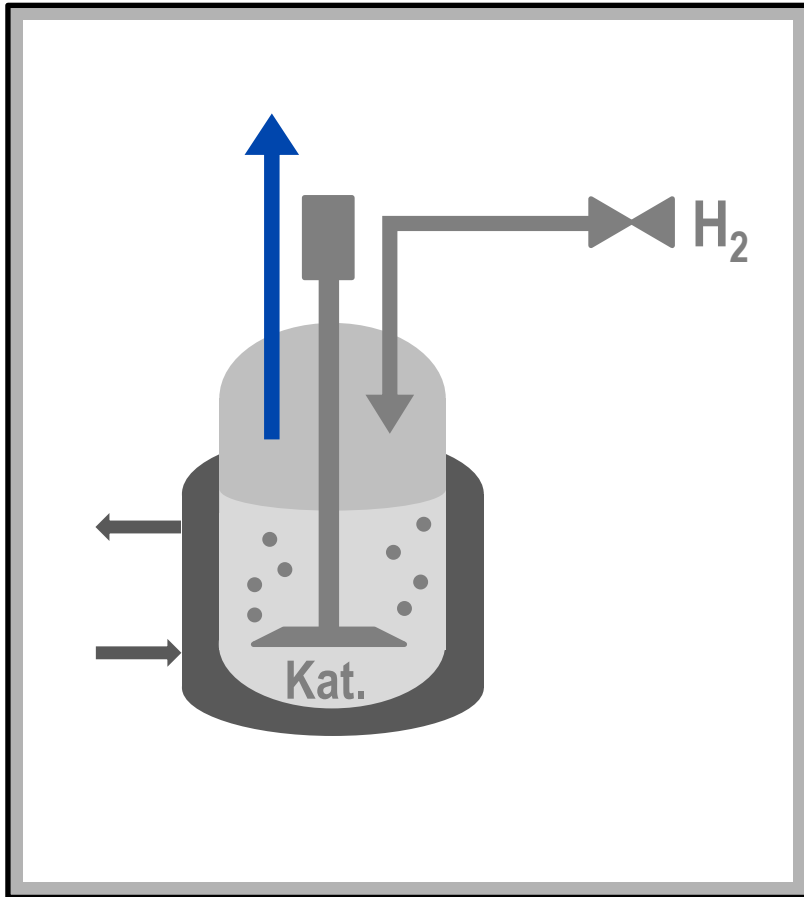
- Wärmeleistung fällt sofort
- Fail safe Szenario
- Keine Verteilung / Lösung des Wasserstoffs
- Katalysator setzt sich ab

→ Nicht kritisch (falls die Zwischenstufe stabil ist)

→ Evaluieren der Stabilität der Zwischenstufen



- Abweichende Konzentration (Edukt oder Katalysator) :
 - beeinflusst die freiwerdende Energie und die thermische Leistung
- Verwechslung des Katalysators
 - z.B. Selektivität Dreifach- oder Doppelbindung
- Verwechslung des Eduktes
 - Verändert Reaktion und Stabilität



1 Wasserstoff

2 Katalysator-Handling

3 Thermische Prozesssicherheit

4 Wasserstoff-Entlastung

5 Weitere Betrachtungen

Wasserstoffentlastung

Entspannung



Process Safety

Wasserstoff

Katalysator

Th. Sicherheit

Entlastung

Umgebung

1. Explosionschutz (inert)
 - Übergang von Ex-Zonen ins Freie
2. Kontamination:
Der Entlastungsstrom enthält
 - Wasserstoff
 - Katalysator
3. Mitschleppen von Katalysator
 - Absetzen lassen (Settling time)
 - Langsame und kontrolliert Entspannung
 - Auffangtank mit Wasser

Wasserstoffentlastung Entspannung über Dach



Process Safety

Wasserstoff

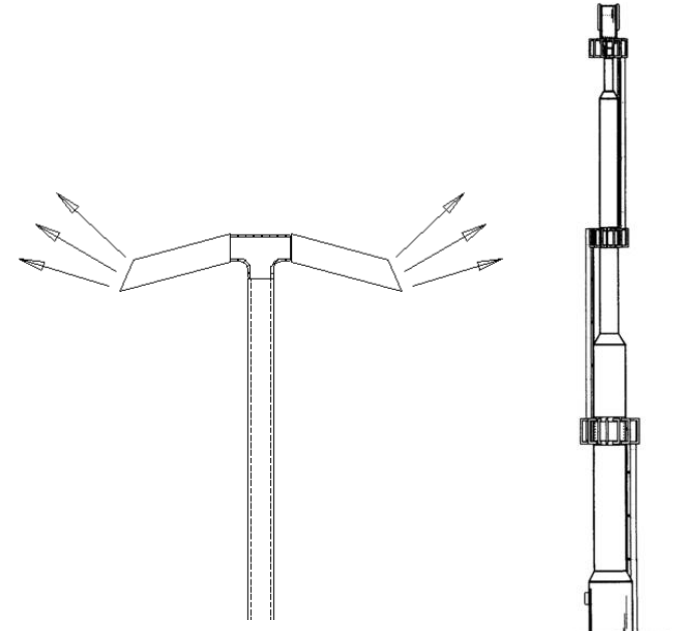
Katalysator

Th. Sicherheit

Entlastung

Umgebung

- Nur mit niedrigem Massenstrom möglich (<0.226 kg/s)
 - Rasche Verdünnung in der Luft (150 m/s)
- } unter UEG bleiben
- Sicheren Ort (>3 m), keine Zündquelle
 - Eintritt von Fremdmaterialien vermeiden (Regen...)
 - Die Strömung soll nach oben gerichtet werden
 - Schutz gegen Zündung
 - Flammensperren
 - **Inertisierung**



Source: CGA G-5-5-2014, petrowiki.com

Wasserstoffentspannung Fackel



Process Safety

Wasserstoff

Katalysator

Th. Sicherheit

Entlastung

Umgebung

- Verbrennung setzt gefährliche Gase oder Dämpfe um
- Nur für grössere Massenströme ($>0.226 \text{ kg/s}$)
- Auslegung basiert auf Gasgeschwindigkeiten
- An sicheren Ort (Wärmestrahlung)



Source: flares-stacks.com

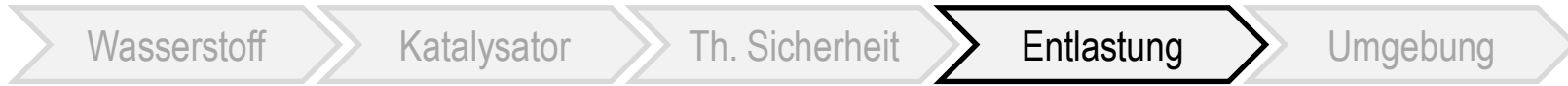


Source: flares-stacks.com

Wasserstoffentspannung Rezyklierung



Process Safety



- Vorteilhaft betreffend Umweltschutz und Evtl. Wirtschaftlichkeit
- Auffangen und Verdichtung des Gases vor Wiederverwendung
- Wirtschaftlich nur bei grösseren Mengen Wasserstoff



Source: monipag.com

Wasserstoffentlastung

Notentlastung



Process Safety

Wasserstoff

Katalysator

Th. Sicherheit

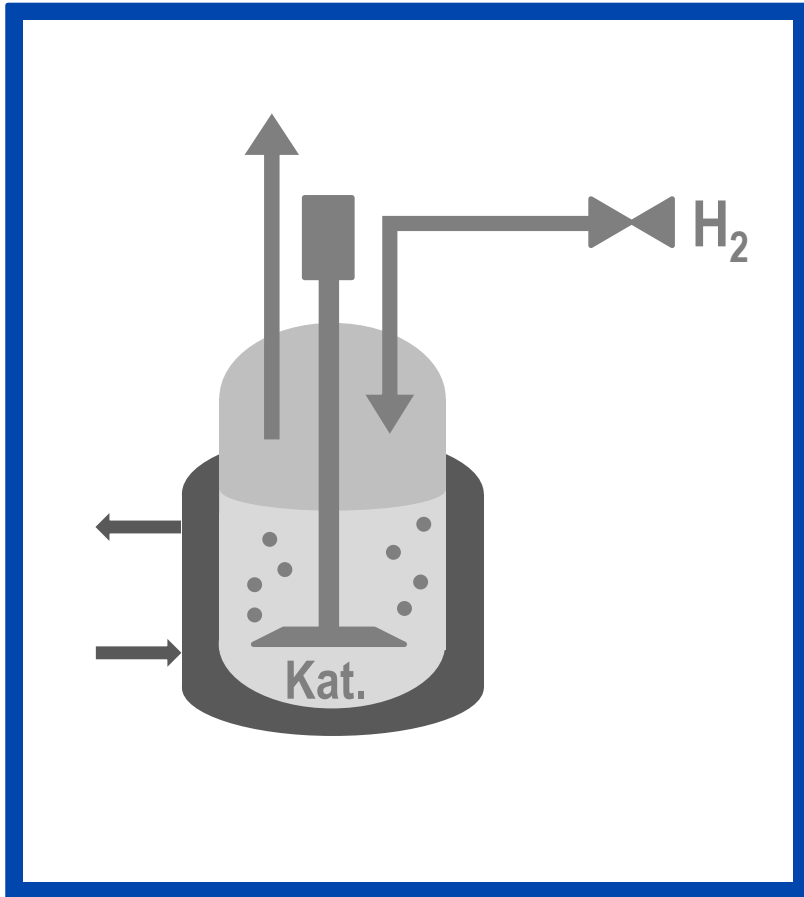
Entlastung

Umgebung

- Letzte Verteidigungslinie
 - Weitere präventive Massnahmen einsetzen
- Auslegung aufgrund eines Szenarios
- Sicherheitsbetrachtung wie bei Entspannungsleitung
 - Wobei eine Zündung unter Umständen akzeptiert werden kann
 - **Inertisierung**



Source: johnsonvalves.co.uk



1 Wasserstoff

2 Katalysator-Handling

3 Thermische Prozesssicherheit

4 Wasserstoff-Entlastung

5 Weitere Betrachtungen



Wasserstoff

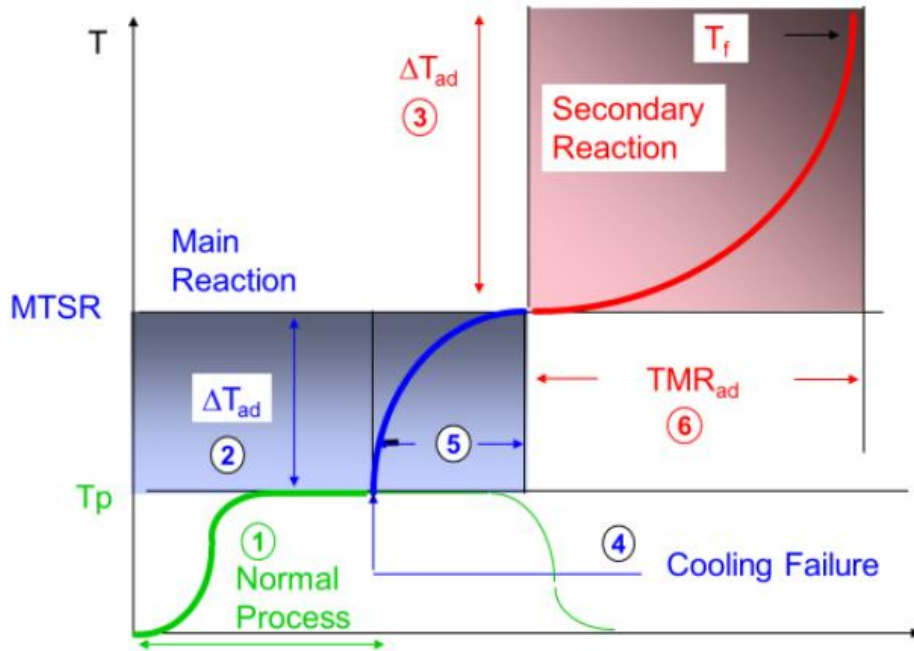
Katalysator

Th. Sicherheit

Entlastung

Umgebung

- Passende Installationen in den Zonen: elektrische und mechanische Geräte
- Ortung der Anlage : Freiluft bevorzugen
- Brandschutz des Gebäudes
- Redundante Verriegelung für sicherheitskritische Einrichtungen





Process Safety

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !





Process Safety

Anne-Florence Tran-Van
Delphine Berset



TÜV SÜD Schweiz AG
TÜV SÜD Process Safety
Mattenstrasse 24
CH-4002 Basel