

Sicherheitstechnische Bewertung nach der TRAS 410 am Beispiel einer Perestersynthese

A. Knorr, U. Rockland

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
Fachgruppe II.2

J. Steinbach

Technische Universität Berlin

Institut für Anlagentechnik, Prozesstechnik und Technische Akustik

Kurzfassung

Die Technische Regel für Anlagensicherheit (TRAS) 410 mit dem Titel „Erkennen und Beherrschen exothermer Reaktionen“ stellt im Rahmen der Betrachtung der thermischen Prozesssicherheit eine Anleitung zur systematischen Erarbeitung von Gefahren bei chemischen Stoffumwandlungen im Industriemaßstab dar. Sie unterstützt bei der Bewertung der Gefahren und bei der Erstellung von Maßnahmen, um Störfälle zu verhindern. Am Beispiel der exotherm ablaufenden Synthese von tert.-Butylperoxyvalat, einem organischen Peroxid, wird die Vorgehensweise dargestellt. Organische Peroxide sind als thermisch instabile Verbindungen bekannt und besitzen dadurch ein zusätzliches Gefahrenpotential.

Einleitung

Die TRAS 410 wurde im Juni 2001 vom Technischen Ausschuss für Anlagensicherheit herausgebracht, um eine dem Stand der Sicherheitstechnik entsprechende Anleitung zum Erkennen und Bewerten von Gefahren bei der chemischen Stoffumwandlung zur Verfügung zu stellen [1]. Sie ist insbesondere für die fabrikmäßige Synthese in genehmigungsbedürftigen Anlagen, die der Störfall-Verordnung unterliegen, gedacht und bewertet ein Verfahren hinsichtlich der thermischen Prozesssicherheit.

Insbesondere exotherme Reaktionen stellen aufgrund ihrer Eigenschaft Wärme abzugeben, ein Gefahrenpotential dar. Wird diese freigesetzte Wärme während des Prozesses nicht kontrolliert abgeführt, kommt es zur Selbsterhitzung des Systems. Den gleichen Effekt bewirkt eine Abweichung vom Normalbetrieb, wenn dabei die Wärmeproduktionsleistung höher als die Wärmeabfuhrleistung ist. Mit steigender Temperatur erhöht sich nach der Arrhenius-Beziehung die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell, und die Reaktion beschleunigt sich selbst. Zusätzlich tritt die Gefahr auf, dass sich an der Reaktion beteiligte Stoffe bei erhöhten Temperaturen exotherm zersetzen. Bei unkontrolliertem Ablauf spricht man von einem Durchgehen der Reaktion. Im Ergebnis können Temperatur und/oder Druck die Auslegungsgrenzen der Anlage überschreiten. Das Bersten der Anlage, Stoffaustritt, Brand- und Explosionsgefahr bedeuten eine Gefährdung für Menschen und die Umwelt, die es zu vermeiden gilt.

Bei der hier betrachteten Synthese von tert.-Butylperoxyvalat sind verschiedene organische Peroxide beteiligt. Sie sind formal Derivate des Wasserstoffperoxides (H_2O_2) und werden durch eine -O-O-Bindung charakterisiert. Eine sicherheitstechnisch relevante Eigenschaft dieser Verbindungs-

gruppe ist die schon durch Umgebungstemperatur thermisch leicht zu induzierende, exotherm ablaufende -O-O-Bindungsspaltung, die zur Bildung reaktionsfreudiger Radikale führt. Gewünscht ist dieser Vorgang bei dem Einsatz organischer Peroxide als Polymerisationsinitiatoren, unerwünscht bei der Herstellung, bei Umgang, Lagerung und Transport. Diese Zersetzungen laufen häufig sehr schnell ab und sind in der Regel mit der Freisetzung von Gasen verbunden, die zu einem schnellen Druckanstieg führen und unter Umständen mit Luft explosionsfähige Gemische bilden.

Exotherme Reaktionen an denen organische Peroxide beteiligt sind, erfordern deshalb besondere Beachtung.

Allgemeine Vorgehensweise nach der TRAS 410

Grundprüfungen, Festlegung der Grenztemperatur

Hier werden physikalisch-chemische Kenngrößen der beteiligten Stoffe (z. B. Onset-Temperatur der Zersetzung) und apparative Kenngrößen (z. B. Wärmeabfuhrleistung Q_R) ermittelt. Ebenso wird die Reaktion z. B. durch reaktionskalorimetrische Untersuchungen charakterisiert. Sicherheitstechnische Kenngrößen, wie Wärmeproduktionsleistung (Q_R), Bruttoreaktionswärme, adiabatischer Temperaturanstieg, oder Akkumulationsgrad, werden bestimmt. Dabei sind die Kenngrößen nicht nur für den gewünschten Reaktionsablauf, sondern auch bei Auftritt von Störungen zu ermitteln.

Ein wesentlicher Punkt ist die Festlegung einer Grenztemperatur T_{exo} . Sie ist die Temperatur bei der ein Stoff bzw. das Reaktionsgemisch gerade noch gefahrlos gehandhabt werden kann.

Sicherheitstechnische Bewertung der Reaktion bei Normalbetrieb

Unter Einbeziehung der geplanten Verfahrensparameter wird der Normalbetrieb bewertet. Der Normalbetrieb bezeichnet dabei den Betrieb, für den die Anlage nach ihrem technischen Zweck bestimmt und geeignet ist, einschließlich dem An- und Abfahrtsbetrieb und betriebsnotwendiger Eingriffe. Die iterative Vorgehensweise zeigt *Abb. 1*.

Sicherheitstechnische Bewertung der Reaktion bei Abweichungen vom Normalbetrieb

Auftretende Störungen im Prozessablauf können sicherheitstechnisch relevante Kenngrößen einer Reaktion, wie z. B. die Wärmeproduktionsleistung, beeinflussen. Die Auswirkungen auf die Prozessführung müssen bewertet werden. Es werden Abweichungen im chemischen Verfahren, wie Temperaturänderung, falsche Dosierreihenfolge oder Konzentrationsänderungen, von Abweichungen im anlagentechnischen Betrieb unterschieden. Zu letzteren gehören z. B. Fehler von Mess-, Steuer- und Regeleinheiten, Ausfall von Pumpen oder Undichtigkeiten an Zu- und Ableitungen.

Zum Auffinden von Fehlermöglichkeiten können prinzipiell verschiedene Verfahren wie die Fehlerbaumanalyse oder die PHA-Methode (Preliminary Hazard Analysis) Anwendung finden. In der TRAS 410 werden anhand einer Checkliste auf iterative Weise die Störungen bzw. ihre Auswirkungen bewertet.

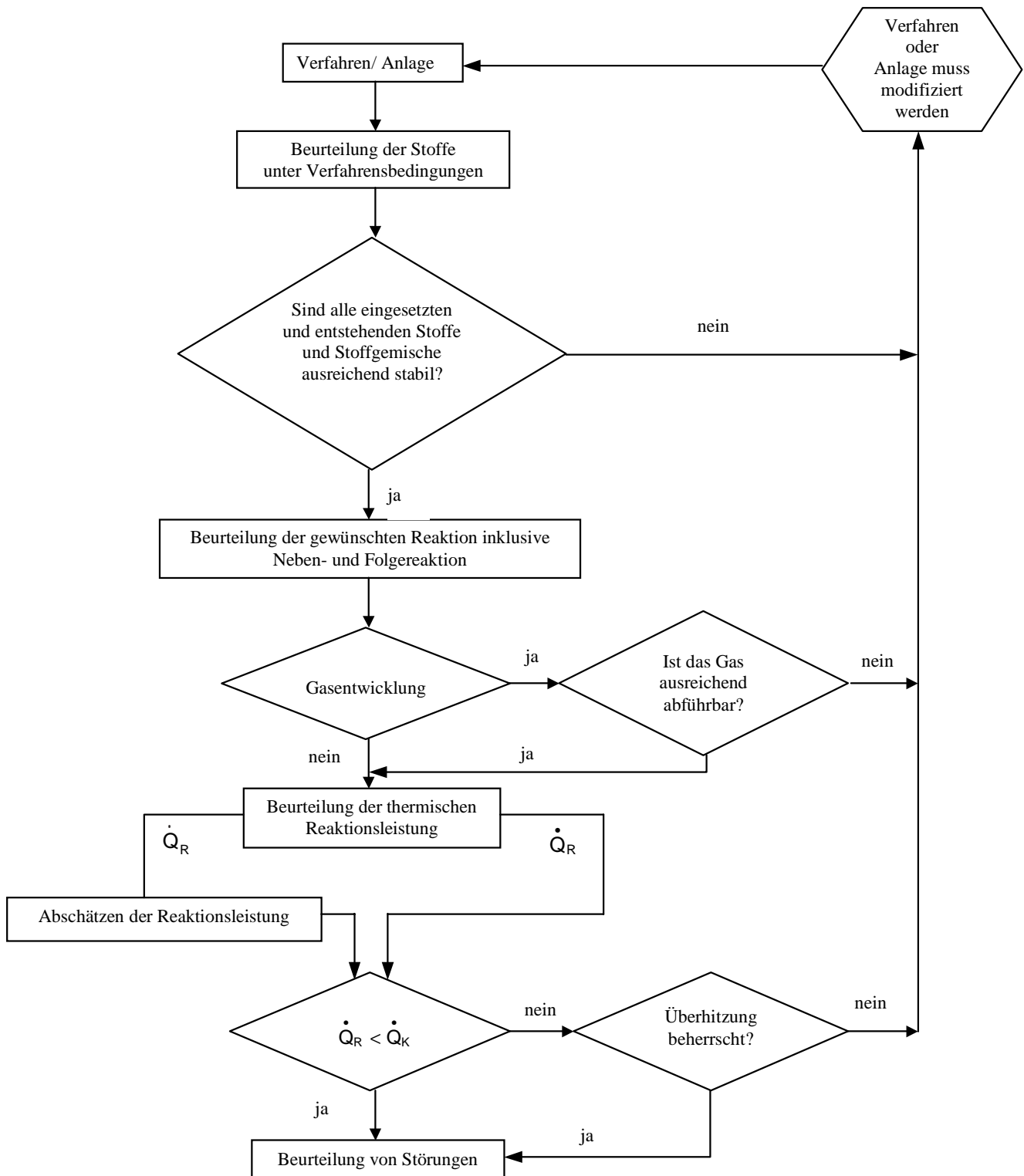


Abb. 1
Bewertungsschema des Normalbetriebes nach TRAS 410 [1]

Festlegung von Maßnahmen

Die Auswahl von Maßnahmen und die Festlegung ihres Umfangs, die notwendig sind, um die Reaktion trotz Störung zu beherrschen, bilden den abschließenden Schritt der Vorgehensweise. Erstes Ziel ist die Vermeidung von Störungen durch vorbeugende Maßnahmen. Kann dies nicht gewährleistet werden, müssen die Auswirkungen der Störung auf ein akzeptiertes gesellschaftliches Maß minimiert

werden. Der Umfang der Maßnahmen richtet sich nach dem zu erwartenden Schadensausmaß und der Wahrscheinlichkeit des Ereigniseintrittes.

Synthese von tert.-Butylperoxyvalat (TBPP)

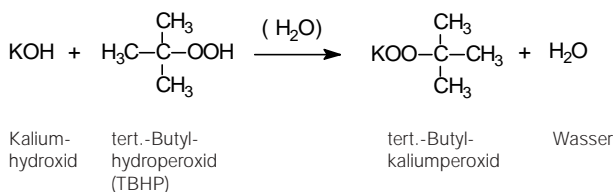
Die Herstellung von tert.-Butylperestern im Labor wurde erstmals 1946 beschrieben [2]. Ihre industrielle Bedeutung stieg

mit der Produktion von Polymeren und den dafür benötigten radikalischen Kettenstartern. Tert.-Butylperoxy-pivalat wird zur Polymerisation von Vinylchlorid oder Ethylenchlorid eingesetzt.

Die Herstellung des Peresters erfolgt durch Umsetzung eines Alkylhydroperoxides mit einem Säurechlorid unter alkalischen Bedingungen im Rührkesselreaktor.

1. Schritt

Umsetzung einer wässrigen KOH-Lösung mit einer wässrigen tert.-Butylhydroperoxid (TBHP)-Lösung zum Zwischenprodukt tert.-Butylkaliumperoxid



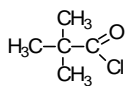
Versuchsparameter:

isotherme Fahrweise bei 25 °C

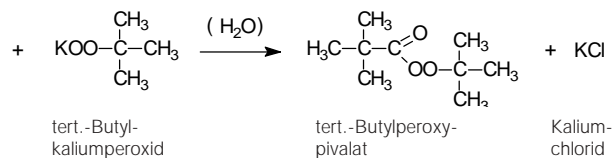
Semibatch-Betrieb, Zudosierung von TBHP

2. Schritt

Umsetzung des Zwischenproduktes mit Pivaloylchlorid zum tert.-Butylperoxy-pivalat (TBPP)



Pivaloylchlorid



Versuchsparameter:

isotherme Fahrweise, Temperatur variiert von 0 °C bis 30 °C
Semibatch-Betrieb, Zudosierung von Pivaloylchlorid, Dosiergeschwindigkeit variiert

Das zu Beginn vorliegende wässrige System wird mit Zudosierung des Säurechlorides und der Bildung des Peresters zweiphasig.

Die Hauptkomponenten des zweiphasigen Reaktionsproduktes wurden volumetrisch analysiert. Die organische Phase besteht zu ca. 90 Massenanteilen aus dem Zielprodukt TBPP und zu ca. 5 % aus restlichem TBHP. In der wässrigen Phase sind noch ca. 3 % TBHP enthalten. Die organische Phase besitzt aufgrund des hohen Anteils an TBPP das größte, stofflich bedingte Gefahrenpotential.

Anwendung der TRAS 410 auf die Perestersynthese

Festlegung der Grenztemperatur

Grundlegend für eine sichere Verfahrensführung im Rahmen der thermischen Prozesssicherheit ist die Festlegung einer Grenztemperatur (T_{exo}). Dafür wurden die Proben TBHP, Zwi-

schensprodukt, zweiphasiges Reaktionsprodukt und die organische Phase des Reaktionsproduktes mit zwei thermischen Screening-Verfahren, der Differential Scanning Calorimetry (DSC) und dem Miniautoklavtest untersucht. Thermisch labilste Probe ist die organische Phase des Reaktionsproduktes (TBPP). Die mit der DSC bestimmte Onset-Temperatur beträgt 46 °C.

Eine in der TRAS 410 genannte Möglichkeit zur Festlegung von T_{exo} ist die 100-Kelvin-Regel. T_{exo} ist danach die um 100 K reduzierte Onset-Temperatur. Hintergrund dieser Differenz von 100 Kelvin ist die Aussage, dass „Ein Prozess, der in der DTA oder der DSC bei einer Heizrate von 10 K/min einen messbaren Onset besitzt, der mindestens 100 K oberhalb der vorgesehenen Betriebstemperatur liegt, unter betrieblichen Bedingungen kein thermisches Gefahrenpotential darstellen wird“ [3].

Die Anwendung dieser Regel führt zu einer Grenztemperatur von -54 °C.

Bei der Perestersynthese, bei der eine wässrige Phase mit gelöstem Kaliumhydroxid und später mit Kaliumchlorid vorliegt, kommt es bei dieser Temperatur zur Auskristallisation der genannten Substanzen und zum Gefrieren von Wasser. Die Herabsetzung der Temperatur führt zu einer Verlangsamung der unerwünschten Zersetzungsreaktion, sie bedeutet ebenso den verlangsamten Ablauf der gewünschten Reaktion. Eine Akkumulation der Reaktanten ist möglich.

Die TRAS 410 trifft aber auch die Aussage, dass von dieser Regel abgewichen werden kann, wenn aufgrund weiterführender Untersuchungen zusätzliche Daten zum Zersetzungsverhalten vorliegen.

Mit quasi-isothermen Versuchen im Miniautoklav wurden über die aufgenommenen Druckkurven für das zweiphasige Reaktionsprodukt und die organische Phase des Reaktionsproduktes thermodynamische Parameter ermittelt. Abb. 2 zeigt die Verläufe der Druckkurven in Abhängigkeit von der Temperatur der organischen Phase. Die Untersuchung ergab, dass die Zersetzungsreaktion formal kinetisch mit einer 1. Ordnung gut beschrieben werden kann. Die Aktivierungsenergie (E_A) liegt im Bereich von 105 kJ/mol bis 117 kJ/mol, der Häufigkeitsfaktor (k_{∞}) liegt zwischen $4,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $1,6 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$ (Literaturwerte für technisch reines TBPP: $E_A = 124 \text{ kJ/mol}$, $k_{\infty} = 7,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ [4]).

Wie in der Abbildung erkennbar, zersetzt sich die organische Phase des Reaktionsproduktes unter isothermen Bedingungen bei Temperaturen von 20 °C oder 30 °C langsam. Eine Kontrolle des Prozesses ist bei niedrigen Temperaturen somit möglich. Die berechnete adiabatische Induktionszeit bei einer Starttemperatur von 20 °C beträgt für das zweiphasige Reaktionsgemisch und die organische Phase allerdings nur eine viertel bis eine halbe Stunde.

Unter Einbeziehung der Faktoren Löslichkeit, Aggregatzustand und Zersetzungsverhalten des Produktes wird für die Prozesstemperatur ein Bereich von 0 °C bis 20 °C festgelegt. T_{exo} beträgt 20 °C.

Bewertung des Normalbetriebes

In der Abfolge des Bewertungsschemas für den Normalbetrieb (siehe Abb. 1) ist mit der Festlegung von T_{exo} die Frage nach der thermischen Stabilität beantwortet.

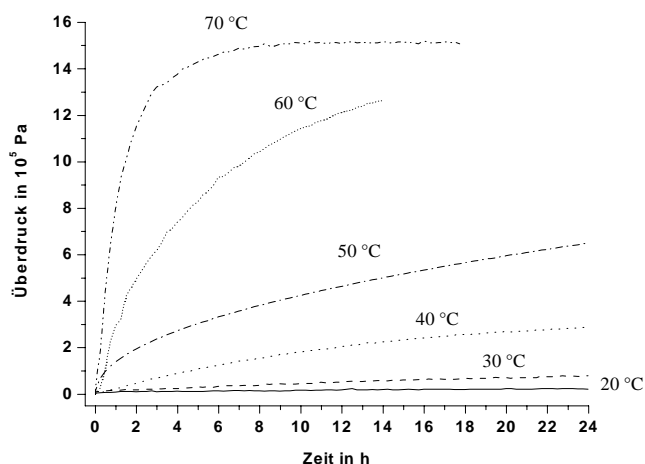


Abb. 2
Druckverlauf bei quasi-isothermen Untersuchungen der organischen Phase im Miniautoklav

Nächster Schritt ist die Bewertung der gewünschten Reaktion aber auch von Nebenreaktionen hinsichtlich Gasentwicklung und thermischer Reaktionsleistung.

Als Nebenreaktion kann bei den vorliegenden Reaktionspartnern die Hydrolyse von Pivaloylchlorid ablaufen, katalysiert durch die alkalische KOH-Lösung. Vergleichende Versuche im Reaktionskalorimeter zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse stark temperaturabhängig ist und gegenüber der Umsetzung von Pivaloyle Säure mit dem Zwischenprodukt bis 30 °C keine Rolle spielt.

Für den Normalbetrieb wurde keine Gasentwicklung detektiert.

Durch reaktionskalorimetrische Untersuchung der zwei Syntheseschritte im Wärmeflusskalorimeter RC1 konnten sicherheitstechnische Kenngrößen wie die maximale Wärme-

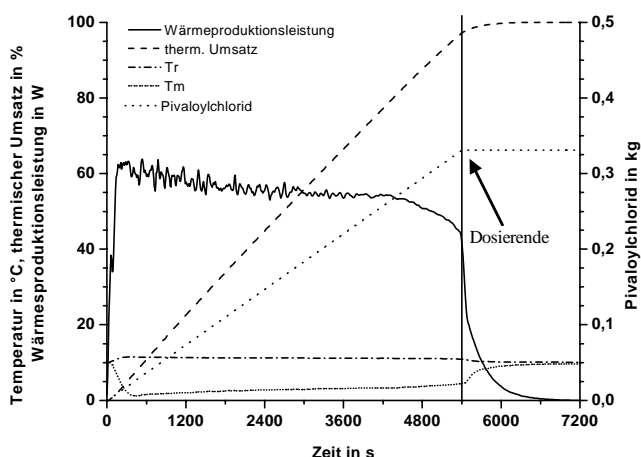


Abb. 3
Reaktionskalorimetrische Untersuchung des zweiten Syntheseschrittes, Prozesstemperatur 10 °C

produktionsleistung oder der adiabatische Temperaturanstieg gemessen bzw. berechnet werden. Einen typischen Verlauf für den zweiten Syntheseschritt ($T_p = 10 \text{ °C}$) zeigt Abb. 3. Die Reaktion verläuft dosierkontrolliert. Mit Start der Dosierung springt die Reaktion an, nach Dosierende klingt sie schnell ab. Die Variation der Prozesstemperatur im Bereich von 0 °C bis 20 °C in 10-Grad-Schritten zeigt keinen signifikanten Einfluss auf den Verlauf und die Höhe der Wärmeproduktionsleistung. Die Variation des Dosierstromes zeigt dagegen eine deutliche Abhängigkeit der Wärmeproduktionsleistung. Aufgrund fehlender Akkumulation besitzt der aus Bruttoreaktionswärme und Wärmekapazität der Reaktionsmischung berechnete adiabatische Temperaturanstieg bei dosierkontrollierter Fahrweise keinen Einfluss auf die Maximale Temperatur der Synthesereaktion (MTSR).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1
Zusammenfassung der reaktionskalorimetrischen Untersuchungen einschließlich Gasbildung

Syntheschritt	1	2	
Vorlage	KOH-Lösung	Zwischenprodukt	
Zudosierung	TBHP-Lösung	Pivaloyle Säure	
Dosierstrom in g/min	13,13	5,5	3,7
Produkt	Zwischenprodukt	TBPP in der org. Phase	
Prozesstemperatur in °C	25	0, 10, 20	
maximale Wärmeproduktionsleistung in W	55	105	65
mittlerer Wärmeproduktionsleistung in W	40	90	55
Bruttoreaktionswärme bez. auf Einsatzmasse in kJ/kg	83	265	
Bruttoreaktionswärme bez. auf Unterschusskomponente in kJ/mol	23	125	
Adiabatischer Temperaturanstieg (berechnet für Batch) in K	25	71	
Akkumulation	nein	nein	
Maximale Temperatur der Synthesereaktion in °C	25	0, 10, 20 entsprechend T_p	
Gasbildung	nein	nein	

Im Vergleich der beiden Syntheschritte besitzt der zweite aufgrund der höheren Exothermie ein wesentlich höheres Gefahrenpotential.

Der für die Bewertung des Normalbetriebes notwendige Vergleich von Wärmeproduktionsleistung und Wärmeabfuhrleistung kann aufgrund fehlender technischer Daten für einen konkreten Reaktor nicht vorgenommen werden. Bei Übertragung der reaktionskalorimetrischen Ergebnisse auf einen 1-m³-Reaktor werden bei vergleichbaren Ansätzen und Dosierzeiten ca. 47 kW ($t_{\text{Dos}} = 60 \text{ min}$) bzw. 32 kW ($t_{\text{Dos}} = 90 \text{ min}$) an Wärmeproduktionsleistung erzeugt. Technisch sollte es möglich sein, diese Wärme abzuführen.

Für den Normalbetrieb lässt sich folgendes zusammenfassen: Die Reaktion verläuft ohne Akkumulation. Durch Regulierung der Dosiergeschwindigkeit kann die Wärmeproduktion gesteuert werden. Es gibt keine Gasentwicklung. Unter der Voraussetzung, dass die Wärmeabfuhrleistung zu jedem Zeitpunkt des Verfahrens größer als die maximale Wärmeproduktionsleistung ist, kann der Normalbetrieb der Synthese unter den gegebenen Verfahrensbedingungen (isotherme Regelung, Temperaturbereich für den zweiten Syntheschritt 0 °C bis 20 °C, dosierkontrollierter Semibatch-Betrieb) als sicher bewertet werden.

Bewertung der Abweichungen vom Normalbetrieb und Festlegung von Maßnahmen

Bei der Betrachtung von Abweichungen vom Normalbetrieb müssen alle für den Prozess relevanten Größen und ihr Einfluss auf den Temperatur- und Druckverlauf während der Synthese berücksichtigt werden.

Hauptgefahr bei der Synthese von tert.-Butylperoxy-pivalat ist die unkontrollierte Zersetzung des Produktes. Sie wird thermisch ausgelöst und ist mit weiterer Wärmefreisetzung, mit der Bildung gasförmiger Produkte und mit dem Verdampfen des Lösungsmittels Wasser verbunden.

Geht man wiederum von einem 1-m³-Reaktor aus, der zum Ende der Reaktion zu 75 % gefüllt ist und nimmt in Ähnlichkeit zu den reaktionskalorimetrischen Versuchen einen Umsatz von ca. 90 % an, dann sind im Endgemisch ca. 165 kg TBPP und ca. 369 kg Wasser enthalten. Bei vollständiger Zersetzung von TBPP werden 219 MJ Wärme frei. Diese Menge reicht aus, um 97 kg Wasser (ca. 26 Massenprozent der Gesamtwassermenge) zu verdampfen. Die Zersetzungswärme kann somit gut abgeführt werden. Durch die Verdampfung und durch die entstehenden Zersetzungsgase vergrößert sich aber die Gasphase. Allein das verdampfte Wasser besitzt bei Annahme des Normvolumens von Gasen ein Volumen von ca. 120 m³. Unter Voraussetzung des idealen Gasverhaltens lässt sich für einen 1-m³-Reaktor ein Druckanstieg von 35 MPa abschätzen. Zusätzlich treten Zersetzungsgase auf, die nicht nur einen weiteren Druckanstieg verursachen, sondern im Gemisch mit Luft eine explosionsfähige Atmosphäre bilden. Zersetzungsprodukte von TBPP sind neben CO₂ z. B. Methan, Ethan, Aceton, tert.-Butanol, Isobutan und Isobuten.

Nachfolgend sollen hier einige Versuchsparameter herausgegriffen und die Auswirkungen von auftretenden Abweichungen auf den Normalbetrieb betrachtet werden. Die Auswahl erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Nach dem in der TRAS 410 angeführten Bewertungsschema ist dabei die Frage zu beantworten, ob bei Auftritt einer identifizierten Störung die Reaktion beherrscht wird oder unkontrolliert ablaufen kann. In letzterem Fall sind technische und/oder organisatorische Maßnahmen zu treffen, die den kontrollierten Ablauf der Reaktion sichern.

Eine Abweichung von der vorgeschriebenen Dosiergeschwindigkeit des Pivaloylchlorides wirkt sich unmittelbar auf die Wärmeproduktionsleistung auf. Eine zu niedrig gewählte Dosiergeschwindigkeit verlängert die Prozessdauer, beeinflusst aber die Prozesssicherheit nicht negativ. Bei höherer Dosiergeschwindigkeit kann die Wärmeproduktionsleistung die Wärmeabfuhrleistung überschreiten und damit zu einer Temperaturerhöhung im System führen, die zur Zersetzung des Produktes führt. Im Prozess ist daher die Kontrolle der Dosiergeschwindigkeit von großer Bedeutung.

Eine falsche Dosierreihenfolge zu vorgelegter KOH-Lösung bedeutet im vorliegenden Fall die Umsetzung von KOH mit Pivaloylchlorid statt mit tert.-Butylhydroperoxid. Bei der im alkalischen Medium katalysierten Hydrolyse des Säurechlorides entsteht die korrespondierende Pivaloysäure. Bei einer Prozesstemperatur von $\leq 25 \text{ °C}$ läuft die Umsetzung von KOH mit Pivaloylchlorid Reaktion langsamer an als die gewünschte Umsetzung von KOH mit TBHP. Es kommt zur Akkumulation. Die Reaktion ist wesentlich exothermer als die gewünschte. Damit reichen unter Umständen die Kühlkapazitäten nicht aus. Eine organisatorische Gegenmaßnahme ist die Kontrolle des Dosiergutes.

Eine Erhöhung der Prozesstemperatur ist unbedingt zu vermeiden, da sie die Nebenreaktion, die Hydrolyse von Pivaloylchlorides, begünstigt und die Zersetzung von TBPP einleitet. Eine bei 30 °C im Kalorimeter durchgeführte Reaktion zeigte keinen signifikant höheren Wärmestrom, Gas wurde aber freigesetzt und die nach Abschluss der Untersuchung durchgeführte Analyse zeigte einen niedrigen TBPP-Gehalt im Reaktionsgemisch. Sofortige Gegenmaßnahmen bei erhöhter Temperatur sind ein Dosierstopp und eine zusätzliche Kühlung, welche die Temperatur wieder auf den Sollwert bringt oder eine Notkühlung. Der Kühlkreislauf muss genügend Kapazität besitzen, um nicht nur die maximal auftretende Wärmeproduktionsleistung der gewünschten Reaktion, sondern auch eine beginnende Zersetzung bzw. deren Wärmeleistung abzuführen. Zusätzliche ist eine direkte Kühlung durch Einleiten von kaltem Medium, wie z. B. Wasser, von Vorteil, da nicht nur ein Kühleffekt, sondern auch eine Verdünnung des Reaktionsmediums erreicht wird. Grenzen werden durch die technisch mögliche Geschwindigkeit der Zugabe der Kühlflüssigkeit, der Mischbarkeit im Reaktor und dem zur Verfügung stehenden freien Volumen gesetzt. Letzteres kann durch Überführung des Reaktorinhaltes in einen entsprechend großen Auffangbehälter vergrößert werden. Wasser eignet sich aufgrund seiner hohen Wärmekapazität als Kühlmittel, besitzt aber den Nachteil, dass es in der organischen Phase und damit mit den aktiven Komponenten nicht löslich ist. Langkettige Alkane, wie z. B. Isododecan, besitzen dagegen eine gute Löslichkeit, aber eine im Vergleich zum Wasser um ca. 50 % geringere Wärmekapazität.

Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Durchmischung der Reaktanten. Da bei der Umsetzung des einphasig vorliegenden Zwischenproduktes mit Pivaloylchlorid, welches wie das entstehende Produkt nicht wasserlöslich ist, eine zweite,

organische Phase entsteht, sind Abweichungen von der vorgegebenen Rührerdrehzahl besonders zu kontrollieren. Die Durchmischung sorgt für das Aufeinandertreffen der Reaktionspartner, aus dem heterogenen System wird ein quasi-homogenes System. Ist die Rührerdrehzahl zu gering, findet eine Separation der Phasen statt. Das zudosierte Pivaloylchlorid kommt aufgrund der verminderten Vermischung mit der wässrigen Phase verzögert zum in der wässrigen Phase befindlichen Reaktionspartner. Dieser Stofftransport kann zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden. Es kann zur Akkumulation des Säurechlorides kommen. Darüber hinaus ist eine gute Durchmischung für einen optimalen Wärmetransport im Reaktionsgemisch notwendig. Den Extremfall stellt der Rührerausfall bei laufender Dosierung dar. Wird bei Erkennen des Fehlers der Rührer wieder in Betrieb genommen und ist im Reaktor nicht abreagiertes, akkumuliertes chemisches Potential vorhanden, dann setzt die Reaktion bei Aufeinandertreffen der Reaktanten ein. Die damit verbundene sehr schnelle Wärmefreisetzung führt zum sprunghaften, unkontrollierten Anstieg der Temperatur.

Für Abweichungen vom Normalbetrieb lässt sich folgendes zusammenfassen:

Treten bei Prozesstemperaturen zwischen 0 °C und 20 °C Störungen im Verfahren auf, die zu einer Temperaturerhöhung im Reaktionsgemisch führen, bei denen die Nebenreaktion (Hydrolyse von Pivaloylchlorid) verstärkt auftritt oder die Zersetzungsreaktion von TBPP einsetzen kann, dann müssen schnell Gegenmaßnahmen eingeleitet werden. Dazu zählen insbesondere ein Dosierstopp und eine kontrollierte Kühlung.

Bei geringen Temperaturabweichungen ist die Zersetzungsreaktion bei Einhaltung isothermer Bedingungen kontrollierbar, bei Erreichen adiabatischer Bedingungen wird die Reaktion unkontrollierbar.

Literatur

- [1] TRAS 410, Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen, Bundesanzeiger, 53, Nr. 166a (2001)
- [2] *Milas, N. A.; Surgenor, D. M.:*
J. Am. Chem. Soc., 68, (1946), 642-643
- [3] *Hofelich, T. C.; Thomas, R. C.:*
Int. Symp. on Runaway Reactions, CCPS, AIChE, New York (1989)
- [4] Akzo Nobel,
Produktblatt Initiators for High Polymers