

Explosionsschutzkonzept einer Reaktion in Sauerstoffatmosphäre im Produktionsmassstab

Iris Obermüller*

Explosion Protection Concept for a Production Scale Reaction in a Pure Oxygen Atmosphere

Abstract: The implementation of a catalyzed oxidation, as part of a new production plant launch, describes a challenging situation with regard to safety requirements. The reaction runs under a low pressure of pure oxygen. In order not to accumulate undesired byproducts during the reaction, a continuous purge stream removes such compounds. Without a well-founded safety concept, a pure oxygen atmosphere, solvent vapour and an exothermic reaction could result in a highly explosive mixture. This could be due to an ignition spark, in particular at reduced minimum ignition energy in pure oxygen. Due to the lack of information from the literature, further trials have been conducted to gain more safety data. Various single tests and simulated series of experiments have been adopted as a basis for the plant & process design. Data could be gained from the purge-pipe detonation on the vessel top, the flame speed and from the maximum explosion pressure. The explosion-protection concept resulting from the above trials includes the following: a) The oxidation vessel needs to have an explosion-resistant construction; b) decoupling the explosion is enabled by reducing pressure with a flame interrupter and an explosion barrier, a so-called fast acting valve; c) the production steps prior and after the oxidation step are protected through inertisation and follow the concept of avoiding inflammable atmospheres.

Keywords: Detonation decoupling · Explosion protection oxidation · Fast acting valve · Flame interrupter · Oxidation reaction

1. Einleitung

Ziel dieses Referates ist die Darstellung der systematischen Entwicklung eines Sicherheitskonzeptes von der Risikoanalyse, also



der Identifizierung von Sicherheitsfragen, bis hin zur Implementierung.

Im August 2001 fand der Spatenstich des Neubaus einer grosstechnischen Chemieanlage zur Produktion eines life-science Produktes statt. Kapazitätserhöhung, Produktivitätssteigerungen und die Zusammenführung von zwei älteren Produktionsanlagen an verschiedenen Standorten führten zu diesem Grossprojekt. Verschiedene Teilprojektteams werden für diese komplexe Aufgabe eingesetzt. Die Aufgabe eines Teilprojektteams besteht darin, das modifizierte Chemieverfahren aus der Verfahrensentwicklung in diese Produktionsanlage umzusetzen.

für eine optimale Gasverteilung. Ferner findet die Reaktion bei leichtem Überdruck und moderater Temperatur statt. Eine Besonderheit ist die kontinuierliche Abführung des Gasstroms während der Reaktion. Das ist zwingend nötig, da sich sonst leichtflüchtige Zersetzungsprodukte im Gasraum des Reaktionskessels anreichern können (Fig. 1).

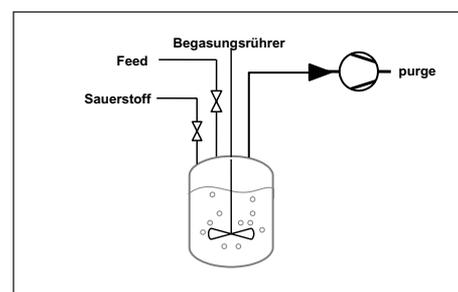


Fig. 1. Reaktionskessel

2. Prozess

Es handelt sich dabei um eine katalytische Oxidationsreaktion. Dieses Semi-Batchverfahren wird in reinem Sauerstoff durchgeführt. Ein Begasungsrührer sorgt

Die Herausforderung an die sicherheitstechnische Umsetzung wurde dem Projektteam bereits in der ersten Risikoabschät-

*Correspondence: I. Obermüller
Roche AG Sisseln
Bau 351/112
CH-4334 Sisseln
Tel.: +41 62 866 27 30
Fax: +41 62 866 20 02
E-Mail: iris.obermueller@roche.com

zung klar. Diese Abschätzung wird stets in einem frühen Anlagenplanungsstadium durchgeführt, um evaluierte sicherheitstechnisch relevante Punkte in das Design zu übernehmen.

3. Risikobetrachtung

Hier wurde festgestellt, dass bereits zwei Bedingungen des Explosionsdreiecks von vorne herein in dieser Reaktion vorhanden sind, nämlich einerseits Sauerstoff, sogar 100% Sauerstoff. Andererseits befindet sich genügend Brennstoff, in diesem Fall leichtsiedende Lösungsmitteldämpfe, in der Gasphase des Oxidationsreaktors. Zu dieser bereits brisanten Mischung fehlt nur noch der Zündfunke, um eine Explosion in Gang zu setzen. Zwei zentrale Fragen, die sich in den Risikonalysensitzungen ergaben, waren:

- Wie verhält sich ein Zündfunke in reinem Sauerstoff?
- Was geschieht bei einer Zündung im Reaktionskessel und in der Purge-Leitung?

4. Sicherheitsdaten

Die sicherheitstechnische Kennzahl für das Zündverhalten ist die Mindestzündenergie. In der Literatur finden sich Daten der Mindestzündenergien von einigen brennbaren Gasen in Luft und in Sauerstoff. Dabei ist im Schnitt die Mindestzündenergie in Sauerstoff um den Faktor 100 niedriger [1]. Eine andere Kenngrösse ist der Flammpunkt. Auch hier ist ein gravierender Unterschied zwischen den Werten in Luft und in Sauerstoff zu erkennen. Die Flammpunkte in Sauerstoff liegen um den Faktor zwei tiefer als in Luft [2]. Diese Daten deuten auf eine höhere Explosionsbrisanz in Sauerstoff als in Luft hin. Das veranlasste das Projektteam, die relevanten Sicherheitsdaten des Oxidations-Reaktionsgemisches in einem externen Sicherheitslabor ermitteln zu lassen. Gemessen wurden folgende Daten:

- Die untere Explosionsgrenze in Luft liegt bei 2.6 Vol% und in Sauerstoff bei 2.8 Vol%.
- Die obere Explosionsgrenze in Luft liegt bei 31 Vol% und in Sauerstoff bei >62 Vol%.
- Der maximale Explosionsüberdruck (p_{\max}) liegt in Luft bei 5.6 bar und in Sauerstoff bei 19 bar.
- Die maximale Explosionskonstante (K_{\max} = maximaler zeitlicher Druckanstieg) liegt in Luft bei 101 m-bar/s. In reinem Sauerstoff konnte er nicht mehr

gemessen werden. In 30 Vol% Sauerstoff lag K_{\max} bei 382 m-bar/s.

Der maximale Explosionsdruck von 19 bar in reinem Sauerstoff birgt den Verdacht, sich in Rohrleitungen von einer Deflagration zu einer Detonation zu entwickeln. Bei einer Detonation erreicht die bei einer Explosion entstehende Flammenfront die vorgehende Druckfront, während sich bei einer Deflagration Flammen- und Druckfront nicht treffen und daher auch kleinere Explosionsdrücke resultieren.

5. Explosionsschutz

Alle bisher gewonnen Erkenntnisse können in einer systematischen Explosionsschutzbetrachtung analysiert werden.

Primäre Explosionsschutzmassnahmen sind Massnahmen, die eine explosionsfähige Atmosphäre verhindern oder einschränken. In der Oxidationsreaktion wird daher mit Hilfe des permanenten Abgas-Purges durch Vakuum eine gefahrbringende Ansammlung der leichtflüchtigen Zersetzungsprodukte aus der Gasphase eliminiert. Die Konzentration der Gasphase wird in definierten Intervallen analysiert. Zudem werden die Produktionsschritte vor und nach der Oxidation durch wirksame Inertisierung geschützt. Effektive automatisierte Gaswechselverfahren übernehmen diese Aufgabe.

Beim **sekundären Explosionsschutz** wird die Entzündung der explosionsfähigen Atmosphäre verhindert. In der Risikoanalyse konnten im Oxidationsreaktor folgende Zündquellen identifiziert werden.

- Titanbrand im Reaktorinneren: Als Massnahme werden Metall-Metall-Kontakt vermieden, beispielsweise kommt PTFE-Metall zum Einsatz.
- Defekter Gleitring: Als Massnahme wird der Gleitringflüssigkeitstand redundant überwacht.
- Das Reaktionsgemisch hat Potential für Runaway: Als Massnahme dienen Temperaturüberwachungen und ein effizientes Kühlsystem.
- Defekte Messinstrumente: Als Massnahme werden ATEX-zertifizierte Geräte eingesetzt.

Das Risiko ist das Produkt von Wahrscheinlichkeit und Tragweite eines Ereignisses. Die aufgeführten Massnahmen des primären und sekundären Explosionsschutzes wirken lediglich auf die Wahrscheinlichkeit. Das bedeutet, dass bei einem Versagen der Massnahmen eine Explosion stattfinden kann. Das hat Zerstörung unbekannter Ausmasses zur Folge.

Daher stehen noch die **konstruktiven Massnahmen** zur Verfügung, die die Aus-

wirkungen einer Explosion auf ein unbeachtliches Mass beschränken und somit die Tragweite eines Ereignisses reduzieren.

Eine Möglichkeit ist die **Explosionsunterdrückung** anhand von Löschmittelsperren, welche in der Abgasleitung positioniert sind. Hier wird beim Entstehen des Ereignisses Löschmittel in den Reaktor eingefüllt, um die entstehende Flammenfront „auszulöschen“. Die Auslösung erfolgt über einen Drucksensor. Die zur Verfügung stehende Löschmittelmenge müsste zeitlich exakt die Flammenfront erreichen, um die Flammen auszulöschen. Dieses Vorgehen wird im Fall der Oxidationsreaktion als zu komplex bewertet und daher verworfen.

Eine andere konstruktive Massnahme ist die **druckfeste Bauweise des Reaktors**. Damit wird das Bersten verhindert. Diese Massnahme kommt zum Zug.

Nach allen bisher evaluierten Massnahmen steht das Risikoanalyseteam vor der Frage: der Reaktor ist geschützt, aber wie verhält sich die Explosionsfortpflanzung in der Purge-Leitung?

Flammensperren in der Abgasleitung kommen ebenfalls nicht in Betracht, da Lösungsmitteldämpfe Reaktionsgemischteile mitreißen könnten und die Flammensperre verstopfen könnte.

6. Experimentelle Tests

Für die weitere Risikobetrachtung wurden externe Sicherheitsspezialisten kontaktiert. Schnell wurde deutlich, dass die experimentelle Ermittlung weiterer sicherheitstechnischer Kenngrössen nötig ist. In Zusammenarbeit mit externen Explosionsschutz-Experten wurde ein Testplan erarbeitet.

- Die Ziele sind:
- Evaluierung des spezifischen Ereignisses und Implementierung des Explosionsschutzes in die Anlagenkonstruktion,
 - Schutz von Personal, Umwelt und Anlage im Ereignisfall.

Der Testplan beinhaltet folgende Punkte:

- Reproduzierbarkeit der Testbedingungen,
 - Simulation des Brennstoffgemisches und Evaluierung der „worst case“ Bedingungen,
 - Messung der Flammengeschwindigkeiten,
 - Messung vom maximalen Explosionsdruck,
 - Bestimmung des Risikos einer Flammenfrontausbreitung nach dem Entlastungsschlot,
 - Wirksamkeit des Entlastungsschlots.
- Die Bedingungen der Oxidationsreak-



Fig. 2. Versuchsanlage in Kansas (USA)

tion wurden simuliert. Anstelle des Reaktionsgemisches wurde ein definiertes Propan-Sauerstoff-Gemisch gezündet. Die Versuche wurden auf einer Versuchsanlage in Kansas (USA) durchgeführt. Fig. 2 zeigt den experimentellen Versuchsaufbau. Für die sogenannte Explosionsentkopplung wurde ein Entlastungsschlot eingesetzt. Dieser Schlot schliesst mit einer Berstscheibe ab. Am Ausgang ist eine weitere Rohrleitung montiert, welche die Purge-Leitung Richtung Vakuum simuliert. In dieser Leitung werden Flammgeschwindigkeiten und Drücke detektiert, um die Effektivität des Entlastungsschlotes zu messen.

7. Testergebnisse

Die Tests ergaben, dass der Übergang der Deflagration in eine Detonation in einer Entfernung von 7 m vom Reaktor in der Purge-Leitung stattfindet. Die Geschwindigkeiten am Ende der Leitung, d.h. im Entlastungsschlot betragen bis zu 1000 m/s. Die ebenfalls an dieser Stelle gemessenen Drücke erreichten bis zu 30 bar.

8. Schlussfolgerungen

Der Entlastungsschlot kann die entstehende Detonation abfangen. Er verhindert weitestgehend die Flammenfortpflanzung nach der Druckentlastung. Der Druck nach der Druckentlastung betrug <1 bar. In zwei Versuchen wurde kurzzeitig eine Flamme nach der Druckentlastung detektiert. Somit besteht doch noch eine Unsicherheit inwieweit der Entlastungsschlot auch wirkungsvoll die weitere Flammenausbreitung unterbrechen kann. Da das Ziel eine Entkopplung der Detonation vom Rest der gesamten

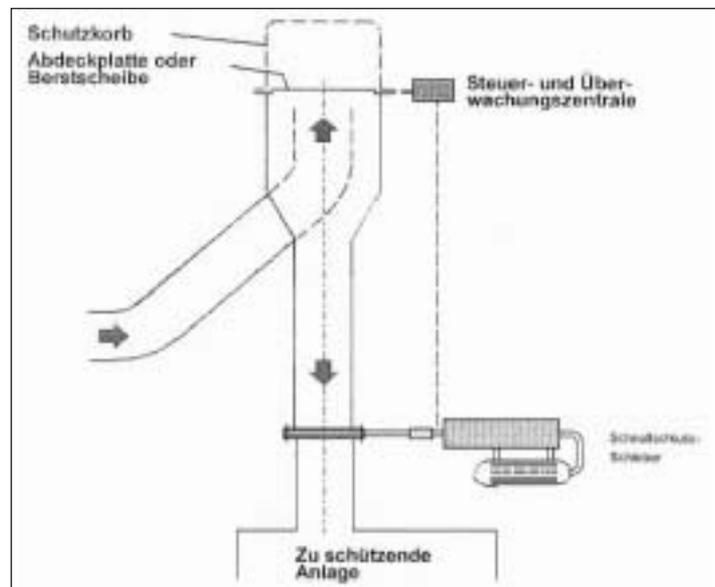


Fig. 3. Prinzip des kombinierten Entkopplungssystems

	WHY	WHAT
 Time: Early research	<ul style="list-style-type: none"> time to evaluate finding best solution 	<ul style="list-style-type: none"> design stadium risk analysis
 People: Competent teams	<ul style="list-style-type: none"> investigation of all risks 	<ul style="list-style-type: none"> specialists in following fields: chemistry, design, production, safety instrumentation
 Money: Budget	<ul style="list-style-type: none"> investigations external experts experiments additional construction design 	<ul style="list-style-type: none"> ~10% of the step investment

Fig. 4. Erfolgsfaktoren

Anlage ist, benötigt es einen nachgeschalteten Schieber, welcher bei einer Explosion mechanisch die Purge-Leitung in Richtung Vakuumpumpe verschliesst. Eine eventuelle weitere Flammenausbreitung wird hier unterbrochen. Als kombiniertes Entkopplungssystem dient der Entlastungsschlot mit dem sog. Schnellschussschieber. Fig. 3 zeigt schematisch das Prinzip. Der Schnellschussschieber wird mit dem Öffnen der Berstscheibe des Entlastungsschlotes über ein unabhängiges Sicherheitssystem ausgelöst. Der Schnellschussschieber darf max. 7 m vom Entlastungsschlot entfernt platziert werden, denn danach findet wieder der Übergang zur Detonation statt und die Anlagensicherheit wäre nicht gewährleistet.

9. Erfolgsfaktoren

Die Erfolgsfaktoren sind in Fig. 4 aufgelistet: Reaktionen in Sauerstoff im produktionstechnischen Massstab sind mög-

lich. Der Aufwand für die Technifizierung darf nicht unterschätzt werden. Einzelne Massnahmen genügen nicht. Das gesamte Explosionsschutzkonzept ist implementiert.

Danksagung

Mein Dank gehört daher insbesondere Frau Myriam Kuppinger, die als Ingenieurin der Anlage die Umsetzung dieses Sicherheitskonzept und deren Umsetzung mit Engagement vorangetrieben hat.

Received: October 3, 2003

- [1] W. Bartknecht, in 'Explosionsschutz – Grundlagen und Anwendung', Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993, p. 26.
- [2] W. Bartknecht, in 'Explosionsschutz – Grundlagen und Anwendung', Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993, p. 38.