

*Chimia* 52 (1998) 691–693  
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
 ISSN 0009–4293

## Reaktionstechnische Vorteile in Konkurrenz zum Gefahrenpotential



Francis Stoessel\*

### Chemical and Theoretical Advantages in Competition with the Hazard Potential

**Abstract.** In most industrial syntheses, one or more reactive groups must be introduced in a raw material before any synthesis becomes possible at all. Since natural raw materials are mostly not reactive by themselves, they are forced to reaction by the use of highly reactive materials. This high reactivity may appear to be an advantage in that a high reaction rate, meaning high productivity, is achieved. But the drawback is that the high reaction rate is often coupled to a poor selectivity. Thus, the use of highly reactive materials is submitted to the art of chemists and chemical engineers, in order to obtain the desired result.

Additionally, the high reactivity is also the cause of the hazards linked to the handling of these materials. If released, they are able to react in an undesired way with the environment or with living bodies. Thus, most of them are toxic for humans or for the environment. Consequently, they can only be used if specific safety measures are taken, which presents a technical challenge and is also a cost factor. The fact that products whose objective is to improve the quality of life can only be manufactured by using highly reactive materials is either unknown or, if known, not accepted by the public. Some examples stemming from the industrial practice will illustrate the way how highly reactive materials can be used in a safe and economic way despite of the restraining conditions implied by the hazards. The technical development allowed great improvements, but there is also space for even more improvements in the future.

#### Einleitung

Der Einsatz hochreaktiver Stoffe hat die Entwicklung der Chemie sehr stark geprägt, wenn nicht sogar überhaupt ermöglicht. Schon sehr früh in der Geschichte der Chemie, noch zur Zeit der Alchimisten konnte ein Durchbruch erreicht werden, als die starken Säuren zur Verfügung standen. Während die arabischen Alchimisten nur Salzlösungen kannten, gelang es im 14. Jahrhundert im westlichen Europa den

christlichen Alchimisten mit starken Säuren Metalle zu lösen. Salpetergeist (*Aqua Fortis*) oder gar Königswasser, das sogar Gold lösen konnte, haben damals die ersten wirklichen chemischen Reaktionen ermöglicht [1].

Der Beweggrund für diese Aktivitäten war allerdings ein ganz anderer als heute für die industrielle Chemie. Der Alchimist war auf der Suche seiner eigenen Person, als er die Umwandlung der Materie zum Verständnis der Naturgesetze verwendete.

In der Lage zu sein, 'Gold zu machen', war wohl ein Zeichen für die Macht, bedeutete aber mehr noch als konkreten inneren Reichtum. Gleichwohl konnten aber so die ersten chemischen Reaktionen durchgeführt werden und auch die ersten verfahrenstechnischen Grundoperationen wie Verdampfen, Kristallisieren, Destillieren usw. Im 18. Jahrhundert wurden diese Umwandlungen quantifiziert und damit besser verstanden. Der Weg war nun offen für einen gezielten Einsatz dieser Kenntnisse für das Wohlbefinden der Menschheit. Damit hat sich das Ziel der Stoffumwandlung verändert: Nicht mehr der innere Reichtum steht im Zentrum, sondern die wirtschaftliche Macht. Der Beweggrund verschiebt sich vom Geistlichen auf das Materielle, wenn auch ein edleres Ziel im Sinne des sozialen Wohlstands z.B. durch Schaffung von Arbeitsplätzen oder des Wohlbefindens der Menschheit durch neue Arzneimittel, mehr Komfort durch neue Werkstoffe, Ästhetik durch Farbstoffe usw. bestehen bleibt.

Aus Naturstoffen konnten nun Rohstoffe für die Industrie hergestellt und neue Materialien geschaffen werden, die unser heutiges Leben viel angenehmer gestalten und die Lebenserwartung erhöhen.

Hochreaktive Stoffe sind zu diesem Zweck unumgänglich: Naturstoffe sind nur selten Reaktivstoffe und müssen zuerst reaktiv gemacht werden, damit sie umgewandelt werden können. Im 19. Jahrhundert wurde die organische Chemie nur dank hochreaktiver Stoffe wie starken Säuren oder Chlor möglich: Die reaktiven Gruppen müssen ins Ausgangsmolekül eingeführt werden, damit weitere Reaktionen überhaupt stattfinden können.

#### Hochreaktive Stoffe und Gefahrenpotential

Wie das Wort 'hochreaktiv' andeutet, sind diese Stoffe sehr reaktionsfreudig, was vom Chemiker eigentlich gesucht wird. Somit erscheint diese Eigenschaft sehr positiv zu sein. Jedoch zieht sie einen

\*Korrespondenz: Prof. Dr. F. Stoessel  
 Novartis Services AG  
 K-127.5.52  
 CH-4002 Basel  
 Tel.: +41 61 696 2456  
 Fax: +41 61 696 9304  
 E-Mail: francis.stoessel@sn.novartis.com

wesentlichen Nachteil mit sich: Diese Reaktivität ist meistens schwierig zu beherrschen und noch schwieriger selektiv einzusetzen. In diesem Zusammenhang geben uns die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften eine Begründung. Die hochreaktiven Stoffe besitzen meistens eine hohe Bildungsenthalpie, was sich bei ihrem Einsatz in einer Reaktion in der freiwerdenden Wärme niederschlägt. Zusätzlich bedeutet Reaktionsfreudigkeit auch rasche Reaktion, was dazu führt, dass die Reaktion nicht nur viel Wärme freisetzt, sondern dieses auch noch in einer sehr kurzen Zeit. Die Folge ist, dass solche Reaktionen mit einem erhöhten Gefahrenpotential verbunden sind, speziell wenn sie in einem grösseren Massstab durchgeführt werden.

Diese hohe Reaktivität birgt auch Risiken für den Menschen: Diese Stoffe reagieren nicht nur mit anderen Chemikalien, sondern auch mit lebendem Gewebe. Die meisten sind Gifte und können beim Einatmen schwere Lungenödeme oder durch Kontakt mit der Haut Verätzungen usw. verursachen. Nach einer ungewollten Freisetzung kann die betroffene Bevölkerung stark gefährdet werden. Deshalb sind die Risiken dieser Stoffe nicht nur beim Einsatz in einer Reaktion zu berücksichtigen, sondern auch beim Transport und bei der Lagerung.

Dies bedeutet, dass diese Stoffe trotz ihres grossen Nutzens für den Menschen ein hohes Gefahrenpotential darstellen. Die ganze Kunst des Chemikers, der hochreaktive Stoffe einsetzen will, liegt nun in der Gewährleistung eines Gleichgewichtes zwischen Nutzen und Risiko.

### Das Spannungsfeld Nutzen – Risiko

Die meisten chemischen Grossfirmen geben sich Sicherheitsgrundsätze, die die Firmenkultur festlegen. Oft findet man Sätze wie: *‘Die Wirtschaftlichkeit darf nicht auf Kosten der Sicherheit gehen’*. Solche Grundsätze erlauben es, die Rahmenbedingungen zu setzen, wenn strategische Entscheide getroffen werden müssen, wie die Wahl eines Produktionsstandortes oder die Einführung eines neuen Produktes. Heute spielt die Öffentlichkeit eine regulierende Rolle, indem ein Ereignis oder ein Produkt mit untragbaren Nebenwirkungen sofort an die Öffentlichkeit gelangt und dem Erscheinungsbild der Firma schadet, was sehr hohe finanziellen Folgen haben kann. Deshalb ist eine gründliche Risikoanalyse Bestandteil dieser strategischen Entscheidungsfindungen. Bei der Wahl des Produktionsverfahrens wer-

den ähnlich Fragen gestellt und Analysen durchgeführt. Man würde meinen, dass die heutige Tendenz eher zu sanfteren Herstellungsverfahren führen sollte. Was ist in diesem Zusammenhang der Stellenwert der hochreaktiven Stoffe?

Kaum jemand wird es wagen, den obenstehenden Grundsatz nicht einzuhalten, und das könnte bedeuten, dass man hochreaktive Stoffe nicht einsetzt. Dies würde aber viele Verfahren unwirtschaftlich machen oder überhaupt verunmöglichen. Deshalb kann der obenstehende Grundsatz umgekehrt werden: *‘Sicherheit muss nicht unbedingt auf Kosten der Wirtschaftlichkeit gehen’*. Hier stellt sich die Frage: Wie kann man sicher arbeiten mit hochreaktiven Stoffen?

### Verfahrenstechnik und Sicherheit: Inhärente Sicherheit

Die Tatsache, dass hochreaktive Stoffe industriell eingesetzt werden, zeugt dafür, dass die technischen Mittel für den sicheren Umgang prinzipiell vorhanden sind. Doch gilt es in diesem Zusammenhang spezielle Methoden anzuwenden. Wenn es z.B. um das Beherrschen einer Reaktion geht, werden bei der ‘klassischen’ Reaktorauslegung bestimmungsgemässe Arbeitsbedingungen vorausgesetzt. Wird die Sicherheit mitberücksichtigt, so müssen auch Abweichungen von diesen Bedingungen einbezogen werden, so dass die Auslegung sowohl für den bestimmungsgemässen Betrieb sowie für den Pannenfall erfolgen muss. Diese Methoden sind unter dem Begriff ‘Integrierte Prozessentwicklung’ bekannt [2]. Hier werden wirtschaftliche Aspekte zusammen mit den ökologischen und sicherheitstechnischen Aspekten in der Verfahrensentwicklung als gemeinsame Ziele berücksichtigt. Das Ergebnis ist dann eine wirtschaftliche und fehlertolerante Anlage. Weiterhin wurde schon vor langer Zeit von T. Kletz die inhärente Sicherheit propagiert [3], deren vier Grundprinzipien im Zusammenhang mit hochreaktiven Stoffen auf den ersten Blick als Widerspruch zum Einsatz hochreaktiver Stoffe erscheinen. Dass dieses nur scheinbar so ist, zeigt die folgende Analyse:

#### Minimierung

Unter Minimierung versteht man die Reduktion der Inventare an gefährlichen Stoffen. Damit wird eine Begrenzung der Tragweite erreicht, was einer Risikoreduktion entspricht. Solche Massnahmen gehören in die Kategorie der eliminierenden Massnahmen. Dieses kann durch Ver-

kleinerung der Apparate oder durch Vermeidung der Lagerung reaktiver Stoffe erreicht werden, was z.B. durch eine kontinuierliche Arbeitsweise realisiert werden kann. Als Ergebnis wird man ein sicheres Verfahren erhalten, obschon hochreaktive Stoffe zum Einsatz kommen.

#### Substitution

Hier sucht man den Einsatz gefährlicher Stoffe oder reaktiver Zwischenstufen zu vermeiden, indem man andere Verfahrensvarianten oder andere Syntheserouten wählt. Diese Option steht klar im Widerspruch zum Einsatz hochreaktiver Stoffe.

#### Milderung

Bei dieser Art von Massnahmen geht es darum, wohl hochreaktive Stoffe einzusetzen, jedoch in der harmloseren Form, damit die Exposition und die entsprechenden Risiken klar begrenzt bleiben.

#### Begrenzung

Es geht darum, die Verfahren so zu gestalten, dass keine zusätzlichen Notmassnahmen erforderlich sind: Die Anlagen werden für den nicht bestimmungsgemässen Betrieb ausgelegt, so dass sie im Pannenfall von selbst in den sicheren Zustand übergehen.

Wie diese Prinzipien in der Praxis umgesetzt werden können, zeigen die folgenden Beispiele.

#### Sulfonierung

Sulfonierungsreaktionen sind stark exotherm, und die anorganischen Säuren, die dazu verwendet werden, sind verantwortlich für eine niedrige Wärmekapazität der Reaktionsmasse, so dass der resultierende adiabatische Temperaturanstieg meistens sehr hoch ist: Werte bis 250K sind nicht ungewöhnlich. Wenn man noch berücksichtigt, dass die Reaktionsmassen oft instabil sind, so wird klar, dass bei einer Verfahrensabweichung sehr rasch die Reaktion ausser Kontrolle geraten kann und zu hohen Temperaturen und Drücken führt. Ein solcher Verlauf endet meistens mit einer Kesselexplosion mit entsprechend hohem Schaden. Ein weiterer Aspekt ist, dass Sulfonierungen am aromatischen Kern meist sehr langsam ablaufen, so dass sich eine hohe Akkumulation unverbrauchter Edukte im Reaktor aufbauen kann, die wiederum in einen nicht mehr beherrschbaren Verlauf resultieren kann. Die Wahl der geeigneten Reaktionstemperatur ist oft schwierig, wenn in konzentrierten Medien gearbeitet werden muss: Der Er-

starrungspunkt begrenzt das Temperaturfenster im unteren Bereich, wobei die thermische Stabilität die obere Grenze bestimmt. Wenn man zusätzlich, wie es in der Spezialitätenchemie der Fall ist, die Anlage flexibel betreiben will, d.h. mit regelmässigem Abstellen und Wiederanfahren der Anlage, so ergeben sich besonders heikle Randbedingungen: Beim Abstellen erstarrt die Reaktionsmasse, und beim Wiederanfahren besteht die Gefahr der Überhitzung mit anschliessendem Durchgehen der Reaktion. Der Reaktor muss somit eine sehr hohe spezifische Kühlfläche besitzen, damit die Temperatur genau gesteuert werden kann. Zusätzlich soll er wegen der Wärmestaugefahr beim Abstellen kleine Querschnitte aufweisen, was den Rührkessel praktisch ausschliesst. Zudem muss die Reaktion nahe am Endpunkt gefahren werden, damit die Akkumulation begrenzt bleibt. Die reaktionstechnische Lösung des Problems ist in einem kontinuierlich betriebenen Schlaufenreaktor zu finden [4]: Er verhält sich wie ein kontinuierlicher Durchlauf-Rührkessel, kann aber als Rohrbündel gebaut werden, so dass die grosse spezifische Oberfläche und die kleinen Querschnitte gegeben sind.

### Grignard-Reaktionen

Grignard-Reaktionen sind bekanntlich sehr exotherme Reaktionen, aber vor allem sind sie für die schwierige oder gar unvorausehbare Initiierung bekannt. Eine weitere Schwierigkeit liegt auch darin, dass als Lösungsmittel praktisch nur Ether, wie z.B. Dimethylether und Tetrahydrofuran, in Frage kommen. Da diese Lösungsmittel bei tiefer Temperatur siedend und ihre Dämpfe meistens sehr zündwillige explosible Gemische mit Luft bilden, ergeben sich daraus einige sicherheitstechnische Schwierigkeiten: Der mögliche Temperaturbereich für die Reaktion ist sehr eng, und die hohe Reaktionsleistung führt dazu, dass bei einer Abweichung sehr rasch Lösungsmittel verdampft wird. Weiterhin handelt es sich um eine heterogene Reaktion zwischen metallförmigem Magnesium und einer gelösten bromierten Verbindung. Dieser letzteren Eigenschaft ist die schwierige Initiierung der Reaktion zu verdanken. Die Metalloberfläche muss aktiviert werden, bevor die Reaktion anläuft, wobei diese, wenn einmal initiiert, sehr rasch abläuft. Deshalb sind für die sichere Durchführung solcher Reaktionen einige einfache Bedingungen einzuhalten:

– Die Initiierung der Reaktion muss er-

kannt werden, bevor die Reaktion weitergeführt wird. Das Anlaufen der Reaktion kann durch Zugabe einer geeigneten und begrenzten Menge des Eduktes erfolgen. Die Menge, die in dieser Phase zugegeben werden kann, muss so bestimmt werden, dass auch ohne Kühlung der Siedepunkt der Reaktionsmasse nicht erreicht wird. Der Erfolg der Initiierung kann im Betriebsmassstab durch ihren thermischen Effekt, d.h. den Temperaturanstieg, erkannt werden.

- Die Wärmeentwicklung der Reaktion bestimmt dann die Zugaberate des Eduktes. Meist ist die Reaktion rasch, so dass nur wenig Akkumulation unverbraucher Edukte stattfindet.
- Die geeignete Reaktionstemperatur ist auch durch die thermische Stabilität des Grignard-Komplexes bestimmt. Diese Komplexe können zum Teil sehr instabil sein, so dass bei einer möglichst tiefen Temperatur gearbeitet werden muss. Dadurch wird die Reaktion langsamer und die Edukte akkumulieren. Die Optimierung der Reaktionstemperatur wird dann ein wichtiges Problem.

### Reduktion von Nitro-Gruppen

Drei Reduktionsverfahren werden industriell geläufig zur Reduktion aromatischer Nitro-Gruppen verwendet: Die Sulfid-Reduktion, die Béchamp-Reaktion und die katalytische Hydrierung. Diese letztere Methode setzt die Verwendung von Wasserstoff und pyrophorer Katalysatoren voraus. Beides sind hochreaktive Stoffe, deren Handhabung ein Risiko darstellt. Bei den zwei anderen Methoden werden weniger reaktive und billigere Rohstoffe eingesetzt, jedoch fallen zahlreiche Nebenverbindungen an: Thiosulfat-Abfälle im ersten Fall und Eisenschlamm im zweiten, welche ein Umweltproblem darstellen. Es handelt sich hier um ein typisches Optimierungsproblem im Spannungsfeld Wirtschaftlichkeit – Umwelt – Sicherheit. Obschon die katalytische Hydrierung schwieriger erscheinen mag, hat sie sich in manchen Fällen durchgesetzt: Die Reaktion verläuft sehr selektiv, so dass sich der aufwendigere Reaktor, der für die sichere Durchführung dieser Reaktion notwendig ist, bezahlt macht. In diesem Fall muss eine aufwendigere Reaktionstechnik eingesetzt werden, um diese dreiphasige (Gas, flüssig, fest) Druckreaktion sicher zu beherrschen. Der Mehraufwand macht sich in der besseren Produktqualität und in der Reduktion der Abfälle bezahlt [5].

### Folgerung

Dass die Wirtschaftlichkeit nicht auf Kosten der Sicherheit gehen darf, ist jedem klar. Die obenerwähnten Beispiele zeigen aber auch, dass die Sicherheit nicht unbedingt auf Kosten der Wirtschaftlichkeit gehen muss. Hier spielen die hochreaktiven Stoffe eine zentrale Rolle. Deren Einsatz unter Einhaltung der Sicherheit erfordert aber bestimmte originelle verfahrenstechnische Lösungen. Speziell für die Spezialitätenchemie, wo hauptsächlich in Mehrzweckanlagen produziert wird, müssen noch Methoden zur Ausarbeitung robuster Verfahren, die Verlagerungen von einer Anlage in eine andere ertragen, erforscht werden.

Eingegangen am 11. September 1998

- [1] B. Bensoud-Vincent, I. Stengers, 'Histoire de la Chimie', Ed. La Découverte, Paris, 1992.
- [2] R. Gyax, 'Chemical Engineering for Safety', ISCRE 10th, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, 43 (8), 1759.
- [3] T.A. Kletz, 'Inherently Safer Design: The Growth of an Idea', *Process Safety Progress* **1996**, 15 (1), 5.
- [4] W. Regenass, U. Osterwalder, F. Brogli, 'Reactor Engineering for Inherent Safety', I. Chem. E. Symposium Series No. 87, 369–376.
- [5] S. Haefliger, 'Vergleich von Reduktionsverfahren für aromatische Nitro-Gruppen', Diplomarbeit, Ingenieurschule beider Basel, 1996.