

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ
Ústav Energetických Materiálů

ZAČLENĚNÍ MODELU TEPELNÉHO VÝBUCHU DO ANALÝZY RIZIKA

Disertační práce

Autor práce: Ing. Jindřich Mašín

Školitel: doc. Ing. Miloš Ferjenčík, PhD.
Školitel – specialista: Ing. Jakub Šelešovský, PhD.

2021

Prohlašuji:

Práci s názvem *Začlenění modelu tepelného výbuchu do analýzy rizika* jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Jindřich Mašín v. r.

Na tomto místě bych rád poděkoval především Miloši Ferjenčíkovi za odborné vedení této práce a morální podporu, již mi byl po celou dobu, co vznikala. Zároveň děkuji Jakubu Šelešovskému za jeho pomoc při vzniku této práce. Můj dík patří i všem mým blízkým, kteří při mně po celou dobu vzniku této práce stáli.

ANOTACE

Základem práce se stal víceúrovňový postup analýzy rizika (multi-level risk analysis procedure, MLRAP), jehož obtížnost je kompromisem mezi nejjednoduššími kvalitativními odhady a nejsložitějšími kvantitativními analýzami rizika. MLRAP byl původně vyvinut na půdě Ústavu energetických materiálů pro použití v provozech, kde se zachází s výbušninami. Pokusy aplikovat jej i na jiné provozy však odhalily jeho limity. Postup totiž nebyl zcela vhodný pro funkční uzly, kde probíhá exotermní reakce, jejíž ujetí může vést k tepelnému výbuchu. Tato práce popisuje postup vedoucí k identifikaci rozumně malého počtu scénářů tepelného výbuchu, které mohou být následně analyzovány metodou LOPA. Pro tento účel slouží hlavně dva nástroje: Stoesselovo dělení procesů do tříd kritičnosti a adiabatická kalorimetrie, která je použita pro klasifikaci procesů zahrnujících exotermní reakci. Tato práce se věnuje úpravě původního postupu MLRAP, aby byl použitelný i pro provozy zahrnující exotermní reakci, věnuje se identifikaci možných iniciačních událostí a scénářů v závislosti na třídě procesu a typu reaktoru, v němž probíhá reakce. Použití upraveného postupu MLRAP je demonstrováno na třech příkladech.

KLÍČOVÁ SLOVA

analýza rizika, tepelný výbuch, víceúrovňový postup analýzy rizika, scénář LOPA

TITLE

The integration of a thermal explosion model into a risk analysis

ANNOTATION

The work's starting point is the Multilevel Risk Analysis Procedure (MLRAP), the difficulty of which sits comfortably between the easiest qualitative risk studies and the most complicated quantitative analysis. MLRAP was originally developed for use in explosive-handling plants in our Institute of Energetic Materials. During the application of MLRAP on plants which are not explosive-handling ones, a gap in the procedure was found. The approach was not easily applicable to functional nodes with possible exothermic reactions, which may runaway to a thermal explosion. This work describes the identification of a reasonable number of LOPA thermal explosion scenarios for such functional nodes. Two tools are utilized for this purpose: the Stoessel's concept of criticality classes and the use of adiabatic calorimetry results to classify functional nodes with the possibility of an exothermic reaction. The work modifies the original MLRAP so that for functional nodes, where an exothermic reaction is possible, it identifies initiating events and scenarios depending on the criticality class and the type of reactor. The application of the modified MLRAP for the identification of thermal runaway scenarios processes is illustrated by three examples.

KEY WORDS

risk analysis, thermal explosion, multilevel risk analysis procedure, LOPA scenario

OBSAH

1	ÚVOD.....	18
1.1	Cíle práce	18
1.2	Motivace práce.....	19
1.2.1	<i>Výbuch v T2 Laboratories Inc.</i>	20
1.2.2	<i>Výbuch v laboratoři Ústavu energetických materiálů</i>	21
1.2.3	<i>Výbuch ve výrobně fenolu</i>	21
	REŠERŠNÍ ČÁST	23
2	TEPELNÝ VÝBUCH.....	23
2.1	Výbuch a jeho obecné vnímání.....	23
2.2	Klasické teorie tepelného výbuchu	25
2.2.1	<i>Indukční perioda</i>	26
2.2.2	<i>Stanovení kritických podmínek</i>	27
2.2.3	<i>Rozdílnosti klasických teorií</i>	30
2.3	Rozšíření pojetí tepelného výbuchu.....	30
2.3.1	<i>Nedostatky Semenovovy definice tepelného výbuchu pro cíle práce</i>	31
2.3.2	<i>Využitelnost klasických teorií tepelného výbuchu pro cíle práce</i>	31
2.3.3	<i>Různá pojetí tepelného výbuchu</i>	32
2.3.4	<i>Tepelný výbuch podle Stoessela</i>	33
2.4	Od ujetí reakce k obecnému scénáři tepelného výbuchu	34
2.4.1	<i>Výchozí úvahy</i>	34
2.4.2	<i>Obecný scénář ujetí reakce</i>	35
3	NÁSTROJE PRO ZAČLENĚNÍ SCÉNÁŘŮ TEPELNÉHO VÝBUCHU.....	36
3.1	Klasifikace procesů.....	36
3.1.1	<i>Rozdělení procesů do tříd kritičnosti</i>	36
3.1.2	<i>Příklad praktického použití tříd kritičnosti</i>	38
3.2	Kalorimetrie	39
3.2.1	<i>Měřicí podmínky</i>	39
3.2.2	<i>Diferenciální skenovací kalorimetrie</i>	40
3.2.3	<i>Accelerating rate calorimetry</i>	41
3.2.4	<i>Naměřené parametry a jejich interpretace</i>	43

4	ANALÝZA RIZIKA.....	44
4.1	Základy analýzy rizika.....	44
4.1.1	<i>Vztah mezi rizikem a škodami</i>	45
4.1.2	<i>Vztah mezi rizikem a pravděpodobností</i>	45
4.1.3	<i>Rozdíl mezi zdrojem rizika a rizikem, role bezpečnostních opatření</i>	45
4.2	Vymezení dalších pojmů užívaných v analýze rizika.....	46
4.2.1	<i>Riziko vzhledem k činnosti, systému a procesu</i>	46
4.2.2	<i>Riziko - všechny možnosti, způsoby a pravděpodobnosti jeho uplatnění</i>	46
4.2.3	<i>Zdroj rizika, riziko a scénář</i>	47
4.2.4	<i>Kvantitativní analýza rizika</i>	47
4.3	Postup analýzy rizika	47
4.3.1	<i>Příprava vytvoření scénářů</i>	48
4.3.2	<i>Vytvoření a ocenění scénářů</i>	49
4.4	Analýza stromem událostí	51
4.4.1	<i>Popis metody ETA</i>	51
4.5	Metoda LOPA.....	52
4.5.1	<i>Popis postupu LOPA</i>	52
4.5.2	<i>První tři kroky LOPA – scénáře nehod</i>	53
4.5.3	<i>Druhé tři kroky LOPA – vliv ochranných vrstev na četnost scénářů</i>	55
4.6	Víceúrovňový postup analýzy rizika	56
4.6.1	<i>Úvod do víceúrovňového postupu analýzy rizika</i>	56
4.6.2	<i>Kvalitativní analýza</i>	57
4.6.3	<i>Semikvantitativní analýza</i>	58
4.6.4	<i>Kvantitativní analýza</i>	59
4.6.5	<i>Řešený příklad</i>	61
	PRAKTICKÁ ČÁST	63
5	CESTA K ZAČLENĚNÍ TEPELNÝCH VÝBUCHŮ DO MLRAP	63
5.1	Příprava analýzy a identifikace funkčních uzlů	63
5.2	Počáteční identifikace scénářů, zahrnutí scénářů překračujících hranice	64
5.3	Podoba scénáře vhodná pro začlenění tepelného výbuchu do MLRAP	65
5.4	Kvalitativní třídění scénářů nehod pomocí tříd kritičnosti	66
5.5	Pokus o určení scénářů pomocí stromů událostí.....	68
5.5.1	<i>Cíl pokusu - zobecněné stromy událostí</i>	68

5.5.2	<i>Zobecněný strom událostí pro druhou třídu kritičnosti</i>	69
5.5.3	<i>Zobecněný strom událostí pro čtvrtou třídu kritičnosti</i>	70
5.6	Odvrat od identifikace scénářů pomocí stromů událostí	71
5.6.1	<i>Typy funkčních uzlů, funkční uzly jako reaktory</i>	71
5.6.2	<i>Měření teplotních parametrů pro různé typy reaktorů</i>	72
5.6.3	<i>Posuny teplotních parametrů v jednotlivých typech reaktorů</i>	72
6	ZAČLENĚNÍ SCÉNÁŘŮ TEPELNÉHO VÝBUCHU DO MLRAP	74
6.1	Druhy iniciačních událostí	74
6.1.1	<i>Shrnutí východisek</i>	74
6.1.2	<i>Co mohou způsobit iniciační události</i>	76
6.1.3	<i>Zahrnutí scénářů překračujících hranice funkčních uzlů</i>	76
6.1.4	<i>Rozlišení druhů iniciačních událostí</i>	77
6.2	Přiřazení množin iniciačních událostí třídě kritičnosti a typu reaktoru	78
6.3	Identifikace významných scénářů pro použití metody LOPA.....	79
6.3.1	<i>V první třídě kritičnosti</i>	80
6.3.2	<i>Ve druhé třídě kritičnosti</i>	82
6.3.3	<i>Ve třetí třídě kritičnosti</i>	84
6.3.4	<i>Ve čtvrté třídě kritičnosti</i>	86
6.3.5	<i>V páté třídě kritičnosti</i>	87
6.4	Úprava postupu MLRAP	88
6.5	Závěrečné kroky postupu MLRAP	89
7	PŘÍKLADY PROCESŮ S HROZBOU TEPELNÉHO VÝBUCHU	94
7.1	Výroba trikarbonyl-(methylcyklopentadienyl)manganu (MCMT)	94
7.2	Výroba methyl-nitrátu (MN)	95
7.3	Kumenový způsob výroby fenolu.....	96
7.3.1	<i>Mokrý kumenový způsob</i>	97
7.3.2	<i>Suchý kumenový způsob</i>	98
8	PŘÍKLADY APLIKACE UPRAVENÉHO POSTUPU MLRAP	99
8.1	Aplikace MLRAP na výrobu MCMT	99
8.1.1	<i>První čtyři kroky postupu MLRAP</i>	100
8.1.2	<i>Určení třídy kritičnosti</i>	101
8.1.3	<i>Identifikace scénářů pro LOPA, jejich semikvantitativní klasifikace</i>	102
8.2	Aplikace MLRAP na poloprovozní výrobu methyl-nitrátu (MN).....	103

8.2.1	<i>První čtyři kroky postupu MLRAP</i>	104
8.2.2	<i>Určení třídy kritičnosti</i>	104
8.2.3	<i>Identifikace scénářů pro LOPA, jejich semikvantitativní klasifikace</i>	105
8.3	Aplikace MLRAP na kumenový způsob výroby fenolu.....	107
8.3.1	<i>První čtyři kroky postupu MLRAP</i>	108
8.3.2	<i>Určení třídy kritičnosti CHP v nádrži</i>	109
8.3.3	<i>Identifikace scénářů pro LOPA, jejich semikvantitativní klasifikace</i>	109
9	DISKUZE	111
9.1	Hledání cesty ke splnění cílů	111
9.2	Obtíže upraveného postupu	112
9.3	Možnosti dalšího vývoje.....	114
10	ZÁVĚRY	114
10.1	Shrnutí výsledků	115
10.2	Porovnání výsledků s cíli.....	115
11	POUŽITÁ LITERATURA	117
	PŘÍLOHY	123

SEZNAM VYOBRAZENÍ, TABULEK A PŘÍLOH

Obrázek 1. Závislost teploty na čase při samozáhřevu za různých reakčních podmínek. Viz ZUKAS & WALTERS (1998).....	26
Obrázek 2. Závislost vývinu a odvodu tepla na teplotě. Viz ZUKAS & WALTERS (1998).	29
Obrázek 3. Záznamy závislosti teploty na času pro reakce s různým tepelným zabarvením. Viz STOESSEL (2008).	34
Obrázek 4. Schéma vývoje teploty v čase při ujetí reakce. Viz GYGAX (1993).....	35
Obrázek 5. Třídy kritičnosti dle vztahů mezi T_p , $MTSR$, MTT a T_D . Viz STOESSEL (2009).	37
Obrázek 6. Záznam měření při použití módu heat-wait-search. Viz STOESSEL (2008).....	42
Obrázek 7. Víceúrovňový postup analýzy rizika. Viz DOSTÁL (2013).	60
Obrázek 8. Strom událostí druhé třídy kritičnosti.....	69
Obrázek 9. Strom událostí čtvrté třídy kritičnosti.....	70
Obrázek 10. Obecné schéma funkčního uzlu, kde může nastat exotermní reakce.	75
Obrázek 11. Upravený postup MLRAP.....	90
Obrázek 12. Identifikace scénářů tepelného výbuchu pro použití LOPA.	93
Obrázek 13. Chemismus výroby MCMT. Viz U. S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD (2009).....	94
Obrázek 14. Reaktor na výrobu MCPD. Podle U. S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD (2009).....	95
Obrázek 15. Chemismus výroby methyl-nitrátu. Viz MOUČKOVÁ (2014).	95
Obrázek 16. Reaktor na výrobu methyl-nitrátu. Viz MOUČKOVÁ (2014).....	96
Obrázek 17. Chemismus Hockova procesu. Viz ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA (2011).....	97
Obrázek 18. Oxidační část mokrého Hockova procesu. Viz FULMER ET AL (2002).....	98
Obrázek 19. Oxidační část suchého Hockova procesu. Viz PUROLA & MANNERLA (2015). ...	99
Obrázek 20. Situace nádrže, kde explodoval CHP. Podle SCHWAB (1982).	108

Tabulka 1. Závislost bezrozměrných poloměrů na trhacích tlacích. Viz INTERNATIONAL OIL INSURERS (1992).	50
Tabulka 2. Kategorie následků. Upraveno podle AICHE LOPA (2001).....	53
Tabulka 3. Příklad formuláře LOPA. Převzato z AICHE LOPA (2001).....	54
Tabulka 4. Matice rizika. Upraveno podle AICHE LOPA (2001).	56
Tabulka 5. Množiny možných iniciačních událostí scénářů tepelného výbuchu pro LOPA....	79
Tabulka 6. Shrnutí výsledků LOPA pro scénáře ve výrobě MCMT	103
Tabulka 7. Shrnutí výsledků LOPA pro scénáře ve výrobě MN	107
Tabulka 8. Shrnutí výsledků LOPA pro scénáře ve výrobě fenolu	110
Příloha 1. Příklady kalorimetrických měření	124
Příloha 2. Popis měření ARC a výsledky měření ARC	125
Příloha 3. Vyplněné LOPA formuláře pro scénáře uvedené v části 8	126

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

ARC	Accelerating Rate Calorimeter
BPCS	Basic Process Control System
CHP	Kumenhydroperoxid
CSTR	Continuously Stirred Tank Reactor, průtočný dokonale míchaný reaktor
DSC	Differential Scanning Calorimeter
ETA	Event Tree Analysis, analýza stromem událostí
FMEA	Failure Modes and Effects Analysis
FTA	Fault Tree Analysis, analýza stromem poruch
GET	Generalized Event Trees, zobecněné stromy událostí
HAZOP	Hazard and Operability Analysis
HRA	Human Reliability Analysis, analýza lidské spolehlivosti
IPL	Nezávislá vrstva ochrany
LOPA	Layer of Protection Analysis, analýza vrstev ochrany
MCMT	Trikarbonyl(methylcyklopentadienyl)mangan
MCPD	Methylcyklopentadien
MN	Methyl-nitrát
MLRAP	Multi Layer Risk Analysis Procedure, víceúrovňový přístup k analýze rizika
MTSR	Maximum temperature of the synthesis reaction
MTT	Maximum temperature for technical reasons
NTP	Negligible transmission path, zanedbatelná přenosová cesta
OLQ	Over-limit Quantity, nadlimitní množství
PFD	Pravděpodobnost poruchy na vyžádání
PHA	Preliminary Hazard Analysis
QRA	Quantitative Risk Analysis, kvantitativní analýza rizika
SIF	Safety Instrumented Function, bezpečnostní přístrojová funkce

SIL	Safety Integrity Level, úroveň integrity bezpečnosti
SIS	Safety Instrumented System, bezpečnostní přístrojový systém
TMR	Time to Maximum Rate, čas do maximální rychlosti reakce
ÚEnM	Ústav energetických materiálů
a	měrná teplotní vodivost
A	preexponenciální faktor
C	koncentrace
C_0	počáteční koncentrace
c_b	měrná tepelná kapacita bomby (část 3.2.1)
c_p	měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku
c_v	měrná tepelná kapacita za konstantního objemu (část 2.1)
c_v	měrná tepelná kapacita vzorku (část 3.2.1)
E	aktivační energie (část 2.2), energie výbuchu (část 4.3.2)
k	rychlostní konstanta reakce
L_c	charakteristická délka
M	molární hmotnost
m	hmotnost
m_b	hmotnost bomby
m_v	hmotnost vzorku
n	polytropický koeficient
p	tlak
p_{max}	maximální pracovní tlak
p_{set}	tlak, na který jsou nastaveny odlehčovací trasy systému
p_{test}	tlak, na který je systém testován
Q	teplo
Q_v	teplo vzniklé v jednotkovém objemu za jednotku času

q	koeficient přestupu tepla
r_0	charakteristický rozměr (Frank-Kamenetskij)
r_i	poloměr okruhu výbuchu udávající velikost škod
R	universální plynová konstanta
R_i	bezrozměrný rádius
S	plocha
T	teplota
T_D	teplota rozkladu
T_{D24}	teplota rozkladu, při které je <i>TMR</i> 24 hodin
T_k	konečná teplota
T_p	počáteční teplota (kalorimetrie), teplota procesu (Stoessel)
\bar{T}	teplota systému (Semenov)
T_0	počáteční teplota
T_{crit}	kritická teplota (Semenov)
T_v	teplota varu
t	čas
V	objem
w	hmotnostní zlomek
ΔHr	reakční teplo
$\Delta T_{ad}, \Delta T_{AD}$	adiabatický teplotní nárůst
Φ	Φ -faktor (tepelná setrvačnost)
x	vzdálenost od středu desky (Frank-Kamenetskij)
λ	měrná tepelná vodivost (teplotní difuzivita)
κ	Poissonova konstanta
χ	koeficient přestupu tepla
ρ	hustota

1 ÚVOD

V této části jsou stanoveny cíle disertační práce a na příkladech se ukazuje, jaké typy problémů disertační práci motivují.

1.1 Cíle práce

Tato disertace navazuje na předchozí práci, která vznikla na půdě ÚEnM. DOSTÁL (2013) v ní vyvíjí postup analýzy rizika ve výbušinářských provozech. V rámci analýzy rizika se zabývá hlavně hodnocením možnosti přenosu detonace. V rámci svého výzkumu se ale dostává i k problematice nevládnutých chemických reakcí neboli ujetí chemických reakcí, jak bývá tento typ havárií v chemických provozech také označován. Ujetí chemické reakce totiž představuje častý zdroj rizika, a to nejen ve výbušninářství, ale i v provozech a laboratořích, kde se setkáme s exotermními chemickými reakcemi. Vzhledem k šíři a komplexnosti této problematiky se jí DOSTÁL (2013) věnuje jen stručně a otevírá tak prostor pro studium témat, jež se z pohledu dosavadní praxe ÚEnM dají považovat za průkopnická. Hlavním cílem této práce je tedy najít vhodný způsob, jak začlenit hodnocení náchylnosti procesů k tepelnému výbuchu do analýzy rizika. Dílčí cíle jsou následující:

- Revidovat užívání pojmu „teplný výbuch“ ve výbušninářském prostředí.
- Osvojit si termoanalytické metody využívané pro hodnocení náchylnosti k tepelnému výbuchu dostupné na ÚEnM, především metodu ARC (accelerating rate calorimetry).
- Využít poznatků o náchylnosti k tepelnému výbuchu při sestavování scénářů nehod a při oceňování jejich závažnosti a četnosti.
- Představit postup, pomocí něhož lze začlenit scénáře nehod s tepelnými výbuchy do analýzy rizika.
- Využít poznatků získaných při používání ARC pro zlepšení bezpečnosti práce v laboratořích ÚEnM; shrnout doporučení pro používání ARC.

Úvodní kapitola rešeršní části této práce se zabývá revizí samotného pojmu teplý výbuch. Tento pojem je totiž ve výbušninářském pojetí, jež reprezentuje například ŠELEŠOVSKÝ (2006), chápán poněkud jinak, než jak je vnímán z pohledu problematiky nevládnutých chemických reakcí. Nicméně i přes různé možnosti vnímání tepelného výbuchu je v závěru kapitoly je uveden základní koncept, skrz který je k tepelnému výbuchu v dalších kapitolách přistupováno.

Dalším cílem práce je studium a praktické využití termoanalytických metod, které jsou pro hodnocení procesů s potenciálem ujetí reakce používány a které jsou dostupné na ÚEnM. Stěžejní metodou použitou v této práci je Accelerating Rate Calorimetry. Ve třetí kapitole je tato metoda porovnána s ostatními metodami adiabatické kalorimetrie, které jsou v současnosti používány. Následně jsou podrobně rozebrány principy této techniky a výsledky, k nimž lze s její pomocí dojít.

Porozumění tepelnému výbuchu, coby fyzikálnímu jevu slouží jako výchozí bod pro studium možností posuzování chemických reakcí a k tomu, jaký představují v tomto ohledu zdroj rizika. Nejlepším možným východiskem pro analýzu rizika procesů nesoucích s sebou riziko tepelného výbuchu se ukázala být učebnice *General Aspects of Thermal Process Safety*, kterou sepsal STOESSEL (2008) pro potřeby Švýcarského federálního technologického institutu v Lausanne.

Souběžně s laboratorními měřeními byl navržen postup popisující různé scénáře ujetí chemických reakcí podle jejich charakteru a podmínek, za jakých probíhají. Tento postup vychází ze zavedených metod analýzy rizika běžně používaných v chemických provozech. Hlavním cílem tohoto postupu je, aby bylo možné do něj jednoduše promítnout naměřené výsledky a ty poté účinně využít v analýze rizika.

1.2 Motivace práce

Tato část je věnována popisu konkrétních motivačních událostí, které vedly ke vzniku této práce. Přestože se jednalo o zcela rozdílné reakce, všechny měly společného jmenovatele. Došlo při nich po zvýšení teploty k ujetí reakce, které vyústilo v tepelný výbuch.

Ujetí exotermní reakce neboli runaway reaction je společné pro všechny tři příklady. Liší se však v tom, jestli samotný proces předem počítal s existencí možnosti ujetí. V prvním příkladu, který popisuje výbuch v T2 Laboratories Inc., došlo k ujetí reakce, aniž by byla tato možnost provozovatelům procesu předem známa. V druhém příkladu popisujícím výbuch při destilaci v ÚEnM šlo o runaway reaction, která byla pracovníkům laboratoře předem známa. A konečně ve třetím příkladu popisujícím ujetí rozkladu kumenhydroperoxidu šlo o žádoucí reakci, která však nastala v nesprávné části procesu.

1.2.1 Výbuch v T2 Laboratories Inc.

Při havárii ve společnosti T2 Laboratories došlo k výbuchu, který byl ekvivalentní explozi více než 600 kg TNT, po němž následoval požár. Havárie připravila 4 lidí o život, 32 lidí bylo zraněno. Detailní zprávu z vyšetřování nehody vydalo U. S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD (2009). Společnost T2 Laboratories Inc. se zabývala mimo jiného výrobou trikarbonyl-(methylcyklopentadienyl)manganu (MCMT), který se používá jako antidetonační přísada do benzínu. Pro výrobu této organokovové sloučeniny se používá methylcyklopentadien (MCPD), dimethoxyethan a kovový sodík. Roztok MCPD a dimethoxyethanu jsou nejprve předloženy do reaktoru a následně je přidán sodík. Podle operačního postupu mělo následovat natlakování reaktoru na 450 kPa a ohřátí reakční směsi na 182 °C. Ohřev reakční směsi měl nastartovat metalacní reakci rozštěpením dimeru MCPD a roztavením sodíku. Tekutý sodík měl poté reagovat s MCPD za vzniku (methylcyklopentadienyl)sodíku, vodíku a uvolnění tepla.

Vodík byl odváděn přes tlakový ventil trubkou o průměru 2,5 cm do atmosféry. Po zahřátí reakční směsi na 99 °C, což je blízko bodu tání sodíku, operátor zapnul míchání. Po zahřátí směsi na 149 °C už nebylo třeba dalšího ohřevu zvenčí, protože ohřev dále zajišťovalo reakční teplo. Při teplotě 182 °C měl být spuštěn chladicí systém, který měl udržovat teplotu na této hodnotě. Chlazení reaktoru ale nefungovalo a teplota se tak dál zvyšovala. Zvýšení teploty vedlo k tomu, že se začal rozkládat dimethoxyethan. Tento rozklad je silně exotermní a stal se příčinou ujetí reakce. Přestože byl reaktor dimenzován na 4 MPa a byl opatřen odlehčovací potrubím o průměru 10 cm zakončeným trhacím diskem nastaveným na trhací tlak 2,75 MPa, došlo k výbuchu reaktoru.

THEIS (2014) a JOHNSON ET AL (2003) ve svých pracích diskutují, jakým způsobem bylo možno předejít výše diskutovanému ujetí reakce a podobným případům. Shrňme-li jejich poznatky, docházíme k závěru, že každý proces by měl být již ve fázi svého vývoje podroben zevrubné analýze rizika zaměřené na potenciální možnost ujetí reakce. Taková analýza by se měla opírat o výsledky metod, které byly vyvinuty právě za účelem odhalení těchto rizik. Termokinetika reakcí, které vedly k výbuchu v T2 laboratories, byla zkoumána na sérii asi 110 experimentů v laboratorním měřítku. Tyto experimenty však vzhledem k mnohem menšímu objemu reaktantů nemohly sloužit jako relevantní podklad pro analýzu rizika v provozním měřítku. Dokonce ani několik menších ujetí reakcí, k nimž došlo v prvních deseti várkách v provozním

měřítka, nedonutilo designéry procesu k tomu, aby se důkladněji zabývali zabezpečením procesu.

1.2.2 Výbuch v laboratoři Ústavu energetických materiálů

Problematika ujetí reakcí se však netýká pouze průmyslových procesů. Analýzou rizika a následným poučením se z nehod v laboratoři se zabývá FERJENCIK & JALOVY (2010). Zřejmě nejreprezentativnějším příkladem nezvládnutí procesu, který je v této práci uveden, je výbuch při destilaci vody z roztoku výbušnin. K tomu došlo při zahušťování roztoku vakuovou destilací. Roztok vznikl při přípravě hexogenu a oktogenu, mimo těchto výbušnin roztok obsahoval též dusičnan amonný. Namísto vodní lázně byl roztok ohříván přímo v topném hnízdě. Po odpaření větší části vody došlo k výbuchu, následkem čehož byla laboratoř zasažena množstvím fragmentů destilační aparatury a kontaminována rtutí z teploměru.

Přestože vzhledem k relativně malému množství zúčastněných reaktantů neměl tento výbuch tak dalekosáhlé následky jako ten v T2 Laboratories, mají podobnou příčinu. Touto příčinou je nedostatečné porozumění zdrojům rizika; tyto zdroje rizika mohly být dostatečně popsány na základě výsledků vhodných termoanalytických metod, jimiž ÚEnM v současnosti disponuje.

1.2.3 Výbuch ve výrobě fenolu

SCHWAB (1982) dokumentuje průběh havárie v provozu výroby fenolu a acetonu kumenovým způsobem. Při této havárii došlo k tepelnému výbuchu 100 m³ 50 hm. % kumenhydroperoxidu (CHP) a následnému požáru provozu. Explózi předcházely problémy s přívodem paliva do jednoho z vařáků. Vzhledem k těmto problémům byl proces výroby pozastaven. Když se podařilo vařák opět uvést do provozu, přestala fungovat vývěva jedné z destilačních kolon. Zatímco obsluha pracovala na opravě vývěvy zajišťující podtlak v koloně, byl obsah kolony odčerpáván do odlehle nádrže. Na potrubí přivádějícím páru do kolony byl vadný svár, skrz který pára unikala a ohřívala obsah kolony, nicméně obsluha tento fakt nezaregistrovala. Automatické čidlo signalizující nárůst teploty bylo odpojené. Nic tedy nebránilo tomu, aby teplota v nádrži, kam byl roztok CHP přečerpáván, vzrostla ze standardních 70 - 80 °C na 149 °C. Roztok v nádrži se začal vařit a odlehčovací trasy se otevřely. Přestože obsluha zastavila přívod páry, došlo k výbuchu.

K této havárii sice došlo před čtyřmi desetiletími, výroba fenolu a acetonu kumenovým způsobem je i v dnešní době stále široce využívána. Stejně aktuální jsou i rizika, která s sebou tato technologie nese. Stanovením parametrů pro bezpečné provozování této výroby s pomocí

nejrůznějších metod adiabatické kalorimetrie se zabývají SHENG-HUNG ET AL. (2013) nebo KUN-YUE ET AL. (2008) Problematika bezpečnosti kumenového procesu se na základě výše citované literatury ukázala být jako ideální modelový příklad pro analýzu rizika popsanou v této práci.

REŠERŠNÍ ČÁST

Tato část disertace stručně představuje nejdůležitější koncepce, ze kterých autor práce vycházel. Rekapituluje hlavní pojmy a přístupy, jejichž znalost se předpokládá a využívá v praktické části.

2 TEPELNÝ VÝBUCH

V této kapitole se ukazuje, jak se pojetí tepelného výbuchu vyvíjelo a jaké modely tepelného výbuchu vznikly. Pozornost se nakonec soustředí na pojetí tepelného výbuchu, které odpovídá cílům této práce a na modelování tepelných výbuchů pomocí scénářů, protože to je přístup nejlépe slučitelný s analýzou rizika.

2.1 Výbuch a jeho obecné vnímání

Na počátku zkoumání výbuchu, coby fyzikálního děje, panovalo přesvědčení, že výbuch je zvláštním druhem hoření. Tento závěr vzešel z pozorování reakcí plynů, kdy, zatímco například směs vodíku a kyslíku vybuchovala, jiné plyny pouze pomalu hořely. Na základě těchto pozorování byly na konci devatenáctého století odvozeny koncepty rázových vln popisujících jednotlivé druhy výbušných přeměn energetických materiálů. Tyto koncepty jsou využívány pro popis výbušných dějů dodnes, jak uvádí ZUKAS & WALTERS (1998). Detailně se problematikou výbuchu zabývá GRAY & LEE (1967). NOON (1995) definuje výbuch jako „náhlé, prudké uvolnění energie“, což implicitně předpokládá vznik tlakové vlny. Dále vysvětluje mechanismy, jakými k takovým dějům dochází.

Deflagrace je výbušná přeměna materiálu řízená přestupem tepla a kinetikou dané chemické reakce, čímž je dáno mimo jiné i to, že v rámci reagujícího materiálu probíhá podzvukovou rychlostí.

Při *detonaci* dochází k přeměně materiálu takovou rychlostí, že zplodiny vznikající v oblasti přeměny již nestačí unikat do okolí, dochází k jejich ohřátí a stlačení, až se takto postupně ustálí rázová vlna. Tato se následně šíří zbývajícím objemem nezreagovaného materiálu rychlostí vyšší, než je rychlost zvuku v daném materiálu.

Vzhledem k nadzvukové rychlosti šíření rázové vlny při detonaci nehraje v jejím šíření roli přestup tepla, ani reakční kinetika. Výsledná nespojitá rázová vlna, charakteristická skokovým nárůstem tlaku, má nesrovnatelně ničivější účinky oproti tlakové vlně vyvolané deflagrací.

Vzhledem k podzvukové rychlosti a spojitému charakteru šíření tlakové vlny při deflagraci nejsou její účinky natolik ničivé jako účinky detonační vlny. Nicméně je třeba zmínit, že deflagrace může přecházet v detonaci. V případě plynů například urychlením deflagrace na překážkách. V průmyslové praxi může přestupu do detonace napomáhat uzavření nezvládnuté reakce v reaktoru. Přestože jsou přestupy mezi deflagrací a detonací možné, lze říci, že ve většině případů je deflagrace důsledkem tepelného děje a detonace je iniciována rázovou vlnou.

Polytropická expanze představuje výbuch plynu o vysokém tlaku, takže energie při něm uvolněná je čistě fyzikálního původu. V zásadě se jedná o ireversibilní přeměnu entalpie na objemovou práci, která probíhá, dokud nedojde k vyrovnání tlaku expandujícího plynu s tlakem okolí.

Obecně lze říci, že v případě většiny výbuchů, které jsou důsledkem ujetí reakce, jde o polytropickou expanzi a deflagrace. Nejčastějším důsledkem tepelného ujetí reakce je polytropická expanze.

Expanze plynu může být buďto isotermální, kvazi-reversibilní a tudíž pomalá, v tomto případě však nelze hovořit o výbuchu/explozi. Dalším způsobem, jakým může probíhat expanze je adiabatický nebo isentropický děj. To, že je tento děj adiabatický a nedochází při něm k výměně tepla mezi expandujícím plynem a okolím, je způsobeno vysokou rychlostí jeho průběhu. Z tohoto důvodu tento model nejspíše vystihuje explozi způsobenou expanzí plynu o vysokém tlaku, jak uvádí NOON (1995).

V případě ideálního plynu se adiabatická expanze plynů řídí vztahem (1), kde p je tlak, v je objem a n je bezrozměrný polytropický součinitel.

$$pV^n = konst \tag{1}$$

Je-li hodnota součinitele $n = 1$, jedná se o isotermickou expanzi. V případě adiabatického děje nahrazujeme obecný součinitel n Poissonovou konstantou κ , pro kterou platí vztah (2), kde C_p je měrná tepelná kapacita za stálého tlaku a C_v je měrná tepelná kapacita za stálého objemu

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} \tag{2}$$

Pro práci vykonanou při adiabatické expanzi lze odvodit vztah (3), kde dolní indexy 1 označují stavové veličiny na počátku děje a indexy 2 na jeho konci. Z tohoto vztahu je jasně patrné, že práce vykonaná při adiabatické expanzi je tím větší, čím větší je rozdíl mezi tlakem a objem na

počátku a tlakem a objemem na konci expanze, jak ve své encyklopedii uvádí např. MOORE (1981).

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\kappa - 1} \quad (3)$$

V praxi toto znamená, že čím vyšší tlak je v obalu, tím ničivější budou následky při jeho selhání a následné explozi. KLETZ (1986) v tomto kontextu ukazuje jeden z mýtů, který se v chemickoingenýrské praxi někdy objevuje, a totiž že obal navržený pro vyšší tlak je bezpečnější. Na první pohled se toto tvrzení může zdát pravdivé, protože silnější obal vydrží vyšší tlak, takže pravděpodobnost jeho selhání je nižší. Ale na druhou stranu, když už takový obal exploduje, následky budou horší, než když by došlo k selhání slabšího obalu.

2.2 Klasické teorie tepelného výbuchu

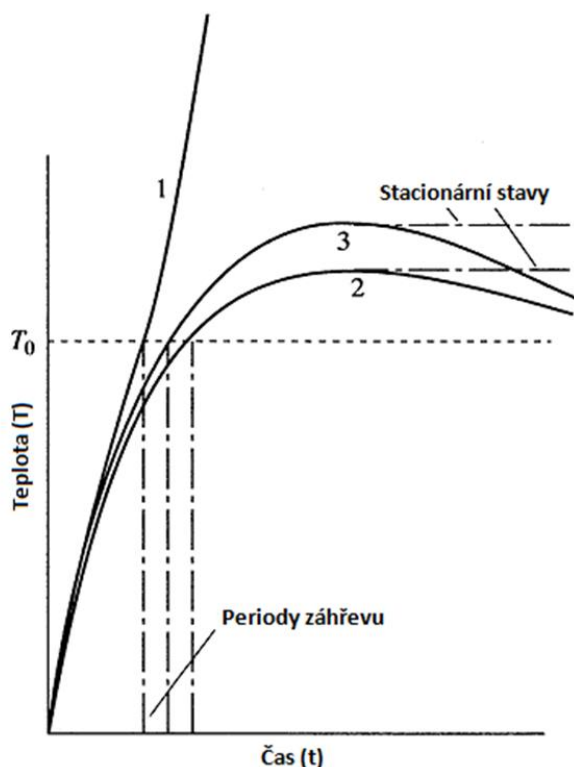
Základní otázkou, kterou teorie tepelného výbuchu řeší, jsou dva protichůdné procesy provázející exotermní rozklad materiálu. Prvním je vznik tepla rozkladem a jeho kumulace, druhým je pak disipace tepla vedením, prouděním a zářením do okolí reakční zóny. Aby bylo možno řešit úlohy spojené s problematikou tepelného výbuchu, je třeba znát nejen vlastnosti zúčastněných materiálů, ale důležitou roli hrají i zákonitosti přestupu tepla provázejícího zkoumaný děj.

Zde bude stručně vysvětlena Semenovova teorie a krátce zmíněna teorie Frank-Kamenetského, vzhledem k tomu, že tyto teorie se navzájem doplňují a tvoří dva klasické přístupy k řešení úloh spojených s tepelným výbuchem.

Teorie, již SEMENOV (1928) postuloval na konci dvacátých let minulého století, má dva základní předpoklady. Prvním je Arrheniův zákon, podle něhož roste reakční rychlost s teplotou exponenciálně. Druhým je to, že rychlost odvodu tepla z reakce do okolí vzrůstá s rostoucí teplotou lineárně. To znamená, že pro každé množství jakéhokoli materiálu podléhající exotermnímu rozkladu existuje teplota, nad níž neexistuje rovnovážný stav reakce. Jedná se o takzvanou kritickou teplotu. Je to teplota, nad kterou převáží vývin reakčního tepla nad jeho odvodem do okolí. Následuje prudký nárůst reakční rychlosti a v důsledku toho vznícení nebo výbuch materiálu.

2.2.1 Indukční perioda

Po definování kritických podmínek, při jejichž překročení dochází ke vznícení anebo výbuchu daného materiálu, vyvstala otázka, jak je určit, ať už teoreticky či experimentálně. Byly tedy provedeny experimenty mající za cíl tyto kritické podmínky určit. Z těch vyplývá mimo jiné to, že akumulace tepla předcházející vznícení či výbuchu dané látky trvá jistý konečný čas. Tento čas je tzv. indukční perioda, která je vedle kritických podmínek další důležitou veličinou charakterizující spontánní iniciaci.



Obrázek 1. Závislost teploty na čase při samozáhřevu za různých reakčních podmínek. Viz ZUKAS & WALTERS (1998).

Obrázek 1 zachycuje několik možností vývoje teploty rozkládajícího se materiálu v čase. Křivka 1 popisuje případ, kdy rychlost vývinu tepla po určité indukční periodě překročí jeho odvod do okolí a dojde k výbuchu. Křivka 2 popisuje případ, kdy rozkladná reakce dosáhne určité maximální teploty. Po dosažení tohoto maxima nastane její pokles následkem převýšení odvodu tepla do okolí nad vývinem tepla, který je způsoben vyčerpáním reaktantů. Křivka 3 představuje kritickou podmínku, při jejímž splnění je dosaženo nejvyšší možné rozkladné teploty, aniž by došlo k výbuchu daného materiálu. Zvláštním případem je reakce nultého řádu. V tomto případě, jakmile teplota rozkladné reakce přesáhne teplotu okolí, dojde k ustálení

reakční rychlosti a ustanovení rovnovážného stavu. Obrázek 1 vyobrazuje rovnovážné stavy čerchovanými čarami rovnoběžnými s časovou osou. Rovnovážený stav trvá až do vyčerpání reaktantů.

2.2.2 Stanovení kritických podmínek

ZUKAS & WALTERS (1998) vysvětluje, že Semenovovi se jako prvnímu podařilo matematicky vyjádřit kritickou podmínku, tj. teplotu, nad níž neexistuje rovnovážný stav reakce. Kritická podmínka je dána množstvím, tvarem a kinetikou rozkladu daného materiálu. Na jejich základě je možné určit kritický teplotní vzrůst a demonstrovat, že v případě látek s vysokou aktivační energií, jakými jsou např. stabilní výbušiny, je možno zanedbat úbytek reaktantů.

Podle Semenovovy teorie dochází v důsledku reakce nultého řádu vyjádřitelné arrheniovským vztahem (4) k rovnoměrnému zahřátí na teplotu \bar{T} , která je vyšší než teplota okolí T_0 . To, že teplota je uniformní v celém objemu reaktantu, je naznačeno pruhem nad T . Systémem s uniformní teplotou může být například dobře míchaná tekutina v zahříváném obalu anebo menší množství pevné látky s relativně vysokou tepelnou vodivostí v porovnání s okolím. Jde-li o tekutinu, okolí tvoří stěny nádoby, pokud jde o pevnou výbušinu v nějaké zbrani, okolím se myslí její obal. Označíme-li reakční teplo jako ΔH_r a vztáhneme-li toto teplo na jednotkový objem, rychlost vývinu tepla lze vyjádřit následujícím vztahem:

$$Q_v = -\Delta H_r \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

kde A je preexponenciální faktor, E je aktivační energie a R universální plynová konstanta. Odvod tepla do okolí je dán Newtonovým ochlazovacím zákonem (5) předpokládajícím lineární závislost odvodu tepla na rozdílu teplot, jež je dána vztahem:

$$Q_o = \chi \cdot S (\bar{T} - T_0) \quad (5)$$

kde χ je koeficient přestupu tepla, jehož hodnota je v reálných systémech závislá na teplotě, ale Semenov tuto závislost pro zjednodušení ve své teorii zanedbává a považuje hodnotu součinitele přestupu tepla za konstantní. S je povrch, na nějž je vzhledem k rovnoměrnému rozložení teploty v reaktantu a konstantnímu součiniteli přestupu tepla soustředěn veškerý přestup tepla. Ustáleného stavu je dosaženo, pokud dojde k vyrovnání rychlosti vývinu a odvodu tepla, tedy:

$$-\Delta H_r \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \chi \cdot S(\bar{T} - T_0) \quad (6)$$

Rovnice (6) platí pro reakce jakýchkoli řádů, ale v případě reakcí nenulových řádů dojde pouze k přechodnému ustálení. K ustálenému stavu vede rozklad pouze v případě reakce nultého řádu, kdy není reakční rychlost ovlivňována úbytkem reaktantu a teplota se ustálí na \bar{T} , jak znázorňuje Obrázek 1. Takový ustálený stav je však čistě hypotetický a v praxi jej nelze docílit vzhledem k tomu, že reakční rychlost všech reakcí s úbytkem výchozích látek klesá. O „ustáleném stavu“ lze tedy v případě reakcí vyššího řádu mluvit pouze po určitou dobu trvání reakce, kdy se její teplota pohybuje kolem maxima, před tím, než začne klesat k teplotě okolí.

Obrázek 2 je schématickým znázorněním křivek vývinu tepla podle rovnice (4) a lineárních závislostí odvodu tepla daných rovnicí (5) pro libovolný systém řídicí se premisami Semenovy teorie. Křivky 2, 3 a 4 zachycují exponenciální charakter vývinu tepla pro různé koncentrace tekutých reaktantů v daném obalu. Anebo se může jednat o různá množství pevných látek stejného tvaru a hustoty v relativně úzkém teplotním rozpětí. Odvod tepla do okolí je znázorněn přímkami 1 a 5; čím vyšší je objem reaktantu, respektive čím menší je poměr povrchu k objemu, tím menší je směrnice přímky, potažmo gradient odvodu tepla do okolí.

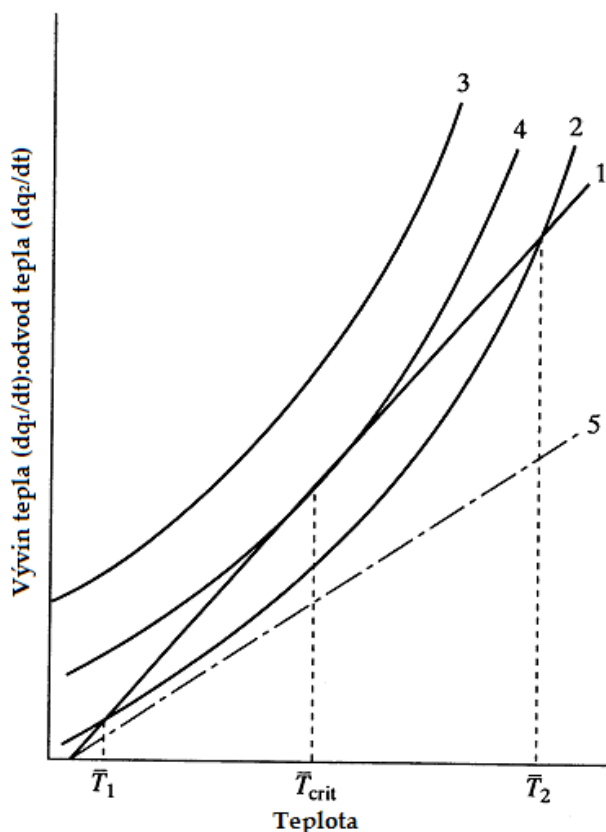
Obrázek 2 ukazuje, že existují tři možnosti vztahu vývinu tepla k jeho odvodu do okolí:

Možnost A. Přímka odvodu tepla do okolí 1 protíná křivku vývinu tepla 2 ve sledované oblasti ve dvou bodech. Možnost A popisuje ustálené stavy systému. K ohřevu bude docházet vždy, když převáží vývin tepla nad jeho odvodem. Dojde-li k tomuto v případě bodu \bar{T}_1 , teplota se ustálí vzhledem k tomu, že dojde ke zvýšení odvodu tepla do okolí. Teplota má autoregulační charakter i v situaci, kdy dojde k jejímu poklesu pod \bar{T}_1 . Tím pádem dojde i k poklesu odvodu tepla do okolí, který je poté nižší než vývin tepla, takže teplota systému začne opět směřovat k \bar{T}_1 . V případě teploty \bar{T}_2 se také jedná o ustálený stav, avšak nestabilní, jelikož překročí-li teplota tento bod, dochází už jen k jejímu nárůstu, respektive ujetí či výbuchu. Na druhou stranu, pokud dojde k poklesu teploty pod \bar{T}_2 , vývin tepla je vyšší než odvod a dojde k ustálení teploty stejně jako v případě poklesu teploty pod bod \bar{T}_1 .

Možnost B. Další možností je, že křivky nemají s přímkami žádné společné body. Je tomu tak v případě přímky 1 a křivky 3, stejně jako v případě přímky 5 a křivek 2, 3 a 4. Z toho je patrné, že vývin tepla v tomto uspořádání vždy převyšuje jeho odvod a v úvahu tedy připadají pouze různé varianty tepelného ujetí reakce a výbuchu. Přímkami 1 a 5 představují odvod tepla ze

systemu do okolí – přímka 1 představuje situaci, kdy má okolí nižší teplotu, přímka 5 znázorňuje situaci, kdy má okolí vyšší teplotu. Z tohoto vztahu lze vyvodit, že s rostoucí hustotou a koncentrací klesá množství látky, jejíž rozklad vede k tepelnému výbuchu.

Možnost C. Přímka 1 je tangentou, která má společný bod s křivkou 4 v teplotě \bar{T}_{crit} . Tento bod odpovídá kritickému stavu, respektive poslednímu ustálenému stavu před ujetím reakce anebo výbuchem.



Obrázek 2. Závislost vývinu a odvodu tepla na teplotě. Viz ZUKAS & WALTERS (1998).

Kritickou podmínku pro daný systém by bylo možno získat řešením rovnice (6), ale rovnice se stává transcendentní čili analyticky neřešitelnou. V literatuře ZUKAS & WALTERS (1998) však najdeme i zjednodušenou rovnici umožňující odhad kritické teploty:

$$\Delta \bar{T}_{crit} = \bar{T}_{crit} - T_0 = \frac{R \bar{T}_{crit}^2}{E} \quad (7)$$

Rovnice (7) je kvadratická, tudíž analyticky řešitelná.

2.2.3 Rozdílnosti klasických teorií

Do kontrastu k Semenovově teorii staví ŠELEŠOVSKÝ (2006) teorii Frank-Kamenetského, jejímž hlavním rozdílem oproti Semenovově teorii je to, že FRANK-KAMENETSKIJ (1939) předpokládá, že všechny tepelný odpor mezi reaktantem a okolím je soustředěn v objemu reaktantu a je dán jeho tepelnou vodivostí.

Frank-Kamenetského teorii lze tedy aplikovat na nemíchané, špatně tepelně vodivé exotermně reagující tekutiny v tenkostěnném obalu s vysokou tepelnou vodivostí a na pevné látky s nízkou tepelnou vodivostí, s případným dobře tepelně vodivým tenkostěnným obalem. V obou situacích se většinou předpokládá, že systém je obklopen tekutinou se srovnatelnou tepelnou vodivostí.

Vzhledem k tomuto předpokladu tato teorie počítá s nerovnoměrnou distribucí teplot v materiálu. Vliv tepelných zdrojů lze přirovnat k průchodu elektrického proudu materiálem s nízkou elektrickou vodivostí, kdy se vývin tepla řídí Ohmovým zákonem. Srovnáme-li Semenovovu a Frank-Kamenetského teorii, je ta první spíše jistou aproximací, jedná se o určitou idealizovanou představu. Nicméně každý reálný systém se nachází někde mezi Semenovovou a Frank-Kamenetského teorií, což znamená, že existuje jak tepelný odpor na jeho rozhraní s okolím, tak nerovnoměrná distribuce teplot v reaktantu.

O tom, která z obou klasických teorií popisuje chování systému lépe, se rozhoduje pomocí Biotovo kritéria Bi , které je dáno vztahem (8). Rozměr L_c je charakteristická délka daná poměrem objemu a povrchu systému, χ je koeficient přestupu tepla a λ je tepelná vodivost látky v systému. Obecně lze říci, že pro velmi malé hodnoty Biotova čísla je vhodnější Semenovova teorie, pro vysoké naopak teorie Frank-Kamenetského. Hodnoty okolo 1 reprezentují případy, kdy je třeba počítat s oběma teoriemi.

$$Bi = \frac{L_c \chi}{\lambda} \quad (8)$$

2.3 Rozšíření pojetí tepelného výbuchu

Tepelným výbuchem je na pracovišti, kde vznikla tato práce, obvykle označováno – jak jej popisuje ŠELEŠOVSKÝ (2006) - samovolné vznícení rovnoměrně ohřátého energetického materiálu. Předchozí část vysvětlila dva základní přístupy k řešení úloh spojených s takto pojatým výbuchem. V této části si položíme několik otázek, odpovědi na něž nám pomohou

najít cestu, jak rozumět pojmu tepelný výbuch v rámci této práce a jak příslušné děje co nejjednodušeji začlenit do analýz rizika.

- S ohledem na příklady dějů, kterým by se tato práce měla věnovat, v čem nevyhovuje dosud citovaná definice tepelného výbuchu?
- Jak využitelné se jeví být v rámci cílů práce popsané teorie Semenovova a Frank-Kamenetského?
- Jaká pojetí tepelného výbuchu lze nalézt v současné literatuře a které z nich nejlépe vyhovuje cílům této práce?

2.3.1 Nedostatky Semenovovy definice tepelného výbuchu pro cíle práce

Semenovova teorie představuje výchozí bod, z něhož je na problematiku tepelného výbuchu nahlíženo. SEMENOV (1928), na jehož definici je založena výše citovaná literatura, definuje tepelný výbuch jako „samovolné vznícení rovnoměrně ohřátého energetického materiálu“. Výše citovaný ŠELEŠOVSKÝ (2006) tuto definici dále rozvíjí.

Tato definice je zcela nevyhovující pro námi zkoumané příklady. Vyvolává totiž představu materiálu ohřátého zvenčí, který se vznítí. Příklady uvedené v části 1.2 však popisují materiály, k jejichž ohřátí dochází zevnitř vlastním reakčním teplem. Navíc jejich tepelný výbuch může být vznícením následován, avšak není to podmínkou jeho vzniku. Kromě toho se tato práce nezabývá přímo jen energetickými materiály, ale všemi materiály, ve kterých může nastat exotermní reakce.

2.3.2 Využitelnost klasických teorií tepelného výbuchu pro cíle práce

To, oč nám jde v této práci, a co ilustrují příklady v části 1.2, je oceňování rizika spojeného se zdroji rizika, kde může nastat ujetí exotermní reakce - runaway reaction. Navazujeme na ideu, kterou vyjádřili autoři učebnice MARSHALL & RUHEMANN (2001), že je nutno do inženýrských analýz zařadit i zdroje rizika tohoto druhu. V části 2.8 Runaway reactions učebnice MARSHALL & RUHEMANN (2001) je připravena půda pro realizaci této ideje. Popsali, co se rozumí runaway reaction a použili Semenovovu teorii, která je zde popsána v části 2.2, pro pochopení runaway v nejjednodušších případech. Chápání pojmu tepelný výbuch (thermal explosion) posunuli k rychlému uvolňování energie poté, co produkce tepla převýší jeho odvod.

Semenovova teorie spolu s pozdější teorií Frank-Kamenetského pomohla interpretovat mnoho jevů souvisejících se sdílením tepla. V kontextu této práce jsou obě teorie důležité hlavně proto,

že ukazují základní záchytné body pro konstrukci scénářů nehod ve zdrojích rizika, kde může nastat ujetí exotermní reakce. Obrázek 2 zachycuje Semenovův diagram, ten říká, že vývoj tepla je dle Arrheniova zákona exponenciální, kdežto jeho odvod je s rostoucí teplotou lineární. Ukazuje, jak lze v systémech, kde probíhá exotermní reakce, se změnami teplot dosáhnout stavů, kdy reakce přestane být stabilní, protože produkce tepla převyší možný odvod tepla, a dojde k ujetí reakce. Neboli ukazuje, že iniciace scénářů nehod souvisí s dosažením určitých teplot. Rovněž ukazuje cestu k odhadům rychlostí uvolňování energie při ujetí reakce neboli k odhadu možných škod způsobených scénáři nehod. Klasické teorie tepelného výbuchu tedy připravují podmínky pro stanovení iniciačních událostí a škod způsobených nehodami, což jsou základní kameny scénářů nehod pro analýzu rizika.

MARSHALL & RUHEMANN (2001) obrátili pozornost na scénáře, které jsou iniciovány převýšením odvodu tepla nad produkcí a končí z toho vyplývajícími škodami. To, co se v takových situacích odehrává, má dosti často podobu a projevy výbuchu/exploze. Šíří se tlaková vlna a letící fragmenty s doprovodnými projevy.

Nebývá to však exploze v tom smyslu, jak se zúženě chápe ve výbušninářství - výsledek výbušných přeměn, deflagrace nebo detonace. Scénář ujetí exotermní reakce často vrcholí explozí třetího typu podle popisu v knize NOON (1995) – polytropní expanzí.

2.3.3 Různá pojetí tepelného výbuchu

RALBOVSKY (2019) nabízí na problematiku ujetí reakce pohled, který se neopírá o poznatky z reakční kinetiky. Používá termín thermal runaway pro situaci, kdy vývoj tepla v systému převáží nad jeho odvodem. Jako příklad uvádí spalovací motor. Aby pracoval správně, je třeba z něj odvádět reakční teplo. Dále uvádí, že většina reakcí probíhá tím rychleji, čím vyšší je teplota reagujících materiálů podle Arrheniova zákona. Výsledkem vyšší rychlosti reakce je větší reakční teplo. Toto vyústí v tzv. autotermní efekt – stav kdy reakce sama sebe urychluje následkem svého reakčního tepla. Proto si autor klade dvě základní otázky:

1. Jak mnoho tepla může daná reakce za dané teploty uvolnit?
2. Jaké jsou možnosti odvodu tepla ze systému, v němž reakce probíhá?

Další pohled na problematiku ujetí reakce a tepelného výbuchu nabízí SFPE HANDBOOK (2002), která definuje tepelný výbuch jako nástup rychlého úbytku reaktantů a následného nárůstu teploty, jehož rychlost je tak vysoká, že lze zanedbat vliv úbytku reaktantů na snížení reakční rychlosti.

MARSHALL & RUHEMANN (2001) ukazují spojitost mezi výsledky reakční kinetiky a procesní bezpečností. Zdůrazňují potřebu využít poznatky klasických teorií výbuchu v analýze rizika. Runaway reaction definují jako stav, kdy se průběh chemické reakce zrychlí natolik, že se tato vymkne kontrole, což vede k tomu, že dojde k uvolnění energie rychlostí, která překračuje možnosti systému ji odvádět.

Složitější je pro ně definice tepelného výbuchu, protože jimi citované zdroje na tepelný výbuch nahlízejí každý po svém. Definují jen výbuch jako takový a předpokládají, že tepelný výbuch je ten, k němuž došlo v důsledku runaway reaction. MARSHALL & RUHEMANN (2001) definují výbuch jako prudký vývin energie způsobující rázovou vlnu, která se dál šíří od jejího zdroje. Rychlost tohoto šíření je dána zčásti rozdílem tlaků a zčásti vlastnostmi prostředí, v němž k šíření dochází.

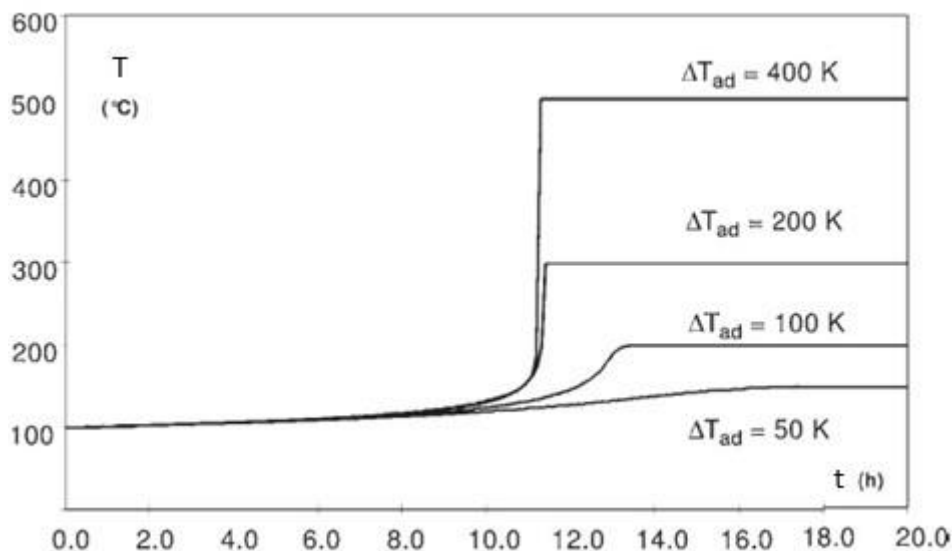
2.3.4 Tepelný výbuch podle Stoessela

STOESSEL (2008) označuje jako tepelný výbuch stav, kdy dojde ke skokové změně ve vývoji tepla produkovaného reakcí. Jako runaway reaction je vnímán vývoj, kdy převážil vývoj tepla nad možnostmi jeho odvodu, avšak ještě nedošlo ke skokové změně teploty. Lze tedy říci, že ujetí reakce neboli runaway reaction je exotermní reakce, která se vymkla kontrole, a která může vyústit až v tepelný výbuch, který je charakterizován skokovým nárůstem teploty.

Všechny předchozí definice tepelného výbuchu řeší nerovnováhu mezi vznikem tepla v systému a jeho odvodem. Ale STOESSEL (2008) se do hloubky zabývá reakční kinetikou. Obrázek 3 ukazuje, jak tepelné zabarvení reakce ΔT_{ad} ovlivňuje její potenciál způsobit tepelný výbuch.

Pro nízké energie je v obrázku vidět průběh tvaru písmene S. Reakce s nízkým adiabatickým teplotním nárůstem nemají potenciál způsobit tepelný výbuch, protože způsobují pouze pozvolný nárůst teploty. Oproti tomu, je-li pro reakci charakteristický vysoký ΔT_{ad} , může k růstu teploty dojít skokově, což vede k tepelnému výbuchu.

Je-li ΔT_{ad} nízké, dochází k nárůstu teploty pozvolna, protože reakce je bržděna úbytkem reaktantů. Je-li ΔT_{ad} naopak vysoké, vliv úbytku reaktantů na rychlost reakce lze zanedbat.



Obrázek 3. Záznamy závislosti teploty na času pro reakce s různým tepelným zabarvením. Viz STOESSEL (2008).

STOESSEL (2008) uvádí příklad vysvětlující, že mezi prostým ujetím reakce a ujetím končícím tepelným výbuchem není ostrý předěl.

2.4 Od ujetí reakce k obecnému scénáři tepelného výbuchu

V této části je popsán způsob, jakým mohou být popsány scénáře rozvoje ujetí reakcí na základě znalosti jejich termokinetických vlastností. Termokinetika a její teorie, která je diskutována již výše, je zde promítnuta do scénáře, který v praxi stojí za tepelnými výbuchy.

2.4.1 Výchozí úvahy

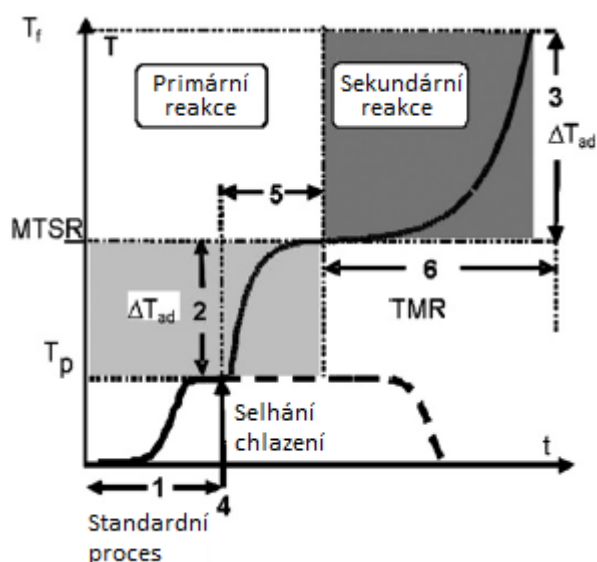
Výčet scénářů nehod, které mohou nastat v průmyslové praxi a mají povahu ujetí exotermní reakce, by byl velmi široký, což je dáno různorodostí průmyslových operací a látek, jež jsou s jejich pomocí zpracovávány. Je možná celá řada způsobů ohřevu neboli dosahování nestabilních podmínek. Budeme-li se zabývat například výrobou kumenhydroperoxidu a výrobou dusičnanu amonného, musíme dojít k závěru, že u obou těchto procesů se můžeme setkat s nebezpečím ujetí. Nebezpečí však má velmi odlišnou podobu, protože se jedná o zcela odlišné procesy. Možnost ujetí v prvním případě vyplývá z nezvládnutí odvodu tepla při oxidaci kumenu, kde bude vývoj teploty v reaktoru v ideálním případě možné popsat na základě Semenovovy teorie. Kdežto v případě druhém existuje riziko ujetí reakce v uskladněném dusičnanu amonném, jenž se začne vlivem přítomnosti katalytického množství nečistot

rozkládat. Na rozdíl od předchozího příkladu by tuto situaci spíše vystihovala Frank-Kamenetského teorie.

2.4.2 Obecný scénář ujetí reakce

Obecný scénář ujetí exotermní chemické reakce při selhání chlazení navrhl GYGAX (1988). Tento scénář byl následně využit pro popis runaway reakcí v pracích STOESSEL (2008) a STOESSEL (2009). Znázorňuje jej Obrázek 4. Pokud dojde k selhání chlazení, teplota procesu se začne zvyšovat. Standardní teplotu procesu označuje T_p , nejvyšší možný nárůst teploty reakce potom zkratka $MTSR$ (maximum temperature of the synthesis reaction). Velikost $MTSR$ závisí na množství nezkonvertovaných reaktantů, respektive na momentálních podmínkách, při kterých došlo k selhání chlazení. Gygaxův scénář počítá s možností nastartování sekundární reakce rozkladu některé z přítomných látek po dosažení $MTSR$. Teplo produkované sekundární reakcí může vést k dalšímu růstu teploty až na konečnou teplotu T_k .

GYGAX (1993) ve své práci píše, že analýza rizika v systémech s rizikem ujetí reakce a tepelného výbuchu by měla být založena na identifikaci scénářů, které k ujetí reakce vedou. STOESSEL (1993) rozděluje procesy do tříd, na jejichž základě mohou být tyto scénáře identifikovány a popsány. Tomuto dělení je věnována část 3.1.1.



Obrázek 4. Schéma vývoje teploty v čase při ujetí reakce. Viz GYGAX (1993).

GYGAX (1993) dále zformuloval šestero otázek sloužících k vytvoření scénáře tepelného výbuchu a poskytujících návod k tomu, jaké parametry reakce je třeba znát. Obrázek 4 zahrnuje čísla následujících otázek a ozřejmuje tak, k jaké části scénáře se vztahují.

Otázka č. 1: Lze proces řídit chladicím systémem?

Otázka č. 2: Jaká je nejvyšší možná teplota po ujetí plánované (primární) reakce?

Otázka č. 3: Jaká je nejvyšší možná teplota po ujetí sekundární reakce?

Otázka č. 4: V jaké fázi procesu má selhání chladicího systému nejhorší následky?

Otázka č. 5: Jakou rychlostí probíhá ujetí plánované (primární) reakce?

Otázka č. 6: Jakou rychlostí probíhá ujetí sekundární reakce?

Zodpovězení těchto šesti zásadních otázek by mělo poskytovat základní informace nezbytné pro zajištění bezpečnosti procesu z hlediska tepelného ujetí reakce.

3 NÁSTROJE PRO ZAČLENĚNÍ SCÉNÁŘŮ TEPELNÉHO VÝBUCHU

V této části je popsána klasifikace kritičnosti procesů zahrnujících exotermní reakce, která je využitelná pro klasifikaci scénářů tepelného výbuchu. Dále se popisují experimentální techniky kalorimetrie, které jsou vhodné pro určování parametrů nezbytných pro klasifikaci daného procesu a jeho třídy kritičnosti.

3.1 Klasifikace procesů

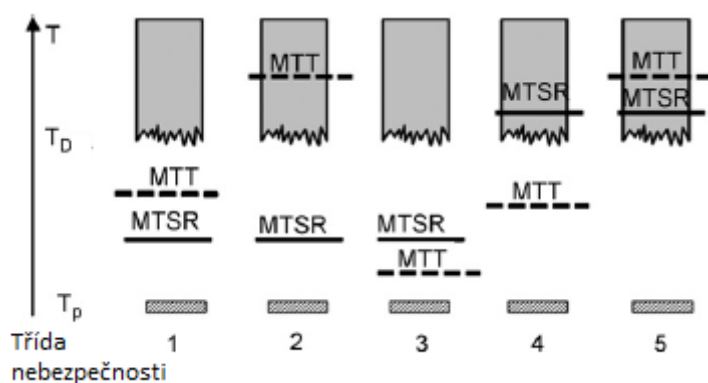
3.1.1 Rozdělení procesů do tříd kritičnosti

Na scénář ujetí reakce popsany v části 2.4.2 navázal STOESSEL (2009) tak, že rozdělil procesy do tříd kritičnosti. Toto rozdělení je prováděno na základě znalosti čtyř teplot – standardní teploty procesu T_p , maximální teploty primární reakce $MTSR$, maximální teploty dané technickými parametry systému MTT (maximum temperature for technical reasons) a teploty rozkladu T_D . Tyto teploty slouží jako základní parametry charakterizující nebezpečnost procesu, jejich význam je následující:

- Teplota procesu T_p : Teplota, při níž standardně probíhá reakce. V případě procesů, kdy tato teplota není konstantní, je za T_p považována teplota, kdy má selhání chlazení nejvýznamnější následky.

- Maximální teplota primární reakce $MTSR$: teplota daná chemismem, respektive technologií procesu, která se zároveň odvíjí od množství nezreagovaných látek v systému.
- Maximální teplota daná konstrukcí systému MTT : v otevřených systémech je za tuto teplotu považován bod varu reakční směsi. Pro uzavřené systémy je tato teplota dána bodem, kdy dojde k takovému nárůstu tlaku, na který jsou nastavené odlehčovací trasy systému.
- Teplota rozkladu T_D : Hraniční teplota, při níž dochází k sekundární reakci, nejčastěji k rozkladu některé z přítomných látek.

Třídy kritičnosti jsou odvozeny ze vzájemných relací výše popsaných teplot charakterizujících náchylnost systému k tepelnému výbuchu, jak ukazuje Obrázek 5.



Obrázek 5. Třídy kritičnosti dle vztahů mezi T_p , $MTSR$, MTT a T_D . Viz STOESSEL (2009).

Rozdělení procesů do těchto pěti tříd kritičnosti rozšiřuje představy o možných podobách obecného scénáře ujetí reakce. Třídy lze zapojit do úvah o konkrétnější podobě scénářů, které mohou v systému po ujetí reakce nastat.

Pro první a druhou třídu platí, že množství tepla uvolněného při reakci není tak vysoké, aby spustilo rozkladnou reakci při teplotě T_D . Dosažení teploty T_D může u procesů první a druhé třídy nastat pouze v případě, že dojde k nežádoucímu ohřevu zvenčí. Takový případ, kdy byla rozkladná reakce kumenhydroperoxidu spuštěna nechtěným ohřevem způsobeným parou unikající z netěsnícího sváru popisuje SCHWAB (1982). Jediný rozdíl mezi první a druhou třídou je ve vztahu teploty MTT a T_D . V případě první třídy může existovat možnost, že se systém po

dosažení MTT začne ochlazovat varem a nedosáhne T_D . U druhé třídy toto neplatí, protože MTT je vyšší než T_D .

Třetí třída představuje situaci, kdy MTT slouží jako bariéra zabraňující dosažení T_D . To ovšem platí pouze v případě, dokud nedojde k úplnému odpaření rozpouštědla v případě otevřeného systému nebo selhání odlehčovací trasy uzavřeného systému.

Čtvrtá a pátá třída reprezentují procesy, během nichž může teplo uvolněné reakcí ohřát systém na T_D . V případě čtvrté třídy se mezi T_p a $MTSR$, respektive T_D , nachází MTT , což může riziko dosažení T_D snižovat. Pátá třída má MTT vyšší než T_D , takže mezi $MTSR$ a T_D není žádná bariéra a riziko spuštění rozkladné reakce je tak ze všech tříd nejvyšší.

Následující text ilustruje rozdělení do tříd kritičnosti na příkladu hypotetické látky v rozpouštědle (například CHP). S rostoucí koncentrací látky v rozpouštědle se bude třída kritičnosti zvyšovat. V první třídě kritičnosti má látka tak nízkou koncentraci, že teplo uvolněné jejím rozkladem systém neohřeje na T_D . Navíc se mezi touto teplotou a teplotou T_D nachází bariéra evaporativního chlazení. Druhá třída kritičnosti se odlišuje od první právě absencí této bariéry. Ve třetí třídě kritičnosti je to naopak právě možnost evaporativního chlazení, která je to jediné, co brání dosažení T_D . Ve čtvrté třídě kritičnosti tato bariéra také existuje, ale i po odpaření rozpouštědla zbývá rozkládající se látce dost energie na ohřátí systému na T_D . V páté třídě kritičnosti se MTT nachází nad T_D , takže se nemůže uplatnit při ochlazování systému. Z pohledu kombinatoriky je možná ještě šestá třída, kde je $MTSR$ zároveň nad T_D i nad MTT , ale ta nemá pro analýzu rizika žádný význam.

3.1.2 Příklad praktického použití tříd kritičnosti

STOESSEL (2008) popisuje systematický přístup k hodnocení toho, co nazývá tepelné riziko spojené s prováděním exotermních reakcí v průmyslovém měřítku. Tento přístup sestává ze scénáře ujetí reakce, který začíná poruchou chlazení, a z klasifikace těchto scénářů do tříd kritičnosti. STOESSEL (2009) popisuje, jak tyto nástroje lze používat při aplikaci mezinárodního standardu IEC 61511 (2004), který vyžaduje používání ochranných systémů se spolehlivostí závisící na úrovni rizika. Protože třídy kritičnosti byly vyvinuty jako nástroj pro výběr opatření redukcí rizika v závislosti na kritičnosti, Stoessel připadl na myšlenku, že třídy kritičnosti mohou být využity v kontextu standardu IEC 61511 (2004) a navrhl, jak v závislosti na třídě kritičnosti stanovovat požadavky na spolehlivost ochranných systémů. Zařazení do

třídy kritičnosti využívá k tomu, aby byla danému procesu na základě normy IEC 61511 (2004) přidělena bezpečnostní přístrojová funkce (safety instrumented function, SIF).

STOESSEL (2008) používá zpřesněnou definici rozkladné teploty T_D , kterou nazývá T_{D24} . Definuje T_{D24} jako teplotu, při které je čas do dosažení maximální rychlosti rozkladu za adiabatických podmínek roven 24 h.

Tímto způsobem Stoessel vlastně propojil svůj přístup ke klasifikaci kritičnosti exotermních reakcí se scénáři pro analýzu rizika metodou LOPA. Tím ukázal cestu ke způsobu, jak zahrnout scénáře exotermních reakcí do analýzy rizika.

3.2 Kalorimetrie

Je obor zabývající se zkoumáním tepelných projevů chemických reakcí. Pro účely hodnocení rizika runaway lze použít diferenciální skenovací kalorimetrie nebo různých variant adiabatické kalorimetrie. Srovnáním kalorimetrických metod vhodných pro zkoumání chemických reakcí z pohledu rizika runaway se zabývá LEES (1996). CROWL & LOUVAR (2011) popisují, jak se nutnost hlubšího pochopení termochemických vlastností reakcí používaných v průmyslovém měřítku stala motivem pro vznik tohoto odvětví kalorimetrických metod. RALBOVSKY (2019) nabízí srovnání adiabatického kalorimetru s klasickým diferenciálním skenovacím kalorimetrem (DSC), které může posloužit pro získání té nejzákladnější orientace mezi jednotlivými metodami kalorimetrie.

3.2.1 Měřicí podmínky

Obal měřeného vzorku

Měření vysokých tlaků generovaných rozkladem některých vzorků, které mohou řádově dosahovat až několika desítek MPa, s sebou přináší problém, jak takové tlaky udržet, aniž by došlo k poškození aparatury. Nejjednodušším přístupem je použít silnostěnné bomby či cely. Nevýhodou tohoto řešení ale je, že s rostoucí hmotností bomby roste její tepelná setrvačnost, a tím se zhoršuje adiabaticita uspořádání daného experimentu. Adiabatické podmínky v kalorimetru totiž nikdy nemohou být zcela ideální. To je dáno tím, že plášť bomby funguje jako chladič a pohlcuje část tepla uvolněného rozkladem vzorku. Měřítkem adiabaticity je Φ -faktor, který je dán poměrem tepelné mohutnosti vzorku a tepelné mohutnosti okolí (bomby) podle následujícího vztahu:

$$\Phi = 1 + \frac{m_b c_b}{m_v c_v} \quad (9)$$

V případě ideálních podmínek by platilo $\Phi = 1$. Z toho vyplývá, že aby se měření ideálním podmínkám alespoň blížilo a Φ -faktor byl co nejnižší, je třeba použít co nejvyšší množství vzorku a co nejlehčí bombu s co nejmenší tepelnou kapacitou. V praxi je ovšem často obtížné těmto obecným pravidlům dostát. Některé vzorky se totiž rozkládají natolik prudce, že by hrozilo poškození přístroje. U jiných vzorků je to zase jejich korozivní povaha, která vyžaduje použití odolnějších, ale těžších bomb. V některých případech musí být naměřené parametry korigovány poměrně vysokým Φ -faktorem, což snižuje přesnost získaných výsledků.

Módy měření

Společnými rysy obou zde popsaných typů kalorimetrů jsou dva základní režimy měření. Prvním nejběžnějším je režim za konstantního ohřevu, kdy je vzorek ohříván určitou rychlostí, např. 2 °C za minutu, dokud změna teploty vyvolaná rozkladem vzorku nepřesáhne detekční limit daného přístroje. Klasické DSC pokračuje v konstantním ohřevu i po tom, co zaznamenají rozklad vzorku. Oproti tomu adiabatické kalorimetry po zaznamenání rozkladu vzorku přepnou do adiabatického režimu tak, že vyrovnávají teplotu mezi okolím a vzorkem.

Dalším možným režimem je heat-wait-search mode, kdy je vzorek od určité teploty ohříván v určitých časových intervalech. Dojde-li k ohřevu vzorku vlivem jeho rozkladu, přístroj přepne do adiabatického režimu. Nedojde-li k němu během přednastaveného intervalu, přístroj vzorek ohřeje o další předdefinovaný teplotní skok. Režim za konstantního ohřevu je využíván většinou pro látky s vyšší reaktivitou, zatímco režim heat-wait-search se hodí spíše pro látky s delší indukční periodou předcházející jejich rozkladu.

3.2.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Této metodě je zde věnován prostor pouze proto, aby ji bylo možné srovnat s adiabatickou kalorimetrií. DSC sestává z dvou malých cel, přičemž v jedné je zkoumaný vzorek a druhá obsahuje referenční materiál neboli standard. Oba vzorky jsou ohřívány a přístroj měří rozdíl mezi teplotami potřebnými k udržení stejné teploty obou vzorků. Tento druh kalorimetru se hodí pro stanovení tepelné kapacity vzorku, tepla fázového přechodu, ale i ke stanovení reakčního tepla. Při změně rychlosti ohřevu dochází k posunu naměřených píků. Z tohoto posunu lze následně vypočítat bezpečnostní parametry TMR nebo ΔT_{AD} . Tyto výpočty mohou ale přinášet značně zkreslené výsledky a nehodí se tedy jako základ konzervativní bezpečnostní analýzy.

Příloha 1 obsahuje příklad záznamu DSC měření. Je z něj patrné, že přístroj během isothermního ohřevu nejprve zaznamenal výrazný endotermní pík při tání vzorku a poté exotermní pík způsobený jeho rozkladem.

Jak již bylo zmíněno výše, metodě DSC je zde věnován prostor pouze proto, aby s ní bylo možno porovnat metodu ARC. DSC je mnohem běžnější, ale tato práce využívá výsledky měření metodou ARC, protože pro CHP poskytuje relevantnější výsledky. Bezpečnostní parametry TMR nebo ΔT_{AD} nejsou výsledkem výpočtu, ale jsou naměřeny přímo. Přesnost výsledků je dána i použitím řádově většího množství vzorku, než je tomu v případě DSC.

3.2.3 Accelerating rate calorimetry

Adiabatické kalorimetry jsou určeny hlavně k odhalování nežádoucích reakcí, ať už se jedná o plánovanou reakci probíhající příliš rychle nebo jde-li o reakci, která je zcela nechtěná, jako třeba rozklad některého reaktantu. Oproti ostatním kalorimetrickým metodám jsou ty adiabatické výjimečné v tom, že během měření rozkladu vzorku udržují mezi ním a okolím nulový teplotní rozdíl. Právě nulový teplotní spád umožňuje zcela nezkrácený popis tepelného zabarvení reakce.

Absence tepelného gradientu mezi měřeným vzorkem a jeho okolím je základní atribut charakterizující adiabatickou kalorimetrii. Od toho se odvíjí další vlastnosti metod adiabatické kalorimetrie předurčující její metody ke zkoumání rizika runaway. Díky charakteru měření totiž umožňují získat parametry reakce, které definuje STOESSEL (2008).

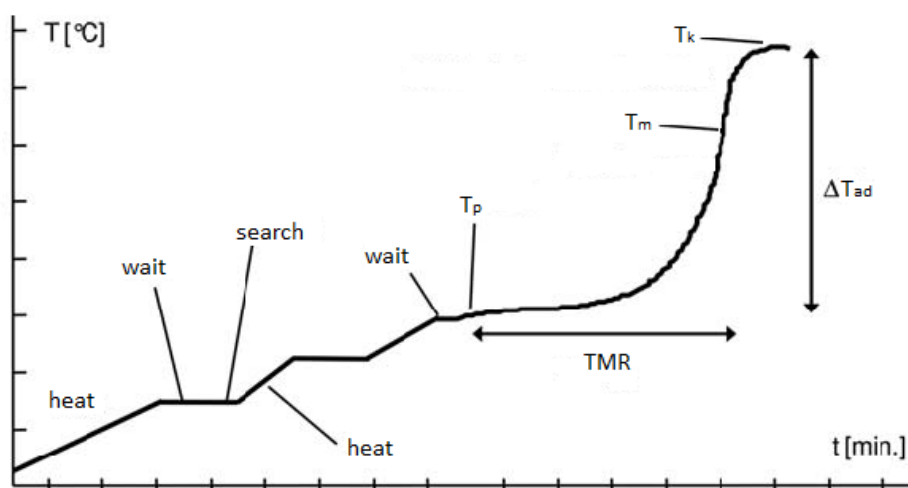
Adiabatické kalorimetry jsou uzpůsobeny k tomu, aby bylo možné zkoumat pouze malé množství vzorku, a to do několika jednotek či stovek mililitrů. Obecně lze však říci, že čím větší množství vzorku je podrobena experimentu, tím víc naměřené výsledky odpovídají chování dané látky v průmyslovém měřítku. Na druhou stranu je třeba podotknout, že s množstvím vzorku rostou i rizika s experimentem spojená. Řadu materiálů je možné měřit jen v relativně malých množstvích, tak aby nebyly překročeny teplotní a tlakové limity dané konkrétním kalorimetrem.

Všechny typy běžně používaných adiabatických kalorimetrů mají společné to, že umožňují regulovaný ohřev vzorku v kalorimetrické cele či bombě. Na ohřev vzorku logicky navazuje možnost zaznamenávat teplotu vzorku v průběhu měření jako funkci času. Vedle možnosti měření teplotní odezvy vzorku na jeho ohřev disponují některé kalorimetry možností zaznamenávat i tlak jako funkci času.

Accelerating rate calorimeter (ARC) je jeden z druhů adiabatických kalorimetrů, který byl vyvinut zvláště za účelem zkoumání nebezpečných vlastností materiálů vyplývajících z jejich tepelného rozkladu. Od doby, kdy ji TOWNSEND & TOU (1980) zavedli, prodělala tato metoda mnoho úprav hlavně na softwarové úrovni. Její základní princip je však stále stejný.

Na pracovišti, kde tato práce vznikala, je k dispozici přístroj ARC es od výrobce Thermal Hazard Technology, UK.

Měřený vzorek je umístěn v kalorimetrické bombě kulového tvaru o objemu 10 ml (existují i bomby jiných tvarů a objemů, ale ty nebyly při měření vzorků v této práci využity). Tato bomba je opatřena termočlánkem měřícím teplotu na jejím povrchu a napojena na tlakové čidlo měřící tlak. Měřený vzorek v bombě je následně umístěn do pícky kalorimetru umožňující jeho přesně definovaný ohřev. V běžném adiabatickém režimu je měřený vzorek nejprve zahřát na určitou počáteční teplotu (např. 100 °C). Přístroj následně udržuje tuto teplotu po jistou časovou periodu (typicky 15 min). Pokud není zaznamenána teplotní změna vyšší, než je přednastavený limit, přístroj zvýší teplotu o např. 5 °C. Proces ohřevu a udržování teploty po určitý čas je opakován, dokud není zaznamenán nárůst teploty způsobený rozkladem vzorku. Proto je také tento režim měření, pro něhož je charakteristický schodovitý profil grafu závislosti teploty na čase, nazýván „heat-wait-search mode“. Jakmile se začne vzorek rozkládat, přepne přístroj na adiabatický režim. To znamená, že mezi bombou a jejím okolím je udržován nulový teplotní gradient. Průběh rozkladu je zaznamenáván jako závislost nárůstu teploty a tlaku v čase.



Obrázek 6. Záznam měření při použití módu heat-wait-search. Viz STOESSEL (2008).

3.2.4 Naměřené parametry a jejich interpretace

Obrázek 6 zobrazuje typický záznam měření ARC při použití měřicího módu heat-wait-search. Na začátku je patrný charakteristický „schodovitý“ průběh nárůstu teploty. Dále následuje exoterma, již charakterizují parametry popsané v textu za obrázkem. Příloha 2 shrnuje měření a jeho výsledky pro roztoky o různé koncentraci CHP.

Počáteční teplota

Počáteční teplota T_p je teplota, při níž je překročen přednastavený limit teplotní změny vzorku (typicky 0,02 °C/min), od něhož začíná exoterma a přístroj přepne do adiabatického módu měření. V prvním přiblížení by T_p mohla být považována za hraniční teplotu, pod níž by nemělo docházet k rozkladu dané látky, respektive k jejímu tepelnému výbuchu. Existují však vlivy, v jejichž světle se takováto interpretace jeví příliš zjednodušená. KOSOY & SHIENMAN (2007) ve svém článku vysvětlují, jak vlastnosti měřeného vzorku ovlivňují naměřené hodnoty T_p , zvláště v případě, že je tento pevný, či vysoce viskózní. Tento vliv vlastností vzorku na naměřenou T_p je nezanedbatelný v případě, že je tato hodnota použita např. pro odvození kinetických modelů rozkladné reakce, kde může i drobná odchylka značně ovlivnit přesnost výsledku. Avšak naměřené hodnoty T_p jsou v navazující části práce zabývající se analýzou rizika použity pouze v porovnání s dalšími teplotními parametry charakterizujícími zkoumaný proces, oproti nimž by se měly značně lišit. Z tohoto důvodu vliv Φ -faktoru a viskozity vzorku na T_p zanedbáváme. Příloha 2 dokumentuje pokles T_p s rostoucí koncentrací CHP.

Konečná teplota

Konečná teplota T_k je bod, ve kterém končí exoterma, bod, kde přírůstek teploty klesne pod přednastavený limit (typicky 0,02 °C/min). Nad touto teplotou přístroj přepíná opět do „heat wait search“ módu. Ten pokračuje buďto až do další fáze rozkladu anebo končí při teplotě přednastavené pro konec měření.

Adiabatický teplotní nárůst

Adiabatický teplotní nárůst ΔT_{AD} představuje rozdíl mezi T_p a T_k . Jeho hodnota musí být korigována Φ -faktorem podle vztahu (9). Příloha 2 uvádí ΔT_{AD} korigovaný Φ -faktorem, u něhož je patrný nárůst s rostoucí koncentrací CHP.

Čas do maximální rychlosti

TMR (time to maximum rate) je čas za jaký rychlost rozkladné reakce dosáhne maximální rychlosti. V získaném grafu jde o vzdálenost mezi počáteční teplotou a bodem, kde má exoterma nejstrmější průběh. Příloha 2 uvádí *TMR*, který klesá s rostoucí koncentrací CHP.

Tlak

Zároveň s teplotou ARC měří i nárůst tlaku, který je dán rostoucí teplotou a vznikem produktů rozkladné reakce. Na základě nárůstu tlaku mohou být odhadovány velikosti škod, které může daná reakce v reálném systému způsobit. Jedná se však pouze o hrubé odhady vzhledem k tomu, že extrapolace výsledků měření na reálné systémy je problematičtější. Příloha 2 uvádí, jak naměřený tlak roste s rostoucí koncentrací CHP.

4 ANALÝZA RIZIKA

V této části je popsán obecný postup analýzy rizika a zavedené metody analýzy rizika, které jsou v rámci této práce použity. Důraz je kladen na skutečnost, že analýza rizika je analýzou scénářů.

4.1 Základy analýzy rizika

Společně s rozvojem průmyslu a nárůstem komplexnosti procesů, které využívá, vzrostla i míra rizika vzniku škod vyplývajících z nežádoucích událostí, které mohou v průmyslu nastat. Bylo tedy třeba vymezit pojem riziko a ustanovit východiska pro jeho vyčíslení. Na začátku 80. let minulého století proto KAPLAN & GARRICK (1981) svým článkem položili základy pro kvantitativní analýzu rizika.

Přestože článek neuvádí žádný konkrétní postup, jak by měla být analýza rizika prováděna, je na něm důležité to, že zavádí samotný koncept analýzy rizika. Ta je představena jako nástroj, který lze univerzálně použít ve všech oborech lidského konání, kde je třeba počítat se vznikem škod. Neméně důležité je zavedení pojmu riziko coby veličiny, kterou lze vyjádřit kvantitativně.

Autoři dospívají k formulaci otázek, na které by měla analýza rizika odpovídat:

- I. K čemu může dojít?
- II. Jak je pravděpodobné, že k tomu dojde?
- III. Pokud k tomu dojde, jaké budou následky?

4.1.1 Vztah mezi rizikem a škodami

Zásadní motivací pro definování pojmu riziko je obava ze škod, které mohou vzniknout následkem různých činností. Tyto škody rozdělujeme do tří skupin:

- Škody na lidském zdraví nebo životech,
- škody na majetku,
- škody na životním prostředí.

Pojem riziko je hojně používaný v každodenní komunikaci v nejrůznějších oborech a ze způsobů užívání je zřejmé, že nezahrnuje jen škody. Například je všeobecně známo, že riziko úmrtí následkem úderu blesku je nízké, zatímco riziko vzniku rakoviny u kuřáků je relativně vysoké. Podobně každý odborník v oboru dopravy může potvrdit, že železniční přeprava je spojena s nižším rizikem než silniční.

4.1.2 Vztah mezi rizikem a pravděpodobností

AICHE CPQRA (2000) definuje riziko jako „míru pravděpodobnosti vzniku nežádoucí události (zranění lidí, škody na majetku, poškození životního prostředí) a její závažnosti“. Riziko tedy sestává ze dvou složek – možnosti vzniku nežádoucí události, tj. škody a pravděpodobnosti, s jakou ke škodě dojde. Má-li být riziko určeno, musí vždy existovat způsob, jak obě tyto složky vyhodnotit. Například pokud někdo hraje kámen-nůžky-papír, existuje možnost, že prohraje. Přesto v tomto případě nemůžeme hovořit o riziku, protože zde nehrozí vznik jakékoli škody. V dalším případě, kdy bychom hodnotili riziko uklouznutí na namrzlém chodníku v létě, nelze o riziku hovořit, protože pravděpodobnost takové události je nulová. Tyto příklady tedy ukazují, že riziko zahrnuje pravděpodobnost a nežádoucí následky.

4.1.3 Rozdíl mezi zdrojem rizika a rizikem, role bezpečnostních opatření

Nedokonalé rozlišování mezi pojmy zdroj rizika (hazard) a riziko (risk) je běžným jevem. Zdroj rizika bývá definován jako „situace s potenciálem způsobit škodu“, zatímco riziko jako „vyhlídka na vznik nežádoucích následků/škod“. Zdroj rizika je tedy situace, ze které riziko pochází. Riziko naproti tomu zahrnuje pravděpodobnost, s jakou může být zdroj převeden na skutečné škody. Tento vztah může být znázorněn na skoku z letadla. Výška zde představuje zdroj rizika. V případě, že člověk skočí z výšky jednoho kilometru, je riziko fatálních následků tohoto činu nevyhnutelné. V případě, že je před skokem vybaven padákem, riziko úmrtí se podstatně sníží, použití padáku zde funguje jako bezpečnostní opatření. Riziko je tedy dáno jak

zdrojem rizika, tak přijatými bezpečnostními opatřeními. Tuto relaci lze vyjádřit následující úměrou:

Riziko \propto zdroj rizika/bezpečnostní opatření

Z tohoto vztahu je patrné, že riziko nezahrnuje jen zdroj rizika, ale i bezpečnostní opatření bránící jeho uplatnění. Zároveň informuje o tom, že riziko lze snižovat, nikdy však zcela eliminovat, pokud existuje zdroj rizika.

4.2 Vymezení dalších pojmů užívaných v analýze rizika

V předchozí části byly ilustrovány pojmy jako riziko a zdroj rizika. Dále budou vysvětleny termíny související s uplatňováním rizika v reálném světě.

4.2.1 Riziko vzhledem k činnosti, systému a procesu

Riziko neexistuje samo o sobě, vždy vyvstává z nějaké činnosti, přičemž touto činností může být i pouhý pobyt v oblasti se zdroji rizika. Činnost bývá spojena s užíváním nějakého zařízení či objektu. Riziko je vlastností této činnosti, zařízení anebo objektu. Z logiky věci vyplývá, že ani zařízení, ani objekty nejsou schopny používat samy sebe, nejsou schopny vykonávat činnost. Činnost vykonávají osoby podle předem daných pravidel. Hovoříme-li tedy o riziku zařízení, hovoříme o užívání zařízení podle daných pravidel určitými lidmi. Riziko je tedy vlastnost spjatá se *systemem* složeným ze tří složek, které se vzájemně ovlivňují. První složkou je hmotný *hardware*, tedy zařízení, předměty, objekty atd. Další složkou je *software* tvořený předpisy a pravidly, na základě kterých je hardware využíván. Třetí složkou je *personál*, který s hardwarem operuje. Sled vykonávaných činností označujeme jako *proces*.

4.2.2 Riziko - všechny možnosti, způsoby a pravděpodobnosti jeho uplatnění

Jak už bylo uvedeno výše, riziko je možnost vzniku škod. Zpravidla však existuje více způsobů, jak a k jakým škodám může dojít. Riziko je souborem všech možných způsobů vzniku škod při určité činnosti. Možnost znamená také příležitost ke vzniku škody. Zároveň představuje pravděpodobnost, s jakou ke vzniku škody může dojít. Vrátime-li se k tomu, že riziko je také výčet všech způsobů, jak může ke škodě dojít, z nichž každý může mít jinou pravděpodobnost, docházíme k následujícímu konstatování: Riziko je souborem všech způsobů a jejich pravděpodobností, jak může při určité činnosti v určitém systému dojít ke vzniku škod.

4.2.3 Zdroj rizika, riziko a scénář

Zdroj rizika byl již výše definován jako situace s potenciálem způsobit škodu. Způsoby, jakými se mohou zdroje rizika uplatnit a být převedeny na škodu se nazývají *scénáře nehod*. Scénář nehod popisuje chronologickou posloupnost událostí vedoucí ke škodě. Na začátku scénáře je *iniciační událost*, která představuje uplatnění zdroje rizika. Další události navazující na iniciační událost se nazývají *rozvíjející události*. Scénáře mohou popisovat i rozvoje událostí, které nevedou ke škodě, v takovém případě však není důvod hovořit o scénáři nehody.

4.2.4 Kvantitativní analýza rizika

Analýza rizika je tedy ve své podstatě analýzou scénářů, z nichž každý představuje jednu možnost vzniku škod, působí určité škody a má určitou pravděpodobnost. Riziko představuje množinu všech těchto scénářů s jejich pravděpodobnostmi i škodami. Na tuto představu navazují kvantifikace rizika. Každá analýza rizika je systematickým výčtem scénářů vedoucích ke škodám.

4.3 Postup analýzy rizika

KAPLAN & GARRICK (1981) ve své práci představují základní koncept analýzy rizika, nicméně neposkytují konkrétní návod, jak analýzu rizika provádět.

Vzhledem ke složitosti systémů, které jsou v průmyslu používány, není možné scénáře identifikovat bez odpovídající metodiky, která umožňuje systematický přístup k analýze. Všechny současné metody analýzy rizika postupují podle čtyř základních kroků:

- Určení zdrojů rizika při činnosti,
- identifikace scénářů, jak může dojít k uplatnění těchto zdrojů rizika,
- ocenění četnosti, s jakou může dojít k uplatnění těchto scénářů,
- ocenění velikosti škod, které mohou vzniknout následkem uplatnění těchto scénářů.

Obsáhlé návody popisující, jak by měla být prováděna analýza rizika, najdeme např. v publikacích AICHE CPQRA (2000) anebo PURPLE BOOK (1999). Obě publikace slouží jako návod pro analýzu rizika v chemickém průmyslu a příbuzných oborech. Popis postupu provádění analýzy rizika je zaměřen na akutně vzniklé škody, což znamená na škody vzniklé následkem požárů, výbuchů nebo úniků toxických látek. Jedná se o podrobné návody usilující o systematické pokrytí všech kroků, které je nezbytné učinit, provádíme-li analýzu rizika procesu v chemickém průmyslu.

Metodika analýzy rizika podle AICHE CPQRA (2000) je rozdělena do následujících kroků:

- Definice cílů a hranic analýzy,
- popis analyzovaného systému,
- identifikace zdrojů rizika,
- výčet iniciačních událostí,
- výběr iniciačních událostí,
- vytvoření seznamu scénářů nehod,
- odhady četností a velikostí škod,
- sestavení a vyhodnocení měr rizika.

4.3.1 Příprava vytvoření scénářů

Definice cílů a hranic analýzy rizika

Tato část analýzy rizika je dána zadáním, podle kterého má být provedena. V této úvodní fázi analýzy se stanovují její hranice, její hloubka i šířka. Jsou vybrány druhy škod, které budou analyzovány, a jaké zdroje rizika budou do analýzy zahrnuty (šířka analýzy). Dále je třeba rozhodnout, s jakou podrobností budou škody a zdroje rizika analyzovány (hloubka analýzy). Stanoví se také, jaké míry rizika budou použity a jak budou vyjádřeny.

Hloubka analýzy musí být zvolena tak, aby analýza splnila svůj účel a zároveň aby její provedení nebylo přehnaně obtížné. Možné schéma, na jehož základě lze volit adekvátní hloubku analýzy, navrhl ve své práci DOSTÁL (2013). Tento přístup je diskutován v části 4.6.

Popis analyzované činnosti procesu (systému)

Tato část analýzy rizika se zabývá shromážděním všech informací týkajících se činnosti procesu (systému) nezbytných k jejímu provedení. Tyto informace mohou mít formu technologických dokumentací, nákrešů zařízení a přístrojového vybavení, proudových schémat, dispozičních schémat, operačních a údržbářských postupů, informací o fyzikálně-chemických procesech v zařízení, fyzikálních vlastnostech látek atd. Pro tuto práci je klíčové zejména porozumění fyzikálně-chemickým procesům a vlastnostem látek v analyzovaném systému.

Identifikace zdrojů rizika

Dalším krokem, jehož správné provedení je rozhodující pro správnost analýzy rizika, je identifikace zdrojů rizika. K identifikaci zdrojů rizika se používají rozmanité techniky,

například HAZOP (Hazard and Operability Analysis) nebo FMEA (Failure Modes and Effects Analysis).

Výčet iniciačních událostí

Na identifikaci zdrojů rizika navazuje výčet iniciačních událostí, které stojí na začátku scénářů vedoucích k uplatnění toho kterého zdroje rizika. FERJENČÍK (2003) upozorňuje, že v případě použití některých technik, jako např. HAZOP, bývá dokonce obtížné od sebe iniciační událost a zdroj rizika odlišit. Obecně je výčet iniciačních událostí vytvořením seznamu takových událostí, které mohou vést k uplatnění zdroje rizika a vzniku nežádoucích následků. Tento výčet je vytvořen bez ohledu na závažnost zdroje rizika nebo iniciační události, vzhledem k tomu, že opomenutí jakéhokoliv zdroje či scénáře může znamenat jeho neanalyzování, a tudíž celkové podcenění rizika.

Výběr iniciačních událostí

Tento krok by měl zredukovat výčet iniciačních událostí tak, aby se analýza rizika přiměřeně zjednodušila. Zredukování množství iniciačních událostí je založeno na tom, že množiny podobných iniciačních událostí jsou nahrazeny výběrem reprezentativních iniciačních událostí. Výběr iniciačních událostí musí být proveden tak, aby nebyly vyloučeny důležité iniciační události, což by vedlo ke zkreslení odhadu rizika.

4.3.2 Vytvoření a ocenění scénářů

Vytvoření seznamu scénářů nehod

Jak už bylo uvedeno v úvodu této části, podstatou analýzy rizika je analýza scénářů nehod. Vytvoření seznamu scénářů nehod je tedy klíčovým bodem a klíčovým dílčím výsledkem analýzy rizika. Scénáře nehod jsou v praxi mnohdy zpracovány ve formě tzv. stromů událostí.

Analýza stromem událostí (ETA) je jedna z běžně a široce používaných technik analýzy rizika, podrobně se jí zabývá část 4.4. Často však bývá použití této techniky zbytečné, vzhledem k tomu, že analýza rizika může být provedena jednodušším způsobem. V případech, kdy je to možné, volíme takovou metodu analýzy rizika, která se zabývá pouze vybranými scénáři identifikovatelnými metodou ETA. Metodou, která toto umožňuje, je LOPA (Layer of Protection Analysis); tato metoda je popsána v části 4.5. O tom, kterou z uvedených metod použít, obvykle rozhoduje závažnost a četnost analyzovaných scénářů. Schéma, podle něhož je možné rozhodnout, kterou z výše uvedených metod použít, je uvedeno v publikaci AICHE

LOPA (2001). Výběru vhodné metody pro konkrétní scénář se ve své práci podrobně věnuje DOSTÁL (2013). V části 4.6 je popsán jeho víceúrovňový postup analýzy rizika.

Odhady pravděpodobností a velikostí škod

V publikaci AICHE CPQRA (2000) je z celé metodiky analýzy rizika tomuto bodu věnováno nejvíce prostoru. Východiskem pro odhad škod je většinou identifikace tzv. zdrojového členu, který určuje způsob a míru, jakým se zdroj rizika uplatňuje k vlastnímu odhadu projevů škod a jejich působení na okolí se využívá nejrůznějších modelů. Tyto modely popisují nehody jako je např. hoření neohraňčeného oblaku plynu, mžikový odpar, únik toxického plynu atd. Jedná se tedy o modely nehod, ke kterým běžně dochází v chemickém průmyslu.

Odhady pravděpodobnosti nebo četnosti nehody jsou založeny na údajích získaných analýzou nehod, ke kterým v historii došlo, a na odborných odhadech. Tyto odhady jsou následně použity jako vstupní data pro techniky jako je analýza stromem událostí anebo LOPA.

Odhady velikosti škod způsobených výbuchem tlakových nádob

Jednu z možností výpočtu velikosti škod vzniklých výbuchem přetlakované nádoby poskytuje příručka vydaná společností INTERNATIONAL OIL INSURERS (1992). Výpočet je založen na semiempirických vztazích a měl by vést ke konzervativním odhadům.

Výpočet je založen na znalosti trhacího tlaku p_b , při kterém dochází k selhání obalu, a bezrozměrných poloměrů R_{40} , R_{80} a R_{100} , které vyjadřují poloměr čtyřiceti, osmdesáti a stoprocentních škod. Vztah těchto veličin ukazuje Tabulka 1.

Tabulka 1. Závislost bezrozměrných poloměrů na trhacích tlacích. Viz INTERNATIONAL OIL INSURERS (1992).

p_b [bar]	R_{40} [-]	R_{80} [-]	R_{100} [-]
10	1,30	0,75	0,28
50	2,40	1,27	0,60
200	2,85	1,52	0,72
500	3,30	1,64	0,81
2100	3,75	1,75	0,90

Celkovou energii E uvolněnou při výbuchu vypočítáme ze vztahu (10), kde V označuje objem v m^3 . Dosazením této energie do vztahu (11) získáme poloměry pro dané procentuální škody v metrech.

$$E = 5V(p_b - 1)10^5 \quad [J] \quad (10)$$

$$r_i = R_i(E10^{-5})^{\frac{1}{3}} \quad [m] \quad (11)$$

Sestavení měř rizika

Mírou rizika se obecně rozumí veličina či funkce kombinující znalost pravděpodobností a velikostí nežádoucích následků jednotlivých scénářů nehod.

4.4 Analýza stromem událostí

AICHE HEP (2008) popisuje tuto metodu jako grafické zachycení scénáře, na jehož začátku stojí iniciační událost. Každá následující událost je podmíněná předcházejícími událostmi.

Metoda může být aplikována buďto „před nehodou“ anebo „po nehodě“. V prvním případě je cílem metody prověření ochranných opatření, která mají zabránit vzniku nehody. Události tvořící strom poruch jsou tedy v tomto případě zásahy operátora, funkce bezpečnostních systémů atd. To, jak se události rozvíjejí, je dáno úspěchem nebo selháním daných ochranných opatření. Naopak aplikace této metody „po nehodě“ se používá k identifikaci toho, do jakých projevů se nehoda může rozvinout. Tohoto přístupu je využíváno hlavně pro scénáře začínající selháním obalu.

V této práci je popisována a užívána výhradně aplikace „před nehodou“.

4.4.1 Popis metody ETA

Analýza stromem událostí (ETA) je dle AICHE HEP (2008) a AICHE CPQRA (2000) prováděna podle následujících kroků:

1. Identifikace iniciační události,
2. identifikace bezpečnostních opatření určených k odezvě na iniciační událost,
3. sestrojení stromu událostí,
4. klasifikace projevů do kategorií s podobnými následky,
5. kvantifikace scénářů.

Po iniciačních událostech jsou identifikovány bezpečnostní funkce (činnosti, zařízení a bariéry), které mají bránit rozvoji událostí. Vedle bezpečnostních funkcí jsou identifikovány i zhoršující faktory. Mezi bezpečnostní funkce patří např. intervence operátora nebo zásahy

bezpečnostních přístrojových systémů. Zhoršujícími faktory může být např. iniciace hoření uniklé látky, meteorologické podmínky atd. Identifikované bezpečnostní funkce i zhoršující faktory jsou následně zaznamenány do záhlaví stromu událostí.

Stromy událostí jsou sestrojovány zleva doprava, od iniciační události přes rozvíjející události až k projevům nehody. Strom událostí je tedy chronologickým znázorněním průběhů nehody. Výsledkem stromu událostí může být buďto potlačení rozvoje iniciační události anebo naopak vznik projevu, jakým je zde tepelný výbuch.

Na základě sestrojeného stromu událostí jsou poté projevy konkrétních scénářů začleněny do kategorií (např. tepelný výbuch, rozklad atd.). Pakliže je součástí stromu událostí kvantifikace scénářů, je pro každou hranu stromu určena podmíněná pravděpodobnost události za podmínky, že došlo k předcházejícím událostem. Tyto pravděpodobnosti mohou vycházet ze spolehlivostních dat, historických dat, analýzy stromem poruch atd. Četnost jednotlivých scénářů je nakonec vypočtena prostým vynásobením četnosti iniciační události podmíněnou pravděpodobností každé hrany, která vede ke konečnému scénáři.

4.5 Metoda LOPA

Layers of Protection Analysis (LOPA, analýza vrstev ochrany) je semikvantitativní metoda analýzy rizika, která se v současnosti široce používá hlavně pro svoji jednoduchost. Jednoduchost metody tkví v tom, že analyzovány jsou jenom vybrané scénáře, obvykle ty, které vedou k nejhorším následkům. Tyto scénáře jsou zjednodušeně reprezentovány dvojicí iniciační událost – následek. Četnost scénářů je následně zjednodušeně kvantifikována na základě řádových odhadů. Americký institut chemických inženýrů metodě věnoval publikaci AICHE LOPA (2001).

Nejobvyklejším cílem metody LOPA je stanovit, zda je systém dostatečně zabezpečen proti vzniku nehody. LOPA identifikuje počet nezávislých bezpečnostních vrstev (independent protection layer, IPL) v systému, které stojí mezi iniciační událostí a nehodou. Výsledkem je zjištění, zda je riziko analyzovaného scénáře přijatelné, či nikoliv. Na základě tohoto výsledku je možné rozhodnout, zda je potřebné do systému přidat další IPL. Výsledek však neříká, jakého charakteru by tato IPL měla být.

4.5.1 Popis postupu LOPA

Analýza LOPA je prováděna v následujících šesti krocích:

1. Odhad závažnosti následků analyzovaných scénářů,
2. rozvíjení scénářů,
3. určení četnosti iniciačních událostí,
4. identifikace nezávislých ochranných vrstev,
5. stanovení četnosti scénáře,
6. vyhodnocení rizika.

4.5.2 První tři kroky LOPA – scénáře nehod

Odhad závažnosti následků analyzovaných scénářů

Jak již bylo uvedeno výše, metoda LOPA se soustředí pouze na analýzu vybraných scénářů. Tyto scénáře bývají identifikovány v předcházející části analýzy rizika některou z metod, jako např. PHA (Preliminary Hazard Analysis) nebo HAZOP. Oceňování následků scénářů zpravidla není součástí postupu LOPA, to se obvykle provádí před aplikací LOPA. Jako příklad metody pro ocenění následků scénáře je v části 4.3.2 uvedena metoda odhadu velikosti škod na základě výpočtů dle Oil Insurers. V rámci postupu LOPA se následky zařazují do jedné z několika kategorií. Pro kategorizaci následků se může použít například Tabulka 2.

Tabulka 2. Kategorie následků. Upraveno podle AICHE LOPA (2001).

	I Zanedbatelné	II Nízké	III Střední	IV Vysoké	V Velmi vysoké	VI Obrovské
Obsluha	Žádné zranění, ani ztráta času	Lehčí zranění, žádná ztráta času	Jedno lehké zranění, možná ztráta času	Jedno nebo více vážných zranění	Úmrtí nebo zranění s trvalými následky	Vícenásobné úmrtí
Veřejnost	Bez dopadu na veřejnost	Bez dopadu na veřejnost	Stížnosti na zápach nebo hluk ze strany veřejnosti	Jedno nebo více lehčích zranění	Jedno nebo více vážných zranění	Úmrtí
Majetek	Menší škody v hodnotě < 10 000 Kč, bez přerušování výroby	Menší škody v hodnotě > 10 000 Kč, bez přerušování výroby	Škody v hodnotě > 100 000 Kč, minimální dopad na výrobu	Velké škody v hodnotě > 1 M Kč, narušení výroby	Úplná destrukce, škody > 10 M Kč, přerušování výroby	Úplná destrukce, škody > 100 M Kč, přerušování výroby

Rozvíjení scénářů

Výchozím bodem pro rozvoj scénáře je určení dvojice iniciační událost – následek. Rozvíjení scénářů spočívá v popisu sérií událostí, ke kterým dochází mezi iniciační událostí a následkem. Scénář nakonec zahrnuje iniciační událost, selhání přítomných IPL a nežádoucí následky. Vedle této základní linie může analýza LOPA obsahovat prvky jako umožňující událost, která předchází iniciační události, nebo další modifikátory ovlivňující pravděpodobnosti následků. Všechny informace o daném scénáři je třeba zdokumentovat. Tabulka 3 ukazuje příklad formuláře, který se k této dokumentaci nejčastěji používá.

Tabulka 3. Příklad formuláře LOPA. Převzato z AICHE LOPA (2001).

Scenario Title:	Description:	Probability	Frequency (1/yr)
Consequence description/ Category			
Risk Tolerance Criteria			
Initiating event			
Enabling event or condition			
Conditional modifiers (if applicable)			
Frequency of unmitigated consequence			
Independent protection layers			
BPCS alarm and human action			
Pressure relief device			
SIF			
Safeguards (non-IPLs)			
Total PFD for all IPLs			

Určení četnosti iniciačních událostí

Tento krok analýzy je zaměřen na zjištění příčin iniciační události, na jehož základě lze odhadnout četnost dané iniciační události. Iniciační události mohou být zapříčiněny různými faktory. Buďto jde o vnější vlivy, jako např. přírodní katastrofy nebo o vnitřní vlivy, jako např. selhání zařízení nebo selhání lidského faktoru. Podle toho, jakého je iniciační událost charakteru, je odhadnuta její četnost. Odhady četností lze také dohledat v literatuře jako je AICHE LOPA (2001) a AICHE IEIPL (2015).

4.5.3 Druhé tři kroky LOPA – vliv ochranných vrstev na četnost scénářů

Identifikace nezávislých ochranných vrstev

Cílem tohoto kroku je identifikovat nezávislé ochranné vrstvy přítomné v systému (IPL). Následně jsou odhadnuty jejich pravděpodobnosti selhání na vyžádání (PFD). Z definice IPL vyplývá, že se jedná o zařízení, systém anebo činnost disponující schopností zabránit rozvoji scénáře vedoucího k nežádoucím následkům. IPL musí být zároveň nezávislé na iniciační události a jiných ochranných opatřeních činných v rozvoji scénáře. Dalším požadavkem na IPL je to, že musí být ověřitelné. To znamená, že lze otestovat jeho účinnost.

Podle způsobu, jakým IPL plní svoji funkci, lze IPL rozdělit na aktivní a pasivní. Mezi aktivní patří různé druhy senzorů se zpětnou vazbou, pojistné ventily atd. Pasivními IPL jsou např. protivýbuchové valy, záchytné nádrže atd. Vedle základní literatury zabývající se identifikací IPL, jakou je AICHE LOPA (2001), popisují postup samotného provádění analýzy LOPA BRIDGES & CLARK (2010) nebo MEYER (2011).

Stanovení četnosti scénáře

Po identifikaci IPL a odhadu jejich PFD následuje výpočet četnosti scénáře. Ten spočívá ve vynásobení četnosti iniciační události PFD každé identifikované vrstvy ochrany. Výpočet může zahrnovat i pravděpodobnost umožňující události a další modifikátory, jsou-li tyto relevantní pro daný scénář. Výsledkem výpočtu je četnost analyzovaného scénáře.

Vyhodnocení rizika

Na základě znalosti četnosti daného scénáře a jeho závažnosti lze rozhodnout, zda se jedná o riziko přijatelné, či nikoli. Přijatelnost rizika je nejčastěji dána předem stanovenými kritérii. Nástrojem, který je často používán pro stanovení kritérií a posuzování přijatelnosti rizika, je matice rizika.

Tabulka 4 je příkladem matice rizika podle AICHE LOPA (2001). Černá oblast značí takovou míru rizika, kde je třeba okamžitě přijmout další bezpečnostní opatření. Tmavě šedá oblast značí míru rizika vyžadující zlepšení bezpečnosti při nejbližší příležitosti. Světle šedá oblast zahrnuje riziko, pro které je zavádění dalších bezpečnostních opatření volitelné. Bílá je oblast, kde je riziko přijatelné.

Tabulka 4. Matice rizika. Upraveno podle AICHE LOPA (2001).

		Kategorie následků					
		I Zanedbatelné	II Nízké	III Střední	IV Vysoké	V Velmi vysoké	VI Obrovské
Četnost [1/rok]	10^0-10^{-1}						
	$10^{-1}-10^{-2}$						
	$10^{-2}-10^{-3}$						
	$10^{-3}-10^{-4}$						
	$10^{-4}-10^{-5}$						
	$10^{-5}-10^{-6}$						
	$10^{-6}-10^{-7}$						

4.6 Víceúrovňový postup analýzy rizika

Analýza rizika je velmi široce aplikovatelná. Cílem jejího zájmu jsou často velmi komplexní systémy. Od vzniku analýzy rizika jako samostatného vědního oboru byly vytvořeny nejrůznější návody, jak má být prováděna, zde byla již citována například AICHE CPQRA (2000). Tato část popisuje jeden přístup, podle něhož jsou v rámci běžného podniku chemického průmyslu systematicky voleny nejvhodnější techniky analýzy rizika, a v závěru jej ilustruje na příkladu.

4.6.1 Úvod do víceúrovňového postupu analýzy rizika

DOSTÁL (2013) kombinuje více technik analýzy rizika s různými obtížnostmi do společného postupu, který nazývá postup víceúrovňové analýzy rizika (Multilevel risk analysis procedure MLRAP). Podobně jako 'Flowchart for deciding which risk analysis method to use' z AICHE LOPA (2001) používá tři úrovně analýzy rizika.

V první fázi analýzy rizika je vytvořen seznam jednoduše popsaných scénářů. Poté začínají být postupně vylučovány scénáře, jejichž důležitost je omezená. A naopak, je prohlubován popis scénářů, jež podstatně přispívají k celkovému riziku, anebo je jejich popis příliš vágní. Postupuje se od kvalitativní identifikace scénářů přes jejich semikvantitativní hodnocení, až k jejich kvantifikaci. Je přitom třeba, aby kvalitativní metody identifikace scénářů byly konzervativnější, než semikvantitativní a ty, aby poskytovaly konzervativnější výsledky než kvantitativní postupy.

Víceúrovňový postup analýzy rizika, jehož vývojový diagram znázorňuje Obrázek 7 na straně 60, se skládá z devíti kroků. Postup vychází z obecného postupu analýzy rizika uvedeného v části 4.3.

4.6.2 Kvalitativní analýza

Připravenost na analýzu

Samotné analýze rizika předchází ujištění se o splnění předpokladů pro analýzu (přijatelná kultura bezpečnosti), protože MLRAP necílí na odhalování scénářů iniciovaných svévolným chováním. Zároveň je v tomto kroku určeno, které scénáře jsou považovány za kritické, a je zvolena matice rizika, podle níž budou identifikované scénáře hodnoceny, a tím bude určeno, zda jsou tolerovatelné.

Přípravné kroky analýzy rizika

Počátkem je rozdělení systému do jednoúčelových funkčních uzlů. Aby bylo možno v další části analýzy odhalit možnou nežádoucí interakci funkčních uzlů, je zde třeba popsat vzájemné prostorové uspořádání funkčních uzlů a jejich propojení. Vedle těchto seznamů je třeba popsat i všechny funkční režimy a zahrnout do analýzy i vnější zdroje rizika.

Počáteční identifikace scénářů

Zde jsou identifikovány zdroje rizika ve funkčních uzlech a z nich vyplývající scénáře. Identifikace scénářů je založena na zkušenostech a kontrolních seznamech čili checklistech, které jsou aplikovány na každý identifikovaný funkční uzel. Výsledkem tohoto přístupu je výchozí seznam scénářů popisujících, jak se zdroje rizika ve funkčních uzlech mohou uplatnit.

Zahrnutí scénářů přesahujících hranice jednotlivých funkčních uzlů

Scénáře mohou přesahovat hranice jednotlivých funkčních uzlů dvojitým způsobem: iniciační událost může být vnější událostí nebo iniciační událost může vést k následkům v jiném –

propojeném – funkčním uzlu. V tomto kroku se seznam scénářů systematicky doplňuje o scénáře přesahující hranice. Využívá se přitom výsledků Přípravných kroků analýzy. Zároveň probíhá úprava počátečního seznamu scénářů dvojitým způsobem:

- Sloučení scénářů vedoucích k podobným následkům,
- Rozdělení scénářů vedoucích k různým následkům,

Tyto úpravy seznamu scénářů zabraňují nadbytečnému analyzování podobných scénářů, a naopak odhalují scénáře se stejnými příčinami, ale různými následky.

Kvalitativní třídění scénářů nehody

V tomto kroku se na scénáře z upraveného seznamu identifikovaných scénářů nehod aplikuje kvalitativní metoda třídění určující, které scénáře lze považovat za kritické. DOSTÁL (2013) v tomto kroku dále dělí scénáře podle toho, zda se jedná o scénáře působící po zanedbatelné (NTP) nebo zanedbatelné (non-NTP) přenosové cestě. Přenosová cesta je důležitá pro odlišení scénářů významných z hlediska zákoníku práce. Scénáře, které působí po zanedbatelné přenosové cestě, a které byly určeny jako kritické, stejně jako ty, které působí po zanedbatelné přenosové cestě, postupují do další části analýzy.

4.6.3 Semikvantitativní analýza

Identifikace významných scénářů pro použití metody LOPA

Předchozí krok vyloučil z analýzy část scénářů. Zbyly scénáře zahrnující přenosovou cestu a scénáře s nulovou cestou přenosu, které byly dříve označeny za kritické. Jen na scénáře z takto redukovaného seznamu scénářů má smysl v příštím kroku aplikovat semikvantitativní třídění. Nepředpokládá se ale, že budou zahrnuty všechny. K další analýze budou z uvedené množiny vybrány jen ty scénáře, které nebyly uspokojivě vyřešeny, jejich riziko není tolerovatelné. Použitím technik jako je FMEA nebo HAZOP se v tomto kroku může zpřesnit iniciační událost scénáře a jeho následek. Výsledkem je seznam významných scénářů nehody pro použití metody LOPA.

Semikvantitativní třídění scénářů nehody

V tomto kroku se na scénáře z aktuálního seznamu nehod aplikuje semikvantitativní metoda třídění LOPA určující, které scénáře lze považovat za kritické. Další dělení probíhá na scénáře, jichž se účastní nadlimitní (OLQ) nebo podlimitní (non-OLQ) množství nebezpečné látky. Množství nebezpečné látky je důležité pro rozlišení scénářů významných z hlediska zákona o

prevenci závažných havárií. Ale jen scénáře, které jsou kritické, postupují do další části analýzy.

4.6.4 Kvantitativní analýza

Identifikace scénářů pro kvantitativní analýzu

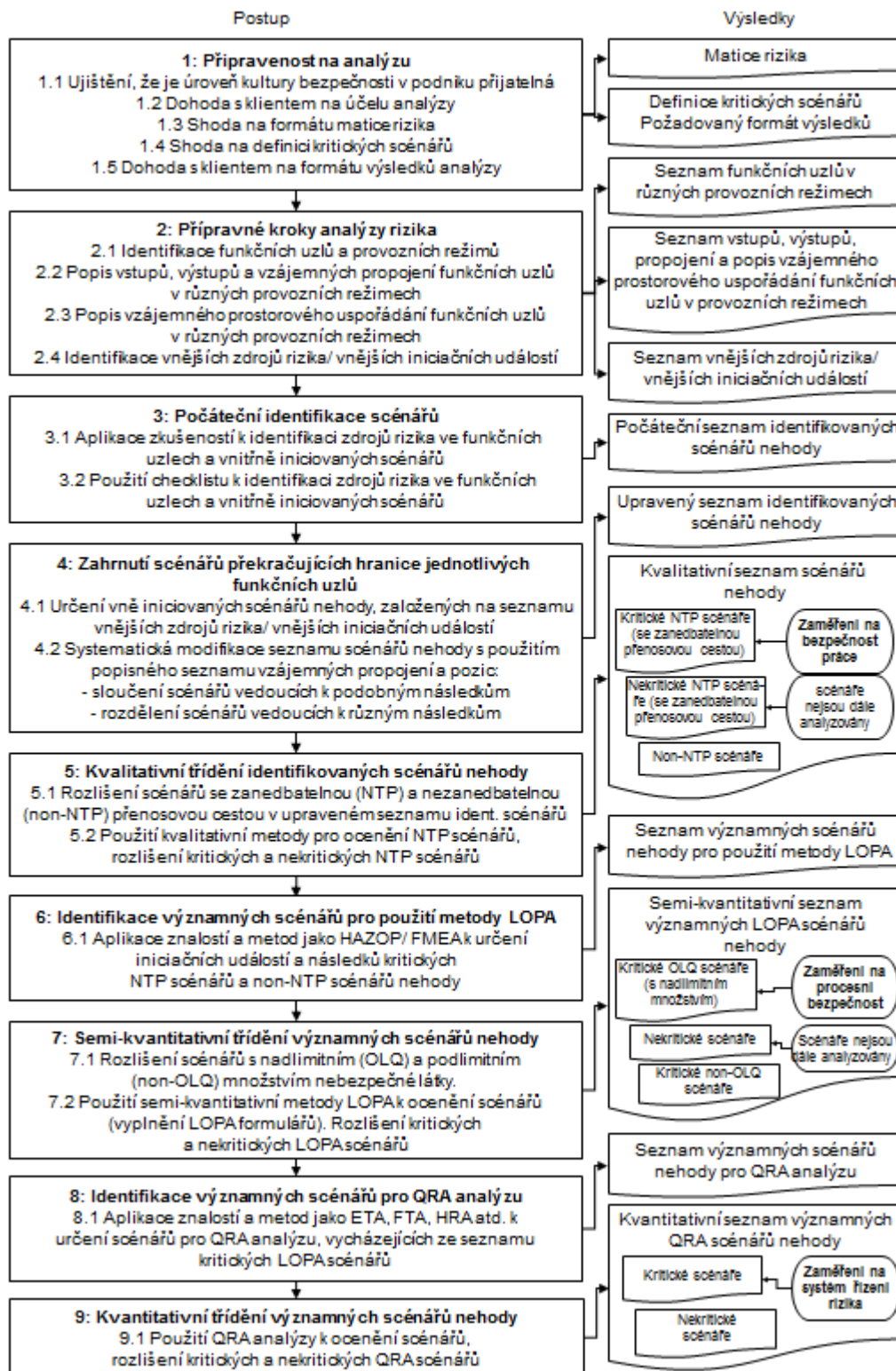
K další analýze budou z uvedené množiny vybrány jen ty scénáře, které nebyly uspokojivě vyřešeny v semikvantitativní analýze, jejich riziko není tolerovatelné. V této fázi mohou být kvůli upřesnění zbylých aktuálních scénářů dále aplikovány metody jako je FTA (fault tree analysis), HRA (hazard & risk assessment) a ETA.

Kvantitativní třídění scénářů nehody

Lze očekávat, že mezi scénáře, které budou v závěrečném kroku analyzovány QRA (quantitative risk analysis) analýzou, budou patřit především scénáře typu "Loss of containment", tj. úniky nebezpečných látek. Pro analýzu těchto scénářů je nejvýhodnější použít kombinaci analýzy stromem událostí (ETA) a stromem poruch (FTA). Tato kombinace metod se hodí i pro scénáře související s přítomností cizích objektů nebo znečištěním vstupních surovin, které mohou způsobit havárii při výrobě.

Mezi scénáře analyzované v závěrečném kroku patří také ty, které souvisejí s působením lidských chyb. Pro ocenění těchto scénářů je vhodné kombinovat metody ETA a HRA.

Kombinováním metod ETA a FTA lze oceňovat i scénáře typu ujetí (např. termický rozklad nebezpečné látky). Na rozdíl od scénářů typu "Loss of containment" však pro ně v současné době neexistuje ucelená sada doporučení, pomocí kterých by bylo možné relativně snadno a rychle takové scénáře identifikovat a ocenit. Z tohoto důvodu je jejich analýza poměrně obtížná.



Obrázek 7. Víceúrovňový postup analýzy rizika. Viz DOSTÁL (2013).

4.6.5 Řešený příklad

Protože MLRAP není zavedenou metodou analýzy rizika jako ETA nebo LOPA, které byly představeny v předchozích částech, je zde jeho použití ilustrováno na příkladu. Jedná se o vybrané části z příkladu, který využívá ve své práci DOSTÁL (2013).

DOSTÁL (2013) ve své práci ilustruje použití MLRAP na provozu výroby želatinovaných trhavin, jejichž základem je nitroglycerin (*syst.* propan-1,2,3-triyl-trinitrát) a nitroglykol (*syst.* ethan-1,2-diyl-dinitrát). I když je to analýza rizika ve výbušninářském provozu, nejsou brány v potaz pouze scénáře související s výbuchem. Analýza usiluje o postižení všech významných zdrojů rizika a scénářů nehod. Součástí výroby želatinovaných trhavin je například i chlazení solanky amoniakem. Analýza se tedy věnuje například i únikům amoniaku.

Příklad naznačuje, jak se v průběhu aplikace MLRAP může proměňovat seznam scénářů nehod pro analýzu. Další redukcí seznamu by bylo dosaženo, kdyby na základě konkrétních kritérií tolerovatelnosti byly z množin scénářů pro další analýzu po krocích 5 a 7 vylučovány scénáře nehod s tolerovatelným rizikem.

Krok 1: Přípravenost na analýzu

Za kritické jsou považovány takové scénáře, které způsobují vážné zranění nebo úmrtí. Scénáře mající za následek pouze škody na majetku či životním prostředí za kritické brány nejsou.

Krok 2: Přípravné kroky analýzy rizika

Analýze rizika byla podrobena výroba nitroesterů. Ta vedle jiných zahrnuje tyto výrobní jednotky:

A: sklad alkoholů, B: sklad nitrační směsi, C: čpavkové chlazení solanky, D: nitrační jednotka, E: sklad nitroesterů.

Na začátku jsou identifikovány jednotlivé funkční uzly a jejich provozní režimy. Tak například pro výrobní jednotku B byly identifikovány dva funkční uzly (uskladnění nitrační směsi, doprava nitrační směsi do nitrační jednotky) a čtyři režimy jejich provozu (operace, plnění, vypouštění a údržba).

Krok 3: Počáteční identifikace scénářů

Mezi jinými byly identifikovány tyto scénáře:

A1: únik alkoholu ze skladu v provozním režimu.

A2: požár alkoholu ve skladu v provozním režimu.

A3: cizorodé částice v alkoholu při dopravě do nitrační jednotky v provozním režimu.

B1: únik nitrační směsi ze skladu v provozním režimu.

B2: únik nitrační směsi ze skladu v režimu plnění.

B3: cizorodé částice v nitrační směsi při dopravě do nitračního reaktoru v provozním režimu.

C1: únik amoniaku netěsnostmi chlazení v provozním režimu.

C2: únik amoniaku z chlazení při jeho plnění.

D1: detonace nitroesterů uvnitř nitrační jednotky v provozním režimu.

E1: detonace nitroesterů ve skladu v provozním režimu.

E2: únik par nitroesterů ze skladu v provozním režimu.

Krok 4: Zahrnutí scénářů překračujících hranice jednotlivých funkčních uzlů

Byly uskutečněny tyto modifikace scénářů:

Scenáře A3, B3 a D1 byly sloučeny do scénáře A3+B3+D1 – výbuch nitroesterů v nitrační jednotce v provozním režimu včetně těch způsobených cizorodými částicemi ve vstupních surovinách.

Scénář E1 byl rozdělen na dva scénáře:

E1.1: Výbuch nitroesterů ve skladu v provozním režimu bez přenosu detonace.

E1.2: Výbuch nitroesterů ve skladu v provozním režimu s přenosem detonace na sousední objekt.

Krok 5: Kvalitativní třídění identifikovaných scénářů nehody

Scenáře se zanedbatelnou přenosovou cestou (NTP) jsou: A1, A2, B1, B2, C1, E2. Scenáře A2 a B2 jsou kritické scénáře NTP. Scenáře A1, B1, C1 a E2 jsou vyloučeny ze seznamu.

Krok 6: Identifikace významných scénářů pro použití metody LOPA

Výsledný seznam scénářů pro LOPA: A2, B2, A3+B3+D1, C2, E1.1, E1.2.

Krok 7: Semikvantitativní třídění významných scénářů nehody

Za nadlimitní (OLQ) jsou považovány scénáře E1.1 a E1.2. Oba jsou kritické.

Mezi non-OLQ jsou scénáře A2 a C2. Jsou tím pádem vyloučeny z analýzy.

Krok 8: Identifikace významných scénářů pro QRA analýzu

Mezi scénáře pro QRA postoupily: B2, A3+B3+D1, E1.1, E1.2.

Krok 9: Kvantitativní třídění významných scénářů nehody

Výsledkem kvalitativní analýzy je jeden nekritický scénář E1.2. Mezi kritické scénáře se zařadily NTP scénář B2, OLQ scénář E1.1 a jeden non-OLQ non-NTP scénář A3+B3+D1.

PRAKTICKÁ ČÁST

V kapitole 1 byly vytyčeny cíle práce a v kapitolách 2 až 4 (řešební část) byly shrnuty hlavní pojmy a přístupy, kterých má být k dosažení cílů využito. V této praktické části bude cílů práce postupně dosaženo. Východiskem pro praktickou aplikaci poznatků uvedených v teoretické části této práce se stalo schéma, které vytvořil DOSTÁL (2013). Postupem analýzy rizika, do kterého má být začleněn model tepelného výbuchu, je postup MLRAP, který reprodukuje Obrázek 7 na straně 60. Struktura praktické části vychází z kroků postupu MLRAP. Nejprve se bude v kapitole 5 hledat cesta, jak upravit kroky 1 až 5 postupu MLRAP, aby do něj bylo možné začlenit scénáře tepelného výbuchu. V kapitole 6 na tyto úvahy naváže modifikace kroku 6 postupu MLRAP pro účely začlenění scénářů tepelného výbuchu a bude představen celý upravený postup MLRAP. V kapitolách 7 a 8 budou předvedeny příklady aplikace upraveného postupu a kapitoly 9 a 10 budou věnovány diskusi a závěrům.

5 CESTA K ZAČLENĚNÍ TEPELNÝCH VÝBUCHŮ DO MLRAP

V této kapitole se hledá způsob, jak uskutečnit obdobu kroků 1 až 5 z obecného postupu MLRAP pro funkční uzly, ve kterých se realizuje nebo připadá v úvahu exotermní reakce, a je v nich tedy možné ujetí reakce či tepelný výbuch. Hledá se cesta, jak dospět od identifikace příslušných funkčních uzlů až k nějakému kvalitativnímu roztrídění příslušných scénářů nehod. Předem se přitom rezignuje na možnost, že by již toto kvalitativní třídění mohlo od sebe oddělit kritické a nekritické scénáře. V případě uzlů s exotermními reakcemi se totiž s uplatněním kvalitativní metody hodnocení rizika nepočítá. Výsledkem kapitoly je seznam scénářů připravený pro krok 6 postupu MLRAP – identifikaci významných scénářů nehod pro použití metody LOPA. V kapitole 5 se také popisuje neúspěšný první pokus o identifikaci těchto scénářů, a to pomocí stromů událostí.

5.1 Příprava analýzy a identifikace funkčních uzlů

V krocích 1 a 2 postupu MLRAP podle DOSTÁL (2013) není důvod cokoli měnit. Bez ohledu na to, jestli se analýza rizika má nebo nemá zaměřit na začlenění možnosti tepelného výbuchu, musí být nejprve provedeny přípravné činnosti, které stručně uvádí Obrázek 7 na straně 60 v rámci kroků 1 a 2 nazvaných Přípravenost na analýzu a Přípravné kroky analýzy rizika. Analytik se musí shodnout s klientem na tom, že je splněn základní předpoklad, bez kterého obvyklé předpoklady analýzy rizika nedávají smysl - v analyzovaném prostředí je přijatelná úroveň kultury bezpečnosti. Oba rovněž musí dosáhnout shody na účelu analýzy, na podobě

matice rizika, která bude sloužit jako podklad pro hodnocení rizika scénářů, na definici kritických scénářů a na požadované podobě výsledků analýzy.

Pro kvalitu analýzy je podstatné, aby byly v rámci přípravných kroků vhodně identifikovány funkční uzly a jejich provozní režimy a aby byly systematicky popsány vstupy, výstupy a vzájemná propojení funkčních uzlů a jejich vzájemné prostorové uspořádání. Rovněž je třeba definovat vnější zdroje rizika/vnější iniciační události, které mají být zahrnovány do analýzy.

Platí, že prvním předpokladem úspěšné analýzy rizika je vhodné rozdělení systému na jednotlivé funkční uzly. Za funkční uzel se považuje část zařízení s definovanými hranicemi a jednoznačným účelem určená analogicky jako se určují "study nodes" pro studie HAZOP podle AICHE HEP (2008). V případě např. reaktoru bývá jasné, že má být pokládán za samostatný funkční uzel. Ale např. v případě potrubí nemusí být určení funkčních uzlů tak očividné. Nicméně na tomto místě se předpokládá, že funkční uzly v systému byly vhodně zvoleny. Podrobnější postup, jak identifikovat funkční uzly, není předmětem této práce.

5.2 Počáteční identifikace scénářů, zahrnutí scénářů překračujících hranice

Práce DOSTÁL (2013) předpokládá, že k počáteční identifikaci zdrojů rizika a scénářů nehod v kroku 3 postupu MLRAP budou používány především kontrolní seznamy (checklisty) například takové, jaké jsou v přílohách normy ČSN (2008). Na takto identifikované scénáře pak může být poměrně snadno aplikováno v kroku 5 kvalitativní třídění představující první stupeň hodnocení v postupu MLRAP. Bohužel při začleňování možností tepelného výbuchu nelze na checklisty spoléhat, protože s rizikem tepelného výbuchu přímo nepočítají. Důraz je nutno položit na zkušenosti a systematicky identifikovat ty funkční uzly, ve kterých se realizuje nebo připadá v úvahu exotermní chemická reakce, a ve kterých tedy existuje základní podmínka pro možné ujetí reakce či tepelný výbuch. S identifikací uzlů s možností tepelného výbuchu jsou spojené podobné nesnáze jako s identifikací funkčních uzlů. V některých případech bude zřejmé, že možnost tepelného výbuchu v uzlu existuje, a v jiných případech naopak nebude snadné tuto možnost odhalit. A podobně jako postup pro identifikaci funkčních uzlů, ani podrobnější postup, jak identifikovat uzly s možností tepelného výbuchu, není předmětem této práce.

Pro funkční uzly s možností tepelného výbuchu se další postup začne odchylovat od původního schématu MLRAP, které zobrazuje Obrázek 7 na straně 60.

Funkčnímu uzlu s možností tepelného výbuchu přiřadíme počáteční představu vývoje ujetí exotermní reakce podle článku GYGAX (1993), jak ji znázorňuje Obrázek 4 na straně 35.

Opustíme myšlenku, že by na úrovni pouhé této počáteční identifikace scénáře bylo možné systematicky provádět nějaké kvalitativní hodnocení rizika. Zatímco pro většinu zdrojů rizika (přítomnost nebezpečné látky či nakumulované energie) vede použití checklistu k rychlé identifikaci scénáře nehody, v případě funkčních uzlů s možností exotermní reakce se určení scénáře použitelného aspoň ke kvalitativnímu hodnocení rizika v této fázi neočekává. Zatímco totiž v této fázi již lze odhadovat velikosti úniků nebezpečných látek nebo havarijních uvolnění nakumulovaných energií, které jsou úměrné následkům, v případě tepelných výbuchů se v této fázi nenabízí veličina úměrná následkům. Spokojíme se proto s tím, že jen v některých případech bude již na této úrovni možné rozhodnout, že scénář může či nemůže být kritický. Pokud takové rozhodnutí nebude možné, bude se stále počítat s tím, že scénář může být kritický.

I v případě funkčních uzlů s možností tepelného výbuchu je nutné vzít v úvahu možnost, že podnět pro rozvoj scénáře nehody vstoupí do uzlu z vnějšku přes hranice funkčního uzlu tak, jak to bylo popisováno v části 4.6.2: iniciační událost může být vnější událostí nebo iniciační událost může vést k následkům v jiném – propojeném – funkčním uzlu. Tuto možnost nezapomeneme vzít v úvahu v kroku 6 upraveného postupu MLRAP.

5.3 Podoba scénáře vhodná pro začlenění tepelného výbuchu do MLRAP

Abychom mohli použít postup MLRAP, bylo třeba najít zjednodušující modelový scénář, podle něhož k tepelným výbuchům dochází. V předchozí části jsme se rozhodli použít scénář, který navrhl GYGAX (1988) a podrobněji byl popsán v části 2.4.2. Tento obecný scénář, který zahrnuje žádoucí exotermní reakci a nežádoucí rozkladnou exotermní reakci, je zároveň základem pro kategorizaci analyzovaných procesů do tříd kritičnosti, jak je popisuje STOESSEL (1993). Není však zřejmé, že by vždy vedl ke stavu popsatelnému jako výbuch.

Kapitola 2 se věnovala zavedeným definicím tepelného výbuchu. MARSHALL & RUHEMANN (2001) využívají poznatků Semenova, že ujetí exotermních reakcí začíná nerovnováhou mezi vývojem a odvodem tepla v systému, která může vést k projevům výbuchu. Považují za tepelný výbuch prudké uvolnění tepla ze systému, jehož následkem je rázová vlna. A STOESSEL (2008) definuje tepelný výbuch jako skokové zvýšení teploty, u něhož můžeme zanedbat vliv úbytku reaktantů na rychlost tohoto děje. Tyto definice reprodukuje v části 2.3.4. Pro potřeby této práce jsou však až příliš komplikované.

Zde tepelný výbuch chápeme odlišně. Část 2.4.2 zavádí obecný scénář ujetí reakce. Pro konkrétní systém nabude křivka konkrétní podoby, může a nemusí obsahovat obě dvě reakce – primární a sekundární (desired and secondary). Obecný scénář neříká nic o tom, jakým stavem jeho rozvoj skončí. Přáli bychom si jako scénáře tepelného výbuchu pojmenovat ty scénáře ujetí, které končí výbuchem. Určit tyto scénáře však může být komplikované, věnuje se tomu STOESSEL (2008). Reálně je stanovit, zda se ve scénáři dosáhne teploty rozkladu nebo ne. Ujetí reakce následované dosažením rozkladné teploty nemusí vždy končit výbuchem. Ale v této práci budeme každé ujetí reakce, které dosáhne rozkladné teploty, nazývat tepelným výbuchem.

Tepelný výbuch podle této definice se nemusí nutně projevovat jako výbuch. Například si představme reaktor, kde po dobu v řádu hodin nebo i dní narůstá teplota následkem dosažení rozkladné teploty, aniž by tomu bránily nějaké bezpečnostní prvky. Následně dojde k selhání nádoby. Dle definic diskutovaných v části 2.3.4 se nejedná o tepelný výbuch, avšak podle předchozí definice o tepelný výbuch jde.

Obecný scénář tepelného výbuchu popsáný v části 2.4.2 sestává z primární a sekundární reakce. To vyvolává představu, že se při každém ujetí reakce uplatňuje sekundární reakce, která má jiný chemismus než reakce primární. Na příkladu výbuchu kumenhydroperoxidu v části 1.2.3 však vidíme, že k výbuchu vedlo dosažení rozkladné teploty při primární reakci. V tomto příkladu je tedy primární reakce zároveň rozkladná, a její průběh, který se vymknul kontrole, způsobil tepelný výbuch. Rozkladné teploty je zde dosaženo ohřevem reakční směsi primární reakcí. Na rozdíl od příkladu výbuchu při výrobě MCMT v části 1.2.1 žádná sekundární reakce neproběhla. Příklad ukazuje, že i když se sekundární reakce neuplatní, obecný scénář pokrývá všechny situace, které mohou nastat. Obecný scénář tak zahrnuje všechny cesty, jak se může ujetí exotermní reakce vyvíjet.

Nebyl nalezen žádný klíč, který by rozhodoval, zda dané ujetí reakce skončí skutečným výbuchem. Předpokládat, že při každém dosažení rozkladné teploty T_D následuje tepelný výbuch, je konzervativní.

5.4 Kvalitativní třídění scénářů nehod pomocí tříd kritičnosti

Část 2.4.2 zavedla obecný scénář ujetí reakce, který je v kroku 3 postupu MLRAP pro funkční uzel s možností tepelného výbuchu identifikován jako výchozí scénář nehody. Tento scénář může nabývat bezpočtu konkrétních podob podle hodnot parametrů, jež uvádí Obrázek 4 na straně 35, i podle hodnot dalších určujících teplot.

Krok 5 postupu MLRAP pro funkční uzel s možností tepelného výbuchu nepředstavuje první stupeň hodnocení rizika, jako je tomu u kroku 5 v původním postupu podle DOSTÁL (2013). Místo toho jen dělí všechny možné realizace obecného scénáře ujetí (viz Obrázek 4 na straně 35) do pěti skupin a připravuje tím půdu pro krok 6 - identifikaci scénářů pro metodu LOPA. Využívá Stoesselovy klasifikace kritičnosti pro bližší rozlišení různých situací, které vedou k dosažení teploty rozkladu neboli k tepelnému výbuchu.

STOESSEL (2009) využívá zařazení procesů do tříd kritičnosti pro výběr zařízení zvyšujících jejich bezpečnost k tomu, aby na jeho základě byla vybrána konkrétní SIF. V této práci zajdeme ještě dál. Využijeme klasifikaci jako nástroj pro identifikaci scénářů tepelného výbuchu. Výsledky takové klasifikace a na ní postavené analýze rizika mohou sloužit jako podklady k dalším úpravám analyzovaného procesu, nejen k výběru SIF.

Stoesselova klasifikace tříd kritičnosti vychází z úvah o tom, jaký průběh může mít v konkrétních systémech křivka, která charakterizuje obecný scénář ujetí reakce, a jakými teplotami je její konkrétní průběh určen. Zvláštní roli v tom hrají teplota rozkladu a teplota MTT. Jako ilustrace Stoesselových úvah mohou posloužit příklady v článku MASIN & FERJENCIK (2020), zejména v jeho části 2.3, kde se popisuje, jak změny koncentrace klíčového reagentu ovlivňují třídu kritičnosti analyzovaného procesu, a tím i rozvíjení scénářů tepelného výbuchu.

Obecně lze třídu kritičnosti stanovit na základě výsledků adiabatické kalorimetrie. Jak z relace teplotních parametrů vyplývá třída kritičnosti, je popsáno v části 3.1.1. Tato práce využívá teplot naměřených pomocí ARC, jemuž je věnována část 3.2.3. Metoda ARC byla zvolena, protože je dostupná na pracovišti, kde tato práce vznikala.

Příloha 2 obsahuje výsledky adiabatické kalorimetrie naměřené v experimentech navazujících na tuto práci pro kumenhydroperoxid.

Na tomto místě stojí ještě za poznámku, že STOESSEL (1993) doporučuje, aby nebyly provozovány procesy spadající do třídy kritičnosti vyšší než 3. Na základě tohoto doporučení lze třídy kritičnosti rozdělit do dvou kategorií. V kategorii I se nacházejí první tři třídy kritičnosti. Ty jsou charakteristické tím, že samotný adiabatický teplotní nárůst neohřeje systém na T_D . V kategorii II se nachází třída 4 a 5, u nichž může dojít k ohřátí na rozkladnou teplotu samotným reakčním teplem. V případě, že výchozí scénář patří do této kategorie, je podle Stoessela třeba zvážit, jaké učinit procesní změny, aby došlo ke snížení třídy kritičnosti.

5.5 Pokus o určení scénářů pomocí stromů událostí

Analýza rizika je analýzou scénářů. Je potřebné navázat na krok 5 upraveného postupu MLRAP tak, aby se dařilo v kroku 6 pro funkční uzly s možností tepelného výbuchu jednoduchým způsobem identifikovat malou množinu scénářů nehod použitelných pro analýzu LOPA.

Prvotním záměrem této práce bylo použít pro identifikaci těchto scénářů zavedenou metodu analýzy rizika stromem událostí, která je popsána v části 4.4. Tento záměr vycházel ze zkušeností s jinými zdroji rizika. Postup MLRAP se ukázal být vhodný pro analýzu rizika týkající se udržení kontroly nad objemy nebezpečných látek nebo nad nahromaděnou energií. Většina funkčních uzlů je spojena s těmito zdroji rizika. Identifikace scénářů nehod je v těchto případech založena na identifikaci iniciačních událostí, které otevírají cestu pro kontakt látky/energie s příjemcem rizika. Takovými iniciačními událostmi jsou úniky látek/energií. Výběr vhodných velikostí úniků je dávný problém, pro jehož řešení, jak ukazuje například AICHE CPQRA (2000), se nabízí několik možností, jak získat malou množinu reprezentativních scénářů nehody iniciovaných únikem. V případě nebezpečných látek a energií lze tedy pro určení reprezentativních scénářů použít konvenční návody znázornitelné pomocí stromů událostí. Pro funkční uzly, kde je možná exotermní reakce, žádný obdobný návod neexistuje. Ale nabízí se představa, že by také mohl mít podobu několika vybraných scénářů z vhodně navrženého stromu událostí.

5.5.1 Cíl pokusu - zobecněné stromy událostí

Metoda ETA zde nebyla použita pro analýzu konkrétního systému. Namísto toho byly analyzovány jednotlivé třídy kritičnosti procesů, které navrhl STOESSEL (2009) a jsou popsány v části 3.1.1. Výsledkem byly zobecněné stromy událostí (generalized event tree, GET) charakteristické pro každou třídu kritičnosti. Tyto stromy událostí se měly následně stát nástroji umožňujícími identifikovat kritické scénáře, které měly být v dalším kroku semikvantitativně oceněny pomocí metody LOPA.

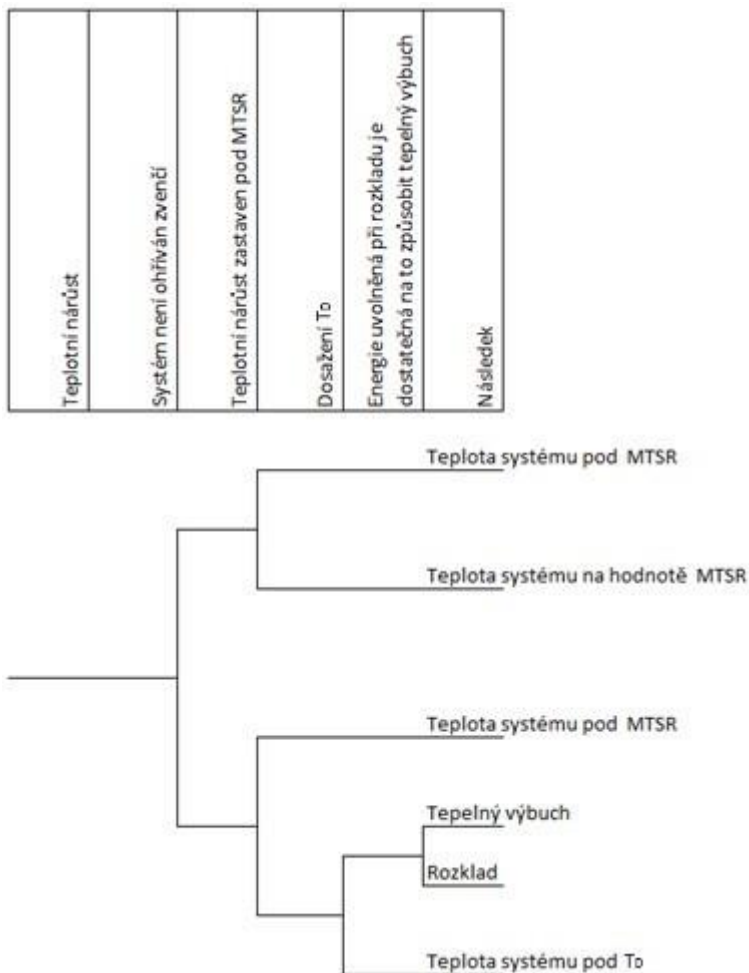
Při vytváření zobecněných stromů událostí byl používán jediný druh iniciační události - selhání chlazení systému, které stojí na začátku scénáře ujetí reakce, tak jak jej navrhl GYGAX (1988). Toto označení iniciační události může mást, událost totiž nemá zahrnovat jen selhání zařízení sloužícího k ochlazování. Proto byl nakonec ve zobecněných stromech událostí používán jako iniciační událost nechtěný nárůst teploty v systému, ať už je jeho příčinou cokoli.

Do dalšího kroku analýzy měly postoupit scénáře vedoucí k následku tepelný výbuch. Popis scénáře by obsahoval selhání funkcí, které k následku vedou.

Pro ilustraci jsou uvedeny v následujících částech 5.5.2 a 5.5.3 pouze dva ze zkonstruovaných zobecněných stromů událostí. Ve stromech je ponecháno rozlišení mezi následky rozklad a tepelný výbuch.

5.5.2 Zobecněný strom událostí pro druhou třídu kritičnosti

Ze stromu událostí pro druhou třídu kritičnosti je patrné, že stejně jako v první třídě nemůže dojít k tepelnému výbuchu bez externího ohřevu. Oproti první třídě však nemůže být systém evaporativně ochlazován, protože bod varu rozpouštědla je vyšší, než teplota rozkladu k tepelnému výbuchu vede jediný scénář.

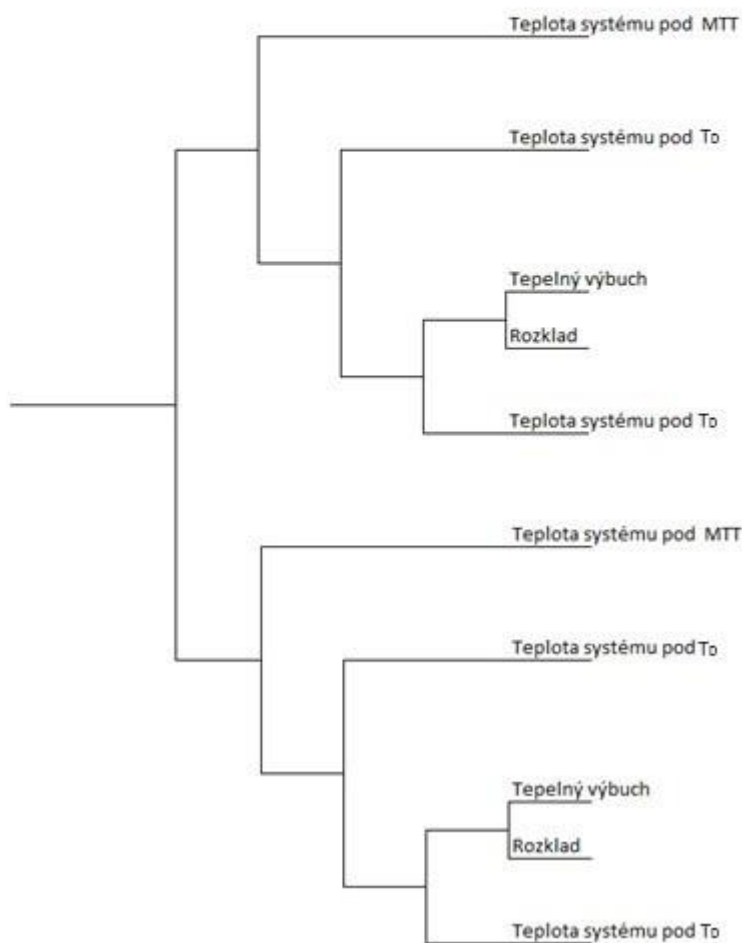


Obrázek 8. Strom událostí druhé třídy kritičnosti.

5.5.3 Zobecněný strom událostí pro čtvrtou třídu kritičnosti

Strom událostí pro čtvrtou třídu kritičnosti zachycuje situaci, kdy je teplo uvolněné reakcí natolik vysoké, že může i přes evaporativní chlazení ohřát systém na teplotu rozkladu. K tepelnému výbuchu může dojít i bez vnějšího ohřevu. Ovšemže pokud je systém ohříván zvenčí, je uplatnění kritického scénáře pravděpodobnější. K tepelnému výbuchu vedou dva scénáře.

Teplotní nárůst
Systém není ohříván zvenčí
Teplotní nárůst zastaven pod MTT
Evaporativní chlazení systému pod T_{dec} /Pokles tlaku
Dosažení T_0
Energie uvolněná při rozkladu je dostatečná na to způsobit tepelný výbuch
Následek



Obrázek 9. Strom událostí čtvrté třídy kritičnosti.

5.6 Odvrat od identifikace scénářů pomocí stromů událostí

K opuštění snahy vytvořit zobecněné stromy událostí pro každou třídu kritičnosti vedly tři důvody. Především, na začátku každého scénáře stála jediná nespecifikovaná iniciační událost. Význam iniciační události se však měnil v závislosti na třídě kritičnosti. Termín "selhání chlazení/cooling failure", který používá Stoessel, totiž vlastně označuje celou množinu událostí, jejichž důsledkem by mohl být nárůst teploty. Má proto jiný význam ve třídě 2 a jiný ve třídě 4. Ze stromů událostí například vyplývá, že v případě třídy kritičnosti 1-3 nemůže dojít k tepelnému výbuchu bez externího ohřevu, protože samotné teplo uvolněné reakcí neohřeje reakční směs na rozkladnou teplotu. Přesto může k tepelnému výbuchu dojít i v případě, že proces spadá do jedné z prvních tří tříd kritičnosti. Možnou specifikaci iniciační události musely upřesňovat volby rozvíjejících událostí, což analýzu stromem událostí komplikovalo.

Komplikovanost iniciační událost nevyplývá pouze z třídy kritičnosti procesu, ale i z typu funkčního uzlu, v němž je proces uskutečňován. Při pokusech zkonstruovat stromy událostí vycházelo najevo, že termín "selhání chlazení" reprezentuje celou množinu různých poruch v závislosti na vybavení a typu funkčního uzlu. Vzhledem k tomu, jak rozličná může být povaha funkčních uzlů, ve kterých je možná exotermní reakce, příliš snadno by to mohlo vést k opomenutí možných nepřijatelných rozvojų a tím k přijetí nepřijatelného rizika.

A konečně, scénáře, které by vznikly analýzou ETA, by nakonec byly pro použití v kroku 6 zbytečně komplikované. Analýza rizika by byla provázena zbytečně vynakládaným úsilím, což je situace, které je vhodné se z ekonomických důvodů vyhnout.

5.6.1 Typy funkčních uzlů, funkční uzly jako reaktory

Na funkční uzly, ve kterých je možná exotermní reakce, lze nahlížet jako na reaktory použité k provádění dané exotermní reakce. Pokud lze tento reaktor zařadit do některého ze známých typů, usnadní to identifikaci možných iniciačních událostí i navazujících scénářů nehod. Nabízí se propojit třídění iniciačních událostí s tříděním typů funkčních uzlů, v nichž je možný tepelný výbuch.

Tato práce se omezuje na analýzu procesů ve třech základních typech reaktorů, a to ve vsádkovém, polovsádkovém a průtočném dokonale míchaném, jak je v učebnici popisuje např. SALMI ET AL. (2009), případně v článku toto dělení reaktorů využívá CHEN (1998). Iniciační události budou soustavně identifikovány pro funkční uzly, které mají povahu těchto známých typů reaktorů.

5.6.2 Měření teplotních parametrů pro různé typy reaktorů

Měření teplotních parametrů musí probíhat tak, aby co nejlépe odpovídalo danému typu reaktoru. Kalorimetry, do kterých lze během experimentu přidávat látky, patří mezi reakční kalorimetry. V kalorimetru ARC musí být látky přítomny v bombě od začátku experimentu. To odpovídá nastavení vsádkového reaktoru, takže s hodnocením tohoto typu reaktoru není problém. Dalším typem reaktoru je polovsádkový. Při měření v ARC je celé množství látky, které se postupně přidává do reaktoru, přítomno od začátku. Tato skutečnost může mít za následek zkreslení. Zkreslení je způsobeno hlavně reaktivitou použitých chemikálií. Ještě větší zkreslení nastává při testování reakce prováděné v kontinuálně míchaném průtočném reaktoru (continuously stirred reactor, CSTR). V takovém případě mohou být výsledky negativně ovlivněny nejen prekurzory, ale také produkty, které nebyly odstraněny. Průtočný reaktor je z hlediska složitosti měření nejnáročnější. Žádný přístroj neumožňuje odebírat produkty reakce během měření. Je tedy třeba posoudit, jaký mají vznikající produkty vliv na výsledky měření. Tento vliv nelze nijak zobecnit, je třeba jej posoudit pro každou reakci zvlášť.

V této práci je například analyzován případ, jehož uspořádání funkčního uzlu odpovídá konfiguraci vsádkového reaktoru. A to i přes to, že uzel je součástí procesu, který je veden kontinuálně. Nádrž, která byla posuzována, lze chápat jako vsádkový reaktor. Kdyby měl být analyzován proces výroby methyl-nitrátu vedený polovsádkovým způsobem, nejvhodnější by bylo použít kalorimetru, do něhož lze v průběhu reakce přidávat vstupní látky.

5.6.3 Posuny teplotních parametrů v jednotlivých typech reaktorů

Snahy o identifikaci kritických scénářů musí reflektovat i to, že teplotní parametry ovlivňuje uspořádání daného procesu. Změny neboli posuny teplotních parametrů mohou znamenat změnu v klasifikaci procesu do třídy kritičnosti.

Níže jsou diskutovány možnosti změn teplotních parametrů pro vsádkový, polovsádkový a průtočný reaktor. V úvahu jsou brány pouze změny $MTSR$ a T_D , protože změny v MTT nevychází obecně z typu reaktoru, ale odvíjejí se především od složení reakční směsi a tlaku procesu. Stejně tak se od typu reaktoru neodvíjí možnost posunu T_p .

Možnosti změn T_D a $MTSR$ ve vsádkovém reaktoru

Nejjednodušší je situace, kdy uvažujeme, jaké vlivy mohou hrát roli v případě vsádkového (batch) reaktoru, tedy reaktoru, do něhož jsou na začátku nadávkovány všechny výchozí látky a následně probíhají chemické reakce dané technologií procesu. Při takovém způsobu

provozování reaktoru se reakce účastní neměnné množství látek, což znamená, že tato reakce uvolní neměnné množství tepla, takže *MTSR* se nemění. To ovšem platí, pouze budeme-li předpokládat, že nejen množství vstupních látek, ale i chemismus procesu zůstává neměnný. Při splnění tohoto předpokladu je i koncentrace produktu, u kterého hrozí nežádoucí rozklad, stejná. Z toho zároveň vyplývá, že ani T_D se nemění. Jediný možný vliv na T_D může mít přítomnost nežádoucího katalyzátoru, který by rozkladnou teplotu snižoval.

Možnosti změn T_D a *MTSR* v polovsádkovém reaktoru

Do reaktoru je jedna anebo více výchozích látek dávkováno postupně. Takovéto uspořádání s sebou nese určitou komplikaci, která se nutně musí odrazit v seznamu kritických scénářů. Pokud postupně přivádíme některý z reaktantů, je třeba počítat s tím, že mohou nastat situace, kdy vlivem nesprávného dávkování dojde ke zvýšení *MTSR*, a tedy ke změně třídy kritičnosti procesu, což s sebou nese i změny kritických scénářů. Lze si představit i situaci, při níž dojde k předávkování určité komponenty. To může mít za následek posun v chemické rovnováze, respektive ve složení reakční směsi. Podobně jako v předchozím případě mohla být T_D snížena přítomností katalytického množství nečistot, může být T_D v případě polovsádkového reaktoru snížena v důsledku přebytku některé výchozí látky.

Možnosti změn T_D a *MTSR* v průtočném reaktoru

Další komplikace ve změnách tříd kritičnosti přináší průtočný reaktor (CSTR). Do tohoto typu reaktoru jsou totiž nejen přiváděny reaktanty v průběhu reakce, ale zároveň jsou odváděny i produkty. Právě odvod produktů představuje další možnost, jak může dojít k narušení ustáleného stavu v reaktoru. Nedochozí-li totiž k dostatečnému odvodu produktu, jehož rozkladu se obáváme, může dojít k nežádoucímu nárůstu jeho koncentrace a tím pádem snížení T_D . Zároveň není možné vyloučit ani příčiny změn v *MTSR* a T_D diskutované u předchozích typů reaktorů. Naopak zde může dojít k situaci, při níž dojde následkem odchylky od reakčních podmínek ke zvýšení reakční rychlosti, respektive *MTSR*. Toto zvýšení znamená nejen zvýšení této teploty, ale i vyšší koncentraci produktu, u něhož se obáváme nežádoucího rozkladu, a tedy nižší T_D . Zde lze z pohledu změn v klasifikaci tříd kritičnosti hovořit o synergickém efektu, protože nárůst *MTSR* a pokles T_D jsou provázány jedinou odchylkou v reakčních podmínkách.

Trubkový reaktor

GYGAX (1988) ve své práci doporučuje, aby výše zmiňované typy reaktorů nebyly používány pro procesy s vysokou *MTSR* a nízkou T_D . Pro takové procesy jsou ideální reaktory typu „plug

flow“. Při tomto uspořádání může reakce probíhat v relativně malém reaktoru při současném zachování dostatečné konverze výchozích látek. Malý objem reaktoru v poměru k jeho ploše zároveň poskytuje teplosměnnou plochu zajišťující účinný odvod reakčního tepla. Vedle nesporných výhod tohoto typu reaktoru je třeba zmínit to, že oproti výše zmiňovaným reaktorům je tento extrémně citlivý na změny v množství a teplotě vstupujících látek. Vzhledem k uspořádání tohoto typu reaktoru může hrát velkou roli tepelný gradient v axiálním směru a nesplňuje tedy podmínky uniformní teploty v systému tak, jak ji definoval SEMENOV (1928). Tato práce se analýzou rizika tepelného výbuchu v tomto typu reaktoru nezabývá.

6 ZAČLENĚNÍ SCÉNÁŘŮ TEPELNÉHO VÝBUCHU DO MLRAP

V této kapitole se na základě poučení z klasifikace scénářů pomocí kalorimetrie a z rozboru potřebných kroků v předchozí kapitole popisuje, jak lze pro funkční uzly s možností exotermních reakcí realizovat krok 6 postupu MLRAP – identifikovat významné scénáře nehod pro použití metody LOPA. Ukazuje tedy, jak identifikovat iniciační události a scénáře tepelného výbuchu, aby je bylo možno začlenit do postupu MLRAP. Společným výsledkem této a předchozí kapitoly je modifikovaný postup analýzy rizika, který popisuje Obrázek 11 a Obrázek 12.

6.1 Druhy iniciačních událostí

V této části je nahrazeno příliš obecné určení iniciační události scénáře nehody (selhání chlazení, nárůst teploty) seznamem druhů iniciačních událostí, které vyhoví dosavadním poznatkům o scénářích tepelného výbuchu a funkčních uzlech, kde je možný tepelný výbuch.

6.1.1 Shrnutí východisek

Kritické scénáře

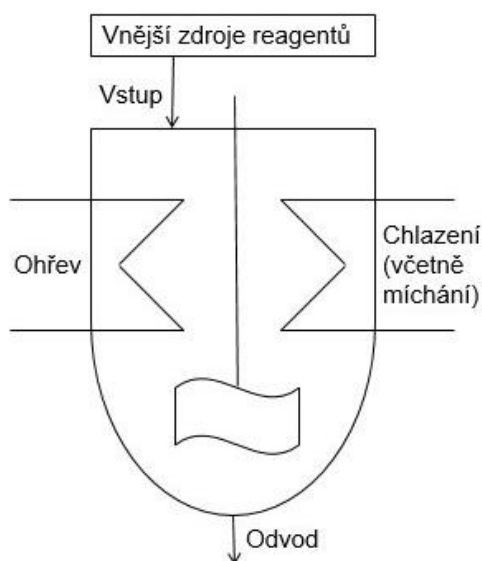
Za kritický scénář považujeme takový, který má za následek škody alespoň v kategorii střední. Kategorizaci škod byla věnována Tabulka 2 na straně 53.

Funkční uzly, kde je možná exotermní reakce

Scénáře tepelného výbuchu nejsou dány jenom třídou kritičnosti procesu, ale i typem funkčního uzlu, v němž proces probíhá. V části 5.6.1 je stanoveno, že na funkční uzly, ve kterých je možná exotermní reakce, se bude nahlížet jako na reaktory použité k provádění dané exotermní reakce.

Omezujeme se na analýzu procesů ve třech základních typech reaktorů: vsádkovém, polovsádkovém a průtočném dokonale míchaném.

Obrázek 10 je schématickou představou reaktoru, pokrývající všechny tři výše uvedené typy. V reaktoru průtočném se mohou uplatnit všechny prvky naznačené v obrázku, v polovsádkovém reaktoru se rozhodně neuplatní prvek nazvaný Odvod atd. Obrázek 10 tak znázorňuje všechny prvky funkčního uzlu s možností tepelného výbuchu, jejichž nesprávná funkce se může stát iniciační událostí scénáře tepelného výbuchu.



Obrázek 10. Obecné schéma funkčního uzlu, kde může nastat exotermní reakce.

Výchozí scénáře

Počáteční seznam scénářů nehod obsahuje pro každý identifikovaný funkční uzel s možností tepelného výbuchu jeden výchozí scénář. Z části 5.2 vyplývá, že na počátku si scénář nehody představujeme jako scénář ujetí reakce, který navrhl GYGAX (1988). Jedná se o scénář se zobecněnou iniciační událostí.

Od výchozích scénářů ke scénářům pro použití LOPA

Výchozí scénář je pro analýzu rizika nepoužitelný. Abychom z něj dostali použitelné scénáře, musíme jednak do obecného průběhu doplnit konkrétní hodnoty teplotních parametrů, především hodnotu rozkladné teploty T_D , protože na ni se váže způsob, jak definujeme tepelný výbuch, jednak identifikovat přesněji iniciační události. Jsme si jisti, a zkušenost se zobecněnými stromy událostí nás v tom utvrdila, že scénáře vhodné pro použití metody LOPA

budou různé podle toho, do jaké třídy kritičnosti je zařazen konkrétní funkční uzel. Předpokládáme, že pro každou třídu kritičnosti se podaří určit malou množinu reprezentativních scénářů.

6.1.2 Co mohou způsobit iniciační události

Jednotlivé iniciační události mohou způsobit posuny hodnot teplotních parametrů používaných pro určení tříd kritičnosti. Tyto teplotní parametry jsou celkem čtyři, ale vliv iniciační události na hodnotu MTT se podobně jako v části 5.6.3 neočekává. Problematické posuny hodnot teplotních parametrů, které zvyšují pravděpodobnost tepelného výbuchu, lze rozlišit celkem tři:

- Zvýšení T_p – k tomu mohou vést dvě cesty. Selhání chlazení, protože odvod reakčního tepla je zcela zásadní pro bezpečnost každého procesu, který je zatížen rizikem tepelného výbuchu. Selhání ohřevu, protože některé chemické systémy je třeba v počáteční fázi zahřát na T_p . Může však dojít k přehřátí reakční směsi vlivem externího ohřevu, což může být chápáno jako zvýšení T_p .
- Zvýšení $MTSR$ – v tomto případě záleží hlavně na typu reaktoru. Tento následek iniciační události přichází v úvahu u těch typů reaktorů, kam jsou reaktanty dávkovány v průběhu reakce. Nechtěným zvýšením přívodu reaktantů může dojít k nežádoucímu vývinu tepla a tím pádem ohřevu, na který není reaktor dimenzován.
- Snížení T_D – v systému může dojít k situaci, kdy se sníží teplota, při které se látka schopná exotermního rozkladu rozkládá. K takovému snížení rozkladné teploty může dojít, pokud do reakce vstoupí nežádoucí látky katalyzující rozklad. Vedle nežádoucích změn v chemismu procesu vlivem nečistot snižujících T_D může dojít ke snížení této teploty také v důsledku nárůstu koncentrace látky schopné exotermního rozkladu.

Z charakteru výše uvedených následků iniciačních událostí je patrné, že o tom, jaké iniciační události přicházejí v daném procesu v úvahu, rozhoduje především chemismus procesu a typ reaktoru, v němž proces probíhá.

6.1.3 Zahrnutí scénářů překračujících hranice funkčních uzlů

V části 5.2 bylo uvedeno, že i v případě funkčních uzlů s možností tepelného výbuchu je nutné vzít v úvahu možnost, že podnět pro rozvoj scénáře nehody vstoupí do uzlu z vnějšku přes hranice funkčního uzlu: iniciační událost může být událostí, která nastala vně systému, nebo může pocházet z jiného – propojeného – funkčního uzlu. Aby analýza procesu postihla všechny

významné scénáře vedoucí k tepelnému výbuchu, je třeba do ní zahrnout i ty, jež jsou iniciovány mimo funkční uzly.

Jednu možnost představují vnější iniciační události identifikované v kroku 2.4 postupu MLRAP, ať už přírodní nebo způsobené člověkem. Předpokládá se, že jsou-li určeny, zvažuje se jejich vliv na každý funkční uzel při tvorbě počátečního seznamu scénářů nehod. Mohou způsobit identifikaci dalších scénářů do tohoto seznamu, nebo mohou působit jako přispěvatelé zvyšující frekvenci iniciačních událostí, které budou identifikovány v části 6.1.4.

Druhou možnost představují události, jejichž působení se může přenést propojením do funkčního uzlu s možností tepelného výbuchu. Tyto vnější události mohou ovlivnit každý z prvků, které ukazuje Obrázek 10. Pokud jde o prvky Ohřev a Chlazení, nepředpokládáme, že by vnější události mohly působit jinak než jako přispěvatelé zvyšující frekvenci iniciačních událostí v těchto prvcích. Předpokládá se však, že by tyto vnější události mohly ovlivnit složení vstupních látek v prvku Vnější zdroje reagentů, dávkování vstupních látek v prvku Vstup, nebo odběr výstupních látek v prvku Odvod. Pro identifikaci těchto iniciačních událostí se nabízí použití technik jako je FMEA nebo HAZOP tak, jak už to bylo několikrát zmíněno v předchozích částech. Výsledkem je identifikace vnějšího vlivu jako iniciační události pro scénář tepelného výbuchu pro použití metody LOPA.

V praxi identifikace takových scénářů znamená posouzení vlivu látek vstupujících do reakce a vytipování takových iniciačních událostí ve vnějších uzlech, které mohou zapříčinit posun $MTSR$ a T_D . Konkrétně se jedná o události vedoucí k nežádoucím změnám ve složení reakční směsi, respektive v chemismu procesu.

6.1.4 Rozlišení druhů iniciačních událostí

Úvahy v předchozí části 6.1.2 se orientují na posuny hodnot teplotních parametrů a připomínají tak pokus o identifikaci zobecněných stromů událostí (GET). V části 6.1.3 je však tento pohled opuštěn, prosazuje se přístup k určení iniciačních událostí analýzou prvků, jež obsahuje Obrázek 10. Jako první druh iniciačních událostí je identifikován vnější vliv na prvky Vnější zdroje reagentů, Vstup, nebo Odvod. (Také vliv na celý funkční uzel by mohl být iniciátorem tepelného výbuchu. To může být případ některých vnějších událostí identifikovaných v kroku 2.4, především požárů.) Ostatní druhy iniciačních událostí jsou spojeny každý s jedním prvkem obecné podoby funkčního uzlu, kterou zobrazuje Obrázek 10. Rozlišuje se tedy celkem pět druhů iniciačních událostí, které mohou zahájit vývoj k tepelnému výbuchu:

a) *Vnější vliv*. Spojena s prvky Vnější zdroje reagentů, Vstup, Odvod. Událost vně funkčního uzlu způsobí vniknutí nesprávných látek, případně nesprávného množství do funkčního uzlu, popřípadě nesprávné odvádění produktů z uzlu. Tyto vlivy mohou být identifikovány na základě dat získaných pomocí kroku 2 popsaného ve víceúrovňovém postupu analýzy rizika.

b) *Selhání chlazení*. Spojena s prvkem Chlazení (včetně míchání). Zahrnuje jak nedostatečnou funkci chladicího zařízení, tak nedostatečnou funkci míchání.

b) *Nezastavení ohřevu*. Spojena s prvkem Ohřev. Ohřev, k němuž dojde neplánovaně nad stanovenou pracovní teplotu.

c) *Nesprávný vstup*. Spojena s prvkem Vstup. Je možná pouze v polovsádkovém a CSTR reaktoru. V jejím důsledku dochází k nesprávnému přívodu vstupních látek.

d) *Nesprávný odvod*. Spojena s prvkem Odvod. Je možná pouze u CSTR. V jejím důsledku dochází k nesprávnému odvodu produktů.

6.2 Přiřazení množin iniciačních událostí třídě kritičnosti a typu reaktoru

Sada pěti druhů iniciačních událostí z předchozí části 6.1.4 je nejobecnějším seznamem možných druhů iniciačních událostí scénářů tepelného výbuchu ve funkčním uzlu, kde je možná exotermní reakce. U konkrétního funkčního uzlu může být sada druhů iniciačních událostí, které mají být brány v úvahu, pouze podmnožinou těchto pěti možností. Záleží na třídě kritičnosti funkčního uzlu a odpovídajícím typu reaktoru. Některé druhy událostí nepřicházejí v úvahu proto, že neodpovídají dané třídě kritičnosti. Například ve třídách 1–3 pouhé selhání chlazení nestačí k tomu, aby iniciovalo tepelný výbuch. Některé druhy událostí nepřipadají v úvahu proto, že neodpovídají danému typu reaktoru. Například pro vsádkový reaktor nemá smysl uvažovat nesprávný odvod. Na základě znalostí tříd kritičnosti a typů reaktorů bylo možné vyplnit matici množin typů iniciačních událostí - Tabulka 5.

Tabulka obsahuje sady možných iniciačních událostí pro scénáře tepelného výbuchu vhodné pro LOPA, které reprezentují riziko funkčních uzlů s možnou exotermní reakcí. Pro konkrétní funkční uzel za konkrétních místních podmínek nemusí být relevantní všechny tyto druhy iniciačních událostí. Jejich zahrnutí nebo nezahrnutí závisí na příslušných okolnostech.

Některé druhy iniciačních událostí se pro konkrétní funkční uzel za konkrétních místních podmínek mohou rozvinout do celé množiny iniciačních událostí. Platí to především pro druh události vnější vliv.

Pro některé kombinace třídy kritičnosti a typu reaktoru z povahy třídy kritičnosti vyplývá, že se uplatňuje bariéra spojená s teplotou *MTT*. Tabulka 5 v těchto případech uvádí poznámku (+ *MTT*). Pro množinu scénářů s odpovídajícími iniciačními událostmi platí, že se v nich má uvažovat vrstva ochrany odpovídající příslušné teplotě *MTT* a bariéře spojené s touto teplotou.

Tabulka 5. Množiny možných iniciačních událostí scénářů tepelného výbuchu pro LOPA.

Třída kritičnosti	Vsádkový reaktor	Polovsádkový reaktor	CSTR
1	Vnější vliv Nezastavení ohřevu (+ <i>MTT</i>)	Vnější vliv Nezastavení ohřevu Nesprávný vstup (+ <i>MTT</i>)	Vnější vliv Nezastavení ohřevu Nesprávný vstup Nesprávný odvod (+ <i>MTT</i>)
2	Vnější vliv Nezastavení ohřevu	Vnější vliv Nezastavení ohřevu Nesprávný vstup	Vnější vliv Nezastavení ohřevu Nesprávný vstup Nesprávný odvod
3	Vnější vliv Nezastavení ohřevu (+ <i>MTT</i>)	Vnější vliv Nezastavení ohřevu Nesprávný vstup (+ <i>MTT</i>)	Vnější vliv Nezastavení ohřevu Nesprávný vstup Nesprávný odvod (+ <i>MTT</i>)
4	Vnější vliv Selhání chlazení Nezastavení ohřevu (+ <i>MTT</i>)	Vnější vliv Selhání chlazení Nezastavení ohřevu Nesprávný vstup (+ <i>MTT</i>)	Vnější vliv Selhání chlazení Nezastavení ohřevu Nesprávný vstup Nesprávný odvod (+ <i>MTT</i>)
5	Vnější vliv Selhání chlazení Nezastavení ohřevu	Vnější vliv Selhání chlazení Nezastavení ohřevu Nesprávný vstup	Vnější vliv Selhání chlazení Nezastavení ohřevu Nesprávný vstup Nesprávný odvod

6.3 Identifikace významných scénářů pro použití metody LOPA

V této části je podrobněji okomentováno všech patnáct množin scénářů reprezentujících pro jednotlivé kombinace třídy kritičnosti a typu funkčního uzlu možnost tepelného výbuchu. Scénáře jsou představovány dvojicí iniciační událost - následek. Druhy iniciačních událostí

identifikuje Tabulka 5 v příslušné buňce. Následkem je tepelný výbuch definovaný podle části 5.3.

Komentáře poskytují návod, podle něhož by mělo být postupováno při analýze rizika procesů spadajících do jednotlivých tříd kritičnosti s ohledem na typ reaktoru, v němž je proces provozován neboli návod pro identifikaci významných scénářů, které budou dále analyzovány metodou LOPA. Komentáře jsou sdruženy do pěti částí 6.3.1 až 6.3.5 podle tříd kritičnosti neboli podle řádků, které má Tabulka 5.

6.3.1 V první třídě kritičnosti

Pro vsádkový reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Jako ochrannou vrstvu ve scénářích uvažovat bariéru spojenou s teplotou *MTT*.

Analýza rizika procesu první třídy kritičnosti ve vsádkovém reaktoru musí v první řadě zohledňovat, jak je řízena T_p a zdali reakce vyžaduje v některé své fázi ohřev. Pokud je reaktor v některé fázi procesu ohříván, je třeba zhodnotit, zda je výkon ohřevu tak vysoký, aby ohřál reakční směs tak, že by došlo k překonání bariéry *MTT* a dosažení rozkladné teploty. Je třeba zhodnotit vliv na vnější zdroje reagentů a zhodnotit, zda může vnější vliv přispět ke kritickému scénáři nezastavení ohřevu. S hodnotou *MTT* bude ve scénářích spojena vrstva ochrany. Je tedy třeba analyzovat možnosti vedoucí k narušení této bariéry jako je nenadávkování rozpouštědla do reakční směsi, případně jeho odpaření.

Pro polovsádkový reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného vstupu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Jako ochrannou vrstvu ve scénářích uvažovat bariéru spojenou s teplotou *MTT*.

V analýze rizika procesů spadajících do první třídy kritičnosti prováděných v polovsádkových reaktorech je třeba zohlednit stejně jako v předchozím případě to, jak je udržována T_p . Pokud je reaktor ohříván, je třeba zhodnotit, jaká je možnost, že dojde k nežádoucímu přehřátí reakční

směsi a nakolik je pravděpodobné, že dojde k odpaření rozpouštědla, respektive k překonání bariéry MTT . V úvahu je třeba brát i teplotu vstupujících látek, které by mohly vést k nežádoucímu zvýšení T_p .

Klíčovou otázkou je v tomto případě dávkování reaktantu vstupujícího do reaktoru v průběhu reakce, které je určující pro hodnotu $MTSR$. Vedle rychlosti dávkování reakčních komponent by měla analýza rizika zohledňovat i další parametry, jakými jsou tyto komponenty charakterizovány, především celkové množství a čistotu. V případě heterogenní reakční směsi má význam například i velikost částic pevné látky postupně přidávané do reaktoru. THEIS (2014) ve své studii uvádí jako jednu z možných příčin havárie v T2 Laboratories to, že sodík vstupující do reakce obsahoval vyšší procento jemných částic. Tyto částice s vyšším měrným povrchem po svém nadávkování do reaktoru reagovaly rychleji, než tomu bylo v předchozích šaržích.

Pro průtočný reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného vstupu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného odvodu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Jako ochrannou vrstvu ve scénářích uvažovat bariéru spojenou s teplotou MTT .

Oproti předchozím dvěma typům reaktorů je situace u dynamického systému CSTR o to komplikovanější, že do něj nejen vstupují výchozí látky, ale zároveň jsou i odebírány produkty. Teplota procesu je řízená nejen teplotou vstupujících látek, ale i v samotném reaktoru bývají teplosměnné plochy umožňující regulaci T_p . Analýza rizika by měla reflektovat především poměr objemu látek v reaktoru a výkon ohřevu. Tento poměr totiž přímo určuje rychlost, s jakou může docházet ke změnám T_p , případně k překonání bariéry MTT . Protože v první třídě kritičnosti nemůže dojít k přehřátí reakční směsi na T_D jen reakčním teplem, je třeba především analyzovat možnost přehřátí směsi vlivem selhání kontroly ohřevu. V případě první třídy kritičnosti scénáře zahrnují možnost evaporativního chlazení.

$MTSR$ je dána poměrem vstupujících reaktantů a podmínkami v reaktoru. V analýze rizika je nutné zvážit, jaké scénáře mohou vést ke změně reakčních podmínek, které by způsobily zvýšení $MTSR$. V případě CSTR může vést ke zvýšení $MTSR$ celá řada faktorů. Za prvé to může

být už zvýšení T_p , které může vést ke zvýšení reakční rychlosti a v důsledku k většímu teplu vyvinutému za daný retenční čas v reaktoru. Anebo naopak prodloužení retenčního času umožňujícího delší reakční dobu a tím pádem větší reakční teplo. Pokud se jedná o heterogenní reakční směs, roli hraje i tlak, respektive transportní jevy. Na základě znalostí konkrétního systému je třeba vyhodnotit, jak tyto faktory mohou ovlivnit vývoj kritických scénářů.

Vzhledem k fluktuaci látek v tomto typu reaktoru je třeba zároveň v analýze rizika věnovat pozornost tomu, zda do systému vstupuje dostatečné množství rozpouštědla, jehož případný var by zabránil ohřátí reakční směsi na T_D . Zároveň je třeba zhodnotit zvláště scénáře, ve kterých dojde k vyvaření rozpouštědla, případně ke zvýšení MTT v důsledku přetlakování systému.

Uvažujeme-li v analýze rizika o možnostech snížení T_D , musíme vedle možnosti snížení v důsledku přítomnosti nežádoucích látek v reakční směsi do analýzy rizika zahrnout i scénář, kdy k takovému snížení dojde v důsledku nežádoucího nárůstu koncentrace látky, jejíhož rozkladu se obáváme. K takovému nárůstu může dojít buďto v důsledku prodloužení retenčního času anebo vlivem zvýšené reakční rychlosti.

6.3.2 Ve druhé třídě kritičnosti

Pro vsádkový reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Při tomto uspořádání, je MTT vyšší než T_D , není možné evaporativní chlazení systému a je tedy třeba věnovat v analýze rizika pozornost tomu, jak je regulována T_p . Pokud je systém zahříván zvenčí, je účelné zvážit možnosti inherentní bezpečnosti tohoto systému. To znamená navrhnout ohřev reaktoru tak, aby teplota použitého média nebyla vyšší než T_D reakční směsi. Stejně jako u předchozí třídy kritičnosti není v tomto typu reaktoru brán z pohledu analýzy rizika brán zřetel na posuny v ostatních teplotních parametrech procesu. Zároveň je třeba zvážit, jaká je možnost vnějšího vlivu, např. možnost proniknutí znečištěných vstupních látek do reakční směsi.

Pro polovsádkový reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,

- možné příčiny nežádoucího nesprávného vstupu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Teplota procesu spadajících do druhé třídy kritičnosti v polovsádkových reaktorech je řízena ohřevem či chlazením a teplotou látek vstupujících do reaktoru. Stejně jako v předchozím případě je v rámci analýzy rizika třeba zvážit, zda je možné, aby byl v rámci inherentní bezpečnosti reaktor ohříván médiem, jehož teplota je nižší než T_D reakční směsi. Dále je třeba prověřit scénáře, v nichž dojde ke zvýšení T_p po nadávkování reaktantů o vyšší teplotě.

Pro hodnotu $MTSR$ je určující dávkování reakčních komponent, jejich teplota a koncentrace. Analýza rizika by tedy měla v tomto případě být zaměřena především na scénáře spojené s dávkováním. Vedle toho je stejně jako u předchozích uspořádání třeba zvážit, jaká je možnost vnějšího vlivu, např. možnost předložení znečištěných vstupních látek.

Pro průtočný reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného vstupu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného odvodu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Pro druhou třídu kritičnosti je klíčová rychlost průtoku reakční směsi průtočným reaktorem. Vzhledem k tomu, že reakční směs je během průtoku reaktorem ohřívána, je třeba znát výkon ohřevu v poměru k objemovému průtoku v reaktoru. Na tomto poměru závisí T_p a vyplývají z něj scénáře vedoucí k jejímu zvýšení. Je tedy třeba zhodnotit, zda je výkon ohřevu natolik vysoký, aby zvýšil teplotu reakční směsi až na T_D . Vedle výkonu ohřevu je třeba do analýzy zahrnout to, jak je řízen průtok reakční směsi reaktorem a jaký vliv na T_p má prodloužení retenčního času.

Hodnota $MTSR$ je dána poměrem vstupujících reaktantů a reakčními podmínkami v systému. Analýza rizika by proto měla být zaměřena na scénáře, kdy dojde k narušení poměru reagujících látek a uvolnění většího množství reakčního tepla. Zároveň může ke zvýšení $MTSR$ dojít prodloužením reakčního, respektive retenčního času. Dále je třeba analyzovat scénáře vedoucí ke zvýšení $MTSR$ v důsledku nežádoucích změn reakčních podmínek jako je tlak, který hraje důležitou roli v heterogenních systémech kapalina-plyn.

Oproti vsádkovým a polovsádkovým reaktorům, u CSTR může dojít ke snížení T_D v důsledku nežádoucího nárůstu koncentrace látek podléhajících exotermnímu rozkladu. Stejně jako tomu je v případě výše diskutovaných teplotních parametrů je tedy třeba, aby se analýza rizika soustředila na scénáře, kdy dojde k nežádoucímu prodloužení retenčního času. Vedle toho je stejně jako u předchozích uspořádání třeba zvážit, jaká je možnost vnějšího vlivu, např. možnost předložení znečištěných vstupních látek.

6.3.3 Ve třetí třídě kritičnosti

Pro vsádkový reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Jako ochrannou vrstvu ve scénářích uvažovat bariéru spojenou s teplotou MTT .

Analýza rizika vsádkových reaktorů, v nichž probíhají procesy klasifikované třetí třídou kritičnosti, by měla být zaměřena stejně jako v předchozích dvou třídách kritičnosti především na řízení T_p . Vedle toho je stejně jako u předchozích uspořádání třeba zvážit, jaká je možnost vnějšího vlivu, např. možnost předložení znečištěných vstupních látek.

Pro polovsádkový reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného vstupu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Jako ochrannou vrstvu ve scénářích uvažovat bariéru spojenou s teplotou MTT .

Hodnota $MTSR$ je u tohoto typu reaktoru dána hlavně rychlostí dávkování a složením látek přidávaných do systému v průběhu procesu. Analýza rizika by tedy měla identifikovat možnosti, zda a jak může dojít ke změnám těchto parametrů. Možnost nezastavení ohřevu stejně jako ve všech předešlých konfiguracích hraje klíčovou roli při rozvoji scénářů tepelného výbuchu. Vedle toho je stejně jako u předchozích uspořádání třeba zvážit, jaká je možnost vnějšího vlivu, např. možnost předložení znečištěných vstupních látek.

Vzhledem k tomu, že je v reakční směsi přítomno rozpouštědlo, je třeba se ptát, jak je zajištěno, aby bylo nadávkováno v množství proporčním k ostatním složkám a byla tak zachována

hodnota MTT . Dále je třeba zvážit, jak je zajištěno, aby v průběhu reakce nedošlo k jeho postupnému odpaření.

Pro průtočný reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného vstupu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného odvodu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Jako ochrannou vrstvu ve scénářích uvažovat bariéru spojenou s teplotou MTT .

Provozování procesu třetí třídy kritičnosti v průtočném reaktoru představuje z pohledu analýzy rizika nejkomplicovanější uspořádání. Analýza musí být provedena především s ohledem na to, jak je zajištěna stabilita teplotních parametrů v dynamickém uspořádání CSTR reaktoru. Základní otázkou je, jak se mění T_p s ohledem na průtok látek v reaktoru. Je třeba zhodnotit hlavně možnost, zda může dojít ke zvýšení procesní teploty vlivem nežádoucího prodloužení retenčního času. Možnost nezastavení ohřevu stejně jako ve všech předešlých konfiguracích hraje klíčovou roli při rozvoji scénářů tepelného výbuchu.

Dalším předmětem analýzy rizika pro toto procesní uspořádání by mělo být zhodnocení scénářů vedoucích ke zvýšení $MTSR$. K navýšení $MTSR$ může v tomto případě dojít nejen v důsledku rychlejšího přívodu výchozích látek do reaktoru nebo jejich zvýšené koncentrace, ale i v důsledku prodloužení retenčního času nedostatečným odvodem. Vedle toho je stejně jako u předchozích uspořádání třeba zvážit, jaká je možnost vnějšího vlivu, např. možnost předložení znečištěných vstupních látek.

Podobně jako v předchozích případech je třeba v analýze rizika vyhodnotit scénáře vedoucí ke snížení T_D . V případě CSTR může rozkladnou teplotu snižovat i nárůst koncentrace nestabilního produktu, ke kterému může dojít v důsledku nežádoucího prodloužení retenčního času.

Pro zachování bariéry spojené s teplotou MTT je klíčové, aby do reaktoru neustále vstupovalo rozpouštědlo v množství daném technologií procesu. Zároveň je třeba vyhodnotit, jaké množství tepla může být jeho odpařením ze systému odvedeno. Stejně jako v předchozích případech je potřeba počítat i s množstvím par, které mohou vést ke zvýšení tlaku v systému a tím pádem i ke zvýšení samotné MTT .

6.3.4 Ve čtvrté třídě kritičnosti

Pro vsádkový reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny selhání chlazení nebo míchání, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Jako ochrannou vrstvu ve scénářích uvažovat bariéru spojenou s teplotou *MTT*.

Stejně jako u páté třídy kritičnosti začínáme posouzením, zda může být scénář iniciovaný selháním odvodu tepla. Dalším scénářem, jenž je třeba zvážit, je podobně jako v případě páté třídy kritičnosti nezvládnutí ohřevu. Vedle toho je stejně jako u předchozích uspořádání třeba zvážit, jaká je možnost vnějšího vlivu, např. možnost předložení znečištěných vstupních látek.

Rozdíl oproti páté třídě kritičnosti tkívá v roli bariéry spojené s hodnotou *MTT*. Je tedy třeba hodnotit odděleně scénáře, kdy dojde k dosažení *MTT* a evaporativnímu chlazení reakční směsi, anebo k selhání této bariéry.

Pro polovsádkový reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny selhání chlazení nebo míchání, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného vstupu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Jako ochrannou vrstvu ve scénářích uvažovat bariéru spojenou s teplotou *MTT*.

V tomto případě posuzujeme vedle scénářů plynoucích ze selhání chlazení/ohřevu, zda může být scénář iniciovaný nežádoucím zvýšením rychlosti dávkování některé z reakčních komponent. Vedle toho je stejně jako u předchozích uspořádání třeba zvážit, jaká je možnost vnějšího vlivu, např. možnost předložení znečištěných vstupních látek. Opět je třeba brát ohled na existenci bariéry v podobě *MTT* a hodnotit odděleně scénáře, kdy dojde k jejímu úspěchu/selhání.

Pro průtočný reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny selhání chlazení nebo míchání, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,

- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného vstupu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného odvodu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Jako ochrannou vrstvu ve scénářích uvažovat bariéru spojenou s teplotou MTT .

Základní scénáře však stejně jako v předchozích případech vyplývají především ze selhání chlazení, vnějšího vlivu (např. vstupu cizorodých látek do reakční směsi), nezastavení ohřevu nebo nesprávného dávkování vstupních látek.

Rozdíly oproti předešlým uspořádáním představuje nárůst koncentrace nestabilního produktu v důsledku selhání jeho odvodu z průtočného reaktoru. I v tomto případě hraje roli snížení T_D .

Je třeba zahrnout do scénářů uplatnění či selhání evaporativního ochlazení reakční směsi při teplotě MTT .

6.3.5 V páté třídě kritičnosti

Pro vsádkový reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny selhání chlazení nebo míchání, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Protože procesy spadající do páté třídy kritičnosti se mohou ohřát na T_D v důsledku uvolněného reakčního tepla, jako první je třeba zvážit, zda může být scénář iniciovaný selháním chlazení.

Pokud proces vyžaduje v některé své fázi ohřev a pokud jeho následkem může dojít k uplatnění scénáře, je třeba do analýzy LOPA promítnout i scénář s nežádoucím nárůstem teploty způsobeným neukončením ohřevu. Vedle toho je stejně jako u předchozích uspořádání třeba zvážit, jaká je možnost vnějšího vlivu, např. možnost předložení znečištěných vstupních látek.

Pro polovsádkový reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny selhání chlazení nebo míchání, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného vstupu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,

- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Polovsádkové uspořádání reaktoru s sebou vedle scénářů spojených s odchylkami odvodu a přívodu tepla a vstupních látek přináší další možnosti, jak může dojít k nežádoucímu nárůstu teploty. Jedná se o scénáře, kdy dojde k nárůstu uvolněného reakčního tepla vlivem nežádoucího nárůstu rychlosti dávkování některé z reakčních komponent. Vedle toho je stejně jako u předchozích uspořádání třeba zvážit, jaká je možnost vnějšího vlivu, např. možnost předložení znečištěných vstupních látek.

Pro průtočný reaktor

Systematicky prozkoumat:

- možné příčiny selhání chlazení nebo míchání, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nezastavení ohřevu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného vstupu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího nesprávného odvodu, a to včetně obou druhů vnějších vlivů,
- možné příčiny nežádoucího ovlivnění vnějších zdrojů reagentů oběma druhy vnějších vlivů.

Základní scénáře však stejně jako v předchozích případech vyplývají především ze selhání chlazení, vnějšího vlivu (např. vstupu cizorodých látek do reakční směsi), nezastavení ohřevu nebo nesprávného dávkování vstupních látek. Tyto scénáře souvisejí s nežádoucím nárůstem teploty.

Průtočné uspořádání reaktoru ale přináší další potenciálně významný scénář, rozdílný proti předešlým uspořádáním. Tím je selhání odvodu reakční směsi z reaktoru. Není-li reakční směs odváděna, může dojít k nežádoucímu nárůstu koncentrace produktů, které mohou podléhat sekundární rozkladné reakci, a tím pádem ke snížení T_D .

6.4 Úprava postupu MLRAP

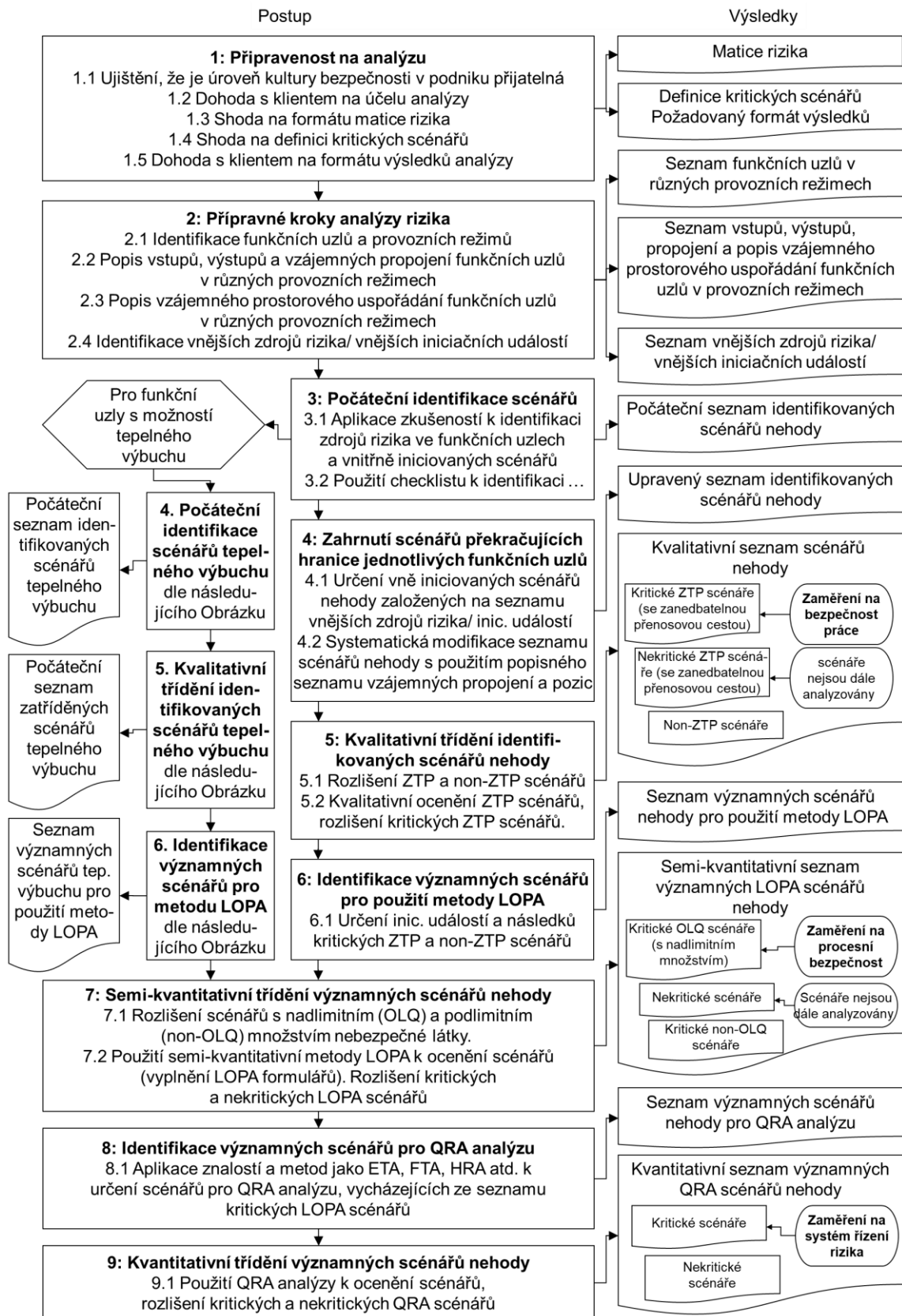
V části 4.6 byl vysvětlen původní vývojový diagram víceúrovňového postupu analýzy rizika MLRAP (Obrázek 7 na straně 60) a jeho limity. Pro funkční uzly, kde je možný tepelný výbuch, je nutné vytvořit speciální cestu v diagramu MLRAP. Tato cesta se skládá ze tří kroků podobných krokům 4 až 6 v původním MLRAP. Obrázek 11 znázorňuje začlenění scénářů tepelného výbuchu do postupu MLRAP. Podrobný popis toho, jak dospět k identifikaci příslušných scénářů tepelného výbuchu vhodných pro semikvantitativní analýzu LOPA, je založen na poznacích, které uvádí Tabulka 5. Pro určení výsledku v konkrétní situaci byl

vytvořen podrobný vývojový diagram (Obrázek 12, který má celkem tři listy), při jehož průchodu uživatel analyzuje, zda aktuální typ iniciace události lze použít na konkrétní funkční uzel. Tento vývojový diagram začíná až v kroku 4 postupu MLRAP, což je důvod, proč číslování kroků ve vývojovém diagramu začíná číslem 4.

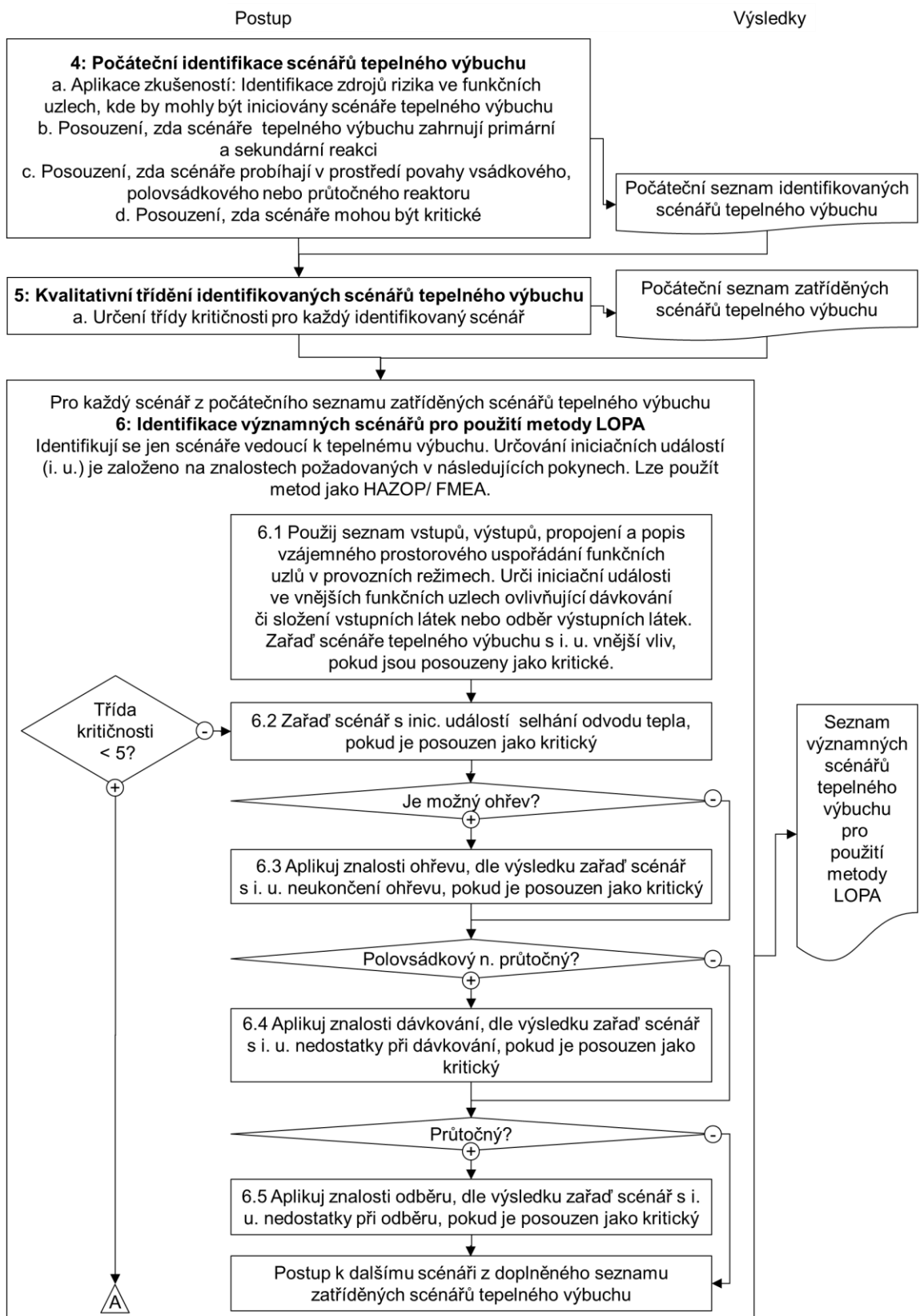
6.5 Závěrečné kroky postupu MLRAP

Po identifikaci scénářů tepelného výbuchu pomocí použití diagramů z předchozí části 6.4 je pro konkrétní funkční uzel vytvořena malá množina scénářů připravených pro analýzu metodou LOPA. Jde o scénáře, které mají význam pro reprezentaci možnosti tepelného výbuchu v konkrétní situaci daného funkčního uzlu. Tím je splněn cíl kroku 6 postupu MLRAP.

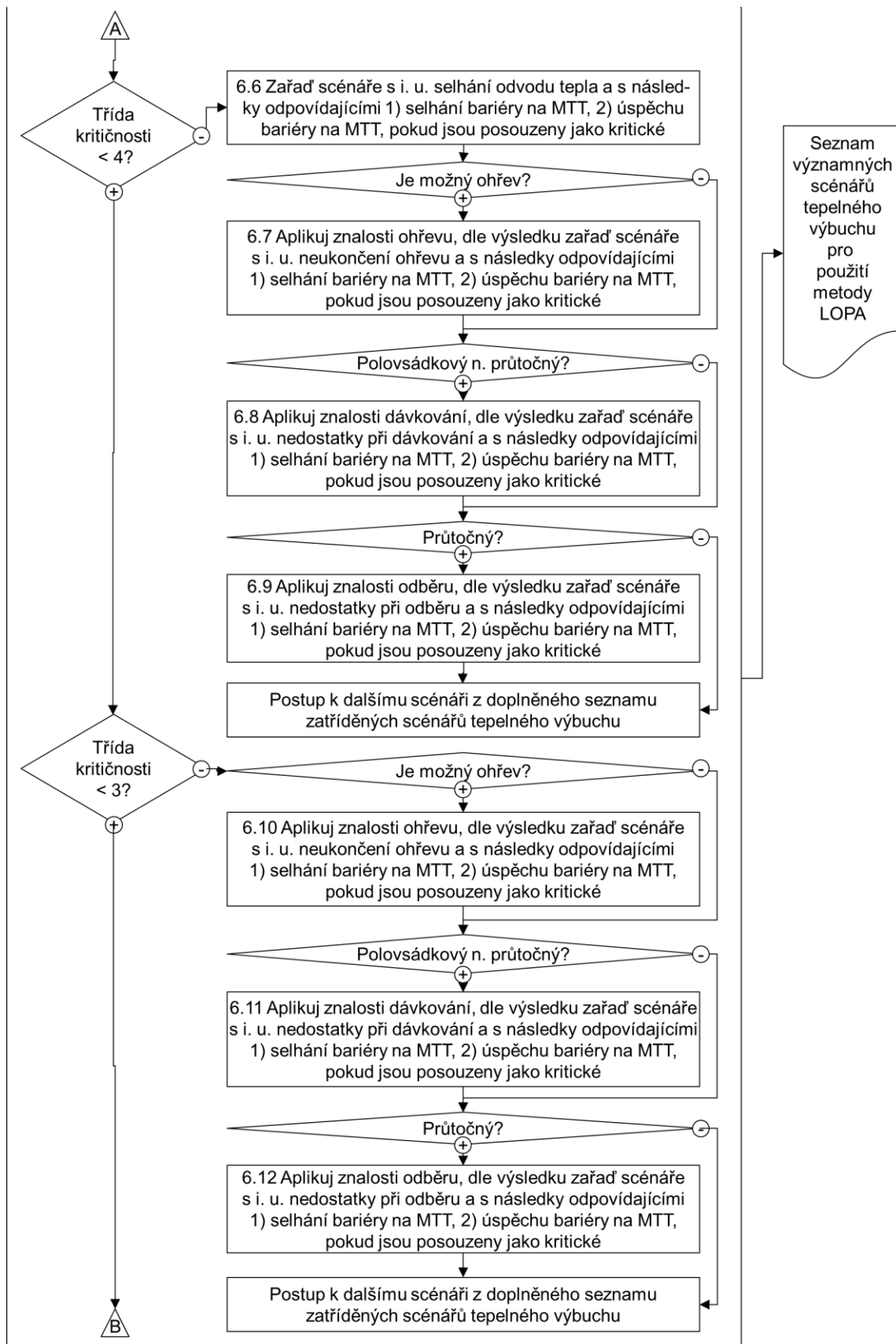
Následující kroky postupují standardně opět podle původního postupu MLRAP, který ukazuje Obrázek 7 na straně 60. V kroku 7 se provádí semikvantitativní hodnocení identifikovaných scénářů metodou LOPA. Po hodnocení je možné scénáře roztrždit do množin podle pravého sloupce obrázku. Pokud analýza rizika v této fázi nedospěla k uspokojivým výsledkům, může následovat ještě kvantitativní analýza vybraných scénářů, jak naznačují kroky 8 a 9 postupu MLRAP.



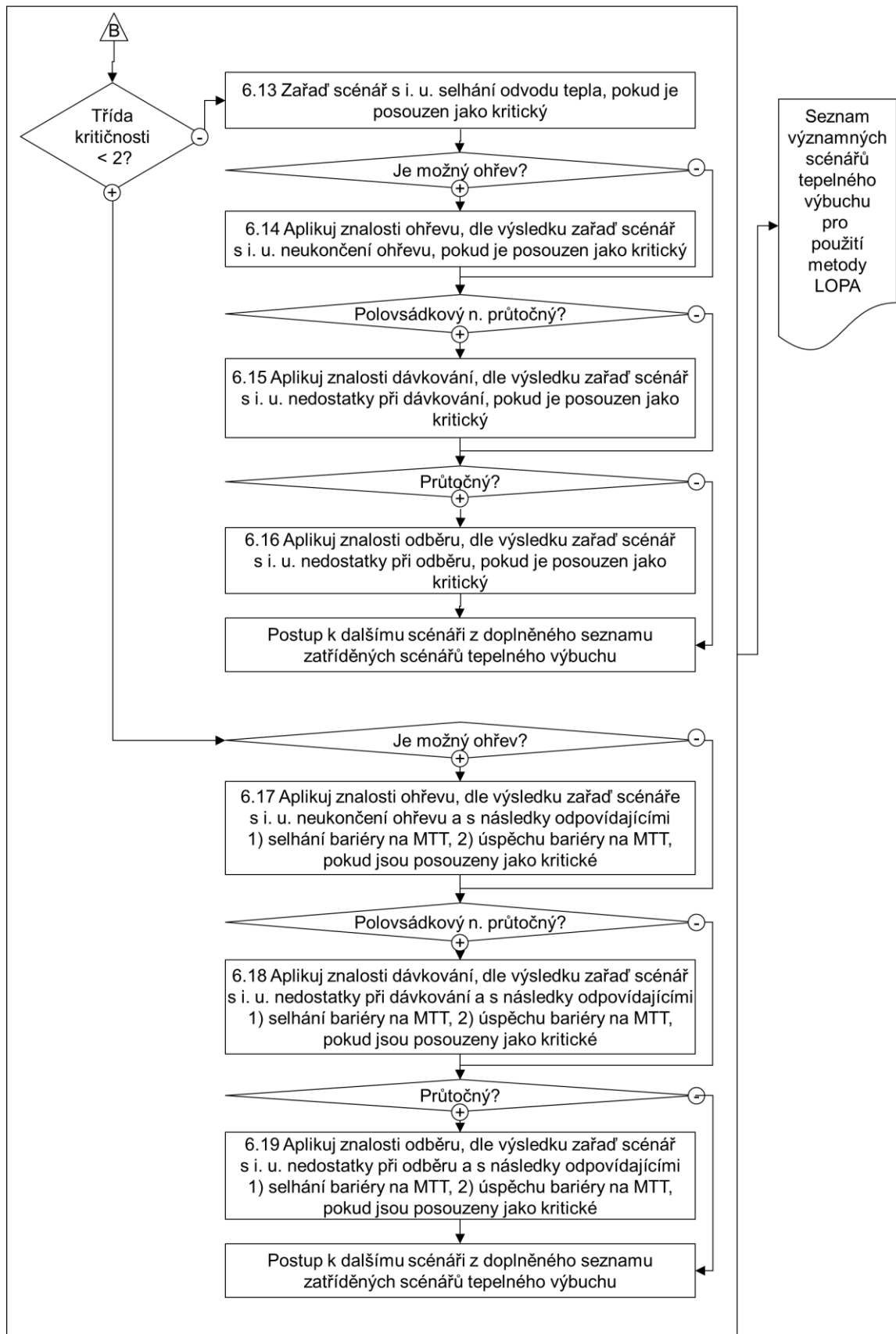
Obrázek 11. Upravený postup MLRAP.



Obrázek pokračuje na další straně.



Obrázek pokračuje na další straně.



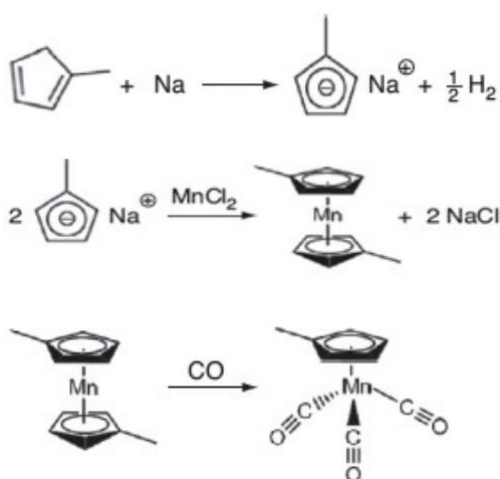
Obrázek 12. Identifikace scénářů tepelného výbuchu pro použití LOPA.

7 PŘÍKLADY PROCESŮ S HROZBOU TEPELNÉHO VÝBUCHU

Nově navržený postup analýzy rizika je názorně předveden na třech ilustračních příkladech. Prvním z nich je výroba trikarbonyl-(methylcyklopentadienyl)manganu, která byla použita již v části 1.2.1 jako motivační příklad. V praktické části této práce slouží coby příklad procesu probíhajícího ve vsádkovém reaktoru. Jako příklad procesu, který je prováděn v polovsádkovém reaktoru, byla zvolena výroba methyl-nitrátu v poloprovozním měřítku. Výroba fenolu kumenovým způsobem probíhá v průtočném dokonale míchaném reaktoru. Příklad vztahující se na tuto výrobu se však zabývá jen pomocnou nádrží, která má povahu vsádkového reaktoru.

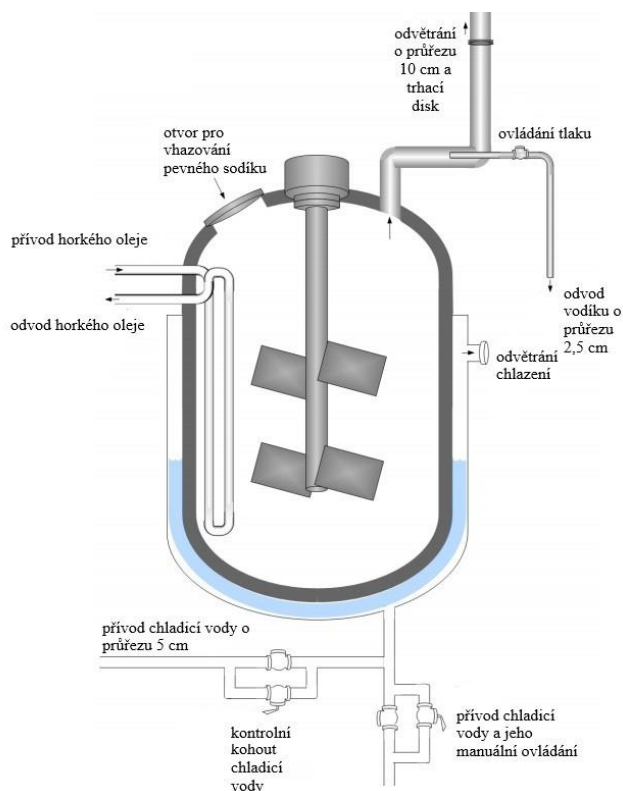
7.1 Výroba trikarbonyl-(methylcyklopentadienyl)manganu (MCMT)

Výroba, respektive havárie při výrobě MCMT byla popsána již v části 1.2.1. Obrázek 13 zachycuje chemismus výroby MCMT, která probíhá ve třech krocích. Prvním je metalační reakce, při které reaguje methylcyklopentadien (MCPD) s kovovým sodíkem za vzniku methylcyklopentadienidu sodného a vodíku. V této fázi výroby došlo v T2 Laboratories k selhání chlazení a následnému ujetí reakce způsobeném rozkladem diglymu (bis(2-methoxyethyl) ether) použitého v reakční směsi jako rozpouštědlo. V dalším kroku reaguje methylcyklopentadienid sodný s chloridem manganatým za vzniku bis(methylcyklopentadienyl)manganu. Tento meziproduct je nakonec podroben reakci s oxidem uhelnatým za vzniku konečného produktu.



Obrázek 13. Chemismus výroby MCMT. Viz U. S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD (2009).

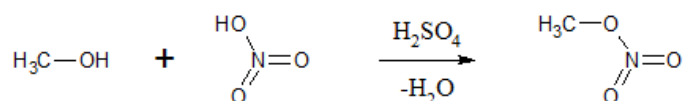
Zde uvedená analýza rizika se omezuje pouze na první krok výroby MCMT, tedy na reakci methylycyklopentadienu se sodíkem. Reakce se realizuje v reaktoru, který zobrazuje Obrázek 14. Vedle chlazení je reaktor opatřen spirálami pro ohřev, potrubím pro odvod vznikajícího vodíku o průměru 2,5 cm, odlehčovací trasou o průměru 10 cm zakončenou trhacím diskem a otvorem pro vhazování kusového sodíku.



Obrázek 14. Reaktor na výrobu MCPD. Podle U. S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD (2009).

7.2 Výroba methyl-nitrátu (MN)

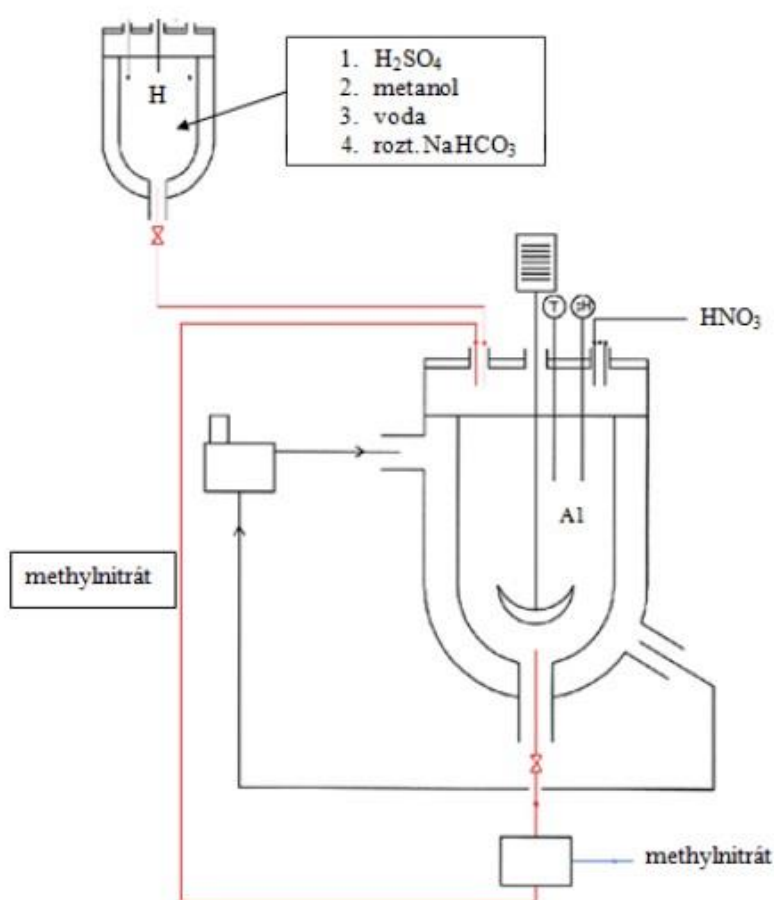
Jako příklad procesu, který je prováděn v polovsádkovém reaktoru, byla zvolena výroba methyl-nitrátu. Tu ve své práci podrobně popisuje MOUČKOVÁ (2014). Obrázek 15 zachycuje nitraci (esterifikaci) methanolu, jejímž produktem je methyl-nitrát (MN).



Obrázek 15. Chemismus výroby methyl-nitrátu. Viz MOUČKOVÁ (2014).

Methyl-nitrát je vyráběn v polovsádkovém reaktoru. Obrázek 16 zachycuje schéma použitého duplikátorového reaktoru. Sestává z vlastní skleněné nádoby chlazené solankou, ke kteréžto nádobě je připojen zásobník nitrační směsi. Reaktor je tedy tvořen okruhem solankového chlazení a částmi pro reagující látky.

Nejprve se předloží kyselina dusičná, která se vychladí na 0 °C. Přidáním koncentrované kyseliny sírové se připraví nitrační směs. K této směsi je poté dávkován methanol tak, aby teplota reakční směsi nepřesáhla 15-20 °C. Po ukončení nitrace se vrchní organická vrstva promyje vodou a poté 5 % roztokem hydrogenuhličitanu sodného.

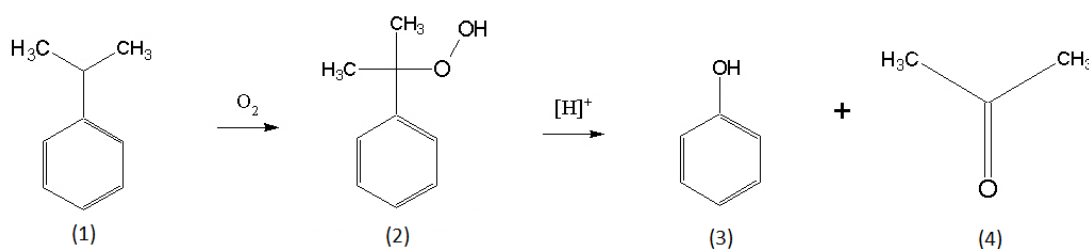


Obrázek 16. Reaktor na výrobu methyl-nitrátu. Viz MOUČKOVÁ (2014).

7.3 Kumenový způsob výroby fenolu

Kumenový způsob výroby fenolu je v současnosti dominantní technologií z hlediska objemu produkce této látky, která je důležitou výchozí surovinou pro výrobu polymerů, léčiv a celé řady dalších produktů. Hockův proces, jak bývá tato technologie také označována, je zároveň

zdrojem acetonu, který nachází široké využití především jako rozpouštědlo. Obrázek 17 znázorňuje chemismus Hockova procesu. V prvním kroku dochází k oxidaci kumenu (1) na kumenhydroperoxid (2). V druhém kroku dochází ke štěpení tohoto vysoce nestabilního meziprojektu katalytickým množstvím minerální kyseliny za vzniku fenolu (3), acetonu (4) a malého procenta nežádoucích produktů bočných reakcí. S tímto obecným popisem Hockova procesu se můžeme seznámit např. V ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA (2011). Dále bude tato technologie podrobněji popsána především z pohledu látek účastnících se výroby, jejich koncentrací a teplot a tlaků v technologii. Způsoby výroby jsou dva: mokrý a suchý.



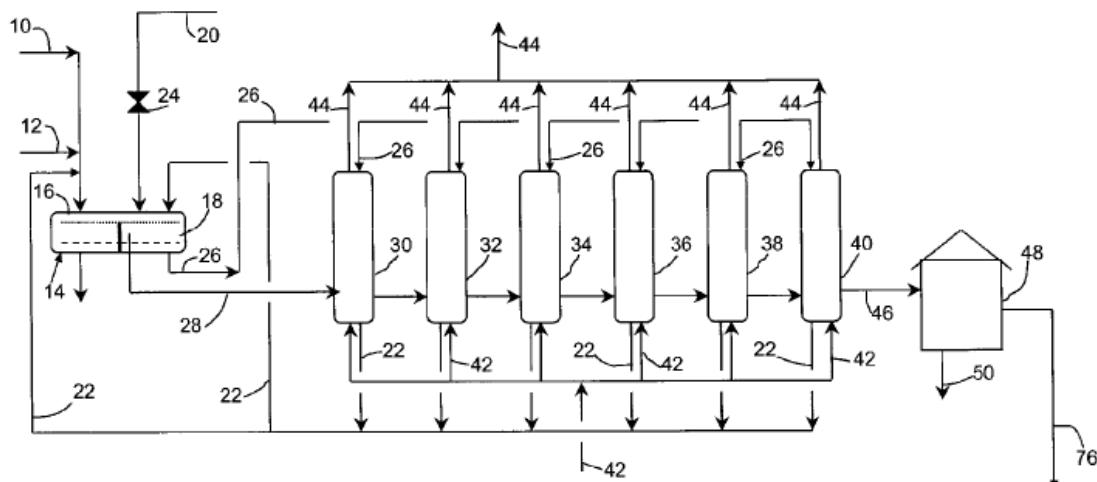
Obrázek 17. Chemismus Hockova procesu. Viz ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA (2011).

7.3.1 Mokrý kumenový způsob

„Mokrý“ kumenový způsob výroby fenolu je starší. Detailní popis této technologie lze nalézt v patentu, jenž podal FULMER ET AL (2002). Jejím základem je oxidace kumenu vzdušným kyslíkem v sérii oxidačních kolon. Obrázek 18 zachycuje blokové schéma oxidační části výroby. Společně s kumenum (10) vstupuje do oxidační reakce i vodný alkalický roztok (20), který vytváří s organickou fází kumenu emulzi (28). Tato emulze je následně probublávána v kolonách 30, 32, 34, 36, 38 a 40 předupraveným vzduchem (42). Tok z poslední kolony v sérii (46) je veden do koalescenčního filtru (48), kde je emulze rozdělena na vodnou fázi (50) a organickou fázi (76), která je dále vedena k zakoncentrování.

Výhodou použití zásaditého roztoku je to, že zajišťuje dobrý kontakt kyslíku s organickou fází a neutralizuje bočné produkty, které mohou mít negativní vliv na průběh hlavní reakce. Z pohledu bezpečnosti procesu je přítomnost alkalického roztoku žádoucí ve dvou ohledech. Prvním je neutralizace výše zmiňovaných bočných produktů, které mohou snižovat teplotu rozkladu vznikajícího CHP. Druhým je to, že voda vzhledem ke svému relativně vysokému výparnému teplu snižuje riziko ujetí oxidační reakce. Zřejmě hlavní nevýhodou přítomnosti vody v reakční směsi je nutnost použití koalescenčního filtru, který po ukončení oxidace rozděluje emulzi na vodnou a organickou fázi. Oxidace probíhá při teplotě 70–120 °C a tlaku cca

350-700 kPa. Koncentrace CHP se v první oxidační koloně pohybuje okolo 5 % hm. a v poslední od 30 % hm. výše.

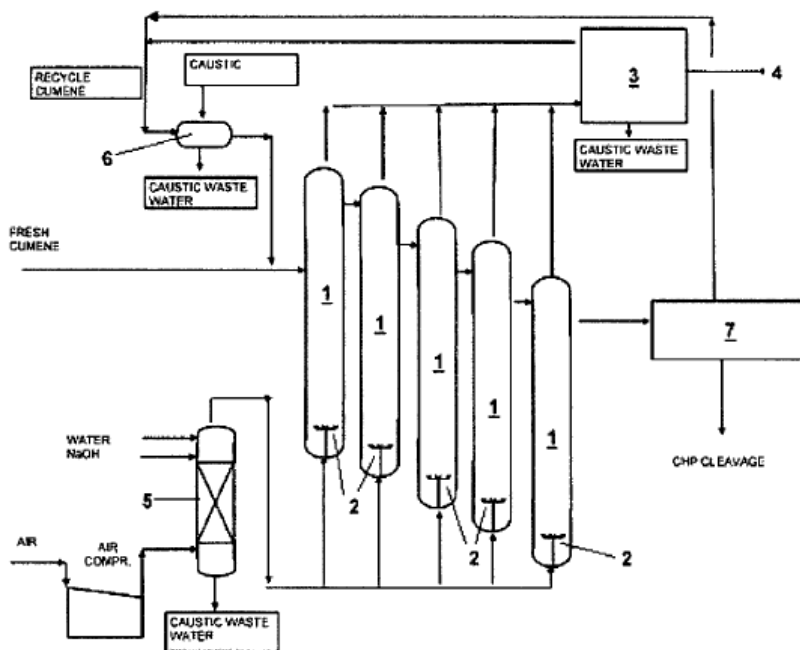


Obrázek 18. Oxidační část mokrého Hockova procesu. Viz FULMER ET AL (2002).

7.3.2 Suchý kumenový způsob

PUROLA & MANNERLA (2015) ve svém patentu konstatují, že výše popisovaný mokrý kumenový způsob je v současnosti nahrazován suchým kumenovým způsobem. Chemismus procesu je shodný jako v případě mokrého způsobu. Obrázek 19 znázorňuje základní instrumentální uspořádání, které je podobné jako u mokrého kumenového způsobu. Kumen je přiváděn do oxidačních kolon (1), kde je do nich pomocí dispergátorů probubláván předupravený vzduch (2). Proud z poslední kolony je veden k zakoncentrování (7).

Hlavní rozdíl oproti mokrému kumenovému způsobu tkví v tom, že oxidace se neúčastní zásaditý vodný roztok, který by emulsifikoval kumen. Odpadají tak sice obtíže s rozdělováním emulze na vodnou a organickou fázi, ale systém nemůže být evaporativně ochlazován odpařováním vody. Z tohoto důvodu je třeba, aby byly kolony vybaveny chladičími spirálami. Oxidace probíhá při teplotách 90-115 °C, přičemž teploty klesají od nejvyšší teploty v první koloně po nejnižší teplotu v koloně poslední. Oproti tomu koncentrace CHP roste od první kolony až do svého maxima 32 % hm. v poslední koloně. Tlak ve všech kolonách je 100-1000 kPa.



Obrázek 19. Oxidační část suchého Hockova procesu. Viz PUROLA & MANNERLA (2015).

8 PŘÍKLADY APLIKACE UPRAVENÉHO POSTUPU MLRAP

V této kapitole je předvedeno, jak lze modifikovaný postup MLRAP použít na tři příklady z předchozí kapitoly tak, aby analýza rizika zahrnovala scénáře tepelného výbuchu. Ve všech třech příkladech je postup aplikace MLRAP rozdělen do tří částí. V první části se reprodukuje to nejnezbytnější z prvních čtyř kroků postupu MLRAP, druhá část se věnuje zařazení kritičnosti analyzovaného funkčního uzlu neboli pátému kroku upraveného postupu, a poslední část popisuje realizaci pátého a šestého kroku upraveného postupu MLRAP - identifikaci scénářů pro LOPA a semikvantitativní hodnocení scénářů metodou LOPA. Jako zdroj pravděpodobnostních údajů je většinou používána příručka AICHE IEIPL (2015), ve třetím příkladu navíc také příručka AICHE PERD (1989).

8.1 Aplikace MLRAP na výrobu MCMT

Tento příklad je inspirován proslulou a dobře popsanou nehodou ve vsádkovém reaktoru, kde se uplatnila nedostatečná znalost chemismu reakce. Chybělo povědomí o možné sekundární exotermní reakci. Příklad demonstruje, že aplikace navrženého postupu analýzy rizika by provozovatele přiměla prozkoumat lépe chemismus a zjistit, že provoz reaktoru představuje nepřijatelné riziko. Úpravy systému, ke kterým by to mohlo vést, jsou zmíněny jen pro úplnost.

8.1.1 První čtyři kroky postupu MLRAP

Tato analýza rizika neřeší vztahy s klientem. Vzniká pouze na základě popisu poskytnutého U. S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD (2009). Krok 1: Přípravenost na analýzu je zde proto uskutečněn pouze formálně.

Posouzení kultury bezpečnosti nehraje v této analýze rizika žádnou roli. A to přesto, že právě nízká kultura bezpečnosti v T2 Laboratories Inc. se stala jedním z motivů pro vznik této práce (viz část 1.2.1). THEIS (2014) totiž píše, že její provozovatelé neměli dostatečné znalosti o termochemii reakce. Nedbali ani několika menších ujetí reakce, které havárii předcházely, ale které neměly tak tragické následky.

Vzhledem k tomu, že zde uvedená analýza rizika slouží pouze jako ilustrativní příklad, byla jako matice rizika pro hodnocení scénářů zvolena matice, kterou zobrazuje Tabulka 4 na straně 56.

V kroku 2: Příprava analýzy rizika se neprovádí soustavné rozdělení celého systému na uzly a identifikace provozních režimů. Analýza se zaměřuje na jediný funkční uzel - duplikátorový reaktor, který ukazuje Obrázek 14. V jedné a téže nádobě reaktoru se odehrává nejprve metalační reakce methylycyklopentadienu se sodíkem a v druhém kroku (transmetalaci reakce) je sodík nahrazen manganem za vzniku konečného produktu. Jednalo-li by se o kompletní analýzu rizika, zahrnovala by i transmetalaci reakci, protože i tato reakce má potenciál způsobit tepelný výbuch. Tato ilustrativní analýza rizika se však zaměřuje na jediný funkční uzel a jediný provozní režim - metalační reakci, která byla příčinou havárie.

Přestože by v areálu T2 Laboratories bylo možno identifikovat další funkční uzly, některé z nich pravděpodobně i s možností exotermní reakce, tato analýza je pomíjí. Nezabývá se proto ani popisem vzájemných propojení a prostorových vztahů funkčních uzlů. Ani vnější zdroje rizika nebere v potaz.

Krok 3: Počáteční identifikace scénářů nehody a krok 4: Počáteční identifikace scénářů tepelného výbuchu jsou za těchto okolností shodné a snadné. Jediným scénářem v počáteční množině je scénář, který ukazuje Obrázek 4 na straně 35, a to pro metalační reakci methylycyklopentadienu se sodíkem v duplikátorovém reaktoru.

Výsledky analýzy rizika jsou ve formátu formuláře uvedeném již v popisu metody LOPA. Tabulka 3 znázorňuje tento formulář LOPA s původními anglickými popisy. Příloha 3 uvádí

vyplněné formuláře LOPA s popisy přeloženými do češtiny. Obsahuje analýzy všech scénářů identifikovaných v části 8.1.3. Výsledky analýzy pro větší přehlednost shrnuje Tabulka 6.

8.1.2 Určení třídy kritičnosti

Z popisu procesu dle U. S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD (2009) vyplývá, že T_p odpovídá 177 °C. Metalační reakce se účastnilo 593 kg sodíku, což odpovídá 26 kmol. Při reakci se uvolní 45 kJ/mol. Ze vztahu (12) vypočítáme reakční teplo, které činí 1 170 MJ. Celková tepelná kapacita systému činí 16 MJ/K. Adiabatický teplotní nárůst poté vypočteme z rovnice (13). Pro výpočty byly použity výchozí hodnoty, které uvádí WILLEY ET AL. (2010).

$$Q = n_{Na} \cdot \Delta Q \quad (12)$$

$$Q = 26.45 = 1\,170 \text{ MJ}$$

$$\Delta T_{AD} = \frac{Q}{c_p} \quad (13)$$

$$\Delta T_{AD} = \frac{1\,170}{16} = 73 \text{ °C}$$

Hodnota MTT je dána složením reakční směsi a pracovním tlakem v systému, který byl na začátku procesu nastaven na 345 kPa.

BERGERON & LIMPER (1959), na základě jejichž patentu byla technologie procesu navržena, uvádějí tato množství výchozích látek: 66 mol sodíku, 37 mol dimeru methylcyklopentadienu a 32 mol diglymu. Po zahřátí dochází k rozštěpení dimeru MCPD na 74 mol MCPD, což odpovídá asi 10 % molárnímu přebytku oproti sodíku. Jak vyplývá ze vztahu (14) molární zlomek diglymu činí 0,30, molární zlomek MCPD 0,70. Na sodík není ve výpočtu brán zřetel, protože se s organickými rozpouštědly nemísí a jeho tlak sytých par je zanedbatelný, tudíž nemá na MTT vliv. Podle projektu DIPPR (2017) je teplota varu MCPD při tlaku 345 kPa 118 °C a teplota varu diglymu 212 °C. Budeme-li předpokládat platnost Raoultova zákona, lze na základě vztahu (15) vypočítat hodnotu MTT na počátku reakce, která činí 147 °C.

$$X_{diglym} = \frac{n_{diglym}}{n_{diglym} + n_{MCPD}} \quad (14)$$

$$X_{diglym} = \frac{32}{32+74}$$

$$MTT = X_{diglym} \cdot T_{v\,diglym} + X_{MCPD} \cdot T_{v\,MCPD} \quad (15)$$

$$MTT = 0,3.212 + 0,7.118 = 147 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Podle procesního postupu měl operátor při této teplotě vypnout ohřev. Z výpočtů vyplývá, že na počátku je MTT nižší než T_p , která činí $177 \text{ }^{\circ}\text{C}$. To je ovšem dáno tím, že v průběhu reakce je spotřebováván MCPD, který je v daném roztoku níže vroucím rozpouštědlem, což postupně zvyšuje teplotu varu roztoku. Zároveň s úbytkem MCPD roste koncentrace methylcyklopentadienu sodného, který jakožto netěkavá látka také zvyšuje T_v . Z uvedených faktů vyplývá, že MTT v průběhu procesu roste. Podle U. S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD (2009) T_D činí $199 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Proces tedy probíhá při T_p $177 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ΔT_{AD} rozkladné reakce jeho teplotu může posunout až na $MTSR$ $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, čemuž zpočátku brání MTT $147 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Z porovnání výše uvedených a vypočtených teplotních parametrů procesu vyplývá, že proces přechází ze čtvrté do páté třídy kritičnosti.

Lze pokládat za jisté, že nejpozději při určování třídy kritičnosti by se pozornost analytika upřela na nezbytnost detailnějšího poznání chemismu reakce.

8.1.3 Identifikace scénářů pro LOPA, jejich semikvantitativní klasifikace

Krok 6: Identifikace scénářů pro použití metody LOPA začíná, jak ukazuje Obrázek 12, úkolem 6.1 zaměřeným na identifikaci scénářů přesahujících hranice funkčních uzlů. V tomto zjednodušeném příkladu není nutno používat metod, jako je HAZOP nebo FMEA. I bez těchto pomůcek lze identifikovat první scénář, který má být analyzován, totiž scénář vyvolaný vnějším vlivem. V daném případě byl jako možný vnější vliv určen vstup nežádoucích reaktantů do reakční směsi. Odpovídající scénář bude označen MCMText.

Vzhledem k tomu, že analyzovaný proces byl zařazen do páté třídy kritičnosti, druhou možnost představuje podle úkolu 6.2 (viz Obrázek 12) scénář iniciovaný selháním chlazení/odvodu tepla. Bude označen MCMTcf. Vzhledem k tomu, že ohřev je možný, nastupuje úkol 6.3 a z průchodu diagramem vychází, že je nutné analyzovat scénář spojený s nezastavením ohřevu MCMTnsh.

Analýzu LOPA těchto tří scénářů dokumentují první tři vyplněné formuláře, které uvádí Příloha 3. Klasifikaci následků a kritéria přijatelnosti pomohly vyřešit Tabulka 2 na straně 53 a Tabulka 4 na straně 56. Zatímco scénář MCMText končí následky ve třídě IV a tudíž kritériem přijatelnosti je četnost menší než 10^{-3} /rok, v případě scénářů MCMTcf a MCMTnsh by následky dosáhly třídy VI a kritériem přijatelnosti je proto četnost menší než 10^{-5} /rok.

Toto zařídění následků potvrzuje následující odhad následků exploze reaktoru provedený podle vzorců v části 4.3.2:

Z údajů, které uvádí WILLEY ET AL. (2010), vyplývá, že p_b je větší než 84 bar a $V = 9273 \text{ dm}^3$. Hodnota trhacího tlaku p_b a Tabulka 1 za pomoci lineární interpolace vedou k určení, že $R_{40} > 2,50$; $R_{80} > 1,33$ a $R_{100} > 0,63$. Následné použití vzorců (10) a (11) vede k odhadům, že zóna úplného zničení bude mít poloměr r_{100} větší než 10 m a poloměry r_{80} a r_{40} budou po řadě větší než 20 a 40 m.

Tabulka 6 je shrnutím výsledku aplikace vylepšeného postupu MLRAP. Na základě třídy kritičnosti procesu a typu reaktoru vplynuly následující scénáře pro analýzu rizika: selhání chlazení, nezastavení ohřevu a vnější vliv.

Tabulka 6. Shrnutí výsledků LOPA pro scénáře ve výrobě MCMT

Název scénáře	Vnější vliv MCMT _{ext}	Selhání chlazení MCMT _{cf}	Nezastavení ohřevu MCMT _{nsh}
Iniciační událost (/rok)	0,001	0,00001	0,00001
Umožňující událost nebo podmínka	N/A	N/A	N/A
Podmiňující modifikátory	N/A	N/A	N/A
Celková PFD pro všechny IPL	N/A	0,01	0,01
Frekvence zmírněné události	0,1	0,001	0,001
Kritéria tolerance rizika	0,001	0,00001	0,00001
Splnění hodnoty tolerance	Ne	Ne	Ne

Výsledky zřetelně ukazují nepřijatelnost rizika funkčního uzlu reaktor při metalacní reakci. Kvůli dosažení přijatelnosti scénáře MCMT_{ext} by bylo žádoucí do operačního postupu zařadit vstupní kontroly reaktantů, k dosažení přijatelnosti scénářů MCMT_{cf} a MCMT_{nsh} by i za předpokladu, že průměr odlehčovací trasy a otevírací tlak trhacího disku jsou správně zvoleny, bylo nezbytné vybavit reaktor záložním chladicím systémem a bezpečnostním přístrojovým systémem řízení teploty, oboje s úrovní Safety Integrity Level (SIL) 2.

8.2 Aplikace MLRAP na poloprovozní výrobu methyl-nitrátu (MN)

Následující část je věnována analýze rizika poloprovozu výroby methyl-nitrátu, jak jej popisuje MOUČKOVÁ (2014). Příklad předvádí použití upraveného postupu MLRAP na polovsádkovém procesu. Výsledky ukazují, jak by mohl být výrobní systém vylepšen, aby riziko s výrobou spojené bylo přijatelné.

8.2.1 První čtyři kroky postupu MLRAP

Tato analýza rizika neřeší vztahy s klientem. Vzniká pouze na základě popisu poskytnutého výše citovanou literaturou. Krok 1: Přípravenost na analýzu je zde proto uskutečněn pouze formálně.

Kultura bezpečnosti se podobně jako v části 8.1.1 nenachází v oblasti zájmu této analýzy rizika. Vzhledem k tomu, že zde uvedená analýza rizika slouží pouze jako ilustrativní příklad, byla pro hodnocení použita matice rizika, kterou zobrazuje Tabulka 4 na straně 56.

V kroku 2: Příprava analýzy rizika se provádí rozdělení systému na funkční uzly a identifikace provozních režimů. Analyzovaný reaktor lze rozdělit na dva uzly, a to zásobník nitrační směsi H a vlastní reaktor (viz Obrázek 16). Kdyby šlo o kompletní analýzu rizika, zahrnovala by i zásobník nitrační směsi, protože nitrační směs bezesporu je zdrojem rizika. Jedná se však o ilustrativní analýzu rizika, v níž je analyzován pouze jediný uzel v jediném režimu, a to reaktor v režimu nitrace methanolu.

Tato analýza se nezabývá popisem vzájemných propojení a prostorových vztahů funkčních uzlů. Ani vnější zdroje rizika nebere v potaz.

V krocích 3 a 4 je jako jediný scénář v počáteční množině scénářů nehody stanoven scénář, který ukazuje Obrázek 4 na straně 35, a to pro reakci nitrace methanolu v reaktoru, který zobrazuje Obrázek 16.

Výsledky analýzy rizika jsou ve formátu formuláře LOPA. Příloha 3 uvádí vyplněné formuláře LOPA. Obsahuje analýzy všech scénářů identifikovaných v části 8.2.3. Výsledky analýzy pro větší přehlednost shrnuje Tabulka 7.

8.2.2 Určení třídy kritičnosti

Nitrační reakce se účastní 65 mol kyseliny dusičné a 57 mol methanolu. YAWS (2003) uvádí, že reakční teplo této reakce je při teplotě procesu 120 kJ/mol. Ze vztahu (16) vypočteme reakční teplo. Měrnou tepelnou kapacitu produktů reakce určíme na základě hodnot nalezených v projektu DIPPR (2017) podle vztahu (17). Z podílu reakčního tepla a tepelné kapacity produktů reakce (18) vypočteme adiabatický teplotní nárůst, který činí 362 °C.

$$Q = n_{\text{methanol}} \cdot \Delta Q \quad (16)$$

$$Q = 57 \cdot 120 = 6\,840 \text{ kJ}$$

$$c_p = (c_{pH_2SO_4} \cdot w_{H_2SO_4}) + (c_{pHNO_3} \cdot w_{HNO_3}) + (c_{pMEN} \cdot w_{MEN}) + (c_{pH_2O} \cdot w_{H_2O}) \quad (17)$$

$$c_p = (1,42 \cdot 0,40) + (1,75 \cdot 0,05) + (2,04 \cdot 0,45) + (4,18 \cdot 0,10) = 1,99 \text{ kJ/kgK}$$

$$\Delta T_{AD} = \frac{Q}{c_p \cdot m} \quad (18)$$

$$\Delta T_{AD} = \frac{6\,840}{9,495 \cdot 1,99} = 362 \text{ }^\circ\text{C}$$

Hodnota MTT je dána teplotou varu zbytku nitrační směsi, která tvoří vodnou fázi. Ze vztahů (19), (20) a (21) byly nejprve vypočteny molární zlomky jednotlivých složek. Z těchto molárních zlomků a hodnot T_v jednotlivých složek vodné fáze za atmosférického tlaku získaných z projektu DIPPR (2017) byla podle Raultova zákona (31) stanovena hodnota MTT , která činí $157 \text{ }^\circ\text{C}$. Tato hodnota je vysoko nad T_D , která odpovídá $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Jak již bylo uvedeno výše, T_p je dána intervalem $15\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$X_{H_2SO_4} = \frac{n_{H_2SO_4}}{n_{H_2SO_4} + n_{HNO_3} + n_{H_2O}} \quad (19)$$

$$X_{H_2SO_4} = \frac{38}{38+8+57} = 0,37$$

$$X_{HNO_3} = \frac{n_{HNO_3}}{n_{H_2SO_4} + n_{HNO_3} + n_{H_2O}} \quad (20)$$

$$X_{HNO_3} = \frac{8}{38+8+57} = 0,08$$

$$X_{H_2O} = 1 - (X_{H_2SO_4} + X_{HNO_3}) \quad (21)$$

$$X_{H_2O} = 1 - (0,37 + 0,08) = 0,55$$

$$MTT = X_{H_2SO_4} \cdot T_{v\,H_2SO_4} + X_{H_2O} \cdot T_{v\,H_2O} + X_{HNO_3} \cdot T_{v\,HNO_3} \quad (22)$$

$$MTT = 0,37 \cdot 275 + 0,55 \cdot 100 + 0,08 \cdot 83 = 157 \text{ }^\circ\text{C}$$

T_p by se měla pohybovat v rozmezí $15\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T_{AD} 362 \text{ }^\circ\text{C}$ ji může ohřát až na $MTSR 382 \text{ }^\circ\text{C}$, MTT činí $157 \text{ }^\circ\text{C}$. Z poměru teplotních parametrů vyplývá, že proces výroby methyl-nitrátu se řadí do páté třídy kritičnosti.

8.2.3 Identifikace scénářů pro LOPA, jejich semikvantitativní klasifikace

Následující text je podobně jako v předchozím příkladu popisem aplikace vývojového diagramu. Obrázek 12 určuje, jaké scénáře by měly být podrobeny analýze rizika.

První scénář, který má být analyzován, je podle úkolu 6.1 scénář vyvolaný vnějším vlivem. Vzhledem k tomu, že analyzovaný systém je poměrně jednoduchý, při identifikaci scénářů přesahujících hranice funkčních uzlů lze vycházet ze zkušenosti. V daném případě bylo jako možný vnější vliv určeno vnesení nečistot např. nežádoucí příměs, která do nitryce vstoupí ze zásobníku. Při určování možných následků této iniciační události byly rozlišeny dva případy podle toho, jestli je nebo není v době nehody u reaktoru přítomna obsluha. Identifikovány tedy jsou dva scénáře označené jako MNextA a MNextB.

Analyzovaný proces byl zařazen do páté třídy kritičnosti. Další možný scénář může být podle úkolu 6.2 iniciovaný selháním chlazení. Stejně jako v předchozím případě při určování možných následků této iniciační události byly rozlišeny dva případy podle toho, jestli je nebo není v době nehody u reaktoru přítomna obsluha. Identifikovány tedy jsou dva scénáře označené jako MNcfA a MNcfB.

Podle úkolu 6.3 se má zvážit, zda je nutné analyzovat scénář spojený s nezastavením ohřevu. Ohřev však proces nevyužívá, tudíž ani scénář spojený s jeho nezastavením není relevantní.

Vzhledem k tomu, že jde o polovsádkový reaktor, podle úkolu 6.4 se má zjišťovat, zda je třeba analyzovat nedostatky při dávkování neboli nesprávný vstup. Dávkovanou látkou je methanol, dávkování využívá gravitačního toku otvorem omezené velikosti. Analýza dochází k závěru, že dávkování methanolu je konstrukčně řešeno inherentně bezpečně (povolenou rychlost dávkování nelze překročit). Scénář druhu nesprávný vstup proto tato analýza nezohledňuje.

Analýzu LOPA identifikovaných čtyř scénářů nehod dokumentují čtyři (čtvrtý až sedmý) vyplněné formuláře, které uvádí Příloha 3. Klasifikace následků a kritéria přijatelnosti opět pomohly určit Tabulka 2 na straně 53 a Tabulka 4 na straně 56. Scénáře MNextA a MNcfA končí následky ve třídě III a tudíž kritériem přijatelnosti je četnost menší než 10^{-1} /rok, v případě scénářů MNextB a MNcfB by následky dosáhly třídy IV a kritériem přijatelnosti je proto četnost menší než 10^{-3} /rok.

Tabulka 7 je shrnutím výsledku aplikace vylepšeného postupu MLRAP. Na základě třídy kritičnosti procesu a typu reaktoru vstoupily do analýzy rizika dva scénáře druhu vnější vliv a dva scénáře druhu selhání chlazení. Přestože jde o polovsádkový reaktor, scénář druhu nesprávný vstup tato analýza nezohledňuje.

Tabulka 7. Shrnutí výsledků LOPA pro scénáře ve výrobě MN

Název scénáře	Vnější vliv MNextA	Vnější vliv MNextB	Selhání chlazení MNcfA	Selhání chlazení MNcfB
Iniciační událost (/rok)	0,1	0,1	0,1	0,1
Umožňující událost nebo podmínka	N/A	N/A	0,05	0,05
Podmiňující modifikátory	N/A	0,1	N/A	0,1
Celková PFD pro všechny IPL	N/A	N/A	N/A	N/A
Frekvence zmírněné události	0,1	0,01	0,005	0,0005
Kritéria tolerance rizika	0,1	0,001	0,1	0,001
Splnění hodnoty tolerance	Ano	Ne	Ano	Ano

Výsledky hodnocení prvního a třetího scénáře ukazují, že riziko spojené s nitrací v poloprovozním reaktoru by bylo tolerovatelné, pokud by šlo zaručit, že při nehodě nebude v blízkosti reaktoru přítomná obsluha. Druhý scénář MNextB je spojen se situací, kdy dojde k výbuchu vlivem nečistot, které vniknou do reakční směsi, a operátor je přítomen. Podmiňující modifikátor 0,1 vyjadřuje pravděpodobnost přítomnosti obsluhy v zasažené oblasti. Ale ani skutečnost, že tato pravděpodobnost přítomnosti operátora o řád snižuje frekvenci zmírněné události, nečiní tento scénář přijatelným.

Scénáře MNcfA a MNcfB jsou umožněny selháním chlazení; pravděpodobnost tohoto druhu iniciační události je odhadována podle AICHE IEIPL (2015) stejná jako v předchozích dvou scénářích. Avšak skutečnost, že by došlo k selhání chlazení, aniž by to bylo obsluhou zaznamenáno, odráží umožňující podmínka s odhadovanou hodnotou 0,05. Ta snižuje četnosti obou zmírněných událostí natolik, že oba scénáře splňují kritéria tolerance rizika.

K dosažení přijatelnosti rizika spojeného s provozováním poloprovozu nitrace methanolu by bylo nezbytné zařadit do standardního operačního postupu vstupní kontrolu methanolu.

8.3 Aplikace MLRAP na kumenový způsob výroby fenolu

Poslední příklad je inspirován nehodou, kterou popisuje SCHWAB (1982). Jednotka, ve které tato nehoda nastala, používala mokré způsob výroby popsany v části 7.3.1. V tomto příkladu se ale předpokládá, že byl používán suchý způsob popsany v části 7.3.2. Tento předpoklad umožňuje vyhnout se komplikacím spojeným se skutečností, že v mokré technologii je do reakční směsi začleněna voda ve formě emulze. Tím se komplikuje určení hodnoty *MTT*.

Analýza se věnuje jen malé části celé výroby fenolu a acetonu kumenovým způsobem, která je popsána v části 7.3. Pro příklad byla vybrána jen část sloužící jako vyrovnávací nádrž na meziprodukt, který odchází z oxidační části a postupuje k zakoncentrování. Obrázek 20 ukazuje

situaci této nádrže. V této nádrži došlo k tepelnému výbuchu, který popisuje SCHWAB (1982). Příklad má demonstrovat, že upravený postup MLRAP, který tato práce předkládá, je připraven do analýzy rizika pojmout i takové části technologií, které nejsou předmětem prvořadé pozornosti a mohou se přitom překvapivě stát dějištěm havárie.



Obrázek 20. Situace nádrže, kde explodoval CHP. Podle SCHWAB (1982).

8.3.1 První čtyři kroky postupu MLRAP

Stejně jako v předchozích dvou příkladech tato analýza rizika neřeší vztahy s klientem. Vzniká pouze na základě popisu z literatury. Krok 1: Přípravenost na analýzu je zde proto uskutečněn pouze formálně.

Posouzení kultury bezpečnosti nehraje v této analýze rizika žádnou roli. Jako matice rizika pro hodnocení scénářů byla zvolena matice, kterou zobrazuje Tabulka 4 na straně 56.

Jak již bylo uvedeno, ani v tomto příkladu se v kroku 2: Příprava analýzy rizika neprovádí soustavné rozdělení celého systému na funkční uzly a identifikace provozních režimů. Proces oxidace kumenu probíhá v průtočném CSTR reaktoru. Avšak ke skutečnému tepelnému výbuchu, který popisuje SCHWAB (1982), došlo ve vyrovnávací nádrži obsahující CHP (viz Obrázek 20). Jde o nádrž, v níž se shromažďuje CHP z oxidace před jeho zakoncentrováním pomocí vakuové destilace. Pokud se zastaví tok systémem, což se po různých provozních událostech může stát, a také se to běžně stává, představuje tato nádrž funkční uzel s možností exotermní reakce.

Analýza rizika v tomto příkladu bude v úplnosti provedena pro funkční uzel vyrovnávací nádrž za provozního režimu zastavení toku čerstvého CHP. V tomto režimu lze tento funkční uzel považovat za vsádkový reaktor.

Tato analýza se nezabývá popisem vzájemných propojení, ale předpokládá určitý předběžný průzkum prostorových vztahů funkčních uzlů. Výsledkem tohoto průzkumu je zjištění, že v blízkosti vyrovnávací nádrže s meziproduktem prochází potrubí s vysokotlakou parou, jak ilustruje Obrázek 20. Analyzovaný proces v tomto místě nepočítá s ohřevem. Ale z analýzy vzájemného prostorového uspořádání vyplývá, že CHP v nádrži může být nechtěně ohříván parou.

Vnější zdroje rizika se neberou v potaz.

V krocích 3 a 4 je jako jediný scénář v počáteční množině scénářů nehody stanoven scénář, který ukazuje Obrázek 4 na straně 35, a to pro reakci rozklad CHP ve vyrovnávací nádrži s meziproduktem, kterou zobrazuje Obrázek 20.

Výsledky analýzy rizika metodou LOPA ve formátu formuláře LOPA uvádí Příloha 3. Obsahuje analýzy všech scénářů identifikovaných v části 8.3.3. Výsledky analýzy pro větší přehlednost shrnuje Tabulka 8.

8.3.2 Určení třídy kritičnosti CHP v nádrži

SCHWAB (1982) uvádí, že standardní teplota procesu T_p je v intervalu 70 – 80 °C. KNOVEL CRITICAL TABLES (2008) uvádí, že bod varu čistého kumenu je 152 °C a pro CHP činí 153 °C. Za účelem stanovení třídy kritičnosti lze tyto hodnoty zaokrouhlit a za MTT považovat 150 °C.

Na rozdíl od předchozích příkladů nebyly T_D a ΔT_{AD} teoreticky vypočteny, ale prakticky naměřeny. Byly naměřeny adiabatickou kalorimetrií v souladu s částí 3.2.3. Soubor výsledků pro různé koncentrace CHP uvádí Příloha 2.

Na náš příklad se vztahuje čtvrtý řádek tabulky, kterou uvádí Příloha 2: T_D 50 % hm. CHP činí 120 °C. ΔT_{AD} je 345 °C. Jak bylo uvedeno na začátku popisu příkladu s bariérou MTT se nepočítá. Z toho vyplývá, že proces spadá do páté třídy kritičnosti.

8.3.3 Identifikace scénářů pro LOPA, jejich semikvantitativní klasifikace

Následující text je třetím příkladem aplikace vývojového diagramu, tentokrát pro funkční uzel s možností exotermní reakce nazvaný vyrovnávací nádrž s meziproduktem. Obrázek 12 určuje, jaké scénáře by měly být podrobeny analýze rizika.

(Podle toho, co uvádí Tabulka 5, by měly být analyzovány scénáře tří druhů – vnější vliv, selhání chlazení a nezastavení ohřevu.)

První scénář, který má být analyzován, je podle úkolu 6.1 scénář vyvolaný vnějším vlivem. V našem případě byl identifikován scénář, kdy dojde k nechtěnému rozkladu CHP v důsledku vnesení katalytického množství nečistot vzniklých bočnými reakcemi oxidace kumenu do reakční směsi. Ujetí reakce v tomto případě vyústí pouze v znehodnocení materiálu v nádrži, takže následky jsou oceněny třídou IV. Byl identifikován scénář označený jako CHPext.

Analyzovaný proces byl zařazen do páté třídy kritičnosti, tudíž další scénář, který má být analyzován, je podle úkolu 6.2 selhání chlazení. Jenže funkční uzel neobsahuje žádný chladicí ani míchaací systém, takže tento druh scénáře analyzován nebude.

Podle úkolu 6.3 se má dále zkoumat možnost neukončení ohřevu. Analyzovaný funkční uzel sice není přímo vybaven ohřevem, ale zásobník CHP může být nechtěně zahříván parou z parovodního potrubí. Je tedy nutné analyzovat i scénář nezastavení ohřevu, označíme ho jako CHPnsh.

Analýzu LOPA identifikovaných dvou scénářů nehod dokumentují dva poslední vyplněné formuláře, které uvádí Příloha 3. Klasifikace následků a kritéria přijatelnosti opět pomohly určit Tabulka 2 na straně 53 a Tabulka 4 na straně 56. Scénář CHPext končí následky ve třídě IV a tudíž kritériem přijatelnosti je četnost menší než 10^{-3} /rok, v případě scénáře CHPnsh by následky dosáhly třídy V a kritériem přijatelnosti je proto četnost menší než 10^{-4} /rok.

Tabulka 8 je shrnutím výsledku aplikace vylepšeného postupu MLRAP. Na základě třídy kritičnosti procesu a typu reaktoru vstoupily do analýzy rizika dva scénáře nehod: jeden druhu vnější vliv a jeden druhu nezastavení ohřevu.

Tabulka 8. Shrnutí výsledků LOPA pro scénáře ve výrobě fenolu

Název scénáře	Vnější vliv CHPext	Nezastavení ohřevu CHPnsh
Iničiační událost (/rok)	0,1	0,5
Umožňující událost nebo podmínka	0,1	0,1×0,1
Podmiňující modifikátory	N/A	N/A
Celková PFD pro všechny IPL	0,1	N/A
Frekvence zmírněné události	0,001	0,005
Kritéria tolerance rizika	0,001	0,0001
Splnění hodnoty tolerance	Ano	Ne

K iniciaci prvního scénáře může dojít s četností 0,1 za rok podle doporučení v AICHE LOPA (2001). Aby vyústila v ujetí reakce, musí selhat odvod čerstvého intermediátu, což reflektuje hodnota umožňující události 0,1. Ujetí reakce v tomto případě vyústí pouze v znehodnocení

materiálu v nádrži, a jako zmírňující vrstva ochrany může zasáhnout BCPS (basic process control systém), takže výsledné riziko scénáře CHPext je tolerovatelné.

Druhý scénář zachycuje havárii, kterou by inicioval únik páry z potrubí nejpravděpodobněji v důsledku koroze sváru parovodního potrubí. Podle AICHE PERD (1989) lze četnost této události odhadnout na úrovni 0,5/rok. Aby však unikající pára způsobila nežádoucí ohřev CHP, musí k úniku navíc dojít v blízkosti nádrže tj. cca na deseti procentech celkové délky parovodního potrubí. Zároveň k úniku musí dojít v období, kdy je zastaven tok čerstvého CHP následkem momentální nefunkčnosti jeho dalšího zpracování tj. zhruba v období jedné desetiny roku. Obě tyto skutečnosti vedou k určení umožňující podmínky $0,1 \times 0,1$. Jak ukazují výsledky, riziko tohoto scénáře vzhledem k výši materiálních škod nesplňuje kritéria tolerance. Aby bylo riziko telerovatelné, bylo by nutné kromě sledování teploty v nádrži pomocí BPCS (basic process control system) ještě doplnit bezpečnostní přístrojový systém s úrovní SIL 1 schopný účinně reagovat na růst teploty.

9 DISKUZE

V této kapitole se shrnuje, jak práce vznikala, diskutují se obtíže spojené s upravováním postupu analýzy rizika a navrhuje se možnosti, jak postup dále rozvíjet.

9.1 Hledání cesty ke splnění cílů

Na počátku byly sice jasně stanoveny cíle práce, ale nebylo jasné, jak těchto cílů dosáhnout. Neexistovala konkrétní představa, jak by měl vypadat model tepelného výbuchu vhodný pro analýzu rizika. Spoléhali jsme se, že bude možné navázat na pojetí tepelných výbuchů zavedené v Ústavu energetických materiálů (ÚEnM), a že pro jejich popis a analýzu bude využíváno měření.

Klasické teorie tepelného výbuchu, kterým se věnuje první část kapitoly 2, však nejasnosti ohledně plnění cílů nedovedly rozptýlit. Teprve zahrnutí alternativních pohledů na tepelný výbuch otevřelo cestu k přístupu, který pomohl začlenit tepelné výbuchy do postupu analýzy rizika, jenž byl na Ústavu energetických materiálů vyvinut v rámci dřívějšího výzkumu. Přesunutí pozornosti na popis tepelného výbuchu pomocí obecného scénáře a tříd kritičnosti vyústilo v pojetí, které je slučitelné s analýzou rizika jako analýzou množin scénářů nehod a které využívá teplotních parametrů měřitelných dostupnými metodami.

Snaha o to, aby tato práce stála především na naměřených výsledcích, dala vzniknout kapitole 3 diskutující kalorimetrii. Uvědomění si úlohy scénářů zároveň vedlo k tomu, že se těžiště práce přesunulo na analýzu rizika, kterou popisuje kapitola 4.

Teprve když rešeršní část pokryla všechny tyto oblasti, bylo možné v kapitole 5 definovat tepelný výbuch způsobem vhodným pro začlenění do postupu analýzy rizika a v kapitole 6 popsat, jak toto začlenění pomocí malých množin scénářů nehod uskutečnit.

9.2 Obtíže upraveného postupu

Podářilo se najít jednoduchý a elegantní způsob, jak je třeba upravit víceúrovňový postup analýzy rizika, aby začlenil též funkční uzly s možností tepelného výbuchu. Upravený postup poskytuje pro funkční uzly s možností tepelného výbuchu návod, jak vytvořit malou množinu reprezentativních scénářů pro semikvantitativní analýzu rizika LOPA. Podářilo se také prokázat, že tento upravený postup MLRAP může být aplikován na reálné provozy a poskytuje prakticky použitelné výsledky.

Přesto je zároveň potřebné uvědomovat si některé obtíže upraveného postupu, které zůstávají nevyřešeny. Následuje výčet pěti takových obtíží.

Omezená prověřenost praxí

I když všechny příklady, na něž je upravený MLRAP aplikován, jsou skutečné, příslušné části této práce vznikly pouze na základě jejich popisu. A přestože použité popisy provozů a havárií byly ve všech potřebných detailech přesné, nemohou nahradit přímou zkušenost s aplikací postupu na reálné procesy s rizikem tepelného výbuchu.

Soustavná identifikace funkčních uzlů s možností tepelného výbuchu

Část 5.1 předpokládá, že v analyzovaném systému byly správně určeny všechny funkční uzly. Vhodná a úplná identifikace funkčních uzlů, kde je možný tepelný výbuch, je základní podmínkou soustavné analýzy rizika. Ale soustavný návod, jak identifikovat tyto funkční uzly, není předmětem této práce.

Měření teplotních parametrů a určení tříd kritičnosti pro jiné než vsádkové reaktory

Tato práce uvádí kalorimetrické výsledky, na jejichž základě je stanovena třída kritičnosti, pouze pro vsádkové reaktory. Platí to i pro druhý příklad v části 8.2, který je svou povahou polosádkový. Část 5.6 zmiňuje nutnost zohlednit při kalorimetrických měřeních typ reaktoru, v němž analyzovaný proces probíhá. Nenabízí však řešení, jak mají být měření nastavena.

Konzervativnost používané definice tepelného výbuchu

Část 5.3 dospěla k definici používané v této práci: Tepelný výbuch nastane ve chvíli, kdy systém dosáhne rozkladné teploty T_D . Tato definice má dva předpoklady: a) Funkční uzel lze zařadit jako vsádkový, polovsádkový nebo průtočný reaktor. b) Lze určit třídu kritičnosti systému.

V celé praktické části byla používána jednoduchá, ale poněkud vágní definice teploty rozkladu jako hraniční teploty, při níž dochází k sekundární reakci, nejčastěji k rozkladu některé z přítomných látek (viz část 3.1.1). Pro demonstrační účely této práce to postačuje.

Tato definice umožnila plně využít Stoesselových tříd kritičnosti, ale není bez úskalí. Je zřejmé, že ne všechny případy tepelného výbuchu podle této definice mají skutečně projevy výbuchu. Není ale jisté ani to, zda skutečně pokrývá všechny případy, kde lze mluvit o tepelném výbuchu. (Lze si například představit scénář, kdy je látka dlouhodobě skladována, v důsledku jejího rozkladu narůstá tlak v obalu, kde je uskladněna, a aniž by bylo dosaženo rozkladné teploty, dojde k selhání obalu.)

Pokud má definice pouze první uvedenou vlastnost, tj. zahrnuje i případy, které nemají skutečně projevy výbuchu, pak je konzervativní, což nemusí vadit. Druhá vlastnost, tj. nezahrnutí některých případů s projevy výbuchu, by však byla podstatnou chybou.

Zahrnutí vlivu času na rozkladnou teplotu

Určení třídy kritičnosti procesu vyžaduje znalost rozkladné teploty T_D . Teplota T_D slouží jako vstupní hodnota pro zde navrhovaný způsob analýzy rizika. Definitivně byla vybrána za počátek scénáře tepelného výbuchu. Její hodnota je závislá na TMR . Při definování rozkladné teploty lze stanovit jednotný čas TMR , ke kterému se má T_D vztahovat.

STOESSEL (2009) navrhuje, aby byl obecně čas TMR pro reakční procesy (nikoliv pro skladování nebo transport) stanoven na 24 h a zavádí tak parametr T_{D24} . Považuje totiž 24 h za vhodnou hranici, kdy je dost času na to zabránit rozkladu reakční masy. Zároveň má limit 24 hodin zajistit, aby bylo stanovení hraniční rozkladné teploty dostatečně konzervativní. Teplota T_{D24} se získává extrapolací naměřených hodnot.

Vyvstává otázka, co by se změnilo v této práci, kdyby byla používána teplota T_{D24} nebo nějaká její obdoba namísto T_D ? Tato práce uvádí T_{D24} pouze v případě výroby CHP, kdy byly hodnoty T_{D24} pro různé koncentrace CHP získány na základě extrapolace naměřených výsledků. Viz

Příloha 2. Hodnoty T_{D24} jsou v příloze uvedeny pouze pro porovnání s hodnotami T_D , třída kritičnosti procesu výroby CHP byla stanovena na základě hodnoty T_D . Použití parametru T_{D24} by mohlo pozměnit zařazování procesů do tříd kritičnosti v tomto i ve zbývajících příkladech. To však z hlediska cílů této práce zaměřených na vhodné určení reprezentativních scénářů tepelných výbuchů není rozhodující. Obecně vzato, přiřazování množin scénářů k jednotlivým třídám to nijak neovlivní.

Parametr T_{D24} zde tedy pouze ovlivňuje interpretaci naměřených výsledků. Nemá vliv na hlavní cíl této práce, kterým je kvalitativní začlenění modelu tepelného výbuchu do analýzy rizika. Oproti tomu T_{D24} má kvantitativní charakter, lze na jeho základě odhadnout, s jakou pravděpodobností k tepelnému výbuchu dojde, a spíše než pro analýzu rizika se hodí pro řízení rizika tepelného výbuchu.

9.3 Možnosti dalšího vývoje

Zde jsou uvedeny tři jiné náměty, na které by mohl být zaměřen další vývoj postupu.

Zpřesňování odhadů škod

Tato práce toto téma příliš nerozvíjí. Bylo by užitečné navázat na zde představený postup z pohledu pojišťovnictví, z něhož vychází i odkaz na odhad velikosti škod v této práci, a doplnit další postupy pro odhady škod.

Zpřesňování určení teplot

Tato práce si vybírá jednu z kalorimetrických metod pro stanovování teplotních parametrů, na jejichž základě je analyzovaný proces zařazen do jedné z pěti tříd kritičnosti. Dalším samostatným tématem by mohlo být stanovení těchto parametrů jinými metodami.

Zkoumání kinetiky reakcí

Reakční kinetika je v této práci zastoupena pouze stanovením T_{D24} v případě CHP. Předchozí bod navrhuje zpřesnit stanovování teplotních parametrů, na jejichž základě je analyzovaný proces zařazen do jedné z pěti tříd kritičnosti. Stanovení kinetického parametru T_{D24} je další oblastí, kterou otevírá tato práce.

10 ZÁVĚRY

V této části jsou stručně shrnuty výsledky disertační práce a je provedeno porovnání s původními cíli disertace.

10.1 Shrnutí výsledků

V rešeršní části byly shrnuty dostupné poznatky o tepelném výbuchu (kapitola 2), základní poznatky o kalorimetrii, především o metodě ARC (kapitola 3) a o analýze rizika (kapitola 4).

Na základě těchto znalostí kapitola 5 nabízí přístup, který identifikuje malou sadu scénářů vhodných pro analýzu rizika procesů s exotermními reakcemi metodou LOPA, a který je založen na Stoesselově definici tříd kritičnosti. Kapitola 6 popisuje, jak vyvinout scénáře LOPA pro širokou škálu funkčních uzlů, pokud je známa třída kritičnosti exotermní reakce. Popisuje, jaký soubor iniciačních událostí by měl být zvážen pro každou z patnácti kombinací třídy kritičnosti a typu reaktoru. Toto doporučení transformuje do vývojového diagramu popisujícího postup vytváření scénářů. V kapitolách 7 a 8 je uplatnění tohoto postupu demonstrováno na třech příkladech.

Vykročení z obvyklého rámce, jak se na ÚEnM uvažuje o tepelném výbuchu, umožnilo zavést pozměněnou definici tepelného výbuchu, na kterou může navázat konzistentní určení množin scénářů pro průmyslovou analýzu rizika. Malé sady scénářů vytvořených pomocí upraveného postupu analýzy rizika poskytují obraz struktury rizika spojeného s funkčními uzly, kde jsou možné exotermní reakce. Rozmanitost výsledků pro jednotlivé scénáře umožňuje dobře zacílit prevenci.

10.2 Porovnání výsledků s cíli

- Revidovat užívání pojmu „tepelný výbuch“ ve výbušninářském prostředí.

Na základě shrnutí poznatků v části 2 byl pojem „tepelný výbuch“ revidován v kapitole 5 této práce, především v části 5.3. Každé ujetí reakce, které dosáhne rozkladné teploty, je zde nazýváno tepelným výbuchem.

- Osvojit si termoanalytické metody využívané pro hodnocení náchylnosti k tepelnému výbuchu dostupné na ÚEnM, především metodu ARC.

Osvojení těchto metod je věnována část 3.2. Pomocí metody ARC byl naměřen rozsáhlý soubor výsledků, které shrnuje Příloha 2.

- Využít poznatků o náchylnosti k tepelnému výbuchu při sestavování scénářů nehod a při oceňování jejich závažnosti a četnosti.

Nástrojem pro posouzení náchylnosti systému k tepelnému výbuchu se staly třídy kritičnosti. Na určení tříd kritičnosti a přiřazení funkčních uzlů typům reaktorů navazuje identifikace skupin iniciačních událostí scénářů v části 6.2, kterou shrnuje Tabulka 5 na straně 79. Popis scénářů shrnuje část 6.3. K oceňování závažnosti a četnosti scénářů se používá standardních nástrojů LOPA.

- Představit postup, pomocí něhož lze začlenit scénáře nehod s tepelnými výbuchy do analýzy rizika.

Tato práce navazuje na postup analýzy rizika MLRAP podle DOSTÁL (2013), který shrnuje Obrázek 7. Upravený postup, pomocí něhož lze začlenit scénáře nehod s tepelnými výbuchy do analýzy rizika MLRAP, je představen v části 6.4. Ilustruje ho Obrázek 11 a vývojový diagram Obrázek 12.

- Využít poznatků získaných při používání ARC pro zlepšení bezpečnosti práce v laboratořích ÚEnM; shrnout doporučení pro používání ARC.

Během vzniku této práce bylo pomocí metody ARC měřeno mnoho vzorků, které s touto prací přímo nesouvisely. Tato měření přispěla k dalšímu pochopení toho, jaký mají které materiály (například nitrační směsi) potenciál rozkladu. Od používání přístroje ARC se však těžiště práce přesunulo spíše k analýze rizika a tvorbě scénářů.

11 POUŽITÁ LITERATURA

AICHE CPQRA (2000)

AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS – CENTER FOR CHEMICAL PROCESS SAFETY, *Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis, Second Edition*; American Institute of Chemical Engineers - Center for Chemical Process Safety, 2000. 784 s. ISBN: 978-0-816-90720-5.

AICHE HEP (2008)

AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS – CENTER FOR CHEMICAL PROCESS SAFETY, *Guidelines for Hazard Evaluation Procedures, Third Edition with Worked Examples*, American Institute of Chemical Engineers - Center for Chemical Process Safety, 2008. 576 s. ISBN: 978-0-471-97815-2.

AICHE IEIPL (2015)

AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS – CENTER FOR CHEMICAL PROCESS SAFETY, *Guidelines for Initiating Events and Independent Protection Layers in Layer of Protection Analysis*, Wiley, Hoboken, 2015. 384 s. ISBN: 978-0-470-34385-2.

AICHE LOPA (2001)

CENTER FOR CHEMICAL PROCESS SAFETY/AICHE, *Layer of Protection Analysis, Simplified Process Risk Assessment*, American Institute of Chemical Engineers - Center for Chemical Process Safety, 2001. 292 s. ISBN: 978-0-816-90811-0.

AICHE PERD (1989)

AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS – CENTER FOR CHEMICAL PROCESS SAFETY, *Guidelines for Process Equipment Reliability Data with Data Tables*, Center for Chemical Process Safety and John Wiley & Sons, New York, 1989. 328 s., ISBN: 978-0-816-90422-8.

BERGERON & LIMPER (1959)

BERGERON C., LIMPER A., Process for the Preparation of Cyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl Compounds, USA, 1959. Patent No. US 2 915 539.

BRIDGES & CLARK (2010)

BRIDGES, W. B. & CLARK, T., Key issues with implementing LOPA, *Process Safety Progress*, 2010, Vol. 29, No. 2, pp. 103-107.

CROWL & LOUVAR (2011)

CROWL, A. D., LOUVAR, J. F., *Chemical Process Safety, Fundamentals with Applications*, Pearson Education Inc., Boston, 2011. 723 s. ISBN 0-13-138226-8.

DIPPR (2017)

DESIGN INSTITUTE FOR PHYSICAL PROPERTIES, SPONSORED BY AICHE, DIPPR PROJECT 801, 2017, available at: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpDIPPRPF7/dippr-project-801-full/dippr-project-801-full> [8. 8. 2017].

DOSTÁL (2013)

DOSTÁL L, 2013. *Integrace přenosů detonací do analýzy rizika v provozech, kde se zachází s výbušninami*, Pardubice, Disertační práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav energetických materiálů. Vedoucí práce Miloš FERJENČÍK.

FERJENČÍK (2003)

FERJENČÍK M, 2003. *Rychlé ocenění rizika v objektech s uplatněním eskalací nehod*, Pardubice, Disertační práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav energetických materiálů. Vedoucí práce Svatopluk ZEMAN.

FERJENČÍK & JALOVY (2010)

FERJENČÍK M., JALOVY Z., What can be learned from incidents in chemistry labs, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2010, Vol. 23, No. 5, pp. 630 - 63.

FRANK-KAMENETSKIJ (1939)

FRANK-KAMENETSKIJ D.A., Calculation of thermal explosion limits, *Acta Physicochimica*, 1939, Vol. 10, No. 3, pp. 365-370.

FULMER ET AL (2002)

FULMER J. W., SCOTT, E., KIGHT, W. D., Method and System for Manufacturing Cumene Hydroperoxide, USA, 2002. Patent No. US 6 465 695 B1.

GRAY & LEE (1967)

GRAY P., LEE P.R., *Thermal explosion theory*, Oxidation and Combustion Reviews, C.F.H. Tipper ed., Elsevier, Amsterdam, 1967. Vol. 2, 301 s., ISSN: 0030-7696.

GYGAX (1980)

GYGAX R., *Differential scanning calorimetry-Scope and limitations of its use as tool for estimating the reaction dynamics of potential hazardous chemical reactions*, 6th International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Birkhauser Verlag, Basel, 1980.

GYGAX (1988)

GYGAX R., Chemical reaction engineering for safety, *Chemical Engineering Science*, 1988, Vol. 43, No. 8, pp. 1759-1771.

GYGAX (1993)

GYGAX R., *Thermal Process Safety*, Data Assessment, Criteria Measures, ESCIS Lucerne, Vol. 8, 56 s., 1993.

ČSN (2008)

Bezpečnost strojních zařízení. Posouzení rizika, Český normalizační institut, 2008, ČSN 83 3010.

CHEN (1998)

CHEN J. R., Case Studies in Runaway Reactions and Emergency Relief, *Process Safety Progress*, 1998, Vol. 17, No. 4, pp. 259-262.

IEC 61511 (2004)

Functional Safety - Safety instrumented systems for the process industry sector, The European Standard, 2004, IEC 61511.

- INTERNATIONAL OIL INSURERS (1992)
INTERNATIONAL OIL INSURERS, *Estimated Maximum Loss from Explosion and/or Fire, Fourth Edition*, London, 1992. 82 s.
- JOHNSON ET AL (2003)
JOHNSON R. W., RUD, S. W., UNWIN S. D., *Essential practises for managing chemical reactivity hazards*, New York: Center for Chemical Process Safety, AIChE, 2003. 208 s. ISBN: 978-0-8169-0896-7.
- KAPLAN & GARRICK (1981)
KAPLAN S., GARRICK B. J., On the Quantitative Definition of Risk, *Risk Analysis*, 1981, Vol. 1, No. 1, pp. 11-27.
- KLETZ (1986)
KLETZ T. A., *Myths of the Chemical Industry or 44 Things a Chemical Engineer Ought NOT to Know*, The institution of chemical engineers, England, 2nd edition, 1986. 105 s. ISBN 978-0852951781.
- KNOVEL CRITICAL TABLES (2008)
KNOVEL CRITICAL TABLES 2ND EDITION, KNOVEL, 2008, available at <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpKCTE000X/knovel-critical-tables/knovel-critical-tables> [15. 8. 2017].
- KOSSOY & SHIENMAN (2007)
KOSSOY A. A., SHEINMAN YA. I., Comparative analysis of the methods for SADT determination, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 142, No. 3, pp. 626-638.
- KUN-YUE ET AL. (2008)
KUN-YUE CH., SHENG-HUNG W., YIH WEN W., CHI-MIN S., Runaway reaction and thermal hazards simulation of cumene hydroperoxide by DSC, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2008, Vol. 21, No. 1, pp. 101-109.
- LEES (1996)
LEES F. P., *Loss Prevention in the Process Industries, second edition*, Butterworth-Heinemann, Oxford, Vol. 1, 1996. 1183 s., ISBN 0-7506-15478.
- LOWRANCE (1976)
LOWRANCE W., *Of Acceptable Risk – Science and Determination of Safety*, William Kaufmann Inc., Los Altos, CA, 1976. 192 s. ISBN: 978-0913232309.
- MARSHALL & RUHEMANN (2001)
MARSHALL V., RUHEMANN S., *Fundamentals of Process Safety*, Institution of Chemical Engineers (IChemE), 2001. 298 s. ISBN: 0-85295-431-X.
- MASIN & FERJENCIK (2020)
MASIN J., FERJENCIK M., Incorporation of thermal explosion scenarios into the multilevel risk analysis procedure, *Process Safety Progress*, 2020; e12191. Published online 04 September 2020.

MASIN (2017)

MASIN J., FERJENCIK M., SELESOVSKY J., Risk Analysis Based on the Criticality Classes and Their Determination Using Accelerating Rate Calorimetry, *Proceedings of the 5th International Conference on Chemical Technology*, Praha, Česká společnost průmyslové chemie, 2017, s. "BR2-1"- "BR2-6". ISBN 978-80-86238-65-4.

MEYER (2011)

MEYER H.W.H, Analysis of independent protection layers used in three typical chemical processes, *Process Safety Progress*, 2011, Vol. 30, No. 4, pp. 346-350.

MOORE (1981)

MOORE W. J., *Fyzikální chemie*, Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 974 s., 1981.

MOUČKOVÁ (2014)

MOUČKOVÁ J., 2014. *Využití technik kvalitativní analýzy zdrojů rizika k ochraně zdraví, majetku a životního prostředí při přípravě laboratorních úloh a poloprovozní výroby*, Pardubice, Disertační práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav energetických materiálů. Vedoucí práce Miloš FERJENČÍK.

NOON (1995)

NOON, R., *Engineering Analysis of Fires and Explosions*, CRC Press Inc., Boca Raton Florida, 1. Vydání, 1995. 277 s., ISBN 9780849381072.

PUROLA & MANNERLA (2015)

PUROLA V., MANNERLA A., Cumene Oxidation, Austria, 2015. Patent No. US 8 975 444 B2.

PURPLE BOOK (1999)

COMMITTEE FOR THE PREVENTION OF DISASTERS, Guidelines for Quantitative Risk Assessment, "Purple Book", CPR 18E, Den Haag, 1999. 173 s. ISBN: 90-12-08796-1.

RALBOVSKY (2019)

RALBOVSKY P., The Importance of Calorimetry for Chemical Process Safety, *Onset*, 2019, NETZSCH-Gerätebau GmbH Wittelsbacherstraße 4295100 Selb Germany, pp. 4-25.

SALMI ET AL. (2009)

SALMI T., MIKKOLA J., WÄRNÅ J., *Bridging Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology*, Åbo Akademi University, Turku, 2009, 308 s.

SEMENOV (1928)

SEMENOV, N.N., Theories of Combustion Process, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1928, Vol. 48, pp. 571..

SFPE HANDBOOK (2002)

NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION, *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Third Edition*, Quincy, Massachusetts, 2002. 1580 s. ISBN: 087765-451-4.

SHENG-HUNG ET AL. (2013)

SHENG-HUNG W., JUN-YEN W., YUNG-TIN W., JIN-CHUAN L., YI-HAO H., CHI-MIN S., Explosion evaluation and safety storage analyses of cumene hydroperoxide using

various calorimeters, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, Vol. 111, No. 1 pp. 669–675.

SCHWAB (1982)

SCHWAB R. F., *Explosion & Fire at a Phenol Plant*, 1. Chemical Engineering Symposium Series NO. 110, IChemE: The Institution of Chemical Engineers, London, 1988, pp. 683-685.

STOESSEL (1993)

STOESSEL F., What is your thermal risk?, *Chemical engineering progress*, 1993, Vol. 89, No. 10, pp. 68-75.

STOESSEL (2008)

STOESSEL F., *Thermal Safety of Chemical Processes, Risk Assessment and Process Design*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 2008. 374 s., ISBN: 9783527317127.

STOESSEL (2009)

STOESSEL F., Planning protection measures against runaway reactions using criticality classes, *Process Safety and Environmental Protection*, 2009, Vol. 87, No. 2 pp. 105-112.

ŠELEŠOVSKÝ (2006)

ŠELEŠOVSKÝ J., 2006. *Modelování řízeného tepelného namáhání výbušin*, Pardubice, Disertační práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav energetických materiálů. Vedoucí práce Pavel VÁVRA.

THEIS (2014)

THEIS, A. E., Case study: T2 Laboratories explosion, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2014, Vol. 30, pp. 296 - 300.

TOWNSEND & TOU (1980)

TOWNSEND D. I., TOU J. C., Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter, *Thermochimica Acta*, 1980, Vol. 37, No. 1, pp. 1-30.

ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA (2011)

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Completely Revised Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, Vol. 18, 29456 s., ISBN: 978-3-527-32943.

U. S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD (2009)

U. S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD, *Investigation report: T2 laboratories inc., Runaway reaction*, 2008-3-1-FL. 2009. 69 s.

WASHBURN (2003)

WASHBURN, E., W., 2003, *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology (1st Electronic Edition)*, available at:

<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpICTNDPC4/international-critical/international-critical> [7. 3. 2016].

WILLEY ET AL. (2010)

WILLEY R. J., FOGLER H. S., CUTLIP M. B., The integration of process safety into a chemical reaction engineering course: Kinetic modeling of T2 incident, *Process Safety Progress*, 2010, Vol. 30, No. 1, pp. 39-44.

YAWS (2003)

YAWS, C. L., 2003, *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds*, Knovel, available at:

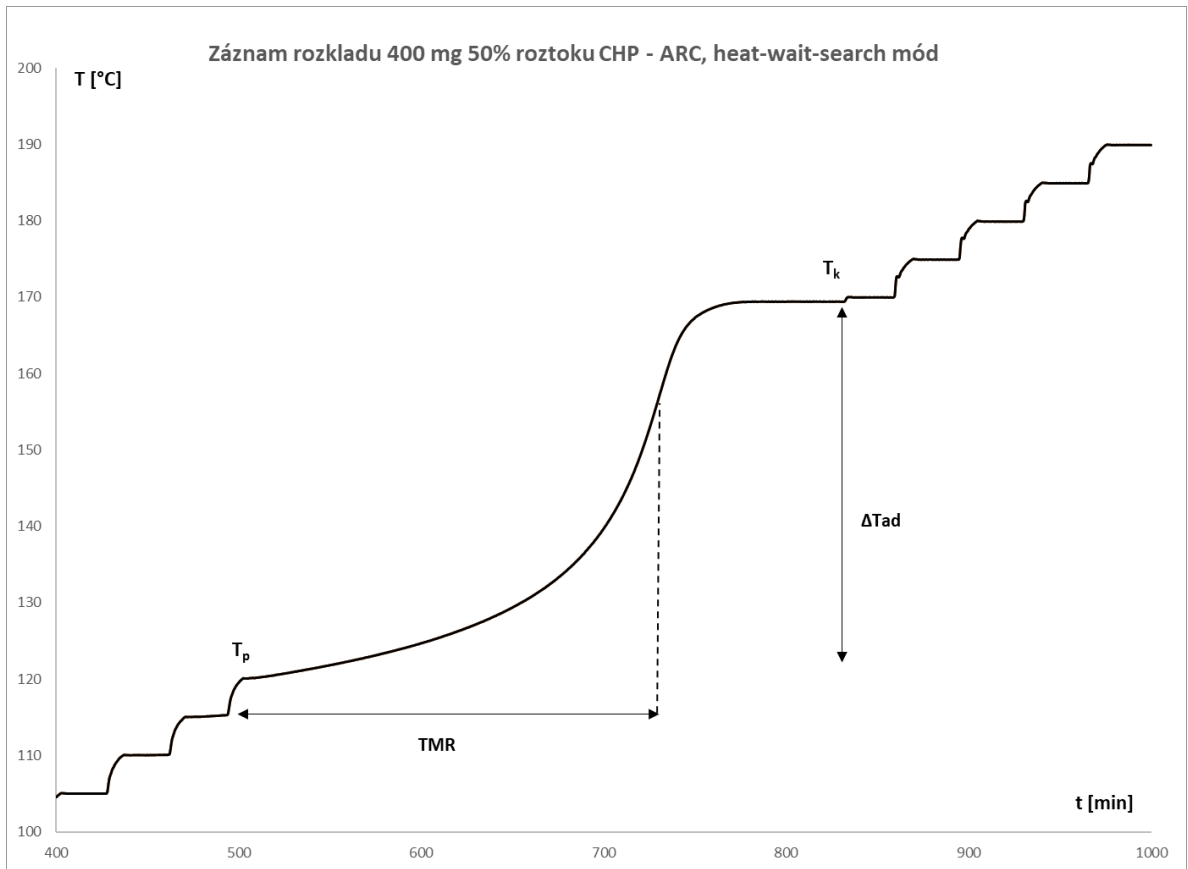
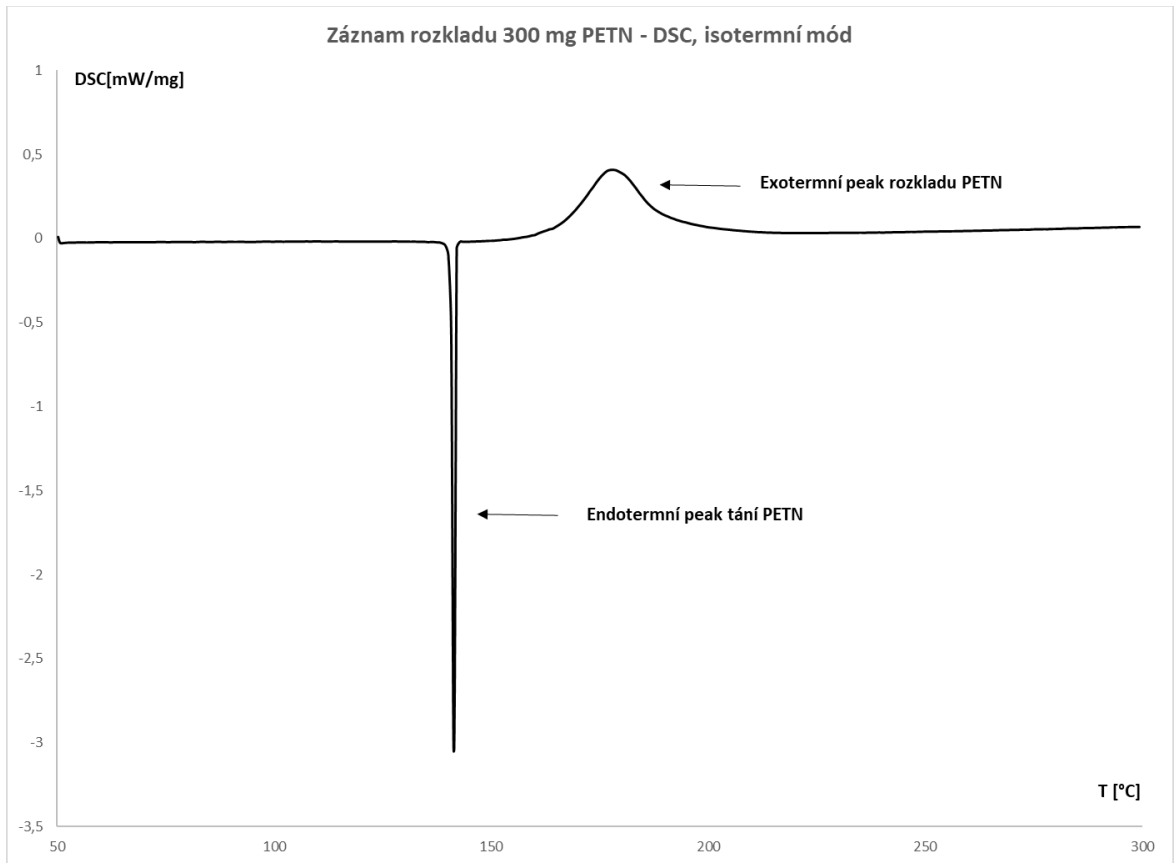
<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpYHTPPCC4/yaws-handbook-thermodynamic/yaws-handbook-thermodynamic> [15. 2. 2017]..

ZUKAS & WALTERS (1998)

ZUKAS A. J., WALTERS W. P., *Explosive Effects and Applications*, Springer-Verlag, New-York, USA, 1998. 431 s. ISBN 0-387-9558-5.

PŘÍLOHY

Příloha 1. Příklady kalorimetrických měření



Příloha 2. Popis měření ARC a výsledky měření ARC

Tepelný rozklad CHP byl studován pomocí adiabatické kalorimetrie (viz část 3.2.3). Měření byla provedena na přístroji ARC es od výrobce Thermal Hazard Technology, UK. Pro experimenty byl použit mód “heat-wait-search”, s počáteční teplotou 50 °C, časovou periodou mezi jednotlivými kroky 15 min a velikostí teplotního kroku 5 °C. Pro hodnotu detekčního limitu pro rozklad vzorku byla nastavena rychlost nárůstu teploty 0,02 °C/min. Reakční směs byla měřena v Ti-LBQ titanových bombách s následujícími parametry: hmotnost = 7 g, měrná tepelná kapacita = 0,54 J/g °C, průměr = 25,4 mm, objem = 9,8 ml. Pro měření byl použit vzorek CHP od výrobce Sigma Aldrich, který byl ředěn na požadovanou koncentraci kumenem, taktéž od výrobce Sigma Aldrich. Měřeny byly vzorky o hmotnosti 0,2 g, o koncentracích 20 – 80 % po deseti procentech.

Následující tabulka shrnuje výsledky měření roztoků CHP o různých koncentracích získané metodou ARC.

% hm.	T_p [°C]	ΔT_{AD} [°C]	TMR [min]	T_{D24} [°C]	p_{max} [bar]
20	140,6	33,8	11,4	-	1,792
30	130,8	103,5	9,8	-	1,814
40	125,9	139,3	8,5	-	1,982
50	120,8	344,1	7,5	84	2,857
60	120,6	407,1	6,5	83	4,122
70	116,7	567,6	6,1	82	4,569
80	116,0	704,4	4,5	78	4,601

První sloupec tabulky uvádí koncentraci měřených roztoků. Druhý zaznamenává, jak se v závislosti na ní mění počáteční teplota rozkladu T_p (někdy také značená jako T_o), teplota, při níž se začíná vzorek rozkládat. Třetí sloupec je výčtem adiabatického teplotního nárůstu ΔT_{AD} , teplotního rozdílu, o který se vzorek ohřeje rozkladem. Čtvrtý sloupec uvádí čas do maximální rychlosti TMR , který byl přímo naměřen. Pátý sloupec uvádí teplotu rozkladu, při níž je jeho maximální rychlosti dosaženo za 24 hodin; tyto hodnoty byly získány extrapolací naměřených hodnot TMR . Pro nízké koncentrace hodnoty T_{D24} naměřené výsledky nebylo možné extrapolovat. Poslední sloupec uvádí tlak generovaný rozkladem měřených vzorků.

Příloha 3. Vyplněné LOPA formuláře pro scénáře uvedené v části 8

LOPA formulář:			
Ozn. scénáře: MCMText	Číslo zařízení:	Název scénáře: Vnější vliv	
Datum:	Popis: vstup nežádoucích reaktantů do reakční směsi.	Pravděpodobnost	Frekvence (za rok)
Popis následků / Kategorie	Ujetí reakce znehodnotí materiál v reaktoru, bez poškození zařízení, bez zranění osob / IV		
Kritéria přípustnosti rizika (kategorie nebo frekvence)			10 ⁻³ /rok
Iniciační událost (obvykle frekvence)			10 ⁻¹ /rok
Umožňující událost nebo podmínka			
Podmiňující modifikátory (pokud se uplatňují)	Pravděpodobnost vznícení		
	Pravděpodobnost osob v postižené oblasti		
	Pravděpodobnost smrtelných zranění		
	Jiné		
Frekvence nezmírněných následků			10 ⁻¹ /rok
Nezávislé vrstvy ochrany (IPLs)			
	Neidentifikovány.		
Bezpečnostní opatření (jiná než IPLs)			
Celková PFD pro všechny IPLs		1	
Frekvence zmírněných následků			10 ⁻¹ /rok
Kritéria přípustnosti rizika splněna? (Ano / Ne): Ne			
Úkony potřebné k dosažení přípustnosti rizika: Zařadit do standardního operačního postupu vstupní kontrolu reaktantů, především sodíku.			
Poznámky:			
Odkazy (na podklady atp.):			
Analytik LOPA (a popřípadě členové týmu):			

LOPA formulář:			
Ozn. scénáře: <i>MCMTcf</i>	Číslo zařízení:	Název scénáře: <i>Selhání chlazení</i>	
Datum:	Popis: selhání chlazení prostřednictvím chladicích spirál.	Pravděpodobnost	Frekvence (za rok)
Popis následků / Kategorie	Výbuch reaktoru, zničení zařízení, úmrtí osob v okolí / VI		
Kritéria přípustnosti rizika (kategorie nebo frekvence)			10^{-5} /rok
Iniciační událost (obvykle frekvence)			10^{-1} /rok
Umožňující událost nebo podmínka			
Podmiňující modifikátory (pokud se uplatňují)	Pravděpodobnost vznícení		
	Pravděpodobnost osob v postižené oblasti		
	Pravděpodobnost smrtelných zranění		
	Jiné		
Frekvence nezmírněných následků			10^{-1} /rok
Nezávislé vrstvy ochrany (IPLs)			
	Odlehčovací trasa s trhacím diskem	0,01	
Bezpečnostní opatření (jiná než IPLs)			
Celková PFD pro všechny IPLs		0,01	
Frekvence zmírněných následků			10^{-3} /rok
Kritéria přípustnosti rizika splněna? (Ano / Ne): Ne			
Úkony potřebné k dosažení přípustnosti rizika: Vybavit reaktor záložním chladicím systémem s úrovní SIL			
Poznámky: Předpokládáme, že průměr odlehčovací trasy a odolnost trhacího disku jsou správně stanoveny.			
Odkazy (na podklady atp.):			
Analytik LOPA (a popřípadě členové týmu):			

LOPA formulář:			
Ozn. scénáře: <i>MCM Tnsh</i>	Číslo zařízení:	Název scénáře: <i>Nezastavení ohřevu</i>	
Datum:	Popis: nezastavení ohřevu při dosažení teploty dané procesním postupem.	Pravděpodobnost	Frekvence (za rok)
Popis následků / Kategorie	Výbuch reaktoru, zničení zařízení, úmrtí osob v okolí / VI		
Kritéria přípustnosti rizika (kategorie nebo frekvence)			10 ⁻⁵ /rok
Iniciační událost (obvykle frekvence)			10 ⁻¹ /rok
Umožňující událost nebo podmínka			
Podmiňující modifikátory (pokud se uplatňují)			
	Pravděpodobnost vznícení		
	Pravděpodobnost osob v postižené oblasti		
	Pravděpodobnost smrtelných zranění		
Jiné			
Frekvence nezmírněných následků			10 ⁻¹ /rok
Nezávislé vrstvy ochrany (IPLs)			
	Odlehčovací trasa s trhacím diskem	0,01	
Bezpečnostní opatření (jiná než IPLs)			
Celková PFD pro všechny IPLs		0,01	
Frekvence zmírněných následků			10 ⁻³ /rok
Kritéria přípustnosti rizika splněna? (Ano / Ne): Ne			
Úkony potřebné k dosažení přípustnosti rizika: Vybavit reaktor bezpečnostním přístrojovým systémem zajišťujícím řízení teploty v povoleném rozmezí s úrovní SIL aspoň 2.			
Poznámky: Předpokládáme, že průměr odlehčovací trasy a odolnost trhacího disku jsou správně stanoveny.			
Odkazy (na podklady atp.):			
Analytik LOPA (a popřípadě členové týmu):			

LOPA formulář:			
Ozn. scénáře: <i>MNextA</i>	Číslo zařízení:	Název scénáře: <i>Vnější vliv</i>	
Datum:	Popis: vnesení nečistot do reakční směsi.	Pravděpodobnost	Frekvence (za rok)
Popis následků / Kategorie	Roztržení skleněné nádoby reaktoru, poškození okolních zařízení, bez zranění operátora / III		
Kritéria přípustnosti rizika (kategorie nebo frekvence)			10 ⁻¹ /rok
Iniciační událost (obvykle frekvence)			10 ⁻¹ /rok
Umožňující událost nebo podmínka			
Podmiňující modifikátory (pokud se uplatňují)	Pravděpodobnost vznícení		
	Pravděpodobnost osob v postižené oblasti		
	Pravděpodobnost smrtelných zranění		
	Jiné		
Frekvence nezmírněných následků			10 ⁻¹ /rok
Nezávislé vrstvy ochrany (IPLs)			
	Neidentifikovány.		
Bezpečnostní opatření (jiná než IPLs)			
Celková PFD pro všechny IPLs			
Frekvence zmírněných následků			10 ⁻¹ /rok
Kritéria přípustnosti rizika splněna? (Ano / Ne): Ano			
Úkony potřebné k dosažení přípustnosti rizika:			
Poznámky:			
Odkazy (na podklady atp.):			
Analytik LOPA (a popřípadě členové týmu):			

LOPA formulář:			
Ozn. scénáře: <i>MNextB</i>	Číslo zařízení:	Název scénáře: <i>Vnější vliv</i>	
Datum:	Popis: vnesení nečistot do reakční směsi.	Pravděpodobnost	Frekvence (za rok)
Popis následků / Kategorie	Roztržení skleněné nádoby reaktoru, poškození okolních zařízení, se zraněním operátora / IV		
Kritéria přípustnosti rizika (kategorie nebo frekvence)			10^{-3} /rok
Iniciační událost (obvykle frekvence)			10^{-1} /rok
Umožňující událost nebo podmínka			
Podmiňující modifikátory (pokud se uplatňují)	Pravděpodobnost vznícení		
	Pravděpodobnost osob v postižené oblasti	0,1	
	Pravděpodobnost smrtelných zranění		
	Jiné		
Frekvence nezmírněných následků			10^{-2} /rok
Nezávislé vrstvy ochrany (IPLs)			
	Neidentifikovány.		
Bezpečnostní opatření (jiná než IPLs)			
Celková PFD pro všechny IPLs			
Frekvence zmírněných následků			10^{-3} /rok
Kritéria přípustnosti rizika splněna? (Ano / Ne): Ne			
Úkony potřebné k dosažení přípustnosti rizika: Zařadit do standardního operačního postupu vstupní kontrolu methanolu.			
Poznámky:			
Odkazy (na podklady atp.):			
Analytik LOPA (a popřípadě členové týmu):			

LOPA formulář:			
Ozn. scénáře: MNcFA	Číslo zařízení:	Název scénáře: Selhání chlazení	
Datum:	Popis: selhání chlazení duplikátorového reaktoru v poloprovozu výroby methylnitrátu	Pravděpodobnost	Frekvence (za rok)
Popis následků / Kategorie	Roztržení skleněné nádoby reaktoru, poškození okolních zařízení, bez zranění operátora / III		
Kritéria přípustnosti rizika (kategorie nebo frekvence)			10 ⁻¹ /rok
Iniciační událost (obvykle frekvence)	Nedostatečné otevření nebo částečné ucpání přívodu chladicí solanky.		10 ⁻¹ /rok
Umožňující událost nebo podmínka	Opomenutí kontroly teploty nitrační směsi	0,05	
Podmiňující modifikátory (pokud se uplatňují)			
	Pravděpodobnost vznícení		
	Pravděpodobnost osob v postižené oblasti		
	Pravděpodobnost smrtelných zranění		
	Jiné		
Frekvence nezmírněných následků			5×10 ⁻³ /rok
Nezávislé vrstvy ochrany (IPLs)			
	Neidentifikovány.		
Bezpečnostní opatření (jiná než IPLs)			
Celková PFD pro všechny IPLs		1	
Frekvence zmírněných následků			5×10 ⁻³ /rok
Kritéria přípustnosti rizika splněna? (Ano / Ne): Ano			
Úkony potřebné k dosažení přípustnosti rizika:			
Poznámky:			
Odkazy (na podklady atp.):			
Analytik LOPA (a popřípadě členové týmu):			

LOPA formulář:			
Ozn. scénáře: <i>MNcfB</i>	Číslo zařízení:	Název scénáře: <i>Selhání chlazení</i>	
Datum:	Popis: selhání chlazení duplikátorového reaktoru v poloprovozu výroby methylnitrátu	Pravděpodobnost	Frekvence (za rok)
Popis následků / Kategorie	Roztržení skleněné nádoby reaktoru, poškození okolních zařízení, zranění operátora / IV		
Kritéria přípustnosti rizika (kategorie nebo frekvence)			10^{-3} /rok
Iniciační událost (obvykle frekvence)	Nedostatečné otevření nebo částečné ucpání přívodu chladicí solanky.		10^{-1} /rok
Umožňující událost nebo podmínka	Opomenutí kontroly teploty nitrační směsi	0,05	
Podmiňující modifikátory (pokud se uplatňují)			
	Pravděpodobnost vznícení		
	Pravděpodobnost osob v postižené oblasti	0,1	
	Pravděpodobnost smrtelných zranění		
Jiné			
Frekvence nezmírněných následků			5×10^{-4} /rok
Nezávislé vrstvy ochrany (IPLs)			
	Neidentifikovány.		
Bezpečnostní opatření (jiná než IPLs)			
Celková PFD pro všechny IPLs		1	
Frekvence zmírněných následků			5×10^{-4} /rok
Kritéria přípustnosti rizika splněna? (Ano / Ne): Ano			
Úkony potřebné k dosažení přípustnosti rizika:			
Poznámky:			
Odkazy (na podklady atp.):			
Analytik LOPA (a popřípadě členové týmu):			

LOPA formulář:			
Ozn. scénáře: <i>CHPext</i>	Číslo zařízení:	Název scénáře: <i>Vnější vliv</i>	
Datum:	Popis: vnesení katalytického množství nečistot snižujících teplotu rozkladu CHP	Pravděpodobnost	Frekvence (za rok)
Popis následků / Kategorie	Ujetí reakce znehodnotí materiál v nádrži, poškození zařízení, bez zranění osob / IV		
Kritéria přípustnosti rizika (kategorie nebo frekvence)			10^{-3} /rok
Iničiační událost (obvykle frekvence)	Vnesení látek katalyzujících rozklad CHP.		10^{-1} /rok
Umožňující událost nebo podmínka	Období, kdy je zastaven tok čerstvého CHP	0,1	
Podmiňující modifikátory (pokud se uplatňují)	Pravděpodobnost vznícení		
	Pravděpodobnost osob v postižené oblasti		
	Pravděpodobnost smrtelných zranění		
	Jiné		
Frekvence nezmírněných následků			10^{-2} /rok
Nezávislé vrstvy ochrany (IPLs)			
	Zásah BPCS	0,1	
Bezpečnostní opatření (jiná než IPLs)			
Celková PFD pro všechny IPLs		0,1	
Frekvence zmírněných následků			10^{-3} /rok
Kritéria přípustnosti rizika splněna? (Ano / Ne): Ano			
Úkony potřebné k dosažení přípustnosti rizika:			
Poznámky:			
Odkazy (na podklady atp.):			
Analytik LOPA (a popřípadě členové týmu):			

LOPA formulář:			
Ozn. scénáře: CHPnsh	Číslo zařízení:	Název scénáře: Nezastavení ohřevu	
Datum:	Popis: ohřev CHP parou unikající vadným svárem.	Pravděpodobnost	Frekvence (za rok)
Popis následků / Kategorie	Výbuch nádrže, zničení zařízení, škody v okolí, bez zranění osob / V		
Kritéria přípustnosti rizika (kategorie nebo frekvence)			10 ⁻⁴ /rok
Iniciační událost (obvykle frekvence)	Únik páry zkorodovaným svárem na parovodním potrubí.		0,5/rok
Umožňující událost nebo podmínka	Období, kdy je zastaven tok čerstvého CHP. Koroze potrubí v místě, kde může pára ohřát CHP.	0,1 × 0,1	
Podmiňující modifikátory (pokud se uplatňují)			
	Pravděpodobnost vznícení		
	Pravděpodobnost osob v postižené oblasti		
	Pravděpodobnost smrtelných zranění		
Jiné			
Frekvence nezmírněných následků			5×10 ⁻³ /rok
Nezávislé vrstvy ochrany (IPLs)			
	Neidentifikovány.		
Bezpečnostní opatření (jiná než IPLs)			
Celková PFD pro všechny IPLs		1	
Frekvence zmírněných následků			5×10 ⁻³ /rok
Kritéria přípustnosti rizika splněna? (Ano / Ne): Ne			
Úkony potřebné k dosažení přípustnosti rizika: Sledovat teplotu v nádrži pomocí BPCS, doplnit SIS s úrovní 1 schopný reagovat na růst teploty			
Poznámky:			
Odkazy (na podklady atp.):			
Analytik LOPA (a popřípadě členové týmu):			