

Veiligheidsrapport Deel 2

Proces- en installatiebeschrijvingen

Du Pont de Nemours (Nederland) B.V.

- locatie Dordrecht -

Juni 2020



Publiekelijke versie

Samengesteld door:

Radjesh Gajadhar - Site PSM / BRZO coördinator

Paul Wijnands - Technology Guardian

INHOUDSOPGAVE

2.1 PROCESBESCHRIJVING	2
2.1.1 Doel van het proces.....	2
2.1.2 Reactievergelijkingen met warmte-effecten en reactiesnelheden	2
2.1.3a Logische beschrijving van procesgang.....	4
2.1.3b Opstarten en uit bedrijf nemen van de installaties.....	8
2.1.4. Procesflow-diagram	8
2.1.5 Doorlooptijd batch.....	8
2.1.6 Belangrijke procescondities	9
2.1.7 Grenzen waarbuiten verhoogd gevaar aanwezig is.....	9
2.1.8 Beschrijving van voor de veiligheid relevante utilities, fakkelininstallatie en overig vernietigingsinstallatie(s)	9
2.1.9 Beschrijving van de aanwezige (milieu-) gevaarlijke stoffen	11
2.2 BESCHRIJVING VAN DE INSTALLATIE EN DE LAYOUT	13
2.2.1 Plattegrond met legenda.....	13
2.2.2 Indicatie van de hoeveelheid stof en variatie	13
2.2.3 Beschrijving werking van de afzonderlijke installatiedelen en gebouwen.....	13
2.2.4 Wijze van onderverdeling van de installatie in secties en/of insluitsystemen	25
2.2.5 Het effect van de ruimtelijke planning en logistiek in relatie met de specifieke gevaren van de installatie.....	25
2.3 VEILIGHEIDSMANAGEMENT SYSTEEM	26
2.4. GEVAREN EN MAATREGELEN	27
Algemene veiligheidsaspecten	27
2.4.1 Specifieke gevaren van het proces	27
2.4.2 Specifiek aan de installatie gebonden gevaren	29
2.4.3. Type schade effecten die kunnen ontstaan.....	29
2.4.4. Mogelijke omvang van deze schade effecten.....	30
2.4.5 Gevarenzones van de installatie m.b.t. ontploffingsgevaar	30
2.4.6 Verdeling van de installatie in insluitsystemen en/of logische onderdelen.	31
2.4.7. Gevaarinschatting van elk insluitsysteem of onderdeel.....	34
2.4.8. Overwegingen voor de mate en type van beveiliging	35
2.4.9. Overzicht van installatie scenario's.....	35
2.4.10 Installatie scenario's	37
2.4.11 Scenario's voor aardbevings- en overstromingsrisico's	37
BIJLAGE I BLOKSCHEMA FORMALDEHYDE PROCES	38
BIJLAGE II BLOKSCHEMA DELRIN CHEMICAL PROCES.....	39
BIJLAGE III INRICHTINGSGRENS DUPONT	37

2.1 PROCESBESCHRIJVING

2.1.1 Doel van het proces

Het doel van het proces is het produceren van Delrin® polymeer in poeder vorm uit methanol. In de verwerkingsafdeling wordt het polymeer na toevoeging van hulp- en kleurstoffen geëxtrudeerd en verpakt. Vanwege zijn specifieke eigenschappen als metaal vervanger wordt Delrin® veelvuldig toegepast in de auto-industrie. Het wordt verkocht als halffabrikaat in granulaat of poeder vorm.

In de formaldehyde fabriek wordt een waterige (54 w%) formaldehyde oplossing geproduceerd dat als grondstof dient voor de bereiding van "Delrin®". De formaldehyde fabriek bestaat uit twee parallelle units, respectievelijk de Noord en de Zuid Plant. De formaldehyde wordt bereid uit methanol dat aangevoerd wordt met spoorketelwagons en opgeslagen in de methanol opslagtank. De omzetting van methanol in formaldehyde verloopt geheel in dampfase en is sterk exotherm. Met de reactiewarmte die vrijkomt wordt hoge druk stoom gegenereerd.

In de Delrin afdeling wordt de formaldehyde oplossing gemengd met een alcohol en reageert daarbij tot hemiformal. Na ontwatering door distillatie wordt de hemiformal zodanig verhit dat het uiteenvalt in formaldehyde en alcohol. De alcohol wordt vervolgens gecondenseerd en gerecirculeerd terwijl de formaldehyde monomeergas naar de polymerisatie reactor wordt geleid. De polymerisatie vindt plaats in een milieu van koolwaterstoffen. Het gevormde polymeer wordt door centrifugeren gescheiden van de koolwaterstoffen en na drogen met hete stikstof in silo's opgeslagen. Na stabilisatie in de Capper met azijnzuuranhydride wordt het gestabiliseerde polymeer in silo's bij de verwerkingsafdeling opgeslagen.

2.1.2 Reactievergelijkingen met warmte-effecten en reactiesnelheden

Het hoofdproces om Delrin® polymeer te produceren is onder te verdelen in 7 processtappen:

- I) Procesgas bereiding;
- II) Formaldehyde bereiding;
- III) Hemiformal bereiding;
- IV) Monomeer bereiding;
- V) Polymerisatie;
- VI) Drogen polymeer;
- VII) Stabilisatie polymeer;

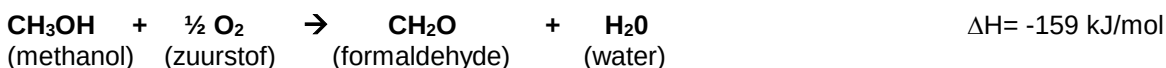
HOOFDREACTIES:

- I) Procesgas bereiding (geen reactie);

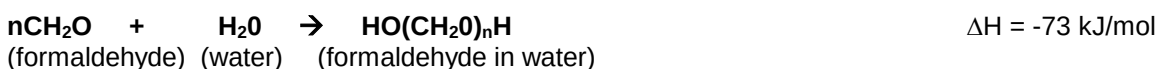
In de verdampers wordt methanol verdampt in een luchtstroom en toegevoerd naar de reactor.

- II) Formaldehyde bereiding;

In de reactor reageert de methanoldamp met de lucht tot formaldehyde en water. De reactie is exotherm.

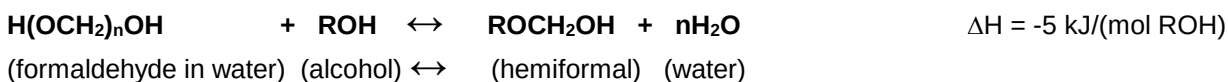


In de absorptiekolommen reageert formaldehydegas met water en vormt een glycol (waterige oplossing). De reactie is exotherm.



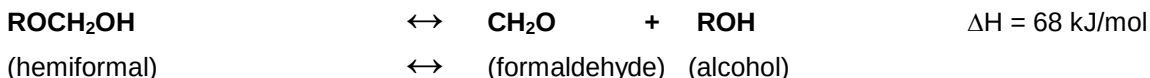
- III) Hemiformal bereiding;

In de extractiekolom wordt de waterige formaldehyde in intensief contact gebracht met een alcohol waarbij hemiformal wordt geproduceerd.



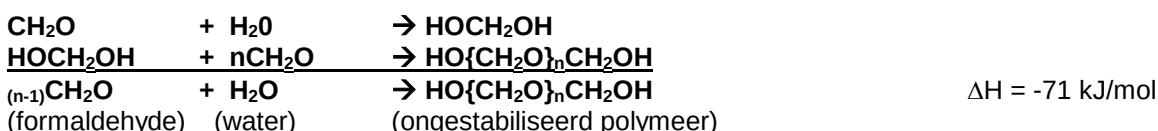
IV) Monomeer bereiding;

Tijdens de pyrolyse (verhitten) van het hemiformal ontstaat een gasmengsel van formaldehyde en alcohol.



V) Polymerisatie;

Door zijn grote reactiviteit laat formaldehyde zich gemakkelijk polymeriseren. De polymeerketen blijft doorgroeien tot deze reageert met een hydroxylverbinding (water). Hoewel de polymerisatie van formaldehyde gas tot polyoxymethyleen een redelijk grote reactie enthalpie heeft is er geen gevaar voor een run-away reactie. Bij iets hogere temperaturen dan de typische polymerisatie temperaturen reduceert de Gibbs vrije vormingsenergie van deze reactie tot nul omdat de entropie verandering (ΔS) gelijk wordt aan de reactie enthalpie. Er is dan dus geen drijvende kracht meer voor polymeervorming.

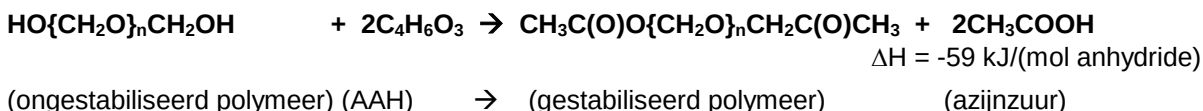


VI) Droger systeem (geen reactie);

Het mengsel (slurry) uit de polymerisatiereactor wordt in centrifuges gescheiden in vast polymeer en vloeistof.

VII) Stabilisatie polymeer

Het ruwe polymeer wordt gestabiliseerd door de hydroxyleindgroepen in de Capper te vervangen door acetaatgroepen. De acetylering van het ongestabiliseerd polymeer is exotherm en vindt plaats bij een temperatuur $> 135^\circ\text{C}$ onder atmosferische condities. Omdat de concentratie onstabiele eindgroepen in het ruwe polymeer klein is, kun je hier onmogelijk een grote temperatuurstijging krijgen (max. 3°C). De warmte balans in de capper is echter endotherm omdat er ook vrij veel (2-10%) ongestabiliseerd polymeer ontleedt in formaldehyde. Dit endotherme effect is veel groter dan de exotherme capping reactie.

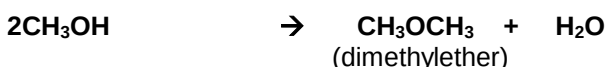
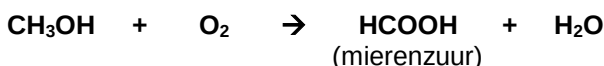
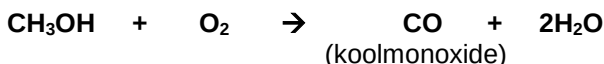


NEVENREACTIES:

Het gas uit de reactor van de formaplant bestaat naast formaldehyde uit de volgende componenten:

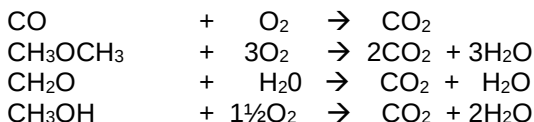


Het formaldehyde proces heeft een zeer hoog rendement waardoor terugwinning van methanol uit het uiteindelijke product onnodig is. Restanten methanol worden echter via het Delrin proces teruggewonnen en gerecycled naar de formaldehyde fabriek.



Ongeveer 70% van de vrijgekomen gassen uit de absorptiekolom wordt weer het proces ingestuurd. Het restant dat sporen formaldehyde, koolmonoxide, dimethyl-ether en ongereageerde methanol bevat, gaat naar het Emissie Controle Systeem (ECS) waar het over een edelmetaal katalysator geleid wordt en omgezet (geoxideerd) wordt tot water en kooldioxide.

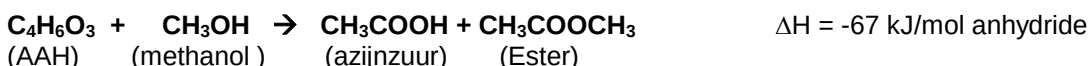
De volgende reacties treden hier op:



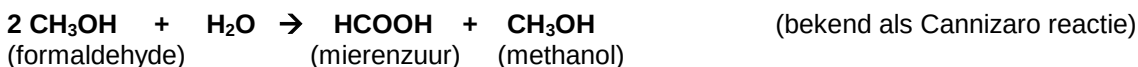
Binnen het Delrin proces kunnen de volgende nevenreacties plaats vinden:



De kinetiek van de reactie tussen azijnzuuranhydride en water is recent beschreven door Bryan Fritzler in "International Journal of Chemical Kinetics, 46 (151-160), 2014". Deze reactie is relatief traag bij kamertemperatuur, maar wordt veel hoger bij hogere temperaturen en wordt gekatalyseerd door het reactieproduct (azijnzuur). Verder is de reactiesnelheid sterk afhankelijk van de verhouding tussen azijnzuur anhydride en water; de snelheid is het hoogst in de buurt van een equimolaire samenstelling.



Van de kinetiek van de reactie met methanol is veel minder bekend, maar we gaan hier uit van vergelijkbare scenario's als met water als reactant.



Formaldehyde zal vanwege zijn reactiviteit andere stoffen oxideren of reduceren. Bij de afwezigheid van andere stoffen zal het zichzelf reduceren door de oxidatie van één molecuul met een ander. Deze reactie treedt voornamelijk op bij langdurige opslag of bij hoge temperaturen waarbij mierenzuur en methanol ontstaat.

2.1.3a Logische beschrijving van procesgang

Alle processtromen en apparatuur, die in de processtappen I en II beschreven worden, zijn te vinden op de blokschema van de formaldehyde fabriek (bijlage I).

Op het blokschema staat één unit met slechts één van de twee reactor systemen weergegeven.

Dit formaldehyde proces is het zogenaamde Formox proces waarbij methanol gas met zuurstof uit de lucht gecontroleerd geoxideerd wordt over een katalysator.

Alle processtromen en apparatuur, die in de processtappen III t/m VII beschreven worden, zijn te vinden op de blokschema van de Delrin Chemical fabriek (bijlage II)

I) Procesgas bereiding;

De verse luchttoevoer in het systeem vindt plaats via twee drukblowers. Na menging met circulatiegas uit de absorptiekolom wordt het procesgas door twee circulatieblowers het proces ingestuurd.

Methanol wordt met behulp van een pomp vanuit de methanol opslagtank op twee plaatsen in het proces door middel van sproeinozzles in de luchtstroom geïnjecteerd. De eerste set sproeinozzles is geplaatst aan de bovenzijde van de methanol voorverdampers en de tweede set aan de bovenzijde van de methanolverdamper. In de methanolverdamper wordt de luchtstroom en de methanol opgewarmd. Vervolgens wordt het gasmengsel naar de verdeelplaat boven in de reactor geleid.

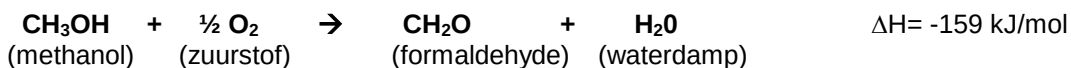
II) Formaldehyde bereiding;

De oxidatie van methanol tot formaldehyde vindt plaats in een reactor (R-1) die voorzien is van een groot aantal pijpen, die in verschillende lagen gevuld is met inerte ringen en katalytisch materiaal. De inerte ringen moeten de warmte-overdracht verbeteren. Over de mantelzijde van de reactor circuleert een vloeibaar medium om de extra reactiewarmte te verwijderen. Om een optimale warmte-overdracht te krijgen wordt Dowtherm A, hierna aangeduid als HTF (Heat Transfer Fluid) gebruikt.

De HTF circuleert door de mantel van de reactor en de HTF condensor. In de HTF condensor (bodemsectie) worden de HTF dampen gescheiden van de vloeistof. De vloeistof wordt weer gecirculeerd naar de bodem van de reactor. De vrijgekomen dampen worden gecondenseerd in de warmte-uitwisselingsdeel van de condensor waarbij aan de mantelzijde hoge druk stoom gegenereerd wordt.

In de reactor wordt het gasmengsel via de bovenverdeelplaat door de pijpen geleid. Bij het passeren van de bovenste laag met inerte ringen wordt het gas opgewarmd door de kokende HTF dat langs de pijpen stroomt. Wanneer het gas het warmste deel van de katalysator bereikt, komt de feitelijke reactie op gang en zal de temperatuur geleidelijk tot een maximum stijgen.

De reactie die plaats vindt is als volgt:



Wanneer het merendeel van de methanol opgereageerd is daalt de temperatuur weer. Bij het verlaten van de pijpen zal de temperatuur gedaald zijn tot nabij de temperatuur van het kokende HTF.

Het gas dat in de reactor gevormd is verlaat de reactor aan de bodemzijde en wordt weer naar de methanolverdamer geleid. Hierin wordt het gas afgekoeld. Van hieruit gaat het gas eerst naar absorptiekolom en vervolgens naar absorptiekolom.

De absorptiekolommen bestaan uit een aantal gepakte bedden en schotels. Door de formaldehyde oplossing over de absorptiekolom te circuleren wordt het inkomende procesgas afgekoeld en de formaldehyde in de waterige oplossing geabsorbeerd. Ook het bij de reactie ontstane hoeveelheid water condenseert hierbij. Het uiteindelijke product ontstaat aan de onderzijde van absorptiekolom T-1 en heeft een concentratie van ongeveer 54 w%. Een niveauregelaar onder aan absorptiekolom T-1 regelt de productstroom naar de opslagtanken. De absorptiewarmte wordt uit het systeem verwijderd door de vloeistofstromen van de gepakte bedden door platenkoelers te circuleren.

De gasstroom die de absorptiekolom aan de bovenzijde verlaat splitst zich tussen het Emissie Controle Systeem (ECS) en een retourstroom naar de circulatieblowers. De verdeling tussen ECS en circulatieblowers wordt geregeld door een regelklep. De klep regelt de verhouding tussen verse lucht-toevoer en circulatiegas op een zodanige wijze dat het zuurstofgehalte van het procesgas na de circulatieblowers constant op een waarde beneden de explosiegrens van methanol in lucht is.

De gasstroom die vanuit de absorptiekolom naar het ECS wordt geleid, wordt eerst in de voorverwarmer opgewarmd door de warme uitlaatgassen van het ECS systeem. Vervolgens wordt het in de ECS reactor over een katalytisch bed geleid, waar de organische stoffen geoxideerd worden door de edelmetaal katalysator. Omdat de reactie exotherm is zal de temperatuur stijgen. In de ECS stoomgenerator wordt het gas afgekoeld door de warmte-overdracht met water uit de ketelwater voedingstank en via de voorverwarmer naar de plant afblaasleiding geleid.

III) Hemiformal bereiding:

De formaldehyde wordt als een circa 54% oplossing aangevoerd vanuit de Formadehyde fabriek en opgeslagen in 3 tanks bij een temperatuur van circa 70 °C. In een extractiekolom wordt de waterige formaldehyde in intensief contact gebracht met een alcohol waarbij hemiformal wordt geproduceerd onder zeer milde omstandigheden zonder merkbare warmte effecten. Van de organische fase, die het gevormde hemiformal bevat, wordt vervolgens door middel van vacuüm-distillatie het watergehalte tot het gewenste niveau gereduceerd. De laag waterige formaldehyde stromen, welke resteren na de extractie en de dehydratie-stap, worden na zuivering gecirculeerd in het proces.

IV) Monomeer bereiding:

Tijdens de pyrolyse bij gematigde condities (temperatuur < 190 °C, P < 200 kPa) van het hemiformal ontstaat een gasmengsel van formaldehyde en alcohol. Dit gasmengsel wordt vervolgens in een partiële condensor gekoeld waarbij de alcohol condenseert en het zuivere formaldehyde gas naar de polymerisatiereactor gaat.

V) Polymerisatie:

Door zijn grote reactiviteit laat formaldehyde zich gemakkelijk polymeriseren. De polymeerketen blijft doorgroeien tot deze reageert met een hydroxylverbinding. De suspensiepolymerisatie reactie vindt plaats in een mengsel van alkanen met een kookpunt van ongeveer 95°C; dit mengsel noemen we **isoheptaan** in dit rapport. Middels gecontroleerde injectie van een initiator en hydroxyl-verbindingen wordt het molecuulgewicht van het ruwe polymeer op de gewenste waarde gebracht. De reactiewarmte wordt afgevoerd door verdamping van de isoheptaan. De isoheptaan wordt na condensatie weer gerecirculeerd, terwijl de niet gecondenseerde dampen worden afgevoerd naar de centrale afgasbehandelingsinstallatie.

VI) Drogen polymeer:

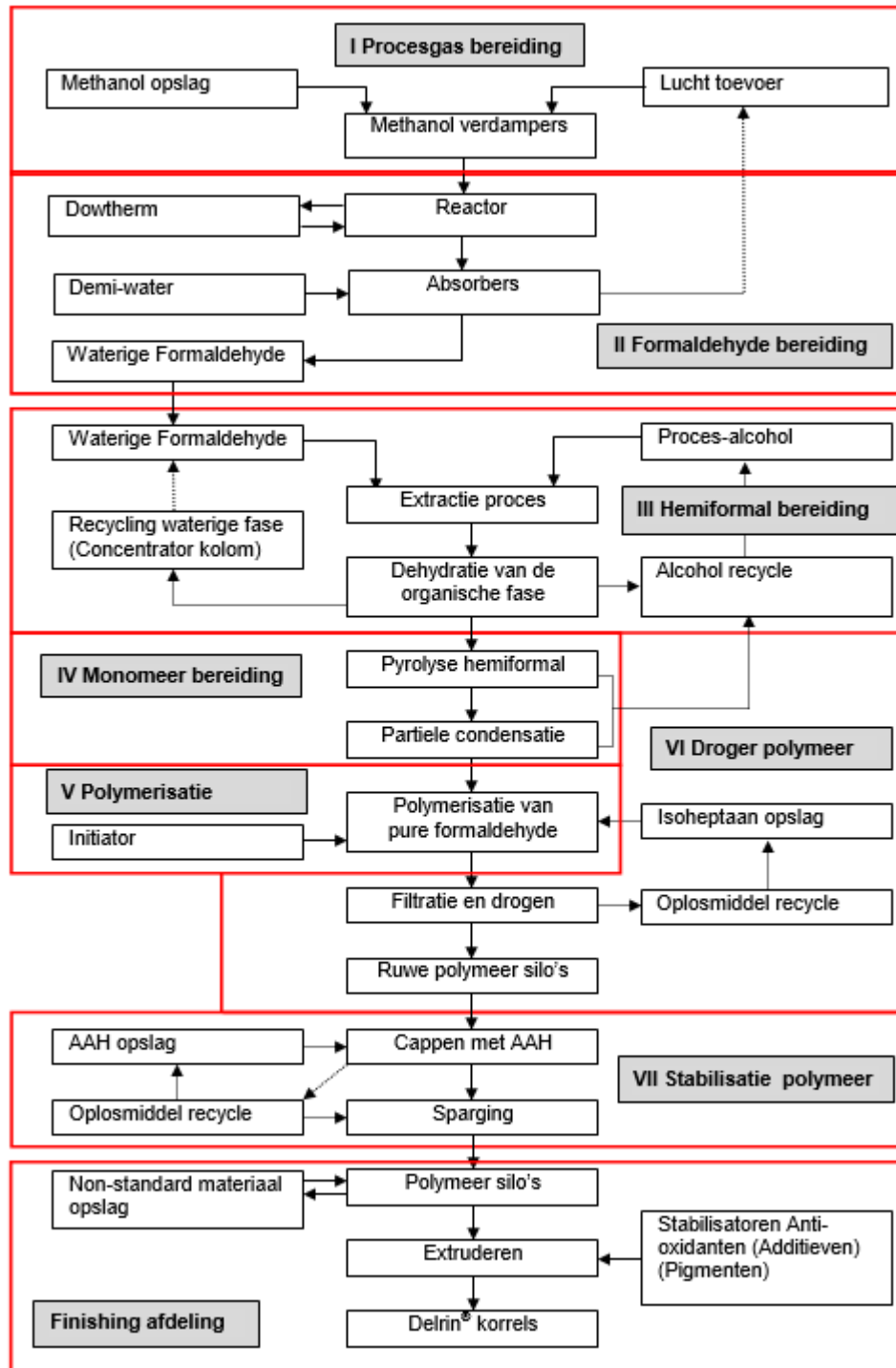
De slurry uit de polymerisatiereactor wordt via een buffertank in centrifuges gescheiden in vast polymeer en vloeistof. Deze laatste wordt gerecirculeerd naar de polymerisatiereactor. Het ruwe polymeer wordt via pneumatische droging ontdaan van de resterende isoheptaan. Via transportschroeven wordt het nu gedroogde ruwe polymeer getransporteerd naar silo's, welke als bufferopslag dienst doen.

VII) Stabilisatie polymeer:

Het ruwe polymeer wordt gestabiliseerd door de hydroxyleindgroepen in de Capper te vervangen door acetaatgroepen. Vervolgens wordt het gestabiliseerd polymeer van zijn vluchtige verontreinigingen ontdaan door het te behandelen met stikstof in de gefluïdiseerde bedden (spargers). Na deze behandeling wordt het gestabiliseerde polymeer via een pneumatisch transportsysteem naar de opslagsilo's in de verwerkings-afdeling getransporteerd. De vluchtige verontreinigingen afkomstig van zowel de capper als van de spargers, welke overblijven na een tweetraps terugwinningstap, worden verbrand in een afvalverbrandingsoven bij een temperatuur van > 800 °C.

Schematisch overzicht van het volledige Delrin® productie proces.

Alle recycle stromen zijn met dunne lijnen weergegeven.



2.1.3b Opstarten en uit bedrijf nemen van de installaties

Voor het veilig opstarten en uit bedrijf nemen van de installaties zijn schriftelijke procedures beschikbaar. Deze procedures zijn deels opgenomen in de bedieningshandboeken welke in de controlekamer aanwezig zijn. De elektronische versie staat in het Document Informatie Management Systeem (DIMS), welke via het DuPont intranet beschikbaar zijn.

Welke procedure gehanteerd moet worden is afhankelijk van de volgende situaties:

- *wordt er opgestart na onderhoudswerkzaamheden/langdurige shutdown of vanuit stand-by mode;*
- *is de andere productiestraat of polymerisatie reactor wel of niet operationeel;*
- *wordt er opgestart met verse of bestaande katalysator;*

Een veiligheidsaspect waarmee bij het opstarten van de formaldehyde fabriek rekening gehouden moet worden, is dat de luchttoevoer in het systeem in het begin volledig uit verse lucht (circa 21% O₂) bestaat. De methanoltoevoer zal daarom maximaal 6.5 w% mogen zijn om niet in het explosiegebied terecht te komen.

Voor het gehele Delrin® Chemical proces geldt dat voor opstarten de apparatuur altijd gepurgeerd wordt met stikstof om mogelijk aanwezige zuurstof te verdrijven. Systemen waarin een explosief mengsel kan vormen, voornamelijk systemen met isoheptaan, zijn uitgerust met zuurstof analysers. Zo moet het zuurstof percentage van de condensoren in de Poly area na reiniging (steam-out) eerst voldoende laag zijn voordat dit systeem in bedrijf genomen kan worden. Tijdens de steam-out wordt het systeem op lekkages gecontroleerd omdat dit systeem onder vacuüm condities bedreven wordt.

Voor de polymerisatie reactor is een absorptiekolom (Monomer Absorber) continu beschikbaar om bij een eventuele (nood)stop van de reactor het formaldehyde gas direct te kunnen absorberen.

Het azijnzuuranhydride systeem is beveiligd tegen het introduceren van water door vloeistofsensoren of temperatuurmeters gekoppeld aan een interlock systeem. Dit maakt overschakelen van azijnzuuranhydride naar water/stoom of vice versa onmogelijk als de betreffende apparatuur nog vloeistof bevat.

In het geval dat de afvalverbrandingsinstallatie (fornuis) uitvalt, wordt automatisch het afgas naar een gaswasser geleid en worden de meeste systemen waarvan de afgas naar de oven staat gestopt.

Voor het uit bedrijf nemen van de installaties zijn diverse procedures beschikbaar. Welke procedure gehanteerd moet worden is afhankelijk van de volgende situaties:

- *wordt er kortstondig gestopt voor onderhoudswerkzaamheden, langdurig voor de turnaround of gaat men in stand-by mode;*
- *moet er één of beide productiestraten gestopt worden;*

Voor het uit bedrijf nemen van de installaties zijn geen speciale gevaren voorzien.

2.1.4 Procesflow-diagram

In bijlage I en II zijn de Proces Flow Diagrammen toegevoegd van de Formaldehyde fabriek respectievelijk de Delrin® Chemical afdeling. Hierop zijn de belangrijkste productiestappen en apparatuur weergegeven.

2.1.5 Doorlooptijd batch

Het proces in de formaldehyde fabriek en de Delrin® Chemical fabriek is een continu proces waarbij de 3 producten (100, 500 en 900 grade) geproduceerd worden zonder onderbreking van het proces. De installatie wordt in bedrijf gehouden door in ploegendienst werkend personeel. Het stoppen en weer opstarten van een installatie beperkt zich in het algemeen tot die keren dat het uitstomen van een polymerisatie reactor noodzakelijk is vanwege vervuiling (para-vorming) of preventief voor het uitvoeren van periodieke onderhoud en inspecties.

2.1.6 Belangrijke procescondities.

Fabriek	Procesvorm	Productie capaciteit	Proces temperaturen	Proces drukken
Formaldehyde	continu	Formaldehyde: 140 kT/jaar (100% actieve stof)	20 - 530 °C	0.5 – 2.25 barg
Delrin Chemical	continu	115 kT/jaar	5 - 200 °C	-1 – 14 barg

Zie paragraaf 2.2.3 waarin de meest relevante procescondities zoals flow, druk, temperatuur en concentraties zijn weergegeven.

2.1.7 Grenzen waarbuiten verhoogd gevaar aanwezig is

In het formaldehyde proces is verhoogd gevaar aanwezig bij het opereren binnen de explosiegrenzen van methanol met zuurstof.

In het Delrin® proces zijn er 2 condities waarbij sprake is van verhoogd gevaar:

1. Plotseling moeten stoppen van polymerisatie reactoren

Voor het geval een polymerisatie reactor(en) plotseling gestopt moet worden is een absorptiekolom beschikbaar voor het absorberen van formaldehyde gas.

2. Reactie van azijnzuuranhydride met water

Getracht wordt om in het proces AAH en water (of methanol) zoveel mogelijk gescheiden te houden. Bij grote systemen waarin AAH en water of stoom kan voorkomen zijn vloeistofsensors geplaatst. Deze sensors zijn gekoppeld aan regelingen zodat niet gelijktijdig AAH en water kunnen worden ingebracht. Door middel van circulatie van de sump systemen en tanks wordt voorkomen dat er een tweefase structuur ontstaat. Tevens zijn de sump systemen en tanken voorzien van hoge temperatuur en temperatuur deviatie alarmeringen. De AAH proces tanken zijn tevens voorzien van interlocks (instrumentele beveiligingen) bij hoge temperatuur en temperatuur deviatie buiten de gangbare waarden.

2.1.8 Beschrijving van voor de veiligheid relevante utilities, fakkelininstallatie en overig vernietigingsinstallatie(s)

Onderstaande algemene 'utilities' vereisen extra aandacht en maatregelen wanneer zij onverhoopt wegvallen. Het verlies van andere algemene 'utilities' als stoom, stikstof en stadswater zal niet resulteren in situaties welke extra veiligheidsaandacht vereisen; hun effect zal veelal beperkt zijn tot het onderbreken van de productie. Voor het wegvallen van de diverse utilities zijn procedures ontwikkeld die voorschrijven hoe hiermee dient omgegaan te worden.

Brandblusinstallatie/ Deluge systeem

Om de gevolgen van een eventuele brand te beperken zijn de formaldehyde fabriek, tankenpark, destillatie en polymerisatie afdeling fysiek van elkaar gescheiden. Voor het bestrijden van brand zijn op diverse locaties in de afdeling sprinkler installaties geplaatst. Voor de destillatie en polymerisatie afdeling is er een Deluge systeem met schuimbijmenging beschikbaar. In het tankenpark is een automatische schuimblussysteem geplaatst. Voor de koeling van de AAH en de ISOHEPTAAN tanken is een sprinkler systemen beschikbaar. Dit systeem kan vanuit de centrale controlekamer (CCR) worden geactiveerd. Voor de pompenstraat (noord en west) is er een Deluge systeem met schuimbijmenging. Tevens zijn hydranten beschikbaar. Blussen van een brand gebeurt met water, CO₂, schuim of poeder.

Elektriciteit

De gevolgen van een kortstondige onderbreking van de elektriciteitsvoorziening is tot het minimum teruggebracht door het installeren van een tijdvertragend relais. Bij langdurige stroomonderbreking worden de gevolgen beperkt door het in de veilige stand gaan staan van blokafsluiters, het automatisch inschakelen van de noodverlichting en het gecontroleerd aflaten van de druk om eventuele ongewenste drukopbouw tegen te gaan.

Alle veiligheidsinterlocks (SIL) in de installaties zijn "hard wired" uitgevoerd zodat deze onafhankelijk zijn van het procesbesturingssysteem. De elektrische apparatuur is geclassificeerd in overeenstemming met ATEX richtlijnen. Het besturingssysteem is aangesloten op een UPS (Undisturbed Power Supply), welke bij het uitvallen van de netspanning nog voor ca. 30 minuten energie heeft. Het proces kan door het activeren van een noodstop (emergency shutdown) op een gecontroleerde manier worden gestopt.

Koelwater

In de formaldehyde fabriek zal bij het wegvallen van het koelwater systeem een productiestop worden geïnitieerd aangezien er geen back-up systeem is. Het gehele systeem zal terugvallen in de veilige stand. In de Delrin Chemical afdeling zal het wegvallen van koelwater niet direct leiden tot een directe productiestop.

Stoom

Bij het langdurig wegvallen van stoom is het noodzakelijk om het Delrin productieproces stil te leggen ter voorkoming van kwaliteitsproblemen met het product (offspec materiaal) en verstopping door para-formaldehyde vorming. Hierbij worden de installaties die de meeste stoom verbruiken als eerste gestopt.

Instrumentenlucht

Lucht gestuurde kleppen in het proces zijn zodanig ontworpen dat deze in geval van het uitvallen van instrumentenlucht automatisch in de veilige stand komen.

Fakkel installatie

Het biogas dat in de anaerobe reactor van de afvalwaterverwerkingsinstallatie ontstaat wordt bij normaal bedrijf gevoed naar het DCA fornuis. Indien er storingen zijn bij het fornuis of bij opstart van de afvalwaterverwerkingsinstallatie na shutdown wordt het biogas verbrand in een "fakkel installatie". Deze fakkel installatie staat continu bij middels een zogenaamde pilot (waakvlam) die brand op propaan.

Overige vernietigingsinstallatie(s)

Om de milieubelasting van de formaldehyde fabriek te reduceren wordt een deel van de afgassen die niet gecirculeerd worden in het proces naar het Emissie Controle Systeem gestuurd waar het over een edelmetaal katalysator wordt geleid en omgezet (geoxideerd) wordt tot water en kooldioxide. De energie die hierbij vrijkomt wordt teruggewonnen door er stoom van te maken. De Noord en Zuidplant hebben elk een eigen ECS. Zie voor verdere informatie paragraaf 2.2.3.

Om de belasting van het milieu te reduceren bij de Delrin Chemical afdeling worden alle afgassen van de fabriek, vloeibare organische afvalstoffen en het biogas van de afvalwaterverwerkingsinstallatie verbrand in de verbrandingsoven (het DCA fornuis). De energie die hierbij vrijkomt wordt teruggewonnen door er stoom van te maken. Bij het afvallen van het fornuis door een storing worden alle toevoeren gestopt. Een aantal afgassen van de plant worden hierbij direct geleid naar een schoorsteen in desbetreffende afdeling, de overige afgassen gaan samen naar een nood waterscrubber. De vloeibare organische afvalstoffen en aardgas toevoer worden gestopt en het biogas gaat naar de fakkel installatie. Bij het herstarten van de verbrandingsoven wordt de installatie eerst uitgebreid gespoeld met lucht om te voorkomen dat er brandbaar materiaal achter blijft tijdens het starten. Indien de verbrandingsoven na het afvallen niet binnen een bepaalde tijd gestart kan worden, worden diverse installaties automatisch gestopt.

2.1.9 Beschrijving van de aanwezige (milieu-) gevaarlijke stoffen

In onderstaand tabel staan alle gevaarlijke stoffen vermeld die in de Formaldehyde fabriek en Delrin® Chemical afdeling als grondstof of als reactieproduct voorkomen. Alle chemicaliën die gebruikt worden voor de koel- en afvalwaterbehandeling zijn niet in deze tabel opgenomen. Binnen het proces kunnen onderstaande stoffen in verschillende samenstelling voorkomen. De veiligheid- en gezondheidsrisico's van elk stof zijn in onderstaand tabel vermeld.

Tabel 1: Overzicht relevante (milieu-) gevaarlijke stoffen

Stofnaam	Chem. Formule	CAS nummer	GHS symbolen	Seveso cat.	Veiligheids- en gezondheidsrisico's	Aggr. toestand	Voorraad max (ton)
Dowtherm A (Difenyloxyde + Bifenylyl)	CH ₁₂ H ₁₀ O CH ₁₂ H ₁₀	- 101-84-8 92-52-4		E1, P5a	H315: Veroorzaakt huidirritatie H319: Veroorzaakt ernstige oogirritatie H335: Kan ademhalingsirritatie veroorzaken H410 - Zeer giftig voor in het water levende organismen, met langdurige gevolgen	vloeistof	100 92*
Methanol	CH ₃ OH	67-56-1		H3	H225 - Licht ontvlambare vloeistof en damp. H301+H311+H331 - Giftig bij inslikken, bij contact met de huid en bij inademing. H370 - Veroorzaakt schade aan organen.	vloeistof, damp	1200**
Formaldehyde oplossing	CH ₂ O	50-00-0		H2	H301+H311+H331 - Giftig bij inslikken, bij contact met de huid en bij inademing. H350 - Kan kanker veroorzaken H314 - Veroorzaakt ernstige brandwonden en oogletsel H341 - Verdacht van het veroorzaken van genetische schade H317 - Kan een allergische huidreactie veroorzaken H335 - Kan irritatie van de luchtwegen veroorzaken	vloeistof	2000
Formaldehyde (> 90%)	CH ₂ O	50-00-0	-	H2	Zie formaldehyde oplossing.	gas	0.02 (2 x 0.01)
Mierenzuur (85%)	CH ₂ O ₂	64-18-6		H2	H302 - Schadelijk bij inslikken H331 - Giftig bij inademing H314 - Veroorzaakt ernstige brandwonden	vloeistof	6
Hemiformaldehyde		-	Zie Forma. oplossing	H2	Zie formaldehyde oplossing.	vloeistof	170
Aziijnzuur-anhydride	C ₄ H ₆ O ₃	108-24-7		P5a, P5b	H226 - Ontvlambare vloeistof en damp H302 - Schadelijk bij inslikken H330 - Dodelijk bij inademing H314 - Veroorzaakt ernstige brandwonden	vloeistof vloeistof	1.5*** 244

* van de 100 ton voorraad is tijdens normaal bedrijf 92 ton vloeistof (> atm. kookpunt) in het proces

** tijdens normaal proces zit per productiestraat 10 kg methanoldamp in de methanolverdampers/reactor

*** tijdens normaal bedrijf is 1.5 ton vloeistof (> atm. kookpunt) in het proces

Tabel 1: Overzicht relevante (milieu-) gevaarlijke stoffen (vervolg)

Stofnaam	Chem. Formule	CAS nummer	GHS symbolen	Seveso cat.	Veiligheids- en gezondheidsrisico's	Aggr. toestand	Voorraad max (ton)
Isoheptaan	C ₇ H ₁₆	31394-54-4	 	E1, P5b	H225 - Licht ontvlambare vloeistof en damp. H315 - Veroorzaakt huidirritatie H336 - Kan slaperigheid of duizeligheid veroorzaken H410 - Zeer giftig voor in het water levende organismen, met langdurige gevolgen	vloeistof	120
Proces-alcohol	R-OH			-	H332: Schadelijk bij inademing H315: Veroorzaakt huidirritatie H319: Veroorzaakt ernstige oogirritatie H335: Kan ademhalings-irritatie veroorzaken	vloeistof	125****
Initiator	-	-	   	E1, P5b	H225 - Licht ontvlambare vloeistof en damp. H304 - Kan dodelijk zijn als de stof bij inslikken in de luchtwegen terechtkomt H315 - Veroorzaakt huidirritatie H318 - Veroorzaakt ernstig oogletsel H336 - Kan slaperigheid of duizeligheid veroorzaken H410 - Zeer giftig voor in het water levende organismen, met langdurige gevolgen	vloeistof	5
Natronloog (5%)	NaOH	1310-73-2		-	H290 – Kan bijtend zijn voor metalen H314 - Veroorzaakt ernstige brandwonden	vloeistof	4
Biogas (Methaangas, Kooldioxide, Waterstof-sulfide)	CH ₄ CO ₂ H ₂ S	- 74-82-8 124-38-9 7783-06-4	   	P2	H220 – Zeer licht ontvlambaar gas H330 - Dodelijk bij inademing H335: Kan ademhalings-irritatie veroorzaken H400 - Zeer giftig voor in het water levende organismen	gas	0.1

**** een opslag- of procestemperatuur boven het vlampunt;

2.2 BESCHRIJVING VAN DE INSTALLATIE EN DE LAYOUT

2.2.1 Plattegrond met legenda

Het DuPont terrein bevindt zich ongeveer in het midden van het Chemours terrein (zie bijlage III). De Delrin Chemical afdeling omvat het grootste gedeelte van het DuPont terrein. De formaldehyde fabriek is gelegen aan de oostzijde van de Delrin® Chemical Tankenpark. De gehele afdeling bestaat in essentie uit vijf proces blokken, te weten de formaldehyde fabriek, het DCA tankenpark, de destillatie afdeling, de polymerisatie afdeling en de afvalverwerkingsafdeling. Hiernaast maken nog enkele service afdelingen deel uit van de afdeling, te weten 2 koeltorens en 2 vriesmachines.

De besturing van de fabrieken vindt plaats vanuit de Delrin® controlekamer.

2.2.2. Indicatie van de hoeveelheden gevaarlijke stoffen

De productie capaciteiten van de fabrieken staat vermeld in de paragraaf 2.1.6. Een indicatie van de max. hoeveelheden (grond)stoffen die in de installatie aanwezig is staat vermeld in paragraaf 2.1.9.

2.2.3 Beschrijving werking van de afzonderlijke installatiedelen en gebouwen

Uit concurrentieoverwegingen zijn de ontwerpcondities uit de openbare versie verwijderd.

Aangezien de formaldehyde fabriek uit twee identieke units bestaat is één unit als leidraad genomen voor de beschrijving van de installatie.

Beschrijving van het methanol systeem (I)

Het methanol systeem bestaat uit de volgende onderdelen:

- een methanol opslagtank;
- een procesgas systeem;

Methanol opslagtank V-810

Methanol dat als grondstof dient bij de productie van formaldehyde wordt per spoorketelwagon (50 ton) aangevoerd en opgeslagen in de methanol opslagtank. Het lossen hiervan vindt plaats op een daartoe speciaal aangelegde losplaats voor vier wagons welke voorzien is van de vereiste opvangfaciliteiten. Op de losplaats staan camera's om toezicht te houden vanuit de Delrin® controle kamer tijdens het lossen. Vanaf de losplaats wordt de methanol verpomt naar de tank. De tank is voorzien van een niveau indicatie met hoog niveau alarmering en een onafhankelijke hoog niveau signalering. Indien er één van de twee onafhankelijke hoog niveau alarmen geactiveerd wordt, zal de methanol lospomp automatisch gestopt worden. Dit om overvullen van de tank te voorkomen en ter bescherming van het interne "drijvende dak". De tank is uitgevoerd met een intern "drijvend dak" om de emissie van methanoldampen te beperken. Verder is de tank voorzien van een overdrukventiel, een ademklep en een stikstofdeken voor vacuüm beveiliging. Om de tank is een stalen opvangfaciliteit geplaatst met een eigen bodem constructie. Om een brand te detecteren in de opvangfaciliteit is er op de methanoltank een IR camera geplaatst. Er is een schuimblussysteem aanwezig voor het afdekken van een methanol plas in de opvangfaciliteit.

Vanuit de opslagtank wordt de methanol naar het proces gevoerd. Iedere unit heeft zijn eigen voedingspomp. Voordat de toevoerleiding zich afsplitst naar de twee reactoren, is er een aansluiting gemaakt om gerecycled methanol (vanuit Delrin® afdeling) aan het systeem toe te voegen. In het proces wordt de methanol op twee plaatsen via spraynozzles in de luchtstroom geïnjecteerd. De eerste set is geplaatst aan de bovenzijde van de methanolvoorverdamer en de andere set is geplaatst aan de bovenzijde van de methanolverdamer.

Het methanolgehalte wordt berekend uit de methanolstroom en de totale gasstroom in het systeem. De methanolstroom wordt gemeten. Het signaal van de flowmeter gaat naar een regelaar die de methanoltoevoer regelklep aanstuurt. Wanneer de methanolstroom afwijkt ten opzichte van het setpoint zal er een alarm optreden. Indien de afwijking groter dan 5% wordt zal interlock geactiveerd worden waardoor de methanoltoevoer volledig stopt. Wanneer het methanolgehalte, bij een hoog zuurstofgehalte, boven de alarm setting is zal de methanoltoevoer gereduceerd worden tot een veilige stroom. Wanneer het methanolgehalte, bij een hoog hoog zuurstofgehalte, boven de alarm setting is zal interlock SS-B1 geactiveerd worden.

Beschrijving van het procesgas systeem

Het procesgas systeem heeft betrekking op een continue gasstroom vanaf de blowers tot aan het Emissie Controle Systeem (ECS). Een deel van het procesgas dat de absorptiekolom verlaat wordt gecirculeerd en gemengd met verse lucht. De benodigde hoeveelheid circulatiegas wordt bepaald aan de hand van het zuurstofgehalte van het procesgas na circulatieblower.

Het procesgas systeem van een productiestraat bestaat uit de volgende onderdelen:

- een drukblower en twee circulatieblowers;
- twee zuurstofanalyzer;
- een methanolvoorverdamer en een methanolverdamer;
- een reactor;

Druk- en circulatieblowers

De verse lucht toevoer die door middel van de drukblower het proces ingaat wordt vooraf eerst gefilterd. De drukblower is een hoge druk centrifugaal blower met een elektrische aandrijving. Om de drukblower te beveiligen tegen overhitting wordt de luchttemperatuur na de blower gemeten. De temperatuurmeting zal bij een hoge c.q. lage luchttemperatuur een alarm geven. Indien naderhand een hoog hoog of laag laag alarm optreedt zal interlock geactiveerd worden.

Onder normale omstandigheden is ongeveer een derde deel van de totale gasstroom naar de circulatieblower verse lucht. De rest is met water verzadigd procesgas dat de bovenzijde van absorptiekolom verlaat. Bij het mengen van de wat koudere lucht met het circulatiegas kan condensaat ontstaan. De demister die geplaatst is moet voorkomen dat vloeistofdruppels met het gasstroom mee kunnen zweven naar de circulatieblowers.

De circulatieblowers die de gastoevoer naar het proces verzorgen zijn centrifugaal blowers met een elektrische aandrijving. De blowers zijn tegen hoge amperage en temperaturen beveiligd. Deze circulatieblowers zijn eveneens gekoppeld aan het interlock systeem. Indien er een hoge druk of temperatuur gemeten wordt na de circulatie blowers zal een interlock geactiveerd worden.

Zuurstofanalizers

Onmiddellijk na circulatieblower C-4/1B wordt er continu een gasstroom naar de zuurstofanalizers gestuurd. De stroom naar de analyzers wordt geregeld door een flowschakelaar die bij een te lage flow een alarm zal geven. Het analyseren van de zuurstofconcentratie is een extra veiligheidsmaatregel vanwege de explosiviteit van het methanol/lucht mengsel bij een methanolconcentratie boven 6.5 vol% en een zuurstofconcentratie boven 13 vol%. Het controleren (in de hand houden) van de zuurstofconcentratie is daarom een essentiële factor voor het veilig bedrijven van het proces. Tijdens het proces wordt de zuurstofconcentratie van het procesgas naar de reactor op 11 vol% gehouden.

De analyzers zijn parallel geschakeld waardoor het mogelijk is de analyzers eens per week te kalibreren zonder dat het proces gestopt hoeft te worden. Gedurende het proces worden de waarden van de twee analyzers met elkaar vergeleken en bij een afwijking groter dan 0.5 vol% zal er een alarm geactiveerd worden. Als de afwijking meer dan 2 vol% bedraagt zal er een hoog hoog alarm gegeven worden. De bediening zal automatisch overschakelen naar handmatig waardoor storingen in het proces geminimaliseerd kunnen worden.

Indien er een te hoog of te laag zuurstofgehalte gemeten wordt zal er een hoog of laag alarm gegeven worden. Wanneer het methanolgehalte, bij een hoog alarm voor het zuurstofgehalte, boven de alarm setting is zal de methanoltoevoer gereduceerd worden tot een veilige flow (minimale flow). Wanneer het methanolgehalte, bij een hoog hoog alarm voor het zuurstofgehalte, boven de alarm setting is zal een interlock geactiveerd worden. Het hoog hoog alarm wordt automatisch overbrugd als de methanol stroom beneden de alarm setting is. Hierdoor is het mogelijk om het proces op te starten met een hoog zuurstofgehalte.

Methanolvoorverdamer en methanolverdamer

Methanol wordt met behulp van een pomp vanuit de methanol opslagtank aangevoerd en op twee plaatsen in het proces door middel van spraynozzles in de luchtstroom geïnjecteerd. De eerste set spraynozzles is geplaatst aan de bovenzijde van de methanol voorverdamer en de tweede set aan de bovenzijde van de methanolverdamer. In de methanolverdamers wordt de luchtstroom en de methanol

opgewarmd. Voor het verder opwarmen van het gasmengsel uit de voorverdampers en het verdampen van de geïnjecteerde methanol wordt formaldehydegas afkomstig uit de reactor gebruikt. Vervolgens wordt het gasmengsel naar de verdeelplaat boven in de reactor geleid. Om storingen in het verdampingsproces te detecteren wordt de temperatuur van het gasmengsel dat de voorverdampers verlaat continu gemeten. Als er na de verdampers een te lage of te hoge temperatuur gemeten wordt, wordt een laag alarm gegeven. Bij een laag laag of hoog alarm wordt een interlock geactiveerd. Een breekplaat aan de bovenzijde van de voorverdampers en de verdampers beveiligd deze tegen overdruk. Indien een breekplaat breekt wordt een interlock geactiveerd die de productiestraat stopt.

Reactor R-1

In de reactor vindt de oxidatie van methanol tot formaldehyde plaats in pijpen. De pijpen zijn in verschillende lagen gevuld met kleine inerte ringen en katalytisch materiaal. De bodem en top sectie zijn gevuld met inerte ringen om de warmte-overdracht te verbeteren. De middelste laag is opgebouwd uit een metaaloxide katalysator. Om tijdens het bedrijven van de installatie de heetste delen te lokaliseren zijn er in een aantal pijpen thermokoppels gemonteerd. Elk thermokoppel heeft verschillende meetpunten. Door de mantelzijde van de reactor circuleert een vloeibaar medium (Dowtherm) om vrij gekomen reactiewarmte te verwijderen.

In de reactor passeert het gasmengsel de pijpen aan de bovenzijde en wordt, terwijl het de bovenste laag met inerte ringen passeert, opgewarmd door het warme Dowtherm dat langs de pijpen stroomt. Wanneer het gas het warmste deel van de katalysator bereikt komt de feitelijke reactie op gang en stijgt de temperatuur snel tot een maximum. Wanneer het merendeel van de methanol opgereageerd is daalt de temperatuur snel en zal het bij het verlaten van de pijpen gedaald zijn tot ongeveer de temperatuur van de Dowtherm. Het gas dat in de reactor gevormd is verlaat de reactor aan de bodemzijde en wordt weer naar de methanolverdampers geleid. In methanolverdampers wordt het gas afgekoeld waarna het naar de absorptiekolom gaat.

De reactor is tegen overdruk beveiligd door 2 breekplaten die aan de bovenzijde zijn geplaatst. Indien één van de twee breekplaten breekt worden interlocks geactiveerd. Wanneer er voor of na het reactorbed een te hoge temperatuur wordt gemeten wordt een hoog alarm gegeven. Nadien zal, bij een hoog hoog alarm, een interlock geactiveerd worden.

Beschrijving van het formaldehyde systeem (II)

Het procesgas dat de methanolverdampers E-1 verlaat wordt aan de onderkant van absorptiekolom ingevoerd waarna het de kolom aan bovenzijde verlaat. Vervolgens gaat het naar de onderzijde van kolom en verlaat het ook hier de kolom via de bovenzijde. Door de formaldehyde uit het gas te absorberen in water wordt een oplossing met een hoge concentratie geproduceerd. Het uiteindelijke product ontstaat aan de onderzijde van absorptiekolom en wordt na koeling naar de opslagtanken verpompt.

Het formaldehyde systeem bestaat uit de volgende onderdelen:

- twee absorptiekolommen;
- drie formaldehyde opslagtanken;

Absorptiekolommen

De eerste absorptiekolom bestaat uit verschillende gepakte secties die het absorberend vermogen van de kolom verhogen.

De tweede absorptiekolom bestaat uit schotels. Doel van de absorptiekolom is om de formaldehyde concentratie in het uitlaatgas te minimaliseren waarbij tevens de temperatuur van de uitgaande gas verlaagd wordt. Een goede werking van de kolom is afhankelijk van diverse parameters zoals, concentratie, watertoevoer, temperatuur, pH en de gasstroom. De kolom is voorzien van bemonsteringspunten om de concentratie te controleren. De temperatuur en druk van het uitlaatgas wordt gemeten. Een hoge temperatuur zal een hoog alarm geven. Bij een hoge of lage druk zal de luchtinlaat aangestuurd worden. Bij een laag laag of hoog hoog alarm wordt een interlock geactiveerd.

De productpomp voorziet zowel de kolom als de formaldehyde opslagtank van voeding. Elk productie unit heeft zijn eigen opslagtank. Een niveaugelaar onder aan de eerste absorptiekolom regelt de

productstroom naar de opslagtanken. Indien er een hoog alarm in de opslag tanken optreedt zal de toevoerklep gesloten worden.

De absorptiewarmte wordt uit het systeem verwijderd door de vloeistofstromen van de gepakte bedden door platenkoelers te circuleren. Koelwater wordt gebruikt om de absorptiewarmte uit het systeem te verwijderen. De temperatuur van de circulatiestroom na de platenkoeler wordt gemeten en zal een hoog of laag alarm geven.

Formaldehyde opslagtanken

De geproduceerde formaldehyde wordt opgeslagen in 2 opslagtanks. Van hieruit worden de Delrin® formaldehyde tanken continu van vloeistof voorzien. De derde formaldehyde tank dient als opslagtank om formaldehyde met een lagere concentratie (37-49%) via een laadstation aan te maken en te exporteren.

De tanks zijn geïsoleerde atmosferische tanks. Elke tank is voorzien van een stoomverwarmingselement en menger om een goede warmte-verdeling en menging te krijgen en het uitzakken van formaldehyde te voorkomen. Hierdoor wordt de vorming van paraform tegengegaan. De afgassen uit de tank (bv. bij een stijgend vloeistofniveau) worden d.m.v. een blower afgevoerd naar het ECS.

Beschrijving van het HTF systeem

Dowtherm A, hierna aangeduid als Heat Transfer Fluid (HTF), wordt als warmte-overdracht medium gebruikt om de warmte die tijdens de exotherme reactie in de reactor plaats vindt te verwijderen. Tijdens het proces is de HTF op zijn kookpunt (257 °C) bij atmosferische temperatuur. De voorkeur voor een kokende vloeistof is vanwege de eenvoudige temperatuurregeling en de hoge warmte-overdracht efficiëntie.

Het HTF systeem bestaat uit de volgende onderdelen:

- een HTF opslagtank;
- een HTF condensor + mantelzijde v/d reactor;

HTF opslagtank

Wanneer de formaldehyde plant niet operationeel is wordt de HTF in de opslagtank opgeslagen en bewaard bij een temperatuur van 20-40 °C (HTF kristalliseert bij een temperatuur van ongeveer 12 °C). De temperatuur in de opslagtank wordt gemeten. De tank staat in open verbinding met de buitenlucht. Om emissies te voorkomen is er aan de bovenzijde van de opslagtank een koeler geplaatst om vrijkomende HTF dampen te condenseren. Niet gecondenseerde HTF dampen worden door een blower opgezogen en naar het ECS gevoerd.

Bij het opstarten van het proces wordt de HTF pomp gebruikt om de reactor en HTF condensor te vullen en te circuleren. De elektrische verwarmers worden gebruikt om de HTF op de gewenste temperatuur voor de reactor te brengen. De pomp en verwarmers worden pas uitgeschakeld als er voldoende reactie-warmte in de reactor gegenereerd wordt. De verwarmers zijn gekoppeld aan interlock systeem. Door deze beveiliging is het noodzakelijk dat de pomp in werking is voordat de verwarmers worden aanzet. De verwarmers zijn door middel van een veiligheidsklep beveiligd tegen overdruk. De veiligheidsklep zal bij het openen via de HTF opslagtank naar de buitenlucht ontluchten.

HTF condensor en reactor

Door de warmte-ontwikkeling in de reactor zal de HTF gaan koken. De HTF damp die hierbij ontstaat zal de reactor middels twee parallelle leidingen verlaten en naar de HTF condensor gaan. In de pijpen-bundel van de condensor worden de dampen gecondenseerd.

De kooktemperatuur is een zeer belangrijke parameter voor de beheersing van de katalytische reactie. Om het kookpunt van de HTF te kunnen regelen wordt het HTF systeem onder druk gezet met stikstof. Via een drukregelaar kan de druk verhoogd worden. Indien de kooktemperatuur van de ingestelde waarde afwijkt wordt een hoog alarm gegeven. Als het verschil groter wordt zal een interlock geactiveerd worden. Indien door het overkoken van de HTF de temperatuur boven in de condensor stijgt zal een hoog alarm gegeven worden. Nadien zullen bij een hoog alarm en interlocks geactiveerd worden.

De HTF condensor is tegen overdruk beveiligd door middel van 2 veiligheidskleppen die boven aan de condensor geplaatst zijn. De veiligheidskleppen zullen bij het open gaan, via de HTF opslagtank, naar de buitenlucht ontlucht worden. Ter voorkoming van lekkages tijdens bedrijf is voor elk veiligheidsklep een breekplaat geplaatst.

Beschrijving van het ECS systeem

Het ECS systeem heeft als doel de emissie van organische stoffen te minimaliseren. Door het gas over een katalytische bed te leiden worden de organische componenten omgezet (geoxideerd) tot kooldioxide en water. De gasstroom die de absorptiekolom aan de bovenzijde verlaat splitst zich tussen het Emissie Controle Systeem en een retourstroom naar de circulatieblowers. De verdeling tussen ECS en circulatieblowers wordt geregeld door een regelklep. De klep regelt de verhouding tussen verse luchttoevoer en circulatiegas op een zodanige wijze dat het zuurstofgehalte van het procesgas na de circulatieblowers constant op een waarde beneden de explosiegrens van methanol in lucht is.

Het ECS systeem bestaat uit een ECS reactor met een elektrische verwarmers en een stoomgenerator.

De gasstroom, die vanuit de tweede absorptiekolom naar het ECS wordt geleid, wordt eerst in de voorverwarmer opgewarmd door de warme uitlaatgassen van het ECS systeem. De temperatuur van het gas wordt gemeten en is bij het verlaten van de voorverwarmer ongeveer 225 °C.

De ECS reactor is voorzien van een elektrische verwarmers die gebruikt wordt voor het opstarten van het ECS systeem. De bediening vindt plaats vanuit het DCS van waar ook de operationele status van het apparaat te zien is. De verwarmers is tegen oververhitting beveiligd door een geïntegreerd veiligheidssysteem. In de ECS reactor wordt het gas over een katalytisch bed geleid waardoor de organische componenten geoxideerd worden door een edelmetalen katalysator. Omdat de reactie exotherm is zal de temperatuur van het uitgaande gas stijgen.

In de ECS stoomgenerator wordt het hete gas uit de ECS reactor afgekoeld door de warmte-overdracht met water uit de ketelwater voedingstank en via de mantel van de voorverwarmer naar de plant afblaasleiding geleid. Ter beheersing van de inlaattemperatuur naar het katalytisch bed is er een bypass leiding over de stoomgenerator aangebracht, die handmatig bediend kan worden, zodat de vereiste temperatuur verkregen wordt om een goede conversie in het ECS te genereren.

Beschrijving van het Hemiformal systeem (III)

Het hemiformal systeem bestaat uit de volgende onderdelen:

- Formaldehyde en alcohol opslagtanken;
- Extractiekolom;
- Dehydratiekolommen;
- Destillatie (Concentrator, Hoog- en Laagkokers) kolom;

Formaldehyde en alcohol opslag

De formaldehyde wordt als een circa 54% oplossing aangevoerd vanuit de Formadehyde fabriek en in de Delrin Chemical afdeling opgeslagen in 3 tanks bij een temperatuur van circa 70 °C. Elke tank is voorzien van een circulatie en stoomverwarmingselement om een goede warmte-verdeling en menging te krijgen en het uitzakken van formaldehyde te voorkomen.

De formaldehyde tanks hebben de volgende instrumentatie:

- temperatuur indicatie met hoog alarm;
- druk indicatie met hoog/laag alarm;
- niveau indicatie met hoog/laag alarm + onafhankelijke hoog niveau interlock;

De zuivere alcohol wordt aangevoerd per tankauto en opgeslagen in de circulatietank.

De circulatietank heeft de volgende instrumentatie:

- temperatuur indicatie met hoog alarm;
- druk indicatie met hoog/laag alarm;
- niveau indicatie met hoog/laag alarm + onafhankelijke hoog niveau interlock;

Vanuit de circulatietank wordt de Hoogkokers destillatiekolom gevoed. Het doel van deze kolom is om de hoogkokende verontreinigingen welke gevormd worden in de recirculerende alcohol stroom d.m.v. destillatie te verwijderen. Het is zaak om het gehalte aan hoogkokers in de alcohol stroom zo laag mogelijk te houden. De gezuiverde alcohol vanuit de kolom wordt terug gevoerd naar de circulatietank voor hergebruik. De hoogkokende bestanddelen worden afgevoerd naar de organic tank om in de verbrandingsoven te verbranden.

De Hoogkokers kolom heeft de volgende regelingen:

- voeding naar de kolom wordt handmatig ingesteld;
- drukregeling met hoge druk alarm en interlock die de stoomtoevoer naar de kolom sluit;
- bodemtemperatuurregeling die de stoomtoevoer regeld naar de warme wisselaar;
- bodem niveauregeling die de afvoer naar de organic tank regelt;

Extractiekolom

In de extractiekolom wordt de waterige formaldehyde in intensief contact gebracht met de alcohol waarbij hemiformal wordt geproduceerd onder zeer milde omstandigheden zonder merkbare warmte effecten. De kolom bestaat uit verschillende secties. In de kolom ontstaan verschillende scheidingslagen tussen de waterige formaldehyde, alcohol en hemiformal. Het in de top van de extractiekolom gevormde hemiformal (de organische fase) wordt vervolgens opgeslagen in de Dehydratie voedingstank. De waterige fase met lage formaldehyde concentratie verlaat de kolom via de bodem en wordt opgeslagen in de Concentrator voedingstank voor verdere verwerking.

De Extractiekolom is voorzien van de volgende regelingen:

- een feed forward regeling. Dit houdt in dat de alcohol toevoer naar de kolom wordt aangestuurd door het niveau van de Dehy voedingstank. Via een ratio regeling wordt de hoeveelheid formaldehyde oplossing hieraan aangepast.
- de temperatuur van de extractiekolom wordt bepaald door de temperatuur van de toevoer stromen
- de toplaag niveau regelaar regelt het niveau in de kolom;
- de scheidingsvlak regelaar bedient de bodemlaag afvoer;
- de druk in de kolom wordt geregeld door een stikstof drukregeling.

De Dehydratie voedingstank heeft de volgende instrumentatie:

- het niveau van de hemiformal voorraad tank regelt de toevoer van de alcohol naar de extractie kolom. Bij een minimum niveau sluit de klep in de circulatie stroom;
- temperatuur indicatie met hoog alarm;
- druk indicatie met hoog/laag alarm;
- niveau indicatie met hoog/laag alarm + hoog niveau interlock;

Dehydratie kolommen

Vanuit de Dehy voedigstank wordt wordt het "natte" hemiformal gevoed aan de 2 dehydratie kolommen om door middel van vacuümdestillatie het watergehalte tot het gewenste niveau te reduceren. Het product "gedroogde hemiformal" wordt vanuit de bodem van de lage druk dehydratie kolom opgeslagen in een buffertank (Pyro voedingstank). De waterige formaldehyde stromen uit de top van beide dehydratie kolommen, welke resteren na de dehydratie-stap, worden na zuivering gerecirculeerd in het proces.

De dehydratie kolommen hebben de volgende regelingen:

- voeding naar de kolommen wordt geregeld door het niveau van de Pyro voedingstank;
- stoomtoevoer naar de kolommen wordt geregeld door het watergehalte te analyseren in het product;
- kolom niveau wordt geregeld door de bodem afvoerklap;
- stoomtoevoeren naar de warmte wisselaars worden afgesloten bij te hoge kolomdruk;

De Pyro voedingstank voorzien van de volgende instrumentatie:

- niveauregeling voor de voeding naar de dehydratie kolom;
- temperatuur indicatie met hoog alarm;
- druk indicatie met hoog/laag alarm;
- niveau indicatie met hoog/laag alarm + onafhankelijk hoog niveau interlock;

Destillatiekolommen

De topafvoer van beide dehydratie kolommen wordt afgevoerd naar de alcohol decanter voor het scheiden van de waterige formaldehyde en alcohol. De bodemlaag van de decanter wordt gevoed aan de Laagkoker destillatiekolom. Deze destillatie kolom verwijdert laagkokers uit het proces en recyclet deze stroom naar de formaldehyde plant. De waterige formaldehyde in de bodem wordt gevoed aan de extractiekolom.

De Laagkokers kolom is voorzien van de volgende instrumentatie:

- voeding naar de kolom wordt geregeld aan de hand van het niveau in de laagkoker voorraadtank;
- stoomtoevoer naar de kolom wordt op ratio geregeld t.o.v. de voeding;
- de stoomtoevoer wordt automatisch afgesloten bij te hoge delta P, dan wel te hoge druk in de kolom;

De toplaag van de alcohol decanter wordt afgevoerd naar de Tehof reactor waar de bijproducten samen met water en loog worden omgezet naar alcohol hetgeen weer hergebruikt wordt in het proces.

De waterige formaldehyde stromen uit het proces (1 - 20%) worden verzameld in de Concentrator voedingstank en van daaruit gevoed aan de Concentrator kolom. De energie toevoer vindt plaats door middel van stoom. Om de vorming van sterk agressieve bodemproducten (via de Cannizarro reactie vormen zich uit formaldehyde mierenzuur en methanol) tegen te gaan wordt er fosfaat geïnjecteerd via de reflux stroom naar de kolom. Het constructie materiaal is zodanig gekozen dat er nauwelijks corrosie plaats zal vinden. De destillatie kolom wordt op een overdruk van 550 kPa geopereerd.

Bij de vergunde productie capaciteit zal de voeding naar deze kolom max. 35 ton/uur bedragen met ca. 10% formaldehyde. Deze stroom wordt middels destillatie gescheiden in een topproduct met 30% formaldehyde (ca. 5 ton/uur) en een bodemproduct met 0,25% formaldehyde (ca. 20 ton/uur), welke afgevoerd wordt naar de afvalwaterzuiveringsinstallatie. De topstroom wordt naar de formaldehyde opslag tanks verpompt. De bodemstroom wordt gebruikt om de voeding naar de kolom voor te verwarmen, waarna de bodemstroom verder gekoeld wordt met koelwater.

Voor de procesregeling van de kolom zijn de volgende regelkringen aanwezig:

- voeding naar de kolom wordt geregeld door het instellen van een hoeveelheidsregelaar. De instelwaarde van de niveau regelaar wordt bepaald aan de hand van het niveau in de voorraadtank;
- de hoeveelheid stoom naar de warmtewisselaar wordt door een voedingsregelaar gestuurd. De regelaar krijgt zijn instelwaarde van de concentratie formaldehyde in de spui;
- de hoeveelheid reflux wordt geregeld door een voeding / reflux verhoudingsregelaar. Deze kan zijn instelwaarde krijgen van de voedingsregelaar of van de analyzer in de destillaatstroom;
- het niveau in de kolom wordt geregeld door een regelklep in de bodemafvoer;
- de bodemdruk en drukval over de kolom worden gemeten. Wanneer deze drukken te hoog worden, treedt een interlock in werking, waardoor de stoomtoevoer naar de warmtewisselaar sluit;
- de druk in de kolom wordt geregeld door een drukregeling, die bij lage druk de stikstoftoevoer regelklep naar de kolom opent en bij hoge druk de regelklep in de afgasleiding na de condensor opent;
- de condensaat temperatuur regelt de koelwater toevoer naar de condensor;
- de niveau regeling van de condensor regelt de afvoer naar de formaldehyde voorraadtank;

Beschrijving van het Monomeer systeem (IV)

Het hemiformal systeem bestaat uit de volgende onderdelen:

- Pyrolyse / Partiële Condensatie
- Monomeer Absorptie

Pyrolyse / Partiële Condensatie

Vanuit de Pyro voedingstank wordt de hemiformal naar de Pyrolyzers gevoed. Tijdens de pyrolyse bij gematigde condities van het "gedroogde" hemiformal ontstaat een gasmengsel van formaldehyde en alcohol. Dit gasmengsel wordt vervolgens in de partiële condensor gekoeld waarbij de alcohol zal condenseren en het zuivere formaldehyde als gas naar de polymerisatie reactor wordt gevoed. De bodemproduct van de Pyrolyzer gaat via een aantal koelers terug naar de alcohol tank. De bodemstroom wordt gebruikt om de voeding naar de Pyrolyzer voor te verwarmen, waarna de bodemstroom verder gekoeld wordt met koelwater. De bodemproduct van de condensor gaat terug naar de Dehydratie voedingstank.

De pyrolyser is voorzien van de volgende instrumentatie:

- het niveau wordt geregeld door de bodemafvoer regelaar;
- de voedingen wordt automatisch geregeld door de ingestelde productie doorzet;
- de temperatuur in de bodem wordt geregeld door de stoomtoevoer regelklep naar de warmte wisselaars;
- bij te hoge topdruk in de pyrolyser of de monomeer absorptie kolom wordt automatisch de stoomtoevoer gesloten;

De partiële condensor is voorzien van de volgende instrumentatie:

- een niveau regeling stuurt de condensaat afvoer;
- de temperatuur van de koelmedia afvoeren wordt constant gehouden door temperatuur regelaars;

Tijdens het starten en bij het stoppen van een polymerisatie reactor is er een absorptie kolom beschikbaar, de Monomeer Absorber, die continu in bedrijf is.

De belangrijkste instrumentatie hiervoor is:

- de temperatuur van de bodemafvoer wordt geregeld door de koelwater toevoer naar de circulatie koeler;
- bij te hoge topdruk wordt de stoomtoevoer naar de Pyrolyzer gestopt;

Beschrijving van het Polymerisatie systeem (V)

Het polymerisatie systeem bestaat uit de Polymerisatie reactor met een aantal condensors.

Door zijn grote reactiviteit laat formaldehyde zich gemakkelijk polymeriseren tot poly-formaldehyde.

De polymeerketen blijft doorgroeien tot deze reageert met een hydroxyl-verbinding (water).

De polymerisatie reactie vindt plaats in een mengsel van koolwaterstoffen met gecontroleerde injectie van een initiator (quarternaire ammoniumzout) en hydroxyl-verbindingen om de ketenlengte van het ruwe polymeer binnen de gewenste waarde te houden. De reactie warmte wordt afgevoerd door verdamping van de koolwaterstoffen. Deze laatste wordt na condensatie in de primaire en secundaire condensor weer gerecirculeerd naar de reactor, terwijl de niet gecondenseerde dampen worden afgevoerd naar de centrale gasbehandelings-installatie.

De belangrijkste regelkringen van de polymerisatie reactor zijn:

- de druk in de polymerisatie reactor wordt bepaald door de polymerisatie snelheid.
- tijdens het (tijdelijk) stoppen van de reactor wordt overdruk gehandhaafd door het toevoeren van stikstof;
- het niveau in reactor wordt geregeld door de product afvoerleppe naar de centrifuge tank;
- de toevoer van koolwaterstoffen wordt geregeld door een regelklep in de toevoerleiding;
- de toevoer van hydroxyl-verbindingen wordt geregeld door middel van een regelklep in de toevoer
- monomeer toevoer is of naar de reactor of naar de Monomeer Absorptiekolom geschakeld;
- de initiator toevoer wordt geregeld door middel van regelkleppen in de toevoer leiding;
- de druk in de condensor systeem wordt geregeld door middel van een regelklep in de afgasleiding naar het gaswassysteem (Vent Scrubbing systeem);

Beschrijving van het centrifuge en droger systeem (VI)

Het centrifuge en droger systeem bestaat uit de volgende onderdelen:

- Centrifuge / Droger systeem;
- Isoheptaan opslagtanken

Centrifuge / Droger systeem

De slurry uit de reactor (polymeer en oplosmiddel) wordt opgeslagen in de centrifuge voedingstank. Van hieruit wordt het gevoed naar de centrifuges om het polymeer te scheiden van het oplosmiddel. Het “natte” polymeer komt vervolgens terecht in een pneumatische droger systeem. Het oplosmiddel gaat naar de centraattank.

De centrifuges hebben de volgende regelingen:

- de stikstoftoevoer naar de centrifuge wordt geregeld door een regelklep;
- bij te hoge O₂-gehalte wordt de N₂-toevoer volledig geopend;
- de druk wordt geregeld door middel van een regelklep in de afblaasleiding naar de gaswasser;
- bij te hoog zuurstof gehalte wordt de centrifuge en de toevoeren naar de centrifuge gestopt;
- bij te hoge belasting (torsie) stopt voeding naar de centrifuge;
- bij te hoge olie temperatuur, te lage oliedruk of -niveau stopt de centrifuge.

In een pneumatisch droger systeem wordt het “natte” polymeer in een hete stikstofstroom via verdamping ontdaan van de resterende koolwaterstoffen. Het “gedroogde” ruwe polymeer wordt d.m.v. een cycloon gescheiden van de stikstof stroom en vervolgens opgeslagen in de 3 opslag silo's met elk een inhoud van ca. 25 ton. De stikstof zal via een condensor gerecycled worden naar de warmtewisselaar. De gecondenseerde koolwaterstoffen worden afgevoerd naar een decanter en van daaruit verder verwerkt in het proces.

Het droger systeem heeft de volgende regelingen:

- de temperatuur van het inerte gas wordt geregeld door stoomtoevoer naar de warmtewisselaar;
- bij te hoge temperatuur zal de stoomtoevoer automatisch afgesloten worden;
- de druk in het droger systeem wordt geregeld door een regelklep in de inert gastoevoerleiding;
- via een high selector switch kan ook de zuurstof analyser de inert gas toevoer regelen. Bij een te hoog zuurstof gehalte wordt het droger en centrifuge systeem gestopt;

Isoheptaan opslagtanken

De isoheptaan retourstroom vanuit de polymerisatie afdeling wordt via een aantal filters in de circulatie-tank gepompt. In deze tank vindt scheiding plaats tussen water en isoheptaan. De top laag wordt verpompt naar de isoheptaan voedingstank. De bodemlaag wordt gecirculeerd over een decanter om het water te verwijderen. Isoheptaan dat wordt aangevoerd per tankauto wordt na controle in de circulatietank gelost. De voedingstank dient als buffer opslag van “schone” isohpetaan. Vanuit deze tank wordt de oplosmiddel, via de silicagelbedden, verpompt naar de polymerisatie afdeling.

Beschrijving van het stabilisatie proces (VII)

Het stabilisatie proces bestaat uit de volgende onderdelen:

- AAH verdamper / Cappers;
- AAH opslagtanken;
- AAH destillatiekolommen;

AAH verdamper / Cappers

Het ruwe polymeer wordt gestabiliseerd door de hydroxyl-eindgroepen in een reactieve droger (Capper) te vervangen door acetaat groepen. Hiervoor wordt azijnzuuranhydride (AAH) gebruikt dat vanuit het tankenpark wordt gevoed aan de AAH verdamper. De damp die hierbij ontstaat wordt gevoed aan de Capper. De onstabiele hydroxyl-eindgroepen reageren hierbij met een overmaat azijnzuuranhydride. Het gestabiliseerde polymeer uit de capper wordt van zijn vluchtige verontreinigingen ontdaan door het te behandelen met hete stikstof in een tweetraps sparger systeem. Na deze behandeling wordt het gestabiliseerde polymeer via een pneumatische transport systeem naar opslagsilo's in de verwerkingsafdeling getransporteerd.

AAH opslagtanken

Het overmaat aan azijnzuuranhydride met daarin de verontreinigingen afkomstig van de reactieve droger wordt vervolgens via een aantal stoffilters en condensers teruggewonnen en via een koeler afgevoerd naar de azijnzuuranhydride voedingstank voor zuivering en hergebruik. Het gezuiverde materiaal van de AAH kolommen wordt opgeslagen in de zuivere opslagtank. Azijnzuuranhydride dat aangevoerd wordt met tankauto's wordt opgeslagen in de ruwe opslagtank.

AAH destillatiekolommen

Het materiaal uit de voedingstank wordt gevoed aan de Topperkolom voor het verwijderen van alle laagkokende bijproducten zoals formaldehyde, azijnzuur en isoheptaan. De topper kolom is een destillatiekolom welke is opgebouwd uit platen met bubble caps. De voeding komt binnen rond de bovenste plaat. De damp die over de top van de kolom gaat komt in de wascondensor. De wascondensor is een open condensor waarin het damp wordt gekoeld door vloeistof uit de bodem van de condensor te circuleren over een koeler. De laagkokende bijproducten in de top worden afgevoerd en verbrand in het fornuis. Het bodemproduct uit de kolom wordt gevoed aan de Refiner kolom.

De Refiner kolom is ook een destillatiekolom waarin alle hoogkokende bijproducten worden gescheiden en via de bodem van de kolom afgevoerd wordt naar de Organic tank. Het topproduct bevat het gezuiverde materiaal dat via een aantal koelers gecondenseerd wordt en afgevoerd wordt naar de zuivere AAH opslagtank.

In de azijnzuuranhydride kolommen zijn de volgende regelingen aanwezig:

- voeding naar de topper kolom wordt geregeld door voedingsregelaar.
- in cascade stuurt het niveau van de topper kolom de voeding naar de refiner kolom;
- het niveau van de refiner kolom wordt geregeld door een regelklep in de afvoerleiding;
- druk in de topper kolom wordt geregeld door meer of minder gas terug naar de stoomjet te sturen;
- druk in de refiner kolom wordt geregeld door N₂ in de toevoer naar de jet te voeden;
- het niveau van de wascondensor wordt geregeld door de regelklep in de circulatieleiding;
- de temperatuur van de wasstroom (topper) en destillaat (refiner) wordt geregeld door een regelklep in de koelmedium leiding
- de temperatuur in de bodem van de kolommen wordt geregeld door de stoom toevoerregelklep naar de warmtewisselaars;
- bij te hoge bodemdruk of drukval over de kolom wordt de stoom toevoer automatisch afgesloten;
- in de destillaat afvoer van de refiner kolom zit een GC analyzer met alarmeringen. De afvoerleiding naar de zuivere tank wordt gesloten bij een te hoog azijnzuurgehalte;

Beschrijving van de overige procesonderdelen (circulatie- en zuiveringssysteem)

De overige procesonderdelen bestaat uit de volgende delen:

- DCA koeltoren & koelmachines;
- DCA fornuis;
- Biologische afvalwaterbehandeling;
- Afgasbehandelingssystemen (Vent Scrubbing en Ingredient Recovery Systeem);

DCA koeltoren & koelmachines

Alle geproduceerde warmte uit het proces wordt onttrokken door middel van een koeltoren of via een gesloten systeem (koelmachines) gevuld met een koelmedium. Het koeltorenwater systeem is een gesloten systeem waarbij het water rondgepompt wordt door leidingen en koelers. Het gebruikte koelwater gaat terug naar de koeltorenwatercel. In de koeltoren wordt het water aan de bovenzijde ingevoerd en middels sproeiers verneveld. Een gedeelte van het water zal tijdens het intensieve contact met de lucht verdampen en zal zo de warmte onttrekken uit het water. De luchtstroom gaat in tegen-gestelde richting aan de waterstroom en wordt met een 6 tal axiaalventilatoren gerealiseerd. Vanuit de koeltorenwatercel wordt het koelwater weer door de circulatiepompen het systeem ingebracht. Een in de koeltoren aangebrachte pakket zorgt voor een goed contact tussen water en lucht. Het water komt daarna in een bassin die als buffer dienst doet. Op het wateroppervlak drijven matten voor het terugbrengen van het geluidsniveau door het vallend water. De hoeveelheid water die verloren gaat door verdamping wordt aangevuld met stadswater. Door de verdamping zal de zoutconcentratie in het achterblijvende water gaan toenemen. Een spuivoorziening, op basis van geleidbaarheid, van het water is dan ook aanwezig.

Zwavelzuur wordt toegevoegd om de pH te regelen. Een te hoge of lage pH zal het metaal van het leiding systeem en de condensoren aantasten. Andere koelwater chemicaliën zijn chloorbleekloog, corrosie inhibitor, dispergeer en biocide.

In het Delrin Chemical proces is het in een aantal gevallen noodzakelijk om de warmte afvoer te laten plaatsvinden bij een vrij lage temperatuur. Om de vereiste temperatuur te halen is het dan noodzakelijk het koelmedium geforceerd te koelen. Dit gebeurt middels 2 koelmachines. Als koelmedium wordt een mengsel van water en methanol gebruikt. Het brine systeem wordt gekoeld door een 2 traps centrifugaal koelmachine met een capaciteit van respectievelijk 800 en 1700 refrige ton.

DCA fornuis

Tijdens het productieproces vinden er ongewenste nevenreacties plaats. De stoffen die hierbij gevormd worden en stoffen in zeer lage concentraties zijn niet terug te winnen. Al deze vloeibare organische stoffen en gasvormige afvalstoffen afkomstig uit de verschillende processtappen worden verbrand in een afvalverbrandingsoven welke uitgerust is met een warmte-terugwinningseenheid.

Biologische afvalwaterbehandeling

Licht verontreinigde waterige afvalstromen afkomstig uit het proces worden opgeslagen in buffertanks en voor lozing behandeld in de biologische zuiveringsinstallatie. De organische stoffen die hierbij met name afgebroken worden door het slib in de anaerobe reactor zijn formaldehyde, azijnzuur en methanol. Tijdens deze fermentatie proces ontstaat er biogas, een mengsel van 65% methaan, 35% kooldioxide en 200 ppm zwavelwaterstof (H₂S). Het geproduceerde biogas wordt afgevoerd naar het DCA fornuis om de energie terug te winnen.

In de biologische afvalwaterbehandeling systeem zijn de volgende regelingen aanwezig:

- de voeding naar het systeem wordt geregeld door een regelklep in de toevoerleiding;
- de circulatie over de reactor en conditiongstank wordt geregeld door een regelklep;
- het niveau in de reactor wordt geregeld door een afvoerregelklep naar de conditioningstank;
- het niveau in de conditiongstank wordt geregeld door de afvoerregelklep naar de HD put;
- de temperatuur in de conditiongstank wordt geregeld door de stoom toevoerregelklep;
- de druk in de reactor en conditiongstank wordt geregeld door de regelklep in de afgas naar het fornuis;

Afgasbehandelingssystemen

Gasvormige afvalstromen afkomstig uit de polymerisatie afdeling worden behandeld in een gas-behandelingsinstallatie. De installatie bestaat uit 2 blowers, een drietal kolommen (formaldehyde scrubber, een isoheptaan Absorber en Stripper) welke uitgevoerd zijn met de bijbehorende pompen, warmte wisselaars en decanters. De uit de afgassen teruggewonnen formaldehyde en isoheptaan wordt opnieuw in het proces gebruikt. De formaldehyde wordt d.m.v. water uit de afgassen gewassen in de formaldehyde scrubber. Het bodemproduct dat 15 tot 20% formaldehyde bevat wordt afgevoerd naar de Concentrator voedingstank.

De afgasstroom van de forma scrubber gaat naar de isoheptaan absorber. De isoheptaan wordt uit de afgassen gewassen in de absorber. De afgas uit de formaldehyde scrubber komt onder in de absorber, terwijl aan de top de wasvloeistof wordt toegevoerd. De in de wasvloeistof opgenomen isoheptaan wordt in de stripper weer afgescheiden waarna de wasvloeistof opnieuw gebruikt wordt en de isoheptaan naar de circulatietank wordt teruggepompt. De afgas van de absorber, waaruit de isoheptaan is verwijderd gaat naar de oven.

In de Vent Scubbing systeem zijn de volgende regelingen aanwezig:

- het niveau van de forma scrubber wordt geregeld door een regelklep in de afvoerleiding;
- de wasflow naar de circulatiekoeler wordt door een klep geregeld;
- de uitlaattertemperatuur van de circulatiekoeler regelt in cascade de koelwater toevoerklep naar de koeler;
- DM water toevoer wordt geregeld door de toevoerklep naar de top van de scrubber;
- DM water temperatuur wordt geregeld door de stoom toevoerklep naar de warmte wisselaar
- de druk in de scrubber wordt geregeld door de drukregelklep in de afgasleiding van de absorber;
- In deze forma-scrubber afgasleiding is een O₂ analyser geplaatst welke, in geval van te hoog O₂, de afgasklep van de absorber sluit. Hierdoor wordt de absorber gebypassed ;

- het niveau van de absorber wordt geregeld door een regelklep in de afvoerleiding naar de stripper;
- de stoom toevoer naar de stripper wordt geregeld door de uitlaattemp. in de top van de stripper;
- de koelwater temperatuur van de koeler en condensor wordt in “automaat” geregeld;
- in cascade de temperatuur van de koelmedium (brine) naar de condensor;
- het niveau in de wasvloeistof en water decanter wordt geregeld. De waterlaag wordt met een afvoerklep afgevoerd naar de afvalwater buffertanks;

Ingredient Recovery Systeem

Het doel van het Ingredient Recovery systeem is het terugwinnen van formaldehyde en isoheptaan welke zich nog in de afgasstroom bevinden in de Capper afdeling. De water scrubber bestaande uit een bodem- en een topscrubber om de formaldehyde te absorberen uit de gasstroom. De bodemspui van zowel de bodem- als de topscrubber worden afgevoerd naar de Concentrator voedingstank. Absorptiewarmte wordt afgevoerd door de circulatiekoeler. De nog niet gecondenseerde gassen worden verder in de isoheptaan condensor gecondenseerd en in een recycletank verzameld en van daar verpompt een decanter. De andere niet gecondenseerde gassen worden afgevoerd naar de oven.

In het Ingredient recovery systeem zijn de volgende regelingen aanwezig:

- het niveau van de bodemscrubber wordt geregeld door een regelklep in de afvoerleiding;
- de uitlaattemperatuur van de circulatiekoeler regelt in cascade de koelwatertemperatuur naar de koeler;
- de temperatuurmeting in de bodem van de bodemscrubber is voorzien van een alarmering;
- bij hoog hoog temperatuur of druk sluit de voeding en stoom naar de AAH verdampers;
- bij hoog hoog hoog temperatuur of druk opent blokklep 1563HV en gaat het IRS op by-pass;
- DM water toevoer wordt geregeld door de toevoerklep naar de topscrubber;
- een hoog niveau interlock sluit de DM-water toevoerklep naar de topscrubber;
- DM water temperatuur wordt geregeld door de stoom toevoerklep naar de warmte wisselaar
- het niveau van de drum wordt geregeld door een regelklep in de afvoerleiding;
- de uitlaattemperatuur van de condensor regelt in cascade de temperatuur van de koelmedium (brine) naar de condensor;
- In de forma-scrubber afgasleiding is een O2 analyser geplaatst welke, ingeval van te hoog O2, de afgasklep van de condensor sluit en de bypass klep opent;

Beschrijving van de gebouwen

Onderstaande gebouwen maken deel uit van de Delrin® Chemical afdeling.

Service gebouwen

De 2 koeltorens, het gebouw van de koelmachines, de MCC ruimte en het WT gebouw zijn geen bewoonde gebouwen maar worden uitsluitend betreden gedurende de patrouille rondes voor inspectie of voor het uitvoeren van onderhoud. Tevens is er een kleedruimte met douche gelegenheid aanwezig voor het personeel in deze afdeling.

Centrale controlekamer (CCR)

In dit gebouw bevinden zich de centrale controlekamer en enkele kantoren. De CCR is uitgevoerd als een (tijdelijke) safe haven. Op het dak is een waterstoffluoride (HF) en formaldehyde analyzer geplaatst die in geval van calamiteiten automatisch de ventilatie stopt en de twee deuren sluit in de toegang tot de controlekamer waardoor er twee luchtsluizen gevormd worden. De luchtvoorziening (overdruk) vindt dan plaats vanuit een leeflucht pakket. Dit pakket is berekend voor 30 minuten gedurende welke tijd de Delrin® Chemical afdeling verantwoordelijk gestopt kan worden. De safe haven kan ook handmatig bekrachtigd worden. Voor het verlaten van de controlekamer zijn vluchtsets beschikbaar elke zijn uitgevoerd met een gelaatstuk en perslucht (voor circa 10 minuten). Hiernaast zijn er persluchtmaskers beschikbaar met voor ca. 30 minuten lucht.

DCA werkplaats

In dit gebouw bevindt zich de centrale werkplaats voor de afdeling mechanisch en elektrisch/instrumentatie (E&I). Tevens zijn er enkele kantoren voor de onderhouds- en proces automatiseringsgroep. Het gebouw dient als centrale verzamelplaats bij calamiteiten. In dit gebouw zijn voldoende vluchtstes beschikbaar voor het personeel en contractors voor getr geval er geëvacueerd moet worden.

Het veiligheidinformatiecentrum (VIC)

Gebouw met een houten skelet (porto-cabin) waarin zich geen permanente kantoren bevinden. Het gebouw wordt voornamelijk gebruikt tijdens de turnaround. Het is uitgerust met geforceerde ventilatie en moet bij calamiteiten ontruimd worden.

2.2.4 Wijze van onderverdeling van de installatie in secties en/of insluitsystemen

De installaties in de formaplant en Delrin Chemical afdeling zijn onderverdeeld in logische proces-blokken. De secties kunnen in geval van een calamiteit is het betreffende installatiedeel d.m.v. blok- en/of regelkleppen of met handbedienbare afsluiters in de installatie gesepareerd worden van de rest van installatie; hierdoor zal het vrijkomen van grote hoeveelheid proces materiaal voorkomen worden. Deze blok- en/of regelkleppen komen veelal terug in de noodstop knopen van betreffende installatiedelen.

In de Formaldehyde plant zijn 7 insluitsystemen gedefinieerd en in de Delrin Chemical afdeling zijn 35 insluitsystemen gedefinieerd. Een overzicht van de insluitsystemen staat in sectie 2.4.6.

2.2.5 Het effect van de ruimtelijke planning en logistiek in relatie met de specifieke gevaren van de installatie

Iedere 5 jaar wordt een veiligheidsstudie (Facility Siting) gedaan die de risico's vastlegt voor gebruikers van werkplekken in de diverse gebouwen op de inrichting. De risico's van alle scenario's (uit andere veiligheidsstudies) worden samengevoegd en beoordeeld. Als het risico te groot is zijn maatregelen getroffen om het risico acceptabel te maken. Als er nieuwe gebouwen geplaatst worden, zowel tijdelijk als permanent, wordt ook voor het nieuwe gebouw een dergelijke analyse gedaan.

Logistiek activiteiten, zoals laden en lossen vindt plaats op diverse locaties. Daar waar dit stoffen betreft met een hoog risico, worden deze activiteiten meetgenomen in de cyclische veiligheidsstudies (PHA's). Een dergelijk veiligheidsstudie wordt ook uitgevoerd bij het installeren van een nieuwe laad/los installatie van gevaarlijke stoffen.

2.3 Veiligheidsmanagement systeem (VMS)

De formaldehyde fabriek wordt geopereerd en onderhouden door de Delrin® organisatie. De onderdelen van dit hoofdstuk zijn beschreven in deel 1 van het Veiligheidsrapport.

Aan bod komen:

- Beschrijving van het veiligheidsbeheersysteem
- Organisatie en het personeel (VBS i)
- Identificatie en beoordeling van de gevaren van zware ongevallen (VBS ii)
- Toezicht op de uitvoering (VBS iii)
- Handelswijze bij wijzigingen (VBS iv)
- Planning voor noodsituaties (VBS v)
- Het toezicht op prestaties (VBS vi)
- Controle en analyse (VBS vii)
- Algemeen van toepassing zijnde beveiligingen oftewel LOD's (Lines of Defence)

2.4. Gevaren en maatregelen

Algemene veiligheidsaspecten

Om de installaties veilig te kunnen bedienen is het belangrijk dat er voorzorgsmaatregelen genomen worden ter bescherming van personeel en het milieu en ook om schade aan apparatuur te voorkomen.

Het proces is beveiligd met twee onafhankelijke systemen waarvan de een opereert als “hard-wired” veiligheidssysteem en de ander via het procesbesturingssysteem (DCS). Het “hard-wired” veiligheidssysteem (SIL geclassificeerd) wordt automatisch geactiveerd indien een vooraf vastgestelde parameter een kritische waarde bereikt of als er een signaalstoring optreedt. Na de inwerkingtreding zal afhankelijk van de situatie het hele proces of uitsluitend een deel van het proces veilig gestopt worden. Na correctie van de situatie kan dan weer opgestart worden. Alvorens een parameter een kritische waarde bereikt zal er een alarm optreden waardoor een operator in de gelegenheid gesteld wordt om correctieve acties te ondernemen.

2.4.1 Specifieke gevaren van het proces

Hoewel bij het ontwerpen van de fabrieken de veiligheid van het personeel en omwonenden de hoogste prioriteit had, blijven er toch altijd risico's bestaan die inherent zijn voor het werken in een chemische fabriek. Zo zijn er naast veiligheidsrisico's ook gezondheidsrisico's verbonden aan het werken aan installaties of machines.

De specifieke gevaren van het proces zijn:

Explosiegevaar

De meeste chemicaliën kunnen bij de juiste samenstelling met zuurstof en bij contact met een warmte- of ontstekingsbron een explosie (deflagratie) veroorzaken.

Onder normale omstandigheden is de explosiegrens van:

- Azijnzuuranhydride tussen 3 en 10 vol%. Het zuurstofpercentage moet hierbij > 11% zijn.
- Dowtherm A tussen 1 en 7 vol%. Het zuurstofpercentage moet hierbij > 10% zijn.
- Alcohol tussen 1 en 13 vol%. Het zuurstofpercentage moet hierbij > 10% zijn.
- Formaldehyde tussen 7 en 73 vol%. Het zuurstofpercentage moet hierbij > 7% zijn.
- Isoheptaan tussen 1 en 8 vol%. Het zuurstofpercentage moet hierbij > 11% zijn.
- Methanol tussen 7 en 37 vol%. Het zuurstofpercentage moet hierbij > 13% zijn.

Bij het proces in de formaplant wordt methanol met lucht in contact gebracht en gevoed aan de reactor. Uitgangspunt bij het ontwerp van dit proces is dat het proces in alle stadia (opstarten, normaal bedrijf en stop) buiten de explosieve gebied blijft. Wanneer het zuurstofgehalte boven de 13 vol% uitkomt en het methanolgehalte is boven de 6.5 vol%, wordt een interlock geactiveerd waardoor het proces automatisch stopt. Alle apparatuur in de plant waarin een explosie kan plaats vinden zijn uitgerust met breekplaten.

De belangrijkste voorzorgsmaatregelen in de Delrin Chemical afdeling om explosie te voorkomen is het vermijden van zuurstof introductie door een positieve druk in de installaties te handhaven. Dit wordt gerealiseerd door een stikstofdeken toe te passen en systemen bij in gebruik name eerst met stikstof te purgeren. Een aantal installaties die onder vacuüm worden bedreven of waar vacuüm kan ontstaan zijn beveiligd met zuurstof analysers. Andere aspecten zijn het vermijden van warmte- of ontstekingsbronnen door de juiste zonering toe te passen. Verder zijn enkele apparaten zodanig ontworpen dat het de hogere drukken van een explosie kan weerstaan.

Brandgevaar

Bij ongecontroleerde spills van de meeste vloeistoffen kan er brand ontstaan indien het materiaal boven het vlampunt vrijkomt. De risico is het grootst voor isoheptaan vanwege de zeer lage vlampunt.

Onder normale omstandigheden is het vlampunt van:

- Azijnzuuranhydride 49 °C. Deze omstandigheden komen in verschillende delen van de installatie voor. Zo wordt oa. de Topper tank > 70 °C bedreven en de Topper kolom > 130 °C.
- Dowtherm A 113 °C. Deze omstandigheden komen voornamelijk in de HTF condensor/reactor voor. De installatie wordt > 257 °C bedreven.

- Alcohol 75 °C. Deze omstandigheden komen in verschillende delen van de installatie voor. Zo wordt de circulatietank > 80 °C bedreven.
- Formaldehyde oplossing > 75 °C. Deze omstandigheid komt voornamelijk bij de Low Boiler kolom voor. De kolom wordt rond de 100 °C bedreven. De temperatuur in de rest van de installatie waaronder de formaldehyde opslagtanks wordt < 70 °C gehouden.
- Isoheptaan -9 °C. Deze omstandigheden komen in verschillende delen van de installatie voor.
- Methanol 11 °C. Deze omstandigheid komt voornamelijk bij de methanolwagons en tank voor. De tank wordt op atmosferische temperatuur bedreven.

Verschiedende maatregelen zijn aanwezig voor het beschermen tegen brand waaronder het beveiligen van installaties tegen overvullen gedurende het lossen of verpompen en het toepassen van zonering om ontsteking te voorkomen. Verder is het belangrijk dat er goede voorzorgsmaatregelen worden genomen wanneer er werkzaamheden in de fabriek wordt uitgevoerd waarbij warmte vrij kan komen. Aarding van installaties en leidingen is ook een belangrijk onderdeel om ontsteking door opbouw van statische elektriciteit te voorkomen.

Binnen het proces zijn er drie onderdelen met een verhoogde kans op brand in de installatie:

1. Topsectie van reactor R-1

Als een pijp in de reactor lekt en de HTF komt in de pijp dan is er een kans op brand in de reactor. De HTF zal door de metaaloxide katalysator geoxideerd worden waarbij warmte zal vrijkomen. Het gevolg hiervan kan zijn dat er brand ontstaat. De temperatuur zal stijgen en de ingestelde interlock waarde bereiken met als gevolg dat de methanolvoeding en procesgas toevoer via de blowers gestopt worden. Indien een operator vermoedt dat brand is ontstaan kan de CO₂ systeem ingeschakeld worden om de brand te bestrijden.

2. Bodemsectie van reactor R-1

Als de methanolgas de pijpen met katalytisch materiaal passeert zonder te reageren is er een kans op brand in de onderzijde van de reactor. Bij brand zal de temperatuur in de reactor stijgen en de ingestelde interlock waarde bereiken. De methanolvoeding en procesgas toevoer via de blowers zullen dan automatisch gestopt worden waarna de brand op den duur zelf zal uitdoven.

3. Mantelzijde van methanolverdampers E-1

Als de temperatuur in de eerste absorptiekolom te laag wordt kan er para-formaldehyde (polymeer) afzetting plaats vinden in de mantelzijde van de methanolverdampers.

Paraformaldehyde is een vaste, brandbare stof die in aanwezigheid van een ontstekingsbron zal ontbranden. Bij brand zal de temperatuur in de verdampers stijgen en de ingestelde interlock waarde bereiken. De methanolvoeding en procesgas toevoer via de blowers zullen dan automatisch gestopt worden waarna de brand op den duur zelf zal uitdoven

Toxische wolk door lekkages

Hoewel het ontwerp van de fabrieken zodanig gekozen zijn (gesloten systemen) dat contact met de stoffen niet plaats vindt bestaat de mogelijkheid van lekkages waarbij gevaarlijke stoffen kunnen vrijkomen. Van alle aanwezige chemicaliën in de installatie is het formaldehyde het meest toxisch. De stof is geclassificeerd als Zeer Zorgwekkende Stof (ZZS) en carcinogeen. Het wordt in het proces voornamelijk als vloeistof gebruikt waarbij het monomeergas in zeer beperkte hoeveelheid aanwezig is.

De volgende gevaarlijke stoffen kunnen bij lekkages vrijkomen:

- Azijnzuuranhydride. De stof werkt irriterend op de ogen en bijtend op de huid en luchtwegen. De blootstellingswaarden zijn 2.5 mg/m³ (TGG - 8 u) en 10 mg/m³ (TGG - 8 u). De 1 uurs interventiewaarden zijn 2 mg/m³ (VRW), 20 mg/m³ (AGW) en 500 mg/m³ (LBW).
- Dowtherm A. Dit is een mengsel van difenyloxide en bifenyl. De stof werkt irriterend op de ogen, huid en ademhalingsorganen. De blootstellingswaarde voor difenyloxide is 7 mg/m³ (TGG - 8 u). De 1 uurs interventiewaarden zijn 1 mg/m³ (VRW), 50 mg/m³ (AGW) en 2.000 mg/m³ (LBW).
- Alcohol. De stof werkt irriterend op de ogen, huid en luchtwegen. Bij hoge concentratie kan het inwerken op het centrale zenuwstelsel. De blootstellingswaarde is 270 mg/m³ (TGG - 8 u). Er zijn geen 1 uurs interventiewaarden.
- Formaldehyde. De stof werkt sterk irriterend op de ogen, huid en luchtwegen. De blootstellingswaarde zijn 0.15 mg/m³ (TGG - 8 u) en 0.5 mg/m³ (TGG - 15 min.). De 1 uurs interventiewaarden zijn 1.3 mg/m³ (VRW), 17 mg/m³ (AGW) en 69 mg/m³ (LBW).

- Isoheptaan. Het is een mengsel van diverse koolwaterstoffen waarbij n-heptaan de voornaamste component is. De stof werkt sterk irriterend op de ogen en de huid. De blootstellingswaarde voor n-heptaan zijn 1.200 mg/m³ (TGG - 8 u) en 1.600 mg/m³ (TGG - 15 min.). De 1 uurs interventiewaarden zijn 1.000 mg/m³ (VRW), 2.000 mg/m³ (AGW) en 10.000 mg/m³ (LBW).
- Methanol. De stof werkt irriterend op de ogen, huid en luchtwegen. Het kan inwerken op het centrale zenuwstelsel. De blootstellingswaarde is 133 mg/m³ (TGG - 8 u). De 1 uurs interventiewaarden zijn 700 mg/m³ (VRW), 9.600 mg/m³ (AGW) en 15.000 mg/m³ (LBW).

Als hoofdregel geldt dat alle stoffen die ongewild vrijkomen binnen het proces als schadelijk stof behandeld moet worden. Van alle gevaarlijke stoffen die aanwezig zijn in de fabrieken is er informatie beschikbaar. De bedoeling hiervan is ondermeer dat de werknemer vóór het te werk gaan met dergelijke stoffen op de hoogte is van eventuele gevaren die verbonden zijn aan het werken met deze stoffen en welke maatregelen er genomen dienen te worden om risico's tot een minimum te beperken (preventieve maatregelen) en bij calamiteiten de juiste maatregelen te treffen.

In de polymerisatie afdeling zijn diverse gasdetectoren geplaatst op de verschillende vloeren. Het doel van deze detectoren is om formaldehyde lekkages in de afdeling te detecteren (alarm in CCR en automatische oproep om de afdeling te ontruimen) zodat adequate maatregelen genomen kunnen worden.

Exotherme reactie (run-away reactie)

De exotherme reacties zijn uitgebreid beschreven in paragraaf 2.1.2. De reacties, met uitzondering van azijnzuuranhydride met water, zijn exotherm waarbij er geen gevaar is voor een run-away reactie.

Azijnzuuranhydride kan met water of methanol (nevenreactie) een run-away reactie veroorzaken. De belangrijkste voorzorgsmaatregelen om een run-away reactie te voorkomen zijn water introductie door procesconnecties te vermijden en azijnzuuranhydride systeem tegen het introduceren van water te beveiligen middels vloeistofsensoren gekoppeld aan een interlock systeem. Dit maakt overschakelen van azijnzuuranhydride naar water/stoom of vice versa onmogelijk als de betreffende apparatuur nog vloeistof bevat. Verder worden diverse opslagsystemen en sumps intensief gemengd en op een hoge temperatuur bedreven zodat opbouw van verschillende vloeistofflagen wordt voorkomen.

2.4.2 Specifiek aan de installatie verbonden gevaren

De aard van de gebruikte stoffen en de procesomstandigheden zijn zodanig dat het gevaar van lekkages door corrosie relatief groot is. Bij de keuze van het constructiemateriaal en het onderhoudsprogramma is hiermee rekening gehouden.

Doordat in het proces veelvuldig gebruikt wordt gemaakt van destillatie kan bij uitval van koeling of pijpbreuk in een warmtewisselaar hoge druk in de installatie ontstaat hetgeen kan resulteren in falen van een systeem waarbij een toxische emissie kan ontstaan. De installaties zijn hier tegen beveiligd middels instrumentele beveiligen (hoge druk interlocks) en mechanische beveiligen (overdrukventielen).

Spontane paravorming uit formaldehyde kan leiden tot verstoppingen in procesleidingen waardoor de overdruk beveiligingen moeten worden aangesproken hetgeen kan resulteren in emissies. Door het verwarmen en isoleren van risicovolle plaatsen in het productieproces en installeren van drukmetingen wordt getracht paravorming te voorkomen of in vroeg stadium te onderkennen.

Het wegvallen van voor de veiligheid relevante utilities is uitgebreid beschreven in paragraaf 2.1.8.

2.4.3. Type schade-effecten die kunnen ontstaan

De type schade effecten die kunnen ontstaan zijn uitgebreid beschreven in paragraaf 2.4.1. Typische schade effecten voor de installaties zijn blootstelling aan toxische wolken die in het merendeel van de gevallen de inrichtingsgrens (op leefniveau) niet zullen overschrijden. Als letselcriterium voor toxische blootstellingen zijn de door het RIVM opgestelde (1 uurs-) interventiewaarden. Deze waarden komen veelal overeen met de ERPG (Emergency Response Planning Guideline) waarden die ontwikkeld zijn door de 'American Industrial Hygiene Association'.

2.4.4. Mogelijke omvang van deze schade-effecten

In onderstaand overzicht wordt per installatiedeel de gevaren, effecten en de mogelijke maximale omvang van de deze gevaren beschreven. Een explosie is een interne explosie (deflagratie) in een installatiedeel. De effect en omvang bij gas-ontsnapping is bepaald voor het vrijkomen van de volledige inhoud van een in te blokken systeem.

Installatiedeel	Gevaren	Kans	Effecten en omvang
I - Procesgas bereiding	Plasbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Tankbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Explosie	Zeër klein	Gewonden met kans op doden binnen de inrichting
	Gas-ontsnapping	Klein	Gewonden binnen de inrichting
II - Formaldehyde bereiding	Plasbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Tankbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Explosie	Zeër klein	Gewonden met kans op doden binnen de inrichting
	Gas-ontsnapping	Klein	Gewonden binnen de inrichting
III - Hemiformal bereiding	Plasbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Tankbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Explosie	Zeër klein	Gewonden met kans op doden binnen de inrichting
	Gas-ontsnapping	Klein	Gewonden tot buiten de inrichting
IV - Monomeer bereiding	Plasbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Explosie	Zeër klein	Gewonden met kans op doden binnen de inrichting
	Gas-ontsnapping	Klein	Gewonden tot buiten de inrichting met kans op doden binnen de inrichting
V - Polymerisatie	Plasbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Explosie	Zeër klein	Gewonden met kans op doden binnen de inrichting
	Gas-ontsnapping	Klein	Gewonden binnen de inrichting
VI - Drogen van polymeer	Plasbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Tankbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Explosie	Zeër klein	Gewonden met kans op doden binnen de inrichting
	Gas-ontsnapping	Klein	Gewonden binnen de inrichting
VII – Stabilisatie polymeer	Plasbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Tankbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Explosie	Zeër klein	Gewonden met kans op doden binnen de inrichting
	Gas-ontsnapping	Klein	Gewonden tot buiten de inrichting
	Run-away reactie	Klein	Gewonden met kans op doden binnen de inrichting, gewonden buiten de inrichting
Overige procesonderdelen	Plasbrand	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Explosie	Zeër klein	Gewonden binnen de inrichting
	Gas-ontsnapping	Klein	Gewonden binnen de inrichting

2.4.5 Gevarenezones van de installatie m.b.t. ontploffingsgevaar

De zone indeling voor explosie gevaarlijke gebieden is vastgesteld conform de ATEX richtlijnen. Deze richtlijnen onderscheiden verschillende klassen van explosiegevaar. Het onderscheid tussen de mate van explosiegevaar wordt weergegeven op een zone atlas; dit is een plattegrond van de afdeling waarin per gebied de klasse is aangegeven. De zone atlas is beschikbaar in de controlekamer en de onderhoudswerkplaats.

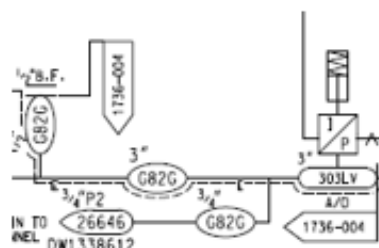
2.4.6 Verdeling van de installatie in insluitsystemen en/of logische onderdelen.

De installaties zijn verdeeld in insluitsystemen, die ingeblokt kunnen worden door regel- of blokkleppen of door afsluiters die bedienbaar zijn vanaf een veilige locatie. Niet alle specifieke blok- en/of regelkleppen worden in onderstaand tabellen benoemd, maar uitsluitend de belangrijkste die ervoor zorgen dat alle hoofd toevoer- en afvoerstromen naar het proces en energiebronnen zoals warmte-wisselaars worden gesloten.

Een insluitsysteem heeft een uniek systeem nummer indien het gevaarlijke stoffen bevat, zijnde:

- Ontvlambare stoffen:
 - met de relevante gevaarszinnen H220, H221, H224, H225 of H226;
 - of een opslag- of procestemperatuur boven het vlampunt;
- Acuut toxische stoffen:
 - relevante gevaarszinnen: H330 of H331;
- Mengsel die dezelfde gevaren behelzen.
- Aanvullende gevareninformatie binnen CLP:
 - EUH018 - kan bij gebruik een ontvlambaar/ontploffbaar damp-luchtmengsel vormen;
 - EUH029 - vormt giftig gas in contact met water.
- Kan bij het bezijken een drukgolf c.q. BLEVE veroorzaken die tot letale effecten buiten de inrichting leidt.

Alle afsluiters, blok- en/of regelkleppen zijn op de P&ID's gemarkeerd met deze systeem nummer.
Bijvoorbeeld: de Concentrator kolom heeft systeem nummer 1736-004. Op de betreffende P&ID's van de Concentrator kolom staan er systeem vlaggen bij de afsluiters, blok- en/of regelkleppen. Zie onderstaand voorbeeld.



Alle insluitsystemen met een systeem nummer worden in de QRA meegenomen voor de subselectie.

Tabel met insluitsystemen

Nr	Systeem nr.	Insluitsysteem Formaplant	Belangrijkste inblok afsluiters
1	1705-001	Methanoltank	• Methanol toevoer afsluiter op de tank • N2 drukregelklep • Methanol afvoer blokklep nabij de tank
2	1705-002/003	Formaldehyde tanken	• Formaldehyde toevoer afsluiters op de tank • Waterige formaldehyde afvoer regelklep in bodem absorbers • Formaldehyde afvoer afsluiter nabij de tank
3	1705-004	Blend tank	• Formaldehyde toevoer regelklep • Formaldehyde afvoer afsluiter nabij de tank
4	1701-001 1702-001	Absorbers Noordplant Absorbers Zuidplant	• Formaldehydegas toevoer blokklep • Waterige formaldehyde afvoer regelklep in bodem absorbers • Absorber afgas regelklep • Procesgas toevoer blokklep
5	1701-002/003 1702-002/003	HTF condensor (4x)	• HTF toevoer afsluiter naar de reactor • HTF afvoer afsluiter van de condensor • N2 drukregelklep
6	1701-004/005 1702-004/005	Methanol verdamper (4x)	• Procesgas toevoer blokklep • Methanol toevoer blokklep • Formaldehydegas toevoer blokklep
7		HTF opslagtank (2X)	• HTF toevoer afsluiter naar de reactor • HTF afvoer afsluiter van de condensor • HTF afsluiters nabij de tank

Nr	Systeem nr.	Insluitsysteem Delrin	Belangrijkste inblok afsluiters
1	1708-001	Extractie kolom	- Formaldehyde voeding blokklep - Alcohol voeding blokklep - Laagkokers toevoer blokklep - Hemiformal topafvoer blokklep - Waterige bodemafvoer blokklep - Drukregelkleppen
2	1732-001	High Pressure Dehy kolom	- HP Dehy kolom voeding regelklep - HP Dehy topafvoer regelklep - HP Dehy bodemafvoer regelklep naar de LP Dehy - Drukregelklep - Stoom toevoer regelkleppen
3	1732-002	Low Pressure Dehy kolom	- HP Dehy bodemafvoer regelklep naar de LP Dehy - LP Dehy bodemafvoer regelklep - LP Dehy topafvoer regelklep - Natronloog toevoer regeklep - Stoom toevoer regelkleppen
4	1738-001	Hoogkokers kolom	- High Boiler voeding regelklep - High Boiler destilaat afvoer regelklep - High Boiler bodemafvoer regelklep - High Boiler kolom drukregelklep - High Boiler stoomtoevoer regelklep
5	1734-003	Laagkokers kolom	- Low Boiler voeding regelklep - Low Boiler topafvoer regelklep - LB bodemafvoer blokklep
6	1736-004	Concentrator kolom	- Concentrator voeding regelklep - Topafvoer regelklep - Bodemafvoer regelklep - Drukregelklep - Stoom toevoer regelklep
7	1708-005	Formaldehyde tank #1	- Formaldehyde afvoer blokklep - Formaldehyde toevoer blokklep - Diverse afsluiters op en nabij de tank
8	1708-006	Formaldehyde tank #2	- Formaldehyde afvoer blokklep - Formaldehyde toevoer blokklep - Diverse afsluiters op en nabij de tank
9	1708-007	Formaldehyde tank #3	- Formaldehyde afvoer blokklep - Formaldehyde toevoer blokklep - Diverse afsluiters op en nabij de tank
10	1708-008	Concentrator voedingstank	Diverse afsluiters op en nabij de tank
11	1708-009	Segregatie tank	- Formaldehyde afvoer blokklep - Diverse afsluiters op en nabij de tank
12	1708-010	Dehy voedingstank	Diverse afsluiters op en nabij de tank
13	1708-011	Alcohol circulatietank	Diverse afsluiters op en nabij de tank
14	1708-012	Pyro voedingstank	Diverse afsluiters op en nabij de tank
15	1708-013	Isoheptaan voedingstank	Diverse afsluiters op en nabij de tank
16	1708-014	Isoheptaan circualtietank	- Drukregelklep - Diverse afsluiters op en nabij de tank
17	1708-015	Ruwe AAH tank	- Zuivere AAH toevoer blokklep - AAH toevoer blokklep - Diverse afsluiters op en nabij de tank
18	1708-016	AAH voedingstank	- AAH toevoer blokklep - Diverse afsluiters op en nabij de tank
19	1708-017	Zuivere AAH tank	- Zuivere AAH toevoer blokklep - Diverse afsluiters op en nabij de tank

Veiligheidsrapport Deel 2

20	1708-018	Mierenzuur tank	• Diverse afsluiters op en nabij de tank
21	1753-001	Pyrolizer / PC #1	• Topvoeding regelklep • Bodemvoeding regelklep • Bodemafvoer regelklep • Cold purge regelklep naar PC bodem • PC mix afvoer regelklep • Monomer toevoer blokklep • Monomer Absorber toevoer blokklep • Diverse afsluiters in het systeem
22	1753-002	Pyrolizer / PC #2	• Topvoeding regelklep • Bodemvoeding regelklep • Bodemafvoer regelklep • Cold purge regelklep naar PC bodem • PC mix afvoer regelklep • Monomer toevoer blokklep • Monomer Absorber toevoer blokklep • Diverse afsluiters in het systeem
23	1753-003	Pyro purge koelers Noord	• Diverse afsluiters in het systeem
24	1753-004	Pyro purge koelers Zuid	• Diverse afsluiters in het systeem
25	1759-001	Polymerizer #1	• Monomer toevoer blokklep • Hydroxyl toevoer regelklep • Initiator toevoer regelkleppen • Isoheptaan toevoer regelklep • Product afvoer regelklep • N2 drukregelklep • Sec. condensor afgas blokklep
26	1759-002	Polymerizer #2	• Monomer toevoer blokklep • Hydroxyl toevoer regelklep • Initiator toevoer regelkleppen • Isoheptaan toevoer regelklep • Product afvoer regelklep • N2 drukregelklep • Sec. condensor afgas blokklep
27	1759-003	Monomer Absorber	• Monomer toevoer blokklep • Product afvoer regelklep • Was toevoer regelklep • Drukregelklep
28	1762-004	Centrifuge / Droger systeem Noord & Zuid	• Poly productafvoer regelklep • N2 toevoer regelklep naar Droger • Centrifuge druk regelklep • Droger druk regelklep • Decanter topafvoer regelklep • Decanter bodemafvoer regelklep • Stoom toevoer regelklep naar warmte wisselaars • Centraattank afvoer regelklep
29	1763-005	Vent Scrubbing systeem	• Forma scrubber toevoer blokklep • Blower zuigdruk regelklep • Forma scrubber bodemafvoer regelklep • Forma scrubber druk regelklep • ISOHEPTAAN absorber bypass regelklep • ISOHEPTAAN decanter topafvoer regelklep • ISOHEPTAAN decanter bodemafvoer regelklep • Olie decanter bodemafvoer regelklep
30	1768-001	AAH Verdampers / Capper #1	• AAH verdampers 1 toevoer blokklep • AAH verdampers 1 stoomtoevoer regelklep • Capper 1 druk regelklep • Capper 1 stoomtoevoer regelklep
31	1768-002	AAH Verdampers / Capper #2	• AAH verdampers 2 toevoer blokklep • AAH verdampers 2 stoomtoevoer regelklep

			• Capper 2 druk regelklep • Capper 2 stoomtoevoer regelklep
32	1763-003	Ingredient Recovery	• Sec. AAH condensor drukregelklep • Forma scrubber bodemafvoer regelklep • DM water toevoer regelklep • IH condensor afgas blokklep • ISOHEPTAAN drum afvoer regelklep
33		Afvalverbrandingsoven	• Organic toevoer blokklep • Stoom toevoer regelklep • Aardgas toevoerblokklep • Biogas toevoer blokklep • Plant afgas toevoer blokklep • Prim. luchttoevoer regelklep • Sec. luchttoevoer regelklep • Ketelvoedingswater toevoer regelklep
34	0753-004	Anaerobie	• Contioningstank toevoer regelklep • Reactor toevoer regelklep • Reactor circulatie regelklep • Biogas afvoer regelklep
35	1742-005	Topper kolom	• Topper voedingsregelklep • Topper bodemafvoer regelklep • Topper afgas blokklep • Topper stoom toevoer regelklep
36	1742-006	Refiner kolom	• Topper bodemafvoer regelklep • Refiner bodemafvoer regelklep • Refiner bodemafvoer blokklep • Refiner topafvoer regelklep • Refiner afgas blokklep • Refiner druk regelklep • Refiner stoom toevoer regelklep

2.4.7. Gevaarinschatting van elk insluitsysteem of onderdeel

In onderstaand overzicht wordt per insluitsysteem de risico inschatting beschreven. De kolom 'risico inschatting' is een inschatting aan de hand van het aanwijzgetal voor de QRA subselectie.

Nr	Systeem nr.	Insluitsysteem Formaplant	Risico inschatting (A brandbaar) (A toxisch)	
1	1705-001	Methanol tank	gering	-
2	1705-002/003	Formaldehyde tank 4 & 5		zeer gering
3	1705-004	Blend tank	-	zeer gering
4	1701-001 1702-001	Absorber T1 & T2 Noordplant Absorber T1 & T2 Zuidplant	-	zeer gering
5	1701-002/003 1702-002/003	HTF condensor (4x)	-	-
6	1701-004/005 1702-004/005	Methanol verdampers (4x)	-	-
7		HTF opslagtank (2X)	-	-

Nr	Systeem nr.	Insluitsysteem Delrin	Risico inschatting (A brandbaar) (A toxisch)	
1	1708-001	Extractie kolom	-	gering
2	1732-001	High Pressure Dehy kolom	-	zeer gering
3	1732-002	Low Pressure Dehy kolom	-	gering
4	1738-001	High Boiler kolom	-	-
5	1734-003	Low Boiler kolom	-	zeer gering
6	1736-004	Concentrator kolom	-	zeer gering
7	1708-005	Formaldehyde tank #1	-	gering
8	1708-006	Formaldehyde tank #2	-	gering
9	1708-007	Formaldehyde tank #3	-	gering

10	1708-008	Concentrator voedingstank	-	zeer gering
11	1708-009	Segregatie tank	-	zeer gering
12	1708-010	Dehy voedingstank	-	zeer gering
13	1708-011	Alcohol circulatietank	-	-
14	1708-012	Pyro voedingstank	-	zeer gering
15	1708-013	ISOHEPTAAN voedingstank	zeer gering	-
16	1708-014	ISOHEPTAAN circualtietank	zeer gering	-
17	1708-015	Ruwe AAH tank	zeer gering	-
18	1708-016	Topper voedingstank	zeer gering	-
19	1708-017	Refiner tank	zeer gering	-
20	1708-018	Mierenzuur tank	zeer gering	-
21	1753-001	Pyrolizer / PC #1	-	zeer gering
22	1753-002	Pyrolizer / PC #2	-	zeer gering
23	1753-003	Pyro purge koelers Noord	-	zeer gering
24	1753-004	Pyro purge koelers Zuid	-	zeer gering
25	1759-001	Polymerizer #1	zeer gering	zeer gering
26	1759-002	Polymerizer #2	zeer gering	zeer gering
27	1759-003	Monomer Absorber	-	zeer gering
28	1762-004	Centrifuge / Droger systeem Noord & Zuid	zeer gering	-
29	1763-005	Vent Scrubbing systeem	zeer gering	zeer gering
30	1768-001	AAH Verdamer / Capper #1	zeer gering	zeer gering
31	1768-002	AAH Verdamer / Capper #2	zeer gering	zeer gering
32	1763-003	Ingredient Recovery	zeer gering	zeer gering
33		Afvalverbrandingsoven	-	-
34	0753-004	Anaerobie	zeer gering	-
35	1742-005	Topper kolom	-	-
36	1742-006	Refiner kolom	-	-

2.4.8. Overwegingen voor de mate en type van beveiliging

Binnen DuPont dienen voor elk installatie deel de specifiek SHE- gebeurtenissen (Safety, Health & Environment) bepaald te worden. Dit zijn gevaren die volgens eenduidige criteria leiden tot een onacceptabel impact voor mens en/of milieu. Voor deze gevaren moeten adequate beveiligingsmaatregelen (lines of defence) worden ingebouwd om de SHE- gebeurtenissen te voorkomen of te beheersen. Bij voorkeur worden directe beveiligingen toegepast zoals overdrukventielen, breekplaten en interlocks. Indien niet mogelijk moeten procedures, inspecties, onderhoud etc.. zodanig worden afgestemd en aangepast zodat de mogelijke SHE- gebeurtenis kan worden beheerst. De gebruikte methodiek is nader verklaard in deel I van het VR.

2.4.9. Overzicht van installatie scenario's

Zoals vermeld in paragraaf 2.1.2 is het proces in 7 logische installatie onderdelen verdeeld. Voor de selectie van installatie scenario's is eerst een foutenboom analyse opgesteld om te bepalen welke directe oorzaken van toepassing zijn in welk installatie deel. Zie een deel van de foutenboom analyse in het tabel hieronder.

Veiligheidsrapport Deel 2

Tabel: Foutenboom analyse Delrin

Omschrijving	Relevant per installatie deel					Opmerking
	III. Hemiformal bereiding	IV. Monomeer bereiding	V. Polymerisatie	VI. Drogen polymeer	VII. Stabilisatie polymeer	
1.6 Geen juist onderhoud van containment	ja	ja	ja	ja	ja	
1.7 Versnelde corrosie door gewijzigde externe omstandigheden	nee	nee	nee	nee	nee	
1.8 Versnelde corrosie door installatiefout	ja	ja	ja	ja	ja	Goed gespecificeerd, verkeerd geïnstalleerd.
1.9 Versnelde corrosie door ontwerpfout	ja	ja	ja	ja	ja	
1.10 Versnelde corrosie door andere stoffen (verontreiniging)	ja	ja	ja	ja	ja	Bijv. water dat achter isolatiemateriaal komt.
1.11 Versnelde corrosie door (andere) producten	nee	nee	nee	nee	nee	
2. Overschrijding ontwerp grenzen	ja	ja	ja	ja	ja	
<i>Ontwerpspecificatie niet gehaald door:</i>						
2.1 Veroudering/slijtage	ja	ja	ja	ja	ja	
2.2 Fout bij vervanging	ja	ja	ja	ja	ja	
2.3 Installatiefout	ja	ja	ja	ja	ja	
2.4 Fabricagefout	ja	ja	ja	ja	ja	
<i>Ontwerpspecificatie ontoereikend door:</i>						
2.5 Procesvoering buiten ontwerp grens	ja	ja	ja	ja	ja	
2.6 Ontwerpfout	ja	ja	ja	ja	ja	Ontwerpfout bij uitbreidingen van de installatie
						Geen waarschijnlijke basisoorzaak, gebaseerd op ervaringsfeiten.
2.7 Niet voorziene procesomstandigheid	nee	nee	nee	nee	nee	
						Deze directe oorzaak is niet van toepassing op de processystemen.
3. Erosie	nee	nee	nee	nee	nee	

Vervolgens zijn per installatie onderdeel twee of meerdere LOC-scenario's beschreven waarbij gekozen is voor verschillende relevante basisoorzaken. Bij alle installatie scenario's is het risico en het restrisico zoals aanwezig na toepassing van de genoemde maatregelen vermeld.
De scenario's zijn ontwikkeld in samenwerking met adviseurs van de Anteagroup.

Overzicht van de basisoorzaken

Directe oorzaak	Basisoorzaak	Installatie	Scenario numm
01. Corrosie	01.10 Versnelde corrosie door andere stoffen (verontreiniging)	Delrin	T3
02. Overschrijding ontwerp grenzen	02.01 Veroudering/slijtage	Delrin	B3
02. Overschrijding ontwerp grenzen	02.01 Veroudering/slijtage	Delrin	T6
02. Overschrijding ontwerp grenzen	02.01 Veroudering/slijtage	Delrin	T9
02. Overschrijding ontwerp grenzen	02.01 Veroudering/slijtage	Formaldehyde	S1
02. Overschrijding ontwerp grenzen	02.07 Niet voorziene procesomstandigheid	Formaldehyde	S4
04. Externe belasting	04.10 Verzwakt door botsing	Delrin	T7
05. Botsing	05.02 Vallende voorwerpen	Delrin	B4
06. Operator (menselijke handeling)	06.09 Gestart nadat omhulling in foute toestand was gelaten	Delrin	T2
06. Operator (menselijke handeling)	06.06 Handmatige stop te laat	Delrin	T4
06. Operator (menselijke handeling)	06.08 Omhulling verwijderd /koppeling verbroken & operatie gestart	Delrin	B5
06. Operator (menselijke handeling)	06.07 Geen ingrijpen door operator	Formaldehyde	S5
07. Overdruk	07.22 Overdruk door aangesloten pomp	Delrin	T5
07. Overdruk	07.22 Overdruk door aangesloten pomp	Delrin	T8
07. Overdruk	07.12 Koeling faalt	Formaldehyde	S3
07. Overdruk	07.01 Gasexplosie (bijv. tijdens onderhoud)	Formaldehyde	S7
08. Temperatuur	08.05 Externe brand/weersomstandigheden	Formaldehyde	S2
09. Onderdruk	09.21 Lossen via afloop of pomp & vergeten (onvoldoende toevoer van stikstof/lucht)	Delrin	B6
09. Onderdruk	09.03 afgesloten	Formaldehyde	S6
10. Trillingen	10.02 Falen door eigen beweging	Delrin	B1
11. Foute onderdelen/plaatsing	11.01 Niet correct geïnstalleerde onderdelen	Delrin	T1
11. Foute onderdelen/plaatsing	11.04 Verkeerd onderdeel door ontwerpfout	Delrin	B2

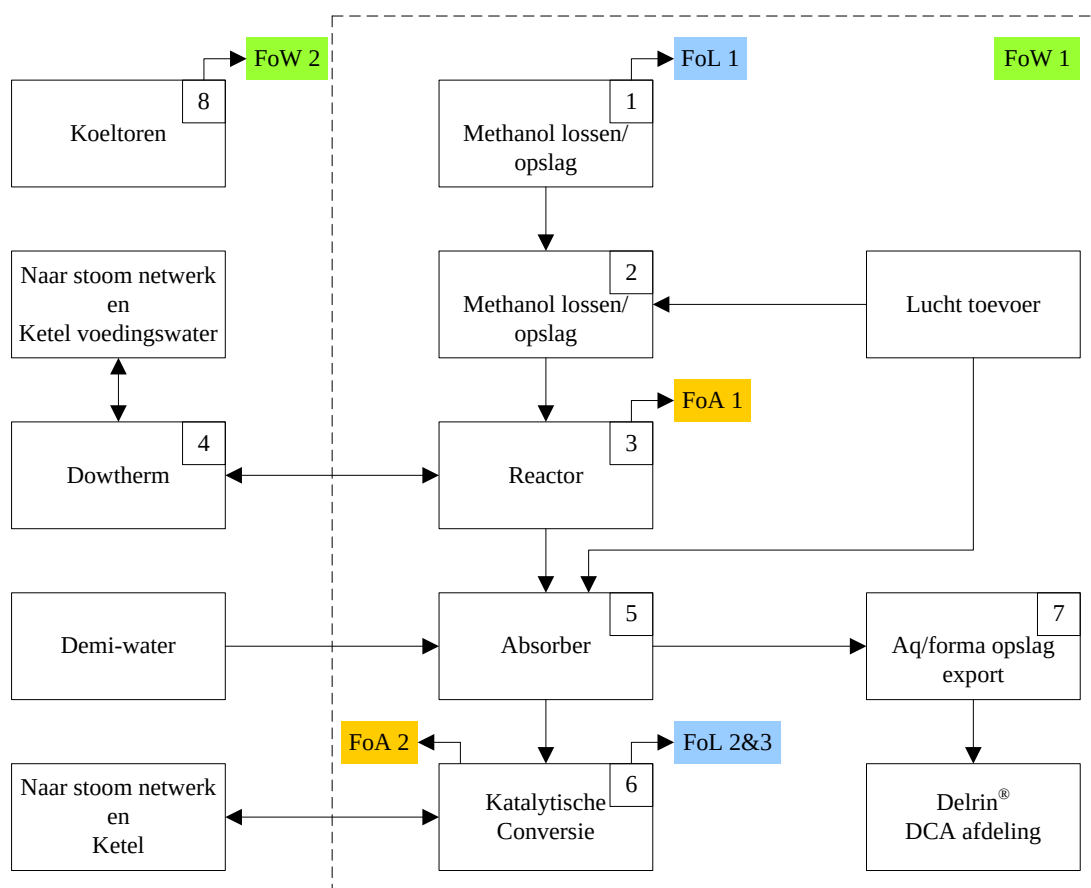
2.4.10 Installatie scenario's

Uit veiligheidsoverwegingen zijn de installatiescenario's niet opgenomen in de openbare versie.

2.4.11 Scenario's voor aardbevings- en overstromingsrisico's

Deze zijn apart beschreven voor de gehele inrichting.

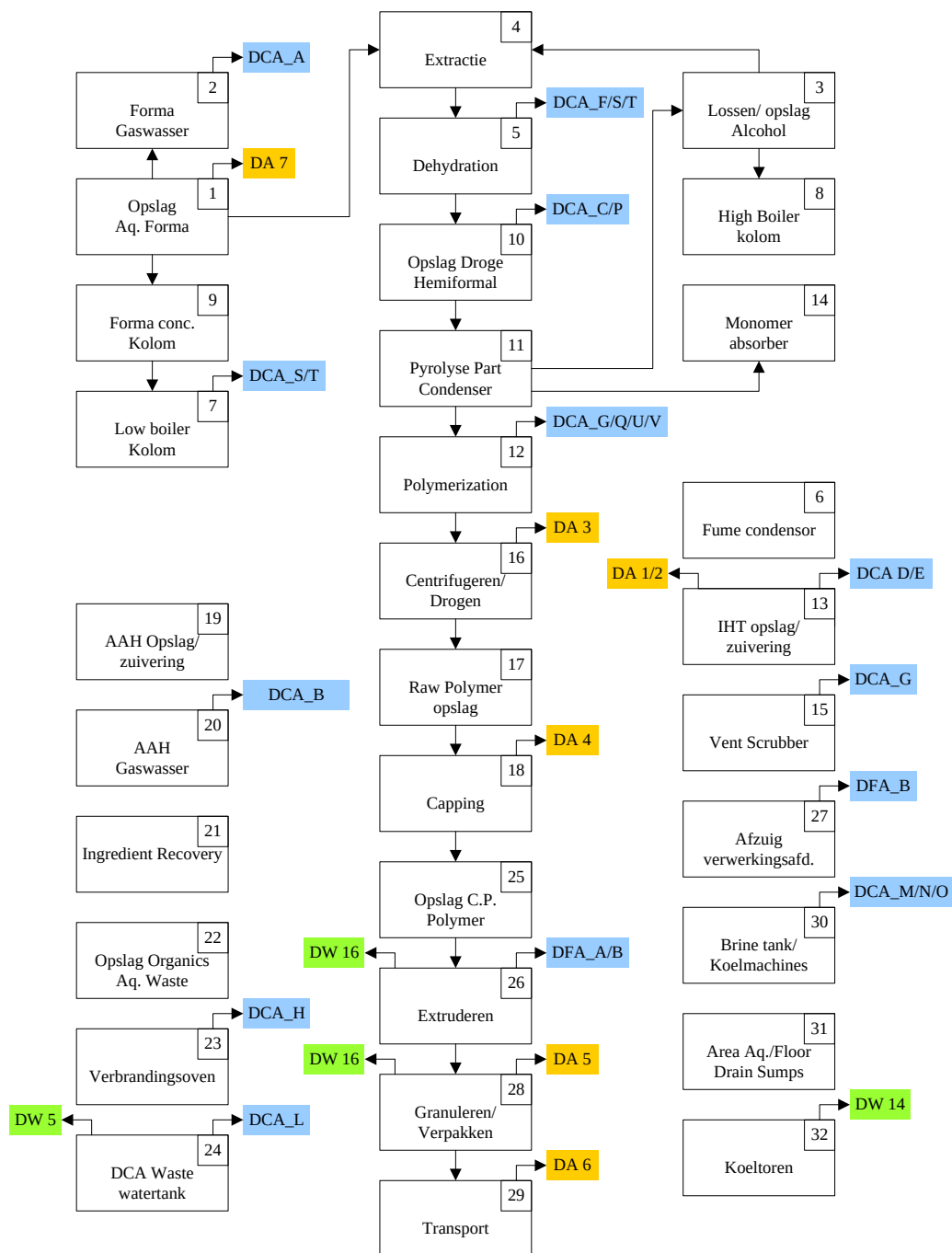
Bijlage I Blokschema Formaldehyde Proces



Omschrijving emissiepunten:

- Fo = formaldehydeplant
- A = afval
- L = lucht
- W = water

BIJLAGE II Blokschema Delrin® Chemical Proces



Bijlage III Inrichtingsgrens DuPont

