

Diss. ETH

Diss. Nr. 5577 ex B

**Entwicklung von Prüfmethoden
zur Erhöhung der Sicherheit bei der Durchführung
chemischer Prozesse**

Abhandlung

zur Erlangung des Titels eines Doktors der
technischen Wissenschaften der
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

Ludwig Hub

Dipl. Ing. Chem. Universität Prag
geboren am 24. 4. 1937 in der CSSR

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. D.W.T. Rippin, Referent
Prof. Dr. J.R. Bourne, Korreferent

1975

Cat.



Zusammenfassung

Zur Verbesserung der Sicherheitsuntersuchungen für die Durchführung chemischer Reaktionen im Betrieb wurden in drei der wichtigsten Gebiete verbesserte oder neue Methoden entwickelt.

Die Untersuchung der gewünschten Reaktionen wird in einem neuen technischen Kalorimeter unternommen. Das Messprinzip der Wärmebilanz und die neue Konstruktion ermöglichen ein Arbeiten unter sehr praxisnahen Bedingungen, inklusive Durchführen der Reaktion unter Rückflusskochen und Berücksichtigen der reaktionsspezifischen Wärmedurchgangskoeffizienten. Das Gerät bewährte sich bereits im routinemässigen Einsatz.

Für das Erkennen der potentiellen Gefahren eines ausser Kontrolle geratenen Prozesses wurde ein Sicherheitskalorimeter entwickelt. In diesem Gerät können drei verschiedene, sich gegenseitig ergänzende Untersuchungen durchgeführt werden: Messung der adiabatischen Zersetzungstemperatur, quasi-isotherme Kalorimetrie und isotherme Kalorimetrie. Das Gerät zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit aus und benötigt nur relativ kleine Probemengen. Während dem Testen können die Betriebsbedingungen weitgehend simuliert werden. Eine erste Serie von 10 Geräten wurde bereits in Betrieb genommen.

Solche Gefahren, die während den Untersuchungen vor der Durchführung der Reaktion nicht entdeckt wurden, werden durch ein on-line-Warnsystem zu identifizieren versucht. Das entworfene Gerät misst die Temperatur des Reaktionsgemisches, bzw. des Heiz/Kühlmediums, während der laufenden Produktion und analysiert, ob ein gefährlicher Zustand herrscht. Dazu werden die 2. Ableitung der Substanztemperatur, bzw. die erste Ableitung der Differenz zwischen Substanz- und Heiz/Kühlmediumtemperatur, gebildet und ausgewertet. Die Methode hat sich bei off-line-tests als funktionsfähig erwiesen.

Abstract

A technical calorimeter having a heat balance as measurement principle has been developed. With this apparatus production conditions can be simulated, and measurements may also be carried out when boiling under reflex.

Whilst investigating potentially explosive mixtures a safety calorimeter was developed to enable the measurement of adiabatic decomposition temperatures and isothermal and near isothermal calorimetries.

A dangerous condition arising during the process procedure can be indentified using the measured temperatures by means of a tested mathematical algorithm.