

Inhaltsverzeichnis

I. Sicherheitstechnische Untersuchungen zur inhärenten Sicherheit von bifunktionalen Reagenzien in der LDPE Synthese	1
1. Einleitung und Motivation	3
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Eine kurze Einführung in grundlegende Konzepte zur Anlagensicherheit	5
2.2. Konzept zur thermischen Risikoanalyse nach Stössel und Gygax	6
2.3. Der LDPE-Prozess	9
2.3.1. Freie radikalische Polymerisation von Ethylen	10
2.4. Sicherheitstechnische Betrachtung des LDPE-Prozesses	12
2.4.1. Allgemeine Anmerkungen zur Sicherheitstechnik des LDPE-Prozesses .	12
2.4.2. Thermische Risikoanalyse des LDPE-Prozesses	14
3. Methodik	17
3.1. Sicherheitstechnische Methoden zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Ethylen unter Höchstdruckbedingungen	17
3.1.1. Kalorimetrische Methoden im Bereich der Sicherheitstechnik	17
3.1.2. Literaturüberblick	19
3.2. Verwendete Methodik und experimentelle Durchführung	21
4. Experimentelle Ergebnisse	23
4.1. Einleitung	23
4.2. Anmerkungen zur Methodik	24
4.3. Sicherheitstechnische Einschätzung und Vergleich bifunktionaler Reagenzien beim Einsatz in der LDPE Synthese	26
4.3.1. Übersicht der getesteten Reagenzien	26
4.3.2. Problematik der Hydroperoxid Bildung	26
4.3.3. Einfluß des glycolischen Rückrates	29
4.3.4. Comonomere mit reiner Methylacrylat Funktionalität	29
4.3.5. Comonomere mit Allyl Funktionalität	29
4.3.6. Comonomere mit Vinyl Funktionalität	32
4.3.7. Schlußfolgerung	34

4.4. Sicherheitstechnische Analyse von PPG-AEMA	35
4.4.1. Einschätzung der Reaktivität von PPG-AEMA	35
4.4.2. Initiatormethode mit Niedrig- und Hochtemperaturzerfaller	36
4.4.3. Querempfindlichkeiten	40
4.4.4. Vergleich unterschiedlicher PPG-AEMA Chargen	47
4.4.5. Wechselwirkung mit Kettenregler Reagenz	49
4.4.6. Konzentrationsabhängigkeit bezüglich PPG-AEMA	54
4.4.7. Diskussion und sicherheitstechnische Bewertung der Untersuchungen zum Einsatz von PPG-AEMA im Bereich des PFR _{LDPE} -Prozess	58
5. Zusammenfassung und Ausblick	61
II. Sicherheitstechnische Untersuchungen zur Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen im Bereich der LDPE Synthese	63
6. Einleitung	65
7. Theoretische Grundlagen	67
7.1. Thematische Einführung und Überblick	67
7.2. Druckentlastung aus dem Hochdruckbereich	68
7.2.1. Stationäre und transiente Methoden zur experimentellen Untersuchung der Druckentlastung	68
7.2.2. Simulation der Druckentlastung	69
7.2.3. Nicht-ideales Gasverhalten	71
7.3. Deflagration und Ethylenzersetzung	79
7.3.1. Einleitung	79
7.3.2. Deflagrationen in geschlossenen Behältern	80
7.3.3. Größen zur Beschreibung von Deflagrationen	81
7.3.4. Literaturüberblick zur Ethylenzersetzung	88
8. Methodik	91
8.1. Methodik zur Untersuchung der Druckentlastung	91
8.1.1. Experimentelle Umsetzung der transienten Methode	91
8.1.2. Simulation der Druckentlastung	97
8.1.3. Auswertungsprozedere	99
8.2. Methodik zur Untersuchung der Ethylenzersetzung	101
8.2.1. Experimenteller Aufbau, Sensorik und Messtechnik	101
8.2.2. Bestimmung der laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit	103

9. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	111
9.1. Druckentlastung	111
9.1.1. Einleitung	111
9.1.2. Der Entlastungsvorgang und seine Phasenübergänge	112
9.1.3. Simulation der Druckentlastung aus dem Höchstdruck-Gebiet	118
9.1.4. Parameterabhängigkeit des K_d -Wertes	125
9.2. Zersetzung	128
9.2.1. Variation der Zündposition	128
9.2.2. Thermodynamische Beschreibung der Zersetzungsreaktion	142
9.2.3. Bestimmung der laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit	148
10. Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen von Hochdruckabscheidern	163
10.1. Einleitung	163
10.2. DuPont-Methode	164
10.2.1. Theoretische Grundlagen	164
10.2.2. Diskussion	165
10.3. Numerisches Modell nach Mewes	168
10.3.1. Einführung und Konzept	168
10.3.2. Modellannahmen	169
10.3.3. Beschreibung der Berechnungsroutine	171
10.3.4. Die Modellannahmen und ihre Auswirkung auf den simulierten zeitlichen Druckverlauf	178
10.4. Vergleich und Diskussion der Auslegungsprozedere	179
10.4.1. Basisfunktionen: Beschreibung der Druckanstiegsrate	179
10.4.2. Methodenvergleich am Beispiel des Laborreaktors	181
10.4.3. Ethylen Zersetzung in einem HPS im Jahre 1987	183
10.4.4. Dauer der Zersetzungsreaktion mit Ventilation	186
10.5. Schlussfolgerung	187
11. Zusammenfassung und Ausblick	189
Literaturverzeichnis	193
Anhang	205
A. Anhang	207
A.1. Teil 2: Sicherheitstechnische Untersuchungen zur Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen im Bereich der LDPE Synthese	208