

Simulation als Hilfsmittel bei der Entwicklung chemischer Prozesse *

Von W. REGENASS

CIBA-GEIGY AG, Basel

Summary

The use of simulation in process development is shown on four examples:

- the investigation of the explosive decomposition of a diazo-reaction-mixture,
- the determination of safe reaction conditions for a highly exothermic condensation reaction,
- the determination of the optimal feed program for a gaseous reactant in a batch-wise gas-liquid reaction,
- the sizing of the control system for a catalytic reactor.

1 Einleitung

Simulation heißt Nachbildung von Vorgängen durch mathematische Modelle. Die hier besprochenen Beispiele gehören in den Bereich der kontinuierlichen Simulation, d.h. der Darstellung eines zeitlichen oder örtlichen Verlaufs. Einfache Beispiele hierfür sind:

- die Berechnung des zeitlichen Verlaufs von Umsatz und Temperatur bei einer ansatzweise durchgeführten Reaktion,
- die Darstellung des örtlichen Konzentrations- und Temperaturverlaufs in einem stationär betriebenen kontinuierlichen Rohrreaktor.

Generelles Ziel von Simulationen ist ein vertieftes Verständnis des untersuchten Systems. Dabei kann die Reduktion des experimentellen Aufwands im Vordergrund des Interesses stehen. Studieren geht hier über Probieren, und Rechnen ist rascher als Experimentieren. Durch Modellbildung und Simulation wird es aber auch möglich, das Verhalten eines Systems unter Bedingungen vorauszusagen, die dem Experiment nicht zugänglich sind. Das ist sehr wichtig für sicherheitstechnische Untersuchungen.

Mathematisch bedeutet die Lösung eines Simulationsproblems die Lösung eines Systems von gewöhnlichen oder partiellen Differentialgleichungen. Bis vor etwa sechs Jahren wurden kontinuierliche Simulationen vorwiegend mit Analogrechnern durchgeführt. Inzwischen sind spezielle Simulationssprachen für Digitalrechner entwickelt worden, welche die Programmierung so stark vereinfachen, daß der Digitalrechner für die meisten Simulationsaufgaben dem Analogrechner vorzuziehen ist. Das gilt speziell für Aufgaben der chemischen Reaktionstechnik, wo oft die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit darzustellen ist, was auf dem Analogrechner problematisch ist¹.

* Vorgetragen an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 6. Februar 1971 in Lausanne.

¹ Für eine Einführung in die numerischen Methoden der Simulation siehe z.B. *Digitale Simulation kontinuierlicher Systeme, Kurs 28-1* der Reihe «Grundlagen und Fortschritte der Automatisierung» der Technischen Universität Berlin.

2 Beispiele

Die beiden ersten der hier beschriebenen Simulationsbeispiele behandeln Sicherheitsprobleme; das dritte gehört ins Arbeitsgebiet «Scale-up und Optimierung», und das letzte hat die Dimensionierung des Regelsystems für einen komplexen Reaktor zum Gegenstand.

Auf Formeln und simulationstechnische Details wird bewußt verzichtet. Es wird das Problem dargelegt und gezeigt, was die Simulation zu dessen Lösung beitragen kann.

2.1 Zersetzung von Diazomassen²

In der ehemaligen CIBA ist im Dezember 1969 bei der Diazotierung eines Dinitroanilins mit Nitrosylschwefelsäure der Ansatz explodiert. Das Unglück ereignete sich nach einer Verfahrensänderung, bei welcher die Ansatzkonzentration erhöht worden war.

Durch thermoanalytische Methoden (Differentialthermoanalyse, Differentialkalorimetrie, Thermogravimetrie) ist es möglich, mit relativ bescheidenem Aufwand weitgehenden Aufschluß über den Ablauf von exothermen Reaktionen zu erhalten. Abb. 1 zeigt das in einem Differential-Scanning-Calorimeter erhaltene Thermogramm eines unreaktierten Diazotierungsgemisches, also der Mischung von Nitrosylschwefelsäure und dem zu diazotierenden Amin. Man erkennt deutlich 3 Reaktionen:

- die Diazotierung,
- die Zersetzung des Diazoniumsalzes (Stickstoffabspaltung und Bildung des entsprechenden Nitrophenols),
- die Zersetzung des Nitrokörpers.

Aus dem Thermogramm können die Wärmetönungen der einzelnen Reaktionen berechnet werden. Ferner kann - im Prinzip - auch der Reaktionstyp ermittelt werden. Ist die Reaktion autokatalytisch, ist sie erster, zweiter oder *n*-ter Ordnung? Sind die Reaktionstypen bestimmt, so lassen sich auch die kinetischen Konstanten, d.h. die Frequenzfaktoren und die Aktivierungsenergien aus den Thermogrammen, berechnen. Auf die Problematik der kinetischen Auswertung von Thermogrammen kann hier nicht eingegangen werden. Es sei bloß festgehalten, daß die Aufgabe nicht trivial ist, daß es viel experimentelles Geschick und beträchtliche Interpretationserfahrung braucht, um zu vertrauenswürdigen Reaktionsmodellen zu kommen.

² P. BERSIER, L. VALPIANA und H. ZUBLER, Thermische Stabilität von Diazo-Massen und -Verbindungen (wird in *Chem.-Ing.-Techn.* erscheinen).

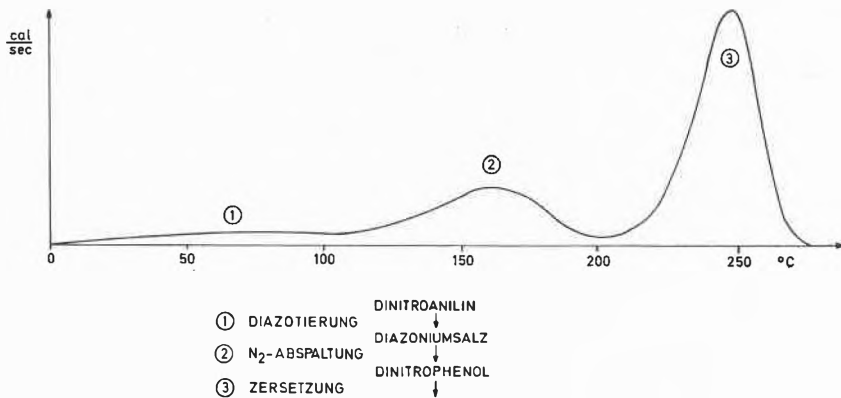


Abb. 1. Diazotierung und Zersetzung eines Dinitroanilins

Ist das Reaktionsmodell bekannt und liegt auch ein Modell für den technischen Reaktor vor (was meist viel einfacher ist), so kann der Reaktionsverlauf unter allen interessierenden technischen Bedingungen simuliert werden.

Die zur Diskussion stehende Diazotierung wurde so durchgeführt, daß die Komponenten unter Kühlung vereinigt wurden und dann das Gemisch erwärmt wurde. Erwärmt deshalb, weil die Reaktion unter den im Katastrophenansatz gewählten Bedingungen in der Kälte sehr langsam verläuft (für 99% Umsatz wären bei 20°C 50 Stunden nötig).

Abb. 2 zeigt das Simulationsergebnis für einen 1000-kg-Ansatz, und zwar unter der vereinfachenden Annahme, die kalten Reaktanden würden simultan in

einen Rührkessel eingebracht, dessen Manteltemperatur auf 20°C bzw. 50°C bzw. 80°C gehalten wird. Sie zeigt den dramatischen Einfluß der Ansatzkonzentration. Bei der niedrigeren Konzentration kaum ein Überschießen der Innentemperatur für alle untersuchten Manteltemperaturen; bei der höheren Konzentration Explosion bzw. fast Explosion.

Wie ist dieses Ergebnis zu verstehen?

Die Diazotierung für sich allein ist harmlos. Die Reaktion nimmt dann einen gefährlichen Verlauf, wenn durch Heizen und bzw. oder Reaktionswärme ein Temperaturgebiet erreicht wird, in welchem die Zersetzung des Nitrokörpers sich selbst beschleunigt. Bei der doppelten Konzentration sind alle durch Reaktion freigesetzten Wärmemengen doppelt so hoch. Die Gefahr, daß die Diazotierung die Diazozersetzung und diese wiederum die Nitrozersetzung zündet, ist deshalb viel größer.

Ein wichtiger Faktor in der Entscheidung, ob es zur Explosion kommt oder bloß zu einer zwar unaufhalt-samen, aber langsamen Zersetzung der Reaktionsmasse, ist im verwendeten elementaren Modell nicht berücksichtigt. Es ist die Stabilisierung der Reaktionstemperatur durch Verdampfung und die Unterdrückung dieser Stabilisierung durch Rückstau der entwickelten Gase. Hierüber fehlen brauchbare Daten.

Im Falle dieser Diazotierung ist die theoretische Untersuchung leider zu spät erfolgt; sie hat nur noch erhellen können, wie ein Unglück sich abgespielt hat.

Zur Zeit ist in unserer Firma ein umfassendes Prüf-programm im Aufbau, das zum Ziel hat, gefährliche Reaktionsmassen bereits im Frühstadium der Verfahrensentwicklung als solche zu erkennen und mit theoretischen Mitteln Wege für eine sichere Reaktions-führung zu finden.

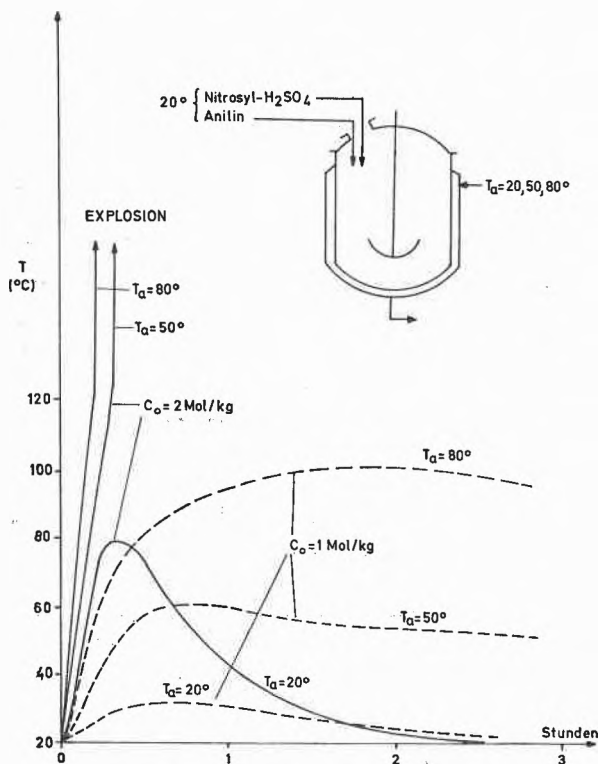
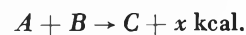


Abb. 2. Zersetzung einer Diazoreaktionsmasse

2.2 Sichere Durchführung einer stark exothermen Kondensationsreaktion

Aus Gründen der betrieblichen Geheimhaltung muß dieses Beispiel unter A's und B's versteckt bleiben:



Die einzige zur Zeit bekannte Methode, mit dieser Reaktion brauchbare Ausbeuten zu erhalten, besteht darin, daß die Reaktionspartner kalt gemischt und dann so erwärmt bzw., sobald die Reaktion einsetzt, gekühlt werden, daß die Temperatur unter Kontrolle bleibt. Dabei muß die Temperatur mit zunehmendem Umsatz gesteigert werden, wenn die Reaktion innert vernünftiger Zeit beendet sein soll (die Reaktionsordnung ist hoch).

Hier ist (im Gegensatz zum ersten Beispiel) nicht eine unerwünschte Folgereaktion gefährlich, sondern die erwünschte Reaktion selbst. Das Gemisch erhitzt sich bei ungenügender Wärmeabfuhr um mehr als 200°C. Ursache der Zerstörungskraft sind nicht Gase, die bei einer Zersetzung entstehen, sondern der Dampfdruck der unzersetzten Komponenten des Reaktionsgemisches. Der Dampfdruckanstieg erfolgt beim Durchbrennen der Reaktion so rasch, daß es nicht zu einem stabilisierenden Sieden kommt, sondern zu einem Übersäumen der Reaktionsmasse.

Hier stellt sich die Frage: Unter welchen Umständen kann die technische Durchführung dieser Reaktion verantwortet werden? Das ist nur dann der Fall, wenn die Reaktion nicht nur beim normalen Ablauf, sondern auch bei allen denkbaren technischen Störungen (wie Ausfall von Kühlwasser oder elektrischer Energie oder bei Rührerbruch) sicher ist.

Eine elementare Analyse zeigt, daß die Reaktion um so gefährlicher ist, je rascher sie abläuft. Dann ist nämlich die Zeit kurz, die beim Ausbleiben der Kühlung bis zum Durchbrennen verstreicht, und die Kühlreserven sind klein, weil schon beim normalen Verlauf stark gekühlt werden muß. Aus Kapazitätsgründen ist man andererseits an einer kurzen Reaktionsdauer interessiert. Es ist also abzuklären, welche Reaktionsgeschwindigkeit zulässig ist und unter welchen Reaktionsbedingungen diese «sichere» Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird.

Für diese Untersuchung haben wir durch thermische Messungen ein formalkinetisches Modell der Reaktion ermittelt, haben dann durch Simulation von Störungen des normalen Reaktionsablaufs die zulässige Reaktionsgeschwindigkeit festgelegt und haben schließlich das zur Einhaltung dieser Reaktionsgeschwindigkeit nötige Temperaturprogramm berechnet.

Abb. 3 zeigt die für exotherme Reaktionen übliche Kesselregelung (Kaskadenregelung mit Programmegeber für die Reaktionstemperatur).

Abb. 4 gibt den Reaktionsablauf nach einem empirischen bzw. nach dem berechneten Temperaturprogramm wieder. Aufgezeichnet sind die Temperaturen von Reaktionsmasse und Kesselmantel. Ihre Differenz ist ein Maß für Kühlintensität und damit auch für die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei empirischem Programm hat diese ein starkes Maximum (Pfeil); würde in diesem Zeitpunkt das Rührwerk blockieren, so nähme die Reaktion einen gefährlichen Verlauf. Nach dem berechneten Programm

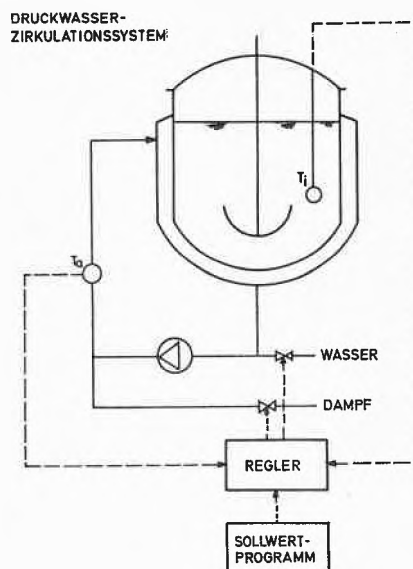
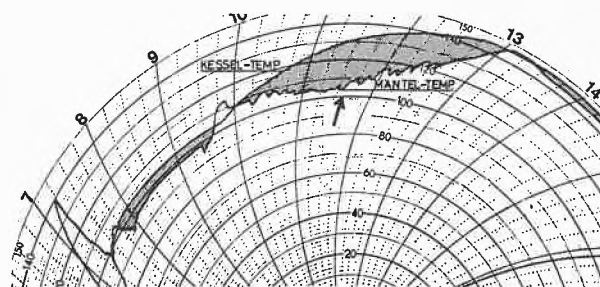
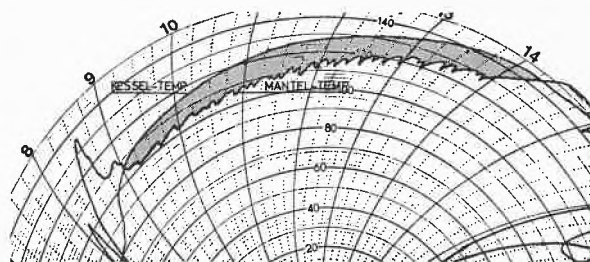


Abb. 3. Kesselregelung für temperaturprogrammierte Reaktionen



a) Empirisches Temperaturprogramm



b) Berechnetes Temperaturprogramm

Abb. 4. Stark exotherme Reaktion, Ablauf im Produktionsmaßstab

läuft die Reaktion völlig gleichmäßig und so langsam, daß jederzeit Sicherungsmaßnahmen möglich sind.

Abb. 5 zeigt, wie man mit dem Schnelldrucker des Computers die Simulationsergebnisse graphisch darstellen kann (die Kurven sind zur Verbesserung der Sichtbarkeit hier ausgezogen). Man erhält so in übersichtlicher Weise Aufschluß über viele Reaktionsvariable.

Um die Gültigkeit unseres Reaktionsmodells auch im Gebiet extremer Temperaturen sicherzustellen, haben

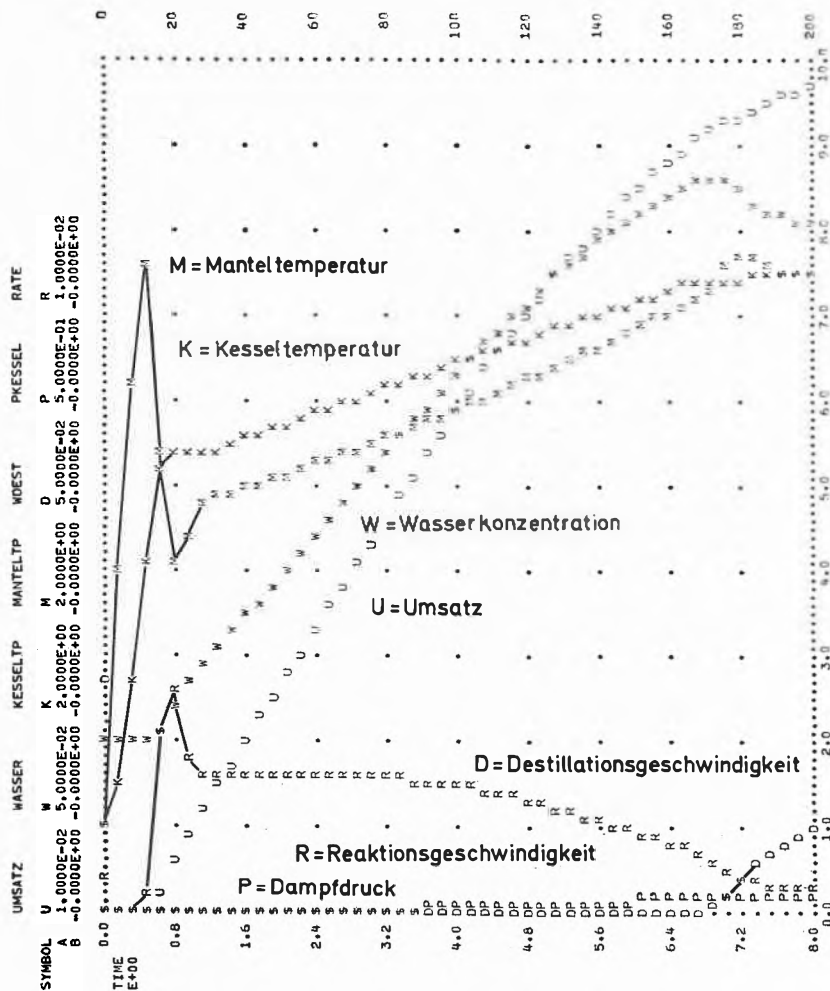


Abb. 5. Graphische Datenausgabe mit dem Schnelldrucker des Computers

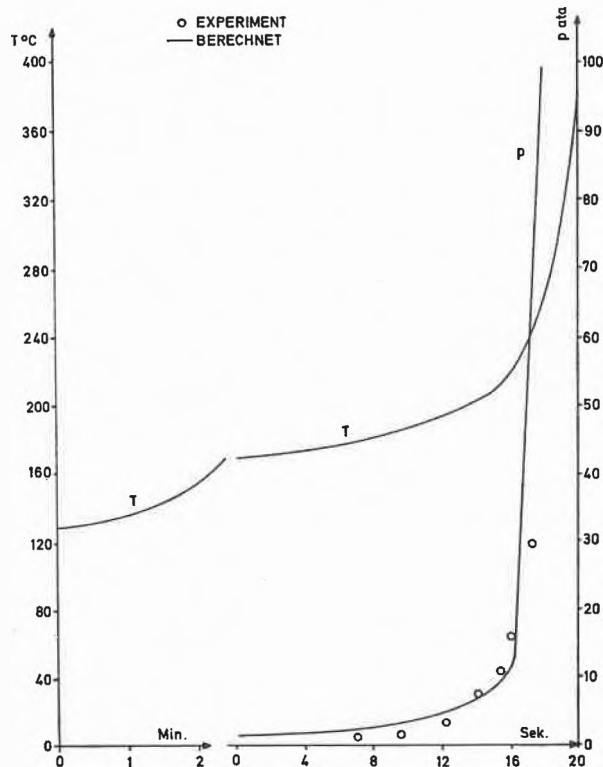


Abb. 6. Stark exotherme Reaktion. Durchgehen im 0,5-l-Autoklaven

wir die Reaktion in einem kleinen Autoklaven durchgehen lassen. Abb. 6 zeigt eine befriedigende Übereinstimmung von Berechnung und Experiment.

2.3 Optimales Gasdosierprogramm für eine Gas-flüssig-Reaktion³

Ein Harnstoff RA wird in Lösung durch Behandlung mit dem Amin B in den Harnstoff RB übergeführt.

Die Reaktion ließ sich im Labor befriedigend durchführen nach einer Vorschrift der Form: RA-Lösung aufwärmen, mit B begasen, aufarbeiten. Bei der Übertragung auf technischen Maßstab fielen Ausbeute und Produktqualität stark ab.

Eine kinetische Untersuchung zeigte, daß die Reaktion reversibel ist und daß sie begleitet ist von einer Zersetzung des Edukts (Abb. 7). Wird das Amin B zu rasch dosiert, so wird es weitgehend unverbraucht durch den Reaktor gespült, und das Edukt ist nach Abschluß

³ W. GAUTSCHI, V. KOHL, J. KONECNY und W. REGENASS, *Optimale Reaktionsbedingungen für die Um-Aminierung eines Harnstoffs*, 4. Europäisches Symposium für chemische Reaktionstechnik, Bruxelles 1968.

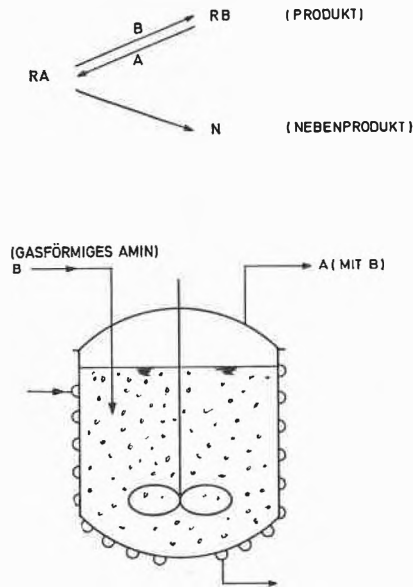


Abb. 7. Umaminierung eines Harnstoffes (Gas-flüssig-Reaktion)

der Dosierung nicht vollständig umgesetzt. Wird hingegen zu langsam dosiert, so wird die erwünschte Reaktion gebremst und die Zersetzungsreaktion begünstigt.

Die richtige Dosiergeschwindigkeit hängt ab von der Reaktionstemperatur und vom momentanen Umsatzgrad. Da der zeitliche Temperaturverlauf im technischen Reaktor ganz anders ist als im 1-Liter-Kolben, muß im technischen Maßstab auch anders dosiert werden.

Wenn die kinetischen Daten der Reaktion bekannt sind, braucht dieses Optimalprogramm nicht durch Probieren ermittelt zu werden, sondern es kann berechnet werden. Abb. 8 zeigt das Ergebnis der Optimierungsrechnung. Da eine kontinuierlich sich ändernde Dosiergeschwindigkeit technisch schwer zu realisieren ist,

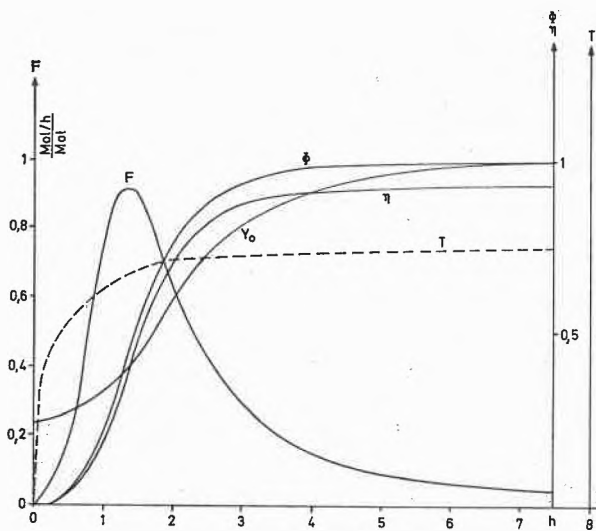


Abb. 8. Ablauf einer Umaminierung bei optimaler Amindosierung. F = Gaszufluß (Amin), Φ = Umsatz, η = Ausbeute, T = Temperatur, y_0 = optimale Abgaszusammensetzung (Molenbruch)

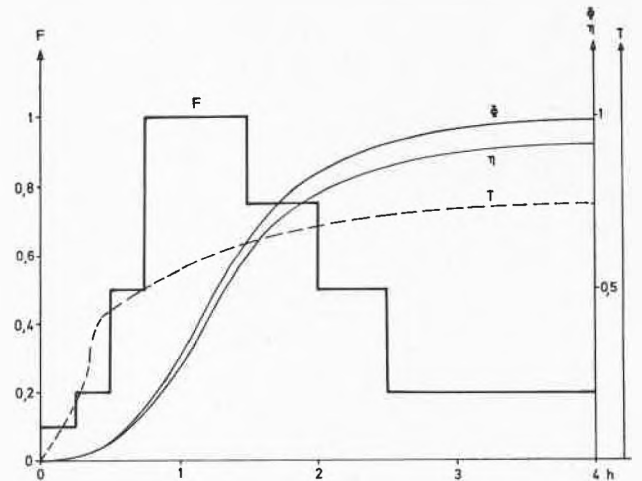


Abb. 9. Ablauf einer Umaminierung bei schrittweise konstanter quasi-optimaler Amindosierung. F = Gaszufluß, Φ = Umsatz, η = Ausbeute, T = Temperatur

wurde das Idealprogramm durch ein Treppenprogramm angenähert.

Abb. 9 zeigt den berechneten Verlauf von Temperatur, Umsatz und Ausbeute für diese Dosiervariante. Ein Ergebnis, das in der Praxis auf Anhieb bestätigt wurde.

Zu diesem Beispiel zwei Bemerkungen:

Erstens: Es handelt sich hier um eine Simulation mit Optimierung. Es werden nicht nur die Differentialgleichungen für Temperatur, Umsatz und Ausbeute gelöst, sondern es wird entlang der ganzen Integration zur Bestimmung der optimalen Dosiergeschwindigkeit eine quadratische Gleichung gelöst. Das ist eine Aufgabe, die auf Analogrechnern kaum zu lösen ist, die hingegen beim Digitalrechner völlig unproblematisch ist.

Zweitens: Ermittlung genauer kinetischer Daten ist eine aufwendige Angelegenheit. Im vorliegenden Fall werden bereits mit kinetischen Parametern, die um einen Faktor 2 falsch sind, Dosierprogramme errechnet, die innerhalb von 2% auf die optimale Ausbeute führen, während beim zunächst angewandten empirischen Programm die Rohmaterialkosten um 15% höher lagen, von den Qualitätsproblemen ganz zu schweigen. Das bedeutet, daß in diesem Fall bereits ein qualitatives Verständnis auf die richtige Reaktionsführung weist, und daß die zur Simulation nötigen Daten durch wenige gezielte Experimente erhalten werden können.

2.4 Regelsystem für einen Dampfphasen-Oxidationsreaktor⁴

Dieses letzte Beispiel soll zwei Dinge zeigen:

- Erstens, daß es möglich ist, sehr komplexe Systeme durch Simulation elementar zu behandeln;

⁴ E. GILLIARD, J. P. HUBER, A. MAUERHOFER, W. REGENASS und F. VEILLON, *Dynamisches Verhalten eines luftgekühlten Abschnittsreaktors zur Dampfphasen-Oxydation eines Kohlenwasserstoffs*, 4. Europäisches Symposium für chemische Reaktionstechnik, Bruxelles 1968.

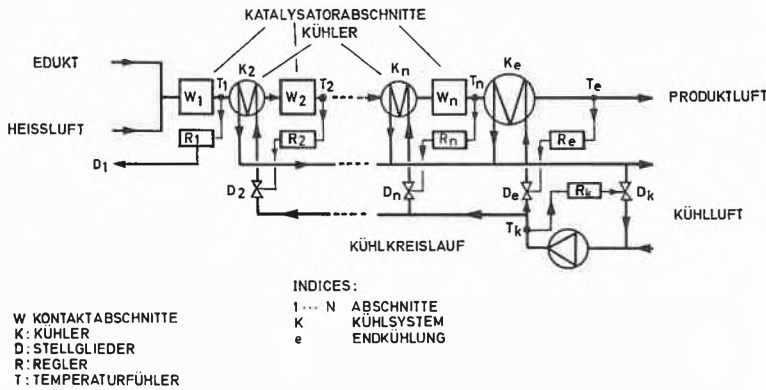


Abb. 10. Reaktor für Dampfphasenoxydation

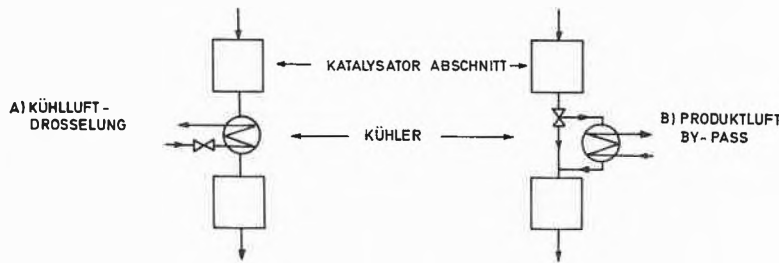


Abb. 11. Regelmöglichkeiten

– zweitens, daß es oft nicht möglich ist, eine gestellte Aufgabe in chemische, verfahrenstechnische und regelungstechnische Teilaufgaben zu zergliedern, sondern daß das Problem als Ganzes gelöst werden muß.

Bei Planung eines Dampfphasen-Oxidationsreaktors, eines sogenannten Abschnittsreaktors, in welchem adiabatisch arbeitende Katalysatorschichten und Zwischenkühler einander folgen (Abb. 10), war zu entscheiden:

- ob eine automatische Temperaturprofilregelung nötig sei (oder ob sich der Reaktor auch durch Handeinstellung der Zwischenkühler beherrschen lasse),
- ob man eine technisch einfache, aber theoretisch schwer überblickbare Kühlung wählen wolle (Variation des Kühlgasdurchsatzes in den Zwischenkühlern, Abb. 11a), oder ob das technisch aufwendige, jedoch sehr stabile Prinzip der Bypass-Kühlung nötig sei (Abb. 11b).

Aufgrund von weitgehend intuitiven Erwägungen wurde entschieden, ein automatisches Regelsystem einzubauen und durch Variation des Kühlgasdurchsatzes zu regeln. Als die Detailplanung der Anlage weitgehend abgeschlossen war, kamen Zweifel auf, ob das gewählte

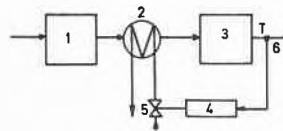


Abb. 12. Simuliertes System. 1 Katalysator, 2 Kühler, 3 Katalysator, 4 Regler, 5 Drossel, 6 Meßstelle

Regelsystem je funktionieren werde. Deshalb führten wir eine Simulationsstudie durch.

Das simulierte System bestand aus zwei Katalysatorschichten, ihrem Zwischenkühler und dem zugehörigen Regler (Abb. 12). Untersucht wurde das Verhalten des Systems gegenüber Störungen der Eintrittstemperatur, des Produktgasdurchsatzes usw., insbesondere aber das Anfahren, also der Beginn der stark exothermen Oxidationsreaktion.

Die exakte Behandlung dieses Problems würde die Lösung von partiellen Differentialgleichungen verlangen. Sie wäre mathematisch schwierig und würde einen hohen Rechenaufwand bedingen. Durch grobe Diskretisierung, d.h. durch Einführung von Raumelementen konstanter Konzentration und Temperatur, die mit ähnlichen Elementen durch Leitung und Konvektion in Beziehung stehen, läßt sich ein Modell bilden (Abb. 13),

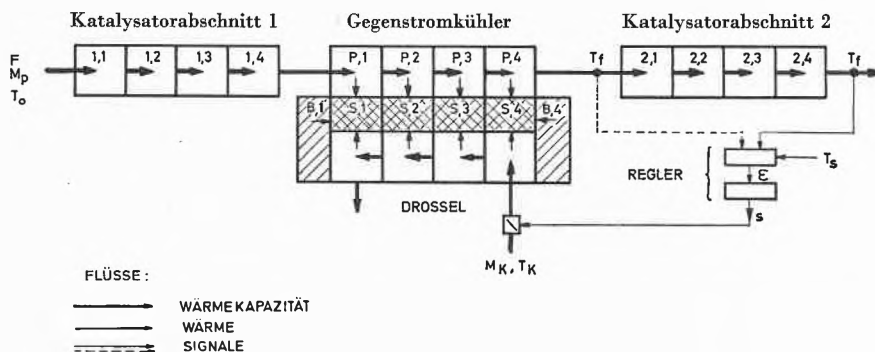


Abb. 13. Simulationsmodell für katalytischen Reaktor

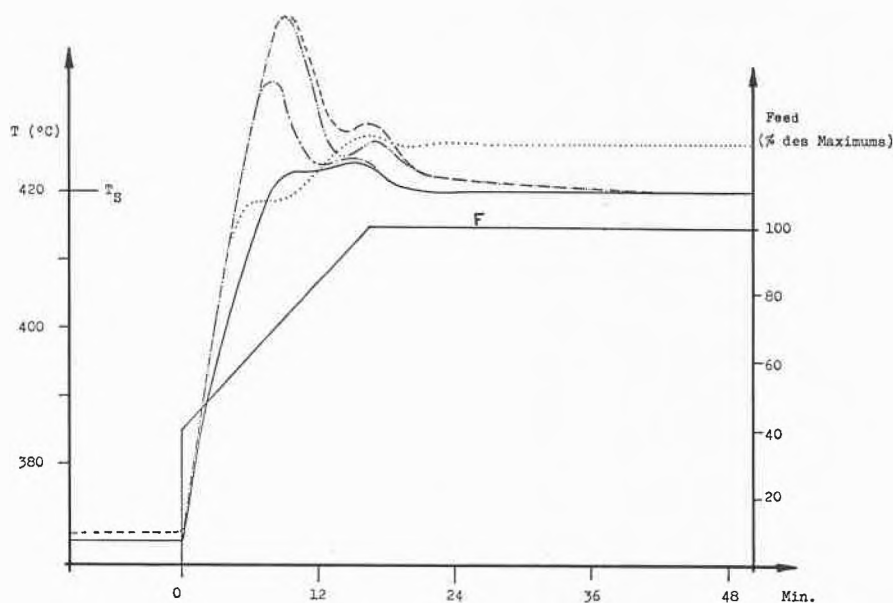


Abb. 14
Simulation des Anfahrvorgangs

Tabelle 1

Fühler- zeit- kon- stante Min.	Regler Typ	Propor- tional- bereich °C	Rück- stell- zeit Min.	Vor- halt Min.	Um- schaltung PD → PID
.....	.33 P	65	-	-	-
-----	.33 PI	75	4.6	-	-
-----	.33 PID	55	2.7	.65	nein
.....	2.0 PID	55	5.0	1.2	nein
-----	.33 PID	55	2.7	.65	ja

das die Realität genügend genau wiedergibt und das sehr einfach zu behandeln ist. Abb.14 zeigt einige Simulationsergebnisse zum Anfahrvorgang. Dargestellt ist der Einfluß des Reglertyps bzw. der Trägheit der Temperaturfühler auf den Temperaturverlauf am Austritt der Katalysatorschicht.

Die Studie ergab, daß je nach Annahme der Reaktionsparameter (die vorliegenden Daten streuten stark, verursacht durch eine auch im technischen Reaktor zu erwartende Variation der Eduktqualität) ein automatisches Regelsystem nötig oder überflüssig sei, daß aber das geplante Regelsystem seinen Zweck auf jeden Fall erfülle.

Dieses Ergebnis hat sich voll bestätigt, so gut, daß uns gesagt worden ist, wir hätten durch Simulation ein nicht vorhandenes Problem gelöst.

3 Kommentar

Unsere bisherigen Simulationserfahrungen lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Stärker als in vielen anderen Einsatzgebieten der Simulation (etwa dem Maschinenbau, der reinen Regelungstechnik, der Raumfahrt) müssen in der Chemie Simulationsstudien auf Experimenten basieren.
2. Der Programmieraufwand im engeren Sinn, d. h. die Übersetzung eines Formelschemas in die Sprache des Rechners und die Fehlersuche (das «debugging»), fällt im Rahmen einer solchen Bearbeitung kaum ins Gewicht. Ein einfaches Programm, wie etwa dasjenige für die Diazozersetzung, läuft innert Stunden fehlerfrei. Auch die Programmierung des kompliziertesten hier gezeigten Beispiels nahm nicht mehr als eine Woche in Anspruch. Zeitraubend ist die Vorbereitung der Daten, der detaillierte Vergleich von Rechenergebnissen und Experimenten, die Modellanpassung und die Durchführung der in diesem Rahmen nötig werdenden ergänzenden Experimente.
3. Ein Nutzen der Simulation – sei es durch eine Beschleunigung der Problemlösung, durch Reduktion des Gesamtaufwandes oder durch Ergebnisse, die sich mit rein experimentellen Mitteln nicht erreichen ließen – wird nur dann erreicht, wenn Experiment und Berechnung in enger Wechselwirkung miteinander geplant werden.

Die Simulation ist im Rahmen einer solchen Bearbeitung ein Hilfsmittel der Analyse und der Ausarbeitung.

Haupthindernis für ihren verbreiteten Einsatz in der Chemie ist nicht ein Mangel an Rechnerkapazität und auch nicht mehr ein Mangel an Leuten, die Computer programmieren können, sondern mangelndes Interesse an quantitativ-mechanistischen Modellen bei vielen Chemikern.