



# Technische Chemie

Arbeitsgruppe A. Schönbacher

## Simulation eines homogenen Semibatchreaktors

Rainer Braun, Markus Frilling, Axel Schönbacher

### 1 Problemstellung

Im Bereich der chemischen Sicherheitstechnik werden alle drei Gefahrenquellen für gekühlte chemische Reaktoren behandelt, in denen i.a. komplexe Reaktionen (Reaktionsnetzwerke) ablaufen. Insbesondere bei industriellen Produktionsprozessen laufen neben der erwünschten (Haupt-) Reaktion, die zum Zielprodukt führt, meist mehrere unerwünschte Nebenreaktionen ab, wodurch auch umweltrelevante (z.B. toxische) Reaktionsprodukte entstehen können.

### 2 Modellierung

#### Differenzielle Stoffmengenbilanz

$$\frac{dn_i}{dt} = \underbrace{-\text{div}(u n_i)}_{\text{erzwungene Konvektion}} + \underbrace{\text{div}(D_i \text{grad } n_i)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{V \sum_j \nu_{ij} r_j}_{\text{Reaktion}}$$

#### Differenzielle Wärmebilanz

$$\frac{d(\rho c_p T)}{dt} = \underbrace{-\text{div}(\rho c_p T u)}_{\text{erzwungene Konvektion}} + \underbrace{\text{div}(\lambda \text{grad } T)}_{\text{Wärmeleitung}} + \underbrace{\sum_j r_j (-\Delta H_{Rj})}_{\text{Reaktionsenthalpie}}$$

Durch die numerische Lösung des i.a. sehr steifen Differenzialgleichungssystems (gegeben durch die Bilanzgleichungen) erhält man z.B. Stoffmengen- und Temperaturverläufe im Reaktor.

### 3 Beispiel für eine komplexe Reaktion: Trichlorphenolsynthese

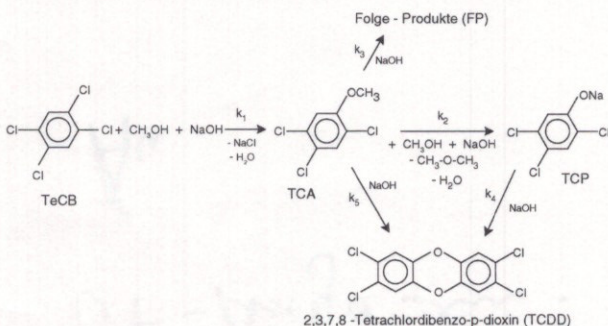


Abb. 1: Reaktionsnetzwerk der TCP-Synthese nach dem Boehringer-Verfahren  
 1,2,4 2-stufige Folgereaktion  
 1,5 und 1,3 1-stufige Folgereaktionen  
 2,3,5 Parallelreaktionen bezüglich TCA

### 4 Simulation — Beispiele

#### Normalbetrieb des 10l Labor-SBR (Abb. 2)

Wählt man die Parameter der Differenzialgleichungen entsprechend den im realen Reaktor herrschenden Bedingungen, kann die Simulation gut mit den in einem 10l Laborreaktor ermittelten Daten verglichen werden.

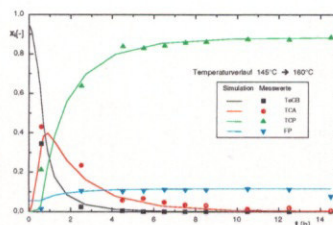


Abb. 2: Stoffmengenverläufe des isothermen 10l Labor-SBR: bestimmungsgemäßer Betrieb

#### Gestörter Betrieb des technischen Betriebs-SBR (Abb. 3)

Es werden ausgewählte Störfall-Szenarien berechnet. Eine mögliche Störung ist der Ausfall der Kühlung.

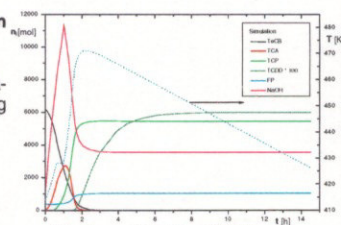


Abb. 3: Stoffmengenverläufe des isothermen Betriebs-SBR: gestörter Betrieb infolge Ausfalls der Kühlung bei t = t\_s = 1h

#### Modifizierte Reaktionsführung (Abb. 4)

Durch systematische Variation der Parameter wird mit geringem Zeitaufwand eine modifizierte Reaktionsführung gefunden. Der Vorteil dieser Reaktionsführung (Abb.4) wird durch Tab.1 verdeutlicht:

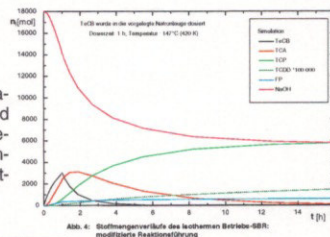


Abb. 4: Stoffmengenverläufe des isothermen Betriebs-SBR: modifizierte Reaktionsführung

Zudosierte Komponente	T <sub>R</sub> [K]	t <sub>R</sub> [h]	X <sub>TeCB</sub> [%]	X <sub>TCA</sub> [%]	X <sub>TCP</sub> [%]	X <sub>TCDD</sub> [ppm]	X <sub>FP</sub> [%]
NaOH (Normalbetrieb)	428	14,5	0,0091	0,9270	88,093	3,969	10,969
TeCB (modifiziert)	420	16	0,0013	1,6636	88,516	2,548	9,818

Tab. 1: Vergleich der Stoffmengenanteile bei modifizierter Reaktionsführung und bei Normalbetrieb

#### Variation der Temperaturführung (Abb. 5)

Sowohl bei der modifizierten Reaktionsführung als auch beim Normalbetrieb ist für die isotherme Reaktionsführung ein hoher Mess- und Regelaufwand nötig. Nicht nur aufgrund des höheren Aufwands der isothermen Reaktionsführung, sondern auch aus sicherheitstechnischen Überlegungen wurde untersucht, ob dieser Prozess auch mit isoperiboler Temperaturführung sinnvoll durchführbar ist.

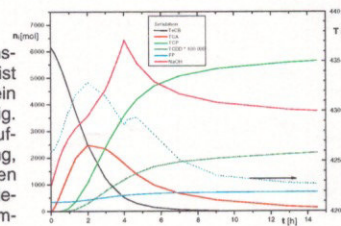


Abb. 5: Stoffmengenverläufe des isoperibolen 10l Labor-SBR: bestimmungsgemäßer Betrieb

Temperaturführung	t <sub>R</sub> [h]	X <sub>TeCB</sub> [%]	X <sub>TCA</sub> [%]	X <sub>TCP</sub> [%]	X <sub>TCDD</sub> [ppm]	X <sub>FP</sub> [%]
isotherm (428 K)	14,5	0,0091	0,9270	88,093	3,969	10,969
isoperibol (426 K, t <sub>m</sub> =4h)	14,5	0,0318	2,236	86,478	3,879	11,253

Tab. 2: Stoffmengenanteile der isothermen und der isoperibolen Temperaturführung

### Literatur

- J. Steinbach: Chemische Sicherheitstechnik, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1995)
- R. Braun, A. Schönbacher: Simulation von Semibatchprozessen am Beispiel einer komplexen, technischen Reaktion. in: Chemische Reaktionen - Erkennung und Beherrschung sicherheitstechnisch relevanter Zustände und Abläufe, Praxis der Sicherheitstechnik Vol. 4 S.157-169, DECHEMA 1997
- P. Deuffhard, U.Nowak, U.Poekle: Eulsim (Code: FORTRAN 77), Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik, Berlin

### 5 Folgerungen und Ausblick

Der Vorteil der Simulation gegenüber klassischen Simplexverfahren zur Optimierung der Prozessführung liegt neben der Zeitersparnis auch in ihrer Vielseitigkeit. Es kann (s. Abschnitt 4) ohne großen Zeitaufwand sowohl die Reaktionsführung als auch die Temperaturführung des Verfahrens variiert werden. Die Simulation ist im Gegensatz zu klassischen Optimierungsverfahren auch auf andere Anlagen anwendbar. Darüber hinaus lassen sich auch

sicherheitstechnische Fragestellungen beantworten. Allerdings werden als Grundlage der numerischen Simulation die reaktionskinetischen und thermodynamischen Daten benötigt, die je nach Reaktionssystem teilweise schwierig zu ermitteln sind. Noch größerer Forschungsbedarf besteht für die Simulation von Reaktoren, insbesondere bei zusätzlicher Berücksichtigung der Makrokinetik.