

Diss. ETH Nr. 12607

Stufengerechte Beurteilung und Optimierung der thermischen Prozesssicherheit mittels dynamischer Modellierung

Abhandlung

Zur Erlangung des Titels

Doktor der Technischen Wissenschaften

der

Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

Andreas Harald Keller

Dipl. Chem.-Ing. ETH

geboren am 24. September 1967

von Hugelshofen und Dotnacht TG

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. K. Hungerbühler, Referent

Prof. Dr. M. Morbidelli, Korreferent

Zürich, 1998

Abstract

Increasing economical, ecological and safety requirements for chemical production processes demand an assessment of the predicted behaviour at every stage of process development. For instance in the field of process safety, thermal behaviour not only under normal conditions but also in the case of a cooling failure has to be considered. Although well-developed methods for the assessment and the optimisation of the thermal safety are available, in general they are considered too late within the time frame of process development.

As a contribution to closing such gaps, stage-consistent modelling of the relevant system in the development phase under consideration is suggested. The focus of the present study is the in fine chemicals production widely used semibatch reactor. In order to assess the thermal risk arising from alternative synthesis routes, it is sufficient to use an adiabatic model of the chemical system. Optimisation during the process development phase requires that the physico-chemical processes, including contacting scheme and heat production, have to be modelled. In the design stage, when the conception and layout of the equipment takes place, a model has to be set up which describes the dynamic behaviour of the overall system including the cooling device and the control system. Whereas the needed thermodynamic data are often easily available, kinetic data are hardly obtainable by experiment or literature.

For application in the early stages of process development, a method based on dynamic differential scanning calorimetry (DSC) was studied. This method permits an early estimation of the probability of thermal risk, expressed by the time to maximum rate under adiabatic conditions (TMR_{ad}). Because autocatalytic reactions need to be considered separately, the DSC-Method was extended for their identification. By means of a mathematical description of the DSC-equipment and of different reaction types, it was possible to simulate adiabatic temperature curves as well as dynamic and isothermal DSC curves. The reliability of the estimation method could be shown by comparing the TMR_{ad} -values derived from these curves using different methods including the estimation

method. The experimental adiabatic dewar and isothermal DSC measurements showed a good agreement with the results derived from dynamic simulations.

For the development of semibatch processes, a methodology is proposed which includes an optimisation on the basis of dynamic process modelling. If the optimisation is done by dynamic programming, it is possible to include several constraints. The objective function used consists of a term which describes the economic performance, and a penalty term; the penalty term describes the deviation from the constraints. A minimal acceptable TMR_{ad} and a maximal removable heat release rate under normal conditions were chosen as constraints. To describe the economic performance the yield or the production costs were used. By means of two case studies, it could be shown that modifying the feed profile leads to an increase of the economic performance while maintaining the safety constraints at the same time.

In order to assess the dynamic behaviour of the overall system, consisting of chemicals and their reactions, process and equipment, the process model used for the optimisation has to be extended by the equipment. The emphasis has to be put on the process dynamics resulting from the inertness of the cooling device and the control system. Using the production process of a vitamin intermediate as a case study, it could be shown that the dynamic behaviour of the overall equipment can be described well by a dynamic simulation model. In the case studied, it was possible to check the transfer of a process alternative to an existing production plant and to optimise the control parameters.

By means of different case studies, it could be shown that the regular integration of dynamic modelling in process development, together with a continuous adaptation of the models according to the required degree of complexity of a particular stage can be highly beneficial.

Zusammenfassung

Ökonomische, ökologische und sicherheitstechnische Anforderungen an einen chemischen Produktionsprozess verlangen auf allen Stufen der Prozessentwicklung eine vorausschauende Beurteilung des Prozessverhaltens. Zum Beispiel muss zur Beurteilung der Prozesssicherheit das thermische Verhalten im Normalbetrieb und bei einer Kühlpanne abgeschätzt werden. Obwohl ausgereifte Methoden zur Beurteilung und Optimierung der thermischen Prozesssicherheit vorhanden sind, werden sie allgemein erst zu spät auf der Zeitachse der Entwicklung in die Entscheidungsfindung miteinbezogen.

Als Beitrag zur Schliessung solcher Lücken wird eine stufengerechte Modellierung des auf der jeweiligen Entwicklungsstufe relevanten Systems vorgeschlagen. Als Untersuchungsgegenstand steht der in der Spezialitätenchemie weitverbreitete Semibatchreaktor im Zentrum. Zur Beurteilung alternativer Synthesewege bezüglich ihres thermischen Risikos reicht in der Verfahrensforschung die Modellierung des adiabaten Systems aus. In der Verfahrensentwicklung müssen zur Optimierung die physikalisch-chemischen Vorgänge inklusive der Reaktionsführung modelliert werden. Für die in der Stufe der Anlageprojektierung stattfindende Konzipierung und Dimensionierung des Reaktors muss schliesslich ein Modell erstellt werden, welches das dynamische Verhalten des Gesamtsystems inklusive Kühlkreislauf und Regelsystem beschreibt. Die notwendigen thermodynamischen Daten sind oft aus der Literatur verfügbar. Kinetische Daten sind meist weder aus Literatur noch durch Experimente leicht zugänglich.

Für den Einsatz auf frühen Entwicklungsstufen wurde eine Methode untersucht, welche die Abschätzung der Eintrittswahrscheinlichkeit eines thermischen Runaways erlaubt. Die Methode basiert auf der Abschätzung der TMR_{ad} (time to maximum rate under adiabatic conditions) aus temperaturprogrammierten DSC-Messungen (differential scanning calorimetry). Da autokatalytisch ablaufende Reaktionen gesondert betrachtet werden müssen, wurde weiter eine Methode zu deren frühzeitigen Identifikation entwickelt. Durch die mathematische

Beschreibung der Messapparatur und von verschiedenen Reaktionstypen konnten sowohl der adiabate Temperaturverlauf als auch temperaturprogrammierte und isotherme DSC-Kurven simuliert werden. Durch Vergleich verschiedener Methoden zur Ermittlung der TMR_{ad} konnte auf dieser Datenbasis die Zuverlässigkeit der Schätzmethode gezeigt werden. Die Anwendung auf experimentelle Druck-Wärmestau-Versuche und isotherme DSC Messungen zeigte eine gute Übereinstimmung mit den durch dynamische Simulation erhaltenen Resultaten.

Für die Entwicklung von Semibatch-Verfahren wird eine Methodik vorgeschlagen, welche die Optimierung auf der Basis dynamischer Prozessmodellierung beinhaltet. Die Optimierung wird mit dynamischer Programmierung durchgeführt. Die dazu notwendige Zielfunktion setzt sich dabei aus einem Ökonomieterm und einem Strafterm zusammen. Der Strafterm beschreibt die Abweichung von der einzuhaltenden Randbedingung. Als Randbedingungen wurden eine minimal akzeptierte TMR_{ad} und eine maximal abführbare Wärmeleistung im Normalbetrieb gewählt. Als Ökonomieterm wurden die Ausbeute oder die Produktkosten verwendet. Anhand zweier Fallbeispiele konnte gezeigt werden, dass durch Anwendung eines modifizierten Dosierprofils eine bessere ökonomische Leistung möglich ist; und dies unter gleichzeitiger Einhaltung der Randbedingungen aus dem Sicherheitsbereich.

Zur Beurteilung des dynamischen Verhaltens des sich aus Chemie, Verfahren und Apparatur zusammensetzenden Gesamtsystems wurde das in der Optimierung verwendete Verfahrensmodell um das Apparatemodell erweitert. Schwerpunkt ist dabei die sich aus der Trägheit des Kühlsystems und aus dem Regelungskonzeptes ergebende Dynamik. Im betrachteten Fallbeispiel ermöglichte dies die modellbasierte Überprüfung der Umsetzbarkeit einer Verfahrensalternative in einen bestehenden Betriebsreaktor und die Optimierung der Reglereinstellungen.

Anhand von Fallbeispielen konnte gezeigt werden, dass dynamische Modellierung als ständiger Begleiter bei einer Prozessentwicklung durch laufende Anpassung der Modelle an die geforderte Komplexität wertvolle Dienste leistet.