

**Zur allgemeingültigen Festlegung
der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen von
Alkoxilierungsreaktoren**

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der
Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung
des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur

Robby Fröhlich
aus Cottbus

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Werner Witt
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Manfred Güsewell

Tag der mündlichen Prüfung: 09.05.2003

Zusammenfassung

Alkoxilierungsreaktionen enthalten u.a. aufgrund der hohen Reaktionsenthalpie und der Stoffeigenschaften ein hohes Gefährdungspotential. Die Absicherung der Reaktoren hinsichtlich durchgehender Reaktionen kann durch konstruktive Maßnahmen sowie prozesstechnische Vorkehrungen erfolgen. Die Begrenzung der Konzentration des Epoxids als alternatives Schutzkonzept gewinnt zunehmend an Bedeutung, wobei selbst ein spontanes Durchgehen der Reaktion nicht zu einer Gefährdung führt. Diese Arbeit ist primär auf die Anwendung der zuletzt angeführten Methode ausgerichtet. Ein experimenteller Ansatz findet seine Grenzen in der Vielzahl der zu untersuchenden Stoffsystemkombinationen. Der in dieser Arbeit zugrunde gelegte theoretische Ansatz zielt demgegenüber auf eine durchgängige und allgemeingültige Vorausberechnung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen von Alkoxilierungsreaktoren unter Berücksichtigung der Design- und Betriebsparameter.

Abstract

Alkoxylation reactions contain a high hazard potential due to the high reaction enthalpy and the material properties. The security of the reactors regarding runaway reactions can take place via constructional measures as well as process-technical precautions. The limitation of the concentration of the epoxy is getting more and more important as a alternative protection concept, so that even spontaneous runaway of the reaction does not lead to an serious danger situation. This work is primarily aligned to the application of the last named method. Experimental approach has his borders in the multiplicity of the material system combinations which have to be examined. The theoretical approach put in this work aims in contrast to this at a continuously and generally predetermination of the safety-relevant operation limits of Alkoxylation reactions with consideration of the Design and operating parameters.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl Anlagentechnik und Sicherheitstechnik der Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter.

Dem Inhaber des Lehrstuhls Anlagentechnik und Sicherheitstechnik Herrn Professor Dr.-Ing. W. Witt, der die Durchführung dieser Forschungsarbeit ermöglichte, gilt mein besonderer Dank. Seine außerordentliche Unterstützung und die großzügig gewährte wissenschaftliche Betätigungsfreiheit sowie die konstruktiv kritischen Diskussionen trugen wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Herrn Prof. Dr. Ing. M. Güsewell, dem Inhaber des Lehrstuhls Thermodynamik/Thermische Verfahrenstechnik der Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, danke ich besonders für die Übernahme des Koreferates und für seine Anregungen, die für mich von großem Wert waren.

Meinem Kollegen Herrn Dr. Fred Compart danke ich für die Anregungen, die ich für die Endfassung der Arbeit entgegen nehmen konnte. Ebenso bedanke ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls Anlagentechnik und Sicherheitstechnik sowie allen Studienarbeitern und studentischen Mitarbeitern, die mich bei meiner Arbeit durch fachlichen Rat und gute Zusammenarbeit unterstützen. Stellvertretend für die studentischen Mitarbeiter möchte ich besonders Frau Sabine Schwidder und Marina Rakova nennen. Der Fakultätswerkstatt des Institutes Verfahrenstechnik der BTU Cottbus, insbesondere Herrn Krensel und Herrn Müller-Fehn, danke ich für den stets raschen technischen Support.

Herrn H. Liebs von der Firma Henkel / Cognis danke ich für die Hinweise und Empfehlungen, die einen schnellen Aufbau der Versuchsapparatur ermöglichten. Weiterhin danke ich den Mitarbeitern aus anderen Institutionen und aus der Industrie, insbesondere Frau Dr. U. Rockland und Frau Annett Knorr von der Projektgruppe -Sichere Führung exothermer Reaktionen- der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, und Dr. Bublitz von der Firma C3 Analysetechnik sowie dem Fachausschuss Sicherheitstechnik der Dechema, die durch ihr Interesse und viele Diskussionen wesentliche Anregungen für diese Arbeit gaben.

Abschließend danke ich meiner Familie, die mir stets und in jeder Hinsicht einen beträchtlichen Rückhalt gewährte.

Cottbus, im Mai 2003

Robby Fröhlich

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zielstellung der Arbeit	1
1.2	Stand der Forschung und Technik	2
1.2.1	Schutzeinrichtungen	2
1.2.2	Modellgestützte Untersuchungen	5
2	Untersuchungen zu Epoxid/Fettstoff Gemischen	7
2.1	Thermodynamisches Phasengleichgewicht – Experimentelle Untersuchungen	7
2.1.1	Versuchsapparatur	9
2.1.2	Versuchsdurchführung	12
2.1.3	Versuchsergebnisse	14
2.1.4	Betrachtung der Mess- und Auswertefehler	17
2.2	Thermodynamisches Phasengleichgewicht – Theoretische Untersuchungen	23
2.2.1	Grundlagen der Vorausberechnung	23
2.2.2	Validierung der Vorausberechnung	27
2.3	Mischungsdichte der Flüssigkeit – Experimentelle Untersuchungen	41
2.3.1	Versuchsapparatur	42
2.3.2	Versuchsdurchführung	42
2.3.3	Versuchsergebnisse	43
2.4	Mischungsdichte der Flüssigkeit - Theoretische Untersuchungen	44
3	Entwicklung einer Methode zur allgemeingültigen Vorhersage der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen	49
3.1	Ausgangssituation	49
3.2	Lösungskonzept	51
3.3	Grundlagen des Simulationsmodells	52
3.3.1	Annahmen	54
3.3.2	Bilanzgleichungen für das adiabate Modell	54
3.3.3	Lösungsansatz zur Berechnung der Sicherheitsgrenze	57
3.3.4	Berechnungsmethoden für die Stoffeigenschaften	57
3.3.5	Anlagerungsgrad	63
3.4	Programmbeschreibung	65
3.4.1	Programmstruktur	65
3.4.2	Programmierungsumgebung	66
3.4.3	Hauptmodul Durchgehende Reaktion	67
3.4.4	DAG-Modul und Lösung des Differential-Algebraischen-Gleichungssystems	70
3.4.5	Hauptmodule Sicherheitsgrenzen	72
3.5	Validierung des Modells mit Untersuchungen durchgehender Reaktionen	78
3.5.1	Versuchsapparatur	78
3.5.2	Versuchsdurchführung	79
3.5.3	Versuchsergebnisse	80
3.6	Ergebnisse der Simulation	85
3.6.1	Berechnung der Sicherheitsgrenzen für einen Füllgrad von 50%	87
3.6.2	Berechnung der Sicherheitsgrenze für einen Füllgrad von 70%	92
3.6.3	Zusammenführung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	99
3.7	Sensitivitätsanalyse	102
3.7.1	Vorgehensweise für dynamische Problemstellungen	102
3.7.2	Einfluss von Parameterunsicherheiten auf die Simulation durchgehender Reaktionen	105

3.7.3	Einfluss von Parameterunsicherheiten auf die Berechnung der Sicherheitsgrenzen	113
3.7.4	Der Vertrauensbereich der Sicherheitsgrenze	117
4	Technische Anwendung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen	119
4.1	Angewandte Alkoxilierungsverfahren	119
4.2	Technische Anwendung	121
4.2.1	Die Beurteilung des Normalbetriebes	121
4.2.2	Die Charakterisierung des Wirkungsbereiches der PLT-Schutzeinrichtungen	122
4.2.3	Die Erweiterung des Produktionsbereiches	123
4.2.4	Die Modifizierung von PLT-Schutzeinrichtungen	124
5	Zusammenfassung und Ausblick	125
	Symbolverzeichnis	128
	Literaturverzeichnis	133
	Anlagen	138
Anlage A.1	Thermodynamisches Phasengleichgewicht –Messwerte	138
Anlage A.2	Beschreibung der Änderung des Gemisches mit dem Anlagerungsgrad	140
Anlage A.3	Beschreibung der Octave-Funktionen	141
Anlage A.4	Koeffizienten der Sicherheitsgrenzen für 60 Stoffsysteme	183

1 Einleitung

1.1 Zielstellung der Arbeit

Sicherheitstechnische Untersuchungen und ihre Umsetzung in Sicherheitskonzepten sind in der chemischen Industrie seit jeher eine zentrale Aufgabe. Chemieanlagen, insbesondere chemische Reaktoren, müssen sowohl bei bestimmungsgemäßem Betrieb als auch bei Abweichungen von den regulären Prozess- und Verfahrensparametern sicher betrieben werden, um Gefahren für Mensch und Umwelt zu vermeiden.

Verfahrens- oder anlagenbedingte Störungen beim Betrieb chemischer Anlagen können unter bestimmten Bedingungen zu unkontrolliert durchgehenden Reaktionen führen, bei denen Drücke und Temperaturen die Auslegungsgrenzen von Reaktoren überschreiten können [Nguyen 1994, Fauske 1985, Balakotaiah 1995]. Bei exothermen Prozessen können unzulässige Druck- und Temperaturerhöhungen beispielsweise in Verbindung mit unzureichender Wärmeabfuhr auftreten. Infolge steigender Temperatur erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell und die Reaktion läuft immer schneller ab. Dieser Vorgang wird als durchgehende Reaktion oder Runaway Reaction bezeichnet [TAA 1994, Zhang 1996, Geer 1998]. Die Reaktoren müssen demzufolge abgesichert werden.

Derartige Störungen sind nur dann sicher beherrschbar und die Risiken einer durchgehenden Reaktion vermeidbar, wenn vor der Auslegung des Reaktors die Prozesse während des Ablaufes von chemischen Reaktionen bei Störungen bekannt sind [Gustin 1993, Grewer 1994, Grewer 1997, Pilz 1985, Hugo 1997]. Aus sicherheitstechnischen Untersuchungen lassen sich Sicherheitskriterien und Sicherheitsmaßnahmen zur Beherrschung ableiten [Balakotaiah 1997, Westerink 1988, Morbidelli 1998, Hugo 1985, Steensma 1990]. Ziel der theoretischen und experimentellen Methoden ist es, Gefahrenpotentiale schon während der Entwicklungsphase eines Verfahrens zu identifizieren und zu bewerten [TAA 1994].

Die Gefahren bei exothermen Reaktionen resultieren im wesentlichen aus der freigesetzten Energiemenge sowie aus der Art und Menge der beteiligten Stoffe. Das Gefährdungspotential wird dabei durch die Stoffeigenschaften der Reinstoffe und Stoffgemische, durch die Reaktionssystemparameter sowie die ablaufenden thermo-physikalischen Vorgänge bestimmt [TAA 1994].

Insbesondere die Alkoxilierungsreaktionen enthalten typischerweise ein hohes Gefährdungspotential unter anderem aufgrund der hohen Reaktionsenthalpie und der Stoffeigenschaften [Eberz 1995, Witt 1994, Witt 1995b]. Alkoxilierungsprozesse werden von vielen Unternehmen in zahlreichen Variationen, zum Beispiel zur Herstellung von Tensiden, gehandhabt. Größere Produzenten stellen teilweise über 1000 unterschiedliche Produkte her. Dabei handelt es sich zumeist um Reaktionen von Ethylen- bzw. Propylenoxid (Epoxide) mit Fettstoffen. Es werden beispielsweise definierte Mengen Ethylenoxid, Fettsäure und

Katalysator bei konkreten Betriebsbedingungen in Semibatch-Fahrweise zusammengebracht. Als Produkt entsteht ein Fettsäureethoxilat, das noch zu konfektionieren ist.

Die Absicherung der Reaktoren hinsichtlich durchgehender Alkoxilierungsreaktionen kann durch verschiedene Maßnahmen wie Sicherheitsventile, Berstscheiben, schlagartiges Einbringen von Inhibitoren etc. erfolgen. Eine weitere zunehmend an Bedeutung gewinnende Maßnahme besteht in der Begrenzung der Konzentration des Epoxids als alternatives Schutzkonzept, so dass selbst ein spontanes Durchgehen der Reaktion nicht zu einer Gefährdung des Reaktors und seiner Umgebung führt.

Diese Arbeit ist primär auf die Anwendung der zuletzt genannten Methode ausgerichtet. Dabei wird insbesondere die Bestimmung der betreffenden sicherheitstechnisch begründeten Betriebsgrenze (nachfolgend auch als Sicherheitsgrenze bezeichnet) unter Berücksichtigung der Design- und Betriebsparameter des Reaktors verfolgt. Bisher wurden Sicherheitsgrenzen in der Regel unter anderem auch wegen der großen Produktvielfalt nur punktuell mit sehr hohem Aufwand auf Basis experimenteller Untersuchungen bestimmt. In dieser Arbeit wird demgegenüber ein theoretisch fundierter Ansatz zugrunde gelegt. Dieser Ansatz zielt auf die allgemeingültige Vorhersage sowie durchgängige Festlegung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen auf Basis der Simulation durchgehender Reaktionen. Bei der Umsetzung der Sicherheitsgrenzen als Schutzkonzept in der Praxis sind Effizienzsteigerungen des Prozesses und die Herstellung modifizierter Produkte durch die Erweiterung des Produktionsbereiches sowie eine umfassende Absicherung der Reaktionen möglich.

1.2 Stand der Forschung und Technik

1.2.1 Schutzeinrichtungen

Die Sicherheitskonzepte für Chemieanlagen beruhen auf unterschiedlichen Maßnahmen, mit dem Ziel, Gefahrenpotentiale möglichst gering zu halten. Zur Beherrschung der Gefahren mit unzulässigen Druck- und Temperaturerhöhungen bei der Durchführung von exothermen Reaktionen sind verschiedene Maßnahmen bekannt [Witt 1995b, Witt 1995c, Schmidt 2000, Steinbach 1995], die zum Teil bereits in der betrieblichen Praxis angewendet werden. Hierzu gehören:

- Druckentlastungseinrichtungen,
- Einrichtungen zur Gewährleistung der Reaktionsbedingungen,
- Notkühlsysteme,
- sicherheitstechnisch adäquate Auslegung von Apparaten,
- Einrichtungen zur Unterbrechung gefährlicher Reaktionsverläufe und
- Einrichtungen zur Begrenzung des Reaktandenpotentials

Inhalt und Grenzen dieser Maßnahmen werden im folgenden kurz beschrieben.

Druckentlastungseinrichtungen

Die herkömmliche Variante zur Absicherung von Alkoxilierungsreaktoren gegen Bersten ist die Verwendung von Sicherheitsventilen oder Berstscheiben. Diese sind oft nur dann hinreichend wirksam, wenn deren Ansprechdruck nahe dem Betriebsdruck liegt [Fischer 1985, Rogers 1997], da die Reaktionsgeschwindigkeit und damit der Druck exponentiell mit der Temperatur ansteigt. Bei Erreichen des Ansprechdruckes öffnet das Sicherheitsventil oder die Berstscheibe und ein Teil des Reaktionsinhaltes wird abgeleitet. Das Bersten des Reaktors wird somit verhindert.

Bei der Ableitung von Stoffen aus Druckentlastungseinrichtungen ist darauf zu achten, dass dies gefahrlos erfolgt. Aufgrund der Toxizität und der cancerrogenen Eigenschaften der Epoxide sind nachgeschaltete Einrichtungen, wie z.B. Auffangbehälter oder Abscheider/Kondensator-Systeme in das Sicherheitskonzept einzubeziehen (siehe Störfallverordnung).

Einrichtungen zur Gewährleistung der Reaktionsbedingungen

Bei kontinuierlich geführter Reaktion muss beispielsweise zur sicheren Prozessführung der Überschuss eines Reaktionspartners oder des Lösungsmittels sichergestellt werden. Hierzu sind die betreffenden Mengenströme zuverlässig zu kontrollieren und zu regeln. Ebenso ist es u.U. notwendig, Umpumpkreisläufe zu überwachen, Temperaturfenster einzuhalten oder zur Vermeidung von Verstopfungen und Anbackungen einen ständigen Durchfluss zu sichern. Bei Semi-Batch Reaktoren ist u.a. der Start der Reaktion zu kontrollieren, um eine Reaktandenakkumulation zu vermeiden und bei Batch Reaktoren ist eine ausreichende Kühlung zu gewährleisten.

Notkühlsystem

Aus Gründen der Reaktionsbedingungen oder der Produktspezifikation kann es erforderlich sein, den gesamten Reaktionsansatz vorzulegen (Batch - Prozess). In derartigen Fällen ist bei gestörten Reaktionsabläufen die Überschreitung der Maximaltemperatur häufig nur durch Notkühlung oder umfassende Prozessmodifikation zu verhindern.

Die Notkühlung ist besonders bei Ausfall der Hauptkühlung oder bei Energieausfall zu aktivieren. Mit dem Ausfall der elektrischen Energie ist in der Regel auch die Rühr- oder Mischfunktion gestört. Dies ist beim Notkühlkonzept zu berücksichtigen. Gegebenenfalls ist

die Rührwirkung durch Einblasen des Kühlmediums oder Inertgases (Stickstoff) zu realisieren. Die direkte Notkühlung durch Zugabe von Wasser oder Eis ist prinzipiell möglich, oft jedoch durch verfahrenstechnische Vorgaben, wie z. B. Füllstand im Reaktor, eingeschränkt.

Sicherheitstechnisch adäquate Auslegung von Apparaten

Zur geeigneten sicherheitstechnischen Auslegung von Apparaten kann die druckfeste Bauweise angeführt werden. Die druckfeste Bauweise setzt eine eingehende Prüfung aller denkbaren Reaktionsmöglichkeiten voraus. Nur wenn sichergestellt ist, dass auch im ungünstigsten Fall der maximal auftretende Druck für den Reaktor noch zulässig ist, kann die druckfeste Bauweise als ausreichend sicher gelten. Dabei sind insbesondere auch die Schnittstellen zu anderen Anlagenteilen mit zu berücksichtigen. Dies kann bei Batch-Reaktoren noch relativ einfach gelöst werden. In Semi-Batch Reaktoren sowie kontinuierlich geführten Reaktoren besteht demgegenüber die Gefahr des Rückströmens und Druckanstiegs in vorgeschalteten Apparaten und Rohrleitungen. Zur Beherrschung oder Vermeidung des Druckanstiegs in vorgeschalteten Anlagenteilen sind besondere Vorkehrungen zu treffen.

Im Einzelfall sollte daher immer geprüft werden, ob die druckfeste Bauweise tatsächlich die günstigere Alternative darstellt, denn sie bedingt hohe Apparatkosten und bei großen Wandstärken ungünstige Wärmeübergangsverhältnisse. Im allgemeinen ist die druckfeste Bauweise immer dann als Sicherheitsmaßnahme sinnvoll, wenn die alternativen Maßnahmen nicht oder nur mit hohem Aufwand realisierbar sind.

Einrichtungen zur Unterbrechung gefährlicher Reaktionsverläufe

Die weitere Möglichkeit der Absicherung von Alkoxilierungsreaktoren ist das Einleiten von Reaktionsstopper in den Reaktor. Damit können die Auswirkungen des Durchgehens von Reaktionen begrenzt werden. Voraussetzung ist jedoch, dass eine durchgehende Reaktion rechtzeitig und sicher erkannt wird und die Einleitung von Reaktionsstopper sowie dessen zuverlässige Verteilung hinreichend schnell erfolgt. Dazu wird die Stopperlösung in der Regel unter Inertgasdruck gehalten und im Bedarfsfalle über ein oder mehrere parallel geschaltete Ventile eingeleitet. Zu beachten ist, dass die in den Stopperlösungen enthaltenen Inhibitoren nur eine begrenzte Zeit stabil sind. Darüber hinaus ist die Viskosität des Reaktionsgemisches für die homogene Vermischung des Inhibitors von Bedeutung. Bei hoher Viskosität der Reaktionsmischung, die um Größenordnungen höher als bei Wasser sein kann, ist der Einsatz von Stoppersystemen oft nicht mehr möglich. Trotz der komplizierten Rahmenbedingungen werden heute zunehmend Stoppersysteme eingesetzt [Steinbach 1995].

Einrichtungen zur Begrenzung des Reaktandenpotentials

Bei der Semibatch-Fahrweise wird der Prozess meist mittels Dosierung von einem oder mehreren Reaktionspartnern geführt. Dabei wird mindestens ein Reaktand kontinuierlich oder absatzweise in den Reaktor geleitet. Diese Reaktionsführung hat häufig nicht nur prozesstechnische Vorteile, sondern sie ermöglicht auch das Potential an Reaktanden zu begrenzen.

Das prozess- aber auch sicherheitstechnische Ziel der Semibatch-Fahrweise liegt darin, die Reaktanden-Dosierung dem Verbrauch anzupassen. Beim sogenannten Einschlafen der Reaktion oder ungewollter Erhöhung der Dosierrate wird der Betriebsablauf derart gestört, dass die Reaktandenmenge im Reaktor über das bestimmungsgemäße Maß hinaus akkumuliert wird. Eine spontane Abreaktion des erhöhten Reaktandenpotentials kann u.U. derart heftig ablaufen, dass die Kapazität der Schutzeinrichtung nicht mehr ausreicht und der Reaktor zerstört wird.

Durch eine geeignete Schutzfunktion der Prozessleittechnik (PLT-Schutzeinrichtung) ist daher sicherzustellen, dass das maximal zulässige Reaktandenpotential auch im Falle von Prozessstörungen nicht überschritten wird. Einfache PLT-Schutzeinrichtungen mit denen zumeist die Absicherung über konstante Temperatur und Druckvorgaben erfolgt, werden bereits eingesetzt (vgl. auch [Schmidt 2000]).

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Methode zur Festlegung von allgemeingültigen und durchgängigen sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen kann als Basis eines erweiterten oder alternativen PLT-Schutzkonzeptes dienen. Mit der Methode können die Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes bzw. der Konzentration als Funktion der Reaktortemperatur berechnet und damit die Absicherung umfassender vorgenommen werden. Die Sicherheitsgrenze ist dabei so zu interpretieren, dass der sichere Betriebsbereich unterhalb der Sicherheitsgrenze liegt. Selbst ein Durchgehen der Reaktion führt nicht zum Überschreiten der Auslegungsparameter des Reaktors. Bei der Umsetzung als alternatives PLT-Schutzkonzept ist es zum Teil notwendig die Konzentration des Epoxids zu überwachen. Dabei ist eine Wärmebilanzmethode aus der Literatur [Witt 1995, Deerberg 1995, Weinspach 1995] bekannt. Zum anderen wird die Konzentrationsüberwachung mit Infrarot in Erwägung gezogen.

1.2.2 Modellgestützte Untersuchungen

Zur sicherheitstechnischen Beurteilung von Semibatch-Prozessen mit Gas/Flüssigkeits-Systemen wurden von [Deerberg 1997] Untersuchungen anhand des Referenzsystems der Ethoxilierung von Fettalkohol durchgeführt. Von sicherheitstechnischer Bedeutung sind unter

anderem die maximal möglichen Temperatur- und Druckerhöhungen im Reaktor, die bei Störungen auftreten können. Zur Abschätzung dieser Maximalwerte wurde der adiabate Prozessverlauf als Fall mit dem höchsten Gefährdungspotential (worst-case) identifiziert. Von [Witt 1994, Witt 1995c] und [Deerberg 1996] erfolgten dazu Plausibilitätsbetrachtungen, die durch Störungssimulationsrechnungen mit einem Anlagenmodell gestützt wurden. Im Ergebnis dieser Betrachtungen wurde bestätigt, dass eine unter adiabaten Bedingungen durchgehende Reaktion als worst-case viele der als relevant unterstellten Betriebsstörungen abdeckt. Ungünstigere Situationen sind nur dann zu erwarten, wenn zusätzliche externe Wärmequellen (z. B. Wärmeeintrag durch Heizen oder Brandbelastung) einbezogen werden müssen.

In den Arbeiten von Witt [Witt 1995b, Witt 1995c] wurden u.a. für einen Referenzprozess, der Ethoxilierung von Fettalkohol, der bestimmungsgemäße Betriebsprozess als Musterprozess aufgenommen, Versuche zur Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten und der Kinetik durchgeführt sowie Prozessstörungen im Labor untersucht. Basierend auf den Kenntnissen des Referenzprozesses wurde die in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Methode zur Vorausberechnung der Sicherheitsgrenzen auf das Spektrum der in der Industrie vielfältig angewendeten Alkoxilierungsreaktionen fokussiert.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil der Methodenentwicklung ist die Kenntnis des thermodynamischen Phasengleichgewichtes der Gemische von Ethylenoxid bzw. Propylenoxid mit Fettstoffen. Ethylenoxid und Propylenoxid gehören zur Gruppe der Epoxide. Betrachtungen zu einigen Epoxid / Fettstoff Systemen, wurden von [Lohmann 2001a, Lohmann 2001b, Di Serio 1995, Santacesaria 1992, Witt 1995c] und [Patel 1993] vergleichend herangezogen. Die Auswertung von veröffentlichten Messdaten zeigte, dass bisher nur wenige Phasengleichgewichtsdaten in hinreichender Qualität vorliegen. Differenzen zwischen Berechnung und experimentellen Ergebnissen ließen noch keine durchgängige und zuverlässige Voraussage derartiger Phasengleichgewichte zu.

2 Untersuchungen zu Epoxid/Fettstoff Gemischen

Mit den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden essentielle Voraussetzungen für die Methodenentwicklung zur Festlegung sicherheitstechnischer Betriebsgrenzen von Alkoxilierungsreaktoren geschaffen. Sie umfassen:

- Untersuchungen zur durchgängigen und allgemeingültigen Vorhersage des thermodynamischen Phasengleichgewichts bei Alkoxilierungsreaktionen sowie die Einführung einer neuen Strukturgruppe und der Korrelation ihrer Wechselwirkungsparameter.
- Untersuchung der Mischungsdichte von Referenz-Stoffsystemen aus dem Bereich der Alkoxilierungsreaktionen und die Korrelation von Parametern für eine modifizierte Dichtefunktion des Epoxids zur einfachen numerischen Beschreibung der Mischungsdichte.

2.1 Thermodynamisches Phasengleichgewicht – Experimentelle Untersuchungen

Für die Entwicklung des Modells Sicherheitstechnische Betriebsgrenzen ist die Beschreibung des thermodynamischen Phasengleichgewichtes der Alkoxilierungsreaktionen von zentraler Bedeutung. Als Problem zur durchgängigen Bestimmung des thermodynamischen Phasengleichgewichtes bei Alkoxilierungsreaktionen ist ihre hohe Produktvielfalt anzusehen [vgl. Witt 1995c, Eberz 1995, Leuteritz 1991, Großmann 1975]. Damit ist der Weg der experimentellen Bestimmung im Labor sehr aufwendig und nur diskret realisierbar. Aufgrund der Vielzahl der Stoffsysteme bei den Alkoxilierungsreaktionen sollten die Ergebnisse einer limitierten Anzahl von Messungen auch auf andere Stoffsysteme und Kettenlängen übertragbar sein.

Zur Beschreibung des Phasengleichgewichtes sind bei Verwendung von g^E -Modellen die Aktivitätskoeffizienten γ_i zu berechnen. Die Methoden zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten die auf Gemischen von Molekülen basieren, wie zum Beispiel bei Wilson oder NRTL, benötigen zur Anpassung der Wechselwirkungsparameter jeweils die Messdaten des Stoffgemisches [Gmehling 1992, VDI 1995]. Sie sind deshalb wenig geeignet, da für jedes Stoffsystem Messungen mit hinreichend vielen Messpunkten nötig wären. Zur allgemeingültigen und durchgängigen Beschreibung des thermodynamischen Phasengleichgewichtes wurde die UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC Methode gewählt. Die UNIFAC Methoden ermöglichen die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten γ_i basierend auf Strukturgruppen. Sie bieten damit eine Voraussetzung zur allgemeingültigen Vorhersage des thermodynamischen Phasengleichgewichtes von Stoffgemischen.

Daraus ergaben sich die Aufgaben:

1. Durchführung von Messungen zur Validierung der UNIFAC Methoden für die betrachteten Stoffsystemklassen der Alkoxilierungsreaktionen.
2. Prüfung der Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit der UNIFAC Methoden durch Einführung einer neuen Strukturgruppe für die Epoxide und Korrelation deren Wechselwirkungsparameter.
3. Untersuchungen zum Einfluss der Vorhersagegenauigkeit des Aktivitätskoeffizienten γ_i auf die Bestimmung der Sicherheitsgrenzen.

Zur Erweiterung der Datenbasis wurden zunächst Phasengleichgewichtsmessungen für Epoxid/Fettstoffgemische durchgeführt. Ausgehend von der Zielstellung, der Entwicklung eines Modells -Sicherheitstechnische Betriebsgrenzen- und der Vielzahl der dabei zu untersuchenden Stoffsystemklassen sowie Kettenlängen von C8 bis C18 (siehe Tabelle 2-1), wurden für die Phasengleichgewichtsuntersuchungen Referenzstoffsysteme ausgewählt (Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1 Übersicht über die untersuchten Stoffsysteme

Epoxid	Stoffsystemklassen		
	Fettsäuren	Fettalkohole	Phenole
	Untersuchungen mit dem Modell -Sicherheitstechnische Betriebsgrenzen-		
Ethylenoxid	Kettenlängen C8-C18	Kettenlängen C8-C18	Kettenlängen C8-C18
Propylenoxid	Kettenlängen C8-C18	Kettenlängen C8-C18	Kettenlängen C8-C18
	Phasengleichgewichtsmessungen zur Validierung der UNIFAC Methoden		
Ethylenoxid	Laurinsäure (C12) Myristinsäure (C14)	Dekanol (C10) Dodekanol (C12)	Nonylphenol (C9)
Propylenoxid	Dekansäure (C10)	Dekanol (C10) Tetradekanol (C14)	

2.1.1 Versuchsapparatur

Für die Phasengleichgewichtsmessungen der reaktiven Epoxid/Fettstoffsysteme wurde ein Versuchsaufbau verwendet, der aus einer kommerziellen Apparatur Phitec II der Firma HEL sowie peripheren Geräten besteht. Das Phitec II ist besonders aufgrund der Bauart für Phasengleichgewichtsmessungen von Epoxid/Fettstoff-Gemischen geeignet. Bedingt durch die Dampfdruckfunktion des Ethylenoxids waren insbesondere bei höheren Molkonzentrationen höhere Drücke zu erwarten. Darüber hinaus besteht für die untersuchten Epoxid/Fettstoff-Gemische bei höheren Temperaturen die Möglichkeit einer spontanen autokatalytischen Abreaktion mit hohen Temperatur- und Druckanstiegen. Das Phitec II beherrscht auch höhere Drücke bis zu 120 bar und Druckanstiegsgeschwindigkeiten bis 5bar/s [Phitec II]. Dies wird erreicht durch die druckfeste Bauweise des Phitec II (vgl. Bild 2-2) und der Möglichkeit der automatischen Druckkompensation mit der Regelelektronik zwischen dünnwandiger Messzelle und Druckgefäß mittels Stickstoffbeaufschlagung bzw. -reduzierung. Die Anlage wird bei den Phasengleichgewichtsmessungen als geschlossenes System nach dem Prinzip der statischen Gleichgewichtsapparatur im Heat-Wait-Search Modus betrieben.

Die Prinzipskizze des Versuchsaufbaus ist in Bild 2-1 dargestellt. Es bedeuten darin: 1 – Druckgefäß, 2 – Messzelle, 3 – Epoxidversorgung, 4 – Dosierpumpe, 5 – Präzisionswaage, 6 – Vakuumpumpe, 7 – Stickstoffversorgung, 8-Sicherheitsventil. Das Druckgefäß des Phitec II (Nr. 1 in der Prinzipskizze) ist in Bild 2-2 zu sehen.

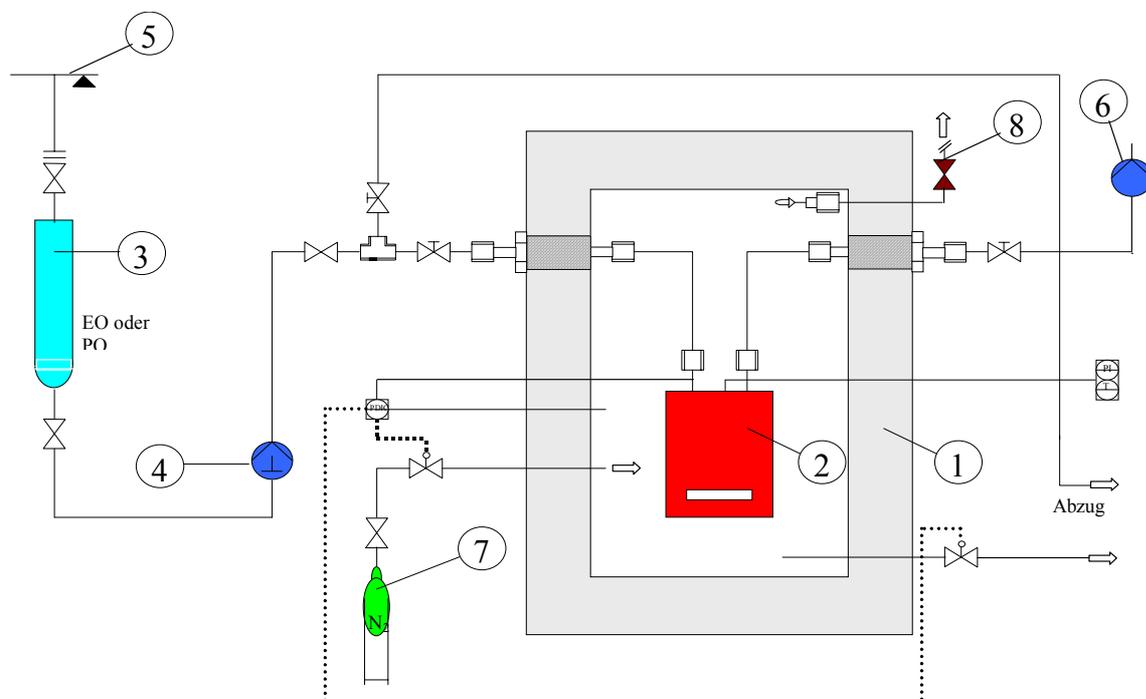


Bild 2-1 Prinzipskizze des Versuchsaufbaus



Bild 2-2 Druckgefäß des Phitec II

Das Druckgefäß (1) ist für Drücke bis zu 120bar und Temperaturen von 0°C – 500°C ausgelegt. Die Absicherung gegen Überdrücke ist durch ein Sicherheitsventil gewährleistet. In dem Druckgefäß befinden sich am Boden, an der Seite und am Verschlussdeckel Heizflächen, die zum Aufheizen der Probe in der Messzelle dienen. Der Absolutdruck im Druckgefäß wird mit einem Drucksensor über einen Messbereich von 0-200 bar erfasst. Mit einem Differenzdruckaufnehmer wird der Druckunterschied zwischen Druckgefäß und Messzelle in einem Messbereich von 0 bis 20 bar detektiert. Durch Addition der beiden Drücke wird der Absolutdruck in der Zelle bestimmt.

Die Messzelle (2) wird in das Druckgefäß mittig zu den Metallheizplatten eingesetzt und über Swagelokverschraubungen mit den nach außen führenden 1/16“- und 1/8“-Kapillaren verbunden. Das Volumen der Messzellen, die für die Phasengleichgewichtsmessungen eingesetzt wurden, beträgt 114 ml. Sie bestehen aus Edelstahl und sind für Überdrücke von ca. 3 bar ausgelegt. Zur homogenen Vermischung der Flüssigkeiten dient ein magnetischer Rührer, der in die Messzelle implementiert und kontaktlos von der Steuereinheit betrieben wird.

Das Epoxid wird aus der Epoxidversorgung (3) mittels der Dosier-Pumpe (4) in die Messzelle transportiert. Die Kontrolle der Masse wird über eine Präzisionswaage (5) vorgenommen. Die Evakuierung der Messzelle kann durch eine Vakuumpumpe (6) über eine 1/8“ Kapillare erfolgen. Über eine Druckleitung von der Stickstoffversorgung (7) wird Stickstoff mit 120 bar Vordruck zur Druckkompensation zwischen Messzelle und Druckgefäß zugeführt. Das Druckgefäßes ist mit einem Sicherheitsventil (8) gegen Überdruck abgesichert.

Die Steuerung, Regelung und Messwerterfassung des Phitec II wird durch die Steuer- und Regelelektronik und den Prozessrechner gewährleistet. Dabei kann mit der Software zwischen drei Standardversuchsplänen gewählt werden. Die Steuerung des Versuchsaufbaues erfolgt für

die Apparatur über ein quasi Laborleitsystem mit den einzelnen Kommandos gemäß dem gewählten Versuchsplan.

In Bild 2-3 ist die Displayansicht der Steuersoftware des Phitec II wiedergegeben. Im linken oberen Teil wird das Prozessschema der Anlage mit den jeweilig aktuellen Prozessparametern angezeigt. Daneben sind alle aktuell erfassten Parameter einzusehen. Rechts oben werden die einzelnen Schritte und rechts unten die Steuerkommandos des gewählten Versuchsplanes dargestellt. Links unten können die Messdaten verfolgt werden.

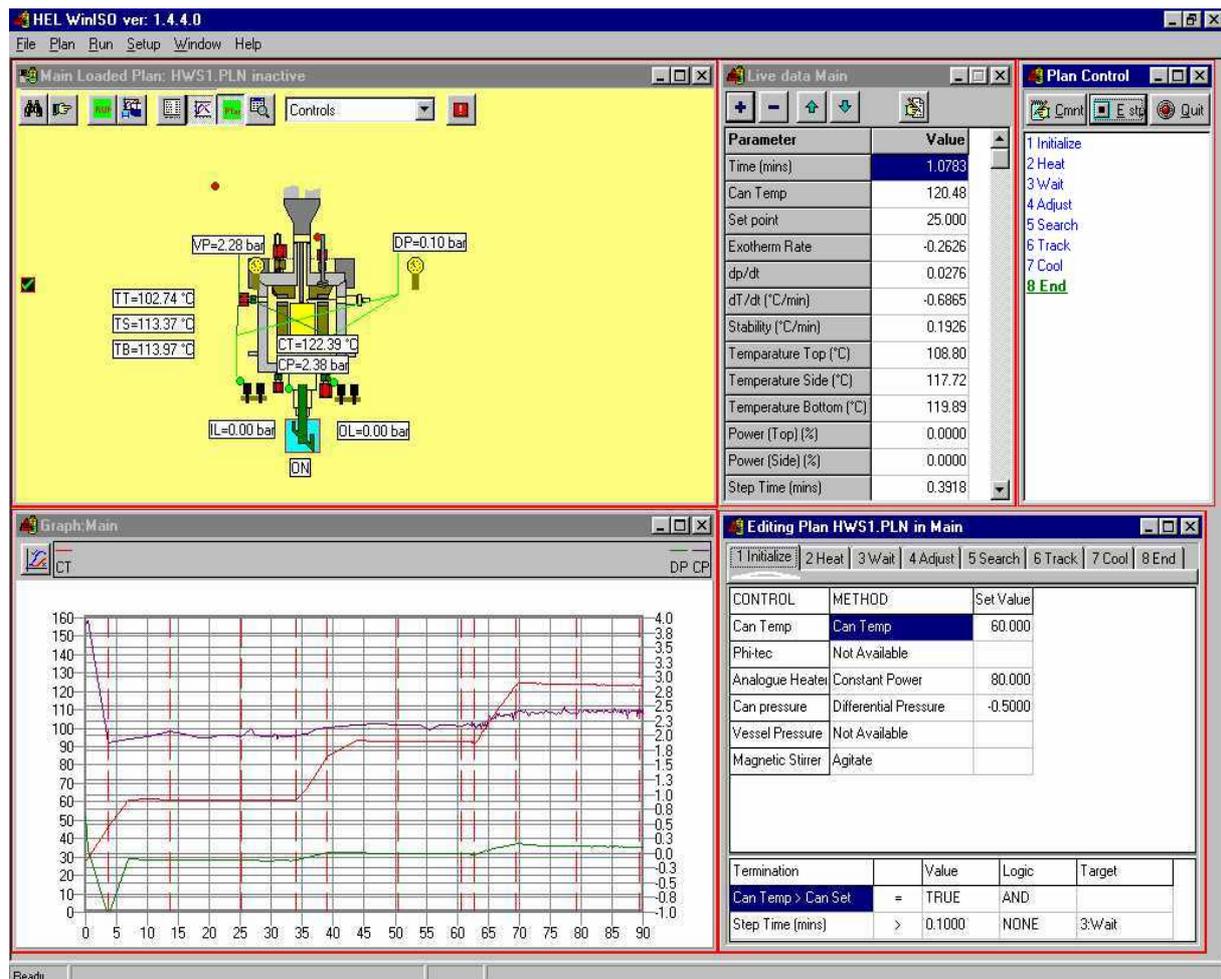


Bild 2-3 Displayansicht der Steuersoftware

Zur Vermeidung von unkontrollierten Zuständen bei Stromausfall und eventuellen Gefahren für Mensch und Umwelt sind der Prozessrechner sowie die Steuer- und Regelelektronik an eine unterbrechungsfreie Stromversorgung angeschlossen, so dass jederzeit ein Abfahren der Anlage möglich ist.

2.1.2 Versuchsdurchführung

Die Planung der Versuche erfolgte unter dem Aspekt, dass der gesamte Konzentrationsbereich für die Beschreibung des Phasengleichgewichtes des jeweiligen Stoffsystems erfasst werden soll. Hierzu war eine ausreichende Anzahl von Messdaten über den vollständigen Bereich des Stoffmengenanteils $\tilde{x}_{\text{Epoxid}}$ von 0 bis 1 [mol/mol] und einen adäquaten Temperaturbereich zu gewinnen.

Die Zusammensetzung der Vorlage wurde zwischen 0,10-0,90 mol/mol Molanteil Epoxid variiert. Für die Versuche wurden jeweils 3 Temperaturen im Bereich von 60°C bis 160°C unter Berücksichtigung folgender Aspekte gewählt:

- Messdatenerfassung im relevanten (kritischen) Prozessbereich,
- Auslegungsgrenzen der Apparatur und
- Versuchsgrenzen durch autokatalytische Abreaktionen.

Zur Begrenzung des dampfförmigen Epoxid-Anteils wurde ein Füllgrad (FG) von 70% +/- 5% Toleranz gewählt.

Nach Vorgabe der zu untersuchenden Molkonzentrationen, der Temperaturen und des Füllgrades wurden die erforderlichen Einwaagen des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids und des Fettstoffes für die Versuche mit folgenden Schritten bestimmt:

- Berechnung der Gemischdichte ρ_m mit der Regel von Amagat (siehe Abschnitt 2.4).
- Berechnung der Gesamtmasse unter Vorgabe des Füllgrades:

$$m_{\text{ges}} = \bar{\rho}_{m,L} \cdot \text{FG} \cdot V_{\text{Messzelle}} \quad (2.1)$$

- Berechnung der Einwaagen über die Masseanteile nach entsprechender Umrechnung der Molanteile:

$$m_{\text{EO}} = \bar{x}_{\text{EO}} \cdot m_{\text{ges}} \quad (2.2)$$

$$m_{\text{FS}} = \bar{x}_{\text{FS}} \cdot m_{\text{ges}} \quad (2.3)$$

Die auf diesem Wege ermittelten Mengen für die einzelnen Versuche sind in der Anlage A1 zusammengefasst.

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften der Epoxid/Fettstoff-Systeme mit möglichen autokatalytischen Abreaktionen und höheren Drücken wurde auf eine Analyse der Phasen im Gleichgewicht verzichtet. Das war möglich, da für die Stoffsysteme vorausgesetzt werden konnte:

- Die Dampfdichte ist viel geringer als die Flüssigkeitsdichte. Es verdampft nur ein kleiner Teil der zudosierten Komponenten und die Abreicherung der leichterflüchtigen Komponente in der flüssigen Phase ist gering.
- Der Dampfraum bei einem Füllgrad von 70% ist klein gegenüber dem Volumen der flüssigen Phase. Es kann nur wenig Stoffmenge verdampfen.

Mit diesen Voraussetzungen ist die Kenntnis der Molanteile der Vorlage (Feed) zur Beschreibung der Molanteile bei den Versuchstemperaturen ausreichend. Die Eduktzusammensetzung zerfällt in der Messzelle in zwei Phasen. Jedoch entspricht der Molanteil des Feeds nahezu dem Molanteil der Flüssigphase, da nur wenig Stoffmenge in die Gasphase übergeht. Der Nachweis erfolgt im Abschnitt 2.1.4 -Betrachtung der Mess- und Auswertefehler-, wobei ein absoluter Fehler $\Delta\tilde{x}_{EO,abs}$ unter 0,0056 mol/mol sowie ein relativer Fehler $\Delta\tilde{x}_{EO,rel}$ unter 1.88 % ausgewiesen wurde.

Als weitere Versuchsbedingung wurde vorgegeben, dass Vakuumbedingungen vor der Dosierung des Epoxids einzustellen sind. Obwohl die Inertgaslöslichkeit in den Fettstoffsystemen nur sehr gering ist (vgl. im Abschnitt 3.3.2 eigene Messungen und [Weinspach 1995, Witt 1995c]), wurde diese Verfahrensweise befolgt. Damit wird die Messung des binären Stoffgemisches Ethylenoxid bzw. Propylenoxid / Fettstoff gewährleistet und der Einfluss der Inertgaslöslichkeit weiter minimiert.

Zunächst wurde die jeweilige Menge Fettstoff in die Messzelle vorgelegt. Danach wurde die Zelle in einem Ultraschallbad entgast, um inerte Bestandteile zu minimieren. Die Messzelle wurde in das Druckgefäß eingebracht und mit den nach außen führenden 1/8“- und 1/16“- Druckkapillaren verbunden. Nach dem Verschließen des Druckgefäßes wurde die Messzelle mit der Vakuumpumpe über die 1/8“ Kapillare evakuiert und die Apparatur mindestens 10 Minuten auf Dichtheit geprüft.

Für die Phasengleichgewichtsversuche wurde ein Standardplan Heat-Wait-Search verwendet. Er beinhaltet die Schritte **Initialize, Heat, Wait, Adjust, Search, Track, Cool und End** für das Fahrprogramm der Regel- und Steuereinheit und wird entsprechend mit der im Bild 2-4 dargestellten Maske konfiguriert.

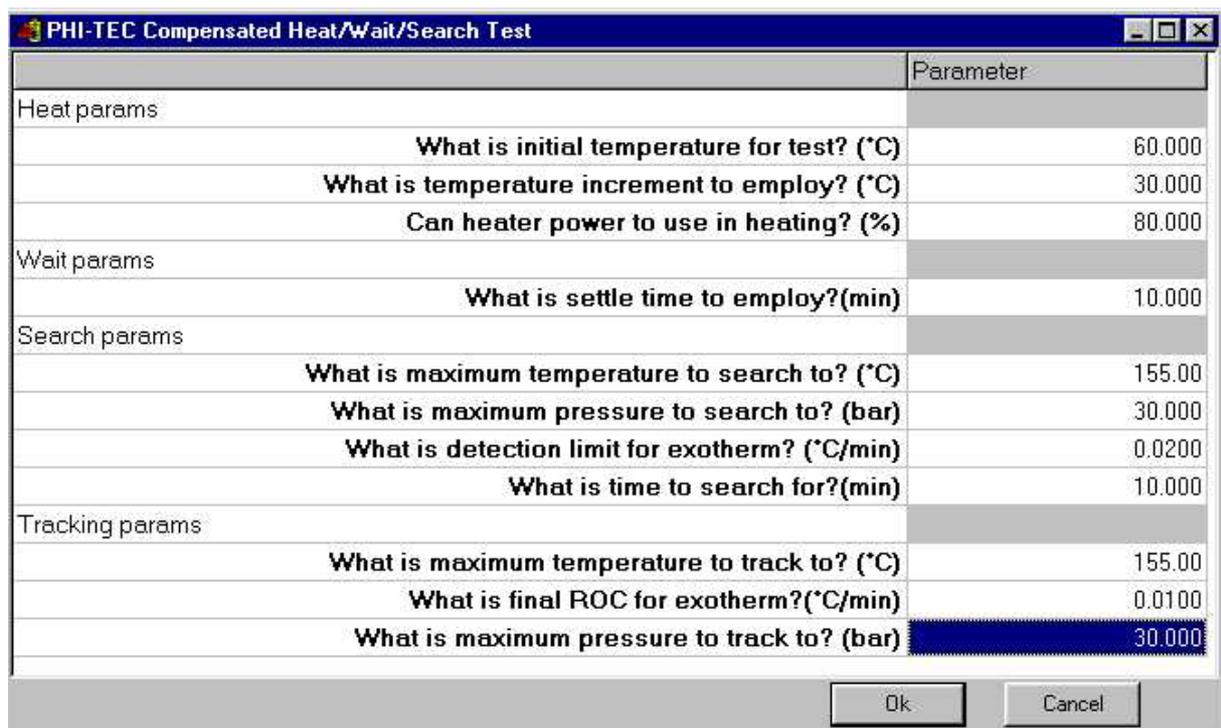


Bild 2-4 Konfigurationsmaske des Heat-Wait-Search-Plans

Im Initialize-Schritt wird auf die erste zu untersuchende Temperatur geheizt. In den Wait und Search Steps wird eine stationäre Temperatur erreicht, bei der die Wärmeverluste über die Zellwand durch Wärmeverlustkompensation ausgeglichen werden. Die Wartezeit bei konstanter Temperatur ist ausreichend für die Einstellung eines statischen Phasengleichgewichtes zu wählen. Im Heat Step wird auf die nächste zu untersuchende Temperatur geheizt. Die Vorgehensweise kann für beliebige Temperaturschritte wiederholt werden. Der nach dem Erreichen der stationären Temperatur gemessene Druck war der auszuwertende Druck. Nach dem Erreichen der Abbruchtemperatur geht die Regel- und Steuereinheit zum Cool-Schritt und zum End-Schritt.

2.1.3 Versuchsergebnisse

In den nachfolgenden Diagrammen sind die charakteristischen Druck- und Temperaturverläufe beispielhaft aufgeführt (Bild 2-5 und 2-6). Der Heat-Wait-Search-Modus ist mit den für die drei Temperaturniveaus charakteristischen Plateaus gut erkennbar (siehe Linie: Can Temp, Bild 2-5 und 2-6). Anhand der Graphik wird deutlich, dass die Dauer der Temperaturplateaus ausreichend bemessen wurden, um eine statische Einstellung des Phasengleichgewichtes bei den repräsentativen Temperaturen zu erreichen. Der Druck wird als mittlerer Druck bei dem jeweiligen Temperaturniveau zur Auswertung entnommen (siehe Linie: Can Pressure, Bild 2-5 und 2-6).

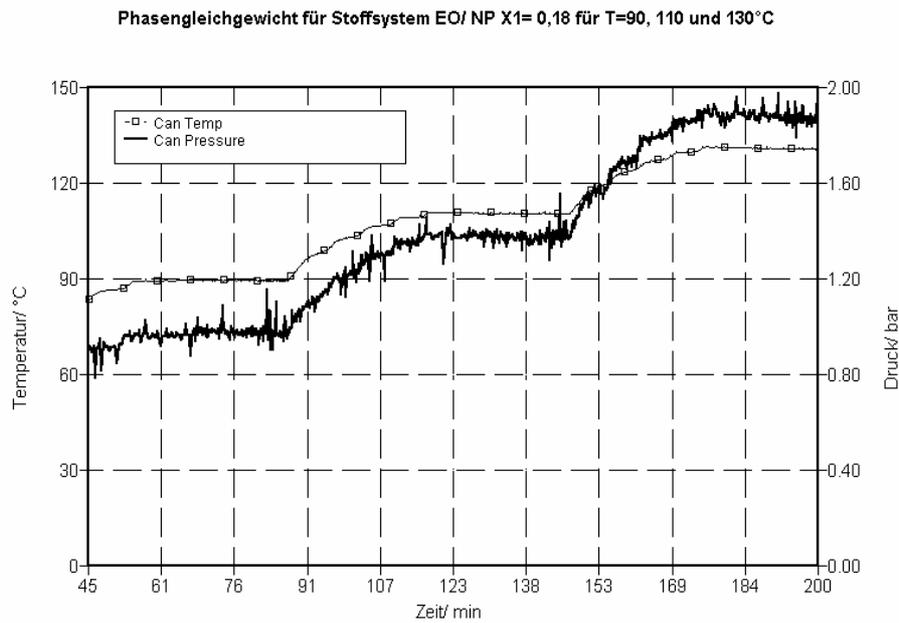


Bild 2-5 Phasengleichgewichtsmessung für das Stoffsystem Ethylenoxid/ Nonylphenol (Phitec-Ausdruck)

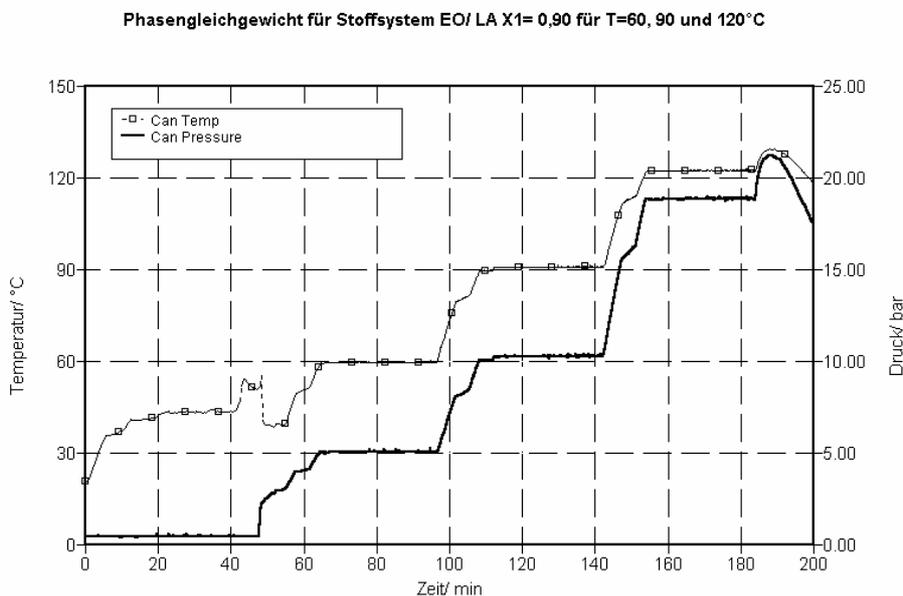


Bild 2-6 Phasengleichgewichtsmessung für das Stoffsystem Ethylenoxid/ Laurinsäure (Phitec-Ausdruck)

Bei eventueller autokatalytischer Abreaktion wird die Wärmefreisetzung (Exothermie) von der Regel- und Steuereinheit erkannt und diese steuert aufgrund der Abbruchbedingung von

$\frac{dT}{dt} = 0,02 \frac{K}{min}$ in den Track-Schritt. Bei der Erkennung von Exothermien wurden die weiteren Messdaten verworfen, da keine genaue Aussagen über Konzentrationsverhältnisse in der Messzelle möglich sind. Ein Beispiel für eine derartige ungewollte Abreaktion bei den Phasengleichgewichtsmessungen ist im Bild 2-7 zu sehen.

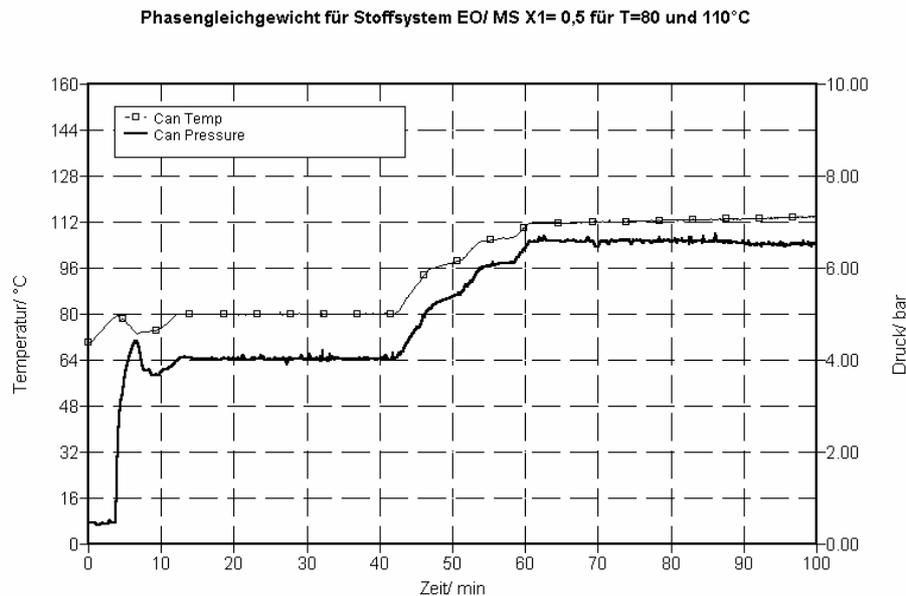


Bild 2-7 Phasengleichgewichtsmessung für das Stoffsystem Ethylenoxid/ Myristinsäure (Phitec-Ausdruck)

Der Partialdruck des Epoxids p_{Epoxid} wurde aus dem gemessenen Druck p_{ges} , dem bei der jeweiligen Temperatur berechneten Inertgasdruck p_{I} und dem Partialdruck des Fettstoffes p_{FS} berechnet.

$$p_{\text{EO}} = p_{\text{ges}} - p_{\text{FS}} - p_{\text{I}} \quad (2.4)$$

Der Partialdruck der Fettstoffvorlage p_{FS} ist jedoch bei den Versuchsbedingungen aufgrund des niedrigen Dampfdruckes sehr gering und vernachlässigbar. Der Dampfdruck der untersuchten Fettstoffe liegt unter 0,01 bar.

Aufgrund des geringen Inertgaspartialdrucks (Vakuumbedingungen bei Versuchsbeginn) und der geringen Löslichkeit des Inertgases wurden Veränderungen der Inertgasmenge $N_{\text{I,G}}$ in der Gasphase vernachlässigt. Der Inertgaspartialdruck p_{I} wurde auf Basis der Inertgasmenge $N_{\text{I,G}}$ unter Berücksichtigung des jeweiligen Gasvolumens mit dem idealen Gasgesetz ermittelt.

$$p_I = \frac{N_{I,G} \cdot \tilde{R} \cdot T}{(V_{\text{ges}} - V_L)} \quad (2.5)$$

Die Inertgasmenge $N_{I,G}$, die gemäß den zuvor erörterten Bedingungen als konstant angenommen wurde, ergibt sich somit aus den bei Versuchsbeginn eingestellten Zustandsgrößen (Gasvolumen, Inertgasdruck $p_{I,0}$ und Temperatur T_0).

$$N_{I,G} = \frac{p_{I,0} \cdot (V_{\text{ges}} - V_{L,FS,0})}{\tilde{R} \cdot T_0} \quad (2.6)$$

Das Gesamtvolumen V_{ges} des Messsystems berücksichtigt neben dem Volumen des Prüfgefäßes auch das Volumen der angeschlossenen Kapillaren. Das Flüssigkeitsvolumen $V_{L,FS,0}$ wurde anhand der Dichte der Flüssigkeitsvorlage und der Vorlagemenge bestimmt.

Die Messergebnisse sind in der Anlage in den Tabellen A.1-1 bis A.1-8 enthalten und gelten für das jeweils angegebene Stoffsystem. Für die Molanteile Epoxid und die gewählten Temperaturen sind der gemessene Gesamtdruck p_{Ges} und der berechnete Partialdruck p_{Epoxid} ausgewiesen. Der effektive Flüssigkeitsmolanteil des Ethylenoxids weicht vom angegebenen Ansatzwert um maximal 0,0056 mol/mol ab (siehe folgender Abschnitt 2.1.4 zu Auswertefehler). Die in den Tabellen angegebenen Temperaturen liegen mit einer Abweichung von maximal $\pm 0,5$ K sehr nahe an den jeweiligen Messwerten.

2.1.4 Betrachtung der Mess- und Auswertefehler

Wie im folgenden gezeigt wird, liefert die angewandte Meßmethode für die in dieser Arbeit verfolgten Zielsetzung der Bestimmung sicherheitstechnischer Betriebsgrenzen eine hinreichend gute Messqualität. Als mögliche Fehler waren zufällige und systematische Fehler qualitativ zu untersuchen und ihr numerischer Einfluss zu bestimmen.

Zufällige Fehler

Zufällige Fehler durch Leckagen, Abreaktion sowie Kondensation in der Druckleitung wurden, soweit sie während der Messung auftraten, auf Grundlage folgender Bewertungskriterien erkannt.

1. Die Druck- und Temperaturmesswerte müssen während der stationären Phase konstant bleiben (Physikalische Bedingung).
2. Die Masse der Messzelle muss im drucklosem Zustand nach dem Versuch mit der Summenmasse von leerer Messzelle und Einsatzmenge der Vorlage (Fettstoff)

übereinstimmen. Solange diese Bedingung erfüllt wird, kann eine relevante Abreaktion des Reaktanden (Ethylenoxid) ausgeschlossen werden.

Die durch Plausibilitätsprüfung anhand der Bewertungskriterien erkennbaren Fehlmessungen, die vereinzelt auftraten, blieben bei der Auswertung unberücksichtigt.

Zur Vermeidung der Kondensation des Epoxids wurde die Druckleitung zum Differenzdrucksensor beheizt. Für die Erkennung von Leckagen wurde eine Dichtheitsprüfung vor der Epoxidzufuhr vorgenommen. Die Druck- und Temperaturmessung wurde anhand von Vergleichsmessungen mit der Wasserdampfdruckkurve in regelmäßigen Abständen validiert.

Systematische Fehler

Die systematischen Fehler können prinzipiell erfasst und ihre Auswirkung auf die Zielgrößen ggf. nach Fehlerfortpflanzungsberechnung bewertet werden. Sie werden durch Messfehler und Vereinfachungen in der Auswertung verursacht.

Messfehler

◦ Der Fehler bei der Druckmessung ist vom verwendeten Druckaufnehmer abhängig. Die Messgenauigkeit der Drucksensoren beträgt gemäß Herstellerangaben maximal 0,1% des Messbereiches. Der Messzellendruck wurde über einen Drucksensor am Druckgefäß, der für 200 bar ausgelegt ist, und einem Differenzdruckaufnehmer zwischen Druckgefäß und Messzelle mit einem Messbereich von 0 bis 20 bar gemessen. Der maximale Messfehler addiert sich demzufolge auf $\pm 0,22$ bar. Die Einhaltung dieser Grenze wurde durch nachfolgende Überprüfungen bestätigt. Vergleichsmessungen zeigten im Messbereich von 1 bar absolut deutlich geringere Abweichungen (< 0.1 bar).

◦ Inertgasdruck

Die Evakuierung erfolgte auf $< 0,1$ bar, absolut. Die maximale Abweichung der Anzeigewerte vom vergleichsweise eingesetzten Druckhandmessgerät betrug bei Vakuumbedingungen 10%.

◦ Die Messung der Temperatur erfolgt mit Thermoelementen (Type K), welche werkseitig kalibriert wurden. Die Kalibrierfunktionen sind im Verstärker der Messelektronik hinterlegt. Der maximale Fehler ist gemäß Hersteller $\pm 0,1$ K.

◦ Die Bestimmung der Masse erfolgte über eine Präzisionswaage. Der maximale Linearitätsfehler beträgt laut Hersteller $\pm 0,02$ g.

◦ Molanteil \tilde{x}_{EO}

Die Einsatzstoffmengen $m_{EO,0}$ und $m_{FS,0}$ wurden direkt gemessen. Als Auswertbeziehungen für den Molanteil des Epoxids bezogen auf die Vorlage gilt:

$$\tilde{x}_{EO,0} = \frac{N_{EO,0}}{N_{EO,0} + N_{FS,0}} = \frac{\frac{m_{EO,0}}{\tilde{M}_{EO}}}{\frac{m_{EO,0}}{\tilde{M}_{EO}} + \frac{m_{FS,0}}{\tilde{M}_{FS}}} \quad (2.7)$$

Der absolute Fehler $\Delta\tilde{x}_{EO,0,abs}$ des Molanteils aufgrund der Messfehler bei der Bestimmung der Masse wurde nach Bildung des totalen Differentials der Gleichung 2.7 ermittelt.

$$\Delta\tilde{x}_{EO,0,abs} = \left| \frac{\frac{m_{FS}}{\tilde{M}_{FS}} \cdot \frac{1}{\tilde{M}_{EO}}}{\left(\frac{m_{EO}}{\tilde{M}_{EO}} + \frac{m_{FS}}{\tilde{M}_{FS}}\right)^2} \cdot \Delta m_{EO} \right| + \left| \frac{\frac{m_{EO}}{\tilde{M}_{EO}} \cdot \frac{1}{\tilde{M}_{FS}}}{\left(\frac{m_{EO}}{\tilde{M}_{EO}} + \frac{m_{FS}}{\tilde{M}_{FS}}\right)^2} \cdot \Delta m_{FS} \right| \quad (2.8)$$

Der relative Fehler $\Delta\tilde{x}_{rel,0,EO}$ ergibt sich aus der Beziehung:

$$\Delta\tilde{x}_{EO,0,rel}[\%] = \frac{\Delta\tilde{x}_{EO,0,abs}}{\tilde{x}_{EO}} \cdot 100 \quad (2.9)$$

Unter Einsatz des Messfehlers $\Delta m_{EO} = 0,02g$, $\Delta m_{FS} = 0,02g$ ergeben sich die in Tabelle 2-2 dargestellten Ergebnisse für das Referenzsystem Ethylenoxid und Laurinsäure. Der relative Fehler $\Delta\tilde{x}_{EO,0,rel}$ liegt unter 0,3% und nimmt mit steigendem Molenbruch ab.

Tabelle 2-2 Fehler des Molenbruchs des Epoxids bezogen auf die Vorlage aufgrund der Fehler bei der Massenbestimmung

$\tilde{x}_{EO,0}$ (mol/mol)	m_{FS} (g)	m_{EO} (g)	1. Term von Gleichung 2.8	2. Term von Gleichung 2.8	$\Delta\tilde{x}_{EO,0,abs}$ (mol/mol)	$\Delta\tilde{x}_{EO,0,rel}$ [%]
0,30	55,00	5,18	8,112E-04	7,636E-05	8,876E-04	0,30
0,45	55,00	9,88	5,008E-04	9,000E-05	5,908E-04	0,13
0,60	45,00	14,83	3,237E-04	1,067E-04	4,304E-04	0,07
0,90	19,00	37,56	4,792E-05	9,474E-05	1,427E-04	0,02

Auswertefehler

Die zur Phasengleichgewichtsbetrachtung $p_{EO} = f(\tilde{x}_{EO,0}, T)$ herangezogenen Größen Partialdruck p_{Epoxid} und Molanteil $\tilde{x}_{EO,0}$ wurden auf Basis von Messgrößen und

Berechnungen indirekt bestimmt. Zur Berechnung des Partialdrucks p_{EO} wurden die Gleichungen 2.4 bis 2.6 verwendet. Die dabei vorgenommenen Vereinfachungen wurden bereits unter Abschnitt 2.1.3 erwähnt.

Der reale Molanteil (Gleichung 2.10) unterscheidet sich von dem gemäß Gleichung 2.7 definierten Molanteil $\tilde{x}_{EO,0}$ zusätzlich zu den Messfehlern insbesondere durch den in die Dampfphase übergehenden Epoxidanteil. Der in die Dampfphase übergehende Fettstoffanteil bei den untersuchten Systemen im Betrachtungsbereich ist vernachlässigbar gering. Der reale Molanteil berechnet sich nach:

$$\tilde{x}_{EO} = \frac{\frac{(m_{EO,0} - m_{EO,G})}{\tilde{M}_{EO}}}{\left(\frac{(m_{EO,0} - m_{EO,G})}{\tilde{M}_{EO}} - \frac{(m_{FS} - m_{FS,G})}{\tilde{M}_{FS}} \right)} \quad (2.10)$$

mit

$$m_{EO,G} = (V_{ges} - V_L) \cdot \frac{p_{EO}}{R_{EO} \cdot T \cdot Z_{EO}} \quad (2.11)$$

$$m_{FS,G} = (V_{ges} - V_L) \cdot \frac{p_{FS}}{R_{FS} \cdot T \cdot Z_{FS}} \quad (2.12)$$

wobei das Flüssigkeitsvolumen V_L anhand folgender Gleichung bestimmt wurde:

$$V_L = \frac{(m_{EO,L} + m_{FS,L})}{\bar{\rho}_{m,L}} \quad (2.13)$$

Die bei Verwendung der Gleichung 2.7 entstehenden absoluten bzw. relativen Fehler ergeben sich aus den Beziehungen:

$$\Delta\tilde{x}_{EO,0,abs} [\text{mol/mol}] = (\tilde{x}_{EO,0} - \tilde{x}_{EO}) \quad (2.14)$$

bzw.

$$\Delta\tilde{x}_{EO,0,rel} [\%] = \left(1 - \frac{\tilde{x}_{EO}}{\tilde{x}_{EO,0}}\right) \cdot 100 \quad (2.15)$$

Gemäß Vergleichsrechnung (Tabelle 2-4) liegt der relative Fehler $\Delta\tilde{x}_{EO,rel}$ für das System Ethylenoxid / Dekanol (Vorlagemassen in Tabelle 2-3) unter 1.88 % und der absolute Fehler $\Delta\tilde{x}_{EO,abs}$ unter 0,0056 [mol/mol].

Tabelle 2-3 Vorlagemassen für Stoffsystem Dekanol und Ethylenoxid (EO)

$\tilde{x}_{EO,0}$ [mol/mol]	Masse (Vorlage): Dekanol [g]	Masse (Vorlage): EO [g]
0,30	53,00	6,31
0,50	45,00	12,51
0,70	35,00	22,70
0,80	27,00	30,02

Tabelle 2-4 Änderung des Molanteils des Ethylenoxid (EO) in der Flüssigphase gegenüber dem Vorlagewert

333,15K				
$\tilde{x}_{EO,0}$ [mol/mol]	$m_{EO,G}$ [g]	\tilde{x}_{EO} [mol/mol]	$\Delta\tilde{x}_{EO,0,abs}$ [mol/mol]	$\Delta\tilde{x}_{EO,0,rel}$ [%]
0,30	0,11	0,2971	0,0029	0,97
0,50	0,15	0,4980	0,0020	0,39
0,70	0,20	0,6989	0,0011	0,15
0,80	0,23	0,7994	0,0006	0,08
363,15K				
0,30	0,15	0,2956	0,0044	1,46
0,50	0,24	0,4962	0,0038	0,76
0,70	0,33	0,6978	0,0022	0,32
0,80	0,38	0,7986	0,0014	0,17
393,15K				
0,30	0,19	0,2944	0,0056	1,88
0,50	0,32	0,4946	0,0054	1,08
0,70	0,45	0,6966	0,0034	0,49
0,80	0,52	0,7978	0,0022	0,27
maximale Abweichung			0,0056	1,88

Vergleich mit Referenzwerten

Die Qualität der Messungen wird u.a. durch den im Bild 2-8 für das Stoffsystem Ethylenoxid/Nonylphenol dargestellten Vergleich der eigenen Messungen mit Literaturdaten [Patel 1993] bestätigt. Wie aus den Diagramm erkennbar, sind nicht alle Messwerte mit den Werten aus der Literatur vergleichbar, da ihre Position im Koordinatensystem aufgrund abweichender Stoffmengenanteile nicht immer übereinstimmen. Aus der Lage der Messwerte und der Literaturangaben zur jeweiligen durch Regression ermittelten Isotherme ist jedoch erkennbar, dass ihre Abweichungen gering sind und die Qualität der einzelnen Messungen bestätigen.

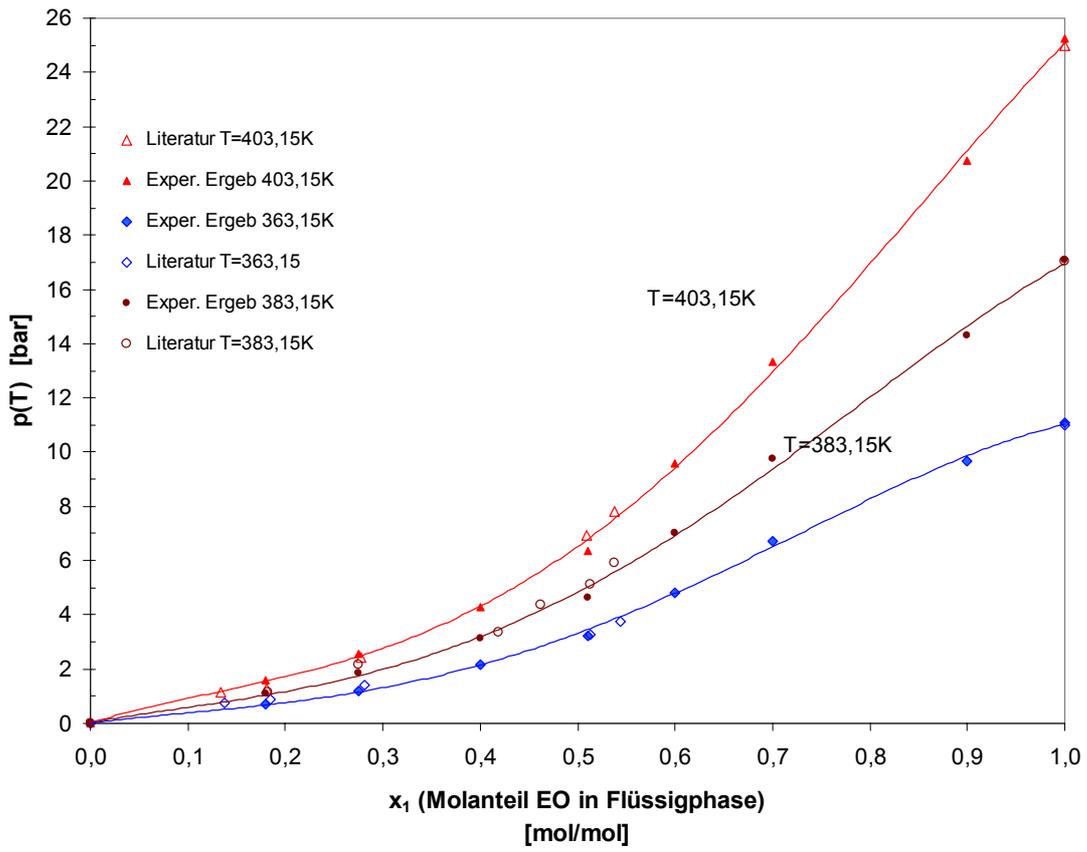


Bild 2-8 Vergleich von eigenen Messungen und Literaturdaten für das System Ethylenoxid/Nonylphenol [*Patel 1993*]

2.2 Thermodynamisches Phasengleichgewicht – Theoretische Untersuchungen

2.2.1 Grundlagen der Vorausberechnung

Ausgehend von der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung, der Gleichheit der Fugazität in der Gas- und Flüssigkeitsphase,

$$f_{iG} = f_{iL} \quad (2.16)$$

ergibt sich unter Verwendung des Aktivitätskoeffizienten γ_i eine mögliche Beziehung zur Beschreibung des thermodynamischen Phasengleichgewichtes:

$$\tilde{y}_i \cdot p \cdot \varphi_i^V = \gamma_i \cdot \tilde{x}_i \cdot p_{i0}^S \cdot \varphi_{i0}^S \cdot \text{Poy}_{i0} \quad (2.17)$$

Der Poynting Faktor Poy_{i0} berücksichtigt die Änderung der Fugazität durch Abweichung des Gesamtdruckes p vom Sättigungsdampfdruck p_{i0}^S der reinen Flüssigkeit. Der Fugazitätskoeffizient der Gasphase φ_i^V , der Fugazitätskoeffizient des reinen Sattampfes φ_{i0}^S und der Poynting Faktor Poy_{i0} werden im Realfaktor ε_i zusammengefasst. Damit ergibt sich die in dieser Arbeit zugrundegelegte Beziehung zur Berechnung des Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichtes:

$$p_i = \tilde{y}_i \cdot p = \gamma_i \cdot \tilde{x}_i \cdot p_{i0}^S / \varepsilon_i \quad \text{mit} \quad \varepsilon_i = \frac{\varphi_i^V}{\varphi_{i0}^S \cdot \text{Poy}_{i0}} \rightarrow 1 \quad (2.18)$$

In der Gleichung 2.18 ist p_i der Partialdruck der Komponente i , \tilde{y}_i der Gasmolanteil und p der Gesamtdruck. Weiterhin enthält die Beziehung den Flüssigkeitsmolanteil \tilde{x}_i , den Dampfdruck p_{i0}^S sowie den Aktivitätskoeffizienten γ_i . Dieser berücksichtigt die Abweichungen vom idealen Verhalten der Flüssigkeitsphase.

Für die Berechnung des Dampfdrucks wird die Dampfdruckgleichung nach Chemcad[®]

$$p_{i,0}^S = e^{\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T^E \right)} \quad (2.19)$$

verwendet, wobei die Temperatur die Einheit Grad Kelvin und der Dampfdruck die Einheit Pascal haben. Sind keine Werte für die Gleichung vorhanden, kann auf die Antoine-Gleichung übergegangen werden. Sie hat die Form:

$$\ln(p_{i,0}^S) = A - \frac{B}{(T + C)} \quad (2.20)$$

wobei die Temperatur in Grad Kelvin eingesetzt und der Dampfdruck in mmHg berechnet wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anwendung der UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC Methode für die betrachteten Stoffsystemklassen untersucht, da die Vorausberechnung des Phasengleichgewichtes im Modell Sicherheitsgrenzen mit diesen Methoden erfolgt. Der Vorteil bei der Anwendung der UNIFAC Methode besteht darin, dass die Anzahl der möglichen Strukturgruppen sehr viel kleiner ist, als die Anzahl möglicher Moleküle. Mit relativ wenigen, für die Strukturgruppen bekannten oder noch zu ermittelnden Parametern, kann das reale Verhalten der flüssigen Phase bzw. der Aktivitätskoeffizienten berechnet werden.

Die Aktivitätskoeffizienten berechnen sich bei der UNIFAC Methode aus einem kombinatorischen Anteil und einem Restanteil:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.21)$$

Zur Berechnung des kombinatorischen Anteils werden neben den Molanteilen \tilde{x}_i lediglich die relativen van der Waalschen Größen r_i und q_i der Moleküle benötigt. Der kombinatorische Anteil erfasst Form und Größe der Strukturgruppen und ist definiert zu:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (2.22)$$

mit

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j \tilde{x}_j} \quad (2.23)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j \tilde{x}_j} \quad (2.24)$$

In der UNIFAC Gleichung wird der Parameter r_i für die Zahl der verschiedenen Strukturgruppen k wie folgt berechnet:

$$r_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} R_k \quad (2.25)$$

Dabei ist $\nu_k^{(i)}$ die Zahl der Strukturgruppen vom Typ k , R_k das van der Waalsche Gruppenvolumen und N die Zahl der verschiedenen Strukturgruppen im betrachteten Molekül i . Die relative van der Waalsche Oberfläche q_i des Moleküls wird über die van der Waalschen Oberflächen Q_k der Strukturgruppen beschrieben .

$$q_i = \sum_{k=1}^N \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.26)$$

Die van der Waalschen Gruppenvolumina R_k und Gruppenoberflächen Q_k der Strukturgruppen sind zum großen Teil tabelliert [*Gmehling 1992*], können jedoch auch nach Bondi [*Bondi 1964, Bondi 1968*] berechnet werden.

Der Restanteil wird additiv aus den verschiedenen Gruppenaktivitätskoeffizienten Γ_k berechnet, wobei die Konzentrationsabhängigkeit der Gruppenaktivitätskoeffizienten berücksichtigt wird. Die Korrelation lautet:

$$\ln \gamma_i^R = \sum \nu_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.27)$$

Γ_k gilt dabei für die Mischung der Strukturgruppen und $\Gamma_k^{(i)}$ für den Reinstoff. Die Summe wird über alle Strukturgruppen M im Gemisch bzw. im Reinstoff gebildet. Die Berechnungsbeziehung für den konzentrationsabhängigen Gruppenaktivitätskoeffizienten lautet:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^M \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^M \frac{\Theta_m \Psi_{mk}}{\sum_{n=1}^N \Theta_m \Psi_{mk}} \right] \quad (2.28)$$

Hierin ist Θ_m der Oberflächenanteil der Strukturgruppe m .

$$\Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_{n=1}^M X_n Q_n} \quad (2.29)$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^K \nu_m^{(j)} \tilde{X}_j}{\sum_{j=1}^K \sum_{n=1}^N \nu_n^{(j)} \tilde{X}_j} \quad (2.30)$$

X_m ist der Molenbruch der Strukturgruppe m im Gemisch bzw. im Reinstoff. Dabei ist K die Zahl der Komponenten im Gemisch, n die Strukturgruppe, N die Zahl der Gruppen des Moleküls j , $\nu_n^{(j)}$ die Anzahl der Strukturgruppen im Molekül j und \tilde{x}_j der Molanteil des Moleküls im Gemisch bzw. $\tilde{x}_j=1$ für den Reinstoff. Die Temperaturabhängigkeit des UNIFAC Modells geht über den nachfolgenden Term in den Gruppenaktivitätskoeffizienten Γ_K ein.

$$\Psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (2.31)$$

Dieser enthält die Gruppenwechselwirkungsparameter $a_{nm} \neq a_{mn}$ zwischen den jeweiligen Gruppen n und m . Für jede Gruppenkombination werden die Parameter a_{nm} und a_{mn} benötigt. Die unterschiedlichen Untergruppen einer funktionellen Hauptgruppe haben unterschiedliche van der Waal'sche Gruppenvolumina R_k und Oberflächen Q_k , jedoch die gleichen Wechselwirkungsparameter a_{nm} bzw. a_{mn} zu anderen Hauptgruppen m . Die Untergruppen einer Hauptgruppe untereinander haben den Wechselwirkungsparameter $a_{nm} = a_{mn} = 0$. Die Gruppenwechselwirkungsparameter werden aus experimentellen Phasengleichgewichtsdaten durch Korrelation bestimmt.

Durch Arbeiten u.a. von Gmehling [Gmehling 1992, Gmehling 1992, Gmehling 1993, Gmehling 1998, Lohmann 1998a, Lohmann 1998b etc.] liegen die Gruppenwechselwirkungsparameter für eine große Zahl von Strukturgruppenkombinationen für UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC zusammen mit den relativen van der Waalschen Größen nach Bondi vor [Bondi 1968].

Der kombinatorische Anteil der MODIFIED UNIFAC Methode lautet:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (2.32)$$

Dabei ist der Volumenparameter wie folgt zu ermitteln:

$$V_i' = \frac{r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_j r_j^{\frac{3}{4}} \cdot \tilde{x}_j} \quad (2.33)$$

Der Restanteil wurde um temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter erweitert:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad (2.34)$$

Die van der Waals Volumina und Oberflächen der Strukturgruppen werden bei der MODIFIED UNIFAC Methode nicht aus molekularen Parametern nach Bondi berechnet, sondern sie werden zusammen mit den Wechselwirkungsparametern (a_{nm} , b_{nm} , c_{nm}) aus Messdaten korreliert.

2.2.2 Validierung der Vorausberechnung

Der Aktivitätskoeffizient γ_i wurde zunächst für die Komponente Epoxid auf Basis der bekannten Ethergruppe berechnet. Der Vergleich der berechneten Partialdrücke mit den experimentellen Werten zeigte jedoch für einige Stoffsysteme eine systematische Abweichung (Bild 2-9). Die mittlere relative Abweichung von den Messwerten erstreckte sich bis zu 27%.

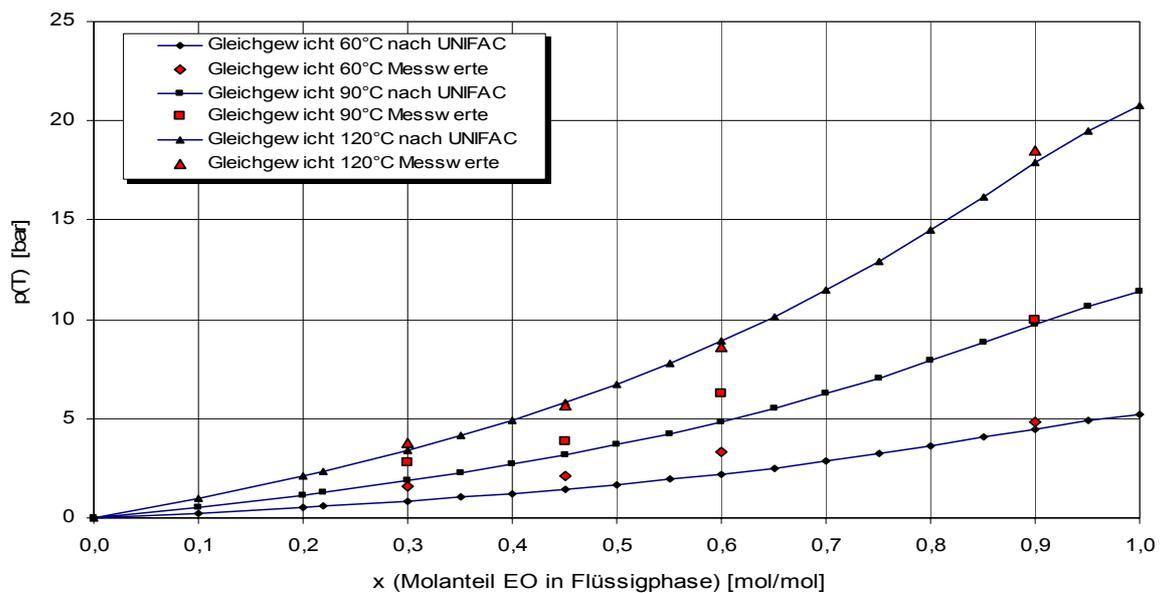


Bild 2-9 Vergleich von Experiment und Berechnung nach UNIFAC für das Stoffsystem Ethylenoxid (Ethergruppe) / Laurinsäure

Die Möglichkeit zur Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit der UNIFAC Methoden wurde durch Einführung neuer Strukturgruppen, der Epoxygruppe des Ethylenoxids CH_2OCH_2 bzw. der Epoxygruppe des Propylenoxids CHOCH_2 , geprüft.

Die Bestimmung der van der Waals Volumina und Oberflächen für die oben genannte Epoxygruppe erfolgte nach Bondi. Bei Bondi [Bondi 1964, Bondi 1968] sind mehrere Tabellen

mit den van der Waals Volumina und Oberflächen aufgelistet, in denen die häufigsten Strukturgruppeninkremente bereits aus den van der Waals Radien bzw. aus der Röntgendifraktion berechnet wurden. Aus den Inkrementangaben bei Bondi wurde das van der Waals Volumen und die van der Waals Oberfläche der Epoxygruppen für die UNIFAC Methode berechnet nach (vgl. Tabelle 2-5 und 2-6):

$$R_k = \frac{\sum V_{w,k}}{15,17} \quad (2.35)$$

$$Q_k = \frac{\sum A_{w,k}}{2,5 \cdot 10^9} \quad (2.36)$$

Tabelle 2-5 van der Waals Oberfläche und Volumina der Epoxygruppe des Ethylenoxides CH_2OCH_2 (UNIFAC)

Epoxygruppe	R_k	Q_k
EO		
CH_2OCH_2	1,5926	1,320

Tabelle 2-6 van der Waals Oberfläche und Volumina der Epoxygruppe des Propylenoxides CHOCH_2 (UNIFAC)

Epoxygruppe	R_k	Q_k
PO		
CHOCH_2	1,36519	1,008

Die Wechselwirkungsparameter a_{nm} für UNIFAC bzw. a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} für MODIFIED UNIFAC der Epoxygruppe des Ethylenoxides bzw. Propylenoxid mit den jeweiligen anderen Strukturgruppen wurden durch Fehlerminimierung nach Gauß bestimmt.

$$\sum_j \sum_i (p_{i,\text{theoretisch}} - p_{i,\text{gemessen}})^2 \Rightarrow \text{Min} \quad (2.37)$$

Bei der MODIFIED UNIFAC Methode werden die van der Waals Volumina und Oberflächen der Strukturgruppen nicht aus molekularen Parametern nach Bondi berechnet, sondern sie werden zusammen mit den Wechselwirkungsparametern (a_{nm} , b_{nm} , c_{nm}) aus Messdaten korreliert.

Zunächst wurde zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten $\tilde{\gamma}_i$ die bekannte Strukturgruppe des Ether (CH_2O) verwendet. Zusätzlich wurden die Wechselwirkungsparameter der Epoxygruppe des Ethylenoxides CH_2OCH_2 bzw. der Epoxygruppe des Propylenoxides CHOCH_2 für die jeweiligen auftretenden Strukturgruppen der betrachteten Stoffsysteme korreliert. Die korrelierten Parameter sind in den einzelnen Abschnitten (Tabellen 2-11 bis 2-25) angegeben. Die Korrelation der Wechselwirkungsparameter der UNIFAC Methoden wurde für jedes betrachtete binäre Stoffsystem durchgeführt. Die Extrapolierbarkeit auf Stoffsysteme der gleichen Stoffsystemklasse wurde untersucht, indem der Parametersatz für die Wechselwirkungsparameter auf andere Stoffsysteme übertragen wurde.

Nach Einführung der Epoxygruppe des Ethylenoxides CH_2OCH_2 bzw. der Epoxygruppe des Propylenoxides CHOCH_2 konnte die Genauigkeit der Vorausberechnung des Phasengleichgewichtes für die Mehrzahl der Stoffsysteme verbessert werden. Die berechneten Phasengleichgewichtsdrücke liegen bei niedrigeren Temperaturen meist etwas unterhalb und bei höheren Temperaturen meist etwas oberhalb der Messwerte. Beim Vergleich der Werte ist zu berücksichtigen, dass die Abweichungen auch Messfehler beinhalten.

Zusammenfassende Bewertung der Vorhersage anhand der Referenzstoffsysteme

Die Validierung der Phasengleichgewichtsberechnung nach den UNIFAC Methoden wurde anhand der Messdaten (vgl. Anlage A.1) vorgenommen, die für mehrere binäre Stoffsysteme ermittelt wurden. Der mittlere absolute und relative Fehler der UNIFAC Methoden bezogen auf die Messwerte veränderte sich wie folgt:

Tabelle 2-7 Fehler von mit der bekannten Ethergruppe berechneten Phasengleichgewichtsdrücken bezogen auf Messwerte

Methode (Strukturgruppe)	Mittlerer absoluter Fehler [bar]	Mittlerer relativer Fehler [%]
Ethylenoxid / Dekanol		
UNIFAC (Ether)	0,80	18,1
MODIFIED (Ether)	0,57	12,7
Ethylenoxid / Dodekanol		
UNIFAC (Ether)	0,84	15,2
MODIFIED (Ether)	1,83	19,5
Ethylenoxid / Nonylphenol		
UNIFAC (Ether)	0,32	7,1
Ethylenoxid / Laurinsäure		
UNIFAC (Ether)	0,49	26,5
Ethylenoxid / Myristinsäure		
UNIFAC (Ether)	0,67	20,2
Propylenoxid / Dekansäure		
UNIFAC (Ether)	0,28	22,2
MODIFIED (Ether)	0,21	13,1

Tabelle 2-8 Fehler von mit der neuen Epoxygruppe berechneten Phasengleichgewichtsdrücken bezogen auf Messwerte

Methode (Strukturgruppe)	Mittlerer absoluter Fehler [bar]	Mittlerer relativer Fehler [%]
Ethylenoxid / Dekanol		
UNIFAC (Epoxy EO)	0,40	8,5
MODIFIED (Epoxy EO)	0,02	1,4
Ethylenoxid / Dodekanol		
UNIFAC (Epoxy EO)	0,68	12,2
MODIFIED (Epoxy EO)	0,15	1,1
Ethylenoxid / Nonylphenol		
UNIFAC (Epoxy EO)	0,28	5,5
Ethylenoxid / Laurinsäure		
UNIFAC (Epoxy EO)	0,65	16,5
Ethylenoxid / Myristinsäure		
UNIFAC (Epoxy EO)	0,61	15,1
Propylenoxid / Dekansäure		
UNIFAC (Epoxy PO)	0,17	12,9
MODIFIED (Epoxy PO)	0,11	7,8

Der Vergleich der nach der jeweiligen UNIFAC Methode berechneten Phasengleichgewichtsdrücke mit den Messwerten der betrachteten binären Stoffsysteme ergab einen mittleren absoluten Fehler für den Druck von 0,64 bar. Der mittlere relative Fehler von nach UNIFAC, mit der Beschreibung des Epoxids durch die Ethergruppe, berechneten Phasengleichgewichtsdrücken liegt bezüglich der gemessenen Drücke für die untersuchten Stoffsysteme bei 18,2%. Eine Verminderung des Fehlers auf 11,8% wurde durch die Beschreibung des Epoxids mit der Epoxygruppe bei Verwendung der UNIFAC Methode erreicht. Bei der Berechnung des Phasengleichgewichtsdruckes mit der MODIFIED UNIFAC Methode ergibt sich ein Fehler von 7,5% bei der Beschreibung des Epoxids durch die Ethergruppe und eine Verbesserung der Vorausberechnung mit einem Fehler von 1,7% bei Verwendung der Epoxygruppe zu Beschreibung des Epoxids.

Die Auswirkung des Fehlers der Phasengleichgewichtsberechnung auf die Sicherheitsgrenze wurde im Abschnitt 3.7.3 –Einfluss von Parameterunsicherheiten auf die Sicherheitsgrenze untersucht. Selbst ein maximaler Fehler von 20% bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten mit den UNIFAC Methoden ergibt bei der Berechnung der Sicherheitsgrenzen nur eine Absenkung der Sicherheitsgrenze bezüglich des Gesamtdruckes um 0,36 bar. Damit ergibt sich im allgemeinen keine große Einschränkung des Betriebsbereiches, so dass maximale Fehler von bis zu 20% für die meisten Anwendungsfälle vertretbar sein dürften. Die UNIFAC Methode bzw. MODIFIED UNIFAC Methode kann damit zur Berechnung des Phasengleichgewichts als Teil des Modells zur allgemeingültigen Vorausberechnung der Sicherheitsgrenzen von Alkoxilierungsreaktoren aus sicherheitstechnischer Sicht als hinreichend genau gelten.

Für die UNIFAC Berechnungen im Modell können zum Teil die Wechselwirkungsparameter der bekannten Strukturgruppenpaarungen mit der Ethergruppe zu Beschreibung von Ethylenoxid und Propylenoxid verwendet werden.

Bei Verwendung der Epoxygruppe kann eine Verbesserung der UNIFAC Berechnungen erreicht werden. Dabei werden die korrelierten Wechselwirkungsparameter für Strukturgruppenpaarungen mit der Epoxygruppe des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids verwendet. Sofern keine stoffsystemspezifischen Messwerte vorliegen, kann der Parametersatz des vermessenen Stoffsystems als Referenzstoffsystems der Stoffsystemklasse (z.B Ethylenoxid / Fettalkohole) verwendet werden. Die Anwendung auf andere Stoffsysteme der selben Stoffsystemklasse ist zulässig, da der Fehler unter 15% liegt (vgl. Tabelle 2-9 und Tabelle 2-10).

Tabelle 2-9 Fehler von berechneten Phasengleichgewichtsdrücken bezogen auf Messwerte bei Extrapolation von Stoffsystem Ethylenoxid / Dekanol auf Ethylenoxid / Dodekanol mit Epoxygruppe des EO

Methode (Strukturgruppe)	EO/Dekanol		Ethylenoxid / Dodekanol	
	Mittl. abs. Fehler [bar]	Mittl. rel. Fehler [%]	Mittl. abs. Fehler [bar]	Mittl. rel. Fehler [%]
UNIFAC (Epoxy EO)	0,4	8,5	1,04	11,1
MODIFIED (Epoxy EO)	0,02	1,4	0,22	2,2

Tabelle 2-10 Fehler von berechneten Phasengleichgewichtsdrücken bezogen auf Messwerte bei Extrapolation von Stoffsystem Ethylenoxid / Laurinsäure auf Ethylenoxid / Myristinsäure mit Epoxygruppe des EO

Methode (Strukturgruppe)	Ethylenoxid/ Laurinsäure		Ethylenoxid/ Myristinsäure	
	Mittl. abs. Fehler [bar]	Mittl. rel. Fehler [%]	Mittl. abs. Fehler [bar]	Mittl. rel. Fehler [%]
UNIFAC (Epoxy EO)	0,65	16,5	0,61	15,1

In den nachfolgenden Diagrammen erhält man einen allgemeinen Eindruck über die erzielbare Qualität der Vorausberechnung des Phasengleichgewichts mit UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC mit der Ethergruppe bzw. nach Einführung der Epoxygruppe und Korrelation deren Wechselwirkungsparameter. Die Diagramme in den nachfolgenden Abschnitten (Bilder 2-10 bis 2-20) enthalten für die untersuchten Stoffsysteme den Vergleich der gemessenen und der berechneten Partialdrücke des Epoxids als Funktion des Molanteils. Zum einen wurden die Partialdrücke des Epoxids unter Verwendung der UNIFAC Methode und zum anderen unter Verwendung der MODIFIED UNIFAC Methode berechnet.

a) Phasengleichgewicht Ethylenoxid / Dekanol

a.1) UNIFAC Methode mit Ether und Epoxy (EO) Strukturgruppe

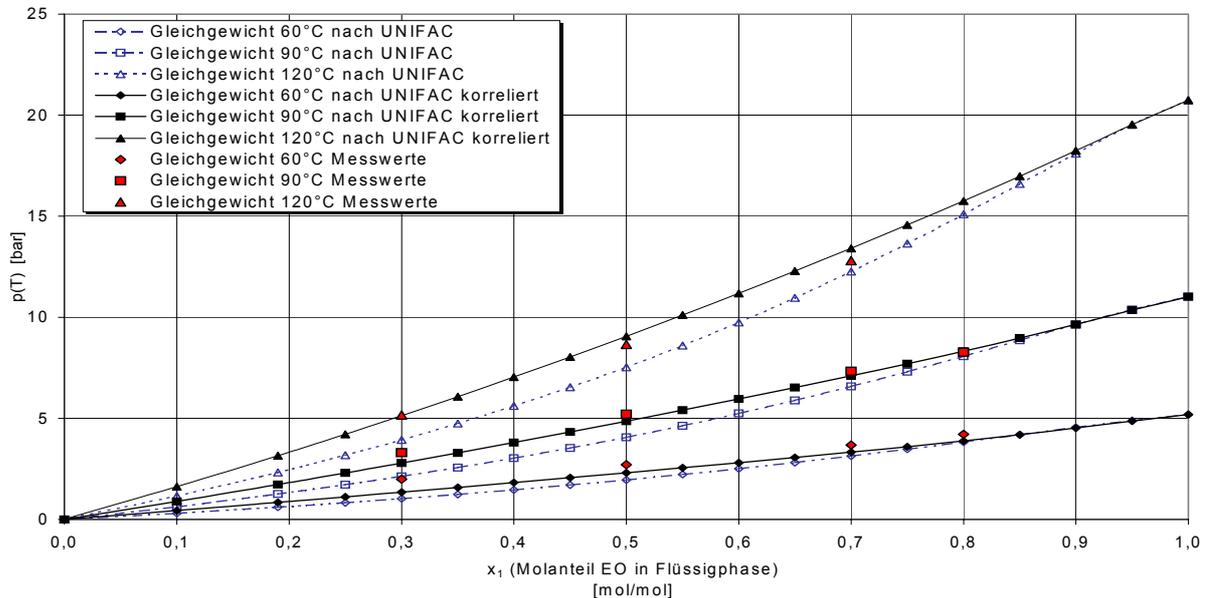


Bild 2-10 Vergleich von Experiment und Berechnung nach UNIFAC (Ethergruppe) und UNIFAC (korrelierte Epoxygruppe des EO) für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dekanol

Tabelle 2-11 Korrelierte UNIFAC- Wechselwirkungsparameter für die Epoxygruppe des EO, Stoffsystem Ethylenoxid / Dekanol

n	m	a_{nm} [K]	a_{mn} [K]
H ₂ COCH ₂	CH ₃	-184,20	460,90
H ₂ COCH ₂	CH ₂	-184,20	460,90
H ₂ COCH ₂	OH	251,90	461,00

a.2) MODIFIED UNIFAC Methode mit Ether und Epoxy (EO) Strukturgruppe

Tabelle 2-12 Korrelierte MODIFIED UNIFAC Wechselwirkungsparameter für die Epoxygruppe des EO, Stoffsystem Ethylenoxid / Dekanol

N	m	a_{nm} [K]	b_{nm}	c_{nm} [K ⁻¹]	a_{mn} [K]	b_{mn}	c_{mn} [K ⁻¹]
H ₂ COCH ₂	CH ₃	0,0049	0,8517	-0,003916	0,0262	4,7369	-0,0076170
H ₂ COCH ₂	CH ₂	0,0049	0,8517	-0,003916	0,0262	4,7369	-0,0076170
H ₂ COCH ₂	OH	0,0069	1,2260	-0,000969	0,0012	2,1203	-0,003279

Tabelle 2-13 Korrelierte relative van der Waalsche Größen für die Epoxygruppe des EO (MODIFIED-UNIFAC), Stoffsystem Ethylenoxid / Dekanol

	R_k	Q_k
H ₂ COCH ₂	0,78166	1,05196

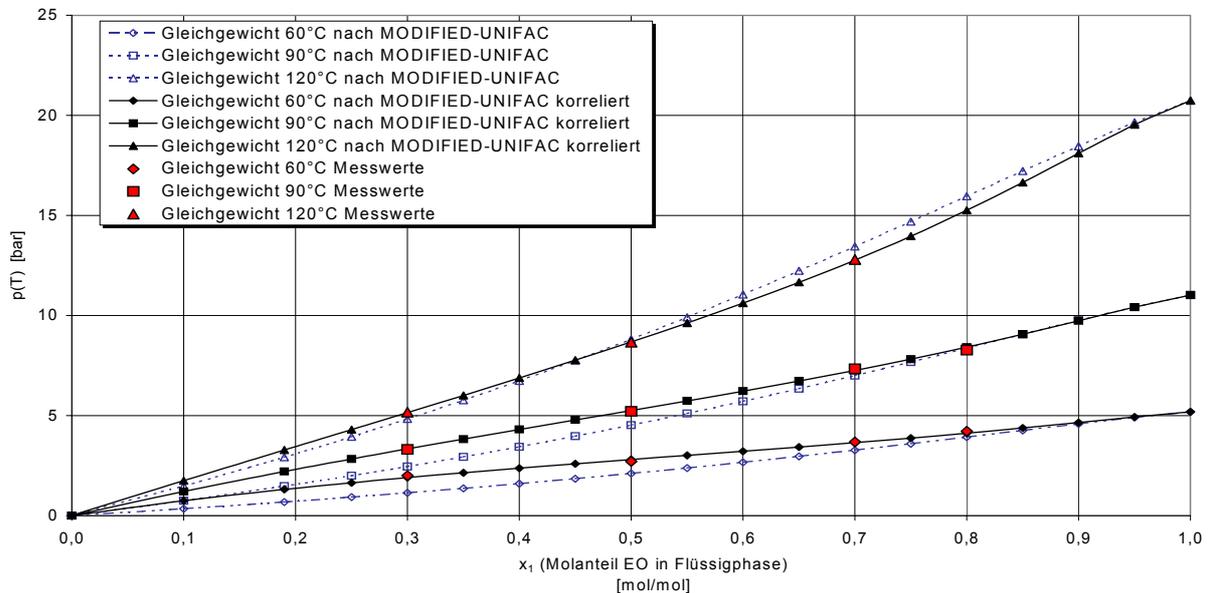


Bild 2-11 Vergleich von Experiment und Berechnung nach MODIFIED UNIFAC (Ethergruppe) und MODIFIED UNIFAC (korrelierte Epoxygruppe des EO) für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dekanol

b) Phasengleichgewicht Ethylenoxid / Dodekanol

b.1) UNIFAC Methode mit Ether und Epoxy (EO) Strukturgruppe

Tabelle 2-14 Korrelierte UNIFAC Wechselwirkungsparameter für die Epoxygruppe des EO, Stoffsystem Ethylenoxid / Dodekanol

n	m	a_{nm} [K]	a_{mn} [K]
H ₂ COCH ₂	CH ₃	-6,50	106,20
H ₂ COCH ₂	CH ₂	-6,50	106,20
H ₂ COCH ₂	OH	435,40	84,70

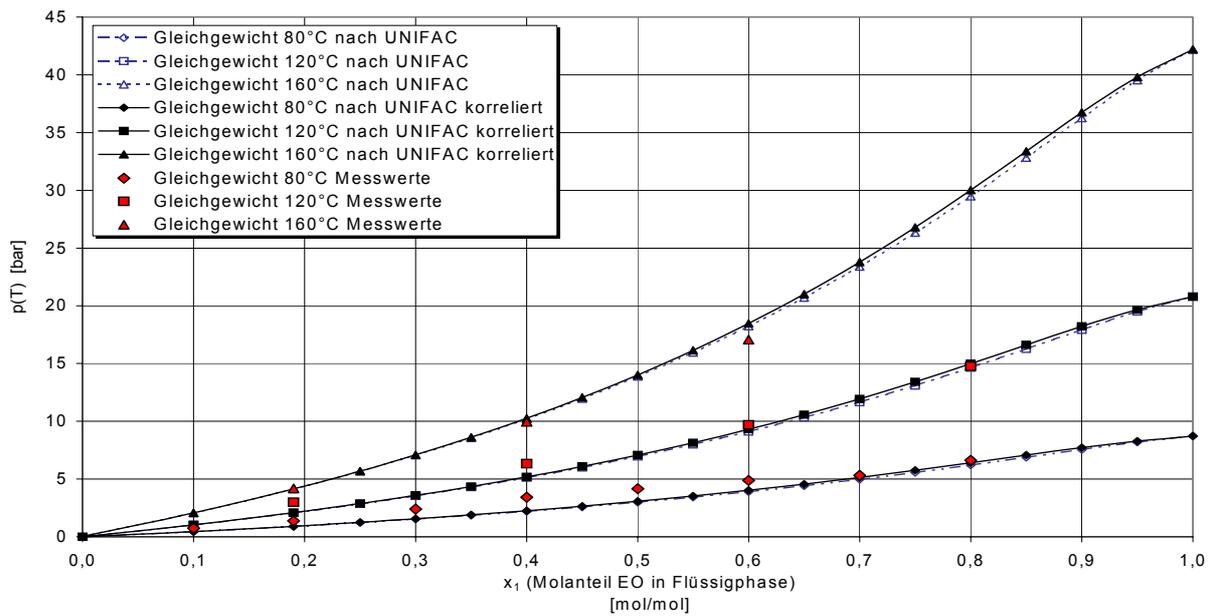


Bild 2-12 Vergleich von Experiment und Berechnung nach UNIFAC (Ethergruppe) und UNIFAC (korrelierte Epoxygruppe des EO) für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dodekanol

b.2) MODIFIED UNIFAC Methode mit Ether und Epoxy (EO) Strukturgruppe

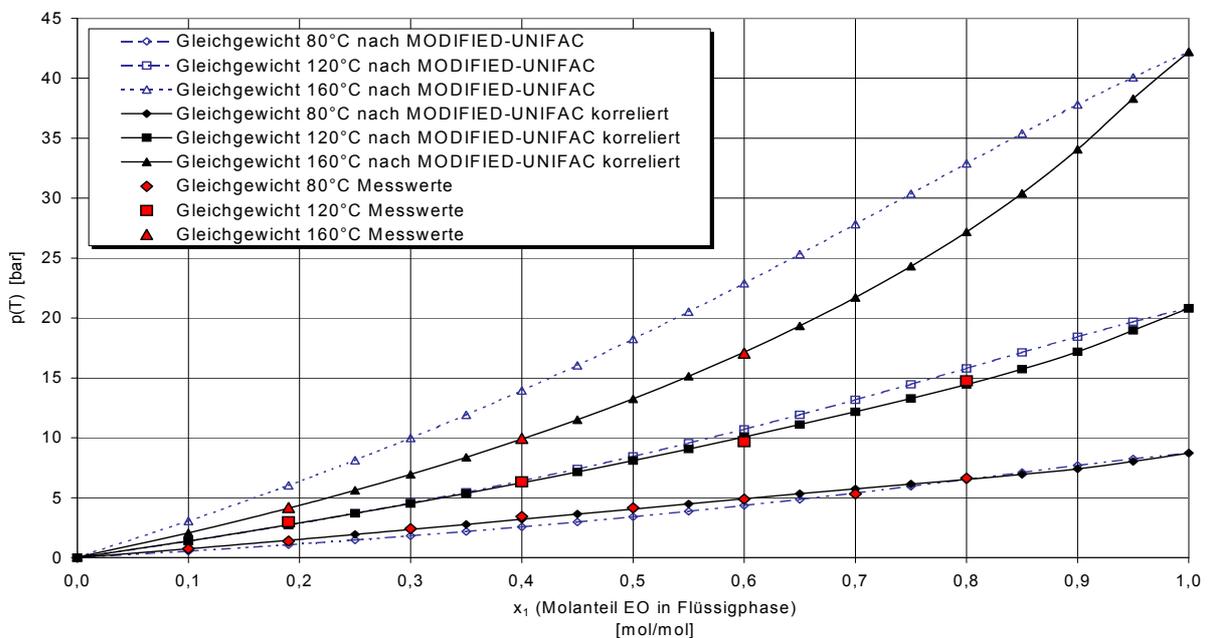


Bild 2-13 Vergleich von Experiment und Berechnung nach MODIFIED UNIFAC (Ethergruppe) und MODIFIED UNIFAC (korrelierte Epoxygruppe des EO) für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dodekanol

Tabelle 2-15 Korrelierte MODIFIED UNIFAC Wechselwirkungsparameter für die Epoxygruppe des EO, Stoffsystem Ethylenoxid / Dodekanol

n	M	a_{nm} [K]	b_{nm}	c_{nm} [K ⁻¹]	a_{mn} [K]	b_{mn}	c_{mn} [K ⁻¹]
H ₂ COCH ₂	CH ₃	-0,0056	2,0454	-0,006502	-0,0195	-0,7011	0,000497
H ₂ COCH ₂	CH ₂	-0,0056	2,0454	-0,006502	-0,0195	-0,7011	0,000497
H ₂ COCH ₂	OH	-0,0014	-0,1461	0,006435	-0,0054	-0,7697	0,000723

Tabelle 2-16 Korrelierte relative van der Waalsche Größen für die Epoxygruppe des EO (MODIFIED-UNIFAC), Stoffsystem Ethylenoxid / Dodekanol

	R_k	Q_k
H ₂ COCH ₂	1,84952	1,13196

c) **Extrapolierbarkeit des Parametersatzes der Epoxygruppe für die Stoffsysteme Ethylenoxid / Dekanol und Ethylenoxid / Dodekanol**

c.1) UNIFAC Methode

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Extrapolierbarkeit des Parametersatzes der Epoxy-Strukturgruppe des EO für die UNIFAC Methode dargestellt. Die für Ethylenoxid / Dekanol korrelierten Parameter wurden auf das Stoffsystem Ethylenoxid / Dodekanol übertragen. In der Tabelle 2-13 sind die für beide Stoffsysteme gültigen Wechselwirkungsparameter für die Epoxy Gruppe enthalten. Bild 2-14 zeigt den Vergleich zwischen den mit den extrapolierten Wechselwirkungsparametern berechneten Werten und den Messwerten für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dodekanol.

Tabelle 2-17 Von Ethylenoxid / Dekanol auf Ethylenoxid / Dodekanol übertragene UNIFAC Wechselwirkungsparameter

n	m	a_{nm} [K]	a_{mn} [K]
H ₂ COCH ₂	CH ₃	-184,20	460,90
H ₂ COCH ₂	CH ₂	-184,20	460,90
H ₂ COCH ₂	OH	251,90	461,00

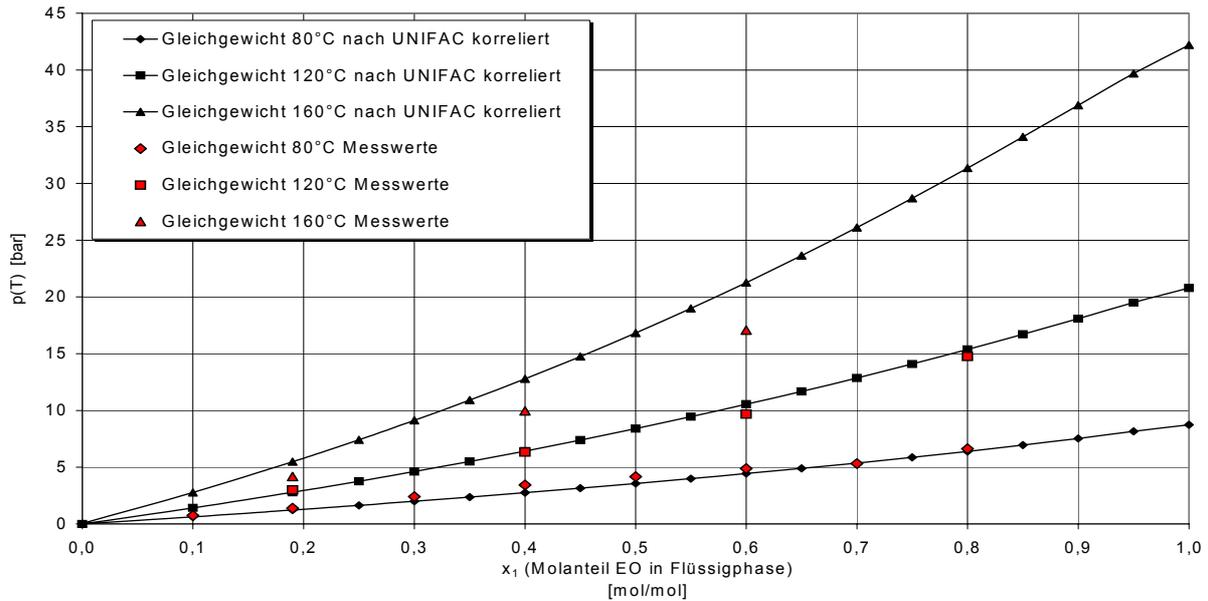


Bild 2-14 Vergleich von Experiment und Berechnung nach UNIFAC mit extrapolierten Parametersatz für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dodekanol

c.2) MODIFIED UNIFAC Methode

Im folgenden werden Ergebnisse zur Extrapolierbarkeit des Parametersatzes der Epoxy-Strukturgruppe des EO für die MODIFIED UNIFAC Methode gezeigt. Die für Ethylenoxid / Dekanol korrelierten Parameter wurden auf das andere Stoffsystem übertragen. In den Tabellen 2-14 und 2-15 sind die für beide Stoffsysteme gültigen Parameter für die Epoxy Gruppe enthalten und im Bild 2-15 Vergleich mit den Messwerten dargestellt.

Tabelle 2-18 Von Ethylenoxid / Dekanol auf Ethylenoxid / Dodekanol übertragene MODIFIED UNIFAC Wechselwirkungsparameter

n	m	a_{nm} [K]	b_{nm}	c_{nm} [K^{-1}]	a_{mn} [K]	b_{mn}	c_{mn} [K^{-1}]
H ₂ COCH ₂	CH ₃	0,0049	0,8517	-0,003916	0,0262	4,7369	-0,0076170
H ₂ COCH ₂	CH ₂	0,0049	0,8517	-0,003916	0,0262	4,7369	-0,0076170
H ₂ COCH ₂	OH	0,0069	1,2260	-0,000969	0,0012	2,1203	-0,003279

Tabelle 2-19 Von Ethylenoxid / Dekanol auf Ethylenoxid / Dodekanol übertragene relative van der Waalsche Größen für die Epoxygruppe

	R_k	Q_k
H ₂ COCH ₂	0,78166	1,05196

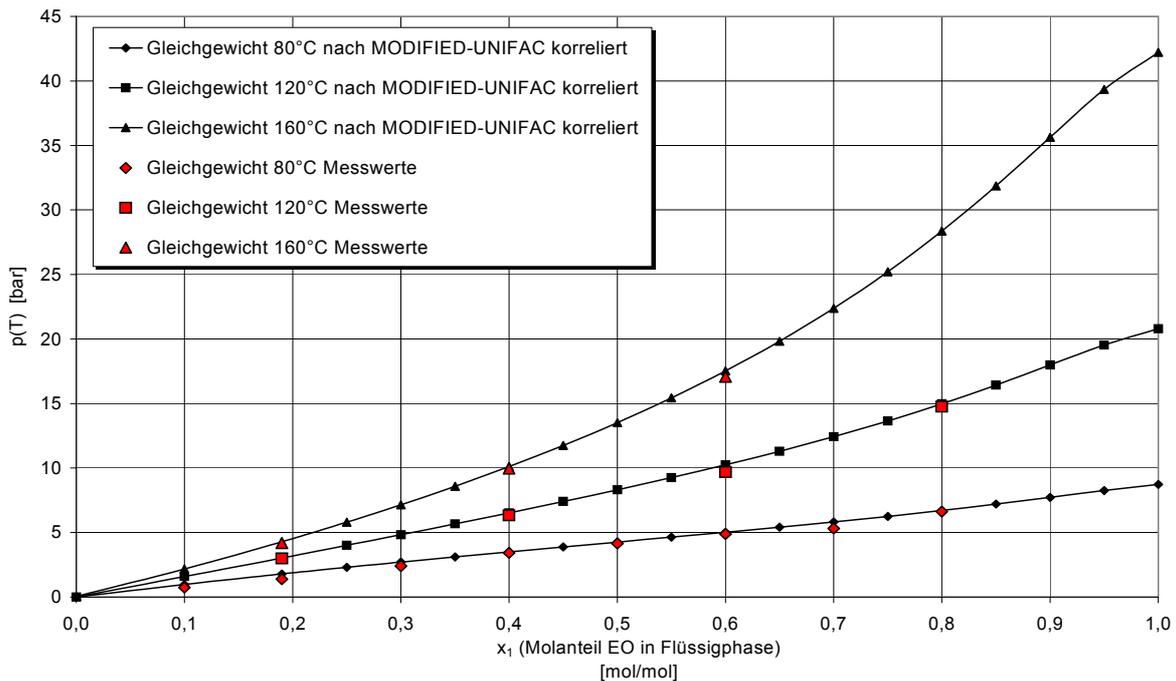


Bild 2-15 Vergleich von Experiment und Berechnung nach MODIFIED UNIFAC mit extrapolierten Parametersatz für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dodekanol

d) Phasengleichgewicht Ethylenoxid / Nonylphenol

d.1) UNIFAC Methode mit Epoxy (EO) Strukturgruppe

Tabelle 2-20 Korrelierte UNIFAC Wechselwirkungsparameter für die Epoxygruppe des Ethylenoxides H_2COCH_2 mit Strukturgruppen der Phenole

n	m	a_{nm} [K]	a_{mn} [K]
H_2COCH_2	CH_3	-80,12	534,69
H_2COCH_2	CH_2	-80,12	534,69
H_2COCH_2	ACH	-592,78	-5,90
H_2COCH_2	OH	495,53	548,85
H_2COCH_2	AC	-592,78	-5,90

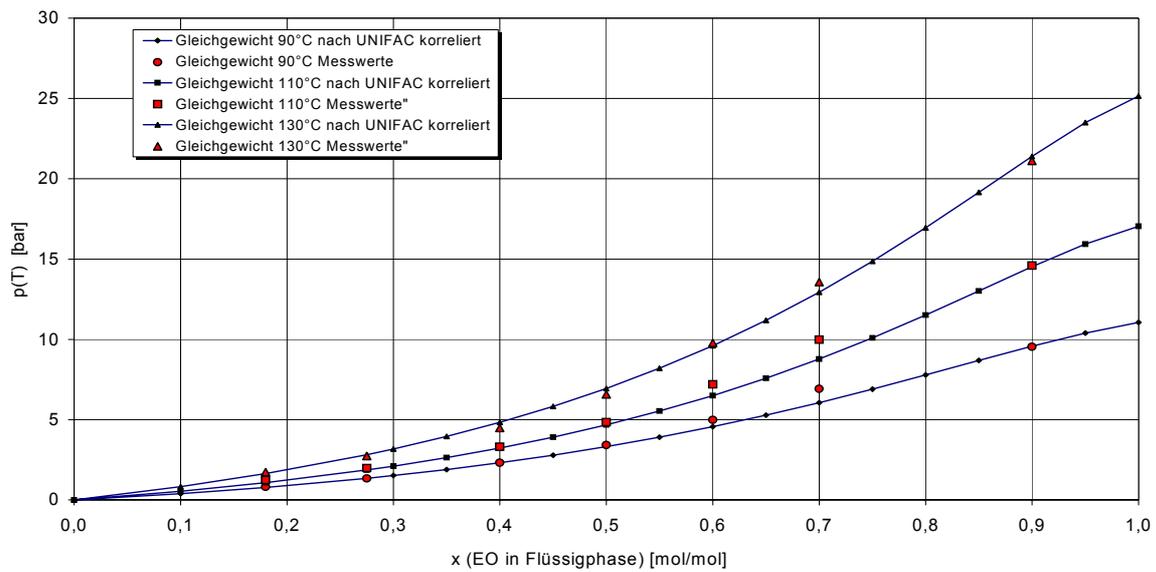


Bild 2-16 Vergleich von Experiment und Berechnung nach UNIFAC (korrelierte Epoxygruppe des EO) für das Stoffsystem Ethylenoxid / Nonylphenol

e) Extrapolierbarkeit des Parametersatzes der Epoxygruppe für die Stoffsysteme Ethylenoxid / Laurinsäure und Ethylenoxid / Myristinsäure

e.1) Phasengleichgewicht Ethylenoxid / Laurinsäure UNIFAC Methode mit Epoxy (EO) Strukturgruppe

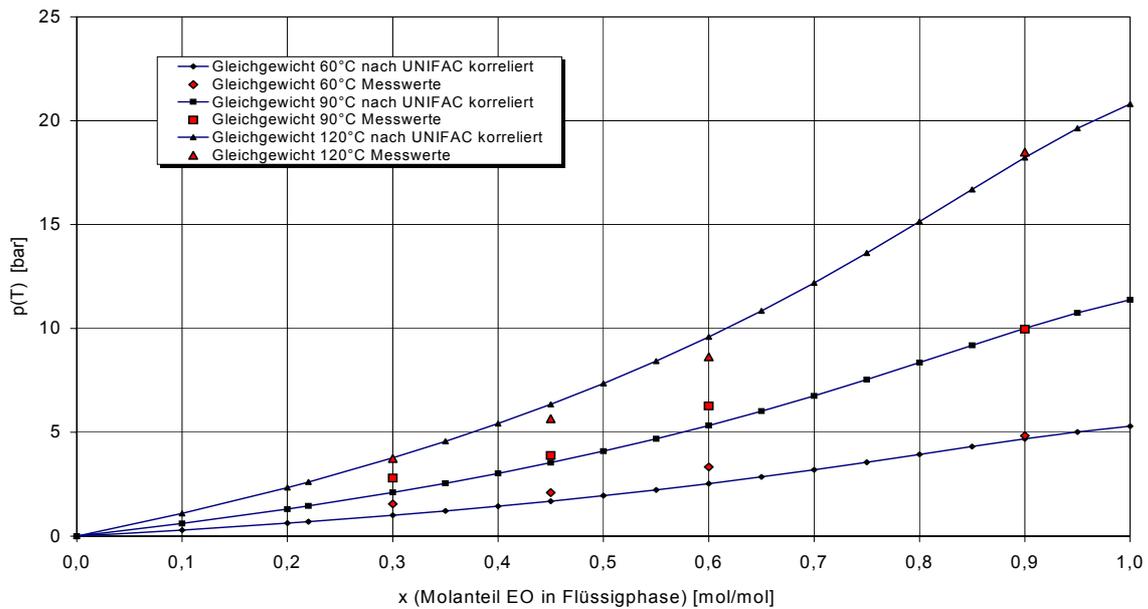


Bild 2-17 Vergleich von Experiment und Berechnung UNIFAC (korrelierte Epoxygruppe des EO) für das Stoffsystem: Ethylenoxid / Laurinsäure

Tabelle 2-21 Korrelierte UNIFAC Wechselwirkungsparameter für die Epoxygruppe des Ethylenoxides H_2COCH_2 mit Strukturgruppen der Fettsäuren

n	M	a_{nm} [K]	a_{mn} [K]
H_2COCH_2	CH_3	53,70	26,30
H_2COCH_2	CH_2	53,70	26,30
H_2COCH_2	COOH	307,06	18,09

e.2) Phasengleichgewicht Ethylenoxid / Myristinsäure UNIFAC Methode mit Epoxy (EO) Strukturgruppe

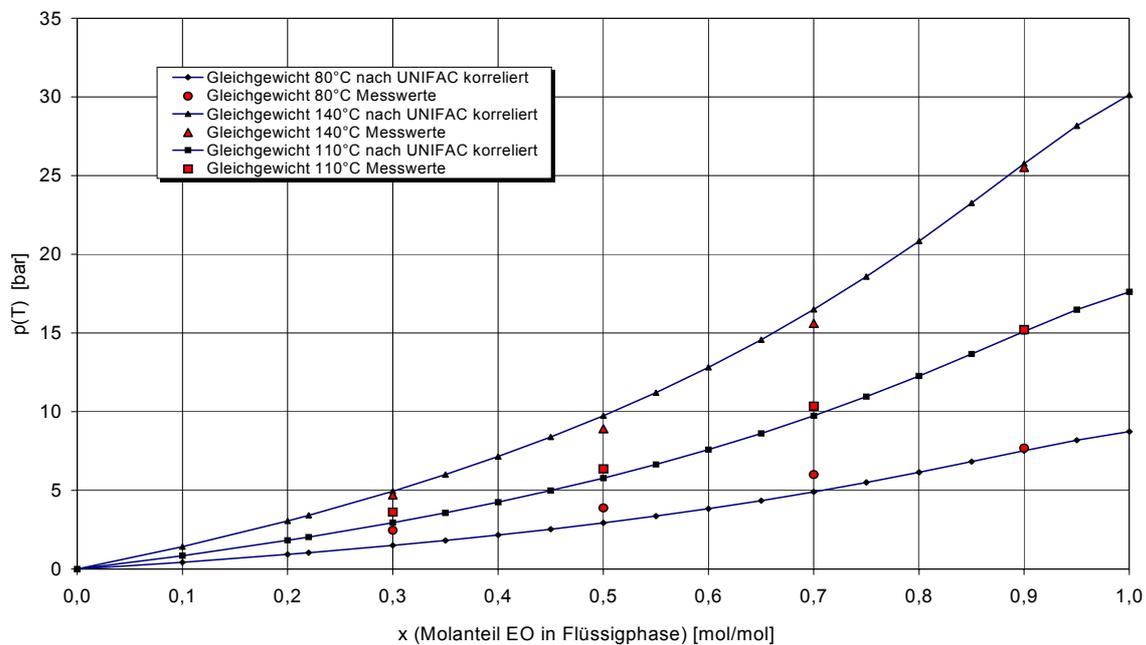


Bild 2-18 Vergleich von Experiment und Berechnung nach UNIFAC (korrelierte Epoxygruppe des EO) für das Stoffsystem Ethylenoxid / Myristinsäure

Tabelle 2-22 Von Ethylenoxid / Laurinsäure auf Ethylenoxid / Myristinsäure übertragene UNIFAC Wechselwirkungsparameter für die Epoxygruppe des Ethylenoxides H_2COCH_2

n	M	a_{nm} [K]	a_{mn} [K]
H_2COCH_2	CH_3	53,70	26,30
H_2COCH_2	CH_2	53,70	26,30
H_2COCH_2	COOH	307,06	18,09

f) Phasengleichgewicht Propylenoxid / Dekansäure

f.1) UNIFAC Methode mit Ether und Epoxy (PO) Strukturgruppe

Tabelle 2-23 Korrelierte MODIFIED UNIFAC Wechselwirkungsparameter für die Epoxygruppe des PO, Stoffsystem Propylenoxid / Dekansäure

n	m	a_{nm} [K]	a_{mn} [K]
H ₂ COCH	CH ₃	-122,90	466,60
H ₂ COCH	CH ₂	-122,90	466,60
H ₂ COCH	COOH	122,30	263,90

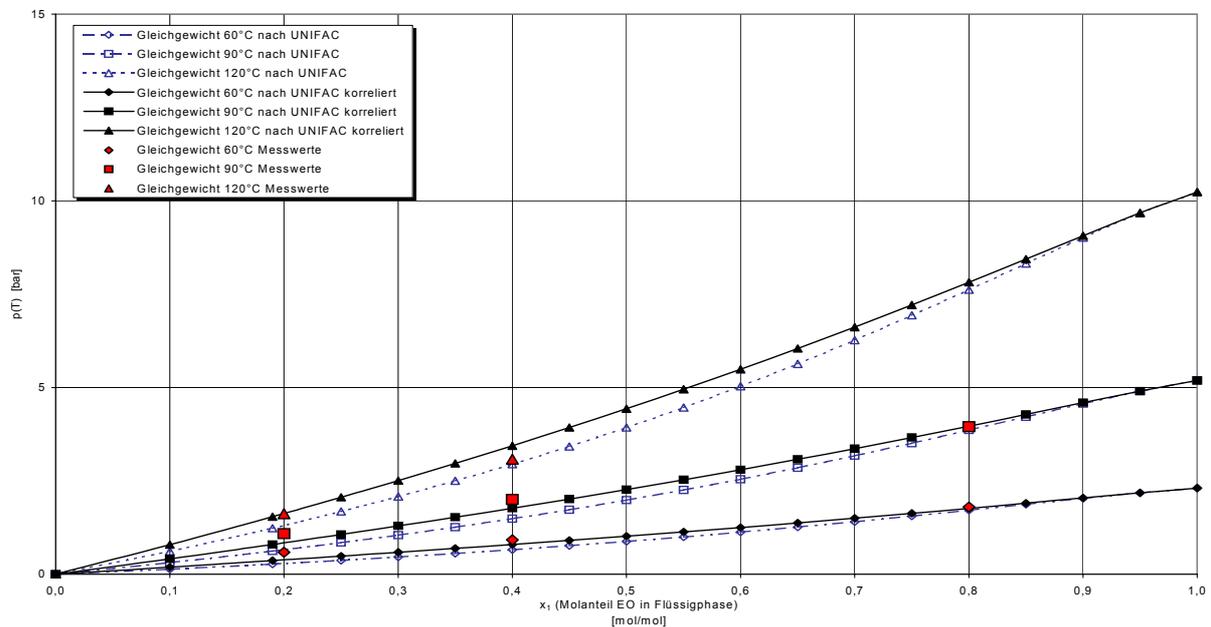


Bild 2-19 Vergleich von Experiment und Berechnung nach UNIFAC (Ethergruppe) und UNIFAC (korrelierte Epoxygruppe des PO) für das Stoffsystem Propylenoxid / Dekansäure

f.2) MODIFIED UNIFAC Methode mit Ether und Epoxy (PO) Strukturgruppe

Tabelle 2-24 Korrelierte MODIFIED UNIFAC Wechselwirkungsparameter für die Epoxygruppe des PO, Stoffsystem Propylenoxid / Dekansäure

n	m	a_{nm} [K]	b_{nm}	c_{nm} [K ⁻¹]	a_{mn} [K]	b_{mn}	c_{mn} [K ⁻¹]
H ₂ COCH	CH ₃	-0,05	-5,6000	0,018645	0,00	13,9061	-0,037716
H ₂ COCH	CH ₂	-0,05	-5,6000	0,018645	0,00	13,9061	-0,037716
H ₂ COCH	COOH	-0,05	11,9460	-0,021059	-0,03	-3,5518	0,003569

Tabelle 2-25 Korrelierte relative van der Waalsche Größen für die Epoxygruppe, Stoffsystem Propylenoxid / Dekansäure

	R_k	Q_k
H ₂ COCH	2,46995	1,975295

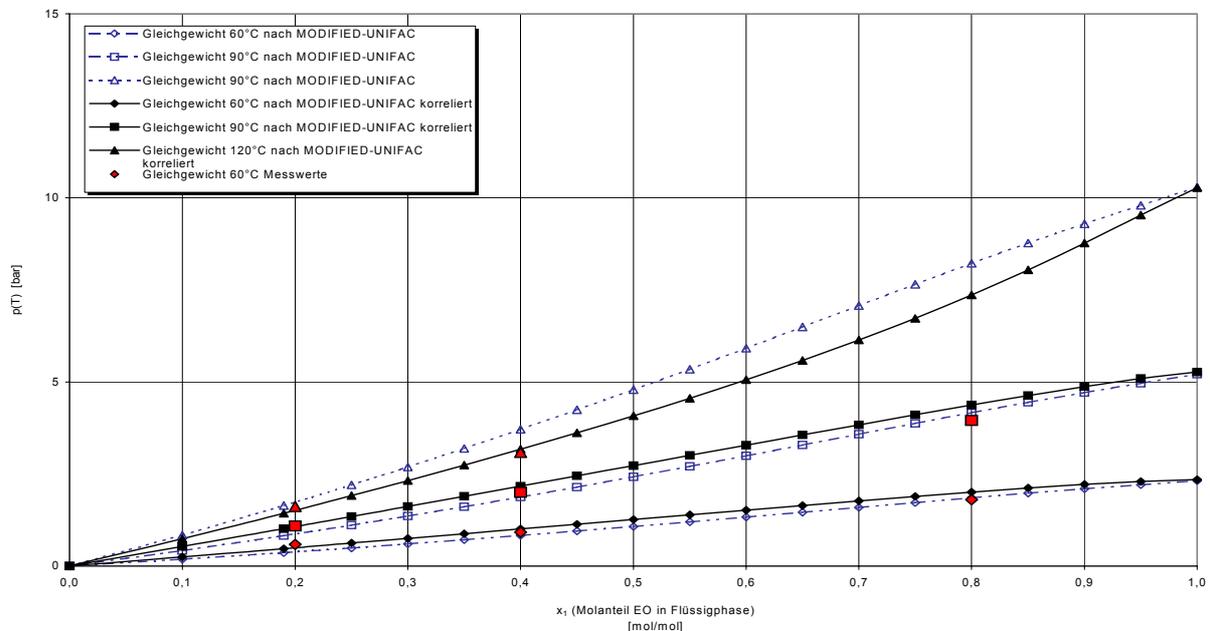


Bild 2-20 Vergleich von Experiment und Berechnung nach MODIFIED UNIFAC (Ethergruppe) und MODIFIED UNIFAC (korrelierte Epoxygruppe des PO) für das Stoffsystem Propylenoxid / Dekansäure

2.3 Mischungsdichte der Flüssigkeit – Experimentelle Untersuchungen

Der im Rahmen der Ermittlung der Sicherheitsgrenzen zu betrachtende Zustandsbereich kommt dem kritischen Punkt des Epoxids nahe. Die Reinstoffdichte des Epoxids verändert sich mit der Temperatur erheblich.

Das Ziel bestand darin,

- Mischungsdichten für die reaktiven Epoxid/Fettstoff Stoffsysteme zu bestimmen und damit die Methoden zur Berechnung der Mischungsdichte zu validieren und
- ggf. eine geeignete Korrelation zur numerisch einfachen Ermittlung der Mischungsdichte zu prüfen.

Dafür wurden die Stoffsysteme Ethylenoxid/Dekanol und Ethylenoxid/Tetradekanol als Referenz ausgewählt.

2.3.1 Versuchsaapparatur

Zur experimentellen Bestimmung der Dichte wurde die Versuchsaapparatur mit dem Phitec II verwendet, welche im Abschnitt 2.1.1 beschrieben ist. Der Vorteil des Phitec II für die Messung der Mischungsdichte der Epoxid / Fettstoff-Systeme ist wiederum die Beherrschung hoher Drücke und Druckanstiegsgeschwindigkeiten. Die vollständige Versuchsdurchführung ist damit gewährleistet und die Gefahr hoher Druckanstiege, selbst bei spontaner Abreaktion des reaktiven Gemisches, beherrschbar.

2.3.2 Versuchsdurchführung

Der zu untersuchende Temperaturbereich lag bei 80° bis 240°C. Für den entsprechenden Molanteil an Ethylenoxid im Gemisch wurden die Einwaagen beider Komponenten so berechnet, dass jeweils unterschiedliche Anfangsfüllgrade größer 90 % realisiert wurden (Tabelle 2-26 und Tabelle 2-27).

Tabelle 2-26 Einwaagen, Stoffsystem Ethylenoxid/Dekanol, $\tilde{x}_{EO} = 0,603$

Versuch	Masse EO (g)	Masse Dekanol (g)
1	20,95	49,58
2	20,11	47,59
3	19,2	45,46
4	18,12	42,9
5	17,2	40,89

Tabelle 2-27 Einwaagen, Stoffsystem Ethylenoxid/Tetradekanol, $\tilde{x}_{EO} = 0,665$

Versuch	Masse EO (g)	Masse Tetradekanol (g)
1	20,48	50,38
2	19,7	48,49
3	18,9	46,5
4	18,05	44,42
5	17,16	42,21

Der Fettstoff wurde in eine druckfeste Messzelle vorgelegt, die Messzelle in das Druckgefäß eingebracht, und das Druckgefäß verschlossen. Die Messzelle wurde mittels Vakuumpumpe auf < 0,1 bar evakuiert, damit die Stoffmenge des Inertgases minimal war. Danach wurde das Ethylenoxid zudosiert und mit der Aufheizung der Messzelle begonnen.

Während der Aufheizung des Epoxid/Fettstoff-Gemisches wurde ein stetiger Druckanstieg aufgrund des Dampfdruckes des Epoxids gemessen. Außerdem nahm die Kompression der Gasphase in Folge der Ausdehnung der Flüssigkeit zu. Mit zunehmender Temperatur stieg der

Druck exponentiell an, bis dieser in einen nahezu senkrechten Verlauf überging. Diese Temperatur war die auszuwertende Temperatur. Bei dieser Temperatur hatte sich das vorgelegte Gemisch soweit ausgedehnt, dass es das gesamte Messvolumen inklusive der angeschlossenen Kapillaren ausfüllte. Der Druck steigt somit aufgrund der nahezu vollständigen Inkompressibilität des Flüssigkeitsgemisches nach quasi hydraulischen Bedingungen an. Damit ist das zu der gemessenen Temperatur zugehörige Volumen des Flüssigkeitsgemisches bekannt. Eine beispielhafte Messung ist in Bild 2-21 dargestellt.

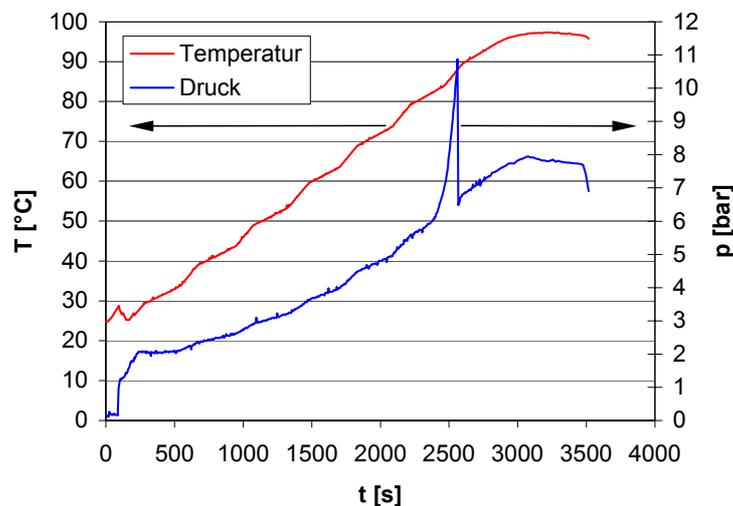


Bild 2-21 Beispielhafte Dichtemessung für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dekanol

2.3.3 Versuchsergebnisse

Für den Temperaturmesspunkt, den Fall des senkrechten Anstieg der Druckkurve, kann mit den Massen der Einwaage und dem Volumen der Flüssigkeit die Mischungsdichte berechnet werden. Das Volumen der Flüssigkeit entspricht der Summe des Messzellenvolumens (MZ) und des Totvolumens (Totv) der Kapillaren von 90,96 ml.

$$\rho_m = \frac{m_{EO} + m_{FS}}{V_{MZ+Totv}} \quad (2.38)$$

Durch Variation des Füllgrades wurden für verschiedene Temperaturen Mischungsdichten ermittelt (Tabelle 2-28 und Tabelle 2-29).

Tabelle 2-28 Aus Versuchen berechnete Mischungsdichten für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dekanol

Temperatur	Mischungsdichte
[°C]	[kg/m ³]
88	775,5
117	744,4
158	711,1
193	670,1
238	632,3

Tabelle 2-29 Aus Versuchen berechnete Mischungsdichten für das Stoffsystem Ethylenoxid / Tetradekanol

Temperatur	Mischungsdichte
[°C]	[kg/m ³]
93	779,2
128	749,7
146	719,1
193	686,9
228	652,7

2.4 Mischungsdichte der Flüssigkeit - Theoretische Untersuchungen

Anhand der Messdaten wurde die Berechnung der Mischungsdichte nach der Regel von Amagat bewertet. Sie lautet:

$$\rho_m = \frac{\sum_j \tilde{x}_j \cdot \tilde{M}_j}{\sum_j \frac{\tilde{x}_j \cdot \tilde{M}_j}{\tilde{\rho}_j}} \quad (2.39)$$

In der Gleichung 2-39 wurden zunächst die Reinstoffdichten von Ethylenoxid und Fettstoff nach folgender Gleichung verwendet.

$$\tilde{\rho}_j = \frac{A}{B \left[1 + \left(1 - \frac{T}{C} \right)^D \right]} \quad (2.40)$$

Die Vergleiche der aus den Versuchen ermittelten Mischungsdichten mit den berechneten Mischungsdichten nach Amagat sind in Bild 2-22 für das Stoffsystem Ethylenoxid/Dekanol und in Bild 2-23 für das Stoffsystem Ethylenoxid/Tetradekanol als Funktion der Temperatur

dargestellt. Die Bilder enthalten zusätzlich die jeweiligen Reinstoffdichten des Ethylenoxids und des Fettstoffes.

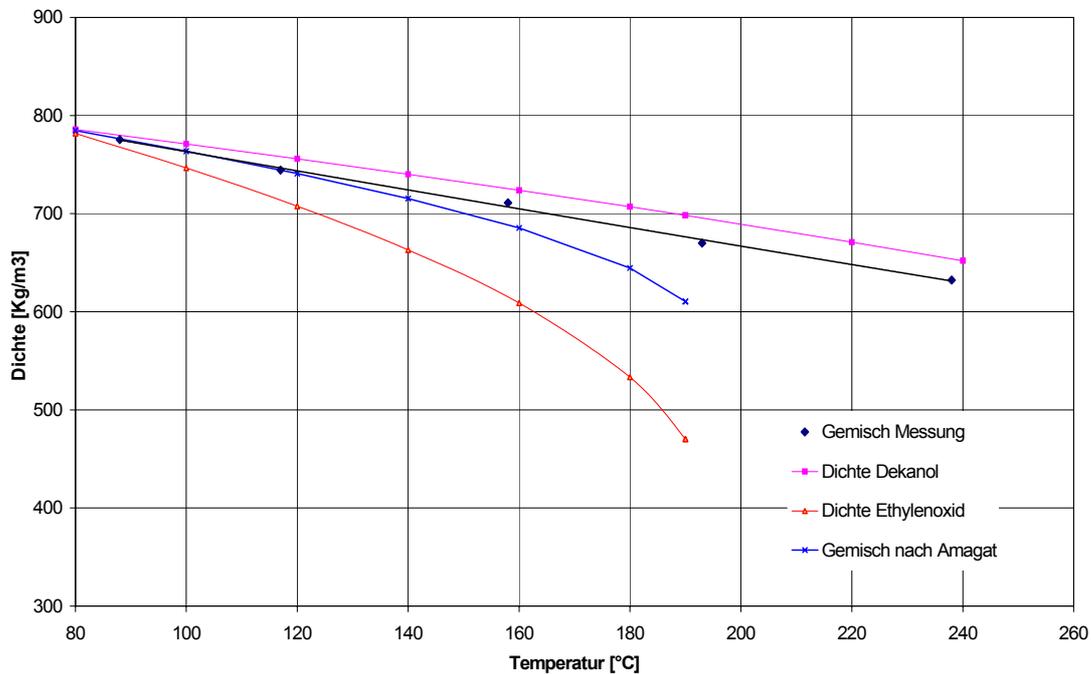


Bild 2-22 Vergleich von Mischungsdichten aus Versuchen und nach Berechnung mit der Regel von Amagat für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dekanol

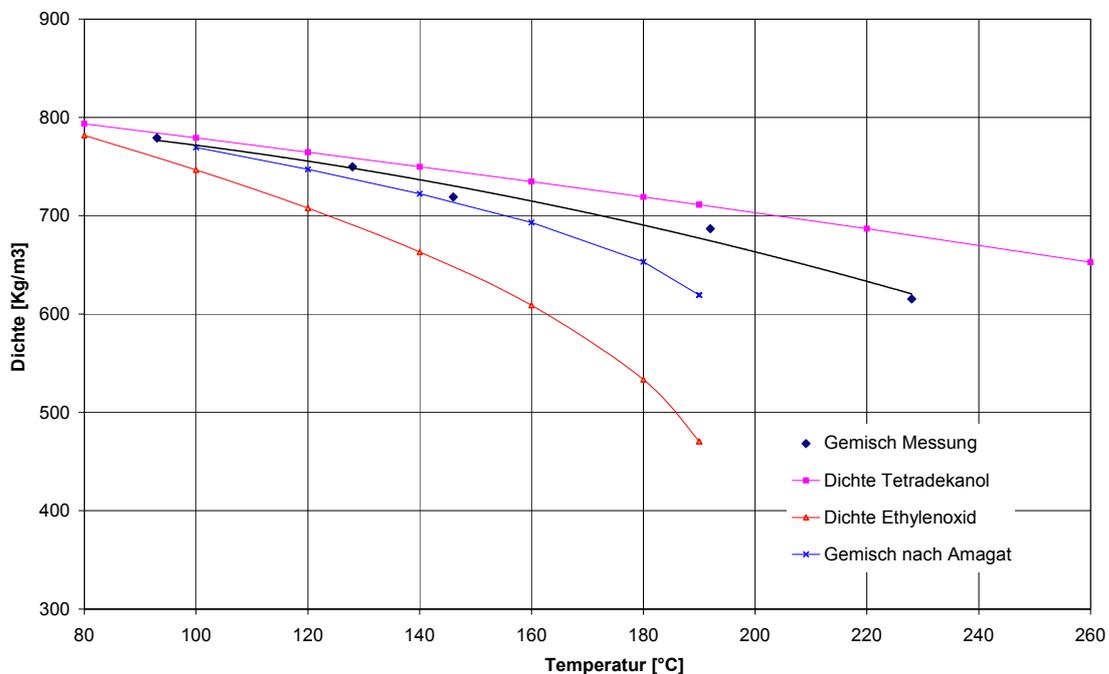


Bild 2-23 Vergleich von Mischungsdichten aus Versuchen und nach Berechnung mit der Regel von Amagat für das Stoffsystem Ethylenoxid / Tetradekanol

Für den analytischen Vergleich wurde zunächst auf Basis der gemessenen Mischungsdichten durch Regression ein Polynom 2.Grades ermittelt. Mit der Polynomgleichung wurden die

Mischungsdichten aus den Versuchen bei den jeweiligen Temperaturen interpoliert. Der Vergleich der gemessenen mit der nach der Regel von Amagat berechneten Mischungsdichte ergab einen maximalen Fehler von 9,63 bzw. 9,75% gemäß Tabelle 2-30 und Tabelle 2-31. Mit steigender Temperatur weicht die berechnete Mischungsdichte nach Amagat zunehmend von der gemessenen Mischungsdichte ab. Weiterhin kann aufgrund der kritischen Temperatur des reinen Ethylenoxid von 196°C die Mischungsdichte nicht für Temperaturen größer 196°C nach der Regel von Amagat berechnet werden.

Tabelle 2-30 Durch Regression der Messwerte interpolierte Dichten im Vergleich zu den nach Amagat berechneten Mischungsdichten für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dekanol

Temperatur [°C]	Dichte Versuch [kg/m ³]	Dichte Amagat [kg/m ³]	Abweichung [%]
80	781,5723	784,7045	0,40
100	763,4870	763,6013	0,01
120	744,4767	740,8401	-0,49
140	724,8821	715,3944	-1,31
160	705,0439	685,4130	-2,78
180	685,3030	644,6812	-5,93
190	675,5754	610,4984	-9,63
220	647,4758	nicht berechenbar	nicht berechenbar
240	630,0710	nicht berechenbar	nicht berechenbar

Tabelle 2-31 Durch Regression der Messwerte interpolierte Dichten im Vergleich zu den nach Amagat berechneten Mischungsdichten für das Stoffsystem Ethylenoxid / Tetradekanol

Temperatur [°C]	Dichte Versuch [kg/m ³]	Dichte Amagat [kg/m ³]	Abweichung [%]
80	795,03	790,06	-0,63
100	772,50	769,48	-0,39
120	751,49	747,20	-0,57
140	731,76	722,36	-1,28
160	713,02	693,15	-2,79
180	695,03	653,23	-6,01
190	686,23	619,34	-9,75
220	660,22	nicht berechenbar	nicht berechenbar
260	625,21	nicht berechenbar	nicht berechenbar

Es wurde der Ansatz verfolgt, den Anwendungsbereich der Regel von Amagat so zu erweitern, dass auch im hohen Temperaturbereich und über die kritische Temperatur hinaus die Mischungsdichten berechnet werden können. Die Berechnung der Ethylenoxidichte war

dazu durch eine geeignete Korrelation zu ersetzen. Die zu bestimmende Korrelation sollte auf andere Stoffsysteme extrapolierbar sein.

Die aus den Versuchen interpolierten Mischungsdichten (Tabelle 2-30 und Tabelle 2-31) wurden in die Berechnungsgleichung nach Amagat eingesetzt. Die Dichte des Fettalkohols wurde mit der Dichtefunktion nach Gleichung 2-40 berechnet und die Formel nach Amagat nach der Ethylenoxiddichte aufgelöst. Für die betrachteten Stoffsysteme wurden für mehrere Temperaturen korrigierte Ethylenoxiddichten (Pseudowerte) nach der Summe der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Für die korrelierten Werte des Ethylenoxids wurde die folgende Regressionsgleichung ermittelt.

$$\rho = 0,002858 \cdot T[^\circ\text{C}]^2 - 2,1815 \cdot T[^\circ\text{C}] + 940,9595 \quad (2.41)$$

Im betrachteten Temperaturbereich sind die Abweichungen von nach Amagat berechneten Mischungsdichten mit der Regressionsgleichung für Ethylenoxid (korrigiert) und den aus den Versuchen ermittelten Mischungsdichten für beide Stoffsysteme kleiner 0,5 % (vgl. Bild 2-24 und 2-25). Damit kann die gemessene Mischungsdichte der Ethylenoxid/Fettstoff-Gemische mit der Regel von Amagat vorausberechnet werden.

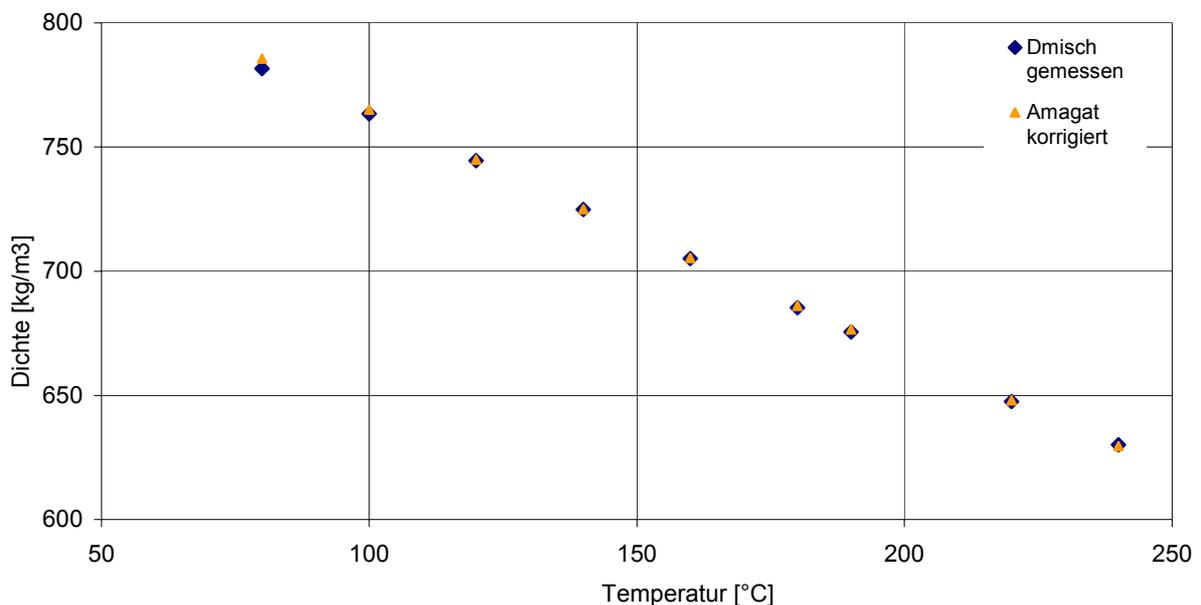


Bild 2-24 Vergleich von nach Amagat (korrigiert) berechneter und gemessener Mischungsdichte (Dmisch) für das Stoffsystem Ethylenoxid / Dekanol

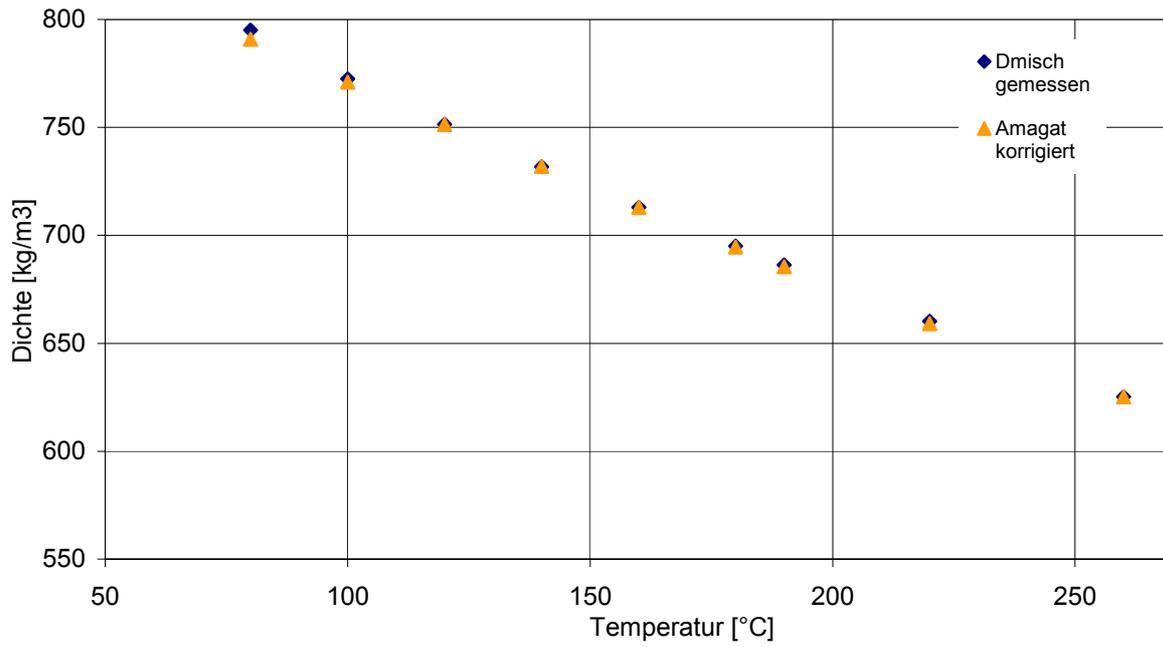


Bild 2-25 Vergleich von nach Amagat (korrigiert) berechneter und gemessener Mischungsdichte (Dmisch) für das Stoffsystem Ethylenoxid / Tetradekanol

3 Entwicklung einer Methode zur allgemeingültigen Vorhersage der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen

Die im folgenden beschriebene Methode zielt auf eine durchgängige und allgemeingültige Vorhersage der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen von Alkoxilierungsreaktoren. Aufgrund des theoretischen Ansatzes der Methodenentwicklung bei Verwendung von Inkrementenmethoden kann die Vielzahl der Alkoxilierungsreaktionen erfasst und die sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen anlagenspezifisch für jedes Stoffsystem vorausberechnet werden. Mit der Kenntnis spezifischer und durchgängiger sicherheitstechnischer Betriebsgrenzen kann die technische Absicherung von Reaktoren durch die Begrenzung der Epoxidkonzentration als alternatives Schutzkonzept erfolgen. Mit der vorliegenden Arbeit sollen die Grundlagen für ein derartiges Schutzkonzept geschaffen werden, das einen größeren Betriebsbereich einschließt als dies bei punktueller Bestimmung sicherheitstechnischer Betriebsgrenzen durch Versuche möglich ist. Damit kann der Einsatzbereich der Reaktoren umfassend überprüft und ggf. erweitert werden. Die Anwendung eines experimentellen Ansatzes zur durchgängigen Bestimmung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen für Alkoxilierungsreaktoren findet seine Grenzen in der Vielzahl der Alkoxilierungsreaktionen und der unzureichenden Verfügbarkeit von Parametern für die empirischen Gleichungen sowie der eingeschränkten Möglichkeit der Extrapolation. Prinzipiell ist der Algorithmus zur Entwicklung des vorgestellten Modells für die Alkoxilierungsreaktionen bei entsprechender Modifizierung auch auf andere Stoffsysteme übertragbar.

3.1 Ausgangssituation

Zur Bestimmung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen von Alkoxilierungsreaktoren sind folgende Fragen zu beantworten:

1. Welche Bewertungsverfahren sind zur Bestimmung der Sicherheitsgrenze bzw. des sicheren Betriebsbereiches geeignet?
2. Welche Störungen bei Alkoxilierungsreaktoren sind aus sicherheitstechnischer Sicht zu betrachten?
3. Welche Parameter bestimmen den Störungsverlauf?
4. Wie wirken sich Ungenauigkeiten der Bewertungsparameter auf die Sicherheitsgrenze aus?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden Plausibilitätsbetrachtungen, Experimente und Simulationsrechnungen vorgenommen.

Wie im Abschnitt 1.2.2 genannt, führten die Plausibilitätsbetrachtungen zu dem Ergebnis, dass eine unter adiabaten Bedingungen durchgehende Reaktion die meisten der als relevant unterstellten Betriebsstörungen einschließt [Witt 1994, Witt1995b, Deerberg 1997]. Dies wurde durch beispielhafte Störungssimulationen bestätigt. Ungünstigere Situationen wären nur dann zu erwarten, wenn externe Wärmequellen (z.B. Wärmeeintrag durch Heizen oder Brandbelastung) einbezogen werden müssen. Der adiabate Fall wird im weiteren als worst case für die Festlegung der Sicherheitsgrenzen in dieser Arbeit betrachtet, wobei prinzipiell die Sicherheitsgrenzen mit der entwickelten Methode auch für Extremfälle wie Wärmezuführung von außen bestimmt werden könnten.

Die Annahme des adiabaten Systems führt jedoch noch nicht zu einer eindeutigen Basis der Modellierung. Dazu sind insbesondere noch die dem Betrachtungsfall zugrundeliegenden Betriebsparameter und Störungsbedingungen zu bestimmen. Die dabei vorliegenden Betriebszustände sollen durch die Bilder 3-1 bis 3-4 charakterisiert werden. Es wird zwischen Reaktoren mit Rührwerk und Reaktoren mit Flüssigkeitsumlauf differenziert.

Der Reaktorzustand bei Rührer- oder Umlaufausfall wird mit Bild 3-1a beschrieben. Es wird unterstellt, dass im Falle der durchgehenden Reaktion keine Blasen entstehen. Ein solcher Zustand ist zumindest bei relativ langsamen Reaktionsverläufen vorstellbar. Da während des Beginns der durchgehenden Reaktion ein zur Gasphase gerichteter Stoffübergang auftritt, führt der dadurch bedingte Wärmeentzug zur Abkühlung der Oberfläche. Dadurch wird eine durch Schwerkraft bedingte Vermischung der Flüssigkeitsphase begünstigt. Dieser Vermischungsvorgang wird durch Einsatz eines Rührwerks ständig garantiert (Bild 3-1b).

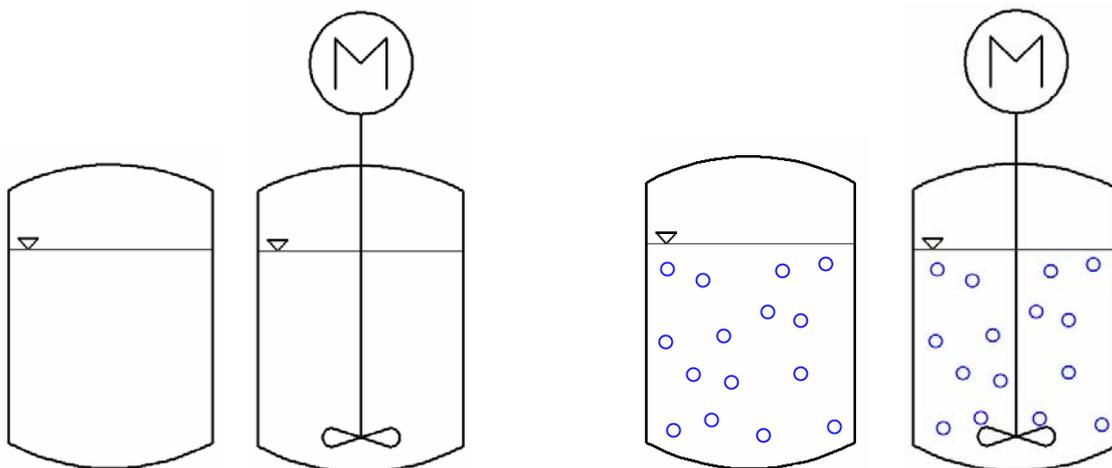


Bild 3-1 a)

b)

Bild 3-2 a)

b)

In Bild 3-2a und 3-2b wird zusätzlich eine geringe Blasenbildung jedoch kein Aufschäumen aufgrund eines adiabaten Temperaturanstieg unterstellt. Die Blasenbildung würde nicht nur die Flüssigkeitsvermischung unterstützen, sondern auch den Stoffübergang zur Gasphase begünstigen.

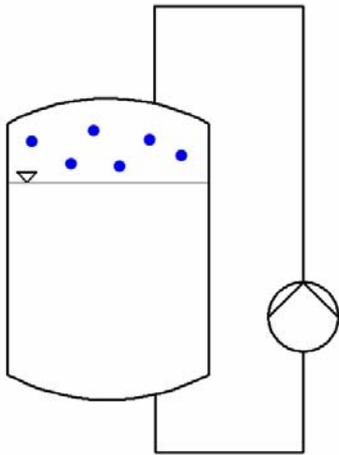


Bild 3-3

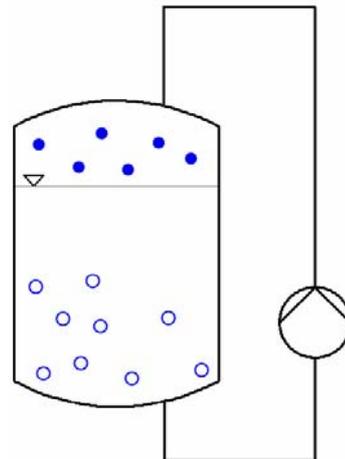


Bild 3-4

In Bild 3-3 ist ein Reaktor mit Flüssigkeitsumlauf dargestellt. Dieser ist zur Gewährleistung einer im Normalbetrieb hinreichenden Flüssigkeitsvermischung in der Regel sehr hoch. Das gesamte Flüssigkeitsvolumen wird beispielsweise in 10 min einmal versprüht. Der dadurch begünstigte Stofftransport führt im Normalbetrieb dazu, dass die Reaktionskinetik den Prozessverlauf bestimmt. In Bild 3-4 wird zusätzlich, wie in Bild 3-2, eine geringe Blasenbildung unterstellt [Witt 1995c].

In den oben betrachteten Fällen handelt es sich um verschiedene Stoffübergangsfälle, wobei der Stoffübergangskoeffizient der Flüssigkeitsphase β_L bzw. der Gasphase β_G und auch die Phasengrenzfläche für den Stoffübergang von Fall zu Fall unterschiedlich ist. Dies kann im Modell durch entsprechende Vorgabe von mittleren volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $\beta_L \cdot a$ und $\beta_G \cdot a$ berücksichtigt werden. Werte zu Stoffübergangskoeffizienten können aus [Witt 1995c] entnommen werden. In dieser Arbeit wurden Versuche zum Stoffübergang ausgewählter Epoxid / Fettstoff-Systeme ausgewertet.

3.2 Lösungskonzept

Aus den vorstehenden Überlegungen ergibt sich, dass bei der Festlegung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenze neben den Stoff- und Reaktionskenngrößen auch Prozess- und Apparateparameter einen Einfluss haben. Weiterhin sind die durch Sicherheits- und Schutzeinrichtungen definierten Grenzwerte, beispielsweise der maximal zulässige Druck sowie der Bereich des Füllgrades, einzubeziehen. Sind in einer Anlage mehrere Produkte herzustellen, so sind zusätzlich die unterschiedlichen thermodynamischen Einflüsse sowie Stoff- und Reaktionseinflüsse zu bewerten. Aufgrund der vielfältigen Bedingungen war zu

erwarten, dass eine einheitliche sicherheitstechnische Betriebsgrenze für jede Stoffsystemklasse erst im Ergebnis mehrerer Berechnungsläufe festgelegt werden kann.

Aus diesem Grunde war es erforderlich, ein möglichst flexibles Simulationsprogramm zu entwickeln. Als weitere Anforderungen waren zu berücksichtigen:

1. Direkte Bestimmung der Sicherheitsgrenzen für Alkoxilierungsreaktoren,
2. Anwendbarkeit für neue (nicht vermessene) Systeme und
3. Einfache Handhabung.

Bestimmend für die mit der durchgehenden Reaktion einhergehenden Druck- und Temperaturentwicklung ist das thermodynamische Phasengleichgewicht. Im weiteren kann auch die Stoffdatenänderung einen relevanten Einfluss auf das Druckmaximum haben. Demgemäß sollten auch diese Werte während des Simulationslaufes im vorgegebenen Zeitintervall ständig neu berechnet werden. Die Stoffeigenschaften und das Phasengleichgewicht werden temperatur-, druck-, konzentrationsabhängig und entsprechend der zeitlichen Änderung des Gemisches betrachtet.

Zur Vorhersage der Sicherheitsgrenzen für die Vielzahl der Alkoxilierungsreaktionen waren möglichst allgemeingültige aber noch genügend genaue Ansätze für die Phasengleichgewichts- und Stoffdatenberechnung einzubeziehen.

Neben der wissenschaftlichen Aussagegenauigkeit wird die einfache Handhabung durch die direkte Auswahl der Berechnungsmodule und leichte Modifizierung der Dateien für die Stoffdaten- und Reaktionssystemparameter gewährleistet.

3.3 Grundlagen des Simulationsmodells

In der chemischen Industrie werden vielfältig Alkoxilierungsreaktionen zur Herstellung von verschiedenen Produkten und Zwischenprodukten wie zum Beispiel Tensiden durchgeführt. Vor allem Reaktionen von Fettstoffen und Phenolen mit Ethylenoxid und Propylenoxid zu Alkoxilaten sind technisch wichtig [*Di Serio. 1990, Di Serio 1996, Umbach 1969, Großmann 1975 etc.*].

Ein Beispiel ist die Reaktion von Ethylenoxid und Fettalkohol zu Fettalkoholethoxilat. Bei der betrachteten Reaktion reagiert Ethylenoxid mit Fettalkohol unter katalytischen Bedingungen zu Fettalkoholethoxilat, das in der Literatur auch als Oxethylat bezeichnet wird [*Santacesaria 1992, Deerberg 1997*]. Ethoxilate entstehen im allgemeinen durch Anlagerung von Ethylenoxid an Verbindungen mit beweglichen Protonen. Bei der Reaktion handelt es sich um eine Ethoxilierung. Fettstoffmoleküle mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und mehr werden als Edukte eingesetzt.

Das System von Parallel- und Folgereaktionen bei der Alkoxilierung wird beispielsweise für die Anlagerung von Ethylenoxid an Fettalkohol durch nachfolgende Reaktionsgleichungen beschrieben [Witt 1995b, Deerberg 1997].

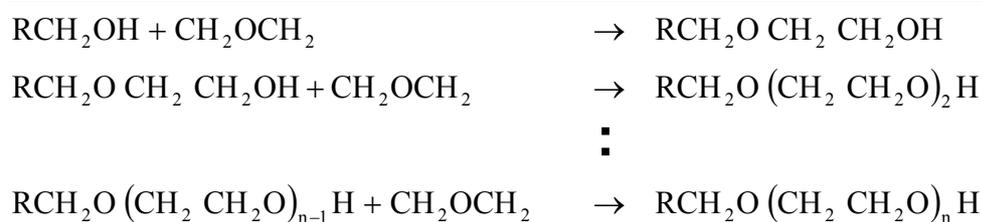
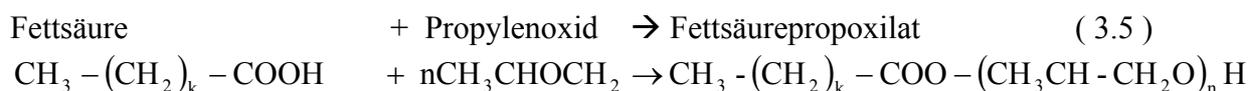
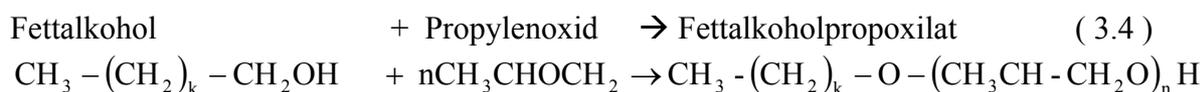
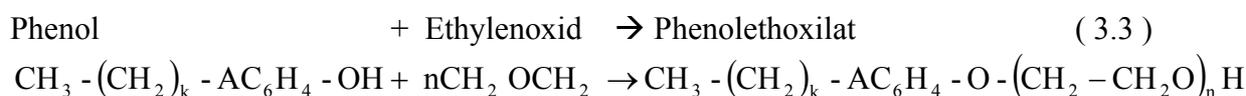
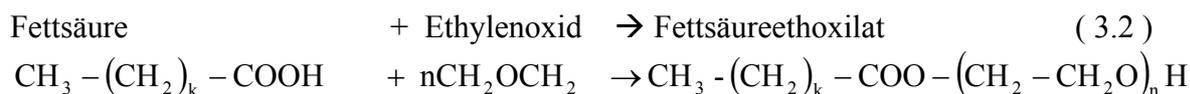
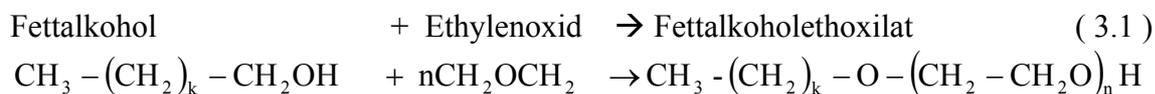
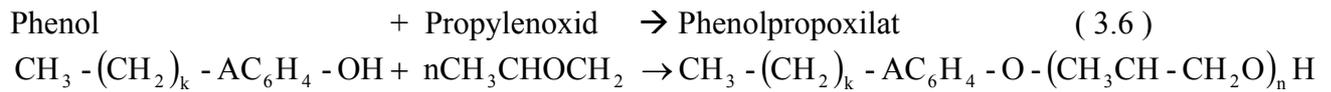


Bild 3-5 Prinzip des Reaktionsmechanismus für die Ethoxilierung von Fettalkohol

Für die weiteren Untersuchungen werden folgende Bruttoreaktionsgleichungen verwendet. Die Bruttoreaktionsgleichungen werden im Simulationsmodell vor allem für die Strukturgruppenaufteilung zur Anwendung von Inkrementenmethoden benötigt. Der Index n bezeichnet dabei den stöchiometrischen Koeffizienten, der auch als mittlerer Anlagerungsgrad bezeichnet wird (vgl. Abschnitt 3.3.5). Der Anlagerungsgrad beschreibt das Molverhältnis von angelagerten Ethylenoxid bzw. Propylenoxid pro Mol Edukt Fettstoff oder Phenol. Der Index k ist von der Kettenlänge der Edukte abhängig.





3.3.1 Annahmen

Das Simulationsmodell wird durch ein geschlossenes adiabates System charakterisiert, wobei nach Erreichen der hier definierten betrieblichen Sicherheitsgrenze sämtliche Dosierströme z.B. durch PLT-Schutzeinrichtungen unterbrochen werden. Als weitere Annahmen wurden bei der Entwicklung des Modells getroffen:

- Das Stoffgemisch besteht jeweils aus einer Gasphase und einer Flüssigkeitsphase.
- Eine homogene Durchmischung der Phasen liegt vor.
- Die Gasphase wird als ideal betrachtet.
- Die Inertgaslöslichkeit ist gering.
- Der Partialdruck der betrachteten organischen Komponente ist gering.
- Der hydrostatische Druck kann vernachlässigt werden.
- Die Wärmekapazität des Gases ist vernachlässigbar.
- Chemische Reaktionen treten nur in der flüssigen Phase auf.
- Die Stoffübergangskoeffizienten werden während der Reaktion als konstant und als Mittelwerte betrachtet.
- Die Verdampfungswärme kann vernachlässigt werden.
- Für den Startzustand der durchgehenden Reaktion wird thermodynamisches Phasengleichgewicht angenommen.

3.3.2 Bilanzgleichungen für das adiabate Modell

Im folgenden werden die Bilanzen des Differential-Algebraischen-Gleichungssystem (DAG-System) zur Beschreibung des adiabaten Systems dargestellt. Das DAG-System ist Bestandteil des Modells zur Bestimmung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen.

Stoffbilanz:

Die folgenden Gleichungen des Stoffübergangs sind für die Richtung des Stoffüberganges von der Gas- in die Flüssigkeitsphase aufgestellt. Wie im Abschnitt 2.1.3 beschrieben, ist der Partialdruck der organischen Komponente sehr gering. Die in der Gasphase ablaufenden Reaktionsprozesse können daher vernachlässigt werden. Für die Stoffbilanz der Gasphase ist nur der Stofftransport zu berücksichtigen. Die entsprechende Bilanzgleichung lautet:

$$\frac{dN_i^G}{dt} = \frac{\beta_g \cdot a}{\tilde{R} \cdot T} \cdot (p_i - p_i^*) \cdot V_L \quad >0 \text{ wenn } (p_i - p_i^*) > 0 \quad (3.7)$$

In der Stoffbilanz der Flüssigkeitsphase ist zusätzlich zum Stofftransport der Reaktionsterm zu berücksichtigen. Die Anreicherung von Epoxid ist definiert durch:

$$\frac{dN_i^L}{dt} = \beta_L \cdot a \cdot E \cdot (\tilde{c}_i^* - \tilde{c}_i) \cdot V_L + V_L \sum_{j=1}^R \nu_{ij} \cdot r_j \quad >0 \text{ wenn } (\tilde{c}_i^* - \tilde{c}_i) > 0 \quad (3.8)$$

Im Allgemeinen wird der gassetige Stoffübergangswiderstand gegenüber dem flüssigkeitsseitigen sehr viel kleiner sein. Zur Sicherung einer generellen Anwendbarkeit des Modells wurde jedoch auch der gassetige Stoffübergangskoeffizient β_G einbezogen.

Ausgehend von dem allgemeinen Produktansatz:

$$r_j = k_{A,0,j} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,j}}{\tilde{R} \cdot T}\right) \cdot \Pi_i \tilde{c}_{L,i}^{n_{ji}} \quad (3.9)$$

erhielten Witt und Deerberg [Witt 1995b, Witt 1995c, Deerberg 1997] eine hinreichende Abbildung der untersuchten Systeme durch einen formalkinetischen Ansatz erster Ordnung bezüglich Edukt A (Ethylenoxid, Propylenoxid) für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r = k_\infty \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{\tilde{R}T}\right) \cdot \tilde{c}_{L,A} \quad (3.10)$$

Zur vollständigen Lösung des DAG-Systems wird im weiteren die Stofftransportbeziehung an der Phasengrenzfläche formuliert. Zunächst werden hierzu die Stofftransportterme des Gas- und Flüssigkeitsfilms gleichgesetzt. Dies ist zulässig, wenn an der Phasengrenze keine Stoffquellen oder -senken vorhanden sind. Zusätzlich werden die Konzentrationen c_i durch die entsprechenden Molanteile in der Flüssigphase \tilde{x}_i ersetzt:

$$\frac{\beta_G}{\tilde{R} \cdot T} \cdot a \cdot (p_i - p_i^*) = \beta_L \cdot a \cdot E \cdot \frac{N_{L,ges}}{V_L} \cdot (\tilde{x}_i^* - \tilde{x}_i) \quad (3.11)$$

Für die Beschreibung des Phasengleichgewichts an der Phasengrenzfläche wird nachfolgende Gleichung verwendet (vgl. Abschnitt 2.2.1):

$$p_i^* = \tilde{y}_i^* \cdot p = \gamma_i^* \cdot \tilde{x}_i^* \cdot p_{i,0}^S / \varepsilon_i \quad \text{mit } \varepsilon_i = \frac{\varphi_i^V}{\varphi_{i0}^S \cdot \text{Poy}_{i0}} \rightarrow 1 \quad (3.12)$$

Nach Substitution des Partialdrucks p_i^* in Gleichung 3.11 durch Gleichung 3.12 ergibt sich die Beziehung zur Ermittlung des Molanteils an der Phasengrenzfläche \tilde{x}_i^* zu:

$$0 = \tilde{x}_i^* \cdot \gamma_i^* \cdot p_{i,0}^S / \varepsilon_i - p_i + \frac{\beta_L \cdot E \cdot \tilde{R} \cdot T \cdot N_{L,ges}}{\beta_G \cdot V_L} \cdot (\tilde{x}_i^* - \tilde{x}_i) \quad (3.13)$$

Der Inertgasdruck wird aufgrund der geringen Inertgaslöslichkeit mit dem Henrygesetz beschrieben:

$$p_i = \tilde{x}_i \cdot He_{0,i} \cdot \exp\left[-\frac{E_{Hen,i}}{\tilde{R} \cdot T}\right] \cdot \gamma_i^* \quad (3.14)$$

Der Systemdruck p wird in der Gasphase unter Berücksichtigung des sich verändernden Gasvolumens ermittelt:

$$p = \sum_i^n \frac{N_i^G \cdot \tilde{R} \cdot T \cdot Z_i}{V_{ges} - V_L} \quad (3.15)$$

Anmerkung:

- Durch Vernachlässigung der Inertgaslöslichkeit ist der berechnete Verlauf des Gesamtdruckes bei der durchgehenden Reaktion nach Gleichung 3.15 höher und somit die zulässige Epoxidkonzentration niedriger. Die Vernachlässigung ist somit aus sicherheitstechnischer Sicht zulässig.
- Referenzmessungen mit dem System Stickstoff/Fettalkohol ergaben bei einem Inertgaspartialdruck von 6 bar und einer Temperatur von 120°C eine Inertgaslöslichkeit von $\tilde{x}_I \leq 10^{-3}$ mol/mol, welches einer Absenkung des Inertgaspartialdrucks von $\leq 0,25$ bar bei 70% Füllgrad entspricht. Im weiteren wurde festgestellt, dass die Inertgaslöslichkeit (System: Stickstoff/Fettalkohol) nur gering von der Temperatur abhängt. Sie ist somit bei den betriebsüblichen Verhältnissen, Stickstoffpartialdruck <3bar, sehr gering.

Enthalpiebilanz:

Die Enthalpiebilanz für das adiabate System lautet:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{V_L}{c_{p,m} \cdot m_{L,ges} + c_{p,Reaktor} \cdot m_{Reaktor}} \sum_{j=1}^R [(-\Delta h_r)_j \cdot r_j] \quad (3.16)$$

Gemäß der Annahme eines adiabaten Systems wird keine Wärmeübertragung an die Umgebung bilanziert. Die Bilanz enthält demzufolge nur den Quellterm (Reaktionswärme)

und die Speicherterme der Flüssigkeitsphase und der Reaktorwand. Der Speicherterm der Gasphase wird vernachlässigt.

3.3.3 Lösungsansatz zur Berechnung der Sicherheitsgrenze

Die Sicherheitsgrenze wird auf Basis der Simulation durchgehender Reaktionen bestimmt. Für die jeweilige Starttemperatur wird die Anfangskonzentration $\tilde{x}_{0,EO}$ bzw. der Anfangsdruck $p_{0,ges}$ durch ein iteratives Einschussverfahren gesucht, die zu einem maximalen Druckanstieg auf einen vorgegebenen maximal zulässigen Druck $p_{zul.}$ bei der durchgehenden Reaktion führen. Die Differenz zwischen Anfangsdruck und maximal zulässigen Druck wird als $\Delta p_{Runaway}$ bezeichnet. Dabei wird $\tilde{x}_{0,EO}$ in einer Iterationsschleife beginnend mit den äußeren Grenzen 0 und 1 und zunehmender Einengung des Intervalls so lange variiert bis die Abbruchbedingung

$$p_{zul.} - (p_{0,ges} + \Delta p_{Runaway}) \leq \varepsilon_{Abbruch} \quad (3.17)$$

mit

$$p_{0,ges} = p_{0,EO} + p_{0,I} \quad (3.18)$$

erfüllt ist. Dieser Vorgang wird für den gesamten zu betrachtenden Temperaturbereich durchgeführt, um einen Kurvenverlauf für die Sicherheitsgrenze bezüglich des Gesamtdruckes $p_{0,ges}$ bzw. des Molanteils Epoxid $\tilde{x}_{0,EO}$ zu berechnen. Die Beschreibung der hierzu erforderlichen Programmschritte erfolgt im Abschnitt 3.4.5

3.3.4 Berechnungsmethoden für die Stoffeigenschaften

Zur Lösung des DAG-Systems werden Berechnungsmethoden für die Stoffeigenschaften benötigt. Um eine hinreichend genaue dynamische Simulation der durchgehenden Reaktion zu erzielen, werden zu jedem Zeitpunkt die Stoffwerte als Funktion der jeweils aktuellen Temperatur, des Drucks und der Konzentration bestimmt. Die Veränderung der Stoffeigenschaften durch die Änderung der Gemischzusammensetzung infolge Abreaktion wird mit dem Anlagerungsgrad des Epoxids erfasst. Das Berechnungsverfahren für den Anlagerungsgrad ist in einem gesonderten nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

Aufgrund der Vielfalt der Alkoxilierungsreaktionen wurde als Weg zur Vorhersage der Stoffeigenschaften ihre Berechnung mit Hilfe von Inkrementenmethoden verfolgt. Damit kann eine allgemeingültige Bestimmung für unterschiedliche Stoffsysteme erreicht und der Einfluss der Gemischänderung effektiv erfasst werden. Die Modellvorstellung dieser

Inkrementenmethoden besteht in der Verwendung von Strukturgruppenbeiträgen der Moleküle zur Berechnung der Stoffeigenschaften der reinen Stoffe und deren Mischung.

Kritische Stoffeigenschaften

Für die allgemeine Beschreibung von Stoffwerten werden die kritischen Stoffeigenschaften der jeweiligen Stoffe benötigt. Diese kritischen Stoffwerte werden nach Ansätzen von Lydersen [VDI 1995 Da] berechnet, die auf Strukturgruppenbeiträgen basieren.

Für die Berechnung der kritischen Temperatur eines Stoffes gilt:

$$T_c[\text{K}] = \frac{T_s[\text{K}]}{0,567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2} \quad (3.19)$$

Hier sind T_s die Siedetemperatur bei Normaldruck (1,01325 bar) und Δ_T die Strukturgruppenbeiträge, die man für zahlreiche Strukturelemente aus [VDI 1995 Da] entnehmen kann. Die mittleren relativen Fehler der Lydersenmethode liegen für Fettsäuren bei 0,75% und für Fettalkohole bei 3,85% [Göppert 2000]. Zur Berechnung der Siedetemperatur kann die Methode nach Joback angewendet werden.

$$T_s[\text{K}] = 198 + \sum \Delta_b \quad (3.20)$$

Die Strukturgruppenbeiträge Δ_b sind der Literatur [Reid 1987] zu entnehmen. Die Methode liefert die Vorhersage der Siedetemperatur T_s mit einem mittleren relativen Fehler von 7,1% für Fettalkohole und 9,87% für Fettsäuren [Göppert 2000].

Zur Bestimmung des kritischen Druckes eines Stoffes wird die Gleichung:

$$p_c[\text{bar}] = \frac{\tilde{M}[\text{kg/kmol}]}{(\sum \Delta_p + 0,33)^2} \quad (3.21)$$

verwendet, wobei \tilde{M} die molare Masse und Δ_p wiederum Strukturgruppenbeiträge [VDI 1995 Da] sind. Die mittleren relativen Berechnungsfehler der Methode nach Lydersen betragen für Fettsäuren 1,2% und Fettalkohole 4,35% [Göppert 2000].

Zur Bestimmung des kritischen Volumens wird die Gleichung:

$$v_c[\text{m}^3/\text{kmol}] = 0,040 + \sum \Delta_v \quad (3.22)$$

verwendet. Die Strukturgruppenbeiträge Δ_v wurden aus [VDI 1995 Da] entnommen. Die Abweichungen von errechneten zu gemessenen Werten liegen für die Epoxide und Fettstoffe $\leq 10\%$.

Für die Methoden zur Berechnung der Stoffwerte wird weiterhin der kritische Realgasfaktor Z_c benötigt. Er berechnet sich aus:

$$Z_c = \frac{p_c \cdot v_c}{\tilde{R} \cdot T_c} \quad (3.23)$$

mit der allgemeinen Gaskonstanten $\tilde{R} = 8,314 \text{ kJ/kmolK}$ und den kritischen Werten p_c, v_c und T_c .

Weiterhin wird der azentrische Faktor ω benötigt, der sich nach Pitzer mit folgender Gleichung berechnen lässt:

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{\frac{T_s}{T_c}}{\left(1 - \frac{T_s}{T_c}\right)} \cdot \lg\left(\frac{p_c}{p_o}\right) - 1 \quad (3.24)$$

In der Gleichung werden die kritischen Werte für Druck und Temperatur sowie die Siedetemperatur bei Normaldruck verwendet. Die mittleren relativen Fehler betragen für Fettsäuren 5,8% und für Fettalkohole 4,1% [Göppert 2000]

Dichte

Die in den Bilanzgleichungen enthaltene Flüssigkeitsdichte kann nach mehreren Methoden berechnet werden. Eine Möglichkeit der Berechnung ist nach Gleichung:

$$\tilde{\rho} = \frac{p}{\tilde{R} \cdot T} \cdot \frac{1}{Z} \quad (3.25)$$

Dabei wird das reale Verhalten der Flüssigkeit durch Z beschrieben. Für höhere Drücke, bei denen die intermolekularen Wechselwirkungskräfte zu berücksichtigen sind, wird die Methode von Lee und Kesler [VDI 1995 Da] zur Berechnung des Realfaktors Z verwendet.

$$Z = Z^{(0)} + \omega \cdot Z^{(1)} \quad (3.26)$$

Die Tabellen zur Berechnung der beiden Terme $Z^{(0)}$ und $Z^{(1)}$ sind im Modell enthalten und werden in Verbindung mit der Gleichung zur Berechnung des Realfaktors Z für die Dichteberechnung benutzt.

Die zur Berechnung des Flüssigkeitsvolumens notwendige Dichte der Flüssigkeitsmischung kann nach der 1-Fluid-Approximation berechnet werden. Sie ergibt gute Resultate, besonders für flüssige Gemische, bei denen nicht alle reinen Komponenten beim betrachteten Zustand flüssig sind. Es werden zunächst die kritischen Stoffdaten des Gemisches mit den kritischen Stoffdaten der reinen Stoffe nach folgenden Mischungsregeln ermittelt, die von der Molenkonzentration abhängen.

$$T_{cm} = \sum_j \tilde{x}_j \cdot T_{cj} \quad (3.27)$$

$$p_{cm} = \frac{\tilde{R} \left(\sum_j \tilde{x}_j \cdot Z_{cj} \right) \cdot T_{cm}}{\sum_j \tilde{x}_j \cdot v_{cj}} \quad (3.28)$$

$$\omega = \sum_j \tilde{x}_j \cdot \omega_j \quad (3.29)$$

Die Stoffeigenschaften des Gemisches werden dann nach den Berechnungsmethoden für Reinstoffe ermittelt. Die Abweichung für die berechnete Gemischdichte beträgt für Ethylenoxid / Fettalkohole $\leq 15\%$. Die 1-Fluidapproximation erfordert einen hohen numerischen Aufwand mit entsprechend langen Berechnungszeiten.

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der Dichte der Flüssigkeit ist die Regel von Amagat [VDI 1995 Da]:

$$\tilde{v}_m = \sum_j \tilde{x}_j \cdot \tilde{v}_j \quad (3.30)$$

bzw. direkt ausgedrückt für die Mischungsdichte:

$$\rho_m = \frac{\sum_j \tilde{x}_j \cdot \tilde{M}_j}{\sum_j \frac{\tilde{x}_j \cdot \tilde{M}_j}{\rho_j}} \quad (3.31)$$

Die Reinstoffdichten können mit Korrelationsfunktionen aus Datenbanken oder mit den zuvor angegebenen Funktionen nach Gleichung 3.25 über die kritischen Daten ermittelt werden.

Mit der Funktion für die Reinstoffdichte des Ethylenoxids ist die Berechnung der Gemischdichte nach der Regel von Amagat bei höheren Temperaturen nur ungenau und über die kritische Temperatur hinaus überhaupt nicht möglich. Um die Regel von Amagat als weitere Methode zur Dichteberechnung des Gemisches anwenden zu können, wurden entsprechende Untersuchungen vorgenommen. Die genaue Vorgehensweise ist im Abschnitt 2.4 beschrieben. Die Ethylenoxiddichte wurde im Ergebnis der Modifizierung für die Verwendung der Regel von Amagat durch nachfolgende Pseudodichtefunktion ersetzt:

$$\rho_{EO} = 0,002858 \cdot T[^\circ\text{C}]^2 - 2,1815 \cdot T[^\circ\text{C}] + 940,9595 \quad (3.32)$$

Mit dieser Dichtefunktion für Ethylenoxid und der jeweiligen Dichtefunktion für den Fettstoff kann die Gemischdichte mit einem geringen rechentechnischem Aufwand ermittelt werden.

Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität von Flüssigkeiten wird im Programm wie folgt aus einem idealen und einem realen Anteil nach [VDI 1995 Da] berechnet:

$$c_p = c_p^{\text{id}}(T) + \Delta c_p(T, p) \quad (3.33)$$

Der ideale Anteil berechnet sich nach Rihani und Doraiswamy zu:

$$c_p^{\text{id}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right] = \frac{4,1868}{\tilde{M}} \left| \sum_i n_i a_i + \sum_i n_i b_i T + \sum_i n_i c_i T^2 + \sum_i n_i d_i T^3 \right| \quad (3.34)$$

wobei a, b, c und d die jeweiligen Zahlenwerte für die spezielle Strukturgruppe i sind. Die Aufspaltung der Moleküle in Strukturgruppen und das Einsetzen der Beiträge wird nach den Tabellen in [VDI 1995 Da] durchgeführt. Der Faktor n ist die Anzahl der Strukturelemente i in einem betrachteten Molekül. Die Temperatur T geht mit der Dimension Kelvin und die molare Masse M mit der Dimension kg/kmol in die Gleichung ein.

Der Korrekturterm $\Delta c_p(T, p)$ wurde nach Lee und Kessler berechnet:

$$\frac{\Delta c_p}{R} = \left(\frac{\Delta c_p}{R} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{\Delta c_p}{R} \right)^{|1|} \quad (3.35)$$

Die Werte für $(\Delta c_p/R)^{(0)}$ und $(\Delta c_p/R)^{(1)}$ werden auf Basis der in [VDI 1995 Da] angegebenen Tabellen ermittelt, die im Programm –Sicherheitstechnische Betriebsgrenzen- enthalten sind.

In manchen Fällen, besonders bei Flüssigkeiten in der Nähe der Siedelinie, bereitet die Interpolation in den Tabellen Schwierigkeiten. Dann kann die Temperaturabhängigkeit Δc_p nach [Bondi 1968] berechnet werden:

$$\frac{\Delta c_p}{R} = 2,56 + 0,436(1 - T_r)^{-1} + \omega \left[2,91 + 4,28(1 - T_r)^{1/3} T_r^{-1} + 0,296(1 - T_r)^{-1} \right] \quad (3.36)$$

Für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Mischung wird die Mischungsregel:

$$c_{pm} = \sum_i y_i c_p \quad (3.37)$$

verwendet.

Reaktionsenthalpie und Bildungsenthalpie

Die im Modell verwendete Gleichung zur Berechnung der Reaktionsenthalpie bei einer beliebigen Temperatur lautet:

$$\Delta h_R = \Delta h_R^0 + \int_{298}^T \Delta \tilde{c}_p dT \quad (3.38)$$

mit der Standardreaktionsenthalpie Δh_R^0 und dem Enthalpieterm zur Umrechnung auf die betrachtete Reaktionstemperatur. Die spezifische Wärmekapazität wird dabei im Programm über die vorher beschriebene Strukturgruppenmethode berechnet und auf die Einheit kJ/(kmolK) umgerechnet. Die Standardreaktionsenthalpie ist die Enthalpieänderung einer Reaktion bei 1,01325 bar und 298,15 Kelvin. Für die Berechnung der Standardreaktionsenthalpie einer Reaktion mit den molaren Bildungsenthalpien Δh_f^0 der Reaktanden verwendet man:

$$\Delta h_R^0 = \sum_{j=1}^N v_j \cdot \Delta h_{f,j}^0 \quad (3.39)$$

wobei die Differenz der Bildungsenthalpien der Produkte multipliziert mit den stöchiometrischen Faktoren v_i (positiv angesetzt) und der Bildungsenthalpien der Edukte multipliziert mit den stöchiometrischen Faktoren v_i (negativ angesetzt) gebildet wird.

Für unbekannte Stoffe bzw. für die allgemeingültige Voraussage für Stoffe, die bei den untersuchten Stoffsystemen der Alkoxilierungsreaktionen auftreten, können die Bildungsenthalpien mit der Strukturgruppenbeitragsmethode von Joback berechnet werden.

$$\Delta h_f^0(298\text{K}) = 68,29 + \sum_j n_j \cdot \Delta_H \quad (3.40)$$

Die Aufgliederung in Strukturgruppen und die Strukturgruppenbeitragswerte werden aus Tabellen in [Reid 1987] entnommen.

3.3.5 Anlagerungsgrad

Bei der Bilanzierung ist die Veränderung der Gemischzusammensetzung zu berücksichtigen. Sie wird durch eine Veränderung der Strukturgruppen bzw. deren Häufigkeit beschrieben. Dazu wird zunächst über die folgende Gleichung der mittlere Anlagerungsgrad ermittelt:

$$\text{AGrad} = \frac{(N_{0,\text{EO}}^1 - N_{\text{EO}}^1)}{N_{0,\text{FS}}^1} \quad (3.41)$$

Zur Erfassung der Veränderung der Gemischzusammensetzung werden mit dem Anlagerungsgrad:

- die Strukturgruppenaufteilung für die Phasengleichgewichtsbestimmung nach UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC,
- die Strukturgruppenaufteilung für die kritischen Stoffwerte,
- die Strukturgruppenaufteilung für die spezifische Wärmekapazität und
- die Strukturgruppenaufteilung für die Dichte (unter Anwendung von Gleichung 3.25)

nach jedem differentiellen Schritt neu berechnet. Damit wird die durchgehende Reaktion zu jedem Zeitpunkt mit den jeweiligen dem Gemischzustand entsprechenden Parametern der Stoffwerte und des Phasengleichgewichtes im Modell berechnet.

Wie bereits im Abschnitt 3.3 beschrieben, handelt es sich bei den untersuchten Fettstoffsystemen um eine Anlagerungsreaktion von Ethylenoxid bzw. Propylenoxid an Fettalkohol, Fettsäure oder Nonylphenol. Der Index n in dieser Reaktionsgleichung steht für einen stöchiometrischen Koeffizienten, der ganzzahligen Anlagerungsgraden bei vollständiger Reaktion entspricht. In dem Modell wird das Produktgemisch durch ein Ethoxilat mit einem mittleren Anlagerungsgrad nach Gleichung 3.41 beschrieben. Somit kann die Berechnung der Gemischzusammensetzung auch für nicht ganzzahlige mittlere Anlagerungsgrade vorgenommen werden.

Bei den Alkoxilierungsreaktionen handelt es sich um Polymerisationsreaktionen. Daher war es möglich eine allgemeingültige schematische Methode zu entwickeln, mit der sich die jeweilige Gemischänderung durch die Strukturgruppenänderung und die Strukturgruppenhäufigkeit in Abhängigkeit von Stoffsystem und Anlagerungsgrad erfassen lässt.

Für die Anwendung der Methode wird zunächst die Strukturgruppenaufteilung für die Edukte und für das Produkt mit einfachem sowie zweifachen Anlagerungsgrad vorgenommen. Die Benennungsreihenfolge der Strukturgruppen kann bei Verwendung dieser Methode beliebig gewählt werden. Ausgehend für einen Anlagerungsgrad von eins und zwei des Produktes werden alle weiteren Veränderungen der Strukturgruppen berechnet. Die Berechnung ist für alle Stoffsysteme identisch (vgl. Programmauszug in der Anlage A.2).

3.4 Programmbeschreibung

3.4.1 Programmstruktur

Ein wichtiger Aspekt bei der Entwicklung des Modells war neben der Allgemeingültigkeit seine einfache Erweiterbarkeit. Demzufolge ist das Simulationsprogramm modular aufgebaut. Die Anordnung und Wechselwirkung der einzelnen Module ist im Bild 3-6 dargestellt. Das Simulationsprogramm besteht aus 3 Hauptmodulen und mehreren Untermodulen. In den Hauptmodulen stehen die Berechnungsalternativen:

- Einzelberechnung einer durchgehenden Reaktion mit einem differentiellen Ansatz (Runaway),
- Berechnung der Sicherheitsgrenze als Funktion der Reaktortemperatur oder
- Berechnung der Sicherheitsgrenze als Funktion der Reaktortemperatur und des Füllgrades

zur Verfügung. Die Berechnungsroutinen und Parameterdefinitionen sind den Untermodulen zugeordnet. Zu diesen gehören unter anderem:

- das Modul des Differential-Algebraische-Gleichungssystem (DAG-System),
- das Modul Phasengleichgewichtsmodell,
- das Modul mit den relevanten thermophysikalischen Routinen für die Stoffwerte,
- die Module für die Eingabe der Reaktionssystem- sowie Stoffparameter und
- das Modul Anlagerungsgrad.

Die Hauptmodule und das Modul DAG-System werden in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt (vgl. auch Funktionsbeschreibung der Module in Anlage A.3). Das Modul Phasengleichgewichtsmodell enthält die Beziehungen zur Berechnung des Phasengleichgewichtes unter Anwendung der UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC Methode. Die Grundlagen hierzu wurde bereits im Abschnitt 2.2 beschrieben. Das Modul mit den thermophysikalischen Routinen für die Stoffwerte enthält die Berechnungsmethoden für die Stoffeigenschaften. Die theoretischen Grundlagen sind im Abschnitt 3.3.4 beschrieben. Die Module für die Eingabe der Reaktionssystem- sowie Stoffparameter können auch als Files mit den Inputparametern des Modell Sicherheitsgrenzen bezeichnet werden. Sie enthalten vor allem die Strukturgruppenaufteilung, Strukturgruppenbeiträge, Parameter für die Stoffwerteberechnungsmethoden sowie für das Phasengleichgewicht. Des weiteren werden in ihnen die kinetische Parameter, Prozessparameter und Integrationsintervalle definiert. Das Modul Anlagerungsgrad enthält die Berechnungsmethode zur Erfassung der Änderung der Strukturgruppen und ihrer Häufigkeit. Die methodischen Grundlagen wurden im Abschnitt 3.3.5 erläutert.

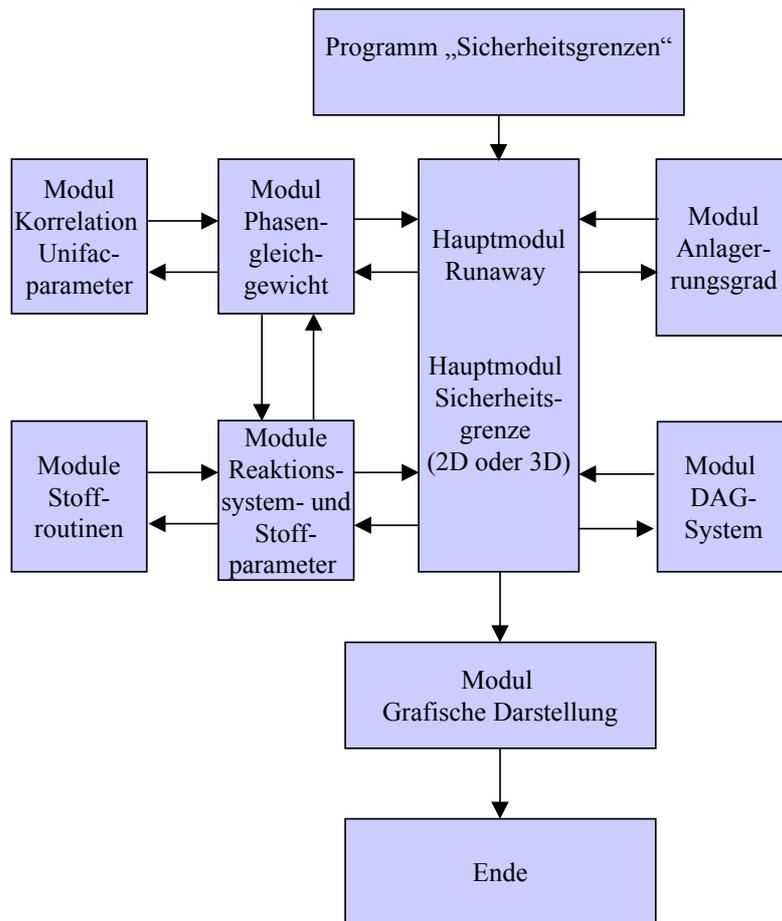


Bild 3-6 Programmstruktur

3.4.2 Programmierumgebung

Das Programm wurde mittels Octave [Eaton 1997] umgesetzt. Octave ist eine sogenannte high-level Programmiersprache, die ein Kommando-Zeilen-Interface zur numerischen Lösung linearer und nichtlinearer dynamischer Problemstellungen bereitstellt. Die Lösung des nichtlinearen Differential-Algebraischen-Gleichungssystems erfolgt mit geeigneten numerischen Algorithmen, die Octave in Bibliotheken anbietet. Zur Lösung des nichtlinearen Differential-Algebraischen-Gleichungssystems wurde der DAG-Solver DASSL [Brenan 1996] eingesetzt.

Die Zusammenfassung aller Module, in der Octaveumgebung als Funktionen bezeichnet, für das Programm Sicherheitsgrenzen, ihre Struktur und ihre Beschreibung sind in der Anlage A.3 der Arbeit beigefügt. Anlage A.3 enthält auch jeweils ein Beispiel für die Dateien zur Eingabe der Stoffparameter (z.B. eofac12.m) und Reaktionssystemparameter (reaktsyst.m).

3.4.3 Hauptmodul Durchgehende Reaktion

Das Hauptmodul Durchgehende Reaktion (Runaway) dient der Einzelberechnung einer durchgehenden Reaktion auf Basis des differentiellen Ansatzes, wie im Abschnitt 3.3.2 beschrieben. In der Octaveumgebung wird dieses Hauptmodul als Funktion `batch.m` bezeichnet und entsprechend aufgerufen (vgl. Anlage A.3).

Zunächst werden die Strukturgruppen und Parameter für die Stoffeigenschaften sowie Stoffsystemeigenschaften aus den Stoffdatenfiles benötigt. Dies sind vor allem die Strukturgruppen und Parameter für die Berechnung:

- der kritischen Temperaturen,
 - der kritischen Drücke,
 - der kritischen Volumina,
 - der azentrischen Faktoren,
 - der spezifischen Wärmekapazitäten,
 - der Dichten,
 - der Dampfdrücke,
 - der Siedetemperaturen
- sowie
- die van der Waalschen Gruppenvolumina und –Oberflächen sowie die Wechselwirkungsparameter für die UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC Methode,
 - die molaren Massen,
 - die Reaktionsenthalpie,
 - die Aktivierungsenergie und der Stossfaktor der Reaktion und
 - die stöchiometrischen Faktoren der Reaktion.

Weiterhin sind die Anfangsbedingungen und Prozessparameter der Simulation im Stoffdatenfile bzw. Reaktionssystemfile vorzugeben. Dies sind für die Simulation der durchgehenden Reaktion unter anderem:

- die Anfangsstoffmengen Stoff A (Epoxid), Stoff B (Fettstoff) und Produkt in der Flüssigkeitsphase,
 - die Anfangsstoffmengen Stoff A (Epoxid), Stoff B (Fettstoff) und Produkt in der Gasphase,
 - der aufgeprägte Inertgasdruck zu Reaktionsbeginn,
 - die Starttemperatur der durchgehenden Reaktion,
 - die Stoffübergangskoeffizienten für Gas- und Flüssigphase,
 - das Reaktorvolumen und die Reaktormasse,
 - die Fehlergrenzen der Stoffberechnungsroutinen
- sowie
- das Integrationsintervall der Zeit und die Zeitschritte und
 - die Steuerparameter für den Solver.

Die vorzugebenden Eingangsparameter beim Aufruf des Moduls Runaway (bzw. der Funktion batch.m) sind:

- das Stoffdatenfile,
- das Phasengleichgewichtsmodell und
- die Berechnungsmethode für die Dichte.

Bei der Berechnung der durchgehenden Reaktion (Runaway) werden die folgenden Programmschritte durchlaufen.

1. Es werden die zur Berechnung erforderlichen Stoffdaten und Stoffkonstanten aus dem Stoffdatenfile sowie die Reaktorsystemparameter aus dem Reaktionssystemfile eingelesen.
2. Für einen Anfangsanlagerungsgrad des Ethylenoxids an Fettstoff (zumeist = 0) werden die Startwerte für das DAG-Modul berechnet.
3. Der DASSL-Solver zur Lösung des Differential-Algebraischen Gleichungssystems wird aufgerufen (vgl. mit nachfolgenden Erläuterungen zum DAG-Modul).
4. Innerhalb des vorgegebenen Zeitintervalls wird mit der definierten Schrittweite das Differential-Algebraische Gleichungssystem gelöst (vgl. DAG-Modul).
5. Die Lösungswerte aus dem DASSL-Solver werden an das Mainmodul zurückgegeben.
6. Die Ergebnisse werden graphisch dargestellt.

Die numerische Lösung des im Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Differential-Algebraischen-Gleichungssystems erfolgt im Programm jeweils simultan. Die Temperatur- und Druckverläufe der durchgehenden Reaktion in Abhängigkeit der Zeit ergeben sich somit aus der jeweiligen dynamischen Simulation.

Den entsprechenden Programmablaufplan enthält Bild 3-7.

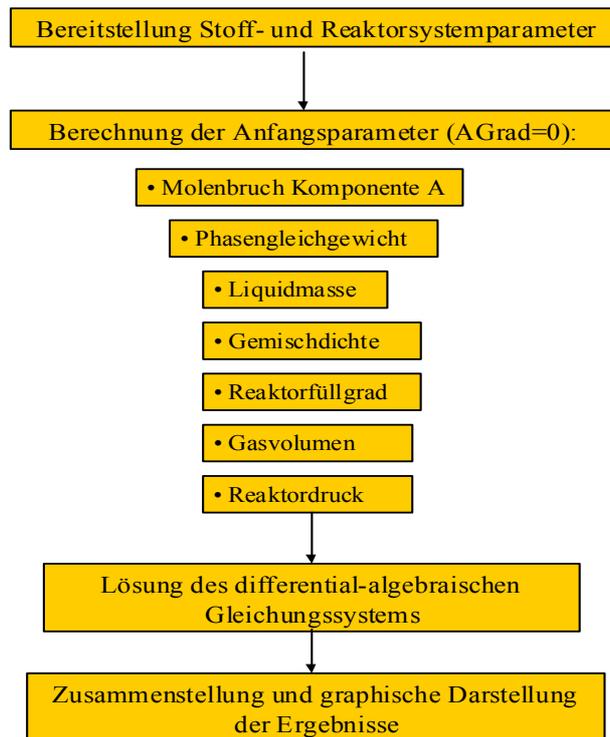


Bild 3-7 Programmablaufplan für das Mainmodul Runaway

Als Ergebnis der Berechnungen mit dem Hauptmodul Runaway erhält man den Temperatur- und Druckverlauf beim Durchgehen der Reaktion für die jeweiligen Anfangsbedingungen. Ein charakteristischer Temperatur- und Druckverlauf ist im Bild 3-8 dargestellt.

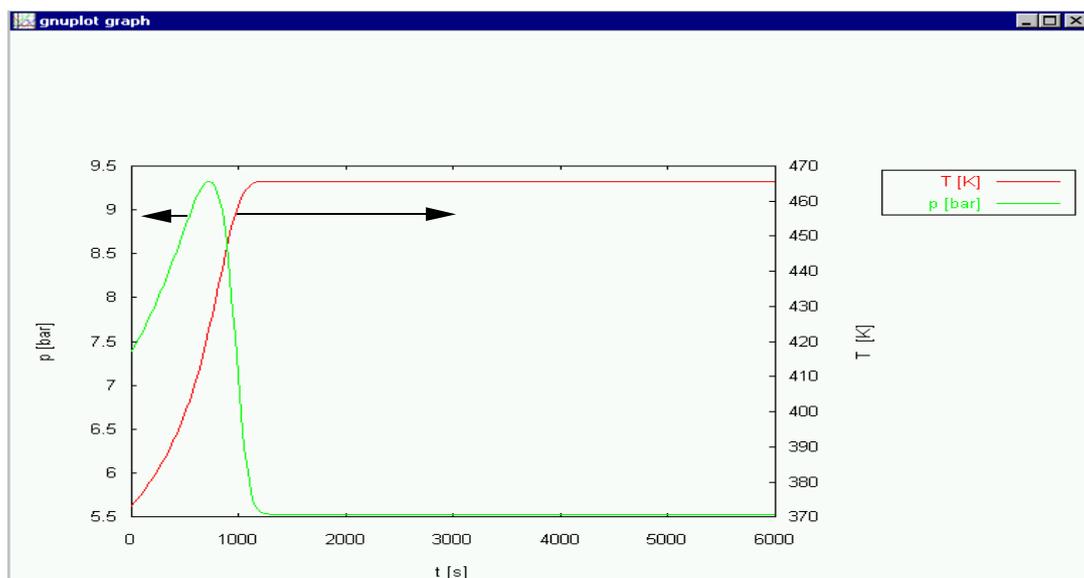


Bild 3-8 charakteristischer Temperatur- und Druckverlauf einer durchgehenden Reaktion (Gnuplot-Ausdruck)

3.4.4 DAG-Modul und Lösung des Differential-Algebraischen-Gleichungssystems

Zur Lösung des nichtlinearen Differential-Algebraischen-Gleichungssystems wurde der Solver DASSL [Brenan 1996] eingesetzt, der numerische Algorithmen verwendet. Mit diesem Solver können Differential-Algebraische-Gleichungssysteme in der Form

$$0 = f(\mathbf{x}, t) \quad (3.42)$$

mit den Randbedingungen

$$\mathbf{x}(t = 0) = \mathbf{x}_0 \quad (3.43)$$

$$\mathbf{z}(t = 0) = \mathbf{z}_0 \quad (3.44)$$

gelöst werden. Die numerische Lösung des Differential-Algebraischen-Gleichungssystems muss in genügend engen Zeitschritten erfolgen, wobei jeweils der Schritt n+1 die Werte der berechneten Variablen des Schrittes n verwendet. Beim ersten Schritt sind das die Startwerte.

Der DASSL-Solver wird im Programm unter Angabe des DAG-Moduls und der Startwerte für die Lösung des Differential-Algebraischen-Gleichungssystems

- Anfangsstoffmenge an Stoff A im Liquid,
- Anfangsstoffmenge an Stoff A in der Gasphase,
- Starttemperatur der durchgehenden Reaktion und
- Molanteil des Stoffes A,

vom Hauptmodul Runaway aufgerufen. Das zu lösende Differential-Algebraische-Gleichungssystem des Systems ist im DAG-Modul (Octave-Funktion fundekbatch.m) programmiert. Es besteht aus den folgenden Gleichungen:

Differentialgleichungen:

- Stoffbilanz für die Flüssigkeitsphase
- Stoffbilanz für die Gasphase
- Enthalpiebilanz für die Reaktion und den Reaktor

Algebraische Gleichungen:

- Phasengleichgewichtsbestimmung
- Reaktordruckberechnung
- Anlagerungsgradberechnung

Die Beschreibung der theoretischen Grundlagen des DAG-Systems enthält Abschnitt 3.3.2. Während der Simulationsrechnung werden die relevanten Einflussgrößen nach jedem differentiellen Integrationszeitschritt neu berechnet. Dazu gehören:

- Die kritischen Stoffwerte und der azentrische Faktor des Produktes als Funktion des Anlagerungsgrad des Epoxids.
- Die Stoffparameter Realfaktor, Mischungsdichte und spezifische Wärmekapazität der Mischung als Funktion von Temperatur, Druck und Zusammensetzung bzw. Anlagerungsgrad des Stoffgemisches .
- Das Phasengleichgewicht als Funktion von Temperatur, Druck, Konzentration und Zusammensetzung bzw. Anlagerungsgrad des Stoffgemisches.
- Stoffmengen in der Gas- und Flüssigkeitsphase.
- Das Gas- und Flüssigkeitsvolumen.
- Die Zustandsgrößen Temperatur und Gesamtdruck.

Der Programmablauf geht aus Bild 3-9 hervor.

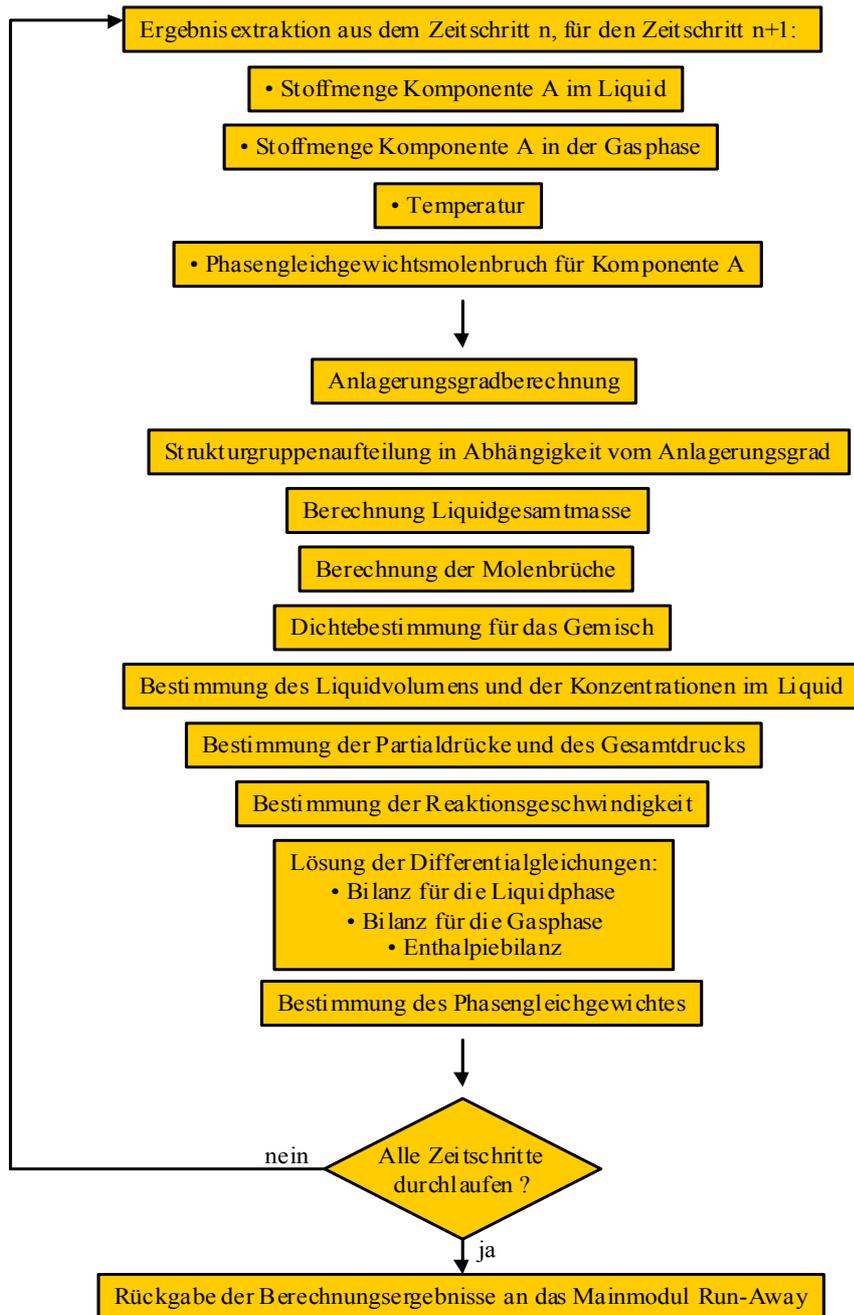


Bild 3-9 Programmablaufplan des DAG-Moduls zur Lösung des Differential-Algebraischen Gleichungssystems

3.4.5 Hauptmodule Sicherheitsgrenzen

Die Hauptmodule Sicherheitsgrenzen dienen der Berechnung der Sicherheitsgrenze als Funktion der Reaktortemperatur sowie der Sicherheitsgrenze als Funktion der Reaktortemperatur und des Füllgrades. Der Aufruf der Hauptmodule in der Octaveumgebung erfolgt entsprechend durch die Funktion `sich.m` bzw. `sichfuell.m` (vgl. Anlage A.3).

Für die Berechnung der Sicherheitsgrenzen für Reaktoren werden zunächst wieder die Strukturgruppen und Parameter für die Stoffeigenschaften sowie Stoffsystemeigenschaften im Stoffdatenfile benötigt, wie im Abschnitt 3.4.3 beschrieben. Weiterhin sind für die Simulation der Sicherheitsgrenze folgende Anfangsbedingungen, Integrationsintervalle und Prozessparameter im Reaktionssystemfile vorzugeben:

- Temperaturbereich und Temperaturschritte,
- maximaler Füllgrad (für Funktion sich.m),
- Füllgradbereich und Variationsschritte für den Füllgrad des Reaktors (für Funktion sichfuell.m),
- maximal zulässiger Druck des Reaktors,
- aufgeprägter Inertgasdruck zu Reaktionsbeginn,
- Stoffübergangskoeffizienten für Gas- und Flüssigphase,
- Reaktorvolumen und –masse,
- Integrationsintervall der Zeit und Zeitschritte,
- Steuerparameter für den Solver und
- Fehlergrenzen der Stoffberechnungsroutinen

Die vorzugebenden Eingangsparameter beim Aufruf des Moduls sind:

- das Stoffdatenfile,
- das Phasengleichgewichtsmodell und
- die Berechnungsmethode für die Dichte.

Bei der Ermittlung der Sicherheitsgrenze werden die folgenden Programmschritte durchlaufen (siehe auch Bild 3-10):

1. Bereitstellung der relevanten Stoff- und Reaktionssystemparameter.
2. Im Falle einer Betrachtung in Abhängigkeit vom Füllgrad (Funktion sichfuell.m) Festlegung des Anfangsfüllgrades für das betrachtete Intervall.
3. Festlegung der Starttemperatur für das zu untersuchende Intervall.
4. Festlegung des Startwertes für den Molenbruch an Komponente A.
5. Bestimmung des Phasengleichgewichtes auf der Basis des Anfangsmolenbruches und Berechnung des Anfangspartialdruckes an Komponente A.
6. Aufruf des Moduls Runaway unter Angabe von fünf (Funktion sich.m) oder sechs Inputparametern (Funktion sichfuell.m).
7. Berechnung der Startwerte für das DAG-Modul für einen Anfangsanlagerungsgrad.
8. Aufruf des DASSL-Solvers zur Lösung des Differential-Algebraischen Gleichungssystems (DAG-Modul).
9. Lösung des DAG innerhalb eines vorgegebenen Zeitintervalls für eine bestimmte Anzahl von Schritten (DAG-Modul).

10. Extraktion der Lösung aus dem DASSL-Solver und Rückgabe der berechneten Werte an das Modul Sicherheitsgrenze.
11. Vergleich des berechneten maximalen Werts für den Druck mit dem vorgegebenen maximal zulässigen Druck und entsprechende Fortführung des Programms nach den Bedingungen:
 - a. Wird unter den gegebenen Bedingungen und bei dem gewählten Molenbruch an Komponente A der Sicherheitsdruck gerade erreicht, geht das Programm zum nächsten Temperaturschritt über. Im Programmablauf bedeutet das ein zurückspringen zum Punkt drei.
 - b. Wird bei dem gewählten Molenbruch der Sicherheitsdruck nicht erreicht bzw. überschritten, wird x_{0,E_0} solange variiert bis die Abbruchbedingung erfüllt ist. Dabei wird wieder zu Punkt 4 gesprungen. Wird der Sicherheitsdruck unterschritten, dient im (n+1)-ten Schritt der Molenbruch aus dem n-ten Schritt als untere Schranke. Wird der Druck überschritten, war der zuvor gewählte Molenbruch an Komponente A zu hoch gewählt. In diesem Fall dient der Molenbruch aus dem n-ten Schritt als obere Schranke im (n+1)-ten Schritt.
12. Sind alle Temperaturwerte für einen Füllgrad durchlaufen und soll die Sicherheitsgrenze für verschiedene Füllgrade (Funktion sichfuell.m) ermittelt werden, geht das Programm zum nächsten Füllgrad und bestimmt wiederum nach den Schritten drei bis elf für jeden Temperaturwert die Sicherheitsgrenze.
13. Zusammenstellung der Ergebnisse in einer Matrix.
14. Graphische Darstellung der Sicherheitsgrenze.

Den Programmablauf enthält Bild 3-10.

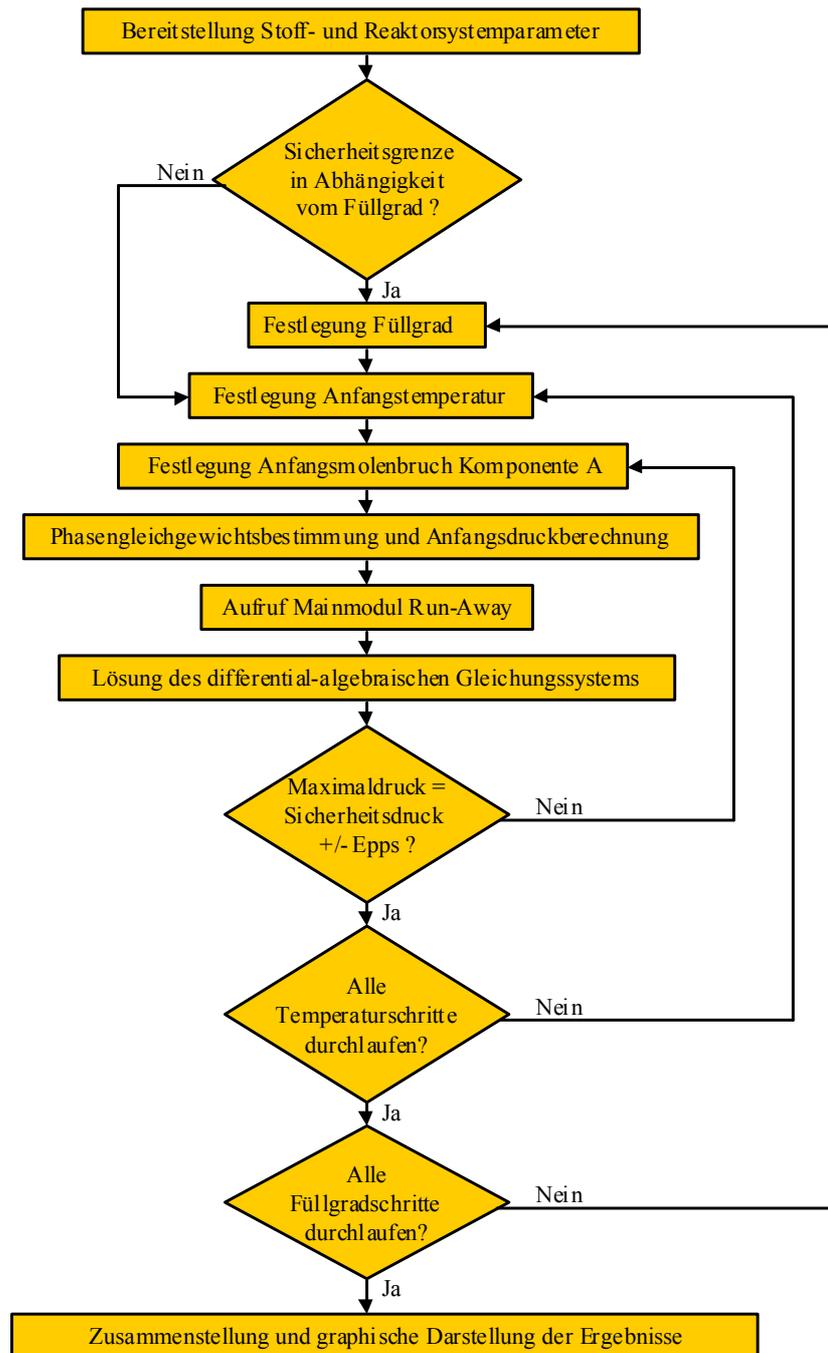


Bild 3-10 Programmablaufplan für das Mainmodul Sicherheitsgrenze

Als Ergebnis der zuvor beschriebenen Berechnung erhält man die Sicherheitsgrenze Gesamtdruck p_{Grenz} bzw. Konzentration x_{Grenz} als Funktion der Reaktortemperatur. Der Gesamtdruck p_{Grenz} ist die Summe aus dem Partialdruck des Epoxids und dem Partialdruck des Inertgases. Die Konzentration x_{Grenz} ist der zum Partialdruck adäquate Molanteil des Epoxids in der Flüssigphase. Die Sicherheitsgrenze wird dabei so interpretiert, dass ausgehend von dem Gesamtdruck p_{Grenz} bzw. der Konzentration x_{Grenz} des Epoxids bei der jeweiligen Reaktortemperatur der maximal zulässige Druck im Reaktor (meist der Auslegungsdruck des Reaktors) selbst beim adiabaten Durchgehen der Reaktion nicht

überschritten wird. Alle unterhalb der Sicherheitsgrenze liegenden Reaktorzustände gelten als sichere Betriebszustände. In den nachfolgenden Diagrammen sind charakteristische Kurvenverläufe der Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes p_{Grenz} (Bild 3-11) sowie bezüglich der Konzentration x_{Grenz} des Epoxids (Bild 3-12) in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Füllgrad von 70% dargestellt (mit Funktion `sich.m` berechnet).

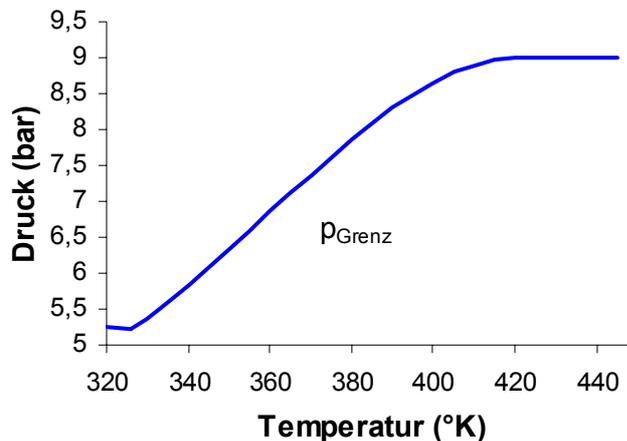


Bild 3-11 Sicherheitsgrenze bezüglich des Gesamtdrucks

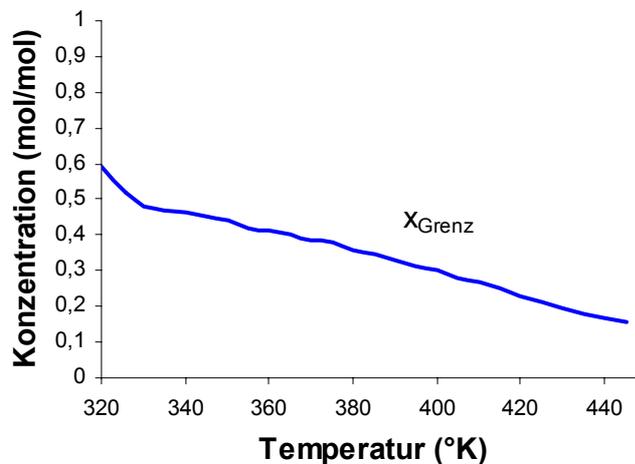


Bild 3-12 Sicherheitsgrenze bezüglich der Konzentration des Epoxids in der Flüssigphase

Im Abschnitt 3.6 werden für mehrere Stoffsysteme von sechs Stoffsystemklassen die mit dem Modul Sicherheitsgrenze (Funktion `sich.m`) berechneten Sicherheitsgrenzen Gesamtdruck p_{Grenz} bzw. Konzentration x_{Grenz} als Funktion der Reaktortemperatur ausgewiesen.

Bei zusätzlicher Variation des Füllgrades kann die Sicherheitsgrenze grafisch in 3D dargestellt werden. Beispielhafte Ergebnisse, die mit der Funktion `sichfuell.m` berechnet wurden, sind in den nachfolgenden Diagramme als 3D-Grafik dargestellt.

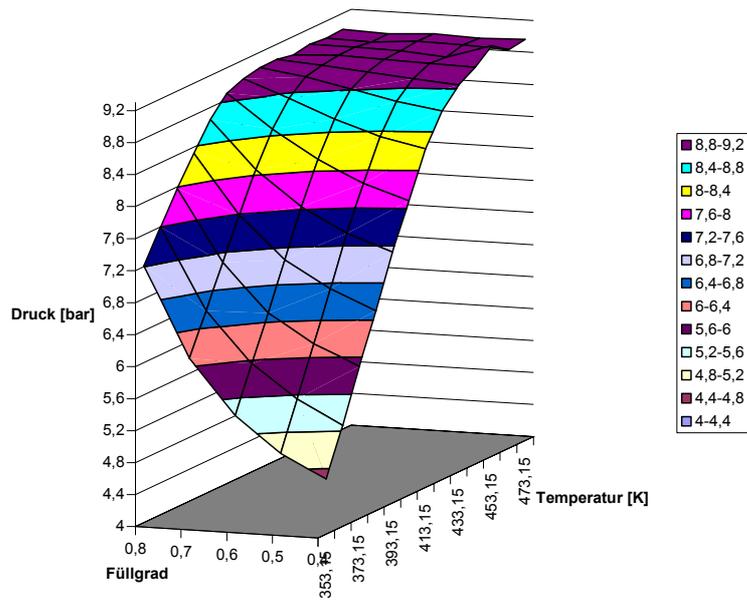


Bild 3-13 Sicherheitsgrenze (in 3D-Darstellung) bezüglich des Drucks für das System Ethylenoxid/FettsäureC12 als Funktion des Füllgrades und der Temperatur

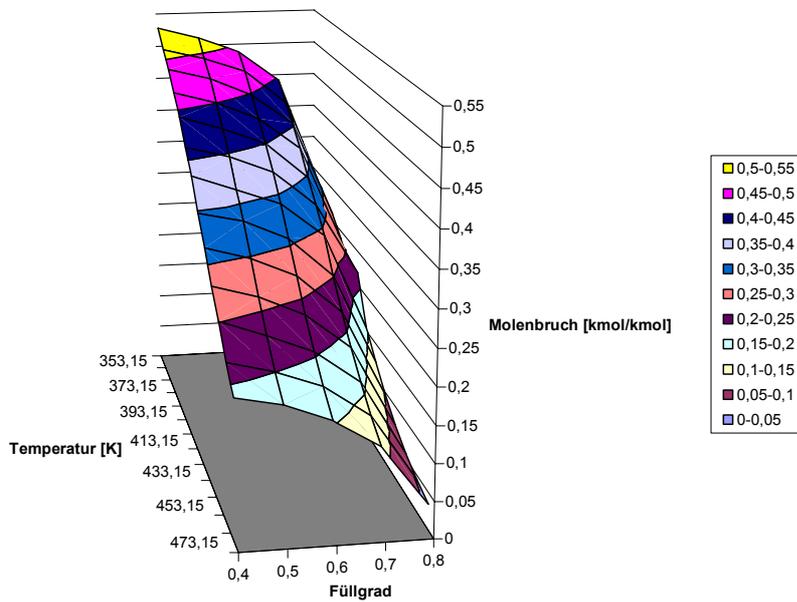


Bild 3-14 Sicherheitsgrenze (in 3D-Darstellung) bezüglich der Konzentration des Epoxids für das System Ethylenoxid/FettsäureC12 als Funktion des Füllgrades und der Temperatur

3.5 Validierung des Modells mit Untersuchungen durchgehender Reaktionen

Mit den experimentellen Untersuchungen zu durchgehenden Reaktionen war der theoretische Ansatz und das Simulationsmodell zur Berechnung von Sicherheitsgrenzen anhand von Referenzsystemen der Alkoxilierungsreaktionen zu überprüfen und zu bewerten.

3.5.1 Versuchsaapparatur

Für die Versuche wurde der gleiche Versuchsstand mit dem adiabaten Kalorimeter Phitec II wie für die Messungen zum thermodynamischen Phasengleichgewicht verwendet. Der Aufbau ist im Abschnitt 2.1.1 beschrieben.

Diese quasi adiabate Messeinrichtung zeichnet sich neben den im Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Vorteilen durch einen relativ geringen Phi-Faktor aus. Der Phi-Faktor ist das Verhältnis der Summe der Wärmekapazität der Messzellenwand (bzw. der Reaktorwand) und der Wärmekapazität der Probe bezogen auf die Wärmekapazität der Probe:

$$\Phi = 1 + \frac{(m \cdot c_p)_{MZ, \text{Reaktor}}}{(m \cdot c_p)_{\text{Probe}}} \quad (3.45)$$

Er liegt, je nach Prüfbedingungen, zwischen 1,05 und 1,1 und damit im Bereich des Phi-Faktors technischer Reaktoren. Dieser Phi-Faktor zeigt die geringe Wärmekapazität des Reaktormantels im Verhältnis zur Wärmekapazität des Stoffgemisches. Der niedrige Phi-Faktor wird im Phitec II durch eine Druckkompensation ermöglicht, wobei der Druck außerhalb der Messzelle dem Verlauf der Innendruckänderung entsprechend nachgeführt wird. Dadurch können Messzellen mit einer Wandstärke < 0,3 mm und entsprechend geringer Wärmekapazität eingesetzt werden.

Bei der Untersuchung von durchgehenden Reaktionen und ihrer Simulation ist der Fall der maximalen Wärmeakkumulation (adiabates System) als sogenannter worst case von besonderer Bedeutung, wie bereits in vorangehenden Abschnitten beschrieben. Dieser Fall würde in einer großtechnischen Anlage zum Beispiel durch Versagen der Kühlung eintreten, wobei keine Wärme aus dem Reaktor abgeführt werden kann. Es handelt sich um ein quasi adiabates System.

Im Kalorimeter Phitec II wird durch Minimierung der Messzellenmasse und damit des Phi-Faktors erreicht, dass nahezu die gesamte Reaktionswärme zur Erhitzung des Messzelleninhalts führt. Zur Einhaltung der bei der Simulation vorausgesetzten quasi adiabaten Bedingungen wird neben dem identischen Phi-Faktor die Umgebungstemperatur

der Messzelle entsprechend dem Verlauf ihrer Innentemperatur nachgeführt. Wärmeverluste an die Umgebung werden nahezu vermieden. Damit wird durch die Eigenschaften des Phitec II, u. a. gekennzeichnet durch die dimensionslose Kennzahl Phi-Faktor, Ähnlichkeit mit den zu erwartenden Druck- und Temperaturverläufen beim Durchgehen der Reaktion in großtechnischen Reaktoren unter adiabaten Bedingungen erreicht. Die experimentell ermittelten Temperatur- und Druckmaxima kommen den bei technischen Reaktoren zu erwartenden Größen sehr nahe. Ein direktes Scale-up der Versuchsergebnisse ist somit möglich und eine unsichere Extrapolation wird vermieden [Singh 1993a, Singh 1993b, Wilcock 1997].

3.5.2 Versuchsdurchführung

Als erster Schritt für die Planung der Versuche wurde die Simulation mit dem Modell (Modul Runaway) für Referenzstoffsysteme der Alkoxilierungsreaktionen bei unterschiedlichen Startbedingungen der durchgehenden Reaktion vorgenommen. Die Startbedingungen wurden aus der Berechnung der Sicherheitsgrenzen abgeleitet. Als zweiter Schritt wurden für eine bestimmte Starttemperatur aus dem Molanteil von Epoxid und dem Füllgrad die Einwaagen des Epoxids und des Fettstoffes im Reaktionsgemisch als Startwerte des Versuches festgelegt. Als dritter Schritt wurde die Masse des Katalysators über das Einsatzverhältnis:

$$\frac{m_{\text{Kata}}}{m_{\text{FS}}} = 0,5\%$$

bestimmt, welches annähernd industriellen Rahmenbedingungen entspricht. Das Einsatzverhältnis des Katalysators wurde auch unter Berücksichtigung der entsprechenden kinetischen Gesetzmäßigkeiten ausreichend hoch gewählt. Zunächst wurden Reaktionsprozesse betrachtet, bei denen keine Stofftransporthemmung auftritt. Die exakte Übereinstimmung der Reaktionskinetik in Versuch und Simulation war daher nicht essentiell, da die Reaktionskinetik den Zeitpunkt des Druckmaximums jedoch nicht die Höhe des Druckmaximums beeinflusst.

Als vierter Schritt wurde der Stickstoffdruck zur Beaufschlagung der Messzelle mit Inertgas identisch zur Simulation und des industriellen Prozesses gewählt. In den meisten Versuchen wurde ein Stickstoffdruck von 2 bar bei Versuchsbeginn und vorgelegtem Fettstoff eingestellt.

Zum Schluss wurde festgelegt, wie die Reaktion einzuleiten ist. Für die Versuchsdurchführung waren zwei Möglichkeiten des Einleitens der Reaktion denkbar. Einmal kann die Reaktion durch Dosierung von Ethylenoxid bei der jeweiligen vorgegebenen Starttemperatur eingeleitet werden. Dabei traten jedoch Kühlungseffekte durch das zugeführte Epoxid auf, so dass die Starttemperatur nur ungenau bestimmbar war. Bei der zweiten Möglichkeit wird nur der Katalysator nach Erreichen der Starttemperatur injiziert. Die Beeinflussung der Starttemperatur durch die vergleichsweise geringe Menge des Katalysators

war klein und lag im Toleranzbereich der Temperaturmessung von $0,1^{\circ}\text{C}$. Die Starttemperatur konnte mit hoher Genauigkeit konstant gehalten und protokolliert werden. Daher wurde die zuletzt beschriebene Möglichkeit zur Einleitung der Reaktion gewählt.

Die Vorbereitung des Kalorimeters Phitec II erfolgte in der gleichen Weise wie bei den Versuchen zur Messung des thermodynamischen Phasengleichgewichtes (vgl. Abschnitt 2.1.2). Ebenso wurden die Versuche nach den Heat-Search-Wait-Plan konfiguriert. Nach dem Einbringen der Fettstoffmenge, Verschluss des Druckgefäßes und Aufprägen des Stickstoffdruckes wird im Initialisierungsschritt die Messzelle auf Starttemperatur geheizt. Während der Aufheizphase wird bei einer über der Schmelztemperatur des Fettstoffes liegenden Temperatur die vorausberechnete Menge Epoxid mittels Dosier-Pumpe in die Messzelle gefördert. Die anschließenden Heat-Wait-Adjust-Schritte sind für die konstante Einstellung der Starttemperatur erforderlich. Im Search-Schritt wird die durchgehende Reaktion eingeleitet. Der Katalysator wird über die in die Messzelle führende Kapillare in das Reaktionsgemisch injiziert. Der Beginn der durchgehenden Reaktion wird aufgrund der Abbruchbedingung des Search-Schrittes ($\frac{dT}{dt} = 0,02 \frac{\text{K}}{\text{min}}$) von der Regel- und Steuereinheit erkannt und diese steuert in den Track-Schritt. Im Track-Schritt werden die charakteristischen Druck- und Temperaturverläufe der durchgehenden Reaktion unter den beschriebenen quasiadiabaten Bedingungen aufgezeichnet.

3.5.3 Versuchsergebnisse

Die Validierung des Modells erfolgt für die Simulation der durchgehenden Reaktion (Modul Runaway) vorgenommen. D.h. das Modell wird nach seiner Genauigkeit zur Simulation durchgehender Reaktionen bewertet. Wie im Abschnitt 3.3.3 beschrieben, sind die ermittelten Druckmaxima und Druckanstiege ausschlaggebend für die Berechnung der Sicherheitsgrenzen. Für Versuch und Simulation wurden gleiche Molanteile und Ansatzmengen sowie Starttemperaturen der durchgehenden Reaktionen gewählt. Hierzu wurden die charakteristischen Druck- und Temperaturverläufe ermittelt.

Maßgeblich für die Validierung war zunächst der Vergleich der bei den durchgehenden Reaktionen auftretenden Druckmaxima und Druckanstiege und nicht das Zeitverhalten der Reaktion. Unter der Annahme des Falls ohne Stofftransporthemmung (vgl. Abschnitt 3.1) hat die Reaktionskinetik keinen Einfluss auf die Höhe des Druckmaximums, sondern nur auf den zeitlichen Verlauf der Druck- und Temperaturkurven. Die Parameter der Reaktionskinetik basieren auf Voruntersuchungen von Witt [Witt 1995c] für einen verallgemeinerten formalkinetischen Ansatz erster Ordnung bezüglich Edukt A (vgl. Abschnitt 3.3.2). Der Einfluss der Reaktionskinetik wird anhand des Vergleiches der Druckkurven in den Bildern 3-15 und 3-16 deutlich. Bei dem im Bild 3-15 dargestellten Vergleich ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Versuch langsamer als in der Simulation. Im Gegensatz dazu ist

die Reaktionsgeschwindigkeit bei dem im Bild 3-16 dargestellten Vergleich schneller als in der Simulation. Dennoch wird in beiden Fällen die Höhe des Druckmaximums der durchgehenden Reaktion richtig vorausberechnet.

Anmerkung:

Sofern die Simulation unter der Annahme der Reaktion ohne Stofftransporthemmung (vgl. Abschnitt 3.5.2) erfolgt und diese auch tatsächlich vorliegt, hat die Größe der Reaktionskinetik keinen Einfluss auf das Druckmaximum.

In den nachfolgenden Diagrammen (Bild 3-15 und 3-16) sind Ergebnisse der Versuche zu durchgehenden Reaktionen im Vergleich zu Simulationsrechnungen mit dem Modell dargestellt. In den Diagrammen nach Bild 3-15 und 3-16 sind für die gemessenen Kurvenverläufe die Dosier- und Aufheizphase bis zur Starttemperatur enthalten und beim Vergleich zu berücksichtigen. Der Start der durchgehenden Reaktion im Experiment beginnt im Bild 3-16 bei 6000s und im Bild 3-15 bei 5000s. Demgegenüber beginnen die mit dem Modell berechneten Kurvenverläufe mit dem Start der durchgehenden Reaktion bei der jeweiligen Starttemperatur.

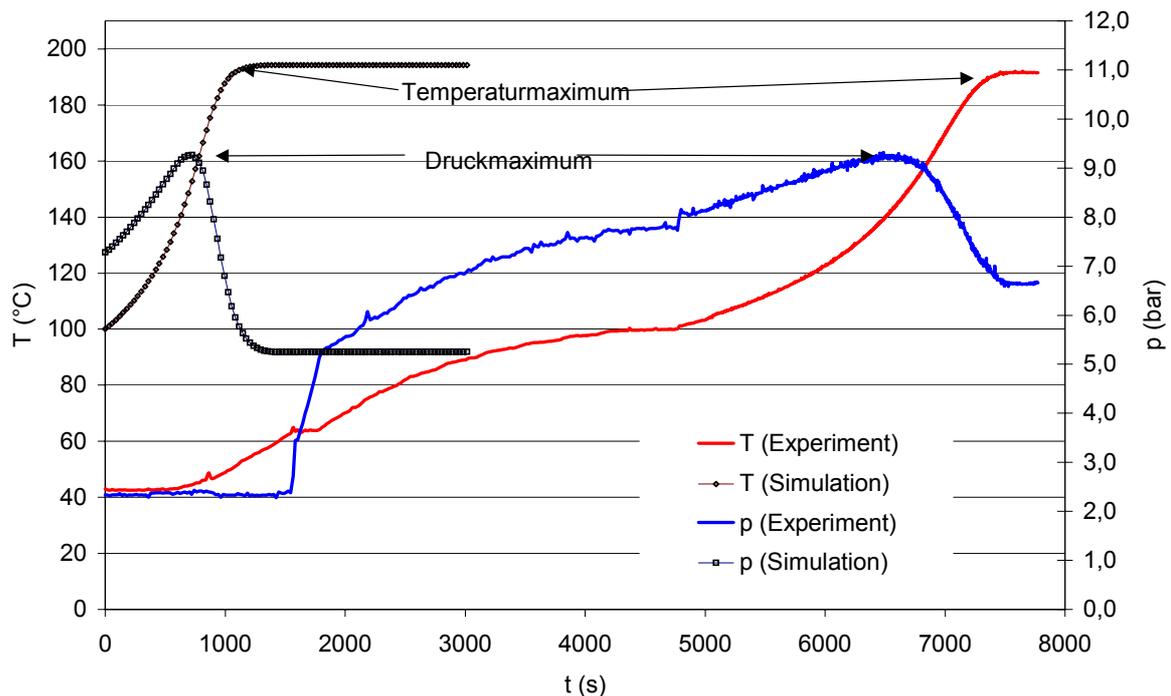


Bild 3-15 Durchgehende Reaktion, Vergleich von Simulation und Experiment (mit Dosier- und Aufheizphase); Stoffsystem Ethylenoxid/Laurinsäure, $\tilde{x}_{EO}=0,44$, $T_0=100^\circ\text{C}$, Füllgrad=70%

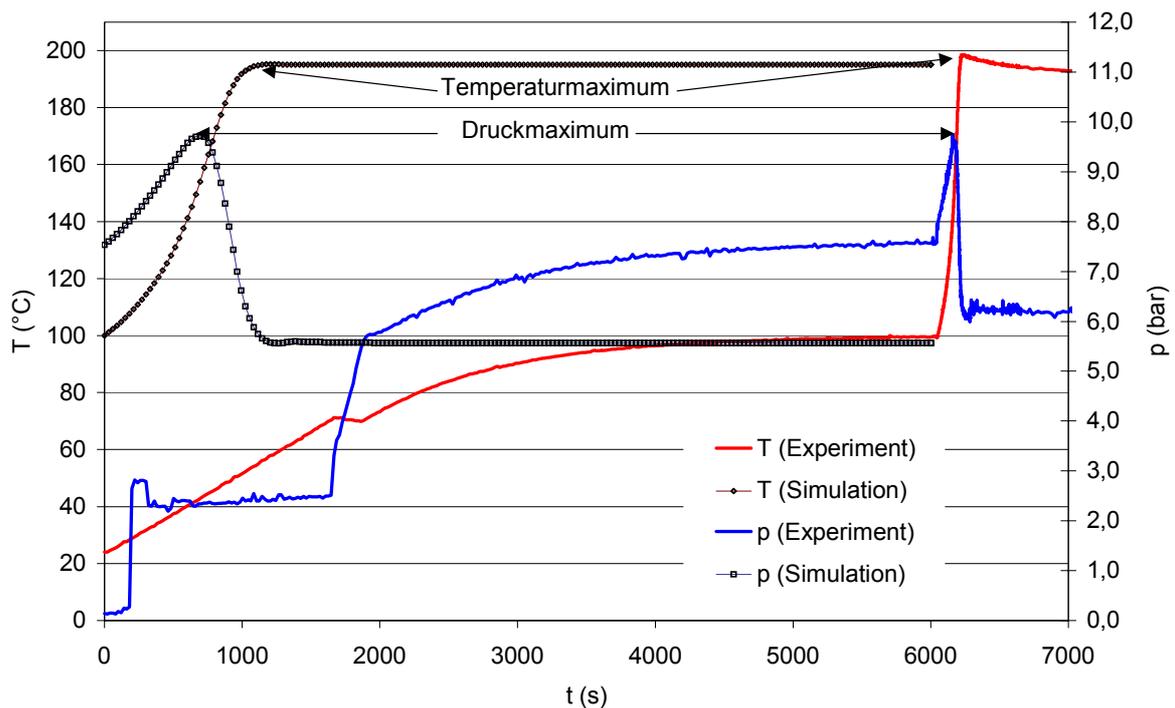


Bild 3-16 Durchgehende Reaktion, Vergleich von Simulation und Experiment (mit Dosier- und Aufheizphase); Stoffsystem Ethylenoxid/Dekanol, $\tilde{x}_{EO}=0,38$, $T_0=100^\circ\text{C}$, Füllgrad=70%

Die Ergebnisse zu den Druck- und Temperaturmaxima durchgehender Reaktionen aus den Versuchen und den Simulationsrechnungen sind in den folgenden Tabellen 3-1 bis 3-3 für drei Referenzstoffsysteme gegenübergestellt. Der Vergleich der Druckmaxima für die Stoffsysteme ergibt eine hinreichend gute Übereinstimmung. Die berechneten Maximaldrücke p_{\max} liegen dabei mit einer Abweichung $\Delta p_{\max} < 0,06$ bar geringfügig über den gemessenen Maximaldrücken, mit Ausnahme des Versuches (V22) mit Ethylenoxid / Nonylphenol und einem Startethylenoxidanteil \tilde{x}_0 von 0,56 mol/mol. Die berechneten Drücke bei der Starttemperatur in der Simulation liegen zum größten Teil mit einer Abweichung $\Delta p_{\max} < | -0,62 |$ bar unterhalb der gemessenen Drücke, jedoch bei einigen Vergleichen mit einer Abweichung $\Delta p_{\max} < 0,13$ bar über den gemessenen Drücken. Die berechneten adiabaten Temperaturanstiege stimmen zum Teil gut mit den gemessenen überein. Die maximale Abweichung beträgt 15,06 Kelvin.

Die Gründe für die Abweichungen sind maßgeblich in den Parameterunsicherheiten bei der Phasengleichgewichtsberechnung und bei der Inertgasdruckberechnung zu sehen. Aber auch die Parameterunsicherheiten bei der Berechnung der Stoffeigenschaften fließen in das Simulationsergebnis ein und führen zu Abweichungen beim Vergleich mit dem Versuch.

Tabelle 3-1 Vergleich von Versuch und Simulation; Stoffsystem: Ethylenoxid/Dekanol

	Versuch (V6)	Simulation	Versuch (V7)	Simulation	Versuch (V9)	Simulation
Molanteil EO [mol/mol]	0,38	0,38	0,33	0,33	0,42	0,42
Masse EO [g]	8,72	8,72	7,0	7,0	10,68	10,68
Masse Fettstoff [g]	52	52	52	52	52	52
Starttemperatur [°C]	100	100	120	120	80	80
Druck bei T ₀ [bar]	7,95	7,54	8,31	8,44	6,25	6,08
Temperaturmaximum [°C]	198,06	195,14	198,02	198,11	199,5	194,6
Druckmaximum [bar]	9,67	9,69	9,41	9,45	9,42	9,48

Tabelle 3-2 Vergleich von Versuch und Simulation; Stoffsystem: Ethylenoxid/Laurinsäure

	Versuch (V1)	Simulation	Versuch (V2)	Simulation	Versuch (V8)	Simulation
Molanteil EO [mol/mol]	0,44	0,44	0,38	0,38	0,44 (FG=50%)	0,44 (FG=50%)
Masse EO [g]	9,38	9,38	7,44	7,44	5,34	5,34
Masse Fettstoff [g]	54	54	55	55	30,8	30,8
Starttemperatur [°C]	100	100	120	120	100	100
Druck bei T ₀ [bar]	7,80	7,28	8,52	8,2	6,29	6,34
Temperaturmaximum [°C]	191,51	194,21	192,18	194,88	186,82	197,71
Druckmaximum [bar]	9,21	9,22	8,97	8,99	7,28	7,79

Tabelle 3-3 Vergleich von Versuch und Simulation; Stoffsystem: Ethylenoxid/Nonylphenol

	Versuch (V21)	Simulation	Versuch (V22)	Simulation
Molanteil EO [mol/mol]	0,47	0,47	0,56	0,56
Masse EO [g]	10,13	10,13	14,05	14,05
Masse Fettstoff [g]	56	56	55	55
Starttemperatur [°C]	100	100	80	80
Druck bei T ₀ [bar]	6,88	6,26	6,29	6,24
Temperaturmaximum [°C]	205,58	220,65	228,22	237,36
Druckmaximum [bar]	9,58	9,63	13,02	12,91

Aus dem Vergleich der gemessenen Druck- und Temperaturverläufen mit Simulationsergebnissen lassen sich für das Modell folgende Aussagen zusammenfassen:

- Mit dem Modell lassen sich die zu erwartenden Druckmaxima hinreichend genau vorausberechnen. Auch der berechnete adiabate Temperaturanstieg ist mit dem gemessenen vergleichbar.
- Die Wechselwirkungen zwischen Stofftransport, Thermodynamik einschließlich Phasengleichgewicht werden hinreichend genau erfasst.

- Die Struktur des Modells, die Modellannahmen und die verwendeten Berechnungsmethoden (siehe Abschnitt 3.1 bis 3.3) erfüllen die Anforderungen der sicherheitstechnischen Betrachtungsweise. D.h. die Vorausberechnung der Sicherheitsgrenzen ist damit möglich.
- Aufgrund der im Ergebnis der Simulation meist höheren Maximaldrücke und der meist niedrigeren Drücke bei Start der durchgehenden Reaktion, wird ein etwas höherer Druckanstieg als im Versuch prognostiziert. Die Berechnungen mit dem Modell liegen zum großen Teil auf der „sicheren Seite“. Um einen Gefährdungsfall mit einem höheren realen Druckanstieg völlig auszuschließen, ist der Vertrauensbereich der Sicherheitsgrenze zu berücksichtigen.
- Zur genaueren Simulation der realen Druck- und Temperaturverläufe der durchgehenden Reaktionen sind für das jeweilige Stoffsystem nähere Informationen und entsprechende Untersuchungen zur Parameterunsicherheit der Stoffeigenschaften erforderlich, die im Simulationsmodell einzugeben sind.
- Unter dem Aspekt der allgemeingültigen Vorhersage der Sicherheitsgrenze wird jedoch vorgeschlagen, die Parameterunsicherheiten durch Maximalwerte zu berücksichtigen. Zum Einfluss der Parameterunsicherheiten und zur Ermittlung des Vertrauensbereiches wurde im Abschnitt 3.7 eine Sensitivitätsanalyse vorgenommen.

3.6 Ergebnisse der Simulation

Im Ergebnis der Simulation werden in diesem Abschnitt die Sicherheitsgrenzen bei Alkoxilierungsreaktionen für eine Reihe von Stoffsystemklassen dargestellt. Dabei wurde das in den vorhergehenden Abschnitten vorgestellte Modell angewendet und seine Allgemeingültigkeit für die Stoffsystemklassen von Alkoxilierungsreaktionen belegt. Neben einer umfassenden Erprobung des Modellalgorithmus zur Vorausberechnung von Sicherheitsgrenzen wurden als weitere Ziele verfolgt:

- Ermittlung einer hinreichenden Anzahl von Sicherheitsgrenzen für die Ableitung eines Sicherheitskonzeptes bzw. PLT-Schutzkonzeptes.
- Bestimmung der für das jeweilige Stoffsystem gültigen Sicherheitsgrenze und Untersuchung von Möglichkeiten der Klassifizierung nach Stoffsystemklassen und einheitlichen Sicherheitsgrenzen. Dabei war zu prüfen, ob die Definition einer einheitlichen Sicherheitsgrenze für eine Stoffsystemklasse zulässig ist und welche Toleranzen dabei auftreten.
- Untersuchungen der spezifischen Eigenschaften der Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklassen als Voraussetzung ihrer Klassifizierung.

Insgesamt wurden sechs Stoffsystemklassen zu Alkoxilierungsreaktionen in die Simulationsrechnungen zur Bestimmung der Sicherheitsgrenzen einbezogen. Dies sind:

- Ethylenoxid / Fettalkohole,
- Ethylenoxid / Fettsäuren,
- Ethylenoxid / Phenole,
- Propylenoxid / Fettalkohole,
- Propylenoxid / Fettsäuren und
- Propylenoxid / Phenole.

Für die Berechnungen zu den Stoffsystemklassen wurden Kettenlängen von C8 bis C18 der Fettstoffe bzw. Phenole und zwei verschiedene Füllgrade des Reaktors berücksichtigt. Insgesamt wurden 36 Stoffsysteme bei einem überschaubarem Zeitaufwand erfasst. Bei der Bestimmung der Sicherheitsgrenzen auf experimentellem Wege für die genannte Anzahl von Stoffsystemen wäre ein unvergleichbar höherer Zeitaufwand aufgetreten.

Für die Berechnungen wurden zunächst alle Stoffdaten und Reaktorparameter in den Stoffdatenfiles und Reaktionssystemfile, wie im Abschnitt 3.4.3 und 3.4.5 erläutert, eingegeben (vgl. dazu auch Anlage A.3). Die entsprechende Strukturgruppenaufteilung für die Stoffroutinen und das thermodynamische Phasengleichgewicht erfolgte für das jeweilige Stoffsystem. Als weitere Ausgangsparameter wurden für die Simulation vorgegeben:

- Füllgrad des Reaktors:

- Für die Berechnungen gemäß Abschnitt 3.6.1 wurde ein Füllgrad von 50% vorgegeben. Dieser Wert ist niedriger als in der Praxis übliche maximale Füllgrade. Er wurde als untere Schranke für den Vergleich von Sicherheitsgrenzen bei verschiedenen Füllgraden gewählt.
 - Für die Berechnung gemäß Abschnitt 3.6.2 beträgt der Füllgrad 70%.
- Maximal zulässiger Reaktordruck: $p_{zul}=9$ bar
 - Phi-Faktor: $\Phi=1,09$
 - Reaktorvolumen: $V_{MZ,R}=114 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 114 \text{ ml}$
 - Dieser Wert entspricht dem Volumen der Messzelle (Laborreaktor), in der die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche zu durchgehenden Reaktionen gemäß Abschnitt 3.5 durchgeführt wurden. Vergleichsrechnungen zeigten, dass bei Annahme eines Volumens technischer Reaktoren von 10m^3 aufgrund des ähnlichen Phi-Faktors (vgl. Abschnitt 3.5.1) und damit ähnlicher adiabater Temperatur- sowie Druckerhöhungen identische Sicherheitsgrenzen ermittelt werden.
 - Ausgangsstoffmenge des Stickstoffs (Inertgas): $N_I=4,6 \cdot 10^{-6} \text{ kmol}$
 - Diese Stoffmenge entspricht einem Inertgasdruck von ca. 2 bar nach Vorlage des Fettstoffes, bei einem gesamten Füllgrad von 70% des Fettstoffes und des Epoxids. Daraus ergeben sich praxisnahe Inertisierungsbedingungen wie bei großtechnischen Anlagen. Somit sind in den Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes p_{Grenz} die jeweiligen Partialdrücke des Inertgases enthalten und zu berücksichtigen.
 - Temperaturbereich: $T=353 \text{ K bis } 473 \text{ K}$
 - Integrationsintervall: Dauer eines Intervalls: $t=6000\text{s}$
Zeitschritte: $t_{Step}=600$

Im Ergebnis der Simulationsrechnungen werden die Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes p_{Grenz} und bezüglich der Konzentration des Epoxids in der Flüssigphase \tilde{x}_{Grenz} als Kurvenscharen der Stoffsysteme ausgewiesen. Wie im Abschnitt 3.4.5 erläutert, ist dabei der Gesamtdruck p_{Grenz} die Summe aus dem Partialdruck des Epoxids und dem Partialdruck des Inertgases als Funktion der Temperatur. Die Konzentration x_{Grenz} ist der zum Partialdruck adäquate Molanteil des Epoxids in der Flüssigphase als Funktion der Temperatur (vgl. auch Abschnitt 3.4.5 zur Interpretation der Sicherheitsgrenzen).

3.6.1 Berechnung der Sicherheitsgrenzen für einen Füllgrad von 50%

Stoffsystemklasse: Ethylenoxid/Fettalkohole

Die Bruttoreaktionsgleichung dieser Stoffsystemklasse wurde bereits im Abschnitt 3.3 mit Gleichung 3.1 beschrieben. Die Sicherheitsgrenzen, die für diese Stoffsystemklasse mittels Simulation bestimmt wurden, sind im folgenden Diagramm dargestellt. Die mit „x C8,, bis „x C18,, bezeichneten Graphen kennzeichnen die Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration des Epoxids \tilde{x}_{Grenz} . Die mit „p C8,, bis „p C18,, bezeichneten Graphen stellen die Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes p_{Grenz} an. Die Bezeichnungen „C8,, bis „C18,, geben dabei die Kettenlängen der Fettalkohole in dem Stoffgemisch an. Auf der Abszissenachse wurde die Temperatur aufgetragen. Auf der linken Ordinatenachse ist der Gesamtdruck und auf der rechten Ordinatenachse die Konzentration des Epoxids ablesbar.

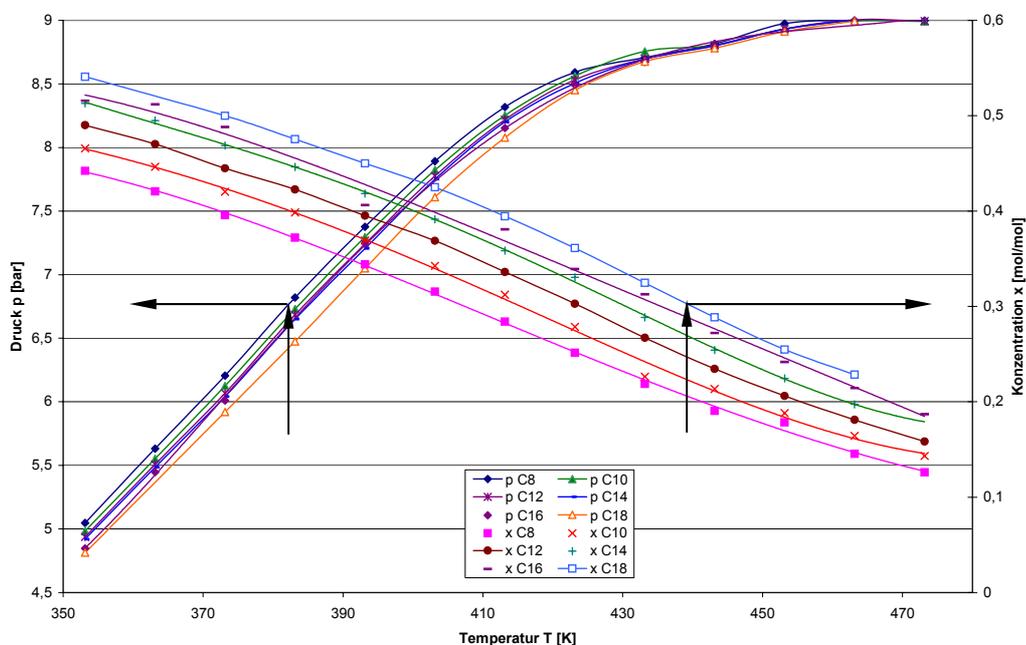


Bild 3-17 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettalkohole Füllgrad 50%

Im Bild 3-17 ist zu erkennen, dass die Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration mit zunehmender Kettenlänge der Fettalkohole ansteigen. Dabei sind sie annähernd parallel verschoben. Bei einer Starttemperatur der durchgehenden Reaktion von 353 Kelvin liegt der zulässige Molanteil Epoxid für Fettalkohol C8 bei 0,44 mol/mol der bis auf 0,13 mol/mol bei einer Temperatur von 473 Kelvin absinkt. Die Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes verlaufen im Bereich niedriger Temperaturen parallel und nähern sich im Bereich hoher Temperaturen, d.h. in der Nähe des maximal zulässigen Druckes, einander an. Für kurzkettigen Fettalkohol liegt der zulässige Gesamtdruck mit 5,0 bar bei einer Starttemperatur 353 Kelvin etwas höher als für langkettigen Fettalkohol mit 4,7 bar.

Stoffsystemklasse: Ethylenoxid/Fettsäuren

Die Bruttoreaktionsgleichung dieser Stoffsystemklasse ist im Abschnitt 3.3 mit Gleichung 3.2 angegeben. Die Kurvenschar der Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettsäuren ist im Diagramm (Bild 3-18) dargestellt. Die Bezeichnungen „C8,, bis „C18,, kennzeichnen dabei die Kettenlängen der Fettsäuren im Stoffgemisch.

Im Bild 3-18 ist zu erkennen, dass die Sicherheitsgrenzen ähnlich denen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettalkohole berechneten verlaufen. Im Unterschied zur Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettalkohole liegen die Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettsäuren bezüglich des Gesamtdruckes und der Konzentration geringfügig höher. Für Fettsäure C8 im Stoffgemisch beträgt der zulässige Molanteil Epoxid 0,48 mol/mol bei einer Starttemperatur der durchgehenden Reaktion von 353 Kelvin. Er fällt bis auf 0,14 mol/mol bei einer Temperatur von 473 Kelvin. Bei der Sicherheitsgrenze bezüglich des Gesamtdruckes wird der Maximaldruck von 9bar bei einer niedrigeren Temperatur von 453 Kelvin erreicht. Der zulässige Gesamtdruck beträgt für Fettsäure C18 im Stoffgemisch 4,7 bar und für Fettsäure C8 5,2 bar bei einer Temperatur von 353 Kelvin und steigt bis 453 Kelvin auf 9 bar an.

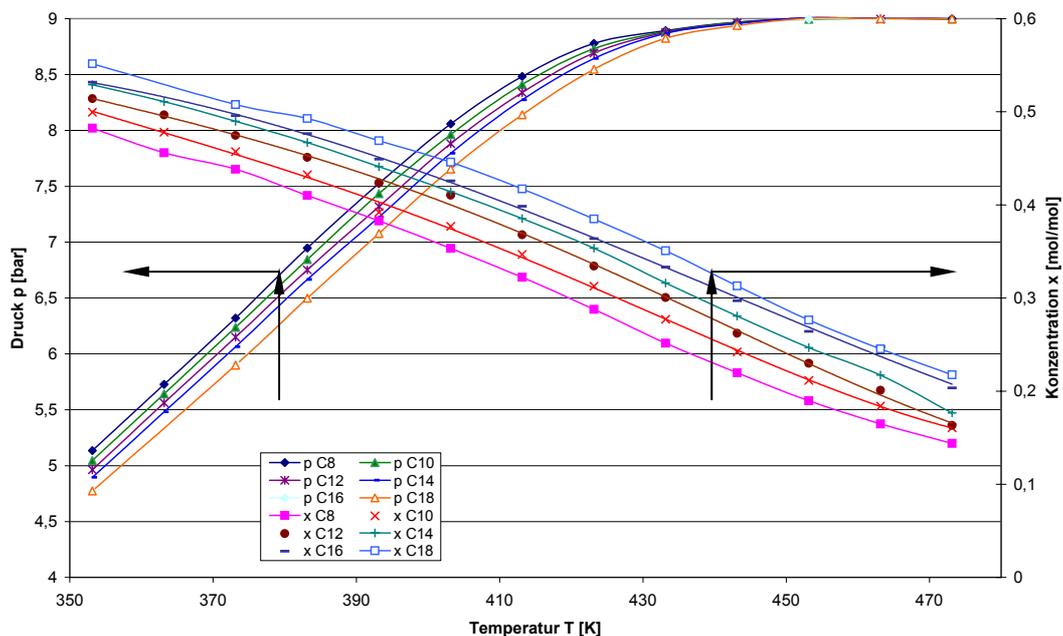


Bild 3-18 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettsäuren, Füllgrad 50%

Stoffsystemklasse: Ethylenoxid/Phenole

Die Bruttoreaktionsgleichung für diese Stoffsystemklasse ist mit Gleichung 3.3 im Abschnitt 3.3 angegeben. Die Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Phenole sind im Bild 3-19 dargestellt. Die Bezeichnungen „C8,“ bis „C18,“ kennzeichnen dabei die Kettenlängen der Phenole in dem Stoffgemisch.

Bei dieser Stoffsystemklasse weisen die Kurven der Sicherheitsgrenze bezüglich des Gesamtdruckes für die unterschiedlichen Kettenlängen der Phenole die geringste Verschiebung auf. Bei einer Temperatur von 353 Kelvin liegt der zulässige Gesamtdruck bei 4,9 bar. Der Maximaldruck von 9 bar wird wie bei der Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettalkohole ab einer Temperatur von 463 K erreicht. Der Verlauf der Kurven im unteren Temperaturbereich ist ähnlich wie bei den Stoffsystemklassen Ethylenoxid/Fettalkohole und Ethylenoxid/Fettsäuren. Für die Sicherheitsgrenzen bezogen auf den Molanteil Epoxid ergibt sich bei einer Temperatur von 353 Kelvin ein zulässiger Molanteil Epoxid für Phenol C8 von 0,40 mol/mol der bis auf 0,14 mol/mol bei einer Temperatur von 473 Kelvin absinkt.

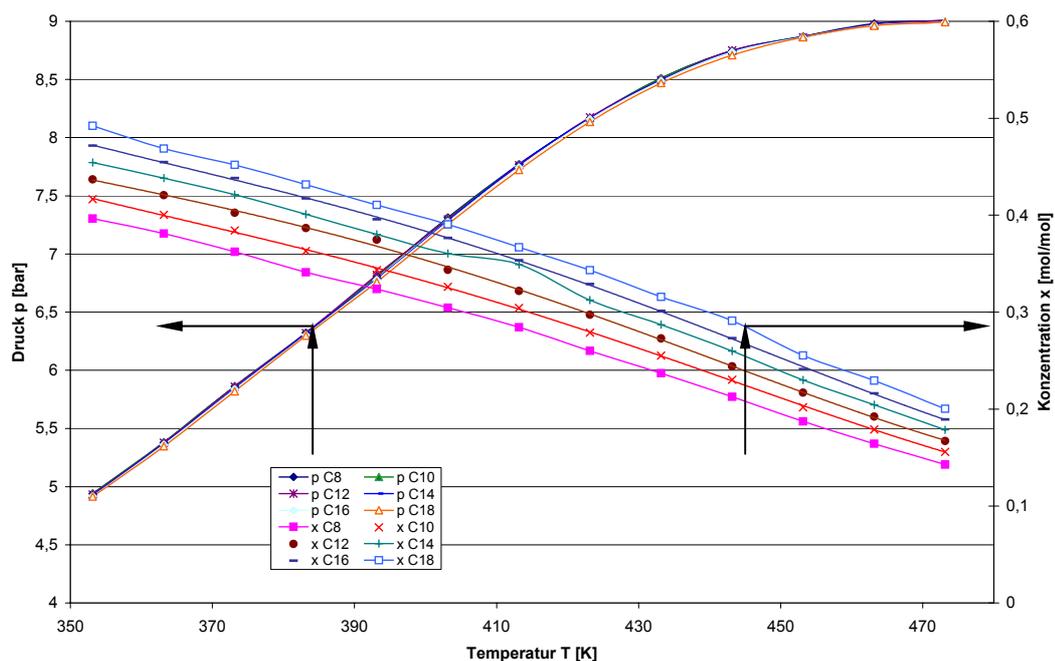


Bild 3-19 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Phenole, Füllgrad 50%

Stoffsystemklasse: Propylenoxid/Fettalkohole

Die Bruttoreaktionsgleichung für diese Stoffsystemklasse ist bereits im Abschnitt 3.3 mit Gleichung 3.4 beschrieben. Die für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Fettalkohole berechneten Sicherheitsgrenzen sind im Bild 3-20 enthalten.

Die Kurven der Sicherheitsgrenzen der Stoffsystemklasse Propylenoxid/Fettalkohole bezüglich des Druckes verlaufen flacher und weniger gekrümmt als bei der Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettalkohole. Die Sicherheitsgrenzen liegen bezüglich des Gesamtdruckes im unteren Temperaturbereich um bis zu 0,8 bar tiefer. Die Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration liegen im Koordinatensystem höher. Der maximal zulässige Gesamtdruck beträgt für Fettalkohol C8 4,2 bar und für Fettalkohol C18 4,0 bar. Die Unterschiede können damit erklärt werden, dass sich die Stoffsystemeigenschaften aufgrund der Unterschiede im Molekülaufbau des Epoxids ändern. Beispielsweise das Phasengleichgewicht, die spezifische Wärmekapazität und die Reaktionsenthalpie unterscheiden sich. Die niedrigste Sicherheitsgrenze bezüglich der Konzentration wurde für das Stoffgemisch Propylenoxid / Fettalkohol C8 berechnet. Sie verläuft von 0,42 mol/mol zulässiger Molanteil Epoxid bei einer Temperatur von 353 Kelvin zu 0,15 mol/mol bei einer Temperatur von 473 Kelvin.

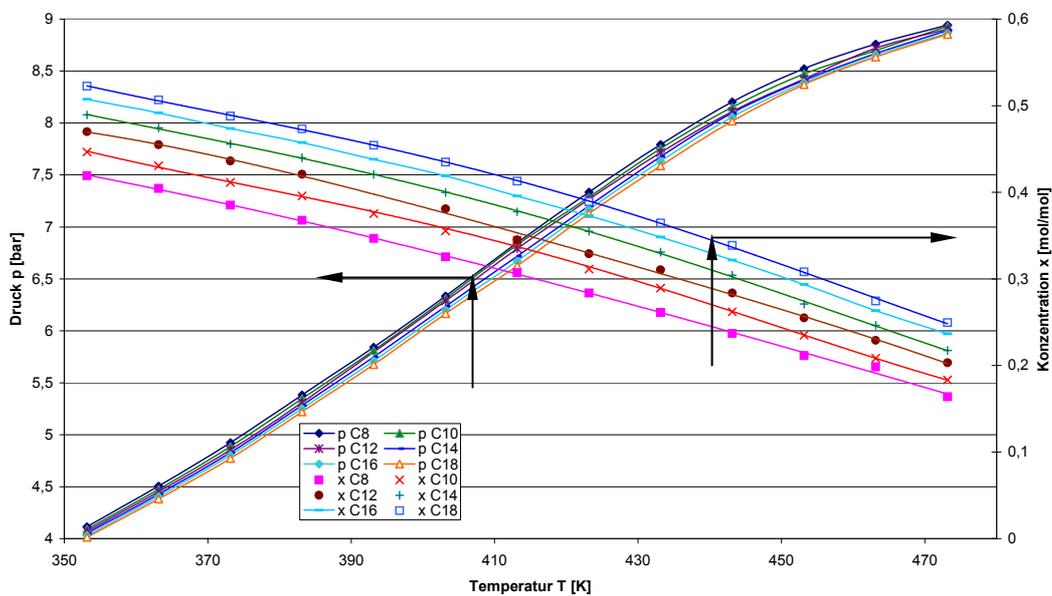


Bild 3-20 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Fettalkohole, Füllgrad 50%

Stoffsystemklasse: Propylenoxid/Fettsäuren

Die Bruttoreaktionsgleichung dieser Stoffsystemklasse ist im Abschnitt 3.3 mit Gleichung 3.5 angegeben. Mit dem Modell wurden die Sicherheitsgrenzen gemäß Bild 3-21.

Die Kurvenverläufe der Sicherheitsgrenzen sind für diese Stoffsystemklasse ähnlich wie bei der Stoffsystemklasse Propylenoxid/ Fettalkohol, jedoch sind die Gradienten der Sicherheitsgrenzen bezüglich des Druckes etwas steiler. Für kurzkettige Fettsäure C8 wurde ein zulässiger Gesamtdruck von 4,0 bar bei einer Starttemperatur 353 Kelvin berechnet. Für langkettige Fettsäure C18 beträgt der zulässige Gesamtdruck 3,8 bar, der bis zu einer Temperatur von 473 Kelvin auf 9 bar ansteigt. Der zulässige Molanteil Epoxid liegt für Fettsäure C8 im Stoffgemisch 0,51 mol/mol bei einer Starttemperatur der durchgehenden Reaktion von 353 Kelvin. Er fällt bis auf 0,19 mol/mol bei einer Temperatur von 473 Kelvin.

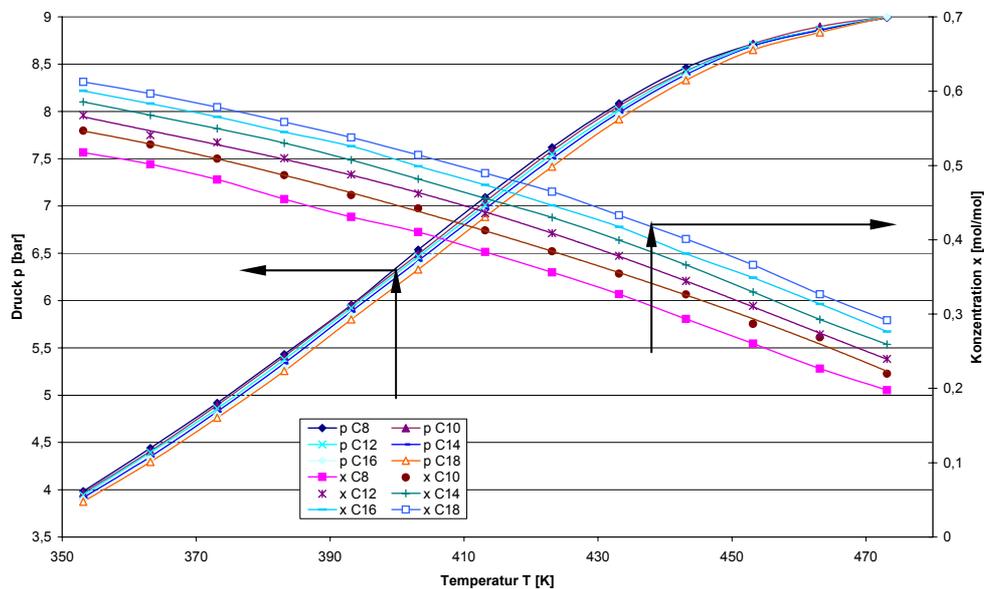


Bild 3-21 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Fettsäuren, Füllgrad 50%

Stoffsystemklasse: Propylenoxid/Phenole

Die Bruttoreaktionsgleichung für diese Stoffsystemklasse ist im Abschnitt 3.3 angegeben (Gleichung 3.6). Bild 3-22 zeigt die Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Phenole.

Die Kurven der Sicherheitsgrenzen bezüglich des Druckes liegen im unteren Temperaturbereich etwas höher als bei den vorhergehenden Stoffsystemklassen mit Propylenoxid. Die Kurven der Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes und der Konzentration liegen enger zusammen. Für die Sicherheitsgrenzen Konzentration ergibt sich bei einer Temperatur von 353 Kelvin ein zulässiger Molanteil Epoxid für Phenol C8 von 0,58 mol/mol der bis auf 0,2 mol/mol bei einer Temperatur von 473 Kelvin abfällt. Für die Sicherheitsgrenze Gesamtdruck ergibt sich ein zulässiger Gesamtdruck von 4,6 bar für das Stoffsystem Propylenoxid / Phenol C18.

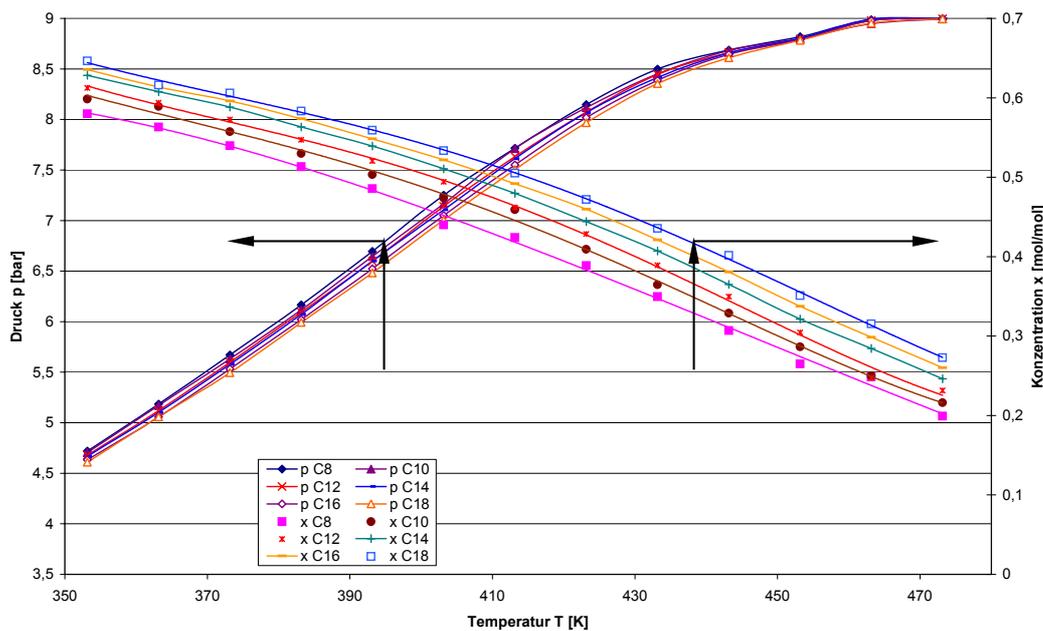


Bild 3-22 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Phenol, Füllgrad 50%

3.6.2 Berechnung der Sicherheitsgrenze für einen Füllgrad von 70%

Im nachfolgenden Abschnitt wird der Einfluss des Reaktorfüllgrades auf die Sicherheitsgrenzen beschrieben. Zur Erreichung praxisnaher Bedingungen wurde für alle 6 Stoffsystemklassen ein Füllgrad von 70% gewählt. Bild 3-23 zeigt als Beispiel für ein Stoffsystem die Änderung des Verlaufes der Sicherheitsgrenzen bei Änderung des Füllgrades. Bei einem höheren Füllgrad sind geringere Konzentrationen zulässig, die Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration liegen tiefer. Dagegen liegen bei einem höheren Füllgrad aufgrund der Berechnung mit der jeweils gleichen Stoffmenge Inertgas die zulässigen Gesamtdrucke höher und steigen mit zunehmender Temperatur früher an. Da ein kleinerer Gasraum zur Verfügung steht, nimmt der Inertgaspartialdruck einen deutlich größeren Betrag an. Der höhere Wert des Partialdrucks des Inertgases bei höheren Füllgraden ist in den

ausgewiesenen Sicherheitsgrenzen enthalten, die dadurch nach oben verschoben werden. Vergleiche dazu Abschnitt 3.6.3, in dem der Einfluss beschrieben wird.

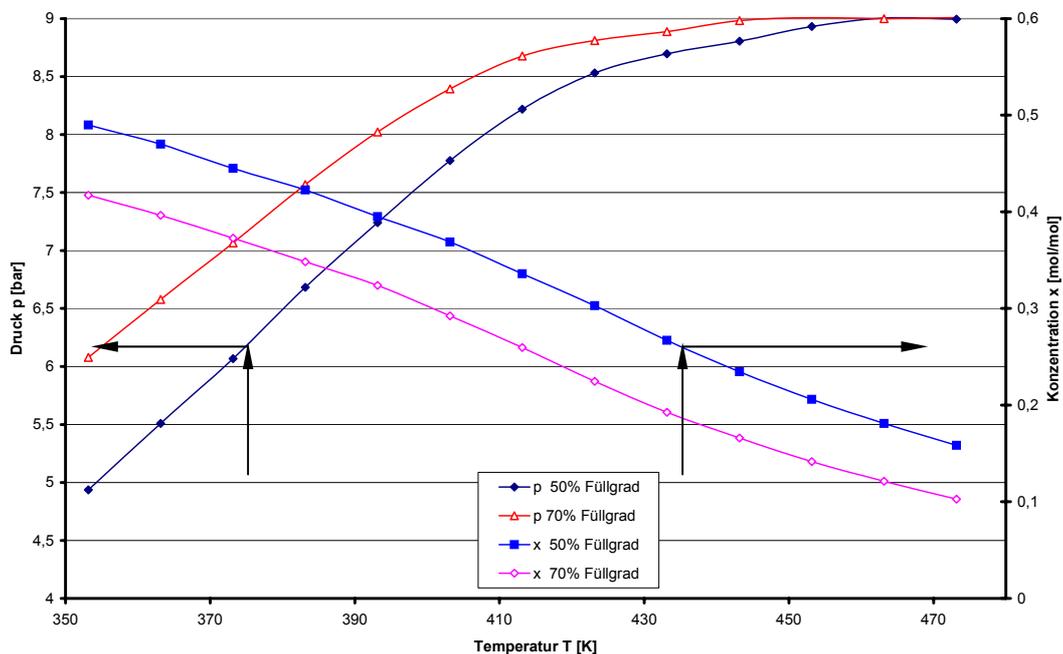


Bild 3-23 Vergleich der Sicherheitsgrenzen bei Veränderung des Füllgrades, Stoffsystem Ethylenoxid/Fettalkohol (C12)

Stoffsystemklasse: Ethylenoxid/Fettalkohole

Die für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettalkohole berechneten Sicherheitsgrenzen bei einem Füllgrad von 70% sind im Bild 3-24 dargestellt.

Die Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes liegen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettalkohole bei einem Füllgrad von 70% gegenüber 50% um 1,2 bar höher und erreichen bei 453 Kelvin den maximal zulässigen Druck von 9 bar. Die Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration liegen für 70% Füllgrad bei einer Temperatur von 353 Kelvin um 0,08 mol/mol tiefer als bei 50% Füllgrad.

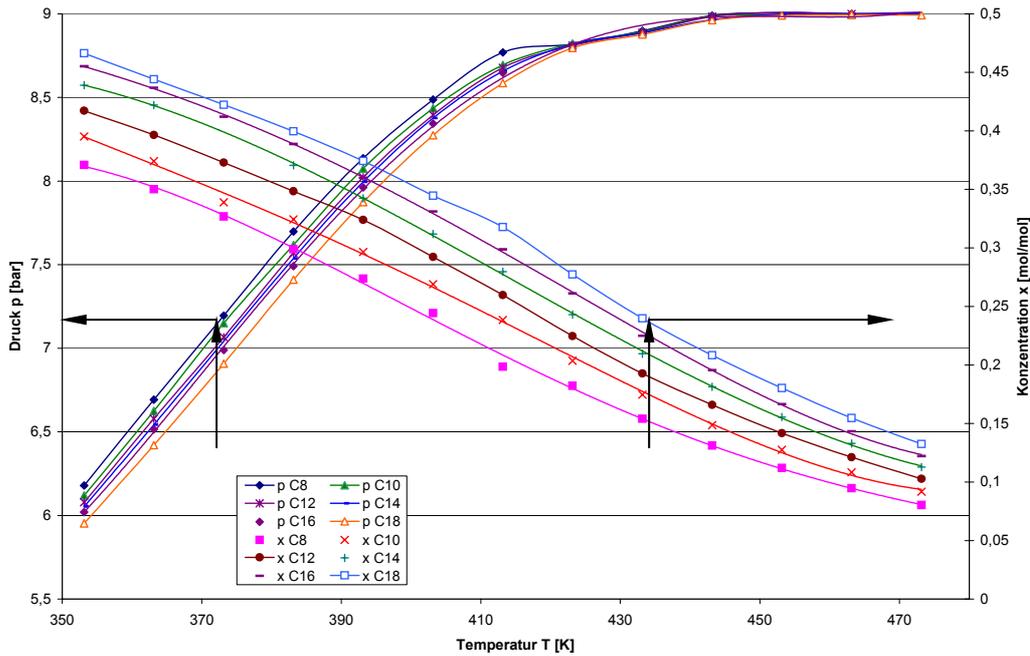


Bild 3-24 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettalkohole, Füllgrad 70%

Stoffsystemklasse: Ethylenoxid/Fettsäuren

Bei einem Füllgrad von 70% wurden die Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettsäuren gemäß Bild 3-25 ermittelt.

Die Verläufe der Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes sind gegenüber den Sicherheitsgrenzen bei 50% Füllgrad für die Temperatur von 353K um ca. 1,1 bar zu höheren Drücken verschoben. Der Maximaldruck wird bereits bei einer Temperatur von 433K erreicht. Die Sicherheitsgrenzen Konzentration sind gegenüber einem Füllgrad von 50% für eine Temperatur von 353 Kelvin um 0,08 mol/mol Epoxid zu geringeren Konzentrationen verschoben. Die Abstände zwischen den Kurven der Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration sind etwas geringer als bei der Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettalkohole.

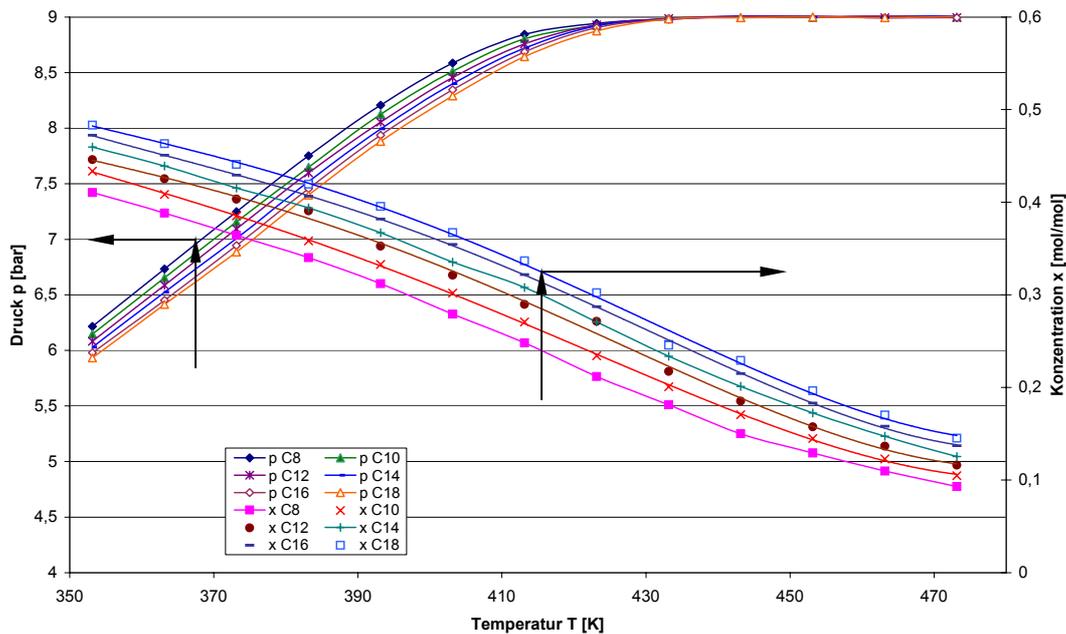


Bild 3-25 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettsäuren, Füllgrad 70%

Stoffsystemklasse: Ethylenoxid/Phenole

Für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Phenole wurden bei einem Füllgrad von 70% die Sicherheitsgrenzen gemäß Bild 3-26 berechnet.

Die Charakteristik der Kurven ist hier ähnlich wie bei einem Füllgrad von 50%, jedoch sind die Sicherheitsgrenzen in Richtung höherer Drücke bzw. geringerer Konzentrationen verschoben. Die Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes liegen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Phenole bei einem Füllgrad von 70% gegenüber 50% um 1,5 bar höher und erreichen bei 453 Kelvin den maximal zulässigen Druck von 9 bar. Die Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration liegen für 70% Füllgrad bei einer Temperatur von 353 Kelvin um 0,14 mol/mol tiefer als bei einem Füllgrad von 50%.

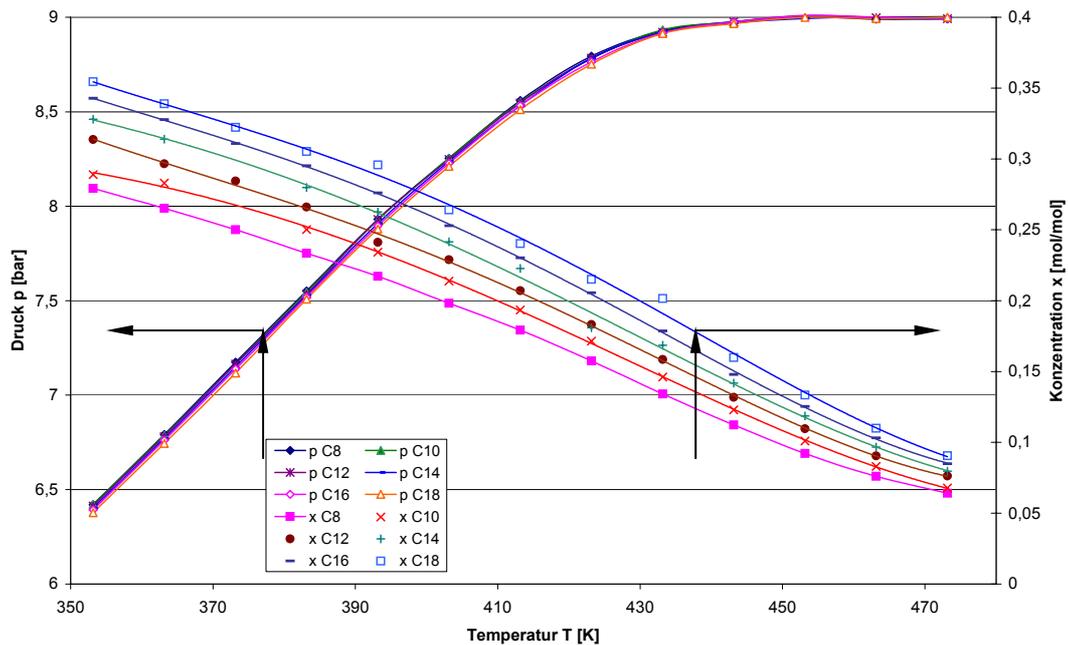


Bild 3-26 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Phenole, Füllgrad 70%

Stoffsystemklasse: Propylenoxid/Fettalkohole

Die für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Fettalkohole bei einem Füllgrad von 70% berechneten Sicherheitsgrenzen sind im Bild 3-27 dargestellt.

Für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Fettalkohole sind die Sicherheitsgrenzen für den Gesamtdruck bei einem Füllgrad von 70% gegenüber 50% um 1,5 bar nach höheren Drücken verschoben und erreichen bei 463 Kelvin 9 bar. Die Sicherheitsgrenzen für die Konzentration sind bei einer Temperatur von 353 Kelvin für 70% Füllgrad gegenüber einem Füllgrad von 50% um 0,11 mol/mol in Richtung tiefere Konzentrationen verschoben.

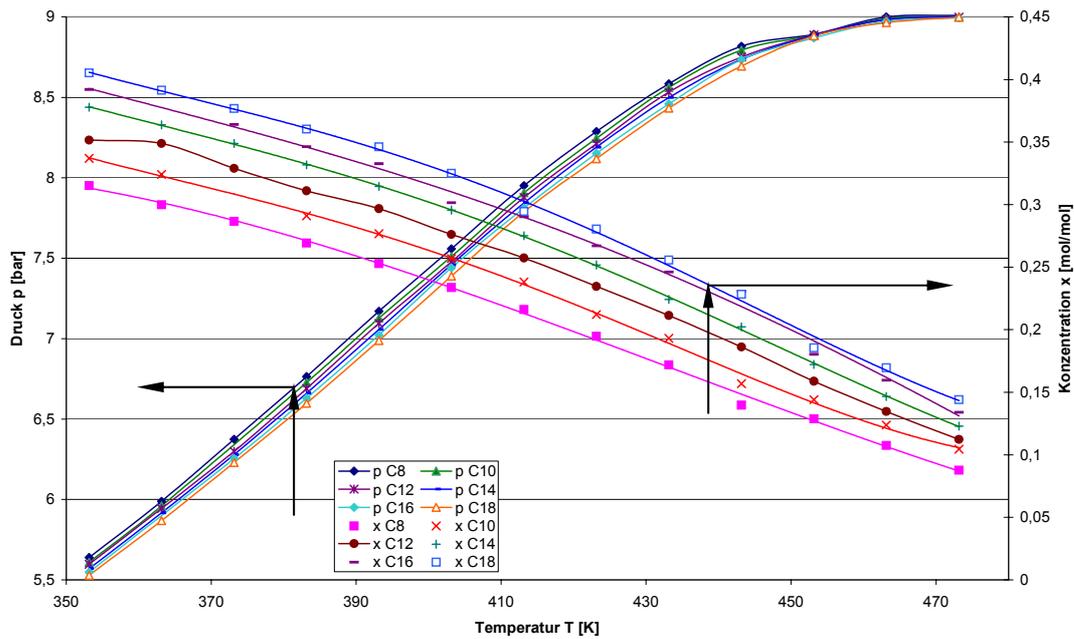


Bild 3-27 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Fettalkohole, Füllgrad 70%

Stoffsystemklasse: Propylenoxid/Fettsäuren

Für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Fettsäuren wurden bei einem Füllgrad von 70% die im Bild 3-28 dargestellten Sicherheitsgrenzen berechnet.

Die Sicherheitsgrenzen Gesamtdruck liegen für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Fettsäuren bei 70 % Füllgrad gegenüber 50% Füllgrad um 1,3 bar höher und erreichen bei 463 Kelvin den maximal zulässigen Druck. Die Sicherheitsgrenzen Konzentration liegen für 70% Füllgrad bei einer Temperatur von 353 Kelvin um 0,09 mol/mol tiefer als bei 50% Füllgrad.

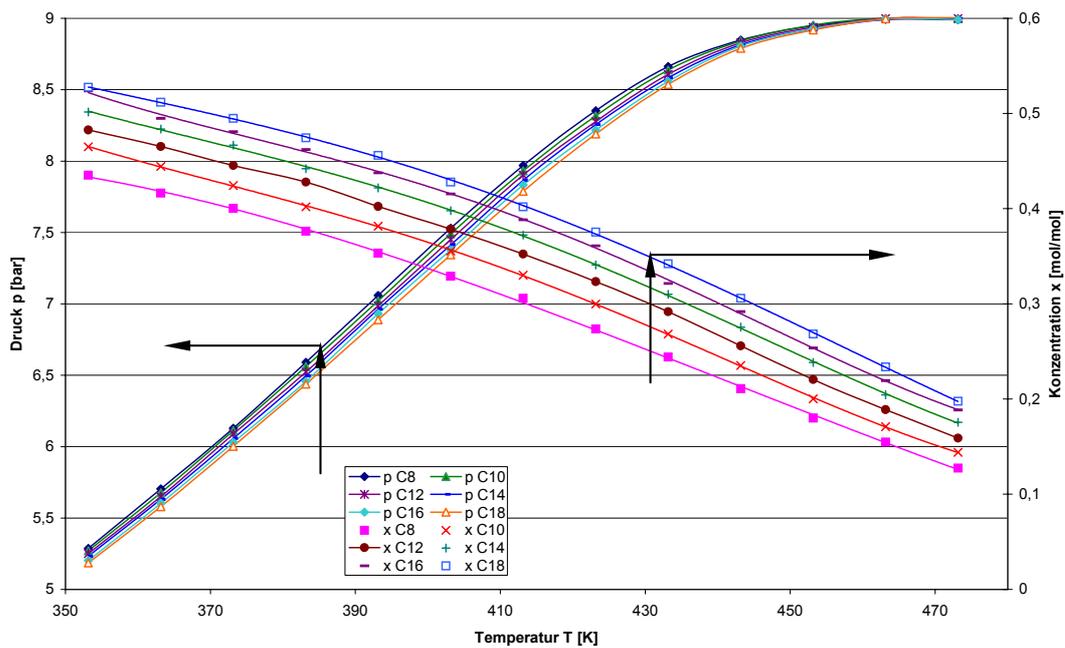


Bild 3-28 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Fettsäuren, Füllgrad 70%

Stoffsystemklasse: Propylenoxid/Phenole

Die für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Phenole berechneten Sicherheitsgrenzen bei einem Füllgrad von 70% sind im Bild 3-29 dargestellt.

Die Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes sind für die Stoffsystemklasse Propylenoxid//Phenole bei einem Füllgrad von 70% gegenüber 50% Füllgrad um 1,7 bar in Richtung höhere Drücke verschoben und erreichen bei 453 Kelvin 9 bar. Die Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration sind für 70% Füllgrad bei einer Temperatur von 353 Kelvin um 0,13 mol/mol in Richtung tieferer Konzentrationen verschoben.

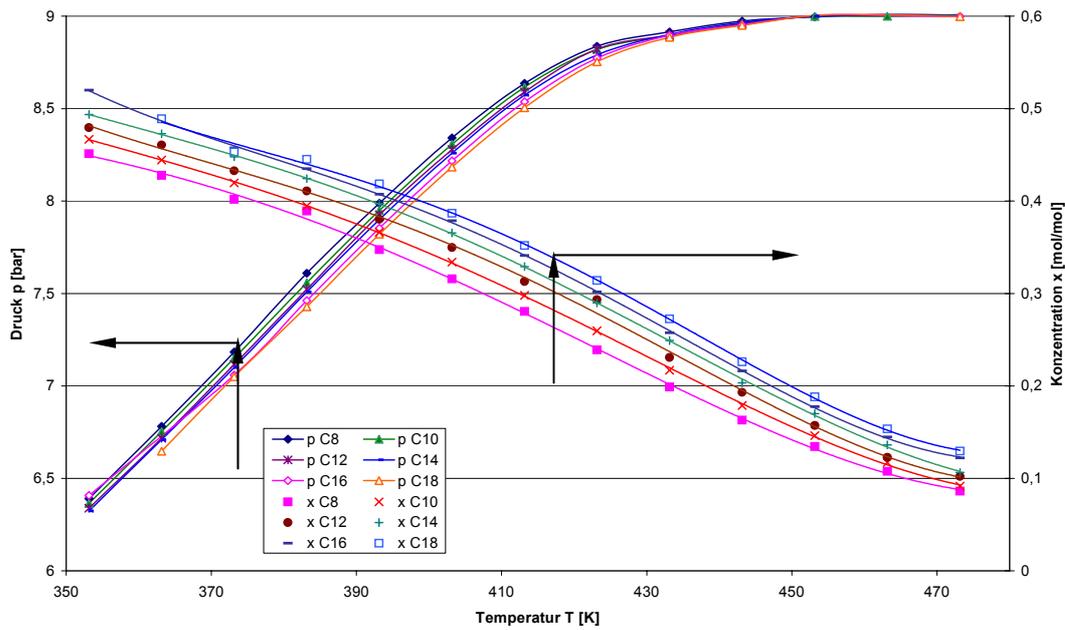


Bild 3-29 Sicherheitsgrenzen für die Stoffsystemklasse Propylenoxid/Phenole, Füllgrad 70%

3.6.3 Zusammenführung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die Sicherheitsgrenzen aller untersuchten Stoffsysteme können durch Polynome der folgenden Form beschrieben werden:

$$p_{Grenz} = a_3 \cdot T^3 + a_2 \cdot T^2 + a_1 \cdot T + a_0 \quad (3.46)$$

bzw.

$$\tilde{x}_{Grenz} = a_3 \cdot T^3 + a_2 \cdot T^2 + a_1 \cdot T + a_0 \quad (3.47)$$

Sie gelten für die vorgegebenen Parameter im Abschnitt 3.6. Damit wird eine einfache Handhabung der Sicherheitsgrenzen in Abhängigkeit von Stoffsystem und Füllgrad für den praktischen Einsatz, z.B. für die Anwendung als Schutzfunktion der Prozessleittechnik, möglich. Die Anwendung der Sicherheitsgrenzen p_{Grenz} als PLT-Schutzfunktion wurde im Labor bereits getestet, wobei die Unterbrechung der Dosierung bei Erreichen der Sicherheitsgrenze vorgegeben wurde.

Die durch Regressionsrechnung ermittelten Koeffizienten a_0 bis a_3 sind in der Anlage A.4 in Abhängigkeit des Stoffsystems und der Füllgrade (FG) des Reaktors von 50% und 70% tabellarisch zusammengefasst. Die Koeffizienten zur allgemeinen Beschreibung der Sicherheitsgrenzen für den Gesamtdruck als Funktion der Reaktortemperatur können für die Stoffsysteme mit Ethylenoxid und mit Propylenoxid der Tabelle A.4-1 bzw. Tabelle A.4-2 der Anlage A.4 entnommen werden. In Tabelle A.4-3 und Tabelle A.4-4 sind die Koeffizienten

der Polynome für die Sicherheitsgrenze bezüglich der Konzentration als Funktion der Temperatur für die Stoffsysteme mit Ethylenoxid und mit Propylenoxid aufgelistet. In der Tabelle 3-4 sind am Beispiel der Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettsäuren die Koeffizienten für die Sicherheitsgrenzen bezüglich des Druckes $p(T)$ und in Tabelle 3-5 die Koeffizienten für die Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration des Epoxids $\tilde{x}(T)$ aufgelistet.

Tabelle 3-4 Koeffizienten für die Sicherheitsgrenzen bezüglich des Druckes $p(T)$ am Beispiel der Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettsäuren

p(T) EO/	Füllgrad	Kettenlänge	a0	a1	a2	a3
Fettsäure	50%	8	-71,512	0,354	-3,89E-004	0
		10	-70,963	0,350	-3,83E-004	0
		12	-70,001	0,344	-3,74E-004	0
		14	-69,170	0,339	-3,67E-004	0
		16	-67,973	0,332	-3,58E-004	0
		18	-67,171	0,327	-3,51E-004	0
	70%	8	-123,048	0,779	-1,502E-03	9,421E-07
		10	-57,572	0,297	-3,318E-04	0
		12	-58,177	0,300	-3,334E-04	0
		14	-57,861	0,297	-3,294E-04	0
		16	-58,140	0,298	-3,293E-04	0
		18	-57,428	0,293	-3,236E-04	0

Tabelle 3-5 Koeffizienten für die Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration des Epoxids $\tilde{x}(T)$ am Beispiel der Stoffsystemklasse Ethylenoxid/Fettsäuren

$\tilde{x}(T)$ EO/	Füllgrad	Kettenlänge	a0	a1	a2
Fettsäure	50%	8	1,136	-1,001E-03	-2,366E-06
		10	0,924	1,190E-04	-3,702E-06
		12	0,196	3,827E-03	-8,255E-06
		14	0,182	3,955E-03	-8,395E-06
		16	0,281	3,483E-03	-7,741E-06
		18	0,051	4,612E-03	-9,043E-06
	70%	8	1,668	-4,062E-03	1,501E-06
		10	1,468	-2,929E-03	4,963E-08
		12	0,936	-1,901E-04	-3,323E-06
		14	0,939	-1,459E-04	-3,378E-06
		16	0,731	9,473E-04	-4,713E-06
		18	0,705	1,153E-03	-4,991E-06

Ein erster Vergleich der Kurvenscharen für die Sicherheitsgrenzen bei Alkoxilierungsreaktionen lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- Die Sicherheitsgrenzen für den Molanteil Epoxid in der Flüssigkeit steigen mit zunehmenden Kettenlängen der Fettstoffe.

- Die Sicherheitsgrenzen für den Gesamtdruck sinken mit zunehmenden Kettenlängen der Fettstoffe. Diese Abhängigkeit der Sicherheitsgrenzen ist auf die Veränderung des thermodynamischen Phasengleichgewichtes zurückzuführen. Mit höheren Kettenlängen der Fettstoffe steigt die Löslichkeit des Ethylenoxids und der Partialdruck des Ethylenoxids sinkt.
- Die Sicherheitsgrenzen für den Molanteil Epoxid in der Flüssigkeit liegen bei einem hohen Füllgrad niedriger als bei einem geringeren Füllgrad.
- Die Sicherheitsgrenzen für den Gesamtdruck liegen bei einem hohen Füllgrad höher als bei einem niedrigen Füllgrad (siehe auch Bild 3-23). Bei getrennter Betrachtung des Partialdruckes des Epoxids ergibt sich, dass die Sicherheitsgrenzen für den Gesamtdruck bei einem hohen Füllgrad tiefer liegen als bei einem niedrigeren Füllgrad. Jedoch ist der Partialdruck des Inertgases aufgrund der Kompression bei einem hohen Füllgrad deutlich höher als bei einem niedrigeren Füllgrad. Damit ergibt die Rechnung bei einem Füllgrad von 70% insgesamt einen höheren Gesamtdruck als Sicherheitsgrenze.

Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Stofftransport, Thermodynamik einschließlich des thermodynamischen Phasengleichgewicht und chemischer Reaktion sind weitere funktionale Zusammenhänge vorhanden. Eine Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter auf die Berechnung der Sicherheitsgrenze wird im Abschnitt 3.7 – Sensitivitätsanalyse – vorgenommen.

Im Ergebnis der Berechnungen kann eine spezifische Sicherheitsgrenze des jeweiligen Stoffsystems oder eine allgemeingültige Sicherheitsgrenze für die entsprechende Stoffsystemklasse angegeben werden und für ein Sicherheitskonzept bzw. PLT-Schutzkonzept Anwendung finden. Als allgemeingültige Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes können für die 6 untersuchten Stoffsystemklassen jeweils die Sicherheitsgrenzen p_{Grenz} für die Kettenlänge C18 des Fettstoffes bei 50% Füllgrad gelten. Für allgemeingültige Sicherheitsgrenzen bezüglich des Molanteils Epoxid in der Flüssigkeit können für die Stoffsystemklassen jeweils die Sicherheitsgrenzen \tilde{x}_{Grenz} für die Kettenlänge C8 des Fettstoffes bei 70% Füllgrad verwendet werden.

3.7 Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse wurde in Anlehnung an die von Colditz vorgeschlagene Methode [Colditz 1997] durchgeführt. Ziel der Sensitivitätsanalyse ist es, alle Parameter zu erfassen deren Unsicherheiten einen Einfluss auf die Zielgröße, in diesem Fall die Sicherheitsgrenze, haben können und den Vertrauensbereich der Zielgröße festzulegen. Hierzu wird der quantitative Einfluss der Parameterunsicherheiten auf die Simulation der durchgehenden Reaktion und damit auf die Berechnung der Sicherheitsgrenze ermittelt. Die qualitativen thermo-physikalischen Einflüsse von Parameterunsicherheiten bzw. Parameterveränderungen auf die Simulationsergebnisse werden analysiert. Neben der Bestimmung des Vertrauensbereiches der Sicherheitsgrenze ist damit zugleich die Überprüfung der im Modell erfassten Wechselwirkungen zwischen Stofftransport, Thermodynamik und chemischer Reaktion möglich.

3.7.1 Vorgehensweise für dynamische Problemstellungen

Das Konzept der Voruntersuchung für dynamische Simulationsmodelle basiert nach Colditz [Colditz 1997] auf den folgenden Sachverhalten, die für viele verfahrenstechnische Modelle zutreffen:

- a) Nicht alle unscharfen Parameter haben in ihren Intervallen signifikanten Einfluss auf die Zielgrößen des Modells.
- b) Es existieren weitgehend monotone Zusammenhänge zwischen den Parametern und den Zielgrößen.
- c) Nichtmonotone Beziehungen treten häufig nur in eng begrenzten Zeitbereichen auf.
- d) Der Einfluss der Parameterunsicherheiten auf die Zielgrößen ist in den Zeitbereichen gemäß c) häufig nicht signifikant.

Die Ausgangsbasis für die sich aus diesen Sachverhalten ergebende Untersuchungsmethode bildet das dynamische Modell und die Kenntnis der eingehenden Unsicherheiten. Die Vorgehensweise bei der Analyse der dynamischen Problemstellung ist im Bild 3-30 beschrieben.

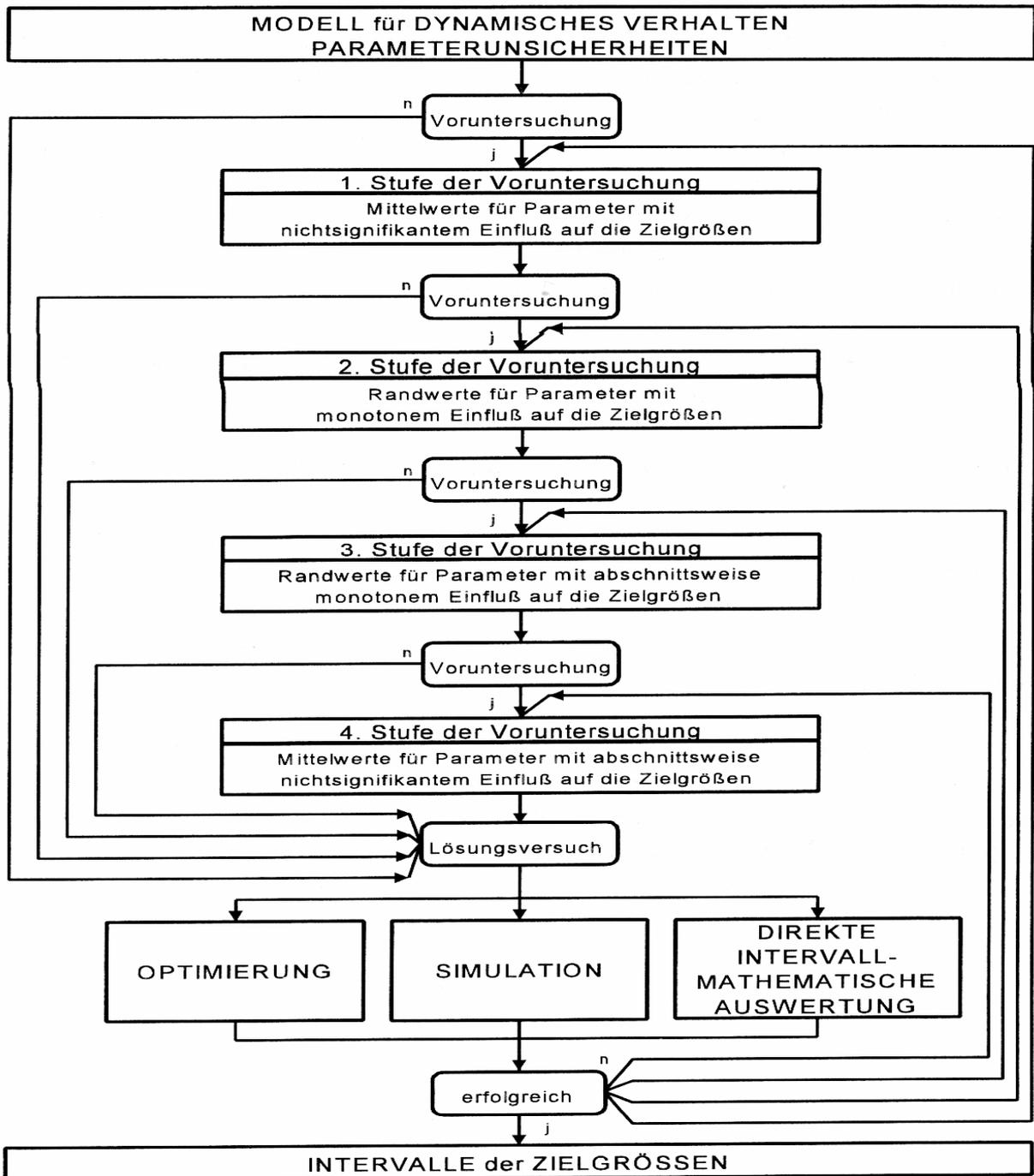


Bild 3-30 Analysemethode für dynamische Problemstellungen

Die Voruntersuchung erfolgt in den nachfolgenden Schritten (vgl. Bild 3-30):

1. In der ersten Stufe, der Signifikanzanalyse, ist für jeden unscharfen Parameter eine Prozesssimulation mit den Werten der oberen und unteren Grenze der Parameterunsicherheiten sowie mit Zwischenwerten des Parameters durchzuführen. Anschließend wird die maximale Differenz der jeweiligen Zielgrößenwerte für den gesamten simulierten Zeitbereich ermittelt und mit der Signifikanzgrenze

verglichen. Für Parameter mit nichtsignifikanten Einfluss können die Mittelwerte ihrer Abweichungen verwendet werden.

2. Für die signifikanten Parameter schließt sich in der zweiten Voruntersuchungsstufe die Monotonieanalyse an. Dazu werden die Simulationsergebnisse der Signifikanzanalyse für Grenz- und Zwischenwerte des untersuchten Parameters verwendet. Die Beziehung ist dann monoton, wenn die qualitative Abweichung der Zielgröße für den betrachteten Parameter über den gesamten Zeitbereich der Simulation gleich bleibt. Die Parameter mit monotonen Einfluss werden bei der Berechnung des Vertrauensbereiches durch die Randwerte der Abweichungen repräsentiert.
3. Durch die sich in der dritten Stufe anschließende Zeitbereichsanalyse werden für die nichtmonotonen Beziehungen zunächst die Zeitbereiche ermittelt, in denen diese tatsächlich nichtmonoton sind. Dazu werden die Simulationen für die obere bzw. untere Intervallgrenze des signifikanten Parameters und für einen um Δp kleineren bzw. größeren Parameterwert durchgeführt. Die Identifizierung des Nichtmonotonie-Zeitbereichs ist am Vorzeichenwechsel der Zielgrößendifferenz möglich. Für die monotonen Zeitbereiche außerhalb dieses Gebietes erfolgen die Berechnungen ebenfalls mit den Randwerten der Parameterintervalle.
4. Für die nicht monotonen Zeitbereiche schließt sich in der vierten Stufe der Voruntersuchung eine weitere Signifikanzanalyse an. Parameter mit nichtsignifikantem Einfluss auf die Zielgröße werden bei der Simulation in diesem Bereich als Mittelwerte der Abweichungen angesetzt.

Mit jedem Schritt verringert sich der numerische Aufwand, jedoch führt die Voruntersuchung auch zu einem Genauigkeitsverlust durch Vereinfachungen. Um die Genauigkeit des Modells hinreichend zu erhalten, sollte nach jeder Stufe der Voruntersuchung geprüft werden, ob der Vertrauensbereich der Zielgröße auch ohne weitere Voruntersuchungen mit akzeptablem rechnerischem Aufwand bestimmt werden kann. Erst wenn dieser Weg erfolglos ist, kann mit den weiteren Stufen der Voruntersuchung die Problemstellung vereinfacht werden.

Für die Ermittlung des Vertrauensbereiches (Intervall) der Zielgröße können Verfahren der Optimierung, eine direkte intervallmathematische Auswertung oder das Simulationsmodell direkt angewendet werden.

3.7.2 Einfluss von Parameterunsicherheiten auf die Simulation durchgehender Reaktionen

Die Berechnung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenze mit dem Simulationsmodell ist durch die Berechnung der meisten Parameter als Funktion von T , p , \tilde{x} und der Strukturgruppenänderung zum Teil rechenzeitintensiv. Eine Signifikanz- und Monotonieanalyse als Voruntersuchung für alle Parameter wurde deshalb mit dem Modul durchgehende Reaktion (Runaway) durchgeführt. Die Untersuchung erfolgte für ein Intervall von +10% bis -10% Abweichung des jeweiligen Parameters, um eine vergleichbare Aussage für alle Parameter zu erhalten. Die Stufung der Schritte für die Untersuchung betrug 5%. Die oberen und unteren Grenzen der Parameterunsicherheiten wurden in den Eingabefeldern eingegeben und bei der Simulation verwendet.

Für eine Startbedingung ($T_0, x_{EO,0}$) wurden die zeitlichen Druckverläufe beim Durchgehen der Reaktion und die dabei auftretenden Druckmaxima betrachtet. Aus den Kurvenverläufen wurden Rückschlüsse auf ihr monotonen Verhalten gezogen. Gleichzeitig können thermophysikalische Auswirkungen von Parameterabweichungen erkannt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchung mit dem Modul Runaway des Modells zeigen den Einfluss der Parameterunsicherheiten auf den zeitlichen Druckverlauf und die Höhe des Druckmaximums der durchgehenden Reaktion. Die qualitativen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Eine Vergrößerung des Druckmaximums ist durch \uparrow gekennzeichnet, eine Verkleinerung durch \downarrow . Ein unverändertes Druckmaximum wird durch das Symbol \rightarrow gekennzeichnet.

Die Untersuchung zeigte, dass die Parameter β_{LA} , β_{GA} , k_{∞} und E_A keinen Einfluss auf das Druckmaximum haben, und daher für die Bestimmung des Vertrauensbereiches der Sicherheitsgrenze nicht relevant sind. Alle anderen Parameter zeigten im untersuchten Bereich einen monotonen Einfluss auf das Druckmaximum. Sie wurden daher bei den weitergehenden Berechnungen durch die Grenzen ihrer Unsicherheiten repräsentiert.

Nachfolgend sind die Untersuchungen für das Referenzsystem Ethylenoxid / Laurinsäure dargestellt. Die qualitativen Aussagen sind auf die anderen in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme übertragbar. Die quantitativen Aussagen differieren hingegen für jedes Stoffsystem. Sie geben jedoch einen Hinweis auf die Größenordnung des Einflusses der Parameterunsicherheiten.

Tabelle 3-6 Einfluss der Parameterunsicherheiten bei der Simulation der durchgehenden Reaktion

Parameter	maximale Parameterunsicherheit (Stufung 5%)	Zeitliches Auftreten des Druckmaximums	Veränderung des Druckmaximums	monotoner Einfluss
c_p	+10 %	Früher	↓	ja
	-10 %	Später	↑	ja
N_I	+10 %	Gleich	↑	ja
	-10 %	Gleich	↓	ja
Δh_R	+10 %	Früher	↑	ja
	-10 %	Später	↓	ja
Füllgrad	+10 %	Gleich	↑	ja
	-10 %	Gleich	↓	ja
p_s	+10 %	Gleich	↑	ja
	-10 %	Gleich	↓	ja
γ	+10 %	Gleich	↑	ja
	-10 %	Gleich	↓	ja
β_{La}	+10 %	Gleich	→	
	-10 %	Gleich	→	
β_{Ga}	+10 %	Gleich	→	
	-10 %	Gleich	→	
k_∞	+10 %	Früher	→	
	-10 %	Später	→	
E_A	+10 %	Später	→	
	-10 %	Früher	→	

Einfluss der Wärmekapazität c_p

Eine Änderung der Wärmekapazität c_p des Fluids bewirkt sowohl eine Änderung der Höhe als auch des zeitlichen Auftretens des Druckmaximums (vgl. Bild 3-31). Wird der c_p -Wert abgesenkt, tritt das Druckmaximum früher auf und ist stärker ausgeprägt. Eine Erhöhung hat den gegenteiligen Effekt. Eine Unsicherheit des c_p -Wertes von -10% führt zu einer Erhöhung des Druckmaximums für den untersuchten Fall um 10,1%, eine +10%-ige Unsicherheit zu einer Verringerung um 7,7%. Der Einfluss der Unsicherheiten des c_p -Wertes kann damit erklärt werden, dass eine geringere Wärmekapazität des Reaktorinhalts zu einem rascherem und stärkerem Anstieg der Temperatur im Reaktor führt. Infolge der funktionellen Zusammenhänge von Druck und Temperatur gemäß thermodynamischen Phasengleichgewicht und Gasgesetz steigt analog auch der Druck schneller an und erreicht ein höheres Maximum.

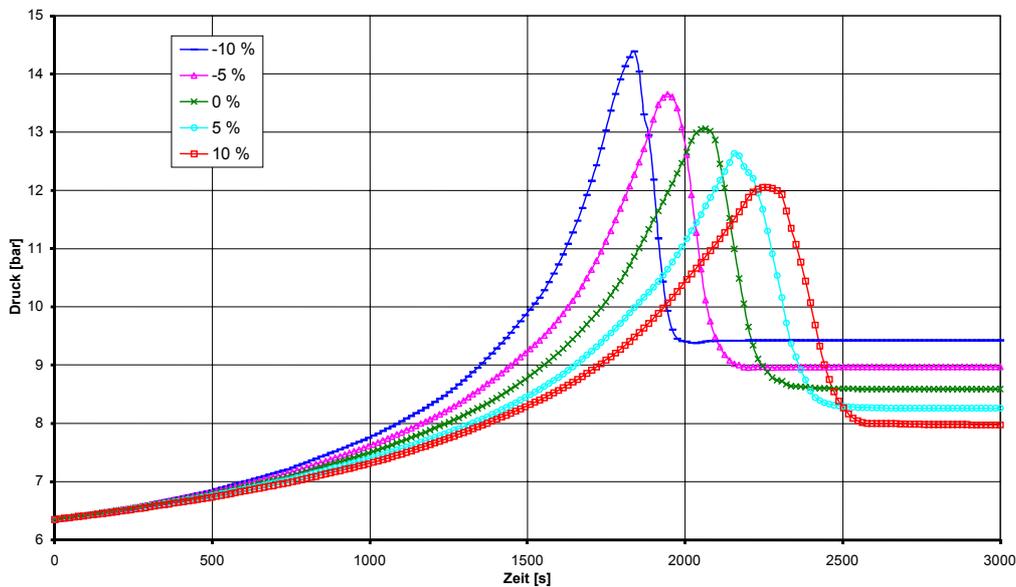


Bild 3-31 Einfluss der Parameterunsicherheit von c_p auf die durchgehende Reaktion

Einfluss der Inertgasstoffmenge N_I

Der Einfluss der Inertgasstoffmenge N_I auf das Druckmaximum zeigt Bild 3-32. Eine erhöhte Inertgasstoffmenge in der Gasphase führt zu einem höheren Maximaldruck. Bei -10% Abweichung beträgt die Abweichung des Druckmaximums $-6,6\%$, bei +10% beträgt sie $+5\%$. Das zeitliche Auftreten des maximalen Druckes verändert sich nicht. Physikalisch ist dies dadurch zu erklären, dass die Inertgasstoffmenge und damit der Partialdruck des Inertgases auf Grund des idealen Gasgesetzes einen höheren bzw. niedrigeren Gesamtdruck im Behälter bewirkt.

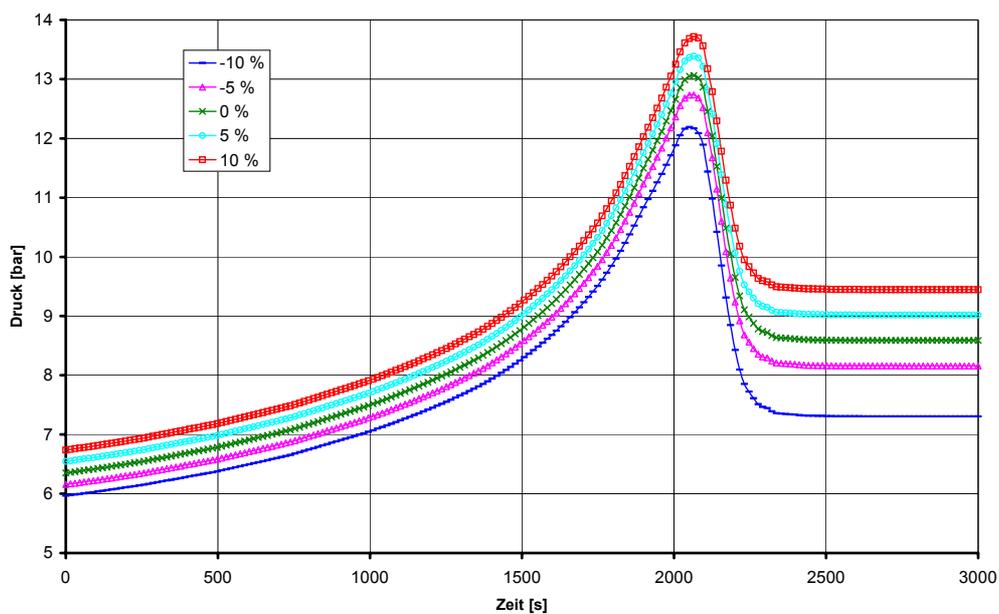


Bild 3-32 Einfluss der Parameterunsicherheit von N_I auf die durchgehende Reaktion

Einfluss der Reaktionsenthalpie Δh_R

In Abhängigkeit von der Unsicherheit der Reaktionsenthalpie Δh_R der Alkoxilierungsreaktionen ändert sich das zeitliche Auftreten als auch die Höhe des Druckmaximums der durchgehenden Reaktion. Bei einer um +10 % höheren Reaktionsenthalpie tritt das Druckmaximum früher auf und erreicht einen um 9,8% höheren Wert. Analog führt eine um -10% niedrigere Reaktionsenthalpie die zu einem geringeren Druckmaximum von -9,2%. Für einen höheren Wert der Reaktionsenthalpie ist der Temperaturanstieg höher, da pro umgesetzte Menge Reaktand mehr Wärme freigesetzt wird. Daraus resultiert entsprechend dem idealen Gasgesetz und der Phasengleichgewichtsbeziehung ein höherer Druck. Mit der höheren Temperatur steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch das Druckmaximum früher erreicht wird.

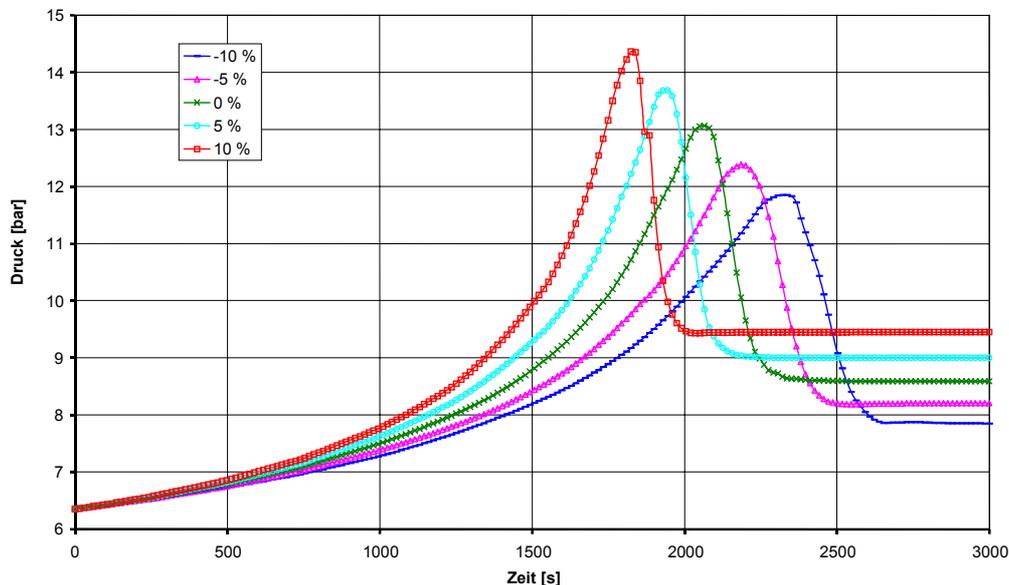


Bild 3-33 Einfluss der Parameterunsicherheit von Δh_R auf die durchgehende Reaktion

Einfluss des Füllgrades

Die Analyse der Parameterunsicherheit des Füllgrades ergab keinen Einfluss auf das zeitliche Auftreten des Druckmaximums jedoch auf dessen Wert. Der Einfluss einer 10%-igen Erhöhung des Füllgrades (bei 70% Füllgrad Ausgangsbasis) bewirkt eine Erhöhung des Druckmaximums um 28,7%. Bei Absenkung des Füllgrades um -10% erhält man ein um 13,4% geringeres Druckmaximum. Als Erklärung kann angeführt werden, dass unter anderem mit erhöhtem Füllgrad das Gasvolumen geringer wird und somit der Druck im Reaktor durch Kompressionseffekte höher berechnet wird.

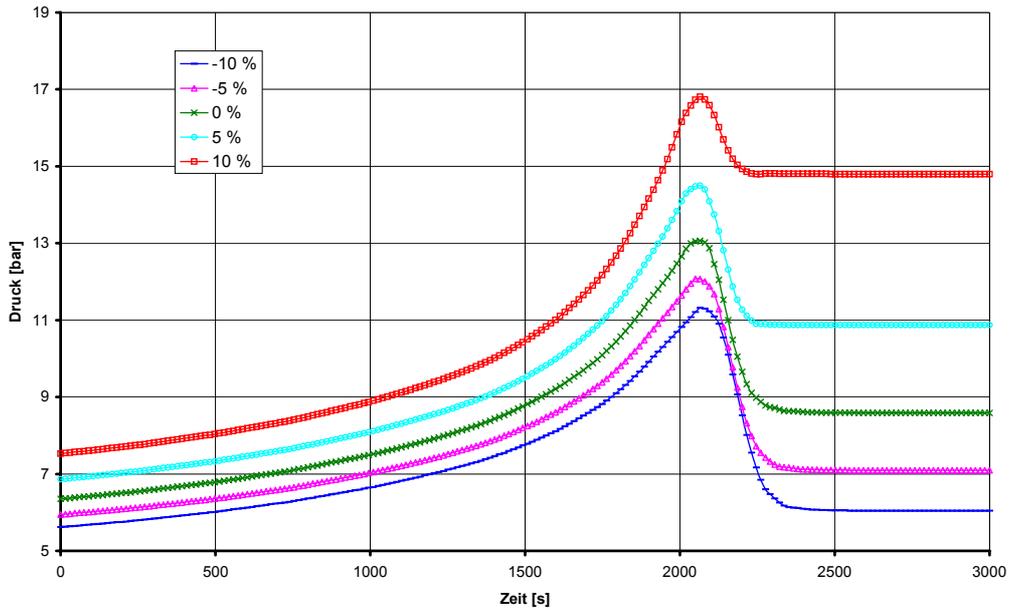


Bild 3-34 Einfluss der Parameterunsicherheit des Füllgrades auf die durchgehende Reaktion

Einfluss des Dampfdruckes

Eine Abweichung des Dampfdruckes des Epoxids $p_{S,Epoxid}$ um +10% bewirkt einen Anstieg des Druckmaximums um +4,9%. Eine Abweichung um -10% ergibt analog eine Abnahme des maximalen Druckes um -4,9%. Durch einen höheren Dampfdruck des Epoxids ergibt sich ein höherer Gesamtdruck gemäß Phasengleichgewichtsbeziehung. Das zeitliche Auftreten des maximalen Druckes bleibt dabei unbeeinflusst.

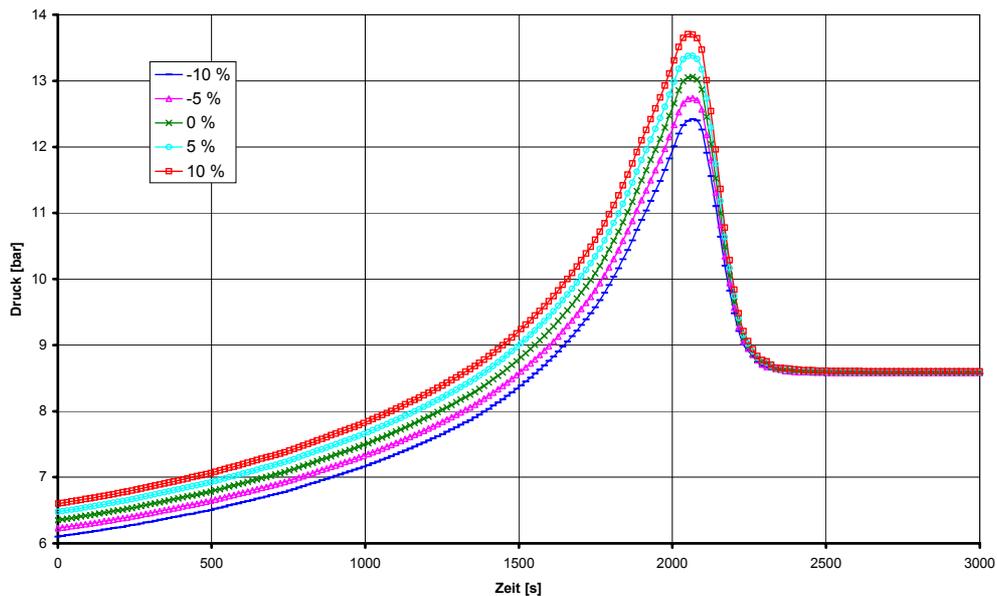


Bild 3-35 Einfluss der Parameterunsicherheit von $p_{S,Epoxid}$ auf die durchgehende Reaktion

Einfluss des Aktivitätskoeffizienten γ

Eine positive Unsicherheit bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten γ nach UNIFAC von +10% hat ebenfalls einen +4,9%-igen Anstieg des Druckmaximums zur Folge. Eine negative Unsicherheit von -10% verringert den Wert des Druckmaximums um 4,9%. Dieser Zusammenhang wird maßgeblich durch die Phasengleichgewichtsbeziehung determiniert. Das zeitliche Auftreten des Druckmaximums verändert sich nicht.

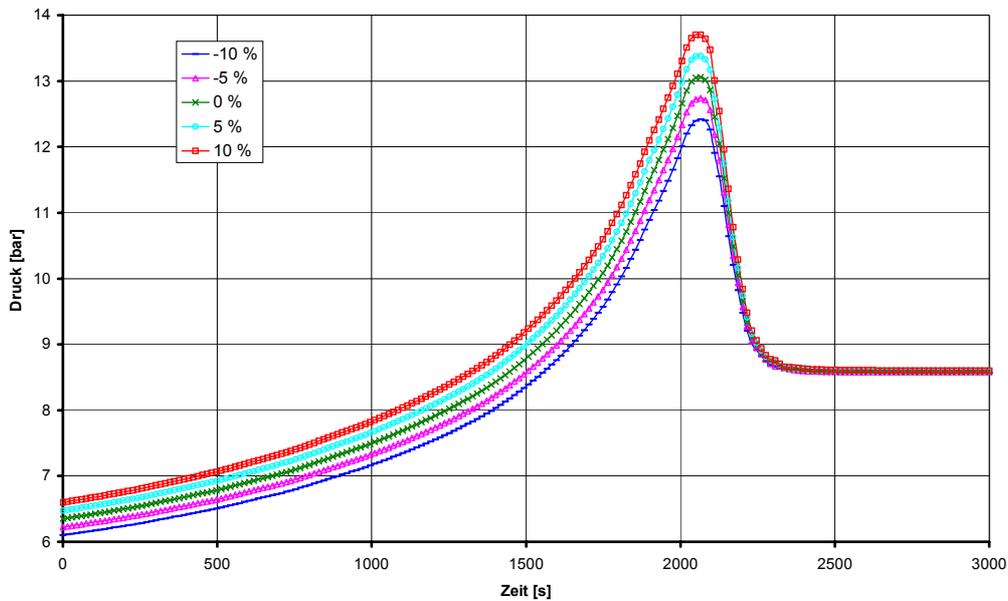


Bild 3-36 Einfluss der Parameterunsicherheit von γ auf die durchgehende Reaktion

Einfluss der gas- und flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten

Wie den nachfolgenden Diagrammen zu entnehmen ist, haben die Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{L,a}$ und $\beta_{G,a}$ keinen Einfluss auf den Druckverlauf der durchgehenden Reaktion. Dabei wird vorausgesetzt, dass keine Stofftransportbeschleunigung durch chemische Reaktion auftritt. Diese Bedingung wurde im untersuchten Fall eingehalten. Die Kinetik des Stofftransports ist gegenüber der Reaktionskinetik hinreichend schnell und beeinflusst nicht den Verlauf der durchgehenden Reaktion und die Größe des Druckmaximums. Die Simulation des Falles mit einem hohen Stofftransportwiderstand ist jedoch auch möglich.

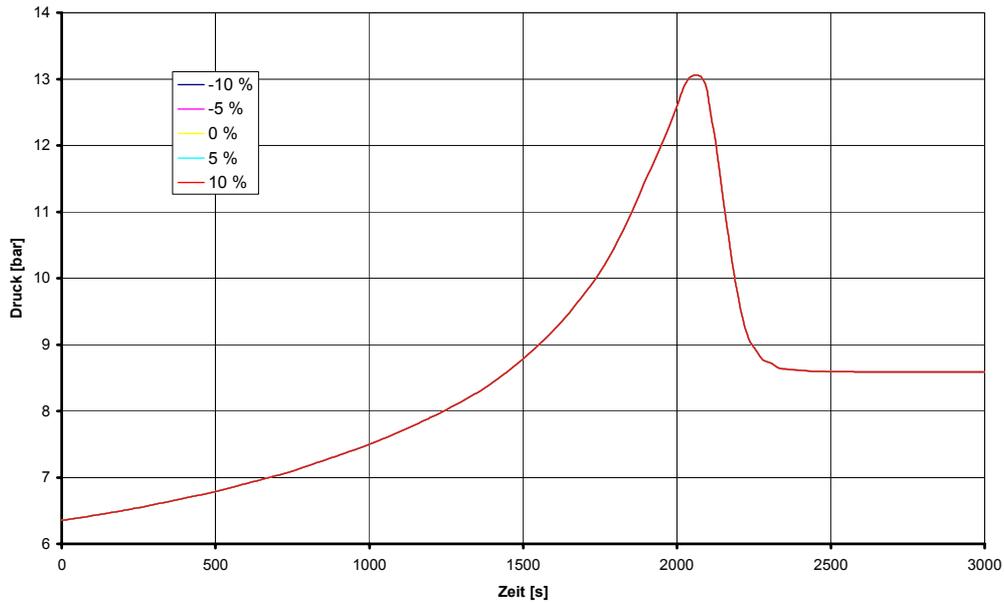


Bild 3-37 Einfluss der Parameterunsicherheit von β_{LA} auf die durchgehende Reaktion

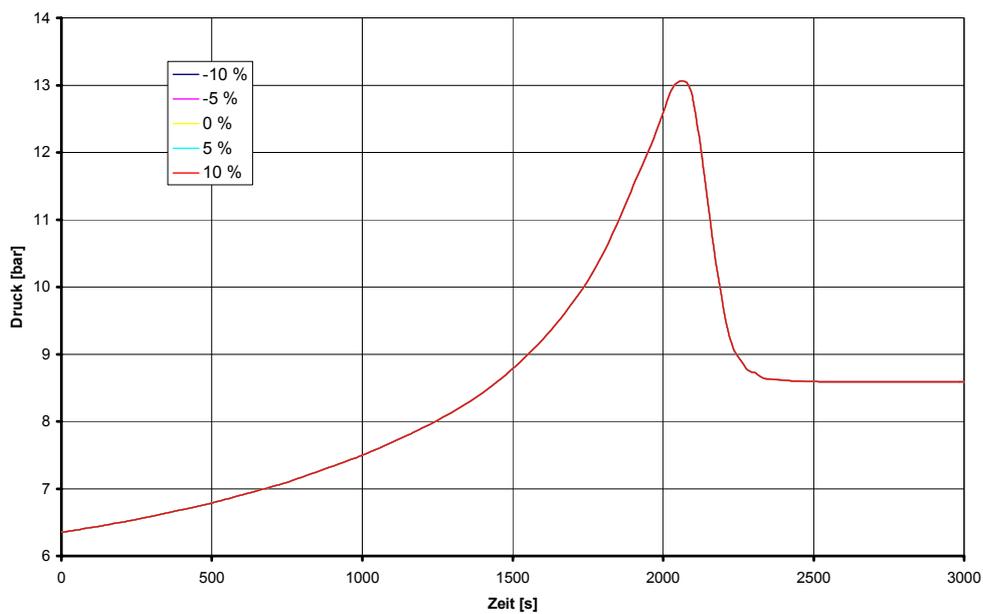


Bild 3-38 Einfluss der Parameterunsicherheit von β_{GA} auf die durchgehende Reaktion

Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit (Parameter k_{∞} und E_A)

Der Stossfaktor k_{∞} und die Aktivierungsenergie E_A zeigen für den hier vorliegenden Fall, keine Stofftransportbeschleunigung durch chemische Reaktion, keinen Einfluss auf die Höhe des Druckmaximums. Zur qualitativen Erläuterung des Einflusses von Unsicherheiten der Parameter k_{∞} und E_A auf den Verlauf der durchgehenden Reaktion wird die Gleichung zur

Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit betrachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkoxilierungsreaktionen wird, wie im Abschnitt 3.3.2 erläutert, mit dem exponentiellen Ansatz nach Gleichung 3.10 beschrieben. Eine erhöhter Stossfaktor k_∞ beziehungsweise eine niedrigere Aktivierungsenergie E_A führen zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, wie aus dem mathematischen Zusammenhang zu erkennen ist. Das Druckmaximum tritt zeitiger auf. Solange der Fall vorliegt, dass die Stofftransportkinetik hinreichend schneller als die Reaktionskinetik ist, wird die Höhe des Druckmaximums nicht beeinflusst.

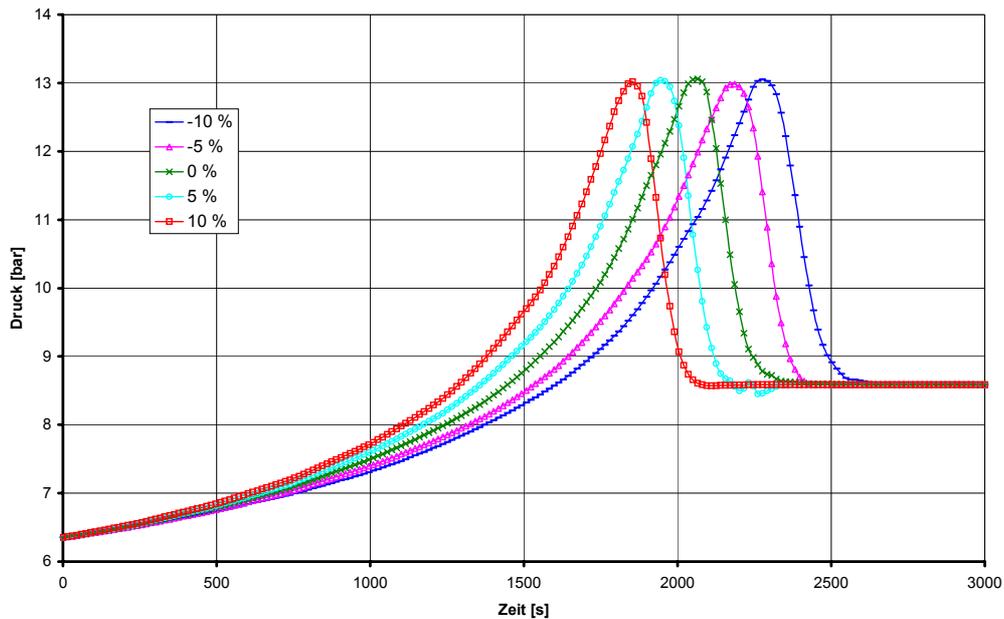


Bild 3-39 Einfluss der Parameterunsicherheit von k_∞ auf die durchgehende Reaktion

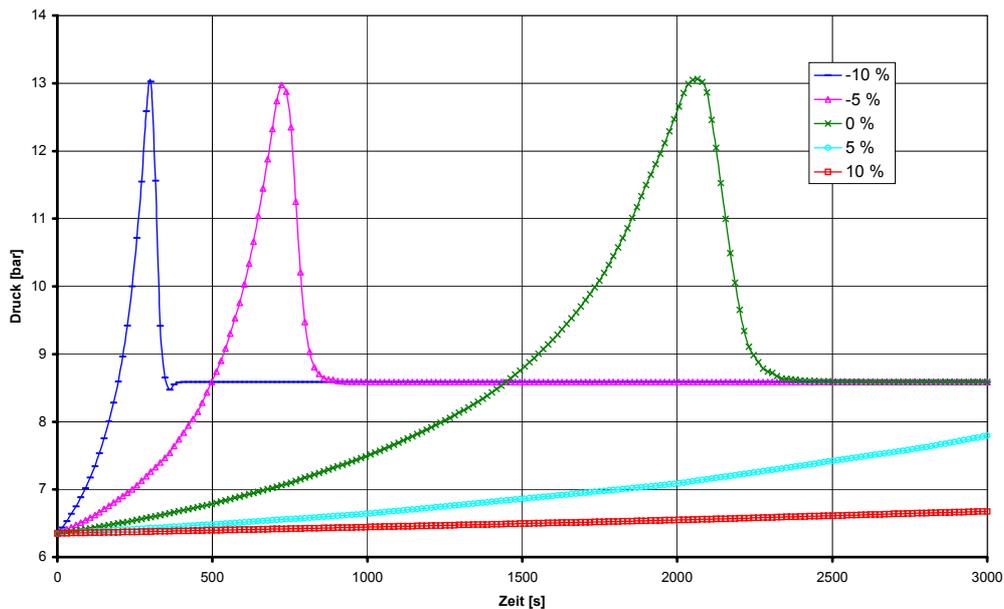


Bild 3-40 Einfluss der Parameterunsicherheit von E_A auf die durchgehende Reaktion

3.7.3 Einfluss von Parameterunsicherheiten auf die Berechnung der Sicherheitsgrenzen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für die Berechnung der Sicherheitsgrenze dargestellt. Dabei wurden zunächst die Parameterunsicherheiten von -10% bis $+10\%$ in 5% - Schritten variiert und die jeweilige Sicherheitsgrenze berechnet. Als Referenzsystem wurde Ethylenoxid / Laurinsäure gewählt. Dabei ist zu beachten, dass für die praktische Umsetzung nur die Absenkung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenze durch Parameterunsicherheiten (unterer Vertrauensbereich) interessiert, da der mögliche Betriebsbereich immer unterhalb der Sicherheitsgrenze liegt.

Einfluss der Wärmekapazität c_p

Eine negative Abweichung der Wärmekapazität des Reaktionsgemisches führt zu einer Absenkung der Sicherheitsgrenze und damit zu einer Verkleinerung des Betriebsbereiches. Dies korreliert qualitativ mit der Untersuchung des zeitlichen Druckverlaufes, bei der eine niedrigere Wärmekapazität zu einem höheren Druckmaximum führt. Der maximale Unterschied zwischen mittlerer und unterer Grenze des Vertrauensbereiches, die sich bei -10% Parameterunsicherheit ergibt, beträgt $0,13$ bar. Die relative mittlere Abweichung wurde mit $-1,71\%$ berechnet.

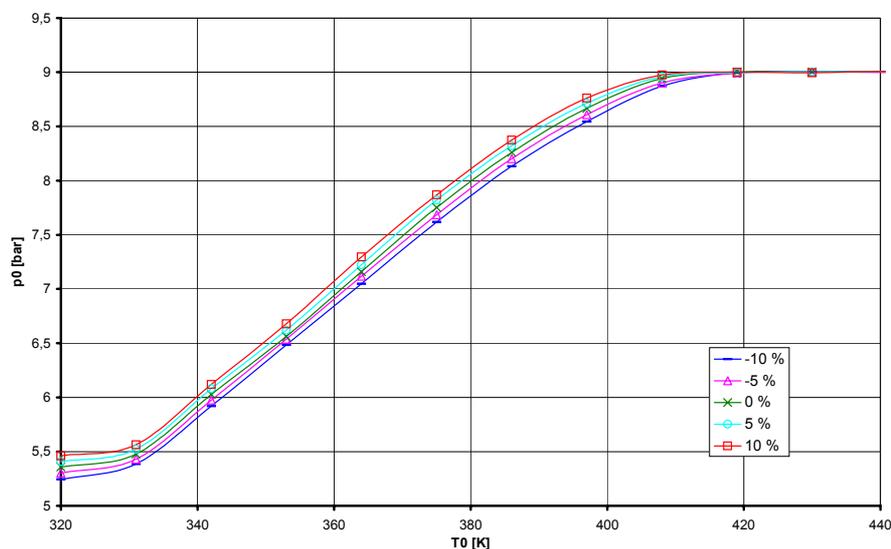


Bild 3-41 Einfluss der Parameterunsicherheit von c_p auf die Sicherheitsgrenze

Einfluss der Reaktionsenthalpie Δh_R

Eine positive Abweichung der Reaktionsenthalpie von +10% führt zu einer Verkleinerung des möglichen sicheren Betriebsbereiches um maximal 0,13 bar. Das entspricht einer mittleren relativen Absenkung der Sicherheitsgrenze von -1,7%.

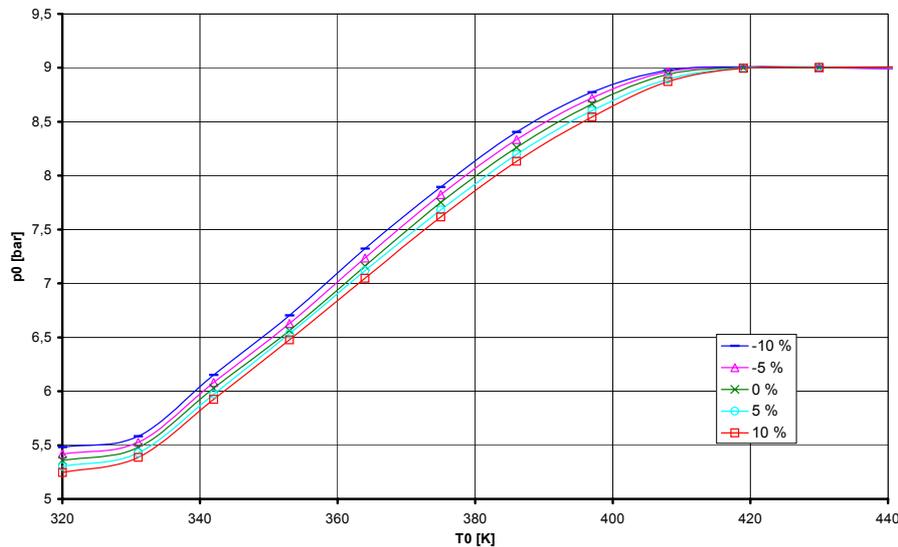


Bild 3-42 Einfluss der Parameterunsicherheit von Δh_R auf die Sicherheitsgrenze

Einfluss der Inertgasstoffmenge N_I

Eine negative Abweichung der Inertgasstoffmenge N_I um -10% führt zu einer Absenkung der Sicherheitsgrenze um maximal 0,3 bar bei der niedrigsten Starttemperatur. Die mittlere relative Absenkung beträgt 2,6%. Dies ist auf das insgesamt niedrigere Druckniveau durch den geringeren Inertgaspartialdruck zurückzuführen. Bei der Berechnung der Sicherheitsgrenze ergibt sich durch den geringeren Inertgaspartialdruck eine höhere Epoxidkonzentration und damit ein höherer Partialdruck des Epoxids. Demgegenüber erhält man einen geringeren Gesamtdruck beim Start der durchgehenden Reaktion.

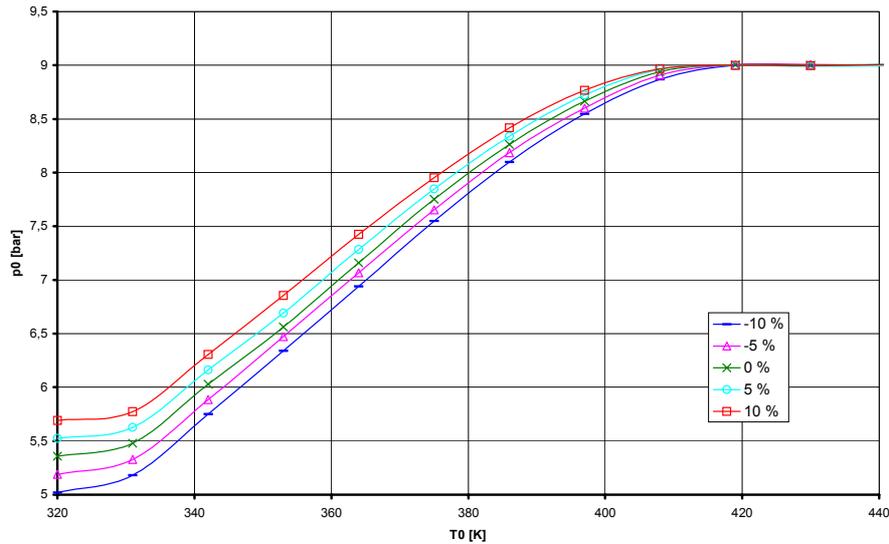


Bild 3-43 Einfluss der Parameterunsicherheit von N_I auf die Sicherheitsgrenze

Einfluss des Füllgrades

Der Einfluss des Füllgrades auf die Sicherheitsgrenze bewirkt bei einer Abweichung von -10 Prozent eine Absenkung um 0,52 bar beziehungsweise eine relative mittlere Absenkung von 4,39%. Dies lässt sich auf das insgesamt niedrigere Druckniveau durch den geringeren Inertgaspartialdruck zurückführen, wie schon beim Einfluss der Parameterunsicherheit der Inertgasstoffmenge auf die Sicherheitsgrenze und im Abschnitt 3.6.3 diskutiert.

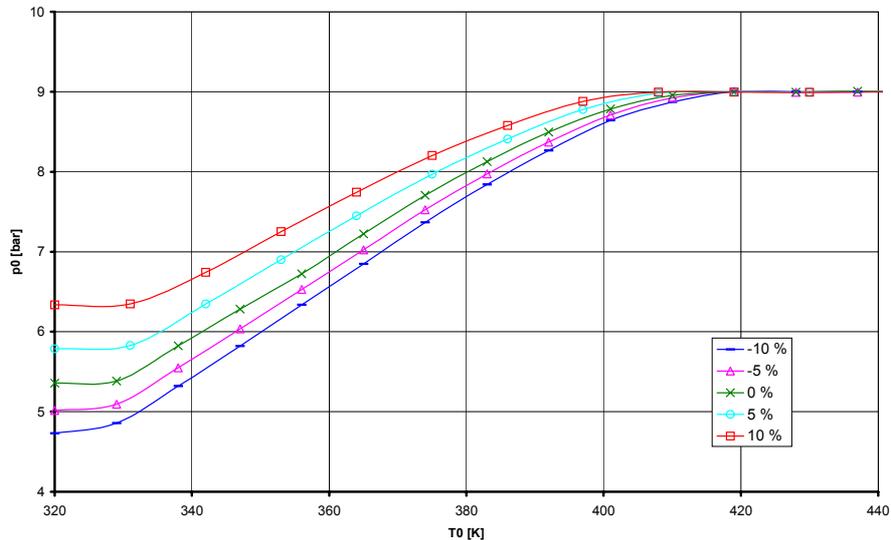


Bild 3-44 Einfluss der Parameterunsicherheit des Füllgrades auf die Sicherheitsgrenze

Einfluss des Dampfdruckes p_s und des Aktivitätskoeffizienten γ

Sowohl eine negative Abweichung von -10% beim Dampfdruck p_s als auch beim Aktivitätskoeffizienten γ führen zu einer Absenkung der Sicherheitsgrenze. Die Absenkung beträgt maximal $0,18$ bar. Dies entspricht einer relativen mittleren Absenkung von $2,35\%$.

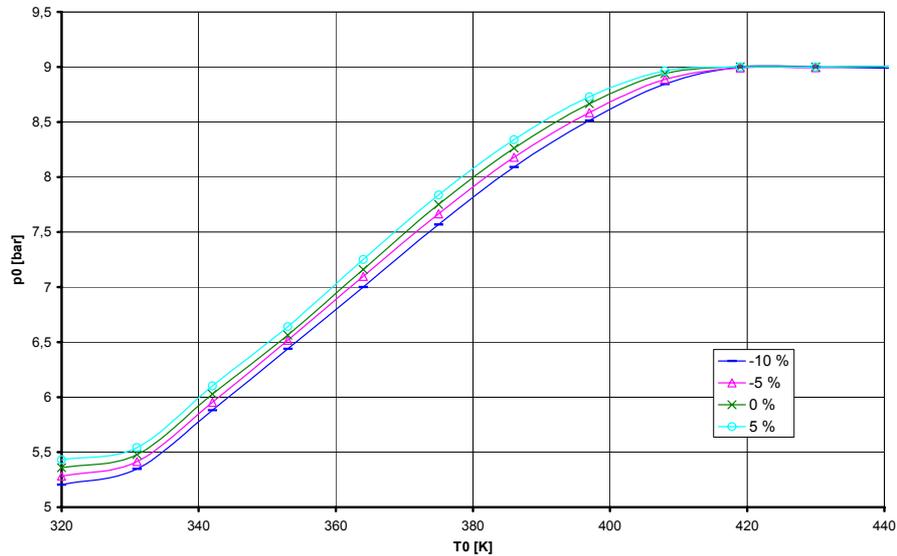


Bild 3-45 Einfluss der Parameterunsicherheit von p_s auf die Sicherheitsgrenze

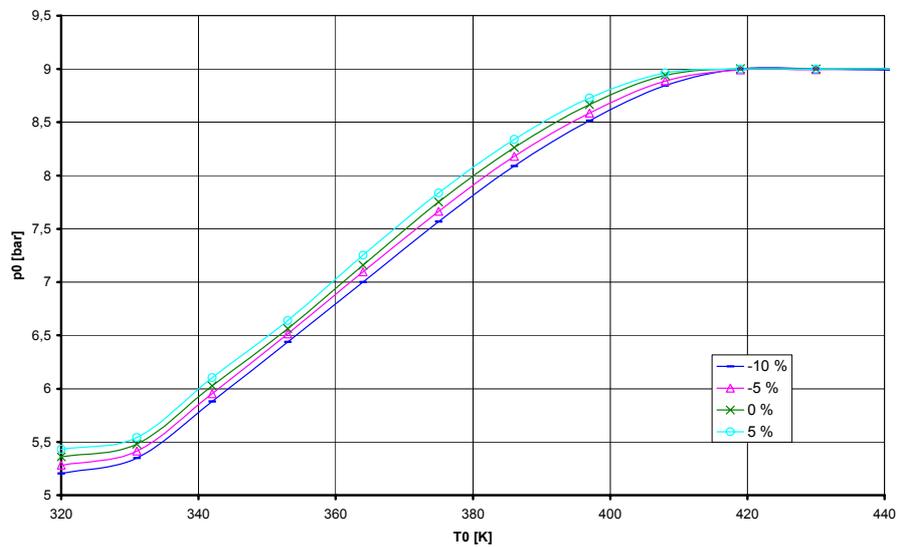


Bild 3-46 Einfluss der Parameterunsicherheit von γ auf die Sicherheitsgrenze

Zusammenführung der Ergebnisse für die Berechnung der Sicherheitsgrenzen

In der folgenden Tabelle 3-7 sind die Ergebnisse zum Einfluss der Parameterunsicherheiten auf die Berechnung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenze für das Referenzstoffsystem Ethylenoxid / Laurinsäure zusammengefasst.

Tabelle 3-7 Auswirkungen von Parameterunsicherheiten auf die Sicherheitsgrenze

Parameter	Parameterunsicherheit	Auswirkung auf den Betriebsbereich	Auswirkung auf die Sicherheitsgrenze	Mittlere relative Abweichung
c_p	-10%	↓	-0,13 bar	-1,71%
N_I	-10%	↓	-0,3 bar	-2,60%
Δh_R	10%	↓	-0,13bar	-1,70%
Füllgrad	-10%	↓	-0,52 bar	-4,39%
p_s	-10%	↓	-0,18 bar	-2,35%
γ	-10%	↓	-0,18 bar	-2,35%

3.7.4 Der Vertrauensbereich der Sicherheitsgrenze

Mit den vorliegenden Ergebnissen aus der Sensitivitätsanalyse kann der Vertrauensbereich für die Sicherheitsgrenze definiert werden. Hierzu wird die Sicherheitsgrenze unter Einbeziehung der Parameterunsicherheiten berechnet und mit der Sicherheitsgrenze ohne diese Abweichungen verglichen. Bei Berechnung der Sicherheitsgrenze unter Einbeziehung der Parameterunsicherheiten sind die Größe und der funktionelle Einfluss dieser Abweichungen zu berücksichtigen. Die Größe der Abweichungen wurde aus Fehleranalysen zu den einzelnen Parametern bestimmt, wobei als Grenze der Abweichung mit $\pm 10\%$ (Maximalwerte) als hinreichend gelten kann.

Die funktionelle Auswirkung der einzelnen Parameterunsicherheiten auf die Sicherheitsgrenze und die absoluten Fehler bei einer Abweichung von $\pm 10\%$ wurden in Tabelle 3-7 zusammengefasst. Entsprechend der Werte aus Tabelle 3-7 wurden alle Parameterabweichungen, die die Sicherheitsgrenze beeinflussen, mit 10 % in die Berechnung der Sicherheitsgrenze eingeführt. Dabei wurde die Abweichung für Δh_R als positiv und für alle anderen Parameter als negativ berücksichtigt. Das Ergebnis zur Berechnung des Vertrauensbereiches der Sicherheitsgrenze mit dem Modell zeigt Bild 3-47. Aus Bild 3-47 ist erkennbar, dass die maximale Absenkung der Sicherheitstechnischen Betriebsgrenze in Abhängigkeit des Druckes p_0 maximal 0,95 bar beträgt.

Die Eingrenzung des Vertrauensbereiches für den sicheren Betrieb ist verhältnismäßig gering, obwohl relativ große Parameterunsicherheiten von $\pm 10\%$ in die Rechnung eingingen und

vorausgesetzt wurde dass die Abweichungen immer eine Absenkung der Sicherheitsgrenze bewirken. Diese Annahme wurde durch entsprechende Wahl des Vorzeichens berücksichtigt.

Damit ist der Nachweis erbracht, dass das Modell eine hinreichende Genauigkeit für die Berechnung von Sicherheitsgrenzen aufweist und auf dieser Basis Sicherheitskonzepte für die technische Sicherheit von Alkoxilierungsreaktionen erarbeitet werden können.

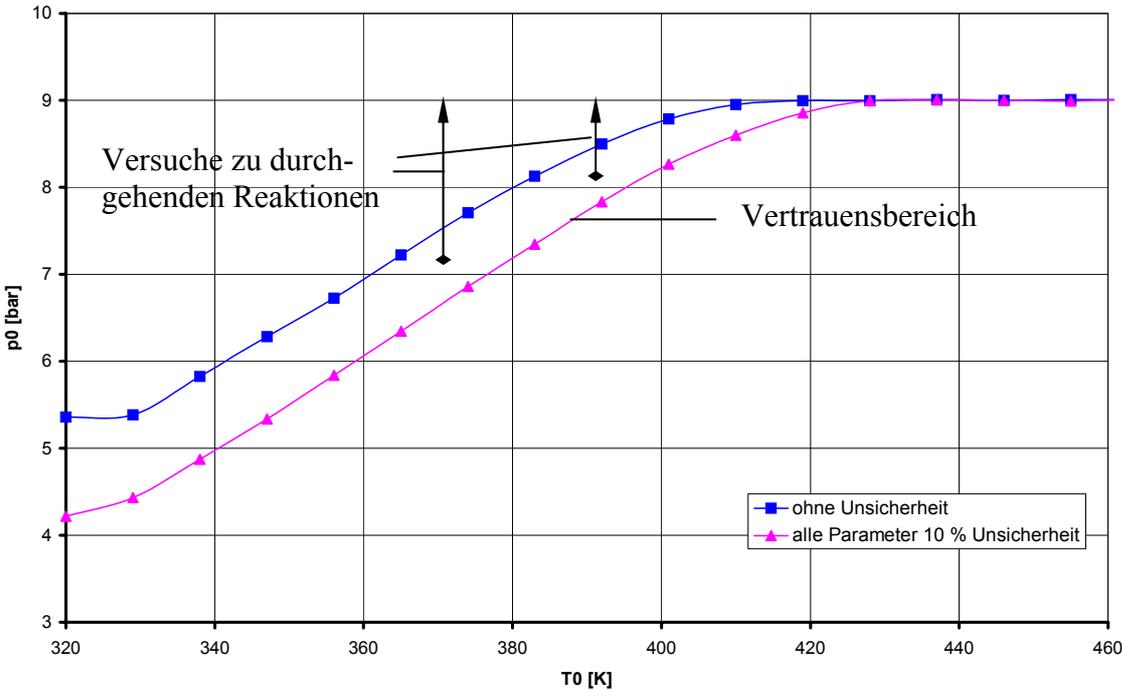


Bild 3-47 Vertrauensbereich der Sicherheitsgrenze

4 Technische Anwendung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen

4.1 Angewandte Alkoxilierungsverfahren

Wie aus der nachfolgenden Beschreibung ersichtlich, können die großtechnischen Verfahren den im Abschnitt 3.1 skizzierten Fällen (Bilder 3-1 bis 3-4) zugeordnet werden. Die theoretischen Untersuchungen zur Bestimmung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen und ihre Ergebnisse sind auf diese Praxisbeispiele direkt übertragbar. Allen vorgestellten Verfahren [Witt 1994, Witt 1995a, Umbach 1969, Grossmann1975] zur Alkoxilierung ist prinzipiell gemeinsam:

- die äußere Umwälzung des Flüssigkeitsgemisches und anschließende Einsprühung in den Gasraum des Reaktors sowie
- der Ablauf der Reaktion in der Flüssigphase.

Alkoxilierungsverfahren Henkel

Das von der Firma Henkel entwickelte Reaktionssystem der Alkoxilierung zeigt Bild 4-1 [Witt 1994, Witt 1995a]. Die wesentlichen Komponenten sind der Reaktor, die Vorlagebehälter, die Wärmeübertrager und die Umwälzpumpe. Im Verfahrensprozess wird zunächst der Fettstoff und der Katalysator in den Reaktor vorgelegt. Das flüssige Epoxid wird danach in Semibatch-Fahrweise in den unteren Reaktorbereich eindosiert. Das Flüssigkeitsgemisch wird kontinuierlich mit der Pumpe über den äußeren Umlauf umgewälzt und in den Gasraum des Reaktors eingesprüht. Dabei wird die Reaktionswärme mit Wärmeübertragern abgeführt und in Folgeprozessen zur Rohstoffvorwärmung und Dampferzeugung genutzt. Die Nachbehandlung des Produktes erfolgt in einer nachgeschalteten Anlage. Das epoxidhaltige Abgas wird einer thermischen Nachverbrennung zugeführt.

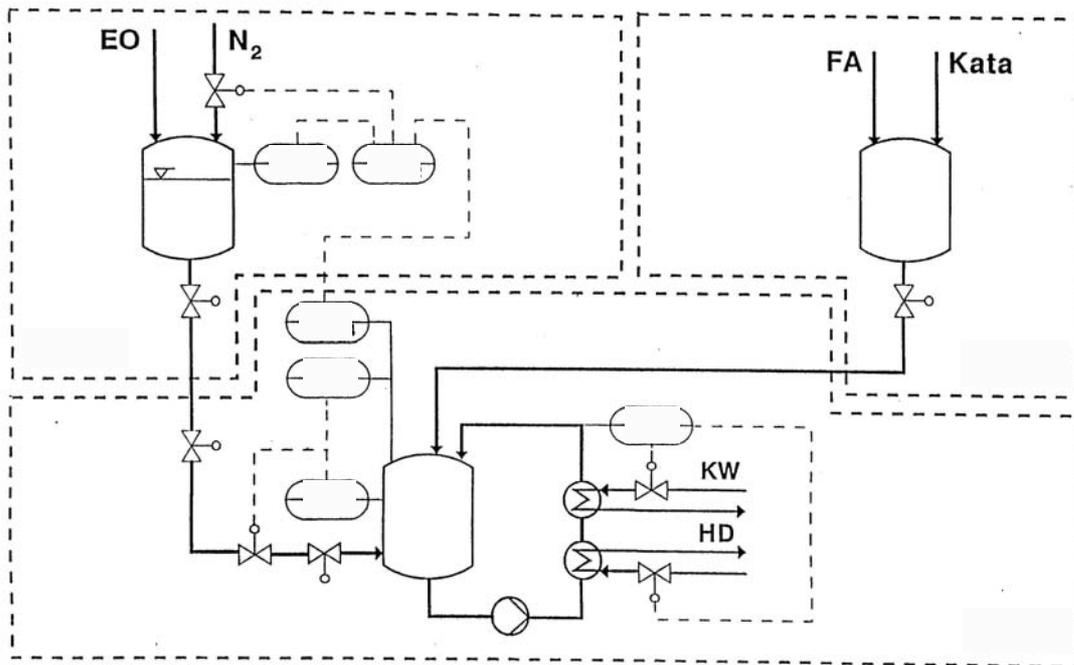


Bild 4-1 Alkoxilierungsverfahren Henkel (vereinfachte und abgewandelte Darstellung)

Alkoxilierungsverfahren Pressindustria

Ein weiteres Alkoxilierungsverfahren wurde von der Firma Pressindustria entwickelt. Das Reaktionssystem der Firma Pressindustria besteht im wesentlichen aus 2 hintereinandergeschalteten Reaktoren (Haupt- und Nebenreaktor), Umwälzpumpe und Wärmeübertrager. Nach Vorlegen von Rohstoff und Katalysator im Nebenreaktor wird das Gemisch umgewälzt und dabei in den Gasraum der beiden Reaktoren versprüht. Das Epoxid wird semibatchweise in den Gasraum dosiert.

Alkoxilierungsverfahren BUSS

Von der Firma BUSS AG wurde ein ähnliches Verfahren zur Alkoxilierung entwickelt. Im Vergleich mit den vorher genannten Verfahren wird zusätzlich ein Strahlsauger-Reaktionsmischer-Bauteil in den Prozess integriert. Das Reaktionssystem besteht im wesentlichen aus einem Schleifen-Reaktor mit einem am Kopf des Reaktors abwärtsgerichteten Strahlsauger-Reaktionsmischer, einer Umwälzpumpe und einem Wärmeübertrager (Bild 4-2). Neu bei diesem Alkoxilierungsverfahren ist die Anwendung eines selbstansaugenden Strahlsaugers, der nach dem Injektorprinzip arbeitet und damit eine hohe Mischintensität der Gas- mit der Flüssigphase bewirkt. Das Epoxid wird rasch von dem Gasraum in die Flüssigkeit transportiert.

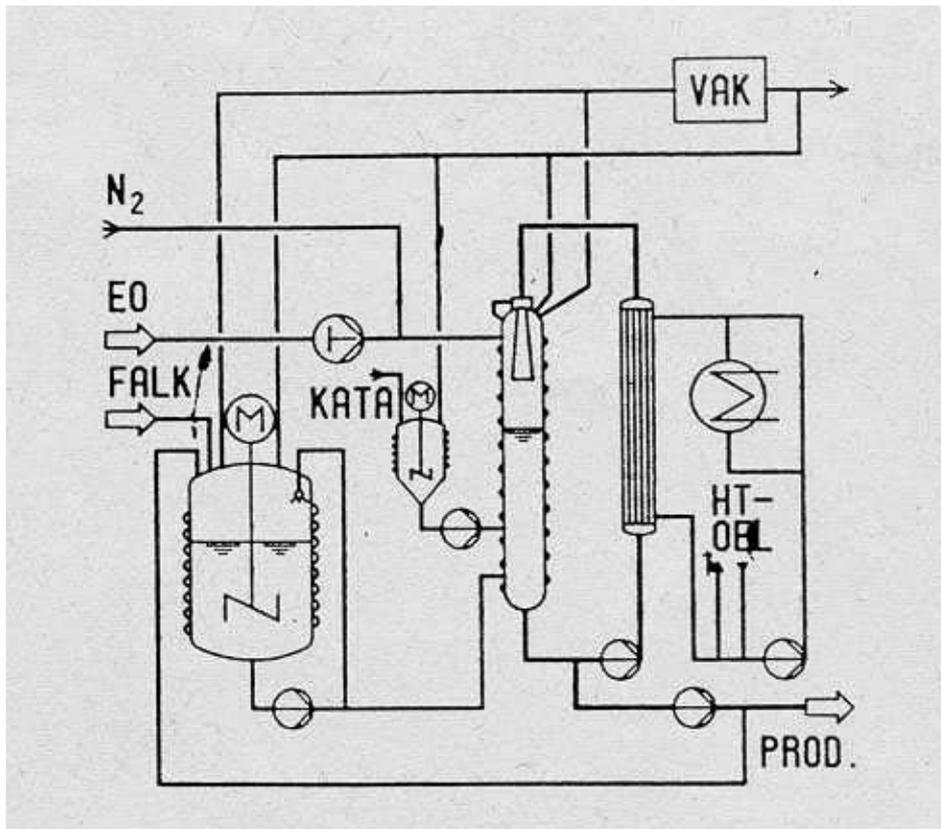


Bild 4-2 Alkoxilierungsverfahren BUSS

4.2 Technische Anwendung

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell zur Berechnung sicherheitstechnischer Betriebsgrenzen und den im Abschnitt 3.6 ausgewiesenen Sicherheitsgrenzen für 36 Stoffsysteme der Alkoxilierungsreaktionen ergeben sich mehrere Möglichkeiten zur technischen Anwendung. Im nachfolgenden Abschnitt sollen einige dieser Anwendungen vorgestellt werden.

4.2.1 Die Beurteilung des Normalbetriebes

Der Normalbetrieb ist durch eine Prozessfahrweise in definierten Druck- und Temperaturbereichen ohne verfahrens- oder anlagenbedingte Störungen gekennzeichnet. Bei der Beurteilung des Normalbetriebes nach sicherheitstechnischen Aspekten ist zu prüfen, ob die Betriebsparameter Druck und Temperatur während des Prozesses immer unterhalb der für das jeweilige Stoffsystem oder für die Stoffsystemklasse berechneten Sicherheitsgrenze und ihres Vertrauensbereiches liegen (vgl. Bild 4-3). Ist dies der Fall, so befindet sich der Prozess in einem durch Konzentrationsbegrenzung des Epoxids abgesicherten Betriebsbereich. Liegen die Betriebsparameter oberhalb der Sicherheitsgrenze, bedarf es der Modifizierung der Prozessfahrweise durch Wahl von Betriebsparametern unterhalb der Sicherheitsgrenze im

ausgewiesenen sicheren Betriebsbereich. Wird damit erreicht, dass die Betriebsparameter ständig im durch die Sicherheitsgrenze bestimmten sicheren Betriebsbereich liegen, kann das Ansprechen von anderen Schutzeinrichtungen, wie Sicherheitsventilen, Berstscheiben, Einbringen von Inhibitoren etc., vermieden werden. Dies ist aus Gründen des Umwelt- und Arbeitsschutzes anzustreben, um Entlastungen von toxischen und gesundheitsschädlichen Stoffen an die Umgebung zu vermeiden.

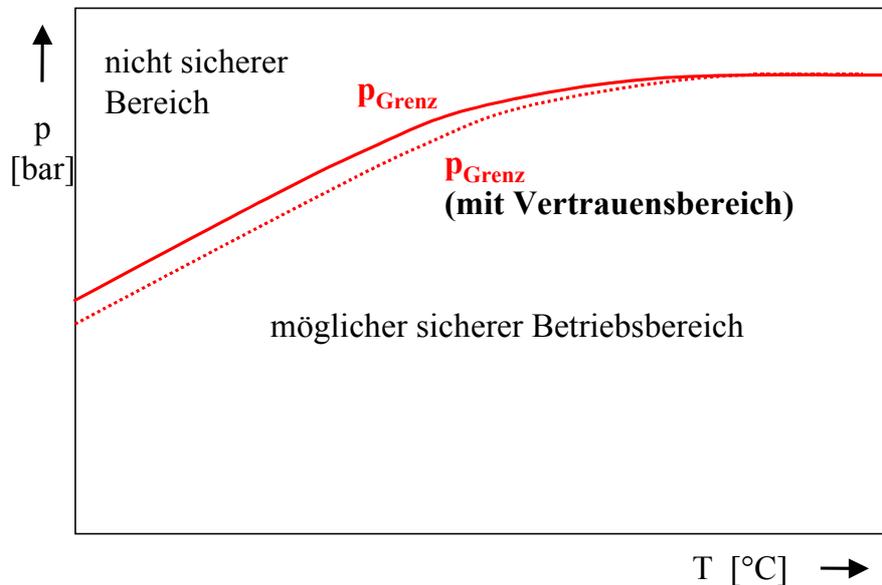


Bild 4-3 Zur Überprüfung des Betriebsbereiches

4.2.2 Die Charakterisierung des Wirkungsbereiches der PLT-Schutzeinrichtungen

Die Absicherung von Alkoxilierungsreaktoren kann auch mittels PLT-Schutzeinrichtungen erfolgen. Mit der Prozessleittechnik werden dabei minimale und maximale Parameter als Schutzwerte überwacht. Bei Erreichen eines Schutzwertes werden dann über die PLT-Schutzeinrichtung entsprechend definierte automatische Eingriffe in den Prozessablauf ausgelöst, wie z.B. die Unterbrechung der Epoxid dosierung. Bisher werden PLT-Schutzeinrichtungen eingesetzt, bei denen der maximale Druckschutzwert $p_{Z,max}$ und der minimale Temperaturschutzwert $T_{Z,min}$ als konstante Größen festgelegt sind. Der Index Z bezeichnet die Schutzfunktion. Durch den Vergleich mit der für das jeweilige Stoffsystem ermittelten Sicherheitsgrenze $p_{Z,Grenz}$ als Schutzfunktion wird geprüft, welcher Parameterbereich durch die installierte PLT-Schutzeinrichtung abgedeckt wird. Es wird damit erkannt, ob im realen Prozess nicht abgesicherte Bereiche oberhalb der tatsächlichen Sicherheitsgrenze vorhanden sind. Diese sind in Bild 4-4 schraffiert dargestellt.

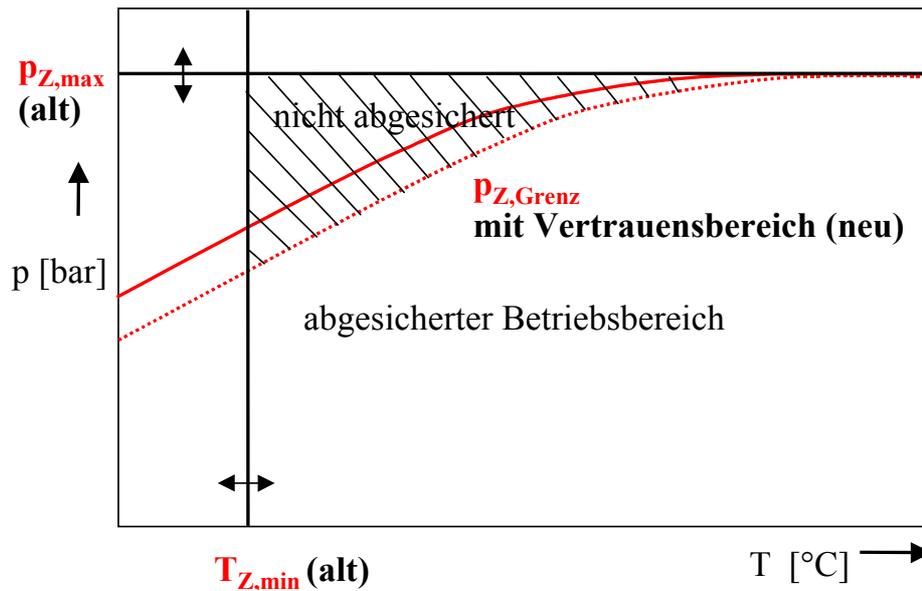


Bild 4-4 Zur Überprüfung des Wirkungsbereiches von PLT-Schutzeinrichtungen

4.2.3 Die Erweiterung des Produktionsbereiches

Eine umfassendere Absicherung der Alkoxilierungsprozesse ist durch Optimierung der vorhandenen PLT-Schutzeinrichtung möglich. Dies ist durch Vorgabe einer durchgängigen Sicherheitsgrenze für den Gesamtdruck $p_{Z,Grenz}$ als Schutzfunktion für die PLT-Schutzeinrichtung möglich. Damit können nicht abgesicherte Bereiche (vgl. Bild 4-4) oder eine unzuweckmäßige Einengung des Betriebsbereiches als Folge von konstanten Druck- und Temperaturschutzwerten (vgl. Bild 4-5) vermieden werden.

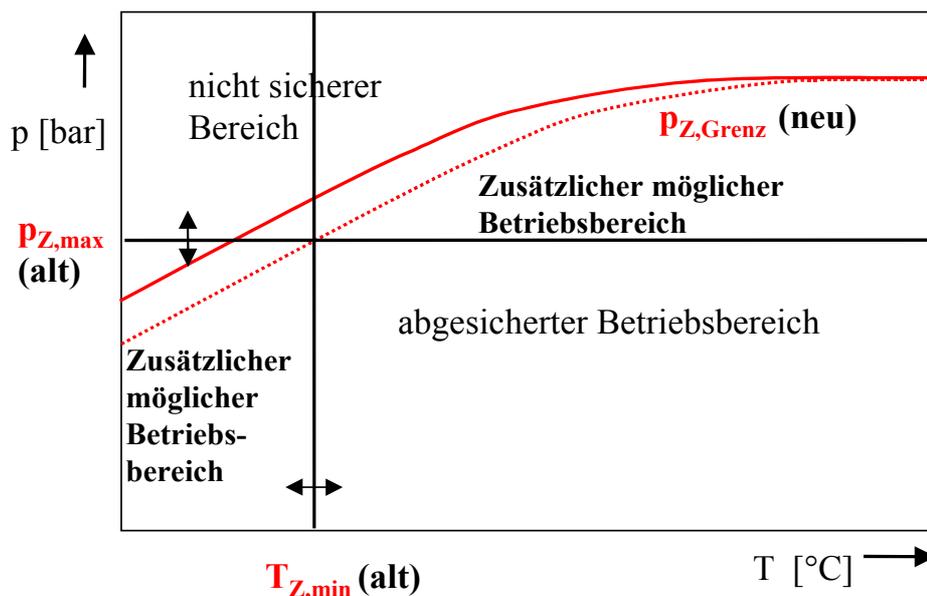


Bild 4-5 Zur Erweiterung des Produktionsbereiches

Bei optimaler Ausnutzung der Sicherheitsgrenze lässt sich ohne Verlust an Sicherheit die Zuverlässigkeit und die Effizienz des Produktionsprozesses durch günstigere Betriebsbedingungen erhöhen. Die Effizienz des Prozesses kann beispielsweise durch Fahrweise bei höheren Temperaturen und Drücken verbessert werden. Auch die Herstellung von modifizierten Produkten durch Fahrweise mit anderen Prozessbedingungen bei tieferen Temperaturen kann ermöglicht werden.

4.2.4 Die Modifizierung von PLT-Schutzeinrichtungen

Durch geeignete Verfahren zur Messung der Epoxidkonzentration im Reaktionsgemisch wie durch Infrarotspektroskopie oder durch Wärmebilanzierung [Witt 1995c, Schmidt] ist es möglich, PLT-Schutzeinrichtungen zu modifizieren. Dazu wird die Sicherheitsgrenze bezüglich der Konzentration x_{Grenz} des Epoxids als Funktion der Temperatur als Sollfunktion hinterlegt. Der mögliche sichere Betriebsbereich befindet sich unterhalb der Konzentrationsgrenze (vgl. Bild 4-7). Dabei lassen sich Sicherheit und Effizienz des Prozesses, wie bereits im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, steigern.

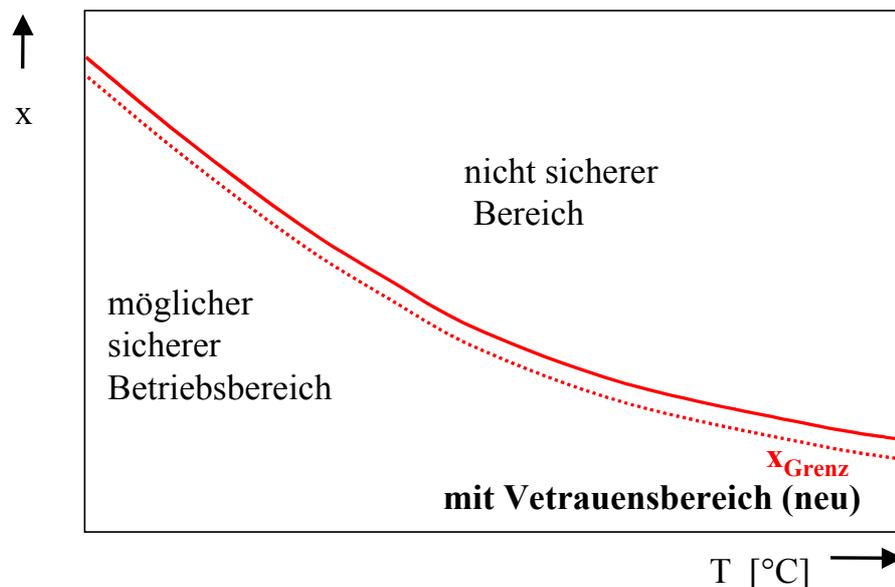


Bild 4-6 Modifizierung von PLT-Schutzeinrichtungen unter Verwendung der Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Alkoxilierungsreaktionen beinhalten u.a. aufgrund der hohen Reaktionsenthalpie und der Stoffeigenschaften typischerweise ein hohes Gefährdungspotential. Infolge verfahrens- oder anlagenbedingter Störungen kann es zu einem Durchgehen der Reaktion kommen. Dabei können Drücke und Temperaturen die Auslegungsgrenzen von Reaktoren bei unwirksamen Schutzeinrichtungen überschreiten. Zu den Alkoxilierungsreaktionen zählen vor allem Reaktionen von Epoxiden mit Fettstoffen. Die Absicherung der Reaktoren gegen durchgehende Alkoxilierungsreaktionen kann durch konstruktive Maßnahmen, wie z.B. Einbau von Sicherheitsventilen oder Berstscheiben, sowie prozesstechnische Vorkehrungen, wie z.B. schlagartiges Einbringen von Inhibitoren, erfolgen. Eine weitere zunehmend an Bedeutung gewinnende Maßnahme besteht in der Begrenzung der Konzentration des Epoxids als alternatives Schutzkonzept, so dass selbst ein spontanes Durchgehen der Reaktion nicht zu einer Gefährdung führt.

Diese Arbeit ist auf die Anwendung der zuletzt angeführten Methode ausgerichtet. Die in dieser Arbeit beschriebene Methode zielt auf eine durchgängige und allgemeingültige Vorausberechnung sicherheitstechnischer Betriebsgrenzen für das Gebiet der Alkoxilierungsreaktionen. Aufgrund des theoretischen Ansatzes für die vorgestellte Methode und bei Verwendung von Inkrementenmethoden kann die Vielzahl der Alkoxilierungsreaktionen erfasst und die sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen spezifisch für jedes Stoffsystem vorausberechnet werden. Mit der Kenntnis spezifischer und durchgängiger sicherheitstechnischer Betriebsgrenzen wird die technische Absicherung von Reaktoren durch die Begrenzung der Epoxidkonzentration als alternatives Schutzkonzept möglich. In der vorliegenden Arbeit wurden die Grundlagen für ein derartiges Schutzkonzept erweitert. Mit dem in dieser Arbeit entwickeltem Simulationsprogramm kann der Einsatzbereich der Reaktoren umfassend überprüft und ggf. erweitert werden. Die Anwendung eines experimentellen Ansatzes zur durchgängigen Bestimmung der sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen für Alkoxilierungsreaktoren findet seine Grenzen in der Vielzahl der zu untersuchenden Stoffsystemkombinationen, der damit unzureichenden Verfügbarkeit von Parametern für die empirischen Gleichungen und der eingeschränkten Möglichkeit der Extrapolation. Prinzipiell ist der Algorithmus zur Entwicklung des vorgestellten Modells für die Alkoxilierungsreaktionen bei entsprechender Modifizierung auch auf Reaktionen anderer Stoffsysteme übertragbar.

Für die Entwicklung des Modells war die Beschreibung des thermodynamischen Phasengleichgewichtes der Alkoxilierungsreaktionen von zentraler Bedeutung. Zur allgemeingültigen und durchgängigen Vorausberechnung des Phasengleichgewichtes wurde der Einsatz der UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC Methode verfolgt. Die beiden UNIFAC Methoden basieren auf Strukturgruppen und gestatten die allgemeingültige Berechnung der Aktivitätskoeffizienten. Aus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass die UNIFAC Methoden zur Berechnung des thermodynamischen

Phasengleichgewichtes als Teil des Modells zur allgemeingültigen Bestimmung der Sicherheitsgrenzen von Alkoxilierungsreaktoren geeignet sind. Genauere Ergebnisse als auf Basis der bisher veröffentlichten Strukturgruppen, der Ethergruppe, lassen sich mit der in dieser Arbeit eingeführten Epoxigruppe erzielen. Experimentelle Untersuchungen wurden auch hinsichtlich der Mischungsdichte von Fettstoff/Ethylenoxid-Stoffsystemen durchgeführt. Dabei wurden im Bereich des kritischen Punktes des Ethylenoxids und oberhalb dessen größere Abweichungen zu den zum Vergleich herangezogenen Berechnungsmethoden ermittelt. Auf dieser Basis wurde eine exaktere Berechnung der Mischungsdichte möglich.

Wie aus der Literatur bekannt, führten Plausibilitätsbetrachtungen zu dem Ergebnis, dass eine unter adiabaten Bedingungen durchgehende Reaktion die als relevant geltenden Betriebsstörungen weitgehend einschließt. Dies wurde durch beispielhafte Störungssimulationen bestätigt. In dieser Arbeit wurde daher der adiabate Fall als worst case für die Festlegung der Sicherheitsgrenzen vorausgesetzt, wobei die Bestimmung der Sicherheitsgrenzen mit der entwickelten Methode auch für Extremfälle, wie Wärmezuführung von außen, erweitert werden könnte. Daher gehören zu den Grundlagen des Modells insbesondere die Bilanzgleichungen des adiabaten Systems und die Inkrementenmethoden zur allgemeingültigen Vorausberechnung der Sicherheitsgrenzen. Ein wichtiger Aspekt bei der Entwicklung des Modells war neben der Allgemeingültigkeit seine einfache Erweiterbarkeit. Anhand der Programmbeschreibung des modularen Aufbaus wird dies deutlich.

Unter Anwendung des Modells wurden Sicherheitsgrenzen von Alkoxilierungsreaktoren für eine Reihe von Stoffsystemen und Stoffsystemklassen berechnet und ausgewiesen. In den nachfolgenden Diagrammen sind charakteristische Sicherheitsgrenzen dargestellt, die sich aus Berechnungen mit dem Simulationsprogramm ergeben.

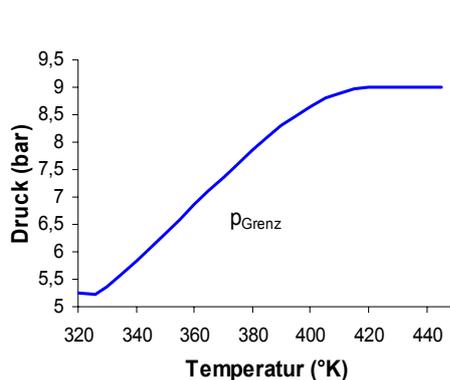


Bild 5-1 Sicherheitsgrenze bezüglich des Gesamtdrucks

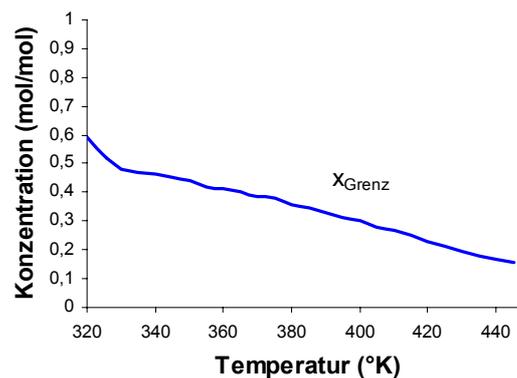


Bild 5-2 Sicherheitsgrenze bezüglich der Konzentration

Die Sicherheitsgrenze zulässiger Gesamtdruck (Bild 5-1) bzw. zulässige Konzentration des Epoxids in der flüssigen Phase (Bild 5-2) gibt jeweils den Bereich an, in dem selbst bei einem spontanen Durchgehen der Reaktion der maximal zulässige Reaktordruck nicht überschritten

wird. Alle unterhalb der Sicherheitsgrenze liegenden Reaktorzustände gelten als sichere Betriebszustände.

Zur Überprüfung und Bewertung des theoretischen Ansatzes und des Simulationsmodells wurden experimentelle Untersuchungen zu durchgehenden Reaktionen mit Referenzstoffsystemen der Alkoxilierungsreaktionen durchgeführt. Die experimentellen Untersuchungen bestätigten die Zuverlässigkeit und Allgemeingültigkeit des Modells.

Für die Anwendung der vorgestellten Methode ist die Bestimmung des Vertrauensbereiches von hoher Bedeutung. Hierzu wurde eine Sensitivitätsanalyse aller Prozessparameter, die in das Modell einfließen, durchgeführt. Mit den Ergebnissen aus der Sensitivitätsanalyse konnte der Vertrauensbereich für die Sicherheitsgrenze berechnet werden. Die Absenkung der Sicherheitsgrenze unter Berücksichtigung des Vertrauensbereiches ist selbst bei relativ großen Parameterunsicherheiten gering. Damit wurde der Nachweis erbracht, dass das Modell eine hinreichende Genauigkeit für die Berechnung von Sicherheitsgrenzen aufweist und auf dieser Basis Sicherheitskonzepte für die Sicherheit von Alkoxilierungsreaktoren erarbeitet werden können.

Zur technischen Anwendung der mit dem Modell berechneten sicherheitstechnischen Betriebsgrenzen können genannt werden:

1. die Beurteilung des Normalbetrieb,
2. die Charakterisierung des Wirkungsbereiches der PLT-Schutzeinrichtungen,
3. die Erhöhung der Effizienz des Prozesses und Herstellung modifizierter Produkte durch die Erweiterung des Produktionsbereiches und
4. die Modifizierung von PLT-Schutzeinrichtungen.

Mit den für die Sicherheitsgrenzen p_{Grenz} und x_{Grenz} ausgewiesenen Koeffizienten von Polynomgleichungen ist ihre Umsetzung in einem PLT-Schutzkonzept möglich. Dabei kann die für das jeweilige Stoffsystem gültige Sicherheitsgrenze verwendet werden. Andererseits ist bei Fahrweise mit unterschiedlichen Edukten einer Stoffsystemklasse, beispielsweise Ethylenoxid/Fettalkohole mit unterschiedlichen Kettenlängen, die Bestimmung der jeweils unteren Sicherheitsgrenze der Stoffsystemklasse möglich. Die Umsetzung der Sicherheitsgrenzen in einem PLT-Schutzkonzept kann auch direkt als online-Modell im Prozessleitsystem erfolgen.

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
A, B -	-	Edukte
A, B, C, D, E	-	Konstanten, Parameter
a, b, c, d, e -	-	Konstanten, Parameter
A	m ²	Fläche
AGrad	-	Anlagerungsgrad
a	1/m	spezifische Phasengrenzfläche
a _{nm}	K	Gruppen-Wechselwirkungsparameter in der UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC Methode
b _{nm}	K	Gruppen-Wechselwirkungsparameter in der MODIFIED UNIFAC Methode
C, D	-	Produkte
c	mol/m ³	Konzentration
c _i	mol/m ³	Konzentration der Komponente i
c [*]	mol/m ³	Konzentration an der Phasengrenzfläche
c _{nm}	K	Gruppen-Wechselwirkungsparameter in der MODIFIED UNIFAC Methode
c _p	kJ/(kg·K)	spezifische isobare Wärmekapazität
c _v	kJ/(kg·K)	spezifische isochore Wärmekapazität
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
D	m	Durchmesser
E	-	Enhancementfaktor
E _i	-	Realfaktor
E _A	kJ/kmol	Aktivierungsenergie
E _{Hen}	kJ/kmol	Temperaturabhängigkeit des Henry-Gesetzes
F{x}	-	Funktion
FG	%	Füllgrad des Reaktors
f _{iG}	Pa	Fugazität der Gasphase
f _{iL}	Pa	Fugazität der Flüssigphase
H	J	Enthalpie
Δh _f ⁰	J/mol	molare Bildungsenthalpie, Standardzustand
Δh _R	J/mol	molare Reaktionsenthalpie
He	Pa	Henry-Konstante
He ₀	Pa	präexponentieller Faktor Henry-Gesetz
h	J/mol	spezifische Enthalpie
K	-	Zahl der Komponenten
k	W/m ² ·K	Wärmedurchgangskoeffizient
k	entspr.	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Symbol	Einheit	Bedeutung
k_G	m/s	Stoffdurchgangskoeffizient auf die Gasphase bezogen
k_L	m/s	Stoffdurchgangskoeffizient auf die Flüssigphase bezogen
k_a	1/s	Stoffdurchgangskoeffizient
$k_{i,j}$	-	binärer Wechselwirkungsparameter in kubischen Zustandsgleichungen
k_∞	1/s	Stossfaktor
\tilde{M}	kg/kmol	molare Masse
m	kg	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
N	mol	Stoffmenge
\dot{N}	mol/s	Stoffmengenstrom
N	-	Anzahl der Strukturgruppen
\dot{N}	mol/m ² s	Stoffmengenstromdichte
n	-	Reaktionsordnung
n	-	Anzahl
Poy	-	Poynting Faktor
p	Pa, bar	Druck
$p_{i,0}^s$	Pa, bar	Sättigungsdampfdruck der reinen Komponente i
Q	J	Wärme
\dot{Q}	W	Wärmestrom
Q_k	m ²	van der Waalsche Oberfläche der Strukturgruppe k
q_i	m ²	relative van der Waalsche Oberfläche der Komponente i
\tilde{R}	J/molK	allgemeine Gaskonstante
R_k	m ³	van der Waalsches Volumen der Strukturgruppe k
r	mol/m ³ s	Reaktionsgeschwindigkeit
r_i	m ³	relatives van der Waalsches Volumen der Komponente i
T	K, °C	absolute Temperatur, Temperatur
T_0	K	Temperatur Anfangszustand
ΔT_{ad}	K	adiabater Temperaturanstieg
t	s	Zeit
V	m ³	Volumen
\tilde{v}	m ³ /mol	molares Volumen

Symbol	Einheit	Bedeutung
X_m	mol/mol	Molenbruch der Strukturgruppe m
\tilde{x}	mol/mol, Mol-%	Molanteil in der Flüssigphase
\bar{x}	kg/kg, Massen-%	Massenanteil in der Flüssigphase
\tilde{y}	mol/mol, Mol-%	Molanteil in der Gasphase
\bar{y}	kg/kg, Massen-%	Massenanteil in der Gasphase
Z	-	Realgasfaktor

Griechische Symbole

β_G	m/s	Stoffübergangskoeffizient auf die Gasphase bezogen
β_L	m/s	Stoffübergangskoeffizient auf die Flüssigphase bezogen
ε	-	Realfaktor
γ_i	-	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
γ_i^*	-	Aktivitätskoeffizient der Komponente i an der Phasengrenzfläche
γ_I^*	-	rationeller Aktivitätskoeffizient (Henrygesetz) bezogen auf die Komponente Inertgas
Δ	-	Strukturgruppenbeitrag
Δ	-	Differenzwert von Parametern
ε_i	-	Realfaktor
ε	-	Abbruchschranke der Iterationsschleife
Φ	-	Phi-Faktor
φ_i	-	Fugazitätskoeffizient der Komponente i
Γ_k	-	Gruppenaktivitätskoeffizient in der UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC Methode
μ_i	J/mol	chem. Potential der Komponente i
Θ_m	-	Oberflächenanteil der Strukturgruppe m in der UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC Methode
ρ	kg/m ³	Dichte
ν_i	-	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
ν_m	-	Anzahl der Strukturgruppen in der UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC Methode
ω	-	azentrischer Faktor nach Pitzer
ξ	-	Reaktionslaufzahl

Symbol	Einheit	Bedeutung
Ψ, ψ	-	UNIFAC bzw. MODIFIED UNIFAC Parameter

Indizes, tiefgestellt

Symbol	Bedeutung
0	Anfangszustand, Reinstoff
A	Stoff A (Edukt A, hier Epoxid)
ad	adiabat
abs	absolut
B	Stoff B (Edukt B, hier Fettstoff)
c	kritische Größen
eff	effektiv
EO	Epoxid
FS	Fettstoff
G	Gasphase
Grenz	Sicherheitsgrenze, Grenzfunktion
ges	Gesamt
I	Inertgas
i,j,k,n	Bezeichnung der Komponente im System
Kata	Katalysator
k	Anzahl der Strukturgruppen
L	Flüssigkeitsphase (Liquid)
MZ	Messzelle
max	Maximalwert
m	Gemischzustand
p	druckbezogen
P	Produkt
R	Reaktor, Reaktion
R	reduzierte Größe
rel	relativ
s	Siedezustand
w	van der Waalsche Größen
Z	Schutzfunktion

Symbol	Bedeutung
---------------	------------------

Indizes, hochgestellt

0	Standardzustand
-	Mittelwert
~	molare Größe
-	massenbezogene Größe
*	Phasengrenzfläche
α, β	Phasen
C	kombinatorischer Anteil
E	Exzessgröße
G	Gasphase
L, l	Flüssigkeitsphase (Liquid)
R	Restanteil
S	Sattdampfzustand
V, v	Dampfphase (vapor)

Abkürzungen

DAG	differential-algebraisches Gleichungssystem
EO_FS	Produktgemisch mit einfachem Anlagerungsgrad der Komponente A an Komponente B
EO ₂ _FS	Produktgemisch mit zweifachem Anlagerungsgrad der Komponente A an Komponente B
EO ₃ _FS	Produktgemisch mit dreifachem Anlagerungsgrad der Komponente A an Komponente B
SG, sich	Sicherheitsgrenze, sicherheitstechnische Betriebsgrenze

Literaturverzeichnis

- Balakotaiah 1995 Balakotaiah, V.; Kodra, D.; Nguyen, D.: Runaway limits for homogeneous and catalytic reactors, Chem. Engng Sci, 50, 1149, 1995
- Balakotaiah 1997 Balakotaiah, V.; Patil, V. K.; Subramanian, S.: Singularity Theory Approach for Calculating the Runaway Boundaries of Heterogeneous Reactor Models, Ind. Eng. Chem. Res. 36, S. 3230-3241, 1997
- Bondi 1964 Bondi, A.: van der Waals Volumes and Radii, The Journal of physical chemistry, Vol. 68, No. 3, march 16, 1964
- Bondi 1968 Bondi, A.: Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses, John Wiley & Sons, in New York, London, Sydney, 1968
- Brenan 1996 Brenan, K.E.: Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations, Siam, Philadelphia, 1996
- Colditz 1997 Colditz, St.: Untersuchungen zur Flexibilität und Parameterunsicherheit bei verfahrenstechnischen Prozessen, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 474, Düsseldorf, VDI-Verlag, 1997
- Deerberg 1995 Deerberg, G.; Schlüter, S.; Steiff, A.; Witt, W.: Safety Analysis of Critical Semibatch Processes by Dynamic Simulation, Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Vol. II, Elsevier Science B.V., 1995
- Deerberg 1996 Deerberg, G.; Schlüter, S.; Steiff, A.; Witt, W.: Simulation of Operational Failures in Two-Phase Semibatch Processes, Chem. Eng. Sci. 51, 11, S. 3113-3118, 1996
- Deerberg 1997 Deerberg, G.: Zur sicherheitstechnischen Beurteilung von Semibatch-Prozessen mit Gas/Flüssigkeits-Systemen, Dissertation, UMSICHT-Schriftenreihe Band 1, Fraunhofer IRB Verlag, 1997
- Deerberg 1998 Deerberg, G.; Schlüter, S.; Steiff, A.; Weinspach, P.-M.: Dynamische Simulation von Gas/Flüssigkeits-Semibatch-Prozessen, CIT 70, 5/98, S. 552-556, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
- Di Serio 1990 Di Serio, M.; Santacesaria, E.; Lisi, L.: Kinetics of Nonylphenol Polyethoxylation Catalyzed by Potassium Hydroxide, Ind. Eng. Chem. Res. 29, S. 719-725, 1990
- Di Serio 1995 Di Serio, M.; Tesser R.; Felippone, F.; Santacesaria, E.: Ethylene Oxide Solubility and ethoxylation Kinetics in the Synthesis of Nonionic Surfactants, Ind. Eng. Chem. Res. 34, S. 4092-4098, 1995
- Di Serio 1996a Di Serio, M.; Vairo, G.; Iengo, P.; Felippone, F.; Santacesaria, E.: Kinetics of Ethoxylation and Propoxylation of 1- and 2-Octanol Catalyzed by KOH, Ind. Eng. Chem. Res. 35, S. 3848-3853, 1996
- Di Serio 1996b Di Serio, M.; Iengo, P.; Gobetto, R.; Bruni, S.; Santacesaria, E.: Ethoxylation of fatty alcohols promoted by an aluminium alkoxide sulphate catalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 112, S. 235-251, 1996

- Eaton 1997 Eaton, John W.: GNU OCTAVE Documentation, Edition 3, Version 2.0.13, Boston, Februar 1997
- Eberz 1995 Eberz, A.: Untersuchungen von Reaktionen mit Ethylenoxid und Propylenoxid im Druckkalorimeter zur Ermittlung sicherer Verfahrensbedingungen, Vortrag beim Umsicht-Tag am 2.11.1995
- Fauske 1985 Fauske, H.K.; Leung, J.C.: New experimental technique for characterizing runaway chemical reactions, CEP Chemical engineering progress, Volume 81, Number 8, 1985
- Fischer 1985 Fisher, H.G.: DIERS Research Program on Emergency Relief Systems, CEP Chemical engineering progress, Volume 81, Number 8, 1985
- Fitzer 1995 Fitzer, E.; Fritz, W.; Emig, G.: Technische Chemie, 4. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995
- Geer 1998 Geer, J.; Fillo, J.: Control of thermal runaway-some mathematical insights, International Journal of Heat and Mass Transfer 41, S. 2979-2990, 1998
- Gmehling 1992 Gmehling, J.; Kolbe, B.: Thermodynamik, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1992
- Gmehling 1993 Gmehling, J.; Li, J.; Schiller, M.: A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties, Ind. Eng. Chem. Res. 32, S. 178-193, 1993
- Gmehling 1994 Gmehling, J.: Phasengleichgewichtsmodelle zur Synthese und Auslegung von Trennprozessen, Chem.-Ing.-Tech., 66 Nr. 6, 1994
- Gmehling 1998 Gmehling, J.; Lohmann, J.; Jakob, A.; Li, J.; Joh, R.: A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension, Ind. Eng. Chem. Res. 37, S. 4876-4882, 1998
- Göppert 2000 Göppert, T.: Entwicklung eines mathematischen Verfahrens für die Bestimmung von Dampfdruckkurven homologer Reihen, Diplomarbeit, Lehrstuhl Anlagen- und Sicherheitstechnik, BTU Cottbus, 2000
- Greuer 1987 Greuer, Th.: Ermittlung und Bewertung von Kenngrößen zur Beurteilung der thermischen Sicherheit chemischer Prozesse, DECHEMA- Monographien Band 111, 1987
- Greuer 1994 Greuer, Th.: Thermal hazards of chemical reactions, Industrial Safety Series, Vol. 4, 1994
- Greuer 1997 Greuer, Th.; Frurip, D.J.; Harrison, B.K.: Voraussagen zu thermischen Gefahr von Reaktionen in Praxis der Sicherheitstechnik, Vol. 4, Frankfurt am Main, Dechema, 1997
- Großmann 1975 Großmann, H.: Oxäthylierung von Fettsäuren, Tenside Detergents, 12, Heft1, 1975

- Gustin 1993 Gustin, J.-L.: Ablauf durchgehender Reaktionen sowie Auswahl und Führung von sicheren Prozessen, Chem.-Ing.-Tech., 65, 415, 1993
- Hugo 1985 Hugo, P.; Steinbach, J.: Praxisorientierte Darstellung der thermischen Sicherheitsgrenzen für den indirekt gekühlten Semibatchreaktor, Chem.-Ing.-Tech., 57, 780, 1985
- Hugo 1997 Hugo, P.; Vlassis, M.: Correlation to predict runaway behaviour of a CSTR, a BR and a SBR, in Praxis der Sicherheitstechnik, Vol. 4, Frankfurt am Main, Dechema, 1997
- Leuteritz 1991 Leuteritz, G. M.: Verfahren zur sicheren und umweltfreundlichen Ethoxylierung von Fettalkoholen, Fat. Sci. Technol. 93. Jahrgang Nr. 10, 1991
- Litwinienko 2000 Litwinienko, G.; Daniluk, A.; Kasprzycka-Guttman, T.: Study on autoxidation kinetics of fats by differential scanning calorimetry.1.Saturated C12-C18 fatty acids and their esters, Industrial and Engineering Chemistry Research v 39 n 1, 2000
- Lohmann 1998a Lohmann, J.; Joh, R.; Nienhaus, B.; Gmehling, J.: Verbesserung der Vorhersagequalität und Erweiterung der Anwendungsgebiete der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund), CIT, 70, 1+2/98, S. 138-142, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
- Lohmann 1998b Lohmann, J.; Joh, R.; Nienhaus, B.; Gmehling, J.: Revision and Extension of the Group Contribution Method Modified UNIFAC (Dortmund), Chem. Eng. Technol. 21, 3, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998
- Lohmann 2001a Lohmann, J.; Joh, R.; Gmehling, J.: From UNIFAC to Modified UNIFAC (Dortmund), Ind. Eng. Chem. Res., 40, S. 957-964, 2001
- Lohmann 2001b Lohmann, J.; Gmehling, J.: Modified UNIFAC (Dortmund): Reliable Model for the Development of Thermal Separation Processes, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 34, No. 1, S. 43-54, 2001
- Morbidelli 1998 Morbidelli, M.; Varma, A.; Wu, H.: An approximate criterion for reactor thermal runaway, Chemical Engineering Science, Vol 53, No. 18, S. 3341-3344, Elsevier Science Ltd., 1998
- NAMUR 1992 NAMUR NE 31: Anlagensicherung mit Mitteln der Prozesstechnik, 1992
- Nguyen 1994 Nguyen, T.D.T.; Balakotaiah, V.: Stability analysis of homogeneous and catalytic reactors, Dissertation., DAI-B 56/03, S.1574, UMI, 1994
- Onken 1970 Onken, U.; Zeininger, R. H.: Zur Kinetik der Oxäthylierung von Nonylphenol unter technischen Bedingungen, Chem.-Ing.-Tech. 42(19), 1970
- Patel 1993 Patel, N. C.; Young, M. A.: Measurement and prediction of vapor-liquid equilibria for a reactive system: application to ethylene oxide + nonylphenol, Fluid Phase Equilib, (1993) 82
- Phitec II Phitec II-Dokumentation ,

- Firma: HEL, 50 Moxon Street Barnet Herts EN5 5TS
- Pilz 1985 Pilz, V.: Sicherheitsanalysen zur systematischen Überprüfung von Verfahren und Anlagen – Methoden, Nutzen und Grenzen, Chem.-Ing.-Tech., 57, S. 289, 1985
- Reid 1987 Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.: The Properties of Gases and Liquids, 4. Aufl., Mc Graw-Hill Inc., New York 1987
- Rogers 1997 Rogers, R.L.; Hermann, K.: CHEERS: Chemical Hazards Evaluation and Emergency Relief Systems, in Praxis der Sicherheitstechnik, Vol. 4, Frankfurt am Main, Dechema 1997
- Santacesaria 1992 Santacesaria, E.; Di Serio, M.; Garaffa, R.; Addino, G.: Kinetics and Mechanisms of Fatty Alcohol Polyethoxylation, Ind. Eng. Chem. Res., 31, S. 2413-2421, 1992
- Schmidt 2000a Schmidt, J.; Giesbrecht, H.: Absicherung von Reaktoren durch Sicherheitsventile oder modellgestützte PLT-Schutzeinrichtungen, 5. Fachtagung, GVC, Köthen, 2000
- Schönbucher 1997 Schönbucher, A.; Braun, R.: Simulation von Semibatchprozessen am Beispiel einer komplexen chemischen Reaktion, in Praxis der Sicherheitstechnik, Vol. 4, Frankfurt am Main, Dechema 1997
- Singh 1993a Singh, J.: Reliable scale-up of thermal hazards data using the PHI - TEC II calorimeter, Thermochemica Acta, 226, S. 211-220, 1993
- Singh 1993b Singh, J.; Bhowmik, S.: Use of PHI-TEC calorimeter for runaway Reaction Analysis: Pilot Study of 3 Systems, Firma: HEL, 1993
- Steensma 1990 Steensma, M.: Runaway and thermally safe operation of batch and semi-batch reactors, Dissertation, DAI-C 51/02, S. 306, ISBN 90-9003292-4, UMI, 1990
- Steinbach 1995 Steinbach, J.: Chemische Sicherheitstechnik, VCH, Weinheim, 1995
- TAA 1994 Technischer Ausschuss für Anlagensicherheit Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, TAA-GS-05, Leitfaden Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen, 1994
- Umbach 1969 Umbach, W.; Stein, W.: Kontinuierliche Alkoxilierung von Fettsäuren, Fettalkoholen und Fettaminen, Fette - Seifen – Anstrichmittel Nr. 71, 1969
- VDI 1995 VDI Wärmeatlas, 7. Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1995
- Wagner 1997 Wagner, S.; Snee, T.J.: Determination of kinetic parameters by calorimetric measurements, in Praxis der Sicherheitstechnik, Vol. 4, Frankfurt am Main, Dechema 1997
- Weinspach 1995 Weinspach, P.-M.; Deerberg, G.; Schwarze, K.; Schlüter, S.; Steiff, A.: Abschlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 13 RG 9123: Beherrschung kritischer Reaktionen in Mehrphasensystemen durch technische Maßnahmen, Teil 1+2, Henkel KGaA, Universität Dortmund, UMSICHT e.V. Dortmund, Düsseldorf, Oberhausen, 1995

- Westerink 1988 Westerink, Erik-Jan: Heat effects in chemical reactors: Design and stability, 1988, Dissertation, DAI-C 49/03, S. 489, Fall 1988
- Wilcock 1997 Wilcock, E.; Rogers, R.L.: The dynamic effects of Phi during runaway reactions, in Praxis der Sicherheitstechnik, Vol. 4, Frankfurt am Main, Dechema 1997
- Witt 1994 Witt, W.; Jeromin, L.; Deerberg, G.; Schlüter S.: Erhöhung der Prozesssicherheit durch Untersuchung potentieller Betriebsstörungen mittels dynamischer Simulation am Beispiel des Ethoxylierungsprozesses, Chem.-Ing.-Tech. 66, 12, S. 2646-2648, 1994
- Witt 1995a Witt, W.: Workshop: Beherrschung kritischer Reaktionen in Mehrphasensystemen durch technische Maßnahmen, Bonn, 1995
- Witt 1995b Witt, W.; Weinspach, P.-M.; Deerberg, G.; Schwarze, K.; Schlüter, S.; Steiff, A.: Beherrschung kritischer Reaktionen in Mehrphasensystemen durch technische Maßnahmen, Abschlußbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben
- Witt 1995c Witt, W.: Abschlussbericht 13RG 9112: Beherrschung kritischer Reaktionen in Mehrphasensystemen durch technische Maßnahmen, Henkel KGaA, 1995
- Zhang 1996 Zhang, S.X.; Read, N.K.; Ray, W.H.: Runaway phenomena in low-density polyethylene autoclave reactors, Am. Inst. Chem. Eng. J., 42, S. 2911-2925, 1996

A.1 Thermodynamisches Phasengleichgewicht -Messwerte

Tabelle A.1-1 Gleichgewichtsdaten für das Stoffsystem Ethylenoxid/ Dekanol bei drei Temperaturen

lfd. Nr.	Ansatz \tilde{x}_{EO} [mol/mol]	T=60°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=60°C Partial-druck (korrigiert) [bar]	T=90°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=90°C Partial-druck (korrigiert) [bar]	T=120°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=120°C Partial-druck (korrigiert) [bar]
1	0,30	2,11	1,97	3,48	3,32	5,36	5,17
2	0,50	2,89	2,70	5,44	5,22	8,93	8,67
3	0,70	3,92	3,69	7,6	7,33	13,12	12,80
4	0,80	4,43	4,22	8,52	8,28	abreagiert	

Tabelle A.1-2 Gleichgewichtsdaten für das Stoffsystem Ethylenoxid/ Dodekanol bei drei Temperaturen

lfd. Nr.	Ansatz \tilde{x}_{EO} [mol/mol]	T=80°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=80°C Partial-druck (korrigiert) [bar]	T=120°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=120°C Partial-druck (korrigiert) [bar]	T=160°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=160°C Partial-druck (korrigiert) [bar]
1	0,10	0,91	0,75				
2	0,20	1,56	1,39	3,30	3,01	4,74	4,38
3	0,30	2,56	2,41				
4	0,40	3,68	3,39	6,67	6,29	10,29	9,77
5	0,40	4,37	4,16				
6	0,50	5,06	4,89				
7	0,60	5,64	5,32	10,21	9,80	17,70	17,16
8	0,70	6,86	6,63				
9	0,80	6,95	6,60	15,01	14,59	abreagiert	

Tabelle A.1-3 Gleichgewichtsdaten für das Stoffsystem Propylenoxid/ Dekanol bei drei Temperaturen

lfd. Nr.	Ansatz \tilde{x}_{EO} [mol/mol]	T=60°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=60°C Partial-druck (korrigiert) [bar]	T=90°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=90°C Partial-druck (korrigiert) [bar]	T=120°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=120°C Partial-druck (korrigiert) [bar]
1	0,20	1,02	0,87	1,59	1,41	2,29	2,07
2	0,40	1,45	1,28	2,49	2,29	4,15	3,91
3	0,60	1,89	1,69	3,45	3,21	6,12	5,84
4	0,80	2,32	2,07	4,75	4,46	8,80	8,44

Tabelle A.1-4 Gleichgewichtsdaten für das Stoffsystem Propylenoxid/ Tetradekanol bei drei Temperaturen

lfd. Nr.	Ansatz \tilde{x}_{EO} [mol/mol]	T=60°C Gesamt- druck (Mess- wert) [bar]	T=60°C Partial- druck (korrigiert) [bar]	T=90°C Gesamt- druck (Mess- wert) [bar]	T=90°C Partial- druck (korrigiert) [bar]	T=120°C Gesamt- druck (Mess- wert) [bar]	T=120°C Partial- druck (korrigiert) [bar]
1	0,20	0,93	0,79	1,23	1,06	1,49	1,29
2	0,40	1,26	1,10	2,22	2,04	3,71	3,48
3	0,60	1,90	1,72	3,53	3,31	6,05	5,78
4	0,80	2,01	1,78	abreag.		abreag.	

Tabelle A.1-5 Gleichgewichtsdaten für das Stoffsystem Propylenoxid/ Dekansäure bei drei Temperaturen

lfd. Nr.	Ansatz \tilde{x}_{EO} [mol/mol]	T=60°C Gesamt- druck (Mess- wert) [bar]	T=60°C Partial- druck (korrigiert) [bar]	T=90°C Gesamt- druck (Mess- wert) [bar]	T=90°C Partial- druck (korrigiert) [bar]	T=120°C Gesamt- druck (Mess- wert) [bar]	T=120°C Partial- druck (korrigiert) [bar]
1	0,20	0,86	0,59	1,40	1,09	1,98	1,62
2	0,40	1,22	0,91	2,33	1,97	3,5	3,08
3	0,80	2,22	1,78	4,47	3,96	abreag.	

Tabelle A.1-6 Gleichgewichtsdaten für das Stoffsystem Ethylenoxid/ Nonylphenol bei drei Temperaturen

lfd. Nr.	Ansatz \tilde{x}_{EO} [mol/mol]	T=90°C Gesamt- druck (Messwert) [bar]	T=90°C Partial- druck (berechnet) [bar]	T=110°C Gesamt- druck (Messwert) [bar]	T=110°C Partial- druck (berechnet) [bar]	T=130°C Gesamt- druck (Messwert) [bar]	T=130°C Partial- druck (berechnet) [bar]
1	0,18	0,96	0,82	1,39	1,24	1,90	1,74
2	0,27	1,49	1,34	2,15	1,99	2,91	2,74
3	0,40	2,48	2,32	3,49	3,32	4,67	4,48
4	0,51	3,60	3,42	5,05	4,85	6,80	6,58
5	0,60	5,15	4,99	7,38	7,20	9,98	9,79
6	0,70	7,11	6,92	10,20	9,98	13,81	13,56
7	0,90	9,73	9,55	14,79	14,59	21,34	21,12

Tabelle A.1-7 Gleichgewichtsdaten für das Stoffsystem Ethylenoxid/ Laurinsäure bei drei Temperaturen

lfd. Nr.	Ansatz \tilde{x}_{EO} [mol/mol]	T=60°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=60°C Partial-druck (berechnet) [bar]	T=90°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=90°C Partial-druck (berechnet) [bar]	T=120°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=120°C Partial-druck (berechnet) [bar]
1	0,30	1,69	1,56	2,95	2,80	3,91	3,74
2	0,45	2,25	2,10	4,06	3,89	5,86	5,66
3	0,60	3,49	3,33	6,45	6,27	8,85	8,64
4	0,90	5,06	4,84	10,23	9,97	18,82	18,49

Tabelle A.1-8 Gleichgewichtsdaten für das Stoffsystem Ethylenoxid/ Myristinsäure bei drei Temperaturen

lfd. Nr.	Ansatz \tilde{x}_{EO} [mol/mol]	T=80°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=80°C Partial-druck (berechnet) [bar]	T=110°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=110°C Partial-druck (berechnet) [bar]	T=140°C Gesamt-druck (Messwert) [bar]	T=140°C Partial-druck (berechnet) [bar]
1	0,30	2,61	2,46	3,78	3,61	4,91	4,71
2	0,50	4,07	3,88	6,59	6,36	9,20	8,91
3	0,70	6,21	6,00	10,59	10,35	15,92	15,61
4	0,90	7,96	7,69	15,56	15,21	26,01	25,51

A.2 Beschreibung der Änderung des Gemisches mit dem Anlagerungsgrad

Anhand des gleichen Reaktionsprinzips der Alkoxilierungsreaktionen war es möglich, eine allgemeingültige schematische Methode zu entwickeln, mit der sich die jeweilige Änderung der Zusammensetzung der Strukturgruppen und die Strukturgruppenhäufigkeit in Abhängigkeit von Stoffsystem und Anlagerungsgrad erfassen läßt. Zunächst wird die Strukturgruppenaufgliederung vorgenommen, wobei zum Beispiel die Strukturgruppenmatrix des Stoffsystems Ethylenoxid / FettsäureC12 für die UNIFAC Methode folgendes Aussehen hat:

Tabelle A.2-1 Strukturgruppenmatrix für UNIFAC, für das Stoffsystem Ethylenoxid/FettsäureC12

	CH ₃	CH ₂	COOH	CH ₂ O	CH ₂ COO	OH	CH ₂ OCH ₂
Ethylenoxid	0	0	0	0	0	0	1
Fettsäure	1	10	1	0	0	0	0
EO₁-FS	1	11	0	0	1	1	0
EO₂-FS	1	12	0	1	1	1	0

Die Berechnung ist für alle Stoffsysteme identisch. Sie soll am nachfolgenden Beispiel eines Programmauszuges für das System der Strukturgruppen gemäß Tabelle A.2-1 erläutert werden. Es findet eine Unterscheidung zwischen Strukturgruppen, die in ihrer Häufigkeit unabhängig oder abhängig vom Anlagerungsgrad sind, statt. Ist sie unabhängig vom Anlagerungsgrad, ergibt sich die Häufigkeit der Strukturgruppe aus der Strukturgruppenhäufigkeit des Produktes einfachen Anlagerungsgrades. Liegt dagegen eine Abhängigkeit der Strukturgruppe vom Anlagerungsgrad vor, ergibt sich die Häufigkeitsanzahl der Strukturgruppe aus der

Differenz der Häufigkeiten im Produkt zweifachen und einfachen Anlagerungsgrades unter Berücksichtigung des jeweiligen aktuellen Anlagerungsgrad.

```

                                UNIFAC-Strukturgruppenmatrix
S_G =      0, 0, 0, 0, 0, 0, 1;  Ethylenoxid
           1, 10, 1, 0, 0, 0, 0;  Fettsäure C12
           1, 11, 0, 0, 1, 1, 0;  Produkt mit AGrad = 1
           1, 12, 0, 1, 1, 1, 0]; Produkt mit AGrad = 2
S_G(5,:) = S_G(2,:);           Es wird eine fünfte Zeile der Matrix erzeugt und gleich der
                                zweiten Zeile der Matrix gesetzt.
A(1,:) = S_G(3,:)-S_G(5,:);    Differenzbildung zwischen der Strukturgruppenhäufigkeit
                                des Produktes ersten Anlagerungsgrades und dem
                                Edukt B (FSC12)
A(2,:) = S_G(4,:)-S_G(5,:);    Differenzbildung zwischen der Strukturgruppenhäufigkeit
                                des Produktes zweiten Anlagerungsgrades und dem
                                Edukt B (FSC12)

n = columns(S_G);              n = Spaltenzahl der Matrix
for i = 1:n
                                Schleife die alle auftretenden Strukturgruppen
                                nacheinander durchläuft
    if (A(1,i) == A(2,i))
                                bei Unabhängigkeit der Strukturgruppenhäufigkeit vom
                                Anlagerungsgrad
        S_G(2,i) = S_G(3,i);    Strukturgruppenhäufigkeit des Produktes immer gleich
                                der des gegebenen Produktes ersten Anlagerungsgrades
    else
        Delta(i) = A(2,i)-A(1,i);  auftretende Differenz der Strukturgruppenhäufigkeit
                                    zwischen dem ersten und dem zweiten Anlagerungsgrad
        S_G(2,i) = S_G(3,i) + (AGrad-1)*Delta(i);
                                    Strukturgruppenhäufigkeit des
                                    Produktes = Strukturgruppenhäufigkeit im Produkt ersten
                                    Anlagerungsgrades plus (Anlagerungsgrad minus 1) mal
                                    dem zugehörigen Delta für diese Strukturgruppe
    if (AGrad < 1 && S_G(2,i) < 0)  Sonderfall falls der Anlagerungsgrad kleiner als
                                    eins ist
        S_G(2,i) = S_G(5,i);
    endif
endfor

```

A.3 Beschreibung der Octave-Funktionen

A.3.1 Allgemeine Hinweise zu den Funktionsbeschreibungen

Alle vektoriellen Inputgrößen sind stets als Spaltenvektoren zu definieren. Die in den Beschreibungen angegebenen Einheiten sind in der angegebenen Form zu verwenden. Optionale Parameter sind in geschweifte Klammern gefasst.

A.3.2 Einstellungen in .octaverc

Zur problemlosen Benutzung der Funktionen sind die folgenden Variablen in der .octaverc mit den angegebenen Werten zu belegen:

```

warn_comma_in_global_decl = 0
do_fortran_indexing = 1

```

```
empty_list_elements_ok = 1
ok_to_lose_imaginary_part = 1
prefer_column_vectors = 1
```

A.3.3 antoine

Verwendung

```
res = antoine(konst,T);
```

Beispielaufruf

```
ps = antoine (Ant_Eo,370);
```

Beschreibung

Ermittelt die Dampfdrücke der reinen Komponenten mit der Antoine-Gleichung.

Eingabeparameter

konst	-	Matrix der Antoine-Konstanten	Matrix
T	[K]	Temperatur	Skalar

Rückgabeparameter

res	[]	Sättigungsdampfdruck der Komponenten	Vektor
-----	-----	--------------------------------------	--------

A.3.4 batch

Verwendung

```
[p,T,Nliq,Ngas,xstern,t] = batch (sdfile, pggmodel, dichte {, x0Eo, T0, fuell});
```

Beispielaufruf

```
[p,T,Nliq,Ngas,xstern,t] = batch („eo_phitec“, „unifac“, „rho1fluid“ {, 0.5, 273, 0.7});
```

Beschreibung

Simulationsmodell eines adiabaten Satzreaktors.

Bei Vorgabe von fünf bzw. sechs Inputparametern (anstatt nur der beiden drei) kann die Funktion auch zur Berechnung der Sicherheitsgrenze dienen. Dann erfolgt der Aufruf aber über die Funktionen ‚sich‘ oder ‚sichfuell‘.

Eingabeparameter

sdfile	-	Datei mit den Stoffdaten	String
pggmodel	-	Phasengleichgewichtsmodell = „Henry“: nach Henry-Gesetz = „Unifac“: nach Unifac = „ModUnifac“: nach Modified Unifac	String
dichte	-	Berechnungsmethode für die Gemischdichte = „Hesa“: nach Hesa = „Dichtemixer“: nach der Regel von Amagat = „Rho1fluid“: nach der 1-Fluid-Approximation = „Dichtekorr“ nach einer mittels Messwerten angepassten Dichtekorrelation	String
x0Eo	[kmol/kmol]	vorzugebender Molenbruch an Eo (optional), Übergabe aus sich	Skalar
T0	[K]	vorzugebende Starttemperatur (optional), Übergabe aus sich	Skalar
fuell	-	Füllgrad (optional), Übergabe aus sich	Skalar

Rückgabeparameter

p	[bar]	Reaktordrücke	Vektor
T	[K]	Temperaturen	Vektor
Nliq	[kmol]	Molmengen Liquidphase (alle Spezies in t)	Matrix
Ngas	[kmol]	Molmengen Gasphase (alle Spezies in t)	Matrix
xstern	[kmol/kmol]	PGG-Molenbrüche Liquid	Matrix

t	[s]	(alle Übergangs-komponenten in t) Zeit (Integrationsintervall)	Vektor
Globale Variablen			
Mol	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor
M	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies als Funktion des Anlagerungsgrades	Vektor
Tkrit	[K]	kritische Temperatur der Spezies	Vektor
pkrit	[bar]	kritischer Druck der Spezies	Vektor
vkrit	[m ³ /kmol]	kritisches Volumen der Spezies	Vektor
zkrit	-	kritischer Realfaktor der Spezies	Vektor
w	-	azentrischer Faktor	Vektor
pgg_model	-	Phasengleichgewichtsmodell = „Henry“: nach Henry-Gesetz = „Unifac“: nach Unifac = „ModUnifac“: nach Modified Unifac	String
AGrad	-	Anlagerungsgrad	Skalar
S_G	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac	Matrix
S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten	Matrix
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für krit. Stoff- konstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpi	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
AGradmax	-	maximaler Anlagerungsgrad	Skalar
PT	[bar]	Gasdruck	Skalar
p2	[Pa]	Gesamtdruck	Skalar
Nliq0	[kmol]	Ausgangsstoffmenge in der Liquidphase	Vektor
Ngas0	[kmol]	Ausgangsstoffmenge in der Gasphase	Vektor
VR	[m ³]	Reaktorvolumen	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar
kla	[1/s]	Stoffübergangskoeffizient Liquidphase	Vektor
fuell	-	Reaktorfüllstand	Skalar
tend	[s]	Ende des Integrationsintervalls	Skalar
tsteps	-	Anzahl der Zeitschritte	Skalar
p0Eo	[kPa]	Ausgangsdruck Ethylen-/Propylenoxid	Skalar
dichEO	-	Konstanten zur Dichteberechnung nach ChemCad für Ethylen-/Propylenoxid	Vektor
dichFS	-	Konstanten zur Dichteberechnung nach ChemCad für Fettstoff	Vektor
N	-	Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten	Vektor
edukt	-	Anzahl der Edukte	Skalar
Tsliq	-	Siedetemperatur bei Normaldruck	Vektor
whichxstern	-	Index	Skalar
pI	[bar]	Inertgasdruck	Skalar
Nliq4	[kmol]	Stoffmenge an gelöstem Inertgas im Liquid	Skalar
Ngas4	[kmol]	Stoffmenge an Inertgas in der Gasphase	Skalar
Aufgerufene Unterfunktionen			
sdfile		Stoffdatenfile	
struktur		Anpassung der Strukturgruppenaufteilung in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	
krit		Berechnung der kritischen Stoffdaten	
fundek		Funktionsdeklaration	
unifac		Berechnung des Phasengleichgewichts nach der Unifac-Methode	
antoine		Berechnung des Dampfdrucks nach Antoine	
psChem		Berechnung des Dampfdrucks nach ChemCAD	

henry	Berechnung des Phasengleichgewichts nach der Henry-Methode
modunifac	Berechnung des Phasengleichgewichtes nach der modified Unifac-Methode
rho1fluid	Berechnung der Gemischdichte nach der 1-Fluid-Approximation
dichte1fluid	Aufruf der Funktion „rho1fluid“
dichte1fluidneu	Aufruf der Funktion „rho1fluid“ in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad
dichteChem	Berechnung der Reinstoffdichte nach ChemCAD
dichtemixer	Berechnung der Gemischdichte nach der Regel von Amagat
dichtehesa	Berechnung der Gemischdichte nach Hesa
dichtekorr	Berechnung der Dichte von Stoff A nach einer Dichtekorrelation
fundekbatch	Aufruf des DASSL-Solvers
s_grafskal	graphische Darstellung der Ergebnisse für den RunAway

Bemerkungen

Optional können verschiedene Funktionen für die Dichteberechnung bzw. das Phasengleichgewichtsmodell ausgewählt werden. Die Wahl der Berechnungsmethode für die Dichte beeinflusst dabei in einem erheblichen Maß die Berechnungszeit und –genauigkeit.

A.3.5 cp

Verwendung

res = cp(T);

Beispielaufruf

cpwert = cp(370);

Beschreibung

Definiert einen konstanten Wert für die spezifische Wärmekapazität.

Eingabeparameter

T	[K]	Temperatur	Skalar
---	-----	------------	--------

Rückgabeparameter

res	[]	spezifische Wärmekapazität	Skalar
-----	-----	----------------------------	--------

A.3.6 cpideal

Verwendung

cp = cpideal (SG,SP,T,M);

Beispielaufruf

cp = cpideal (SG,SP, 373,M);

Beschreibung

Funktion zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität eines idealen Gases. Die Berechnungsgleichungen wurden dem VDI-Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da) entnommen. Die Werte für die Strukturparameter-Matrix stammen aus der Tabelle 5 auf der Seite Da 24.

Eingabeparameter

SG	-	Spezies-Strukturgruppen-Matrix	Matrix
SP	-	Strukturparameter-Matrix (a,b,c,d)	Matrix
T	[K]	Temperatur	Skalar
M	[kg/kmol]	molare Massen	Vektor

Rückgabeparameter

cp	[kJ/(kg*K)]	spezifische Wärmekapazität	Vektor
----	-------------	----------------------------	--------

A.3.7 cpkorr

Verwendung

res = cpkorr (T,p,xx,Mneu);

Beispielaufruf

cpwert = cpkorr(340,100e5,x,M);

Beschreibung

Berechnet die spezifische Wärmekapazität nach der Methode von Rihani und Doraiswamy [VDI Wärmeatlas, Da23ff].

Eingabeparameter

T	[K]	Temperatur	Skalar
p	[bar]	Druck	Skalar
xx	[kmol/kmol]	Molenbruch	Vektor
Mneu	[kg/kmol]	molare Masse	Vektor

Rückgabeparameter

res	[]	spezifische Wärmekapazität	Skalar
-----	-----	----------------------------	--------

Globale Variablen

SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für die kritischen Größen, in Abhängigkeit vom jeweiligen Anlagerungsgrad	Matrix
SPkrit	-	Strukturparametermatrix für die kritischen Größen	Matrix
Tsliq	[K]	Siedetemperatur der Spezies	Vektor
SGcpi	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für die ideale Wärmekapazität	Matrix
SPcpi	-	Strukturparametermatrix für die ideale Wärmekapazität	Matrix
M	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor

Aufgerufene Unterfunktionen

krit	Berechnet die kritischen Stoffdaten.
cpideal	Berechnet den idealen Anteil an der spezifischen Wärmekapazität.
cpqliq	Berechnet den realen Anteil der spezifischen Wärmekapazität.

A.3.8 cqliq

Verwendung

cp = cqliq (T, p, M, Tkrit, pkrit, w, cpideal);

Beispielaufruf

cp = cqliq (373, 8.5, M, Tkrit, pkrit, w, cpideal);

Beschreibung

Berechnung der spezifischen Wärmekapazität realer Flüssigkeiten. Die Berechnungsgleichungen wurden dem VDI-Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da) entnommen. Der Realanteil der spezifischen Wärmekapazität wird mit den im mfile ‚tab6u7.m‘ hinterlegten Matrizen berechnet, die den Tabellen 6 u. 7 auf den Seiten Da 25 und 26 entsprechen. Falls eine Interpolation in diesen Tabellen nicht möglich ist, wird mit der Näherung nach BONDI (Da 26) gearbeitet.

Eingabeparameter

T	[K]	Temperatur	Skalar
p	[bar]	Druck	Skalar
M	[kg/kmol]	molare Massen	Vektor
Tkrit	[K]	kritische Temperatur	Vektor
pkrit	[bar]	kritischer Druck	Vektor
w	-	azentrischer Faktor	Vektor
cpideal	[kJ/(kg*K)]	Idealanteil der spezifischen Wärmekapazität	Vektor

Rückgabeparameter

cp	[kJ/(kg*K)]	spezifische Wärmekapazität	Skalar
----	-------------	----------------------------	--------

Aufgerufene Unterfunktionen

tab6u7

Matrizen für die Berechnung des Realteils der spezifischen Wärmekapazität (VDI Wärmeatlas, Seiten Da 25/26, Tabellen 6 und 7)

A.3.9 cpliqpol

Verwendung

cppol = cpliqpol (T0, Tend, Tsteps, pm, grad);

Beispielaufruf

cpliqpol (T0, Tend, Tsteps, 4.5, 3);

Beschreibung

Die Funktion bestimmt das Polynom für die Approximation der realen Wärmekapazität eines Liquids. Grundlage für die Approximation ist die Funktion „cpliq“, die sich auf den Berechnungsweg nach VDI-Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da) stützt.

Eingabeparameter

T0	[K]	Anfangstemperatur des Berechnungsintervalls	Skalar
Tend	[K]	Endtemperatur des Berechnungsintervalls	Skalar
Tsteps	-	Berechnungsschrittweite im Intervall	Skalar
pm	[bar]	mittlerer Druck	Skalar
grad	-	Grad des Polynoms	Skalar

Rückgabeparameter

cppol	-	Approximationspolynom für die Wärmekapazität	Matrix
-------	---	--	--------

Globale Variablen

SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Größen	Matrix
SPkrit	-	Strukturparametermatrix für kritische Größen	Matrix
Tskrit	[K]	Siedetemperatur der Spezies	Vektor
M	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor
Mol	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor
SGcpi	-	Spezies-Strukturparametermatrix für die ideale Wärmekapazität	Matrix
SPcpi	-	Strukturparametermatrix für die ideale Wärmekapazität	Matrix
Mliq	[kg/kmol]	Molmassen der im Liquid vorkommenden Spezies	Vektor

Aufgerufene Unterfunktionen

krit	Berechnung der kritischen Parameter
cpideal	Berechnung des idealen Anteils der Wärmekapazität
cpliq	Berechnung des realen Anteils der Wärmekapazität

A.3.10 cpquad

Verwendung

[dHR_in_Abh_von_T] = cpquad (sdfile);

Beispielaufruf

cpquad(„eo_phitec“);

Beschreibung

Programm integriert den gemittelten cp-Wert von EO, FA und Produkt im Temperaturintervall [Tu:To] und addiert den erhaltenen Wert zu der dHR0 Standardreaktionsenthalpie, die mit dem Ansatz von Joback ("The Properties of Liquid and Gases", S.154) ermittelt wurde. Der cp-Wert wird mit Hilfe der Tabellen 6 und 7 aus dem VDI Wärmeatlas bestimmt.

Eingabeparameter

sdfile	-	Datei mit den Stoffdaten	String
--------	---	--------------------------	--------

Rückgabeparameter

dHR_in_Abh_von_T	[kJ/kmol]	Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur	Skalar
------------------	-----------	---	--------

Globale Variablen

AGrad	-	Anlagerungsgrad	Skalar
SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für krit. Stoffkonstanen	Matrix
S_G	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac	Matrix
S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für krit. Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
M	[kmol]	Molmassen der Spezies in Abhängigkeit vom AGrad Vektor	
Tu	[K]	untere Temperatur für Integrationsintervall	Skalar
To	[K]	obere Temperatur des Integrationsintervalls	Skalar
cpPolynom	[kJ/(kg*K)]	Rückgabewert der aufgerufenen Unterfunktion cp_pol	Matrix

Aufgerufene Unterfunktionen

sdf	Stoffdatenfile
reaksyst	Reaktionssystemfile
quadFkt	Berechnung des mittleren cp-Wertes bei einer bestimmten Temperatur
struktur	Anpassung der Strukturgruppenaufteilung in Abhängigkeit vom AGrad
cp_pol	cp-Wert-Berechnung in gegebenem Temperaturintervall
quad	Octave-Funktion zur Integration einer nichtlinearen Funktion mit einer Variablen unter Gebrauch von Quadpack
dhr0	Berechnung der Standardreaktionsenthalpie nach der Methode von Joback

A.3.11 cpreal**Verwendung**

cp = cpreal (SG, SP, T, p, M, Tkrit, pkrit, w);

Beispielaufruf

cpreal (SG, SP, 340, 5, M, Tkrit, pkrit, w)

Beschreibung

Berechnung der spezif. Wärmekapazität eines realen Gases. Die Berechnungsgleichungen wurden dem VDI-Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da) entnommen. Die Werte für die Strukturparameter-Matrix wurden der Tabelle 5 auf Seite Da 24 entnommen. Der Realgasanteil der spez. Wärmekapazität wird mit den im mfile tab6u7.m hinterlegten Matrizen berechnet, die den Tabellen 6 u. 7 auf den Seiten Da 25 u. 26 entsprechen.

Eingabeparameter

SG	[-]	Spezies-Strukturgruppen-Matrix	Matrix
SP	[-]	Strukturparameter-Matrix (a,b,c,d)	Matrix
T	[K]	Temperatur	Skalar
p	[bar]	Druck	Skalar
M	[kg/kmol]	molare Massen	Vektor
Tkrit	[K]	kritische Temperatur	Vektor
pkrit	[bar]	kritischer Druck	Vektor
w	-	azentrischer Faktor (Pitzer)	Vektor

Rückgabeparameter

cp	[kJ/(kg*K)]	spez. Wärmekapazität	Vektor
----	-------------	----------------------	--------

A.3.12 cp_pol

Verwendung

cp_pol(T1, T2, sdfilename);

Beispielaufruf

cp_pol(373, 473, „eo_phitec“);

Beschreibung

Die Funktion berechnet im Intervall [T1...T2] cp-Werte aus dem Ideal- und Realanteil mit Hilfe der Funktionen cpideal und cpliq.

Eingabeparameter

T1	[K]	untere Intervallgrenze	Skalar
T2	[K]	obere Intervallgrenze	Skalar
sdfilename	-	Datei mit den Stoffdaten	String

Rückgabeparameter

res	[kJ/(kg*K)]	spezifische Wärmekapazität	Vektor
-----	-------------	----------------------------	--------

Globale Variablen

SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für die kritischen Größen, in Abhängigkeit vom jeweiligen Anlagerungsgrad	Matrix
S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac, in Abhängigkeit vom jeweiligen Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für die ideale Wärmekapazität, in Abhängigkeit vom jeweiligen Anlagerungsgrad	Matrix
AGrad	-	Anlagerungsgrad	Skalar
AGradmax	-	maximaler Anlagerungsgrad	Skalar
M	-	Molmassen der Spezies	Vektor

Aufgerufene Unterfunktionen

sdfilename	Stoffdatenfile
fundek	Modul mit mehreren Funktionen
tab6u7	Tabellen 6 und 7 aus dem VDI Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da 25 und 26)
struktur	Anpassung der Strukturgruppenmatrix in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad
krit	Berechnung der kritischen Parameter
cpideal	Berechnung des idealen Anteils der spezifischen Wärmekapazität
cpliq	Berechnung des realen Anteils der spezifischen Wärmekapazität
plot	Ausgabe des Ergebnisses in graphischer Form

A.3.13 deltahv

Verwendung

dhv = deltahv (Ts, Tcrit, T, pcrit, M);

Beispielaufruf

dhv = deltahv (Ts, Tcrit, T0, pcrit, M);

Beschreibung

Berechnet die spezifische Verdampfungsenthalpie reiner Stoffe als Funktion der Temperatur. Die Berechnungsgleichungen wurden dem VDI-Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Da 22) entnommen.

Eingabeparameter

Ts	[K]	Siedetemperatur	Skalar
Tcrit	[K]	kritische Temperatur	Skalar
T	[K]	Temperatur	Skalar
pcrit	[bar]	kritischer Druck	Skalar

M	[kg/kmol]	molare Masse	Skalar
---	-----------	--------------	--------

Rückgabeparameter

dhv	[kJ/kg]	spez. Verdampfungsenthalpie	Skalar
-----	---------	-----------------------------	--------

A.3.14 dhr0

Verwendung

dhr0;

Beispielaufruf

dhr0;

Beschreibung

Die Funktion berechnet die Standardbildungsenthalpie für einen Reinstoff.

Rückgabeparameter

res	[kJ/kg]	Standardbildungsenthalpie	Skalar
-----	---------	---------------------------	--------

Globale Variablen

SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für krit. Stoffkonstanten	Matrix
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für krit. Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SPJoback	-	Spezies-Strukturparametermatrix für die Methode von Joback	Matrix
AGrad	-	Anlagerungsgrad	Skalar

A.3.15 dichte

Verwendung

rho = dichte (Tkrit, pkrit, w, M, T, p);

Beispielaufruf

rho = dichte (Tkrit, pkrit, w, M, T0, p0);

Beschreibung

Die Funktion berechnet die Dichte von überhitzten Gasen und unterkühlten Flüssigkeiten. Die Berechnungsgleichungen wurden dem VDI-Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da 15) entnommen. Eine Anwendung auf siedende Flüssigkeit und gesättigten Dampf ist möglich, wird aber nicht empfohlen.

Eingabeparameter

Tkrit	[K]	kritische Temperatur	Vektor
pkrit	[Pa]	kritischer Druck	Vektor
w	-	azentrischer Faktor (Pitzer)	Vektor
M	[kg/kmol]	molare Masse	Vektor
T	[K]	Temperatur	Skalar
p	[Pa]	Druck	Skalar

Rückgabeparameter

rho	[kg/m ³]	Dichte	Skalar
-----	----------------------	--------	--------

A.3.16 dichteChem

Verwendung

res = dichteChem (dichtek,T,MW);

Beispielaufruf

dichte1 = dichteChem (dichEO,T0,M(1));

Beschreibung

Berechnet die Dichte eines Reinstoffes in Abhängigkeit von der Temperatur nach der Formel 105 aus ChemCAD.

Eingabeparameter

dichtek	-	Dichtekonstanten für die Formel 105 aus ChemCAD	Vektor
T	[K]	Temperatur	Skalar
MW	[kg/kmol]	molare Masse	Vektor

Rückgabeparameter

res	[kg/m ³]	Dichte des Reinstoffes in Abhängigkeit von der Temperatur	Skalar
-----	----------------------	---	--------

A.3.17 dichtehesa

Verwendung

res = dichtehesa (T);

Beispielaufruf

dichte = dichtehesa(T0);

Beschreibung

Die Funktion berechnet die Dichte einer Flüssigkeit nach der Dichtekorrelation aus Hesa.

Eingabeparameter

T	[K]	Temperatur	Skalar
---	-----	------------	--------

Rückgabeparameter

res	[kg/m ³]	Dichte	Skalar
-----	----------------------	--------	--------

A.3.18 dichtekorr

Verwendung

res = dichtekorr (T);

Beispielaufruf

dichte = dichtekorr (T0);

Beschreibung

Diese Funktion enthält eine Dichtekorrelation die durch Anpassung bestehender Modelle zur Dichteberechnung anhand von Versuchsergebnissen erhalten wurde. Nähere Erläuterungen zu dieser Korrelation sind der entsprechenden Studienarbeit bzw dem Kapitel zur Dichteberechnung innerhalb dieser Studienarbeit zu entnehmen.

Eingabeparameter

T	[K]	Temperatur	Skalar
---	-----	------------	--------

Rückgabeparameter

res	[kg/m ³]	Dichte von Ethylenoxid	Skalar
-----	----------------------	------------------------	--------

globale Variablen

f_rho	[%]	Parameterunsicherheit für die Dichteberechnung	Skalar
-------	-----	--	--------

A.3.19 dichtemixer

Verwendung

res = dichtemixer (dichte1, dichte2, xEo)

Beispielaufruf

dichte = dichtemixer (dichte1,dichte2,x);

Beschreibung

Berechnet die mittlere Dichte eines Zweistoffgemisches nach der Regel von Amagat.

Eingabeparameter

dichte1	[kg/m ³]	Dichte der ersten Komponente	Skalar
dichte2	[kg/m ³]	Dichte der zweiten Komponente	Skalar
xEo	[kmol/kmol]	Molenbruch der ersten Komponente	Skalar

Rückgabeparameter

res	[kg/m ³]	Mischungsdichte	Skalar
-----	----------------------	-----------------	--------

A.3.20 dichte1fluid

Verwendung

res = dichte1fluid (x,T,p);

Beispielaufruf

dichte = dichte1fluid(x,T0,100e5);

Beschreibung

Ruft die Funktion zur Berechnung der Dichte eines Liquids nach der 1-Fluid-Approximation auf.

Eingabeparameter

x	[kmol/kmol]	Molenbruch der Komponenten	Vektor
T	[K]	Temperatur	Skalar
p	[Pa]	Druck	Skalar

Rückgabeparameter

res	[kg/m ³]	Dichte	Skalar
-----	----------------------	--------	--------

Aufgerufene Unterfunktionen

krit		Berechnung der kritischen Stoffparameter.
rho1fluid		Berechnung der Dichte nach der 1-Fluid-Approximation.

A.3.21 dichte1fluidneu

Verwendung

res = dichte1fluidneu (x,T,p,SGkritneu,M);

Beispielaufruf

dichte = dichte1fluidneu (x,,T0,100e5,SGkritneu,M);

Beschreibung

Ruft die Funktion zur Berechnung der Dichte eines Liquids nach der 1-Fluid-Approximation auf, wobei zwei zusätzliche Eingabeparameter auftreten.

Eingabeparameter

x	[kmol/kmol]	Molenbruch der Komponenten	Vektor
T	[K]	Temperatur	Skalar
p	[Pa]	Druck	Skalar
SGkritneu	-	Strukturgruppenmatrix für die Bestimmung der kritischen Stoffparameter	Matrix
M	[kg/kmol]	molare Masse	Vektor

Rückgabeparameter

res	[kg/m ³]	Dichte	Skalar
-----	----------------------	--------	--------

Aufgerufene Unterfunktionen

krit Berechnung der kritischen Stoffparameter.
rho1fluid Berechnung der Dichte nach der 1-Fluid-Approximation.

A.3.22 druckm

Verwendung

[matp, matx]= druckm (sdfile, model, file);

Beispielaufruf

[matp, matx]= druckm („eo_phitec“, “b“, “test“);

Beschreibung

Bestimmt die Sicherheitsgrenze für einen adiabaten Satzreaktor mit Hilfe des Druckmaximumkriteriums.

Eingabeparameter

sdfile	-	Datei mit den Stoffdaten	String
model	-	Model für rationellen Aktivitätskoeffizient	String
		= "a": $\gamma(x_A)=1$ $F(x_A)=1$	
		= "b": $\gamma(x_A)=1+A*x_A$ $F(x_A)=(1+2*A*x_A)/(1+A*x_A)$	
		= "c": $\gamma(x_A)=\exp(A*x_A)$ $F(x_A)=1+A*x_A$	
		= "d": $\gamma(x_A)=\exp(A*x_A^2)$ $F(x_A)=1+A*x_A^2$	
		= "e": $\gamma(x_A)=\exp(A*(x_A^2-2*x_A))$ $F(x_A)=1+2*A*x_A^2-2*A*x_A$	
file	-	Filename zum Speichern der Daten	String

Rückgabeparameter

matp	= [T0vec, p0vec]		
matx	= [T0vec, x0vec]		
T0vec	[K]	diskrete Temperaturwerte	Vektor
x0vec	[kmol/kmol]	Anfangsmolenbruch = f(T0)	Vektor
p0vec	[kPa]	Anfangsdruck = f(T0)	Vektor

Globale Variablen

T0	[K]	Temperatur	Skalar
VG0	[m ³]	Anfangsgasvolumen	Skalar
rhoL0	[kg/m ³]	Anfangsliquiddichte	Skalar
pi0	[kPa]	Anfangsdruck des Inertgases	Skalar
MgesL0	[kg]	Anfangsliquidgesamtmasse	Skalar
Nliq0	[kmol]	Anfangsstoffmengen im Liquid	Vektor
M	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor

Aufgerufene Unterfunktionen

dichtehesa(T0) Dichteberechnung nach der Methode aus HESA
fsolve Funktion fsolve löst nichtlineare Gleichungssysteme

A.3.23 fileplot

Verwendung

fileplot(file {, termtype});

Beispielaufruf

fileplot(„test“);

Beschreibung

Erzeugt eine Datei aus der Gnuplot-Darstellung. In der Grundeinstellung: Postscript-Format.

Eingabeparameter

file	-	Dateiname ohne Extension	String
------	---	--------------------------	--------

termtype	-	Terminaltyp (optional)	String
		= "Ps": Postscript	
		= "Latex": Latex	
		= "Gif": Gif	
		= "PNG": PNG	
		= "Fig": Fig	
		= "Tgif": Tgif	

A.3.24 fundek

Verwendung

fundek;

Beispielaufruf

fundek;

Beschreibung

Ist eine Modul das verschiedene Funktionen enthält, unter anderem zur Dichte- und cp-Wert-Berechnung.

Aufgerufene Unterfunktionen

dichtehesa	Berechnen der Dichte nach der Dichtekorrelation aus Hesa
dichteChem	nach Formel 105 aus ChemCad wird eine temp.-abhängige Dichte berechnet
dichtemixer	Mischungsdichte nach der Regel von Amagat
rate	Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung
henry	Phasengleichgewichtsbeziehung nach dem Henry-Gesetz
henryinert	Phasengleichgewichtsbeziehung nach dem Henry-Gesetz für das Inertgas
antoine	Dampfdruckgleichung von Antoine
psChem	Dampfdruckberechnung nach ChemCAD
cp	Korrelation für cp (konstanter Wert)
cpkorr	neue cp Routine aus VDI-Wärmeatlas
dichte1fluid	Dichteberechnung nach der rho-1-fluid-Approximation
dichte1fluidneu	Dichteberechnung nach der rho-1-fluid-Approximation unter Übergabe zweier zusätzlicher Parameter
SiedetempJoback	Siedetemperaturberechnung nach der Methode von Joback

A.3.25 f_a

Verwendung

y = f_a(x);

Beispielaufruf

[x]= fsolve("f_a",x);

Beschreibung

Diese Funktion enthält das Modell a ($\gamma(x_A)=1$ und $F(x_A)=1$) für die Berechnung des rationellen Aktivitätskoeffizienten, zur Bestimmung der Sicherheitsgrenze für einen adiabaten Satzreaktor mit Hilfe des Druckmaximumkriteriums.

Eingabeparameter

x = [x0Eo; 0.2; 400; 120; Nliq0(1); Nliq0(2)];	mit	Vektor
x(1)= x0Eo ;	-	Anfangsmolenbruch an Stoff A
x(2)= xmaxEo ;	-	maximaler Molenbruch an Stoff A
x(3)= Tmax ; [K]		maximale Temperatur
x(4)= DTad [K]		adiabatischer Temperaturanstieg

Rückgabeparameter

y Lösung für das Modell a

globale Variablen

A	-	rationeller Aktivitätskoeffizient	Skalar
T0	[K]	Starttemperatur	Skalar
dHr	[kJ/kmol]	Reaktionsenthalpie	Skalar
cp_wert	[kJ/(kg*K)]	spezifische Wärmekapazität	Skalar
He0	[kPa]	Henrykonstante	Skalar
EHen	[kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar
psich	[bar]	Ansprechdruck Sicherheitsventil	Skalar
fuell	-	Reaktorfüllstand	Skalar
M	[kg/kmol]	Molmassen	Vektor
pI0	[kPa]	Anfangsdruck Inertgas	Skalar
Nliq0	[kmol]	Ausgangsstoffmengen in der Liquidphase	Vektor
MgesL0	[kg]	Ausgangsgesamtmasse der Liquidphase	Skalar
edukt	-	Eduktanzahl	Skalar

A.3.26 f_b

Verwendung

$y = f_b(x);$

Beispielaufruf

$[x] = \text{fsolve}('f_b', x);$

Beschreibung

Diese Funktion enthält das Modell b ($\gamma(x_A) = 1 + A \cdot x_A$ und $F(x_A) = (1 + 2 \cdot A \cdot x_A) / (1 + A \cdot x_A)$) für die Berechnung des rationellen Aktivitätskoeffizienten, zur Bestimmung der Sicherheitsgrenze für einen adiabaten Satzreaktor mit Hilfe des Druckmaximumkriteriums.

Eingabeparameter

$x = [x0Eo; 0.2; 400; 120; Nliq0(1); Nliq0(2)];$	mit		Vektor
$x(1) = x0Eo;$	-	Anfangsmolenbruch an Stoff A	Skalar
$x(2) = xmaxEo;$	-	maximaler Molenbruch an Stoff A	Skalar
$x(3) = Tmax;$	[K]	maximale Temperatur	Skalar
$x(4) = DTad$	[K]	adiabatischer Temperaturanstieg	Skalar

Rückgabeparameter

y Lösung für das Modell b

globale Variablen

A	-	rationeller Aktivitätskoeffizient	Skalar
T0	[K]	Starttemperatur	Skalar
dHr	[kJ/kmol]	Reaktionsenthalpie	Skalar
cp_wert	[kJ/(kg*K)]	spezifische Wärmekapazität	Skalar
He0	[kPa]	Henrykonstante	Skalar
EHen	[kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar
psich	[bar]	Ansprechdruck Sicherheitsventil	Skalar
fuell	-	Reaktorfüllstand	Skalar
M	[kg/kmol]	Molmassen	Vektor
pI0	[kPa]	Anfangsdruck Inertgas	Skalar
Nliq0	[kmol]	Ausgangsstoffmengen in der Liquidphase	Vektor
MgesL0	[kg]	Ausgangsgesamtmasse der Liquidphase	Skalar
edukt	-	Eduktanzahl	Skalar

A.3.27 f_c

Verwendung

$y = f_c(x);$

Beispielaufruf

[x]= fsolve("f_c",x);

Beschreibung

Diese Funktion enthält das Modell c ($\gamma(x_A) = \exp(A \cdot x_A)$ und $F(x_A) = 1 + A \cdot x_A$) für die Berechnung des rationellen Aktivitätskoeffizienten, zur Bestimmung der Sicherheitsgrenze für einen adiabaten Satzreaktor mit Hilfe des Druckmaximumkriteriums.

Eingabeparameter

x = [x0Eo; 0.2; 400; 120; Nliq0(1); Nliq0(2)];	mit	Vektor
x(1)= x0Eo ; -	Anfangsmolenbruch an Stoff A	Skalar
x(2)= xmaxEo ; -	maximaler Molenbruch an Stoff A	Skalar
x(3)= Tmax ; [K]	maximale Temperatur	Skalar
x(4)= DTad [K]	adiabatischer Temperaturanstieg	Skalar

Rückgabeparameter

y Lösung für das Modell c

globale Variablen

A	-	rationeller Aktivitätskoeffizient	Skalar
T0	[K]	Starttemperatur	Skalar
dHr	[kJ/kmol]	Reaktionsenthalpie	Skalar
cp_wert	[kJ/(kg*K)]	spezifische Wärmekapazität	Skalar
He0	[kPa]	Henrykonstante	Skalar
EHen	[kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar
psich	[bar]	Ansprechdruck Sicherheitsventil	Skalar
fuell	-	Reaktorfüllstand	Skalar
M	[kg/kmol]	Molmassen	Vektor
pI0	[kPa]	Anfangsdruck Inertgas	Skalar
Nliq0	[kmol]	Ausgangsstoffmengen in der Liquidphase	Vektor
MgesL0	[kg]	Ausgangsgesamtmasse der Liquidphase	Skalar
edukt	-	Eduktanzahl	Skalar

A.3.28 f_d

Verwendung

y = f_d(x);

Beispielaufruf

[x]= fsolve("f_d",x);

Beschreibung

Diese Funktion enthält das Modell d ($\gamma(x_A) = \exp(A \cdot x_A^2)$ und $F(x_A) = 1 + A \cdot x_A^2$) für die Berechnung des rationellen Aktivitätskoeffizienten, zur Bestimmung der Sicherheitsgrenze für einen adiabaten Satzreaktor mit Hilfe des Druckmaximumkriteriums.

Eingabeparameter

x = [x0Eo; 0.2; 400; 120; Nliq0(1); Nliq0(2)];	mit	Vektor
x(1)= x0Eo ; -	Anfangsmolenbruch an Stoff A	Skalar
x(2)= xmaxEo ; -	maximaler Molenbruch an Stoff A	Skalar
x(3)= Tmax ; [K]	maximale Temperatur	Skalar
x(4)= DTad [K]	adiabatischer Temperaturanstieg	Skalar

Rückgabeparameter

y Lösung für das Modell d

globale Variablen

A	-	rationeller Aktivitätskoeffizient	Skalar
T0	[K]	Starttemperatur	Skalar

dHr	[kJ/kmol]	Reaktionsenthalpie	Skalar
cp_wert	[kJ/(kg*K)]	spezifische Wärmekapazität	Skalar
He0	[kPa]	Henrykonstante	Skalar
EHen	[kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar
psich	[bar]	Ansprechdruck Sicherheitsventil	Skalar
fuell	-	Reaktorfüllstand	Skalar
M	[kg/kmol]	Molmassen	Vektor
pI0	[kPa]	Anfangsdruck Inertgas	Skalar
Nliq0	[kmol]	Ausgangsstoffmengen in der Liquidphase	Vektor
MgesL0	[kg]	Ausgangsgesamtmasse der Liquidphase	Skalar
edukt	-	Eduktanzahl	Skalar

A.3.29 f_e

Verwendung

y = f_e(x);

Beispielaufruf

[x]= fsolve("f_e",x);

Beschreibung

Diese Funktion enthält das Modell e ($\gamma(x_A) = \exp(A \cdot (x_A^2 - 2 \cdot x_A))$) und $F(x_A) = 1 + 2 \cdot A \cdot x_A^2 - 2 \cdot A \cdot x_A$ für die Berechnung des rationellen Aktivitätskoeffizienten, zur Bestimmung der Sicherheitsgrenze für einen adiabaten Satzreaktor mit Hilfe des Druckmaximumkriteriums.

Eingabeparameter

x = [x0Eo; 0.2; 400; 120; Nliq0(1); Nliq0(2)];	mit	Vektor
x(1)= x0Eo ; -	Anfangsmolenbruch an Stoff A	Skalar
x(2)= xmaxEo ; -	maximaler Molenbruch an Stoff A	Skalar
x(3)= Tmax ; [K]	maximale Temperatur	Skalar
x(4)= DTad [K]	adiabatischer Temperaturanstieg	Skalar

Rückgabeparameter

y Lösung für das Modell e

globale Variablen

A	-	rationeller Aktivitätskoeffizient	Skalar
T0	[K]	Starttemperatur	Skalar
dHr	[kJ/kmol]	Reaktionsenthalpie	Skalar
cp_wert	[kJ/(kg*K)]	spezifische Wärmekapazität	Skalar
He0	[kPa]	Henrykonstante	Skalar
EHen	[kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar
psich	[bar]	Ansprechdruck Sicherheitsventil	Skalar
fuell	-	Reaktorfüllstand	Skalar
M	[kg/kmol]	Molmassen	Vektor
pI0	[kPa]	Anfangsdruck Inertgas	Skalar
Nliq0	[kmol]	Ausgangsstoffmengen in der Liquidphase	Vektor
MgesL0	[kg]	Ausgangsgesamtmasse der Liquidphase	Skalar
edukt	-	Eduktanzahl	Skalar

A.3.30 fundekbatch

Verwendung

res = fundekbatch (x,xdot,t);

Beispielaufruf

[x,xdot] = dassl ("fundekbatch",x0, xdot0, t);

Beschreibung

Wird durch die Funktion batch.m aufgerufen und enthält das zu lösende differential algebraische Gleichungssystem. Dieses wird über den octaveeigenen DASSL-Solver gelöst.

Eingabeparameter

x	-	Funktionswerte $x = f(t)$	Vektor
xdot	-	Ableitungen $x' = f(t)$	Vektor
t	-	Integrationszeitwert	Vektor

Rückgabeparameter

res	-	Rückgabewerte	Vektor
-----	---	---------------	--------

Globale Variablen

VR	[m ³]	Reaktorvolumen	Skalar
kga	[m ³ /s]	Stoffübergangskoeffizient Gasphase	Skalar
kla	[1/s]	Stoffübergangskoeffizient Liquidphase	Skalar
kA	[m ³ /s]	Stoffdurchgangskoeffizient nach Deerberg	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar
EHen	[kJ/kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz	Skalar
He0	[kPa]	Henry-Konstante	Skalar
M	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor
N	-	Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten	Vektor
whichxstern	-	Angabe für welche Spezies der jeweilige Phasengleichgewichts-Molenbruch gilt	Vektor
S_G	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac	Matrix
a	[K]	Gruppenwechselwirkungsparameter für Unifac	Matrix
a_mod	[K]	Gruppenwechselwirkungsparameter a für modified Unifac	Matrix
b_mod	-	Gruppenwechselwirkungsparameter b für modified Unifac	Matrix
c_mod	[1/K]	Gruppenwechselwirkungsparameter c für modified Unifac	Matrix
R	-	van der Waalsche Gruppenanteile für Unifac	Vektor
Q	-	van der Waalsche Oberflächenanteile für Unifac	Vektor
Rmod	-	van der Waalsche Gruppenanteile für modified Unifac	Vektor
Qmod	-	van der Waalsche Oberflächenanteile für modified Unifac	Vektor
Ant	[mmHg]	Matrix der Antoine-Konstanten aus ChemCAD	Matrix
pgg_model	-	Phasengleichgewichtsmodell = „Henry“: nach Henry-Gesetz = „Unifac“: nach Unifac = „modunifac“: nach modified Unifac	String
dichFS	-	Konstanten zur Dichteberechnung nach ChemCAD für Edukt B (z.B. Fettstoff)	Vektor
dichEO	-	Konstanten zur Dichteberechnung nach ChemCAD für Edukt A (z.B. Ethylenoxid)	Vektor
cpR	[kJ/(kg*K)]	spezifische Wärmekapazität des Reaktors	Skalar
MReak	[kg]	Masse des Reaktors	Skalar
VPox	-	Konstanten für Gleichung 101 nach ChemCAD, für Ethylenoxid	Vektor
dHr	[kJ/kmol]	Reaktionsenthalpie	Skalar
Nliq0	[kmol]	Ausgangsstoffmenge in der Liquidphase	Vektor
Ngas0	[kmol]	Ausgangsstoffmenge in der Gasphase	Vektor
tend	[s]	Ende des Integrationsintervalls	Skalar
p2	[Pa]	Gesamtdruck in der Gasphase	Skalar
f_unifac	[%]	Parameterunsicherheiten für die Sensitivitätsanalyse, hier für die Unifac-Methode	Skalar
f_antoine	[%]	Parameterunsicherheiten für die Dampfdruckberechnung nach Antoine	Skalar

f_psChem	[%]	Parameterunsicherheiten für die Dampfdruckberechnung nach ChemCAD	Skalar
S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten	Matrix
SGcpi	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität	Matrix
Mol	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor
pkrit	[bar]	kritischer Druck der Spezies	Vektor
Tkrit	[K]	kritische Temperatur der Spezies	Vektor
vkrit	[m ³ /kmol]	kritisches Volumen der Spezies	Vektor
zkrit	-	kritischer Realfaktor der Spezies	Vektor
w	-	azentrischer Faktor	Vektor
edukt	-	Eduktanzahl	Skalar
PT	[kPa]	Gesamtdruck der Gasphase	Skalar
phif	-	Phi-Faktor	Skalar
dichtewahl	-	Modell zur Dichteberechnung = "rho1fluid": rho-1-fluid-Approximation = "dichtemixer": nach ChemCAD mittels Mischungsregel = "hesa": nach Hesa = "dichtekorr": Dichtekorrelation aus Messwerten	String
pl	[kPa]	Inertgasdruck	Skalar
Nliq4	[kmol]	Inertgasstoffmenge in der Liquidphase	Skalar
Ngas4	[kmol]	Inertgasstoffmenge in der Gasphase	Skalar
x1	[kmol/kmol]	Inertgasmolenbruch	Skalar

Aufgerufene Unterfunktionen

Struktur Anpassung der Strukturgruppenaufteilung in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad

SiedetempJoback Siedetemperaturberechnung nach der Methode von Joback
dichte1fluid Dichteberechnung nach der rho-1-fluid-Approximation
dichteChem Berechnung der Reinstoffdichte nach ChemCAD
dichtemixer Berechnung der Gemischdichte nach der Regel von Amagat
dichtehesa Berechnung der Gemischdichte nach Hesa
dichtekorr Dichtekorrelation aus Messwerten
rate Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit
cpkorr cp-Wert-Korrelation
unifac Berechnung des Phasengleichgewichtes nach der Unifac-Methode
psChem Berechnung des Dampfdruckes nach ChemCAD
henryinert Berechnung des Phasengleichgewichtes für das Inertgas nach der Henry-Methode
henry Berechnung des Phasengleichgewichtes nach der Henry-Methode
antoine Berechnung des Dampfdruckes nach Antoine
modunifac Berechnung des Phasengleichgewichtes nach der modified Unifac-Methode

A.3.31 graph

Verwendung

graph(xy1,xy2,titel,xlab,y1lab,y2lab);

Beispielaufruf

graph([T0vec,p0vec], [T0vec,x0vec], „Sicherheitsgrenze“, “T0 [K]“, “p0 [bar]“, “x0 [kmol/kmol]“);

Beschreibung

Plotfunktion mit Darstellung zweier unabhängiger y-Achsen

Eingabeparameter

xy1	-	Matrix der Argumente x und Funktionswerte y1	Matrix
xy2	-	Matrix der Argumente x und Funktionswerte y2	Matrix
titel	-	Titel der Darstellung	String
xlab	-	Labelbezeichnung der x-Achse	String
ylab	-	Labelbezeichnung der y1-Achse	String
y2lab	-	Labelbezeichnung der y2-Achse	String

A.3.32 graph2

Verwendung

graph2(xy1, xy2, xy3, xy4, titel, xlab, ylab, y2lab)

Beispielaufruf

graph2([T0vec,p0vec], [T0vec,x0vec], [T0vec2,p0vec2], [T0vec2,x0vec2], „Sicherheits-grenze und Unsicherheiten“, “T0 [K]“, “p0 [bar]“, “x0 [kmol/kmol]“);

Beschreibung

Plotfunktion zweier Argumente mit zugehörigen Funktionswerten, mit Darstellung zweier unabhängiger y-Achsen.

Eingabeparameter

xy1	-	Matrix der Argumente x und Funktionswerte y1	Matrix
xy2	-	Matrix der Argumente x und Funktionswerte y2	Matrix
xy3	-	Matrix der Argumente x2 und Funktionswerte y3	Matrix
xy4	-	Matrix der Argumente x2 und Funktionswerte y4	Matrix
titel	-	Titel der Darstellung	String
xlab	-	Labelbezeichnung der x-Achse	String
ylab	-	Labelbezeichnung der y1-Achse	String
y2lab	-	Labelbezeichnung der y2-Achse	String

A.3.33 henry

Verwendung

res = henry (xstern, T);

Beispielaufruf

res = henry (xstern, T0);

Beschreibung

Berechnung des Phasengleichgewichtes nach dem Henry-Gesetz.

Eingabeparameter

xstern	[kmol/kmol]	Gleichgewichtsmolenbruch	Vektor
T	[K]	Temperatur	Skalar

Rückgabeparameter

res	[]	Phasengleichgewichtskonstante	Skalar
-----	-----	-------------------------------	--------

globale Variablen

EHen	[kJ/kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz	Skalar
He0	[kPa]	Henry-Konstante	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar

A.3.34 henryinert

Verwendung

res = henryinert (T);

Beispielaufruf

res = henryinert (T0);

Beschreibung

Berechnung des Phasengleichgewichtes für das Inertgas, nach dem Henry-Gesetz.

Eingabeparameter

T	[K]	Temperatur	Skalar
---	-----	------------	--------

Rückgabeparameter

res	[]	Phasengleichgewichtskonstante	Skalar
-----	-----	-------------------------------	--------

globale Variablen

EHenI	[kJ/kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz für Inertgas	Skalar
He0I	[kPa]	Henry-Konstante für Inertgas	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar

A.3.35 krit

Verwendung

[Tkrit, pkrit, vkrit, zkrit, w] = krit (SGkrit, SPkrit, Ts, M);

Beispielaufruf

[Tkrit, pkrit, vkrit, zkrit, w] = krit (SGkritneu, SPkrit, Tslig, Mneu);

Beschreibung

Die Funktion dient der Berechnung der charakteristischen kritischen Stoffkonstanten. Die Berechnungsgleichungen wurden dem VDI-Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da) entnommen. Die Werte für die Strukturparameter-Matrix sind der Tabelle 1 auf Seite Da 3 zu entnehmen.

Eingabeparameter

SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppen-Matrix für kritische Größen	Matrix
SPkrit	-	Strukturparameter-Matrix (dT,dp,dv) für kritische Größen	Matrix
Ts	[K]	Siedetemperatur bei 1.01325 bar	Vektor
M	[kg/kmol]	molare Massen	Vektor

Rückgabeparameter

Tkrit	[K]	kritische Temperatur	Vektor
pkrit	[Pa]	kritischer Druck	Vektor
vkrit	[m ³ /kmol]	kritisches Volumen	Vektor
zkrit	-	kritischer Realfaktor	Vektor
w	-	azentrischer Faktor (Pitzer)	Vektor

globale Variablen

f_Tkrit	[%]	Parameterunsicherheit für die kritische Temperatur	Skalar
f_pkrit	[%]	Parameterunsicherheit für den kritischen Druck	Skalar
f_vkrit	[%]	Parameterunsicherheit für das kritische Volumen	Skalar
f_wkrit	[%]	Parameterunsicherheit für den azentrischen Faktor	Skalar

A.3.36 modunifac

Verwendung

Gamma = unifac (x, T, S_G, a_mod, b_mod, c_mod, Rmod, Qmod);

Beispielaufruf

Gamma = unifac (x0, T0, S_G, a_mod, b_mod, c_mod, Rmod, Qmod);

Beschreibung

Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mit der modified Unifac-Methode.

Eingabeparameter

x	-	Molenbrüche	Vektor
T	[K]	Temperatur	Skalar
S_G	-	Spezies-Strukturgruppen-Matrix	Matrix
amod	[K]	Gruppen-Wechselwirkungsparameter-Matrix a	Matrix
bmod	-	Gruppen-Wechselwirkungsparameter-Matrix b	Matrix
cmod	[1/K]	Gruppen-Wechselwirkungsparameter-Matrix c	Matrix
Rmod	-	van der Waalsche Gruppenvolumina für modified Unifac	Vektor
Qmod	-	van der Waalsche Oberflächen für modified Unifac	Vektor

Rückgabeparameter

Gamma	-	Aktivitätskoeffizienten für modified Unifac	Vektor
-------	---	---	--------

A.3.37 psChem**Verwendung**

res = psChem (konst, T);

Beispielaufruf

ps = psChem (VPox, T0);

Beschreibung

Dampfdruckberechnung nach Gleichung 101 aus ChemCAD.

Eingabeparameter

konst	-	Konstanten für Gleichung 101 aus ChemCAD	Vektor
T	[K]	Temperatur	Skalar

Rückgabeparameter

res	[bar]	Dampfdruck	Skalar
-----	-------	------------	--------

A.3.38 quadfkt**Verwendung**

res = quadFkt (T);

Beispielaufruf

res = quadFkt (T0);

Beschreibung

Die Funktion berechnet den gemittelten cp-Wert bei einer bestimmten Temperatur T. Die Mittlung erfolgt arithmetisch.

Eingabeparameter

T	[K]	Temperatur	Skalar
---	-----	------------	--------

Rückgabeparameter

res	[kJ/(kg*K)]	gemittelter cp-Wert
-----	-------------	---------------------

globale Variablen

cpPolynom	cp-Polynom aus der Hauptfunktion cpquad	Vektor
-----------	---	--------

A.3.39 rate**Verwendung**

res = rate (c, T);

Beispielaufruf

rrk = rate(cliq, T);

Beschreibung

Die Funktion berechnet die Reaktionsgeschwindigkeit für eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich Edukt A, deren Kinetik durch einen Ansatz der Form

$$r = k \cdot \exp\left\{-\frac{E_A}{RT}\right\} \cdot c_{L,A}$$

beschrieben werden kann.

Eingabeparameter

c	[kmol/m ³]	Konzentration der Spezies	Vektor
T	[K]	Temperatur	Skalar

Rückgabeparameter

res	[kmol/(m ³ *s)]	Reaktionsgeschwindigkeit	Skalar
-----	----------------------------	--------------------------	--------

globale Variablen

dHr	[kJ/kmol]	Reaktionsenthalpie	Skalar
EA	[kJ/kmol]	Aktivierungsenergie	Skalar
k	[1/s]	Stossfaktor	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar

A.3.40 reaksyst

Verwendung

reaksyst;

Beispielaufruf

reaksyst;

Beschreibung

Im mfile sind alle reaktionssystembeschreibenden Daten und mathematischen Parameter enthalten.

globale Variablen

Ngas0	[kmol]	Ausgangsstoffmenge in der Gasphase	Vektor
cp_wert	[kJ/(kg*K)]	spezifische Wärmekapazität	Skalar
EHen	[kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz	Skalar
He0	[kPa]	Henry-Konstante	Skalar
dHr	[kJ/kmol]	Reaktionsenthalpie	Skalar
Tsliq	[K]	Siedetemperatur der Spezies im Liquid	Vektor
tend	[s]	Ende des Integrationsintervalls	Skalar
tsteps	-	Anzahl der Zeitschritte	Skalar
druck	-	Laufvariable	Skalar
psich	[bar]	Ansprechdruck Sicherheitsventil	Skalar
Tsich1	[K]	untere Intervallgrenze Temperatur	Skalar
Tsich2	[K]	obere Intervallgrenze Temperatur	Skalar
DeltaT	[K]	Temperaturschrittweite	Skalar
fuell1	-	untere Intervallgrenze Fuellgrad	Skalar
fuell2	-	obere Intervallgrenze Fuellgrad	Skalar
Deltaf	-	Fuellgradschrittweite	Skalar
epps	[bar]	Abbruchgrenze Druck	Skalar
A	-	rationeller Aktivitätskoeffizient	Skalar
VR	[m ³]	Reaktorvolumen	Skalar
fuell	-	Reaktorfüllstand	Skalar
edukt	-	Eduktanzahl	Skalar
p0N2	[kPa]	Ausgangsdruck Stickstoff	Skalar
T0N2	[°C]	Ausgangstemperatur Stickstoff	Skalar
Vorlage	-	= 1 (nur Fettstoffvorlage),	Skalar

		= 2 (Fettstoff- und Oxidvorlage)	
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar
kA	[m ³ /s]	Stoffdurchgangskoeffizient nach Deerberg	Vektor
kga	[m ³ /s]	Stoffübergangskoeffizient Gasphase	Vektor
cpR	[kJ/kg,K]	spezifische Wärmekapazität Reaktor	Skalar
MReak	[kg]	Reaktormasse	Skalar
phif	-	Phifaktor	Skalar
kla	[m ³ /s]	Stoffübergangskoeffizient Liquidphase	Skalar
f_antoine	[%]	Parameterunsicherheit für Antoine	Skalar
f_unifac	[%]	Parameterunsicherheit für Unifac-Berechnung	Skalar
f_psChem	[%]	Parameterunsicherheit für Dampfdruck- berechnung nach ChemCAD	Skalar
f_Tkrit	[%]	Parameterunsicherheit für kritische Temperatur	Skalar
f_pkrit	[%]	Parameterunsicherheit für kritischen Druck	Skalar
f_vkrit	[%]	Parameterunsicherheit für kritisches Volumen	Skalar
f_wkrit	[%]	Parameterunsicherheit für azentrischen Faktor	Skalar
f_rho	[%]	Parameterunsicherheit für Dichteberechnung	Skalar
f_Tsliq	[%]	Parameterunsicherheit für Siedetemperatur	Skalar

A.3.41 realz

Verwendung

z = realz (Tkrit, pkrit, w, T, p);

Beispielaufruf

z = realz (Tkrit, pkrit, w, T0, p0);

Beschreibung

Die Funktion dient der Berechnung des Realgasfaktors. Die Berechnungsgleichungen wurden dem VDI-Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da 15) entnommen. Dieses mfile verwendet die in tab3u4.m abgelegten Tabellen.

Eingabeparameter

Tkrit	[K]	kritische Temperatur	Vektor
pkrit	[bar]	kritischer Druck	Vektor
w	-	azentrischer Faktor (Pitzer)	Vektor
T	[K]	Temperatur	Skalar
p	[bar]	Druck	Skalar

Rückgabeparameter

z	-	Realgasfaktor	Vektor
---	---	---------------	--------

Aufgerufene Unterfunktionen

tab3u4 Tabellen aus dem VDI-Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da 17-19)

A.3.42 rho1fluid

Verwendung

rho = rho1fluid (x, T, p, Tkrit, pkrit, vkrit, zkrit, w, M);

Beispielaufruf

rho = rho1fluid (x0, T0, p0, Tkrit, pkrit, vkrit, zkrit, w, M);

Beschreibung

Die Funktion enthält die Berechnung der Dichte von fluiden Gemischen mit der 1-Fluid-Approximation. Die Berechnungsgrundlagen sind dem VDI-Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da 19) entnommen.

Eingabeparameter

x	[kmol/kmol]	Molenbrüche der Spezies	Vektor
T	[K]	Temperatur	Skalar

p	[Pa]	Druck	Skalar
Tkrit	[K]	kritische Temperatur	Vektor
pkrit	[Pa]	krit. Druck	Vektor
vkrit	[m ³ /kmol]	krit. Volumen	Vektor
zkrit	-	krit. Realgasfaktor	Vektor
w	-	azentrischer Faktor (Pitzer)	Vektor
M	[kg/kmol]	molare Massen	Vektor

Rückgabeparameter

rho	[kg/m ³]	Dichte des fluiden Gemisches	Skalar
-----	----------------------	------------------------------	--------

Aufgerufene Unterfunktionen

dichte Dichteberechnung für überhitzte Gase und unterkühlte Flüssigkeiten

A.3.43 savedata

Verwendung

savedata (file, m1, {b1},...);

Beispielaufruf

savedata („test“, T0vec, p0vec, x0vec);

Beschreibung

Die Funktion schreibt eine beliebige Anzahl von Matrizen mit ihren Bezeichnern in eine Datei, die dann weiterverarbeitet werden kann (z.B. mit Excel). Der ersten Matrix wird der erste Bezeichner zugeordnet etc.

Eingabeparameter

file	-	Dateiname ohne Extension	String
m1	-	Matrix (bzw. Vektor o. Skalar)	Matrix
b1	-	Bezeichner für Matrix (optional)	String

A.3.44 sdfile

Verwendung

sdfile;

Beispielaufruf

eofac10;

Beschreibung

„Sdfile“ ist die allgemeine Bezeichnung für die verschiedenen Stoffdatenfiles. Die konkrete Bezeichnung des Stoffdatenfiles erfolgt anhand des beschriebenen Stoffsystemes, z.B. "eofac10" für eine Reaktion von Ethylenoxid mit Fettalkohol-C10. Im sdfile sind alle systembeschreibenden Daten für die Reaktionspartner enthalten.

globale Variablen

system	-	Art des Stoffsystems = 1 für Reaktion von Ethylenoxid mit Fettalkoholen oder Nonylphenolen = 2 für Reaktion von Propylenoxid mit Fettalkoholen = 3 für Reaktion von Ethylenoxid mit Fettsäuren = 4 für Reaktion von Propylenoxid mit Fettsäuren	Skalar
EHen	[kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz	Skalar
He0	[kPa]	Henry-Konstante	Skalar
EHenI	[kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz für Inertgas	Skalar
He0I	[kPa]	Henry-Konstante für Inertgas	Skalar
k	[1/s]	Stossfaktor	Skalar
EA	[kJ/kmol]	Aktivierungsenergie	Skalar
dHr	[kJ/kmol]	Reaktionsenthalpie	Skalar
Spezies	-	Speziesbezeichnung	String-Vektor

Nliq0	[kmol]	Ausgangsstoffmengen in der Liquidphase	Vektor
Ngas0	[kmol]	Ausgangsstoffmengen in der Gasphase	Vektor
Mol	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor
N	-	Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten	Vektor
cp_wert	[kJ/(kg*K)]	spez. Wärmekapazität	Skalar
dichEO	-	Konstanten zur Dichteberechnung nach ChemCad für Spezies A	Vektor
dichFS	-	Konstanten zur Dichteberechnung nach ChemCad für Spezies B	Vektor
Ant_Eo	[mmHg]	Antoine-Konstanten für Spezies A, nach ChemCad	Vektor
Ant_FsC12	[mmHg]	Antoine-Konstanten für Spezies B (Fettstoff)	Vektor
Ant_N2	[mmHg]	Antoine-Konstanten nach ChemCAD für Inertgas	Vektor
Ant	-	Matrix der Antoine-Konstanten	Matrix
VPox	-	Dampfdruckkonstanten für Gleichung 101 nach Chemcad	Vektor
Mliq	[kg/kmol]	Molmassen der Liquidphase	Vektor
Tsliq	[K]	Siedetemperatur bei Normaldruck	Vektor
Struktur1	-	Strukturgruppenbezeichnung für ideale Wärmekapazität	String
SGcpi	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität	Matrix
SPcpi	-	Strukturparametermatrix für ideale Wärmekapazität	Matrix
Struktur	-	Strukturgruppenbezeichnung für krit. Stoffkonstanten	String-Vektor
SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für krit. Stoffkonstanten, mit Produkt	Matrix
SPkrit	-	Strukturparametermatrix für krit. Stoffkonstanten, jeweils 3 pro Strukturgruppe (T,p,V)	Matrix
SPJoback	-	Strukturparametervektor für Reaktionsenthalpie	Vektor
TSJoback	-	Strukturparametervektor für Siedetemperatur	Vektor
Strukgr	-	Strukturgruppenstruktur für Unifac	String-Vektor
S_G	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac	Matrix
R	-	van der Waalsche Gruppenanteile	Vektor
Q	-	van der Waalsche Oberflächenanteile	Vektor
a	-	Gruppenwechselwirkungsparameter für Unifac	Matrix
a_mod	[K]	Gruppenwechselwirkungsparameter a für modified Unifac	Matrix
b_mod	-	Gruppenwechselwirkungsparameter b für modified Unifac	Matrix
c_mod	[1/K]	Gruppenwechselwirkungsparameter c für modified Unifac	Matrix
Rmod	-	van der Waalsche Gruppenanteile für modified Unifac	Vektor
Qmod	-	van der Waalsche Oberflächenanteile für modified Unifac	Vektor

A.3.45 sensd

Verwendung

```
sensd(sdf1, sdf2, model{, file});
```

Beispielaufruf

```
sensd("eo_phitec1", "eo_phitec2", "a");
```

Beschreibung

Ruft für zwei Stoffdatenfiles die Funktion zur Berechnung des Druckmaximums auf und gibt das Ergebnis dann graphisch aus.

Eingabeparameter

sdf1	-	Datei mit den Stoffdaten	String
sdf2	-	Datei mit den Stoffdaten	String
model	-	Model für rationellen Aktivitätskoeffizient:	String

="a": $\gamma(xA)=1$ $F(xA)=1$
 ="b": $\gamma(xA)=1+A \cdot xA$ $F(xA)=1+2 \cdot A \cdot xA/(1+A \cdot xA)$
 ="c": $\gamma(xA)=\exp(A \cdot xA)$ $F(xA)=1+A \cdot xA$
 ="d": $\gamma(xA)=\exp(A \cdot xA^2)$ $F(xA)=1+A \cdot xA^2$
 ="e": $\gamma(xA)=\exp(A \cdot (xA^2-2 \cdot xA))$
 $F(xA)=1+2 \cdot A \cdot xA^2-2 \cdot A \cdot xA$

file - Filenamen zum Speichern der Daten String

Aufgerufene Unterfunktionen

druckm Bestimmung Sicherheitsgrenze mittels Druckmaximumkriterium

graph2 Plotfunktion

savedata Speichern der Daten

A.3.46 sens

Verwendung

sens(sdfile1, sdfile2, pggmodel{, file});

Beispielaufruf

sens(„eo_phitec1“, „eo_phitec2“, „unifac“);

Beschreibung

Ruft für zwei Stoffdatenfiles die Funktion zur Berechnung der Sicherheitsgrenze eines adiabaten Satzreaktors auf (sich.m) und stellt das Ergebnis graphisch dar.

Eingabeparameter

sdfile1	-	Datei mit den Stoffdaten	String
sdfile2	-	Datei mit den Stoffdaten	String
pggmodel	-	Phasengleichgewichtsmodell = „Henry“: nach Henry-Gesetz = „Unifac“: nach Unifac = „ModUnifac“: nach Modified Unifac	String
file	-	Filenamen zum Speichern der Daten	String

Aufgerufene Unterfunktionen

sich Berechnung der Sicherheitsgrenze eines adiabaten Satzreaktors

graph2 Plotfunktion

savedata Speichern der Daten

A.3.47 sich

Verwendung

[T0vec,x0vec,p0vec] = sich (sdfile, pggmodel, dichte);

Beispielaufruf

[T0vec,x0vec,p0vec] = sich („eo_phitec“, „unifac“, „dichtekorr“);

Beschreibung

Diese Funktion ist eines der Hauptmodule und bestimmt die Sicherheitsgrenze für einen adiabaten Satzreaktor.

Eingabeparameter

sdfile	-	Datei mit den Stoffdaten	String
pggmodel	-	Phasengleichgewichtsmodell: = "Henry": nach Henry-Gesetz = "Unifac": nach Unifac = "modunifac": nach modified Unifac	String
dichte	-	Dichteberechnung = "rho1fluid": rho-1-fluid-Approximation = "dichtemixer": nach ChemCAD mittels Mischungsregel = "hesa": nach Hesa	String

= "dichtekorr": Dichtekorrelation aus Meßwerten

Rückgabeparameter

T0vec	[K]	diskrete Temperaturwerte	Vektor
x0vec	[kmol/kmol]	Anfangsmolenbruch = f(T0)	Vektor
p0vec	[bar]	Anfangsdruck = f(T0)	Vektor

globale Variablen

pgg_model	-	Phasengleichgewichtsmodell (entspricht ,pggmodel')	String
p0Eo	[kPa]	Anfangsdruck Spezies A (z.B. Ethylenoxid)	Skalar
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
dichtewahl	-	Methode zur Dichteberechnung (entspricht ,dichte')	String

Aufgerufene Unterfunktionen

sdfilename	Datei mit den Stoffdaten
reaksyst	Datei mit den Daten zum Reaktionssystem
fundek	Funktionsdeklaration
SiedetempJoback	Siedetemperaturberechnung nach der Methode von Joback
unifac	Phasengleichgewichtsberechnung nach Unifac
antoine	Dampfdruckberechnung nach Antoine
psChem	Dampfdruckberechnung nach ChemCAD
henry	Phasengleichgewichtsberechnung nach Henry
modunifac	Phasengleichgewichtsberechnung nach modified Unifac
batch	Simulationsmodell eines adiabaten Satzreaktors, Hauptmodul

A.3.48 sichfuell

Verwendung

[x0mat, p0mat, T0vec, fuellvec] = sichfuell (sdfilename, pggmodel, dichte);

Beispielaufruf

[x0mat, p0mat, T0vec, fuellvec] = sichfuell (,eo_phitec“, ,unifac“, ,dichtekorr“);

Beschreibung

Berechnung der Sicherheitsgrenze eines adiabaten Satzreaktors in Abhängigkeit von der Füllgrenze.

Eingabeparameter

sdfilename	-	Datei mit den Stoffdaten	String
pggmodel	-	Phasengleichgewichtsmodell: = "Henry": nach Henry-Gesetz = "Unifac": nach Unifac = "modunifac": nach modified Unifac	String
dichte	-	Dichteberechnung = "rho1fluid": rho-1-fluid-Approximation = "dichtemixer": nach ChemCAD mittels Mischungsregel = "hesa": nach Hesa = "dichtekorr": Dichtekorrelation aus Meßwerten	String

Rückgabeparameter

T0vec	[K]	diskrete Temperaturwerte	Vektor
x0vec	[kmol/kmol]	Anfangsmolenbruch = f(T0)	Vektor
p0vec	[bar]	Anfangsdruck = f(T0)	Vektor
fuellvec	-	Füllgrad	Vektor

Globale Variablen

pgg_model	-	Phasengleichgewichtsmodell (entspricht ‚pggmodel‘)	String
p0Eo	[kPa]	Anfangsdruck Spezies A (z.B. Ethylenoxid)	Skalar
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
dichtewahl	-	Methode zur Dichteberechnung (entspricht ‚dichte‘)	String

Aufgerufene Unterfunktionen

sdfile	Datei mit den Stoffdaten
reaksyst	Datei mit den Daten zum Reaktionssystem
fundek	Funktionsdeklaration
SiedetempJoback	Siedetemperaturberechnung nach der Methode von Joback
unifac	Phasengleichgewichtsberechnung nach Unifac
antoine	Dampfdruckberechnung nach Antoine
psChem	Dampfdruckberechnung nach ChemCAD
henry	Phasengleichgewichtsberechnung nach Henry
modunifac	Phasengleichgewichtsberechnung nach modified Unifac
batch	Simulationsmodell eines adiabaten Satzreaktors, Hauptmodul

A.3.49 stoffberechnungsroutinen

Verwendung

stoffberechnungsroutinen (sdfile, sdroutine1, sdroutine2, sdroutine3, sdroutine4, sdroutine5, T);

Beispielaufruf

stoffberechnungsroutinen („eo_phitec“, „unifac“, „dichtemixer“, „ja“, „nein“, „antoine“, 393);

Beschreibung

Diese Funktion dient dem separaten Aufruf einzelner Stoffberechnungsroutinen.

Eingabeparameter

sdfile	-	Stoffdatenfile	String
sdroutine1	-	Berechnungsmethode für das Phasengleichgewicht = "UNIFAC" nach der Unifac-Methode = "HENRY" nach der Henry-Methode = "MODUNIFAC" nach der modified Unifac-Methode = "NEIN" soll nicht berechnet werden	String
sdroutine2	-	Berechnungsmethode für die Dichte = "HESA" nach der Korrelation aus HESA = "DICHEMIXER" nach der Regel von Amagat = "RHO1FLUID" nach der 1-fluid-Aproximation = "DICHEKORR" nach Korrelation aus Messwerten = "NEIN" soll nicht berechnet werden	String
sdroutine3	-	Berechnung der Siedetemperatur nach der Methode von Joback = "JA" soll berechnet werden = "NEIN" soll nicht berechnet werden	String
sdroutine4	-	Berechnung des cp-Wertes = "JA" soll berechnet werden = "NEIN" soll nicht berechnet werden	String
sdroutine5	-	Berechnungsmethode für den Dampfdruck = "ANTOINE" nach der Methode von Antoine = "CHEMCAD" nach der entsprechenden Berechnungsgleichung aus ChemCAD = "NEIN" soll nicht berechnet werden	String
T	[K]	Temperatur	Skalar

globale Variablen

S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
M	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor

Aufgerufene Unterfunktionen

unifac	Berechnung des Phasengleichgewichtes nach der Unifac-Methode
henry	Berechnung des Phasengleichgewichtes nach Henry
modunifac	Berechnung des Phasengleichgewichtes nach der modified Unifac-Methode
dichtehesa	Berechnung der Dichte nach HESA
dichteChem	Berechnung der Reinstoffdichte nach ChemCAD
dichtemixer	Berechnung der Mischungsdichte nach der Regel von Amagat
dichte1fluid	Berechnung der Dichte nach der 1-fluid-Approximation
dichtekorr	Berechnung der Dichte nach einer Dichtekorrelation
SiedetempJoback	Berechnung der Siedetemperatur nach der Methode von Joback
cpkorr	Berechnung der spezifischen Wärmekapazität
antoine	Berechnung des Dampfdruckes nach Antoine
psChem	Berechnung des Dampfdruckes nach ChemCAD

A.3.50 struktur

Verwendung

function [S_Gneu, SGkritneu, SGcpineu] = struktur (S_G, SGkrit, AGrad);

Beispielaufruf

function [S_Gneu, SGkritneu, SGcpineu] = struktur (S_G, SGkrit, AGrad0);

Beschreibung

Anpassung der Strukturgruppenaufteilung der Edukte für die Berechnung der cp-Werte, der kritischen Stoffwerte, der UNIFAQ-Parameter und der modified UNIFAQ-Parameter, in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad. Es wird zwischen vier Stoffsystemtypen unterschieden:

- = 1 für die Eduktkombination Ethylenoxid und Fettalkohol oder Nonylphenol,
- = 2 für Propylenoxid und Fettalkohol,
- = 3 für Reaktionen zwischen Ethylenoxid und Fettsäuren und
- = 4 für Reaktionen von Propylenoxid mit Fettsäuren.

Eingabeparameter

S_G	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac	Matrix
SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten	Matrix
AGrad	-	Anlagerungsgrad	Skalar

Rückgabeparameter

S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix

globale Variablen

system	-	Art des Stoffsystems = 1 für Reaktion von Ethylenoxid mit Fettalkoholen oder Nonylphenolen = 2 für Reaktion von Propylenoxid mit Fettalkoholen	Skalar
--------	---	--	--------

= 3 für Reaktion von Ethylenoxid mit Fettsäuren
 = 4 für Reaktion von Propylenoxid mit Fettsäuren

A.3.51 struktur_oberflaeche

Verwendung

function [S_Gneu, SGkritneu, SGcpineu] = struktur_oberflaeche (S_G, SGkrit, AGrad);

Beispielaufruf

function [S_Gneu, SGkritneu, SGcpineu] = struktur_oberflaeche (S_G, SGkrit, AGrad0);

Beschreibung

Anpassung der Strukturgruppenaufteilung der Edukte für die Berechnung der cp-Werte, der kritischen Stoffwerte, der UNIFAQ-Parameter und der modified UNIFAQ-Parameter, in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad. Die Reihenfolge der angegebenen Strukturgruppen ist dabei beliebig. Es wird lediglich die Strukturgruppenaufteilung der Edukte und des Produktes ersten und zweiten Anlagerungsgrades als bekannt vorausgesetzt.

Eingabeparameter

S_G	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac	Matrix
SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten	Matrix
AGrad	-	Anlagerungsgrad	Skalar

Rückgabeparameter

S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix

A.3.52 s_graf3d

Verwendung

s_graf3d(x, y, z, zlab, titel);

Beispielaufruf

s_graf3d(x, y, T, "T [K]", "Temperaturverlauf");

Beschreibung

Einfache unskalierte 3D-Plotfunktion für die Ausgabe von $z = f(x,y)$.

Eingabeparameter

x	-	Argumente x der Funktion	Vektor
y	-	Argumente y der Funktion	Vektor
z	-	Funktionswerte	Matrix
zlab	-	Labelbezeichnung der z-Achse	String
titel	-	Titel der Darstellung	String

Bemerkungen

Die Bezeichnung der x-Achse ist mit „z = 1/L [-]“ vordefiniert, die der y-Achse mit „x = r/R [-]“.

A.3.53 s_grafskal

Verwendung

s_grafskal(x, y1, y2, xlab, ylab, titel);

Beispielaufruf

s_grafskal(z, c, T, "l [m]", "c [mol/cm³]", "Konzentrations- und Temperaturverlauf");

Beschreibung

Skalierte Plotfunktion mit Darstellung zweier unabhängiger y-Achsen für $y_1 = f(x)$ und $y_2 = f(x)$.

Eingabeparameter

x	-	Argumente der Funktion	Vektor
y1	-	Funktionswerte y1	Matrix
y2	-	Funktionswerte y2	Matrix
xlab	-	Labelbezeichnung der x-Achse	String
ylab	-	Labelbezeichnung der y1-Achse	String
titel	-	Titel der Darstellung	String

Bemerkungen

Die y2-Achse ist für die Temperatur vorgesehen und deshalb nur als Vektorinput definiert. Die Labelbezeichnung ist dementsprechend zu „T [K]“ bestimmt.

A.3.54 tab3u4**Verwendung**

tab3u4;

Beispielaufruf

tab3u4;

Beschreibung

Enthält die dem VDI Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da) entnommenen Tabellen 3 und 4, für die Berechnung der Dichte von überhitzten Gasen und unterkühlten Flüssigkeiten, nach der Methode von Lee und Kesler.

A.3.55 tab6u7**Verwendung**

tab6u7;

Beispielaufruf

tab6u7;

Beschreibung

Enthält die dem VDI Wärmeatlas (8.Auflage 1997, Abschnitt Da) entnommenen Tabellen 6 und 7, für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Flüssigkeiten.

A.3.56 unifac**Verwendung**

Gamma = unifac (x, T, S_G, a, R, Q);

Beispielaufruf

Gamma = unifac (x0, T0, S_Gneu, a, R, Q);

Beschreibung

Die Funktion dient der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mit der Unifac-Methode.

Eingabeparameter

x	[kmol/kmol]	Molenbrüche der Spezies	Vektor
T	[K]	Temperatur	Skalar

S_G	-	Spezies-Strukturgruppen-Matrix für Unifac	Matrix
a	[K]	Gruppen-Wechselwirkungsparameter-Matrix für Unifac	Matrix
R	-	van der Waalsche Gruppenvolumina	Vektor
Q	-	van der Waalsche Oberflächen	Vektor
Rückgabeparameter			
Gamma	-	Aktivitätskoeffizienten	Vektor

A.3.57 Funktionsbeschreibungen zur Inertgaskorrektur

A.3.58 batch_inert

Verwendung

[p,T,Nliq,Ngas,xstern,t] = batch_inert (sdfile, pggmodel, dichte {, x0Eo, T0, fuell});

Beispielaufruf

[p,T,Nliq,Ngas,xstern,t] = batch_inert („eo_phitec“, „unifac“, „rho1fluid“ {, 0.5, 273, 0.7});

Beschreibung

Simulationsmodell eines adiabaten Satzreaktors mit Berücksichtigung der Inertgaslöslichkeit. Bei Vorgabe von fünf bzw. sechs Inputparametern (anstatt nur der ersten drei) kann die Funktion auch zur Berechnung der Sicherheitsgrenze dienen. Dann erfolgt der Aufruf aber über die Funktionen ‚sich_inert‘ oder ‚sichfuell_inert‘.

Eingabeparameter

sdfile	-	Datei mit den Stoffdaten	String
pggmodel	-	Phasengleichgewichtsmodell = „Henry“: nach Henry-Gesetz = „Unifac“: nach Unifac = „ModUnifac“: nach Modified Unifac	String
dichte	-	Berechnungsmethode für die Gemischdichte = „Hesa“: nach Hesa = „Dichtemixer“: nach der Regel von Amagat = „Rho1fluid“: nach der 1-Fluid-Approximation = „Dichtekorr“ nach einer mittels Messwerten angepassten Dichtekorrelation	String
x0Eo	[kmol/kmol]	vorzugebender Molenbruch an Eo (optional), Übergabe aus sich	Skalar
T0	[K]	vorzugebende Starttemperatur (optional), Übergabe aus sich	Skalar
fuell	-	Füllgrad (optional), Übergabe aus sich	Skalar

Rückgabeparameter

p	[bar]	Reaktordrücke	Vektor
T	[K]	Temperaturen	Vektor
Nliq	[kmol]	Molmengen Liquidphase (alle Spezies in t)	Matrix
Ngas	[kmol]	Molmengen Gasphase (alle Spezies in t)	Matrix
xstern	[kmol/kmol]	PGG-Molenbrüche Liquid (alle Übergangs-komponenten in t)	Matrix
t	[s]	Zeit (Integrationsintervall)	Vektor

Globale Variablen

Mol	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor
M	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies als Funktion des Anlagerungsgrades	Vektor
Tkrit	[K]	kritische Temperatur der Spezies	Vektor
pkrit	[bar]	kritischer Druck der Spezies	Vektor
vkrit	[m ³ /kmol]	kritisches Volumen der Spezies	Vektor
zkrit	-	kritischer Realfaktor der Spezies	Vektor

w	-	azentrischer Faktor	Vektor
pgg_model	-	Phasengleichgewichtsmodell = „Henry“: nach Henry-Gesetz = „Unifac“: nach Unifac = „ModUnifac“: nach Modified Unifac	String
AGrad	-	Anlagerungsgrad	Skalar
S_G	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac	Matrix
S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten	Matrix
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für krit. Stoff- konstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpi	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
AGradmax	-	maximaler Anlagerungsgrad	Skalar
PT	[bar]	Gasdruck	Skalar
p2	[Pa]	Gesamtdruck	Skalar
Nliq0	[kmol]	Ausgangsstoffmenge in der Liquidphase	Vektor
Ngas0	[kmol]	Ausgangsstoffmenge in der Gasphase	Vektor
VR	[m ³]	Reaktorvolumen	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar
kla	[1/s]	Stoffübergangskoeffizient Liquidphase	Vektor
fuell	-	Reaktorfüllstand	Skalar
tend	[s]	Ende des Integrationsintervalls	Skalar
tsteps	-	Anzahl der Zeitschritte	Skalar
p0Eo	[kPa]	Ausgangsdruck Ethylen-/Propylenoxid	Skalar
dichEO	-	Konstanten zur Dichteberechnung nach ChemCad für Ethylen-/Propylenoxid	Vektor
dichFS	-	Konstanten zur Dichteberechnung nach ChemCad für Fettstoff	Vektor
N	-	Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten	Vektor
edukt	-	Anzahl der Edukte	Skalar
Tsliq	-	Siedetemperatur bei Normaldruck	Vektor
whichxstern	-	Index	Skalar
pI	[bar]	Inertgasdruck	Skalar
Nliq4	[kmol]	Stoffmenge an gelöstem Inertgas im Liquid	Skalar
Ngas4	[kmol]	Stoffmenge an Inertgas in der Gasphase	Skalar

Aufgerufene Unterfunktionen

sdfile	Stoffdatenfile
struktur	Anpassung der Strukturgruppenaufteilung in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad
krit	Berechnung der kritischen Stoffdaten
fundek	Funktionsdeklaration
unifac	Berechnung des Phasengleichgewichts nach der Unifac-Methode
antoine	Berechnung des Dampfdrucks nach Antoine
psChem	Berechnung des Dampfdrucks nach ChemCAD
henry	Berechnung des Phasengleichgewichts nach der Henry-Methode
modunifac	Berechnung des Phasengleichgewichtes nach der modified Unifac-Methode
rho1fluid	Berechnung der Gemischdichte nach der 1-Fluid-Approximation
dichte1fluid	Aufruf der Funktion „rho1fluid“
dichte1fluidneu	Aufruf der Funktion „rho1fluid“ in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad
dichteChem	Berechnung der Reinstoffdichte nach ChemCAD
dichtemixer	Berechnung der Gemischdichte nach der Regel von Amagat
dichtehesa	Berechnung der Gemischdichte nach Hesa

dichtekorr	Berechnung der Dichte von Stoff A nach einer Dichtekorrelation
fundeckbatch_inert	Aufruf des DASSL-Solvers
s_grafskal	graphische Darstellung der Ergebnisse für den RunAway

Bemerkungen

Optional können verschiedene Funktionen für die Dichteberechnung bzw. das Phasengleichgewichtsmodell ausgewählt werden. Die Wahl der Berechnungsmethode für die Dichte beeinflusst dabei in einem erheblichen Maß die Berechnungszeit und –genauigkeit.

A.3.59 fundeckbatch_inert

Verwendung

res = fundeckbatch_inert (x,xdot,t);

Beispielaufruf

[x,xdot] = dassl ("fundeckbatch_inert",x0, xdot0, t);

Beschreibung

Wird durch die Funktion batch_inert.m aufgerufen und enthält das zu lösende differential algebraische Gleichungssystem mit Berücksichtigung der durch die Inertgaslöslichkeit veränderten Stoffmengen in der Gas- und Liquidphase. Das Gleichungssystem wird über den octaveeigenen DASSL-Solver gelöst.

Eingabeparameter

x	-	Funktionswerte $x = f(t)$	Vektor
xdot	-	Ableitungen $x' = f(t)$	Vektor
t	-	Integrationszeitwert	Vektor

Rückgabeparameter

res	-	Rückgabewerte	Vektor
-----	---	---------------	--------

Globale Variablen

VR	[m ³]	Reaktorvolumen	Skalar
kga	[m ³ /s]	Stoffübergangskoeffizient Gasphase	Skalar
kla	[1/s]	Stoffübergangskoeffizient Liquidphase	Skalar
kA	[m ³ /s]	Stoffdurchgangskoeffizient nach Deerberg	Skalar
Rgas	[kJ/(kmol*K)]	universelle Gaskonstante	Skalar
EHen	[kJ/kmol]	Aktivierungsterm Henry-Gesetz	Skalar
He0	[kPa]	Henry-Konstante	Skalar
M	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor
N	-	Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten	Vektor
whichxstern	-	Angabe für welche Spezies der jeweilige Phasengleichgewichts-Molenbruch gilt	Vektor
S_G	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac	Matrix
a	[K]	Gruppenwechselwirkungsparameter für Unifac	Matrix
a_mod	[K]	Gruppenwechselwirkungsparameter a für modified Unifac	Matrix
b_mod	-	Gruppenwechselwirkungsparameter b für modified Unifac	Matrix
c_mod	[1/K]	Gruppenwechselwirkungsparameter c für modified Unifac	Matrix
R	-	van der Waalsche Gruppenanteile für Unifac	Vektor
Q	-	van der Waalsche Oberflächenanteile für Unifac	Vektor
Rmod	-	van der Waalsche Gruppenanteile für modified Unifac	Vektor
Qmod	-	van der Waalsche Oberflächenanteile für modified Unifac	Vektor
Ant	[mmHg]	Matrix der Antoine-Konstanten aus ChemCAD	Matrix
pgg_model	-	Phasengleichgewichtsmodell = „Henry“: nach Henry-Gesetz = „Unifac“: nach Unifac = „modunifac“: nach modified Unifac	String

dichFS	-	Konstanten zur Dichteberechnung nach ChemCAD für Edukt B (z.B. Fettstoff)	Vektor
dichEO	-	Konstanten zur Dichteberechnung nach ChemCAD für Edukt A (z.B. Ethylenoxid)	Vektor
cpR	[kJ/(kg*K)]	spezifische Wärmekapazität des Reaktors	Skalar
MReak	[kg]	Masse des Reaktors	Skalar
VPox	-	Konstanten für Gleichung 101 nach ChemCAD, für Ethylenoxid	Vektor
dHr	[kJ/kmol]	Reaktionsenthalpie	Skalar
Nliq0	[kmol]	Ausgangsstoffmenge in der Liquidphase	Vektor
Ngas0	[kmol]	Ausgangsstoffmenge in der Gasphase	Vektor
tend	[s]	Ende des Integrationsintervalls	Skalar
p2	[Pa]	Gesamtdruck in der Gasphase	Skalar
f_unifac	[%]	Parameterunsicherheiten für die Sensitivitätsanalyse, hier für die Unifac-Methode	Skalar
f_antoine	[%]	Parameterunsicherheiten für die Dampfdruckberechnung nach Antoine	Skalar
f_psChem	[%]	Parameterunsicherheiten für die Dampfdruckberechnung nach ChemCAD	Skalar
S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten	Matrix
SGcpi	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität	Matrix
Mol	[kg/kmol]	Molmassen der Spezies	Vektor
pkrit	[bar]	kritischer Druck der Spezies	Vektor
Tkrit	[K]	kritische Temperatur der Spezies	Vektor
vkrit	[m ³ /kmol]	kritisches Volumen der Spezies	Vektor
zkrit	-	kritischer Realfaktor der Spezies	Vektor
w	-	azentrischer Faktor	Vektor
edukt	-	Eduktanzahl	Skalar
PT	[kPa]	Gesamtdruck der Gasphase	Skalar
phif	-	Phi-Faktor	Skalar
dichtewahl	-	Modell zur Dichteberechnung = "rho1fluid": rho-1-fluid-Approximation = "dichtemixer": nach ChemCAD mittels Mischungsregel = "hesa": nach Hesa = "dichtekorr": Dichtekorrelation aus Messwerten	String
pI	[kPa]	Inertgasdruck	Skalar
Nliq4	[kmol]	Inertgasstoffmenge in der Liquidphase	Skalar
Ngas4	[kmol]	Inertgasstoffmenge in der Gasphase	Skalar
xI	[kmol/kmol]	Inertgasmolenbruch	Skalar

Aufgerufene Unterfunktionen

Struktur Anpassung der Strukturgruppenaufteilung in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad

SiedetempJoback Siedetemperaturberechnung nach der Methode von Joback

dichte1fluid Dichteberechnung nach der rho-1-fluid-Approximation

dichteChem Berechnung der Reinstoffdichte nach ChemCAD

dichtemixer Berechnung der Gemischdichte nach der Regel von Amagat

dichtehesa Berechnung der Gemischdichte nach Hesa

dichtekorr Dichtekorrelation aus Messwerten

rate Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit

cpkorr cp-Wert-Korrelation

unifac Berechnung des Phasengleichgewichtes nach der Unifac-Methode

psChem	Berechnung des Dampfdruckes nach ChemCAD
henryinert	Berechnung des Phasengleichgewichtes für das Inertgas nach der Henry-Methode
henry	Berechnung des Phasengleichgewichtes nach der Henry-Methode
antoine	Berechnung des Dampfdruckes nach Antoine
modunifac	Berechnung des Phasengleichgewichtes nach der modified Unifac-Methode

A.3.60 sich_inert

Verwendung

[T0vec,x0vec,p0vec] = sich_inert (sdfilename, pggmodel, dichte);

Beispielaufruf

[T0vec,x0vec,p0vec] = sich_inert (,eo_phitec“, „unifac“, „dichtekorr“);

Beschreibung

Diese Funktion ist eines der Hauptmodule und bestimmt die Sicherheitsgrenze für einen adiabaten Satzreaktor. Die Löslichkeit des Inertgases wird beim Aufruf dieser Funktion in den Berechnungen berücksichtigt.

Eingabeparameter

sdfilename	-	Datei mit den Stoffdaten	String
pggmodel	-	Phasengleichgewichtsmodell: = "Henry": nach Henry-Gesetz = "Unifac": nach Unifac = "modunifac": nach modified Unifac	String
dichte	-	Dichteberechnung = "rho1fluid": rho-1-fluid-Approximation = "dichtemixer": nach ChemCAD mittels Mischungsregel = "hesa": nach Hesa = "dichtekorr": Dichtekorrelation aus Meßwerten	String

Rückgabeparameter

T0vec	[K]	diskrete Temperaturwerte	Vektor
x0vec	[kmol/kmol]	Anfangsmolenbruch = f(T0)	Vektor
p0vec	[bar]	Anfangsdruck = f(T0)	Vektor

globale Variablen

pgg_model	-	Phasengleichgewichtsmodell (entspricht ,pggmodel')	String
p0Eo	[kPa]	Anfangsdruck Spezies A (z.B. Ethylenoxid)	Skalar
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
dichtewahl	-	Methode zur Dichteberechnung (entspricht ,dichte')	String

Aufgerufene Unterfunktionen

sdfilename	Datei mit den Stoffdaten
reaksyst	Datei mit den Daten zum Reaktionssystem
fundek	Funktionsdeklaration
SiedetempJoback	Siedetemperaturberechnung nach der Methode von Joback
unifac	Phasengleichgewichtsberechnung nach Unifac
antoine	Dampfdruckberechnung nach Antoine
psChem	Dampfdruckberechnung nach ChemCAD
henry	Phasengleichgewichtsberechnung nach Henry
modunifac	Phasengleichgewichtsberechnung nach modified Unifac
batch_inert	Simulationsmodell eines adiabaten Satzreaktors, Hauptmodul

A.3.61 sichfuell_inert

Verwendung

[x0mat, p0mat, T0vec, fuellvec] = sichfuell_inert (sdfile, pggmodel, dichte);

Beispielaufruf

[x0mat, p0mat, T0vec, fuellvec] = sichfuell_inert („eo_phitec“, „unifac“, „dichtekorr“);

Beschreibung

Berechnung der Sicherheitsgrenze eines adiabaten Satzreaktors in Abhängigkeit von der Füllgrenze und unter Berücksichtigung der Inertgaslöslichkeit.

Eingabeparameter

sdfile	-	Datei mit den Stoffdaten	String
pggmodel	-	Phasengleichgewichtsmodell: = "Henry": nach Henry-Gesetz = "Unifac": nach Unifac = "modunifac": nach modified Unifac	String
dichte	-	Dichteberechnung = "rho1fluid": rho-1-fluid-Approximation = "dichtemixer": nach ChemCAD mittels Mischungsregel = "hesa": nach Hesa = "dichtekorr": Dichtekorrelation aus Meßwerten	String

Rückgabeparameter

T0vec	[K]	diskrete Temperaturwerte	Vektor
x0vec	[kmol/kmol]	Anfangsmolenbruch = f(T0)	Vektor
p0vec	[bar]	Anfangsdruck = f(T0)	Vektor
fuellvec	-	Füllgrad	Vektor

Globale Variablen

pgg_model	-	Phasengleichgewichtsmodell (entspricht ,pggmodel')	String
p0Eo	[kPa]	Anfangsdruck Spezies A (z.B. Ethylenoxid)	Skalar
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
dichtewahl	-	Methode zur Dichteberechnung (entspricht ,dichte')	String

Aufgerufene Unterfunktionen

sdfile	Datei mit den Stoffdaten
reaksyst	Datei mit den Daten zum Reaktionssystem
fundek	Funktionsdeklaration
SiedetempJoback	Siedetemperaturberechnung nach der Methode von Joback
unifac	Phasengleichgewichtsberechnung nach Unifac
antoine	Dampfdruckberechnung nach Antoine
psChem	Dampfdruckberechnung nach ChemCAD
henry	Phasengleichgewichtsberechnung nach Henry
modunifac	Phasengleichgewichtsberechnung nach modified Unifac
batch_inert	Simulationsmodell eines adiabaten Satzreaktors, Hauptmodul

A.3.62 Funktionsbeschreibungen zur Programmanpassung für die Oberflächenprogrammierung

A.3.63 struktur_oberflaeche

Verwendung

function [S_Gneu, SGkritneu, SGcpineu] = struktur_oberflaeche (S_G, SGkrit, AGrad);

Beispielaufruf

```
function [S_Gneu, SGkritneu, SGcpineu] = struktur_oberflaeche (S_G, SGkrit, AGrad0);
```

Beschreibung

Anpassung der Strukturgruppenaufteilung der Edukte für die Berechnung der cp-Werte, der kritischen Stoffwerte, der UNIFAQ-Parameter und der modified UNIFAQ-Parameter, in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad. Die Reihenfolge der angegebenen Strukturgruppen ist dabei beliebig. Es wird lediglich die Strukturgruppenaufteilung der Edukte und des Produktes ersten und zweiten Anlagerungsgrades als bekannt vorausgesetzt.

Eingabeparameter

S_G	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac	Matrix
SGkrit	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten	Matrix
AGrad	-	Anlagerungsgrad	Skalar

Rückgabeparameter

S_Gneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für Unifac in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGkritneu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für kritische Stoffkonstanten in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix
SGcpineu	-	Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Anlagerungsgrad	Matrix

A.3.64 Octave-Funktion zur Berechnung des Anlagerungsgrades

```
function [S_Gneu, SGkritneu, SGcpineu] = struktur_oberflaeche (S_G, SGkrit, AGrad)
```

```
S_Gneu = S_G(1:2,:);
A(1,:) = S_G(3,:)-S_G(2,:);
A(2,:) = S_G(4,:)-S_G(2,:);
n = columns(S_G);

for i = 1:n
    if (A(1,i) == A(2,i))
        S_Gneu(2,i) = S_G(3,i);
    else
        Deltan(i) = A(2,i)-A(1,i);
        S_Gneu(2,i) = S_G(3,i) + (AGrad-1)*Deltan(i);
        if (AGrad < 1 && S_Gneu(2,i) < 0)
            S_Gneu(2,i) = S_G(2,i);
        endif
    endif
endfor

S_Gneu = S_Gneu;
SGkritneu = SGkrit(1:2,:);
B(1,:) = SGkrit(3,:)-SGkrit(2,:);
B(2,:) = SGkrit(4,:)-SGkrit(2,:);

m = columns(SGkrit);

for i = 1:m
    if (B(1,i) == B(2,i))
        SGkritneu(2,i) = SGkrit(3,i);
    else
        Deltam(i) = B(2,i)-B(1,i);
        SGkritneu(2,i) = SGkrit(3,i) + (AGrad-1)*Deltam(i);
        if (AGrad < 1 && SGkritneu(2,i) < 0)
            SGkritneu(2,i) = SGkrit(2,i);
        endif
    endif
endfor
```

```

    SGkritneu(2,i) = SGkrit(2,i);
endif
endif
endfor

```

```

    SGkritneu = SGkritneu;
SGcpineu = SGkritneu;

```

```
endfunction
```

A.3.65 Beispiel für ein Stoffdatenfile – eofsc12.m

% Stoffdaten und Reaktionssystembeschreibung für die Ethoxylierung von Fettsäure
 % in einem adiabaten Laborreaktor (Batchbetrieb).

% Stoffwerte und Reaktorparameter

```

global Spezies = ["Eo";"FsC12";"P";"N2"];          % [-]   Speziesbezeichnung
global edukt = 2;                                   %      Eduktanzahl
global Nliq0 = [0.213e-03;0.276e-03;0;0];         % [kmol] Ausgangsstoffmengen in der Liquidphase
global Ngas0 = [0;0;0;4.64e-06];                  % [kmol]  Ausgangsstoffmengen in der Gasphase
global Mol = [44;200.32;244.32;28];               % [kg/kmol] Molmassen der Spezies
global cp_wert = 2.3;                              % [kJ/kg.K] spez. Wärmekapazität
global EHen = 22.014e03;                           % [kmol]   Aktivierungsterm Henry-Gesetz
global He0 = 899700;                               % [kPa]    Henry-Konstante
global He0I=38000                                  % [kPa]    Henry-Konstante für Inertgas
global EHenI=-3600                                  % [kJ/kmol] Aktivierungsterm Henry-Gesetz für Inertgas
global system=3;                                    % für Berechnung der Produkt-Struktur

```

% Unifac-Parameter Eo/FsC12 mit Ethergruppe

```

global Strukgr = ["CH3","CH2","COOH","CH2O","CH2C00","OH"]; % Strukturgruppenstruktur
global S_G = [0,1,0,1,0,0;1,10,1,0,0,0;1,11,0,0,1,1];      % [-]   Spezies-Strukturgruppenmatrix
global R = [0.9011;0.6744;1.3013;0.9183;1.6764;1];         % [?]   van der Waalsche Gruppenanteile
global Q = [0.848;0.540;1.224;0.780;1.42;1.2];            % [?]   van der Waalsche Oberflächenanteile
global a = [0 ,0 ,663.5 ,251.5 ,232.1 ,986.5 ;             % [?]   Gruppenwechselwirkungsparameter
            0 ,0 ,663.5 ,251.5 ,232.1 ,986.5 ;
            315.3 ,315.3 ,0 , -338.5,-256.3,-151.0;
            83.36 ,83.36 ,664.6 ,0 , 461.3 ,237.7 ;
            114.8 ,114.8 ,660.2 , -235.7,0 ,245.4 ;
            156.4 ,156.4 ,199.0 ,28.06 ,101.1 ,0 ];

```

% Unifac-Parameter Eo/FsC12 mit Epoxygruppe

```

%global Strukgr = ["CH3","CH2","COOH","CH2O","CH2C00","OH","H2COCH2"];
% Strukturgruppenstruktur
%global S_G = [0,0,0,0,0,0,1; 1,10,1,0,0,0,0;1,11,0,0,1,1,0]; % [-]

```

% Parameter für Modified UNIFAC:

% mit Etgr (13.06.02)

```

global a_mod = [0, 0, 1182.2, 233.10, 98.656, 2777.0;
               0, 0, 1182.2, 233.10, 98.656, 2777.0;
               2017.7, 2017.7, 0, -310.82, 59.594, 1525.8;
               -9.6540, -9.6540, 521.48, 0, 824.20, 1631.0;
               632.22, 632.22, 62.031, 195.30, 0, 310.40;
               1606.0, 1606.0, -1295.0, 1102.0, 973.80, 0 ]; % [K]   Gruppenwechselwirkungsparameter
global b_mod = [0, 0, -3.2647, 0, 1.9294, -4.647;
               0, 0, -3.2647, 0, 1.9294, -4.674;
               -9.0933, -9.0933, 0, 0, -0.7120, -4.9155;
               0, 0, 0, 0, -6.0090, -7.3620;

```

```

-3.3912, -3.3912, 1.0567, -9.75, 0, 1.5380;
-4.7460, -4.7460, 4.3634, -7.176, -5.6330, 0];
global c_mod = [0, 0, 0.9198e-2, -0.3155, -0.3133e-2, 0.1551e-2;
0, 0, 0.9198e-2, -0.3155, -0.3133e-2, 0.1551e-2;
0.1024e-2, 0.1024e-2, 0, 0, 0, 0;
-0.324e-2, -0.324e-2, 0, 0, 0.8271e-2, 0.1176e-1;
0.3928e-2, 0.3928e-2, 0, 0.4051e-1, 0, 0.7690e-2;
0.9181e-3, 0.9181e-3, 0, 0.9698e-2, -0.4885e-2, 0];

```

```

global Rmod = [0.6325;0.6325;0.80;1.1434;1.2700;1.2302]; % [-] van der Waalsche Gruppenanteile
global Qmod = [1.0608;0.7081;0.9215;1.2495; 1.4228; 0.8927]; % [-] van der Waalsche Oberflächenanteile

```

% Antoine-Konstanten

```

global Ant_Eo = [16.527;2478.1;-33.158]; % [mmHg] nach ChemCad
global Ant_FsC12 = [0;0;0]; % ist vernachlässigbar gering
global Ant_N2 = [14.954;588.72;-6.6];
global Ant = [Ant_Eo,Ant_FsC12,Ant_N2];

```

```

global VPox = [91.944;-5293.4;-11.682;1.4902e-2;1]; %für Gleichung 101 nach Chemcad EO

```

% krit. Stoffkonstanten

% Für die Spezies Ethylenoxid und Fettsäure, d.h. die Spezies, die in der Liquidphase sind.

```

global Mliq = Mol(1:2); % [kg/kmol] Molmassen
global Tslq = [283.6;571.85]; % [K] Siedetemperatur bei Normaldruck (wird berechnet)
global Struktur = ["CH3","CH","CH2*","O*","CH2","COOH","COO","OH","O"]; % [-]
Strukturgruppenbezeichnung für krit. Stoffkonstanten
global SGkrit = [0,0,2,1,0,0,0,0,0;1,0,0,0,10,1,0,0,0;1,0,0,0,12,0,1,1,0]; % [-] Spezies-
Strukturgruppenmatrix für krit. Stoffkonstanten mit Produkt

```

```

global SPkrit =
[0.020,0.225,0.055;0.012,0.209,0.051;0.013,0.183,0.0445;0.014,0.119,0.008;0.020,0.225,0.055;0.085,0.397,0.08
0;0.047,0.467,0.080;0.082,0.060,0.018;0.021,0.159,0.020]; % [-] Strukturparametermatrix für krit.
Stoffkonstanten, jeweils 3 pro Strukturgruppe (T,p,V)

```

% für Reaktionsenthalpie

```

global SPJoback = [-76.45; 29.89; -26.80; -138.16; -20.64; -426.72; -337.92; -208.04;-132.22];

```

% für Siedetemperatur

```

global TSJoback = [23.58; 21.74; 27.15; 31.22; 22.88; 169.09; 81.10; 92.88; 22.42];

```

% ideale Wärmekapazität

```

global Struktur1 = Struktur; % [-] Strukturgruppenbezeichnung für ideale Wärmekapazität;
global SGcpi = SGkrit; % [-] Spezies-Strukturgruppenmatrix für ideale Wärmekapazität
% [-] Strukturparametermatrix für ideale Wärmekapazität
global SPcpi = [0.6087,2.1433e-2,-0.0852e-4,0.01135e-6;-3.5232,3.4158e-2,-0.2816e-4,0.008015e-
6;0.3945,2.1363e-2,-0.1197e-4,0.002596e-6;2.8461,-0.01e-2,0.0454e-4,-0.002728e-6;0.3945,2.1363e-2,-
0.1197e-4,0.002596e-6;1.4055,3.4632e-2,-0.2557e-4,0.006886e-6;2.7350,1.0751e-2,0.0667e-4,-0.009230e-
6;6.5128,-0.1347e-2,0.0414e-4,-0.001623e-6;2.8461,-0.01e-2,0.0454e-4,-0.002728e-6];
% Für Eo wurden bei O die Werte mit Pfeilen verwendet ! CH2=CH2*

```

%Konstanten zur Dichteberechnung nach ChemCad

```

global dichEO = [1.8360;2.6024e-1;4.6915e2;2.6960e-1]; % EO
global dichFS = [3.7897e-1;2.6716e-1;7.43e2;2.9396e-1]; % FSC12

```

% Reaktionssystembeschreibung

```
global k = 64.2e03;          % [1/s]    Stossfaktor
global EA = 59e03;          % [kJ/kmol]  Aktivierungsenergie
global dHr = -81600;        % [kJ/kmol]  Reaktionsenthalpie
global N = [-1;-1;1;0];    % [-]       Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten
```

A.3.66 Reaktionssystemdatenfile – reaktysyst.m

```
global Ngas0 cp_wert EHen He0 dHr Tslmq
```

```
%global VR = 10;
global VR = 114e-6;          % [m^3]    Reaktorvolumen
% global MReak = 0.045;      % [kg]     Reaktormasse - optional
% global cpR = 0.47;        % [kJ/kg,K]  Reaktor (Stahl) - optional
global phif = 1.09;          % [-]     Phifaktor
global fuell = 0.7;         % [-]     Reaktorfüllstand
global fuellstart
global fuellend
    T0 = 120;                % [°C]    Starttemperatur der durchgehenden Reaktion
```

% Integrationsintervall

```
global tend = 3000;         % [s]     Ende des Integrationsintervalls
global tsteps = 400;        % [-]     Anzahl der Zeitschritte
```

% Berechnung der Sicherheitsgrenze

```
global psich = 9;           % [bar]    maximal zulässiger Reaktordruck (meist Auslegungsdruck)
global Tsich1 = 393.15;     % [K]     untere Intervallgrenze Temperatur
global Tsich2 = 400;        % [K]     obere Intervallgrenze Temperatur
global DeltaT = 30;         % [K]     Temperaturschrittweite
global epps = 0.01;         % [bar]    Abbruchgrenze Druck
global A = 0.5;             % [-]     rationeller Aktivitätskoeffizient
```

% Solvertoleranzen

```
dassl_options("abs",1.49012e-03);
dassl_options("rel",1.49012e-03);
```

% Parameterunsicherheiten in Prozent für die Sensitivitätsanalyse

```
f_fuell = 0;
f_cN2 = 0;
f_cp = 0;
f_EHen = 0;
f_He0 = 0;
f_dHr = 0;
f_Tslmq = 0;
```

```
global f_antoine = 0;
global f_unifac = 0;
global f_psChem = 0;
global f_Tkrit = 0;
global f_pkrit = 0;
global f_vkrit = 0;
global f_wkrit = 0;
global f_rho = 0;
```

% Stoffwerte und Reaktorparameter

```

global edukt = 2;           % Eduktanzahl
global p0N2 = 210;        % [kPa] Ausgangsdruck Stickstoff
global T0N2 = 25;         % [°C] Ausgangstemperatur Stickstoff
global Vorlage = 1;       % [-] = 1 (nur Fettstoffvorlage), = 2 (Fettstoff- und Oxidvorlage)
global Rgas = 8.3142;     % [kJ/kmol,K] universelle Gaskonstante
global kla = [0.00255;0;0;0]; % [1/s] geänd Stoffdurchgangskoeffizient nach Witt-Bericht
global kga = [1e20;1e20;1e20;1e20]; % [?] Stoffübergangskoeffizient Gasphase
% global kA = [1;0;0;0]; % [m^3/s] Stoffdurchgangskoeffizient nach Deerberg - optional
% global kla = kA/VR; % [m^3/s] Stoffübergangskoeffizient Liquidphase - optional

```

% Berechnete Grössen

```

T0 = T0 + 273.15;         % [K] Anfangstemperatur in Kelvin
TON2 = T0N2 + 273.15;

```

% Stoffwerte und Reaktorparameter mit Unsicherheit

```

fuell= fuell*(1+f_fuell/100); % [-] Fuellgrad des Reaktors
Ngas0(4)= Ngas0(4)*(1+f_cN2/100); % [mol] Konzentration N2
cp_wert = cp_wert*(1+f_cp/100); % [kJ/kg,K] spez. Wärmekapazität
EHen = EHen*(1+f_EHen/100); % [kmol] Aktivierungsterm Henry-Gesetz
He0 = He0*(1+f_He0/100); % [kPa] Henry-Konstante
dHr = dHr*(1+f_dHr/100); % [kJ/kmol] Reaktionsenthalpie
Tslq = Tslq*(1+f_Tslq/100); % [K] Siedetemperatur

```

A.4 Koeffizienten der Sicherheitsgrenzen für 60 Stoffsysteme

Die Sicherheitsgrenzen aller untersuchten Stoffsysteme werden durch ein Polynom der folgenden Form

beschrieben werden:
$$p_{Grenz} = a_3 \cdot T^3 + a_2 \cdot T^2 + a_1 \cdot T + a_0 \quad (\text{A.4.1})$$

$$\tilde{x}_{Grenz} = a_3 \cdot T^3 + a_2 \cdot T^2 + a_1 \cdot T + a_0 \quad (\text{A.4.2})$$

Tabelle A.4-1 Koeffizienten für die Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes p(T), Ethylenoxid-Stoffsysteme

p(T) EO/	Füllgrad	Kettenlänge	a0	a1	a2	a3
Fettalkohol	50%	8	-64,866	0,320	-3,470E-04	0
		10	-64,923	0,320	-3,452E-04	0
		12	-64,006	0,314	-3,383E-04	0
		14	-63,365	0,311	-3,338E-04	0
		16	-64,542	0,316	-3,402E-04	0
		18	-60,241	0,294	-3,113E-04	0
	70%	8	-54,049	0,281	-3,122E-04	0
		10	-53,907	0,279	-3,096E-04	0
		12	-53,853	0,278	-3,075E-04	0
		14	-281,108	1,923	-4,249E-03	3,128E-06
		16	-54,219	0,279	-3,077E-04	0
		18	-54,340	0,279	-3,062E-04	0
Fettsäure	50%	8	-71,512	0,354	-3,89E-004	0
		10	-70,963	0,350	-3,83E-004	0
		12	-70,001	0,344	-3,74E-004	0
		14	-69,170	0,339	-3,67E-004	0
		16	-67,973	0,332	-3,58E-004	0
		18	-67,171	0,327	-3,51E-004	0
	70%	8	-123,048	0,779	-1,502E-03	9,421E-07
		10	-57,572	0,297	-3,318E-04	0
		12	-58,177	0,300	-3,334E-04	0
		14	-57,861	0,297	-3,294E-04	0
		16	-58,140	0,298	-3,293E-04	0
		18	-57,428	0,293	-3,236E-04	0
Phenol	50%	8	117,363	-0,972	2,675E-03	-2,337E-06
		10	120,933	-0,998	2,740E-03	-2,390E-06
		12	114,148	-0,948	2,618E-03	-2,291E-06
		14	122,703	-1,011	2,771E-03	-2,415E-06
		16	124,039	-1,020	2,791E-03	-2,429E-06
		18	122,191	-1,004	2,747E-03	-2,389E-06
	70%	8	24,313	-0,262	9,33E-004	-9,45E-007
		10	18,713	-0,220	8,25E-004	-8,55E-007
		12	26,148	-0,275	9,63E-004	-9,68E-007
		14	20,940	-0,236	8,66E-004	-8,87E-007
		16	30,831	-0,309	1,04E-003	-1,03E-006
		18	30,761	-0,308	1,04E-003	-1,03E-006

Tabelle A.4-2 Koeffizienten für die Sicherheitsgrenzen bezüglich des Gesamtdruckes p(T), Propylenoxid-Stoffsysteme

p(T) PO/	Füllgrad	Kettenlänge	a0	a1	a2	a3
Fettalkohol	50%	8	150,453	-1,178	3,059E-03	-2,539E-06
		10	141,028	-1,108	2,887E-03	-2,400E-06
		12	136,268	-1,072	2,794E-03	-2,321E-06
		14	141,344	-1,105	2,865E-03	-2,370E-06
		16	142,536	-1,112	2,875E-03	-2,374E-06
		18	140,289	-1,092	2,820E-03	-2,323E-06
	70%	8	112,038	-0,900	2,444E-03	-2,116E-06
		10	119,103	-0,949	2,552E-03	-2,196E-06
		12	115,147	-0,917	2,465E-03	-2,118E-06
		14	119,053	-0,944	2,529E-03	-2,166E-06
		16	118,085	-0,934	2,495E-03	-2,132E-06
		18	124,870	-0,981	2,604E-03	-2,214E-06
Fettsäure	50%	8	186,430	-1,479	3,879E-03	-3,267E-06
		10	180,094	-1,429	3,746E-03	-3,152E-06
		12	178,433	-1,414	3,706E-03	-3,114E-06
		14	181,167	-1,432	3,744E-03	-3,139E-06
		16	185,748	-1,463	3,811E-03	-3,187E-06
		18	182,569	-1,436	3,734E-03	-3,116E-06
	70%	8	131,332	-1,071	2,922E-03	-2,545E-06
		10	136,099	-1,103	2,990E-03	-2,593E-06
		12	138,574	-1,119	3,020E-03	-2,610E-06
		14	141,250	-1,136	3,058E-03	-2,636E-06
		16	145,683	-1,167	3,129E-03	-2,689E-06
		18	146,991	-1,174	3,136E-03	-2,687E-06
Phenol	50%	8	116,915	-0,980	2,717E-03	-2,384E-06
		10	130,961	-1,080	2,952E-03	-2,567E-06
		12	133,776	-1,097	2,986E-03	-2,587E-06
		14	136,342	-1,115	3,024E-03	-2,614E-06
		16	147,787	-1,196	3,211E-03	-2,757E-06
		18	147,736	-1,191	3,191E-03	-2,732E-06
	70%	8	-13,811	9,650E-03	2,900E-04	-4,412E-07
		10	-5,244	-0,052	4,366E-04	-5,559E-07
		12	6,161	-0,137	6,435E-04	-7,230E-07
		14	11,632	-0,176	7,342E-04	-7,929E-07
		16	53,804	-0,476	1,443E-03	-1,348E-06
		18	-3,052	-0,073	4,952E-04	-6,055E-07

Tabelle A.4-3 Koeffizienten für die Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration des Epoxids \tilde{x} (T), Ethylenoxid-Stoffsysteme

\tilde{x} (T) EO/	Füllgrad	Kettenlänge	a0	a1	a2
Fettalkohol	50%	8	1,493	-3,108E-03	4,352E-07
		10	1,374	-2,325E-03	-6,310E-07
		12	1,007	-3,639E-04	-3,068E-06
		14	0,471	2,488E-03	-6,683E-06
		16	0,873	4,283E-04	-3,993E-06
		18	0,231	3,789E-03	-8,227E-06
	70%	8	2,078	-6,467E-03	4,712E-06
		10	1,668	-4,281E-03	1,968E-06
		12	1,463	-3,052E-03	3,257E-07
		14	2,530	-8,036E-03	6,056E-06
		16	1,161	-1,243E-03	-2,065E-06
		18	0,882	1,603E-04	-3,738E-06
Fettsäure	50%	8	1,136	-1,001E-03	-2,366E-06
		10	0,924	1,190E-04	-3,702E-06
		12	0,196	3,827E-03	-8,255E-06
		14	0,182	3,955E-03	-8,395E-06
		16	0,281	3,483E-03	-7,741E-06
		18	0,051	4,612E-03	-9,043E-06
	70%	8	1,668	-4,062E-03	1,501E-06
		10	1,468	-2,929E-03	4,963E-08
		12	0,936	-1,901E-04	-3,323E-06
		14	0,939	-1,459E-04	-3,378E-06
		16	0,731	9,473E-04	-4,713E-06
		18	0,705	1,153E-03	-4,991E-06
Phenol	50%	8	0,540	8,960E-04	-3,683E-06
		10	0,415	1,662E-03	-4,686E-06
		12	0,254	2,628E-03	-5,960E-06
		14	0,179	3,104E-03	-6,580E-06
		16	0,262	2,818E-03	-6,299E-06
		18	0,318	2,646E-03	-6,124E-06
	70%	8	0,633	-3,191E-04	-1,900E-06
		10	0,336	1,267E-03	-3,915E-06
		12	0,535	4,642E-04	-3,067E-06
		14	0,502	7,821E-04	-3,573E-06
		16	0,373	1,550E-03	-4,600E-06
		18	0,118	2,885E-03	-6,258E-06

Tabelle A.4-4 Koeffizienten für die Sicherheitsgrenzen bezüglich der Konzentration des Epoxids \tilde{x} (T), Propylenoxid-Stoffsysteme

\tilde{x} (T) PO/	Füllgrad	Kettenlänge	a0	a1	a2
Fettalkohol	50%	8	0,611	6,414E-04	-3,344E-06
		10	0,191	2,906E-03	-6,187E-06
		12	0,477	1,654E-03	-4,724E-06
		14	0,121	3,517E-03	-7,012E-06
		16	0,152	3,445E-03	-6,908E-06
		18	0,014	4,207E-03	-7,849E-06
	70%	8	0,402	1,053E-03	-3,650E-06
		10	0,157	2,396E-03	-5,328E-06
		12	0,099	2,868E-03	-6,021E-06
		14	0,093	3,012E-03	-6,241E-06
		16	-0,117	4,150E-03	-7,667E-06
		18	-0,199	4,597E-03	-8,183E-06
Fettsäure	50%	8	0,279	3,206E-03	-7,155E-06
		10	0,230	3,576E-03	-7,586E-06
		12	-0,113	5,385E-03	-9,813E-06
		14	-0,103	5,441E-03	-9,891E-06
		16	-0,113	5,543E-03	-9,979E-06
		18	-0,236	6,181E-03	-1,071E-05
	70%	8	0,362	2,344E-03	-6,032E-06
		10	0,249	3,107E-03	-7,066E-06
		12	-0,017	4,535E-03	-8,823E-06
		14	-0,059	4,842E-03	-9,214E-06
		16	-0,080	5,050E-03	-9,499E-06
		18	-0,386	6,597E-03	-1,135E-05
Phenol	50%	8	0,489	2,902E-03	-7,435E-06
		10	0,108	4,924E-03	-9,959E-06
		12	-0,280	6,886E-03	-1,233E-05
		14	-0,194	6,492E-03	-1,178E-05
		16	-0,339	7,175E-03	-1,251E-05
		18	-0,467	7,784E-03	-1,316E-05
	70%	8	1,118	-8,232E-04	-2,935E-06
		10	0,806	8,178E-04	-4,980E-06
		12	0,425	2,785E-03	-7,403E-06
		14	0,359	3,217E-03	-7,985E-06
		16	0,816	1,126E-03	-5,542E-06
		18	0,202	4,032E-03	-8,915E-06

Lebenslauf

Name: Robby Fröhlich
Geburtsdatum: 5. April 1969
Geburtsort: Cottbus
Nationalität: deutsch

Schulbildung / Berufsausbildung / Militärdienst

1975 - 1985 Polytechnische Oberschule in Cottbus
1985 - 1988 Abitur
und Berufsausbildung zum Datenverarbeitungskaufmann in Cottbus
1988 – 1989 Grundwehrdienst bei der Armee

Hochschulstudium

1989 - 1991 Technische Hochschule Zittau
Fachrichtung: Maschinenbau, Vordiplom
1991 - 1995 Ruhr-Universität Bochum Vertiefungsrichtung: Energie- und
Verfahrenstechnik
Mai 1995 Abschluss als Diplom-Ingenieur

Berufspraxis

1991 Praktikum bei der RWE Energie AG
1993 Auslandspraktikum in Südafrika bei Eskom AG / Plant Management
Consultants
1992 - 1994 studentischer Mitarbeiter am Lehrstuhl Energieanlagentechnik der
Ruhr-Universität Bochum
1995 - 1996 RWE Energie AG
1996 - 2002 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Anlagentechnik und
Sicherheitstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität
Cottbus Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik
seit 2003 Linde-KCA-Dresden GmbH

