

Anwendung der Systemtechnik auf komplexe Systeme der chemischen Industrie am Beispiel einer Olefin produzierenden Anlage

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der technischen Wissenschaften“
an der Technischen Universität Graz

eingereicht von

Dipl.- Ing. Bernhard Prettenhofer

1. Begutachter: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Sieberhofer
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Technische Universität Graz

2. Begutachter: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Josef Draxler
Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes
Montanuniversität Leoben



November 2012

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Bedanken, die mich beim Verfassen dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gebührt Herrn Univ. Prof. Dipl.- Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für die Übernahme der Betreuung und Begutachtung der Dissertation und die Unterstützung in schwierigen Zeiten.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Ao.Univ.- Prof. Dipl.- Ing. Dr.techn. Josef Draxler für die 2. Begutachtung der Arbeit, sowie bei Herrn Ao.Univ.- Prof.i.R. Dipl.- Ing. Dr.techn. Rudolf Eichinger für die Übernahme des Vorsitzes im Prüfungssenat.

Meinem langjährigen Arbeits- und Bürokollegen Martin Schmid sei an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen morgendlichen Diskussionen gedankt.

Weiters möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für das angenehme Arbeitsklima und die freundliche Unterstützung während des Verfassens dieser Arbeit bedanken.

Ein großer Dank gilt auch Herrn Dipl.- Ing. Peter Reinberger für die Unterstützung und Ermöglichung der Kooperation OMV AG mit dem Institut.

Mein größter Dank gebührt meinen Eltern Konrad und Franziska Prettenhofer für ihre Unterstützung und den immerwährenden Beistand, insbesondere in schwierigen beruflichen wie privaten Zeiten.

Kurzfassung

Die Herstellung von Olefinen, wie Ethylen oder Propylen, erfolgt vorwiegend durch Steam cracking in Ethylenanlagen, in denen sie durch Spaltung von längerkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen erzeugt werden. Für die notwendigen Reaktionsbedingungen (stark endotherme Reaktionen) sind hohe Temperaturen und Energiemengen erforderlich, die allerdings nur zu einem Teil in die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe fließen. Der restliche Teil der Energie wird für die im Anschluss an die Spaltung folgende Produktauftrennung verwendet. Dazu ist ein hoher apparativer Aufwand notwendig, der den Wärmeaustausch ermöglicht. Die dabei entstehende starke Vernetzung von Material- und Energiebilanzen erschwert es, Einflüsse von Änderungen der Anlagenbetriebsweise auf die Gesamtenergiebilanz der Anlage zu erfassen. Eine Möglichkeit diese Einflüsse zu erfassen, ist ein mathematisches Modell der Anlage zu erstellen, mit dem man in der Lage ist, Veränderungen im Anlagenbetrieb schnell und übersichtlich darzustellen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein Modell einer Ethylenanlage zu erstellen, das in der Lage ist die Einflüsse von Veränderungen der Einsatzzusammensetzung auf Produkt- und Energieströme der Anlage korrekt zu erfassen. In Folge der Komplexität der Anlage werden allgemeine Methoden der Systemtechnik angewandt, indem sowohl die Vorgehensweise in der Modellbildung, als auch die Einteilung der Gesamtanlage in Teilsysteme aus allgemeinen Ansätzen abgeleitet wird. Das Modell baut auf einer realen Anlage auf, welche in eine Raffinerie in Schwechat integriert ist.

Die angewandte Vorgehensweise führt von der Problembetrachtung über die Abgrenzung des Modellumfang hin zur Erstellung des Modells, das in weiterer Folge validiert wird, um anschließend Simulationen durchführen zu können. Mit Hilfe des Systemkonzepts erfolgt die Einteilung des Modells der Gesamtanlage in Teilsysteme, welche die konkreten Apparaturen und Ströme beinhalten.

Als Modellierungswerkzeug dient das Prozesssimulationsprogramm PetroSim®, das speziell für petrochemische Anlagen und Anwendungen ausgelegt ist. Zur Berechnung der Ofenausbeuten, die einen signifikanten Einfluss auf den spezifischen Energieverbrauch der Produkte haben, wird das Programm Spyro® verwendet. Die Validierung des Modells erfolgt durch Vergleich mit Messwerten eines dreitägigen Anlagentestlaufs. Im Anschluss daran werden Simulationen von verschiedenen Leichtgasbeimischungen zum Ofeneinsatz durchgeführt und die Auswirkungen auf verschiedene Anlagenparameter dargestellt.

Die Ergebnisse der Simulationen zeigen stark unterschiedliche Einflüsse der Leichtgase auf Ausbeuten, Energieverbrauch und CO₂-Emission der Anlage. Die Allgemeingültigkeit der Simulationsergebnisse in Bezug auf Ethylenanlagen ist aufgrund der apparativen Unterschiede mit Vorsicht zu betrachten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Strukturierung von Modellen komplexer Anlagen, sowie eine Vorgehensweise in der Problembehandlung im Sinne der Systemtechnik eine zielführende Methode darstellt.

Abstract

The production of light olefins like ethylene or propylene is based in most cases on steam cracking technology, which is a high temperature pyrolysis in presence of steam. For the endothermic cracking reactions and the separation of the cracked gas, a huge amount of energy is necessary to convert saturated hydrocarbons into unsaturated olefins. The residual heat of the cracker is used in the fractionation train to get olefins as pure products. For this purpose a highly integrated and complex heat exchanger network is needed, which results in a strong interconnection between material and energy balances. Due to this complex system, it is quite impossible to acquire data of a single parameter impact on plant behaviour. One way to achieve the right system information is building a mathematical model of the whole plant.

The aim of this work is to create a mathematical model of an ethylene plant, which can detect influences of feedstock variations on product yields and energy streams correctly. It refers to a real plant, which is located in a refinery near Vienna. In consequence of the system complexity, a general system engineering approach will be applied to breakdown the whole plant into subsystems and to get a procedure for model developing.

First step in the applied procedure is problem definition, where general aspects will be explained. Further steps are setting model scope, defining system boundaries and building the model in accordance to the general system concept approach. Last procedure steps are validation, done by comparing the results with a three day real plant testrun, and simulation.

The model is developed in PetroSim®, which is a process simulation software for refinery and petrochemical issues. The product yields are calculated by Spyro®, a commercial software tool for hydrocarbon conversion in steam cracker. Simulations are done by adding light gases like ethane or propane to the pure naphtha feedstock. Maximum light gas to naphtha ratio is about one third because of limitations induced by model convergence and validity concerns. Results are showing very different influences of light gas additions on product yields, energy consumption and CO₂- emissions.

In summary it can be stated that the application of general system engineering approaches to divide a complex ethylene plant into several subsystems with different detail levels and to develop a procedure for model building are convenient strategies.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date (signature)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	- 1 -
2	Grundlagen der Ethylenherstellung.....	- 4 -
2.1	Allgemeines	- 5 -
2.2	Steam cracking	- 7 -
2.3	Produkte der Olefinanlage.....	- 12 -
2.4	Darstellung einer Ethylenanlage mittels Systemtechnik.....	- 14 -
3	Systemtechnik.....	- 15 -
3.1	Allgemeines	- 15 -
3.2	Das systemtechnische Vorgehen.....	- 17 -
3.3	Systemkonzept.....	- 20 -
4	Angewandte Vorgehensweise	- 22 -
4.1	Allgemeine Problembetrachtung.....	- 22 -
4.1.1	Prozesssimulation	- 23 -
4.1.1.1	Allgemeines	- 23 -
4.1.1.2	Statische Prozesssimulation.....	- 24 -
4.2	Datenerhebung, Systemgrenzen.....	- 26 -
4.2.1	Systemgrenzen	- 26 -
4.2.2	Datenerhebung.....	- 27 -
4.3	Anwendung des Systemkonzepts zur Modellerstellung.....	- 29 -
4.3.1	Modelldefinition.....	- 29 -
4.3.2	Gesamtsystem.....	- 30 -
4.3.3	Funktionelle Modellebene (Teilsysteme).....	- 31 -
4.3.4	Detaillierte Modellebene (Apparateebene).....	- 34 -
4.4	Anwendung der Systemtechnik - Detailliertes Modell.....	- 37 -
4.4.1	Hauptebene.....	- 37 -
4.4.2	Öfen.....	- 39 -
4.4.2.1	Übersicht.....	- 39 -
4.4.2.2	Modell Öfen.....	- 39 -
4.4.3	Primärwäsche.....	- 45 -

4.4.3.1	Übersicht	- 45 -
4.4.3.2	Modell Primärwäsche	- 45 -
4.4.4	Spaltgaskompression	- 49 -
4.4.4.1	Übersicht	- 49 -
4.4.4.2	Modell Spaltgaskompression	- 49 -
4.4.5	1.Entethaner	- 52 -
4.4.5.1	Übersicht	- 52 -
4.4.5.2	Modell 1.Entethaner	- 52 -
4.4.6	Entpropaner, Entbutaner, C ₄ -Hydrierung	- 54 -
4.4.6.1	Übersicht	- 54 -
4.4.6.2	Modell Entpropaner, Entbutaner, C ₄ -Hydrierung	- 54 -
4.4.7	C ₃ -Processing	- 57 -
4.4.7.1	Übersicht	- 57 -
4.4.7.2	Modell C ₃ -Processing	- 57 -
4.4.8	Benzinhydrierung	- 60 -
4.4.8.1	Übersicht	- 60 -
4.4.8.2	Modell Benzinhydrierung	- 60 -
4.4.9	Tieftemperaturteil	- 62 -
4.4.9.1	Übersicht	- 62 -
4.4.9.2	Modell Tieftemperaturteil	- 62 -
4.4.10	Propylenkältekreislauf	- 64 -
4.4.10.1	Übersicht	- 64 -
4.4.10.2	Modell Propylenkältekreislauf	- 64 -
4.4.11	Betriebsmittel	- 65 -
4.4.11.1	Übersicht	- 65 -
4.4.11.2	Modell Betriebsmittel	- 65 -
4.4.12	Thermodynamik	- 68 -
4.5	Modellvalidierung	- 70 -
4.5.1	Allgemein	- 70 -
4.5.2	Produkte	- 71 -
4.5.3	Edukte	- 74 -
4.5.4	Primärwäsche	- 75 -
4.5.5	Spaltgaskompression	- 76 -
4.5.6	1.Entethaner und C ₂ -Hydrierung	- 78 -

4.5.7	Entpropaner, Entbutaner	- 78 -
4.5.8	C ₃ - Processing.....	- 80 -
4.5.9	Benzinhydrierung	- 81 -
4.5.10	Tiefemperaturteil.....	- 82 -
4.5.11	Propylenkältekreislauf.....	- 86 -
4.5.12	Betriebsmittel	- 87 -
4.5.13	CO ₂ -Bilanz im Validierungsfall.....	- 88 -
4.6	Einfluss von Leichtgasen.....	- 93 -
4.6.1	Allgemein	- 93 -
4.6.2	Basisfall.....	- 95 -
4.6.2.1	Allgemeine Einstellungen.....	- 95 -
4.6.2.2	Ergebnisse.....	- 98 -
4.6.3	Einsatzbeimengung Ethan	- 101 -
4.6.4	Einsatzbeimischung Propan	- 106 -
4.6.5	Einsatzbeimischung n-Butan.....	- 111 -
4.6.6	Einsatzbeimischung C ₄	- 116 -
4.6.7	Zusammenfassung Leichtgasbeimischung	- 121 -
5	Zusammenfassung	- 123 -
6	Ausblick.....	- 125 -
7	Literaturverzeichnis.....	- 126 -
8	Anhang.....	I

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Mit steigenden Bevölkerungszahlen und immer höherem Industrialisierungsgrad breiter Bevölkerungsschichten, steigt auch der Energieverbrauch weltweit an. Der größte Anteil am gesamten Primärenergiebedarf wird durch die begrenzt verfügbaren fossilen Rohstoffe wie Erdöl, Kohle oder Gas [1] gedeckt. Die Nutzung der Energieträger erfolgt zumeist thermisch, wodurch, im Falle der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, große Mengen an CO_2 in die Atmosphäre freigesetzt werden. CO_2 wird bekanntlich als Treibhausgas eingestuft und trägt damit zur Erderwärmung bei [2]. Einer der großen Verbraucher von Primärenergie ist die Industrie, weswegen gerade in diesem Bereich die Themen Nachhaltigkeit und ressourcenschonender Umgang mit Rohstoffen immer mehr an Bedeutung gewinnen, nicht zuletzt auch durch „Rio 21“ [3]. Die Erhöhung der Energieeffizienz und die damit verbundene Senkung der CO_2 -Emissionen sind wichtige Maßnahmen zur Verbesserung des Umganges mit den natürlichen Rohstoffen.

Fragen, die sich Industrieunternehmen stellen müssen, sind u.a. wie effizient sind meine Herstellungsprozesse bzw. wie kann man sie effizienter gestalten. Um diese Fragen zu beantworten, muss man über die Vorgänge zur Erstellung der Produkte in einem ausreichenden Maß Bescheid wissen. Dazu werden große Mengen an Daten benötigt. Die dafür notwendige Datenermittlung kann entweder experimentell, theoretisch oder kombiniert aus beiden erfolgen. Jede Variante hat Vor- und Nachteile, gerade bei experimenteller Vorgangsweise ist der Aufwand für die Versuchsdurchführung in vielen Industrieanlagen sehr hoch oder gar unmöglich. Bei einfachen Gesamtsystemen, oder aber wenn nur Teilsysteme eines Prozesses betrachtet werden, ist die Ermittlung von Prozessgrößen aus Versuchen oft eine effiziente und zuverlässige Methode. Für die Prozessanalyse komplexer Systemen, die aus einem hochintegrierten Netzwerk aus Apparaten und Materialströmen bestehen, stellt sich eine rein experimentelle Vorgehensweise aus wirtschaftlichen und betriebstechnischen Gesichtspunkten in den meisten Fällen als nicht sinnvoll, oder gar unmöglich dar. Gerade bei Trennprozessen, die begleitet sind mit einer Vielzahl an rückgeführten Materialströmen, die ihrerseits als Energieträger im System genutzt werden, ist die Vernetzung von Material- und Energiebilanzen zu hoch, um bei Änderung einzelner Variablen eine genaue Aussage im Hinblick auf das Prozessverhalten zu erhalten. Hier bieten sich grundsätzlich Prozessmodelle an, die auf Basis realer Anlagendaten erstellt und in weiterer Folge zur Simulation des Anlageverhaltens benutzt werden können. Die daraus gewonnenen Daten dienen dann der Prozessanalyse und die Erkenntnisse aus dieser wiederum der Entscheidungsfindung zur Intensivierung des Prozesses.

Die Erstellung eines solchen Modells hängt von Umfang, Zweck und von den zur Verfügung stehenden Daten und Werkzeugen ab. Im Grunde gibt es zu einfachen Systemen in der Literatur eine Fülle an Beispielen und Methoden zum Thema Prozesssimulation [4], jedoch sind die Beispiele vom Umfang relativ simpler Natur, meist werden nur Teilsysteme oder sehr grobe Modelle von komplexen Systemen dargestellt. Methoden und Hilfen zur Erstellung von Modellen komplexer Anlagen dagegen sind nur in sehr verallgemeinerter Form [5-12] und ohne konkrete praktische Ausführung beschrieben. Das meiste davon leitet sich aus der Systemwissenschaft ab, welche sich im Zeitraum des 2. Weltkrieg entwickelt hat [13-16] und besteht lediglich aus einem theoretischen Ansatz ohne diesen mit komplexen Anlagen zu verifizieren. Der grundsätzliche Gedanke dahinter ist, aus einem allgemeinen Ansatz Sachverhalte systemisch zu behandeln, modellieren, simulieren und dabei ein besseres Verständnis für die Zusammenhänge im System zu erlangen.

Eine der komplexesten Anlagengebilde in der chemischen Industrie sind Ethylenanlagen, welche zu den größten und energieintensivsten Systemen in der Industrie gezählt werden können. In solchen Anlagen werden petrochemische Grundprodukte wie Ethylen und Propylen erzeugt. Aufgrund der hohen produzierten Mengen haben selbst kleine Veränderungen der Betriebsweise der Anlage einen signifikanten Einfluss auf den Energiehaushalt. Die Herstellung dieser Basischemikalien erfolgt durch das Spalten von langkettigen Kohlenwasserstoffen in großen Öfen unter hohem Primärenergieeinsatz, dem sogenannten Steam cracking. Als Einsatz dient dazu in den meisten Fällen Naphtha mit einem Zusatz an Leichtgasen, es gibt aber auch reine Leichtgasspaltöfen. Selbst bei reinem Naphthaeinsatz entstehen Leichtgase wie Ethan oder Propan als Nebenproduktströme. Diese können wieder zurück in die Öfen geführt werden, thermisch genutzt oder anderwärtig als Rohstoffeinsatz verwendet werden. In die Entscheidung über die Verwendung der Leichtgase fließen wirtschaftliche, technische und organisatorische Überlegungen ein. Wenn sie zurück zu den Öfen geleitet werden, hat dies Auswirkungen sowohl auf die Reaktionsmechanismen der Spaltung, als auch auf den Energiehaushalt der gesamten Anlage, was wiederum eine Veränderung der Zusammensetzung, als auch der Mengen der Nebenproduktströme zur Folge hat. Die Kenntnisse über die Auswirkungen von Leichtgasbeimischungen zum Einsatz sind oft nur sehr grob. In der Fachliteratur findet man zum Thema Steamcracken mit Leichtgasen nur die Auswirkungen bestimmter Ofenparameter auf die Produktausbeuten bei Verwendung eines reinen Leichtgaseinsatzes [18-20] oder aber sehr grobe, pauschale Werte für den Energieverbrauch [18,19,21,22]. Die Auswirkungen von Mischungen aus Naphtha und Leichtgasen sind nur vereinzelt vorzufinden [23].

Daher stellt sich die Frage und Aufgabe:

Ist es möglich, eine adäquate modellhafte Abbildung einer Ethylenanlage mit Hilfe der allgemeinen Theorie der Systemtechnik zu erstellen, die in der Lage ist, notwendige und hinreichende Informationen über das Verhalten der Anlage bei Veränderungen der Einsatzzusammensetzung zu liefern?

Diese Frage soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit geklärt werden. Dazu soll ein Modell einer Ethylenanlage mit Hilfe der Systemtechnik in einem Prozesssimulationsprogramm abgebildet, validiert und anhand von Fallstudien angewendet werden. Das Modell soll in der Lage sein die Auswirkungen von verschiedenen Leichtgasbeimischungen auf Produkte, Energiebedarf und CO₂-Emissionen zu simulieren. Die betrachtete Anlage steht innerhalb der Raffinerie Schwechat des österr. Energieunternehmens OMV AG. Im Rahmen einer Kooperation mit dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik an der TU-Graz sollen Maßnahmen zur Erhöhung der Energieeffizienz und der damit verbundenen Verbesserung der Wettbewerbsfähigkeit der Anlage erarbeitet und umgesetzt werden.

Struktur und Aufbau der Arbeit:

In Kapitel 2.4 sollen die Grundlagen über Systemtechnik, der daraus hervorgehenden systematischen Vorgehensweise zu Lösung von Problemen, sowie dem Systemkonzept als Strukturkonzept des Modellaufbaus dienen. Die auf die Problemstellung dieser Arbeit abgestimmte Vorgehensweise, wird in Kapitel 3 schrittweise durchgeführt. In Kapitel 4.1 wird Allgemeines besprochen, die Kapitel 1.1 - 1.1 beschreiben die Modellerstellung. Die Dokumentation der Validierung des Modells erfolgt in Kapitel 1.1, die Dokumentation der Simulation der Leichtgasbeimischungen in Kapitel 1.1. Erkenntnisse und Schlussfolgerungen werden mit einem Ausblick (Kapitel 1) in der Zusammenfassung (Kapitel 1) schließlich als Ergebnis dieser wissenschaftlichen Arbeit angeführt.

2 Grundlagen der Ethylenherstellung

Leichte Olefine (z.B. Ethylen oder Propylen) sind die wichtigsten petrochemischen Basischemikalien, welche hauptsächlich zu Kunststoffen und anderen Chemikalien weiterverarbeitet werden. Da sie weder in Erdöl [32] noch in Erdgas [33] in größeren Mengen vorhanden sind, müssen sie synthetisch hergestellt werden.

Ethylen ist ein farbloses, süßlich riechendes, brennbares Gas. In *Tabelle 2-1* und *Tabelle 2-2* sind wichtige physikalische Eigenschaften des Ethylens dargestellt [18,41].

Tabelle 2-1: Druck, Temperatur, Dichte des Ethylen

	Temperatur	Druck	Dichte
Normalsiedepunkt	-169,19[°C]	101,3[kPa]	0,57[g/cm ³] (liq)
Kritischer Punkt	9,2	5,042[MPa]	0,21[[g/cm ³]
Triple Punkt	-103,71[°C]	0,11[kPa]	-

Tabelle 2-2: physikalische Eigenschaften des Ethylen

Verbrennungsenthalpie	Schmelzenthalpie	Verdampfungsenthalpie	Bildungsenthalpie
47,18 [MJ/kg]	119,5[kJ/kg]	488 [kJ/kg] (0°C 1,013 [bar])	52,32 [kJ/mol]

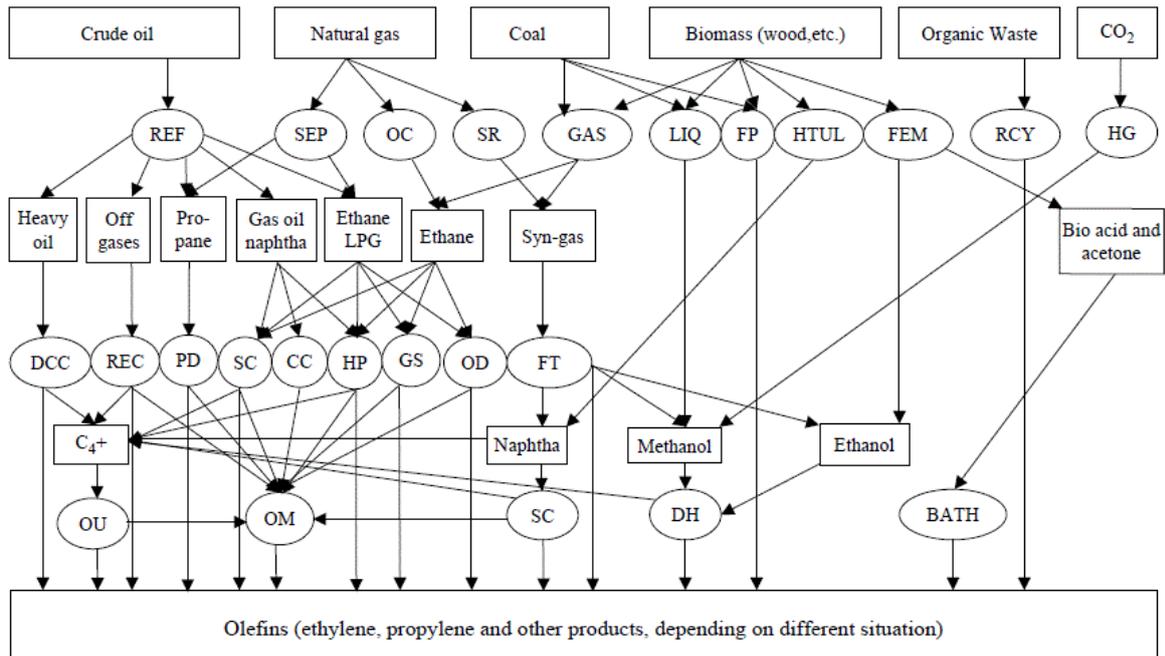
Aufgrund der Kohlenstoffdoppelbindung ist Ethylen sehr reaktionsfreudig und wird deswegen zur Erzeugung von vielen Zwischen- und Endprodukt in der chemischen Industrie genutzt. Wichtige industrielle Prozesse bei denen Ethylen eingesetzt wird sind u.a. [67]:

- Polymerisation zu Polyethylen
- Erzeugung von 1,2- Dichlorethan
- Oxidation zu Ethylenoxid
- Reaktion mit Benzol zu Ethylbenzol
- Hydratation zu Ethanol

Es gibt eine Vielzahl mehr an Verwendungsmöglichkeiten für Ethylen, die obige Liste ist nur ein Auszug dieser Möglichkeiten.

2.1 Allgemeines

Zur Herstellung des Ethylens gibt es unterschiedliche Verfahren, die abhängig sind vom zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterial. Die weltweite Produktion ist in den letzten Jahren auf über 150 Millionen Tonnen pro Jahr gewachsen [18]. In *Abbildung 2-1* ist eine Übersicht über derzeitige und mögliche zukünftige Verfahren zur Ethylenherstellung zu sehen.



BATH: Bio-acid acetone to hydrocarbons (e.g. olefins)

CC: Catalytic Cracking or Catalytic Pyrolysis;

DCC: Deep Catalytic Cracking, etc.

DH: De-hydration process (e.g. methanol to olefins, methanol to propylene and ethanol dehydration)

FM: Fermentation

FP: Flash pyrolysis, sometimes in the presence of methane

FT: Fischer-Tropsch synthesis (using syngas CO and H₂ mixture to synthesize methanol or other products)

GAS: Gasification and liquefaction

GS: Gas stream reactor technologies, e.g. shockwave reactors

HG: Hydrogenation

HP: Hydro-Pyrolysis

HTUL: Hydro-Thermal Upgrading Liquefaction which produces naphtha from biomass feedstock

OC: Oxidative coupling of methane via ethane

OD: Oxidative Dehydrogenation of ethane

OM: Olefin Metathesis, e.g. ABB-Lummus Olefin Conversion Technology, IFP-CPC meta-4

OU: Olefins Upgrading (conversion of C₄- C₁₀) to light olefins, e.g. Superflex Propylur and Olefins Cracking

PD: Propane dehydrogenation

RCY: Re-cycling pyrolysis using organic waste, such as discarded plastics, used rubber, etc

REC: Recovery of refinery off gases, which contains ethylene, propylene, propane, etc.

REF: Refinery processes. Distillation of crude oil produces naphtha and heavy oil. Catalytic cracking produces off gases.

Cryogenic separation and absorption produces ethane and LPG;

SC: Steam cracking (conventional);

SEP: Gas separation process which produces methane, ethane and propane;

SR: Steam Reforming of natural gas to produce methanol.

Abbildung 2-1: Übersicht über vorhandene und mögliche zukünftige Olefinherstellungstechnologien[21]

Auf die Verfahren der obigen Abbildung, mit Ausnahme des Steam cracking, wird an dieser Stelle nicht näher eingegangen, sondern auf weiterführende Literatur verwiesen. Das Steam cracking ist das am häufigsten verwendete Herstellungsverfahren, bei dem der aus Naphtha, LPG oder LNG bestehende Einsatz, in riesigen Spaltöfen, unter Zuhilfenahme von Dampf, in Olefine umgewandelt wird. Der Einsatz hat einen großen Einfluss auf das Produktspektrum, dass mit Naphtha als Einsatz, neben Ethylen, auch eine beträchtliche Menge an Propylen und Butadien beinhaltet. Bei reinem Ethan als Einsatz dagegen sinkt die Menge dieser „Nebenprodukte“ wie Propylen.

Naphtha selbst ist eine Mischung aus hunderten Kohlenwasserstoffen, deren Siedetemperatur zwischen 30-200°C liegt. Die Eigenschaften des Naphthas werden in der Regel durch Siedelage, Dichte, PIONA - Anteile (Paraffine, Isoalkane, Olefine, Naphthene und Aromaten) charakterisiert [18]. Je nach Qualität werden mehr oder weniger Olefine erzeugt, so hat ein höherer Aromatenanteil eine Verringerung der Produktausbeuten zur Folge.

Naphtha Steam cracking ist auch das in dieser Arbeit gewählte Verfahren zur Herstellung von Olefinen, weswegen im nachfolgenden Kapitel näher darauf eingegangen wird.

2.2 Steam cracking

Wie oben erwähnt, ist das meist verwendete Verfahren zur Herstellung von leichten Olefinen das Steam cracking, bei dem gesättigte, längerkettige Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Wasserdampf zu kurzkettigeren, ungesättigten Molekülen aufgespalten werden. Die Aufspaltung findet je nach Art des Einsatzes und der Geometrie des Ofens bei ca. 700-900 °C (bei Ethaneinsatz bis zu 1100°C) statt [21]. Dabei werden die eingesetzten Kohlenwasserstoffmoleküle innerhalb von 0,1-0,5 Sekunden in kleinere Moleküle gespalten, wobei Ethylen, Propylen und Wasserstoff als Hauptprodukte entstehen.

Die in den Spaltrohren ablaufenden chemischen Vorgänge sind äußerst komplex, deswegen wird hier nur exemplarisch die Spaltung des Ethan zu Ethylen und Wasserstoff dargestellt. Eine einfache Reaktionsgleichung für den Übergang von Ethan zu Ethylen ist:



Wäre dies die einzige Reaktion, so würden bei vollständiger Umsetzung des Ethans lediglich Ethylen und Wasserstoff vorliegen. In der Realität liegen Verbindungen wie Acetylen, Methan, Propan, Propylen, Benzol und noch viele andere im Produkt vor. Insbesondere wenn man bedenkt, dass als Einsatz nicht nur Ethan sondern sehr viele Kohlenwasserstoffverbindungen zur Verfügung stehen, so lässt sich die Komplexität des ganzen Vorgangs der Spaltung erahnen. Eine Möglichkeit zur Beschreibung der Vorgänge bei der Spaltung von Ethan ist der von Rice und Herzfeld [68] beschriebene Zerfall von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe des Mechanismus der freien Radikale. Es werden drei Phasen beschrieben welche durchlaufen werden: Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch [18].

Kettenstart:

Das Ethan wird in zwei Methyl-Moleküle gespalten:



Kettenwachstum:

Das Methylradikal reagiert mit einem Ethan-Molekül zu Methan und einem Ethylradikal:



Das Ethylradikal zerfällt in weiterer Folge in Ethylen und ein Wasserstoffatom:



Dieses Wasserstoffatom wiederum bildet mit einem weiteren Ethanmolekül ein Wasserstoffmolekül und ein Ethylradikal:



Solange die Reaktionen in Gleichung (4) und (5) nicht unterbrochen werden, entsteht Ethylen.

Kettenabbruch:

Zur Unterbrechung kann es kommen, wenn entweder ein Radikal oder ein Wasserstoffatom mit einem anderen Radikal oder Wasserstoff Atom reagieren, wie z.B. folgende Reaktionen zeigen:



Jedesmal wenn das Kettenwachstum unterbrochen wird, muss ein neues Radikal bzw. Wasserstoffatom gebildet werden um den Prozess von neuem zu beginnen. Für andere Paraffine können ähnliche Gleichungen aufgestellt werden, diese sind aber aufgrund der Menge der möglichen Radikale viel umfangreicher und komplexer.

Die Vorgänge bei der Umwandlung schwerer Einsätze wie Naphtha sind aufgrund der Vielzahl an Reaktanten um einiges komplexer als die einer einzelnen Verbindung als Einsatzstoff. Die Radikale haben nur eine kurze Lebensdauer¹, weswegen deren Konzentration in den Reaktionsprodukten gering ist. Bei der Pyrolyse von n-Butan können beispielsweise folgende Reaktionen auftreten [18]:

¹ z.B. beträgt die CH₃ Radikalkonzentration am Reaktoraustritt 10^{-8,3} mol/l bei reiner Ethanpyrolyse [70]



Die Reaktionsenthalpien für Reaktion (1) liegt bei +145 kJ/mol (bei 827°C) und Reaktion (14) bei 232 kJ/mol (ebenfalls bei 827°C) und sind daher endotherm. Generell ist die Erzeugung von Olefinen durch Spalten von gesättigten Kohlenwasserstoffen ein endothermer Vorgang. Die Berechnung kann durch die Differenz der Bildungsenthalpien von Einsatz und Produkten errechnet werden.

$$\Delta H_r = \sum \Delta_f H_{\text{Produkte}} - \sum \Delta_f H_{\text{Edukte}} \quad (15)$$

Typische Werte der Bildungsenthalpie für Alkane, Olefine Aromaten und Naphthene sind [kJ/kg]:

Tabelle 2-3: Bildungsenthalpien typischer Kohlenwasserstoffe [69]

Komponente	$\Delta_f H_{298,15^\circ\text{C}}$	$\Delta_f H_{1100^\circ\text{C}}$
Hydrogen	0	0
Methan	-4678	-5646
Ethan	-2822	-3548
Propan	-2360	-2950
n-Butan	-2178	-2694
Isobutan	-2319	-2828
n-Oktan	-1828	-2254
Ethylen	1867	1345
Acetylen	8721	8540
Propylen	486	-18
1,3 Butadien	2040	1721,8
Benzol	1063	783,6
Cyclohexan	-1502	-1846

Wenn man sich die Erzeugung von Ethylen aus n-Alkanen genauer ansieht, so wird mit zunehmender Kettenlänge die benötigte Energie zum Spalten der Moleküle immer geringer. Ebenfalls einen Einfluss auf die Reaktionsenthalpie hat der Grad der Sättigung des Einsatzes, welcher mit steigender Sättigung mehr Energie benötigt.

Betrachtet man die Vorgänge aus thermodynamischer Sicht, so lässt sich die Änderung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ aus der Differenz der Summen der freien Reaktionsenthalpie der Produkte und Edukte berechnen.

$$\Delta_r G = \sum \Delta_f G_{\text{Produkte}} - \sum \Delta_f G_{\text{Edukte}} \quad (16)$$

Ist ΔG negativ so spricht man von einer exergonen Reaktion, deren Verlauf aus thermodynamischer Sicht günstig ist. Das bedeutet, dass die Gleichgewichtskonstante größer eins ist und somit stärker auf Seiten der Produkte liegt. Ist ΔG positiv spricht man von einer endogenen Reaktion, wenn ΔG null ist, ist die Reaktion im Gleichgewicht. In *Abbildung 2-2* sind Verläufe der freien Reaktionsenthalpie für verschiedene Kohlenwasserstoffe bei Variation der Temperatur dargestellt.

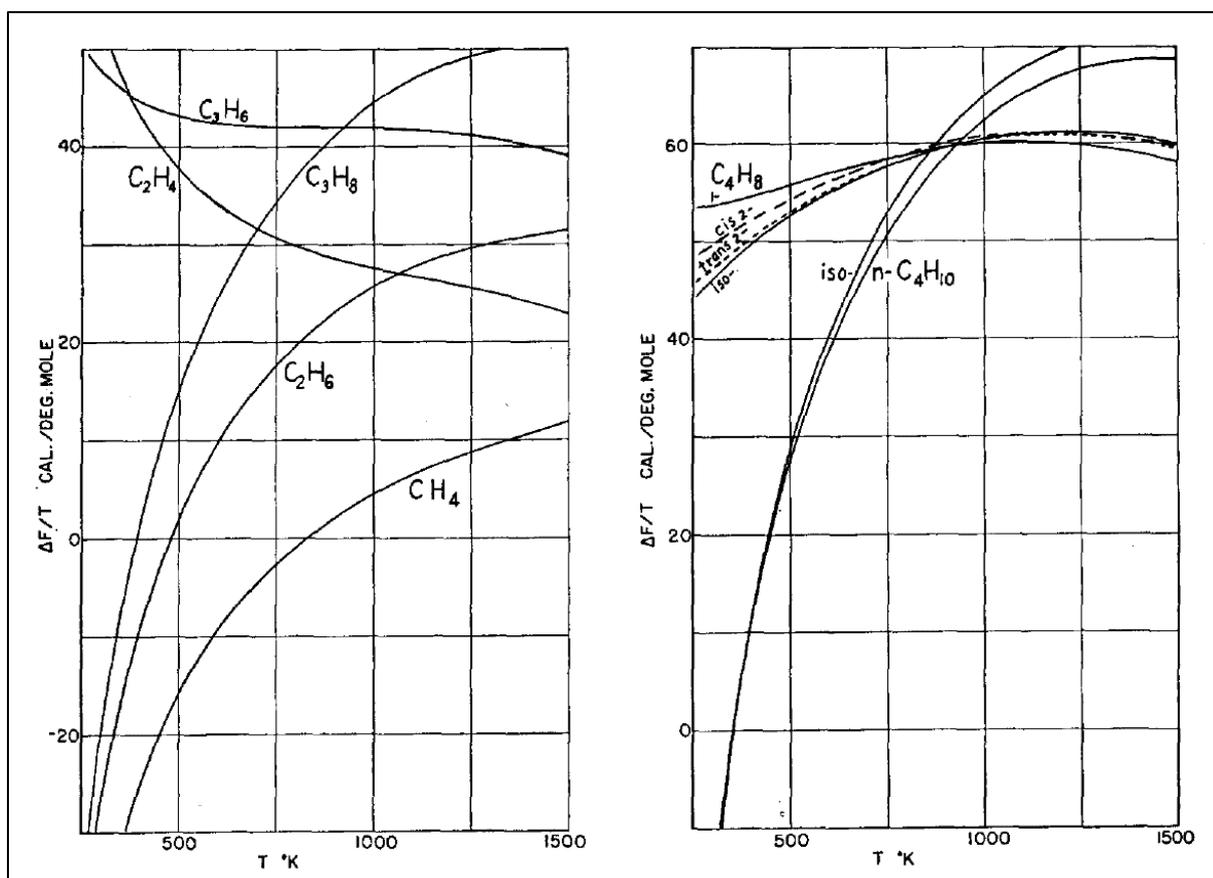


Abbildung 2-2: freie Reaktionsenthalpie (ΔF entspricht $\Delta_r G$) für ausgewählte Kohlenwasserstoffe [71]

Durch zusammenfügen von Gleichung (1) in (16) erhält man:

$$\Delta G_r = \Delta G_{f_C_2H_4} + \Delta G_{f_H_2} - \Delta G_{f_C_2H_6} \quad (17)$$

Setzt man Werte für 300°K (Umgebungstemperatur), 700°K und einer typischen Betriebstemperatur (1100°K) ein, ergeben sich folgende freie Reaktionsenthalpien [70-72]:

$$\Delta G_{r_300^\circ K} = 68,3 \text{ [kJ/mol]} + 0 \text{ [kJ/mol]} - (-32,5) \text{ [kJ/mol]} = 100,9 \text{ [kJ/mol]} \quad (18)$$

$$\Delta G_{r_700^\circ K} = 95,3 \text{ [kJ/mol]} + 0 \text{ [kJ/mol]} - 45,6 \text{ [kJ/mol]} = 49,7 \text{ [kJ/mol]} \quad (19)$$

$$\Delta G_{r_1100^\circ K} = 127,1 \text{ [kJ/mol]} + 0 \text{ [kJ/mol]} - 130,9 \text{ [kJ/mol]} = -3,8 \text{ [kJ/mol]} \quad (20)$$

Wie zu erkennen ist, sinkt die freie Reaktionsenthalpie mit zunehmender Temperatur, was bedeutet, dass sich das Gleichgewicht in Richtung der Produkte bewegt. Dieses Beispiel stellt nur exemplarisch das Gleichgewicht eines einfachen, isolierten Reaktionsvorgangs dar. In der Realität finden weit komplexere Vorgänge statt, wie z.B. Sekundärreaktionen der primär gebildeten Produkte in sekundäre Produkte, welche innerhalb weniger Bruchteile einer Sekunde erfolgen und meist längerkettige Moleküle sowie Aromaten bilden. Generell sind die beim Steam cracking ablaufenden Reaktionen kinetisch kontrolliert, weswegen die Verweilzeit im Hochtemperaturbereich eine sehr große Rolle spielt und im Regelfall zwischen 0,1- 0,5 Sekunden liegt. Aus den Primär- und Sekundärreaktionen gehen grob zusammengefasst folgende Produkte hervor[18]:

Tabelle 2-4: Produkte aus Primär- und Sekundärreaktionen

Primärprodukte	Sekundärprodukte
Ethylen	C ₄ -Produkte
Propylen	C ₅ -Produkte
Wasserstoff	C ₆ -Produkte
Acetylen	Aromaten
Methan	C ₇₊ -Produkte
u. a.	

2.3 Produkte der Olefinanlage

Beim Cracken von Naphthaesätzen entsteht eine Vielzahl von Produkten, die entweder weiterverarbeitet oder thermisch in den Öfen verwertet werden. Typische Produktverteilungen verschiedener Einsätze sind:

Tabelle 2-5: Typische Produktverteilung [70]

Einsatz	Produktverteilung [%]				
	Ethylen	Propylen	Butadien	BTX ²	andere
Ethan	83,3	1,8	2,6	0,7	12,6
Propan	43,7	21,2	4,1	4,8	26,2
Butan	42,2	14,6	3,9	4,8	34,5
Light Naphtha	29,3	14,4	4,0	13,8	38,5
Full-range	27,2	12,8	4,5	11,3	44,2
Naphtha	25,2	8,3	3,5	15,3	47,7

Zur Berechnung von Produktverteilungen und -ausbeuten stehen heutzutage Computerprogramme zur Verfügung, wie etwa Spyro[®], welches für diese Arbeit verwendet wird.

Grundsätzlich können Produkte grob in: Olefine (Ethylen, Propylen, Butadiene, Butene), Nicht-Olefine (Aromaten, Wasserstoff) und sogenannte HVC's (High-Value-Chemicals)[34,35] eingeteilt werden. Die Bewertung des Energieverbrauchs der Anlage erfolgt grundsätzlich durch Allokation der Gesamtenergie auf einzelne Reinstoffmengen oder Produktmengenströme [21]. Unter Reinstoff versteht man hierbei den reinen Wertstoff (z.B. Ethylen) eines Produktstroms. Produktströme beinhalten im Gegensatz dazu Verunreinigungen, wobei die maximale, erlaubte Menge der Verunreinigungen bestimmten Lieferspezifikationen für petrochemische Basisrohstoffe unterliegt. In der vorliegenden Arbeit ist für Ethylen, Propylen und Nicht-Olefine jeweils der Produktstrom als Referenzwert festgelegt. Für alle C₄-Olefine wird die Reinstoffmenge als Referenzwert herangezogen. Der Grund dafür ist, dass der C₄-Strom der Olefinanlage erst in nachgeschalteten Trennschritten wie einer Reaktiv-Destillation oder Extraktion in die jeweiligen Produktfraktionen aufgetrennt wird [36-38] und diese außerhalb der gewählten Systemgrenzen liegen.

² BTX: Benzol, Toluol, Xylol

Die Definition von HVC's wird in der Literatur unterschiedlich behandelt, wobei grundsätzlich alle Produkte, die aus monetärer Sicht höherwertiger sind als das Einsatzprodukt dazugezählt werden. Die Problematik dabei sind die unterschiedlichen Erlöse einzelner Produkte, weswegen einige Autoren zwischen 100% und 50% Bewertung von HVC's unterscheiden [34,35]. Die Basis dazu bilden die Marktpreise von Ethylen, Propylen, 1,3-Butadien, Benzol und Wasserstoff, die in etwa den doppelten Wert der restlichen Chemikalien (Butene, restl. Aromaten) besitzen [38]. Erwähnt werden muss in diesem Zusammenhang jedoch, dass die „minderwertigeren“ Chemikalien mengenmäßig bei Naphthaeinsätzen, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, unter 20% der Gesamtmenge aller HVC's liegt. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit alle HVC's gleich bewertet.

Aufgrund der endothermen Umwandlung von gesättigten in ungesättigte Kohlenwasserstoffe wird eine hohe Menge an Energie benötigt. Der Energieverbrauch in den Öfen kann in drei Teilvorgänge gegliedert werden [18]:

- (1) Aufheizen und Verdampfen des Einsatzes
- (2) Spalten der Kohlenwasserstoffe (endotherme Reaktionen)
- (3) Erreichen der Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt in den Spaltgasrohren

Eine typische Wärmebilanz eines Naphtha-Crackers ist in Abbildung 2-3 zu sehen, wobei die Blöcke „Process“ für die Punkte (1) und (3) stehen.

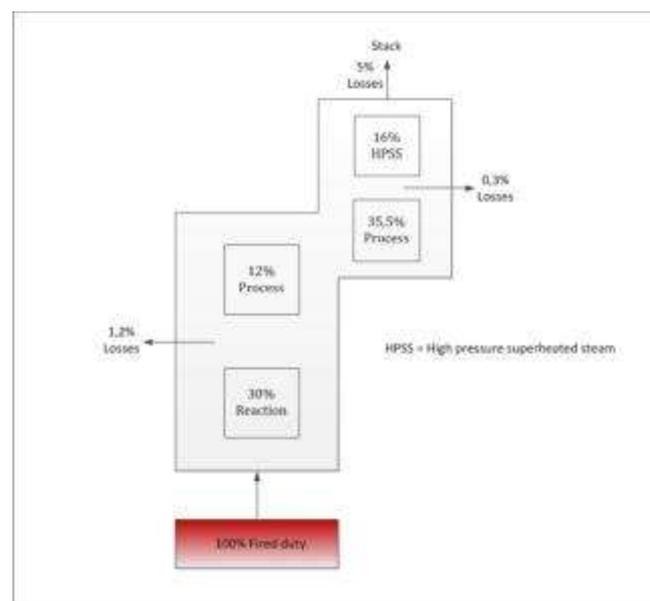


Abbildung 2-3: Typische Wärmebilanz eines Crack-Ofens (vgl. [18])

Nach Verlassen des Ofens wird das heiße Spaltgas im TLE (Transfer Line Exchanger) rasch abgekühlt um eine Weiterreaktion zu verhindern. Aus der Abwärme des Spaltgases wird gesättigter Dampf erzeugt, welcher wiederum im Ofen mithilfe des Abgases überhitzt wird (HPSS=High pressure superheated steam). Der in den Öfen erzeugte Hochdruckdampf wird hauptsächlich zur Kompression des Spaltgases nach der Quenchung und im Tieftemperaturteil zur Auftrennung der leichten Bestandteile (Wasserstoff, Methan, C₂) verwendet.

Das Spaltgas gelangt nach dem raschen Abkühlen im Quenchteil in den Trennteil der Anlage, in dem die Gasseparation zum Erhalt der Produkte unterzogen wird. Eine genauere Beschreibung der Anlage und ihrer Apparaturen findet sich in Kapitel 1.1 wieder.

2.4 Darstellung einer Ethylenanlage mittels Systemtechnik

Die Erzeugung von Ethylen und anderen Olefinen mittels Steam cracking ist ein aufwändiger, energieintensiver Vorgang, bei dem sehr viele Größen Einfluss auf den Prozess nehmen. Methoden der allgemeinen Systemtechnik bieten die Möglichkeit, solch komplexe Systeme zu strukturieren und die Zusammenhänge von Einflussgrößen darzustellen. In den nachfolgenden Kapiteln wird mit Hilfe der Systemtechnik ein Modell erstellt, das in der Lage ist, Vorgänge in der Anlage bei Veränderung der Betriebsweise korrekt abzubilden. Das entstandene Modell wird in weiterer Folge für Simulationen von Einsatzvariationen genutzt.

3 Systemtechnik

Um zu verstehen was Systemtechnik bedeutet, muss zunächst erläutert werden, was sich hinter dem Begriff Systemtechnik verbirgt. Dazu wird in den nachfolgenden Unterkapiteln näher auf den Begriff und die Begriffssperipherie eingegangen. Allgemeine Beschreibungen zur Systemtechnik und der aus der Systemtechnik hervorgehenden Methoden zum systemtechnischen Vorgehen und dem Systemkonzept, welche das strukturelle Grundgerüst dieser Arbeit bilden, finden sich in Kapitel 3.1. Kapitel 1.1.

3.1 Allgemein

Die Systemtechnik kann als Teil der Systemwissenschaften angesehen werden, deren Ziel es ist, vornehmlich Erkenntnisse und Methoden zu entwickeln, die im Rahmen von konkreten Aufgaben für eine Anwendung empfohlen werden können [15]. Hierzu finden sich in der Literatur viele Veröffentlichungen die sowohl Definition als auch Nutzen für die Wissenschaft zum Thema haben, die aufgegriffenen Inhalte sind äußerst allgemein und werden in dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

Die Systemtechnik, eine Abstraktionsstufe der Systemwissenschaft, ist für die gewählte Fragestellung in der Einleitung (Kapitel 1) ebenfalls ein sehr allgemeiner Zugang zur Beantwortung dieser. Eine Beschreibung der Systemtechnik lautet wie folgt:

System engineering, oder zu Deutsch Systemtechnik ist eine interdisziplinäre Wissenschaft mit dem Ziel, Prinzipien, Methoden und Hilfsmittel zu Analyse, Planung, Auswahl und optimalen Gestaltung komplexer Systeme bereitzustellen (vgl. [14]).

Kennzeichen sind die entwickelten Strukturhilfsmittel für die Untersuchung und Gestaltung organisatorischer Formen [16]. Der Zweck der Systemtechnik kann nach [15] als ein Methodengebäude zu Behandlung von Problemen mit hoher Komplexität gesehen werden. Die Frage der Strukturierung allgemeiner Systeme wird seit langem, in der von Bertalanffy [24] in den dreißiger Jahren gegründeten allgemeinen Systemtheorie, behandelt und gilt auf abstrakter Ebene als weitgehend abgeschlossen [25]. Diese stützt sich auf Erfahrungen vieler Fachdisziplinen und will im Bereich der Methodologie das Allgemeingültige hervorheben. Es können grundsätzlich zwei Leitideen hervorgehoben werden [14]:

- das Systemkonzept
- die systemtechnische Vorgehensweise

Die systemtechnische Vorgehensweise beschreibt die schematische Ablaufstruktur von der Problemdefinition über die Lösungsfindung bis hin zu den Ergebnissen. Das Systemkonzept ist im Wesentlichen eine Methode zur Strukturierung eines Gesamtsystems in ein oder mehrere Teilsysteme.

Grundsätzlich kann man Systeme anhand ihrer Struktur und den Beziehung ihrer Systemelemente untereinander in zwei Kategorien unterteilen[15]:

- Aufbaustruktur
- Ablaufstruktur

Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die wesentlichen Charakteristika von Aufbau- u. Ablaufsystemen

Tabelle 3-1: Einteilung der Systemart in Aufbau- u. Ablaufsysteme[16]

Systemart	Aufbausystem	Ablaufsystem
Charakteristika		
Gegenstand	Systemstruktur, d.h. das Gefüge der in einem System enthaltenen Komponenten	Systemfunktion als Folgeverknüpfung der in einem System enthaltenen Komponenten
Betrachtungsweise	statisch	dynamisch
Darstellungsform	Strukturbäume Strukturmatrizen Hierarchiestrukturen Strukturgraphen	Flussdiagramme Programmabläufe Netzpläne
Verknüpfungen	Relation Beziehung Kopplung	Vorgänger/Nachfolger Sequenz Herkunft/Folgewirkung

In dieser Arbeit kann die Ausführung des Systemkonzepts als Ablaufsystem betrachtet werden und die systemtechnische Vorgehensweise als Aufbausystem. Dazu wird in den nachfolgenden Kapiteln näher auf diese beiden Leitideen eingegangen, wobei die Anwendung des Systemkonzepts am Fallbeispiel Ethylenanlage in das Vorgehensmodell integriert wird.

3.2 Das systemtechnische Vorgehen

Das systemtechnische Vorgehen kann als Vorgehensplan gesehen werden und definiert sich wie folgt:

Ein Vorgehensplan ist ein Programmsystem, ein abstraktes System, dessen Elemente Operationen sind, deren Verknüpfungen entsprechend den bestehenden mannigfaltigen Relationen untereinander die Struktur dieses Systems bilden. Jedes komplizierte Vorgehen, bei dem viele voneinander abhängige Unbekannte Berücksichtigung finden, und bei dem die einzelnen Operationen voneinander abhängen, benötigt ein Vorgehensmodell [15].

Es gibt in der Literatur einige abstrakte Beschreibungen der einzelnen Vorgehensschritte [14-16]. Eine sehr allgemeine Struktur liefert [15]:

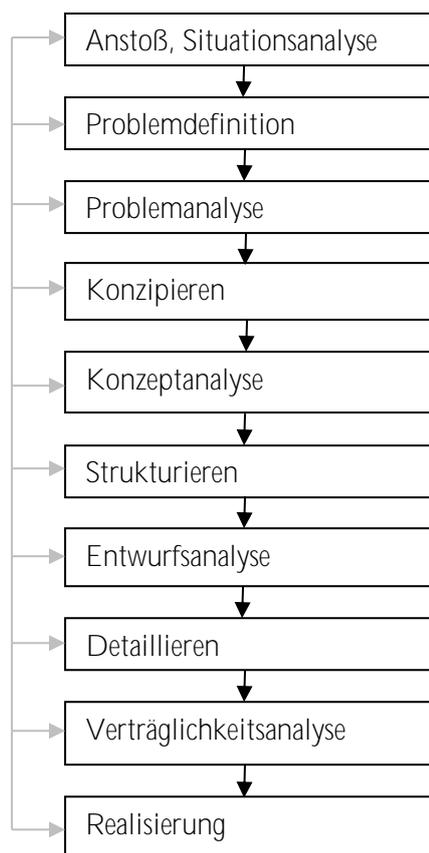


Abbildung 3-1: allgemeine Vorgehensschritte zur Problemlösung nach Patzak [15]

Die grau hinterlegten Pfeile stellen Rückverbindungen dar, z.B. wenn die Struktur ausgehend von einer unzureichenden Konzeptanalyse nicht den gestellten Anforderungen entspricht, muss diese wieder überarbeitet werden, um danach eine verbesserte Struktur vorzulegen. Da diese Vorgehensweise für die Verwendung in dieser Arbeit zu allgemein formuliert ist, muss sie für die vorliegende Fragestellung bezüglich Modellbildung und Simulation spezifischer beschrieben werden. Dazu gibt es in der Literatur einige Beispiele [5,26] die zur Erstellung in Betracht gezogen werden können. Die für diese Arbeit gewählte, spezifische Vorgehensvariante beschreibt sich wie folgt:

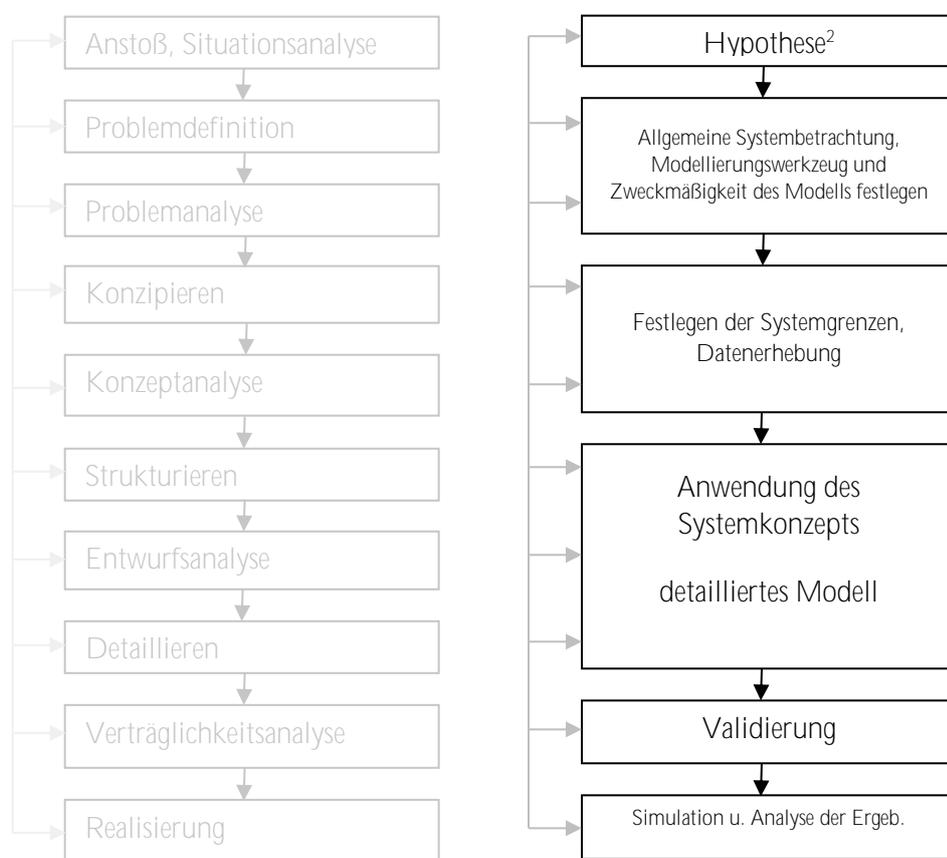


Abbildung 3-2: Überführung der allgemeinen Vorgehensschritte in ein, zur Beantwortung der Fragestellung dieser Arbeit, notwendiges Vorgehensmodell.

Ähnlich wie oben beschrieben kann es auch bei dieser spezifischen Vorgehensweise zu Rückkoppelung von nachstehenden zu vorderliegenden Punkten kommen.

² Aufgabenstellung der Dissertation

In Kapitel 4 - Angewandte Vorgehensweise werden systematisch die einzelnen Punkte dieser spezifischen Vorgehensweise abgehandelt.

Hinter den abzuhandelnden Punkte aus *Abbildung 3-2* verbirgt sich folgendes:

1. Hypothese Dissertation: Fragestellung aus Kapitel 1
2. Allgemeine Problembetrachtung: Feststellung des Problemtyps, des in der Fragestellung aus Kapitel 1 auftretenden Problems anhand allgemeiner Definitionen. Festlegung und allgemeine Beschreibung des Modellierungswerkzeuges, sowie allgemeine Beschreibung des zu modellierenden Systems.
3. Festlegen Systemgrenzen, Datenerhebung: Festlegung der Anlagen- und Modellgrenzen. Überblick über den Datenpool.
4. Anwendung des Systemkonzepts, detailliertes Modell: Einteilung des Modells in Subebenen. Beschreibung der detaillierten Modellebene.
5. Validierung: Testlauf als Validierungsfall. Auswertung erfolgt für Produkte und im Anschluss für die wichtigsten Apparate der in Punkt 4 eingeteilten Subebenen.
6. Simulation: Mit dem validierten Modell wird die Beantwortung der Fragestellung aus Kapitel 1 abgeschlossen.

In Punkt 4 wird das Systemkonzept angewendet, eine allgemeine Erklärung zur Theorie wird im nächsten Kapitel dargelegt.

3.3 Systemkonzept

Jedes System kann in Teilsysteme zerlegt oder aber zusammen mit anderen Systemen zu einem größeren zusammengefügt werden [27]. Beim Systemkonzept werden Teilsysteme hierarchisch in verschiedene Subebenen unterschiedlicher Detaillierungsgrade eingeteilt und können solange in weitere Subsysteme unterteilt werden, bis deren Elemente nicht mehr weiter zerlegbar sind.

Die folgende Grafik soll die Zerlegung eines Systems in verschiedene Ebenen veranschaulichen:

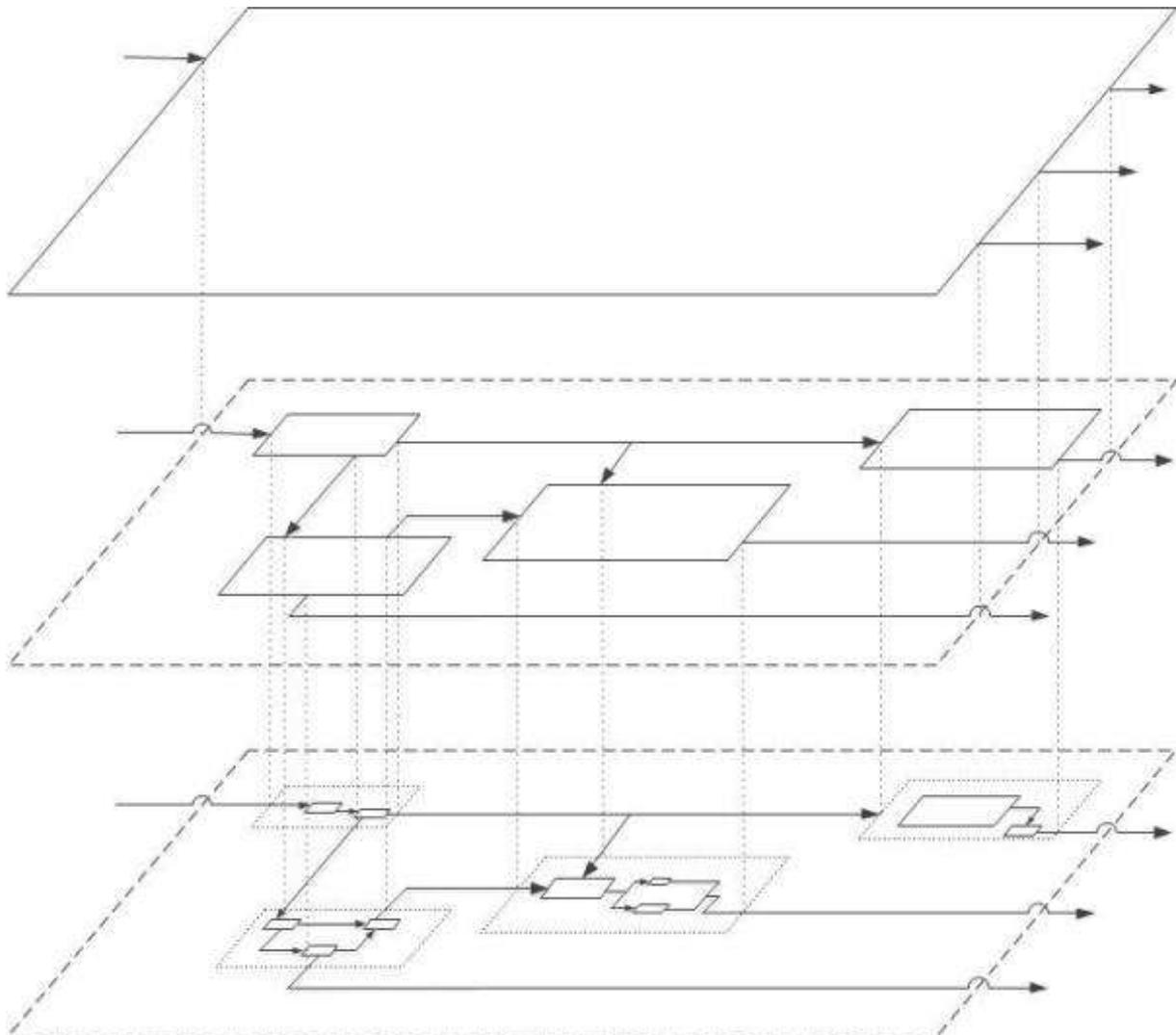


Abbildung 3-3: Verschiedene Ebenen eines Systems mit unterschiedlichen Detaillierungsgraden [28]

Ausgehend vom Gesamtsystem, das in der obigen Abbildung als sogenannte Black-Box dargestellt ist, wird, z.B. über eine hierarchische Struktur [29], stufenweise das System in immer detailliertere Elemente oder Subsysteme unterteilt.

In *Abbildung 3-3* handelt es sich um ein offenes, dynamisches System. Offen weil es mit der Umgebung interagiert (Zu- u. Ablaufströme), dynamisch aufgrund der Wechselwirkung der Systemelemente untereinander. Die oberste Ebene stellt, wie zuvor erwähnt, eine Art Blackbox dar, in der nur die Ausgangs- u. Eingangsgrößen in das Gesamtsystem von Interesse sind. In den unteren Stufen wird die Struktur des Systems immer feiner aufgeschlüsselt. Wie viele Ebenen für das Darstellen eines Systems notwendig sind, hängt von der Komplexität, Zweckmäßigkeit, den vorhandenen Möglichkeiten oder der Übersichtlichkeit ab. Einige wesentliche Eigenschaften des Systemkonzepts sind wie folgt [14]:

- Durch die ganzheitliche Betrachtung des Systems wird der Anwender gezwungen, bei Auftreten eines Problems in einem Systemelement sich mit den Auswirkungen auf alle Ebenen zu beschäftigen
- Komplexe Systeme können in überschaubare Teilsysteme zerlegt werden, bzw. eine Blackbox-Betrachtung kann schnell überschlägige Ergebnisse liefern
- Systemisches Vorgehen gibt einen Einblick in Strukturen eines Systems und kann dadurch für Analogieschlüsse ähnlich gelagerter Systeme verwendet werden
- Durch die Verwendung der in Systemtechnik enthaltenen Begriffe und Darstellungen können komplexe Sachverhalte leichter und klarer in der Zusammenarbeit unterschiedlicher Personen für ein Projekt vermittelt werden

Der Ansatz des Systemkonzepts zur Unterteilung und Strukturierung von Systemen wird in dieser Arbeit zur Einteilung der verschiedenen Modellebenen als Abbildung der realen Anlage angewandt.

4 Angewandte Vorgehensweise

Die in *Abbildung 3-2* gezeigte Struktur wird auf die konkrete Aufgabenstellung übertragen. In der nachfolgenden Abhandlung bezieht sich die praktische Anwendung immer auf die Problemstellung aus Kapitel 1, weswegen dies in den meisten Fällen nicht mehr extra erwähnt wird. Der oberste Punkt der Vorgehensweise wurde bereits im Rahmen der Fragestellung in Kapitel 1 realisiert. Nächster Schritt ist die „*Allgemeine Systembetrachtung, Modellierungswerkzeug und Zweckmäßigkeit des Modells festlegen*“.

4.1 Allgemeine Problembetrachtung, Modellierungswerkzeug und Zweckmäßigkeit des Modells festlegen

Dieses Kapitel stellt den 2. Schritt in der angewandten Vorgehensweise dar. Zu Beginn wird die Definition des Problems in einem allgemeinen Kontext beleuchtet, im Anschluss daran erfolgen Informationen über die zu modellierende Anlage, sowie eine kurze Beschreibung zur statischen Prozesssimulation.

Auf die allgemeine Systemtechnik umgelegt, würde dieser Punkt der Vorgehensweise der Problemdefinition und -analyse entsprechen. Das richtige Erkennen und Definieren eines Problems stellt den größten Schritt zur Lösung des selbigen dar [15]. Problemtypen können in drei Kategorien eingeteilt werden [30,31]:

- a) Durch einen unerwünschten Ausgangszustand (A)
- b) Durch einen erwünschten Zustand (E)
- c) Durch Barrieren die eine momentane Transformation von A nach E verhindern

Die vorliegende Problemstellung lässt sich demnach am besten Punkt c) zuordnen: Welche Veränderungen des Energiebedarfs (A) ergeben sich bei Veränderung des Einsatzes (E)? Die dabei auftretende Barriere kann als „dialektische Barriere“ bezeichnet werden [30] und wird durch einen dialektischen Handlungsablauf überwunden. Das bedeutet, dass der Endzustand (E) beim Lösen des Problems auf Widersprüche überprüft und bei Vorhandensein dieser immer wieder verbessert und gefestigt wird.

Betrachtet man nun die vorliegende Problemstellung, so wird die Überwindung der dialektischen Barriere durch die Erstellung eines geeigneten Modells einer Anlage und der Prüfung der Plausibilität der Ergebnisse der Teilsysteme erreicht. Bei Richtigkeit der vorhandenen Teilergebnisse ist es nicht zwingend,

dass das Gesamtsystem ebenfalls ein richtiges Ergebnis liefert, weshalb bei den Ergebnissen Vorsicht geboten ist.

Grundlegende Idee zur Lösung der Problemstellung ist die Modellierung des Prozesses einer Ethylenanlage mit Hilfe eines Prozesssimulationsprogramms unter der Anwendung der Systemtechnik, zum Zweck der Ermittlung des Einflusses verschiedener Leichtgasbeimischungen auf die Ausbeuten und den spezifischen Energieverbrauch der Produkte. Dazu wird das Modell auf Basis einer bestehenden Anlage erstellt, die benötigten allgemeinen Informationen über Prozesssimulation sind im nachfolgenden Kapitel hinterlegt.

Zu beachten ist, dass die Fragestellung in Kapitel 1 es zulässt, die Beantwortung mittels unterschiedlicher, diskreter Betriebspunkte durchzuführen. Aus diesem Grund eignet sich die statische Prozesssimulation als Werkzeug zur Modellierung. Allgemeines über die Prozesssimulation, insbesondere der statischen, wird in Kapitel 4.1.1 näher erläutert.

4.1.1 Prozesssimulation

4.1.1.1 Allgemeines

[62-66] Die Prozesssimulation ist ein Werkzeug zur Entwicklung, Planung und Optimierung von verfahrenstechnischen Prozessen, wobei es möglich ist, sowohl stationäre als auch sich zeitlich ändernde Betriebszustände zu berechnen. Die erhaltenen Massen- und Energiebilanzen liefern einen Überblick über das Verhalten einzelner Apparate und dessen Auswirkungen auf den gesamten Prozess. Die Entwicklung von Simulationen begann Mitte der 50er Jahre, wobei der erste Simulator 1958 publiziert wurde. In den sechziger Jahren kristallisierte sich die dann gängige Struktur der modularen Aufbereitung der Simulation in Form von Unit Operations heraus. Als Unit Operation (z.d. Grundoperation) wird ein physikalischer Vorgang wie z.B. Mischen oder Heizen bezeichnet, weitläufig werden aber auch ganze Prozessschritte die eine apparative Kombination (z. B. Rektifikationskolonne) aus mehreren Unit Operations bilden als solche bezeichnet. In Simulationsprogrammen erfolgt die Verknüpfung zu einem Modell durch grafische Arbeitsoberflächen, welche die Grundoperationen symbolisch mit Hilfe von Material und Energieströme verbinden. Modelle stellen immer eine Vereinfachung der Wirklichkeit dar, wobei die Herausforderung darin besteht, mit vernünftigem Arbeits- und Rechenaufwand eine möglichst genaue Abbildung der Realität zu bekommen.

4.1.1.2 Statische Prozesssimulation

Per Definition, hat jeder chemische Prozess eine perfekte Material- und Energiebilanz im stationären Zustand [39]. In der Prozesssimulation gilt dies auch für einzelne Unit-Operations, bei denen die Zu- und abfließenden Massenströme in Summe null ergeben müssen. Das gleiche gilt für die Energiebilanz um den gesamten Prozess, sowie einzelner Apparaturen, bei denen die Summe der eintretenden Energien gleich sein muss der Summe der austretenden Energien.

Statische Prozesssimulation wird grundsätzlich zur Auslegung, Analyse, darunter fallen zum Beispiel Sensitivitätsanalysen oder Fallstudien, und Optimierung von chemischen Prozessen benutzt. Die zu Grunde liegende Vorgangsweise kann wie folgt gegliedert werden [65]:

- Formulierung des Problems
- Wahl der Hard- u. Software
- Eingabe notwendiger Information:
 - Komponentenauswahl
 - Eingabe von Stoffdaten (falls nicht vorhanden in den Datenbanken des Programms)
 - Spezifizierung der Ströme
 - Spezifizierung der unit-operations
 - Verknüpfung der unit-operations durch Ströme
 - Wahl der thermodynamischen Methode und des Modells

In der gegenständlichen Arbeit ist ein rein statisches Modell entwickelt worden, welches sich aus zwei Simulationsprogrammen zusammensetzt. Als Basisprogramm und Benutzeroberfläche dient KBC's PetroSim®, in welchem das komplette Modell abgebildet ist. Die Berechnung der Ofenausbeuten wird in Spyro® durchgeführt, welches über eine Schnittstelle Daten aus PetroSim® importiert, die Ausbeuten werden berechnet und die neuen Werte wieder zurück geschickt. In den nachfolgenden Kapiteln wird die statische Prozesssimulation mittels PetroSim® und das Ofenausbeuteprogramm Spyro® erläutert. In PetroSim® wird auf einer grafischen Benutzeroberfläche gearbeitet, die Bedeutung der dabei verwendeten Symbole ist in den meisten Fällen (z.B Kolonnen- oder Wärmetauschericons) bekannten Symbolen aus Normen und Literatur sehr ähnlich und bedarf nach Einschätzung keiner weiteren Erklärung. Tauchen wider Erwarten dennoch unbekannte Symbole für den Leser auf, so wird auf das Handbuch des Programms zur näheren Erklärung verwiesen [40].

Zur Berechnung des gesamten Prozesses und des damit verbundenen Gleichungssystems stehen zwei grundlegende Lösungsansätze zur Verfügung:

- Lösen durch sequentiell-modulares Vorgehen
- gleichungsorientiertes Lösen

Beim sequentiell-modularen Ansatz werden die Unit Operations der Reihe nach gelöst. Im Gegensatz dazu wird beim gleichungsorientierten Lösen der gesamte Prozess simultan berechnet. In den nachfolgenden Tabellen (*Tabelle 4-1* und *Tabelle 4-2*) sind grob die jeweiligen Vor- und Nachteile der beiden Berechnungsmethoden aufgelistet.

Tabelle 4-1: Vor- und Nachteile der sequentiell-modularen Berechnung

SEQUENTIELL-MODULAR

Vorteile	Nachteile
Große Flowsheets haben aufgrund der blockweisen Berechnung weniger Konvergenzprobleme	Konvergenzprobleme bei vielen Recycleströmen
Einfaches Auffinden von Fehlern	Langsam bei großen Flowsheets (vorallem bei Fallstudien und Sensitivitätsanalysen)
Liefert im allgemeinen gute Startbedingungen	

Tabelle 4-2: Vor- und Nachteile der gleichungsorientierten Berechnung

GLEICHUNGSORIENTIERT

Vorteile	Nachteile
Gutes Konvergenzverhalten bei vielen Recycleströmen	Fehler sind schwierig zu finden
Schnell bei großen Flowsheets	Startbedingungen müssen vorgegeben werden
Generell gutes Konvergenzverhalten	Hoher Speicherplatzbedarf

Die Möglichkeiten in PetroSim® beschränken sich auf das sequentiell-modulare Lösen. Dies führt teilweise zu Konvergenzproblemen sowie Unregelmäßigkeiten in Massen- und Energiebilanzen, in 4.4.3 ist ein Problem, welches aufgrund der sequentiell-modularen Lösungsvariante auftritt, näher erläutert.

4.2 Datenerhebung, Systemgrenzen

In diesem Kapitel werden allgemeine Festlegungen bezüglich des Umfangs der abgebildeten Anlage, sowie des verwendeten Datenmaterials erläutert.

4.2.1 Systemgrenzen

Die in der Systemtechnik betrachteten Systeme sind immer nur Ausschnitte aus der Realität, weswegen immer eine Zweiteilung in System und Umwelt gegeben ist [16]. Die Betrachtung der Umwelt beschränkt sich auf jenen Teil, der für die Eingangs- und Ausgangsgrößen relevant ist. Einteilen lassen sich Systeme in offene und geschlossene Systeme. Merkmale sind [5]:

- Isolierte Systeme: Es erfolgt kein Austausch von Materie, Energie, oder Information über die Systemgrenzen
- Geschlossene Systeme: Über die Systemgrenzen erfolgt kein materieller Austausch, jedoch ein energetischer Ausgleich
- Offene Systeme: Es existiert ein Austausch von Materie, Energie und Information

Das System, welches hier betrachtet wird, entspricht ganz klar einem offenen, dynamischen System, wie es in Kapitel 1 in allgemeiner Form dargestellt ist. Die Anlage ist in einen Raffineriekomplex integriert und interagiert ständig mit diesem. Zur Lösung der Problemstellung ist aber nur die Betrachtung der Ethylenanlage selbst von Bedeutung, weswegen eine genaue Abgrenzung zum Rest der Raffinerie erfolgen muss. Folgende Anlagenkomponenten sind Teil der Betrachtung:

- der Trennteil des Spaltgases inkl. Quenchung und Abtrennung der aromatenreichen Fraktion vom Pyrolysebenzin
- die Öfen

Die über die Anlagengrenzen geführten Ströme unterliegen folgenden Bedingungen:

- Edukte sind als unerschöpfliche Quelle an den Systemgrenzen vorhanden
- Produkte werden immer zu den gleichen Konditionen über die Systemgrenzen in einen unendlich großen Tank geführt
- Zur Aufnahme und Abgabe von Dampf mit unterschiedlichen Druck- und Temperaturniveaus steht ein unendliches großes Reservoir zur Verfügung

schwanken, wurden bei den sich ergebenden Datensätzen die höchsten und die niedrigsten sieben Werte (10% der Gesamtmesswertanzahl) nicht berücksichtigt. Die Darstellung der Validierungsergebnisse wird immer auf die dadurch neu entstandenen Maxima und Minima bezogen.

4.3 Anwendung des Systemkonzepts zur Modellerstellung

Der nächste Schritt der angewandten Vorgehensweise, die Anwendung des Systemkonzepts zur Strukturierung des Modells, wird in diesem Kapitel vorgenommen. Nach einer allgemeinen Modelldefinition wird die Strukturierung des Modells durchgeführt und es entstehen dabei 3 Ebenen: Gesamtsystem, funktionelle Teilsysteme, detaillierte Modellebene. Bestimmte Modelle aus der Programmbibliothek sind in weitere Submodelle zerlegt, weswegen es eine 4. Pseudoebene gibt. Im Anschluss an dieses Kapitel 1.1 erfolgt die Beschreibung des detaillierten Modells in Kapitel 1.1.

4.3.1 Modelldefinition

Einem Modell als Abbildung der Realität können unterschiedlichste Anforderungen zu Grunde gelegt werden. Der Umfang wird durch Abwägen des Modellnutzens, als abhängige Größe unterschiedlicher Parameter der Modellqualität, gegen den dafür notwendigen Aufwand für die Erstellung und Anwendung gestellt. Anforderungen an ein Modell sind unter anderem [15]:

- Formale Richtigkeit - Annahmen dürfen sich während der Modellierung nicht widersprechen
- Die Vorhersage muss bis auf einen vorgegebenen Fehler mit der Realität übereinstimmen
- Die Modellgültigkeit innerhalb der die Berechnung zulässig ist, muss definiert werden
- Die Handhabung muss möglichst einfach sein
- Aufwand und Nutzen, vor allem in Hinblick auf den Modellierungsdetailgrad müssen in einem vernünftigen Verhältnis stehen

Die Einteilung von Modellen kann nach verschiedensten formalen Kriterien erfolgen, die Aufzählung dieser Kriterien ist in der fach einschlägigen Literatur umfangreich beschrieben, weswegen exemplarisch nur die Kategorisierung des verwendeten Anlagenmodells angeführt ist.

Das in weiterer Folge beschriebene Modell kann als:

homomorphes, normatives, analog-symbolisches, mathematisches

Modell beschrieben werden.

Homomorph (nicht eindeutig umkehrbar) aufgrund der zu erwartenden Anpassung der realen Anlage an die verfügbaren Modellbausteine, die in vielen Fällen eine zusammenfassende Vereinfachung verschiedener

Apparaturen bedeutet und die darin enthaltene Information umgekehrt nicht eindeutig bestimmten realen Größen zugeordnet werden kann.

Normativ aufgrund des Vorhandenseins sowohl induktiver als auch deduktiver Schritte. Induktiv (Hypothesen schaffend) aufgrund der Fragestellung bezüglich des Einflusses der Leichtgase auf den Energiebedarf und deduktiv (Hypothese prüfend) aufgrund der Machbarkeit der Darstellung einer komplexen Anlage mittels Systemtechnik. Wie zu erkennen ist, muss in der vorliegenden Arbeit zuerst der deduktive Schritt und anschließend der induktive Schritt vollzogen werden.

Analog-symbolisch aufgrund der vereinfachten Darstellung bestimmter Apparaturen oder Anlagenteilsysteme, bei vollem Funktionserhalt. Zusätzlich wird durch die Verwendung einer grafischen Benutzeroberfläche GUI (Graphical User Interface) eine symbolische Darstellung erzwungen.

Mathematisches Modell liegt durch die Beschreibung der realen Anlage durch Modellgleichungen vor. Über dies hinaus entspricht das Modell einem kontinuierlichen Modell innerhalb seiner festgelegten Grenzen (kann unendlich viele Zustände einnehmen).

Nachdem die grundlegenden, theoretischen Eigenschaften des Modells erklärt sind, wird in den folgenden Kapiteln die praktische Umsetzung des Modells beschrieben. Dazu kommt, wie bereits erklärt, das Systemkonzept mit Aufteilung des Gesamtsystems in verschiedene Subsysteme zum Einsatz.

4.3.2 Gesamtsystem

Die Systemgrenzen sind in Kapitel 4.2.1 erläutert worden. Die Anlage besteht im Grunde aus dem Reaktionsteil (Öfen) und dem Trennteil zur Separation der Produkte. Die Eingangs- und Ausgangsgrößen, welche über die Systemgrenzen gelangen, sind in *Abbildung 4-2* dargestellt.

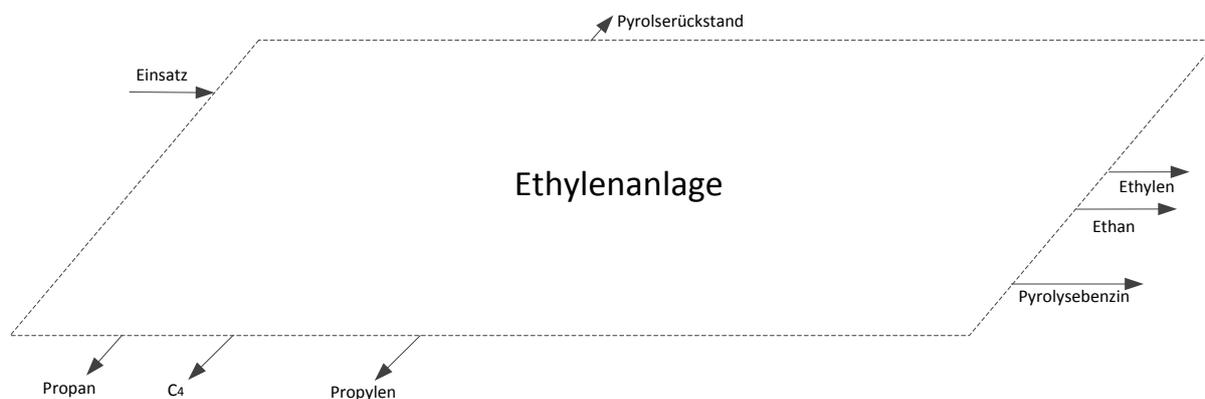


Abbildung 4-2: "Black Box" Modell der Ethylenanlage

Die Abbildung der Gesamtanlage mit Darstellung der Ein- und Ausgangsströme kann als „Black Box“ bezeichnet werden. Zusammenhänge zwischen den Größen werden auf dieser Ebene mittels Korrelationen beschrieben, die im einfachsten Fall lediglich ein proportionaler Faktor sind (z.B. aus x kg Einsatz erhält man x kg Ethylen). Diese Detailtiefe ist für das Beantworten der Fragestellung aus Kapitel 1 nicht geeignet, entspricht aber durchaus der momentanen betrieblichen Vorgehensweise. Um eine detailliertere Beschreibung zwischen Zusammenhängen innerhalb der Anlage tätigen zu können, muss die Black Box weiter aufgeschlüsselt werden. Dazu wird aufgrund des enormen Umfangs der Anlage, diese zuerst in funktionelle Teilbereiche unterteilt.

4.3.3 Funktionelle Modellebene (Teilsysteme)

Unter dem Überschriftentitel verbirgt sich das Zusammenfassen verschiedener Apparate und Ströme zu Teilsystemen. Die Einteilung welche Elemente in welchem Teilsystem untergebracht sind, ist hauptsächlich auf den chronologischen Ablauf der Spaltgasaufbereitung zurückzuführen. Die Begründung dafür liegt sowohl in der geringeren Zahl an Rückführungen zwischen den Teilsystemen, als auch in der für den Betrachter besseren Prozessübersicht. Die Einteilung ist in *Abbildung 4-3* dargestellt.

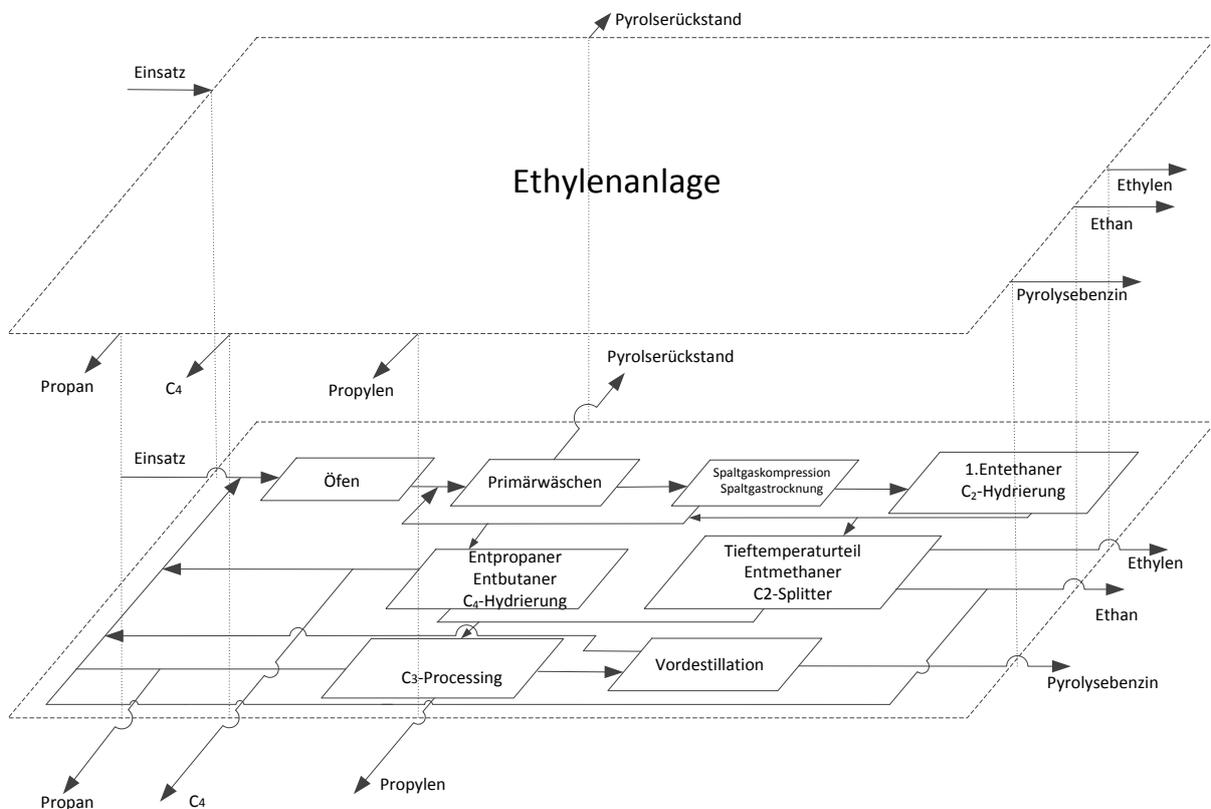


Abbildung 4-3: Zerlegung des Gesamtsystems in Teilsysteme

Die funktionell gegliederten Unterebenen (Subflowsheets) werden mit Hilfe von Stoffströmen miteinander verbunden. Die Ströme in obiger Abbildung sind grundlegende Ströme. Sie sind bei weitem nicht vollständig dargestellt, da dies aus Gründen der Übersicht nicht sinnvoll wäre. Die Gliederung der Anlage erfolgt somit in folgende Teilsysteme:

- Öfen
- Primärwäsche (Öl- und Wasserquench, Prozessdampferzeuger)
- Spaltgaskompression (Kompression und Trocknung)
- 1. Entethaner (C_2/C_3 -Trennkolonne, Acetylenhydrierung)
- Tieftemperaturteil (C_2 -Splitter, Ethylenkältemaschine, Coldbox, C_1/C_2 -Trennkolonne)
- Entpropaner (C_3/C_4 -Trennkolonne, C_4/C_{5+} -Trennkolonne, C_4 -Hydrierung)
- C3 Processing (Propinhydrierung, C3-Splitter)
- Benzinhydrierung
- Betriebsmittel
- Propylenkältekreislauf

In Abbildung 4-4 ist die Aufteilung der verschiedenen Bau- und Funktionsgruppen innerhalb der Teilsysteme des Trennteils dargestellt.

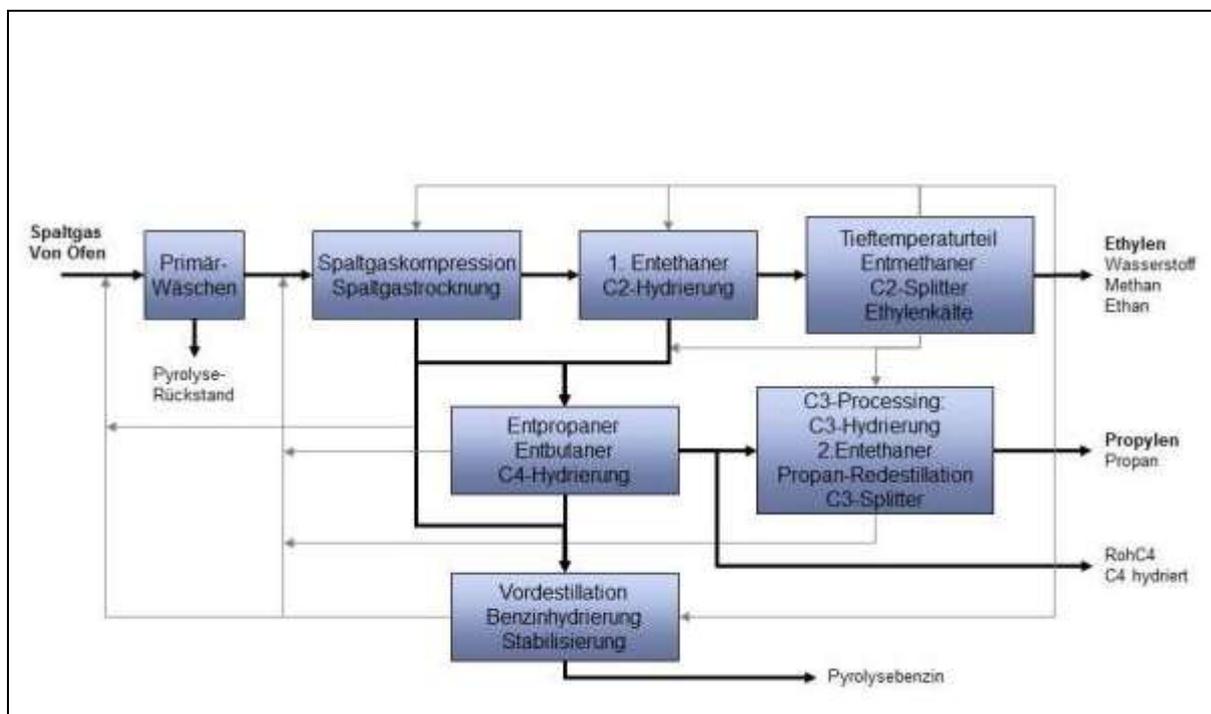


Abbildung 4-4: Übersicht der Anlage mit Haupt- und Nebenproduktströmen. Hervorgehoben ist der Hauptweg des Spaltgases, transparent dargestellt wichtige Recycleströme der Anlage

Beim Black Box Modell aus Kapitel 4.3.2 war es prinzipiell nur möglich direkte Korrelationen zwischen Eingangs- und Ausgangsströmen zu bilden. Mit der Detaillierung in Teilsysteme können solche Korrelationen mit allen Subsystemen gebildet werden. Um dies zu verwirklichen, ist ein solches Modell in PetroSim® erstellt worden. In *Abbildung 4-5* ist das Modell auf der grafischen Programmoberfläche zu sehen.

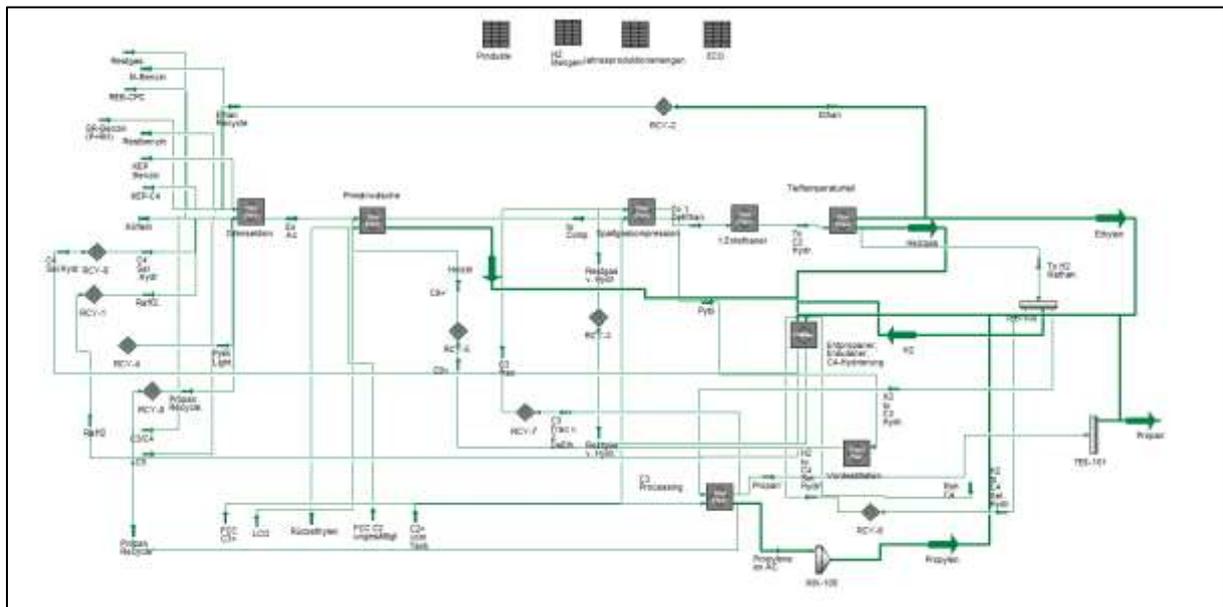


Abbildung 4-5: Ansicht der Modelloberfläche der Teilsystem. Die grauen Felder entsprechen den Teilsystemen, die grünen Linien den Strömen im Modell.

Für die funktionellen Vorgänge eines jeden Teilsystems stehen einfache Splitter/Mixermodell zur Verfügung.

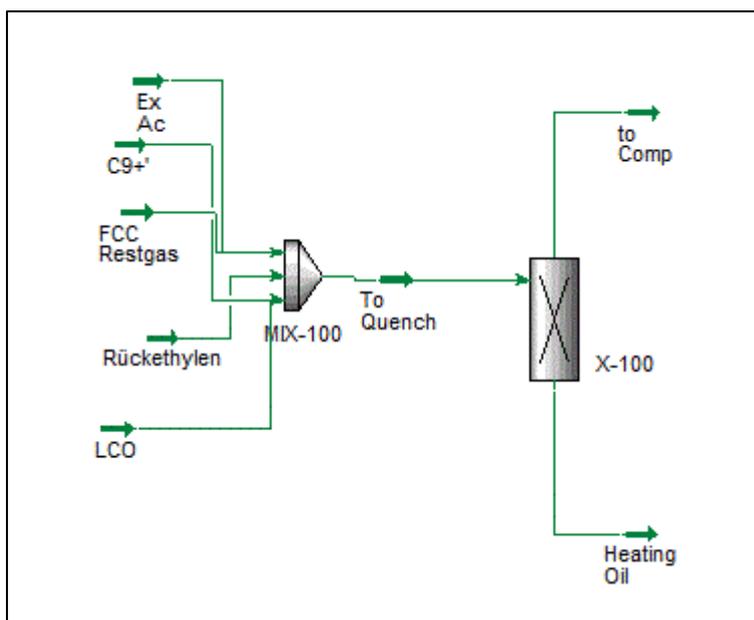


Abbildung 4-6: Primärwäsche (X-100) als Komponentensplitter dargestellt

Eigentlich bilden diese bereits eine weitere Modellebene, jedoch auf Grund der Einfachheit der Darstellungsform wird in diesem Zusammenhang noch von keiner eigenen Modellebene gesprochen. Gesplittet kann sowohl auf Mengenbasis, als auch auf Komponentenbasis werden. Dazu werden die Eingangsströme anlagentreu im Mixer zusammengefasst und im Splitter getrennt bzw. anderen Splittern

zuteilt. Ein Splitter steht physikalisch meist für eine ganze Reihe von Trennschritten, wie z.B. in *Abbildung 4-6* am Beispiel der Primärwäsche als Komponentensplitter (X-100) ausgeführt ist. Die reale Anlage besteht hingegen aus dutzenden Apparaturen (Kolonnen, Wärmetauschern, Pumpen, Ventilen,...) und Strömen. Die Werte, welche in den Splitttern hinterlegt sind, sind feste Werte und werden im Regelfall aus Anlagebetriebsdaten ermittelt. In solchen Splitter-Mixer Modellen werden im Regelfall keine Temperaturen und Drücke berücksichtigt bzw. im Falle einer Berücksichtigung werden, gleich den Stoffströmen, nur fixe Temperaturen und Drücke hinterlegt, um zu einer sehr einfachen Energiebilanz zu kommen. Allgemeine physikalische und chemische Vorgänge werden also durch anlagenspezifische Kennzahlen ersetzt. Aufgrund dieser fehlenden Beziehungen reicht das Modell für die Beantwortung der Fragestellung dieser Arbeit nicht aus. Es ist ein detaillierteres, thermodynamisches Modell notwendig, das die chemischen und physikalischen Vorgänge sowohl in der Umwandlung als auch in der Separation ausreichend darstellen kann.

4.3.4 Detaillierte Modellebene (Apparateebene)

Die Einteilung der funktionellen Teilsysteme bleibt erhalten, lediglich die Energieströme, die in der sogenannten Betriebsmittelebene zusammengefasst werden und der Kältekreislauf der mit Propylen betrieben wird, kommen als neue Teilsysteme hinzu. Beide Systeme waren im einfachen Mixer-Splittermodell aufgrund fehlender Druck- u. Temperatureinstellungen nicht anwendbar.

Um die chemischen und physikalischen Vorgängen der Anlage abbilden zu können, muss diese grundsätzlich in zwei Teilbereiche unterteilt werden. Einen Teil stellen die Öfen dar, die in PetroSim® nur aus prozesstechnischer, nicht jedoch aus reaktionstechnischer Sicht dargestellt werden können. Dafür muss ein eigenes Modell erstellt werden und dies geschieht in einem weiteren Programm, dem Ofenausbeuteprogramm Spyro®. Der andere Modellteil wird ausschließlich in PetroSim® erstellt, das sich auf Anwendungen in der Petrochemie spezialisiert hat.

Abbildung 4-7 zeigt wie sich aus Sicht des Systemkonzept die Aufteilung der funktionellen Teilsysteme in die weiteren Modellebenen darstellt.

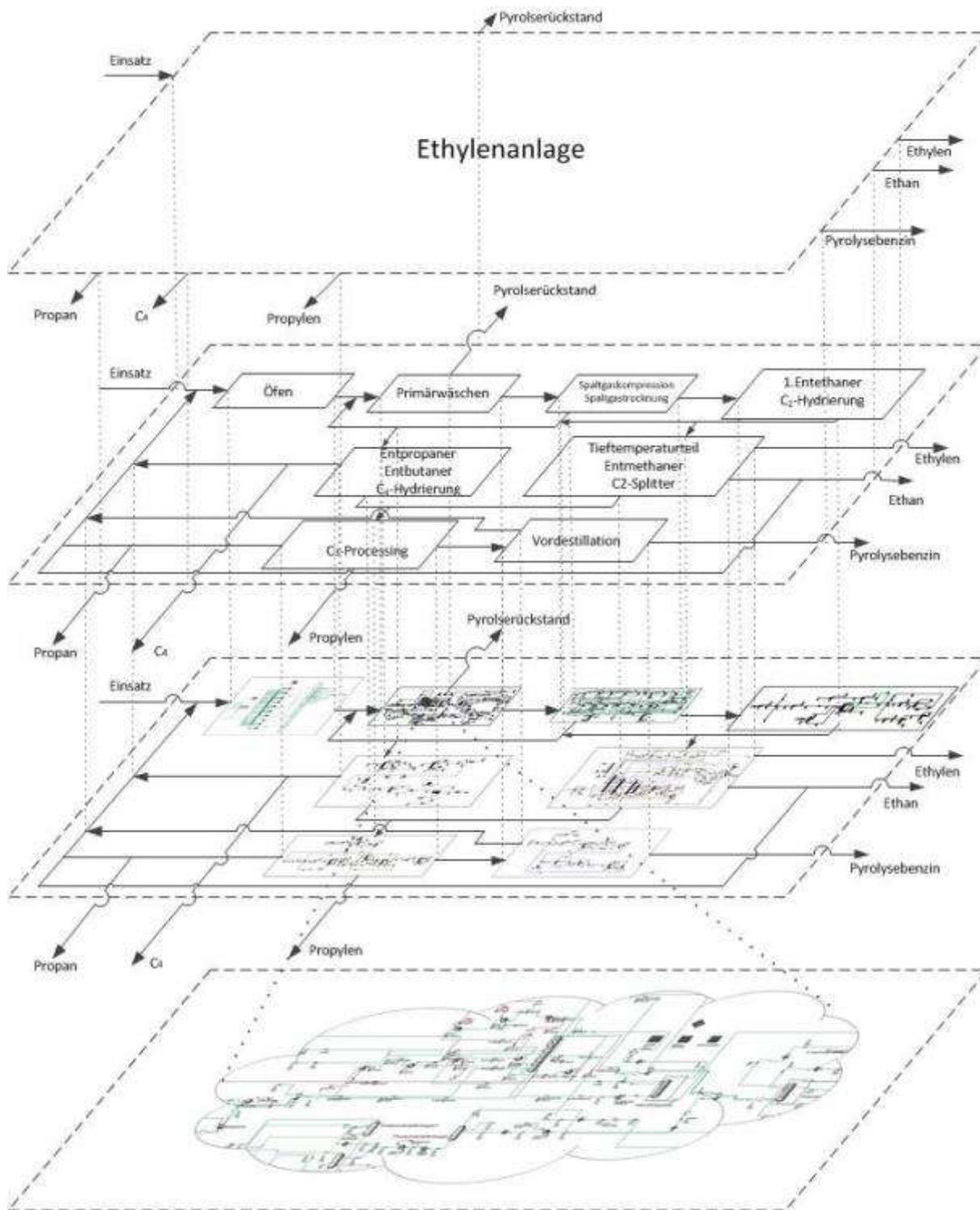


Abbildung 4-7: Darstellung der 3. und 4. Ebene des Modells. Die Erklärung zur Modellierung dieser Modellebenen erfolgt in den nächsten Kapiteln

Die 3. Ebene stellt die Apparateebene dar, in der die zur Abbildung der realen Anlage notwendigen Apparaturen enthalten sind. Auf dieser Ebene sind hinter den grafischen Symbolen die entsprechenden mathematischen Modelle aus der Programmbibliothek hinterlegt. Bei einigen dieser Modelle gibt es wiederum eine weitere Ebene, die sich aus mehreren durch Ströme verbundenen Modellen zusammensetzt

(z.B. Kolonnenmodell: setzt sich aus Kolonnenkörper, Wärmetauscher und Abscheider zusammen). Diese weitere Aufteilung von übergeordneten Modellen ist in Ebene 4 angedeutet. Die Grafiken welche in der 3. und 4. Ebene in *Abbildung 4-7* verwendet werden, sind in den nachfolgenden Kapiteln näher erklärt.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass der Aufbau des Trennteils je nach Hersteller und Einsatz (z.B. Naphtha, Ethan) variieren kann, insbesondere bei der Reihenfolge der Destillationskolonnen [18]. Dadurch ergeben sich Unterschiede im Energieverbrauch des Trennteils zwischen verschiedenen Varianten. Aufgrund der Tatsache, dass relative Veränderungen des Energiehaushaltes im Vergleich zum Basiseinsatz (Naphtha) bei gleichbleibendem Anlagenequipment, im Fokus der Betrachtung stehen, wird hier auf andere mögliche Varianten der Apparatezusammensetzungen nicht näher eingegangen.

Im nächsten Kapiteln erfolgt die Beschreibung der detaillierten Modellerstellung.

4.4 Anwendung der Systemtechnik - Detailliertes Modell

Ausgehend von der Aufteilung des Gesamtsystems (*Abbildung 4-7*) wird in diesem Kapitel die detaillierte Modellebene (3. u 4. Ebene) beschrieben. Die Unterkapiteleinteilung erfolgt gemäß der Einteilung der funktionellen Teilsysteme (2.Ebene) beginnend mit der Hauptebene, die die Verbindungsebene zwischen den Teilsystemen darstellt.

4.4.1 Hauptebene

Die Hauptebene verbindet einerseits die Unterebenen und andererseits stellt sie eine Übersicht des gesamten Modells dar. Dabei sind alle aus- und eintretenden Ströme, welche die Anlagengrenze überschreiten, explizit dargestellt. Eine Abbildung der Hauptebenen des Modells ist in *Abbildung 4-8* zu sehen (eine vergrößerte Darstellung ist im Anhang vorhanden).

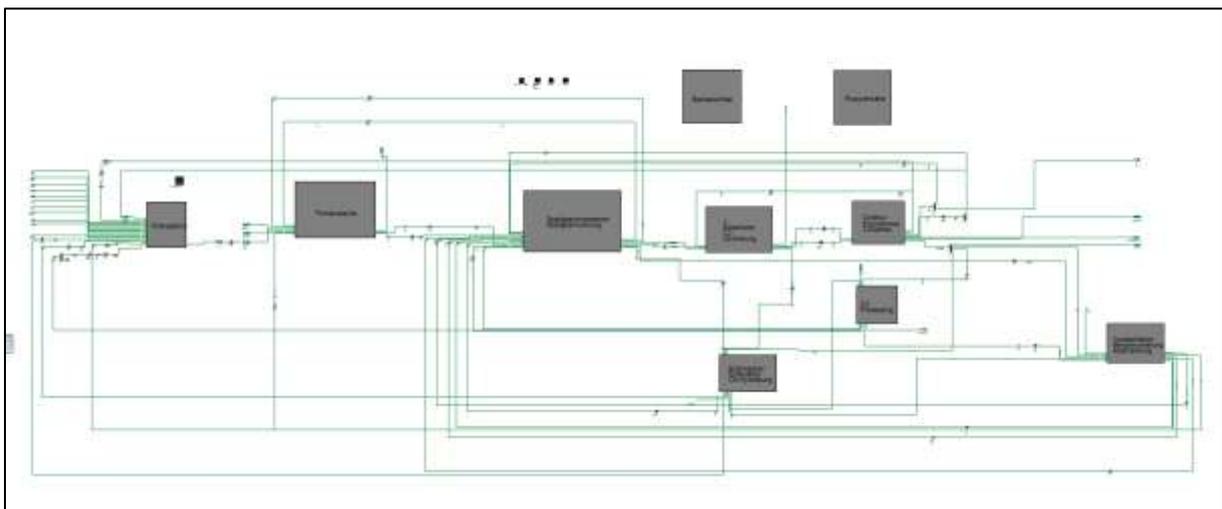


Abbildung 4-8: Modellhauptebene

Ausgehend von der Hauptebene werden in den Kapiteln 4.4.2 - 4.4.11 die Teilsysteme beschrieben:

- Öfen (Kapitel 4.4.2)
- Primärwäsche (Öl- und Wasserquench, Prozessdampferzeuger) (Kapitel 4.4.3)
- Spaltgaskompression (Kompression und Trocknung) (Kapitel 4.4.4)
- 1. Entethaner (C_2/C_3 -Trennkolonne, Acetylenhydrierung) (Kapitel 4.4.5)
- Entpropaner (C_3/C_4 -Trennkolonne, C_4/C_{5+} -Trennkolonne, C_4 -Hydrierung) (Kapitel 4.4.6)
- C3 Processing (Propinhydrierung, C3-Splitter) (Kapitel 4.4.7)
- Benzinhydrierung (Kapitel 4.4.8)
- Tieftemperaturteil (Kapitel 4.4.9)

- Propylenkältekreislauf (Kapitel 4.4.10)
- Betriebsmittel (Kapitel 4.4.11)

Überblick über die folgende Modellbeschreibung:

In den Öfen (4.4.2) wird der Anlageneinsatz in einen olefinreichen Strom umgewandelt und in der Primärwäsche (4.4.3) auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Das abgekühlte Spaltgas wird in der Spaltgaskompression (4.4.4) verdichtet, getrocknet und in weiterer Folge dem 1. Separationsschritt (4.4.5) unterzogen (C_2 - C_3 Trennschnitt). Anschließend wird der C_{3+} Strom in eine C_3 Fraktion, eine C_4 Fraktion und eine C_{5+} Fraktion (4.4.6) getrennt, wobei die C_4 Fraktion hydriert und in die Öfen zurückgeführt wird. Der C_2 -Strom aus dem 1. Separationsschritt wird parallel im Tieftemperaturteil in die Produkte Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethylen getrennt. Die C_3 Fraktion wird in die Produkte Propan und Propylen zerlegt (4.4.7). Die ungesättigten C_{5+} Verbindungen werden in der Benzinhydrierung mit Wasserstoff abgesättigt und in einen aromatenreichen Strom und einen Pyrolysebenzinstrom separiert (4.4.8). Der Propylenkältekreislauf sowie die Zusammenfassung der Dampfschienen sind im Anschluss an die obigen Kapitel angeordnet. Kapitel 4.4.12 bildet den Abschluss der detaillierten Modellbeschreibung mit einer Zusammenfassung über die verwendeten thermodynamischen Modelle.

Die Vorgehensweise für das detaillierte Modell ist zunächst, die einzelnen Teilsysteme getrennt voneinander zu erstellen. Dies ist mit einem großen Zeitaufwand verbunden und unterliegt einem ständigen „Trial and Error“ Vorgehen. Nach der Fertigstellung der Teilsysteme werden diese, mit Ausnahme der Rückführungen in die Öfen, miteinander verbunden und so das Gesamtsystem „Modell Ethylenanlage“ geschaffen. Dieser Prozess ist bei ungenauer Modellierung im Teilsystembereich noch um einiges aufwändiger und zeitraubender, da sich durch die Verknüpfung der Systeme wechselseitige Beeinflussungen ergeben. Im Anschluss daran erfolgt die Verknüpfung der Rückführungen in die Öfen und damit die Komplettierung der Anlage.

4.4.2 Öfen

4.4.2.1 Übersicht

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Öfen als Beginn des Weges zur Herstellung der begehrten Olefine. Der Einsatz besteht aus einer Vielzahl an verschiedenen Zuläufen aus unterschiedlichen Teilen der Raffinerie (hauptsächlich Naphtha) in mehrere Öfen. Das dazu notwendige Verteilungsmodell ist in *Abbildung 4-10* und *Abbildung 4-11* dargestellt. Grundsätzlich gliedert es sich in zwei Bereiche: einmal die Berechnung mit Hilfe von Spyro® und einem einfachen Splitmodell, welches bei der Modellkalibrierung verwendet wird. Die Einsatzzusammensetzungen, sowie der daraus entstandene Spaltgasstrom sind im Anhang abgelegt. Im Anschluss an die Herstellung der Öfen muss das Spaltgas rasch abgekühlt werden, das geschieht in der Primärwäsche (Kapitel 4.4.3)

4.4.2.2 Modell Öfen

Die Ofensektion dient der Umwandlung des Einsatzes in ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Dabei werden in insgesamt 10 Öfen „frische“ (hauptsächlich Naphtha) sowie, aus dem Trennteil rückgeführte, Nebenproduktströme als Einsatz verwendet. Eine Besonderheit bildet ein Ofen der ausschließlich mit Ethan beschickt wird, was den Vorteil einer selektiveren Umwandlung zu Ethylen zur Folge hat. In *Abbildung 4-9* ist ein Crackofen aus der Raffinerie Schwechat zu sehen.



Abbildung 4-9: Crackofen (Schwechat [42])

Um die Vorgänge der Spaltung in den Öfen im Modell abbilden zu können, ist ein zusätzliches Programm in PetroSim implementiert worden. Es handelt sich dabei um ein kommerziell vertriebenes Produkt (Spyro®) welches in der Lage ist, bei gegebener Einsatzzusammensetzung und Eingabe der Betriebsbedingungen die Umwandlungsvorgänge in den Ofenspaltrohren zu berechnen. In der untenstehenden *Abbildung 4-10* ist die Unterebene der Ofensektion dargestellt. Sie gliedert sich in 2 Bereiche:

- Bereich 1: Aufteilung des Einsatzes zu den verschiedenen Öfen von denen alle mit dem Spyro®-Modell hinterlegt sind.
- Bereich 2: Aufteilung des Einsatzes zu Splitmodellen, die gerade in der Phase des Aufbaus des Trennteils aufgrund der schnellen Abschätzung der Ofenausbeuten von Bedeutung waren

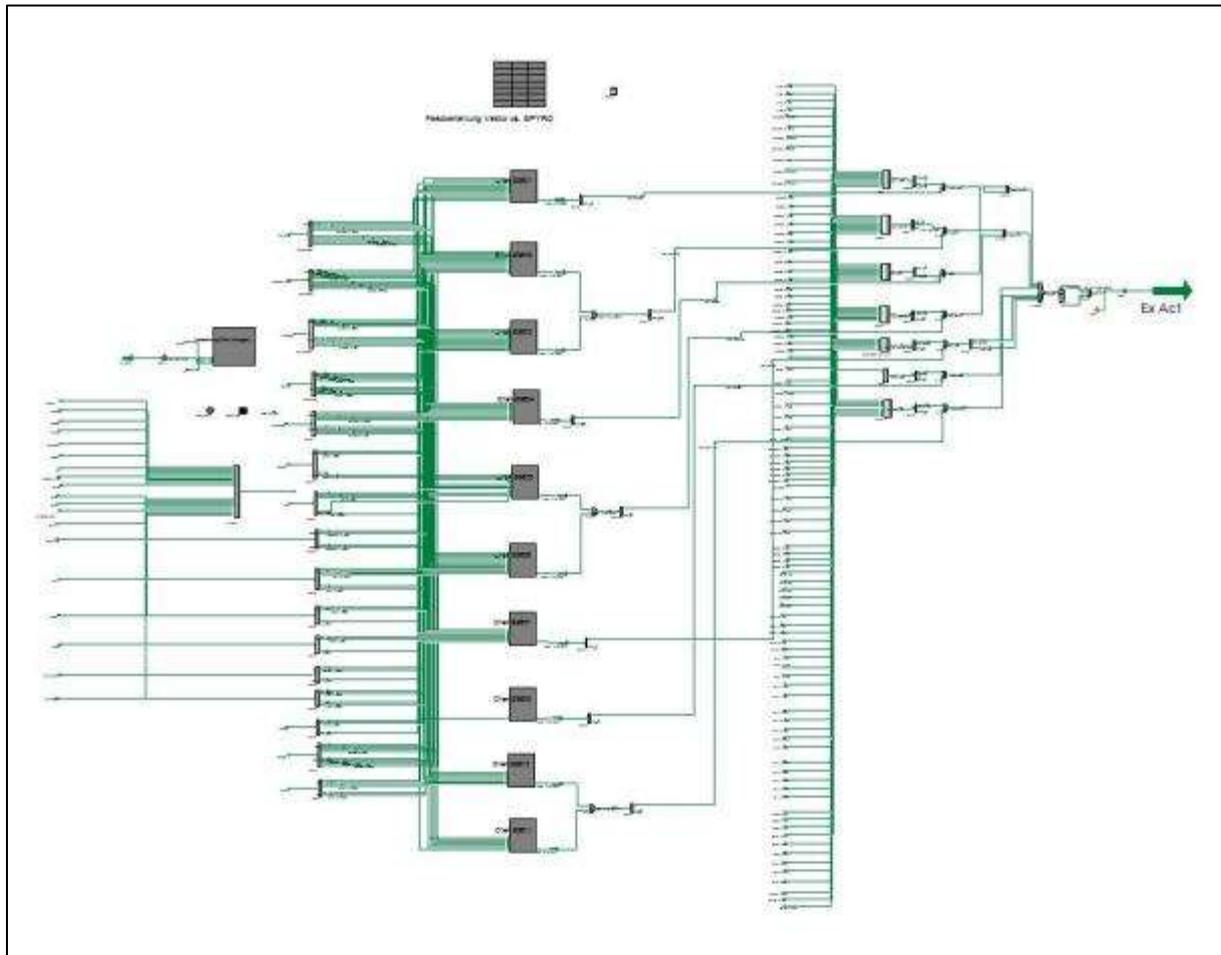


Abbildung 4-10: Gesamtansicht der Ofensektion des Modells. Der linke Teil bildet die Öfen mit dem Spyro®-Modell ab. Der rechte Teil ist ein Splitmodell, welches dazu dient, eine schnelle vorab Simulation zur tendenziellen Abschätzung des Simulationsverhaltens zu erhalten, sollten bei der Benutzung des Spyro®-Modells Probleme auftreten. Im Modell kann wahlweise zwischen beiden Varianten geschaltet werden.

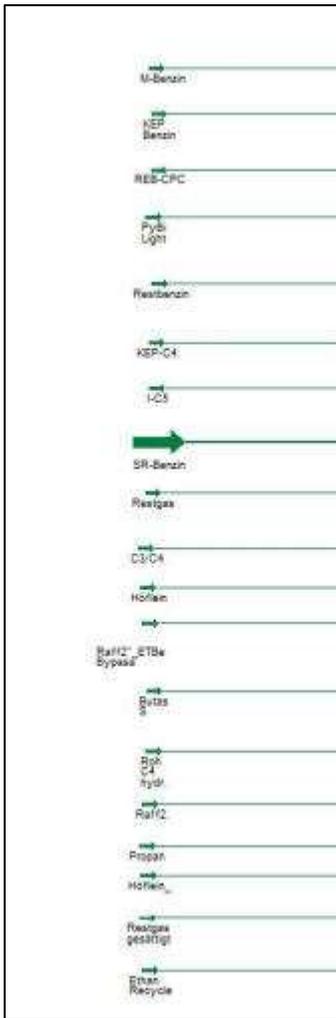
Der Ofeneinsatz besteht, wie bereits erwähnt, hauptsächlich aus Naphtha, welches wiederum von verschiedenen Anlagenteilen der gesamten Raffinerie zu den Öfen geleitet und auf diese verteilt wird. Die Verteilung der einzelnen Einsatzströme auf die Öfen erfolgt im Modell mittels eines Schlüssels welcher aus historischen Ofenbetriebsdaten ermittelt wurde.

Die Modellierung der Einsatzverteilung durchläuft drei Schritte:

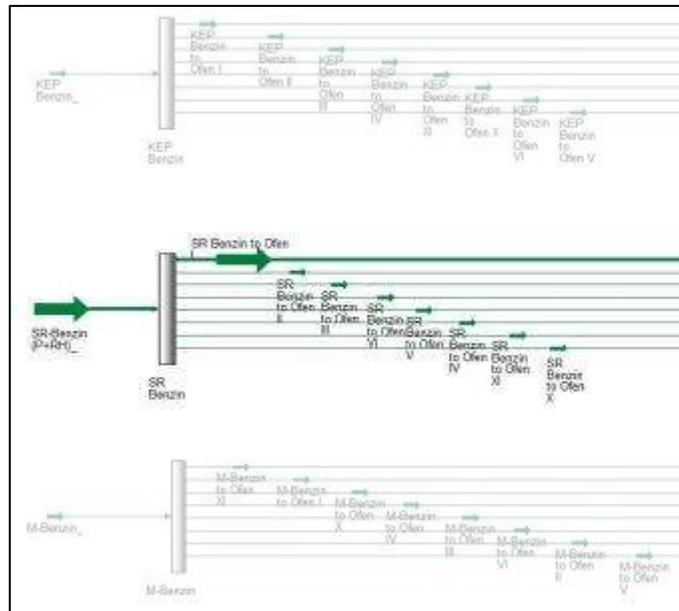
- (A) Definition von Druck, Temperatur, Zusammensetzung und Menge der verschiedenen Einsatzströme (rückgeführte Nebenproduktströme aus dem Trennteil der Anlage sind zu Beginn der Modellierung als konstanter Eingangsstrom definiert und erst bei Vorhandensein eines entsprechenden Nebenproduktstromes an das Modell angeschlossen worden).
- (B) Verteilung der Einsatzströme durch einen empirisch ermittelten Verteilungsschlüssel.
- (C) Die Teilströme werden in die Ofenunterebene geleitet und vermischt. Dabei ist zu beachten, dass nicht in jedem Ofen das komplette Einsatzspektrum verwendet werden kann (z.B. Ofen der ausschließlich mit Ethan betrieben wird)

In Abbildung 4-11 ist die Allokation der Ofeneinsatzströme am Beispiel des SR-Benzins dargestellt.

A



B



C

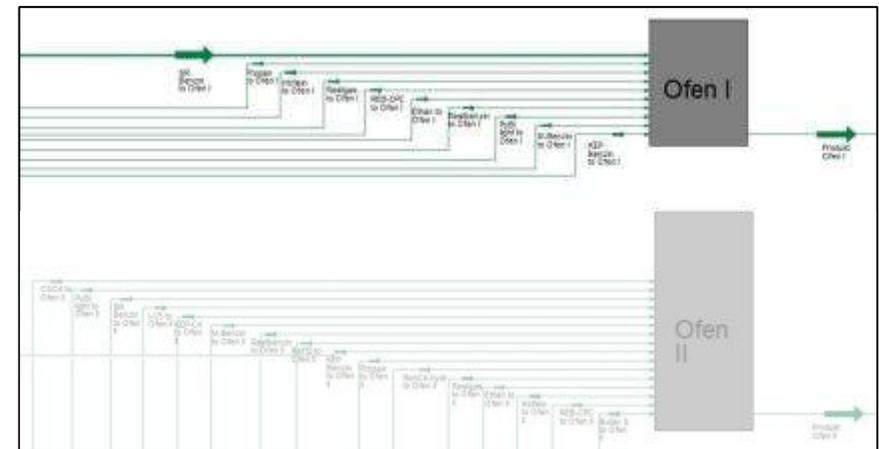


Abbildung 4-11: Verteilung der Ofeneinsätze am Beispiel des (Straight-Run) SR- Benzins und Ofen I (hervorgehobener Pfad).

- (A) Einsatzzusammensetzungen in den einzelnen Strömen definiert
- (B) In weiterer Folge werden die Einsatzströme mit Hilfe eines Verteilungsschlüssels auf die jeweiligen Öfen aufgeteilt
- (C) Die Teilströme werden in die Ofenunterebene geleitet und vermischt

Die Berechnung der Spaltvorgänge im Ofen und damit der Umwandlung der gesättigten in ungesättigte Kohlenwasserstoffe erfolgt in einem externen Programm (Spyro), welches über eine Schnittstelle mit PetroSim verbunden ist. Da Spyro gemischt Pseudo- und Realkomponenten verwendet, muss die in PetroSim benutzte Komponentenliste in die von Spyro benutzte Liste „übersetzt“ werden. Die verwendeten Komponentenlisten sowohl für Spyro als auch für PetroSim sind im A.1 zu finden. Dasselbe passiert bei Rückgabe der Daten aus Spyro nach PetroSim. In *Abbildung 4-12* ist die Modellebene des Ofen I dargestellt.

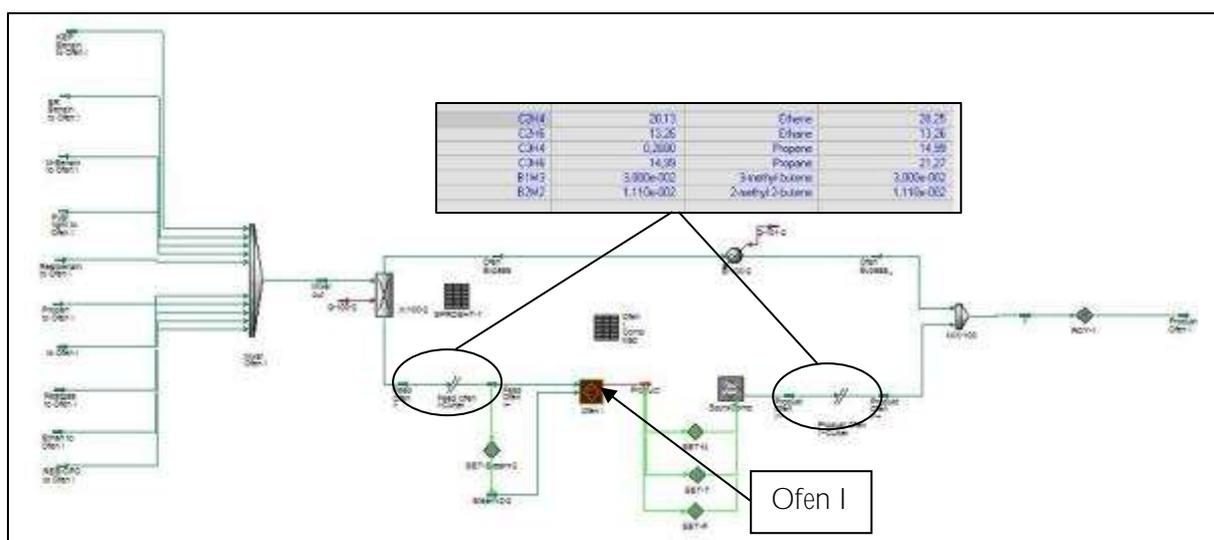


Abbildung 4-12: Unterebene des Ofen I; eingekreist sind jene Stellen an denen die Übersetzung der Komponenten durchgeführt wird bzw. der kleine Tabellenausschnitt ist schematisch für die Übersetzungsliste abgebildet

In dieser Ebene werden die einzelnen Einsatzströme zusammengeführt (siehe Punkt C in *Abbildung 4-11*, das Modell hinter der graue Fläche „Ofen I“ ist in *Abbildung 4-12* abgebildet) und in den Ofen geschickt. Der Aufbau (z.B. Komponentensplitter, Stream-Cutter,...) vor und nach dem Ofen dient lediglich der Übersetzung der Komponenten. Die Produktströme aus den einzelnen Öfen werden in weiterer Folge wieder zu einem Strom zusammengeführt welcher anschließend in Richtung Primärwäsche geleitet wird.

4.4.3 Primärwäsche

4.4.3.1 Übersicht

In diesem Kapitel werden die Modellierung der Abkühlung des heißen Spaltgases, sowie die Erzeugung des Prozessdampfes in der sogenannten Primärwäsche beschrieben. Die bei der Abkühlung entstehende Abwärme wird zur Erzeugung von Prozessdampf genutzt, welcher dem Naphtha vor den Öfen beigemischt wird. Durch diese Vernetzung entsteht bei der Modellierung des Systems ein Konvergenzproblem, das in *Abbildung 4-16* mit der Lösung dargestellt ist. Im Anschluss an die Primärwäsche erfolgt die Beschreibung der Spaltgaskompression, in welcher das Gas für die anschließenden Separationsschritte verdichtet wird.

4.4.3.2 Modell Primärwäsche

Die Unterebene Primärwäsche stellt den Teil des Spaltgasweges vom Ofenausgang bis zur Abkühlung auf Umgebungstemperatur dar. Dabei wird dem heißen, olefinreichen Gas mittels Öl- und Wasserquenchungen Wärme entzogen, wobei diese wiederum der Einsatzvorwärmung, der Erzeugung von Prozessdampf, oder als Wärmequelle in Sumpfverdampfern der Gasseparation dient. Die Darstellung der Primärwäsche ist in *Abbildung 4-13* zu sehen.

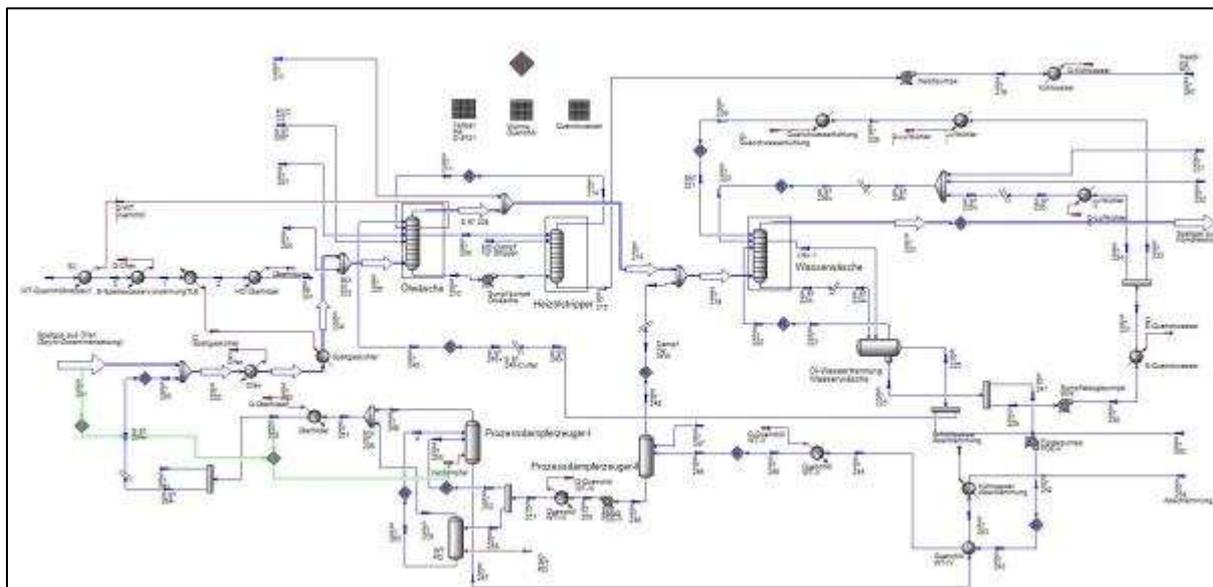


Abbildung 4-13: Modellansicht der Primärwäsche mit einem durch große Pfeilen hervorgehobenen Hauptspaltgasweg

Der in den Öfen erzeugte Spaltgasstrom wird durch ein TLE-System (Transfer Line Exchanger) mittels Kesselspeisewasser, welches dabei verdampft wird, abgekühlt. Im Modell wird die Abkühlung durch den Wärmetauscher „Spaltgaskühler“ dargestellt und die abgeführte Wärmemenge entspricht der

Verdampfungsleistung des im Ofensektor erzeugten, gesättigten Hochdruckdampfes. Der gesättigte Dampf wird anschließend wieder direkt in die Öfen zurück geleitet und überhitzt.

Das Spaltgas wird danach in die Ölwaschkolonne weitergeleitet und mit Quenchöl abgekühlt. In der realen Anlage wird das im Sumpf anfallende Öl über eine Hauptpumpe abgezogen und auf mehrere Quenchölkreisläufe aufgeteilt. Die Wärme wird zur Erzeugung von Prozessdampf, welcher als Einsatz für die Öfen benötigt wird, genutzt. Die Darstellung im Modell (Abbildung 4-14) erfolgt durch kolonneninterne Pumparounds, wobei die entzogene Energie den Prozessdampferzeugern als Wärmestrom zur Verfügung gestellt wird. Schwere Kohlenwasserstoffe werden aus dem Quenchölkreislauf mittels Dampf in einer Seitenstromkolonne ausgetrippt. Die Siedelage entspricht ungefähr der von Heizöl.

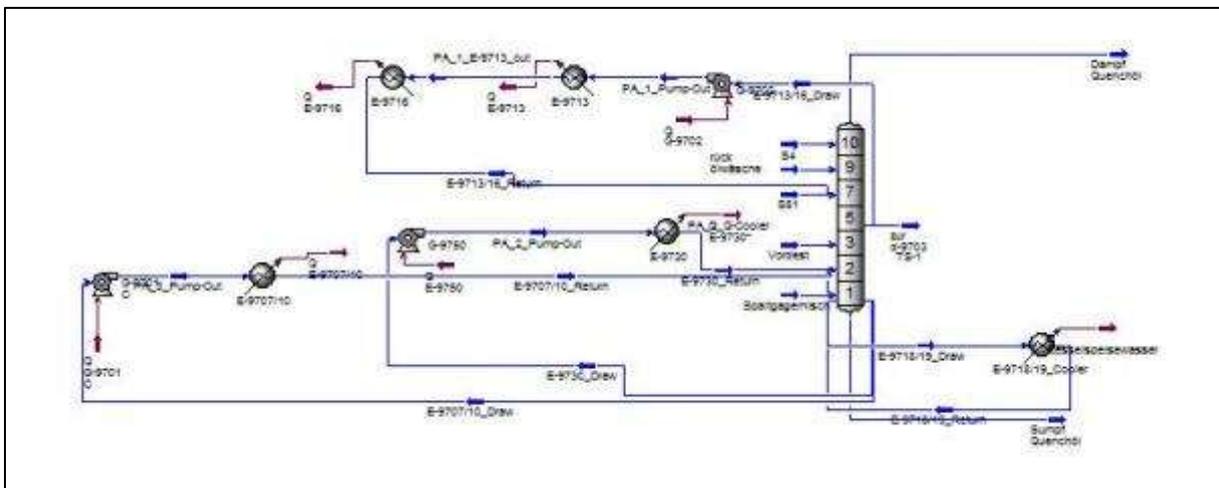


Abbildung 4-14 Kolonnenansicht der Ölwäsche mit den internen Pumparounds

Der am Kopf der Kolonne abgezogene Gasstrom wird zusammen mit dem Sumpfabzug der Vordestillation in die Wasserwäsche geleitet. Diese Kolonne dient ähnlich der Ölwäsche zur weiteren Abkühlung des Spaltgases, wobei als Kühlmedium Wasser anstelle von Öl verwendet wird. Das erwärmte Wasser wird im Sumpf abgezogen, danach in einem großen Abscheider vom Öl getrennt und dem Quenchwasserkreislauf wieder zugeführt. Die aufgenommene Wärmemenge wird in anderen Anlagenteilen unter anderem zur Verdampfung von Kohlenwasserstoffen verwendet.

Ein Teil des Quenchwassers wird zum Prozessdampferzeuger geleitet und mit Hilfe eines Wärmetauschersystems und direkter Frischdampfeinspritzung verdampft. Die Verdampfungsapparaturen sind im Modell durch Flash-Behälter mit Wärmeeintrag dargestellt (Abbildung 4-13 Prozessdampferzeuger I & II), wobei die Wärme einerseits aus dem Quenchölkreislauf und andererseits durch Frischdampf zur Verfügung gestellt wird. Der erzeugte Dampf wird dem Ofen beigemischt, wobei die zugefügte Menge ein

konstantes Verhältnis zwischen Einsatz und Dampf bildet. Über die zu verdampfende Menge an Wasser wird dann die notwendige Wärmemenge, welche aus dem Quenchölkreislauf ausgekoppelt wird, ermittelt.



Abbildung 4-15: Ermittlung der Wärmemenge welche aus dem Quenchölkreislauf benötigt wird.

Eine Schwierigkeit bei der Modellierung des Wasserkreislaufes entsteht durch die sequentiell-modulare Berechnungsweise der einzelnen Apparaturen. Bei Veränderung der Einsatzmenge wird umgehend die Menge an benötigtem Prozessdampf und der damit verbundenen Wärmeauskopplung aus dem Ölquenchkreislauf festgelegt. Die Ölwaschkolonne, welche die Wärmemenge zur Verfügung stellt, muss aber erst bilanziert werden, was unweigerlich in ein Konvergenzproblem führt. Um die stabile Berechnung des gesamten Kreislaufes zu gewährleisten, ist in den Wasserkreislauf ein Blindstrom implementiert. Je nach Veränderung der benötigten Prozessdampfmenge kann dieser Strom während des Iterationsprozesses positive oder negative Werte annehmen, um am Ende wieder gegen null zu konvergieren.

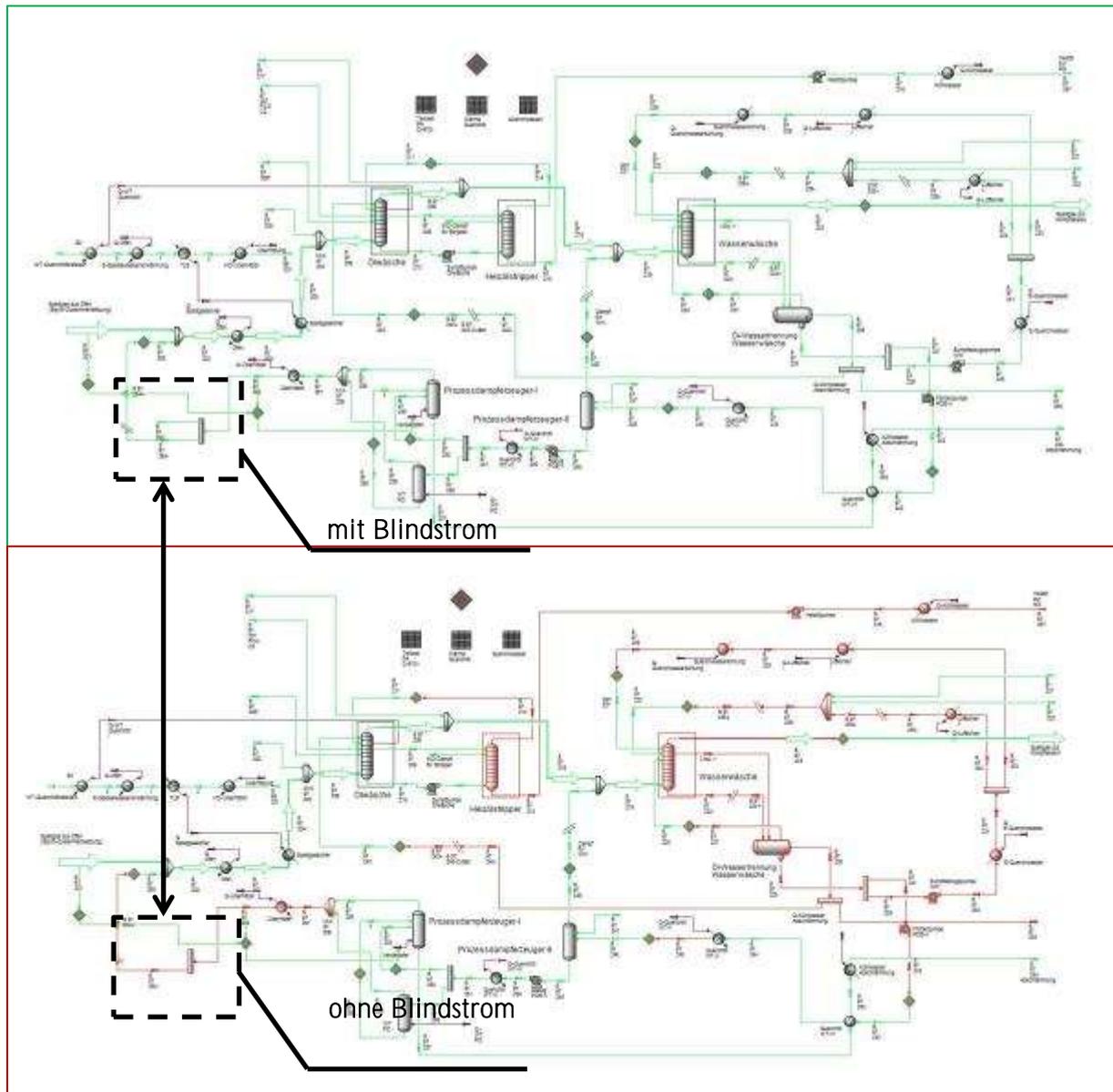


Abbildung 4-16: Modellgegenüberstellung mit und ohne Blindstrom, wobei die nicht konvergierten Apparaturen und Ströme in rot und die konvergierten in grün dargestellt sind. Die Blindstrommenge gleicht den Unterschied am Beginn jedes Iterationsschrittes zwischen der benötigten neuen Prozessdampfmenge am Primärwäscheneingang und der noch vom alten Iterationsschritt zur Verfügung gestellten Menge im Prozessdampfherzeuger aus.

Der Kopfstrom aus der Ölwäsche wird in die Wasserwäsche geführt und mittels Quenchwasser (bei Vollast ca. 3500 m³/h) gekühlt. Die auskondensierten Kohlenwasserstoffe werden vom Wasser getrennt und wieder zurück in den Kopf der Ölwaschkolonne geleitet. Das über Kopf abgezogene Spaltgas wird weiter zur Kompression geführt.

4.4.4 Spaltgaskompression

4.4.4.1 Übersicht

In diesem Kapitel wird die Modellierung der Spaltgaskomprimierung beschrieben. Diese erfolgt in zwei parallelen, fünf - stufigen Kompressorsträngen. Die beim Verdichten anfallenden Kondensate werden in zwei Strippern geleitet, in denen die schweren Komponenten abgetrennt werden. Im Anschluss an den Verdichtungsprozess erfolgt nach der letzten Stufe eine Trocknung (Wasserentfernung) des Spaltgases. Das verdichtete und getrocknete Gas gelangt danach zum 1. Separationsschritt in den 1. Entethaner.

4.4.4.2 Modell Spaltgaskompression

Die Aufgabe der Spaltgaskompression ist das aus der Wasserwäsche kommende Spaltgas zu komprimieren. Die Kompression erfolgt in fünf Stufen, wobei aufgrund eines anlagenbedingten Umbaus zwei parallele, mittels Hochdruckdampf angetriebene, Verdichterstränge existieren. In Abbildung 4-17 ist das Modell der Spaltgaskompression mit den beiden Strängen und den Kolonnen zur Auftrennung der Kondensate dargestellt (eine vergrößerte Darstellung ist im Anhang vorhanden).

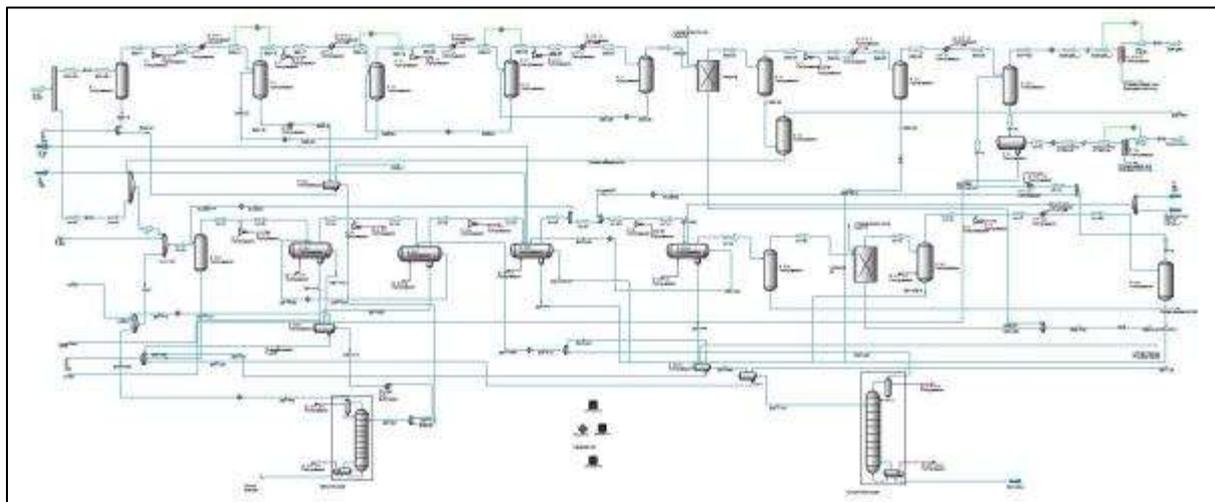


Abbildung 4-17: Modellperipherie der Spaltgaskompression: Zwei parallele Verdichterstränge mit als Komponentensplitter ausgeführter Laugenwäsche, Benzinstripper links unten, Komprimatstripper rechts unten

Die Aufteilung des Gases erfolgt durch Zuteilung einer konstanten Menge in einen der beiden Stränge mit einer Verteilung von ca. 30:70 bei Vollast. Der andere Strang nimmt die Restmenge auf und wird im Fall von zu geringer Gasmengenzuteilung durch Öffnen eines Niederlastbypasses mit einer Mindestgasmenge saugseitig zur 1. Verdichterstufe versorgt. Das durch die Kompression erwärmte Gas wird nach jeder Stufe durch einen Wärmetauscher, welcher mit Kühlwasser betrieben wird, abgekühlt und die anfallenden Kondensate in einem Abscheidebehälter abgezogen. Im Modell sind die Verdichterstufen durch adiabate

Kompressoren abgebildet, wobei der Wirkungsgrad so eingestellt wird, dass die gemessenen Temperaturunterschiede vor und nach dem Verdichtungsprozess erreicht werden.

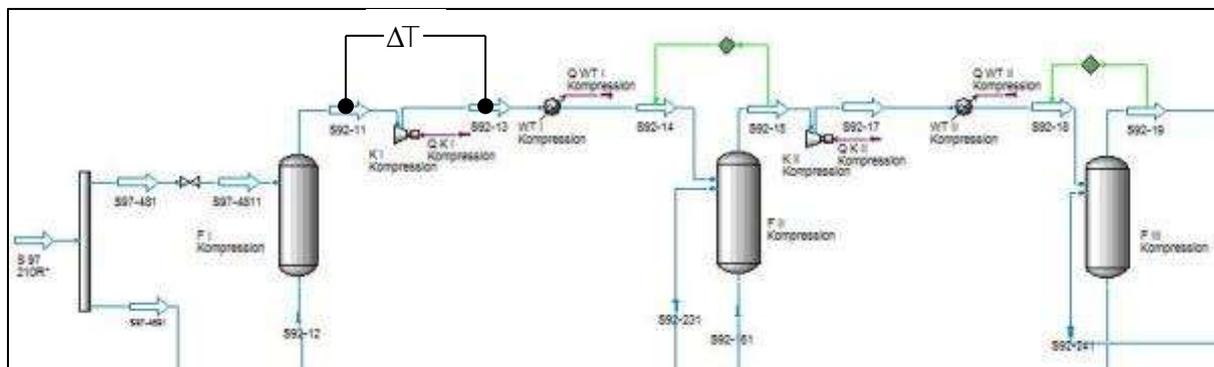


Abbildung 4-18: Die Vorgabe des Temperaturunterschiedes (ΔT) des Spaltgases vor und nach der Verdichtung bestimmt den Wirkungsgrad des Kompressors

Zwischen der 4. und der 5. Stufe werden mittels Laugenwäsche saure Komponenten aus dem Gas entfernt, die Ausführung im Modell beschränkt sich auf ein einfaches Splittmodell (Komponentensplitter), bei dem die abzutrennenden Komponenten zur Gänze entfernt werden.

Die Kondensate der 1. und 2. Stufe beider Stränge werden dem Benzinstripper zugeführt, wobei C_5 und schwerer siedende Kohlenwasserstoffen in der Kolonne von leichter siedenden getrennt werden. Anschließend wird das Sumpfprodukt Richtung Vordestillation geleitet und das Kopfprodukt geht zurück an die Saugseite der 1. Stufe. Die Kondensate der 3. und 4. Stufe strömen in den Komprimatstripper in dem C_4 und schwerer siedende Kohlenwasserstoffe abgetrennt werden und das Sumpfprodukt danach dem Entbutaner zugeführt wird. Das Kopfprodukt wird dampfförmig abgezogen und zurück zur 2. Verdichterstufe saugseitig befördert. Da in beiden Kolonnen jeweils zwei Freiheitsgrade spezifiziert werden müssen, sind das Rücklaufverhältnis und die Kopftemperatur der Kolonnen fixiert. Im Anschluss an die 5. Stufe werden das Kondensat ebenso wie die dampfförmigen Anteile einer Trocknung durch Molekularsiebe, bei denen das restliche Wasser entfernt wird, unterzogen. Die Trocknung ist als Komponentensplitter modelliert, ähnlich der Laugenwäsche (Abbildung 4-19). Dabei wird das sich nach der 5. Stufe gebildete Kondensat nicht mehr zurück in die Kompression geschickt, sondern einer vom Gasstrom separaten Wasserabscheidung unterzogen.

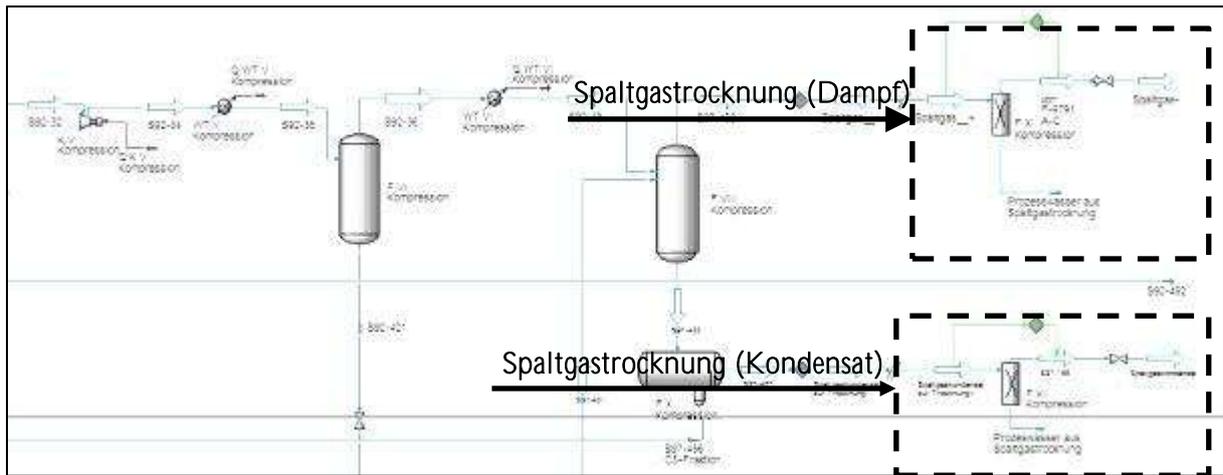


Abbildung 4-19: Modellausschnitt Spaltgastrocknung: Separate Trocknung des Kondensats und des Gases

Ein wichtiger Umstand in der Spaltgaskompression sind die oben erwähnten Niederlastbypässe im Strang mit variabler Spaltgasmenge, welche Gas von der 3. Stufe zurück zur Saugseite der 1.Stufe und von der 5. zur 3.Stufe saugseitig leiten (Abbildung 4-20). Die Realisierung im Modell erfolgt durch Vorgabe einer vom Betreiber definierten Mindestmenge, welche über ein Spreadsheet den eingebauten Splittern vorgegeben wird.

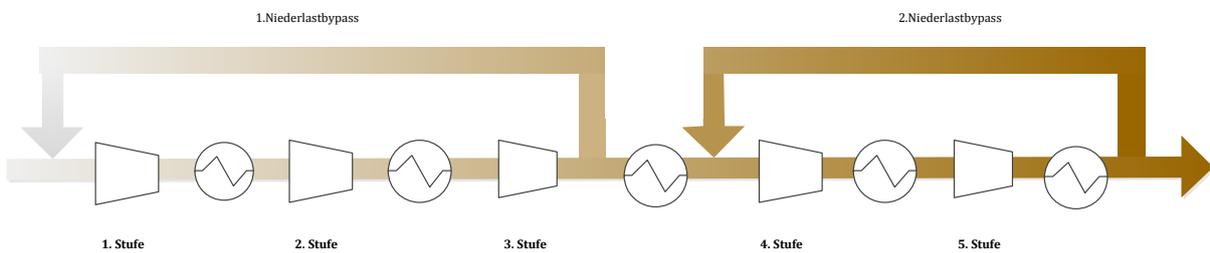


Abbildung 4-20: Spaltgaskompression: Anordnung der Niederlastbypässe

4.4.5 1.Entethaner

4.4.5.1 Übersicht

Im Kapitel 1. Entethaner wird die die Trennung des Spaltgases zwischen C_3 und schwereren und C_2 und leichteren Verbindungen modelliert. Die leichtere Fraktion enthält Acetylen, welches in einem Hydrierreaktor mit Wasserstoff gesättigt wird. Dieser ist im Modell als Umsatzreaktor abgebildet. Die leichte Fraktion (C_2) wird anschließend in den kryogenen Teil (Tieftemperaturteil) der Anlage geschickt, in dem Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethylen voneinander getrennt werden. Die schwere Fraktion (C_{3+}) wird zum Entpropaner geführt, in welchem die C_3 -Verbindungen aus dem verbleibenden Spaltgas abgetrennt werden. Dargestellt ist außerdem die Modellierung des Kopfkondensators der 1.Entethanerkolonnen, welcher aus zwei verschiedenen Wärmetauschern besteht.

4.4.5.2 Modell 1.Entethaner

Im 1.Entethaners werden C_2 - und leichter siedenderen Verbindungen von den restlichen Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Anschließend erfolgt eine Hydrierung des Acetylen zu Ethylen und Ethan (Abbildung 4-21).

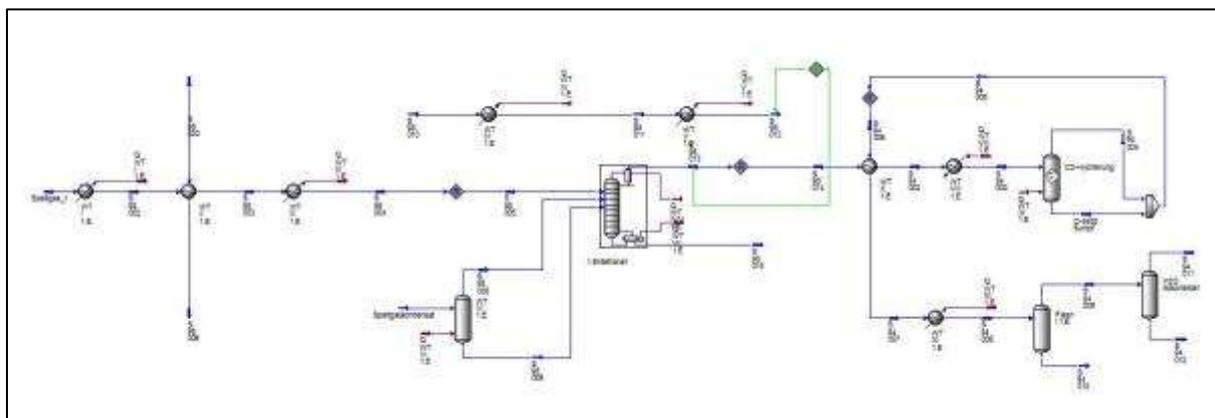


Abbildung 4-21 Modellperipherie des 1.Entethaners und der C_2 -Hydrierung

Das Spaltgas sowie das Spaltgaskondensat werden nach der Trocknung Richtung 1.Entethaner gefördert, in welchem C_2 und leichter siedende Kohlenwasserstoffe vom Rest abgetrennt werden. Der gasförmige Strom aus der Trocknung wird in einer Wärmetauscherkaskade mit Hilfe von Ethan und Propylen gekühlt und teilkondensiert in die Kolonne geleitet. Der aus der Trocknung kommende Kondensatstrom wird durch einen mit Niederdruckdampf beheizten Wärmetauscher fast zur Gänze verdampft und der Kolonne zugeführt. Das Kondensatorsystem im Kopf besteht aus zwei Wärmetauschern, welche durch verschiedenen Kälte Träger gekühlt werden. Um eine korrekte Aufteilung der benötigten Kühlleistung im

Modell berechnen zu können, muss das Standardkolonnenmodell ergänzt werden. Dafür können die beiden Wärmetauscher sowohl in das bestehende Kolonnenmodell integriert werden, oder aber als externe, von der Kolonne abgekoppelte Variante, abgebildet werden. Im vorliegenden Modell wird die externe Variante verwendet, da sie bedeutend konvergenzfrequidiger ist als die interne und ihren Zweck der Aufteilung der Kühlleistung auf beide Wärmetauscher erfüllt (*Abbildung 4-22*).

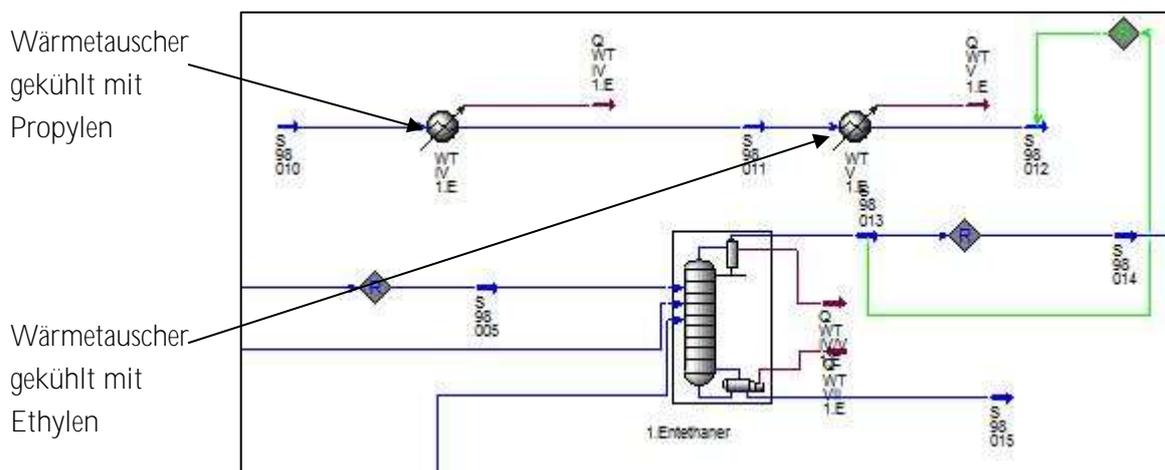


Abbildung 4-22: Kopfkondensatorsystem der 1. Entethanerkolonne links: ethylengekühlter WT; rechts: propylengekühlter WT

Die vom Kopf der Kolonne abzuführende Wärmeleistung wird in der Kolonne bilanziert und an die zwei externen, abgekoppelten Wärmetauscher übergeben. Damit das System bestimmt ist, muss die abzuführende Wärme auf beiden Wärmetauscher verteilt werden. Dies erfolgt durch die Vorgabe der Temperatur zwischen den Wärmetauschern, da dafür Temperaturmessdaten aus der realen Anlage verfügbar sind. Der Kolonnenkopfstrom wird in weitere Folge mit dem C₂-Hydriereaktorausgangsstrom vorgewärmt und anschließend in einem mit Niederdruckdampf betriebenen Wärmetauscher auf die notwendige Reaktoreingangstemperatur gebracht, um dort das im Gas enthaltenen Acetylen zu hydrieren. Die Hydrierung erfolgt mit Hilfe eines Katalysators und sollte möglichst das gesamte Acetylen zu Ethylen oder Ethan hydrieren, um später bei Polymerisationvorgängen keine Probleme zu bereiten. Als Reaktormodell wurde ein Umsatzreaktormodell gewählt, die darin angewendeten Reaktionen sind in [43] beschrieben und im Anhang (C.1) tabelliert. Der Reaktor wird über eine Kombination aus Methanol- und Kühlwasserkreislauf gekühlt. Die Darstellung im Modell beschränkt sich jedoch auf einen einfachen Wärmestrom, welcher dem Kühlwasserverbrauch zugerechnet wird. Das heiße Reaktorprodukt wird durch Wärmetauscher gekühlt und in den Tieftemperaturteil geleitet.

4.4.6 Entpropaner, Entbutaner, C₄-Hydrierung

4.4.6.1 Übersicht

In diesem Kapitel wird die Weiterverarbeitung des C₃₊ Stroms aus dem 1. Entethaner beschrieben. Diese Fraktion wird einer Trennung zwischen C₃-C₄ und C₄-C₅₊ in zwei verschiedenen Kolonnen unterzogen (Entpropaner und Entbutaner). Die C₃ Fraktion wird zum *C₃ Processing* geleitet, die C₅₊ Fraktion zur *Benzinhydrierung* und ein Teil des C₄ Stroms wird hydriert und zurück zu den Öfen geleitet, der andere wird über die Anlagengrenze geleitet.

4.4.6.2 Modell Entpropaner, Entbutaner, C₄-Hydrierung

Der Sumpfstrom aus der 1. Entethanerkolonne wird direkt in den Entpropaner geleitet, in welchem das C₃, vom restlichen Gas getrennt wird, die Kolonne über Kopf verlässt und weiter zur C₃-Hydrierung geführt wird. Das Sumpfprodukt der Kolonne wird zusammen mit dem Sumpfprodukt des Komprimatstrippers (Spaltgaskompression) in den Entbutaner geschickt, um dort das C₄ abzutrennen. Die im Sumpf des Entbutaners anfallenden Komponenten werden mit weiteren Strömen aus der Anlage vermischt und in die Vordestillation der Benzinhydrierung geleitet. Ein Teil des im Kopf der Kolonne anfallenden Roh-C₄'s wird zur Weiterverarbeitung über die Anlagengrenze geführt, dem Rest wird Wasserstoff aus der Wasserstoffreinigungsanlage beigemischt und danach in den C₄-Hydrierreaktor geleitet. Dabei werden mehrfach ungesättigte zu einfach ungesättigten Verbindungen hydriert [44,45], um danach wieder als Spaltofeneinsatz verwendet werden zu können. In Abbildung 4-23 ist die Modellansicht der Unterebene Entpropaner, Entbutaner und C₄-Hydrierung dargestellt.

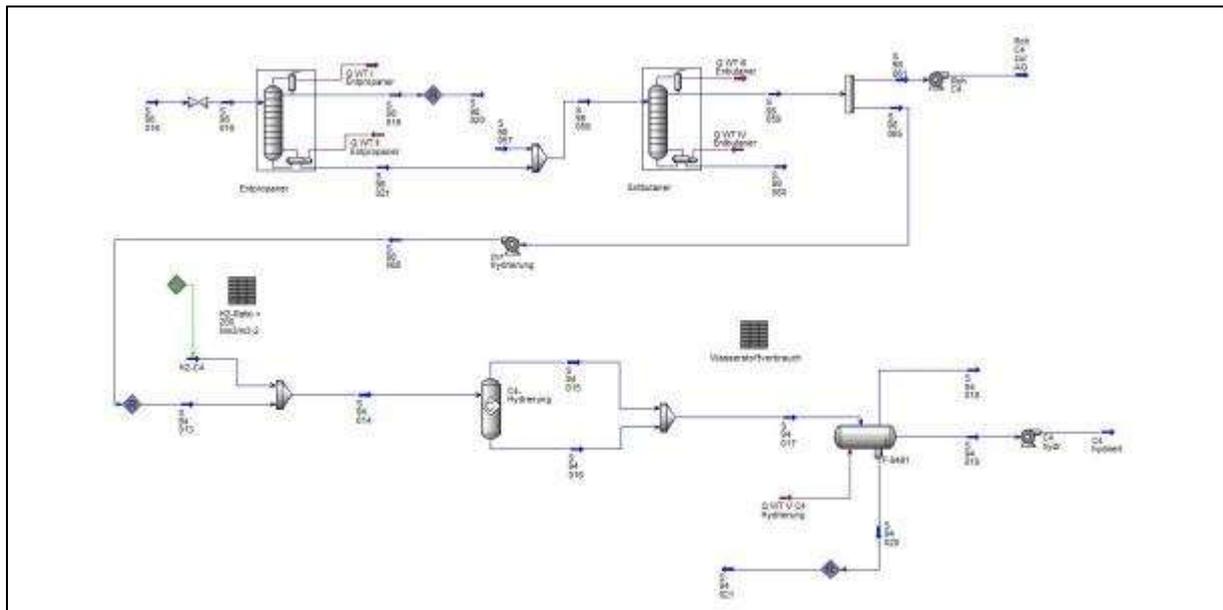


Abbildung 4-23: Modellansicht des Entpropaners, des Entbutaners und der C₄-Hydrierung

Für den Hydrierreaktor wird ein Umsatzreaktormodell verwendet, die Reaktionen sind im Anhang (C.3) ersichtlich. Die zugeführte Wasserstoffmenge wird durch ein konstantes volumetrisches Verhältnis zwischen frischem Reaktoreinsatz und Wasserstoff geregelt.

Der Kopfstrom des Entbutaners ist in der realen Anlage zu kalt für eine Hydrierung und muss vor dem Einsatz in den Reaktor aufgewärmt werden. Dies geschieht über eine Zurückführung und Beimischung von bereits hydriertem Produkt zu dem kalten unhydrierten Entbutanersumpfprodukt. Im Modell ist die Hydrierung vereinfacht dargestellt, da die Temperatur aufgrund der Wahl eines Umsatzreaktormodells keinen Einfluss auf die Berechnung hat. Der zur Produktkühlung abgezogene Wärmestrom kann dadurch einfach im Abscheidebehälter „Flash C₄-Hydrierung“ modelliert werden und es wird dadurch kein rechenintensiver Kreislaufstrom benötigt, wie er in *Abbildung 4-24* dargestellt ist.

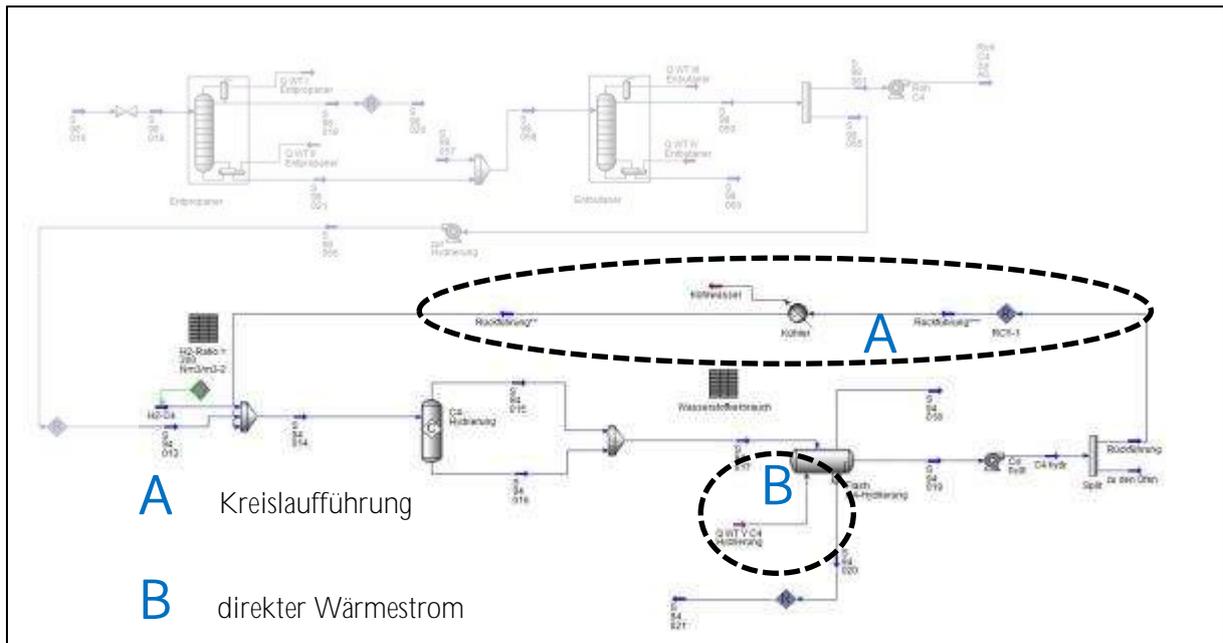


Abbildung 4-24: Visualisierung beider möglichen Modellierungsvarianten

4.4.7 C₃-Processing

4.4.7.1 Übersicht

In diesem Kapitel wird der C₃ Strom aus dem vorhergehenden Kapitel in die Produkte Propan und Propylen zerlegt. *C₃-Processing* enthält die Modelle C₃ Hydrierreaktor (Propin wird gesättigt), 2. Entethaner (Abtrennung des überschüssigen Wasserstoffs), C₃-Splitter (Trennung Propan – Propylen) und die Redestillationskolonne (Reinigung des Propans von schwereren Verunreinigungen). Der C₃-Splitter kann durch mehrere Modellierungsvarianten dargestellt werden (*Abbildung 4-27 und Abbildung 4-27* stellen zwei alternative Varianten der Kolonnenmodellierung dar, welche aber aus der nachstehenden Gründen ausscheiden).

4.4.7.2 Modell C₃-Processing

Um aus dem Kopfstrom des Entpropaners das Propylen als Produkt zu gewinnen, müssen zuerst die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe Propin und Propadien mit Wasserstoff gesättigt werden, welcher aus der Wasserstoffreinigungsanlage entnommen wird. Der Reaktor ist im Modell als Umsatzreaktor ausgeführt (Reaktionsgleichungen aus [43], tabelliert im C.2). Der überschüssige Wasserstoff im Reaktorausgangsstrom wird zuerst in einem Entspannungsbehälter und danach in der 2. Entethaner-Kolonne aus dem propylenreichen Strom entfernt. In weiterer Folge wird das Propan/Propylen-Gemisch über Wärmetauscher auf die richtige Temperatur gebracht und in den C₃-Splitter geleitet. Dabei ist zu beachten, dass die Kolonne aufgrund ihrer baulichen Ausmaße in zwei Trennsäulen geteilt ist, wie in nachstehendem Foto (*Abbildung 4-25*) auf der linken Bildhälfte zu erkennen ist.



Abbildung 4-25: Ansicht des Trennteils der Ethylenanlage Schwechat mit dem als Zwillingssäule ausgeführten C_3 Splitter [42]

Der C_3 -reiche Strom aus der 2. Entethaner-Kolonne wird dem Kopfstrom jener Trennsäule beigemischt, in welcher im Sumpf das schwerer siedende Propan abgezogen wird. Das Gemisch ist der Einsatzstrom für die zweite Trennsäule, in der das auf über 98,5 vol% aufkonzentrierte Propylen die Kolonne über Kopf verlässt und zur Anlagengrenze befördert wird. Das Propan wird in der sogenannten „Re-Destillations“-Kolonne von schwerer siedenden Komponenten getrennt und wieder zurück zu den Öfen geschickt. In *Abbildung 4-26* ist die Modellunterebene „ C_3 -Processing“ abgebildet.

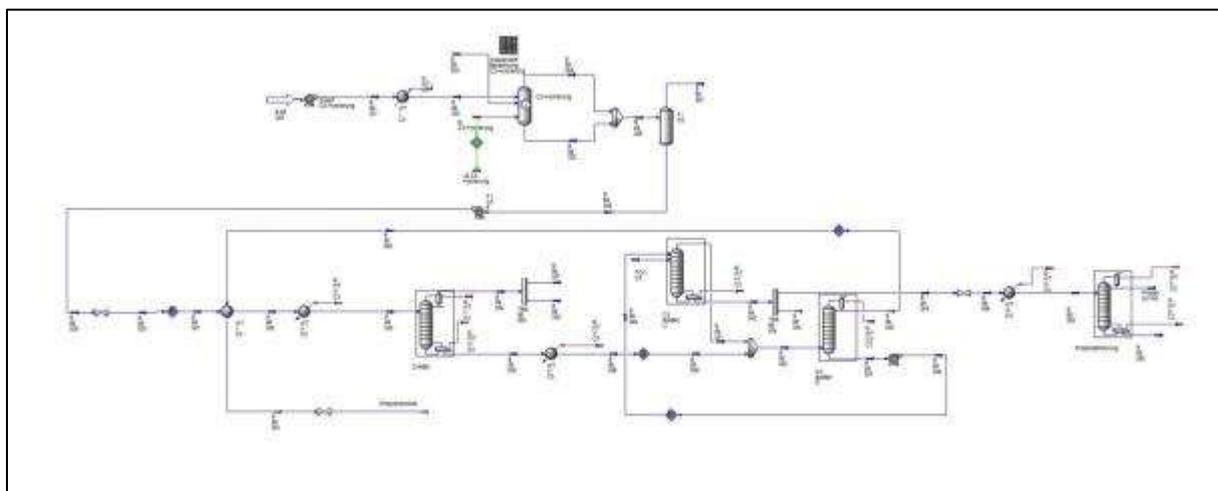


Abbildung 4-26: Modellperipherie der C_3 -Trennung und -Hydrierung

Der C₃-Splitter ist wie in der realen Anlage auf zwei Kolonnen aufgeteilt, wobei eine Kolonne mit einem Sumpferdampfer und die andere mit einem Kopfkondensator ausgestattet ist. Für den C₃-Splitter bieten sich aus modellierungstechnischer Sicht drei grundlegende Varianten an:

- a) Modellierung mit zwei getrennten Kolonnenmodellen (*Abbildung 4-26*)
- b) Verwendung eines Ein- Kolonnenmodells (*Abbildung 4-27*)
- c) Verwendung eines Ein- Kolonnenmodells, bei dem die zweite Kolonne als integrierte Seitenstromkolonne modelliert wird (*Abbildung 4-27*)

Grundsätzlich bietet Variante b) die größte Konvergenzfähigkeit, gefolgt von a) und c), wobei a) kaum instabiler ist als b). Der Vorteil bei einer Modellierung mit zwei Kolonnen liegt in der Möglichkeit der Spezifizierung der Kopfproduktmenge der unteren Trennsäule, weswegen diese Variante im Modell realisiert ist.

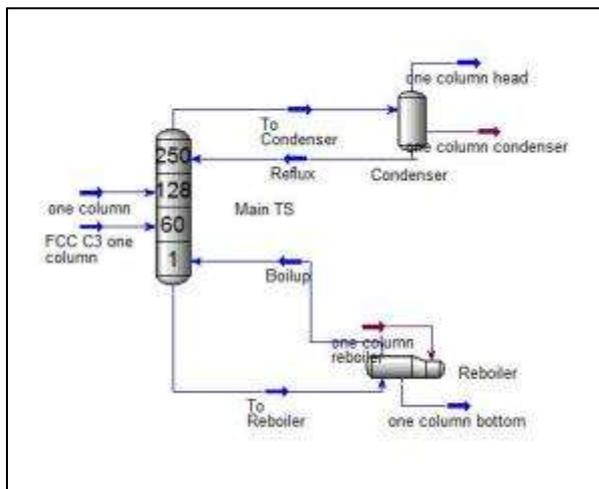


Abbildung 4-27: Ein-Kolonnenmodell

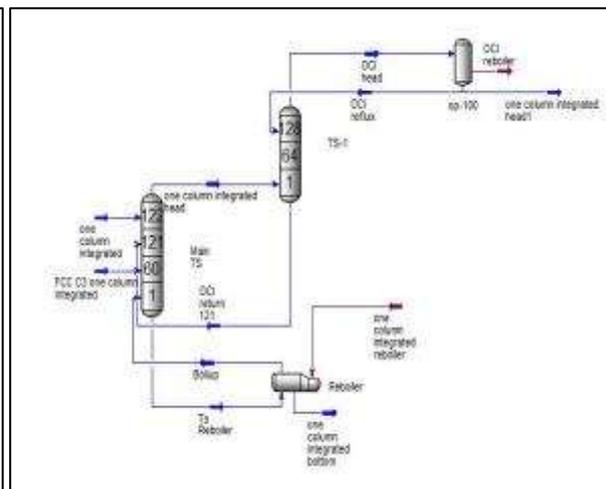


Abbildung 4-28: Ein-Kolonnenmodell mit integrierter Seitenstromkolonne (hier: obere Trennsäule)

4.4.8 Benzinhydrierung

4.4.8.1 Übersicht

Die C_{5+} Fraktion aus dem Kapitel 4.4.6 (*Entpropaner, Enbutaner, C4-Hydrierung*) wird hydriert und anschließend in einen Pyrolysebenzinström sowie einen aromatenreichen Ström getrennt. Die wichtigsten Modellteile in diesem Kapitel sind: Die Kolonnenmodelle der Vordestillation (Abtrennung von C_{10+} Komponenten) und Stabilisierung (Abtrennen des Restwasserstoffs, Trennung Pyrolysebenzin-Aromatenfraktion) sowie das Modell des Hydrierreaktors.

4.4.8.2 Modell Benzinhydrierung

In der Benzinhydrierung werden Diolefine im Bereich C_5 - C_{10} zu Olefinen mittels Wasserstoffüberschuss hydriert. Dazu werden zunächst die Sumpfströme des Benzinstrippers der Spaltgastrocknung, des Enbutaners und der Re-Destillation in der C_3 -Verarbeitung zusammengeführt, teilverdampft und in die sogenannte Vordestillation geschickt. Dabei werden in einer Vakuumkolonne unter zu Hilfenahme von Mitteldruckdampf schwere Kohlenwasserstoffe abgeschieden. Das Sumpfprodukt wird wieder zurück in die Ölwaschkolonne der Primärwäsche geschickt und die im Kolonnenkopf anfallenden Dämpfe werden weiter zur Hydrierung in den Reaktor geschickt. Das Reaktorprodukt wird in weiterer Folge in eine Stabilisierungskolonne geschickt, in der der überschüssige Wasserstoff und leichter flüchtige Komponenten vom Pyrolysebenzin abgetrennt werden. Danach wird das Benzin abgekühlt und über die Anlagengrenze geführt. Der Hydrierreaktor ist als Umsatzreaktor ausgeführt. Die verwendeten Reaktionsgleichungen und Vorgänge sind in [46] näher beschrieben bzw. die Gleichungen selbst werden im C.4 angeführt. In *Abbildung 4-29* ist die Modellperipherie der Benzinhydrierung dargestellt.

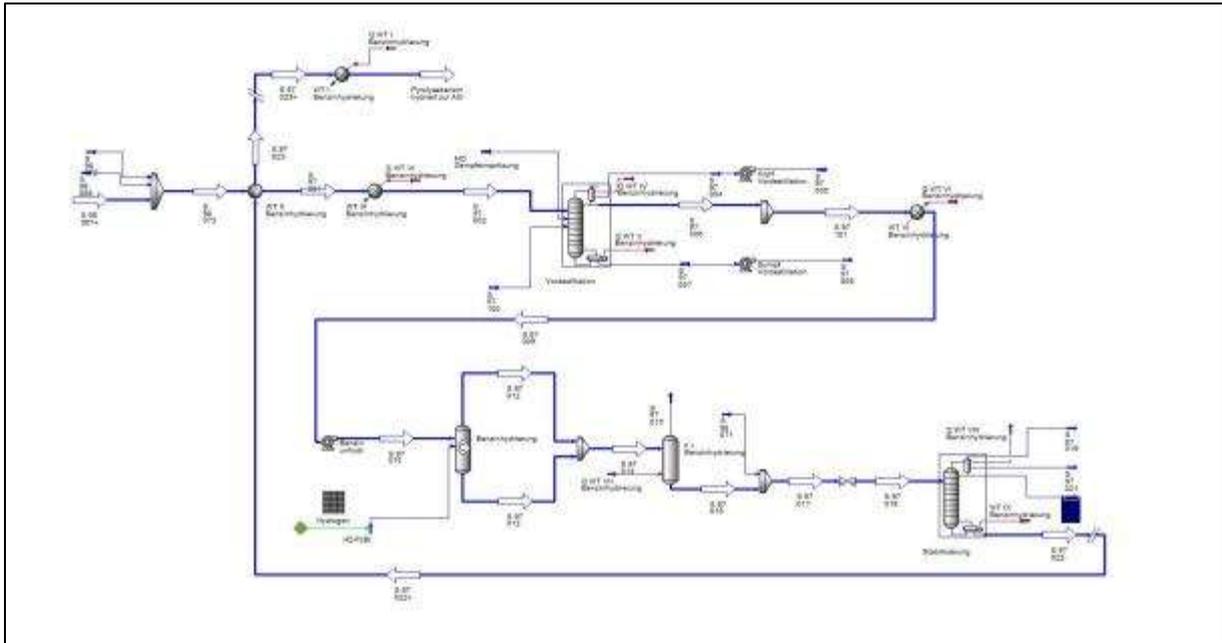


Abbildung 4-29: Modellperipherie der Benzinhydrierung mit hervorgehobenem Hauptgasweg

Der Wasserstoff, der für die Hydrierung benötigt wird, wird aus der Wasserstoffreinigungsanlage bezogen.

4.4.9 Tieftemperaturteil

4.4.9.1 Übersicht

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Beschreibung der Zerlegung aller Fraktionen ab C_3 in ihre dementsprechenden Produktströme erfolgt ist, wird der C_2 Strom in seine Produkte (Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethylen) zerlegt. Die Zerlegung erfolgt durch kryogene Destillationsschritte, wobei die dazu notwendige „Kälte“ in einem 4-stufigen Kompressionsstrang (Ethylenkältemaschine) durch Verdichten von Ethylen erzeugt wird. Der Tieftemperaturteil ist durch seine hohe Vernetzung schwierig zu modellieren.

4.4.9.2 Modell Tieftemperaturteil

Der Tieftemperaturbereich dient zur Trennung von Wasserstoff-Methan und Ethan-Ethylen, sowie als Quellterm von Kühlmittel für Anwendungen in anderen Anlagebereichen. Die Energiebereitstellung erfolgt durch die sogenannte Ethylenkältemaschine, bei der Ethylen, angetrieben von Hochdruckdampfturbinen, in einem 4-stufigen Prozess komprimiert wird und kondensiert. Die Modellansicht des Tieftemperaturteils ist in *Abbildung 4-30* ersichtlich, wobei es sich um den am aufwendigsten zu modellierenden Anlagenteil handelt, insbesondere durch die komplexen Mehrstrom-Wärmetauscher (auch Coldbox genannt).

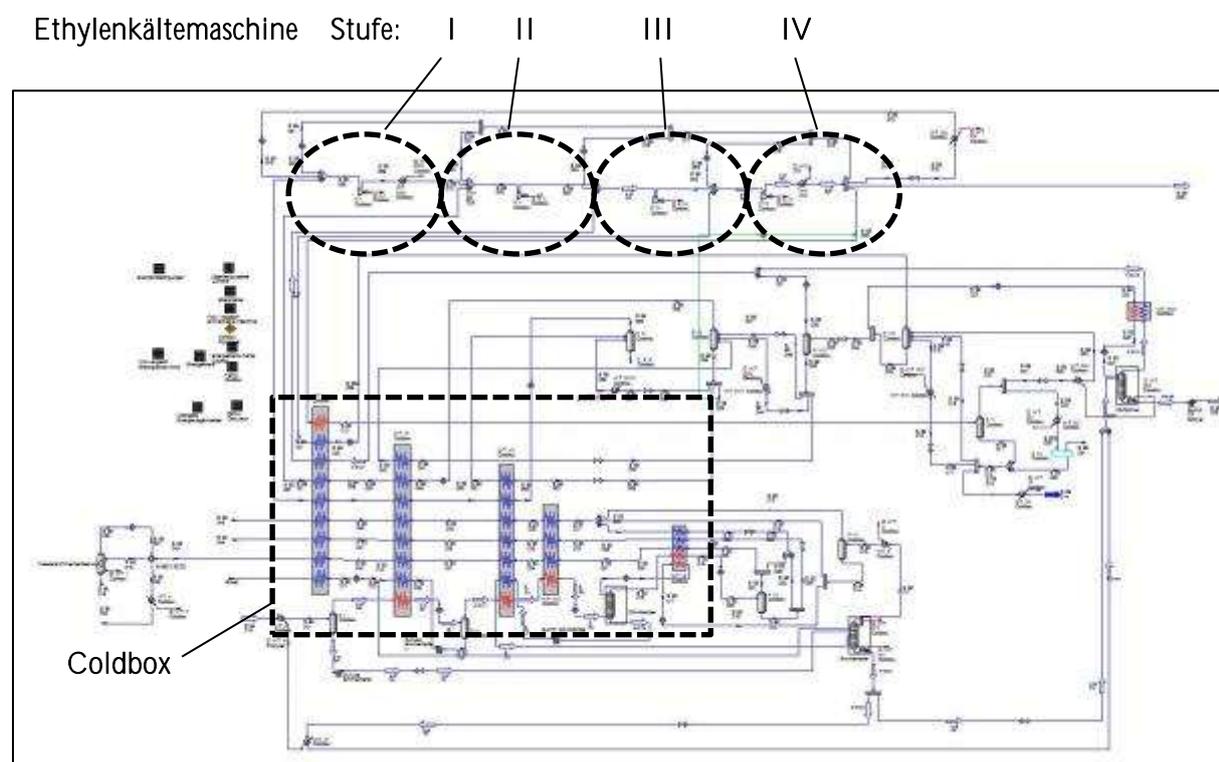


Abbildung 4-30: Modellperipherie des Tieftemperaturbereichs

Der Weg des vom C₂-Hydrierreaktor kommenden Spaltgases führt über Wärmetauschersysteme in die Entmethanerkolonne in welcher das C₂ von Methan und Wasserstoff abgetrennt wird. Das Ethan-Ethylen-Gemisch wird weiter in die C₂-Splitter Kolonne geleitet und getrennt. Das Ethylen (>99,8 mol%

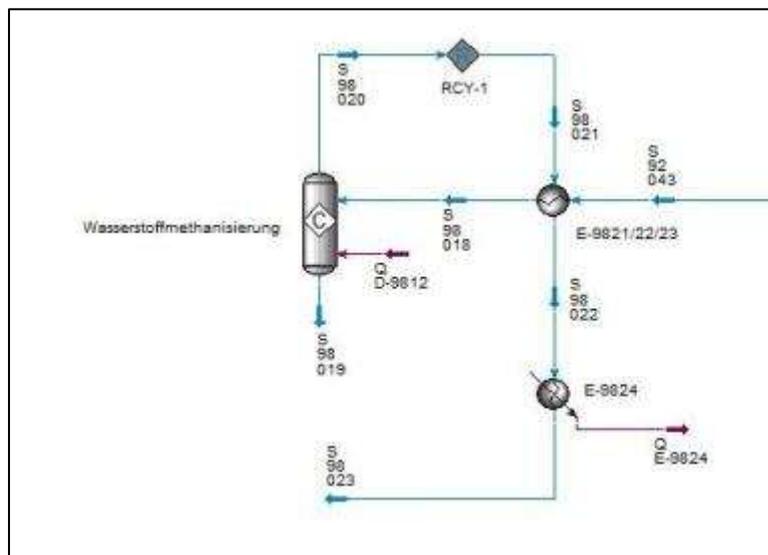


Abbildung 4-31: Modell der Wasserstoffmethanisierung

Reinheit, Hauptprodukt des Tieftemperaturteils) wird am Kopf abgezogen und verlässt die Anlage sowohl flüssig, als auch gasförmig. Das im C₂-Splitter abgeschiedene kalte Ethan wird in verschiedenen Wärmetauschern der Anlage zur Gaskühlung genutzt und letztlich wieder den Spaltöfen als Einsatz zugeführt. Ein Großteil des Methans wird vom Wasserstoff getrennt und über die Anlagengrenze geführt. Der wasserstoffreiche Strom wird in der Wasserstoffreinigungsanlage von Kohlenmonoxidresten befreit (diese werden in Wasser und Methan umgewandelt) und als Wasserstoff in den Hydrierreaktoren verwendet, wobei die Anlage generell einen Wasserstoffüberschuss produziert, welcher über die Anlagengrenzen geleitet wird und im Raffinerieverbund Verwendung findet. In *Abbildung 4-31* ist die Modellansicht der Wasserstoffreinigungsanlage dargestellt.

Die Ethylenkältemaschine ist, wie erwähnt, 4-stufige gebaut und im Modell als solche realisiert. Ähnlich wie in der Spaltgaskompression ist ein Bypasssystem installiert, welches bei Niederlast den Kompressoren ausreichend Ethylen zur Verfügung stellt.

4.4.10 Propylenkältekreislauf

4.4.10.1 Übersicht

Der Propylenkältekreislauf besteht aus einer 3-stufigen Kompression und den Kälteverbrauchern zwischen den einzelnen Stufen. Die einzelnen Wärmetauscher jeder Stufe sind als Summenwärmetauscher modelliert.

4.4.10.2 Modell Propylenkältekreislauf

Ein Teil des im C₃-Splitter anfallenden Propylen wird im Propylenkältekreislauf als Kühlmittel einiger Wärmetauscher der Anlage verwendet. Dazu wird das gasförmige Propylen in einem 3-stufigen Kompressionsprozess verflüssigt und verschiedenen Wärmetauschern bei unterschiedlichen Druckniveaus (kältemittelseitig) zur Verfügung gestellt. Der Propylenkältekreislauf ist aufgrund seines quasi geschlossenen Zustandes als eigene Unterebene modelliert und in *Abbildung 4-32* zu sehen. Ähnlich der Spaltgaskompression und der Ethylenkältemaschine sind Niederlastbypässe installiert, die eine Mindestgasmenge bei Teillastbetrieb garantieren.

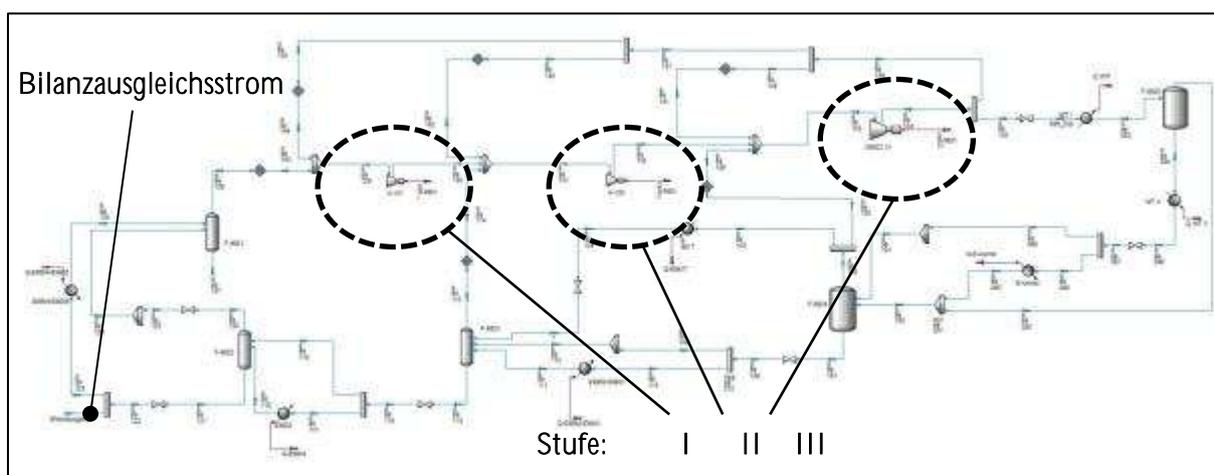


Abbildung 4-32: Modell des Propylenkältekreislaufes mit Bilanzausgleichsstrom

Da der Propylenkältekreislauf grundsätzlich ein geschlossener Kreislauf ist, ist ein Materialstrom zum Zwecke des zwischenzeitlichen Bilanzausgleichs ähnlich der Prozessdampferzeugung in der Primärwäsche eingebaut (*Abbildung 4-32*).

4.4.11 Betriebsmittel

4.4.11.1 Übersicht

In diesem Kapitel werden die verbrauchten Dampf- und Kühlwasserströme aus den verschiedenen Anlagenteilen zusammengefasst.

4.4.11.2 Modell Betriebsmittel

In der Unterebene Betriebsmittel sind die Energieströme der mit Dampf oder Kühlwasser betriebenen Wärmetauscher der gesamten Anlage zusammengefasst. Dazu ist es notwendig die einzelnen Dampfstufen mit den jeweiligen Verbrauchern korrekt abzubilden. Die Verbraucher teilen sich in drei Gruppen: dampfbetriebene Turbinen, dampfbeheizte Wärmetauscher und direkte stoffliche Verwendung als Stripddampf zur Partialdruckerniedrigung des Spaltgases.

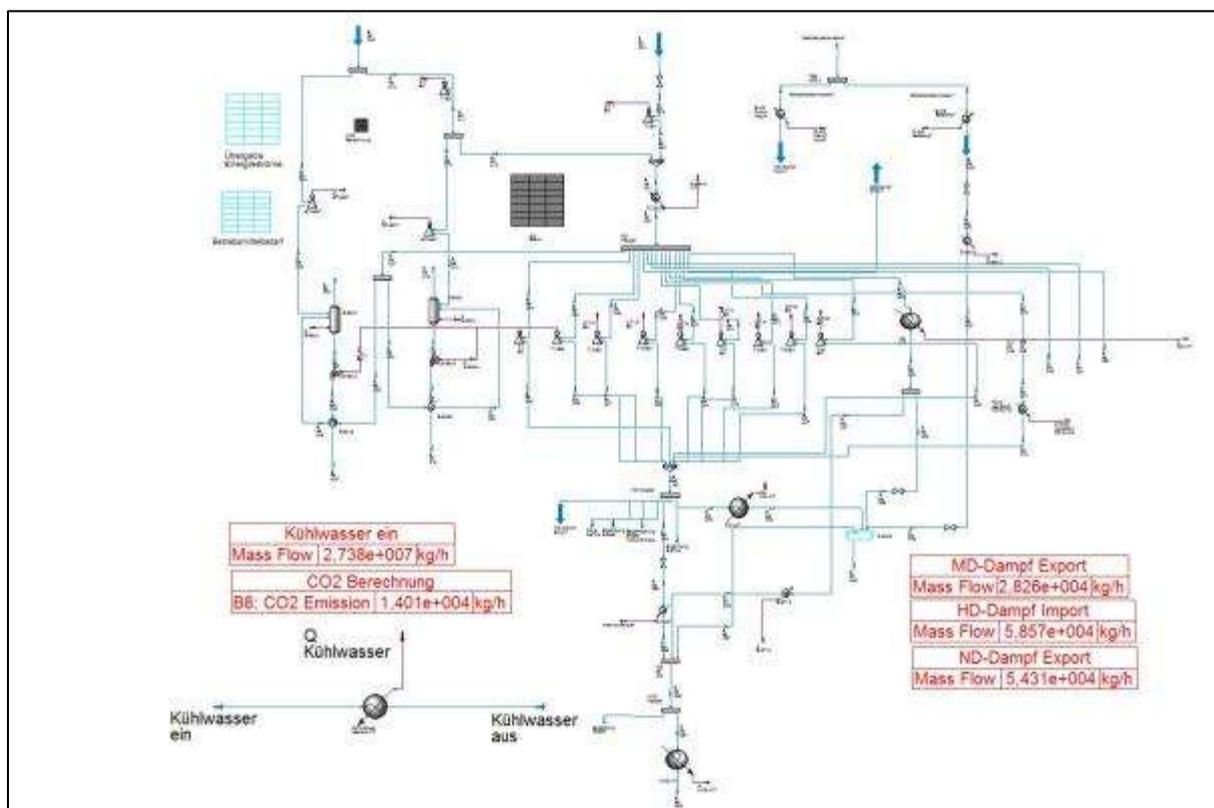


Abbildung 4-33: Modellansicht der Betriebsmittelebene

Die Hochdruckdampfturbinen kommen für den Antrieb der Kompressoren in der Spaltgaskompression und der Ethylenkältemaschine zum Einsatz. Die Mitteldruckdampfturbinen werden für den Kompressorantrieb der Propylenkälteerzeugung und als Antrieb für große Pumpen (z.B. Sumpfabzugpumpe der Ölwaschkolonne) verwendet. Der Hochdruckdampf der dafür benötigt wird,

kommt einerseits aus den Spaltöfen, andererseits muss dieser importiert werden. Da sich Druck und Temperatur des Dampfes aus den Öfen vom importierten Dampf etwas unterscheiden, müssen diese zuerst angeglichen werden, bevor sie der Hochdruckdampfschiene zur Verfügung gestellt werden.

Generell werden die Dampfströme aus allen Anlagenteilen in dieser Unterebene zusammengeführt. Dazu werden die einzelnen Energieströme der lokalen Energieverbraucher (z.B.: Aufkocher 1.Entethaner) in eine Tabellenkalkulation übertragen, gegebenenfalls summiert und den Wärmetauschern bzw. Turbinen als zu leistender Wert übergeben (*Abbildung 4-35*). Bei den Turbinen wird zusätzlich ein entsprechender Wirkungsgrad, welcher sich aus dem Anlagenbetrieb bei Vollast ergibt, aufgeschlagen. Das in den verschiedenen Anlagenteilen benötigte Kühlwasser wird ähnlich den Dampfströmen summiert und einem Summenwärmetauscher übergeben (*Abbildung 4-34*). Dieser Wärmetauscher wird durch Kühlwasser betrieben, wobei sich die benötigte Menge Kühlwasser durch die Vorgabe der Temperaturdifferenz des Kühlwassereingangs- und des Kühlwasserausgangsstroms errechnet.

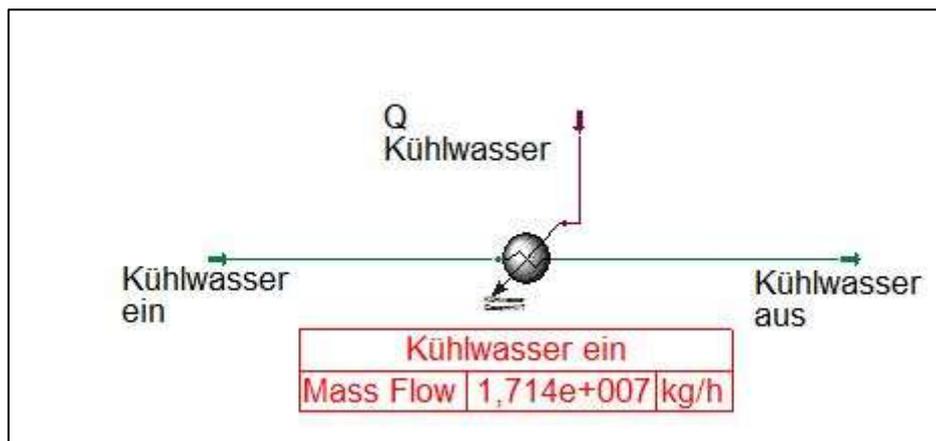


Abbildung 4-34: Kühlwasser Summen-Wärmetauscher

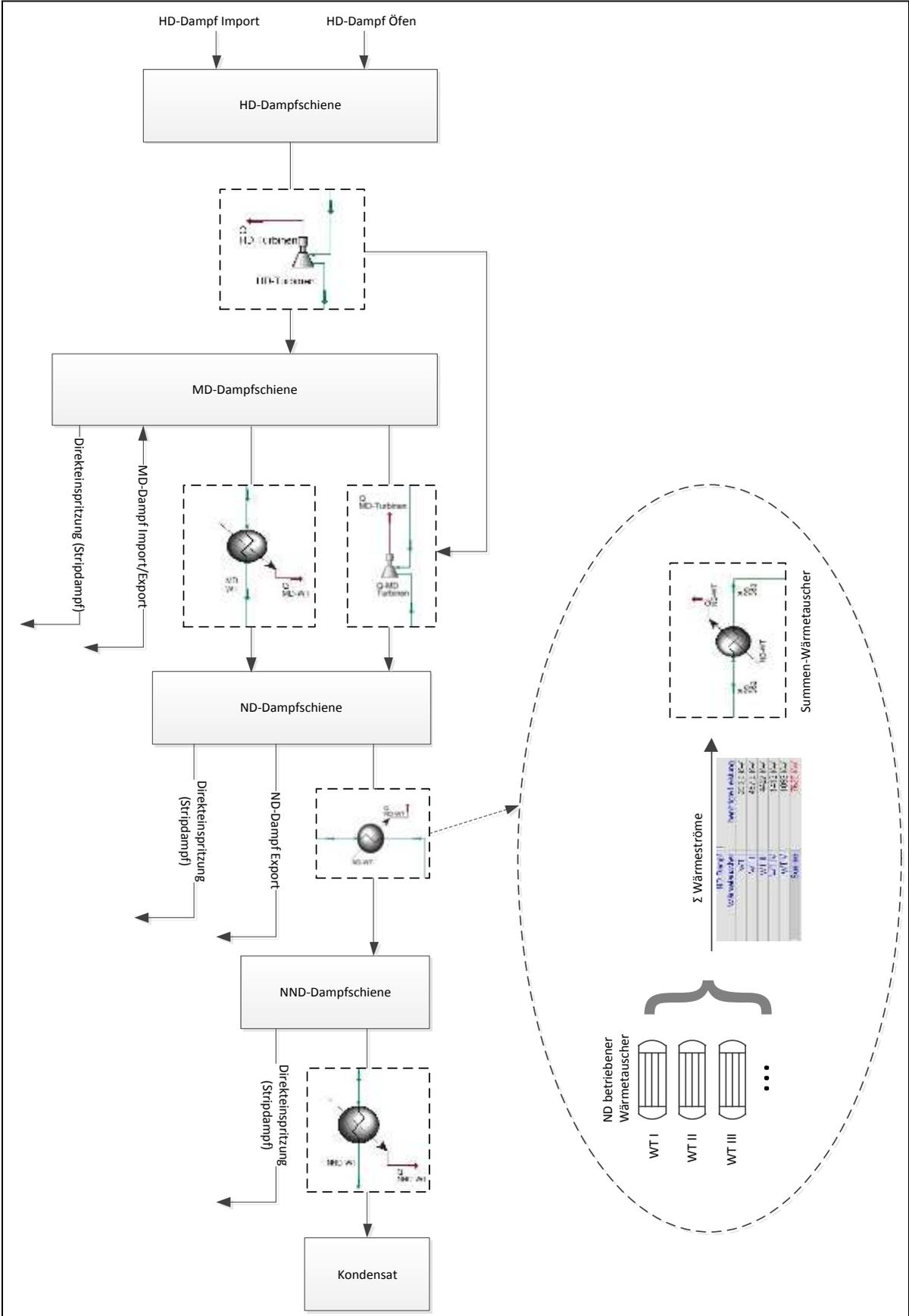


Abbildung 4-35: Dampfschienen-Fließschema. Schematische Darstellung eines Summen-Wärmetauschers am Beispiel des Niederdruckdampf-WTs

4.4.12 Thermodynamik

Zur Bilanzierung der Apparate und Ströme des Anlagenmodells werden verschiedene thermodynamische Methoden und Modelle verwendet. Grundsätzlich wird als Basismodell die Zustandsgleichung von Peng und Robinson [47] zur Berechnung der Zustandsgrößen herangezogen. Für spezielle Apparaturen und Stoffsysteme werden jedoch auch andere Modelle genutzt:

Tabelle 4-3: Im Modell verwendete Thermodynamik Berechnungsmodelle

Apparatur/System	Modell
Allgemein	Peng-Robinson
Dampf- und Wasserkreisläufe	NBS-Steam
Wasserwäsche, Ölwäsche	NRTL
Ölabscheider	Kabadi-Danner

Für das im Modell genutzte NRTL-Modell sind im Bereich der C₄-Kohlenwasserstoffe zusätzlich Wechselwirkungsparameter zur Standardstoffdatenbank hinzugefügt worden.

Es ist von Seiten des Programms möglich für jede physische Einheit (Ströme und Apparaturen) ein eigenes thermodynamisches Modell zu hinterlegen. Die Schnittstelle zwischen Einheiten mit unterschiedlicher thermodynamischer Berechnungsweise wird durch einen „Cutter“ im Modell dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen thermodynamischen Berechnungsweisen entstehen unterschiedliche Werte der Zustandsgrößen eines Systems bei gleichbleibender stofflicher Zusammensetzung. Um diese Unterschiede ausgleichen zu können muss mindestens eine Zustandsgröße einen anderen Wert annehmen können. Im Programm muss daher bestimmt werden welche Zustandsgrößen in beiden thermodynamischen Modellen dieselben Werte annehmen. Zur Auswahl stehen grundsätzlich mehrere Zustandsgrößen wie in *Abbildung 4-36* gezeigt wird.

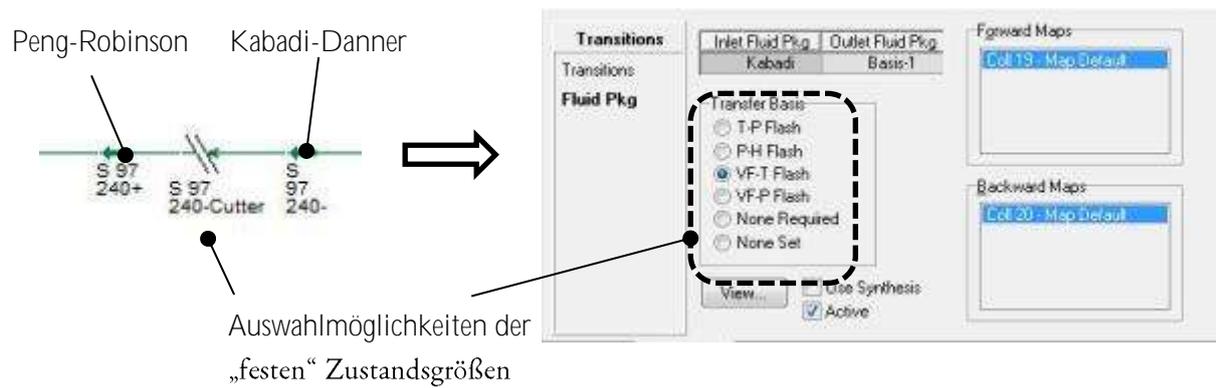


Abbildung 4-36: links: "Cutter" zwischen zwei Strömen mit unterschiedlichen thermodynamischen Modellen;
rechts: Spezifizierungsmöglichkeiten im "Cutter" - Auswahl der festen Zustandsgrößen, welche in beiden Strömen die selben Werte annehmen

Im Modell ist für Ströme, bei denen der eingenommene Aggregatzustand eine signifikante Rolle spielt (z.B. Sumpf- oder Kopfströme aus Kolonnen), sowohl die Temperatur als auch das Phasenvolumen fixiert. Für alle anderen Anwendungen sind Druck und Enthalpie fixiert, was zur Folge hat, dass sich Temperatur und Volumen der jeweiligen Phase in den Strömen vor und nach dem Cutter leicht unterscheiden.

4.5 Modellvalidierung

Der nächste Schritt in der angewandten Vorgehensweise ist die Überprüfung des detaillierten Modells, ob es tatsächlich dem realen Anlageverhalten entspricht. Zu diesem Zweck wird es anhand eines 3-tägigen Testlaufs validiert, wobei die Kapitelstruktur von 4.5.4 - 4.5.12 der detaillierten Modellbeschreibung entspricht. In Kapitel 4.5.13 ist die CO₂-Berechnung für den Validierungsfall dargestellt. In den ersten Kapitel (4.5.2 und 0) werden die Übereinstimmungen von Modell- und Messwerten zwischen Edukten und Produkten dargestellt.

Insgesamt ergibt die Validierung eine sehr gute Übereinstimmung in den Bereichen, in denen vorwiegend Leichtgase die Zusammensetzung des Spaltgases dominieren. Im Bereich schwer siedender Komponenten kommt es aufgrund von Übersetzungsungenauigkeiten zu Abweichungen des Modellwerts mit den Messwerten. Der Grund dafür liegt zunächst in Fehlern der Umwandlung von kontinuierlichen Siedelinien in diskrete Realkomponenten. Des Weiteren müssen Realkomponenten mit höherem Molekulargewicht im Ofenausbeuteprogramm zu Pseudokomponenten gebündelt und im Anschluss an die Berechnung wieder aufgeschlüsselt werden.

4.5.1 Allgemein

Die Validierung des Modells erfolgte auf Basis eines dreitägigen Testlaufs, der bei Vollast der Anlage durchgeführt wurde. Es standen dazu sowohl alle Prozessdaten wie Druck, Temperatur und Durchflussmessungen zur Verfügung sowie Laboranalysen der Edukte und Produkte. Messungen sind generell bei allen Zu- und Abflüssen von Apparaturen vorhanden, wobei die Messwerte über den drei Tage dauernden Testlauf meist schwanken. Dies ist sowohl durch die Komplexität der Anlage, als auch durch Schwankungen im Anlageneinsatz aufgrund mehrerer kleiner Zulaufströme aus anderen Anlagenteilen bedingt. Als Basiswert zur Validierung ist der Mittelwert herangezogen worden bzw. die kleinsten und größten Messwerte sollten vom Modell nicht überschritten werden. Aufgrund der hohen Anzahl an Datenpunkten beschränkt sich die Auflistung der nachfolgenden Tabellen auf Edukte, Produkte und wichtige prozesstechnische Größen.

Bei Kolonnen ist allgemein zu erwähnen, dass die Betriebsdrücke bzw. der Druckverlust über die Kolonne mit Hilfe der Messwerte fix eingestellt ist. Sofern nur Kondensator und Aufkocher und keine Seitenströme zum Kolonnenaufbau zählen, müssen aufgrund der Freiheitsgrade zwei Parameter vorgegeben werden, wobei grundsätzlich Rücklaufverhältnis und eine Temperatur (Kopf oder Sumpf) dafür eingestellt sind.

Für diese beiden Parameter wird der Messwert als fix zu erreichende Spezifikation hinterlegt, was wiederum bedeutet, dass sich diese Werte bei Benutzung des Modells zum Beispiel für Lastanalysen nicht ändern. In den nachfolgenden Kapiteln sind die wichtigsten (errechneten) Anlagen- und Apparateparameter der einzelnen Sektionen als Abweichung vom Messwert dargestellt.

4.5.2 Produkte

Die Übereinstimmung der Produktmengen von Modell und realer Anlage hängen von der Genauigkeit des Ofenausbeuteprogrammes Spyro ab, in welchem die Umwandlung der Edukte in die verschiedenen Produkte berechnet wird. Innerhalb des Trennteils der Anlage gibt es nur Umwandlung von Komponenten in den Hydrierreaktoren, welche sich aber grundsätzlich auf die Sättigung von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen beschränkt. In *Abbildung 4-37* sind die Mengen der einzelnen Produktgruppen eingetragen, wobei die eingezeichneten Fehlerindikatoren die maximalen bzw. minimalen Abweichungen zwischen Modell- und Messwerten darstellen.

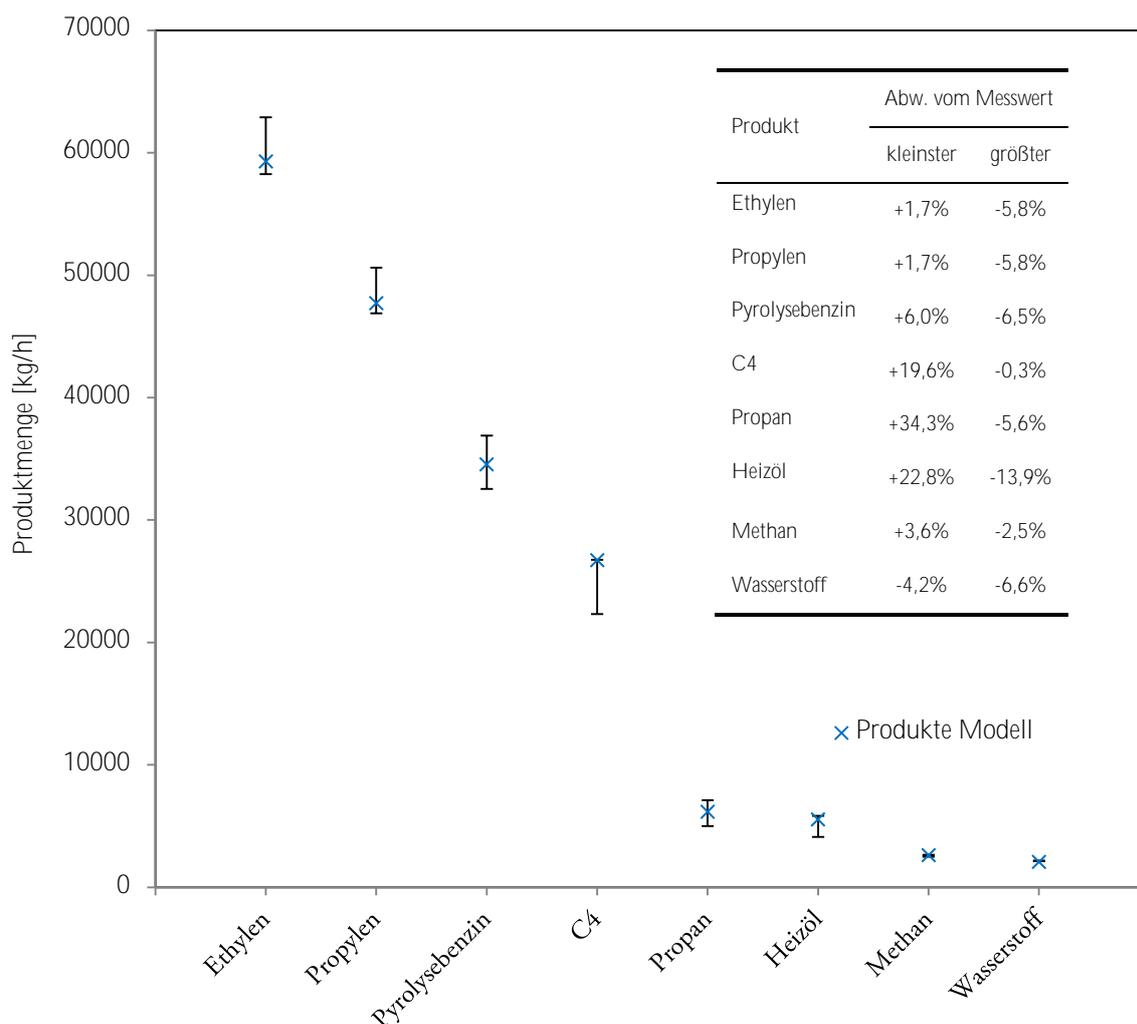


Abbildung 4-37: Produktmengen des Modells. Die Fehlerindikatoren errechnen sich aus dem Abstand zum größten und kleinsten Messwert innerhalb des dreitägigen Testlaufs.

Wie zu erkennen ist, sind bei Propan und Heizöl große relative Abweichungen zu beobachten. Messpunkt der Propanmenge ist der Austritt aus der Redestillation, nach der das Propan einerseits als Ofeneinsatz zurückgeleitet wird und andererseits auch bei Bedarf als eigenständiges Produkt verkauft werden kann. Da keine größeren Mengen Propan anfallen, haben kleine abgezogene Mengen schon große Auswirkungen auf die Produktmenge. Zusätzlich unterliegt es einseitigen Schwankungen durch kleinere Anlagenzuströme, unter anderem ist die angrenzende FCC-Anlage zu nennen, welche als eigenständige Anlage nicht unter konstanter Last während des Testlaufs der Ethylenanlage betrieben wurde. Die Schwankungen bei Heizöl sind ebenfalls durch Mengenveränderungen von kleineren Zulaufströmen während des Testlaufs, sowie der ohnehin kleinen absoluten Produktmenge zu begründen.

Die Reinheiten der beiden Hauptprodukte Ethylen und Propylen können mit Laboranalysen aus dem Testlauf verglichen werden, dazu steht pro Testlauf ein gemessener Datensatz zur Verfügung. Da sich die Zusammensetzung während der gesamten Dauer des Testlaufs kaum geändert hat, wird das arithmetische Mittel der Analysenwerte als Vergleichswert zum Modellergebnis verwendet. In den nachfolgenden Tabellen sind der Messwert, der Modellwert und die minimale Spezifikationsanforderung an die Reinheiten der Hauptprodukte Ethylen und Propylen sowie Wasserstoff gelistet. Die minimalen Anforderungen an das Modell sind äquivalent den Lieferspezifikationen für petrochemische Basischemikalien.

Tabelle 4-4: Gegenüberstellung der Reinheiten für Wasserstoff

[mol %]	Messwert	Modellwert	Modellanforderung ⁴
Wasserstoff	94,6 %	94,7 %	min. 92,0 %
Methan	4,8 %	4,8 %	-
Stickstoff	0,6 %	0,5%	-

Der Gehalt an H₂ soll laut Raffinerie-Spezifikation Schwechat mindestens 92 mol% im Wasserstoffstrom aus der Wasserstoffreinigungsanlage enthalten. Im Modell sowie im Anlagentestbetrieb ist diese Forderung ausreichend erfüllt bzw. der Modellwert und Messwert stimmen sehr gut überein.

⁴raffinerieinterne Anforderung (Schwechat)

Tabelle 4-5: Gegenüberstellung der Reinheiten für Ethylen

[vol %]	Messwert	Modellwert	Modellanforderung ⁵
Ethylen	99,84 %	99,85 %	min. 99,8 %
Methan	0,03 %	0,03 %	Methan+ Ethan
Ethan	0,1 %	0,1%	max. 0,2 %

Die Reinheit des Ethylen im Anlagentestbetrieb sowie im Modell stimmt sehr gut überein und erfüllt die geforderten Lieferspezifikationen für Ethylen als chemischer Grundrohstoff.

Tabelle 4-6: Gegenüberstellung der Reinheiten für Propylen

[vol %]	Messwert	Modellwert	Modellanforderung ⁶
Propylen	98,5%	98,6 %	min. 98,0 %
Propan	1,4 %	1,3 %	-
Ethan	0,1 %	0,1%	max. 0,2 %

Modellwert und Anlagemesswert stimmen bei der Propylen-Zusammensetzung gut überein und beide erfüllen die Reinheitsanforderung der Lieferspezifikation.

⁵Lieferspezifikationen laut Datenblatt OMV für (2) Ethylen (PdNr. 920000) und [48]

⁶Lieferspezifikationen laut Datenblatt OMV für (3) Propylen (PdNr. 931100) und[48]

4.5.3 Edukte

Der Anlageneinsatz besteht zum größten Teil aus Benzin, das aus verschiedenen Anlagenteilen der Raffinerie zusammengeführt wird. Den größten Anteil bildet das „Straight Run (SR)“ Benzin, das als direktes Destillatprodukt der Rohödestillation ohne weitere Veredelungsschritte als Einsatz verwendet wird. Weitere Einsätze sind verschiedene C₃/C₄- Mischungen, FCC-Abflüsse sowie rückgeführte Ströme aus der Ethylenanlage selbst. Dazu zählen größere Mengen an Ethan, C₄ und Pyrolysebenzin die von verschiedenen Abschnitten des Spaltgastrennteils zurück geleitet werden, um wieder als Einsatz in den Öfen verwendet werden zu können. In *Abbildung 4-38* ist die Einsatzverteilung der gesamten Anlage dargestellt, die Bezeichnungen sind anlageninterne Bezeichnungen der Ströme. Die genauen Zusammensetzungen sind im Anhang A.1 zu finden.

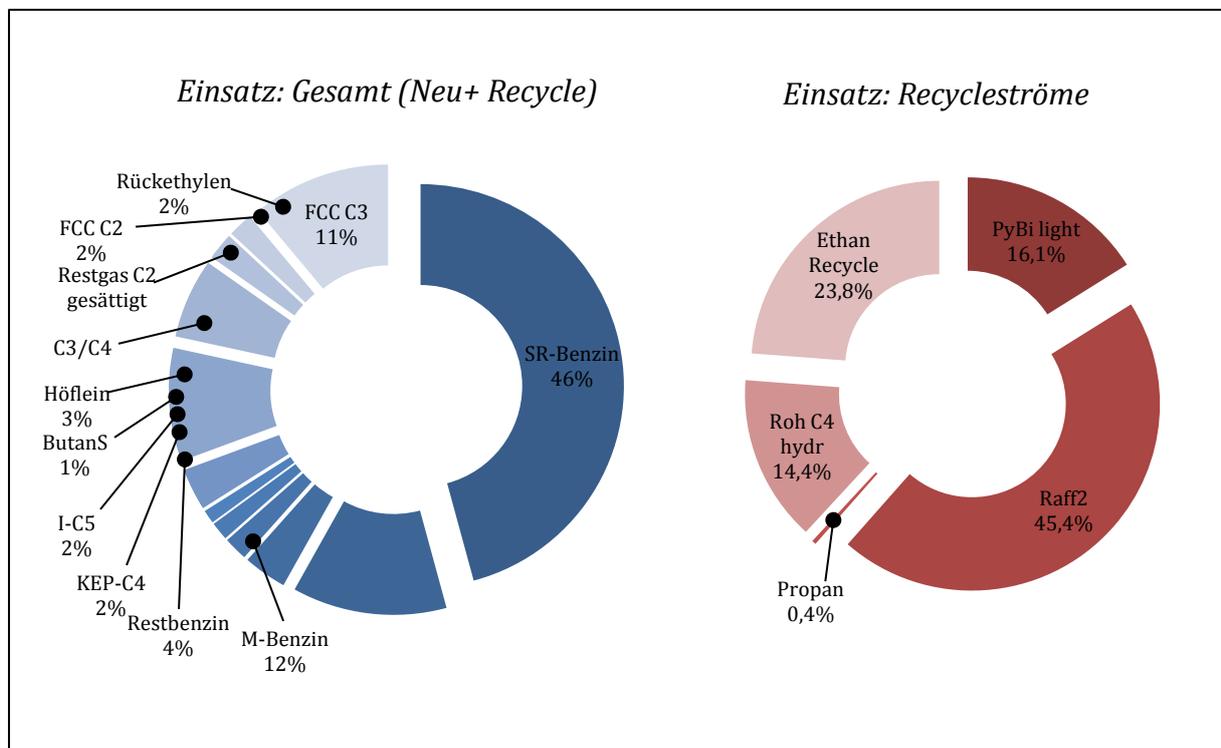


Abbildung 4-38: Ofeneinsatzverteilung im Testlaufbetrieb: blauer Kreisring: gesamter Einsatz mit Recycleströme, die ca. ein Viertel der Gesamtmenge betragen; roter Kreisring: Aufschlüsselung der Recycleströme; die genaue Zusammensetzung der Einsätze ist im Anhang A.1

Die Verteilung der Einsatzströme auf die jeweiligen Öfen ist im *Abschnitt 4.4.2* dargestellt. Dazu muss festgehalten werden, dass sowohl die Zusammensetzung als auch die Mengen der Einsatzströme über den drei Tage dauernden Testlauf schwanken und es sich um Mittelwerte handelt.

4.5.4 Primärwäsche

Die Abweichung vom Messwert für die wichtigsten Anlagenparameter der Öl- und Wasserwäsche, sowie der Prozessdampferzeugung sind in den nachfolgenden Tabellen gelistet.

Die Ölwaschkolonne mit den angeschlossenen Quenchölkreisläufen stellt einen sehr komplexen Teil der Anlage dar, insbesondere der Wärmeaustausch, der für verschiedene Zwecke benutzt wird, steigert die Komplexität. Die Kolonne direkt betreffend sind als wichtigste Parameter die Sumpfabzug- und Kopftemperatur, sowie der Rücklauf von der Wasserwäsche zu nennen. In *Tabelle 4-7* sind diese Werte im Vergleich mit den Messwerten dargestellt. Die Werte beziehen sich immer auf die Abweichung des Modellwertes vom Messwert.

Tabelle 4-7: Abweichungen Modell-Messwert wichtiger Parameter der Ölwäsche

Abweichung	Sumpfabzug	Kopfabzug	Rücklauf Wasserwäsche	
	ΔT [°C]	ΔT [°C]	ΔV [m ³ /h]	ΔV [%]
kleinster Messwert	+0,3	+3,9	-2,8	+0,8
größter Messwert	-1,8	+1,4	-1,6	+1,4

Die Sumpfabzugstemperatur der Ölwäsche liegt, wie man erkennen kann, zwischen dem minimalen und dem maximalen Messwert. Die Temperatur im Kopfabzug der Ölwäsche ist etwas zu hoch, dies ist wahrscheinlich bedingt durch Ungenauigkeiten in der Zusammensetzung des Spaltgases. Die Rücklaufmenge passt sehr gut mit den Messwerten überein, insbesondere wenn man die Messungenauigkeiten bei Durchflussmessungen dieser Größenordnung berücksichtigt.

Die zweite Kolonne im Bereich der Primärwäsche ist die Wasserwaschkolonne, welche primär die Aufgabe hat das Spaltgas weiter abzukühlen. Die Wärme die dem Spaltgas entzogen wird, wird in anderen Anlagenteilen wieder ausgekoppelt. Daher sind Temperatur und Menge zwei signifikante Parameter zur Charakterisierung der Wasserwäsche. Weiters ist die Kopftemperatur als wichtiger Anschlusswert der nachfolgenden Spaltgaskompression in *Tabelle 4-8* dargestellt.

Tabelle 4-8: Abweichungen Modell-Messwert wichtiger Parameter der Wasserwäsche

Abweichung	Sumpfabzug	Kopfabzug	Eingespeiste Quenchwassermenge	
	ΔT [°C]	ΔT [°C]	ΔV [m ³ /h]	ΔV [%]
kleinster Messwert	+0,3	-3,9	+158	+7,0
größter Messwert	-1,8	-1,4	-24	-1,0

Ein großer Teil der aus der Ölwäsche ausgekoppelten Energie wird zur Erzeugung von Prozessdampf genutzt. Menge und Zustand des erzeugten Dampfes sollen möglichst wenig Abweichung vom Messwert haben, da die abgegebene Wärmemenge ein Indikator für die korrekte Abbildung der Quenchölkreisläufe ist.

Tabelle 4-9: Abweichungen Modell-Messwert des Dampfes im Prozessdampferzeuger

Abweichung	erzeugter Prozessdampf		
	ΔT [°C]	Δm [kg/h]	Δm [%]
kleinster Messwert	+0,3	+1847	+2,0
größter Messwert	-0,4	-788	-0,8

4.5.5 Spaltgaskompression

Die wichtigsten Größen bei jeder Verdichtungsstufe sind der Druck- und Temperaturanstieg des Spaltgases durch den Verdichtungsprozess, sowie der Wirkungsgrad des Verdichters. Bei bekanntem Wirkungsgrad und eingestelltem Druck wird die Temperatur druckseitig am Kompressor im Modell berechnet. Eine Gegenüberstellung von Modell- und Messwert des Temperaturanstiegs für beide Stränge ist in *Tabelle 4-10* bzw. dargestellt.

Tabelle 4-10: Abweichungen Modell-Messwert des Temperaturanstiegs jeder Verdichtungsstufe des mit konstanter Last betriebenen Verdichterstrangs

Abweichung	Stufe ΔT [°C]				
	I	II	III	IV	V
kleinster Messwert	-0,2	+0,3	+0,2	-0,1	+0,2
größter Messwert	-0,4	+0,2	+0,0	-0,2	-0,5

Tabelle 4-11: Abweichungen Modell-Messwert des Temperaturanstiegs jeder Verdichtungsstufe des mit variabler Last betriebenen Verdichterstrangs

Abweichung	Stufe ΔT [°C]				
	I	II	III	IV	V
kleinster Messwert	+2,2	+0,0	+0,2	+0,0	+0,3
größter Messwert	-3,0	-0,1	+0,2	-0,2	-0,1

Wie zu erkennen ist, stimmen die Temperaturdifferenzen vor und nach der Kompression zwischen Modell und Messwert bei beiden Strängen sehr gut überein. Einzig die 1. Stufe des Kompressionsstranges mit variabler Last zeigt größere Abweichungen auf, dies ist durch den um mehr als 5°C schwankenden Messwert zu erklären.

Zwei weitere wesentliche Einrichtungen im Bereich der Spaltgaskompression sind der Benzin- und Komprimatstripper, deren Aufgabe es ist, schwere Komponenten aus den in der Kompression anfallenden Kondensaten auszustrippen. Da die im Kopf der Kolonne anfallenden leichten Komponenten wieder zurück in die Kompression geschickt werden und somit den Bereich der Kompression nur über das Spaltgas verlassen können, wird in nachstehender *Tabelle 4-12* nur der Sumpf der jeweiligen Kolonne betrachtet.

Tabelle 4-12: Abweichungen Modell-Messwert des Sumpfabzugs des Benzin- und Komprimatstrippers

Abweichung	Benzinstripper (Sumpf)		Komprimatstripper (Sumpf)	
	ΔT [°C]	ΔV_{fl} [m ³ /h]	ΔT [°C]	ΔV_{fl} [m ³ /h]
kleinster Messwert	+9,7	+1,0	+8,2	+2,6
größter Messwert	+4,9	-4,0	+0,8	-0,6

Wie zu erkennen ist, liegt der Modellwert der Sumpftemperatur deutlich über dem Messwert. Dies ist dadurch zu begründen, dass sich die Zusammensetzung der schwerer siedenden Komponenten im Modell von der Zusammensetzung im Testlauf unterscheidet. Da der Gesamtzulauf des Benzinstrippers im Vergleich zur Spaltgasmenge relativ sehr gering ist, sind die Auswirkungen auf den Gesamtenergieverbrauch der Anlage ebenfalls sehr gering. Überlagert wird der Zusammensetzungsfehler durch die Gegebenheit der statischen Abbildung der Anlage, welche zeitlich verzögerte Rückströmungen nicht oder nur ungenau wiedergeben kann. Dies wirkt sich insbesondere in der Kondensatmenge und -zusammensetzung der Spaltgaskompression aus, da sie eine Sammelstelle für verdampfte Kohlenwasserstoffströme in nachgeschalteten Anlagenteilen ist und es somit zu zeitlich versetzten Rückführungen von Strömen aus anderen Anlagenteilen kommt. Dadurch schwankt der Messwert der

Sumpftemperatur sowohl des Benzin- als auch des Komprimatstrippers während des Testlaufs deutlich, weswegen sie sich als fixer Kolonnenparameter im Modell nicht gut eignen (mehr dazu unter 4.4.4.).

Laugung und Trocknung sind im Modell als Komponentensplitter ausgeführt, der die abzutrennenden Stoffe (H_2S , CO_2 , H_2O) vollständig aus dem Spaltgas entfernt. Aus diesem Grund ist eine genauere Betrachtung der Modell- und Messwerte nicht notwendig, da die Abscheidung im Modell immer 100% beträgt.

4.5.6 1. Entethaner und C_2 -Hydrierung

Die wichtigsten Anlagenteile dieses Bereichs sind die Kühlstrecke des Spaltgases vor dem Kolonneneintritt, die Kolonne selbst mit dem aus zwei Wärmetauschern bestehenden Kopf, sowie die C_2 -Hydrierung. Die Temperaturen des Spaltgases zwischen den Wärmetauschern, der Kühlstrecke, sowie vor und nach dem C_2 -Hydrierreaktor sind vorgegebene Sollwerte. Die Validierung des Wärmestroms erfolgt daher kühlmittelseitig im Ethylen-, Propylen- und Ethankühlkreislauf. Aus diesem Grund ist für die Validierung dieses Anlagenbereichs die Richtigkeit der 1. Entethanerkolonnen-Parameter signifikant, dazu zählen die Kopf- und Sumpftemperatur, sowie die Reinheiten der Kopf- und Sumpfstrome (*Tabelle 4-13*).

Tabelle 4-13: Abweichungen Modell-Messwert der 1. Entethanerkolonne

Abweichung	Kopfstrom		Sumpfstrom	
	ΔT [°C]	ΔV_{C_3} [%]	ΔT [°C]	ΔV_{C_2} [%]
kleinster Messwert	+0,4	6×10^{-3}	+2,0	$+6 \times 10^{-3}$
größter Messwert	-0,3	0,03	+1,1	-0,14

Tabelle 4-13 zeigt, dass die Sumpftemperatur etwas oberhalb der Messwerte liegt, was durch Ungenauigkeiten in der Zusammensetzung der schweren Bestandteile des Spaltgases zu begründen ist. Die Kopftemperatur liegt sehr gut zwischen oberem und unterem Messwert, was wiederum auf eine korrekte Abbildung der Zusammensetzung des leichten Spaltgases deutet. Zusätzlich liegen der Anteil von C_3 im Kopf und C_2 im Sumpf im Bereich der Messwerte.

4.5.7 Entpropaner, Entbutaner

Die C_3 -Fraktion aus dem Sumpfstrom des 1. Entethaners wird in der Entpropanerkolonne vom restlichen Strom abgetrennt. Das wesentliche Prozesskriterium dafür ist, einen möglichst scharfen Trennschnitt zwischen der C_3 und der C_4 -Fraktion zu erreichen. In *Tabelle 4-14* sind Kopf- und Sumpftemperatur,

sowie die Anteile von 1,3-Butadien im Kopfstrom (C_3 reicher Strom) und C_3 im Sumpfstrom (C_{4+} Strom) dargestellt.

Tabelle 4-14: Abweichungen Modell-Messwert der Entpropanerkolonne

Abweichung	Kopfstrom		Sumpfstrom	
	ΔT [°C]	$\Delta V_{1,3 \text{ Butadien}}$ [ppm]	ΔT [°C]	ΔV_{C_3} [%]
kleinster Messwert	-0,5	+39	+1,2	+0,84
größter Messwert	+1,3	-16	+3,1	-0,09

Ähnlich der 1. Entethanerkolonne liegt die Modellsumpftemperatur etwas zu hoch, was wiederum auf die Ungenauigkeiten in der Zusammensetzung der schweren Spaltgasanteile zurückzuführen ist. Die Reinheiten in Kopf- und Sumpfabzug stimmen überein, grundsätzlich schwankt der Anteil von 1,3 Butadien im Kopfstrom relativ stark.

Die zweite Kolonne in dieser Sektion ist der Entbutaner, dessen Einsatz der Sumpfabstoß des Entpropaners ist. Die Funktionalität der Kolonne ist ähnlich der des Entpropaners, in diesem Fall erfolgt der Trennschnitt zwischen den C_4 und C_5 - Fraktionen. In *Tabelle 4-15* sind die Abweichungen von Modell- und Messwert für den Entbutaner eingetragen. Im Vergleich zum 1. Entethaner und Entpropaner gibt es für die Kopf- und Sumpfverunreinigungen keine Messeinrichtungen und somit auch keine Vergleichswerte für die Modellvalidierung.

Tabelle 4-15: Abweichungen Modell-Messwert der Entbutanerkolonne

Abweichung	Kopfstrom		Sumpfstrom	
	ΔT [°C]	ΔV_{C_4} [ppm]	ΔT [°C]	$\Delta V_{C_{5+}}$ [%]
kleinster Messwert	+0,9	-	+2,1	-
größter Messwert	-1,1	-	-1,8	-

Die Kopf- und Sumpftemperaturen liegen innerhalb des Messbereichs, offensichtlich hat die Ungenauigkeit in der Zusammensetzung der schweren Komponenten wenig Einfluss auf die Sumpftemperatur.

4.5.8 C₃- Processing

Der Kopfstrom der Entpropanerkolonnen enthält Propin und Propadien welche im Propylenproduktstrom unerwünscht sind und mit Hilfe von Wasserstoff zu Propen und Propan hydriert werden. Die Umsätze im Reaktor sind durch Messwerte von Propin und Propadien festgelegt, eine Überprüfung des abgebildeten Reaktorumsatzes und der Selektivität wäre über die vom Reaktor abgeführte Wärme oder den verbrauchten Wasserstoff möglich, sofern Messwerte vorhanden wären. Da dies nicht der Fall ist kann an dieser Stelle keine Überprüfung der Reaktorumsätze erfolgen, sondern erst bei Validierung der nachfolgenden Trennapparaturen bzw. der Überprüfung der Produktqualität des Propylen.

Die der C₃-Hydrierung nachgeschaltete Anlage ist der 2. Entethaner, der die Aufgabe hat die in der Hydrierung entstandenen leichten Produkte, sowie den überschüssigen Wasserstoff abzuscheiden. Vorgegebene Spezifikationen für das Modell sind der gemessene Anteil an C₂ im Sumpf und die Kopfstemperatur. In *Tabelle 4-16* sind die abgezogene Kopfstrommenge sowie die Sumpftemperatur als Abweichung zum Messwert dargestellt.

Tabelle 4-16: Abweichungen Modell-Messwert 2. Entethaner

Abweichung	Kopfstrom	Sumpfstrom
	ΔV [Nm ³]	ΔT [°C]
kleinster Messwert	+241	+0,9
größter Messwert	-120	-3,0

Der Modellvolumenstrom des Kopfabzuges liegt innerhalb der Messbreite und lässt den Schluss zu, dass auch die C₃-Hydrierung korrekt abgebildet ist bzw. der verwendete Wasserstoffüberschuss dem des Testlaufes entspricht. Vor allem aufgrund der Tatsache, dass bei 3 % mehr Wasserstoffüberschuss ca. 100 kg/h mehr Propylen im Kopf abgezogen werden müssen, um den Wasserstoff aus dem Propan/Propen Gemisch zu entfernen. Dies entspricht in etwa 52 Nm³ (0°C, 1.013 bar) Propylen.

Der von den Leichtbestandteilen gereinigte Strom wird im C₃-Splitter getrennt. Die wichtigsten Größen sind die Reinheit und Menge des im Kopf der Kolonne anfallenden Propylen, welche in *Tabelle 4-6* dargestellt ist. Weitere wichtige Prozessparameter sind in *Tabelle 4-13* gelistet.

Tabelle 4-17: Abweichungen Modell-Messwert des C₃-Splitters

Abweichung	Kopfstrom		Sumpfstrom	
	ΔT [°C]	ΔV_{Propan} [%]	ΔT [°C]	$\Delta V_{\text{Propylen}}$ [%]
kleinster Messwert	2,3	-0,08	+1,4	+0,0
größter Messwert	-0,4	-0,19	-0,0	-0,3

Sowohl die Verunreinigung von Propan im Propylenproduktstrom als auch der Verlust von Propylen im propanreichen Sumpfstrom sind innerhalb der Messschwankungen.

Der propanreiche Strom aus dem C₃-Splitter wird zur Redestillationskolonne geleitet, in der das Propan von Resten schwerer Verbindungen gereinigt wird, um anschließend zurück zu den Öfen geleitet zu werden. Der Vergleich Messwert-Modellwert der Kopf- und Sumpftemperatur ist in *Tabelle 4-18* gelistet, die Abweichungen der Propanmenge sind in *Abbildung 4-37* dargestellt.

Tabelle 4-18: Abweichungen Modell-Messwert der Redestillation

Abweichung	Kopfstrom	Sumpfstrom
	ΔT [°C]	ΔT [°C]
kleinster Messwert	+0,3	+3,8
größter Messwert	-0,7	-1,1

Wie zu erkennen ist, liegt der Modellwert für Kopf- und Sumpftemperatur im Bereich der Messwertschwankungen, ebenso die Menge an Propan.

4.5.9 Benzinhydrierung

Die C₅₊ Anteile aus verschiedenen Anlagenteilen werden zusammengeführt. Im Anschluss daran werden die mehrfach ungesättigten Verbindungen hydriert und in einen Aromatenproduktstrom sowie Leicht- und Schwerpyrolysebenzin getrennt. Bevor hydriert wird, müssen zuerst schwere Bestandteile ausgestrippt werden. Dies erfolgt in der sogenannten Vordestillationskolonne unter zu Hilfenahme von Mitteldruckdampf, wobei die Menge Dampf im Modell als konstantes Verhältnis zum Spaltgas berechnet wird. Die Abweichungen von Modell und Messwert der Kopf- und Sumpftemperatur sind in *Tabelle 4-19* dargestellt.

Tabelle 4-19: Abweichungen Modell-Messwert der Vordestillation

Abweichung	Kopfstrom		Sumpfstrom	
	ΔT [°C]		ΔT [°C]	ΔV [m ³ /h]
kleinster Messwert	+0,2		+4,4	+0,93
größter Messwert	-7,6		+5,0	+0,25

Die Sumpftemperatur der Vordestillation ist gegenüber den Messwerten erhöht, ähnlich den Sumpftemperaturen in den Kolonnen in direkter Abtrennlinie der schweren Verbindungen bzw. der Spaltgaskompression. Der Grund dafür ist, wie in den jeweiligen Sektionen bereits beschrieben, die Ungenauigkeit in der Zusammensetzung der schwerer siedenden Komponenten (C_{10+}). Zusätzlich ist die im Sumpf anfallende Menge (0,5-1 m³/h) relativ gering im Vergleich zum Kopfabstoß, weswegen der Messwert auch deutlichen Schwankungen unterliegt.

Nachdem die schweren Anteile aus dem Strom entfernt worden sind, gelangt dieser in die Benzinhydrierung. Der Reaktor ist durch Umsatzreaktionen beschrieben, die im Anhang unter C.4 zu finden sind.

Bevor das Reaktorprodukt in die verschiedenen Produktfraktionen getrennt wird, werden noch die nach der Hydrierung vorhandenen leichtflüchtigen Anteile, insbesondere der überschüssige Wasserstoff, in einer Stabilisierungskolonnen vom Benzinstrom getrennt. In *Tabelle 4-20* sind die Abweichungen Modell-Messwert für Kopf- und Sumpftemperatur sowie Menge der abgetrennten leichtflüchtigen Komponenten dargestellt.

Tabelle 4-20: Abweichungen Modell-Messwert der Stabilisierung

Abweichung	Kopfstrom		Sumpfstrom	
	ΔT [°C]		ΔT [°C]	ΔV [m ³ /h]
kleinster Messwert	+0,4		-1,6	
größter Messwert	+0,1		+0,3	

4.5.10 Tieftemperaturteil

Die wichtigsten apparativen Einrichtungen im Tieftemperaturteil sind neben den Kolonnen die Coldbox und die Ethylenkältemaschine. Die Coldbox besteht aus mehreren Mehrphasen-Wärmetauschern zwischen denen weder Druck, Temperatur oder Durchflussmessstellen eingerichtet sind. Zusätzlich sind

die Wärmetauscher mit einer gemeinsamen Ummantelung versehen, weswegen die Coldbox informationstechnisch zur „Blackbox“ wird. Die Abbildung im Modell erfolgte durch Bilanzierung der ein- und ausgehenden Ströme aus der Box, da dafür Messwerte vorhanden sind. Es lässt sich aber nicht genau ermitteln welchen Zustand ein einzelner Strom zwischen den verschiedenen Wärmetauschern einnimmt.

In Abbildung 4-40 sind die zu- und abfließenden Ströme der Coldbox verglichen mit den Messwerten, sofern vorhanden, dargestellt. Die 0-Linie der ΔT - Achse stellt den Modellwert dar, die Abmessungen der Indikatoren ergeben sich durch den jeweiligen größten und kleinsten Messwert eines Stromes. Aus Gründen der Übersicht bezüglich der Zu- und Abläufe zeigt Abbildung 4-39 einen Modellausschnitt der Coldbox. Die genauen Zahlenwerte sind im B.1 zu finden. Der absolute Temperaturbereich der Ströme befindet sich zwischen $+30^{\circ}\text{C}$ und unter -160°C , wobei die Austrittsströme aus dem WT V die wärmsten und die Eintrittsströme des WT IX die kältesten sind.

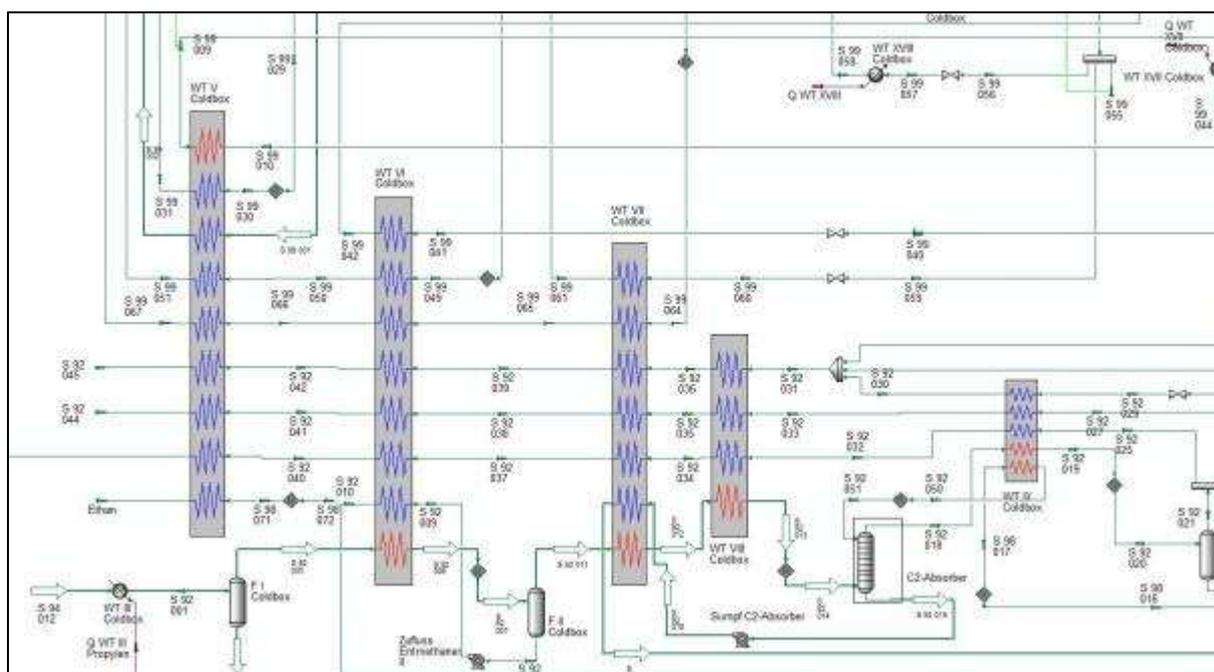


Abbildung 4-39: Detailsicht Coldbox-Modell: Beschriftungen der Ströme

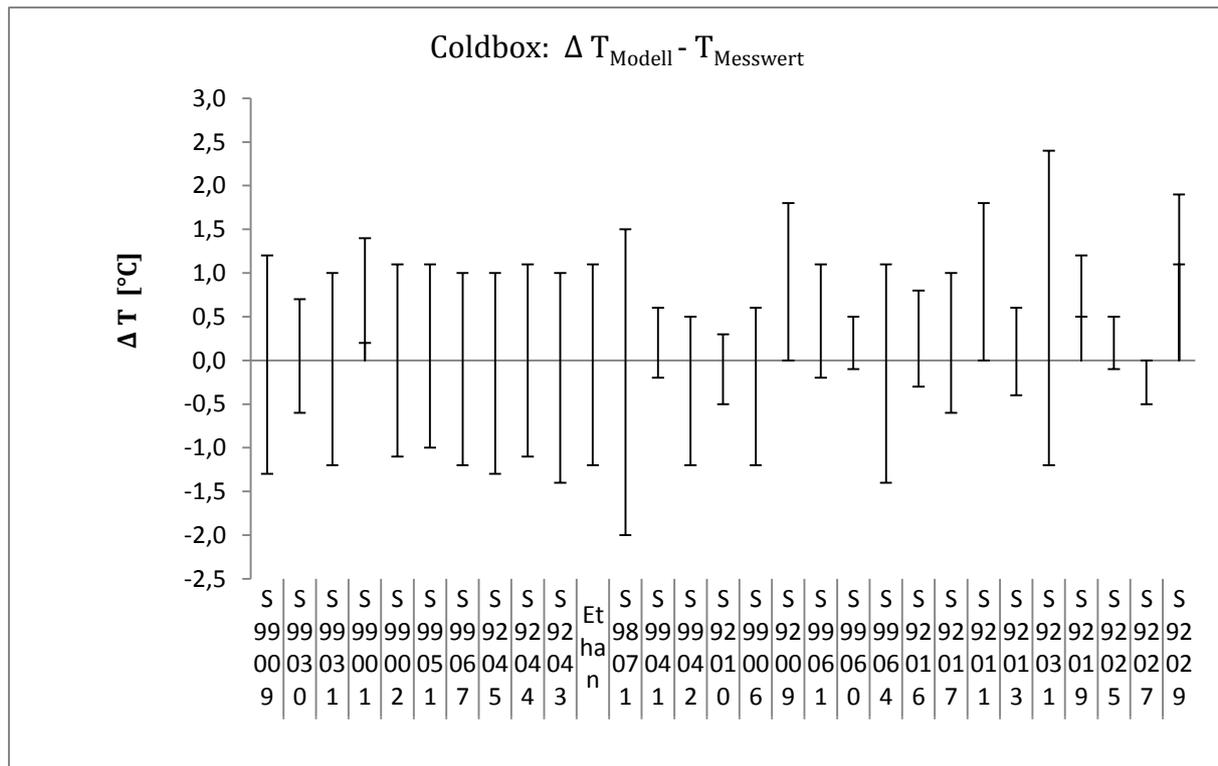


Abbildung 4-40: Abweichungen der Messwerte vom Modellwert der ein- und ausgehenden Ströme der Coldbox. Die 0- Linie der ΔT -Achse stellt die Modellwerte der einzelnen Ströme dar. Die Lokalisierung der Ströme ist in Abbildung 4-39 ersichtlich.

Wie man in *Abbildung 4-39* erkennen kann, liegt die Temperaturdifferenz zwischen größtem und kleinstem Messwert bei bis zu 4°C. Die Modellwerte liegen bis auf zwei Ströme innerhalb der Messwertschwankungen, wobei die Abweichungen klein im Vergleich zur generellen Schwankung der Messwerte sind.

Passende Temperaturen der Coldboxströme sind für den gesamten Tieftemperaturteil von Bedeutung, da sämtliche Einrichtungen mit der Coldbox verbunden sind. Das trifft auch auf die 4-stufige Ethylenkältemaschine zu, welche sowohl kalte, als auch warme Ströme aus der und in die Coldbox leitet. Ähnlich der Spaltgaskompression nach der Primärwäsche sind die Wirkungsgrade und Drücke der Kompressoren im Modell anhand von Messwerten eingestellt. Für die Validierung ist daher die Temperatur als resultierende Größe der interessanteste Wert. Für die 3. Stufe existiert keine Temperaturmessstelle vor und nach der Kompression, weswegen keine Vergleiche möglich sind.

Tabelle 4-21: Abweichungen der Modell-Messwert für die Temperaturdifferenzen in der Ethylenkältemaschine

Abweichung	Stufe ΔT [°C]			
	I	II	III	IV
kleinster Messwert	+1,0	+0,2	-	+1,4
größter Messwert	-0,0	-0,2	-	-1,2

Die Temperaturen vor und nach der Kompression entsprechen den Messdaten. Dies ist insofern wichtig, weil die Kühlung zwischen den Kompressionsstufen sowohl durch Ströme aus der Coldbox als auch mit Kühlwasserwärmetauschern erfolgt. Die Übereinstimmung der Werte in der Ethylenkältemaschine ist, neben den Coldboxtemperaturen, ein weiterer wichtiger Punkt in der Akkuratheit des Modells.

Neben Coldbox und Ethylenkältemaschine sind die Trennkolonnen die wichtigsten Apparate im Tieftemperaturbereich. Die nachfolgenden Tabellen zeigen den Vergleich der Kopf- und Sumpftemperaturen der Entmethanerkolonne und des C₂-Splitters.

Tabelle 4-22: Abweichungen Modell-Messwert Entmethaner

Abweichung	Kopfstrom		Sumpfstrom	
	ΔT [°C]	$\Delta V_{\text{Ethylen}}$ [%]	ΔT [°C]	ΔV_{Methan} [ppm]
kleinster Messwert	+0,0	+1,0	+1,3	+74
größter Messwert	-4,7	-0,5	-0,5	-127

Der Wert des Ethylengehalts im Kopfstrom schwankt deutlich und ist mit Vorsicht zu betrachten, wobei die Ursache dafür in der ebenfalls stark variierenden Kopfstemperatur liegt. Die Bedingungen im Sumpf sind stabiler, weswegen der Methangehalt geringeren Schwankungen unterliegt.

Das vom Methan getrennte C₂-Gas wird in den C₂-Splitter geleitet, um dort das Ethan vom Ethylen zu trennen. Tabelle 4-23 zeigt den Vergleich zwischen den Modell- und den Messdaten.

Tabelle 4-23: Abweichungen Modell-Messwert C₂-Splitter

Abweichung	Kopfstrom		Sumpfstrom	
	ΔT [°C]	ΔV_{Ethan} [ppm]	ΔT [°C]	$\Delta V_{\text{Ethylen}}$ [%]
kleinster Messwert	+0,8	+489	+2,0	+1,0
größter Messwert	-0,0	-93	-0,4	-0,0

Sowohl die Reinheiten, als auch die Temperaturen des Kopf- und Sumpfabstoßes liegen innerhalb der Messwertschwankungen.

Da sich das Stoffsystem im Tieftemperaturbereich auf ein paar wenige Komponenten beschränkt, im Gegensatz zu anderen Trennteilabschnitten, ist die Genauigkeit und Stabilität des Modells erwartungsgemäß höher.

4.5.11 Propylenkältekreislauf

Die Kälteerzeugung im Propylenkältekreislauf erfolgt durch eine 3-stufige Kompression des Propylen. Die Wirkungsgrade der Kompressoren, sowie die Drücke vor und nach dem Kompressionsvorgang sind im Modell festgelegt. Daraus resultiert die Temperatur als Freiheitsgrad des Verdichtungs Vorganges, welche als Temperaturunterschied zwischen Eintritt 1. Stufe und Austritt 3. Stufe in *Tabelle 4-24* dargestellt ist. Es sind keine Temperaturmessungen zwischen 1. und 2. Stufe sowie 2. und 3. Stufe vorhanden, die Zwischenkühlung in diesen Bereichen erfolgt mittels Propylenrücklauf aus den Wärmeverbrauchern des Trennteils der Ethylenanlage. In *Tabelle 4-24* ist neben dem ΔT zwischen 1. und 3. Stufe auch die Zulauftemperatur der Ströme der Zwischenkühlung aufgelistet.

Tabelle 4-24: Abweichungen der Modell-Messwert für die Temperaturdifferenzen in der Propylenkältemaschine

Abweichung	Kühlstrom 1.-2. Stufe		Kühlstrom 2.-3. Stufe
	ΔT [°C]	ΔT [°C]	ΔT [°C]
kleinster Messwert	+3,0	+4,2	+1,3
größter Messwert	+1,4	+1,9	-0,6

Die Ströme zur Zwischenkühlung bestehen aus Propylensattdampf bei ca. 4 bar. Die Messwerte geben jedoch nicht die dafür entsprechende Temperatur wieder, sondern eine deutlich höhere. Die Differenz zwischen dem im Modell mit Peng-Robinson errechneten und anschließend mit Literaturdaten⁷ verglichenen Wert liegt bei ca. 0,4 °C. Da auch eine Überhitzung laut Anlagenbetreiber⁸ auszuschließen ist, bedeutet das, dass es sich offensichtlich um fehlerhafte Messungen handelt.

⁷ B.D. Smith, R. Srivastava : Thermodynamic data for pure compounds; Physical science data 25, S. 309, 1986

⁸ Persönliches Gespräch OMV-MRT 29.06.2010

4.5.12 Betriebsmittel

Dieser Modellteil bildet die Dampf- und Kühlmittelseite und somit die Energiebilanz der Anlage ab (die Abbildung der Dampfschienen ist in Kapitel 4.4.11.2 dargestellt). Eine energetische Übereinstimmung zwischen Modell und Messwerten bildet neben der stofflichen die zweite wichtige Grundlage für eine korrekte Abbildung der Anlage im Modell. Die benötigten Dampfmengen ergeben sich aus dem Verbrauch der Wärmemengen in den einzelnen Apparaturen der Anlage, wie beispielsweise Aufkocher oder Strippdampfeinspritzung. Im Normalbetrieb der Anlage muss Hochdruckdampf importiert werden bzw. Mittel- und Niederdruckdampf wird exportiert. Die Abweichungen der Gesamtverbrauchsmengen von HD-, MD-, ND- Dampf sowie Kühlwasser sind in *Tabelle 4-25* zusammengefasst.

Tabelle 4-25: Vergleich der Gesamtverbrauchsmengen der einzelnen Dampfschienen Messwert-Modell

Abweichung	HD-Dampf		MD-Dampf		ND-Dampf		Kühlwasser	
	Δm		Δm		Δm		Δm	
	[kg/h]	[%]	[kg/h]	[%]	[kg/h]	[%]	[kg/h]	[%]
kleinster Messwert	+4907	+1,7	+1260	+1,0	-3897	+3,2	-	-
größter Messwert	-2970	-1,0	-6687	-4,9	+3118	-4,0	-	-

Ein Vergleich beim Kühlwasser ist aus Gründen fehlender Messeinrichtungen nicht möglich. Die Abweichungen der Dampfgesamtverbrauchsmengen des Modells, im Vergleich zu den Messwerten, liegen innerhalb der Schwankungen über den 3-tägigen Testlauf. Da die Gesamtverbrauchsmengen sich aus den Summen der einzelnen Verbraucher ergeben, sind übereinstimmende Mengen das wichtigste Kriterium für eine akzeptable Modellakkuratheit.

Der importierte Hochdruckdampf und die überschüssigen Mengen an Mittel- und Niederdruckdampf schwanken deutlicher als die Gesamtmengen. Der Grund dafür liegt sowohl in der schwankenden Zusammensetzung der Ofeneinsätze, sowie der komplexen Integrität der gesamten Anlage. Die Mittel- und Niederdruckverbraucher in der Anlage wiederum unterliegen weniger großen Schwankungen, jedoch aufgrund dessen, dass Mittel- und Niederdruckdampf aus entspanntem Hochdruckdampf entstehen, fluktuieren die exportierten Mengen ebenfalls stärker als von Seiten des Betriebs zu erwarten wäre.

Die Abweichungen der Import- und Exportmengen von Mess- und Modellwert sind in *Tabelle 4-26* abgebildet.

Tabelle 4-26: Vergleich der Import- und Exportdampfmengen Messwert-Modell

Abweichung	HD-Dampf		MD-Dampf		ND-Dampf		Kühlwasser	
	Δm		Δm		Δm		Δm	
	[kg/h]	[%]	[kg/h]	[%]	[kg/h]	[%]	[kg/h]	[%]
kleinster Messwert	+9727	+19,9	8126	+55,0	+1995	+3,8	-	-
größter Messwert	-952	-1,5	-691	-3,0	-5303	-8,2	-	-

Wie aus obiger Tabelle zu erkennen ist, schwanken die Messwerte über den 3-tägigen Testlauf deutlich. Die Modellwerte liegen jedoch in jedem Fall innerhalb der gemessenen Daten.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das Modell innerhalb der Messwertschwankungen liegt, diese jedoch aufgrund von Fluktuationen, verursacht durch eine Vielzahl an Störungen des stationären Betriebs, ständigen Änderungen unterliegen.

4.5.13 CO₂-Bilanz im Validierungsfall

Als Basis für die Berechnung der CO₂- Bilanz der Anlage dient die Verbrennung des methanreichen und Restwasserstoff enthaltenden Stromes aus dem Entmethaner (im Folgenden „Heizgas“ genannt), sowie die Verbrennung von Heizöl zur Erzeugung des importierten Hochdruckdampfes. Um die exportierten Dampfströme in die Berechnung einbeziehen zu können, muss die Energie, die noch im Dampf enthalten ist, berechnet werden. Zur Ermittlung des Energieinhaltes kann man entweder den Dampf entspannen und anschließend kondensieren, oder Wasser auf das entsprechende Druck- und Temperaturniveau verdampfen, wobei die dabei frei werdende bzw. benötigte Energiemenge die Grundlage zur Berechnung der des CO₂-Äquivalents der exportiert Ströme entspricht.

Die Ermittlung der CO₂-Emission, verursacht durch die Verbrennung des Heizgases mit Luft in den Öfen, ist im Modell in *Abbildung 4-41* abgebildet. Stellvertretend für die Verbrennung wird ein Umsatzreaktormodell (mit 100% Umsatz) verwendet. Die dafür benötigte Gasmenge ist aus Anlagendaten

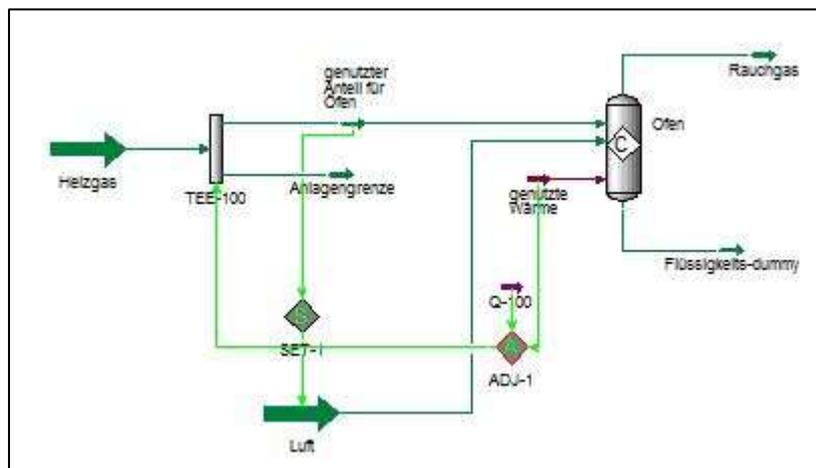


Abbildung 4-41: Heizgasverbrennung zur Ermittlung der CO₂-Emission der Öfen

entnommen worden, wobei nicht das komplette Gas verbrannt wird. Das überschüssige Gas aus dem Entmethaner wird zur Anlagengrenze geleitet. Die Mindestluftmenge wird aus der stöchiometrisch für eine vollständige Verbrennung der Gasbestandteile (in mol%:

93,8% Methan, 5,7% Wasserstoff, 0,3% Ethan, 0,2% Ethylen, Spuren von anderen Komponenten werden als Gründen der Vereinfachung nicht berücksichtigt) notwendigen Luftmenge ermittelt und mit einer Luftüberschusszahl (1,15)⁹ multipliziert. Die Temperatur mit der das, durch verschiedene Vorgänge im realen Anlagenofen abgekühlte, Rauchgas den Ofen verlässt, ist auf Basis von Messdaten festgelegt. Im Modell entspricht der dem Reaktor entzogene Wärmestrom der genutzten Wärme des Ofens.

Die CO₂-Emissionen, verursacht durch den importierten Hochdruckdampf, werden durch Verbrennung in einem Heizkraftwerk simuliert. Die bei der Verbrennung entstehende Wärmemenge, sowie die pro Kilogramm Brennstoff entstehende CO₂-Menge wurden aus [48,49] entnommen. Der Wirkungsgrad der Dampferzeugung ist mit 80% [50-52] angenommen worden.

⁹ Luftüberschusszahl aus diversen pers. Gesprächen mit OMV-Schwechat in den Jahren 2010-2012

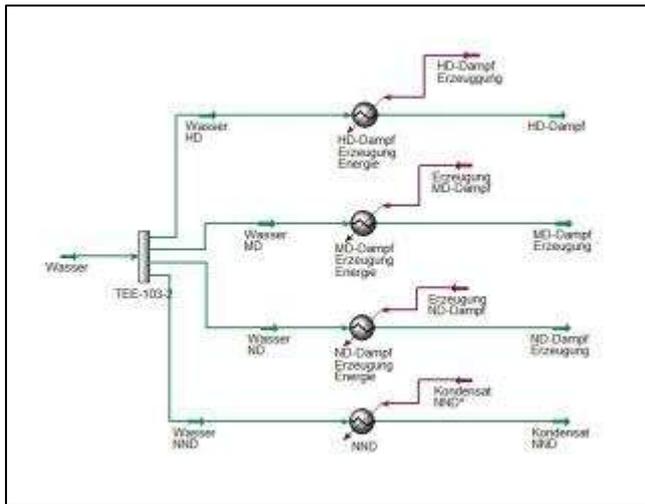


Abbildung 4-42: Ermittlung des Energieinhaltes der verschiedenen Dampfschienen

Die CO₂- Emissionen der Dampfexporte auf niedrigeren Druck- und Temperaturniveaus werden mit denselben Faktoren berechnet wie der importierte Hochdruckdampf. Zur Ermittlung des Energieinhaltes wird im Simulationsprogramm (Abbildung 4-42) 1 Kilogramm Wasser auf Druck und Temperatur der jeweiligen Dampfschiene gebracht. Aus dem dazu notwendigen Wärmestrom wird der Brennstoffbedarf und in weiterer Folge die

CO₂-Emission ermittelt. Die Berechnung erfolgt über die im Simulationsprogramm hinterlegten „NBS- Steam-Tables“ [53]. Die auf diese Weise ermittelten Daten sind in Tabelle 4-26 zusammengefasst.

Abbildung 4-43: Wasser/Dampf - Ströme bei Erhitzung/Verdampfung auf entsprechende Druck- und Temperaturniveaus (Verbrennung von Heizöl, η=80%)

	Wasser	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	NND- Kondensat
Druck (abs.)					
[bar]	1,013	116	13,65	5,0	1,3
Temperatur					
[°C]	21,0	504,0	241,5	191,4	107,1
Wärmestrom					
[kW/kg D]	-	0,9283	0,7866	0,7634	0,1007
Brennstoffbedarf					
[kg B/kg D]	-	0,0765	0,0648	0,0629	0,0083
CO ₂ -Emission					
[kg CO ₂ /kg D]	-	0,29	0,25	0,24	0,03

Mit den ermittelten Werten für 1 Kilogramm Dampf lassen sich nun die kompletten Mengen an exportierter und importierter Energie bzw. CO₂-Emission ermitteln. Im Validierungsfall ist die Menge an verbranntem Heizgas bekannt und somit lässt sich die Menge an verbrauchter Energie und erzeugtem CO₂ in den Öfen leicht errechnen:

$$\Delta H_{\text{ges}} = \Delta H_{\text{Heizgas}} + \Delta H_{\text{HD-Import}} - \Delta H_{\text{MD-Export}} - \Delta H_{\text{ND-Export}} - \Delta H_{\text{NND-Kondensat}} \quad (21)$$

$$\Delta m_{\text{CO}_2\text{ ges}} = \Delta m_{\text{CO}_2\text{ Heizgas}} + \Delta m_{\text{CO}_2\text{ HD-Import}} - \Delta m_{\text{CO}_2\text{ MD-Export}} - \Delta m_{\text{CO}_2\text{ ND-Export}} - \Delta m_{\text{CO}_2\text{ NND-Kondensat}} \quad (22)$$

Tabelle 4-27: Energieverbrauch in GJ/t und CO₂ in t/t für den Validierungsfall

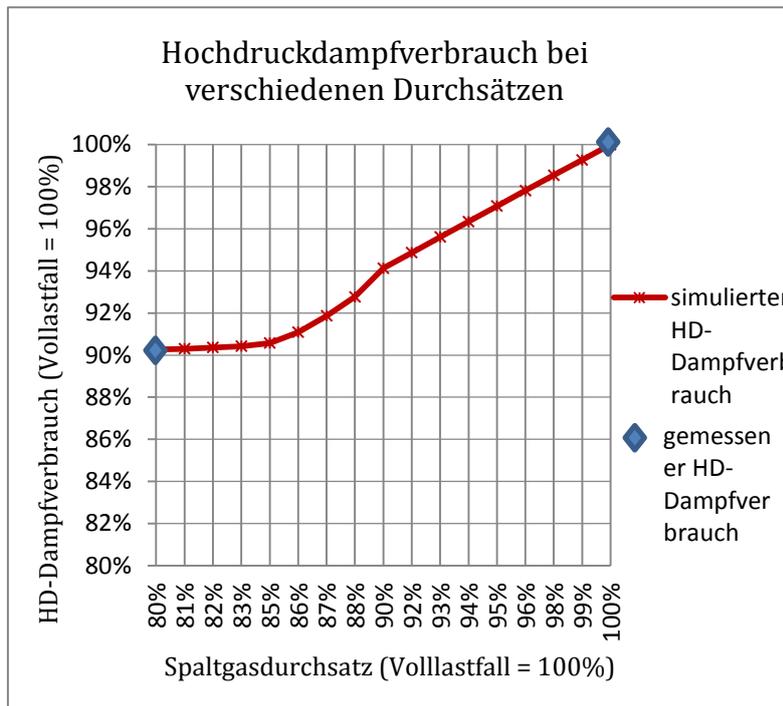
	gesamt	pro [t]		
		Ethylen	Propylen	HVC
¹⁰ Energie [GJ]	1101	18,6	23,0	8,55
¹¹ CO ₂ [t]	54,95	0,91	1,15	0,37

Die Zahlen aus *Tabelle 4-27* lassen sich mit Literaturwerten im Grunde nicht vergleichen, da im Validierungsfall zusätzliche Ströme aus anderen Teilen der Raffinerie (z.B. Zuflüsse aus der FCC-Anlage) in der Anlage verwertet werden. Da diese nur den Trennteil durchlaufen müssen und somit im energieintensiven Ofenteil keinen Einfluss haben, ist ein Vergleich mit „Stand-alone“ Anlagen in diesem Fall nicht zulässig. Für die weiterfolgende Betrachtungen in den nachstehenden Kapiteln werden diese Zuflüsse aus dem Modell genommen, um keinen Einfluss auf den Gesamtenergieverbrauch der Anlage nehmen zu können bzw. diesen zu verzerren.

¹⁰ In der Energiebilanz nicht berücksichtigt sind Druck- und Temperaturunterschiede zwischen Einsätzen und Produkten bzw. die gespeicherte Energie im Kühlwasser wird als nicht verwertbar betrachtet

¹¹ Zum Vergleich mit [19,34]: Der Wert [GJ/t] Ethylen stimmt aufgrund der Leichtgasbeimischungen gut überein, CO₂-Emission ist jedoch aufgrund der Tatsache, dass in [19,34] Benzin bzw. Heizöl als Energielieferant verwendet werden im Gegensatz zur Methan/Wasserstoffverbrennung in gegenständlicher Arbeit, so wie keine Berücksichtigung exportierter Energien stattfindet, um ca. die Hälfte geringer

Ein weiterer interessanter Punkt in der Validierung des Modells sind veränderte Spaltgasdurchsätze in Bezug auf den Gesamtenergieverbrauch der Anlage. Dabei haben insbesondere Niederlastbypässe in den



Kompressorsträngen wesentlichen Einfluss auf den Energiebedarf. In nebenstehender *Abbildung 4-44* ist die Veränderung des Hochdruckdampfbedarfs bei verringerter Spaltgasmenge im Trennteil zu sehen. Auffällig ist vor allem die Abflachung der Kurve ab dem Bereich von ca. 85%, bedingt dadurch, dass die großen Hochdruckdampfverbraucher ab einer Mindestmenge mit konstanter Last betrieben werden und es zu keinem

Abbildung 4-44: Hochdruckdampfverbrauch bei verschiedenen Spaltgasdurchsätzen

nennenswerten Abfall an Dampf kommt. Die Grafik soll zeigen, dass den Betrieb solcher Anlagen viele nichtlineare Vorgänge prägen, insbesondere bei Durchsatzmengen. In diesem Beispiel ist nur der Hochdruckdampfverbrauch dargestellt, der sich im Vergleich zum Gesamtenergieverbrauch jedoch deutlich anders verhält. In der Analyse der Einsatzbeimischungen in Kapitel 1.1 werden die Energieverbraucher detaillierter aufgeschlüsselt, um den Einfluss auf die verschiedenen Ebenen des Herstellungsprozesses der Produkte zu veranschaulichen.

Zusammenfassend ist zur Validierung des Modells zu sagen, dass die Übereinstimmung der Hauptprodukte in Bezug auf Mengen innerhalb der Messwerte und bei Reinheiten bei max +/- 0,1% liegt. Im Bereich der schwerer siedenden Komponenten sind, mangels Genauigkeit des Ofenausbeuteprogramms, die Ergebnisse etwas abweichend von Messwerten. Die Dampfmen gen sind innerhalb der Messwerte, wobei festgehalten werden muss, dass diese durchaus größeren Schwankungen unterliegen.

4.6 Einfluss von Leichtgasen auf Energieverbrauch und CO₂-Emission beim Steamcracking von Naphthaeinsätzen

Der letzte Schritt in der angewandten Vorgehensweise dient dem Zweck der Klärung des 2. Teils der Fragestellung: „...notwendige und hinreichende Informationen über das Verhalten der Anlage bei Veränderungen der Einsatzzusammensetzung zu liefern.“ Dazu sollen die Leichtgasbeimischung: Ethan, Propan, n-Butan und eine C₄-Mischung dem Ofeneinsatz beigemischt werden. Als Basiseinsatz wird Naphtha gewählt, die Beimischungen erfolgen bis zu einem Anteil von 24%. Die Beschränkung begründet sich mit der Anlagenauslegung, die für Mischeinsätze ausgelegt ist, der Hauptanteil jedoch immer Naphtha sein sollte, da es sonst zu Schwierigkeiten in den Bereichen kommt, in denen Schwerfraktionen verarbeitet werden. Ebenso wird die Gesamteinsatzmenge in allen Fällen konstant gehalten.

Als 1. Schritt wird der Basisfall „reines Naphtha“ in Kapitel 4.6.2 simuliert und danach die vier verschiedenen Mischungen. Dargestellt werden in jeweils vier Diagrammen die Veränderung der Produktausbeuten (Ethylen, Propylen, HVC = High Value Carbons, siehe 1.1), des spezifischen Energieverbrauchs, der spezifische CO₂-Emission und das Verhalten der Dampf Import-Export –Mengen. Die Veränderungen sind immer auf den Fall reines Naphtha bezogen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist im Anschluss an die grafische Darstellung in jedem Kapitel beigefügt.

4.6.1 Allgemein

Wie in *Abbildung 4-38* ersichtlich, liefert eine Olefinanlage mit Naphtha als Edukt einige Nebenproduktströme. Dabei handelt es sich neben dem Pyrolysebenzin auch um leichtere Gase, wie Ethan, Propan oder C₄- Mischungen. In der Praxis werden diese Ströme zumindest zu einem Teil wieder dem Ofeneinsatz beigemischt. Bei in Raffinerien integrierten Olefinanlagen gibt es Anlagen, welche die anfallenden Leichtgase weiterverarbeiten können (z.B. ETBE, MTBE [54,55]), oder es sind Vertriebsstrukturen für den direkten Verkauf vorhanden. Als Entscheidungsbasis, ob und wieviel Gas wieder als Ofeneinsatz Verwendung findet, wird die zu erzielende Gewinnspanne der jeweiligen Produkte herangezogen. Die Herstellungskosten werden meist einmal überschlägig ermittelt und dem Preis des Einsatzrohstoffes aufgeschlagen [57,58]. Der Einfluss des Einsatzrohstoffs auf die gesamten Herstellungskosten hängt stark von der Wiederverwendung der Nebenproduktströme in den Öfen ab. Dort wiederum haben komplexe Vorgänge, bedingt durch unterschiedliche Geometrien, Betriebszustände und Einsätze, Einfluss auf den Energieverbrauch der Anlage. Zusätzlich zu den Nebenproduktströmen

können weitere Leichtgasströme aus anderen Anlagenteilen oder durch Zukauf dem Ofeneinsatz beigemischt werden.

Nicht im Modell berücksichtigt sind Einflüsse verschiedener Lastmengen auf die Kompressoren. Für die Fallstudien ist zu sagen, dass die Auswirkungen in der Spaltgaskompression aufgrund der kaum variierenden Durchsatzmenge als sehr gering zu betrachten sind. Die Ethylen- und Propylenkältemaschine dagegen werden um bis zu 30% geringer belastet, Veränderungen im Wirkungsgrad sind in dieser Arbeit nicht berücksichtigt (keine Implementierung von Lastkurven).

Für die Ermittlung der Produktausbeuten steht einiges an Literatur [59,60] und auch kommerziell erhältliche Berechnungsprogramme, wie das in dieser Arbeit verwendete Spyro[®], zur Verfügung. Für die Bewertung und Auswirkung der Beimischung von Leichtgasen auf den Energiehaushalt sowie die damit verbundenen CO₂-Emissionen existieren prinzipiell nur Werte für den Einsatz von Reinstoffen, wie etwa Ethan oder n-Butan. Diese werden dann direkt proportional dem Mischungsanteil für die Berechnung der Gesamtenergie verwendet.

In dieser Arbeit wird der Einfluss von Leichtgasbeimischungen beim Naphtha-Streamcracken auf den Energieverbrauch und die CO₂-Emission detaillierter analysiert. Aufgrund der Komplexität der Vorgänge in den Öfen und den damit verbundenen Variationsmöglichkeiten im Hinblick auf die Betriebsbedingungen im Ofen (Einsatz-Dampfverhältnis, Eintritts- Austrittstemperatur, Verweilzeit, Verkokung,...), wird die im Validierungsfall verwendete Einstellung als Basis genutzt.

In weiterer Folge wird die Spaltgasrohraustrittstemperatur, sowie das Dampf-Einsatz Verhältnis bei verschiedenen Einsätzen variiert. Als Grundeinsatz wird ein Straight-Run Naphtha¹² gewählt, die Leichtgasströme sind Nebenproduktströme aus der Anlage¹³:

- Ethan (ca. 97 % Ethan, 2 % Ethylen, Rest¹⁴)
- Propan (ca. 96,4%, 1,5% Propylen, 1,6% i-Butan, Rest¹⁵)
- n-Butan (Reinstoff)
- C₄-Mischung („Roh-C₄“- Strom aus dem Validierungsfall¹⁶)

¹² Komponentenzusammensetzung Modell im Anhang A.1 (SR Benzin)

¹³ in Massen-%

¹⁴ Rest: C1-C4 Komponenten in Spuren, (hauptsächlich Propin, Propen, Propadien, Propadien)

¹⁵ Rest: C3-C5 Komponenten (hauptsächlich 1,3-Butadien, 1-Buten, n-Butan)

¹⁶ Zusammensetzung im Anhang A.14

Aufgrund der apparativ spezifischen Beschaffenheit des Trennteils zum Zweck des Naphthacrackens werden die Leichtgasbeimischungen auf 24 Massen-% bei konstanter Gesamteinsatzmenge begrenzt. Die nachfolgenden Berechnungen sind ohne Rückführung der Ströme in die Anlage durchgeführt worden¹⁷. Aufgrund der großen Datenmenge beschränken sich die Darstellungen auf Ergebnisse der Gesamtanlage. Es wird dabei, sofern keine Auffälligkeiten vorhanden, nicht auf einzelne Apparaturen näher eingegangen. Die Darstellungen der Ergebnisse erfolgen zumeist als relative Veränderungen gegenüber einem Ausgangszustand (Basisfall). In den Kapiteln 4.6.3 bis 4.6.6 erfolgt die energetische Betrachtung des Produktionsverhaltens der Anlage einerseits durch die Abbildung der spezifischen Energie der einzelnen Produkte, andererseits durch die Abbildung der Dampfschienenbilanzen.

4.6.2 Basisfall

4.6.2.1 Allgemeine Einstellungen

Für die anstehenden Fallstudien ist das Modell hinsichtlich der Ofensektion umgebaut. Für die Berechnung der Ofenausbeuten wird anstelle der verschiedenen Öfen aus dem Validierungsfall nur ein Ofenmodell verwendet. Die Gesamteinsatzmenge entspricht sowohl im Basisfall als auch in allen weiteren Fällen der des Validierungsfalles, um im nachfolgenden Trennteil eine möglichst hohe Modellkonvergenz zu erzielen. Besonders die Kreisläufe in der Primärwäsche sowie im Tieftemperaturteil sind mengensensibel und können bei zu starker Veränderung der Einsatzmengen zu Konvergenzproblemen führen.

Die Bereitstellung der Energiemenge in den Öfen erfolgt wie im Validierungsfall durch das in der Olefinanlage anfallende Heizgas. Die Menge des verbrannten Heizgases wird auf Basis der für die Verdampfung, Reaktion und Erwärmung des Spaltgases auf Austrittstemperatur notwendigen Energie sowie der Energie für die Dampferzeugung berechnet. Die Energiedaten für das Spaltgas liefert Spyro®, die Dampfmenge wird aus der durch die Abkühlung des Spaltgases maximal zur Verfügung stehenden Energiemenge limitiert. Der für den Trennteil zusätzlich notwendige Hochdruckdampf wird dann als Importdampf zu den Konditionen wie unter 4.5.13 bilanziert.

Die Berechnung der benötigten Gesamtenergie erfolgt ähnlich wie unter 4.5.13, nämlich aus der im Ofen erzeugten Energie plus der Energiemenge aus der Dampfbilanz. Der Unterschied zum Validierungsfall ist jedoch, dass die Menge an verbranntem Heizgas nicht bekannt ist und somit die Berechnung der

¹⁷ Für eine Miteinbeziehung dieser wären höhere Rechenkapazitäten auf den mit den entsprechenden Softwarelizenzen ausgestatteten Computern erforderlich.

Energiebilanz des Ofens durch Summation der Energien einzelner Verbrauchsprozesse erfolgt. Die Energiebilanz errechnet sich damit wie folgt:

$$\Delta H_{\text{Ofen}} = \Delta H_{\text{Reaktion}} + \Delta H_{\text{Spaltgas}} + \Delta H_{\text{HD-Dampferzeugung}} + \Delta H_{\text{Verluste}}$$

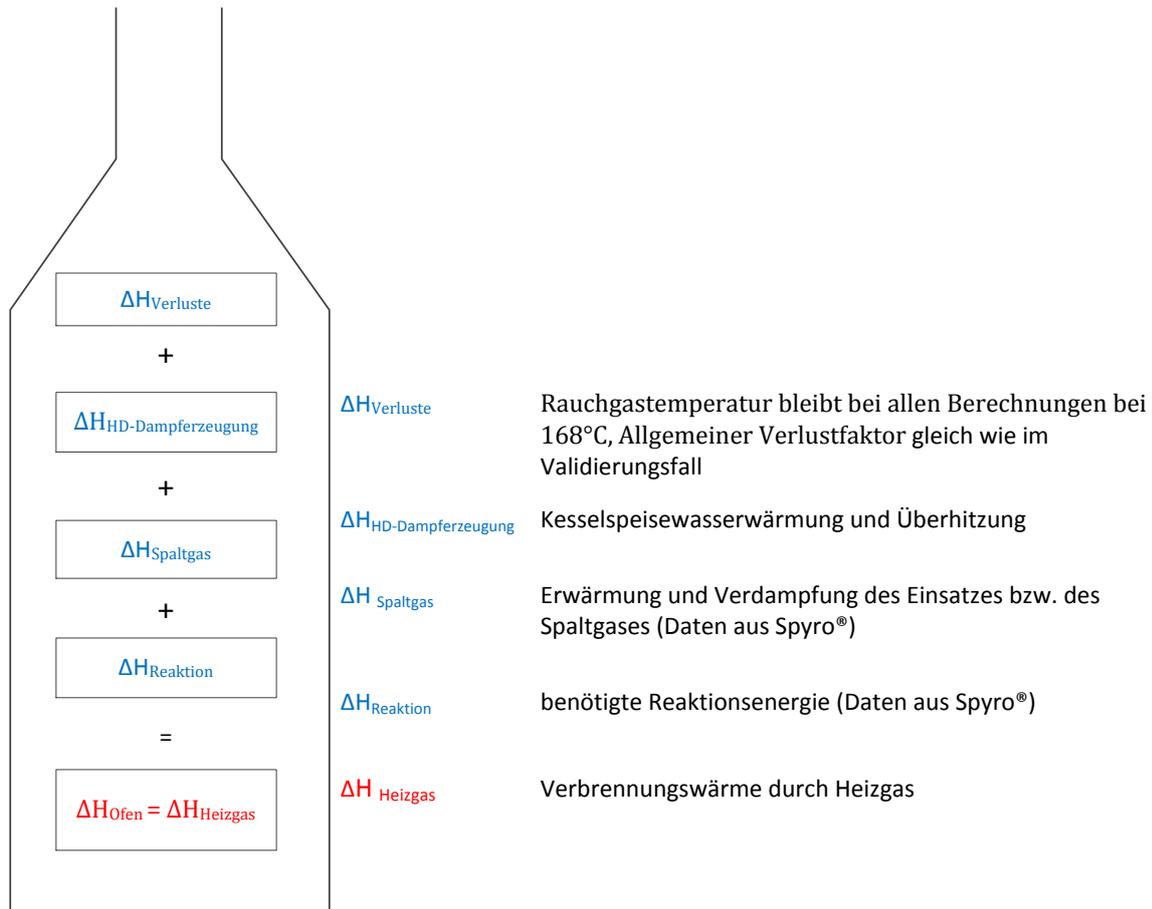


Abbildung 4-45: schematische Energiebilanz im Ofen

Die benötigte Reaktionsenthalpie sowie die Erwärmung und Verdampfung des Spaltgases sind aus Spyro® entnommene Werte. Die Menge an Hochdruckdampf, welcher erzeugt werden kann, ist durch die Wärmemenge die dem Spaltgas im anschließenden Abkühlprozess in den TLEs entzogen werden kann, begrenzt. Druck und Temperatur sind vor und nach der Verdampfung (Strom 1 und 2 in *Abbildung 4-46*) des Wassers festgehalten. Aus der zur Verfügung stehenden Wärmemenge im „TLE“-Wärmetauscher errechnet sich die Menge des Wassers, welche die Basis zur Berechnung der Wärmemenge in der Vorwärmung bzw. Überhitzung bildet.

Übergabe der Energiemenge, welche bei der Abkühlung des Spaltgases in den TLE frei werden

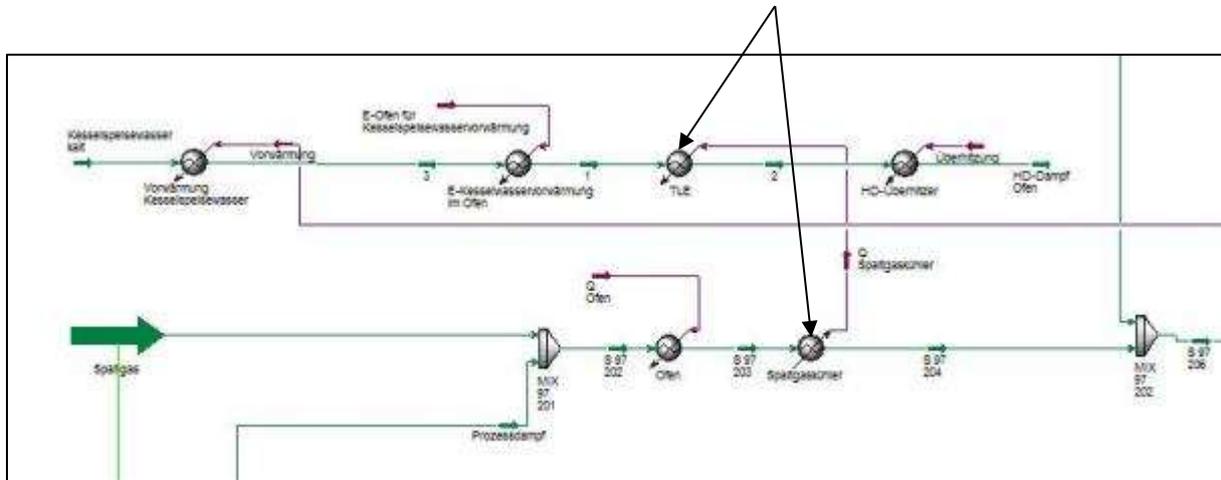


Abbildung 4-46: Berechnung der erzeugten Hochdruckdampfmenge in den Öfen: Im „TLE“- Wärmetauscher wird die aus dem „Spaltgaskühler“-Wärmetauscher entzogene Wärmemenge zur Verdampfung des Kesselspeisewassers verwendet.

Aus der so errechneten Menge an benötigter Energie wird die dazu nötige Menge an Heizgas bei konstanter Luftüberschusszahl (siehe Kapitel 4.5.13) ermittelt. Zusammengerechnet mit der Dampfbilanz (Import-Export) ergeben sich für den Basisfall (=100% Naphthaeinsatz) folgende in *Abbildung 4-47* dargestellte Werte.

4.6.2.2 Ergebnisse

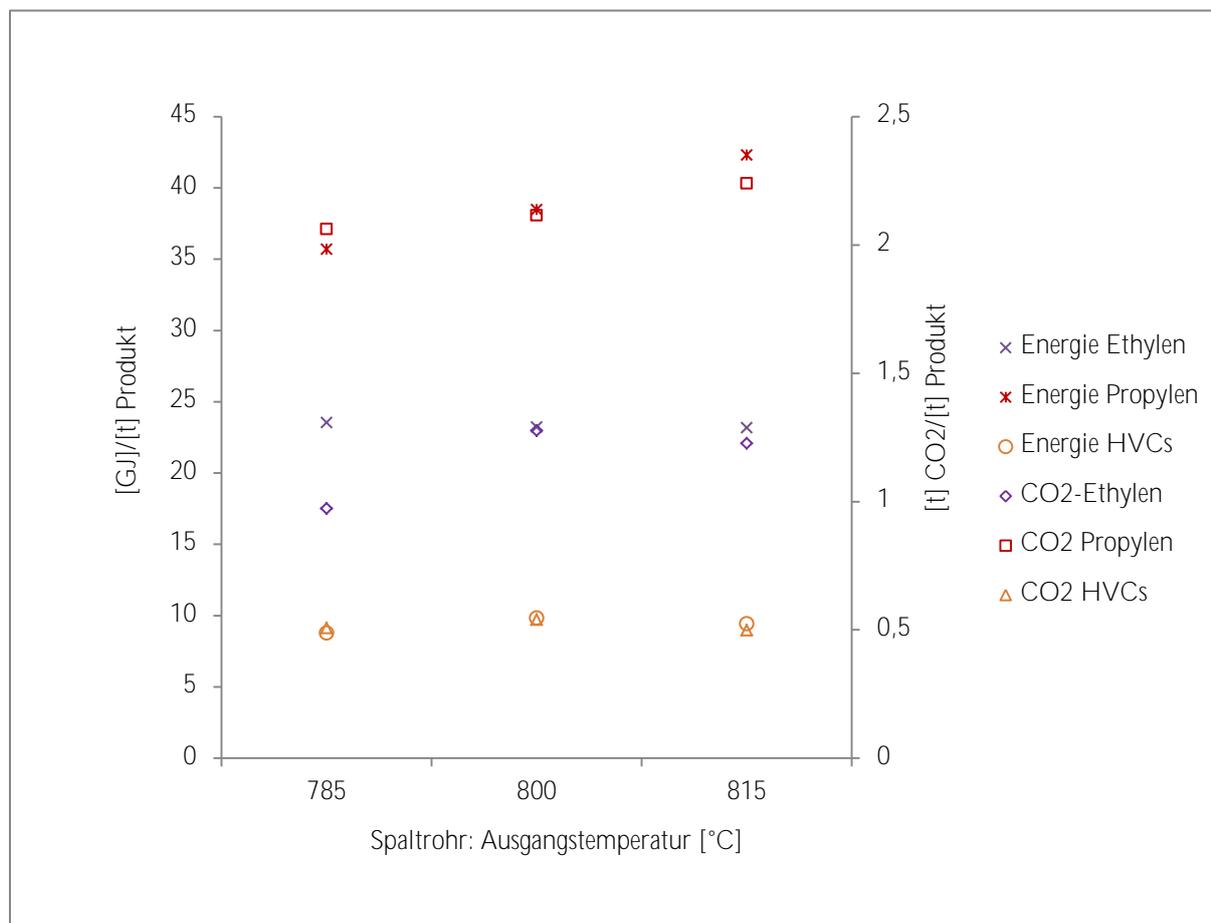


Abbildung 4-47: spezifischer Energiekonsum und CO₂-Emission für Ethylen, Propylen, HVC

In *Abbildung 4-47* kann man erkennen, dass die zur Produktion von einer Tonne Ethylen benötigte spezifische Energiemenge bei 800°C Spaltgasrohraustrittstemperatur im Vergleich zu 785°C und 815°C höher ausfällt. Gegenüber 785°C liegt die Begründung dafür in der leicht erhöhten Ausbeute bei stark erhöhtem Energiebedarf. Bei Erhöhung der Spaltgasrohraustrittstemperatur von 800°C auf 815°C liefert der Ausbeutevektor eine größere Steigerung der Ethylenmenge als von 785°C - 800°C, die sich erwartungsgemäß bis ca. 850°C erhöht [61]. Die Gesamtenergiemenge steigt allerdings mit weniger großer Geschwindigkeit an und führt daher zu einem verringerten spezifischen Energiebedarf. Vergleichswerte für Ethylen [21,34] stimmen mit den Ergebnissen überein. Grundsätzlich muss gesagt werden, dass für eine Maximierung der Ethylenproduktmenge die Temperaturen am Spaltgasrohrausgang gesteigert werden müssten (zusätzliche Abhängigkeiten wie Verweilzeit und Dampf-Einsatzverhältnis sind nicht Teil der Arbeit). Die spezifische CO₂-Emission steigt im Falle des Ethylen im Temperaturbereich von 785°C bis 800°C deutlich an, bedingt durch einen höheren Anteil an importiertem Hochdruckdampf deutlich an. Dieser wird, wie bereits beschrieben, durch Heizöl erzeugt und hat dadurch gegenüber einer Methan/Wasserstoffverbrennung eine deutlich höhere CO₂-Produktion. Zwischen 800°C und 815°C

sinkt der spezifische CO₂-Wert leicht, dies ist mit erhöhter Dampfproduktion in den Öfen und der damit verbundenen Senkung des Importdampfes, sowie dem generell geringeren spezifischen Energiebedarf zu erklären.

Bei Propylen steigert sich der spezifische Energiebedarf mit Erhöhung der Energiemenge deutlich, da die Ausbeute des Propylens mit der Temperatur sinkt [62], sich die Menge an benötigter Energie gleichzeitig aber steigert. Für die CO₂-Emission gilt dasselbe wie bei Ethylen, der Hochdruckdampfimport erhöht sich bei steigender Spaltgasaustrittstemperatur. Gleichzeitig steigt der Niederdruckdampfverbrauch und sinkt der Mitteldruckdampfverbrauch.

Der spezifische Energiebedarf sowie die CO₂-Produktion der HVC's von 785°C bis 815°C unterliegen nur einer geringen Steigerung.

Die importierten bzw. exportierten Dampfmenen sowie der Kühlwasserverbrauch sind in *Abbildung 4-48* dargestellt.

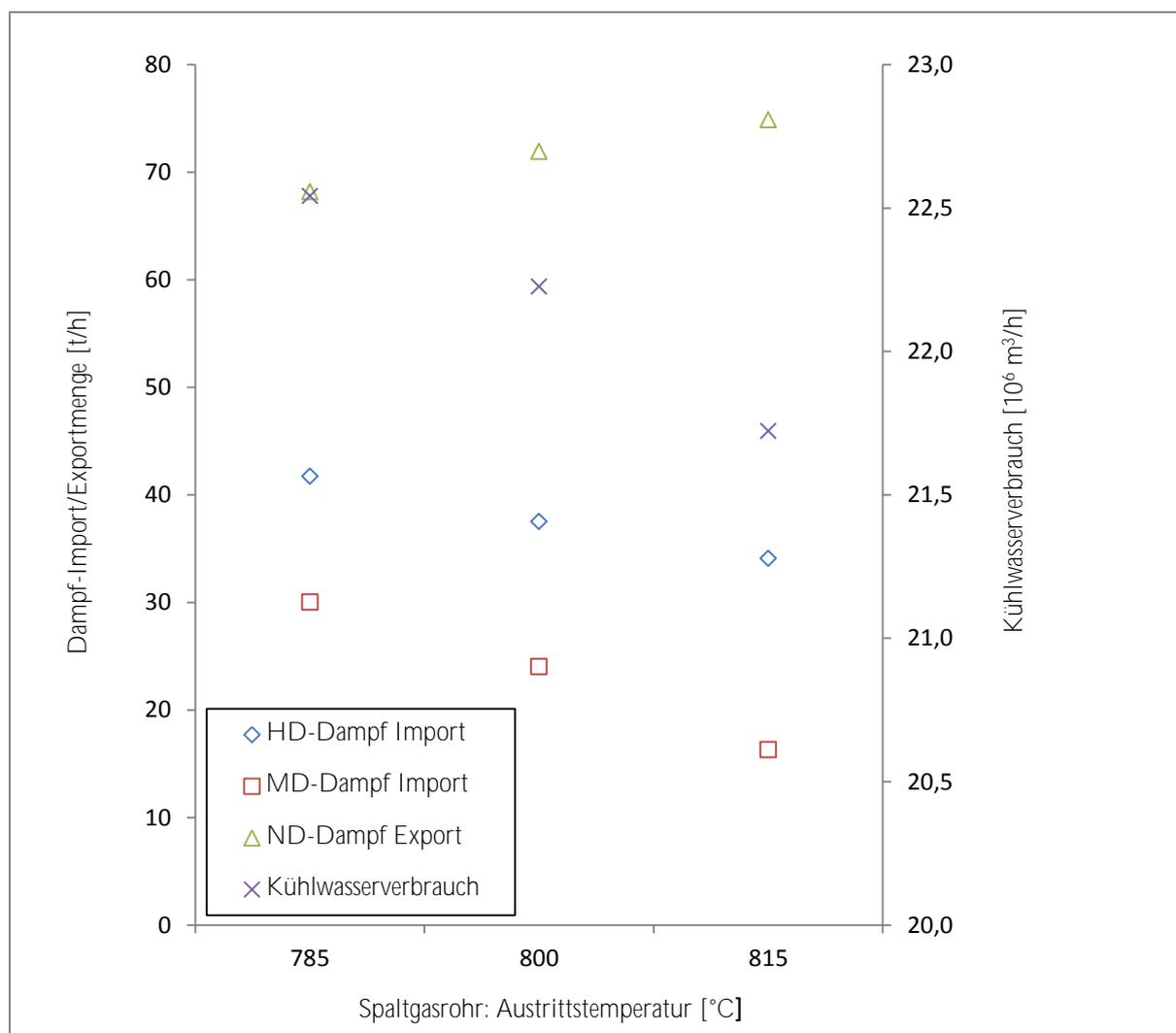


Abbildung 4-48: Dampf- und Kühlwasserverbrauch bei unterschiedlichen Temperaturen

Wie in obiger Abbildung zu erkennen ist, muss bei reinem Naphthaeinsatz bei gewählten Einstellungen Mitteldruckdampf importiert werden. Die zu importierende Menge nimmt mit Erhöhung der Temperatur ab, zu begründen ist dies mit geringer Umwälzmengen in der Primärwäsche und somit geringeren Belastungen der dortigen großen Pumpen welche mit Mitteldruck betrieben werden. Die erhöhte Menge an Mitteldruckdampf führt in weiterer Folge zu einer erhöhten Kapazität von Niederdruckdampf bei gleichzeitig geringer Veränderung des Bedarfs. Dies führt zu einem Anstieg der Exportmenge, sowohl in Bezug auf den Validierungsfall als auch mit steigender Temperatur im reinen Naphthabetrieb.

Die gesamte Hochdruckdampfbilanz¹⁸ der Anlage verläuft bei reinem Naphthabetrieb im Bereich 800°C - 815°C relativ ausgeglichen, zu bemerken ist aber eine Senkung des Importdampfes bei Erhöhung der Temperatur. Zwei Prozesse sind bestimmend: Einerseits wird mehr Energie für Spaltgas und Reaktion

¹⁸ importierter und exportierter HD-Dampf

benötigt, andererseits kann mehr Energie aus dem Spaltgas genommen werden und somit die in den Öfen produzierte Menge an Dampf gesteigert werden.

4.6.3 Einsatzbeimengung Ethan

Die Zusammensetzung für das zum Naphtha beigemengte Ethan stammt aus dem C₂-Splitter-Sumpf des Validierungsfalls und wird im Regelfall entweder als Heizgas oder als Ofeneinsatz verwendet. Die Zusammensetzung ist in *Tabelle 4-28* dargestellt.

Tabelle 4-28: Zusammensetzung des Ethan

Komponente	Anteil [Massen-%]
Ethan	96,98
Ethylen	2,14
Propan	0,87
Propylen	0,006
Rest	≤ 0,004% Methan, Wasserstoff, C ₄ -Komponenten

Die Beimischungen erfolgen im 2%-Intervall, bis 24% Gesamtanteil. Der Grund dafür ist, wie in 4.6.1 bereits erläutert, die abnehmende Konvergenz des Modells, besonders in der Primärwäsche sowie im Tieftemperaturteil. Die Ausbeuten für alle Mischung sind im Anhang A.2-A.4 abgelegt.

In nachfolgenden Abbildungen wird der Ethananteil im Einsatz auf 24% erhöht und bei verschiedenen Temperaturen am Spaltgasrohraustritt dargestellt.

In Abhängigkeit der Ethanbeimengung werden folgende Größen abgebildet:

- Veränderung der Produktausbeute
- Veränderung des spezifischen Energieverbrauchs der Produkte
- Veränderung der spezifischen CO₂-Emission der Produkte
- Veränderung der Anlagendampfbilanz (Import/Export)

Dampfmenge und Verweilzeit sind bei allen Durchläufen gleich eingestellt. Die Darstellung erfolgt für alle Spaltgasrohraustrittstemperaturen als relative Abweichung vom Naphthaeinsatz bei entsprechender Temperatur.

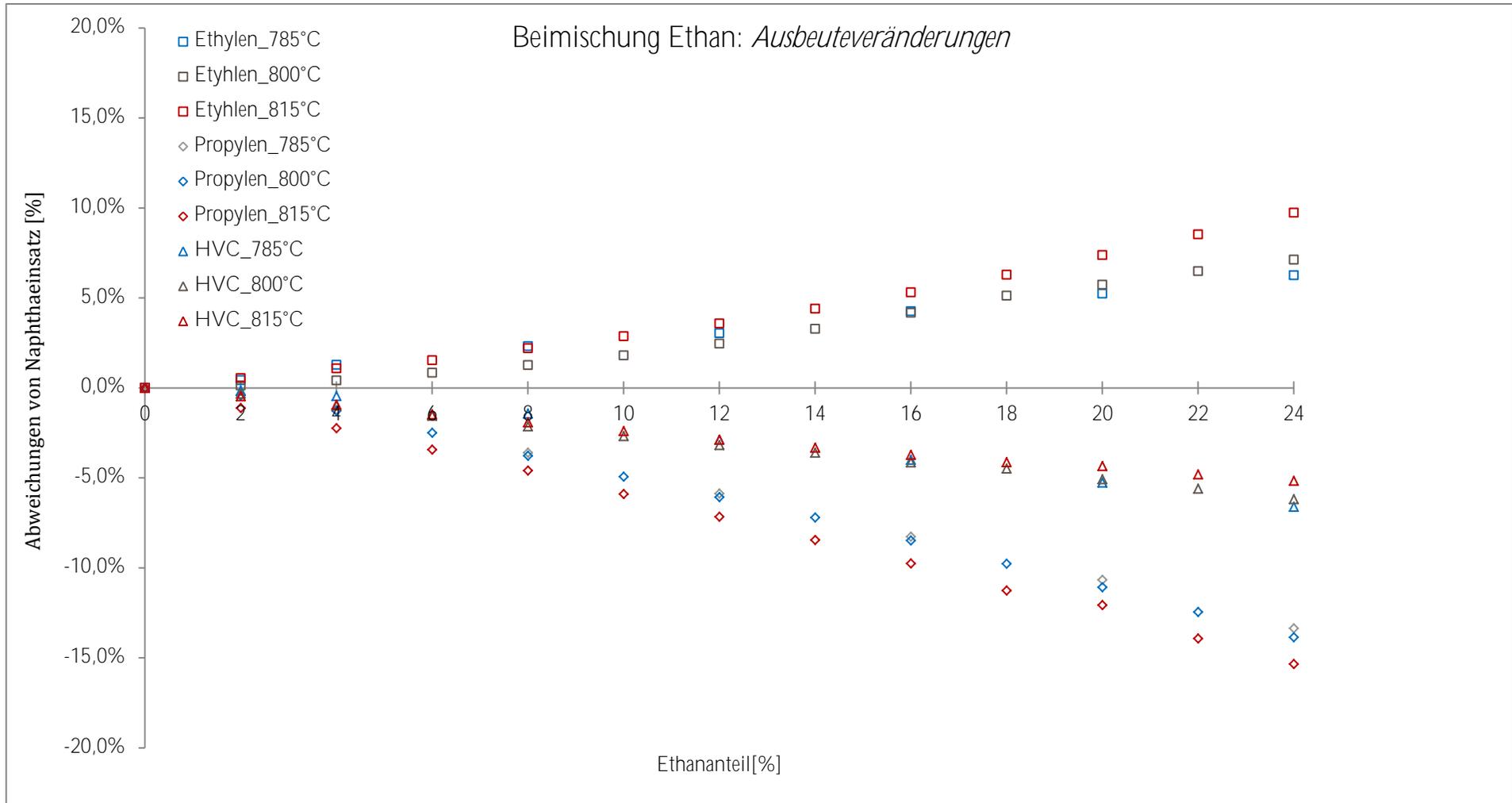


Abbildung 4-49: Ausbeutenveränderung durch Ethanzugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Wie zu erwarten ist, steigt der Ethylengehalt im Spaltgas bei steigendem Ethananteil im Einsatzgemisch an. Die Steigerung der Ethylenmenge wird durch eine steigende Rohraustrittstemperatur im Ofen weiter begünstigt und erreicht bei 24% Ethananteil eine Steigerung von ca. 10% an Ethylenausbeute. Der Propylenanteil sinkt hingegen mit Zunahme des Ethananteils deutlich ab, wobei eine Abnahme der Spaltgasaustrittstemperatur etwas die Propylenbildung in den Öfen begünstigt. Die Gesamtmenge an HVC's sinkt, aufgrund der stärkeren Abnahme der Propylenmenge gegenüber der Ethylenmenge, ab. Der Wasserstoffüberschuss nimmt mit fallender Temperatur ab, steigt jedoch mit zunehmendem Ethylenanteil (nicht Teil der Abbildung).

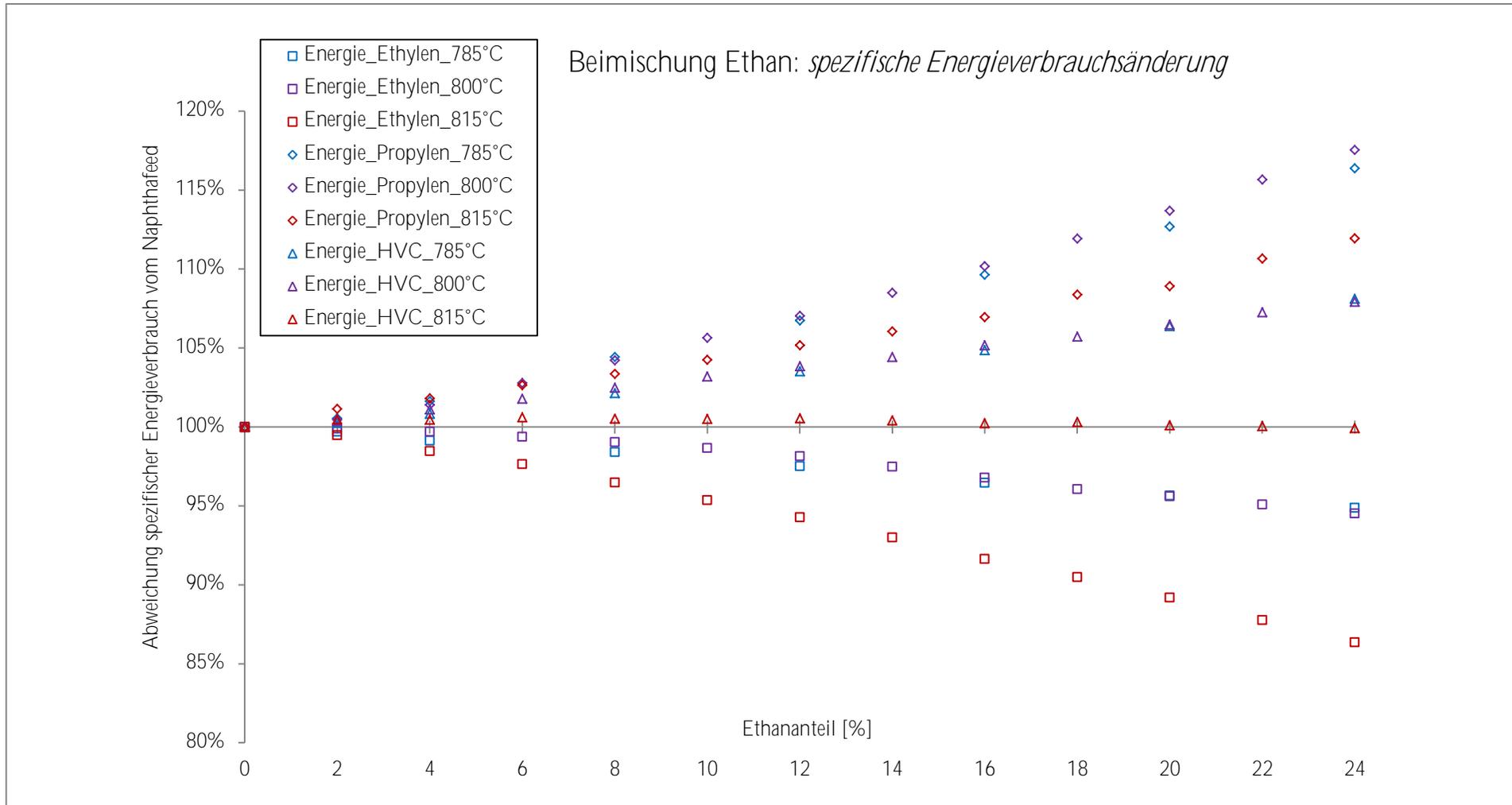


Abbildung 4-50: Änderung des spezifischen Energieverbrauchs durch Ethanzugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Der spezifische Energieverbrauch des Ethylens sinkt erwartungsgemäß mit steigendem Ethangehalt im Einsatz. Auffällig dabei ist, dass der spezifische Energieverbrauch dabei um bis zu 16,5% fällt (Ethananteil = 24%), die Erhöhung der Ausbeute jedoch nur 10% beträgt. Bei Propylen verhält sich die Veränderung des spezifischen Energiekonsums im Vergleich zur Ausbeute konstant. Interessant ist das Verhalten der HVC's, insbesondere bei höherer Temperatur verläuft der spezifische Energiekonsum auf dem Niveau des reinen Naphthaeinsatzes.

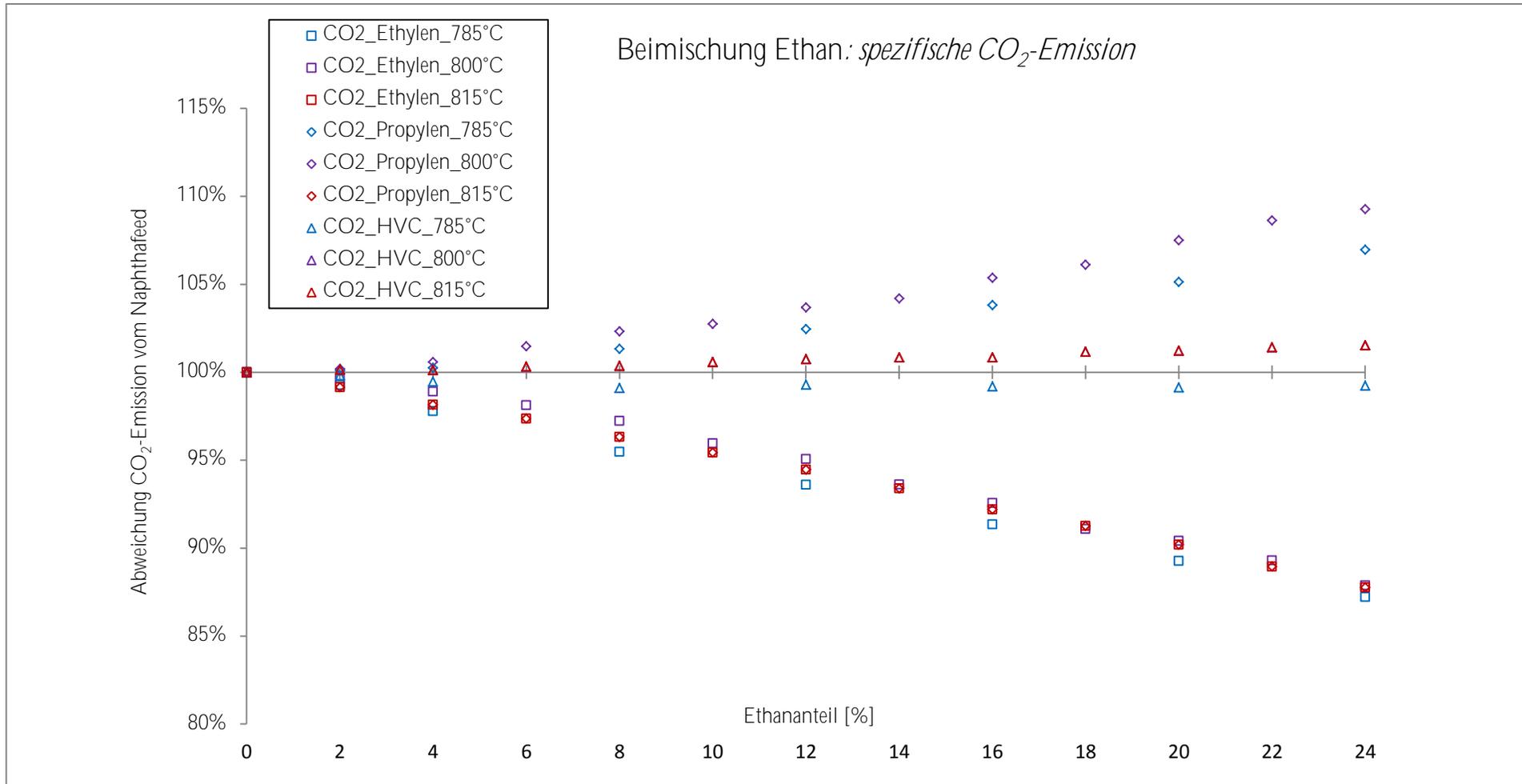


Abbildung 4-51: Änderung der spezifischen CO₂-Emissionen durch Ethanzugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Die spezifischen CO₂-Emissionen des Ethylen sinken erwartungsgemäß mit steigendem Ethananteil, jedoch stellt sich nur eine geringe Temperatursensitivität heraus. Bei 815°C verhält sich die Abweichung in der Größe des spezifischen Energiebedarfs, wobei diese geringfügig höher ist als die Abweichung der CO₂-Emission. Die Begründung dahinter ist der erhöhte HD-Dampf Import, der eine schlechtere CO₂-Bilanz aufweist als der in den Öfen generierte. Bei 785°C und 800°C ist dieser Effekt umgekehrt, der Anteil an Importdampf am Gesamtdampfverbrauch sinkt, weswegen sich die CO₂-Emissionen schneller absenken als der spezifische Energieverbrauch. Im Bereich der HVC's gibt es geringe Abweichungen bei der CO₂-Bilanz gegenüber dem reinen Naphthaeinsatz. Auffällig dabei sind die Änderungen bei den einzelnen Temperaturen, so steigt bei 815°C die CO₂-Emission im Gegensatz dem Energiebedarf, welcher sinkt. Die Begründung liegt auch hier im Bereich des erhöhten Importdampfes bei steigendem Ethangehalt.

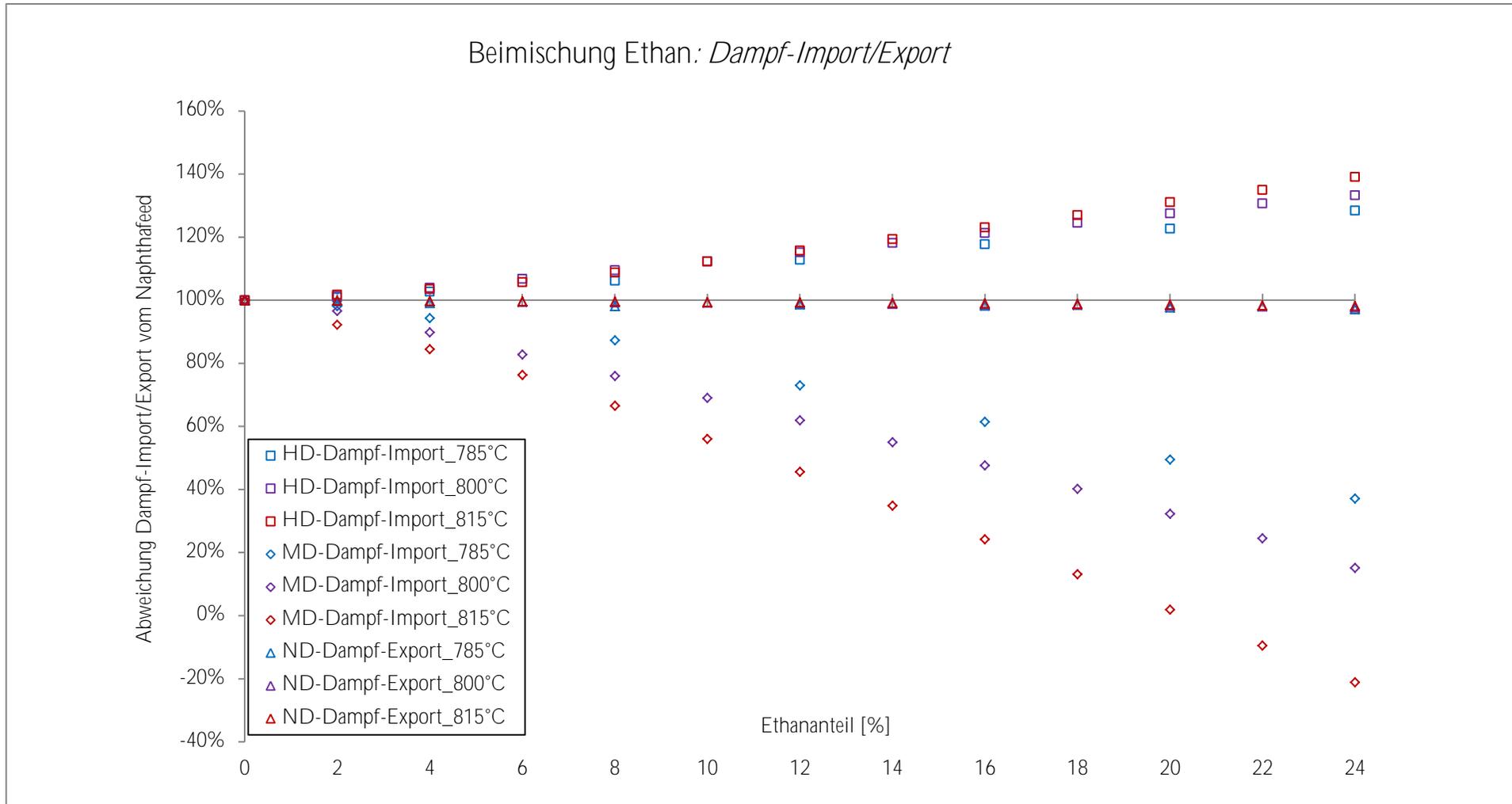


Abbildung 4-52: Änderung des Anlagen Dampf-Import/Export durch Ethanzugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Zu erkennen ist, dass der Hochdruckdampfimport bei Zunahme des Ethangehalts ebenfalls zunimmt. Der Niederdruckdampfexport bleibt konstant und ist relativ unabhängig vom Ethangehalt. Mitteldruckdampfimport wiederum sinkt deutlich mit Zunahme des Ethangehalts und mündet bei höheren Temperaturen sogar in eine kleine Exportmenge. Grund dafür ist die geringere umlaufende Menge im Quenchölkreislauf und der damit verbundenen benötigten Pumpleistung, sowie die geringere Auslastung der Propylenkältemaschine.

Die Zugabe von Ethan zum Naphthaeinsatz steigert die Ethylenproduktmengen, senkt jedoch die Mengen an Propylen und HVC's. Der spezifische Energiekonsum des Ethylen nimmt durch die erhöhte Produktmenge und den etwas geringeren Gesamtenergieverbrauch ab, der des Propylen nimmt zu. Bei den HVC's wird bei höherer Temperatur der Einfluss des Ethylen auf den spezifischen Energieverbrauch stärker. Bei den CO₂-Emissionen wirkt sich ein stärkerer Import von Hochdruckdampf negativ aus, da die in dieser Arbeit gewählte Primärenergie zur Erzeugung des Hochdruckdampfes Heizöl ist, im Gegensatz zum Methan/ Wasserstoffgemisch in den Öfen. Interessant ist dies bei den HVC's bei höherer Temperatur, da der spezifische Energiekonsum mit Erhöhung des Ethananteils sinkt, die CO₂-Emissionen aber zunehmen. Generell nehmen die Mengen der Hochdruckdampfimporte zu, die exportierten Niederdruckdampfmen gen bleiben konstant und die Mengen an Mitteldruckimport sinken mit Erhöhung der Temperatur deutlich ab.

4.6.4 Einsatzbeimischung Propan

Die Zusammensetzung für das zum Naphtha beigemengte Propan stammt aus dem Kopf der Redestillationskolonne des Validierungsfalls und kann entweder verkauft oder als Ofeneinsatz verwendet werden. Die Zusammensetzung ist in *Tabelle 4-28* dargestellt.

Tabelle 4-29: Zusammensetzung des Propan

Komponente	Anteil [Massen-%]
Propan	96,40
Propylen	1,52
i-Butan	1,62
i-Buten	0,13
Rest	≤ 0,002% C ₄ und C ₅ -Komponenten

Die Beimischungen erfolgen mit 4%, 6%, 10%, 14%, 18%, 24%. Die Ausbeuten für alle Mischung sind im Anhang A.5-A.7 abgelegt. Die gewählten Veränderungen der folgenden Darstellungen sind gleich gewählt wie unter Kapitel 4.6.3.

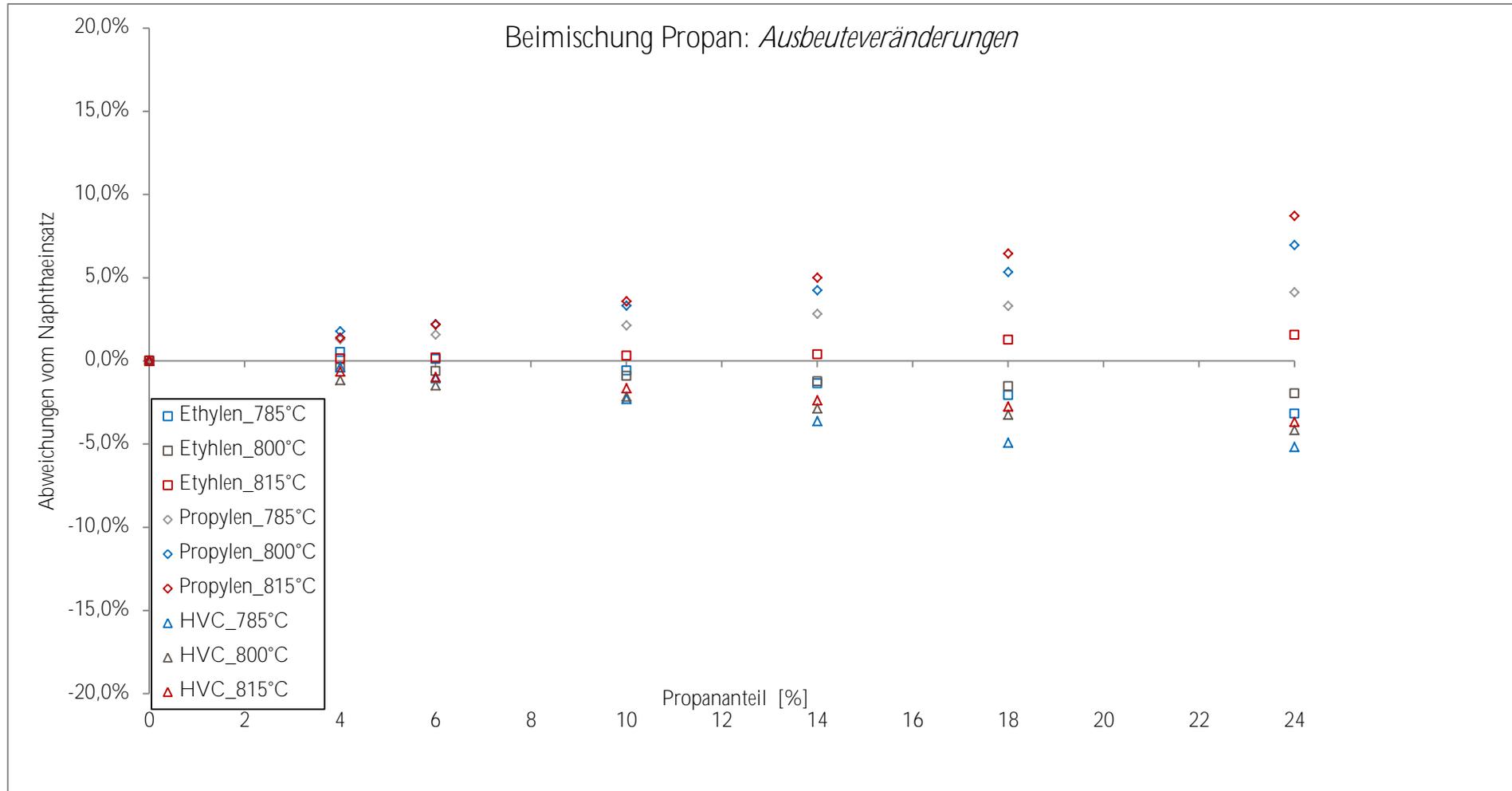


Abbildung 4-53: Ausbeutenveränderung durch Propanzugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Der größte Einfluss der Propanzugabe ist beim Propylen zu erkennen, wobei hier mit steigender Temperatur auch der Umsatz des Propylens steigt (gegenläufig zum reinen Naphtha, bei dem die Propylenausbeute mit der fallender Temperatur zunimmt). Die Ethylenausbeute nimmt bei 800°C und weniger bei steigendem Propananteil im Einsatz ab. Grundsätzliche Mechanismen der Ethylenausbeute: Höhere Temperaturen begünstigen die Ethylenproduktion [18], ein erhöhter Propananteil verringert die Ethylenausbeute. In diesem Fall der stetigen Erhöhung der Propaneinsatzmenge überwiegt bis zum simulierten Anteil von 24% der Effekt der Temperatur (bei 815°C) gegenüber der des Propananteils. Bei 800°C und 785°C überwiegt der Effekt des erhöhten Propananteils. Die Gesamtmenge an HVC's sinkt mit dem Propananteil, insbesondere Aromaten und C4's werden weniger gebildet.

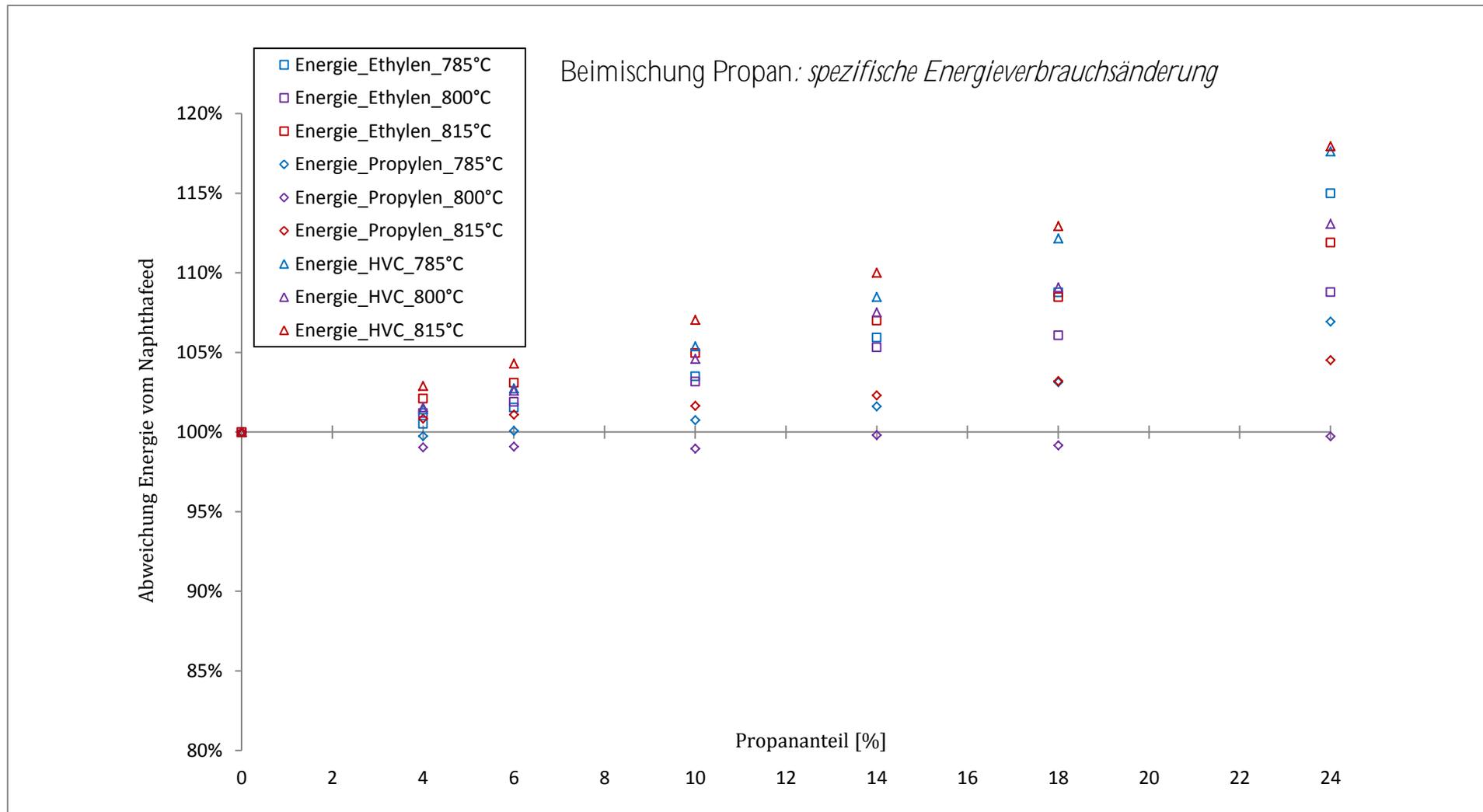


Abbildung 4-54: Änderung des spezifischen Energieverbrauchs durch Propanzugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Wie aus obiger Grafik zu erkennen ist, ist die Beimischung von Propan aus energetischer Sicht wenig sinnvoll. Grob gesagt ist das Verhalten des spezifischen Energiekonsums ein Spiegelbild der Ausbeuten an der 100%-Linie (reiner Naphthaeinsatz). HVC's haben aufgrund des zunehmenden Gesamtenergieverbrauchs und der gegenläufig immer geringeren Ausbeute einen stark ansteigenden spezifischen Energiekonsum. Bei Propylen ist der Anstieg des spezifischen Energiekonsums weniger stark bzw. gleich wie bei Naphtha.

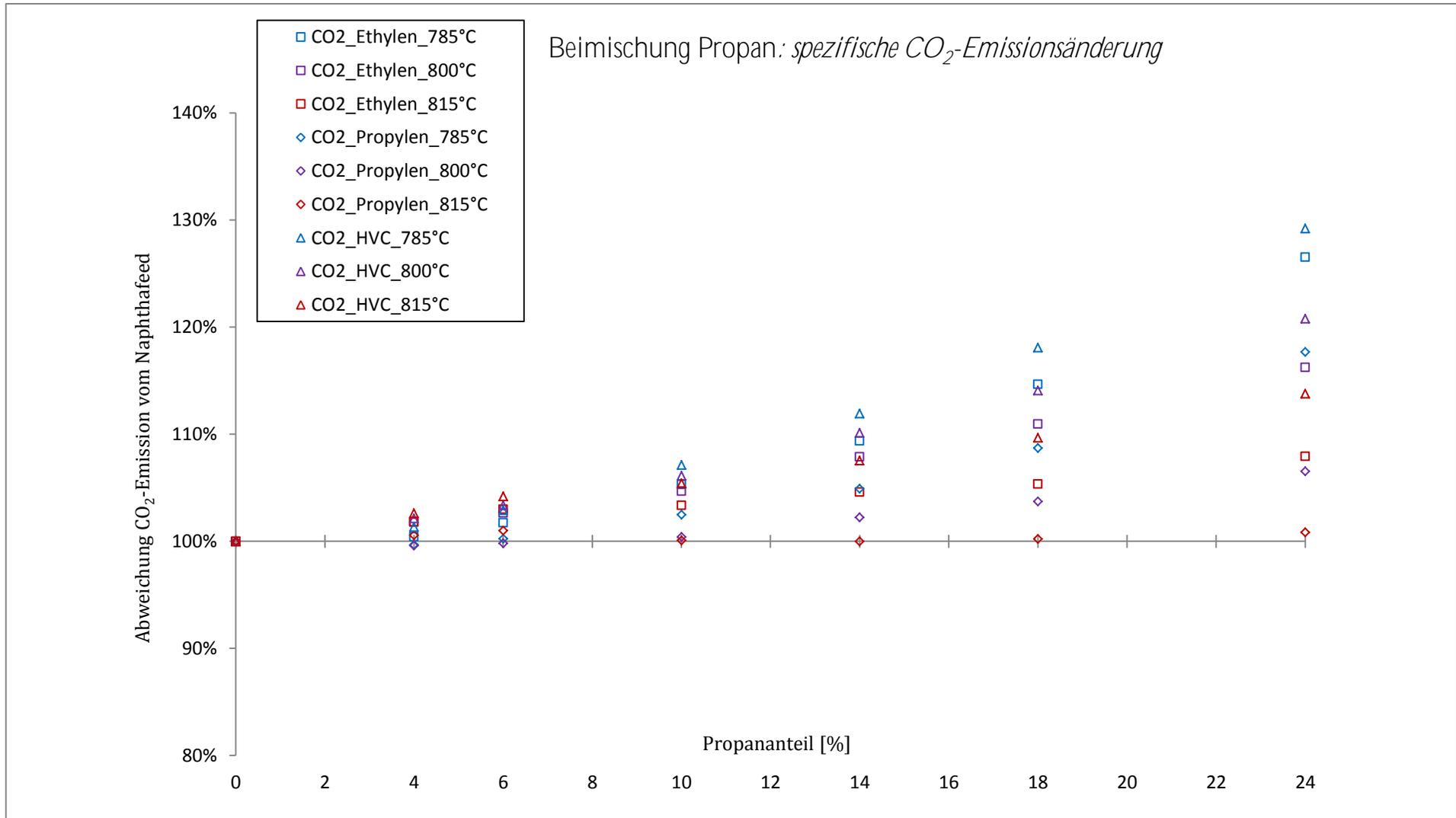


Abbildung 4-55: Änderung der spezifischen CO₂-Emissionen durch Propanzugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Betrachtet man die Darstellung des spezifischen Energieverbrauchs, so verhalten sich auch die CO₂-Emissionen der einzelnen Produktfraktionen ähnlich. Die Produktion der HVC's erzeugt bei erhöhtem Propaneinsatz deutlich mehr an CO₂ als bei Propylen, wobei selbst dieses einen (sehr leicht) erhöhten Ausstoß zur Folge hat.

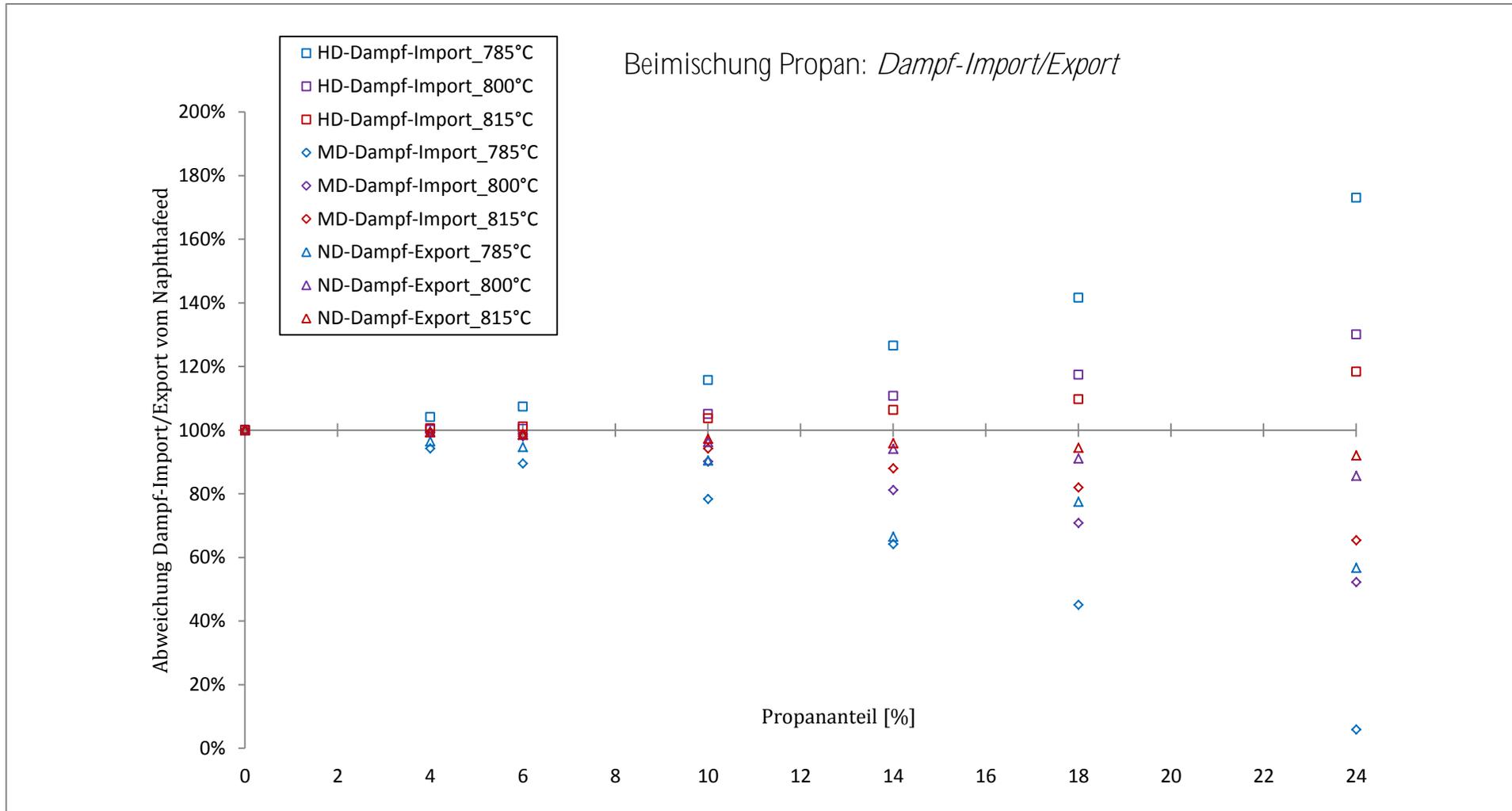


Abbildung 4-56: Änderung des Anlagen Dampf-Import/Export durch Propanzugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Der Mitteldruckdampfimport verringert sich, ähnlich wie bei der Ethanzugabe (Abbildung 4-51), mit Erhöhung des Propananteils im Einsatz. Hochdruckdampf muss bei Propanerhöhung mehr importiert werden, dies führt wiederum zu einer erhöhten CO₂-Produktion und verstärkt die durch den höheren Energieverbrauch (bei höherem Propananteil) ohnehin zunehmenden CO₂-Emissionen. Der Niederdruckdampfexport bleibt wie in Abbildung 4-52 im Vergleich mit HD- und MD-Dampf relativ konstant, wobei in diesem Fall bei niederen Temperaturen ein Abfall zu bemerken ist.

Ähnlich wie bei der Betriebsvariante in Kapitel 4.6.3, bei der Ethan eine Steigerung der Ethylenmengen hervorruft, bewirkt eine Steigerung des Propananteils im Einsatz eine Erhöhung der Propylenausbeuten. Auffällig ist, dass die HVC-Ausbeute bei allen drei Temperaturen mit steigender Propanmenge sinkt. Dies liegt vor allem an weniger werdenden C₄- und Benzol Mengen. Aus energetischer und damit auch aus CO₂-Emissionssicht wirkt sich eine Beimengung von Propan negativ auf den spezifischen Energieverbrauch bei allen Produkten aus. Dies betrifft auch das Propylen, trotz höherer Ausbeuten (bei 800°C wird eine Egalisierung mit dem Naphthaeinsatz erreicht, unabhängig vom Propananteil). Die Erhöhung des Energieverbrauchs liegt zum einen am steigenden Energiekonsum für Reaktion und Erwärmung/Verdampfung des Spaltgases und zum anderen an der Dampfbilanz, in der der Import von Mitteldruckdampf bei den meisten Versuchsreihen weniger stark abfällt als bei der Ethanbeimengung. Ebenfalls abfallend ist der Niederdruckdampfexport, weil etwas mehr davon im C₃-Processing verwendet wird. Dazu kommt noch ein leicht erhöhter Gesamt- HD-Dampfverbrauch (nicht Teil der *Abbildung 4-5d*), in Summe ist dadurch der erhöhte Verbrauch zu erklären.

4.6.5 Einsatzbeimischung n-Butan

In dieser Simulationsreihe wird reines n-Butan dem Naphthaeinsatz beigemischt. Die Beimischungen erfolgen mit 4%, 6%, 10%, 14%, 18%, 24%. Die Ausbeuten für alle Mischung sind im Anhang A.8-A.10 abgelegt. Die gewählten Veränderungen der folgenden Darstellungen sind gleich gewählt wie unter Kapitel 4.6.3. Die verwendeten Temperaturen in den nachfolgenden Abbildungen beziehen sich auf die Spaltgasrohraustrittstemperatur.

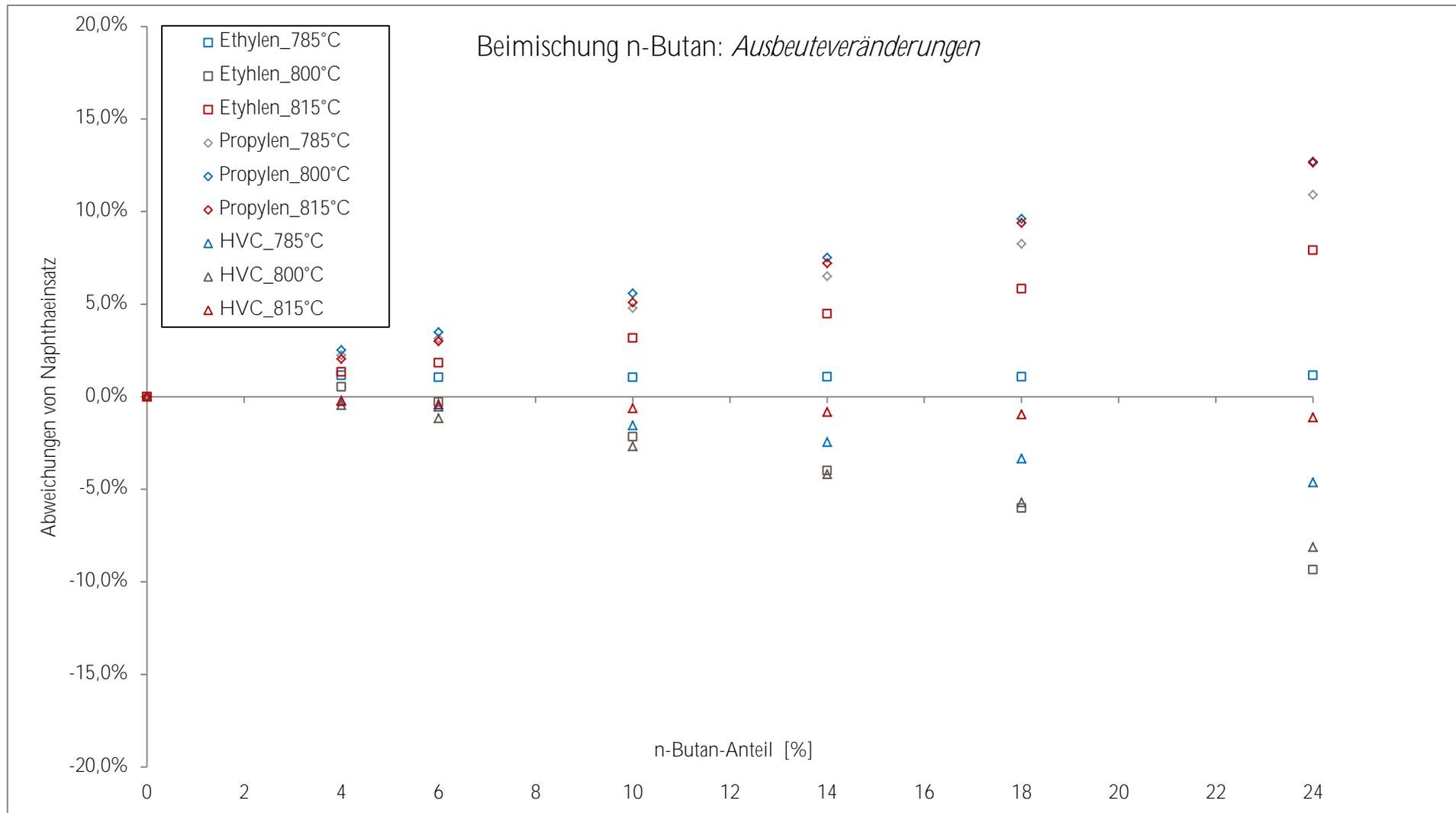


Abbildung 4-57: Ausbeutenveränderung durch n-Butan Zugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Das auffälligste Verhalten ist bei der Ethylenausbeute zu erkennen. Hier ist ein deutlicher Einfluss der Temperatur auf das Ausbeuteergebnis zu erkennen. Der Anstieg deckt sich mit den Angaben von [59] bei 815°C. Dagegen ist der Einfluss der Temperatur auf die Menge an produziertem Propylen gering, insgesamt bewirkt die Zugabe von n-Butan eine deutliche Erhöhung der Propylenausbeute. Generell nimmt die Menge der HVC's sowohl mit steigender Temperatur, als auch mit Zunahme der n-Butan-Menge ab.

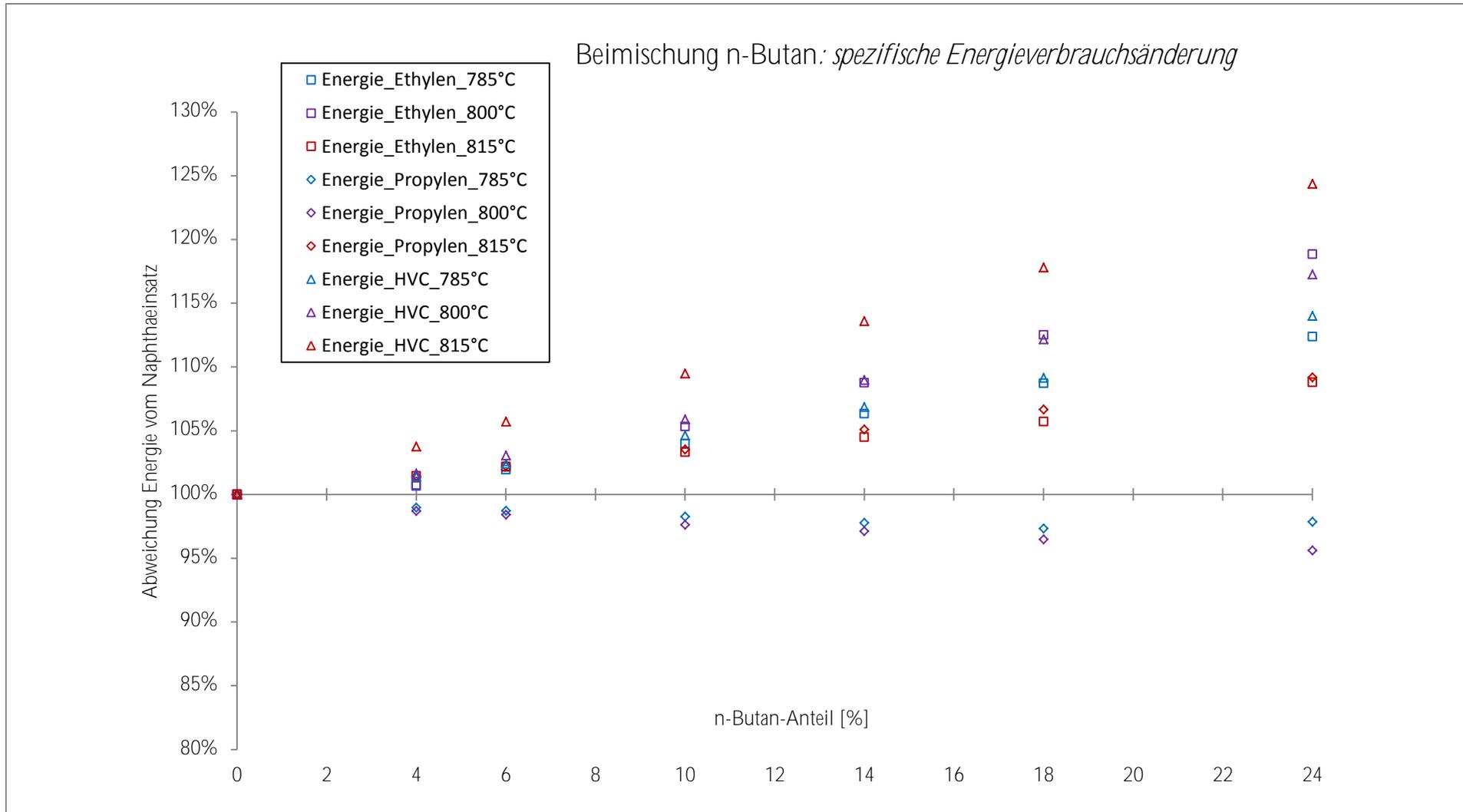


Abbildung 4-58: Änderung des spezifischen Energieverbrauchs durch n-Butan Zugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Aufgrund der hohen Ausbeute bei Propylen und dem geringeren Energieaufwand für Reaktion und Erwärmung/Verdampfung des Spaltgases, sinkt der spezifische Energieaufwand für Propylen leicht mit Erhöhung des n-Butan-Anteils. Beim Rest der betrachteten Produkteerhöht sich der spezifische Energieaufwand mit Zunahme des n-Butan-Anteils. Besonders schlecht wirkt sich die Anteilserhöhung bei den HVC's aus, da sich die Gesamtmenge an HVC's kaum ändert, die eingesetzte Energie aber stark zunimmt.

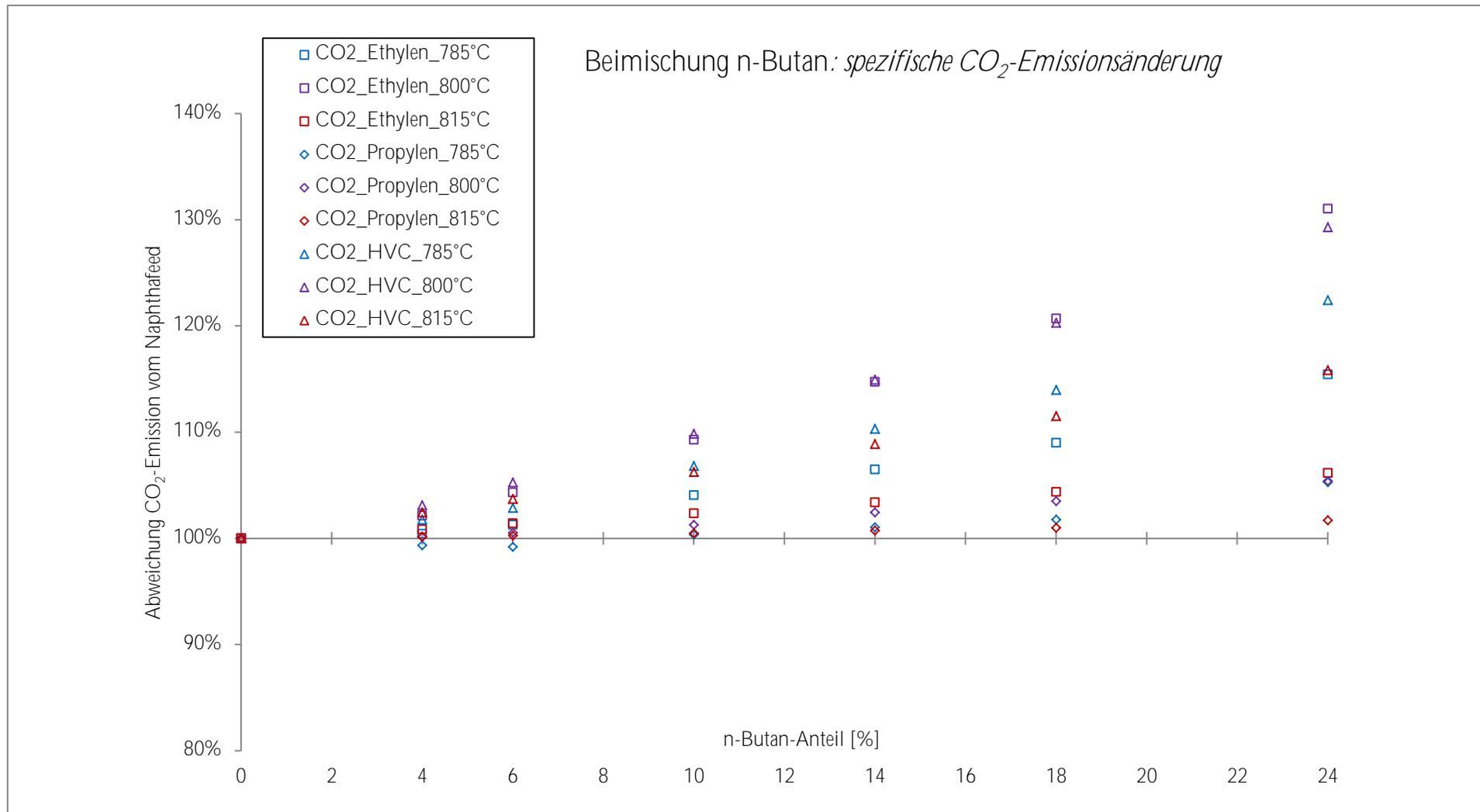


Abbildung 4-59: Änderung der spezifischen CO₂-Emissionen durch n-Butan Zugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Grundsätzlich erzeugen höhere Temperaturen weniger CO₂, aufgrund dessen, weil mehr Dampf in den Öfen erzeugt wird, welcher eine geringere Menge an CO₂-Emissionen bezogen auf die freigesetzte Energiemenge bei der Verbrennung hat. Dies wirkt sich bei der spezifischen CO₂-Emission von Ethylen aus, bei der vor allem bei 800°C ein deutlicher Anstieg zu erkennen ist. Bei Propylen mit 815°C Spaltgasaustrittstemperatur ist kaum ein Anstieg der Emission des Treibhausgases zu erkennen, bei Temperaturabsenkung steigen diese aber leicht.

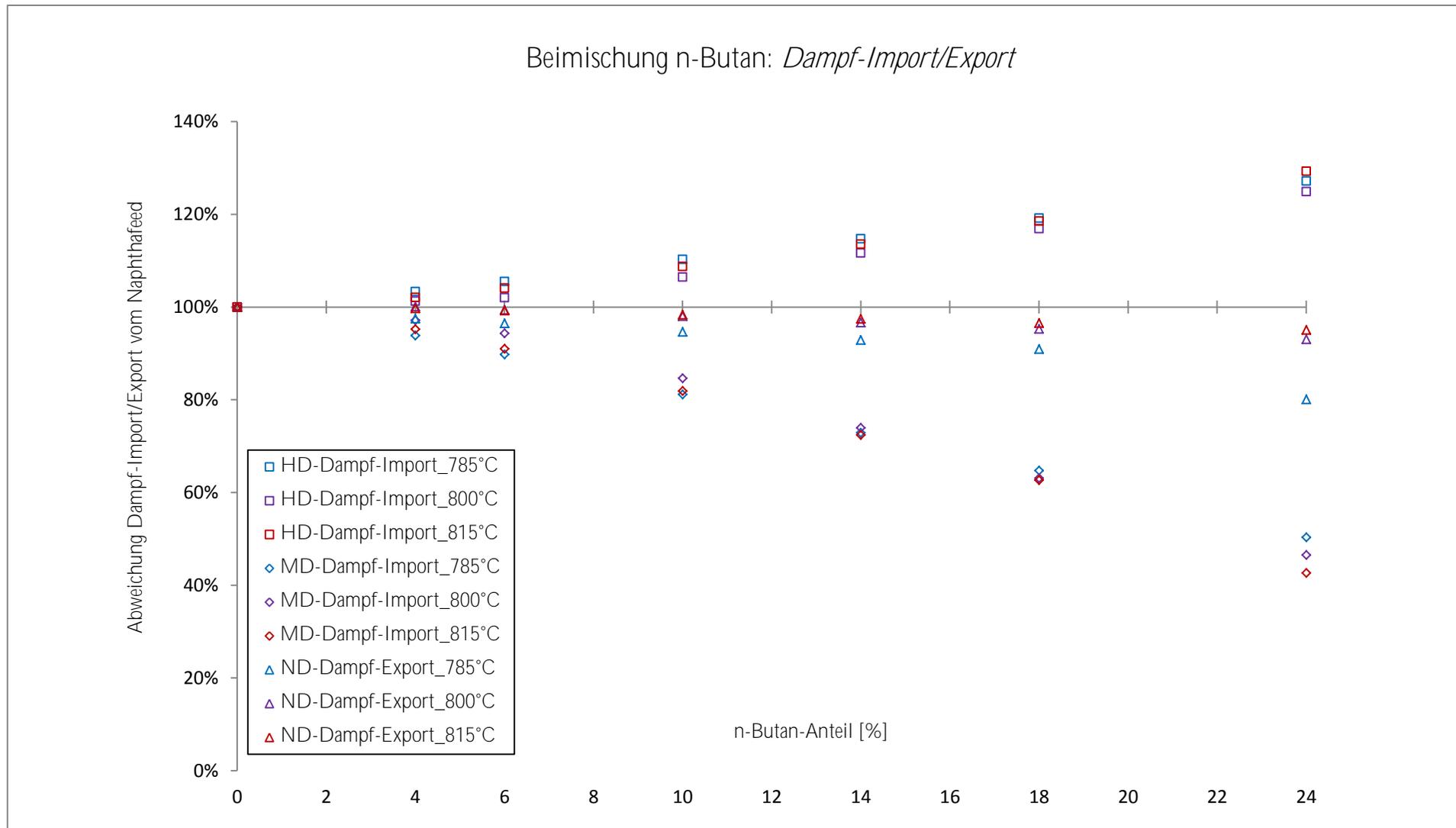


Abbildung 4-60: Änderung des Anlagen Dampf-Import/Export durch n-Butan Zugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Zu erkennen ist eine geringere Temperatursensitivität der verschiedenen Dampfschienenbilanzen im Vergleich zur Propanzugabe in Kapitel 4.6.4. Generell sind geringerer Veränderungen gegenüber den Ethan und Propanzugaben auszumachen, wobei sich die Tendenzen: HD-Import steigt, MD-Import sinkt, ND-Export bleibt in etwa konstant auch hier widerspiegeln.

Der Einfluss des n-Butan auf die verschiedenen Produktausbeuten differiert, ähnlich wie bei Ethan und Propan. Bei Propylen ist eine erhebliche Steigerung der Menge zu erkennen, bei Ethylen variiert die erzeugte Menge in Abhängigkeit von der Temperatur relativ stark. Dies ist bei 800°C Spaltgasrohraustrittstemperatur interessant, da (- bei 24% n-Butan Zugabe) die Ethylenmenge abnimmt. Bei niedriger (785°C) und höherer (815°C) Temperatur wiederum wird die Ethylenausbeute gesteigert. Die Gesamtmenge an HVC's sinkt bei allen simulierten Temperaturen, höhere Temperaturen begünstigen die Produktbildung dennoch. Der spezifische Energieverbrauch ist grundsätzlich bei allen n-Butan Zugaben höher als beim reinen Naphthaeinsatz, nur bei Propylen kann ein etwas niedrigerer spezifischer Energieverbrauch erzielt werden. Ähnlich die Situation bei den spezifischen CO₂-Emissionen, die deutlich bei erhöhter Leichtgasbeimischung zunehmen. Propylen hat die geringsten spezifischen Emissionen unter den betrachteten Produktgruppen. Bei den Dampfbilanzen ist im Vergleich zu den Ethan- und Propan-Beimischungen zu beobachten, dass sich die Import- und Exportmengen weniger verändern. Das grundsätzliche Bild der Veränderungen ist ähnlich den beiden bereits erwähnten Leichtgasbeimischungen, Mitteldruckdampf - Import sinkt, Hochdruckdampf - Import steigt und der Niederdruckdampf - Export sinkt leicht.

4.6.6 Einsatzbeimischung C₄

Die Zusammensetzung für das zum Naphtha beigemengte C₄ stammt aus dem Kopf der Entbutanerkolonie des Validierungsfalls und wird entweder direkt weiterverarbeitet, verkauft oder hydriert als Ofeneinsatz verwendet. In dieser Arbeit wird das C₄ unhydriert dem Ofeneinsatz beigemengt, um die in [23] beschriebenen Auswirkungen, insbesondere auf den Propylengehalt, zu überprüfen. Die Zusammensetzung ist in *Tabelle 4-30* dargestellt.

Tabelle 4-30: Zusammensetzung des C₄

Komponente	Anteil [Massen-%]
Methan	0,42
C ₂	<0,0001
C ₃	0,62
C ₄	98,58
Rest	≤ 0,38% Wasserstoff und C ₅₊ Komponenten

Die Beimischungen erfolgen mit 4%, 6%, 10%, 14%, 18%, 24%. Die Ausbeuten für alle Mischung sind im A.11-A.13 abgelegt. Die gewählten Veränderungen der folgenden Darstellungen sind gleich gewählt wie unter Kapitel 4.6.3.

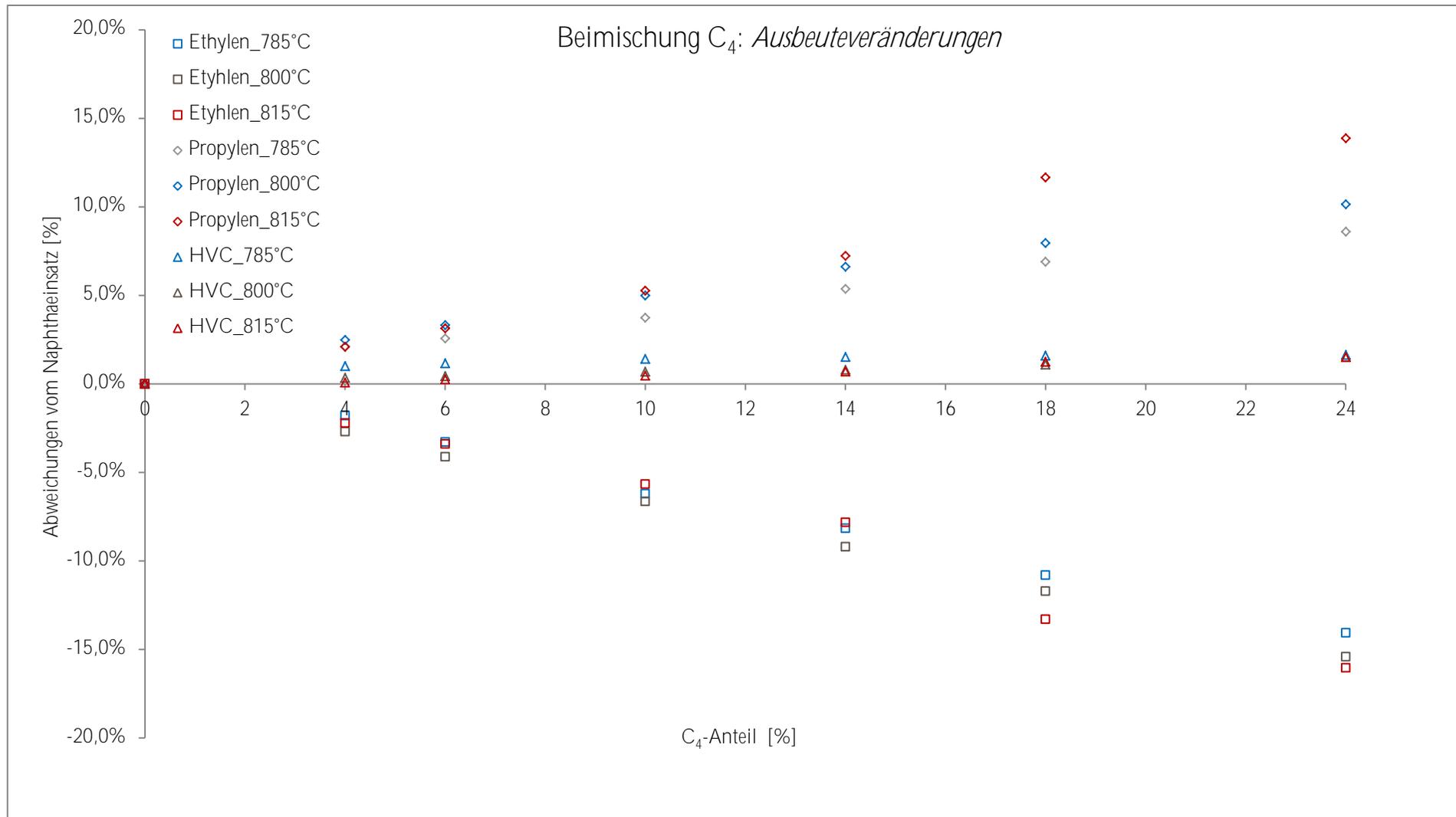


Abbildung 4-61: Ausbeutenveränderung durch C₄ Zugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Die Ausbeuteveränderungen von Propylen und Ethylen divergieren mit Zunahme des C₄ Einsatzes deutlich. Wie in [23] beschrieben steigt der Propylenanteil, der Ethylenanteil sinkt dagegen deutlich ab. Die Spaltgasrohraustrittstemperatur hat ebenfalls Auswirkungen auf den Ausbeutevektor, mit steigender Temperatur steigt der Propylengehalt im Spaltgas, der Ethylengehalt sinkt. Die Gesamtzahl der HVC's verändert sich nur wenig, dabei wirkt dem Ethylenabfall ein Anstieg beim Propylen sowie den C₄-Olefinen entgegen.

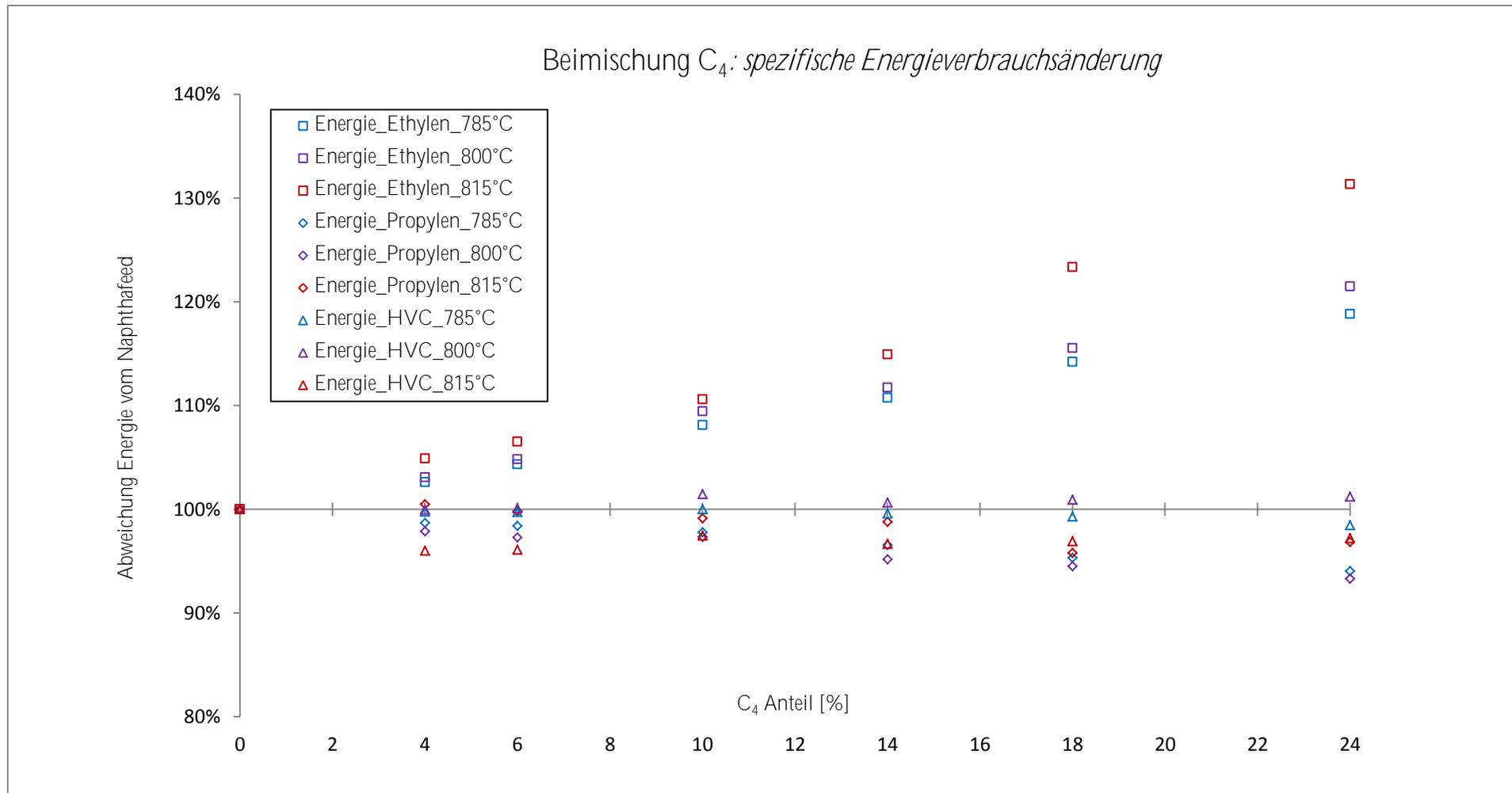


Abbildung 4-62: Änderung des spezifischen Energieverbrauchs durch n-Butan Zugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Aus Sicht des spezifischen Energieverbrauchs von Propylen führt die Beimischung von C₄ im Bereich von 785-815°C zu einer Absenkung. Gegenteiliger Effekt tritt bei Ethylen ein, der spezifische Energieverbrauch steigt drastisch an, wobei hier vor allem die geringeren werdenden Produktmengen den Ausschlag geben. Bei den HVC's insgesamt ist kaum eine Veränderung der zu erkennen. Hier tragen sowohl die erhöhte Propylen- und C₄-Olefinausbeute, als auch die geringere Reaktions-, Erwärmungs- und Verdampfungsenergie im Spaltgas zu einem geringeren spezifischen Energieverbrauch bei. Die benötigte Reaktionswärme sinkt hier gegenüber der Propan bzw. n-Butan Beimischung. Der starke Anstieg beim Ethylen egalisiert allerdings diesen positiven Effekt und dadurch ist insgesamt nur eine kleine Veränderung vorhanden.

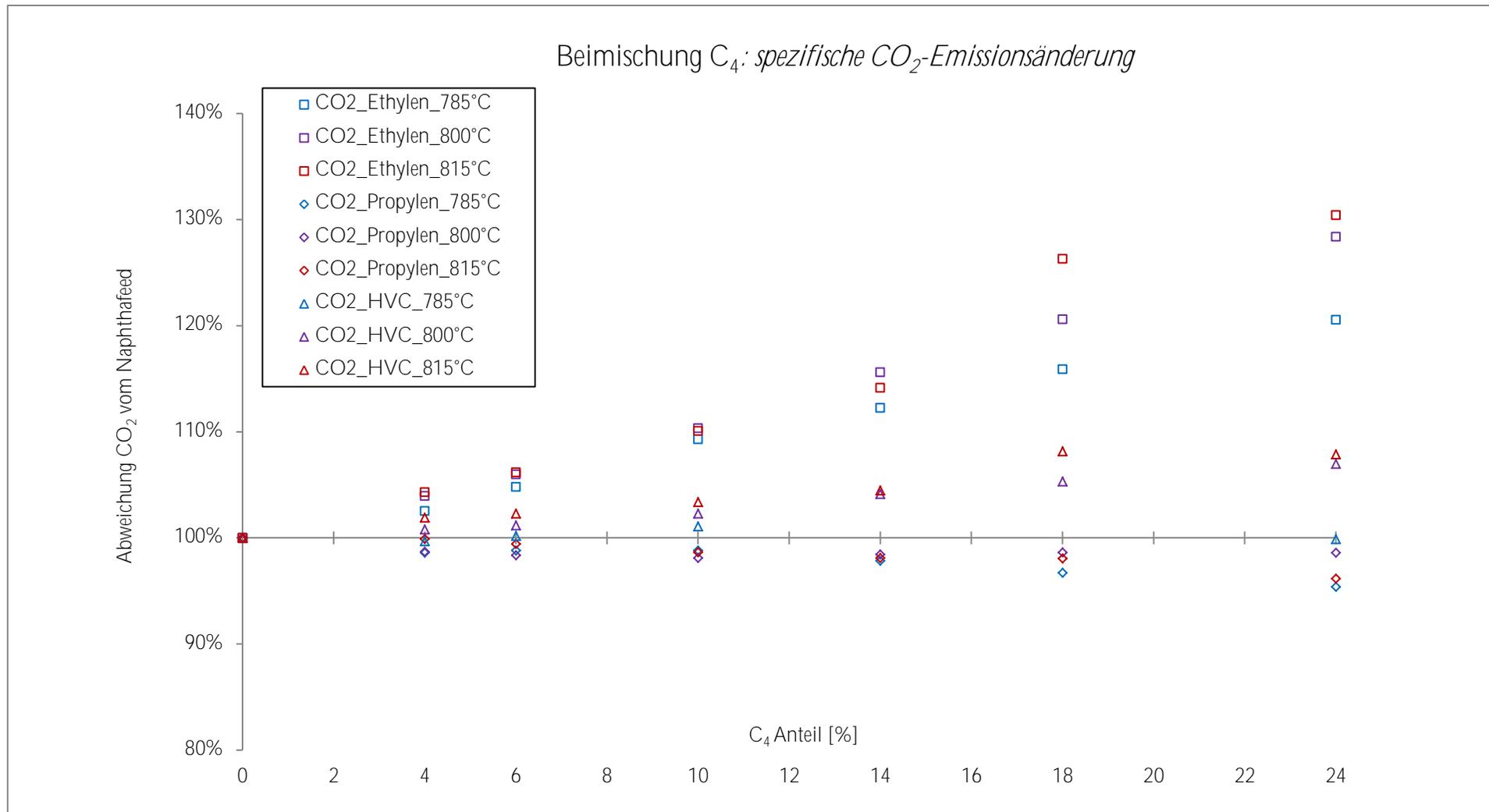


Abbildung 4-63: Änderung der spezifischen CO₂-Emissionen durch n-Butan Zugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Die Darstellung der CO₂-Emissionen ähnelt stark der des spezifischen Energieverbrauchs. Der Temperatureinfluss ist Ethylen ausgeprägt, mit steigender Temperatur nimmt auch der Treibhausgasanstieg zu. Dies belastet wiederum die CO₂-Bilanz der gesamten HVC's, welche bei höheren Temperaturen und einem Anstieg der C₄- Beimischung erhöht wird. Bei Propylen ist der Temperatureinfluss auf die spezifische CO₂-Emission gering.

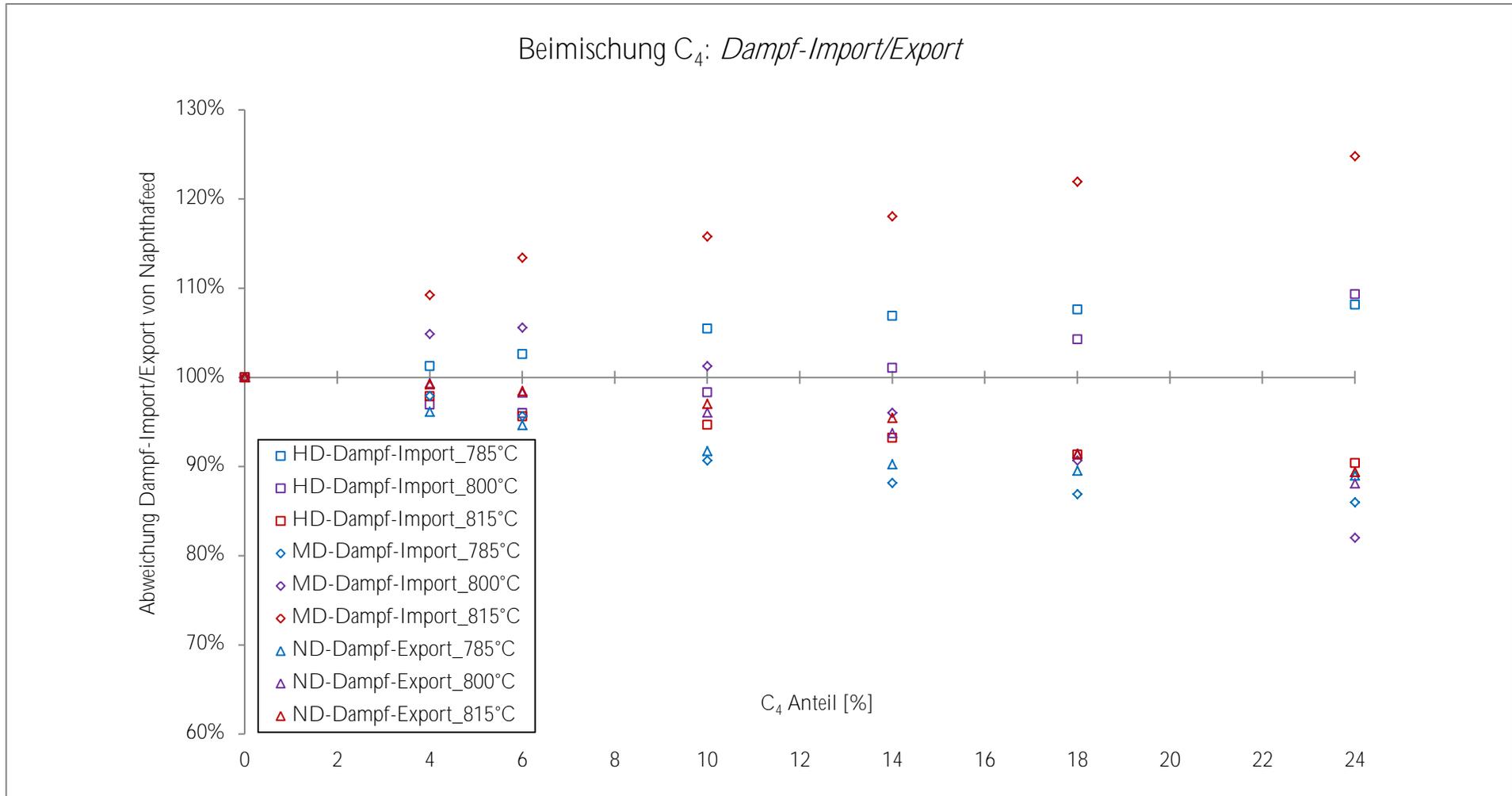


Abbildung 4-64: Änderung des Anlagen Dampf-Import/Export durch C₄ Zugabe zum Naphthaeinsatz bei verschiedenen Rohraustrittstemperaturen. Auffällig gegenüber den vorhergehenden Beimischungen ist, dass der HD-Dampf bei 815°C fällt und bei 800°C bis ca. 10% leicht fällt und danach steigt. Der Abfall bei 815°C ist dadurch zu erklären, dass die Reaktions-, Erwärmungs- und Verdampfungsenergie sich nur wenig ändert bei den verschiedenen Mischungsanteilen (dies ist anders als bei den vorangegangenen Mischungen, bei denen sich diese Werte stärker verändert haben) und mehr Energie für die Hochdruckdampferzeugung in den Öfen zur Verfügung steht. Bei 800°C und 10% C₄ wird mehr Mitteldruckdampf benötigt und weniger Hochdruckdampf benötigt, bei einer höheren Beimischung ändert sich die Verbrauchszuwachsrichtung. Der Niederdruckdampf-Export verhält sich nicht Temperatursensibel und fällt leicht bei Erhöhung der C₄ Beimischungen im Einsatz.

Die Zugabe einer unhydrierten C₄- Mischung zum Naphthaeinsatz bewirkt eine Verschiebung des Ausbeutevektors von Ethylen hin zu Propylen. Auf die Gesamtausbeute der HVC's hat das C₄ kaum einen Einfluss. Günstig wirkt sich die Ausbeuteverschiebung auf den spezifischen Energiebedarf sowie die CO₂-Emissionen des Propylen aus. Umgekehrt verhalten sich die spezifischen Werte des Ethylen, die ansteigen. Gesamt gesehen steigen die Emissionen des Treibhausgases bezogen auf alle HVC's. Die Dampfbilanzen unterliegen auffälligeren Schwankungen als bei den anderen Beimischungen. Konkret bedeutet das, dass sich der Hochdruckdampf-Import zu Gunsten des Mitteldruckdampf-Import bis zu einem Anteil von 10% C₄ senkt, bei höheren Anteilen dreht sich die Entwicklung um.

4.6.7 Zusammenfassung Leichtgasbeimischung

Das mittels Systemkonzept erstellte, detaillierte Modell der Anlage wurde mit Messwerten validiert, die insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Um die in der Aufgabenstellung geforderte Simulation mit reinem Naphtha durchführen zu können, wurde das Einsatzverteilungssystem vereinfacht, sodass nur mehr Naphtha einer bestimmten Zusammensetzung verwendet wird. Die Simulation mit reinem Naphtha ergab bei erhöhter Spaltrohraustrittstemperatur einen ebenfalls höheren spezifischen Energiebedarf für Propylen. Für die HVC's insgesamt wirkt sich die Temperaturerhöhung kaum auf den spezifischen Energiebedarf aus, da die erhöhte Gesamtproduktausbeute proportional mit dem erhöhten Gesamtenergiebedarf steigt.

Ausgehend vom Basisfall mit reinem Naphtha wurden in weiterer Folge Simulationen durchgeführt, bei denen zum Naphthaeinsatz Leichtgase beigemischt wurden. Die Auswirkungen auf Produktausbeuten, spezifischen Energieverbrauch sowie CO₂-Emission sind nachfolgend zusammengefasst.

Ausbeuten:

Die Steigerungen des Ethylengehalts bei Erhöhung der Ethanmenge im Einsatz, sowie die Steigerung des Propylens bei erhöhter Propanzugabe waren aufgrund von Literaturangaben zu erwarten. Umgekehrt ist eine Absenkung des Propylengehalts im Spaltgas bei erhöhter Ethanbeimengungen zu erkennen, sowie ein geringerer Ethylengehalt bei Propanzugabe. Das unhydrierte C₄ steigert die Propylenausbeute, senkt jedoch die Ethylenausbeute in den Spaltrohren. Eine n-Butan Zugabe bewirkt eine Erhöhung der Propylenausbeute, die Ethylenausbeute ist stark temperaturabhängig, je höher die Spaltgasaustrittstemperatur, desto mehr Ethylen ist im Spaltgas enthalten.

Spezifischer Energieverbrauch:

Es zeigt sich, dass bei Ethanzugabe nur der spezifische Energieverbrauch des Ethylen sinkt. Für Propylen sowie HVC's steigt der spez. Energieverbrauch. Aus energetischer Sicht ist eine Zugabe von Propan nicht zu empfehlen, da selbst der spezifische Energieverbrauch des Propylens ansteigt (trotz erhöhter Produktmengen). Die C₄-Mischung und das n-Butan senken den spezifischen Energieverbrauch des Propylen leicht, Grund dafür sind die höheren Produktmengen. Bei Ethylen und HVC's sind im Gegensatz dazu Steigerungen zu erkennen.

Spezifische CO₂-Emission:

Die spezifischen CO₂-Emissionen verhalten sich im Grunde analog zum Energieverbrauch. In den meisten Fällen steigen die Emissionen mit Zunahme der Leichtgasbeimischungen an. Für Ethylen ist bei Ethanzugabe und für Propylen ist bei C₄ Zugabe eine Senkung der spezifischen CO₂ Emission zu erkennen.

Dampf Import/Export:

Es ist zu erkennen, dass mit Erhöhung der Leichtgasbeimischungen mehr HD-Dampf und weniger MD-Dampf importiert werden muss. Der ND-Dampf-Export wird nur geringfügig weniger. Der erhöhte HD-Dampfimport liegt einerseits am Mehrverbrauch im Tieftemperaturteil und andererseits an der geringeren Produktion in den Öfen. Diese ist limitiert durch die vom Spaltgas abgegebene Wärmemenge, welche zur Verdampfung in den TLE-Wärmetauschern benutzt wird. Der Grund dafür ist der geringere Wärmeinhalt (geringere Wärmekapazität) leichter Kohlenwasserstoffe gegenüber schwereren. Die Senkung des Mitteldruckdampfverbrauches (Import) ist durch eine geringere Kondensatmenge und eine damit verbundene Umlaufmenge in der Spaltgaskompression zu erklären.

5 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass es mit Hilfe der allgemeinen, theoretischen Methode der Systemtechnik möglich ist, eine Struktur und Vorgehensweise zur Erstellung eines Modells einer komplexen Ethylenanlage (Naphtha Steam cracking, Front-end deethanizer) zu erschaffen. Das so erzeugte Modell ist in der Lage, den Energiehaushalt und die CO₂ - Emissionen der Anlage bei verschiedenen Einsatzzusammensetzungen zu berechnen.

Ethylenanlagen dienen der Erzeugung von großen Mengen an Olefinen, welche als petrochemische Grundprodukte Verwendung finden. Die Herstellung erfolgt durch die Methode des Steam cracking, bei dem die Umwandlung von gesättigten Kohlenwasserstoffen in ungesättigte, kurzkettige Olefine erfolgt. Die komplexe apparative Vernetzung der Anlagen macht es schwierig oder gar unmöglich Auswirkungen von einzelnen Betriebsänderungen auf den Gesamtenergieverbrauch zu ermitteln. Dies kann jedoch mit einem geeigneten Modell erfolgen, welches in der Lage ist, die Vorgänge in der Anlage ausreichend genau zu beschreiben. Um ein Modell einer solch komplexen Anlage zu erstellen, bedarf es einer strukturierten Vorgangsweise wie sie im Allgemeinen in der Systemtechnik beschrieben wird.

Die Anwendung der Systemtechnik zur Modellerstellung basiert auf zwei grundsätzlichen Vorgängen. Zum einen ist für die vorliegende Aufgabenstellung und des sich daraus ergebenden Problems eine allgemeine Vorgehensweise zur Problemlösung spezifiziert worden. Zum anderen ist, zur Strukturierung der komplexen hochintegrierten Anlage das Systemkonzept für eine Aufteilung des Gesamtsystems in verschiedene Teilsysteme zur Anwendung gekommen. Hierbei war es wichtig eine Einteilung der rückführenden Ströme in der Hauptebene des Modells, welche die Subebenen miteinander verbindet, zu treffen, um diese auf ein vernünftiges Maß zu reduzieren. Zu berücksichtigen war auch, dass die Funktionalität der Baugruppen der realen Anlage weitgehend erhalten bleiben soll.

Das Modell selbst ist eine statische Abbildung der realen Anlage und wurde mittels Prozesssimulationsprogramm PetroSim® erstellt. Die komplexen reaktionstechnischen Vorgänge wurden mit Hilfe des Ofenausbeuteprogrammes Spyro® berechnet, welches über eine Schnittstelle in der PetroSim® Programmoberfläche zur Verfügung stand. Erstellt wurde das Modell auf Basis eines umfangreichen Datenmaterials, validiert mit Hilfe eines dreitägigen Testlaufs der Anlage. Die dabei aufgenommenen Messwerte stimmen mit den Modellwerten im Bereich der Leichtgase (C₄-)sehr gut überein, bei den schwerer siedenden Komponenten sind Abweichung zu erkennen. Diese ergeben sich aus Fehlern bei der Auswahl der Realkomponenten auf Basis von Siedelinien, sowie durch Übersetzungsfehler durch die

Spyro®-Schnittstelle. Spyro® bildet vor allem höhermolekulare Kohlenwasserstoffe als Pseudokomponenten ab, welche im Modell wiederum durch fixe Splitfaktoren Realkomponenten zugeteilt werden. Dadurch entstehen Ungenauigkeiten, die durch Berechnungsfehler des Programms noch verstärkt werden können und sich dann dementsprechend in Apparaturen mit einem hohen Anteil an schwer siedenden Komponenten bemerkbar machen. Insbesondere die Sumpftemperaturen einiger Kolonnen sind im Modell höher als im Testlauf.

Die energiebereitstellenden Systeme (z.B. Dampfschienen, Kühlkreisläufe, Quenchwasserkreislauf) sind apparatetechnisch und somit stofflich getrennt von den Verbrauchern (z.B. Wärmetauschern) modelliert worden. Betrachtet man dazu exemplarisch den Kühlwasserkreislauf, so werden die benötigten Energiemengen der einzelnen Verbraucher summiert und einem Summenwärmetauscher übergeben und in weiterer Folge die Kühlwassermenge ermittelt. Die Berechnung der CO₂ - Emission erfolgt durch Summierung der Energiemengen im Modell der gesamten Anlage und der daraus resultierenden, zur Erzeugung dieser Energie notwendigen, Menge an Heizgas.

Mit Hilfe des Modells sind in weiterer Folge Simulationen durchgeführt worden, bei denen Leichtgase dem Naphthaeinsatz beigemischt worden sind. Die Anteile der Leichtgase sind auf maximal 24% begrenzt, um eine ausreichende Modellkonvergenz zu gewährleisten, da der grundlegende Aufbau der abgebildeten Anlage auf Basis eines Naphthaeinsatzes ausgelegt ist. Bei einem höheren Leichtgasanteil werden Apparaturen, welche vorwiegend schwere Komponenten verarbeiten, möglicherweise instabil und liefern falsche oder gar keine Ergebnisse. Zusätzlich sind aus Gründen der Stabilität und der Übersicht die Gesamtmenge, das Dampf/Kohlenwasserstoffverhältnis am Ofeneintritt, sowie die Verweilzeit gegenüber dem Basisfall unverändert geblieben. Zweck dieser Simulationen war die Untersuchung auf Auswirkungen im Bereich der Produktausbeuten und des Energieverbrauchs. Die vorgestellten Simulationen sind nur ein kleiner Teil der Anwendungsmöglichkeit des Modells, welches laufend bei der Klärung verschiedener Fragestellungen des Anlagenbetreibers eingesetzt wird und zu einem unverzichtbaren Werkzeug geworden ist.

6 Ausblick

In einem ersten Schritt sollte das vorliegende Modell mit weiteren Testläufen bei unterschiedlichen Betriebsweisen verifiziert werden, um Gültigkeit und Grenzen des Modells zu bestätigen. Dabei ist das Modellverhalten vor allem bei Variation der Spaltgasmengen und –Zusammensetzungen hinsichtlich Konvergenzverhalten und Übereinstimmung mit gemessenen Daten zu überprüfen.

Um die allgemeine Gültigkeit der Aussagen in Bezug auf unterschiedliche Bauweisen von Ethylenanlagen zu bestätigen, müssten mehrere Modelle verschiedener Anlagentypen miteinander mittels des vorgestellten Konzeptes erstellt und die Ergebnisse verglichen werden. Mit Hilfe dieser verifizierten Modelle ist der Einfluss folgender Größen auf den Energieverbrauch und die CO₂-Emission zu untersuchen:

- Spaltgasverweilzeit in den Ofenrohren
- Dampf/Kohlenwasserstoffverhältnisses im Spaltgasrohreingang
- Spaltgasrohreingangstemperatur
- Spaltgasrohrausgangstemperatur
- Gesamtmenge des Einsatzes

Ein wesentlicher Punkt der Modellierung von Ethylenanlagen ist die Zweiteilung in Ofensektion und Trennteil, die eine Optimierung schwierig macht. Besonders die Sensibilität der oben gelisteten Einflussgrößen in den Öfen hat großen Einfluss auf die Produktausbeuten und diese wiederum beeinflussen das gesamte Anlageverhalten des Trennteils maßgeblich. Aufgrund der Rückflüsse von Stoffströmen wie Propan oder Ethan aus dem Trennteil zurück in die Öfen, bildet sich ein sehr komplexes Verhalten aus, welches nur unter sehr großem rechnerischem Aufwand zu lösen ist. Mit Verbesserung und Voranschreiten der Möglichkeiten zur mathematischen Beschreibung der physikalischen und chemischen Vorgänge, der Handhabbarkeit der Modellierungssoftware als auch gesteigerten Rechenkapazitäten sollten sich der Berechnungsaufwand und die Ergebnisgenauigkeit in Zukunft verbessern.

Zur Erstellung von Anlagenmodellen mit Hilfe der Systemtechnik sei gesagt, dass sich diese aufgrund ihres allgemeinen Charakters wahrscheinlich ohne größere Schwierigkeiten auch auf andere komplexe Industrieanlagen anwenden lässt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency: Key World Energy Statistics 2010
- [2] Gerald A. Meehl: Combinations of Natural and Anthropogenic Forcings in Twentieth-Century Climate, *Journal of Climate* 2004 S. 3721-3727
- [3] Agenda 21, the Rio Declaration on Environment and Development, United Nations 1992
- [4] J. Banks: Handbook of Simulation, Wiley-Verlag 1998, S. 5ff
- [5] K. Hangos, I. Cameron Process Modelling and Model Analysis, Academic Press 2001
- [6] L. Puigjaner, G. Heyen: Computer Aided Process and Product Engineering, Wiley 2006
- [7] D. Braha, O. Maimon: The Design Process: Properties, Paradigms, and Structure, *IEEE Transactions On Systems, Man, And Cybernetics—Part A: Systems And Humans*, Vol. 27, No. 2, March 1997
- [8] J.C. Charpentier, T.F. McKenna: Managing complex systems: some trends for the future of chemical and process engineering, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 1617 – 1640
- [9] R. K. Cox., J. F. Smith, Y. Dimitratos: Can simulation technology enable a paradigm shift in process control? Modeling for the rest of us, *Computers and Chemical Engineering* 30 (2006) S. 1542–1552
- [10] P. M. Herder et al.: Challenges for process systems engineering in infrastructure design, *Computers and Chemical Engineering* 24 (2000) 1775-1780 Engineering
- [11] Biegler, Grossmann: Designing the process design process, Prentice Hall 1997
- [12] K-U. Klatt, W. Marquardt: Perspectives for process systems engineering—Personal views from academia and industry, *Computers & Chemical Engineering* Volume 33, Issue 3, 20 March 2009, S. 536–550
- [13] K. Ehrenspiel: Integrierte Produktentwicklung: Denkabläufe, Methodeneinsatz, Zusammenarbeit, Hanser Verlag 2009, S. 17
- [14] E. Blass: Entwicklung Verfahrenstechnischer Prozesse, Springer Verlag 1997, S. 23ff
- [15] G. Patzak: Systemtechnik – Planung komplexer innovativer Systeme, Springer-Verlag 1982
- [16] M. Bruns: Systemtechnik – Methoden der interdisziplinären Systementwicklung, Springer-Verlag 1991
- [17] C.W. Churchman: Einführung in die Systemanalyse, 1970
- [18] Ethylene, H. Zimmermann, R. Walzl, (2009) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Online Ausgabe (25.01.2012)
- [19] Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs; T. Ren, M. Patel, K. Blok, *Energy* 33 (2008) 817–833

- [20] G. F. Froment: Thermal Cracking For Olefins Production. Fundamentals And Their Application to Industrial Problems, Chemical Engineering science Vol. 36, 1981, Seiten1271-1282
- [21] T. Ren, M. Patel, K. Blok: Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes, Energy 31 (2006)S 425–451
- [22] European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC): Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry (2003)
- [23] J. Grootjans , V. Vanrysselberghe, W. Vermeiren: Integration of the Total Petrochemicals-UOP olefins conversion process into a naphtha steam cracker facility, Catalysis Today 106, (2005) 57–61
- [24] L. v. Bertalanffy: General System Theory, George Braziller Inc. 1976
- [25] W. Marquardt: Rechnergestützte Erstellung verfahrenstechnischer Prozessmodelle, Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) Nr. 1, S. 25-40
- [26] A. T. Bahill et al.: Re-evaluating Systems Engineering Concepts Using Systems Thinking, IEEE Transactions On Systems, Man, And Cybernetics—Part C: Applications And Reviews, Vol. 28, No. 4, November 1998
- [27] H. Schuler: Prozeßsimulation, VCH 1995
- [28] W.F. Daenzer u. F. Huber: Systems Engineering, Methodik und Praxis, Verlag Industrielle Organisation, 1994
- [29] G. Gruhn et al.: Systemverfahrenstechnik I, II; VEB, 1976 u. 1978
- [30] D. Dörner: Problemlösen als Informationsverarbeitung, Kohlhammer 1979
- [31] D. Dörner: Die Logik des Misslingens. Strategisches Denken in komplexen Situationen, Rowohlt 1989
- [32] G. Alfke, W. Irion, O. Neuwirth: Oil Refining (2009) Ullmann's Encyclopedia of Industrial
- [33] H. Möbus, D. Kaufmann: Koppelung von CFD und Prozesssimulation zur industriellen Auslegung von Spaltöfen und Olefinanlagen, Chemie Ingenieur Technik Volume 75 (2003)
- [34] T. Ren: Petrochemicals from Oil, Natural Gas, Coal and Biomass: Energy Use, Economics and Innovation, PhD-Thesis, 2010
- [35] Office of Integrated Analysis and Forecasting U.S. Department of Energy Washington, DC: International Energy Outlook 2009
- [36] Z. Qia, K. Sundmacher E. Steina, A. Kienlea, A. Kolaha: Reactive separation of isobutene from C4 crack fractions by catalytic distillation processes, Separation and Purification Technology, Volume 26, 2002, Seiten 147–163
- [37] Z. Leia, R. Zhou, Z. Duanb: Process improvement on separating C₄ by extractive distillation, Chemical Engineering Journal Volume 85, 2002, Seiten 379–386

- [38] M. Azhin, T. Kaghazchi, M. Rahmani: A review on olefin/paraffin separation using reversible chemical complexation technology, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 14, 2008, Seiten 622–638
- [39] G. L. Kaes: *Refinery Process Modelling*, First Edition (2000) Kaes Enterprises, Inc.
- [40] KBC, *PetroSim® 4.0 User Guide*
- [41] L. Kniel et al.: *Ethylene Keystone to the petrochemical industry*, 1980 S.70
- [42] www.omv.com (25.05.2012)
- [43] E. L. Mohundro: Overview on C2 and C3 Selective Hydrogenation in Ethylene Plants, 15th Ethylene Produces Conference, New Orleans, 2003
- [44] J. A. Alvesa et al.: Kinetic study of the selective catalytic hydrogenation of 1,3-butadiene in a mixture of n-butenes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 18, 2012, Seiten 1353–1365
- [45] S.P. Bressaa et al.: Analysis of operating variables on the performance of a reactor for total hydrogenation of olefins in a C3/C4 stream, *Chemical Engineering Journal*, Volume 92, 2003, Pages 41–54
- [46] S. J. Stanley, C. Sumner: Catalytic Distillation and Hydrogenation of Heavy Unsaturates in an Olefin Plant, US Patent Nr.: 5925799, 1999
- [47] D-Y. Peng, D. Robinson: A New Two-Constant Equation of State; *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 1976, 15 (1)
- [48] pers. Gespräch/Schriftverkehr mit Matthias Schütz (OMV AG), Schwechat am 23.05.2012
- [49] Heizöl Daten: Römpp online (26.07.2012)
- [50] Technik und Kosten der Kraft-Wärme-Kopplung bei GUD- und Dampfkraftwerken, VDI-Berichte Nr. 1495, 1999, S. 95 - 111
- [51] S-U. Parka, J-B. Lesourd: The efficiency of conventional fuel powerplants in South Korea: A comparison of parametric and non-parametric approaches: *International Journal of Production Economics*, Volume 63, Issue 1, 5 January 2000, Seite 59–67
- [52] E. Häsänen, V. Pohjola, M. Hahkala, R. Zilliacus, K. Wickström: Emissions from powerplants fueled by peat, coal, natural gas and oil, *Science of The Total Environment*, Volume 54, October 1986, Seite 29–51
- [53] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell.: *NBS - NRL steam tables : thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liq*; Hemisphere, 1984
- [54] L. A. Smith, R. P.: Prozess zur Herstellung von MTBE, Argonbright USChemical Research & Licensing Co., Pasadena, Tex., USA Patentnr.: DE69123223T2
- [55] MTBE: Römpp online (26.07.2012)

- [57] D. Seddon, G.J. Hutchings: Petrochemical Economics, 2010 Vol.8, Imperial College Press, London
- [58] T. Ren, B. Daniëlsb, M. K. Patela, K. Blok: Petrochemicals from oil, natural gas, coal and biomass: Production costs in 2030–2050; Resources, Conservation and Recycling Volume 53, Seiten 653–663
- [59] G.F. Froment et.al: Thermal Cracking of Light Hydrocarbons and Their Mixtures, AIChE Journal (Vol. 23, No. 1), 1977
- [60] P.D. Pacey and J. H. Purnell: Propylene from Paraffin Pyrolysis, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 11, No. 2, 1972
- [61] M. Ghashghaee, R. Karimzadeh: Multivariable optimization of thermal cracking severity, Chemical Engineering Research and Design, Volume 89, Seiten 1067–1077
- [62] M.Alliet Gaubert, P. Bourseau, M. Boudiba, G. Muratet: A general environment for steadystate process simulation structure and main features, Computers & Chemical Engineering, Volume 19 (1995) S 259–264
- [63] Integrated Design and Simulation of Chemical Processes Chapter 3: Steady state flowsheeting, Computer Aided Chemical Engineering Volume 13 (2003) S 59–112
- [63] R. L. Motard, M. Shacham, E.M. Rosen: Steady State Chemical Process Simulation, Aiche Journal Volume 21 Issue 3
- [65] G. H. Vogel: Process Development, 1. Fundamentals and Standard Course, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Online Ausgabe (25.01.2012)
- [66] Integrated Design and Simulation of Chemical Processes Chapter 2: Introduction in process simulation, Computer Aided Chemical Engineering Volume 13 (2003) S 33–58
Chemistry Online Ausgabe (27.01.2012)
- [67] Ethen: Roempp online, 05.09.2012
- [68] F.O. Rice, K.F. Herzfeld: The Thermal Decomposition Of Organic Compounds From the Standpoint Of Free Radicals. The Mechanism Of Some Chain Reactions, J. Am. Chem. Soc. 56, 1934
- [69] Selected Values of Physical and Thermodynamik Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press 1953
- [70] L.F. Albright et al. Pyrolysis Theory and Industrial Practice, Academic Press 1983
- [71] K.S. Pitzer: Thermodynamics of Gaseous Hydrocarbons, Journal of Chemical Physics, Volume 5, 1937
- [72] J.Chao B.J. Zwolinski: Ideal Gas Thermodynamic Properties of Ethylene and Propylene, J.Phys.Chem.Ref.Data, Volume 4, 197

8 Anhang

A.1 Einsatzzusammensetzung *Validierungsfall**Einsatzzusammensetzung im Validierungsfall in mol-Anteilen*

	[mol] - Anteil	M-Benzin	SR- Benzin	Restbenzin	KEP- C ₄	I-C ₅	S- Butan	Höflein	C ₃ /C ₄	REP- CBC	Restgas ges.	FCC C ₂	Rück- Ethylen	FCC C ₃
Hydrogen	0,1256	0,0000	0,1342	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1436	0,0111	0,0015	0,0679	0,0000
Nitrogen	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0494	0,0404	0,0209	0,0000
Oxygen	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0178	0,0131	0,0000	0,0000
H ₂ S	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Methane	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0049	0,0055	0,2673	0,0183	0,0317	0,0066	0,0000
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Acetylene	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0051	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ethylene	0,2230	0,0000	0,2803	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,3003	0,1716	0,5958	0,7599	0,0000
Ethane	0,0006	0,0000	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4768	0,0679	0,0304	0,1651	0,2045	0,0309	0,0000
Propadiene	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
M-Acetylene	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0053	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propylene	0,0051	0,0000	0,0044	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010	0,1037	0,0230	0,0783	0,0608	0,8027
Propane	0,2938	0,0000	0,2902	0,0165	0,0005	0,0000	0,3229	0,3577	0,0032	0,3818	0,0145	0,0522	0,1906	
VnylAcetlen	0,0451	0,0000	0,0386	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
13-Butadiene	0,0048	0,0000	0,0049	0,0000	0,0010	0,0000	0,0000	0,0002	0,0295	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
12-Butadiene	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1-Butene	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0001	0,0028	0,0072	0,0006	0,0020	0,0000	0,0002	0,0002
tr2-Butene	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0017	0,0023	0,0004	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000
cis2-Butene	0,1028	0,0000	0,1058	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0012	0,0015	0,0002	0,0009	0,0003	0,0000	0,0000
i-Butene	0,0035	0,0000	0,0033	0,0000	0,0363	0,0000	0,0010	0,0088	0,0119	0,0012	0,0029	0,0003	0,0003	0,0003
n-Butane	0,0005	0,0000	0,0003	0,3093	0,1677	0,6000	0,0776	0,3246	0,0024	0,0632	0,0016	0,0000	0,0001	0,0001
i-Butane	0,0000	0,0000	0,0000	0,2358	0,0000	0,4000	0,0660	0,1919	0,0007	0,0926	0,0099	0,0000	0,0061	0,0061
n-Pentane	0,0545	0,0000	0,0277	0,1061	0,0019	0,0000	0,0141	0,0052	0,0014	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Pentane	0,0097	0,0000	0,0074	0,1262	0,7916	0,0000	0,0185	0,0312	0,0009	0,0031	0,0018	0,0000	0,0000	0,0000
1-Pentene	0,0025	0,0000	0,0020	0,0000	0,0008	0,0000	0,0003	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
tr2-Pentene	0,0025	0,0000	0,0020	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
cis2-Pentene	0,0120	0,0000	0,0124	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2M-1-butene	0,0004	0,0000	0,0022	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2M-2-butene	0,0002	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3M-1-butene	0,0019	0,0000	0,0024	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
12Pentadiene	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0019	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1-tr3-C5==	0,0000	0,0000	0,0020	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0023	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2M-13-C4==	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cyclopentane	0,0000	0,0000	0,0015	0,0046	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cyclopentene	0,0005	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0069	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
13-CC5==	0,0001	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Benzene	0,0001	0,0273	0,0002	0,0062	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0302	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

[mol]-Anteil	M-Benzin	SR-Benzin	Restbenzin	KEP-C ₄	I-C ₅	S-Butan	Höflein	C ₃ /C ₄	REP-CBC	Restgas ges.	FCC C ₂	Rück-Ethylen	FCC C ₃
Toluene	0,0007	0,0220	0,0006	0,0105	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0140	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
m-Xylene	0,0000	0,0000	0,0000	0,0084	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0037	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
E-Benzene	0,0005	0,0000	0,0003	0,0023	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0008	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Styrene	0,0040	0,0000	0,0019	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0029	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Naphthalene	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0036	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cyclohexane	0,0000	0,1634	0,0000	0,0067	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000
2M1C5=	0,0044	0,0000	0,0023	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MCC5==	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1183	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
12-Hexdiene	0,0000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0048	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CC6=	0,0018	0,0000	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0228	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
23M-13-C4==	0,0121	0,0000	0,0071	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0824	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1Mcympentene	0,0476	0,0000	0,0328	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0151	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
14C6==	0,0118	0,0000	0,0121	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0070	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2M-2-pentene	0,0024	0,0000	0,0033	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0028	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1-Hexene	0,0002	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0075	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mcylopentan	0,0035	0,1533	0,0031	0,0086	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0377	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Hexane	0,0000	0,2408	0,0000	0,0468	0,0000	0,0000	0,0173	0,0000	0,0800	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000
2-Mpentane	0,0053	0,0090	0,0040	0,0786	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0547	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2Norbornene	0,0059	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0501	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2M-15-C6==	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0193	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1-Mcyhexen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Heptane	0,0021	0,1146	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0379	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2-Mhexane	0,0000	0,2632	0,0000	0,0153	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0235	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
23M-2-hexene	0,0006	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0130	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1-Octene	0,0017	0,0000	0,0008	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Octane	0,0002	0,0000	0,0001	0,0056	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0152	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2-Mheptane	0,0001	0,0061	0,0001	0,0078	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0116	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Nonane	0,0000	0,0000	0,0000	0,0031	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cumene	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-PBenzene	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Indene	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1058	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2-Moctane	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
m-MStyrene	0,0018	0,0000	0,0011	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1156	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2PHButene1	0,0002	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0245	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Decane	0,0002	0,0000	0,0001	0,0017	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
DicycloC5==	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2-Mnonane	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1(4EPH)2PhC2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0068	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1PhNaphthIn	0,0017	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2312	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
PyBi Rueck*	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1214	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Methanol	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ETBE	0,0015	0,0000	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3Mtr2pentene	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Summe	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

A.2 Zusammensetzung Ofenprodukt (815°) bei unterschiedlichen Ethaneinsatzmengen

Ofenaustrittszusammensetzung Ethan, 815°C Spaltgasrohraustritt

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen	9,76	9,83	9,90	9,97	10,05	10,13	10,22	10,31	10,41	10,51	10,61	10,72
Nitrogen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Oxygen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Methane	25,18	24,90	24,62	24,33	24,05	23,76	23,46	23,15	22,86	22,56	22,25	21,94
CO	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10
CO2	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Acetylene	0,37	0,36	0,36	0,36	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,34	0,34	0,34
Ethylene	30,46	30,43	30,40	30,38	30,35	30,32	30,29	30,27	30,24	30,21	30,19	30,16
Ethane	4,76	5,55	6,34	7,13	7,93	8,72	9,53	10,33	11,14	11,94	12,76	13,57
Propadiene	0,00	0,22	0,22	0,22	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18
M-Acetylene	0,00	0,22	0,22	0,22	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18
Propylene	10,65	10,46	10,28	10,09	9,89	9,70	9,51	9,31	9,11	8,91	8,71	8,51
Propane	0,32	0,32	0,32	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30	0,30	0,29	0,29	0,29
VnylAcetlen	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
13-Butadiene	0,00	1,21	1,19	1,16	1,14	1,12	1,10	1,07	1,05	1,03	1,00	0,98
12-Butadiene	0,00	1,21	1,19	1,16	1,14	1,12	1,10	1,07	1,05	1,03	1,00	0,98
1-Butene	0,00	0,65	0,63	0,61	0,60	0,58	0,56	0,55	0,53	0,51	0,50	0,48
tr2-Butene	0,00	0,19	0,18	0,18	0,17	0,17	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,14
cis2-Butene	0,00	0,19	0,18	0,18	0,17	0,17	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,14
i-Butene	1,24	1,22	1,19	1,17	1,14	1,12	1,09	1,07	1,04	1,01	0,99	0,96
n-Butane	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08
i-Butane	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
n-Pentane	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
i-Pentane	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1-Pentene	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
tr2-Pentene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
cis2-Pentene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2M-1-butene	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
2M-2-butene	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
3M-1-butene	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
12Pentadiene	0,00	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06
1-tr3-C5==	0,00	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06
2M-13-C4==	0,20	0,19	0,19	0,18	0,18	0,17	0,17	0,16	0,16	0,15	0,15	0,14
Cyclopentane	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Cyclopentene	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,10
13-CC5==	0,00	0,72	0,71	0,69	0,68	0,66	0,65	0,64	0,62	0,61	0,60	0,58
Benzene	6,65	6,54	6,42	6,30	6,18	6,05	5,93	5,81	5,68	5,56	5,43	5,31
Toluene	1,01	0,98	0,96	0,94	0,91	0,89	0,87	0,84	0,82	0,79	0,77	0,75
m-Xylene	0,17	0,17	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,14	0,14	0,13	0,13	0,12
E-Benzene	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Styrene	0,89	0,87	0,86	0,84	0,83	0,81	0,80	0,78	0,77	0,75	0,74	0,72

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene	0,00	0,68	0,66	0,65	0,64	0,62	0,61	0,59	0,58	0,56	0,55	0,53
Cyclohexane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2M1C5=	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3Mcympentene	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
MCC5==	0,12	0,12	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09
12-Hexdiene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CC6=	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
23M-13-C4==	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06
1Mcympentene	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
14C6==	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
2M-2-pentene	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1-Hexene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
tr3-Hexene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mcyclopentan	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Hexane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2-Mpentane	0,00	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
2Norborene	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
2M-15-C6==	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
1-Mcychexen	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
n-Heptane	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
2-Mhexane	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
23M-2-hexene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-Octene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Octane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2-Mheptane	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n-Nonane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cumene	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n-PBenzene	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1M2-EBenzene	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Indane	0,00	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05
Indene	0,39	0,38	0,38	0,37	0,36	0,35	0,35	0,34	0,33	0,32	0,31	0,30
2-Moctane	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
m-MStyrene	0,00	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05
2PHButene1	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n-Decane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DicycloC5==	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
2-Mnonane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1(4EPH)2PhC2	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1PhNaphthIn	0,00	0,40	0,39	0,38	0,38	0,37	0,36	0,35	0,35	0,34	0,33	0,32
PyBi Rueck*	6,91	0,53	0,52	0,51	0,50	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44	0,43
3Mtr2pentene	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
3-Mpentane	0,00	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A.3 Zusammensetzung Ofenprodukt (800°C) bei unterschiedlichen Ethaneinsatzmengen

Ofenaustrittszusammensetzung Ethan, 800°C Spaltgasrohraustritt

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen	8,78	8,82	8,86	8,90	8,95	9,00	9,05	9,11	9,16	9,23	9,29	9,36
Nitrogen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Oxygen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Methane	23,98	23,69	23,41	23,12	22,83	22,53	22,22	21,92	21,60	21,30	20,99	20,68
CO	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08
CO2	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Acetylene	0,29	0,29	0,29	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,27	0,27	0,27	0,27
Ethylene	30,14	30,06	29,98	29,90	29,81	29,73	29,65	29,56	29,48	29,39	29,30	29,20
Ethane	5,09	5,98	6,87	7,77	8,68	9,59	10,51	11,43	12,36	13,30	14,23	15,17
Propadiene	0,20	0,20	0,20	0,19	0,19	0,19	0,18	0,18	0,18	0,17	0,17	0,17
M-Acetylene	0,20	0,20	0,20	0,19	0,19	0,19	0,18	0,18	0,18	0,17	0,17	0,17
Propene	11,67	11,48	11,28	11,09	10,89	10,69	10,50	10,29	10,09	9,88	9,67	9,46
Propane	0,36	0,36	0,36	0,35	0,35	0,34	0,34	0,34	0,33	0,33	0,32	0,32
VnylAcetlen	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
13-Butadiene	1,30	1,27	1,25	1,23	1,21	1,18	1,16	1,14	1,11	1,09	1,07	1,04
12-Butadiene	1,30	1,27	1,25	1,23	1,21	1,18	1,16	1,14	1,11	1,09	1,07	1,04
1-Butene	0,85	0,83	0,81	0,79	0,77	0,75	0,73	0,71	0,69	0,67	0,65	0,63
tr2-Butene	0,23	0,23	0,22	0,22	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18
cis2-Butene	0,23	0,23	0,22	0,22	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18
i-Butene	1,45	1,42	1,40	1,37	1,34	1,32	1,29	1,26	1,23	1,21	1,18	1,15
n-Butane	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
i-Butane	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
n-Pentane	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06
i-Pentane	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04
1-Pentene	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
tr2-Pentene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
cis2-Pentene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2M-1-butene	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07
2M-2-butene	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
3M-1-butene	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
12Pentadiene	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
1-tr3-C5==	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
2M-13-C4==	0,24	0,23	0,23	0,22	0,22	0,21	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18	0,18
Cyclopentane	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
Cyclopentene	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14	0,14
13-CC5==	0,87	0,85	0,84	0,82	0,81	0,79	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70
Benzene	6,68	6,56	6,44	6,33	6,21	6,09	5,97	5,84	5,72	5,60	5,48	5,35
Toluene	0,95	0,92	0,90	0,88	0,86	0,83	0,81	0,79	0,77	0,75	0,72	0,70
m-Xylene	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13
E-Benzene	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Styrene	0,84	0,83	0,81	0,80	0,78	0,77	0,76	0,74	0,73	0,71	0,69	0,68

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene	0,64	0,62	0,61	0,60	0,58	0,57	0,56	0,54	0,53	0,52	0,50	0,49
Cyclohexane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2M1C5=	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
3Mcympentene	0,17	0,16	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12
MCC5==	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12-Hexdiene	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
CC6=	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,07
23M-13-C4==	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1Mcympentene	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
14C6==	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05
2M-2-pentene	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1-Hexene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
tr3-Hexene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mcylopentan	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Hexane	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09
2-Mpentane	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
2Norborene	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
2M-15-C6==	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1-Mcychexen	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n-Heptane	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06
2-Mhexane	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
23M-2-hexene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-Octene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Octane	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
2-Mheptane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Nonane	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cumene	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n-PBenzene	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1M2-EBenzene	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Indane	0,44	0,43	0,42	0,41	0,40	0,40	0,39	0,38	0,37	0,36	0,35	0,35
Indene	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
2-Moctane	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
m-MStyrene	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
2PHButene1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Decane	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
DicycloC5==	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2-Mnonane	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1(4EPH)2PhC2	0,37	0,36	0,36	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,29
1PhNaphthIn	0,51	0,50	0,49	0,48	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44	0,43	0,42	0,41
PyBi Rueck*	8,78	8,82	8,86	8,90	8,95	9,00	9,05	9,11	9,16	9,23	9,29	9,36
3Mtr2pentene	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
3-Mpentane	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A.4 Zusammensetzung Ofenprodukt (785°C) bei unterschiedlichen Ethaneinsatzmengen

Ofenaustrittszusammensetzung Ethan, 785°C Spaltgasrohraustritt

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen	7,83	7,79		7,73		7,93		7,98		8,04		8,12
Nitrogen	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
Oxygen	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
H2S	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
H2O	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
Methane	22,80	22,45		21,79		21,33		20,70		20,07		19,43
CO	0,08	0,08		0,08		0,08		0,07		0,07		0,07
CO2	0,01	0,01		0,01		0,01		0,01		0,01		0,01
Acetylene	0,23	0,23		0,23		0,22		0,22		0,22		0,21
Ethylene	29,79	29,65		29,36		29,11		28,83		28,53		28,23
Ethane	5,38	6,34		8,21		10,40		12,47		14,56		16,69
Propadiene	0,18	0,18		0,18		0,17		0,16		0,16		0,15
M-Acetylene	0,18	0,18		0,18		0,17		0,16		0,16		0,15
Propene	12,54	12,39		12,10		11,53		11,11		10,69		10,25
Propane	0,40	0,40		0,39		0,38		0,37		0,36		0,35
VnylAcetlen	0,04	0,04		0,04		0,04		0,04		0,04		0,04
13-Butadiene	1,35	1,34		1,31		1,24		1,19		1,14		1,09
12-Butadiene	1,35	1,34		1,31		1,24		1,19		1,14		1,09
1-Butene	1,04	1,02		1,00		0,93		0,88		0,84		0,79
tr2-Butene	0,28	0,28		0,27		0,25		0,24		0,23		0,22
cis2-Butene	0,28	0,28		0,27		0,25		0,24		0,23		0,22
i-Butene	1,63	1,62		1,58		1,49		1,44		1,38		1,32
n-Butane	0,16	0,16		0,16		0,15		0,15		0,14		0,14
i-Butane	0,04	0,04		0,04		0,04		0,04		0,03		0,03
n-Pentane	0,11	0,11		0,11		0,10		0,10		0,09		0,09
i-Pentane	0,08	0,08		0,08		0,07		0,07		0,07		0,06
1-Pentene	0,07	0,07		0,07		0,06		0,06		0,06		0,06
tr2-Pentene	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
cis2-Pentene	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
2M-1-butene	0,15	0,15		0,14		0,13		0,12		0,12		0,11
2M-2-butene	0,03	0,03		0,03		0,03		0,03		0,03		0,02
3M-1-butene	0,07	0,07		0,06		0,06		0,06		0,05		0,05
12Pentadiene	0,12	0,12		0,12		0,11		0,10		0,10		0,09
1-tr3-C5==	0,12	0,12		0,12		0,11		0,10		0,10		0,09
2M-13-C4==	0,27	0,26		0,25		0,24		0,23		0,22		0,20
Cyclopentane	0,04	0,04		0,04		0,04		0,04		0,04		0,04
Cyclopentene	0,23	0,23		0,23		0,21		0,20		0,19		0,19
13-CC5==	0,97	0,96		0,94		0,89		0,86		0,82		0,79
Benzene	6,71	6,60		6,39		6,12		5,88		5,64		5,39
Toluene	0,87	0,84		0,79		0,77		0,72		0,68		0,64
m-Xylene	0,17	0,16		0,16		0,15		0,14		0,13		0,12
E-Benzene	0,03	0,03		0,03		0,03		0,03		0,03		0,02
Styrene	0,80	0,79		0,76		0,73		0,71		0,68		0,65

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene	0,58	0,56		0,53		0,52		0,49		0,47		0,44
Cyclohexane	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
2M1C5=	0,01	0,01		0,01		0,00		0,00		0,00		0,00
3Mcympentene	0,02	0,02		0,02		0,01		0,01		0,01		0,01
MCC5==	0,21	0,21		0,20		0,18		0,17		0,16		0,15
12-Hexdiene	0,01	0,01		0,01		0,01		0,01		0,01		0,01
CC6=	0,04	0,04		0,03		0,03		0,03		0,03		0,03
23M-13-C4==	0,12	0,12		0,12		0,11		0,10		0,10		0,09
1Mcympentene	0,02	0,02		0,02		0,01		0,01		0,01		0,01
14C6==	0,02	0,02		0,02		0,02		0,01		0,01		0,01
2M-2-pentene	0,11	0,11		0,11		0,10		0,09		0,09		0,08
1-Hexene	0,01	0,02		0,02		0,01		0,01		0,01		0,01
tr3-Hexene	0,01	0,01		0,01		0,01		0,01		0,01		0,00
Mcylopentan	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
n-Hexane	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
2-Mpentane	0,19	0,19		0,19		0,17		0,17		0,16		0,15
2Norborene	0,03	0,03		0,03		0,02		0,02		0,02		0,02
2M-15-C6==	0,05	0,05		0,05		0,05		0,04		0,04		0,04
1-Mcychexen	0,07	0,07		0,06		0,06		0,05		0,05		0,05
n-Heptane	0,03	0,04		0,04		0,03		0,03		0,03		0,03
2-Mhexane	0,15	0,15		0,15		0,14		0,13		0,13		0,12
23M-2-hexene	0,02	0,02		0,02		0,01		0,01		0,01		0,01
1-Octene	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
n-Octane	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
2-Mheptane	0,03	0,04		0,04		0,03		0,03		0,03		0,03
n-Nonane	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
Cumene	0,02	0,02		0,02		0,01		0,01		0,01		0,01
n-PBenzene	0,02	0,02		0,02		0,01		0,01		0,01		0,01
1M2-EBenzene	0,02	0,02		0,02		0,01		0,01		0,01		0,01
Indane	0,06	0,06		0,06		0,05		0,05		0,05		0,04
Indene	0,48	0,48		0,46		0,44		0,42		0,40		0,39
2-Moctane	0,09	0,09		0,09		0,08		0,08		0,07		0,07
m-MStyrene	0,06	0,06		0,06		0,05		0,05		0,05		0,04
2PHButene1	0,01	0,01		0,01		0,01		0,01		0,01		0,01
n-Decane	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
DicycloC5==	0,01	0,01		0,01		0,01		0,01		0,01		0,01
2-Mnonane	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
1(4EP)2PhC2	0,02	0,02		0,02		0,02		0,02		0,02		0,02
1PhNaphthIn	0,34	0,33		0,32		0,31		0,29		0,28		0,27
PyBi Rueck*	0,49	0,48		0,47		0,45		0,43		0,41		0,39
3Mtr2pentene	0,04	0,04		0,04		0,04		0,04		0,03		0,03
3-Mpentane	0,19	0,19		0,19		0,17		0,17		0,16		0,15
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A.5 Zusammensetzung Ofenprodukt (815°C) bei unterschiedlichen Propaneinsatzmengen

Ofenaustrittszusammensetzung Propan, 815°C Spaltgasrohraustritt

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen		9,76	9,79		9,86		9,94		10,02			10,17
Nitrogen		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Oxygen		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
H2S		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
H2O		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Methane		25,45	25,45		25,45		25,44		25,46			25,46
CO		0,12	0,12		0,11		0,11		0,11			0,10
CO2		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Acetylene		0,36	0,36		0,36		0,36		0,35			0,35
Ethylene		30,22	30,09		29,83		29,57		29,31			28,94
Ethane		3,90	3,86		3,78		3,70		3,62			3,50
Propadiene		0,23	0,22		0,22		0,21		0,21			0,20
M-Acetylene		0,23	0,22		0,22		0,21		0,21			0,20
Propene		10,91	10,94		11,01		11,08		11,15			11,25
Propane		1,28	1,76		2,69		3,61		4,51			5,82
VnylAcetlen		0,05	0,05		0,05		0,04		0,04			0,04
13-Butadiene		1,21	1,19		1,15		1,11		1,07			1,01
12-Butadiene		1,21	1,19		1,15		1,11		1,07			1,01
1-Butene		0,67	0,66		0,64		0,63		0,61			0,59
tr2-Butene		0,19	0,18		0,18		0,17		0,16			0,15
cis2-Butene		0,19	0,18		0,18		0,17		0,16			0,15
i-Butene		1,22	1,20		1,16		1,13		1,09			1,03
n-Butane		0,09	0,09		0,09		0,08		0,08			0,07
i-Butane		0,04	0,04		0,05		0,06		0,07			0,08
n-Pentane		0,05	0,05		0,04		0,04		0,04			0,03
i-Pentane		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,02
1-Pentene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
tr2-Pentene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
cis2-Pentene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M-1-butene		0,06	0,06		0,06		0,06		0,06			0,05
2M-2-butene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
3M-1-butene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
12Pentadiene		0,08	0,08		0,08		0,08		0,07			0,07
1-tr3-C5==		0,08	0,08		0,08		0,08		0,07			0,07
2M-13-C4==		0,19	0,19		0,18		0,17		0,16			0,15
Cyclopentane		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
Cyclopentene		0,12	0,12		0,12		0,11		0,11			0,10
13-CC5==		0,71	0,70		0,67		0,64		0,61			0,57
Benzene		6,50	6,36		6,08		5,81		5,54			5,13
Toluene		0,99	0,96		0,92		0,87		0,83			0,76
m-Xylene		0,17	0,16		0,15		0,15		0,14			0,12
E-Benzene		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,02
Styrene		0,86	0,84		0,81		0,77		0,73			0,67

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene		0,67	0,65		0,62		0,58		0,54			0,49
Cyclohexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M1C5=		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
3Mcyccpentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
MCC5==		0,12	0,12		0,11		0,11		0,10			0,10
12-Hexdiene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
CC6=		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
23M-13-C4==		0,08	0,08		0,08		0,07		0,07			0,06
1Mcyccpentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
14C6==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2M-2-pentene		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
1-Hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
tr3-Hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Mcyclopentan		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Hexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mpentane		0,06	0,06		0,05		0,05		0,05			0,04
2Norborenene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2M-15-C6==		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
1-Mcychexen		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
n-Heptane		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,00
2-Mhexane		0,04	0,04		0,03		0,03		0,03			0,03
23M-2-hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1-Octene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Octane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mheptane		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,00
n-Nonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Cumene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-PBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1M2-EBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Indane		0,07	0,07		0,06		0,06		0,06			0,05
Indene		0,38	0,37		0,35		0,33		0,31			0,29
2-Moctane		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
m-MStyrene		0,07	0,07		0,06		0,06		0,06			0,05
2PHButene1		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-Decane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
DicycloC5==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mnonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1(4EPh)2PhC2		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1PhNaphthIn		0,40	0,39		0,37		0,35		0,33			0,30
PyBi Rueck*		0,53	0,52		0,49		0,47		0,45			0,41
3Mtr2pentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
3-Mpentane		0,06	0,06		0,05		0,05		0,05			0,04
Summe		100,00	100,00		100,00		100,00		100,00			100,00

A.6 Zusammensetzung Ofenprodukt (800°C) bei unterschiedlichen Propaneinsatzmengen

Ofenaustrittszusammensetzung Propan, 800°C Spaltgasrohraustritt

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen	8,78	8,80		8,85		8,91		8,98		9,10		
Nitrogen	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
Oxygen	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
H2S	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
H2O	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
Methane	24,20	24,17		24,10		24,04		23,98		23,89		23,89
CO	0,10	0,10		0,10		0,09		0,09		0,08		0,08
CO2	0,01	0,01		0,01		0,01		0,01		0,01		0,01
Acetylene	0,29	0,29		0,28		0,28		0,28		0,27		0,27
Ethylene	29,88	29,71		29,37		29,03		28,69		28,19		28,19
Ethane	4,12	4,07		3,98		3,89		3,80		3,67		3,67
Propadiene	0,20	0,20		0,20		0,19		0,19		0,18		0,18
M-Acetylene	0,20	0,20		0,20		0,19		0,19		0,18		0,18
Propene	11,91	11,93		11,98		12,02		12,06		12,12		12,12
Propane	1,55	2,13		3,30		4,46		5,60		7,30		7,30
VnylAcetlen	0,04	0,04		0,04		0,04		0,04		0,04		0,04
13-Butadiene	1,27	1,25		1,21		1,16		1,12		1,05		1,05
12-Butadiene	1,27	1,25		1,21		1,16		1,12		1,05		1,05
1-Butene	0,84	0,83		0,81		0,78		0,76		0,72		0,72
tr2-Butene	0,23	0,23		0,22		0,21		0,20		0,19		0,19
cis2-Butene	0,23	0,23		0,22		0,21		0,20		0,19		0,19
i-Butene	1,43	1,41		1,37		1,32		1,28		1,21		1,21
n-Butane	0,12	0,12		0,12		0,11		0,10		0,10		0,10
i-Butane	0,05	0,05		0,07		0,08		0,09		0,11		0,11
n-Pentane	0,07	0,07		0,07		0,06		0,06		0,06		0,06
i-Pentane	0,05	0,05		0,05		0,05		0,04		0,04		0,04
1-Pentene	0,04	0,04		0,04		0,04		0,04		0,03		0,03
tr2-Pentene	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
cis2-Pentene	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
2M-1-butene	0,10	0,10		0,09		0,09		0,09		0,08		0,08
2M-2-butene	0,02	0,02		0,02		0,02		0,01		0,01		0,01
3M-1-butene	0,04	0,04		0,04		0,04		0,04		0,03		0,03
12Pentadiene	0,10	0,10		0,09		0,09		0,08		0,08		0,08
1-tr3-C5==	0,10	0,10		0,09		0,09		0,08		0,08		0,08
2M-13-C4==	0,23	0,23		0,22		0,21		0,20		0,18		0,18
Cyclopentane	0,03	0,03		0,03		0,03		0,02		0,02		0,02
Cyclopentene	0,17	0,16		0,16		0,15		0,14		0,13		0,13
13-CC5==	0,85	0,83		0,80		0,76		0,73		0,68		0,68
Benzene	6,52	6,38		6,11		5,84		5,57		5,16		5,16
Toluene	0,92	0,90		0,86		0,82		0,77		0,71		0,71
m-Xylene	0,17	0,16		0,15		0,15		0,14		0,12		0,12
E-Benzene	0,03	0,03		0,03		0,03		0,03		0,02		0,02
Styrene	0,82	0,80		0,76		0,73		0,69		0,63		0,63

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene		0,62	0,60		0,57		0,53		0,50			0,45
Cyclohexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M1C5=		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
3Mcympentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
MCC5==		0,16	0,16		0,15		0,15		0,14			0,13
12-Hexdiene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,00
CC6=		0,03	0,03		0,02		0,02		0,02			0,02
23M-13-C4==		0,10	0,10		0,10		0,09		0,09			0,08
1Mcympentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
14C6==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2M-2-pentene		0,06	0,06		0,06		0,06		0,05			0,05
1-Hexene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,00
tr3-Hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Mcyclopentan		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Hexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mpentane		0,11	0,11		0,10		0,10		0,09			0,08
2Norborene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
2M-15-C6==		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
1-Mcyhexen		0,04	0,04		0,04		0,03		0,03			0,03
n-Heptane		0,02	0,02		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mhexane		0,08	0,08		0,07		0,07		0,06			0,06
23M-2-hexene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1-Octene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Octane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mheptane		0,02	0,02		0,02		0,01		0,01			0,01
n-Nonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Cumene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-PBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1M2-EBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Indane		0,06	0,06		0,06		0,06		0,05			0,05
Indene		0,42	0,41		0,40		0,38		0,36			0,33
2-Moctane		0,04	0,04		0,04		0,03		0,03			0,03
m-MStyrene		0,06	0,06		0,06		0,06		0,05			0,05
2PHButene1		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-Decane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
DicycloC5==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mnonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1(4EPh)2PhC2		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1PhNaphthIn		0,36	0,35		0,33		0,32		0,30			0,28
PyBi Rueck*		0,50	0,49		0,47		0,44		0,42			0,39
3Mtr2pentene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
3-Mpentane		0,11	0,11		0,10		0,10		0,09			0,08
Summe		100,00	100,00		100,00		100,00		100,00			100,00

A.7 Zusammensetzung Ofenprodukt (785°C) bei unterschiedlichen Propaneinsatzmengen

Ofenaustrittszusammensetzung Propan, 785°C Spaltgasrohraustritt

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen	7,84	7,85			7,88			7,92		7,96		8,05
Nitrogen	0,00	0,00			0,00			0,00		0,00		0,00
Oxygen	0,00	0,00			0,00			0,00		0,00		0,00
H2S	0,00	0,00			0,00			0,00		0,00		0,00
H2O	0,00	0,00			0,00			0,00		0,00		0,00
Methane	22,97	22,91			22,78			22,65		22,53		22,34
CO	0,08	0,08			0,08			0,08		0,07		0,07
CO2	0,01	0,01			0,01			0,01		0,01		0,01
Acetylene	0,23	0,23			0,23			0,22		0,22		0,22
Ethylene	29,51	29,29			28,88			28,45		28,03		27,40
Ethane	4,30	4,25			4,15			4,05		3,95		3,80
Propadiene	0,18	0,18			0,17			0,17		0,17		0,16
M-Acetylene	0,18	0,18			0,17			0,17		0,17		0,16
Propene	12,75	12,76			12,77			12,78		12,78		12,78
Propane	1,82	2,53			3,94			5,35		6,76		8,86
VnylAcetlen	0,04	0,04			0,04			0,04		0,04		0,03
13-Butadiene	1,33	1,30			1,26			1,21		1,16		1,09
12-Butadiene	1,33	1,30			1,26			1,21		1,16		1,09
1-Butene	1,02	1,01			0,98			0,94		0,91		0,86
tr2-Butene	0,27	0,27			0,26			0,25		0,24		0,23
cis2-Butene	0,27	0,27			0,26			0,25		0,24		0,23
i-Butene	1,61	1,59			1,54			1,50		1,45		1,37
n-Butane	0,16	0,15			0,15			0,14		0,13		0,12
i-Butane	0,06	0,07			0,08			0,10		0,12		0,14
n-Pentane	0,11	0,10			0,10			0,09		0,09		0,08
i-Pentane	0,07	0,07			0,07			0,07		0,06		0,06
1-Pentene	0,07	0,06			0,06			0,06		0,06		0,05
tr2-Pentene	0,00	0,00			0,00			0,00		0,00		0,00
cis2-Pentene	0,00	0,00			0,00			0,00		0,00		0,00
2M-1-butene	0,14	0,14			0,13			0,13		0,12		0,11
2M-2-butene	0,03	0,03			0,03			0,03		0,03		0,02
3M-1-butene	0,06	0,06			0,06			0,06		0,06		0,05
12Pentadiene	0,12	0,11			0,11			0,10		0,10		0,09
1-tr3-C5==	0,12	0,11			0,11			0,10		0,10		0,09
2M-13-C4==	0,26	0,26			0,24			0,23		0,22		0,21
Cyclopentane	0,04	0,04			0,04			0,04		0,04		0,03
Cyclopentene	0,22	0,22			0,21			0,20		0,19		0,18
13-CC5==	0,95	0,93			0,89			0,85		0,81		0,76
Benzene	6,55	6,42			6,15			5,88		5,60		5,20
Toluene	0,85	0,83			0,79			0,75		0,71		0,65
m-Xylene	0,16	0,16			0,15			0,14		0,14		0,12
E-Benzene	0,03	0,03			0,03			0,03		0,03		0,02
Styrene	0,78	0,77			0,73			0,69		0,66		0,61

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene		0,56	0,54		0,51		0,48		0,45			0,41
Cyclohexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M1C5=		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
3Mcympentene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,01			0,01
MCC5==		0,21	0,20		0,19		0,18		0,17			0,16
12-Hexdiene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
CC6=		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
23M-13-C4==		0,12	0,12		0,11		0,11		0,10			0,09
1Mcympentene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,01			0,01
14C6==		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
2M-2-pentene		0,10	0,10		0,10		0,09		0,09			0,08
1-Hexene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
tr3-Hexene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,00
Mcyclopentan		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Hexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mpentane		0,18	0,18		0,17		0,16		0,16			0,14
2Norborene		0,03	0,03		0,02		0,02		0,02			0,02
2M-15-C6==		0,05	0,05		0,05		0,05		0,04			0,04
1-Mcychexen		0,06	0,06		0,06		0,06		0,05			0,05
n-Heptane		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
2-Mhexane		0,14	0,14		0,13		0,13		0,12			0,11
23M-2-hexene		0,02	0,02		0,01		0,01		0,01			0,01
1-Octene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Octane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mheptane		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
n-Nonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Cumene		0,02	0,02		0,01		0,01		0,01			0,01
n-PBenzene		0,02	0,02		0,01		0,01		0,01			0,01
1M2-EBenzene		0,02	0,02		0,01		0,01		0,01			0,01
Indane		0,06	0,06		0,05		0,05		0,05			0,04
Indene		0,47	0,46		0,44		0,42		0,40			0,37
2-Moctane		0,08	0,08		0,08		0,07		0,07			0,06
m-MStyrene		0,06	0,06		0,05		0,05		0,05			0,04
2PHButene1		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-Decane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
DicycloC5==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mnonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1(4EPh)2PhC2		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
1PhNaphthIn		0,33	0,32		0,31		0,29		0,28			0,25
PyBi Rueck*		0,48	0,47		0,45		0,43		0,41			0,38
3Mtr2pentene		0,04	0,04		0,04		0,03		0,03			0,03
3-Mpentane		0,18	0,18		0,17		0,16		0,16			0,14
Summe		100,00	100,00		100,00		100,00		100,00			100,00

A.8 Zusammensetzung Ofenprodukt (815°C) bei unterschiedlichen n-Butaneinsatzmengen

Ofenaustrittszusammensetzung n-Butan, 815°C Spaltgasrohraustritt

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen	9,76	9,78			9,85		9,91		9,97			10,06
Nitrogen	0,00	0,00			0,00		0,00		0,00			0,00
Oxygen	0,00	0,00			0,00		0,00		0,00			0,00
H2S	0,00	0,00			0,00		0,00		0,00			0,00
H2O	0,00	0,00			0,00		0,00		0,00			0,00
Methane	25,59	25,66			25,79		25,93		26,08			26,30
CO	0,12	0,12			0,12		0,11		0,11			0,11
CO2	0,01	0,01			0,01		0,01		0,01			0,01
Acetylene	0,37	0,36			0,36		0,36		0,36			0,35
Ethylene	30,51	30,51			30,55		30,58		30,61			30,68
Ethane	3,93	3,91			3,86		3,82		3,79			3,74
Propadiene	0,23	0,22			0,21		0,21		0,20			0,19
M-Acetylene	0,23	0,22			0,21		0,21		0,20			0,19
Propene	10,94	11,00			11,11		11,22		11,33			11,49
Propane	0,32	0,32			0,31		0,31		0,30			0,30
VnylAcetlen	0,05	0,05			0,05		0,04		0,04			0,04
13-Butadiene	1,21	1,19			1,15		1,11		1,07			1,02
12-Butadiene	1,21	1,19			1,15		1,11		1,07			1,02
1-Butene	0,68	0,67			0,67		0,67		0,67			0,67
tr2-Butene	0,19	0,19			0,19		0,19		0,19			0,19
cis2-Butene	0,19	0,19			0,19		0,19		0,19			0,19
i-Butene	1,19	1,15			1,08		1,02		0,95			0,86
n-Butane	0,72	1,01			1,57		2,07		2,54			3,18
i-Butane	0,02	0,02			0,02		0,02		0,02			0,02
n-Pentane	0,05	0,04			0,04		0,04		0,03			0,03
i-Pentane	0,03	0,03			0,03		0,02		0,02			0,02
1-Pentene	0,02	0,02			0,02		0,02		0,02			0,02
tr2-Pentene	0,00	0,00			0,00		0,00		0,00			0,00
cis2-Pentene	0,00	0,00			0,00		0,00		0,00			0,00
2M-1-butene	0,06	0,06			0,06		0,05		0,05			0,05
2M-2-butene	0,01	0,01			0,01		0,01		0,01			0,00
3M-1-butene	0,02	0,02			0,02		0,02		0,02			0,02
12Pentadiene	0,08	0,08			0,08		0,08		0,07			0,07
1-tr3-C5==	0,08	0,08			0,08		0,08		0,07			0,07
2M-13-C4==	0,19	0,18			0,17		0,16		0,15			0,13
Cyclopentane	0,02	0,02			0,02		0,01		0,01			0,01
Cyclopentene	0,12	0,12			0,12		0,12		0,12			0,11
13-CC5==	0,71	0,69			0,66		0,63		0,61			0,57
Benzene	6,43	6,26			5,93		5,61		5,30			4,84
Toluene	0,98	0,96			0,91		0,86		0,81			0,74
m-Xylene	0,17	0,16			0,15		0,14		0,13			0,12
E-Benzene	0,03	0,03			0,03		0,03		0,03			0,02
Styrene	0,86	0,84			0,79		0,75		0,71			0,65

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene		0,66	0,64		0,60		0,56		0,52			0,47
Cyclohexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M1C5=		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
3Mcympentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
MCC5==		0,12	0,12		0,11		0,11		0,10			0,09
12-Hexdiene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
CC6=		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
23M-13-C4==		0,08	0,08		0,07		0,07		0,06			0,06
1Mcympentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
14C6==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2M-2-pentene		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,02
1-Hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
tr3-Hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Mcyclopentan		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Hexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mpentane		0,05	0,05		0,05		0,04		0,04			0,03
2Norborene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2M-15-C6==		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
1-Mcychexen		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
n-Heptane		0,01	0,01		0,01		0,00		0,00			0,00
2-Mhexane		0,03	0,03		0,03		0,03		0,02			0,02
23M-2-hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1-Octene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Octane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mheptane		0,01	0,01		0,01		0,00		0,00			0,00
n-Nonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Cumene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-PBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1M2-EBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Indane		0,07	0,07		0,06		0,06		0,06			0,05
Indene		0,37	0,36		0,34		0,31		0,29			0,26
2-Moctane		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
m-MStyrene		0,07	0,07		0,06		0,06		0,06			0,05
2PHButene1		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-Decane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
DicycloC5==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mnonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1(4EPh)2PhC2		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1PhNaphthIn		0,39	0,38		0,36		0,34		0,32			0,29
PyBi Rueck*		0,53	0,51		0,49		0,46		0,43			0,40
3Mtr2pentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
3-Mpentane		0,05	0,05		0,05		0,04		0,04			0,03
Summe		100,00	100,00		100,00		100,00		100,00			100,00

A.9 Zusammensetzung Ofenprodukt (800°C) bei unterschiedlichen n-Butaneinsatzmengen

Ofenaustrittszusammensetzung n-Butan, 800°C Spaltgasrohraustritt

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen		8,78	8,79		8,83		8,88		8,92			8,99
Nitrogen		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Oxygen		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
H2S		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
H2O		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Methane		24,35	24,40		24,48		24,59		24,70			24,87
CO		0,10	0,10		0,10		0,09		0,09			0,09
CO2		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Acetylene		0,29	0,29		0,28		0,28		0,28			0,27
Ethylene		30,11	30,06		29,97		29,88		29,80			29,70
Ethane		4,15	4,13		4,08		4,03		3,99			3,93
Propadiene		0,20	0,20		0,19		0,19		0,18			0,17
M-Acetylene		0,20	0,20		0,19		0,19		0,18			0,17
Propene		11,99	12,06		12,19		12,32		12,45			12,64
Propane		0,36	0,36		0,35		0,34		0,34			0,33
VnylAcetlen		0,04	0,04		0,04		0,04		0,04			0,04
13-Butadiene		1,27	1,25		1,20		1,16		1,12			1,06
12-Butadiene		1,27	1,25		1,20		1,16		1,12			1,06
1-Butene		0,86	0,85		0,84		0,83		0,82			0,81
tr2-Butene		0,24	0,24		0,23		0,23		0,23			0,23
cis2-Butene		0,24	0,24		0,23		0,23		0,23			0,23
i-Butene		1,40	1,36		1,29		1,21		1,14			1,04
n-Butane		0,98	1,39		2,16		2,89		3,58			4,53
i-Butane		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
n-Pentane		0,07	0,07		0,06		0,06		0,05			0,05
i-Pentane		0,05	0,05		0,04		0,04		0,04			0,03
1-Pentene		0,04	0,04		0,04		0,04		0,04			0,04
tr2-Pentene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
cis2-Pentene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M-1-butene		0,10	0,10		0,09		0,08		0,08			0,07
2M-2-butene		0,02	0,02		0,02		0,01		0,01			0,01
3M-1-butene		0,04	0,04		0,04		0,04		0,03			0,03
12Pentadiene		0,10	0,10		0,09		0,09		0,08			0,08
1-tr3-C5==		0,10	0,10		0,09		0,09		0,08			0,08
2M-13-C4==		0,23	0,22		0,21		0,20		0,19			0,17
Cyclopentane		0,03	0,03		0,03		0,02		0,02			0,02
Cyclopentene		0,17	0,16		0,16		0,15		0,15			0,14
13-CC5==		0,84	0,82		0,78		0,75		0,71			0,66
Benzene		6,46	6,29		5,97		5,65		5,34			4,88
Toluene		0,92	0,90		0,85		0,81		0,76			0,70
m-Xylene		0,17	0,16		0,15		0,14		0,13			0,12
E-Benzene		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,02
Styrene		0,81	0,79		0,75		0,71		0,67			0,61

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene		0,61	0,59		0,55		0,52		0,48			0,43
Cyclohexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M1C5=		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
3Mcympentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
MCC5==		0,16	0,16		0,15		0,14		0,14			0,13
12-Hexdiene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
CC6=		0,03	0,03		0,02		0,02		0,02			0,02
23M-13-C4==		0,10	0,10		0,09		0,09		0,08			0,07
1Mcympentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
14C6==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2M-2-pentene		0,06	0,06		0,06		0,05		0,05			0,04
1-Hexene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,00			0,00
tr3-Hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Mcyclopentan		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Hexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mpentane		0,11	0,10		0,09		0,08		0,08			0,07
2Norborene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
2M-15-C6==		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,02
1-Mcychexen		0,04	0,04		0,04		0,03		0,03			0,03
n-Heptane		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mhexane		0,07	0,07		0,06		0,06		0,05			0,05
23M-2-hexene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,00			0,00
1-Octene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Octane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mheptane		0,02	0,02		0,01		0,01		0,01			0,01
n-Nonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Cumene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-PBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1M2-EBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Indane		0,06	0,06		0,06		0,06		0,05			0,05
Indene		0,42	0,40		0,38		0,35		0,33			0,29
2-Moctane		0,04	0,04		0,03		0,03		0,03			0,02
m-MStyrene		0,06	0,06		0,06		0,06		0,05			0,05
2PHButene1		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-Decane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
DicycloC5==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mnonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1(4EPh)2PhC2		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1PhNaphthIn		0,36	0,35		0,33		0,31		0,29			0,27
PyBi Rueck*		0,50	0,48		0,46		0,43		0,41			0,37
3Mtr2pentene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
3-Mpentane		0,11	0,10		0,09		0,08		0,08			0,07
Summe		100,00	100,00		100,00		100,00		100,00			100,00

A.10 Zusammensetzung Ofenprodukt (785°C) bei unterschiedlichen n-Butaneinsatzmengen

Ofenaustrittszusammensetzung n-Butan, 785°C Spaltgasrohraustritt

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen	7,83	7,84		7,86		7,88		7,91		7,96		7,96
Nitrogen	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
Oxygen	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
H2S	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
H2O	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
Methane	23,12	23,15		23,18		23,24		23,30		23,41		23,41
CO	0,08	0,08		0,08		0,08		0,07		0,07		0,07
CO2	0,01	0,01		0,01		0,01		0,01		0,01		0,01
Acetylene	0,23	0,23		0,23		0,22		0,22		0,21		0,21
Ethylene	29,68	29,56		29,35		29,14		28,93		28,65		28,65
Ethane	4,33	4,31		4,25		4,20		4,15		4,08		4,08
Propadiene	0,18	0,18		0,17		0,17		0,16		0,15		0,15
M-Acetylene	0,18	0,18		0,17		0,17		0,16		0,15		0,15
Propene	12,87	12,94		13,07		13,20		13,33		13,52		13,52
Propane	0,40	0,39		0,38		0,38		0,37		0,36		0,36
VnylAcetlen	0,04	0,04		0,04		0,04		0,04		0,03		0,03
13-Butadiene	1,32	1,30		1,25		1,20		1,16		1,09		1,09
12-Butadiene	1,32	1,30		1,25		1,20		1,16		1,09		1,09
1-Butene	1,04	1,03		1,01		0,99		0,98		0,95		0,95
tr2-Butene	0,28	0,28		0,28		0,27		0,27		0,26		0,26
cis2-Butene	0,28	0,28		0,28		0,27		0,27		0,26		0,26
i-Butene	1,58	1,54		1,47		1,39		1,32		1,21		1,21
n-Butane	1,27	1,80		2,83		3,82		4,75		6,08		6,08
i-Butane	0,04	0,04		0,04		0,04		0,03		0,03		0,03
n-Pentane	0,10	0,10		0,09		0,09		0,08		0,07		0,07
i-Pentane	0,07	0,07		0,07		0,06		0,06		0,05		0,05
1-Pentene	0,07	0,06		0,06		0,06		0,06		0,05		0,05
tr2-Pentene	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
cis2-Pentene	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00
2M-1-butene	0,14	0,14		0,13		0,12		0,11		0,10		0,10
2M-2-butene	0,03	0,03		0,03		0,02		0,02		0,02		0,02
3M-1-butene	0,06	0,06		0,06		0,06		0,05		0,05		0,05
12Pentadiene	0,12	0,11		0,11		0,10		0,10		0,09		0,09
1-tr3-C5==	0,12	0,11		0,11		0,10		0,10		0,09		0,09
2M-13-C4==	0,26	0,25		0,24		0,23		0,21		0,20		0,20
Cyclopentane	0,04	0,04		0,04		0,03		0,03		0,03		0,03
Cyclopentene	0,22	0,22		0,21		0,20		0,19		0,18		0,18
13-CC5==	0,94	0,92		0,88		0,84		0,79		0,74		0,74
Benzene	6,49	6,33		6,01		5,69		5,38		4,93		4,93
Toluene	0,85	0,82		0,78		0,74		0,70		0,64		0,64
m-Xylene	0,16	0,16		0,15		0,14		0,13		0,12		0,12
E-Benzene	0,03	0,03		0,03		0,03		0,02		0,02		0,02
Styrene	0,78	0,76		0,72		0,68		0,64		0,58		0,58

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene		0,56	0,54		0,50		0,47		0,44			0,39
Cyclohexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M1C5=		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
3Mcyccpentene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
MCC5==		0,20	0,20		0,19		0,18		0,17			0,16
12-Hexdiene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
CC6=		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
23M-13-C4==		0,12	0,12		0,11		0,10		0,10			0,09
1Mcyccpentene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
14C6==		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
2M-2-pentene		0,10	0,10		0,09		0,09		0,08			0,07
1-Hexene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
tr3-Hexene		0,01	0,01		0,01		0,00		0,00			0,00
Mcyclopentan		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Hexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mpentane		0,18	0,17		0,16		0,15		0,14			0,12
2Norborene		0,03	0,03		0,02		0,02		0,02			0,02
2M-15-C6==		0,05	0,05		0,05		0,04		0,04			0,04
1-Mcychexen		0,06	0,06		0,06		0,05		0,05			0,05
n-Heptane		0,03	0,03		0,03		0,03		0,02			0,02
2-Mhexane		0,14	0,13		0,12		0,11		0,10			0,09
23M-2-hexene		0,02	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1-Octene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Octane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mheptane		0,03	0,03		0,03		0,03		0,02			0,02
n-Nonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Cumene		0,02	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-PBenzene		0,02	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1M2-EBenzene		0,02	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Indane		0,06	0,06		0,05		0,05		0,05			0,04
Indene		0,46	0,45		0,42		0,40		0,37			0,33
2-Moctane		0,08	0,08		0,07		0,06		0,06			0,05
m-MStyrene		0,06	0,06		0,05		0,05		0,05			0,04
2PHButene1		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-Decane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
DicycloC5==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mnonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1(4EPh)2PhC2		0,02	0,02		0,02		0,01		0,01			0,01
1PhNaphthIn		0,33	0,32		0,30		0,29		0,27			0,25
PyBi Rueck*		0,48	0,46		0,44		0,42		0,39			0,36
3Mtr2pentene		0,04	0,04		0,03		0,03		0,03			0,03
3-Mpentane		0,18	0,17		0,16		0,15		0,14			0,12
Summe		100,00	100,00		100,00		100,00		100,00			100,00

A.11 Zusammensetzung Ofenprodukt (815°C) bei unterschiedlichen C₄-Einsatzmengen*Ofenaustrittszusammensetzung C₄, 815°C Spaltgasrohraustritt*

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen		9,75	9,75		9,83		9,83		10,01			10,01
Nitrogen		0,00	0,00		0,00		0,00		0,01			0,01
Oxygen		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
H2S		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
H2O		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Methane		25,69	25,69		26,03		26,03		26,76			26,76
CO		0,12	0,12		0,12		0,12		0,12			0,12
CO2		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Acetylene		0,37	0,37		0,38		0,38		0,39			0,39
Ethylene		29,72	29,72		28,59		28,59		26,07			26,07
Ethane		3,86	3,86		3,68		3,68		3,27			3,27
Propadiene		0,25	0,25		0,27		0,27		0,32			0,32
M-Acetylene		0,25	0,25		0,27		0,27		0,32			0,32
Propene		11,03	11,03		11,30		11,30		11,85			11,85
Propane		0,32	0,32		0,31		0,31		0,30			0,30
VnylAcetlen		0,05	0,05		0,05		0,05		0,05			0,05
13-Butadiene		1,29	1,29		1,36		1,36		1,51			1,51
12-Butadiene		1,29	1,29		1,36		1,36		1,51			1,51
1-Butene		0,69	0,69		0,70		0,70		0,73			0,73
tr2-Butene		0,23	0,23		0,29		0,29		0,44			0,44
cis2-Butene		0,23	0,23		0,29		0,29		0,44			0,44
i-Butene		1,53	1,53		1,93		1,93		2,88			2,88
n-Butane		0,21	0,21		0,39		0,39		0,78			0,78
i-Butane		0,08	0,08		0,17		0,17		0,36			0,36
n-Pentane		0,05	0,05		0,04		0,04		0,04			0,04
i-Pentane		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
1-Pentene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
tr2-Pentene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
cis2-Pentene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M-1-butene		0,08	0,08		0,09		0,09		0,12			0,12
2M-2-butene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
3M-1-butene		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
12Pentadiene		0,09	0,09		0,09		0,09		0,09			0,09
1-tr3-C5==		0,09	0,09		0,09		0,09		0,09			0,09
2M-13-C4==		0,21	0,21		0,22		0,22		0,23			0,23
Cyclopentane		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
Cyclopentene		0,13	0,13		0,12		0,12		0,12			0,12
13-CC5==		0,75	0,75		0,75		0,75		0,75			0,75
Benzene		6,60	6,60		6,35		6,35		5,79			5,79
Toluene		1,05	1,05		1,07		1,07		1,12			1,12
m-Xylene		0,18	0,18		0,19		0,19		0,21			0,21
E-Benzene		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
Styrene		0,86	0,86		0,80		0,80		0,67			0,67

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene		0,69	0,69		0,66		0,66		0,60			0,60
Cyclohexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M1C5=		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
3Mcympentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
MCC5==		0,13	0,13		0,14		0,14		0,17			0,17
12-Hexdiene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
CC6=		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
23M-13-C4==		0,09	0,09		0,10		0,10		0,12			0,12
1Mcympentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
14C6==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2M-2-pentene		0,04	0,04		0,03		0,03		0,03			0,03
1-Hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
tr3-Hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Mcyclopentan		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Hexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mpentane		0,06	0,06		0,05		0,05		0,04			0,04
2Norborene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2M-15-C6==		0,03	0,03		0,03		0,03		0,04			0,04
1-Mcychexen		0,02	0,02		0,03		0,03		0,03			0,03
n-Heptane		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mhexane		0,04	0,04		0,03		0,03		0,03			0,03
23M-2-hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1-Octene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Octane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mheptane		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-Nonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Cumene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-PBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1M2-EBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Indane		0,07	0,07		0,07		0,07		0,06			0,06
Indene		0,39	0,39		0,38		0,38		0,35			0,35
2-Moctane		0,02	0,02		0,01		0,01		0,01			0,01
m-MStyrene		0,07	0,07		0,07		0,07		0,06			0,06
2PHButene1		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-Decane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
DicycloC5==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mnonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1(4EPh)2PhC2		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1PhNaphthIn		0,40	0,40		0,38		0,38		0,34			0,34
PyBi Rueck*		0,53	0,53		0,50		0,50		0,42			0,42
3Mtr2pentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
3-Mpentane		0,06	0,06		0,05		0,05		0,04			0,04
Summe		100,00	100,00		100,00		100,00		100,00			100,00

A.12 Zusammensetzung Ofenprodukt (800°C) bei unterschiedlichen C₄-Einsatzmengen*Ofenaustrittszusammensetzung C₄, 800°C Spaltgasrohraustritt*

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen		8,78	8,80		8,84		8,88		8,92			9,76
Nitrogen		0,00	0,00		0,00		0,00		0,01			0,00
Oxygen		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
H2S		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
H2O		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Methane		24,44	24,53		24,69		24,84		24,99			25,18
CO		0,10	0,10		0,10		0,10		0,10			0,12
CO2		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Acetylene		0,29	0,30		0,30		0,30		0,30			0,37
Ethylene		29,41	28,99		28,19		27,40		26,62			30,46
Ethane		4,07	4,01		3,87		3,74		3,62			4,76
Propadiene		0,22	0,23		0,24		0,25		0,26			0,23
M-Acetylene		0,22	0,23		0,24		0,25		0,26			0,23
Propene		12,05	12,13		12,30		12,46		12,61			10,65
Propane		0,36	0,36		0,35		0,35		0,34			0,32
VnylAcetlen		0,05	0,05		0,04		0,04		0,04			0,05
13-Butadiene		1,36	1,38		1,43		1,48		1,53			1,23
12-Butadiene		1,36	1,38		1,43		1,48		1,53			1,23
1-Butene		0,88	0,88		0,89		0,90		0,91			0,67
tr2-Butene		0,30	0,33		0,40		0,47		0,54			0,19
cis2-Butene		0,30	0,33		0,40		0,47		0,54			0,19
i-Butene		1,79	1,95		2,28		2,61		2,94			1,24
n-Butane		0,29	0,37		0,53		0,69		0,85			0,10
i-Butane		0,11	0,16		0,24		0,32		0,40			0,03
n-Pentane		0,07	0,07		0,07		0,07		0,06			0,05
i-Pentane		0,05	0,05		0,05		0,05		0,05			0,03
1-Pentene		0,04	0,04		0,04		0,04		0,03			0,02
tr2-Pentene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
cis2-Pentene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M-1-butene		0,11	0,12		0,13		0,14		0,15			0,07
2M-2-butene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
3M-1-butene		0,04	0,04		0,04		0,05		0,05			0,02
12Pentadiene		0,10	0,10		0,11		0,11		0,11			0,08
1-tr3-C5==		0,10	0,10		0,11		0,11		0,11			0,08
2M-13-C4==		0,25	0,25		0,25		0,26		0,26			0,20
Cyclopentane		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,02
Cyclopentene		0,17	0,17		0,17		0,17		0,17			0,12
13-CC5==		0,88	0,88		0,88		0,88		0,88			0,73
Benzene		6,61	6,52		6,34		6,15		5,97			6,65
Toluene		0,98	0,99		1,00		1,01		1,02			1,01
m-Xylene		0,18	0,18		0,19		0,19		0,20			0,17
E-Benzene		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
Styrene		0,82	0,80		0,76		0,72		0,68			0,89

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene		0,63	0,62		0,61		0,59		0,57			0,69
Cyclohexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M1C5=		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
3Mcympentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
MCC5==		0,18	0,19		0,19		0,20		0,21			0,12
12-Hexdiene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,00
CC6=		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,02
23M-13-C4==		0,11	0,12		0,13		0,13		0,14			0,08
1Mcympentene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
14C6==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2M-2-pentene		0,07	0,07		0,06		0,06		0,06			0,04
1-Hexene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,00
tr3-Hexene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Mcyclopentan		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Hexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mpentane		0,11	0,11		0,10		0,10		0,09			0,06
2Norborene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
2M-15-C6==		0,04	0,04		0,05		0,05		0,06			0,02
1-Mcychexen		0,04	0,04		0,04		0,04		0,04			0,02
n-Heptane		0,02	0,02		0,02		0,01		0,01			0,01
2-Mhexane		0,08	0,08		0,07		0,07		0,07			0,04
23M-2-hexene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,00
1-Octene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Octane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mheptane		0,02	0,02		0,02		0,02		0,01			0,01
n-Nonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Cumene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-PBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1M2-EBenzene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Indane		0,07	0,07		0,06		0,06		0,06			0,07
Indene		0,44	0,43		0,42		0,41		0,40			0,39
2-Moctane		0,04	0,04		0,04		0,04		0,03			0,02
m-MStyrene		0,07	0,07		0,06		0,06		0,06			0,07
2PHButene1		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-Decane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
DicycloC5==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mnonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1(4EPh)2PhC2		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
1PhNaphthIn		0,36	0,36		0,35		0,33		0,32			0,41
PyBi Rueck*		0,50	0,49		0,47		0,44		0,42			0,54
3Mtr2pentene		0,04	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
3-Mpentane		0,18	0,11		0,10		0,10		0,09			0,06
Summe		100,00	100,00		100,00		100,00		100,00			100,00

A.13 Zusammensetzung Ofenprodukt (785°C) bei unterschiedlichen C₄-Einsatzmengen*Ofenaustrittszusammensetzung C₄, 785°C Spaltgasrohraustritt*

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Hydrogen		7,84	7,85		7,88		7,90		7,92			7,94
Nitrogen		0,00	0,00		0,00		0,00		0,01			0,01
Oxygen		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
H2S		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
H2O		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Methane		23,20	23,26		23,35		23,43		23,51			23,62
CO		0,09	0,08		0,08		0,08		0,08			0,08
CO2		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Acetylene		0,24	0,24		0,24		0,24		0,24			0,24
Ethylene		29,05	28,62		27,77		26,92		26,08			24,84
Ethane		4,25	4,18		4,04		3,90		3,76			3,55
Propadiene		0,20	0,20		0,21		0,22		0,23			0,25
M-Acetylene		0,20	0,20		0,21		0,22		0,23			0,25
Propene		12,90	12,98		13,12		13,25		13,37			13,52
Propane		0,40	0,39		0,39		0,38		0,38			0,37
VnylAcetlen		0,04	0,04		0,04		0,04		0,04			0,04
13-Butadiene		1,42	1,44		1,49		1,54		1,59			1,67
12-Butadiene		1,42	1,44		1,49		1,54		1,59			1,67
1-Butene		1,07	1,07		1,09		1,10		1,11			1,13
tr2-Butene		0,38	0,43		0,53		0,64		0,75			0,92
cis2-Butene		0,38	0,43		0,53		0,64		0,75			0,92
i-Butene		2,04	2,23		2,61		3,00		3,40			4,01
n-Butane		0,37	0,47		0,68		0,89		1,10			1,42
i-Butane		0,15	0,20		0,31		0,42		0,53			0,69
n-Pentane		0,11	0,10		0,10		0,10		0,09			0,09
i-Pentane		0,08	0,07		0,07		0,07		0,07			0,06
1-Pentene		0,07	0,06		0,06		0,06		0,06			0,05
tr2-Pentene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
cis2-Pentene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M-1-butene		0,16	0,17		0,18		0,19		0,20			0,21
2M-2-butene		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,02
3M-1-butene		0,07	0,07		0,07		0,07		0,07			0,07
12Pentadiene		0,12	0,12		0,12		0,12		0,13			0,13
1-tr3-C5==		0,12	0,12		0,12		0,12		0,13			0,13
2M-13-C4==		0,27	0,28		0,28		0,28		0,28			0,29
Cyclopentane		0,04	0,04		0,04		0,04		0,04			0,03
Cyclopentene		0,23	0,23		0,23		0,23		0,23			0,22
13-CC5==		0,99	0,98		0,98		0,98		0,97			0,96
Benzene		6,62	6,52		6,32		6,12		5,93			5,63
Toluene		0,90	0,91		0,92		0,92		0,93			0,94
m-Xylene		0,18	0,18		0,18		0,19		0,19			0,20
E-Benzene		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,02
Styrene		0,78	0,76		0,72		0,69		0,65			0,60

[mol]-Anteil	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
Naphthalene		0,57	0,56		0,54		0,52		0,50			0,47
Cyclohexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2M1C5=		0,01	0,01		0,00		0,00		0,00			0,00
3Mcympentene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
MCC5==		0,23	0,23		0,24		0,25		0,27			0,28
12-Hexdiene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
CC6=		0,04	0,04		0,04		0,04		0,04			0,04
23M-13-C4==		0,14	0,14		0,15		0,15		0,16			0,17
1Mcympentene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
14C6==		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
2M-2-pentene		0,11	0,11		0,10		0,10		0,10			0,10
1-Hexene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
tr3-Hexene		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
Mcyclopentan		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Hexane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mpentane		0,19	0,18		0,18		0,17		0,16			0,15
2Norborene		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
2M-15-C6==		0,06	0,06		0,07		0,07		0,08			0,09
1-Mcychexen		0,07	0,07		0,07		0,07		0,07			0,07
n-Heptane		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
2-Mhexane		0,14	0,14		0,14		0,13		0,12			0,12
23M-2-hexene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
1-Octene		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
n-Octane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
2-Mheptane		0,03	0,03		0,03		0,03		0,03			0,03
n-Nonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
Cumene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
n-PBenzene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
1M2-EBenzene		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,01
Indane		0,06	0,06		0,06		0,05		0,05			0,05
Indene		0,48	0,48		0,47		0,46		0,45			0,43
2-Moctane		0,09	0,08		0,08		0,08		0,07			0,07
m-MStyrene		0,06	0,06		0,06		0,05		0,05			0,05
2PHButene1		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
n-Decane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
DicycloC5==		0,01	0,01		0,01		0,01		0,01			0,01
2-Mnonane		0,00	0,00		0,00		0,00		0,00			0,00
1(4EPh)2PhC2		0,02	0,02		0,02		0,02		0,02			0,02
1PhNaphthIn		0,33	0,33		0,31		0,30		0,29			0,27
PyBi Rueck*		0,48	0,47		0,45		0,43		0,41			0,37
3Mtr2pentene		0,04	0,04		0,04		0,04		0,04			0,04
3-Mpentane		0,19	0,18		0,18		0,17		0,16			0,15
Summe		100,00	100,00		100,00		100,00		100,00			100,00

A.14 C₄-Einsatzmischung

Komponente	[mol]-Anteil
H ₂ O	0,08
Methane	1,45
Propene	0,07
Propane	0,71
1,3-Butadiene	0,51
1,2-Butadiene	0,00
1-Butene	6,28
tr2-Butene	25,67
cis2-Butene	10,87
i-Butene	25,27
n-Butane	17,76
i-Butane	9,32
n-Pentane	0,01
i-Pentane	0,08
2M-1-butene	0,01
3M-1-butene	0,10
Toluene	0,00
m-Xylene	0,00
3Mtr2pentene	0,04
3-Mpentane	0,15

B.1 Coldbox- Temperaturabweichungen

Abweichungen der Coldbox Modellwerte von den Messwerten

Strom	Wärmetauscher	Abweichung	
		kleinster Messwert ΔT [°C]	größter Messwert ΔT [°C]
S 99 009	WT V Coldbox	+1,3	-1,2
S 99 030	WT V Coldbox	+0,6	-0,7
S 99 031	WT V Coldbox	+1,2	-1,0
S 99 001	WT V Coldbox	-0,2	-1,4
S 99 002	WT V Coldbox	+1,1	-1,1
S 99 051	WT V Coldbox	+1,0	-1,1
S 99 067	WT V Coldbox	+1,2	-1,0
S 92 045	WT V Coldbox	+1,3	-1,0
S 92 044	WT V Coldbox	+1,1	-1,1
S 92 043	WT V Coldbox	+1,4	-1,0
Ethan	WT V Coldbox	+1,2	-1,1
S 98 071	WT V Coldbox	+2,0	-1,5
S 99 041	WT VI Coldbox	+0,2	-0,6
S 99 042	WT VI Coldbox	+1,2	-0,5
S 92 010	WT VI Coldbox	+0,5	-0,3
S 99 006	WT VI Coldbox	+1,2	-0,6
S 92 009	WT VI Coldbox	+0,0	-1,8
S 99 061	WT VII Coldbox	+0,2	-1,1
S 99 060	WT VII Coldbox	+0,1	-0,5
S 99 064	WT VII Coldbox	-2,5	-3,3
S 92 016	WT VII Coldbox	+4,8	+3,7
S 92 017	WT VII Coldbox	+0,6	-1,0
S 92 011	WT VII Coldbox	+0,0	-1,8
S 92 013	WT VIII Coldbox	+5,6	+4,6
S 92 031	WT VIII Coldbox	+4,1	+2,9
S 92 019	WT IX Coldbox	-0,5	-1,2
S 92 025	WT IX Coldbox	+0,1	-0,5
S 92 027	WT IX Coldbox	+0,1	+0,5
S 92 029	WT IX Coldbox	-1,1	-1,9

C.1 C₂-Hydrierung*Berücksichtigte Reaktionen in der C₂-Hydrierung*

Bezeichnung	Komponente	stöchiom. Koeff.
C ₂ -Hydrierung (1)	Acetylen	-1
	Wasserstoff	-1
	Ethylen	1
C ₂ -Hydrierung (2)	Acetylen	-1
	Wasserstoff	-2
	Ethan	1

C.2 C₃-Hydrierung*Berücksichtigte Reaktionen in der C₃-Hydrierung*

Bezeichnung	Komponente	Stöchiom. Koeff.
C ₃ -Hydrierung (1)	Propin	-1
	Wasserstoff	-1
	Propylen	1
C ₃ -Hydrierung (2)	Propadien	-1
	Wasserstoff	-1
	Propylen	1
C ₃ -Hydrierung (3)	1,3 Butadien	-1
	Wasserstoff	-1
	1-Buten	1
C ₃ -Hydrierung (4)	Propadien	-2
	Wasserstoff	-2
	1,2 Pentadien	1
	Methan	1
C ₃ -Hydrierung (5)	Propin	-1
	Wasserstoff	-2
	Propan	1

C.3 C₄-Hydrierung*Berücksichtigte Reaktionen in der C₄-Hydrierung*

Bezeichnung	Komponente	Stöchiom. Koeff.
C ₄ -Hydrierung (1)	1,3-Butadien	1
	1,2-Butadien	-1
C ₄ -Hydrierung (2)	cis-2-Buten	-1
	trans-2-Buten	1
C ₄ -Hydrierung (3)	cis-2-Buten	1
	1-Buten	-1
C ₄ -Hydrierung (4)	trans-2-Buten	1
	1-Buten	-1
C ₄ -Hydrierung (5)	1,3-Butadien	-1
	Wasserstoff	-1
C ₄ -Hydrierung (6)	1-Buten	1
	trans-2-Buten	-1

	Wasserstoff	-1
	n-Butan	1
	cis-2-Buten	-1
C ₄ -Hydrierung (7)	Wasserstoff	-1
	n-Butan	1
	1-Buten	-1
C ₄ -Hydrierung (8)	Wasserstoff	-1
	n-Butan	1
	cis-2-Buten	-1
C ₄ -Hydrierung (9)	Wasserstoff	-1
	i-Butan	1
	Propin	-1
C ₄ -Hydrierung (10)	Wasserstoff	-2
	Propan	1
	Propadien	-1
C ₄ -Hydrierung (11)	Wasserstoff	-2
	Propan	1
	Propen	-1
C ₄ -Hydrierung (12)	Wasserstoff	-1
	Propan	1
	1-Penten	-1
C ₄ -Hydrierung (13)	Wasserstoff	-1
	n-Pentan	1
	n-Butan	-1
C ₄ -Hydrierung (14)	Wasserstoff	-3
	Methan	4
	Butenin	-1
C ₄ -Hydrierung (15)	Wasserstoff	-2
	i-Buten	1

C.4 C₄-Hydrierung

Berücksichtigte Reaktionen in der Benzinhydrierung

Bezeichnung	Komponente	Stöchiom. Koeff.
	1,3 Cyclopentadien	-1
Benzin Hydr. (1)	Wasserstoff	-2
	Cyclopentan	1
	1,2 Pentadien	-1
Benzin Hydr. (2)	Wasserstoff	-2
	n-Pentan	1
	Isopren	-1
Benzin Hydr. (3)	Wasserstoff	-1
	Methylbuten	1
	1-tr3 Cyclopentadien	-1
Benzin Hydr. (4)	Wasserstoff	-1
	tr2-Penten	1
	Cyclopenten	-1
Benzin Hydr. (5)	Wasserstoff	-1
	Cyclopentan	1
Benzin Hydr. (6)	2-methyl-1 Buten	-1

	Wasserstoff	-1
	i-Pentan	1
	3-methyl-1 Buten	-1
Benzin Hydr. (7)	Wasserstoff	-1
	i-Pentan	1
	1-Penten	-1
Benzin Hydr. (8)	Wasserstoff	-1
	n-Pentan	1
	methyl-Cyclopentadien	-1
Benzin Hydr. (9)	Wasserstoff	-2
	Methyl-Cyclopentan	1
	Cyclohexadien	-1
Benzin Hydr. (10)	Wasserstoff	-1
	Cyclohexan	1
	Styren	-1
Benzin Hydr. (11)	Wasserstoff	-1
	Ethylbenzol	1
	Inden	-1
Benzin Hydr. (12)	Wasserstoff	-1
	Indan	1
	m-methyl-Styren	-1
Benzin Hydr. (13)	Wasserstoff	-1
	1methyl, 2Ethylbenzol	1
Benzin Hydr. (14)	Dicyclopentadien	-1
	Cyclopentadien	2
	2methyl- 1,3 Butadien	-1
Benzin Hydr. (15)	Wasserstoff	-1
	2-methyl-2 Buten	1
	1-tr3 Pentadien	-1
Benzin Hydr. (16)	Wasserstoff	-1
	Cis2-Penten	1

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 2-1: Übersicht über vorhandene und mögliche zukünftige Olefinherstellungstechnologien</i>	- 5 -
<i>Abbildung 2-2: freie Reaktionsenthalpie (ΔF entspricht ΔG_r) für ausgewählte Kohlenwasserstoffe</i>	- 10 -
<i>Abbildung 2-3: Typische Wärmebilanz eines Crack-Ofens</i>	- 13 -
<i>Abbildung 3-1: allgemeine Vorgehensschritte zur Problemlösung nach Patzak</i>	- 17 -
<i>Abbildung 3-2: Überführung der allgemeinen Vorgehensschritte in ein Vorgehensmodell</i>	- 18 -
<i>Abbildung 3-3: Verschiedene Ebenen eines Systems mit unterschiedlichen Detaillierungsgraden</i>	- 20 -
<i>Abbildung 4-1: Umfangreiches Datenmaterial steht zur Modellierung der Anlage zur Verfügung</i>	- 27 -
<i>Abbildung 4-2: "Black Box" Modell der Ethylenanlage</i>	- 30 -
<i>Abbildung 4-3: Zerlegung des Gesamtsystems in Teilsysteme</i>	- 31 -
<i>Abbildung 4-4: Übersicht der Anlage mit Haupt- und Nebenproduktströmen</i>	- 32 -
<i>Abbildung 4-5: Ansicht der Modelloberfläche der Teilsysteme</i>	- 33 -
<i>Abbildung 4-6: Primärwäsche als Komponentensplitter</i>	- 33 -
<i>Abbildung 4-7: Darstellung der 3. und 4. Ebene des Modells</i>	- 35 -
<i>Abbildung 4-8: Modellhauptebene</i>	- 37 -
<i>Abbildung 4-9: Crackofen</i>	- 40 -
<i>Abbildung 4-10: Gesamtansicht der Ofensektion des Modells</i>	- 41 -
<i>Abbildung 4-11: Verteilung der Ofeneinsätze</i>	- 43 -
<i>Abbildung 4-12: Unterebene des Ofen I</i>	- 44 -
<i>Abbildung 4-13: Modellansicht der Primärwäsche</i>	- 45 -
<i>Abbildung 4-14 Kolonnenansicht der Ölwäsche mit den internen Pumparounds</i>	- 46 -
<i>Abbildung 4-15: Ermittlung der Wärmemenge welche aus dem Quenchölkreislauf benötigt wird</i>	- 47 -
<i>Abbildung 4-16: Modellgegenüberstellung mit und ohne Blindstrom Prozessdampferzeuger aus</i>	- 48 -
<i>Abbildung 4-17: Modellperipherie der Spaltgaskompression</i>	
<i>Abbildung 4-18: Die Vorgabe des Temperaturunterschiedes des Spaltgases vor und nach der Verdichtung</i>	- 50 -
<i>Abbildung 4-19: Modellausschnitt Spaltgastrocknung: Separate Trocknung des Kondensats und des Gases</i>	- 51 -
<i>Abbildung 4-20: Spaltgaskompression: Anordnung der Niederlastbypässe</i>	- 51 -
<i>Abbildung 4-21 Modellperipherie des 1. Entethaners und der C₂-Hydrierung</i>	- 52 -
<i>Abbildung 4-22: Kopfkondensatorsystem der 1. Entethanerkolonne</i>	- 53 -
<i>Abbildung 4-23: Modellansicht des Entpropaners, des Entbutaners und der C₄-Hydrierung</i>	- 55 -
<i>Abbildung 4-24: Visualisierung beider möglichen Modellierungsvarianten</i>	- 56 -
<i>Abbildung 4-25: Ansicht des Trennteils der Ethylenanlage Schwechat</i>	- 58 -
<i>Abbildung 4-26: Modellperipherie der C₃-Trennung und –Hydrierung</i>	- 58 -
<i>Abbildung 4-27: Ein-Kolonnenmodell</i>	
<i>Abbildung 4-28: Ein-Kolonnenmodell mit integrierter</i>	
<i>Abbildung 4-29: Modellperipherie der Benzinhydrierung mit hervorgehobenem Hauptgasweg</i>	- 61 -
<i>Abbildung 4-30: Modellperipherie des Tieftemperaturbereichs</i>	- 62 -
<i>Abbildung 4-31: Modell der Wasserstoffmethanisierung</i>	- 63 -
<i>Abbildung 4-32: Modell des Propylenkältekreislaufes mit Bilanzausgleichsstrom</i>	- 64 -
<i>Abbildung 4-33: Modellansicht der Betriebsmittelebene</i>	- 65 -
<i>Abbildung 4-34: Kühlwasser Summen-Wärmetauscher</i>	- 66 -
<i>Abbildung 4-35: Dampfschienen-Fließschema</i>	- 67 -
<i>Abbildung 4-36: "Cutter" zwischen zwei Strömen mit unterschiedlichen thermodynamischen Modellen; ...</i>	- 69 -

<i>Abbildung 4-37: Produktmengen des Modells</i>	- 71 -
<i>Abbildung 4-38: Ofeneinsatzverteilung im Testlaufbetrieb</i>	- 74 -
<i>Abbildung 4-39: Detailansicht Coldbox-Modell: Beschriftungen der Ströme</i>	- 83 -
<i>Abbildung 4-40: Abweichungen der Messwerte vom Modellwert Ströme der Coldbox</i>	- 84 -
<i>Abbildung 4-41: Heizgasverbrennung zur Ermittlung der CO₂-Emission der Öfen</i>	- 89 -
<i>Abbildung 4-42: Ermittlung des Energieinhaltes der verschiedenen Dampfschienen</i>	- 90 -
<i>Abbildung 4-43: Wärmestrom für Wasser/Dampf bei Erhitzung/Verdampfung</i>	- 90 -
<i>Abbildung 4-44: Hochdruckdampfverbrauch bei verschiedenen Spaltgasdurchsätzen</i>	- 92 -
<i>Abbildung 4-45: schematische Energiebilanz im Ofen</i>	- 96 -
<i>Abbildung 4-46: Berechnung der erzeugten Hochdruckdampfmenge in den Öfen</i>	- 97 -
<i>Abbildung 4-47: spezifischer Energiekonsum und CO₂-Emission für Ethylen, Propylen, HVC</i>	- 98 -
<i>Abbildung 4-48: Dampf- und Kühlwasserverbrauch bei unterschiedlichen Temperaturen</i>	- 100 -
<i>Abbildung 4-49: Ausbeutenveränderung durch Ethanzugabe</i>	- 102 -
<i>Abbildung 4-50: Änderung des spezifischen Energieverbrauchs durch Ethanzugabe</i>	- 103 -
<i>Abbildung 4-51: Änderung der spezifischen CO₂-Emissionen durch Ethanzugabe</i>	- 104 -
<i>Abbildung 4-52: Änderung des Anlagen Dampf-Import/Export durch Ethanzugabe</i>	- 105 -
<i>Abbildung 4-53: Ausbeutenveränderung durch Propanzugabe</i>	- 107 -
<i>Abbildung 4-54: Änderung des spezifischen Energieverbrauchs durch Propanzugabe</i>	- 108 -
<i>Abbildung 4-55: Änderung der spezifischen CO₂-Emissionen durch Propanzugabe</i>	- 109 -
<i>Abbildung 4-56: Änderung des Anlagen Dampf-Import/Export durch Propanzugabe</i>	- 110 -
<i>Abbildung 4-57: Ausbeutenveränderung durch n-Butan Zugabe</i>	- 112 -
<i>Abbildung 4-58: Änderung des spezifischen Energieverbrauchs durch n-Butan Zugabe</i>	- 113 -
<i>Abbildung 4-59: Änderung der spezifischen CO₂-Emissionen durch n-Butan Zugabe</i>	- 114 -
<i>Abbildung 4-60: Änderung des Anlagen Dampf-Import/Export durch n-Butan Zugabe</i>	- 115 -
<i>Abbildung 4-61: Ausbeutenveränderung durch C₄ Zugabe</i>	- 117 -
<i>Abbildung 4-62: Änderung des spezifischen Energieverbrauchs durch n-Butan Zugabe</i>	- 118 -
<i>Abbildung 4-63: Änderung der spezifischen CO₂-Emissionen durch n-Butan Zugabe</i>	- 119 -
<i>Abbildung 4-64: Änderung des Anlagen Dampf-Import/Export durch C₄ Zugabe</i>	- 120 -

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 2-1: Druck, Temperatur, Dichte des Ethylen</i>	- 4 -
<i>Tabelle 2-2: physikalische Eigenschaften des Ethylen</i>	- 4 -
<i>Tabelle 2-3: Bildungsenthalpien typischer Kohlenwasserstoffe [69]</i>	- 9 -
<i>Tabelle 2-4: Produkte aus Primär- und Sekundärreaktionen</i>	- 11 -
<i>Tabelle 2-5: Typische Produktverteilung [70]</i>	- 12 -
<i>Tabelle 3-1: Einteilung der Systemart in Aufbau- u. Ablaufsysteme[16]</i>	- 16 -
<i>Tabelle 4-1: Vor- und Nachteile der sequentiell-modularen Berechnung</i>	- 25 -
<i>Tabelle 4-2: Vor- und Nachteile der gleichungsorientierten Berechnung</i>	- 25 -
<i>Tabelle 4-3: Im Modell verwendete Thermodynamik Berechnungsmodelle</i>	- 68 -
<i>Tabelle 4-4: Gegenüberstellung der Reinheiten für Wasserstoff</i>	- 72 -
<i>Tabelle 4-5: Gegenüberstellung der Reinheiten für Ethylen</i>	- 73 -
<i>Tabelle 4-6: Gegenüberstellung der Reinheiten für Propylen</i>	- 73 -
<i>Tabelle 4-7: Abweichungen Modell-Messwert wichtiger Parameter der Ölwäsche</i>	- 75 -
<i>Tabelle 4-8: Abweichungen Modell-Messwert wichtiger Parameter der Wasserwäsche</i>	- 76 -
<i>Tabelle 4-9: Abweichungen Modell-Messwert des Dampfes im Prozessdampferzeugers</i>	- 76 -
<i>Tabelle 4-10: Abweichungen Modell-Messwert des Temperaturanstiegs jeder Verdichtungsstufe</i>	- 76 -
<i>Tabelle 4-11: Abweichungen Modell-Messwert des Temperaturanstiegs jeder Verdichtungsstufe</i>	- 77 -
<i>Tabelle 4-12: Abweichungen Modell-Messwert des Sumpfabzugs des Benzin- und Komprimatstrippers</i>	- 77 -
<i>Tabelle 4-13: Abweichungen Modell-Messwert der 1.Entethanerkolonne</i>	- 78 -
<i>Tabelle 4-14: Abweichungen Modell-Messwert der Entpropanerkolonne</i>	- 79 -
<i>Tabelle 4-15: Abweichungen Modell-Messwert der Entbutanerkolonne</i>	- 79 -
<i>Tabelle 4-16: Abweichungen Modell-Messwert 2.Entethaner</i>	- 80 -
<i>Tabelle 4-17: Abweichungen Modell-Messwert des C₃-Splitters</i>	- 81 -
<i>Tabelle 4-18: Abweichungen Modell-Messwert der Redestillation</i>	- 81 -
<i>Tabelle 4-19: Abweichungen Modell-Messwert der Vordestillation</i>	- 82 -
<i>Tabelle 4-20: Abweichungen Modell-Messwert der Stabilisierung</i>	- 82 -
<i>Tabelle 4-21: Abweichungen der Modell-Messwert Ethylenkältemaschine</i>	- 85 -
<i>Tabelle 4-22: Abweichungen Modell-Messwert Entmethaner</i>	- 85 -
<i>Tabelle 4-23: Abweichungen Modell-Messwert C₂-Splitter</i>	- 85 -
<i>Tabelle 4-24: Abweichungen der Modell-Messwert Propylenkältemaschine</i>	- 86 -
<i>Tabelle 4-25: Vergleich der Gesamtverbrauchsmengen der einzelnen Dampfschienen Messwert-Modell</i>	- 87 -
<i>Tabelle 4-26: Vergleich der Import- und Exportdampfmenen Messwert-Modell</i>	- 88 -
<i>Tabelle 4-27: Energieverbrauch in GJ/t und CO₂ in t/t für den Validierungsfall</i>	- 91 -
<i>Tabelle 4-28: Zusammensetzung des Ethan</i>	- 101 -
<i>Tabelle 4-29: Zusammensetzung des Propan</i>	- 106 -
<i>Tabelle 4-30: Zusammensetzung des C₄</i>	- 116 -