

Martin Schmid

**Dynamische Simulation einer petrochemischen Anlage zur
Benzolgewinnung mittels Extraktivrektifikation**

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

der Studienrichtung Verfahrenstechnik
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Begutachter: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Siebenhofer Matthäus

Betreuer: Dipl.-Ing. Mair-Zelenka Philipp

Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technische Universität Graz



2012

Danksagung

*Keine Schuld ist dringender,
als die, Dank zu sagen.
(Marcus Tullius Cicero 106 – 43 v.C.)*

Mein Dank gilt allen, die mich beim Verfassen dieser Schrift unterstützt haben.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für die Überlassung und Begutachtung dieser Diplomarbeit bedanken.

Ausdrückliche Anerkennung gebührt Herrn Dipl.-Ing. Philipp Mair-Zelenka für sein hohes Engagement und für die in jeder Hinsicht ausgezeichnete Betreuung.

Besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing Gerold Seifriedsberger für seine Unterstützung und fachlichen Ratschläge, die zum Erfolg dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben.

Allen Mitgliedern des Instituts sei für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre und die freundliche Unterstützung während des Verfassens dieser Diplomarbeit gedankt.

Kurzfassung

Durch den kontinuierlichen Anstieg der verfügbaren Rechenkapazitäten und auf Grund der Weiterentwicklung und verbesserten Bedienbarkeit von so genannten Prozesssimulationsprogrammen haben sich diese als beinahe unersetzliches Werkzeug in verfahrenstechnischen Anwendungen etabliert. Zur Überprüfung der Effizienz dieser Programme ist es von Interesse, die Ergebnisse einer Computersimulation mit der Realität zu vergleichen. Daraus resultiert die Aufgabenstellung, eine dynamische Simulation einer Aromatenextraktionsanlage zur Benzolgewinnung zu erstellen, um in weiterer Folge Versuche am Modell vornehmen zu können, wie sie auch in der Referenzanlage zur Parametrierung einer modellbasierten prädiktiven Regelung durchgeführt werden. Durch Extraktivrektifikation werden als Hauptprodukt hochreines Benzol mit 24,4 t/h und einer Reinheit >99,95%, sowie zwei Nebenproduktströme gewonnen. Das Stoffgemisch in der Anlage besteht aus 82 Komponenten (81 Kohlenwasserstoffe + Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon). Auf Basis der Messdaten einer bestehenden Anlage und durch Optimierung der für die Gleichgewichtsberechnung relevanten Parameter, die in einer vorangegangenen Arbeit durchgeführt wurde, ist eine realitätsnahe Simulation möglich. Dadurch ergibt sich nicht nur die Möglichkeit, ungenutzte Optimierungspotenziale zu identifizieren, sowie bestimmte Sensitivitäten der Anlage zu erkennen sondern auch die Auswirkungen durch Veränderungen von einzelnen Parametern, wie beispielsweise Zusammensetzung, Betriebsparameter, u.a., mit vergleichsweise geringem Aufwand zu zeigen. Diese Arbeit ermöglicht weiters Aussagen über die Regelstrategie der Anlage und beschreibt auch die prinzipielle Möglichkeit der Parametrierung von linearen modellbasierten prädiktiven Regelungen mittels rigoroser theoretischer Modelle.

Abstract

Due to the continual increase of available calculating capacity and the advancement and improved operability of so-called process simulation programs, these programs have been established as a virtually irreplaceable tool in procedural use. In order to verify these programs' efficiency, it is of interest to compare the results of a computer simulation with reality. This results in the task of developing a dynamic simulation of an extraction process for aromatic compounds for the extraction of benzene. This allows further experiments on the model, same as the ones used in a reference plant for parameter assignment of a model predictive control. Using extractive rectification, the main product extracted is pure benzene with a rate of 24.4 t/h and a purity of 99.95%, as well as two by-product streams. The mixture in the facility consists of 82 components (81 hydrocarbon + solvent Methylpyrrolidone). Based on the data gained from previous experiments with an already existing facility, as well as through optimization of the parameters relevant for equilibrium calculation which was run in a former study, a realistic simulation is quite feasible. Through this, the opportunity arises not only to identify unused potential for optimization and to detect certain sensitivities of the process, but also to show with very little effort the effects when individual parameters are changed, for example composition, operating parameters, etc. Furthermore, this study offers information about the process' control strategy and describes the theoretical possibility of parameter assignment to linear model predictive control through strict theoretical models.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt habe. Alle Stellen, die inhaltlich oder wörtlich aus Veröffentlichungen stammen, sind kenntlich gemacht. Diese Arbeit lag in gleicher oder ähnlicher Weise noch keiner Prüfungsbehörde vor und wurde bisher noch nicht veröffentlicht.

Graz, 2012

Martin Schmid

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	PROBLEMSTELLUNG	2
3	AROMATENGEWINNUNG	4
3.1	Aromaten	4
3.2	Benzol.....	6
3.3	Verfahren zur Aromatengewinnung	11
3.4	Verfahren zur Abtrennung von Aromaten aus Hydrierraffinaten und Reformaten	15
3.5	Extraktivrektifikation	22
3.5.1	G^E -Modelle und Fugazität.....	23
3.5.2	Kenngößen zur Charakterisierung des Trennverhaltens	26
3.5.3	Beeinflussung des Trennfaktors	29
3.5.4	Trennfaktoren in ternären Systemen	32
3.5.5	Zwischenmolekulare Wechselwirkung	34
3.5.6	Lösungsmittelauswahl.....	37
3.5.7	Verfahrensschema der Extraktivrektifikation	42
4	PROZESSBESCHREIBUNG	43
4.1	Prozessüberblick	43
4.2	Detaillierte Prozessbeschreibung.....	45
4.2.1	BTX-Kolonne	48
4.2.2	Extraktivdestillation und Raffinatkolonne	50
4.2.3	Benzolstripper und Vakuumsystem	53
5	SIMULATIONSRECHNUNG	57
5.1	Wahl des Simulationsprogrammes.....	57
5.1.1	Allgemeines zur Prozesssimulation	58
5.1.1.1	Sequentiell-Modulare Programmpakete	63
5.1.1.2	Gleichungsorientierte Programmpakete	64
5.1.2	Destillation von Multikomponentenmischungen mit Programmpaketen	66

5.2	Thermodynamische Modelle	67
5.2.1	Antoinegleichung	67
5.2.2	NRTL-Methode.....	69
5.2.3	General NRTL-Methode	71
5.2.4	UNIFAC-Gruppenbeitragsmethode	73
5.3	Aufzutrennendes Stoffsystem	75
5.3.1	Zusammensetzung des Einsatzgemisches	77
5.3.2	Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon.....	78
6	AUFBAU DER SIMULATION	79
6.1	Vorhandene Simulation	79
6.2	Revamp	81
6.3	Statische Simulation	82
6.3.1	Ausgangssituation	82
6.3.2	Modellierungsmethodik	82
6.3.3	Beschreibung der Units	86
6.3.3.1	BTX.....	86
6.3.3.2	EDK.....	87
6.3.3.3	RAFF	87
6.3.3.4	STRIPPER.....	88
6.3.4	Unsicherheiten im Modell.....	88
6.3.4.1	Modellvereinfachungen	88
6.3.4.2	Datenbasis	88
6.3.5	Modelltuning.....	89
6.4	Dynamische Simulation	90
6.4.1	BTX	90
6.4.2	EDK	95
6.4.3	Zusammenbau der Module von BTX und EDK.....	96
6.4.4	Raffinatkolonne.....	97
6.4.5	Zusammenbau der RAFF mit dem BTX/EDK-Modul	99
6.4.6	Benzolstripper	100
6.4.7	gesamte Anlage	102
7	SIMULATIONSVERSUCHE	104
7.1	Ziel der Simulationsversuche	104
7.2	Grundlagen der modellbasierten prädiktiven Regelung	104

7.2.1	Funktionsprinzip einer MPC-Regelung	105
7.2.2	Mathematische Prozessmodelle für prädiktive Regler	111
7.2.3	Zeitdiskretes Sprungantwortmodell	115
7.2.4	Prädiktion mit Hilfe von Sprungantwortmodellen	118
7.2.5	Dynamische Optimierung der Steuergrößenfolge	125
7.2.6	Bestimmung des optimalen statischen Arbeitspunktes	129
7.3	Beschreibung der Simulationsversuche	131
7.4	Versuchsergebnisse und Ergebnisinterpretation	136
8	ZUSAMMENFASSUNG	140
9	AUSBLICK.....	143
10	ANHANG.....	145
10.1	Glossar	145
10.2	Abkürzungsverzeichnis	147
10.3	Abbildungsverzeichnis.....	149
10.4	Tabellenverzeichnis	151
10.5	Literaturverzeichnis	152
10.6	Step-test-Diagramme	154
10.6.1	Step in BTX Temperatur Boden 9 (21TC513)	154
10.6.2	Step in BTX Reflux (21FC558)	155
10.6.3	Step Druck in BTX Rücklaufbehälter (21PC335)	157
10.6.4	Step Menge NMP in EDK (21FC567)	159
10.6.5	Step Temperatur NMP in EDK (21TC573).....	160
10.6.6	Step Temperatur NMP nach BTX-Vorwärmer E518 (21TC576)	162
10.6.7	Step Temperatur EDK Sumpf (21TC555).....	164
10.6.8	Step Druckhaltung RAFF (21PC331)	166
10.6.9	RAFF Reflux (21FC563)	167
10.6.10	Feed in EDK (21FC557)	169
10.6.11	Feed RAFF Sumpf (21TC545).....	171

1 Einleitung

Simulationsprogramme haben sich in den letzten Jahren als beinahe unersetzliches Werkzeug in verfahrenstechnischen Anwendungen etabliert. Nicht zuletzt aufgrund der kontinuierlich steigenden verfügbaren Rechenkapazitäten ist es möglich, immer komplexere Problemstellungen zu bewältigen. Die Möglichkeiten reichen hierbei von der Auslegung neuer Anlagen über die Optimierung bestehender Prozesse bis hin zur zeitabhängigen Darstellung der Betriebszustände einer Anlage (dynamische Simulation).

Diesen Entwicklungen Rechnung tragend, besteht die Intention dieser Arbeit, die am Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik an der Technischen Universität Graz durchgeführt wurde, eine Anlage zur Benzolgewinnung darzustellen. Die gewählte Referenzanlage produziert hochreines Benzol mittels Extraktivrektifikation und besteht aus vier Kolonnen, wobei das verwendete Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon (NMP) im Kreis geführt wird.

Die vorliegende Arbeit stützt sich auf die Arbeit von Gerald Reisinger, die ein Modell der Anlage vor einem umfassenden Umbau (REVAMP) darstellt und den Fokus dabei auf die der Simulation zugrunde liegenden Stoffdatensätze legt.

Neben der unkomplizierten Darstellung verschiedener Betriebszustände bis hin zu Störfällen, die sowohl zur Optimierung der Anlage als auch zum Mitarbeitertraining herangezogen werden können, ist ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit die Beschreibung der Möglichkeiten der dynamischen Simulationsrechnung für den Einsatz von modellbasierten prädiktiven Regelungen (MPC).

Da in der Verfahrenstechnik, wie auch in anderen technischen Disziplinen viele englische Ausdrücke verwendet werden, für die es oft keine gebräuchlichen deutschen Entsprechungen gibt, werden in dieser Arbeit diese englischen Begriffe als Eigennamen verwendet und in einem Glossar im Anhang gesondert erläutert.

2 Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erstellung eines dynamischen Simulationsfiles, welches das Verhalten einer petrochemischen Anlage widerspiegelt, um in weiterer Folge Versuche am Modell durchführen zu können, wie sie auch in der Referenzanlage zur Parametrierung einer modellbasierten prädiktiven Regelung zur Anwendung kommen.

Da die dargestellte Anlage der Aromaten-, im Besonderen der Benzolgewinnung dient, beschäftigt sich Kapitel 3 zunächst mit Aromaten und deren technisch bedeutendsten Vertreter, Benzol (Kapitel 3.1). Um das in dieser Arbeit behandelte Verfahren einordnen zu können, soll ein Überblick über die Verfahren zur Benzolgewinnung gegeben werden (Kapitel 3.1 und 3.2), bevor in Kapitel 3.4 das hier behandelte Verfahren der Extraktivrektifikation mit ihren thermodynamischen Grundlagen ausführlich erklärt wird.

Die gewählte Referenzanlage produziert bei einer Einsatzmenge von ca. 55 t/h an vollhydriertem Pyrolysebenzin etwa 24,4 t/h Benzol mit einer Reinheit von über 99,95%. Die Anlage, die aus vier Kolonnen besteht, wird in Kapitel 4 erläutert.

In weiterer Folge ist es notwendig sich mit den Grundlagen der Simulationsrechnung (Kapitel 5), sowie mit den verwendeten thermodynamischen Modellen zu beschäftigen (Kapitel 5.2) und das aufzutrennende Stoffgemisch darzustellen (Kapitel 5.3), bevor in Kapitel 6 auf den Kern der Arbeit, den Aufbau der Simulation eingegangen werden kann. Zu diesem Zweck wird zunächst die vorangegangene Arbeit von *Gerald Reisinger* vorgestellt, deren wichtigstes Ergebnis die Zusammenstellung der am besten geeigneten Stoffdatensätze für die Modellierung der Anlage ist. Danach soll der zwischenzeitlich erfolgte Umbau der Anlage skizziert werden und so in Kapitel 6.3 ein statisches Modell der Anlage dargelegt werden, das als Grundlage für die in Kapitel 6.4 beschriebene dynamische Simulation dient.

An diesem dynamischen Modell werden dann Versuche durchgeführt, wie sie auch in der Referenzanlage zur Parametrierung einer modellbasierten prädiktiven Regelung,

eines so genannten DMC-Reglers, zur Anwendung kommen. Kapitel 7.2 beschreibt die hierfür notwendigen regelungstechnischen Grundlagen. Die nachfolgenden Kapitel beschreiben die Simulationsversuche (Kapitel 7.3) und diskutieren die daraus gewonnenen Daten (Kapitel 7.4).

Den Abschluss bildet eine Zusammenfassung (Kapitel 8), in der auf die wichtigsten Probleme und Ergebnisse nochmals eingegangen wird. Zusätzlich wird in Kapitel 9 ein Ausblick über weitere Möglichkeiten der Nutzung des dargestellten Modells, sowie über Entwicklungen der Prozessintensivierung gegeben.

3 Aromatengewinnung

In diesem Kapitel sollen die unterschiedlichen Verfahren der Aromatengewinnung beleuchtet werden. Dazu werden zunächst Aromaten im Allgemeinen (Kapitel 3.1) und in Kapitel 3.2 Benzol im Speziellen behandelt. Anschließend bietet Kapitel 3.3 eine überblicksartige Darstellung der Verfahren zur Aromatengewinnung, während sich Kapitel 3.4 mit den Verfahren zur Abtrennung von Aromaten aus Hydrierraffinaten und Reformaten (wie das Einsatzprodukt der hier dargestellten Referenzanlage) genauer beschäftigt. Abschließend widmet sich Kapitel 3.5 dem dieser Arbeit zugrunde liegenden Verfahren der Extraktivrektifikation und ihren thermodynamischen Grundlagen.

3.1 Aromaten¹

Ursprünglich verstand man unter Aromaten wohlriechende (latein.: aroma = Wohlgeruch) Stoffe, die aus Balsamen, Harzen u.a. Naturstoffen gewonnen wurden. Später, besonders in der Blütezeit der präparativen aromatischen Chemie, der zweiten Hälfte des 19. Jh. hat man diesen Begriff auf alle Benzol-Derivate, d.h. auf alle isocyclischen Kohlenstoff-Verbindungen mit der besonders stabilen symmetrischen Elektronenanordnung des Benzols, ausgedehnt. Allerdings erwies sich auch diese Definition als zu eng, denn zu den aromatischen Verbindungen gehören nicht nur die eigentlichen Aromaten und Verbindungen wie Anilin, Anthracen, Naphthalin, Nitrobenzol, Phenol, sondern auch heterocyclische Verbindungen wie Pyridin, Furan, Thiophen, Phenanthrolin, Borazin (Heteroaromaten) und die nichtbenzoiden aromatischen Verbindungen. Ein größeres Verständnis für die Aromatizität organischer Verbindungen begann erst mit den theoretischen Arbeiten E. Hückels (Hückel-Regel).

In der Natur sind aromatische Verbindungen ubiquitär. Sie finden sich in Steinkohle, in Fossilien-Material und im Boden, in Pflanzen (z.B. als Blütenfarbstoffe, Alkaloide und ätherische Öle), im menschlichen und tierischen Körper (als aromatische Aminosäuren, Hormone, Neurotransmitter etc.). Viele aromatische Verbindungen üben einen schädigenden Einfluss auf den lebenden Organismus aus. Insbesondere muss bei dem Umgang mit Benzol und polycyclischen aromatischen

¹ <http://www.roempp.com/prod/index1.html> (22.07.2008)

Kohlenwasserstoffen mit äußerster Vorsicht vorgegangen werden, da diese Stoffe als krebserzeugend erkannt worden sind. Da aromatische Verbindungen als Gewässer- und Luftverunreinigungen aus Autoabgasen, industrieller Produktion, Pestizid-Rückständen usw. praktisch ubiquitär sind, kommt ihrer Carcinogenität und ihrer reduzierten Emission in die Umwelt entscheidende Bedeutung zu. Der biologische Abbau der aromatischen Verbindungen verläuft häufig über Arenoxide, und auch kondensierte Ringsysteme lassen sich mikrobiologisch abbauen. Die Analytik der aromatischen Verbindungen macht Gebrauch von der UV-, IR- u. NMR-Spektroskopie, von der Fluorimetrie, von Gaschromatographie und der Flüssigkeitschromatographie.

Schlüsselprodukte der umfangreichen und vielseitigen Aromaten-Chemie sind Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol und Ethylbenzol. Sie werden im technischen Sprachgebrauch als BTXE-Aromaten-Fraktion zusammengefasst. Vergleichsweise geringe Bedeutung haben die kondensierten Aromaten Naphthalin und Anthracen. Allgemein gehören die Aromaten mit zu den wichtigsten chemischen Rohstoffen, die zurzeit zu 30% in allen Kunststoffen und ca. 70% in allen Synthesefasern vertreten sind. Die Aromaten werden bevorzugt aus Kohle (Steinkohlenteer) oder Erdöl durch thermische oder katalytische Verfahren gewonnen. Reformatbenzin und Pyrolysebenzin sind die wichtigsten Quellen, aus denen die Aromaten z.B. durch Azeotropdestillation oder durch Extraktion mit Ethylenglykolen, Sulfolanen, Morpholinen und anderen gewonnen werden.

In DIN 51633: 1986-11 werden die als Lösemittel eingesetzten Aromaten beschrieben. Aromatische Kohlenwasserstoffe haben im Vergleich zu den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ein höheres Lösevermögen für Öle, Rizinusöl, ölmodifizierte Alkydharze, styrolmodifizierte Öle und Alkydharze, gesättigte Polyesterharze, Polystyrol, Polyvinylether, Polyacrylsäureester und Polymethacrylsäureester, Polyvinylacetat, Vinylchlorid-Copolymerisate und Vinylacetat-Copolymerisate und viele weniger polare Harze. In Lösungen von Cellulosenitrat, Celluloseestern und Celluloseethern mit echten Lösern wie Estern und Ketonen wirken Aromaten als Verschnittmittel. Auch Kautschuk, Polyisobuten und geschmolzenes Polyethylen werden gelöst. Unlöslich oder nur quellbar sind dagegen Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polyamide und Schellack.

3.2 Benzol²

Benzol (nach der IUPAC-Nomenklatur als Benzen bezeichnet, da systematisch kein Alkohol, sondern formal Cyclohexa-1,3,5-trien) ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Es ist das einfachste und zugleich klassische Beispiel für aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Summenformel ist C_6H_6 . Benzol ist krebserregend und wurde deshalb als Lösungsmittel durch die weniger gefährlichen methylsubstituierten Benzole Toluol und Xylol weitgehend ersetzt. Benzol wird heute deshalb fast nur noch als Rohstoff zur Herstellung einiger Industriechemikalien verwendet. Als erdölbedingter Begleitstoff darf es in Deutschland immer noch bis zu 1% im Autokraftstoff Benzin enthalten sein, in den USA ist es komplett verboten.

Der Name Benzol leitet sich ab vom arabischen Wort „luban dschawi“, welches „Weihrauch aus Java“ bedeutet. Dieses Wort gelangte durch den Handel nach Europa. Nach dem Wegfall der ersten Silbe wurde daraus im Italienischen „benjui“ und Mittellateinisch „Benzoé“.

In der 2. Hälfte des 17. Jahrhunderts wurde Benzol von Johann Rudolph Glauber, der auch das Glaubersalz entdeckte, bei der Destillation von Steinkohleteer entdeckt. Die Zusammensetzung war für ihn jedoch unbekannt und so nannte er es ein „subtiles und liebliches Oleum“. Im Jahre 1825 wurde Benzol von dem englischen Physiker Michael Faraday im Leuchtgas entdeckt, nämlich dadurch, dass er dieses Öl aus flüssigen Rückständen, die sich beim Verbrennen von Walölen in den Londoner Straßenlaternen aus der Gasphase abschieden, isolierte. Er schlug deshalb den Namen „Pheno“ (gr. phainein = leuchten) vor. Ein Jahr später erkannte man dieses Öl als Kohlenwasserstoff. Im Jahre 1834 erhielt der deutsche Chemiker Eilhard Mitscherlich Benzol aus Benzoessäure und Calciumoxid, des Weiteren setzte er Benzol zu Nitrobenzol, Azobenzol und Benzolsulfonsäure um. Er benannte den Stoff wegen seiner Verwandtschaft zu Benzoessäure als „Benzin“. Außerdem erstellte er die richtige Summenformel C_6H_6 . Im gleichen Jahr wurde „Benzin“ von Justus von Liebig in Benzol umbenannt. 1845 isolierte der englische Chemiker Charles

² <http://de.wikipedia.org/wiki/Benzol> (22.07.2008)

Mansfield während seiner Arbeit unter Leitung von August Wilhelm von Hofmann Benzol aus Steinkohleteer.

Das Erstellen der korrekten Strukturformel des Benzols stellte lange Zeit ein Problem dar, was unter anderem an der Vielzahl der theoretisch möglichen Strukturformeln liegt (217 Möglichkeiten).

Jedes Kohlenstoffatom verfügt über vier Valenzelektronen, von denen zwei das Atom mit den benachbarten C-Atomen verbinden. Ein Elektron bindet das zugehörige Wasserstoffatom. Die verbleibenden sechs π -Elektronen ergeben formal drei π -Bindungen, wie sie durch die Doppelbindungen der Strukturformel ausgedrückt werden. In dem heute gültigen Orbitalmodell bilden die sechs π -Elektronen aber vielmehr eine delokalisierte Ladungswolke (delokalisiertes 6- π -Elektronensystem) über und unter der Ebene des Kohlenstoffrings. Kekulé drückte diesen Umstand der Mesomerie durch die zwei Strukturformeln aus, die jeweils nur einen Extrempunkt der Ladungswolke symbolisieren. Aufgrund der Mesomerie ist der Kohlenstoffring stabiler als das hypothetische Cyclohexatrien mit lokalisierten Doppelbindungen, also mit Doppelbindungen an festgelegten Positionen. In der vereinfachten Schreibweise wird der Kohlenstoffring heute als Sechseck und die Elektronenwolke als eingeschriebener Kreis dargestellt. Benzol ist das einfachste ungeladene aromatische Molekül. Es handelt sich um ein planares Molekül. Die Kohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert. Benzol ist der Grundbaustein für viele Aromaten.

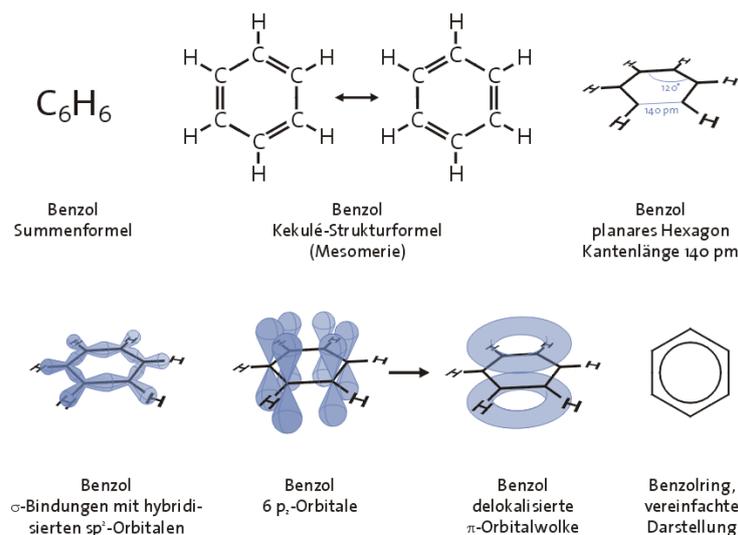


Abbildung 3-1 Struktur von Benzol

Da in der systematischen chemischen Nomenklatur die Endung -ol für Alkohole verwendet wird, ist die im deutschen Sprachraum meist verwendete, historisch bedingte Bezeichnung Benzol irreführend; der Name Benzen wurde von der IUPAC als offizielle Nomenklatur für diesen Kohlenwasserstoff bestimmt.

Benzol ist eine farblose, klare, mit einer Brechzahl von 1,5011 stark lichtbrechende, leicht flüchtige und leicht brennbare Flüssigkeit. Die Brechzahl von Benzol stimmt recht gut mit der von Fensterglas überein, ein Glasstab in Benzol eingetaucht ist daher nahezu unsichtbar. Die Viskosität des Benzols ist geringer als die des Wassers (es ist dünnflüssiger). Es gefriert bei 5,5°C und siedet bei 80,1°C. Bei Zimmertemperatur (20°C) hat es eine Dichte von 0,88 Kilogramm pro Liter und einen Dampfdruck von 110 hPa. In unpolaren, organischen Lösungsmitteln wie Ether und Alkohol ist Benzol gut bis unbegrenzt löslich, in Wasser jedoch nur schlecht (maximal 1,7 Gramm pro Liter).

Eine Besonderheit ist, dass Benzol sechs gleich lange Bindungen von 139 pm besitzt. Dieser Wert liegt zwischen dem für eine Einfachbindung und eine Doppelbindung und ist ein Kennzeichen für den aromatischen Charakter von Benzol. Benzol verbrennt mit gelber Flamme zu Wasser und Kohlendioxid, wobei die starke Rußentwicklung auf den hohen Kohlenstoffanteil der Verbindung hinweist. Der Heizwert des Benzols beträgt 40.580 Kilojoule pro Kilogramm, die Verbrennungsenthalpie 3257,6 Kilojoule pro mol bei flüssigem Benzol und 3301 Kilojoule pro mol bei gasförmigem. Benzol hat einen charakteristischen Geruch. Die Geruchsschwelle ist sehr niedrig und liegt bei 1,5 bis 900 Milligramm pro Kubikmeter Luft.

Ein wichtiges (Erkennungs-)Merkmal ist das Ausbleiben einer Additionsreaktion mit Bromwasserstoffsäure oder Bromwasser. Die in der Reihe der vier vom Aufbau her ähnlichen Verbindungen Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexadien steigende Reaktivität gegenüber der Addition von Bromwasserstoff würde eine noch größere Reaktivität von Benzol (also Cyclohexatrien) vermuten lassen, weil bei den ersten drei Verbindungen eine Zunahme der Reaktivität bedingt durch eine höhere Anzahl der Kohlenstoffdoppelbindungen festzustellen ist. Benzol addiert auf Grund seiner besonderen, aromatischen Stabilität, die durch die Delokalisation der Elektronen entsteht, Bromwasserstoffsäure nicht.

Benzol ist leicht entzündlich. Benzoldämpfe sind beim Einatmen giftig; die Symptome akuter Vergiftungen treten erst bei relativ hohen Konzentrationen ein. Leichte Vergiftungen äußern sich in Schwindelgefühl, Brechreiz, Benommenheit und Apathie. Bei einer schweren Vergiftung kommt es zu Fieber und Sehstörungen bis hin zu vorübergehender Erblindung und Bewusstlosigkeit. Bei der so genannten Benzolsucht, die beim Einatmen von Benzol eintreten kann, kommt es zu Trunkenheits- und Euphoriegefühlen. Benzol kann bei längerer Exposition zum Tod führen.

Die Giftwirkung ebenso wie die karzinogene Wirkung ist auf die Bildung eines karzinogenen Metaboliten zurückzuführen. Im Körper wird Benzol am Ring oxidiert. Das entstehende hochreaktive Epoxid reagiert mit zahlreichen biologischen Verbindungen und kann auch das Erbgut schädigen. Eine längerfristige Aufnahme kleinerer Benzolmengen führt vor allem zu Schädigungen der inneren Organe und des Knochenmarks. Letzteres resultiert in einer Abnahme der Zahl der roten Blutkörperchen (Anämie), was sich in Herzklopfen, Augenflimmern, Müdigkeit, Schwindel, Blässe und Kopfschmerzen äußert. Benzol wird im Gehirn, Knochenmark und Fettgewebe gespeichert. Es wird nur langsam über die Niere ausgeschieden. Der Abbau erfolgt über verschiedene Umbauprodukte wie das Brenzcatechin, Phenol, Hydrochinon und Benzochinon. Das Hauptausscheidungsprodukt ist schließlich die Phenylmercaptursäure (N-Acetyl-S-phenyl-cystein).

Bei 2 % Luftvolumenanteil Benzol in der Atemluft kommt es nach 5 bis 10 Minuten zum Tod. Die akute letale Dosis (oral) beträgt beim Menschen 50 Milligramm pro Kilogramm. Zwischen einem Luftvolumenanteil von 1,4 bis 8 % bildet Benzol explosive Gemische.

Benzol ist aufgrund dieser Gefahren mit besonderer Vorsicht zu handhaben. Benzol muss bei 15°C bis 25°C gelagert werden. Der TRK-Wert (Technische Richtkonzentration) liegt bei 1 Milliliter pro Kubikmeter Luft (bzw. 3,25 mg/m³ Luft). Jede Exposition gegenüber Benzol sollte möglichst vermieden oder verringert werden; vor dem Gebrauch von Benzol sind besondere Anweisungen einzuholen. Bei Unfall oder Unwohlsein sollte sofort ein Arzt hinzugezogen werden. Orte, an denen Benzol austritt oder austreten könnte, sollten sofort verlassen und nur in Vollschutzanzügen wieder betreten werden. Benzol ist stark wassergefährdend.

Benzol erhöht die Klopfestigkeit von Benzin, weshalb es in der Entwicklung der Ottokraftstoffe eine wichtige Rolle einnahm, heute als Benzinbegleitstoff jedoch nur noch in einer Konzentration von 1 % zulässig ist. In den USA ist Benzol als Treibstoffzusatz verboten. In größeren Mengen darf es nur in geschlossenen Systemen und zu industriellen oder Forschungszwecken verwendet werden. In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts diente es als Treibstoff für die so genannten Benzol-Loks wie auch pur (selten) oder im Gemisch mit Benzin zum Antrieb von Autos und Jagdflugzeugen des Ersten Weltkriegs.

Benzol wird in der chemischen Industrie für die Synthese vieler Verbindungen gebraucht, wie zum Beispiel Anilin, Styrol, Nylon, Synthesekautschuk, Kunststoffe, waschaktive Stoffe, Insektizide, Farbstoffe und viele weitere Stoffe. Des Weiteren werden durch Substitution viele Aromaten wie zum Beispiel Phenol, Nitrobenzol, Anilin, Chlorbenzol, Hydrochinon und Pikrinsäure gewonnen.

Früher wurde Benzol als gutes Lösungs- und Reinigungsmittel in vielen Bereichen verwendet. Als Lösungsmittel für Kautschuklacke, Wachse, Harze und Öle wird Benzol zunehmend durch weniger giftige Stoffe wie das nicht karzinogene Toluol verdrängt. Als gutes Lösungsmittel kommt es als „Universalreiniger“ in Laboratorien trotz Warnhinweisen immer noch manchmal zum Einsatz, ist aber in dieser Rolle weitgehend von Aceton ersetzt worden. Im normalen Haushalt wird es dagegen aufgrund seiner Toxizität und krebserregenden Wirkung nicht benutzt. Benzol gehört neben Toluol und Xylol zu den so genannten BTX-Aromaten, für die strenge Grenzwerte bei industrieller Anwendung gelten.

3.3 Verfahren zur Aromatengewinnung³

Mit der Entwicklung der Teerfarbstoffe gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurden Benzol und seine Homologen die wichtigsten Ausgangsstoffe der damaligen Technologie organischer Verbindungen. Heute werden nicht nur an die Quantität, sondern auch an die Qualität der aromatischen Ausgangsstoffe große Ansprüche gestellt.

Eine sehr ergiebige Quelle für Benzolkohlenwasserstoffe ist das Kokereibenzol mit seinem hohen Gehalt an Aromaten, der etwa 98% beträgt. Die Erzeugung des Kokereibenzols ist naturgemäß an den Koksverbrauch gebunden; deshalb hängt die anfallende Menge letzten Endes mit dem Absatz an Gas und der Erzeugung von Stahl zusammen. Die Konjunkturschwankungen dieses Marktes lassen sich nicht durch den Bedarf der Chemischen Industrie an Aromaten ausgleichen.

Die sich aus dieser Situation ergebende Aufgabe, Reinaromaten aus weniger reichen Rohstoffen abzutrennen, ist heute soweit erfüllt, dass aus beliebigen Kohlenwasserstoff-Gemischen, wie z. B. Vergasungsbenzinen und Spaltbenzinen aus der Olefin-Erzeugung, Aromaten wirtschaftlich gewonnen werden können. Darüber hinaus entstehen über die Reforming-Prozesse von Erdölprodukten Aromaten enthaltende Gemische, sodass nunmehr neben dem Kokereibenzol eine Vielzahl von Rohstoffen zur Verfügung steht. Obgleich der Gehalt an Aromaten in diesen Produkten zum Teil nicht sehr hoch ist, sind die gesamten darin enthaltenen Mengen an Benzolkohlenwasserstoffen weit größer als der Anfall an Kokereibenzol. Tabelle 3-1 zeigt die Zusammensetzung einiger typischer aromatenhaltiger Rohprodukte.

³ Dr.Ing. K.H. Eisenlohr, Dr.techn. J. Wirth: Verfahren zur Gewinnung von Reinaromaten aus Hydrierraffinaten und Reformaten, Chemie-Ing. Techn., 32.Jahrg.1960 / Nr.12 S.789-790

Rohstoff		Rohbenzol	Rohbenzin	Spaltbenzin	Vergasungsbenzol
Herkunft		Kokerei	Druckvergasung	Olefinerzeugung	Vergasung
Ausgangsmaterial		Steinkohle	Steinkohle	Erdöl	Kohle + Erdöl
Benzol	Gew.%	68	24	23	46
Toluol	Gew.%	17	20	12	19
Xylol	Gew.%	6	17	9	10
Höhere Aromaten	Gew.%	7	17	8	13
Nichtaromaten	Gew.%	2	22	48	12
Bromzahl	g/100g	12	47	55	33
Schwefel	Gew.%	0,4	0,7	0,07	0,5
Stickstoff	Gew.%	0,03	0,27	0,0001	0,014
Sauerstoff	Gew.%	0,01	0,12	0,0005	0,016

Tabelle 3-1 Zusammensetzung einiger typischer aromatenhaltiger Rohprodukte

Die Abtrennung von Reinaromaten - Benzol, Toluol und der Xylole - aus diesen Gemischen ist nicht in einer einzigen Verfahrensstufe zu erreichen. Es gelingt dies erst durch eine Kombination von mehreren chemisch und physikalisch wirkenden Verfahrensschritten; ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Harzbildner und Verbindungen, die Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten, müssen chemisch umgesetzt werden, sei es nach der klassischen Methode durch eine Wäsche mit Schwefelsäure, sei es durch katalytische Hydrierung, ehe die physikalische Zerlegung in die Komponenten einsetzen kann.

Die Abbildungen 3-2 bis 3-4 zeigen, wie Vorbehandlung und Feintrennung kombiniert werden können. Dabei hängt die Reihenfolge der Arbeitsgänge in erster Linie von der Art des Rohstoffes und dem Raffinationsverfahren ab, darüber hinaus aber auch von den örtlichen wirtschaftlichen Verhältnissen.

Bei der Wäsche eines vom Vorlauf befreiten Rohbenzols mit Schwefelsäure reagieren Olefine, Diolefine, Stickstoff-, Sauerstoff- und Teile der Schwefel-Verbindungen unter Bildung eines Säureteers. Geringe Mengen aliphatischer Kohlenwasserstoffe verbleiben im Raffinat und brauchen bei der nachfolgenden Destillation nicht abgetrennt zu werden (Abbildung 3-2). Dieses Verfahren ist auf die Behandlung von Kokereibenzol beschränkt, da es mit steigendem Olefin-Gehalt des Rohproduktes infolge hoher Verluste unwirtschaftlich wird.

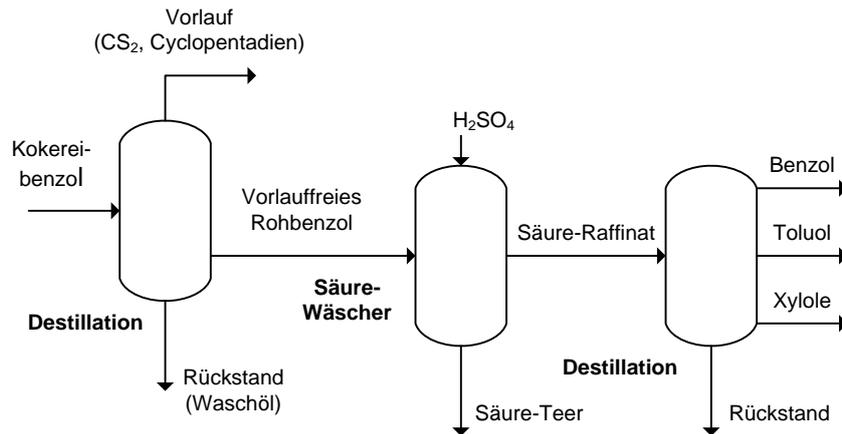


Abbildung 3-2 Aromatengewinnung aus Kokereibenzenol nach einer Schwefelsäurebehandlung

Weitgehend verdrängt wurde die Schwefelsäurebehandlung von Rohbenzol durch die Druckhydrierung, deren Anwendungsbereich sich nicht allein auf Kokereibenzenol beschränkt, da sie nahezu verlustlos arbeitet. Durch hydrierende Raffination können praktisch alle Rohstoffe, auch hoch ungesättigte Spaltbenzine aus der Ethylen- und Propylen-Erzeugung, für die Aromatengewinnung vorbereitet werden.

Durch hydrierende Raffination, z. B. nach dem BASF-Scholven-Verfahren, wird das Rohprodukt unter Druck und bei Temperaturen zwischen 300 und 400°C an Molybdän- oder Kobalt/Molybdän-Katalysatoren mit wasserstoffhaltigen Gasen behandelt, wie in Abbildung 3-3 gezeigt. Die im Rohprodukt enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe und darüber hinaus auch die Verbindungen des Schwefels, Sauerstoffs und Stickstoffs werden dabei unter Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen, Schwefelwasserstoff, Wasser und Ammoniak hydriert, während die Aromaten unverändert bleiben. Bemerkenswert ist, dass bei diesem Verfahren der Schwefel-Gehalt des Raffinates bis auf 0,0001% herabgesetzt werden kann, während derselbe nach der Säureraffination im allgemeinen bei 0,1 Gew.% liegt. Setzt man gleiche Rohstoffe, z. B. Kokereibenzenol, für Säure- und Druckraffination voraus, so ergibt naturgemäß, dass die Olefine zu Paraffinen umwandelnde Hydrierverfahren im Raffinat mehr Begleitstoffe neben den Aromaten enthalten, vgl. Tabelle 3-2.

An die Aufarbeitungsanlage zur Gewinnung der Reinprodukte aus einem Hydrierraffinat müssen daher größere Anforderungen gestellt werden. Je nach Gehalt des Hydrierraffinats an Nichtaromaten wird man durch eine reine Destillation hohe Ausbeuten an Aromaten neben einer hohen Reinheit nicht mehr erreichen

können. Hier tritt neben die Feindestillation die Azeotropdestillation, vgl. Abbildung 3-3.

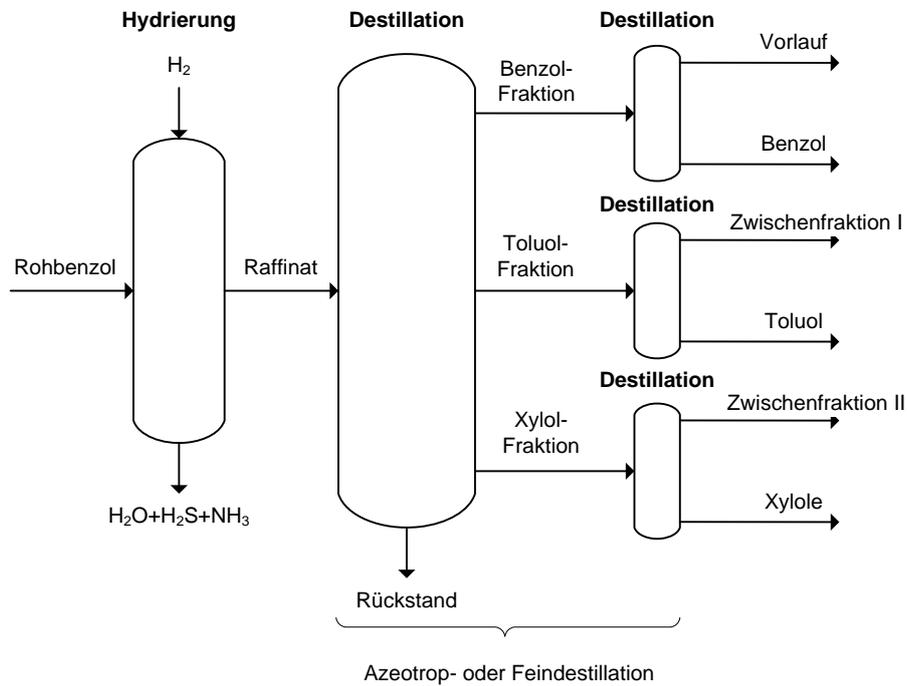


Abbildung 3-3 Aromatengewinnung aus Hydrierraffinaten durch Azeotrop- oder Feindestillation

Rohstoff		Rohbenzol	Rohbenzol	Rohbenzin	Spaltbenzin	Schwerbenzin
Herkunft		Kokerei	Kokerei	Druck- vergasung	Olefin- Erzeugung	Destillation
Ausgangsmaterial		Steinkohle	Steinkohle	Steinkohle	Erdöl	Erdöl
Behandlungsart		Säure- raffination	Hydrier- raffination	Hydrier- raffination	Hydrier- raffination	Reforming
Benzol	Vol. %	72	68	26	25	2
Toluol	Vol. %	18	17	21	13	8
Xylol	Vol. %	7	6	17	10	12
Höhere Aromaten	Vol. %	2,6	6,7	16	8	10
Nicht- Aromaten	Vol. %	0,4	2,3	20	44	68
Schwefel	Gew. %	0,2	0,007	0,007	0,001	0,001

Tabelle 3-2 Zusammensetzung einiger Raffinate von aromatenhaltigen Rohprodukten

Bei der katalytischen Behandlung von Erdöldestillaten des Benzin-Siedebereichs werden an Platin-Katalysatoren nach den Reforming-Verfahren vornehmlich Aromaten durch die Dehydrierung von Naphthenen gebildet. Der dabei freiwerdende Wasserstoff wird dazu benutzt, um in einer Vorstufe ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu hydrieren und Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen umzuwandeln. Diese Reformate sind verhältnismäßig reich an Nichtaromaten, vgl. Tabelle 3-2. Wie Abbildung 3-4 zeigt, geschieht ihre Aufarbeitung zweckmäßig durch Kombination einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit einer Destillationsanlage. Diese Verfahrenskombination hat sich neben der Extraktivdestillation in großem Maße etabliert.

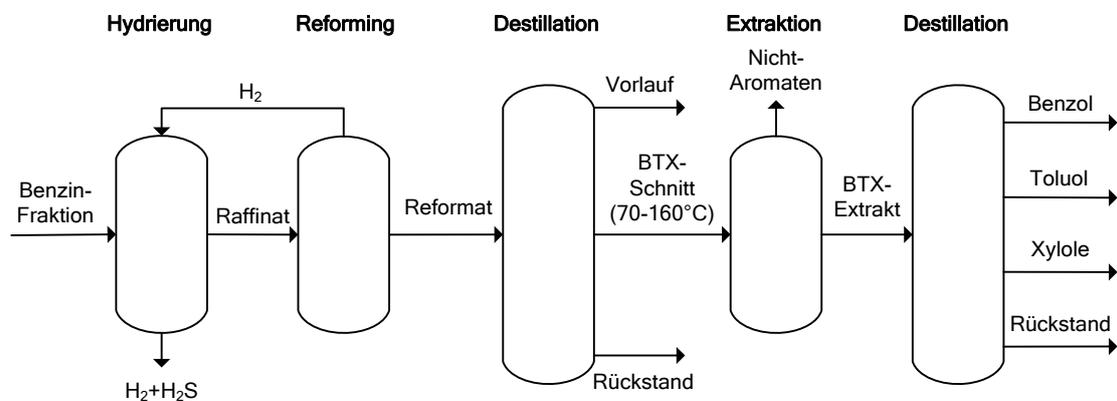


Abbildung 3-4 Aromatengewinnung aus Erdölprodukten durch Extraktion

3.4 Verfahren zur Abtrennung von Aromaten aus Hydrierraffinaten und Reformaten⁴

Es gibt eine ganze Reihe von Verfahren zur Trennung der Aromaten von paraffinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen. Alle Vorschläge hier aufzuzählen, würde zu weit führen. Darum sollen nur die wichtigsten technischen Verfahren behandelt werden. Dies sind Feinfraktionierung, Azeotropdestillation, Extraktivdestillation und Flüssig-Flüssig-Extraktion. Vermerkt sei, dass auch den auf Adsorption und Kristallisation basierenden Verfahren, z. B. zur Trennung der Xylole-Isomeren, praktische Bedeutung zukommt.

⁴ Dr.Ing. K.H. Eisenlohr, Dr.techn. J. Wirth: Verfahren zur Gewinnung von Reinaromaten aus Hydrierraffinaten und Reformaten, Chemie-Ing. Techn., 32.Jahrg.1960 / Nr.12 S.791-795

Die vollständige Trennung der Aromaten von den paraffinischen und naphthenischen Verunreinigungen durch **fraktionierte Destillation** ist nicht einfach, da die Siedepunkte der Aromaten zum Teil in unmittelbarer Nähe der Siedepunkte der zu entfernenden Stoffe liegen. Hierzu kommt, dass die Aromaten oft azeotrope Gemische mit Paraffinen und Naphthenen bilden, deren Siedepunkte, wie die Tabelle 3-3 zeigt, mit dem Siedepunkt der abzutrennenden Aromaten, in diesem Falle Benzol, praktisch zusammenfallen. Außer binären azeotropen Gemischen treten noch ternäre oder sogar solche mit mehr Komponenten auf. Trotz solcher Erschwernisse lassen sich unter bestimmten Bedingungen Reinaromaten aus Hydrierraffinaten durch Feinfraktionierung abtrennen.

	Siedepunkt		Gew.% Benzol im Azeotrop
	des reinen Kohlenwasserstoffes	des Azeotrops	
	[°C]	[°C]	
Cyclohexan	80,6	77,7	51,8
Methylcyclopentan	71,8	71,5	9,4
Hexan	69,0	68,5	9,7
2,2-Dimethylpentan	79,1	75,85	46,3
2,3-Dimethylpentan	89,8	79,2	79,5
2,4-Dimethylpentan	80,8	75,2	48,3
n-Heptan	93,4	80,1	99,3
2,2,3-Trimethylbutan	79,9	75,6	50,5
2,2,4-Trimethylpentan	99,2	80,1	97,7

Tabelle 3-3 Siedepunkte einiger Nichtaromaten u. ihre Siedepunkte mit Benzol

Bei kleinen Gehalten an Nichtaromaten kann deren teilweise Entfernung vor oder nach der Kernfraktion bereits genügen, damit das Reinprodukt den geforderten Reinheitsforderungen entspricht. Die bei der destillativen Entfernung der Nichtaromaten in den Vor- bzw. den Zwischenfraktionen unvermeidlich auftretenden Aromaten-Verluste sind in diesem Falle relativ klein. Enthält das Ausgangsprodukt dagegen größere Mengen an Nichtaromaten, so sind naturgemäß die Verluste an Aromaten größer oder es ergibt sich die Notwendigkeit, schärfere Destillationsbedingungen zu wählen und einen höheren Betriebsmittelaufwand bei gleichzeitig verringerter Ausbeute in Kauf zu nehmen. Schließlich erreicht man eine

Grenze des Nichtaromaten- Gehaltes über die hinaus die Feinfraktionierung unwirtschaftlich wird oder gar keine Reinaromaten mehr ergeben kann.

Die Schwierigkeiten hängen aber nicht nur mit der Menge, sondern auch mit der Art der Nichtaromaten zusammen. So sind z. B. die C₇-Paraffine schwerer aus Benzol zu entfernen als die C₆-Paraffine. Von den ersteren wiederum ist das n-Heptan entsprechend dem Siedepunkt und der Zusammensetzung des Azeotrops am schwierigsten vom Benzol zu trennen, vgl. Tabelle 3-3. Um festzustellen, ob ein bestimmtes Hydrierraffinat für die Gewinnung von Reinaromaten durch Feinfraktionierung geeignet ist, kann man seine Zusammensetzung durch gaschromatographische Analyse ermitteln und daraus entsprechende Voraussagen machen.

Zusammen mit verschiedenen Anlagen zur hydrierenden Raffination von Kokereibenzol nach dem BASF-Scholven- Verfahren wurden von Lurgi in Kokereien und Gaswerken Destillationsanlagen zur kontinuierlichen Aufarbeitung von Hydrierraffinaten errichtet. In diesen Anlagen ist für die Gewinnung von Reinbenzol und Reintoluol in der Regel eine Gruppe von zwei Kolonnen vorgesehen, die entweder als Vor- und Feinkolonne nach Abbildung 3-5 oder als Haupt- und Seitenkolonne nach Abbildung 3-6 angeordnet sein können. Das Gemisch der isomeren Xylole wird normalerweise in einer Kolonne abgenommen. Ihre Abtrennung erfordert nur fallweise besondere Aufwendungen, wenn die Reinheitsanforderungen das übliche Maß übersteigen, oder wenn m- und p-Xylol zusammen von o-Xylol zu trennen sind.

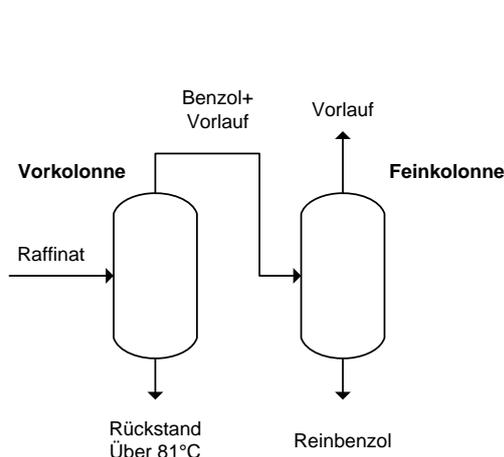


Abbildung 3-5 Feinfraktionierung mit Vor- u. Feinkolonne

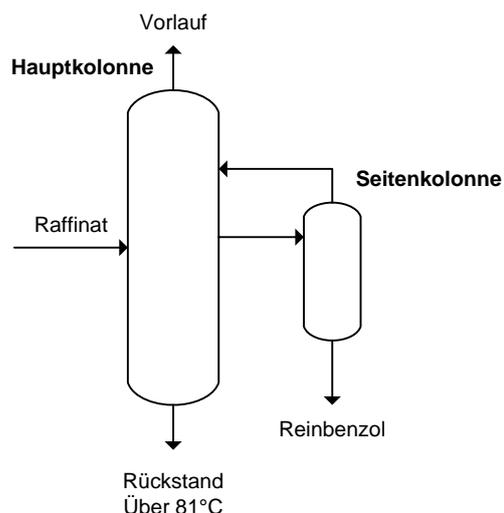


Abbildung 3-6 Feinfraktionierung mit Haupt- u. Seitenkolonne

Eine vollständige Trennung der aromatischen von den aliphatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen, wie sie als Gemische in den Hydrierraffinaten vorliegen, ist durch Feindestillation nicht zu erreichen, weil sich die Siedepunkte der azeotropen Gemische bestimmter Komponenten überlagern. Die vollständige Trennung in Aromaten einerseits und Paraffine und Naphthene andererseits wird erst durch die Destillation in Gegenwart bestimmter Hilfsstoffe möglich, die ihrerseits mit den Paraffinen und Naphthenen tiefer als die Aromaten siedende azeotrope Gemische bilden.

Die Bildung azeotroper Gemische, Gemische mit konstantem Siedepunkt und konstanter Zusammensetzung, beruht auf den vom Kohlenstoff-Wasserstoff Verhältnis abhängigen molekularen Wechselwirkungen zwischen unpolaren Kohlenwasserstoffen und stark polaren Hilfsstoffen, die als Azeotropbildner benutzt werden. Dies soll nicht heißen, dass Azeotropbildung nur in Gegenwart polarer Stoffe möglich ist. Solche Wechselwirkungen treten, wenngleich im Allgemeinen etwas schwächer, auch zwischen unpolaren Molekülen auf.

Organische Verbindungen, deren Moleküle polare Gruppen enthalten, z.B. Alkohole, Säuren, Ketone, Aldehyde und viele andere, bilden bevorzugt mit Paraffinen und Naphthenen, weniger häufig mit Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, azeotrope Mischungen. In ursächlichem Zusammenhang mit selektivem Verhalten der polaren Stoffe steht ihr stärkeres Lösevermögen für Aromaten und eine gewisse Tendenz zur Bildung von Mischungslücken mit den Paraffinen. In manchen Fällen ist es von praktischer Bedeutung, dass die Wirkung der Hilfsstoffe bei der

azeotropen Destillation durch Zusatz von Wasser beeinflusst werden kann. Der Siedepunkt des Hilfsstoffes soll nach Möglichkeit tiefer liegen als die Siedepunkte der zu trennenden Komponenten und von diesen nicht sehr verschieden sein. Des Weiteren muss der Hilfsstoff leicht aus seinem Gemisch mit der im Dampf mitgeführten Komponente rückgewinnbar sein. Falls ein so genanntes heterogenes Azeotrop vorliegt, zerfällt das Destillat spontan in zwei Flüssigkeitsschichten. Oft gelingt die Rückgewinnung des polaren Hilfsstoffes durch Extraktion mit Wasser. Von den vielen Azeotropbildnern, die in der Literatur vorgeschlagen werden ist Aceton für die Gewinnung von Benzol aus Hydrierraffinaten besonders geeignet. Das prinzipielle Schema einer Azeotropdestillation sei an der Gewinnung von Reinbenzol mit Aceton, Abbildung 3-7, erläutert.

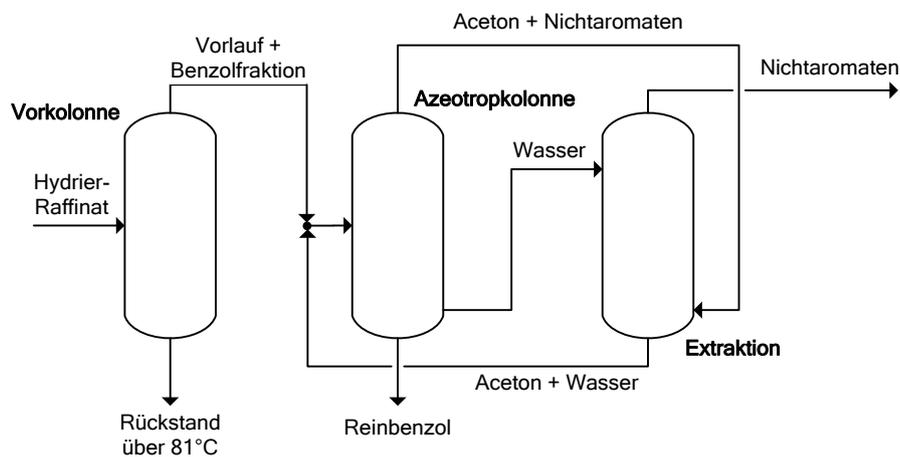


Abbildung 3-7 Prinzip einer Azeotropdestillation

In der Vorkolonne wird durch kontinuierliche Destillation die Benzol-Fraktion einschließlich des Vorlaufs von den höher siedenden Anteilen getrennt. In der zweiten Kolonne werden die Nichtaromaten zusammen mit Aceton als azeotropes Gemisch aus dem Benzol herausdestilliert. Aus dem Sumpf der Azeotropkolonne wird Reinbenzol abgezogen. Das Destillat, bestehend aus Aceton, Paraffinen und Naphthenen, wird mit Wasser extrahiert, sodass am oberen Ende der Extraktionseinrichtung das acetonfreie Gemisch der Nichtaromaten entnommen werden kann. Das Extrakt, eine wässrige Lösung von Aceton, geht zur Azeotropkolonne zurück, aus der auf einem unteren Boden Wasser abgezogen wird. Nach Abkühlung wird dieses Wasser wieder zur Zerlegung des Azeotrops verwendet. Die Wirkung des Acetons kann dabei durch Zugabe kleinerer Methanol-Mengen

verbessert werden. Zur Reinigung von Toluol - Fraktionen muss ein anderer Azeotropbildner verwendet werden. Neben Methanol wurden dazu Methylethylketon, Acetonitril und Mischungen dieser Stoffe vorgeschlagen.

Zur Gewinnung von Reinxylool wurden Pyridin- Derivate, Methoxyethanol, Morpholin, Dioxan, Piperidin, Athanolamin und andere Verbindungen als Azeotropbildner empfohlen.

Aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen können die Aromaten durch geeignete polare Lösemittel extrahiert werden, welche das Benzol und seine Homologen selektiv lösen. Voraussetzung ist, dass das Extraktionsmittel mit dem zu trennenden Gemisch zwei Phasen bildet. Die Mischungslücke der zu extrahierenden Kohlenwasserstoffe und des Extraktionsmittels kann, wenn nötig, durch Zusätze (z. B. von Wasser) vergrößert werden. Das Lösungsmittel wird vom Extrakt am einfachsten durch Destillation getrennt. Man verwendet deshalb möglichst solche Extraktionsmittel, die wesentlich höher oder tiefer sieden als das Ausgangsmaterial. Ist die Rückgewinnung des Lösungsmittels wegen der ungünstigen Lage seines Siedepunktes durch Destillation nicht möglich, so kann man dasselbe dem Extrakt mit einem anderen Lösungsmittel entziehen, dessen Siedepunkt sich wesentlich von dem des Ausgangsgemisches unterscheidet. Das Prinzip einer **Flüssig-Flüssig-Extraktion** mit einem hochsiedenden Lösungsmittel zeigt Abbildung 3-8. Das Lösungsmittel wird am Kopf eines vielstufigen Extraktionsturmes aufgegeben und fließt durch diesen nach unten, wobei es die Aromaten löst. In der Mitte der Extraktionskolonne wird das zu trennende Gemisch zugeführt, an ihrem unteren Ende tritt das mit Aromaten beladene Lösungsmittel aus. Die Nichtaromaten verlassen den Turm an seinem oberen Ende. Aus dem Extrakt, Lösungsmittel und aromatische Kohlenwasserstoffe, werden in einer Stripper-Kolonne die Aromaten abdestilliert, die in einer anschließenden Gruppe von Destillierkolonnen in die Reinprodukte zerlegt werden. Da Aromaten und Nichtaromaten vollständig getrennt werden sollen, muss bei der Extraktion genauso wie bei anderen Trennverfahren, die auf dem Gegenstromprinzip beruhen, ein Rücklauf aufgegeben werden. Ein Teil der Aromaten wird daher in den unteren Teil der Extraktionskolonne zurückgeführt.

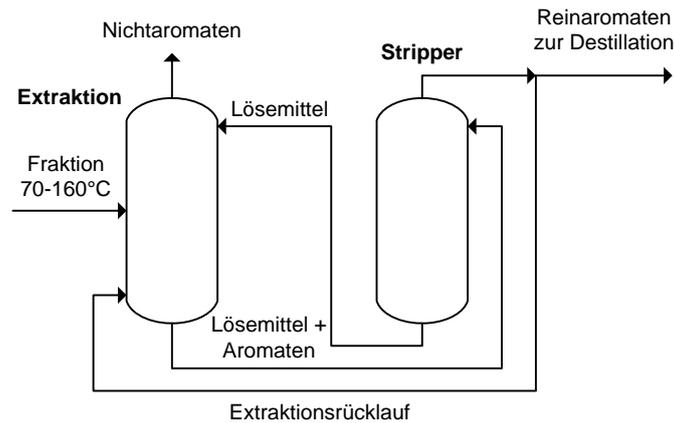


Abbildung 3-8 Prinzip einer Flüssig-Flüssig-Extraktion

Nach diesem Prinzip arbeitet das Udex-Verfahren mit Diethylenglykol als Extraktionsmittel. Beim Udex-Verfahren sind neben der eigentlichen Extraktionsanlage noch Einrichtungen zur laufenden Reinigung des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation, sowie zur Rückgewinnung geringer Mengen in Raffinat und Extrakt gelösten Diethylenglykols durch eine Wasserwäsche vorgesehen. Ein Bleicherde-Filter dient zur Entfernung der letzten Reste von Olefinen aus dem Extrakt.

Die Schwefeldioxyd-Extraktion, ursprünglich von *Edeleanu* 1908 in Rumänien zur Verbesserung der Eigenschaften von Leuchtpetroleum, dann zur Schmierölraffination eingeführt, ermöglicht es ebenfalls, Aromaten hoher Reinheit und in großen Ausbeuten zu gewinnen. Da das Schwefeldioxyd auch bei tiefen Temperaturen mit Aromaten in jedem Verhältnis mischbar ist, muss man es in Kombination mit einem zweiten Lösungsmittel, z. B. einem paraffinischen, hochsiedenden Waschöl, verwenden.

Ausser Diethylenglykol und Schwefeldioxyd ist noch eine ganze Reihe von Lösungsmitteln für die Aromaten-Extraktion vorgeschlagen worden, von denen hier nur einige erwähnt werden sollen: Mono- und Dimethylformamid, Furfurol, verschiedene Nitrile und Oxynitrile, Ethylen- und Propylencarbonat, Sulfolan, Dimethylsulfolan, Pentamethylensulfon, Dimethylsulfoxyd sowie Ammoniak, Fluorwasserstoff und Bortrifluorid in flüssiger Form. Alle diese Stoffe sind selektive Aromaten-Löser. Man kennt bis jetzt nur eine Art von Verbindungen, die Paraffine besser zu lösen vermag als Aromaten. Es sind dies organische Fluor-Verbindungen mit hohem Fluor-Gehalt.

Ein Vorteil aller Extraktionsverfahren ist es, dass eine Fraktion, die mehrere Aromaten (Benzol, Toluol und Xylole) gleichzeitig enthält, in einem Arbeitsgang extrahiert werden kann. Es wird also nicht wie beim Extraktiv- (siehe Kapitel 3.4) oder Azeotropverfahren für jede der Komponenten eine eigene Trennanlage benötigt. Der Energiebedarf für eine Extraktion ist nur wenig von dem Aromaten/Nichtaromaten-Verhältnis des Gemisches abhängig, was bei hohem Nichtaromaten-Gehalt ein wirtschaftlicher Vorteil gegenüber den Destillationsverfahren ist. Bei niedrigem Nichtaromaten- Gehalt sind hingegen die Destillationsverfahren wirtschaftlicher.

Es ist oft versucht worden, einfachere und billigere Verfahren zur Abtrennung der Aromaten aus Kohlenwasserstoff- Gemischen zu finden. So ist man bestrebt, bei der Gewinnung des Kokereibenzols die Raffination und die Entfernung der Nichtaromaten in einem Arbeitsgang durchzuführen. Eine hydrierende Raffination bei sehr hoher Temperatur führt zur Spaltung von Aliphaten und Naphthenen und zur teilweisen Entalkylierung substituierter Aromaten. Auf diesem Prinzip beruht das Litol-Verfahren. Um Aromaten aus Erdölfraktionen zu gewinnen, wird im Arosorb-Verfahren Silikagel verwendet, das Aromaten bevorzugt adsorbiert. Nach einem anderen Vorschlag wird die Quellfähigkeit von Kunststoffen ausgenutzt, wobei von dem Kunststoff bevorzugt die Aromaten aufgenommen werden. Es ist auch schon daran gedacht worden, die Trennung der Aromaten von den Nichtaromaten mit Linde-Molekularsieben oder über Harnstoff-Addukte zu bewerkstelligen. Nach beiden Methoden können aber nur bestimmte Gruppen, z. B. geradkettige Kohlenwasserstoffe, von Aromaten abgetrennt werden. Einzelne Aromaten lassen sich als Einschluss-Verbindungen in reinsten Form fassen, so z. B. das Benzol mit einem Nickelcyanid-Komplex.

3.5 Extraktivrektifikation

In weiterer Folge soll nun auf das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verfahren der Extraktivrektifikation genauer eingegangen werden. Dazu ist es notwendig sich zunächst mit den thermodynamischen Grundlagen der Selektivtrennung mit Zusatzkomponenten zu beschäftigen (Kapitel 3.5.1 bis 3.5.5). Danach wendet sich

Kapitel 3.5.6 den Kriterien der Lösungsmittelauswahl zu, während in Kapitel 3.5.7 die technologische Umsetzung der Extraktivrektifikation behandelt wird.

3.5.1 G^E -Modelle und Fugazität⁵

Im nachstehenden Kapitel wird ein kurzer Abriss über die Bedeutung und die Grundlagen von G^E -Modellen, die Bedeutung der Fugazität und über die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten gegeben. Für detailliertere Ausführungen wird hier auf die umfangreiche Literatur⁶ verwiesen.

Unter G^E -Modellen versteht man im Allgemeinen den Ansatz der molaren Gibbsschen Exzessenthalpie zur Ableitung von analytischen Ausdrücken für Aktivitätskoeffizienten γ_i . Die Molare Gibbssche Exzessenthalpie beschreibt - kurz gesagt - die Abweichung vom idealen Verhalten. Analytische Ausdrücke für Aktivitätskoeffizienten γ_i können bei Vorgabe eines G^E -Modells durch verschiedene Zusammenhänge abgeleitet werden.

Um die sehr einfache Beziehung für das ideale Gas in ähnlicher Form auch für reale Fluide verwenden zu können, wurde von Lewis (1901) die „Hilfsgröße“ Fugazität eingeführt. Sie ist essentiell für die Berechnung von Gleichgewichten. Die Fugazität f ist druck- und temperaturabhängig.

Die Fugazität einer Komponente i in einer idealen Mischung ist gleich dem Partialdruck p_i . Gleichung (3-1) anzusehen. In einer realen Mischung hingegen, ergibt sich die Fugazität mit Gleichung (3-2) zu:

$$f_i = p_i = y_i \cdot p \quad (3-1)$$

$$f_i^V = y_i \cdot p \cdot \phi_i^V \quad (3-2)$$

⁵ vgl. Reisinger, G.: Computergestützte Simulation einer Anlage zur Benzolgewinnung mittels Extraktivrektifikation, S.32-35

⁶ Vgl. Pfennig, A.: Thermodynamik der Gemische (2003), S.113ff.

Durch die Einführung von Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten lässt sich eine Verbindung zu den messbaren Größen Druck, Temperatur und Zusammensetzung herstellen:

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i f_i^0} \quad (3-3)$$

bzw. $\varphi_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i p} \quad (3-4)$

mit:

γ_i = Aktivitätskoeffizient der Komponente i

f_i = Fugazität der Komponente i

ζ_i = Konzentrationsmaß (ist frei wählbar, wobei im Allgemeinen der Molenbruch x_i (y_i) verwendet wird)

f_i^0 = Standardfugazität der Komponente i

φ_i = Fugazitätskoeffizient der Komponente i (ist ein Maß für die Abweichung des realen- zum idealen Gas)

p = Systemdruck [kPa]

Für ideale Gase gilt lt. Gleichung 3-5:

$$f = p \rightarrow \varphi = 1 \quad (3-5)$$

Eine Schlüsselfunktion stellt die thermodynamische Berechnung im Gleichgewicht dar. Im Falle von Dampf - Flüssig - Gleichgewichten liegt ein Phasengleichgewicht vor, wenn neben Temperatur und Druck die Fugazitäten der verschiedenen Komponenten in der flüssigen Phase und in der Dampfphase gleich sind (Gleichung 3-6):

$$f_i^L = f_i^V \quad (3-6)$$

mit:

f_i^L = Fugazität in der Flüssigphase

f_i^V = Fugazität in der Dampfphase

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Fugazität in Abhängigkeit von Druck P , Temperatur T und Zusammensetzung x_i (Flüssigphase) bzw. y_i (Dampfphase) darzustellen:

- $f_i^L = x_i \gamma_i f_i^0$ (3-7a)

$$f_i^V = y_i \varphi_i^V P \quad (3-7b)$$

- $f_i^L = x_i \varphi_i^L P$ (3-8a)

$$f_i^V = y_i \varphi_i^V P \quad (3-8b)$$

Die erste Möglichkeit (siehe Gleichungen 3-7a und b), wird vorwiegend zur Beschreibung der Fugazität kondensierter Phasen herangezogen.

Beim zweiten Weg (siehe Gleichungen 3-8a und b) werden Fugazitätskoeffizienten φ_i zur Beschreibung der Fugazität verwendet. Diese können aus Zustandsgleichungen ermittelt werden. Bei Kenntnis des PVT $x_i(y_i)$ - Verhaltens lässt sich der Fugazitätskoeffizient der verschiedenen Komponenten in der Flüssig- und Dampfphase berechnen.

Die Fugazität der Dampfphase (Gleichung 3-7b und 3-8b) wird mit einer einfachen Zustandsgleichung, zum Beispiel der Virialgleichung dargestellt. Für die Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten γ_i werden analytische Ausdrücke benutzt. Bei der Ableitung dieser Ausdrücke geht man von einem Ansatz für die molare Gibbssche Exzessenthalpie G^E aus. Diese beschreibt die Abweichung vom idealen Verhalten. Um das reale Verhalten der flüssigen Phase in einem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten γ_i zu beschreiben, werden G^E -Modelle benötigt, die den Verlauf der molaren Gibbsschen Exzessenthalpie G^E über den gesamten Konzentrationsbereich richtig wiedergeben.

Analytische Ausdrücke für Aktivitätskoeffizienten γ_i können bei Vorgabe eines G^E -Modells durch folgenden Zusammenhang (Gleichung 3-9) abgeleitet werden:

$$G^E = RT \sum n_i \ln(\gamma_i) \quad (3-9)$$

mit:

G^E = Gibbssche Exzessenthalpie [J]

R = Allgemeine Gaskonstante [8,314472 $\frac{J}{mol K}$]

T = Temperatur [K]

n_i = Molmenge der Komponente i

γ_i = Aktivitätskoeffizient der Komponente i

Für die Formulierung von Modellgleichungen der Aktivitätskoeffizienten finden sich in der Literatur zahlreiche Ansätze. Erwähnt seien hier einige Modelle: die Redlich-Kister-Gleichung, die Gleichung von Van Laar/Van Ness, das Modell von Rogalski und Malanowski, die Gleichung von Margules, der NRTL-Ansatz (siehe Kapitel 5.2.2) sowie das UNIFAC-Modell (siehe Kapitel 5.2.4).

3.5.2 Kenngrößen zur Charakterisierung des Trennverhaltens⁷

Eine zielgerichtete Auswahl, zweckmäßige Gestaltung und richtige Bewertung von thermischen Stofftrennprozessen erfordern Berücksichtigung zahlreicher Kenngrößen in Abhängigkeit von den zu erwartenden oder tatsächlichen Prozessparametern. Aus dieser Vielzahl stellt die Einschätzung des Trennverhaltens der zu trennenden Komponenten eine zentrale Aufgabe dar. Dies gilt in besonderem Maße für selektive Stofftrennmethoden im Hinblick auf die Auswahl des oder der Selektivlösungsmittel und die damit verbundenen Möglichkeiten zur Beeinflussung des Trennverhaltens.

⁷ Bittrich H.J. et al: Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Selektivlösungsmitteln, Leipzig-Moskau, 1987, S.38-51

Als geeignete Kenngrößen bieten sich die Verwendung des Verteilungskoeffizienten als Kapazitätsmaß und des Trennfaktors als Intensitätsmaß für das Systemverhalten an.

Der Verteilungskoeffizient wird für jede Komponente n definiert als

$$K_n^{\alpha\beta} = \frac{x_n^\beta}{x_n^\alpha} \quad \text{bzw.} \quad K_n^{\beta\alpha} = \frac{x_n^\alpha}{x_n^\beta}, \quad (3-10)$$

wobei α und β die Teilräume (Phasen) des Systems darstellen, in die die einzelnen Komponenten bevorzugt überführt werden.

Die Größe $K_n^{\alpha\beta}$ charakterisiert die Aufnahmefähigkeit von Phase β , bezogen auf Phase α für die Komponente n .

Der für die Trennung erforderliche Unterschied der K -Werte wird im Trennfaktor ausgedrückt, der das Verhältnis zweier K -Werte der gleichen Phasen bzw. das Produkt zweier auf unterschiedliche Phasen bezogene K -Werte darstellt:

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta} = \Phi_{ji}^{\beta\alpha} = \frac{K_i^{\alpha\beta}}{K_j^{\alpha\beta}} = K_i^{\alpha\beta} \cdot K_j^{\beta\alpha} = \frac{x_i^\beta / x_i^\alpha}{x_j^\beta / x_j^\alpha} \quad (3-11)$$

Die Indizierung ist willkürlich und soll dem jeweiligen Trennproblem angepasst werden. Die hier verwendete Festlegung drückt aus, dass die Komponente i bevorzugt in Phase β und die Komponente j bevorzugt in Phase α vorliegen wird.

Grundbedingung für die Trennung von zwei Komponenten ist die Forderung

$$\Phi_{ij} \neq 1. \quad (3-12)$$

Je größer der Trennfaktor wird (entsprechende Indizierung der Komponenten vorausgesetzt), desto leichter ist es, die Komponenten voneinander abzutrennen. Dagegen charakterisieren die K -Werte der beiden Komponenten, wie groß die Anreicherung in der jeweiligen Phase selbst ist, bzw. wie groß die Verluste durch Zurückbleiben in der jeweils anderen Phase sein werden.

Kombination der Definitionsgleichungen der Kenngrößen für das Trennverhalten mit den Phasengleichgewichtsbedingungen führt zu den folgenden Beziehungen:

$$K_n^{\alpha\beta} = \exp\left(-\Delta\hat{\mu}_{0n}^{\alpha\beta}\right) \cdot \frac{\gamma_n^\alpha}{\gamma_n^\beta} = K_{0n}^{\alpha\beta} \cdot \frac{\gamma_n^\alpha}{\gamma_n^\beta} \quad (3-13)$$

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta} = \Phi_{ji}^{\beta\alpha} = \exp\left[-\left(\Delta\hat{\mu}_{0i}^{\alpha\beta} - \Delta\hat{\mu}_{0j}^{\alpha\beta}\right)\right] \cdot \frac{\gamma_i^\alpha / \gamma_j^\alpha}{\gamma_i^\beta / \gamma_j^\beta} = \Phi_{0ij}^{\alpha\beta} \cdot \frac{\gamma_i^\alpha / \gamma_j^\alpha}{\gamma_i^\beta / \gamma_j^\beta} = \Phi_{0ij}^{\alpha\beta} \cdot S_{ij}^{\alpha\beta} \quad (3-14)$$

Die Gleichungen zeigen, dass die Trenncharakteristika aus einem Idealfaktor (K_{0n} , Φ_{0ij}) und einem Exzessfaktor, der den Einfluss des realen Mischverhaltens erfasst, bestehen. Der Exzessfaktor im Trennfaktor wird *Selektivität S* genannt:

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = S_{ji}^{\beta\alpha} = \frac{\gamma_i^\alpha / \gamma_j^\alpha}{\gamma_i^\beta / \gamma_j^\beta} \quad (3-15)$$

Damit ist eine allgemeingültige Definition dieses Begriffs für beliebige Phasengleichgewichte gegeben. Für Phasengleichgewichte innerhalb eines Aggregatzustandes (Flüssig-Flüssig, Dampf-Dampf, Fest-Fest) sind Trennfaktor und Selektivität identisch:

$$\Phi_{ij}^{\alpha'\alpha} = S_{ji}^{\alpha'\alpha} \quad (3-16)$$

Zur Berechnung der Idealfaktoren eignen sich folgende Beziehungen:

$$K_{0n}^{\alpha\beta} = \left[\exp\left(-\int_{\ln \hat{p}_{0n}}^{\ln \hat{p}} \Delta Z_{0n}^{\alpha\beta} d \ln \hat{p}\right) \right]_T = \left[\exp\left(-\int_{\ln \hat{T}_{0n}}^{\ln \hat{T}} \Delta \hat{H}_{0n}^{\alpha\beta} d \ln \hat{T}\right) \right]_p \quad (3-17)$$

mit $Z = p \cdot V / (R \cdot T)$, in die nur experimentell oder durch Modellrechnung zugängliche Daten reiner Stoffe eingehen. Die Berechnung nach Gleichung 3-17 kann z.B. direkt mit Zustandsgleichungen für beide Phasen erfolgen.

Im Falle von Löslichkeitsgleichgewichten, bei denen das Phasengleichgewicht im betrachteten Parameterbereich nicht für alle reinen Komponenten (die gelösten Stoffe) existiert, wird der Idealfaktor auf die ideal verdünnte Lösung bezogen.

Speziell für die Trennung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Selektivlösungsmitteln kann man zu deren grober Beurteilung auf die Grenzwerte

$x_n \rightarrow 0$ zurückgreifen, wobei die selektivlösungsmittelfreie bzw. -arme Phase (β) näherungsweise als ideales Gemisch angesehen werden kann.

Aus Gleichung 3-11 folgt für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht eines binären Systems mit der Voraussetzung idealen Verhaltens der Gasphase für den Trennfaktor Flüssigkeit - Dampf (LV):

$$\Phi_{ij} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} = \alpha_{ij} \quad (3-18)$$

α_{ij} ist die relative Flüchtigkeit, wie der Trennfaktor bei der destillativen Trennung allgemein genannt wird.

Unter Beachtung der Gleichgewichtsbedingung (Gleichung 3-6) und Annahme idealen Verhaltens der Gasphase (Gleichung 3-5) folgt bei Division der Gleichungen 3-7 a und b:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{p_{i0} \gamma_i}{p} \quad (3-19)$$

Diese Beziehung eingesetzt in Gleichung 3-18 ergibt:

$$\alpha_{ij} = \frac{p_{oi}}{p_{oj}} \cdot \frac{\gamma_i}{\gamma_j} = \alpha_{0ij} \cdot S_{ij} \quad (3-20)$$

3.5.3 Beeinflussung des Trennfaktors⁸

Für die Differenzen zwischen den Molenbrüchen in beiden Phasen gilt:

$$\Delta x_i = y_i - x_i = x_i \cdot \frac{1 - \sum_k \Phi_{ki} x_k}{\sum_k \Phi_{ki} x_k} = y_i \cdot \frac{\sum_k y_k / \Phi_{ki} - 1}{\sum_k y_k / \Phi_{ki}} \quad (3-21)$$

⁸ Bittrich H.J. et al: Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Selektivlösungsmitteln, Leipzig-Moskau, 1987, S.51-53

Daraus folgt:

$$\Delta x_i^{LV} = x_i(1-x_i) \cdot \frac{\alpha_{ij} - 1}{x_j + x_i \alpha_{ij}} \quad (3-22)$$

Die Nullstellen dieser Gleichung sind:

$x_i = 0; 1$, d.h. die reinen Komponenten

$\alpha_{ij} = 1$, ein azeotroper Punkt ($x_i = y_i$)

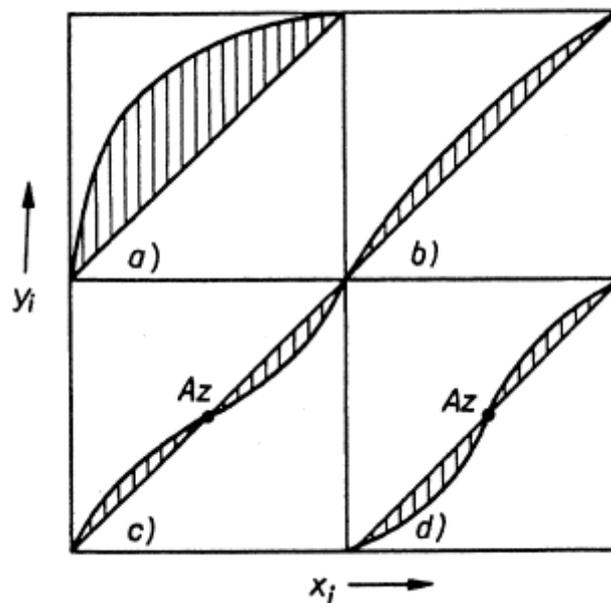


Abbildung 3-9 Gleichgewichtsdiagramm einer binären Mischung

Bild 3-9 zeigt die prinzipiell möglichen Fälle der Gleichung 3-22 anhand der isobaren McCabe-Thiele Diagramme:

- a) Δx^{LV} ist für eine ökonomisch akzeptable destillative Trennung geeignet;
- b) Δx^{LV} ist klein, eine hohe Zahl von Böden ist erforderlich;
- c) Auftreten eines Siedepunktminimumazeotrops
- d) Auftreten eines Siedepunktmaximumazeotrops

$\Delta x^{LV} = y - x$ muss für eine destillative Trennung immer positiv und soll möglichst groß sein (Abbildung 3-9 a). Damit soll $\alpha_{ij} > 1$ sein. In einem azeotropen System treten Konzentrationsbereiche mit $\alpha_{ij} < 1$ auf (Abbildung 3-9 c und d). Um Δx^{LV} in der

gewünschten Richtung zu beeinflussen, muss α_{ij} vergrößert werden. Nach Gleichung 3-20 muss dazu das Verhältnis γ_i / γ_j vergrößert werden, d.h.:

- γ_i wird vergrößert, γ_j wird verkleinert, am besten $\gamma_j < 1$
- γ_i muss stärker vergrößert werden als γ_j

Das kann durch Zusatz weiterer Komponenten erreicht werden. Man unterscheidet dabei zwei Fälle:

1. Die Zusatzkomponenten sind schwererflüchtig, bilden mit den zu trennenden Komponenten keine Azeotrope, und ihre Konzentration bleibt in der Kolonne annähernd konstant (Extraktivdestillation ED).
2. Die Zusatzkomponenten haben etwa die gleiche Flüchtigkeit wie die zu trennenden Komponenten, sie bilden mit diesen Azeotrope, und ihre Konzentration bleibt in der Kolonne nicht konstant (Azeotropdestillation AD).

Eine Verschiebung des azeotropen Punktes aus dem Bereich $0 < x < 1$ heraus ist durch Änderung von Temperatur und Druck möglich. Für die Temperaturänderung des azeotropen Punktes ($\alpha_{ij} = 1$) folgt aus

$$d \ln \alpha_{ij} = \left(\frac{\partial \ln \alpha_{ij}}{\partial T} \right)_x dT + \left(\frac{\partial \ln \alpha_{ij}}{\partial x} \right)_T dx \quad (3-23)$$

die Gleichung

$$\frac{dx_{AZ}}{dT} = - \frac{\partial \ln \alpha_{ij}}{\partial T} \frac{\partial \ln \alpha_{ij}}{\partial x} = \frac{(\Delta H_{0j}^{LV} - \Delta H_{0i}^{LV}) + (\Delta H_i - \Delta H_j)}{T(\partial \ln S_{ij} / \partial x)} \quad (3-24)$$

Die Druckabhängigkeit ist analog zu behandeln.

3.5.4 Trennfaktoren in ternären Systemen⁹

Die bisherigen Aussagen gelten für die zu trennende binäre Mischung. Der selektive Effekt ist das Ergebnis von einer (ternär) oder mehreren Zusatzkomponenten (polynär).

Abbildung 3-10 zeigt schematisch die Fläche $\ln \gamma_i(x)$ in einem ternären System.

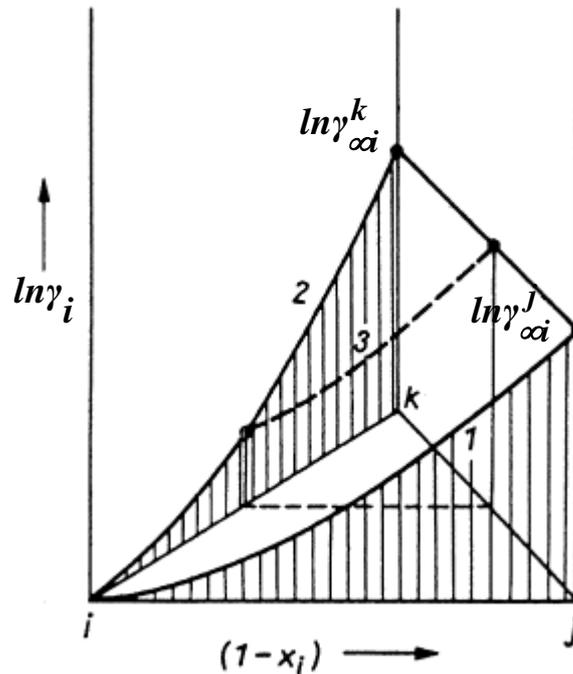


Abbildung 3-10 Fläche des Aktivitätskoeffizienten der Komponente i

Die Schnitte bei Zusatz der dritten Komponente k liegen parallel zum Basissystem. Sie können als pseudobinäre Systeme betrachtet werden, in denen die relativen Molenbrüche

$$\tilde{x}_i = x_i / (x_i + x_j) = x_i / (1 - x_k) \quad (3-25)$$

Von 0 bis 1 gehen. Für den einfachsten Fall, dass alle drei binären Systeme symmetrisch sind und durch einen Porter-Ansatz beschrieben werden, gilt:

⁹ Bittrich H.J. et al: Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Selektivlösungsmitteln, Leipzig-Moskau, 1987, S.53-57

$$\ln \gamma_{\infty i}^{(i)} = \ln \gamma_{\infty j}^{(i)} = A_{ij}$$

$$\ln \gamma_{\infty i}^{(k)} = \ln \gamma_{\infty k}^{(i)} = A_{ik}$$

$$\ln \gamma_{\infty j}^{(k)} = \ln \gamma_{\infty k}^{(j)} = A_{jk}$$

Für den azeotropen Punkt gilt unter Verwendung des relativen Molenbruchs:

$$\tilde{x}_{i,Az} = \frac{1}{2} - \frac{\ln \alpha_{0ij} + x_k (A_{ik} - A_{jk})}{2(1 - x_k) A_{ij}} \quad (3-26)$$

Als Beispiel sei hier die Veränderung des Gleichgewichts der Mischung Cyclohexan – Benzen bei Zusatz von Dimethylformamid angeführt. Abbildung 3-11 zeigt das Gleichgewichtsdiagramm mit relativen Molenbrüchen des Systems Cyclohexan (1) – Benzen (2) – Dimethylformamid (3) bei 75°C.

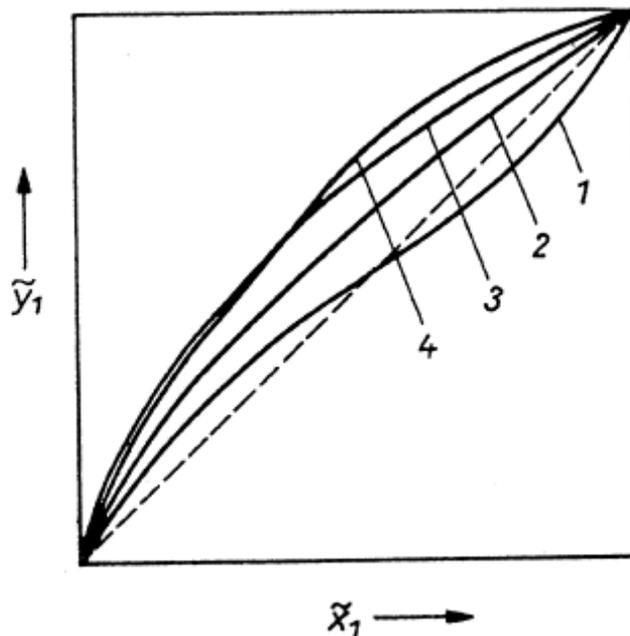


Abbildung 3-11 Gleichgewichtsdiagramm Cyclohexan-Benzen

1. $x_3 = 0$

3. $x_3 = 0,57$

2. $x_3 = 0,35$

4. $x_3 = 0,7$

In der Praxis muss ein Kompromiss zwischen einem großen x_k (wenig Böden, viel Lösungsmittelleinsatz, geringer Durchsatz) und einem kleinen x_k (minimaler Lösungsmittelleinsatz, viele Böden, großer Durchsatz) gesucht werden.

Wenn das Selektivlösungsmittel k , wie das bei dipolar-aprotischen¹⁰ Lösungsmitteln der Fall ist, einen sehr kleinen Dampfdruck hat, ist es zweckmäßiger, die Vergrößerung des Trenneffektes über die Bildung einer zweiten flüssigen Phase und eine von der Zusammensetzung des zu trennenden binären Systems abweichende Verteilung der Komponenten zu suchen. Die an Selektivlösungsmittel ärmere Phase wird als Raffinatphase (R), die andere als Extraktphase (E) bezeichnet.

3.5.5 Zwischenmolekulare Wechselwirkung¹¹

Bei der Zerlegung einer Mischung in ihre Komponenten oder bei Anreicherung einer oder mehrerer Komponenten aus Mischungen muss im Prinzip die bei dem Zustandekommen der Mischung aufgetretene Entropiezunahme wieder abgebaut werden. Anstelle der Entropiezunahme kann ebenso die Abnahme der freien Energie oder freien Enthalpie betrachtet werden. Zwei Effekte sind entscheidend:

- die Änderung der Verteilung der Teilchen, ohne dass sich an der Energie des Gesamtsystems etwas ändert (ideale Mischung),
- die Änderung der zwischen den Teilchen herrschenden Wechselwirkungspotenzialen, die durch die damit verbundenen Temperaturänderungen deutlich wird.

Bei Kohlenwasserstoffen hängt die zwischenmolekulare Wechselwirkung mit der Anzahl der Doppelbindungen zusammen. Moleküle mit π -Elektronen können nach der Theorie von *Mulliken*¹² als Elektronendonoren bzw. als Elektronenakzeptoren fungieren.

Daraus folgt:

- a) zwischen reinen ungesättigten Kohlenwasserstoffen herrschen koppelnde Wechselwirkungen, die umso stärker sind, je mehr Doppelbindungen im Molekül vorliegen;

¹⁰ Moleküle, die als Protonendonator und Protonenakzeptor fungieren können

¹¹ Bittrich H.J. et al: Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Selektivlösungsmitteln, Leipzig-Moskau, 1987, S.63-67

¹² Mulliken, R.S.; Pearson, W.B.: Ann. Rev. Chem. 53 (1962), S.107

- b) in der Mischung werden diese Doppelbindungen gestört, was zu einem positiven Wert der freien Exzessenthalpie führt;
- c) wenn die Mischungskomponente ebenfalls ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ist, treten *i-j*-Kopplungen auf, die den positiven Effekt und b) teilweise oder ganz kompensieren;
- d) zwischen gesättigten Kohlenwasserstoffen treten nur Dispersionswechselwirkungen auf.

Demnach muss das Selektivlösungsmittel in Mischungen (1 = gesättigter und 2 = ungesättigter Kohlenwasserstoff)

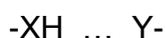
- a) mit dem gesättigten Kohlenwasserstoff möglichst große G^E -Werte ($\gamma_1 \gg 1$),
- b) mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff möglichst geringe positive oder sogar negative G^E -Werte besitzen.

Diese Feststellungen sind unabhängig davon, welche Siedepunkte die zu trennenden Kohlenwasserstoffe haben. Diese doppelte Anforderung kann von Substanzen erfüllt werden, die einerseits zur Eigenassoziation und andererseits zur Ausbildung spezifischer Wechselwirkungen mit anderen Komponenten fähig sind.

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen lassen sich in nichtspezifische und spezifische Wechselwirkungen unterteilen. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass erstere ungerichtet sind, d.h. als Feld des Teilchens wirken, während letztere gerichtet sind, d.h. sie sind einer chemischen Bindung ähnlich. Eine starke Beeinflussung kann über spezifische Wechselwirkung erfolgen. Es sind zwei Arten von Interesse:

- a) Protonen–Donor–Akzeptor– (PDA) Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken)
- b) Elektronen-Donor-Akzeptor- (EDA) Wechselwirkungen

Wasserstoffbrücken treten in der Form



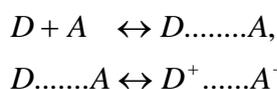
auf, wobei $-XH$ als Protonendonator und $Y-$ als Protonenakzeptor fungieren.

Nach der Art der möglichen Wasserstoffbrücken sind fünf Klassen von Molekülarten zu unterscheiden:

1. Moleküle, die als Protonendonor und Protonenakzeptor fungieren können, polyfunktionell sind und ein dreidimensionales Netz von Wasserstoffbrücken bilden können wie Wasser, Polyole, Aminoalkohole, Polyphenole u.a.;
2. Moleküle, die als Protonendonor und Protonenakzeptor fungieren können und bifunktionell sind: Alkohole, Amine (primär und sekundär), Oxime, Nitroverbindungen, Carbonsäuren usw.;
3. Moleküle, die nur als Protonenakzeptor fungieren können wie Ether, Ketone, tertiäre Amine, Aldehyde, Ester, Nitrile, Pyridin, Amide und weitere dipolar, aprotische Lösungsmittel und auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe;
4. Moleküle, die nur als Protonendonor fungieren können, im wesentlichen halogenierte Kohlenwasserstoffe;
5. Moleküle, die weder Protonendonor noch Protonenakzeptor sind.

Die Gruppen 1 und 2 werden als protische, die übrigen als aprotische Lösungsmittel bezeichnet.

Ursprünglich wurden alle Kohlenwasserstoffe zu der letzten Gruppe gerechnet. Eine eindeutige Klassifizierung wurde möglich, als das Konzept der EDA-Wechselwirkung von *Mulliken*¹³ auf Mischungen angewandt wurde. Die EDA-Wechselwirkung ist eine gerichtete Wechselwirkung, ähnlich der Induktionswechselwirkung nach *Debye*, aber vom Betrag stärker, jedoch schwächer als die PDA-Wechselwirkung. In reinen Komponenten kann sie nur auftreten, wenn diese synchron als Elektronendonator und Elektronenakzeptor wirken können, wie z.B. bei Pyridin. Sie treten als zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den verschiedenartigen Komponenten in der Mischung auf und sind dabei Ursache für einen negativen Beitrag zur Exzessenthalpie. In erster Näherung lassen sie sich wie folgt verständlich machen. (D = Donor, A = Akzeptor)



¹³ Mulliken, R.S.; Pearson, W.B.: Ann. Rev. Chem. 53, 1962, S.107

Es entsteht eine Deformation der Molekülorbitale und damit eine Ladungsverschiebung, die die zusätzliche koppelnde Wechselwirkung bedingt.

3.5.6 Lösungsmittelauswahl

Auswahlkriterien für Lösungsmittel sind, wie aus den vorhergehenden Kapiteln folgt, nicht einfach aus Überlegungen zu zwischenmolekularen Wechselwirkungen abzuleiten. Zu beachten sind eine Reihe von Kriterien, abgesehen von den zusätzlichen technologischen Forderungen wie Toxizität, thermische Stabilität, Preis, usw.

Für die Extraktivdestillation und Extraktion darf G^E der Mischung Lösungsmittel-gesättigter Kohlenwasserstoff nicht zu groß werden, weil

- eine Mindestkapazität für den Trennprozess erforderlich ist und
- über die Gleichung von *Gibbs/Duhem* auch der Aktivitätskoeffizient des zweiten Partners beeinflusst wird.

Die Auswahl des Lösungsmittels wird von dem Trennproblem beeinflusst (vgl. Kapitel 3.5.2 Selektivitäten).

Schlussfolgerungen aus den Grenzwerten allein sind durch Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit zu ergänzen, da auch $\partial^2 G^E / \partial x_i^2$ von den zwischenmolekularen Wechselwirkungen abhängt.

Zu trennen sind meist nicht zwei sondern mehrere Komponenten. Damit muss auch die Molmassenabhängigkeit der Selektivität berücksichtigt werden.

Schließlich ist auch zu berücksichtigen, dass Viskosität, Oberflächenspannung und die Kinetik der Einstellung von Phasengleichgewichten von der zwischenmolekularen Wechselwirkung abhängen.¹⁴

Für die Trennung der verschiedenen Kohlenwasserstoffgemische und für die verschiedenen Trennprozesse lassen sich dabei immer wieder die gleichen Lösungsmittel verwenden. Die Möglichkeit des universellen Einsatzes der

¹⁴ Bittrich H.J. et al: Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Selektivlösungsmitteln, Leipzig-Moskau, 1987, S.73-76

Lösungsmittel für die Trennung der Kohlenwasserstoffe und deren Sättigungsgrad ist unabhängig von der Siedelage bedingt durch die Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle mit den π -Elektronen der Kohlenwasserstoffe.

Industrielle Anwendung in den verschiedenen Trennprozessen fanden bzw. finden die folgenden Lösungsmittel:

- aliphatische Verbindungen:
Glykole (Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol),
Amide (Dimethylformamid, Dimethylacetamid),
Sulfoxide (Dimethylsulfoxid);
- relativ niedrig siedende Lösungsmittel verschiedener Klassen (Aceton, Acetonitril, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Methanol);
- heterocyclische Verbindungen:
mit Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff als Heteroatomen, Tetramethylsulfon (Sulfolan), N-Methylpyrrolidon, N-Methyl- ϵ -caprolactam, N-Formylmorpholin, Furfural;
- aromatische Verbindungen:
Phenol, Isomere des Cresols.

Zu den wichtigsten Anforderungen, die die Effektivität des Lösungsmiteleinsatzes in den Trennprozessen bestimmen, zählen eine genügend hohe Selektivität und Lösefähigkeit (Kapazität) bezüglich der zu trennenden Komponenten. Diese Größen lassen sich in erster Näherung durch ihre Grenzaktivitätskoeffizienten beurteilen.

Tabelle 3-4 zeigt die Grenzaktivitätskoeffizienten von Hexan und Benzen und die Selektivität der industriell bedeutsamsten Lösungsmittel für dieses System.

Da zwischen den Selektivitäten der Lösungsmittel bezüglich der Kohlenwasserstoffe unterschiedlichen Sättigungsgrades und der Molmasse lineare Beziehungen existieren, ermöglichen die in Tabelle 3-4 angegebenen Daten eine erste Beurteilung des selektiven Verhaltens in vielen Trennprozessen.

Lösungsmittel	ϑ	$\gamma_{\infty i}$	$\gamma_{\infty j}$	$S_{\infty ij}$
	°C	Hexan	Benzen	
Ethylenglykol	25	598	32,3	18,5
	48	460	29,1	15,8
	60	311	22,7	13,7
	100	192	16,2	11,8
Diethylenglykol	25	145	8,25	17,6
	50	94,6	7,17	13,2
	70	72,9	6,55	11,1
Triethylenglykol	25	83,1	4,53	18,3
	50	56,3	4,09	13,8
	70	42,9	3,90	11,0
Tetraethylenglykol	25	43,4	2,80	15,5
	50	31,8	2,58	12,3
	70	24,8	2,48	10,0
Sulfolan	30	72,0	2,43	29,6
	60	45,7	2,10	21,8
	70	42,0	2,44	17,2
N-Methylpyrrolidon	25	14,3	1,02	14,0
	30	14,2	1,08	13,1
	60	11,6	1,28	9,1
Dimethylsulfoxid	25	84,1	3,53	23,8
	30	64,5	3,33	19,3
	60	39,3	3,22	12,2
N-Formylmorpholin	25	52,4	2,44	21,5
	38	30,9	2,08	14,9
N-Methyl- ϵ -caprolactam	30	10,2	1,16	8,8
	50	8,0	1,07	7,5
	60	7,1	1,04	6,8
Dimethylformamid	25	16,0	1,29	12,4
	45	12,2	1,28	9,5
	60	10,3	1,27	8,1
Dimethylacetamid	30	13,4	1,40	9,6
	70	16,7	1,86	9,0
Furfural	25	28,5	2,60	10,9
	70	16,7	1,86	9,0
Phenol	25	17,5	2,9	6,0
	60	12,0	2,55	4,7
	100	8,7	2,2	3,9
Acetonitril	25	25,5	2,7	9,4
Methanol	25	27,0	7,5	3,6

Tabelle 3-4 Grenzaktivitätskoeffizient u. Grenzselektivität v. Hexan u. Benzen

Mit den Grenzaktivitätskoeffizienten ist eine Groborientierung über die Wirksamkeit der verschiedenen Lösungsmittel möglich. Detailliertere Vergleiche erfordern jedoch den numerisch wesentlich aufwendigeren Übergang zu endlichen

Konzentrationsbereichen und für Trennverfahren unter Einbeziehung einer Gasphase auch die Berücksichtigung des Dampfdruckes der Lösungsmittel.¹⁵

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Selektivitäten stellt die Gaschromatographie dar.

Auf die chemisch-physikalischen Zusammenhänge zwischen Gaschromatographie und Extraktivdestillation hat zuerst Röck¹⁶ hingewiesen.

Gaschromatographie und Extraktivdestillation sind thermische Trennverfahren, bei denen Stoffgemische mit Hilfe von Zusatzkomponenten zerlegt werden. Wegen dieser Ähnlichkeit wird die Gaschromatographie als Entscheidungshilfe bei der Auswahl von Lösungsmitteln benutzt. Dazu wird das Trägermaterial der Trennsäule mit dem zu prüfenden Lösungsmittel beladen und das Stoffgemisch auf der präparierten Säule getrennt. Die Unterschiede der relativen Retentionszeiten¹⁷ der Komponenten zeigen die Wirksamkeit des Lösungsmittels. Diese Methode hat jedoch nur beschränkte Aussagekraft, da die Temperatur im Gaschromatographen i. a. wesentlich niedriger und die Konzentration des Lösungsmittels wesentlich höher als bei der Extraktivdestillation ist.¹⁸

Die Kosten für die zu trennenden Kohlenwasserstoffe und das prinzipielle technologische Regime des Trennprozesses hängen jedoch noch von weiteren physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lösungsmittel ab, z.B. der Viskosität, Dichte, Siede- und Erstarrungstemperatur, Verdampfungsenthalpie, Wärmekapazität, Löslichkeit in Wasser, thermischer und hydrolytischer Stabilität und Korrosivität.

Niedrige Erstarrungstemperaturen sollen in den Wintermonaten die Kristallisation des Lösungsmittels in den Rohrleitungen der im Allgemeinen im Freien errichteten Anlagen verhindern. (Eine niedrige Erstarrungstemperatur ist auch für die Durchführung der extraktiven Kristallisation erforderlich.)

Die jeweiligen Wärmekapazitäten und die Verdampfungsenthalpien der Lösungsmittel wirken sich auf den Energiebedarf aus. Eine niedrige Viskosität des

¹⁵ Bittrich H.J. et al: Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Selektivlösungsmitteln, Leipzig-Moskau, 1987, S.156-158

¹⁶ Röck, H., Chem. Ing. Techn. 28, 1956, S.489

¹⁷ Zeit, die die Moleküle eines reinen Stoffes zum Durchwandern der Säule benötigen (von der Injektion bis zur Detektion).

¹⁸ Raffenberg, L.: Eine Methode zur Auswahl von Lösungsmitteln für die Extraktivdestillation, Westdeutscher Verlag, Leverkusen, 1979, S.1,2

Extraktionsmittels fördert einen effektiveren Stoffaustausch, eine Erhöhung des Bodenwirkungsgrades der Extraktionskolonne und eine Verringerung des Energieaufwandes für das Umwälzen der großen Lösungsmittelmengen.

Zur erfolgreichen Durchführung des Trennprozesses und der Lösungsmittelregenerierung ist ein deutlicher Unterschied in der Dichte und in den Siedetemperaturen des Lösungsmittels und des zu trennenden Ausgangsproduktes und eine genügend hohe Löslichkeit des Lösungsmittels in Wasser wünschenswert.

Die Forderung nach hoher thermischer Stabilität des Lösungsmittels wird dadurch bedingt, dass die Rektifikation die einfachste Methode zu seiner Rückgewinnung aus der Extraktphase ist. Dabei beträgt die Temperatur im Sumpf der Regenerierkolonne 150 bis 180°C. Naturgemäß überstehen nicht alle Extraktionsmittel bei diesen Temperaturen eine dauerhafte Erwärmung ohne beträchtliche Zersetzung.

Die Herabsetzung der Temperatur in der Destillationskolonne des Extraktes ist z.B. durch Anlegen von Vakuum oder durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in die Kolonne möglich. Die Anwendung von Vakuum wird durch Probleme bei der Kohlenwasserstoffkondensation begrenzt (Notwendigkeit der Vergrößerung der Kühlflächen, Erhöhung der Kühlmittelmenge). Andererseits erfordert das Einleiten von überhitztem Wasserdampf in die Kolonne eine hohe hydrolytische Stabilität des Lösungsmittels.

Die Regeneration von Lösungsmitteln mit unzureichender thermischer und hydrolytischer Stabilität ist durch eine Reextraktion der Kohlenwasserstoffe aus der Extraktphase durch einen vergleichsweise niedrig- oder hochsiedenden Kohlenwasserstoff oder die entaromatisierte Kohlenwasserstofffraktion möglich. Anstelle überhitzten Wasserdampfes kann zur Herabsetzung der Temperatur in einigen Fällen Inertgas in die Regenerierungskolonne eingeblasen werden. Möglich ist auch die Rückführung von Kohlenwasserstoffen in die Lösungsmittelregenerationskolonne.

In allen Arbeiten zur Untersuchung heterocyclischer Lösungsmittel (N-Methylpyrrolidon, N-Formylmorpholin, N-Methyl- ϵ -caprolactam und Sulfolan) wird auf deren recht hohe thermische Stabilität verwiesen. So belaufen sich die generellen Verluste an N-Methylpyrrolidon in den Anlagen zur Aromatentrennung auf 0,03 bis 0,1 kg pro 1 t Aromat.

Mit der hydrolytischen Stabilität ist die Korrosivität der Lösungsmittel verbunden, da sich in der Mehrzahl der Fälle bei der Hydrolyse Säuren bilden. Nach Daten von

Michajlova¹⁹ zeichnet sich N-Methylpyrrolidon durch eine besonders niedrige Korrosivität aus. Die Korrosionsgeschwindigkeit von kohlenstoffhaltigem Stahl durch siedende Lösungen von N-Methylpyrrolidon mit einem Massenteil an Wasser von 20% beträgt 0,03 mm pro Jahr und in Gegenwart wässriger Lösungen von N-Formylmorpholin bei 170°C bereits 0,1 mm pro Jahr. Die Korrosivität wasserfreier Lösungsmittel ist bedeutend niedriger.

Ein wesentlicher Faktor für eine breite industrielle Anwendung eines selektiven Lösungsmittels ist die Zugänglichkeit der Ausgangsprodukte für seine Herstellung und auch die Einfachheit seiner Synthese.²⁰

3.5.7 Verfahrensschema der Extraktivrektifikation

Das Schema einer Anlage für die Extraktivrektifikation ist in Abbildung 3-9 wiedergegeben. In der ersten Kolonne wird zunächst eine Aromaten-Fraktion von den höher siedenden Gemischbestandteilen getrennt. Anschließend werden in der Extraktivrektifikationskolonne die Nichtaromaten abdestilliert, während der zu gewinnende reine aromatische Kohlenwasserstoff mit dem Hilfsstoff durch die Kolonne nach unten geführt und schließlich in der dritten Kolonne von diesem getrennt wird. Das aromatenfreie Lösungsmittel wird der Extraktivrektifikationskolonne in deren oberem Teil wieder zugeführt. Für jedes zu gewinnende Reinprodukt ist eine solche Kolonnengruppe nötig.²¹

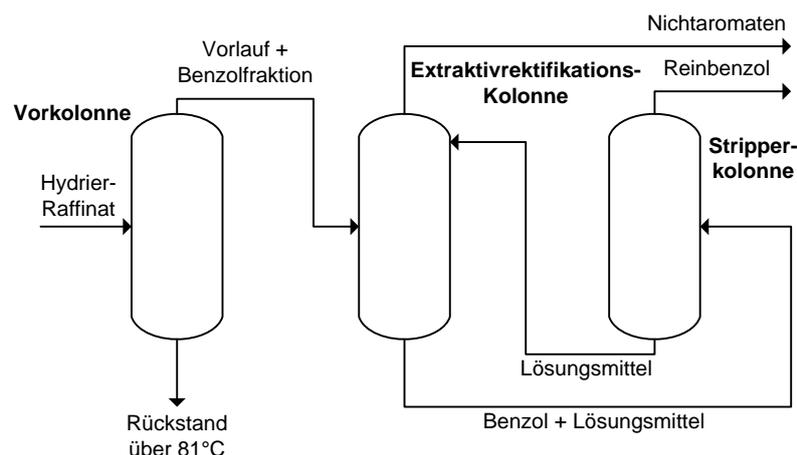


Abbildung 3-12 Verfahrensschema der Extraktivrektifikation

¹⁹ Michajlova, V.G.; Dolinikin, V.N.; Kuznecova, L.A.: Chim. prom. 1972 (10), S.788

²⁰ Bittrich H.J. et al: Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Selektivlösungsmitteln, Leipzig-Moskau, 1987, S.159-162

²¹ Dr.Ing. K.H. Eisenlohr, Dr.techn. J. Wirth: Verfahren zur Gewinnung von Reinaromaten aus Hydrierraffinaten und Reformaten, Chemie-Ing. Techn., 32.Jahrg.1960 / Nr.12 S.794

4 Prozessbeschreibung

Um einen ersten Überblick über die simulierte Anlage zu erhalten, beschreibt dieses Kapitel zunächst kurz die wichtigsten Prozessschritte der Benzolgewinnung und die dafür notwendigen Anlagenteile (Kapitel 4.1). Danach soll auf die einzelnen Verfahrensschritte genauer eingegangen werden (Kapitel 4.2).

4.1 Prozessüberblick²²

In der betrachteten Anlage wird vollhydriertes Pyrolysebenzin in mehreren Verfahrensstufen in die Produkte Reinbenzol (Hauptprodukt), Raffinat und einen Toluol-Xylol-Schnitt getrennt (Nebenprodukte).

Die abzubildende Anlage besteht prinzipiell aus folgenden Anlagenteilen:

- BTX-Kolonne²³
- EDK²⁴
- Raffinatkolonne
- Benzolstripper

Die Anlage produziert ~24,4 t/h Reinbenzol mit einer Reinheit von >99,9 Massen-% bei einer Einsatzmenge an vollhydriertem Pyrolysebenzin von ~53 t/h. Ausserdem verarbeitet die Anlage verschiedenste Benzolgehalte im Einsatz.

In Abbildung 4-1 wird die Gewinnung von Aromaten und Nichtaromaten durch die Anwendung einer Extraktivrektifikation auf einen Benzol-Kernschnitt (der aus Reformat- oder Pyrolysebenzin erzeugt wurde) veranschaulicht.

²² Reisinger, G.: Computergestützte Simulation einer Anlage zur Benzolgewinnung mittels Extraktivrektifikation, S.9-10

²³ BTX = Benzol-Toluol-Xylol

²⁴ EDK = Extraktivdestillationskolonne

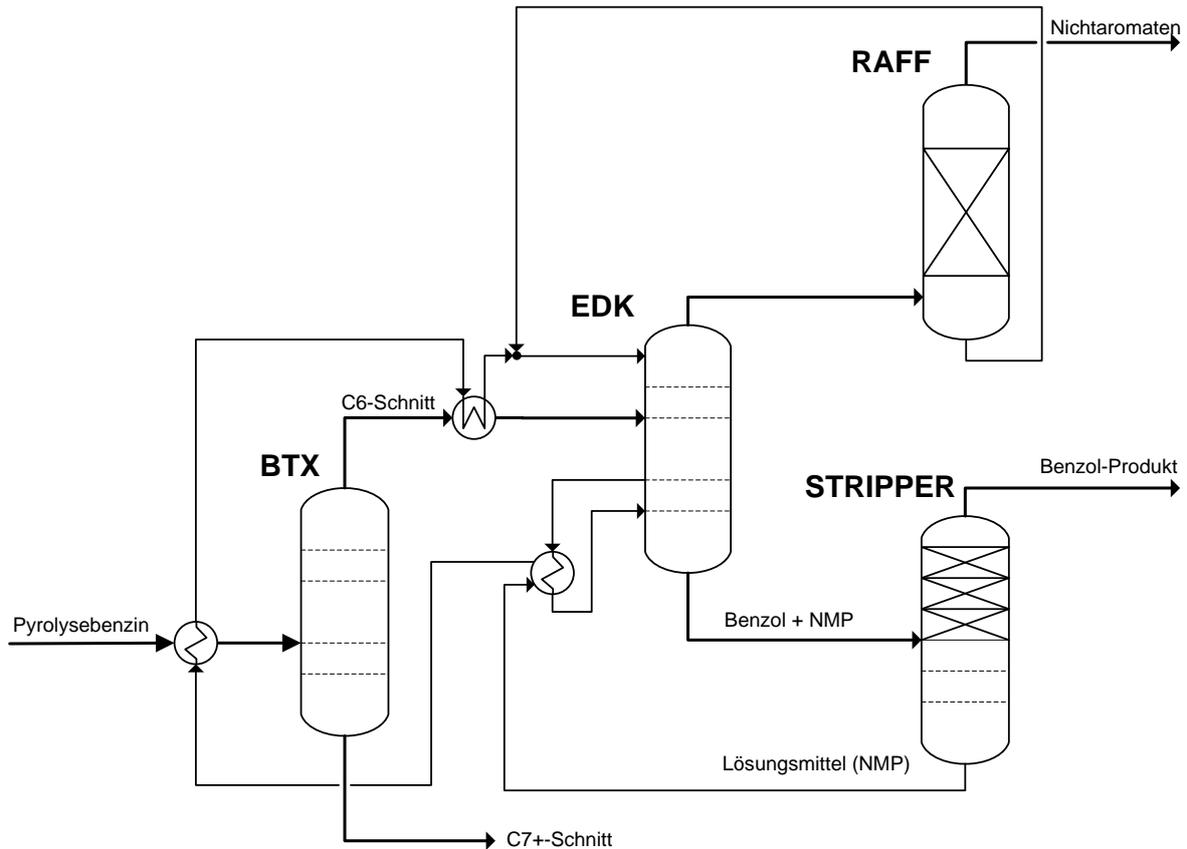


Abbildung 4-1 vereinfachte Prozessdarstellung

Die Reinbenzolgewinnung wird mittels Extraktivrektifikation durchgeführt. In der der Extraktivrektifikation vorgeschalteten BTX-Kolonnen werden aus vollhydriertem Pyrolysebenzin hochsiedende Komponenten abgetrennt. In der Raffinatkolonne wird der Restgehalt an schwerersiedenden Lösungsmittel aus den Nichtaromaten destillativ entfernt, wobei das Sumpfprodukt in den Hauptlösungsmittelkreislauf zurückgepumpt wird. Im Benzolstripper wird das mit Benzol beladene Lösungsmittel aus dem Sumpf der Extraktivrektifikationskolonne in Benzol und NMP aufgetrennt.

Der Einsatzstoff, das heißt der Herzschnitt mit der zu gewinnenden Aromatenkomponente wird in der Mitte der EDK zugeführt. Das Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon, kurz NMP, wird am Kopf der Kolonne zugegeben. In der Kolonne findet in Gegenwart des Lösungsmittels die Trennung zwischen den Aromaten und den Nichtaromaten statt. Die Aromaten gelangen zusammen mit dem Lösungsmittel in den Sumpf der Kolonne und werden zum Stripper geführt. Dort werden sie unter Vakuum vom Lösungsmittel getrennt. Der über den Kolonnenkopf des Strippers

gehende Aromatenanteil verlässt die Anlage als reines Produkt, während das Lösungsmittel im Kreislauf wieder der EDK zugeführt wird.

Es findet eine hohe Wärmeausnutzung durch intensiven Wärmeaustausch des umlaufenden Lösungsmittels statt. Die Nichtaromaten, welche noch geringe Mengen an Lösungsmittel enthalten, werden am Kopf der EDK abgezogen und in der Raffinatkolonne vom restlichen NMP befreit, welches zum Lösungsmittelkreislauf rückgeführt wird.

Die Ausbeute an gewonnenen Reinaromaten hängt vom Nichtaromatengehalt der Einsatzstoffe ab. Zur Gewinnung von Benzol aus Pyrolysebenzin liegt sie in der Regel bei über 99.9%.

4.2 Detaillierte Prozessbeschreibung²⁵

Das vollhydrierte Pyrolysebenzin wird im ersten BTX-Feed-Vorwärmer mit ablaufendem C7-Produkt vorgewärmt. Anschließend wird es im zweiten Feed-Vorwärmer mittels Sumpfprodukt N-Methylpyrrolidon (NMP) aus dem Benzolstripper teilverdampft und dann in die BTX-Kolonne zur Trennung in eine C5/C6-Fraktion (Benzolschnitt) und eine C7+-Fraktion (C7+-Produkt) gefahren.

Die Kopfgase der BTX-Kolonne werden in Luftkühlern kondensiert und fallen im Kondensatbehälter an. Von dort aus wird der Benzolschnitt mit Pumpen mengengeregelt als Rücklauf in die BTX-Kolonne gefahren. Der Überschuss wird standgeregelt als Einsatz in die Extraktivdestillationskolonne (EDK) gepumpt.

Der aus der BTX-Kolonne stammende Benzolschnitt wird mit umlaufendem NMP erwärmt und teilweise verdampft, bevor er in die Extraktivdestillationskolonne gefahren wird. In dieser Kolonne wird nun im Oberteil (Einsatz-Eintritt bis zum Kopf) der Kolonne das Benzol extraktiv an das auf dem Kopf der Kolonne aufgebene NMP gebunden. Die noch im Benzolschnitt enthaltenen Nichtaromaten (NA) verlassen die Kolonne als Kopfgas.

Im unteren Teil der EDK werden aus dem extraktiven NMP-Benzolgemisch die physikalisch gelösten Nichtaromaten und teilweise am NMP mitgebundenen Nichtaromaten (vor allem Methylcyclohexan (MCH)) destillativ entfernt.

²⁵ Betriebshandbuch Aromatenverarbeitung Anlage 21, KAP 2.2, Nov. 2006

Die Energie zur Destillation wird über zwei Reboiler eingebracht. Im ersten wird mit umlaufenden NMP ein Seitenabzug der Kolonne verdampft und im Sumpfreboiler wird mit reduziertem HD-Dampf in einer Temperatur-Mengenkaskaden-Regelung das NMP-Benzolgemisch von Nichtaromaten befreit, damit die Spezifikation im Benzolprodukt gehalten werden kann.

Das aus dem Sumpf der EDK kommende NMP-Benzolgemisch wird standgeregelt mit Pumpen zum Benzolstripper gefahren.

Die aus dem Kopf der EDK kommenden Nichtaromaten enthalten noch Spuren von NMP und einen Anteil von Benzol, das nicht an umlaufendes NMP gebunden wurde. Dieses Kopfgas wird nur unterhalb der geordneten Packung in die Raffinatkolonne (RAFF) eingeleitet und mit Hilfe des Rücklaufes von NMP gereinigt. Das Kopfprodukt aus der Raffinatkolonne wird im Kühlwassertauscher kondensiert und fällt im Kondensatbehälter als Raffinat-Produkt an.

Von dort wird es mit Pumpen als mengengeregelter Rücklauf in die Raffinatkolonne gefördert. Der Überschuss wird als Raffinatprodukt als Einsatz zu den Steam Crackern der Ethylenanlage gefahren.

Im Sumpf der Raffinatkolonne wird im Reboiler über eine Temperatur-Mengenkaskaden-Regelung das Raffinat mit MD-Dampf wieder verdampft.

Das in der Raffinatkolonne auskondensierte NMP und die Nichtaromaten werden von der Sumpfpumpe standgeregelt wieder zum Kopf der EDK gefahren.

Der Druck in der Raffinatkolonne und der EDK wird über eine Heizgaseinspeisung im leichten Überdruckbereich gehalten.

Das Einsatzprodukt zum Benzolstripper beginnt unmittelbar nach dem Stand-Regelventil der EDK zu verdampfen, denn diese Kolonne wird unter Vakuum betrieben.

In der Eintrittszone des Strippers (der sogenannten „Flash Box“) wird das am NMP gebundene Benzol durch Verdampfung vom NMP getrennt und steigt zusammen mit den Nichtaromaten und mit NMP-Verunreinigungen durch zwei geordnete Packungen in den Kopf der Kolonne auf.

Dieser Gasstrom wird in Packungen mit Hilfe von Benzol als Rücklauf von den NMP-Verunreinigungen befreit.

Die Kopfgase des Strippers werden im Kühlwassertauscher kondensiert und fallen im Kondensatbehälter als Benzolprodukt an. Von dort wird über eine Pumpe ein mengengeregelter Rücklauf auf den Stripper aufgegeben und der Überschuss wird stand- und mengengeregt als Benzolprodukt über einen Produktkühler zum Tanklager abgegeben.

Die Gasphase aus dem Kondensatbehälter wird über einen Nachkondensator zur Vakuumeinheit über eine Split-Range Regelung (bestehend aus Abregelventil und N₂-Einspeiseventil) abgeleitet.

Im unteren Teil der Kolonne sind eine weitere geordnete Packung und Böden installiert und dort wird das in der Flash-Box nicht verdampfte Benzol destillativ vom NMP getrennt, so dass im Sumpf der Kolonne der zu erreichende Restbenzolgehalt im NMP eingehalten werden kann. Die Energie dazu wird im Sumpfreboiler mit Hilfe von reduziertem HD-Dampf in einer Temperatur-Mengenskaskade bereitgestellt.

Das vom Benzol befreite NMP wird aus dem Sumpf der Kolonne über Pumpen als NMP-Umlaufmenge gefördert. Zur Entfernung von schwersiedenden Komponenten aus dem NMP-Umlauf ist ein NMP-Regenerator (Bauart: Kettletype) installiert. Ein Teilstrom wird von der Druckseite der Sumpfpumpe entnommen und so geregelt, dass der Stand im NMP-Regenerator gehalten wird.

Das umlaufende NMP wird im Regenerator verdampft und es reichern sich die schwerersiedenden Komponenten an. Die Energie zur Verdampfung wird über eine Mengenregelung als reduzierter HD-Dampf eingespeist. Die Gasphase des NMP-Regenerators strömt in den Sumpf des Strippers zurück.

Der aus dem Sumpf des Strippers kommende heiße NMP-Umlauf wird zur Rückgewinnung von Energie zuerst durch den Seitenreboiler der EDK, anschließend durch den zweiten BTX-Vorwärmer und dann durch den Einsatzvorwärmer der EDK gefahren.

Die Temperatur, mit der das NMP auf die EDK aufgegeben wird, wird mit dem Luftkühler über einen Luftkühlerbypass geregelt.

Die NMP-Kreislaufmenge wird über ein Regelventil in der Druckleitung der Benzolstripper-Sumpfpumpen geregelt.

Nach dem Luftkühler wird ein Teilstrom des umlaufenden NMP mengengeregt zur Vakuumeinheit gefahren. Die dort installierten Vakuumpumpen sind Flüssigkeitsringpumpen, die mit NMP als Umlaufflüssigkeit arbeiten. Zur laufenden

Pumpe fließt ein Teilstrom, der neben der mechanischen Funktion des Flüssigkeitsringes noch die Restbeladung des Abgasstromes an Benzol deutlich verringert.

4.2.1 BTX-Kolonne²⁶

In der BTX-Kolonne werden höhersiedende Komponenten, die in den folgenden Anlagenteilen nicht abgetrennt werden können, über das Sumpfprodukt entfernt. Dies sind die Komponenten Toluol und hochsiedende Nichtaromaten. Abbildung 4-2 zeigt das Schema der BTX-Kolonne.

Das vollhydrierte Pyrolysebenzin wird im ersten BTX-Vorwärmer mit dem Sumpfprodukt der BTX-Kolonne temperaturgeregelt auf 83°C vorgewärmt. Anschließend wird dieser Einsatz im zweiten BTX-Vorwärmer durch Austausch mit heißem NMP auf ~104°C erwärmt, teilverdampft und auf den 13. Boden der BTX aufgegeben.

Die Kopftemperatur bzw. der Kopfdruck der BTX-Kolonne betragen 87°C bzw. 1,5 bara, die Sumpfbedingungen sind 149°C und 1,9 bara. Die Kolonne hat 55 Böden. Am Kopf wird der gereinigte Benzolschnitt abgezogen und in Luftkühlern auf ca. 65°C abgekühlt und dabei vollständig kondensiert.

Ein Teil des im Rücklaufbehälter anfallenden Kopfproduktes wird über die Pumpe mengengeregelt wieder als Rücklauf in die Kolonne gegeben. Das massenbezogene Rücklaufverhältnis beträgt 1,9.

Durch den gestiegenen Rücklauf hat das Gemisch im Behälter nur noch 3 Minuten Verweilzeit. Um bei Pumpenausfall ein Überlaufen bzw. Abschalten zu verhindern, wird das Starten der Ersatzpumpe per Fernschaltung automatisiert.

Die verbleibende Menge wird stand-/mengengeregelt als Einsatz auf die Extraktivdestillationskolonne (EDK) auf den 40. Boden aufgegeben. Dabei wird der Benzolschnitt vorher im EDK-Vorwärmer mit NMP auf 86°C vorgewärmt und teilverdampft.

²⁶ Vgl. Betriebshandbuch Aromatenverarbeitung Anlage 21, KAP 3.3.1, Nov. 2006

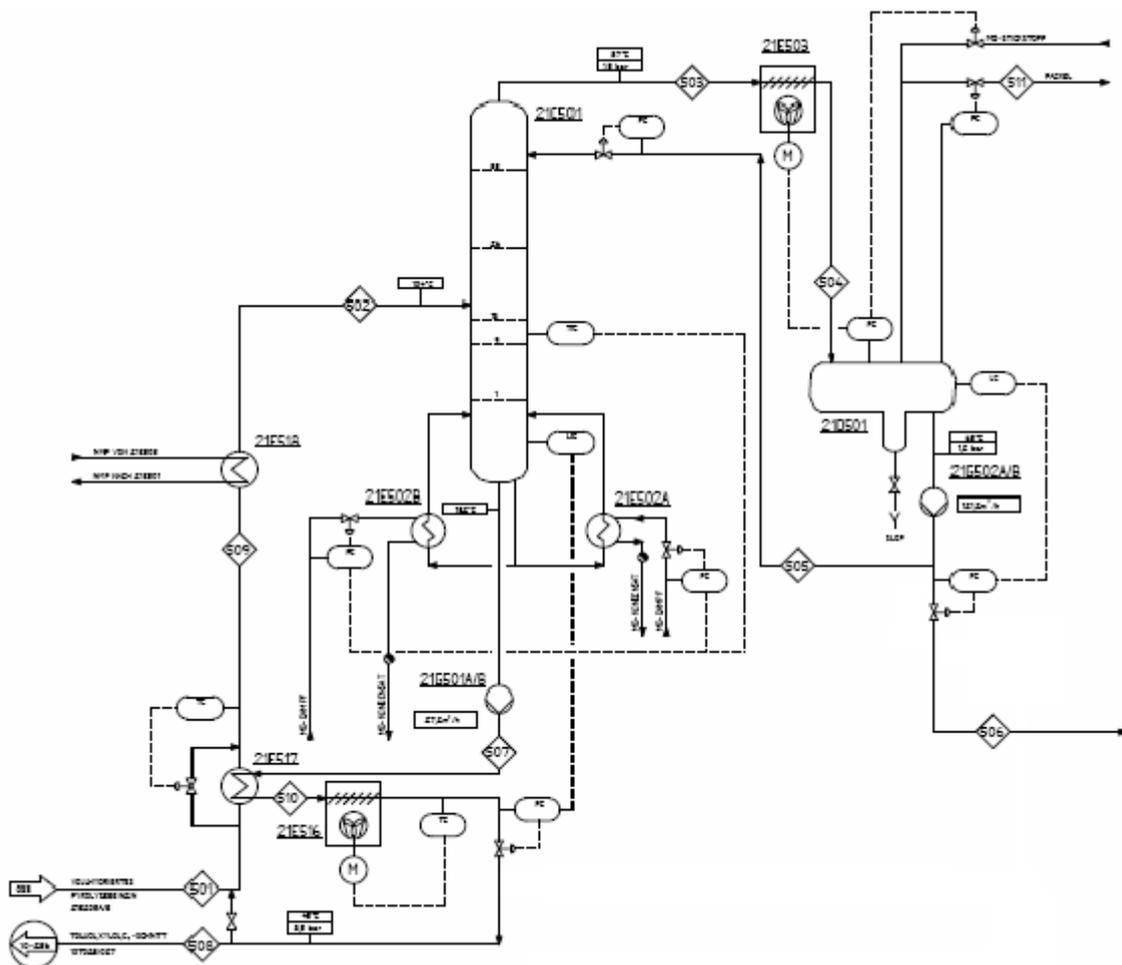


Abbildung 4-2 BTX-Kolonne

Die Qualität des Kopfproduktes wird durch Prozesschromatographie überwacht (Konzentrationen von Benzol, Toluol und Methylcyclohexan).

Die kritischen Komponenten sind hierbei Toluol und Methylcyclohexan (MCH). Toluol kann in den nachfolgenden Anlagenteilen nicht entfernt werden und verdirbt die Benzolspezifikation.

MCH, als typischer Vertreter der hochsiedenden Naphtene, kann je nach Menge wechselnde Betriebsbedingungen in den nachfolgenden Anlagenteilen erfordern, da sein Gehalt Bestandteil der Spezifikation ist.

Die Bestimmung der Gehalte an Benzol, Toluol und MCH erfolgt in der Rücklaufleitung zur BTX-Kolonne, so dass die Kolonne auch unter totalem Rücklauf betrieben werden kann. Die Druckregelung der Kolonne wird am Rücklaufbehälter über zwei getrennte Transmitter realisiert. Der Druck im Rücklaufbehälter soll auf 1,25 bara gehalten werden. Steigt der Druck über diesen Wert an, wird die Kühlleistung des geregelten Luftkühlers erhöht. Erst wenn die maximale Kühlleistung

erreicht ist und trotzdem noch ein Druckanstieg erfolgt, wird über die zweite Druckregelung die Abgasarmatur zur Fackel geöffnet.

Sinkt der Druck im Kondensatbehälter unter 1,25 bar, wird über die Abgasarmatur geschlossen. Bei weiterem Druckabfall wird die Kühlleistung des Luftkühlers heruntergefahren. Sollte dann der Druck noch immer fallen, wird über die Stickstoffarmatur geöffnet (Schutz vor Unterdruck).

Da gleichzeitig mit den Hochsiedern eine gewisse Benzolmenge im Sumpf mitgeführt wird, muss im Betrieb ein Optimum zwischen Qualität des Kopfproduktes und Benzolverlust des Sumpfproduktes gefunden werden. Dies wird durch Variation des Rücklaufverhältnisses und der Sumpfabzugsmenge bewirkt.

Die erzeugte C7+-Fraktion (Toluol-Xylol-Schnitt) wird mit den Sumpfpumpen aus dem Sumpf der BTX abgefördert, im ersten BTX-Vorwärmer auf ca. 90°C und im anschließenden Luftkühler auf 45°C gekühlt und stand-/mengengeregt direkt zur Anlagengrenze abgegeben.

Die Austrittstemperatur der C7+-Fraktion aus dem Luftkühler wird über die Lüfterdrehzahl geregelt.

Eine Qualitätskontrolle des C7+-Schnittes erfolgt online mit Hilfe der Prozesschromatographie (online Benzolgehaltbestimmung bzw. über eine Probenahmestelle möglich).

Der Sumpf der BTX-Kolonne wird in den beiden Aufkochern mit MD-Dampf mit einer Temperatur von 184,5°C beheizt. Die Heizdampfzufuhr zu den Aufkochern erfolgt temperatur-/ mengengeregt über eine Reglerkaskade.

4.2.2 Extraktivdestillation und Raffinatkolonne²⁷

In der Extraktivdestillationskolonne (EDK) erfolgt die Trennung der Nichtaromaten (NA) vom Benzol des Benzolschnittes mit Hilfe des Lösungsmittels N-Methylpyrrolidon (NMP).

²⁷ Vgl. Betriebshandbuch Aromatenverarbeitung Anlage 21, KAP 3.3.2, Nov. 2006

In der Raffinatkolonne (RAFF) wird der Restgehalt an Lösungsmittel aus den Nichtaromaten destillativ entfernt, wobei das angereicherte Sumpfprodukt in den Hauptlösungsmittelkreislauf zurückgepumpt wird.

Abbildung 4-3 zeigt die ED- und die Raffinatkolonne.

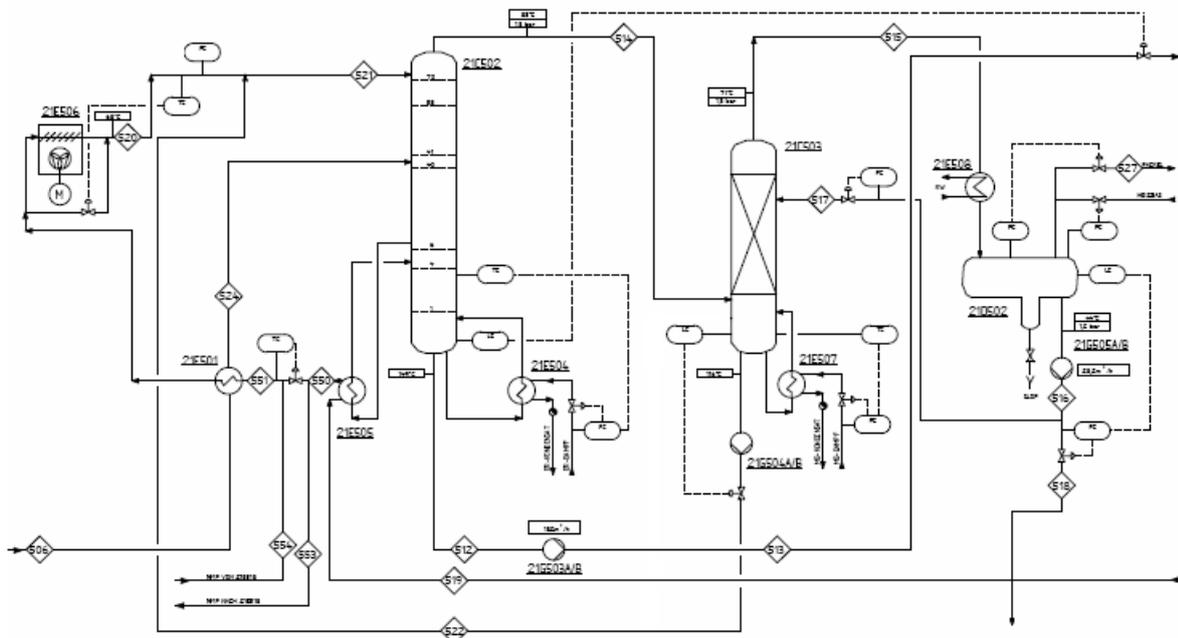


Abbildung 4-3 ED- und Raffinatkolonne

Der Benzol-Schnitt wird, kommend vom Kopf der BTX, im Einsatzverdampfer der EDK erhitzt und soll dort zu ca. 30% verdampft werden.

Die Extraktiv-Destillationskolonne ist mit 70 Ventilböden ausgerüstet, wobei der Benzolschnitt als Flüssigkeits-Dampf-Gemisch auf den 40. Boden aufgegeben wird.

Das Lösungsmittel wird am Kopf der Kolonne auf Boden 70 aufgegeben. Die Lösungsmitteltemperatur wird über das Regelventil im Bypass des NMP-Luftkühlers eingestellt.

Die ED-Kolonne arbeitet bei einem Kopfdruck von 1,3 bara und einem Sumpfdruck von 1,8 bara. Die Differenzdrücke über die Kolonne werden zwischen Kopf und 40. Boden (Aufgabeboden des Benzolschnittes) bzw. zwischen 40. Boden und Sumpf gemessen.

Der Sumpf der EDK wird mit reduziertem Hochdruckdampf im Aufkocher beheizt. Die Heizdampfregelung erfolgt in der Dampfzuführungsleitung über eine Temperatur-Mengen-Kaskade.

Neben dem Aufkocher im Sumpf besitzt die ED-Kolonne noch einen weiteren Seitenstrom-Aufkocher. Dieser Aufkocher versorgt die Kolonne mit einer Wärmegrundlast aus dem heißen Lösungsmittel des Benzolstrippers. Die Eintrittstemperatur von 170°C ist weitgehend konstant, während die Austrittstemperatur durch Betätigung des Umganges (per Hand) variiert werden kann. Damit ist eine Wärmeverteilung zwischen dem EDK-Seitenstromreboiler einerseits und dem zweiten BTX-Feed-Vorwärmer und dem EDK-Feed-Vorwärmer andererseits möglich.

Das Sumpfprodukt der EDK wird bei einer Temperatur von 161°C niveaugeregelt mittels einer Sumpfpumpe als Einsatz zum Benzolstripper gefördert.

Das Sumpfprodukt der Extraktivdestillationskolonne enthält ca. 20% Benzol und nur noch wenige ppm Nichtaromaten. Das Kopfprodukt der EDK, das ca. 1% Benzol und ca. 1-2% NMP enthält, wird direkt als dampfförmiger Einsatz in die Raffinatkolonne aufgegeben.

Die Raffinatkolonne (RAFF) ist im Gegensatz zur EDK mit einer geordneten Packung ausgerüstet und wird, da sie mit der ED-Kolonne direkt verbunden ist, bei etwa gleichem Druck betrieben (Kopfdruck 1,25 bara, Sumpfdruck 1,27 bara).

Die vom NMP gereinigten Nichtaromaten, das so genannte Raffinat, verlässt den Kopf der Raffinatkolonne mit 71°C und wird im wassergekühlten Kondensator auf ca. 42°C abgekühlt.

Ein Teil des im Rücklaufbehälter anfallenden Raffinates wird über eine Pumpe als Rücklauf in die Raffinatkolonne aufgegeben. Das massebezogene Rücklaufverhältnis R/D beträgt 0,52.

Die Qualität des Raffinates wird durch Prozesschromatographie (Benzol und NMP) überwacht. Der Benzolgehalt ist, wie schon festgestellt, ein wichtiger Parameter in der Extraktiv-Destillation, da er sowohl die Ausbeute als auch die Reinheit des Benzols beeinflusst. Die Qualitätsüberwachung ist in der Rücklaufleitung zur Raffinatkolonne installiert, um diese auch bei totalem Rücklauf einstellen zu können.

Die Druckregelung der Raffinatkolonne wird mit am Rücklaufbehälter eingestellt. Die Regelungen wirken entsprechend auf das Ventil in der Ausschleusegasleitung bzw. auf das Ventil in der Heizgasleitung.

Nach erfolgter Abzweigung der Rückflüsse wird das Raffinat niveau- und mengengeregelt zur Anlagengrenze gefördert.

Aus dem Sumpf der Raffinatkolonne wird das angereicherte NMP mit ca. 108°C standgeregelt abgepumpt. Das ausgeschleuste Sumpfprodukt gelangt hinter dem Lösungsmittelluftkühler in den NMP-Hauptkreislauf zurück, mischt sich dort und gelangt so wieder zur EDK. Mittels einer Probenahmestelle kann die Zusammensetzung des Sumpfproduktes analytisch überwacht werden.

Der Aufkocher der Raffinatkolonne wird mit MD-Dampf beheizt. Die MD-Dampfmenge wird mengengeregelt. Diesem Regler ist die Sumpftemperatur als Führungsgröße aufgeschaltet, so dass die Kaskade die Aufrechterhaltung der richtigen Sumpfkonzentration übernimmt. Je höher die Temperatur am Regler gewählt wird, desto höher wird die Sumpfkonzentration an NMP sein, um so weniger werden im Sumpfprodukt enthaltene schwersiedende Nichtaromaten zur EDK zurückgeschleust, was diese entlastet.

4.2.3 Benzolstripper und Vakuumsystem²⁸

Im Benzolstripper wird das mit Reinbenzol beladene Lösungsmittel aus dem Sumpf der Extraktiv-Destillationskolonne in Benzol und NMP aufgetrennt.

Abbildung 4-4 zeigt ein Schema des Benzolstrippers sowie des Vakuumsystems.

Der Benzolstripper besitzt 3 Packungen und 9 zweiflutige Ventilböden. Der Einsatz wird dabei oberhalb der über den Ventilböden liegenden Packung in der sogenannten Flash-Box aufgegeben.

Der Stripper arbeitet unter einem Vakuum von ca. 0,4 bara. Die von NMP gereinigten Benzoldämpfe verlassen den Kopf der Kolonne mit 51°C und werden im wassergekühlten Kondensator total kondensiert und im Rücklaufbehälter gesammelt.

²⁸ Vgl. Betriebshandbuch Aromatenverarbeitung Anlage 21, KAP 3.3.3 – 3.3.4, Nov. 2006

Der Druck des Systems wird über eine Druckregelung am Rücklaufbehälter eingestellt, die auf das Regelventil in der Abgasleitung zur Vakuumpumpe und auf das Regelventil in der ND-Stickstoffleitung wirkt.

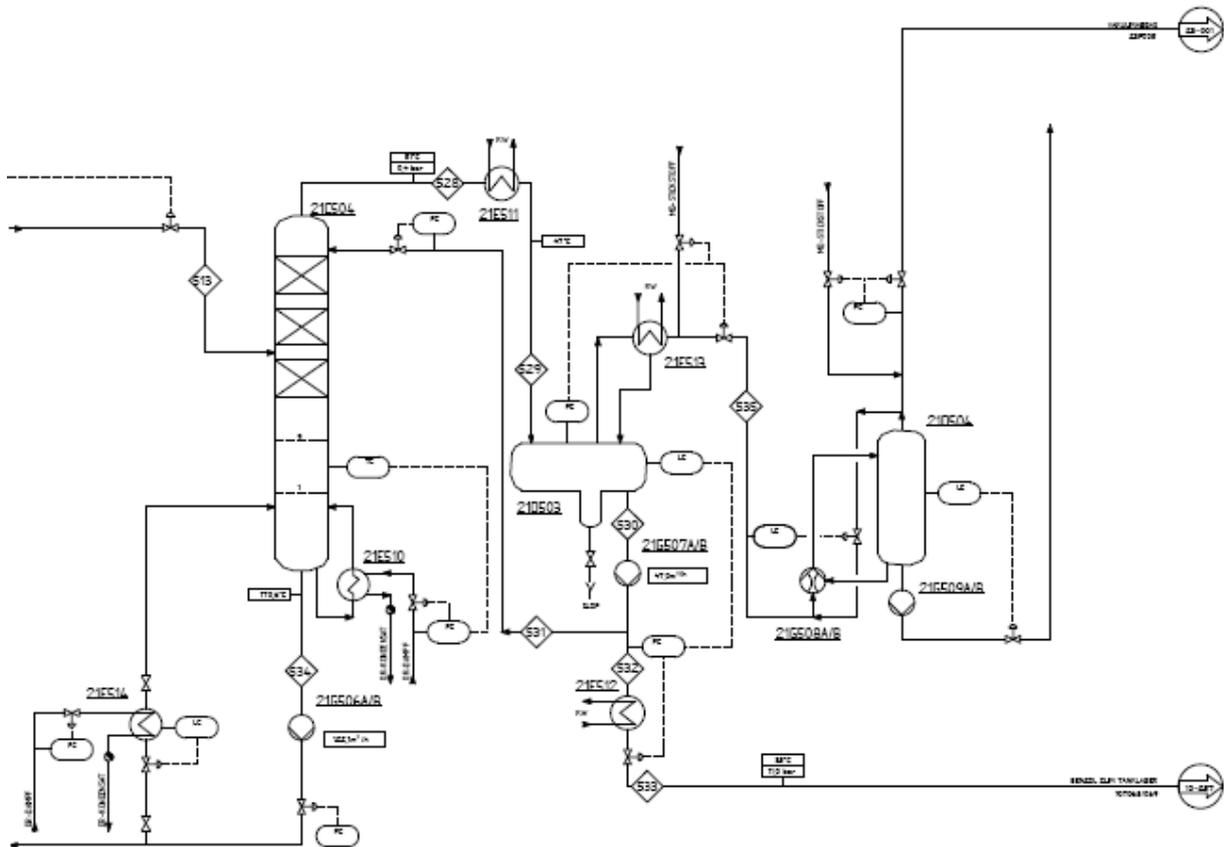


Abbildung 4-4 Benzolstripper und Vakuumsystem

Die Benzolpumpe f6edert einen Teil des Benzols aus dem Kondensatbeh6alter 6ber einen Mengenregler als R6cklauf in den Benzolstripper zur6ck. Das R6cklaufverh6ltnis R/D betr6gt $0,8$. Damit wird der NMP-Gehalt im Benzol $< 1,0$ ppm gehalten. Durch den gestiegenen R6cklauf hat das Gemisch im R6cklaufbeh6alter nur noch 3 Minuten Verweilzeit. Um bei Pumpenausfall ein 6berlaufen bzw. Abschalten zu verhindern, wird das Starten der Ersatzpumpe per Fernschaltung automatisiert.

Die Qualit6t des erzeugten Benzols wird kontinuierlich gaschromatographisch sowie laborm66ig 6berwacht. Beide Probenahmestellen sind in der R6cklaufleitung installiert und erlauben somit die Einstellung und 6berwachung des Strippers auch bei totalem R6cklauf.

Nach Abzweigung des Rücklaufes wird das verbleibende Reinbenzol nach Abkühlung im wassergekühlten Benzolkühler auf 35°C abgekühlt und zum Tanklager abgegeben.

Aus dem Sumpf des Benzolstrippers wird das ausgestrippte Lösungsmittel mit einem Restgehalt an Benzol von 0,25% abgepumpt, womit der Lösungsmittelkreislauf seinen Anfang nimmt. Die Restbeladung des Lösungsmittels ist ein wichtiger Verfahrensparameter, der auch Einfluss auf den Wirkungsgrad der Extraktiv-Destillation hat.

Benzolgehalte über 0,25% bewirken einen merkbaren Kapazitätsverlust in der Extraktiv-Destillationskolonne. Der eingestellte Sollwert des Temperaturreglers im Ablaufschacht von Boden 1 bestimmt die Sumpftemperatur und ist der Indikator für die richtige Restbeladung an Benzol, welche an einer Probenahmestelle hinter der Sumpfpumpe durch Laboranalyse festgestellt werden kann. Steigende Benzolkonzentrationen werden durch fallende Temperaturen angezeigt und umgekehrt.

Die Sumpfpumpe entnimmt das Lösungsmittel mit 170°C aus dem Sumpf des Strippers und fördert es zum Wärmetausch in den Seitenstromreboiler der EDK, den BTX-Vorwärmer II, den EDK-Vorwärmer und zur Endabkühlung in den Luftkühler (Abkühlung auf 60°C), bevor es am Kopf der EDK aufgegeben wird und somit der Lösungsmittelkreislauf geschlossen wird.

Der Benzolstripper besitzt einen Aufkocher, welcher mit reduziertem Hochdruckdampf beheizt ist. Die Wärmeleistung wird über eine Temperatur-Mengen-Kaskade (Wirkung auf Dampfungabe) geregelt.

Das Vakuumsystem besteht aus den Vakuumpumpen, dem Vakuumbehälter und der NMP-Rückförpumpe.

Bei dem Vakuumsystem handelt es sich um eine kompakte, fertig vormontierte Einheit (Packaged Unit).

Die Vakuumpumpen sind dichtunglose Flüssigkeitsring-Vakuumverdichter mit Spaltrahmotorantrieb und Wicklungsheizung. Es ist stets eine Vakuumpumpe in

Betrieb, die das Vakuumabgas aus dem Rücklaufbehälter des Strippers (damit Evakuierung des Benzolstrippers) absaugt.

Das Druckniveau an der Verdichtersaugseite beträgt 0,3 bara. Das komprimierte Gas verlässt zusammen mit der angesaugten Betriebsflüssigkeit NMP den Verdichter mit einem Druck von 1,4 bara. Im Vakuumbehälter (Abscheider) wird das Gas von der Betriebsflüssigkeit getrennt.

Der Druck auf der Saugseite der Vakuumpumpe wird über einen Druckregler (mit Wirkung auf das Regelventil in der Vakuumabgasleitung) konstant gehalten.

Der Druck im Vakuumbehälter wird geregelt, indem das abgesaugte und komprimierte Gas durch ein Regelventil an die zentrale Abgasverbrennung abgegeben wird.

Der O₂-Gehalt im Vakuumabgas (die untere EX-Grenze liegt bei ca. 11,0 Vol.-%), wird per Laboranalyse überwacht. Es wird ständig eine kleine Menge N₂ ins Vakuumabgas gegeben. Damit wird verhindert, dass aus dem Rohrleitungsnetz der Abgasverbrennung unerwünschte Gase oder Dämpfe zurückströmen.

5 Simulationsrechnung²⁹

In weiterer Folge ist es notwendig, sich mit einigen Grundlagen auseinander zu setzen. Dies sind zum einen die Wahl des Simulationsprogrammes Hysys[®] und zum anderen die Prozesssimulation im Allgemeinen (Kapitel 5.1). Kapitel 5.1.1 gibt einen Überblick über die Aufgaben eines Simulationsprogrammes und über die Prozesssimulation im Allgemeinen. Weiters wird in diesem Kapitel erklärt, welches Programmpaket verwendet wurde und weshalb. In den Kapiteln 5.1.1.1 und 5.1.1.2 werden die kommerziell verfügbaren Flowsheeting-Programme anhand der zugrunde liegenden Lösungsstrategien grob in zwei Gruppen eingeteilt. Abschließend gibt Kapitel 5.1.2 einen Einblick in die Problematik der Destillation von Multikomponentenmischungen mit Programmpaketen. Die Grundlagen für das Verständnis von Berechnungsmodellen liefert Kapitel 5.2. Das aufzutrennende Stoffgemisch, sowie das verwendete Lösungsmittel werden in Kapitel 5.3 näher erläutert.

5.1 Wahl des Simulationsprogrammes

Die Grundlage für effizientes und vor allem „richtiges“ simulieren bildet eine der Aufgabenstellung und Zielsetzung angepasste Software. Durch ständige Verbesserungen der integrierten Stoffdatenbanken, der numerischen Algorithmen, durch Integration verschiedenster verfahrenstechnischer Grundoperationen usw., ist und wird Software zur Prozesssimulation immer mehr ein unverzichtbares Werkzeug des Prozessingenieurs.

Auf diesem Software-Sektor gibt es etliche Variationen zu dementsprechend unterschiedlichen Preisen. In den meisten Fällen rentiert sich aber eine Investition in renommierte Programme die im Gegenzug beispielsweise qualitativ und quantitativ bessere Stoffdatenbanken beinhalten.

Das eingesetzte Programmpaket Hysys[®] ist ein Werkzeug zur Prozessmodellierung von stationären und dynamischen Simulationen, zum Design verschiedenster

²⁹ Vgl. Reisinger, G.: Computergestützte Simulation einer Anlage zur Benzolgewinnung mittels Extrakktivrektifikation, S.19ff

Anlagenkomponenten, zur Optimierung, für ökonomische Betrachtungen und vielem mehr.

Für die Wahl des eingesetzten Simulationspaketes Hysys[®] in der Version 2004.2 der Firma Aspen Technology, Inc.³⁰ sind folgende Kriterien ausschlaggebend:

- Schneller Rechenalgorithmus, da gleichungsorientiert gelöst wird
- Äußerst komfortable Benutzeroberfläche
- Umfangreiche Möglichkeiten zur dynamischen Simulation
- Praktikable Durchführung von so genannten „Case-Studies“ (= Fallstudien) mit 3D- Plotmöglichkeit
- Übersichtliche Überwachung aller definierten Prozessparameter mit direkter Abweichungsberechnung

5.1.1 Allgemeines zur Prozesssimulation

Die Prozesssimulation beruht im Wesentlichen auf der mathematischen Modellierung von Prozesseinheiten (auch Unit Operations genannt), Phasengleichgewichten, Enthalpiebilanzen, der chemischen Reaktionen, der Stoffdatenberechnung und der Konvergenzberechnung im Prozess selbst.

Modelle spielen in unserem täglichen Leben eine wichtige Rolle. In der Verfahrenstechnik sind dies die Anlagenmodelle in der Form von zum Beispiel Layoutplänen oder Fließbildern. Daraus resultierende physikalisch-mathematische Modelle sind in der Verfahrenstechnik die am weitesten verbreiteten Modelle. In dieser Klasse von Modellvorstellungen werden die Mechanismen und Wechselwirkungen eines Prozesses abstrakt in Form von mathematischen Gleichungen und Parametern abgebildet.

Die Prozesssimulation in der Verfahrenstechnik beschäftigt sich mit stationären und dynamischen Vorgängen, die im Zuge von Aufbereitungs-, Synthese-, Reinigungs-, Recyclingprozessen, uvm. ablaufen. Der Prozess beginnt beispielsweise bei der Aufbereitung und der Zudosierung der Edukte, verläuft über die chemischen Reaktionen und endet bei der Abtrennung und Reinigung der Produkte. Die

³⁰ Siehe <http://www.aspentech.com/>

Simulation basiert auf den stationären und instationären Massen-, Energie-, und Impulsbilanzen. Parameter hierfür können, wie im vorliegenden Fall, durch so genannte Testläufe und Online-Messungen im laufenden Betrieb der Anlage gewonnen werden. Die Bandbreite der beschreibbaren Probleme reicht dabei vom mikroskopischen Verlauf von Stoff- und Wärmetransportprozessen bis hin zur Simulation von Prozessstufen oder ganzen Produktionsverfahren.

Solche Prozesssimulationen können die Entwicklung neuer Verfahren begleiten, oder Daten zur Optimierung bestehender Anlagen liefern. Ein sicheres und schnelles An- und Abfahren eines Prozesses, sowie das Durchspielen kritischer Systemzustände können dabei ebenso im Vordergrund stehen, wie die Analyse von Störungen oder ein kostengünstiges und risikoloses Training der Operatoren einer Anlage.

Die stationäre und dynamische Simulation verfahrenstechnischer Prozesse kann heute weitgehend auf PC-gestützte, kommerzielle Software zurückgreifen. Spezielle „Subroutines“ bzw. Reaktionsmodule können in diese Systeme integriert werden. Spezielle Modelliersprachen oder komfortable mathematische Tools erleichtern den Umgang mit großen Systemen algebraischer Gleichungen, sowie mit Differentialgleichungssystemen erheblich. Für komplexere Probleme muss manchmal jedoch weiterhin auf selbst geschriebene Programme zurückgegriffen werden.

Der praktische Nutzen mathematischer Modelle steht und fällt primär mit der Güte der verwendeten Stoff- und Systemparameter. Für eine sicherheitstechnische Analyse von chemischen Reaktoren ist beispielsweise eine genaue Kenntnis des Verlaufs der Wärmetönung einer chemischen Reaktion von entscheidender Bedeutung. Das heißt, dass die Reaktionsenthalpie eines Reaktionssystems als Funktion der Temperatur bekannt sein muss. Dieser Wert entzieht sich dann jeder Prädiktion, wenn bei komplexen Reaktionssystemen mit einer Fülle von Parallel- und Folgereaktionen gerechnet werden muss. Dies gilt insbesondere bei unvorhergesehenen Extremsituationen, wie dem Abweichen von genau einzuhaltenden stöchiometrischen Verhältnissen, dem Über- oder Unterschreiten von Temperatur- oder Drucklimitierungen, sowie beim Zusammenbruch von Inertisierungssystemen bzw. dem Eindringen von Luftsauerstoff in ein Reaktionssystem.

Ein gutes Modell ist prädikativ, das heißt, es kann unabhängig von der apparativen Gestaltung eines Prozesses beliebige Zustände eines verfahrenstechnischen Systems mit der notwendigen Genauigkeit vorhersagen. Das bedeutet auch, dass die verwendeten Modellparameter vom betrachteten System bzw. experimentellen Aufbau unabhängig sind.

Bei der Anpassung von Modellparametern an experimentelle Daten muss man sich genau darüber klar werden, ob man nur apparatespezifische Parameter anpassen möchte oder ob man anlagenunabhängige, das heißt universell gültige Modellparameter bestimmen möchte. Die Güte bzw. der Grad der Allgemeingültigkeit eines Modells wird entscheidend geprägt von der Auflösung der Modellvorstellungen: Betrachtet man beispielsweise eine Verbrennung nur vom Standpunkt der Umsetzung einer Feststoffmasse mit der Zeit, oder ist man in der Lage, die Vielzahl der parallel und in Folge ablaufenden heterogenen und homogenen chemischen Reaktionen und Stofftransportvorgänge zu verstehen und mathematisch zu beschreiben.

Die Güte einer Modellbetrachtung und somit das am Computermodell ermittelte Verhalten eines Systems wird also von der Wahl (Gültigkeitsbereiche), der Art (Systemunabhängigkeit) und der Qualität (Genauigkeit) der verwendeten Modellparameter maßgeblich beeinflusst.

Mathematische Modelle sind immer eine Abstraktion realer Prozesse. Diese sind meist sehr komplex und oft nur zum Teil verstanden. Modelle selbst sind nicht gut oder schlecht, sondern sie geben nur die Wirklichkeit mit mehr oder weniger guter Übereinstimmung wieder. Zur Beschreibung eines Phänomens kann es durchaus mehr als eine sinnvolle Modellbeschreibung geben.

Das Ziel einer Modellbetrachtung ist eigentlich immer, ein möglichst realistisches Abbild der physikalischen Wirklichkeit zu schaffen. Man sollte sich jedoch stets bewusst darüber sein, dass jede Zunahme an Realismus auch die Komplexität der numerischen Berechnungen erheblich steigern kann. Zusätzlich benötigt man dazu immer detailliertere Daten, die entweder gar nicht, oder nur mit unverhältnismäßig großem Aufwand zu beschaffen sind.

Durch den modularen Aufbau eines Modells wird man der Forderung nach der Möglichkeit zur Modellevolution am ehesten gerecht. Aus Modulen kann ein einzelnes Reaktormodell ebenso aufgebaut sein wie eine Teilanlage oder ein ganzer Produktionsprozess. Wichtig für einen gut funktionierenden modularen Aufbau sind sauber und einheitlich definierte Schnittstellen zwischen den Modulen. Die meisten kommerziellen Prozesssimulatoren sind modular aufgebaut, das heißt, ein verfahrenstechnischer Prozess wird Stück für Stück aus Grundoperationen zusammengesetzt (zum Beispiel: Wärmeaustausch, Reaktion, thermisches Trennen, Sichten).

Die Modellierung an sich ist ein Kunst-, aber auch ein stetiger Lernprozess. Neben sehr guten Kenntnissen in der physikalischen bzw. verfahrenstechnischen Theorie, ist detailliertes Wissen über den Prozess, den man abbilden möchte, gefordert. Während der Modellbildung vertieft sich dieses Prozesskenntnis. Man lernt sehr schnell, welche Teile eines Prozesses noch ungenügend verstanden sind und in welchen Bereichen weitere experimentelle Daten durch Literaturrecherche oder eigene Versuche ermittelt werden müssen.

Der Ansatz zur Modellierung ist folgender: Nach der Entwicklung eines Modells werden Experimente geplant und durchgeführt, die es ermöglichen, die notwendigen Modellparameter zu ermitteln. Auf diesen im Zuge einer Modellentwicklung ersten Schritt folgt immer die experimentelle Validierung des Prozessmodells. Ein so optimiertes und angepasstes Modell kann zum „Scale-up“, sowie zur Auslegung, Optimierung und Prozessregelung verwendet werden. Es sind deutlich weniger Experimente notwendig als bei der empirischen Vorgehensweise und man erhält durch die Modellierung einen tieferen Einblick in das Systemverhalten. Der größte Vorteil der Modellierung ist jedoch die Extrapolierbarkeit und die Möglichkeit, auch "unmögliche" Systemzustände durchspielen zu können - sei es zu Trainingszwecken, oder um das von einer verfahrenstechnischen Anlage ausgehende Gefährdungspotential abschätzen zu können.

Die Basis jeder Modellbildung ist die Formulierung der notwendigen Massen-, Energie- und Impulsbilanzen. Die Impulsbilanzen traten in der Vergangenheit meist vereinfacht als Druckverlustgleichungen in Erscheinung. Durch das Aufkommen

schnellerer Rechner und die Entwicklung verbesserter numerischer Werkzeuge ist jedoch in jüngster Zeit zu beobachten, dass auch die Impulsbilanz bei der Modellentwicklung berücksichtigt werden kann (CFD = Computer Fluid Dynamics). Zu diesen Bilanzgleichungen werden die passenden thermodynamischen und kinetischen Beziehungen formuliert (meist algebraische Gleichungen). Die thermodynamischen Gleichungen legen die Beziehungen zwischen den auftretenden Phasen sowie die Lage der chemischen Gleichgewichte fest. Die kinetischen Gleichungen beschreiben die Abhängigkeit der Transportvorgänge von den vorhandenen thermodynamischen bzw. chemischen Potentialen. Zusätzlich beschreiben sie die Geschwindigkeiten der ablaufenden chemischen Reaktionen als Funktionen von Druck und Temperatur.

Das so entwickelte Modell kann wenige algebraische Gleichungen umfassen oder es besteht aus einem großen und komplexen Netzwerk von partiellen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen.

Nachdem ein mathematisches Modell aufgestellt wurde, müssen die formulierten Gleichungen gelöst werden. Mathematische Modelle verfahrenstechnischer Systeme sind normalerweise äußerst komplex und stark nichtlinear, das heißt, es existiert nur in seltenen Fällen eine analytische Lösung. Um große Systeme von algebraischen Gleichungen und von Differentialgleichungen lösen zu können, müssen numerische Lösungsmethoden angewandt werden. Zur numerischen Lösung von großen Systemen algebraischer Gleichungen stehen erprobte numerische Algorithmen zur Verfügung. Die Lösung von zeitlich abhängigen partiellen Differentialgleichungssystemen kann ebenfalls mit relativ einfachen, numerischen Routinen erfolgen. Die meisten stationären und instationären numerischen Probleme verfahrenstechnischer Modelle lassen sich am effizientesten mit kommerziellen Simulatoren lösen. Diese Programmsysteme erlauben eine grafische Formulierung des Prozesses, verfügen über robuste numerische Algorithmen und zeichnen sich durch verlässliche Stoffdatenbanken und erprobte Modelle zur Berechnung von Stoff- und Systemparametern aus. Der stete Abgleich der Modelleigenschaften mit der technischen Wirklichkeit während der Entwicklung und Validierung eines Modells ist das Fundament der erfolgreichen und realitätsnahen Beschreibung verfahrenstechnischer Systeme.

Die Prozesssimulation hat sich zu einem etablierten Werkzeug bei der Prozessentwicklung und der Maßstabsvergrößerung entwickelt und bildet heute in vielerlei Hinsicht ein unumgängliches Instrument für Prozessingenieure.

Der Aufbau kommerziell verfügbarer Flowsheeting-Programme kann primär anhand der zugrunde liegenden Lösungsstrategien unterschieden werden. Die auf dem Markt vertretenen Werkzeuge lassen sich somit grob in zwei Gruppen einteilen:

- *Blockorientierte* bzw. *Sequentiell-Modulare* Programmpakete
- *Gleichungsorientierte* wie zum Beispiel Hysys®

Nachfolgend sollen diese beiden Methoden etwas näher erläutert werden.

5.1.1.1 Sequentiell-Modulare Programmpakete

Bei der sequentiell-modularen Vorgehensweise werden die einzelnen verfahrenstechnischen Grundoperationen wie Mischen, Trennen usw. zu einem Fließbild verknüpft und nacheinander in ihrer Prozessreihenfolge berechnet.

Hierbei dienen die Ausgangsströme der vorgeschalteten Einheiten als Eingangsdaten für die nachfolgend zu berechnende Unit-Operation. Die Berechnungsreihenfolge entspricht dabei grundsätzlich der Flussrichtung der Stoff- und Energieströme. Beim Auftreten von Rückführungen wird eine Konvergenzschleife in einem Konvergenzblock festgelegt, die einen der betroffenen Ströme schneidet und nach Schätzung eines Startwertes die Zusammensetzung und thermodynamischen Größen dieses Stroms iteriert.

Der prinzipielle Aufbau Sequentiell-Modularer Flowsheeting-Programme ist in Abbildung 5-1 dargestellt.

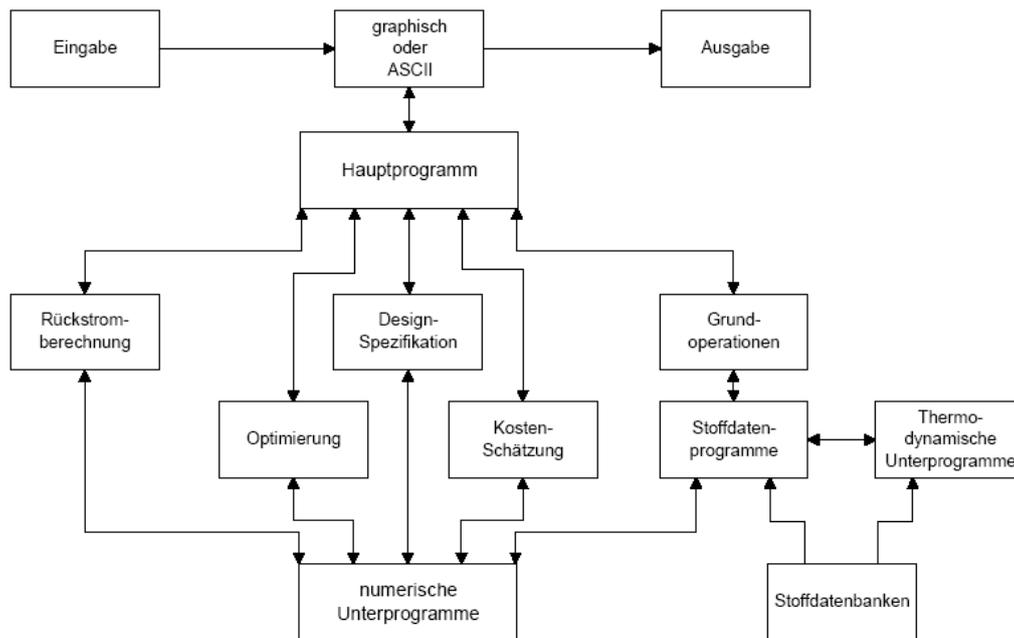


Abbildung 5-1 Aufbau sequentiell-modularer Flowsheeting-Programme³¹

Das Hauptprogramm verwaltet und koordiniert die Berechnung des Flowsheets. Die Eingabe des Flowsheets sowie die Ausgabe der Ergebnisse erfolgen heute meist über graphische Benutzeroberflächen. Allerdings sind in der Regel die Ein- und Ausgabe auch über programmeigene Programmiersprachen möglich. Die zum Aufbau der Flowsheets benötigten Unit-Operations sowie die Modelle zur Bestimmung der Stoffdaten und zur Berechnung thermodynamischer Größen liegen in der Regel in Form von Unterprogrammen oder eigenständigen Programmen vor. Aufbauend auf der, im System durch Stoffdatenbanken bereitgestellten Informationen, lassen sich die chemischen und physikalischen Vorgänge innerhalb der Unit-Operations berechnen. Als weitere Bestandteile umfassen diese Systeme Module mit etlichen „vorgefertigten“ verfahrenstechnische Unit-Operations.

5.1.1.2 Gleichungsorientierte Programmpakete

Dem sequentiell-modularen Aufbau gegenüber steht das simultane Lösungsprinzip, bei dem die Stoff-, Impuls- und Energiebilanzen der einzelnen Teilaggregate mit den Verknüpfungsvariablen der Prozessstruktur in einer Matrix zusammengefasst und simultan gelöst werden.

³¹ http://enviroinfo.isep.at/UI%2098/PDF%20-%20UI-98/151-164%20zSieverdingbeck_Engele-Spender_Rentz.pdf (30.07.2008)

Um Prozesse zu simulieren, werden die einzelnen Apparate im Fließbild mit jeweils einem in sich geschlossenen mathematischen Modell (Modellbaustein der Grundoperation) beschrieben. Die Massen- und Energieströme, die zwischen den einzelnen Apparaten ausgetauscht werden, werden ebenfalls als abstrakte Verbindungen in der Fließbildstruktur abgebildet. Zielt man nun auf eine dynamische Simulation ab, so müssen alle, die einzelnen Grundoperationen beschreibenden Modelle gemeinsam gelöst werden, um die Lösung für das gesamte Fließbild zu erhalten. Eine bereits etablierte „gleichungsorientierte“ Strategie ist die Aggregation von Gleichungssystemen der einzelnen Grundoperationen in ein (eventuell sehr großes) Gleichungssystem. Dieses System muss sodann mit Hilfe eines „universellen“ numerischen Algorithmus gelöst werden.

Neben dem stationären Betriebspunkt ist für den sicheren und profitablen Betrieb auch häufig das dynamische Prozessverhalten einer Anlage von entscheidender Bedeutung. Fragen zu Störfallszenarien, zur Regelungstechnik, zu Lastwechseln, zum An- bzw. Abfahrverhalten und zu sicherheitsrelevanten Prozessbeschränkungen lassen sich in der Regel nur mit Hilfe einer Untersuchung des dynamischen Prozessverhaltens beantworten.

Die Idee hinter gleichungsorientierten Werkzeugen wie z.B. Hysys[®] besteht darin, mathematische Modelle entweder in einer „deklarativen“ Sprache, also unter Verwendung einer Modellbibliothek oder in einer „prozeduralen“ Sprache, sprich mit vordefinierten Hilfsroutinen zu implementieren (die Begriffe „deklarativ“ und „prozedural“ werden nachstehend erläutert). Auf dieser Idee basierende Werkzeuge sind natürlich einerseits sehr flexibel, da sie die Erstellung verschiedenartigster Modelle unterstützen. Andererseits ist diese Art der Modellierung sehr aufwendig und stellt hohe Ansprüche an die Qualifikation der Modellierer.

„Deklarativ“ bedeutet: ein Programm besteht nicht aus einer Anweisungsfolge, sondern aus einer detaillierten Beschreibung (durch "Aussagesätze") des Problems. Man formuliert sein eigenes Wissen über das Problem, und der Computer versucht, mithilfe dieses Wissens selbständig eine Lösung des Problems zu finden.³²

„Prozedural“ bedeutet: Prozedurale Sprachen werden als ladbare Module angeboten. Es können Benutzer dem System neue Programmiersprachen zum Schreiben von

³² <http://www.fb10.uni-bremen.de/linguistik/hackmack/prolog/prolog.htm> (30.07.2008)

Funktionen und Prozeduren hinzufügen. Der Datenbankserver selbst weiß nicht, wie der Quellcode der Funktion zu interpretieren ist. Stattdessen wird diese Aufgabe von einer besonderen „Handler-Funktion“ übernommen, die die Details der Sprache kennt.³³

5.1.2 Destillation von Multikomponentenmischungen mit Programmpaketen

Grundsätzlich wird bei der Destillation von Multikomponentengemischen durch Variation von Druck, Temperatur, Stufenzahl und Rücklaufverhältnis versucht, die leichter siedenden Bestandteile des Zulaufes als Reinstoff am Kopf bzw. die schwerer siedenden Bestandteile am Sumpf der Destillationskolonne zu erhalten. Bei genügend großer Bodenzahl und ausreichend hohem Rücklaufverhältnis ist idealerweise eine beliebig hohe Reinheit des Produktes erreichbar. Die Destillation eines Mehrkomponentengemisches, in diesem Fall mit über 80 Komponenten, stellt grundsätzlich kein Problem dar. Die Rechenzeit steigt natürlich mit der Anzahl der Komponenten, liegt aber bei statischen Modellbetrachtungen dennoch meist im Bereich von wenigen Sekunden bis Minuten. Länger dauern Berechnungen bei Systemen wie beispielsweise Ethanol, Benzol, Wasser, bei denen Mischungslücken auftreten können. Oft hat die Aufgabenstellung dann nur einen sehr engen numerischen Lösungsraum. (Nebenbei sei erwähnt, dass bei Systemen, die Komponenten mit Mischungslücken beinhalten, dafür Sorge zu tragen ist, dass auch LLE- Gleichgewichtsdaten verwendet werden.)

Als leistungsfähiges Modell hat sich zum Beispiel die NRTL-Methode bewährt, welche heute mit bis zu 7 Koeffizienten zur Verfügung steht. Die Datenbanken arbeiten aber jedoch oft nur mit 3 Koeffizienten.

Ein sehr spezielles Problem bei der Berechnung von Phasengleichgewichten stellt sich bei der Destillation zur Gewinnung hochreiner Produkte. In der betrachteten Anlage ist dies das Hauptprodukt Benzol, welches eine Reinheit von über 99,9 Massenprozent aufweist. Hier kommt es darauf an, dass das Phasengleichgewicht im Bereich der hohen bzw. niedrigen Konzentration sehr genau vermessen und modelliert wird. Die Ergebnisse der Simulation reagieren in diesem Bereich

³³ <http://www.postgresql.org/files/documentation/books/pghandbuch/html/xplang.html> (30.07.2008)

besonders empfindlich. Geringe Messfehler beim Phasengleichgewicht können leicht zu großen Unsicherheiten der Kolonnendaten wie Bodenzahl und Rücklaufverhältnis führen. Leider ist dieser Aspekt in der Literatur, beziehungsweise bei den zurzeit angebotenen Daten, nicht immer berücksichtigt, weshalb der Anwender selbst darauf zu achten hat.

Für den Fall, dass die binären Parameter für das in Frage kommende Modell, z.B. NRTL (siehe Kapitel 5.2.2), nicht vorhanden sind, weil möglicherweise gar keine Messungen vorliegen, kann man sich mit dem UNIFAC-Modell (siehe Kapitel 5.2.4) helfen. Das UNIFAC-Modell ermittelt die notwendigen Parameter durch eine Inkrementierung des jeweiligen Moleküls. Das Ergebnis ist dann oft gut geeignet für die Simulation. Das Modell UNIFAC kann aber auch als Übergangslösung dienen, bis Messdaten vorliegen, die man beispielsweise für die NRTL-Gleichung regressiert. Die Berechnung einer Multikomponentendestillation ist grundsätzlich sehr aufwendig und bei den heutigen Anforderungen nur noch mit Hilfe eines Prozesssimulationsprogrammes möglich. Vorteilhaft dabei ist, dass die Rechenzeiten äußerst kurz sind und die Ergebnisse sehr realistisch ausfallen. Auch wenn das Gemisch stark nicht ideal ist, Azeotrope oder Mischungslücken aufweist, liegt die Rechenzeit im Bereich von Sekunden.

5.2 Thermodynamische Modelle

Hier werden die Grundlagen, Annahmen, Einsatzgebiete, sowie der formale und mathematische Hintergrund der in der vorliegenden Arbeit verwendeten thermodynamischen Modelle erörtert. Kapitel 5.2.1 befasst sich mit der Antoinegleichung, welche zur Dampfdruckberechnung verwendet wird. Die Kapitel 5.2.2 bis 5.2.4 beschäftigen sich mit Modellen zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten.

5.2.1 Antoinegleichung

Die Antoinegleichung, respektive deren Parameter werden empirisch ermittelt und dienen zur Beschreibung von Dampfdruckkurven. Ein Beispiel für einen $p(T)$ -Verlauf zeigt Abbildung 5-2.

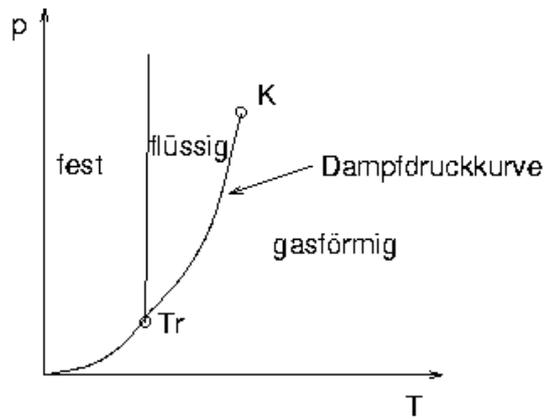


Abbildung 5-2 Dampfdruckkurve

Ihre allgemeine mathematische Form ist in Gleichung 5-1 dargestellt.

$$\log(p_i^0) = A - \frac{B}{T+C} \quad (5-1)$$

Die Antoinegleichung³⁴ zur Dampfdruckberechnung wird vor allem bei Systemen mit geringem Druck und bei annähernder Idealität eingesetzt. Hysys[®] verwendet nachstehende, modifizierte Form der Antoinegleichung (Formel 5-2) mit sechs Variablen (A bis E) und einem fixen Koeffizienten (F):

$$\ln(p) = A + \frac{B}{T+C} + D \ln(T) + ET^F \quad (5-2)$$

mit:

- $p =$ Druck [kPa]
- $A, B, C, D, E, F =$ gefittete Koeffizienten
- $T =$ Temperatur [K]

Die Parameter A bis F stammen aus der Hysys[®]-Datenbank, welche im Programmpaket integriert ist. In nachfolgender Abbildung 5-3 sei gezeigt, wie das Eingabefenster in Hysys[®] für besagte Parameter aussieht.

³⁴ Vgl. Hysys[®] - Dokumentation (2004), S. A-39

	n-Butane	i-Pentane	n-Pentane
Equation Shape	Poly1	Poly1	Poly1
Y Shape	Yvar	Yvar	Yvar
Y Coefficient	1.000	1.000	1.000
Y Shape Norm	1.000	1.000	1.000
X Shape	X	X	X
X Coefficient	1.000	1.000	1.000
X Shape Norm	1.000	1.000	1.000
Eqn. Xmin	170.0	220.0	195.0
Eqn. Xmax	425.2	460.4	469.6
Default Q	101.3	101.3	101.3
a	59.44	64.40	71.83
b	-4363	-4976	-5420
c	0.0000	0.0000	0.0000
d	-7.046	-7.717	-8.825
e	9.451e-006	8.727e-006	9.617e-006
f	2.000	2.000	2.000
g	0.0000	0.0000	0.0000
h	0.0000	0.0000	0.0000
i	0.0000	0.0000	0.0000
j	0.0000	0.0000	0.0000

Abbildung 5-3 Eingabe der Antoine-Parameter in Hysys®

5.2.2 NRTL-Methode

Renon und Prausnitz benutzten das Konzept der lokalen Zusammensetzung und der Zwei-Flüssigkeits-Theorie, als sie die NRTL („Non-Random-Two-Liquid“) Gleichung entwickelten (1968). Der lokale Molenbruch berücksichtigt, wie sich die unmittelbare Umgebung eines Moleküls zusammensetzt und ist damit ein Maß für die Anziehung/Abstoßung und somit wiederum ein Maß für die Enthalpie. Aufgrund von binären intermolekularen Wechselwirkungen und Unterschieden in der Größe und Anordnung der Moleküle werden diese für die Gesamtkonzentration berücksichtigt. In diesem Modell wird eine „nicht-zufällige“ Verteilung der Flüssigkeitsmoleküle umeinander angenommen (Non-randomness). Mit dem NRTL-Modell können sowohl Dampf-Flüssig-, als auch Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte berechnet werden. Dieses Gleichungssystem ist somit ein vielseitiges Werkzeug zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten.

Der verwendete Aktivitätskoeffizientenansatz³⁵ nach NRTL, zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in Gleichung 3-9 (siehe Kapitel 3.4.1), hat nach Gleichung 5-3 folgende Form:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \quad (5-3)$$

mit:

$$G_{ij} = \exp [-\tau_{ij} \alpha_{ij}] = \text{Wechselwirkungsparameter}$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT} = \text{anpassbare Parameter (verschiedene Darstellungsmöglichkeiten)}$$

γ_i = Aktivitätskoeffizient der Komponente i

x_i = Molenbruch der Komponente i

T = Temperatur [K]

n = Anzahl der Komponenten im Stoffsystem

a_{ij} = Temperaturunabhängige Energieparameter zw. den Komp. i und j $\left[\frac{\text{cal}}{\text{gmol}} \right]$

b_{ij} = Temperaturabhängige Energieparameter zw. den Komp. i und j $\left[\frac{\text{cal}}{\text{gmol K}} \right]$

α_{ij} = Konstanten für binäre Interaktion (es gilt: $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ für alle Binärpaare) bzw. anpassbares Maß für die Zufälligkeit der Molekülanordnung (z.B. bedeutet $\alpha_{ij} = 0$ vollständige Unordnung)

Ein Nachteil dieser G^E -Modelle ist, dass die binären Modellparameter an experimentelle Daten angepasst werden müssen. Da jedoch nicht immer experimentelle Daten zur Verfügung stehen, wurden in den letzten Jahrzehnten Modelle zur Vorausberechnung von Aktivitätskoeffizienten entwickelt: so genannte Gruppenbeitragsmethoden (Siehe Kapitel 5.2.4).

³⁵ Vgl. Hysys® - Dokumentation (2004), S. A-27

Getroffene Annahmen des Modells:

- Keine statistische Verteilung der Moleküle
- Zwei hypothetische Flüssigkeiten mit jeweils einem Zentralatom der jeweiligen Komponente

Anwendungsgebiete des NRTL-Modells:

- VLE³⁶ und LLE bei kleinen bis mittleren Drücken
- Stark nicht-ideale Mischungen

Vorteile des NRTL-Modells³⁷:

- Für oben genannte Systeme besser als Methoden von Margules oder Van-Laar
- Leicht erweiterbar auf Systeme mit mehr als zwei Komponenten (nur Kenntnis der jeweiligen binären Parameter notwendig)
- Zur Vorhersage geeignet
- Mischungslücken berechenbar

5.2.3 General NRTL-Methode

General NRTL oder GenNRTL ist eine von Hysys[®] verwendete, programminterne Bezeichnung für die herkömmliche NRTL Methode. Sie ist identisch mit der bekannten NRTL Methode und stellt nur eine vielfältigere Darstellungsmöglichkeit der Parameteransätze, im speziellen die der τ_{ij} - und α_{ij} - Parameter, in Hysys[®] dar.

Abbildung 5-4 zeigt ein Eingabefenster der Wechselwirkungsparameter für die „einfache“, beziehungsweise herkömmliche Darstellungsweise des

³⁶ VLE = Vapour-Liquid-Equilibrium bzw. LLE = Liquid-Liquid-Equilibrium

³⁷ <http://www.tu-harburg.de/vt2/td3/Vorlesungsfolien/1-6-BerechnungvonGleichgewichten-Teil.pdf>
(30.07.2008)

Aktivitätskoeffizientenmodells. Hier ist nur eine Eingabe der A_{ij}/A_{ji} , B_{ij}/B_{ji} und $\alpha_{ij} / \alpha_{ji}$ – Parameter möglich.

	n-Butane	i-Pentane	n-Pentane	2,2-Mbutane	Cyclopentane
n-Butane	---	---	584.686	---	---
i-Pentane	---	---	---	---	---
n-Pentane	-309.362	---	---	---	---

Abbildung 5-4 Aktivitätskoeffizientenmodelle nach NRTL

Im Gegensatz dazu zeigt der nachstehende Screenshot (Abbildung 5-5) die verschiedenen Auswahlmöglichkeiten nach vorheriger Wahl des „GenNRTL“-Modells. Die erste und markierte Auswahlmöglichkeit entspricht dem von AspenPlus® verwendeten Ansatz und wird, um einen Vergleich und die Übertragung der Parameter zu ermöglichen bzw. zu erleichtern, verwendet.

	n-Butane	i-Pentane	n-Pentane	2,2-Mbutane	Cyclopentane
n-Butane	---	---	---	29.086	115.456
i-Pentane	---	---	---	---	---
n-Pentane	-264.293	-26.529	---	---	---

Abbildung 5-5 Auswahl der Aktivitätskoeffizientenmodelle nach GenNRTL

Nachfolgende Gleichungen zeigen die von AspenPlus® (Gleichung 5-4a und b) und Hysys® (Gleichung 5-5a und b) verwendeten beziehungsweise gewählten Formen der Parametergleichungen.

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln(T) + f_{ij} T \quad (5-4a)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij} (T - 273,15[K]) \quad (5-4b)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + G_{ij} \ln(T) + F_{ij} T \quad (5-5a)$$

$$\alpha_{ij} = Alp1_{ij} + Alp2_{ij} T \quad (5-5b)$$

Da die Bezeichnung der Parameter zwischen den Simulationsprogrammen leicht unterschiedlich ist, sind in Tabelle 5-1 relevante und äquivalente Parameterbezeichnungen gegenübergestellt.

Hysys [®]	Aspen [®]
A_{ij}	a_{ij}
B_{ij}	b_{ij}
G_{ij}	e_{ij}
F_{ij}	f_{ij}
$Alp1_{ij}$	c_{ij}

Tabelle 5-1 Äquivalenzliste NRTL- Parameter

5.2.4 UNIFAC-Gruppenbeitragsmethode

Für die Entwicklung und Auslegung von Trennprozessen ist es wichtig, Modelle zu finden, die das reale Phasengleichgewichtsverhalten von Multikomponentensystemen zuverlässig beschreiben. Sind keine Daten verfügbar, was sehr oft im immensen Aufwand zur Ermittlung selbiger begründet ist, erfolgt die Modellierung des realen Verhaltens mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden. Eine der am häufigsten angewandten Gruppenbeitragsmethoden zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten ist die UNIFAC-Methode (Universal Functional-Group Activity Coefficient) nach Fredenslund et al.³⁸. Das UNIFAC-Modell ist nebenbei bemerkt formal identisch zum UNIQUAC³⁹-Modell.

Das Prinzip der Gruppenbeitragsmethoden beruht darauf, dass man ein Gemisch nicht als Molekül- sondern als Strukturgruppengemisch betrachtet. In nachstehender Abbildung 5-6 wird diese Annahme anhand des Systems Ethanol/n-Hexan beispielhaft dargestellt.

³⁸ Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P.: Vapour-Liquid Equilibria Using UNIFAC – a Group Contribution Method (1977)

³⁹ UNIQUAC = Universal Quasi-Chemical

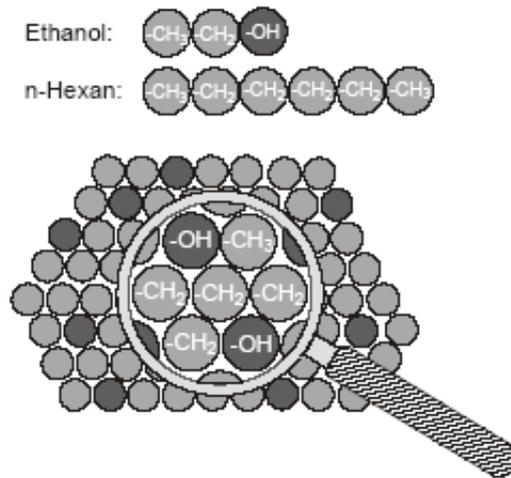


Abbildung 5-6 Prinzip der Gruppenbeitragsmethode am Beispiel des Systems Ethanol/n-Hexan⁴⁰

Das obige System (Abbildung 5-6) setzt sich aus einem Alkohol und einem Alkan zusammen. Es lässt sich aber auch als eine Mischung aus den Strukturgruppen der Hauptgruppe der Alkane (CH_3 , CH_2 , CH und C) und der Alkohole (OH) darstellen. Zwischen den verschiedenen Hauptgruppen werden Wechselwirkungsparameter angepasst. Der Vorteil der Gruppenbeitragsmethode besteht nun darin, dass die Anzahl der möglichen Strukturgruppen sehr viel kleiner ist als die Anzahl der möglichen Moleküle. Dies bedeutet, dass mit einer geringen Zahl von Parametern ein annähernd reales Verhalten einer Vielzahl von Systemen berechnet werden kann. Sind beispielsweise die Parameter für die Alkan- und Alkoholgruppe bekannt, können alle Alkan/Alkan-, Alkan/Alkohol- und Alkohol/Alkohol-Systeme beschrieben werden. Mit diesem Modell ist es außerdem möglich, Vorhersagen über das Gemischverhalten von Komponenten zu treffen, von denen lediglich die chemische Struktur bekannt ist.

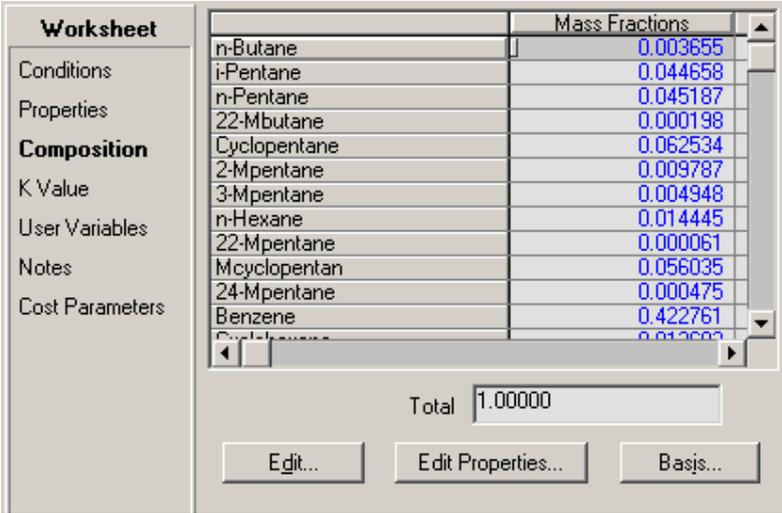
Da bei der durchgeführten Simulation ein Großteil der Wechselwirkungsparameter unbekannt ist und somit mittels UNIFAC abgeschätzt wird, zeigt sich, dass diese Art der Modellierung in breiten Bereichen zuverlässige Ergebnisse liefert. Wenn es, wie in der vorliegenden Arbeit, auf Reinheiten im ppm-Bereich ankommt, sind in den meisten Fällen dennoch zuverlässige, vermessene Parameter unersetzlich.

⁴⁰ Vgl. Wittig R.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Erweiterung der Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC (2002), S.54

5.3 Aufzutrennendes Stoffsystem

Das zu verarbeitende Stoffgemisch besteht aus 82 Komponenten (81 Kohlenwasserstoffe + NMP), welche in Tabelle 5-2 (siehe nächste Seite) mit ihrer Summenformel und einigen wichtigen Reinstoffeigenschaften aufgeführt sind. Zusätzlich werden Methan als Heizgas und Stickstoff als Inertgas zur Druckhaltung verwendet. Da die verwendeten Kurzbezeichnungen der Komponenten zwischen den beiden Programmpaketen Hysys[®] und AspenPlus[®] geringfügig differieren, werden die Kurzbezeichnungen ebenfalls gegenübergestellt. Die Komponenten sind mit dem leichtestsiedenden n-Butane beginnend, nach aufsteigender Siedetemperatur geordnet. Alle Reinstoffeigenschaften stammen aus der Hysys[®]-Stoffdatenbank und weisen, wenn überhaupt, vernachlässigbare Abweichungen im Vergleich zu den Aspen[®] Stoffdaten auf.

Abbildung 5-7 zeigt wie nun solch eine Mischung im Programmpaket definiert wird. Die genaue Zusammensetzung kann aus der Chromatographischen Analyse in Tabelle 5-3 entnommen werden.



Component	Mass Fraction
n-Butane	0.003655
i-Pentane	0.044658
n-Pentane	0.045187
2,2-Mbutane	0.000198
Cyclopentane	0.062534
2-Mpentane	0.009787
3-Mpentane	0.004948
n-Hexane	0.014445
2,2-Mpentane	0.000061
Mycyclopentan	0.056035
2,4-Mpentane	0.000475
Benzene	0.422761
Cyclohexane	0.013600

Total: 1.00000

Buttons: Edit..., Edit Properties..., Basis...

Abbildung 5-7 Eingabefenster für den Einsatzstrom in Hysys[®]

Für jeden Strom ist obiges Menü abrufbar, in dem verschiedenste Eigenschaften abgerufen bzw. definiert werden können.

Nr.	Chromatographische Analysen	Formel	Interne Bezeichnung		Siede- temp.	Molare Masse	Dipol- moment	Dichte	Azentrischer Faktor ω
			Hysys®	Aspen®					
[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[°C]	[g/mol]	[Debye]	[kg/m³]	[-]
1	n-butane	C4H10-1	n-Butane	N-BUT-01	-0,5	58,1	0,0	583,2	0,2010
2	i-pentane	C5H12-2	i-Pentane	2-MET-01	27,9	72,2	0,1	623,4	0,2222
3	n-pentane	C5H12-1	n-Pentane	N-PEN-01	36,1	72,2	0,0	629,7	0,2539
4	2,2-dimethylbutane	C6H14-4	2,2-Mbutane	2,2-D-01	49,7	86,2	0,0	652,6	0,2319
5	cyclopentane	C5H10-1	Cyclopentane	CYCLO-01	49,2	70,1	0,0	748,9	0,1920
6	2-methylpentane	C6H14-2	2-Mpentane	2-MET-02	60,3	86,2	0,0	656,5	0,2791
7	3-methylpentanen	C6H14-3	3-Mpentane	3-MET-01	63,3	86,2	0,0	667,7	0,2750
8	n-hexane	C6H14-1	n-Hexane	N-HEX-01	68,7	86,2	0,0	662,7	0,3007
9	2,2-dimethylpentane	C7H16-4	2,2-Mpentane	2,2-D-02	79,2	100,2	0,0	677,0	0,3000
10	methylcyclopentane	C6H12-2	Mcyclopentan	METHY-01	71,8	84,2	0,0	752,1	0,2389
11	2,4-dimethylpentane	C7H16-6	2,4-Mpentane	2,4-D-01	80,5	100,2	0,0	676,0	0,3070
12	benzene	C6H6	Benzene	BENZE-01	80,1	78,1	0,0	882,2	0,2150
13	cyclohexane	C6H12-1	Cyclohexane	CYCLO-02	80,7	84,2	0,3	781,8	0,2133
14	2-methylhexane	C7H16-2	2-Mhexane	2-MET-03	90,0	100,2	0,0	681,5	0,3400
15	2,3-dimethylpentane	C7H16-5	2,3-Mpentane	2,3-D-01	89,8	100,2	0,0	698,0	0,3050
16	1,1-dimethylcyclopentane	C7H14-2	1,1-Mcyclopentan	1,1-D-01	87,5	98,2	0,0	757,6	0,2740
17	cyclohexene	C6H10-2	CC=	CYCLO-03	83,0	82,1	0,5	814,9	0,2142
18	3-methylhexane	C7H16-3	3-Mhexane	3-MET-02	91,8	100,2	0,0	690,2	0,3270
19	1c,3-dimethylcyclopentane	C7H14-E2	1-ci3-MCC5	CIS-1-01	90,8	98,2	0,0	748,0	0,2842
20	1t,3-dimethylcyclopentane	C7H14-E3	1-tr3-MCC5	TRANS-01	91,7	98,2	0,0	751,9	0,2633
21	1t,2-dimethylcyclopentane	C7H14-4	1-tr2-MCC5	TRANS-02	91,9	98,2	0,0	754,8	0,2690
22	n-heptane	C7H16-1	n-Heptane	N-HEP-01	98,4	100,2	0,0	686,8	0,3498
23	1c,2-dimethylcyclopentane	C7H14-3	1-ci2-MCC5	CIS-1-02	99,5	98,2	0,0	775,9	0,2690
24	methylcyclohexane	C7H14-6	Mcyclohexane	METHY-02	100,9	98,2	0,0	772,4	0,2330
25	1,1,3-trimethylcyclopentane	C8H16-10	1,1,3-MCC5	1,1,3-01	104,9	112,2	0,0	751,1	0,2110
26	ethylcyclopentane	C7H14-5	Ecyclopentan	ETHYL-01	103,5	98,2	0,0	769,6	0,2826
27	2,2,3-trimethylpentane	C8H18-12	2,2,3-Mpentane	2,2,3-01	109,8	114,2	0,0	718,7	0,2970
28	1c,2t,4-trimethylcyclopentane	C8H16-12	1tr2ci4-MCC5	CIS-T,01	109,3	112,2	0,0	750,3	0,2462
29	1t,2c,3-trimethylcyclopentane	C8H16-9	1tr2ci3-MCC5	1,1,2-01	110,4	112,2	0,0	756,4	0,2546
30	Toluene/2,3,3-TMC5	C7H8	Toluene	TOLUE-01	110,6	92,1	0,4	870,0	0,2596
31	2,3-dimethylhexane	C8H18-6	2,3-Mhexane	2,3-D-02	115,6	114,2	0,0	715,0	0,3400
32	2-methylheptane	C8H18-2	2-Mheptane	2-MET-04	117,7	114,2	0,0	700,8	0,3840
33	4-methylheptane	C8H18-4	4-Mheptane	4-MET-01	117,7	114,2	0,0	707,5	0,3690
34	3-methylheptane	C8H18-3	3-Mheptane	3-MET-03	118,9	114,2	0,0	708,6	0,3690
35	1c,2t,3-trimethylcyclopentane	C8H16-11	1ci2tr3-MCC5	CIS-C,01	117,5	112,2	0,0	773,4	0,2829
36	1t,4-dimethylcyclohexane	C8H16-7	1-tr4-MCC5	TRANS-03	119,4	112,2	0,0	765,4	0,2340
37	1,1-dimethylcyclohexane	C8H16-1	1,1-Mcyclohexan	1,1-D-02	119,6	112,2	0,0	783,7	0,2380
38	1,1-methylethylcyclopentane	C8H16-13	1-M-1-ECC5	1-MET-01	121,5	112,2	0,0	784,1	0,2500
39	1t,2-dimethylcyclohexane	C8H16-3	1-tr2-MCC5	TRANS-04	123,4	112,2	0,0	778,5	0,3304
40	n-octane	C8H18-1	n-Octane	N-OCT-01	125,7	114,2	0,0	705,4	0,4018
41	i-propylcyclopentane	C8H16-15	i-Pcyclopentan	ISOPR-01	126,4	112,2	0,0	779,3	0,2400
42	2,3,5-trimethylhexane	C9H20-D4	2,3,5-Mhexane	2,4,4-01	131,4	128,3	0,0	724,9	0,3635
43	2,2,3-trimethylhexane	C9H20-2	2,2,3-Mhexane	2,2,3-02	133,6	128,3	0,0	732,1	0,3320
44	ethylbenzene	C8H10-4	E-Benzene	ETHYL-02	136,2	106,2	0,4	870,0	0,3010
45	1c,2t,4t-trimethylcyclohexane	C9H18	1tr2tr4-MCC6	1-TRA-01	141,2	126,2	0,0	774,6	0,2619
46	m-xylol	C8H10-2	m-Xylene	M-XYL-01	139,1	106,2	0,3	866,9	0,3260
47	p-xylol	C8H10-3	p-Xylene	P-XYL-01	138,4	106,2	0,1	864,2	0,3259
48	3,4-dimethylheptane	C9H20-E2	3,4-Mheptane	2,6-D-01	140,6	128,3	0,0	734,0	0,3787
49	4-ethylheptane	C9H20-E5	4-Eheptane	3-ETH-01	141,2	128,3	0,0	730,9	0,4128
50	2-methyloctane	C9H20-D1	2-Moctane	2-MET-05	143,3	128,3	0,0	716,1	0,4167
51	o-xylol	C8H10-1	o-Xylene	O-XYL-01	144,4	106,2	0,5	883,1	0,3023
52	n-nonane	C9H20-1	n-Nonane	N-NON-01	150,8	128,3	0,0	720,2	0,4455
53	i-propylbenzene	C9H12-2	Cumene	ISOPR-02	152,4	120,2	0,0	864,8	0,3377
54	i-propylcyclohexane	C9H18-2	i-pcyclohexane	ISOPR-03	154,8	126,2	0,0	804,6	0,2370
55	n-propylbenzene	C9H12-1	n-Pbenzene	N-PRO-01	159,2	120,2	0,0	864,8	0,3444
56	1,3,5-trimethylbenzene	C9H12-8	1,3,5-Mbenzene	1,3,5-01	164,7	120,2	0,1	867,9	0,3990
57	1,2,4-trimethylbenzene	C9H12-7	1,2,4-Mbenzene	1,2,4-01	169,4	120,2	0,0	879,7	0,3760
58	3-methylstyrol	C9H10-E3	o-Mstyrene	O-MET-01	169,8	118,2	0,0	912,9	0,2503
59	4-methylstyrol	C9H10-E4	p-Mstyrene	P-MET-01	172,8	118,2	0,0	924,2	0,2825
60	i-butylbenzene	C10H14-2	i-Bbenzene	ISOBU-01	172,8	134,2	0,3	856,9	0,3800
61	sec-butylbenzene	C10H14-3	sec-Bbenzene	SEC-B-01	173,3	134,2	0,4	865,3	0,2847
62	n-decane	C10H22-1	n-Decane	N-DEC-01	174,1	142,3	0,0	732,7	0,4885
63	1,2,3-trimethylbenzene	C9H12-6	1,2,3-Mbenzene	1,2,3-01	176,1	120,2	0,0	897,6	0,3660
64	1,4-methyl-i-propylbenzene	C10H14-7	p-cymene	1-MET-02	177,1	134,2	0,0	860,0	0,3730
65	1,2-methyl-i-propylbo + Indan	C10H14-5	o-Cymene	1-MET-03	178,2	134,2	0,0	880,4	0,2888
66	1,3-diethylbenzene+Inden	C10H14-8	1,3-E-BZ	1,4-D-01	181,1	134,2	0,0	863,6	0,3590
67	1,3-methyl-n-propylbenzene	C10H14-E9	1M3nPropylBZ	1-MET-04	181,8	134,2	0,1	865,0	0,4128
68	1,4-methyl-n-propylbenzene	C10H14-E10	1M4nPropylBZ	1-MET-05	183,3	134,2	0,0	862,9	0,4134
69	n-butylbenzene	C10H14-1	n-Bbenzene	N-BUT-02	183,3	134,2	0,4	863,2	0,3930
70	1,2-methyl-n-propylbenzene	C10H14-E8	1M2nPropylBZ	1-MET-06	184,8	134,2	0,1	877,2	0,4070
71	8,9-dihydrocyclo-pentadien+	C10H12-D0	DicycloC5==	DICYC-01	169,8	132,2	0,0	970,3	0,2851
72	1,2-dimethyl-4-ethylbenzene	C10H14-D3	4EoXylene	1,2-D-01	189,8	134,2	0,0	877,9	0,4114
73	1,2-dimethyl-3-ethylbenzene	C10H14-D2	3EoXylene	O-DIE-01	194,0	134,2	0,0	895,7	0,3621
74	1,2,3,5-tetramethylbenzene	C10H14-E6	1,2,3,5-M-BZ	1,2,3-02	198,0	134,2	0,0	800,2	0,5410
75	5-methylindan	C10H10-D3	2MIndene	2-MET-06	183,9	130,2	0,0	980,5	0,3277
76	1,2-ethyl-n-propylbenzene	C11H16-D1	1-E-2-i-P-BZ	1-ETH-01	193,0	148,2	0,1	888,9	0,4176
77	2-methylindan	C10H10-D2	1MIndene	1-MET-07	198,5	130,2	0,0	975,7	0,3357
78	n-pentylbenzene	C11H16	n-Pentyl-BZ	N-PEN-02	205,4	148,2	0,0	862,8	0,4376
79	1,2-di-i-propylbenzene	C12H18-D1	1,2-i-P-BZ	M-DII-01	203,2	162,3	0,0	862,1	0,3587
80	naphtalene	C10H8	Naphtalene	NAPHT-01	218,0	128,2	0,0	969,0	0,3024
81	n-hexylbenzene	C12H18-D3	n-Hexyl-BZ	N-HEX-02	226,1	162,3	0,0	860,7	0,4800
82	NMP	C5H9NO	nMPyrolidone	N-MET-01	202,0	99,1	4,1	1032,5	0,3611

Tabelle 5-2 Komponentenliste mit Eigenschaften

5.3.1 Zusammensetzung des Einsatzgemisches⁴¹

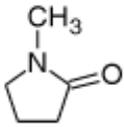
Als Einsatzstrom der BTX kommt eine Mischung aus 81 Kohlenwasserstoffen laut Tabelle 5-3 zum Einsatz (der Vollständigkeit halber wurde das in der BTX noch nicht vorkommende, in weiterer Folge aber auftretende NMP, ebenfalls in der Tabelle angeführt). Der Einsatzstrom besteht vorwiegend aus Benzol, Pentan, Cyclopentan, Methylcyclopentan und Toluol. Da der Einsatz aus verschiedenen Teilströmen vorab gemischt wird, können sich erhebliche Schwankungen hinsichtlich Menge, Zusammensetzung und somit physikalischer Eigenschaften ergeben. Eine rasche Abschätzung der Veränderung des Betriebsverhaltens einer Anlage auf Grund genannter Schwankungen, lässt sich durch eine erfolgreiche Simulation mehr oder weniger problemlos erzielen. Ein „guter“ Einsatzstrom sollte hinsichtlich seiner Benzolkonzentration um nicht mehr als 1% pro Tag schwanken, um einen halbwegs kontinuierlichen Betrieb der Anlage nicht zu gefährden.

Nr.	Komponente	Massenbruch [-]	Nr.	Komponente	Massenbruch [-]	Nr.	Komponente	Massenbruch [-]
1	n-Butane	0,004	29	1tr2ci3-MCC5	0,001	57	124-Mbenzene	0,006
2	i-Pentane	0,045	30	Toluene	0,127	58	o-Mstyrene	0,001
3	n-Pentane	0,045	31	23-Mhexane	0,000	59	p-Mstyrene	0,000
4	22-Mbutane	0,000	32	2-Mheptane	0,001	60	i-Bbenzene	0,000
5	Cyclopentane	0,063	33	4-Mheptane	0,000	61	sec-Bbenzene	0,000
6	2-Mpentane	0,010	34	3-Mheptane	0,000	62	n-Decane	0,000
7	3-Mpentane	0,005	35	1ci2tr3-MCC5	0,001	63	123-Mbenzene	0,001
8	n-Hexane	0,014	36	1-tr4-MCC6	0,000	64	p-cymene	0,000
9	22-Mpentane	0,000	37	11-Mcycyhexan	0,000	65	o-Cymene	0,012
10	Mcyclopentan	0,056	38	1-M-1-ECC5	0,001	66	13-E-BZ	0,001
11	24-Mpentane	0,000	39	1-tr2-MCC6	0,001	67	1M3nPropylBZ	0,001
12	Benzene	0,423	40	n-Octane	0,002	68	1M4nPropylBZ	0,000
13	Cyclohexane	0,014	41	i-Pcycypentan	0,000	69	n-BBenzene	0,000
14	2-Mhexane	0,003	42	235-Mhexane	0,000	70	1M2nPropylBZ	0,000
15	23-Mpentane	0,000	43	223-Mhexane	0,002	71	DicycloC5==	0,001
16	11Mcycypentan	0,001	44	E-Benzene	0,040	72	4EoXylene	0,002
17	CC6=	0,000	45	1tr2tr4-MCC6	0,000	73	3EoXylene	0,016
18	3-Mhexane	0,002	46	m-Xylene	0,018	74	1235-M-BZ	0,001
19	1-ci3-MCC5	0,003	47	p-Xylene	0,007	75	2MIndene	0,001
20	1-tr3-MCC5	0,003	48	34-Mheptane	0,000	76	1-E-2-i-P-BZ	0,001
21	1-tr2-MCC5	0,004	49	4-Eheptane	0,000	77	1MIndene	0,001
22	n-Heptane	0,007	50	2-Moctane	0,000	78	n-Pentyl-BZ	0,002
23	1-ci2-MCC5	0,001	51	o-Xylene	0,009	79	13-iP-BZ	0,000
24	Mcyclohexane	0,008	52	n-Nonane	0,001	80	Naphthalene	0,002
25	113-MCC5	0,001	53	Cumene	0,002	81	n-Hexyl-BZ	0,001
26	Ecyclopentan	0,004	54	i-pcycyhexane	0,001	82	nMPyrrolidone	0,000
27	223-Mpentane	0,000	55	n-Pbenzene	0,005			
28	1tr2ci4-MCC5	0,001	56	135-Mbenzene	0,014		Summe	1,000

Tabelle 5-3 Feedzusammensetzung

⁴¹ Reisinger, G.: Computergestützte Simulation einer Anlage zur Benzolgewinnung mittels Extrakktivrektifikation, S.43

5.3.2 Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon⁴²



Zur Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen werden bei bisher technisch realisierten Trennprozessen bereits verschiedenste organische Verbindungen als selektive Lösungsmittel eingesetzt. Stellvertretend sei hier Ethylenglykol, N-Methyl-2-pyrrolidon (=NMP, C₅H₉NO), Sulfolan, Furfurol, Dimethylformamid und N-Formyl-morpholin (=NFM) genannt. In der zu simulierenden Anlage kommt das bereits erwähnte N-Methyl-2-pyrrolidon zum Einsatz.

NMP ist ein chemisch sehr stabiles, und nicht zuletzt deshalb weit verbreitetes Lösungsmittel. Ungeachtet der Stabilität kann es eine aktive Rolle in verschiedenen Reaktionen wie beispielsweise in Kondensation, Polymerisation, Alkylation, uvm. wahrnehmen. NMP ist sehr stark polar, farblos und besitzt eine niedrige Viskosität. Des Weiteren ist es voll mischbar mit Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

Die Vorteile gegenüber herkömmlichen Lösungsmitteln sind nachstehend angeführt:

- Recyclierbar
- Nicht korrosiv
- Hoher Flammpunkt und Zündtemperatur
- Niedrige Oberflächenspannung
- Separiert Aromaten von aliphatischen Komponenten
- Gute biologische Abbaubarkeit
- Löst anorganische Salze

⁴² Vgl. www.basf.de/en/produkte/chemikalien/interm/diolpoly/nmp (04.03.2005)

6 Aufbau der Simulation

In diesem Kapitel soll die Erstellung der Simulation behandelt werden. Zunächst wird die in der Arbeit von *Reisinger* erstellte statische Simulation vorgestellt (Kapitel 6.1). Danach werden der Umbau der Anlage (Revamp) und die Adaptierung des statischen Modells an diesen Umbau beschrieben (Kapitel 6.2 und 6.3). Dabei soll besonders auf die Modellierungsmethodik, die Besonderheiten der einzelnen Units sowie die Modellunsicherheiten eingegangen werden. Anschließend wird in Kapitel 6.4 der Aufbau des dynamischen Modells in chronologischer Abfolge erläutert.

6.1 Vorhandene Simulation

Grundlage für die vorliegende Schrift bildet die Arbeit von Gerald Reisinger⁴³, der 2005 eine statische Simulation der abzubildenden Anlage mittels der Simulationssoftware Hysys[®] erstellte. Ziel dieser Vorgängerarbeit war es, das Verhalten der Anlage während eines Testlaufs mit annähernd konstanten Betriebsparametern in der Simulation wiederzugeben. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die korrekte Darstellung der Produktreinheiten gelegt. Um die Ergebnisse der Simulation mit dem Anlagenverhalten vergleichen zu können, wurden im Zuge dieses Testlaufs die Zusammensetzungen der maßgebenden Ströme im Labor bestimmt. Ein wesentliches Ergebnis war die Auswahl einer geeigneten Property-Method mitsamt den passenden Stoffdaten. Unter Property-Method beziehungsweise Property-Package versteht man die Berechnungsmethodik im Hintergrund der Simulation. Sie ermöglicht die Berechnung von Eigenschaften verschiedenster Mischungen. Reisinger identifizierte das NRTL-Aktivitätskoeffizientenmodell (siehe Kapitel 5.2.2-5.2.3) als die am besten geeignete Methode, wobei fehlende Parameter durch die UNIFAC-Gruppenbeitragsmethode (siehe Kapitel 5.2.4) estimiert wurden.

Da die UNIFAC-Parameterabschätzung in manchen Bereichen äußerst gute Ergebnisse liefert, teilweise aber bestimmte Stoffpaare nicht so gut abbilden kann,

⁴³ Reisinger, G.: Computergestützte Simulation einer Anlage zur Benzolgewinnung mittels Extrakktivrektifikation

wurden für bestimmte interessante Stoffpaare - falls vorhanden - Daten aus der Dortmunder Datenbank bestellt.

Aus der Matrix in Abbildung 6-1 ist ersichtlich, dass die Parameterpaare in der Simulation aus folgenden Datenquellen stammen:

- 3186 Paare wurden mit Hysys[®] UNIFAC estimiert
- 115 Paare aus der AspenPlus[®] VLE-IG Datenbank
- 13 Paare wurden mit der AspenPlus[®] UNIFAC Methode estimiert
- 7 Paare stammen aus der Dortmunder Datenbank

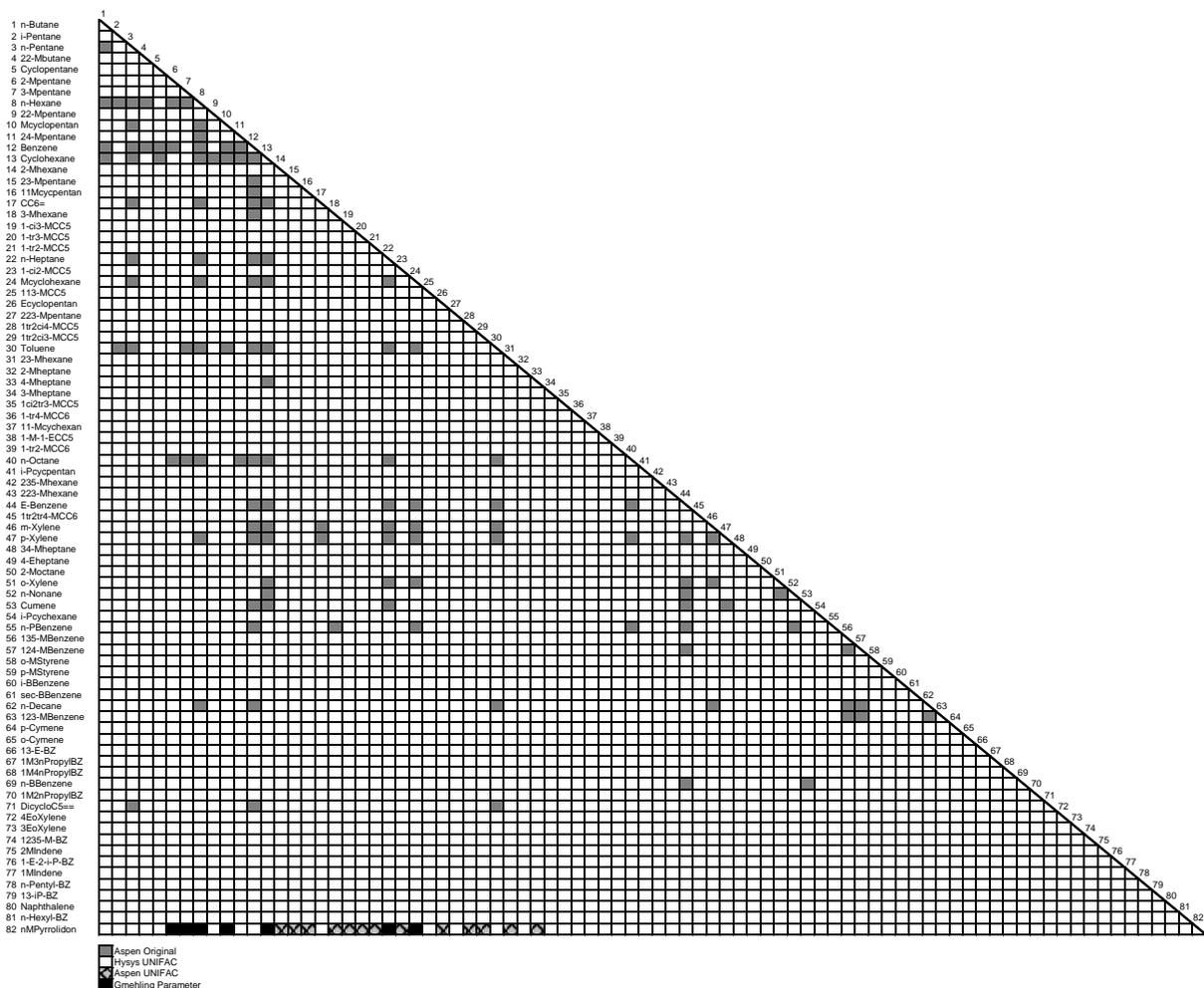


Abbildung 6-1 Parametermatrix⁴⁴

⁴⁴ Reisinger, G.: Computergestützte Simulation einer Anlage zur Benzolgewinnung mittels Extrakktivrektifikation, S.65

Abbildung 6-2 zeigt das Flowsheet dieser ersten statischen Simulation.

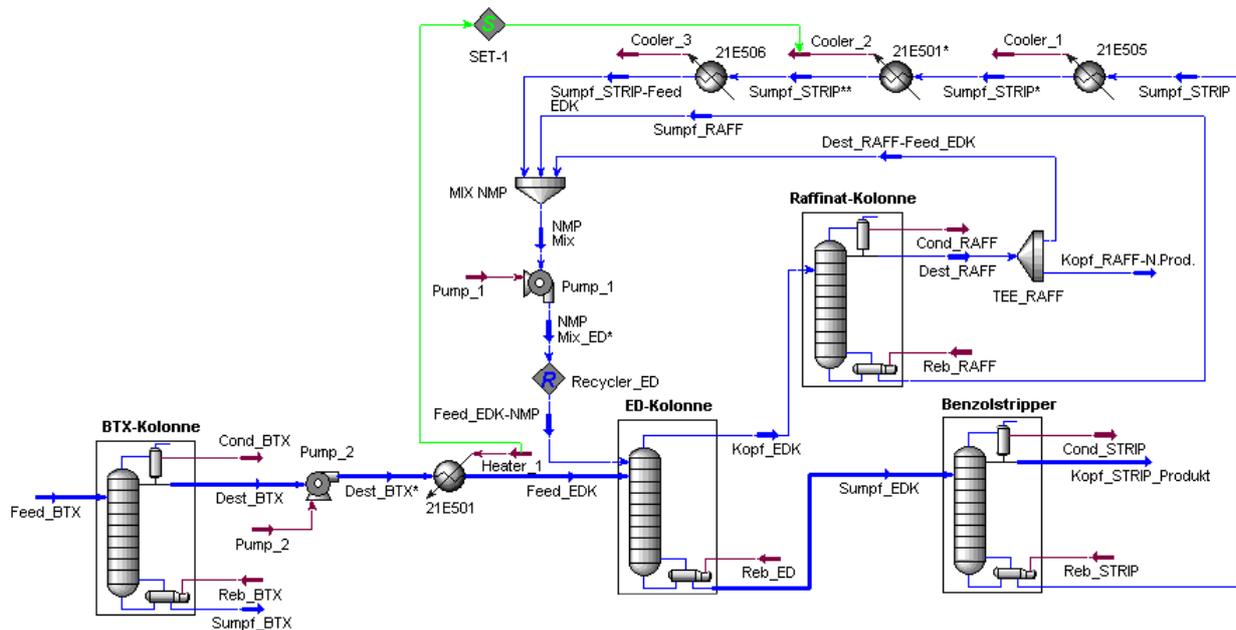


Abbildung 6-2 Hysys®-Flowsheet der ersten statischen Simulation

6.2 Revamp

Um bei gleich bleibender Produktqualität einen höheren Durchsatz an Benzol zu erreichen, wurde unter anderem die Stromführung des STRIP-Sumpfproduktes modifiziert. Dieser dient folglich nicht mehr nur zum Aufkochen des EDK-Sumpfes beziehungsweise zur Aufheizung des EDK-Einsatzes (wie in Abbildung 6-2), sondern wird nun zusätzlich zur Teilverdampfung des BTX-Einsatzes verwendet. Dies gewährleistet die ausreichende Kühlung des durch den Revamp ebenfalls erhöhten NMP-Recyclestromes. Zu diesem Zweck wurde ein zusätzlicher Wärmetauscher vor der BTX installiert. Der NMP-Strom - welcher so kühl wie möglich gehalten werden soll - erfährt nun eine etwas bessere Abkühlung und gibt im Gegenzug Wärme an benötigter Stelle im Prozess ab.⁴⁵ Außerdem wurden in der BTX-Kolonne neue Hochleistungsböden installiert.

⁴⁵ Reisinger, G.: Computergestützte Simulation einer Anlage zur Benzolgewinnung mittels Extraktivrektifikation, S.80

6.3 Statische Simulation

Um Start- und Vergleichswerte für die später folgende dynamische Simulation zu erhalten, ist es zielführend, zunächst ein statisches Modell der Anlage zu erstellen. Auf Grund der in Kapitel 6.2 beschriebenen Veränderungen war es notwendig, ein neues statisches Modell zu generieren.

6.3.1 Ausgangssituation

Die 2005 noch nicht umgesetzten Veränderungen des Revamps wurden bereits durch Reisinger skizziert. Jedoch waren zu diesem Zeitpunkt noch nicht alle Einzelheiten bekannt, sodass wesentliche Details noch nicht dargestellt werden konnten. So ist beispielsweise die Seitenstromaufwärmung der EDK noch nicht korrekt dargestellt, die Vorwärmung der Einsatzströme der BTX und EDK sind durch Set-Optionen mit konstanter, grob abgeschätzter Wärmeleistung modelliert, d.h. die Wärmeausnutzung des NMP-Stromes ist für die weitere Verwendung des Modells nur unzureichend beschrieben. Das Design der Kolonnen entspricht noch nicht dem realen Betrieb, da Drücke, Temperaturen und Wärmeleistungen den Reinheiten untergeordnet sind. Die Kolonnen werden jedoch über die Temperaturen geregelt. Die Feed-Menge entspricht der ursprünglichen Auslegung vor dem Revamp.

6.3.2 Modellierungsmethodik

Es wurden die gleichen Systemgrenzen wie schon zuvor von Reisinger gewählt. D.h. es wurde auf die Endabkühlung der Produktströme und die genaue Darstellung der Unterdruckerzeugung verzichtet, da diese kaum nennenswerten Einfluss auf das Anlagenverhalten ausüben.

Zunächst war es notwendig, Betriebsparameter (Drücke, Temperaturen, Durchflüsse) der Anlage zu ermitteln um Vorgaben und Vergleichswerte für die Simulation zu erhalten. Da der Einsatz der Anlage stark schwankt, wurde ein Zeitraum mit relativ stabilen Bedingungen ermittelt.

Abbildung 6-3 zeigt eine Schwankung des Einsatzes zwischen knapp 40 und über 60 t/h innerhalb von 30 Tagen.

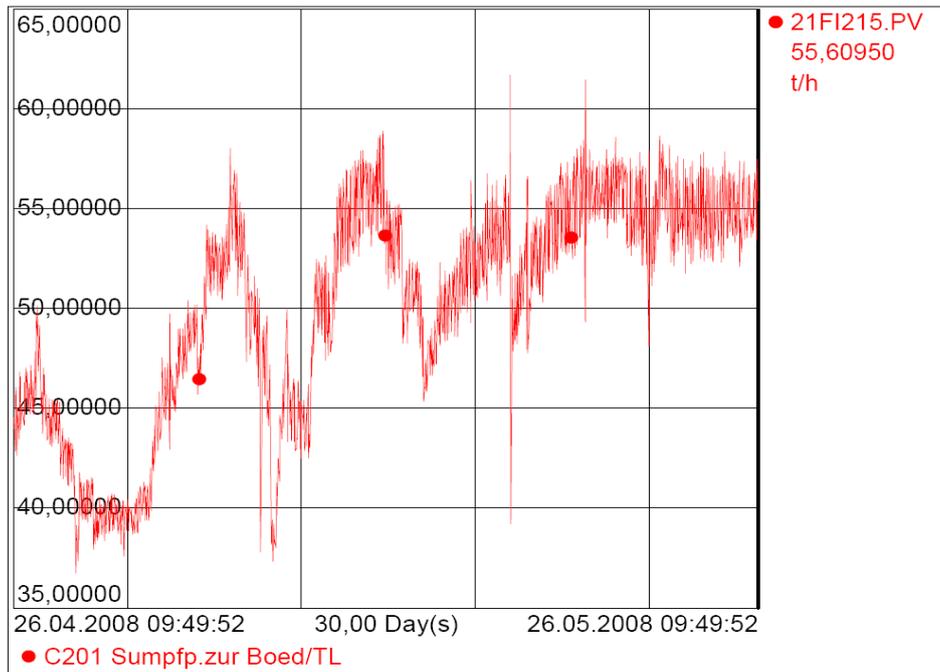


Abbildung 6-3 Schwankung des Einsatzes über 30 Tage

Abbildung 6-4 zeigt eine Schwankung von „nur“ noch 2 t/h zwischen 54 und 56 t/h innerhalb des gewählten Referenzzeitraumes. Die Länge dieses Referenzzeitraumes ist so gewählt, dass sie die Durchlaufzeit der Anlage übersteigt.

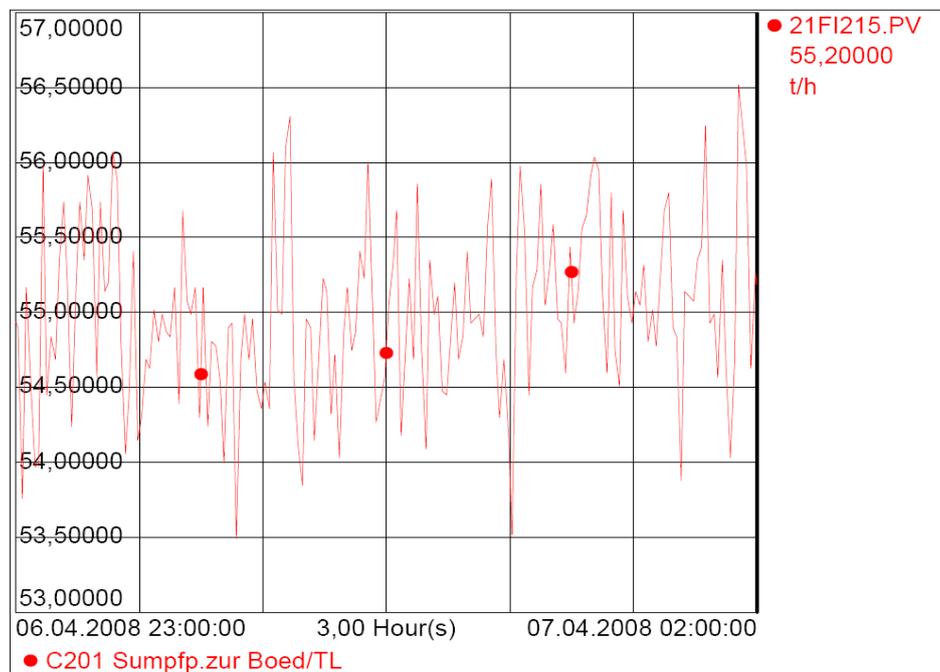


Abbildung 6-4 Schwankung des Einsatzes im Referenzzeitraum

Bei der Modellerstellung konnte auf das von Reisinger erstellte Fluid-Package sowie auf die Analyse der Feedzusammensetzung zurückgegriffen werden.

Die Pumpen wurden teilweise entfernt, andere hinzugefügt, um die notwendigen Drücke zu erreichen.

Der NMP-Recycle wurde entfernt, um die NMP-Menge im Umlauf beeinflussen zu können.

Um eine vorgegebene Menge (durch FC) an Sumpfprodukt des Benzolstrippers zu erreichen, wurde eine Adjust-Operation gesetzt, die die Menge an notwendigem NMP-Feed auf die oberste Stufe der EDK errechnet. Dadurch wird auch die im Umlauf befindliche Menge an NMP festgelegt. Dies ist deshalb so wichtig, da dieser Strom Energie mit sich führt, die für die Einsatzvorwärmung von EDK und BTX benötigt wird.

Weiters wurden die Vorgaben der Kolonnen an die Regeltechnik der Anlage angepasst. D.h., die zu erreichenden Temperaturen auf bestimmten Stufen werden festgelegt, daraus errechnet Hysys[®] die Wärmeleistungen der Reboiler.

Die geregelten Wärmetauscher (z.B. über Bypass um den Wärmetauscher zur Erreichung einer Temperatur) wurden auf zwei verschiedene Arten dargestellt:

- Die Modellierung erfolgt als Kombination von Cooler und Heater mit verknüpftem Wärmestrom, wobei die Temperatur nach dem Cooler festgelegt und die daraus errechnete Wärmeleistung auf den Heater übertragen wird.
- Die zu erreichende Temperatur bestimmt die Wärmeleistung direkt. Es erfolgt keine Übertragung auf eine zweite Einheit. Durch diese Methode wurden temperaturgeregelter, dampfbeheizter Reboiler sowie Wasser- und Luftkühler beschrieben.

Dort wo keine Regelung vorhanden ist, wurden die Wärmetauscher rigoros, d.h. über ihre Geometriedaten und Wärmeübergangskoeffizienten modelliert.

Durch die im Folgenden skizzierte Methode der Modellierung sollen Konvergenzprobleme vermieden und das Modell schrittweise zum Laufen gebracht werden.

Für die Erstellung des Modells ist zunächst kein geschlossener NMP-Kreislauf notwendig, die NMP-Menge wird durch eine Adjust-Operation vorgegeben (siehe oben).

Die Wärmetauscher im Feed der BTX und EDK, die alle mit umlaufendem NMP betrieben werden, werden provisorisch mit einem konstanten Wärmestrom modelliert. Danach werden dem Sumpfproduktstrom des Strippers folgend die Wärmetauscher eingefügt bzw. im Feed von BTX und EDK verändert und das Modell so schrittweise zur Konvergenz gebracht. Die Wärmetauscher bedürfen einer Recycle-Operation. Diese wird immer mit den zwei gleichen Schritten eingefügt. Zuerst wird der NMP-Strom kopiert und der kopierte Strom in den Wärmetauscher eingefügt, damit der Wärmetauscher vernünftige Startwerte erhält und konvergiert, erst dann wird der kopierte Strom mit seinem Original durch eine Recycle-Operation verbunden. Das Vorgehen ist deshalb notwendig, da das umlaufende NMP den Feed erwärmt und somit später die Parameter des umlaufenden NMPs, also sich selbst verändert. D.h., der NMP-Strom hätte somit unbekannte Eigenschaften und der Wärmetauscher kann nicht berechnet werden, da seine Freiheitsgrade >0 sind.

Nach dem letzten Wärmetauscher, der geregelten Endabkühlung des NMP-Stroms, wird dieser mit dem Sumpfproduktstrom der Raffinatkolonne verbunden. Aus dem Kopfprodukt der Raffinatkolonne wird, obwohl prinzipiell möglich, kein Anteil zurückgeführt, was die Messdaten auch bestätigen. Anschließend wird die Zusammensetzung dieses Stroms aus dem Mixer-Ausgang auf den NMP-Feedstrom (NMP in) übertragen („define from other stream“). Das führt zur Neuberechnung der Strommenge, damit die geforderte Menge an Stripper-Sumpfprodukt erreicht wird. Zum Schluss wird der Mixer-Ausgang mit dem NMP-Feedstrom über eine Recycle-Operation verbunden.

Die Adjust-Operation für die NMP-Menge kann nun entfernt werden. Diese Operation ist jedoch wieder notwendig, wenn statische Veränderungen vorgenommen werden, die die Menge des Stripper-Sumpfproduktes beeinflussen.

Abbildung 6-5 zeigt das Flowsheet des fertigen statischen Modells.

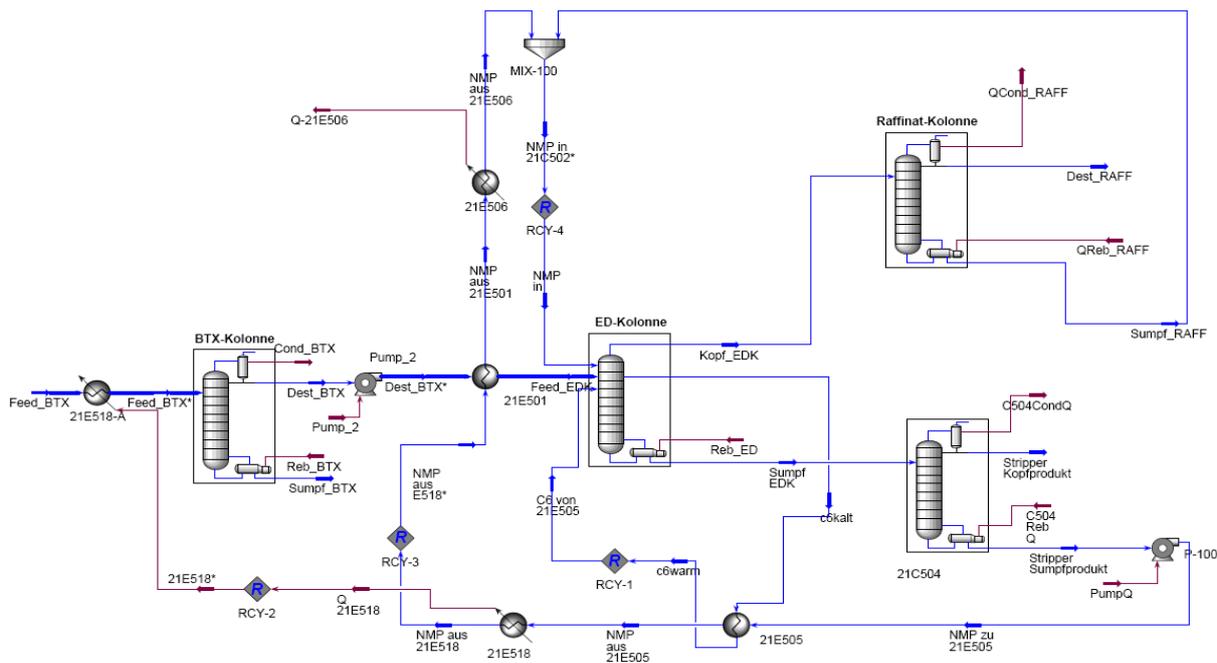


Abbildung 6-5 Flowsheet des fertigen statischen Modells

6.3.3 Beschreibung der Units

Die folgenden Kapitel 6.3.3.1 bis 6.3.3.4 erläutern die Einstellungen für die Kolonnen.

6.3.3.1 BTX

Die Reboilerleistung der BTX-Kolonne wird über die vorgegebene Temperatur von 166,8°C auf der 9. Stufe errechnet. Das Rücklaufverhältnis wird von der konstanten Rücklauf-Menge von 65500 kg/h (Setpoint des FC) in den Kopf der BTX bestimmt. Drücke sowie der Druckverlust über die Kolonne stammen aus den Messdaten. Der Feed wird durch umlaufendes NMP temperaturgeregelt erwärmt. Die vorgegebene Temperatur im NMP beträgt 117,9°C nach dem Wärmetauscher. Die Modellierung dieses Wärmetauschers erfolgt als Cooler im NMP-Strom und Heater mit derselben Wärmeleistung im BTX-Feed. Die Übertragung der Wärmeleistung mittels Set-Operation ist nicht möglich, da es sich um einen Energierecycle handelt. Eine Möglichkeit stellt die Lösung aus Adjust- und Set-Operation dar, die aber auf Grund der langen Rechenzeiten unbefriedigend ist. Wesentlich effektiver ist das Einfügen einer Recycle-Operation in den Energiestrom und diese mit simultanem Lösungsverfahren zu betreiben (so auch alle anderen Recycle-Operationen).

6.3.3.2 EDK

Die Reboilerleistung der ED-Kolonne wird über die vorgegebene Temperatur von 141°C auf der 1. Stufe errechnet. Drücke und Druckverlust über die Kolonne stammen aus den Messdaten. Ein Seitenstrom wird auf der 6. Stufe abgezogen, durch umlaufendes NMP aus dem Strippersumpf erwärmt und auf der 4. Stufe wieder aufgegeben. Dieser Sidestream-Reboiler ist nicht geregelt, daher erfolgt eine rigorose Modellierung mittels Geometriedaten und Wärmeübergangskoeffizienten. Die in den Anlagendatenblättern angegebene Menge des Seitenstroms scheint auf Grund der vorhandenen Temperatur-Messdaten unrealistisch, daher wurde die Menge des Seitenstromes geändert um die notwendige Kühlung des NMP-Stromes zu erreichen. Dies ist deswegen notwendig, da sonst in den folgenden Wärmetauschern zuviel oder zuwenig Wärme übergeht und das Modell ungenau wird. Die Veränderung der Seitenstrommenge hat kaum Auswirkungen auf die EDK, da der Energieeintrag über den Sumpf-Reboiler von der Temperatur auf der 1. Stufe abhängig gemacht wird. Bei größerem Energieeintrag über den Sidestream-Reboiler sinkt die Sumpfreboilerleistung und umgekehrt. Der Sidestream-Reboiler wurde im Main-Flowsheet angesiedelt, da das Column-Subflowsheet rigorose Wärmetauscher nur mit der „modifizierten Hysim in out“-Berechnungsmethode erlaubt, die langsamer als die Standardmethode ist. Außerdem werden im Column-Subflowsheet maßgebliche Parameter des Wärmetauschers in Abhängigkeit von der Kolonne berechnet, was eine manuelle Eingabe unmöglich macht und in weiterer Folge zu erheblichen Konvergenzproblemen führt. Die Modellierung im Main-Flowsheet bedingt die Einführung einer Recycle-Operation.

Der zugeführte Benzolschnitt wird ebenfalls durch einen rigoros modellierten, weil unregulierten Wärmetauscher, mit umlaufendem NMP vorgewärmt.

6.3.3.3 RAFF

Die Reboilerleistung der Raffinatkolonne wird über die vorgegebene Temperatur von 94°C im Sumpf der Kolonne errechnet. Das Rücklaufverhältnis wird von der konstanten Rücklauf-Menge von 9000 kg/h (Setpoint des FC) in den Kopf der Raffinatkolonne bestimmt. Drücke und Druckverlust über die Kolonne stammen aus den Messdaten.

6.3.3.4 STRIPPER

Die Reboilerleistung des Benzolstrippers wird über die vorgegebene Temperatur von 147°C auf der ersten Stufe der Kolonne errechnet. Das Rücklaufverhältnis wird von der konstanten Rücklauf-Menge von 17390 kg/h (Setpoint des FC) in den Kopf des Benzolstrippers bestimmt. Drücke und Druckverlust über die Kolonne stammen ebenfalls aus den Messdaten.

6.3.4 Unsicherheiten im Modell

In den nächsten zwei Kapiteln sollen jene Punkte erläutert werden, die hauptverantwortlich für die Abweichungen zwischen Modell- und Messergebnissen sind.

6.3.4.1 Modellvereinfachungen

Das für die statische Simulation nicht notwendige Equipment wie Kondensatbehälter, einige Pumpen, Ventile, usw. wurde nicht miteinbezogen und somit sind auch die Druckverluste in diesen Einheiten nicht berücksichtigt. Der Ausgleich erfolgt durch Pumpen, die die geforderten/gemessenen Drücke herstellen. Im Modell erfolgt der Abzug des Sumpfproduktes der Kolonnen aus dem Reboiler und nicht wie in der Anlage direkt aus dem Kolonnensumpf. Wärmeverluste an die Umgebung werden ebenfalls vernachlässigt.

6.3.4.2 Datenbasis

Zunächst wurde ein Referenzzeitraum mit stabilem Betrieb ermittelt, selbst hier schwankt der Einsatz in die Anlage (zur BTX) um ca. 2 t/h, das entspricht etwa 4%. Die Flow Indicator (FI) rechnen zudem mit hinterlegten Dichten. Mit diesen Messdaten ergibt die Materialbilanz um die BTX einen Fehler von 500kg/h (ca. 1%). Die Feed Zusammensetzung hängt vom Betrieb des Steamcrackers der Ethylenanlage ab. Die Daten der Detailanalyse von 2005 sind daher beschränkt gültig. Das Modell von Reisinger und das hier betrachtete modifizierte Modell errechnen 60% Benzol im Kopfprodukt der BTX, die Messdaten ergeben 63%, die Bilanz des Herstellers weist 70% aus.

Einige Messdaten sind unzuverlässig. Eines der Online Analysengeräte im Kopf der BTX lieferte unzuverlässige Daten (im Referenzzeitraum; das Analysengerät wurde zu einem späteren Zeitpunkt ausgetauscht), der Pressure Indicator (PI) im Sumpf

des Strippers zeigt unrealistische Werte an (viel zu hohes Vakuum). Die Mengenströme in den Anlagendatenblättern sind teilweise ebenfalls kritisch zu betrachten (z.B. NMP-Strom durch den Seitenstromaufkocher der EDK ist um 20t/h zu klein = Fehler von 20%!)

Die Unsicherheiten können durch die Miteinbeziehung der Schwankungsbreiten der Messdaten teilweise kompensiert werden. Generell wurde versucht, die Modellierung an den Messdaten auszurichten, wo diese plausibel erscheinen, was bei den allermeisten Messstellen auch der Fall ist. Dort wo die Ergebnisse des Modells innerhalb der Schwankungsbreite der Messdaten zu liegen kommen, kann von einer guten Übereinstimmung ausgegangen werden.

6.3.5 Modelltuning

Dort wo die Ergebnisse des Modells von den Messwerten erheblich abweichen, ist es möglich, bestimmte Modellparameter vorsichtig zu verändern, um so eine bessere Übereinstimmung zwischen Modell und Anlage zu erhalten. Modifikationen des Modells der EDK sowie der Raffinatkolonne waren notwendig, damit sich die Abweichungen innerhalb akzeptabler Werte bewegen.

Ein wesentliches Kriterium ist die Menge an Benzol im Kopfstrom der Raffinatkolonne. Ein unzulässig hoher Benzolgehalt und somit ein Verlust an Benzol ist zu vermeiden. Versuche mit unterschiedlichen Bedingungen haben gezeigt, dass sich fast das gesamte der Kolonne zugeführte Benzol im Kopfprodukt wiederfindet. Um die geforderte Produktreinheit zu erreichen ist es unumgänglich, die Benzolmenge im Feed der Raffinatkolonne so gering wie möglich zu halten. Das NMP gelangt fast ausschließlich in den Sumpf der Kolonne. Daher bestimmt die Menge NMP im Kopf der EDK direkt die Größe des Sumpfstromes der Raffinatkolonne.

Veränderungen von Sumpf- und Kopfdruck der Kolonne oder des Reboilerdruckverlustes innerhalb realistischer Grenzen haben kaum nennenswerte Auswirkungen auf die Zusammensetzung und Menge von Kopf- und Sumpfprodukt. D.h. eine Verbesserung der Ergebnisse kann nur über die Modifikation der Einstellungen für die EDK erreicht werden.

Die Temperaturen in Kopf und Sumpf der EDK weichen mäßig von den Messwerten ab. Die Sumpftemperatur ist um 3°C zu hoch, die Kopftemperatur um etwa 4°C zu

gering. Das Temperaturprofil über die Kolonne, das die Realität nur ungenügend widerspiegelt, hat seine Ursache in dem Standard-Kettletype-Reboiler-Modell der statischen Simulation. Eine brauchbare Anpassung der Werte kann über eine vorsichtige Variation des Druckverlustes im Reboiler erreicht werden. Erst die dynamische Simulation mit dem Thermosyphonreboilermodell wird Aufschluss über das Temperaturprofil und die Qualität des Modells geben. Unter diesen Gesichtspunkten ist der Reboilerdruckverlust nur eine vorübergehende Spezifikation bis zur Implementierung des dynamischen Modells der Kolonne.

6.4 Dynamische Simulation

Die statische Simulation liefert die Basis für die Erstellung des dynamischen Modells. Das wichtigste Kriterium während der Modellerstellung bildet die Modellstabilität. Es ist daher sinnvoll, nicht zuletzt wegen der kürzeren Rechenzeiten und der daraus resultierenden höheren Simulationsgeschwindigkeit, die Kolonnen einzeln zu modellieren, die Ergebnisse zu validieren, danach die Einzelmodelle der Kolonnen zusammenzuführen und die Ergebnisse anschließend nochmalig zu überprüfen. Die folgenden Kapitel zeigen die einzelnen Schritte der Simulationserstellung des dynamischen Modells. Am Beispiel der BTX-Kolonne soll die bei allen Modulen verwendete Methodik besonders detailliert erläutert werden.

6.4.1 BTX

Um die Holdups und Verweilzeiten möglichst genau darstellen zu können ist es notwendig, die Behältervolumen möglichst genau zu erfassen, sowie Pumpen, Ventile und Regeltechnik in das Modell miteinzubeziehen.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Modellstabilität üben die Einstellungen des Integrators der Simulationssoftware aus. Abbildung 6-6 zeigt die, in weiterer Folge auch für alle anderen Module der Simulation gültigen, vorgenommenen Einstellungen.

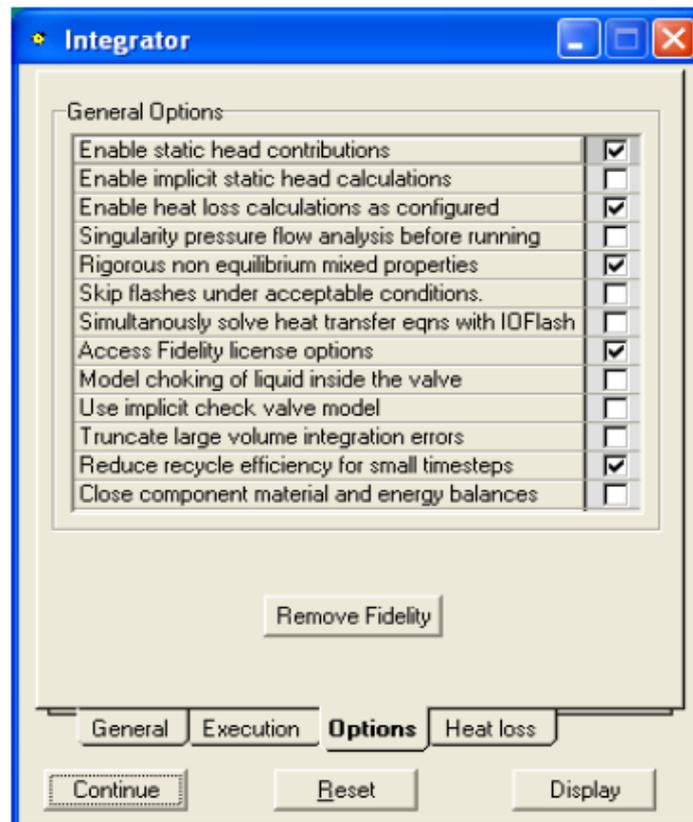


Abbildung 6-6 Integratoreinstellungen

Die dynamische Modellierung der BTX erfolgt in drei Schritten. Zuerst wird das statische in ein dynamisches Modell übergeführt ohne Änderungen am Sumpf- oder Kopfsystem der Kolonne vorzunehmen. Dann wird das Sumpfsystem bereits im dynamischen Modus modelliert und in einem dritten Schritt das Kopfsystem.

Für den ersten Schritt werden dem Kopf- und Sumpfproduktstrom Ventile angefügt und folgende dynamische Spezifikationen vorgenommen: konstanter Flow im Feed, konstanter Druck im Sumpf- und im Kopfprodukt, konstanter Flow im Rücklauf, die Kondensator- und Reboilerleistungen werden als konstante Werte aus der statischen Simulation übernommen. Die Bodengeometrie wird festgelegt, das Reboilervolumen des Kettletypereboilers mit dem Sumpfvolumen gleichgesetzt und als Kondensatorvolumen wird das Volumen des Kondensatabsetzbehälters gewählt.

Nach einem erfolgreichen Run wird dem Kondensator noch eine Füllstandsregelung hinzugefügt, um einen relativ konstanten Kopfproduktstrom zu ermöglichen. Anschließend wird die Temperaturregelung der 9. Stufe eingebaut. Abbildung 6-7 zeigt das dynamische Basismodell der BTX-Kolonne.

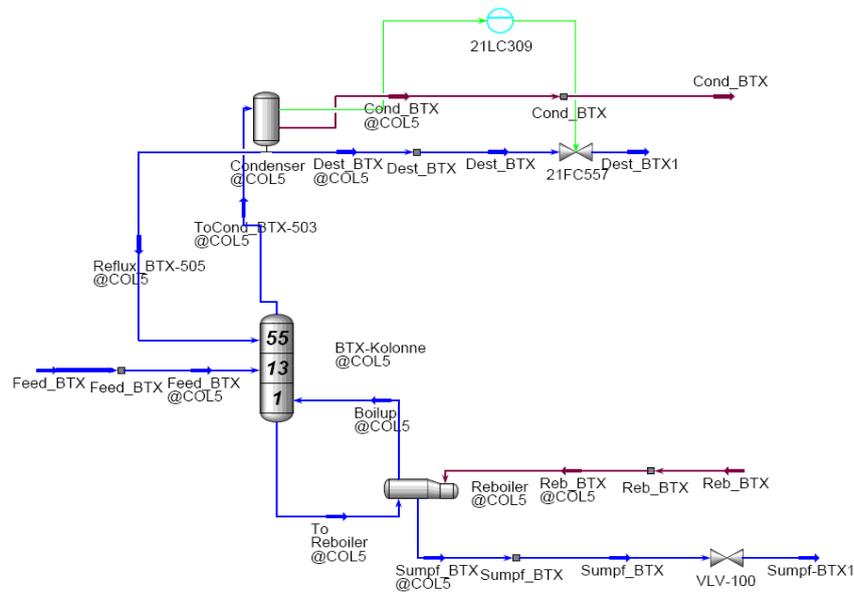


Abbildung 6-7 BTX dynamisches Basismodell

Der nächste Schritt beinhaltet den Umbau des Sumpfsystems. Dazu muss zunächst der Solver der Kolonne auf „modified Hysim in out“ umgestellt werden, um weitere Units innerhalb des Column Subflowsheets zu ermöglichen. Für die weitere Modellierung hat es sich als sinnvoll erwiesen, die Subflowsheetelemente innerhalb des Mainflowsheets darstellen zu lassen. Die Flowsheetgrenze wird durch ein kleines graues Quadrat angezeigt (Abbildung 6-8). Der Sumpf wird als Separator vom Typ „Tank“ modelliert, wobei sein Vapour-Outlet mit der dynamischen Spezifikation $Flow = 0$ versehen wird. Alle im dynamischen Modus hinzugefügten Ströme müssen einzeln beschrieben werden und können nicht aus der vorgeschaltene Unit berechnet werden. Sie erhalten ihre Eigenschaften, die als Startwerte dienen, über die Option „define from other stream“ und anschließend mittels „manipulate Conditions“. Der Strom aus dem Sumpf-Tank wird geteilt, wobei ein Strom zum Reboiler führt, der als „Heater“ ausgeführt ist. Das Volumen des Reboilers ist dabei von untergeordneter Bedeutung, viel wichtiger hingegen ist der „Overall k“-Wert, der indirekt die Flüssigkeitsmenge bestimmt, die den Reboiler durchläuft und gemeinsam mit der Reboilerleistung somit die vapour fraction bestimmt. Für die Vapour Fraction und die Strommenge durch den Reboiler liegen keine zuverlässigen Daten vor, da sich die Angaben in den Datenblättern von Kolonne und Wärmetauscher stark widersprechen. Sinnvolle Werte liegen zwischen 25 und 50 % Vapour Fraction⁴⁶. Die

⁴⁶ vgl. Tammami, B: How to select the best reboiler for your processing operation, Hydrocarbon Processing, march 2008, S.92 sowie Datenblatt der BTX-Kolonne und des Reboilers

Reboilerleistung wird wie schon im ersten Schritt über die Temperatur am 9. Boden geregelt. Die Sumpfproduktmenge wird füllstandgeregelt.

Folgende Vereinfachungen des Modells gegenüber der realen Anlagen wurden getroffen:

- Der Energieeintrag erfolgt nur über einen Reboiler.
- Der Mitteldruckdampfstrom, der den Reboiler beheizt, wurde durch einen direkten Energiestrom ersetzt. Diese Vereinfachung wurde auch bei allen anderen Reboilern und Kondensatoren, sowie bei allen temperaturgeregelten Wärmetauschern im NMP-Kreislauf angewendet.
- Die Abkühlung des Sumpfproduktes wird nicht modelliert, da sie für das Systemverhalten nicht relevant ist. Aus demselben Grund wird auf die Sumpfpumpe verzichtet. Das Ventil im Sumpf ist daher anders dimensioniert.

Das so modifizierte Sumpfsystem ist in Abbildung 6-8 dargestellt.

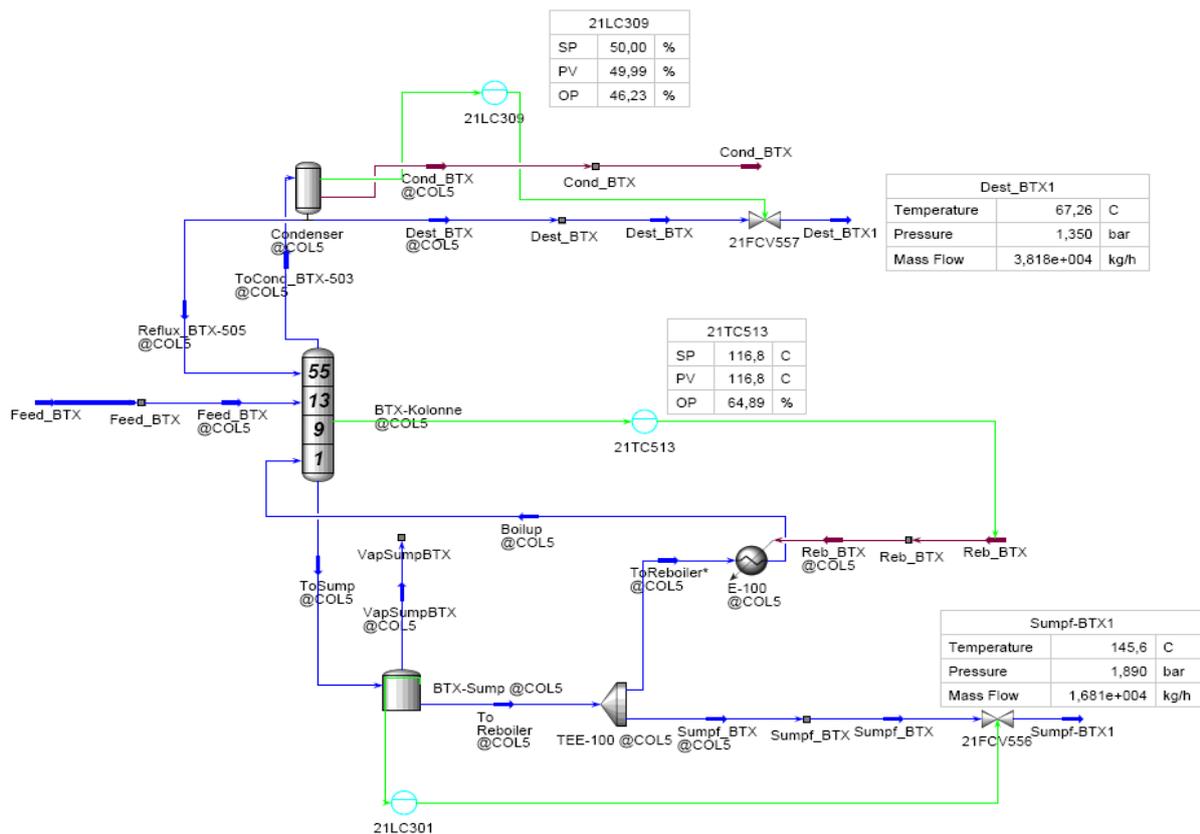


Abbildung 6-8 BTX dynamisch mit modifiziertem Sumpfsystem

Der dritte und schwierigste Schritt umfasst die Modellierung des Kopfsystems. Auf Grund der besonderen Anforderungen wurde zunächst eine Studie durchgeführt, die nur das Modell des Kopfsystems, ohne die zugehörige Kolonne, beinhaltet. Dazu

wurde der Dampfstrom, der den obersten Boden der Kolonne verlässt, kopiert und ihm das Kopfsystem angefügt (Abbildung 6-9).

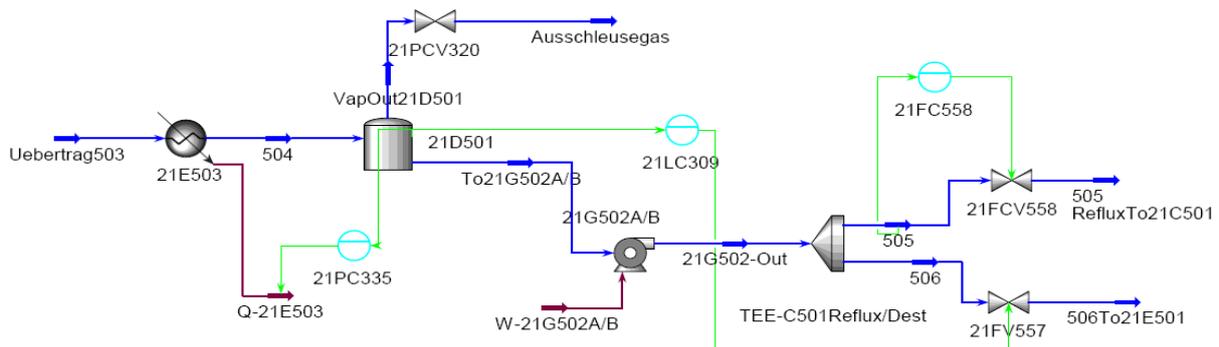


Abbildung 6-9 Studie des Kopfsystems der BTX

Die besondere Problematik liegt in der Instabilität des Modells, da der Behälter über die Kondensatorleistung druckgeregelt ist. Die Stabilität konnte durch folgende Maßnahmen verbessert werden: Enge physikalisch und technisch sinnvolle Grenzen der Kondensatorleistung, um ein aufschwingen der Regelung zu verhindern sowie herabsetzen der Integrationsschrittweite.

Nach vielen Versuchen konnte eine erfolgreiche Methode zum Einbau des Kopfsystems gefunden werden. Es hat sich als stabiler erwiesen, das Kopfsystem im Mainflowsheet zu modellieren. Dazu wurde zunächst der ursprüngliche Kondensator entfernt und nur der Reflux-Strom belassen, der eine konstante Flow-Spezifikation erhielt. Danach wurden schrittweise der Kühler, der als Cooler mit direktem Abwärmestrom ausgeführt ist und der Kondensatabsetzbehälter eingefügt. Der Kühler erhielt zunächst einen konstanten Abwärmestrom, der in der vorangegangenen Studie ermittelt wurde. Als stabiles Behältermodell für den Kondensatabsetzbehälter hat sich der „3-Phase-Separator“ erwiesen, dessen Vapour-Outlet zunächst Null gesetzt wurde. Dann wurde die Füllstandsregelung und nachdem das System eingeregelt war, die Druckregelung eingefügt. Danach kam ein Stromteiler hinzu, wobei der Refluxstrom zunächst eine konstante Flow-Spezifikation erhielt, die später durch einen Flow-Controller ersetzt wurde. Nach dem Einbau der Pumpe konnte den Ventilen auch die richtigen Cv-Werte zugewiesen werden. Anschließend wurde der konstante Reflux-Strom durch den Reflux-Strom aus dem Kopfsystem ersetzt. Zum Schluss wurde noch die Druckentlastung des Kondensatabsetzbehälters modelliert, indem dem Vapour Outlet des Behälters ein Ventil samt Druckregelung angefügt sowie die Flow-Spezifikation in eine Pressure-Spezifikation geändert wurde.

Die Vereinfachungen des Modells betreffen den Luftkühler, der als Cooler mit direktem Wärmestrom ausgeführt ist, sowie die Vernachlässigung der Stickstoffeinspeisung bei zu geringem Druck im Kondensatabsetzbehälter. Ebenso wurden Reglerkaskaden auf Grund von Stabilitätsproblemen der Simulation als einfache Regler dargestellt. (Dies gilt auch für alle anderen Module.)

Abbildung 6-10 zeigt das fertige dynamische Modell der BTX-Kolonne (noch ohne Druckentlastung).

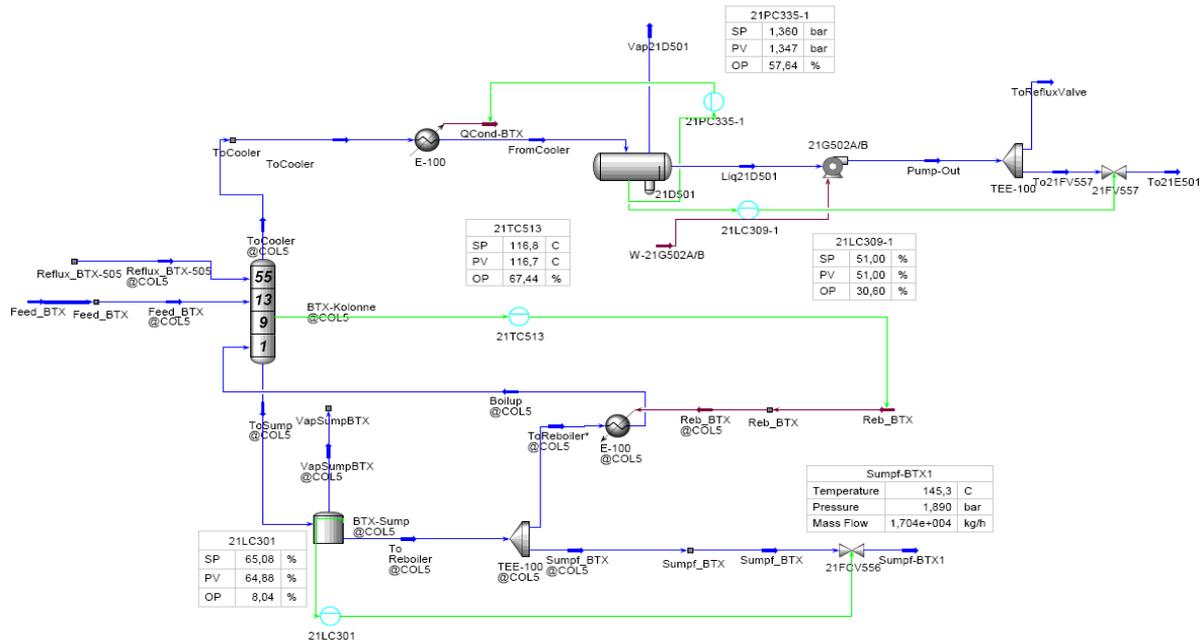


Abbildung 6-10 fertiges dynamisches Modell der BTX

6.4.2 EDK

Die Modellierung der ED-Kolonne folgt im Wesentlichen der im vorangehenden Kapitel beschriebenen Methodik, weist jedoch einige Besonderheiten auf.

Da die Dämpfe aus dem Kopf der EDK direkt der Raffinatkolonne zugeführt werden, entfällt das Kopfsystem. Die EDK besitzt einen Seitenstromaufkocher, der die Flüssigkeit am 6. Boden abzieht, teilverdampft und am 4. Boden wieder aufgibt. Zu diesem Zweck wird das Modell der Kolonne in zwei Tray Sections geteilt und dem Flüssigkeitsstrom, der von der oberen in die untere Section führt, der Seitenstromaufkocher zwischengeschaltet. Von großem Interesse ist die korrekte Darstellung der Temperatur im Sumpf der Kolonne. Mit dem Modell des Sumpfes, wie es in der BTX-Kolonne verwendet wird (vgl. Abbildung 6-8), herrscht im Sumpf, sowie auf der ersten Stufe, dieselbe Temperatur. Messdaten zeigen jedoch deutliche

Temperaturunterschiede zwischen Sumpf und erster Stufe. Dieser Umstand bedingt eine Modifikation des Sumpfsystems der EDK (Abbildung 6-11). Die Feineinstellung der Temperaturdifferenz erfolgt über den Wirkungsgrad des Kaminbodens, der sich direkt unter dem ersten Ventilboden der Kolonne befindet. Das dynamische Modell der EDK ist in Abbildung 6-11 dargestellt.

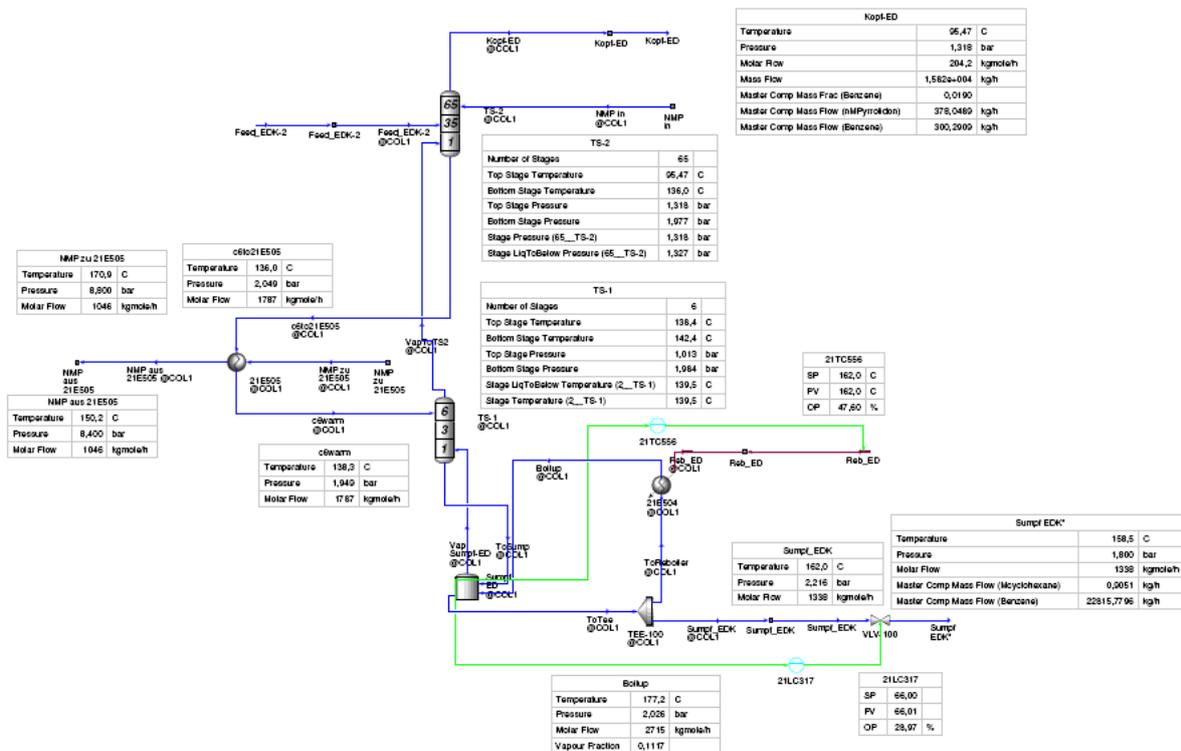


Abbildung 6-11 dynamisches Modell der EDK

6.4.3 Zusammenbau der Module von BTX und EDK

Nachdem die Modelle von BTX und EDK stabil laufen, können diese miteinander verknüpft werden. Um auch hier wieder ausreichende Modellstabilität zu gewährleisten, ist es notwendig, beide Kolonnen über ein Hilfsventil mit vernachlässigbar kleinem Druckverlust zu verbinden. Das Hauptaugenmerk bei diesem Schritt wird auf die Darstellung der Wärmeausnutzung des NMP-Stromes in den beiden Einsatzvorwärmern gelegt. Dazu wird zunächst der Einsatzvorwärmer im Feed der EDK als Heater mit konstantem Wärmestrom modelliert. Die Wärmeleistung wird dem statischen Modell entnommen. Dann wird der geregelte Wärmetauscher im Feed der BTX als Kombination von Cooler und Heater ausgeführt. Danach kann der Heater im Feed der EDK durch ein rigoroses Wärmetauschermodell ersetzt werden. Dabei ergibt sich eine unzulässig hohe

Abweichung von den Temperaturmessdaten im EDK-Feed. Diese Abweichung führt zu einem geänderten Verhalten der ED-Kolonne selbst und kann nur durch einen zusätzlichen Heater im EDK-Feed ausgeglichen werden. In Abbildung 6-12 ist die gemeinsame Simulation von BTX und EDK dargestellt.

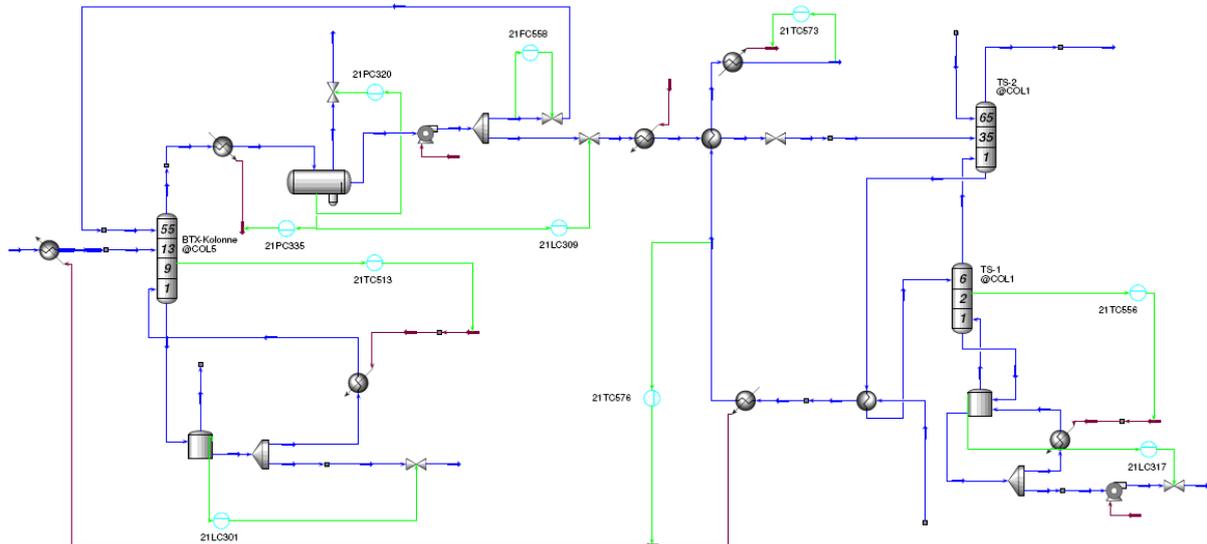


Abbildung 6-12 BTX und EDK

6.4.4 Raffinatkolonne

Die Erstellung der Simulation der Raffinatkolonne bedient sich ebenfalls der in 6.4.1 vorgestellten Methode. Einziger Unterschied ist die Druckhaltung der Kolonne über eine Heizgaseinspeisung in den Kondensatbehälter. Um das Heizgas, das hauptsächlich aus Methan besteht, darstellen zu können, muss das der Simulation zugrunde liegende Fluid-Package verändert und um die Komponente Methan erweitert werden. Da die Kolonne strukturierte Packungen enthält muss ihre Stufenzahl über den NTSM-Wert⁴⁷ der Packungen bestimmt werden. Abbildung 6-13 zeigt das Flowsheet des dynamischen Modells der Raffinatkolonne.

⁴⁷ NTSM = Number of theoretical stages per meter

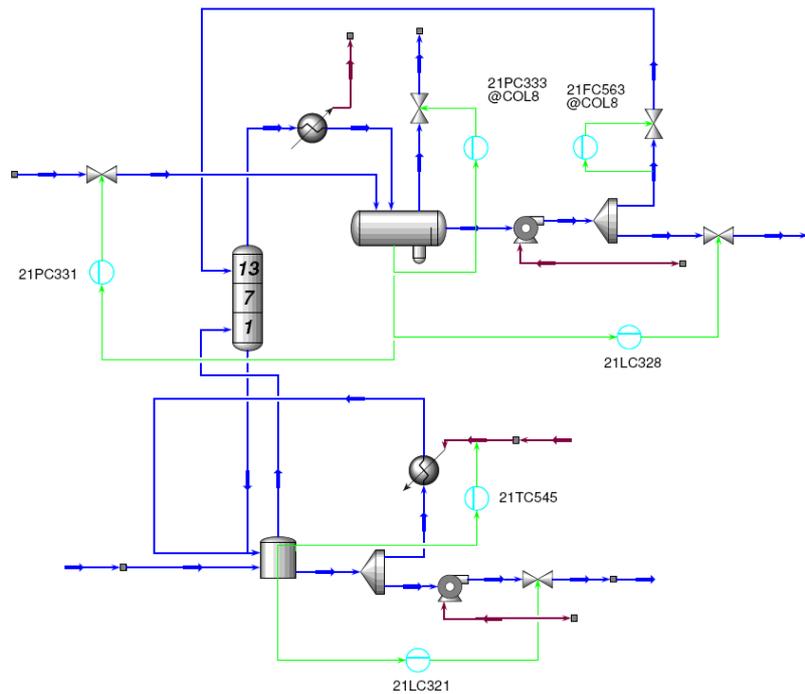


Abbildung 6-13 Raffinatkolonne

Der für die Simulation erforderliche Wert des Static Holdup h_i der Packung wird mit Hilfe der Software „Sulcol“ des Packungsherstellers ermittelt. Die dafür erforderlichen Daten stammen einerseits aus der Simulation und andererseits aus dem Datenblatt der Kolonne. Abbildung 6-14 zeigt einen Screenshot dieser Software.

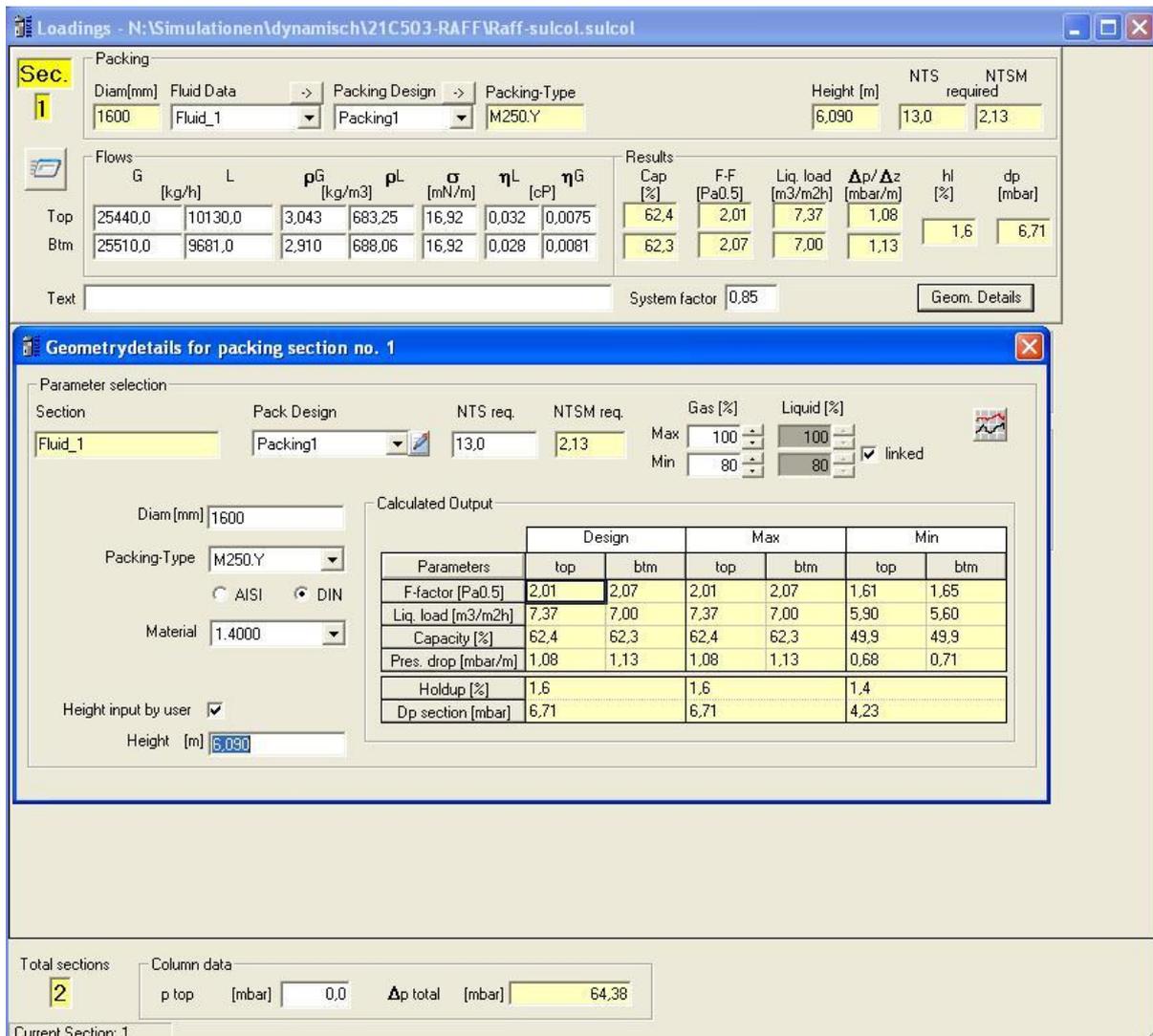


Abbildung 6-14 Sulcol

6.4.5 Zusammenbau der RAFF mit dem BTX/EDK-Modul

Der Zusammenbau des Raffinatkolonnenmodells mit dem BTX/EDK-Modul erfolgt ebenfalls über ein Hilfsventil, um so die Stabilität der Simulation zu verbessern. Dieser Schritt ist in Abbildung 6-15 dargestellt.

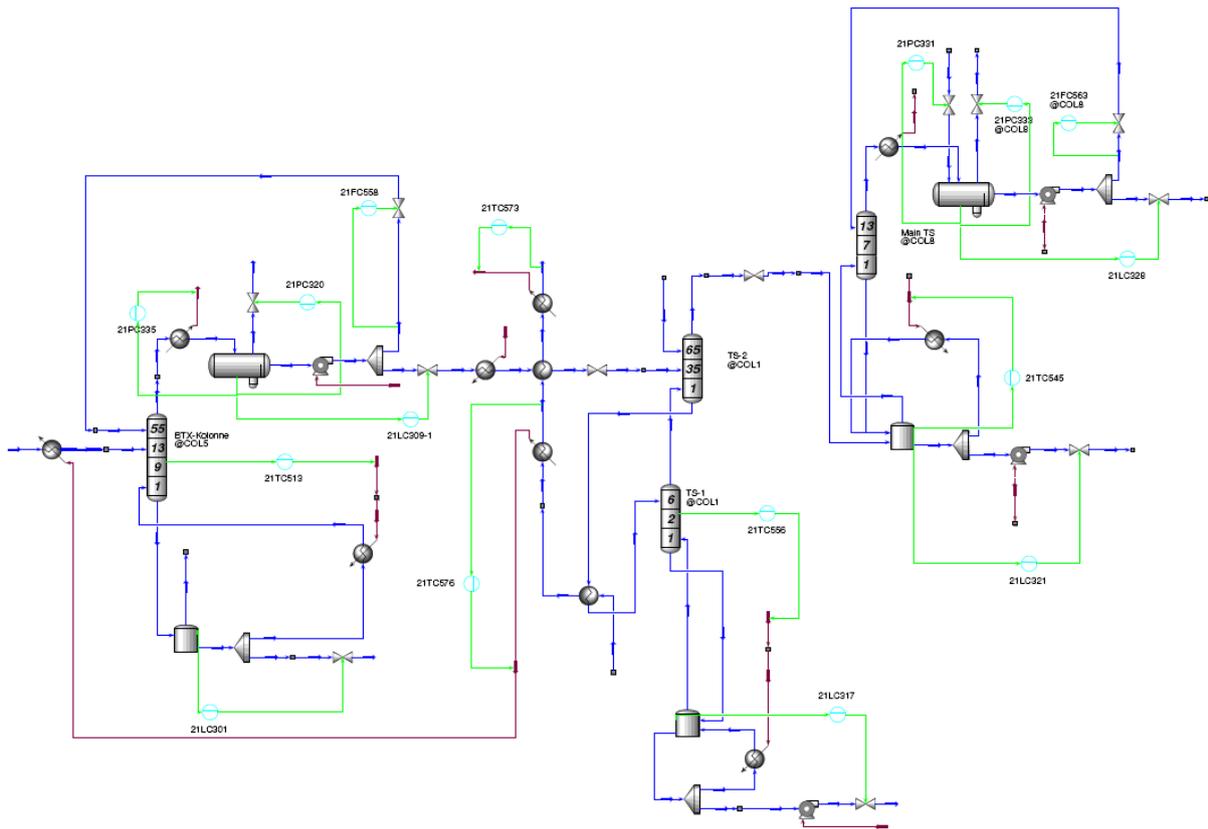


Abbildung 6-15 dyn. Modell der BTX, EDK u. RAFF

6.4.6 Benzolstripper

Die Modellierung des Benzolstrippers folgt im Wesentlichen, der in Kapitel 6.4.1 (BTX) vorgestellten Methode, weist aber jedoch einige Besonderheiten auf:

- Im Sumpfsystem des Strippers befindet sich ein zweiter Aufkocher (Kettle-Typ-Reboiler), der zur Regeneration des Lösungsmittels dient.
- Die in der Anlage vorhandene Regelung der Sumpfproduktmenge wurde durch eine Füllstandsregelung des Sumpfes ersetzt, um so ein Trocken- oder Volllaufen des Sumpfes zu verhindern. Diese Maßnahme ist nur bei isolierter Betrachtung des Strippers notwendig.
- Die Druckhaltung im Kopf der Kolonne erfolgt über Abzug von Vakuumgas bzw. über Einspeisung von Stickstoff in Abhängigkeit des Druckes im Kondensatbehälter und wurde über eine Split-Range-Regelung realisiert. Die Druckspezifikation im Vakuumabgasstrom entspricht dem Druck an der Saugseite der Vakuumpumpe in der Anlage. Für die Darstellung der Stickstoffeinspeisung muss das Fluidpackage der Simulation um diese Komponente erweitert werden.

- Der Static Holdup der Packungen wurde ebenso wie bei der Raffinatkolonne über die Software „Sulcol“ des Packungsherstellers ermittelt⁴⁸.

Das Flowsheet des dynamischen Modells des Benzolstrippers ist in Abbildung 6-16 dargestellt.

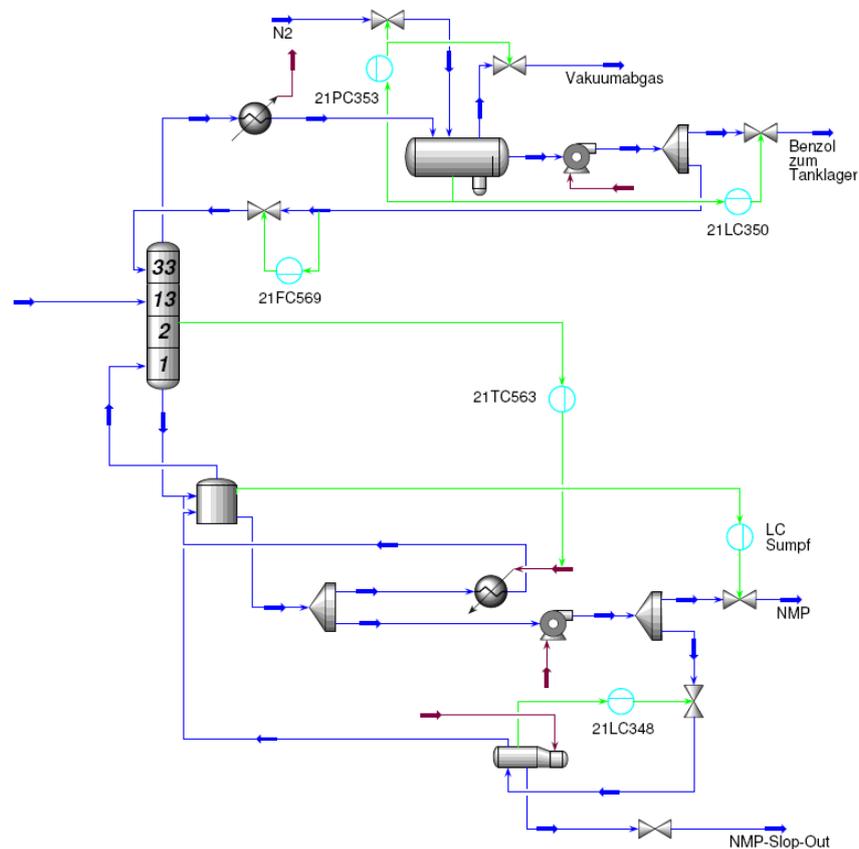


Abbildung 6-16 dynamisches Modell des Benzolstrippers

Folgende zusätzliche Vereinfachungen wurden getroffen:

- Auf die Regelung der Temperaturdifferenz im oberen Teil der Kolonne über den Rücklauf wurde verzichtet, da das Simulationsergebnis stark von den Messwerten der Temperaturdifferenz abweicht. Stattdessen wurde der Rücklauf so gewählt, dass die Verhältnisse im Sumpfproduktstrom möglichst genau wiedergegeben werden. Dies ist für die korrekte Modellierung der Wärmeausnutzung im NMP-Kreislauf von allergrößter Bedeutung. Der so gewählte Rücklauf kommt etwas über den Messwerten zu liegen. Der Einfluss dieser Maßnahme auf die Kolonnenrührigkeit, sowie auf das gesamte simulierte Anlagenverhalten dürfte nur minimal sein, zumal die Abweichung des

⁴⁸ Vgl. Kap. 6.4.4

Rücklaufes nur mäßig ist und dieser durch die Regelung in der Referenzanlage ebenfalls nur mäßig verändert wird.

- Ebenso wurde auf die Darstellung des Restgaskondensators im Vakuumabgas verzichtet. Im Zuge dessen wurde der Mischpunkt mit der Stickstoffeinspeisung, der sich in der Anlage hinter dem Restgaskondensator befindet in den Kondensatbehälter verlegt.
- Unberücksichtigt bleibt ebenfalls die Endabkühlung des Benzolproduktes, da sie für das Anlagenverhalten keine Rolle spielt.

6.4.7 gesamte Anlage

Der Zusammenbau des Gesamtmodells erfolgte nach folgendem Schema:

Zuerst wurde der Feedstrom des Strippers an den Sumpfstrom der EDK des zusammengesetzten Modells -bestehend aus BTX, EDK und RAFF- angeschlossen. Danach wurden die Druckspezifikationen des Sumpfstromes des Strippers und des NMP-Stromes durch die Wärmetauscher aneinander angeglichen und anschließend verbunden.

Nachdem der NMP-Strom aus dem Strippersumpf und der Strom aus dem Sumpf der Raffinatkolonne über einen Mixer verbunden worden sind, konnte nun in einem letzten Schritt der Lösungsmittelkreislauf geschlossen werden.

Auch hier konnte die Stabilität des Pressure-Flow-Solvers nur durch den Einsatz von Hilfsventilen mit vernachlässigbar kleinen Druckverlusten gewährleistet werden.

Abbildung 6-17 zeigt das Flowsheet der gesamten Anlage.

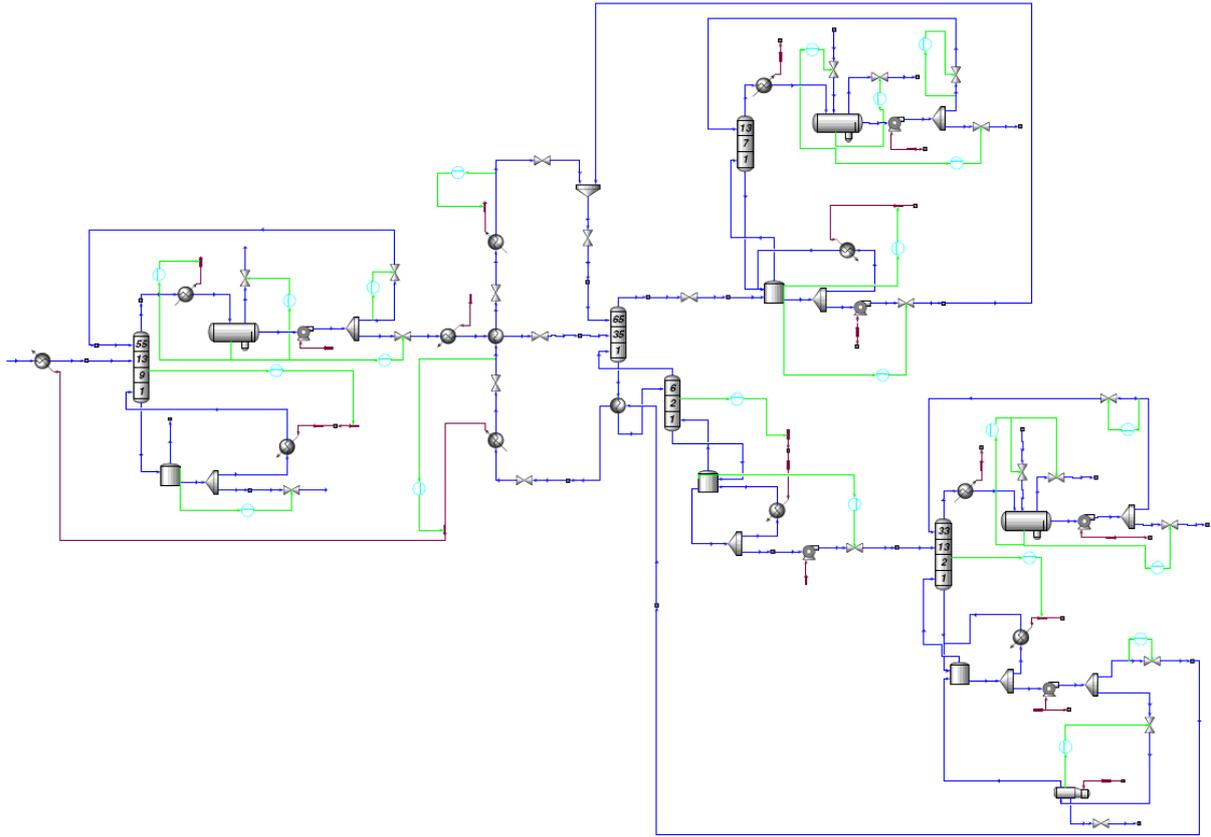


Abbildung 6-17 gesamte Anlage

7 Simulationsversuche

In diesem Abschnitt sollen Versuche am dynamischen Modell anhand einer regelungstechnischen Aufgabenstellung behandelt werden. Zu diesem Zweck werden in Kapitel 7.1 die Ziele der Simulationsversuche erläutert. Um ein tieferes Verständnis für die „Versuchsanordnung“ zu gewinnen, soll in Kapitel 7.2 der regelungstechnische Hintergrund der Simulationsversuche erläutert werden. Kapitel 7.3 widmet sich der Durchführung der Versuche, deren Ergebnisse dann in Kapitel 7.4 diskutiert werden sollen.

7.1 Ziel der Simulationsversuche

Das Modell der Anlage soll nun zur Durchführung einer Testreihe herangezogen werden. Um die Rentabilität der Anlage weiter zu erhöhen, soll eine übergeordnete modellbasierte prädiktive Regelung (MPC), im speziellen ein Dynamic-Matrix-Controller (DMC) eingesetzt werden, der die Fahrweise der gesamten Anlage optimiert. Zur Parametrierung dieses Reglers ist es notwendig, Informationen über das Systemverhalten der Anlage zu gewinnen, indem die Setpoints von ausgewählten PID-Reglern mit Sollwertsprüngen beaufschlagt werden. Diese Sollwertsprünge sollen ebenfalls in der Simulation durchgeführt werden. Die so gewonnenen Daten sollen einerseits Aufschluss über die Stabilität und Plausibilität des Modellverhaltens geben und andererseits zeigen, ob derartige rigorose Modelle zur Gewinnung der benötigten Parameter geeignet sind.

7.2 Grundlagen der modellbasierten prädiktiven Regelung

Mit dem Begriff „Modellbasierte prädiktive Regelungen“ (Model Predictive Control - MPC) wird eine Klasse von Regelungsalgorithmen bezeichnet, die sich dadurch auszeichnen, dass ein Modell für das dynamische Verhalten des Prozesses nicht nur in der Entwurfsphase, sondern explizit im laufenden Betrieb des Reglers benutzt wird. Es wird dort für die Vorhersage des Verhaltens der Regelgrößen eingesetzt. Auf

Grundlage dieser Prädiktion werden die erforderlichen Stellgrößenänderungen in Echtzeit bestimmt.⁴⁹

Modellbasierte prädiktive Regelungen wurden bereits in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts durch industrielle Regelungstechniker entwickelt und im Raffineriesektor und der Petrochemie eingesetzt, bevor sie größere Aufmerksamkeit auch im akademischen Bereich erregten. In den letzten zehn bis fünfzehn Jahren hat sich das Bild jedoch grundlegend gewandelt: Für MPC mit linearen Modellen existieren inzwischen ausgereifte theoretische Grundlagen, die Zahl der Veröffentlichungen ist explosionsartig angestiegen. Das Potenzial der MPC-Technologie wird inzwischen nicht nur in den Bereichen genutzt, von denen die Entwicklung ausging. Es werden zunehmend neue Anwendungsfelder erschlossen. Während die Zahl der Einsatzfälle der MPC-Regelungen vom Beginn dieser Entwicklung Ende der 70er Jahre bis zum Jahr 1996 noch mit ca. 2200 angegeben wurde, konnte sie im Jahr 2004 bereits auf weit über 5000 geschätzt werden.⁵⁰

7.2.1 Funktionsprinzip einer MPC-Regelung⁵¹

Das Funktionsprinzip einer prädiktiven Regelung soll zunächst anhand von Abbildung 7-1 im Überblick erläutert werden, bevor auf die einzelnen Arbeitsschritte näher eingegangen wird.

Ein MPC-Regler beobachtet und registriert den historischen Verlauf der Prozessvariablen (Steuer- und Regelgrößen, messbare Störgrößen). Da er intern über ein vollständiges Modell der Prozessdynamik mit allen Verkopplungen zwischen den Steuer- und Regelgrößen verfügt, kann er ein Stück „in die Zukunft schauen“, d.h. Vorhersagen („Prädiktionen“) über einen bestimmten Zeithorizont machen. Er kann berechnen wohin sich die Regelgrößen bewegen werden, wenn vom Regler nicht eingegriffen wird („future without control“). Bei der Prädiktion kann auch die Wirkung messbarer Störgrößen berücksichtigt werden.

⁴⁹ aus dem Vorwort zu: Dittmar, R./Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung, Oldenburg, 2004, S.16-17

⁵⁰ vgl. Dittmar, R./Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung, Oldenburg, 2004, S.33

⁵¹ vgl. Dittmar, R./Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung, Oldenburg, 2004, S.38-44

Darüber hinaus kann der Regler auch „ausprobieren“ (simulieren), wie sich zukünftige Änderungen der verfügbaren Stellgrößen auf die Regelgröße auswirken: „future with control“. Mit Hilfe eines Optimierungsverfahrens wird die beste Stellstrategie ausgewählt. Die Arbeitsweise ist mit einem Schachcomputer vergleichbar: es werden verschiedene Kombinationen von zukünftigen Zügen ausprobiert und entsprechend ihrer Wirkung bewertet, bevor eine Entscheidung getroffen wird.

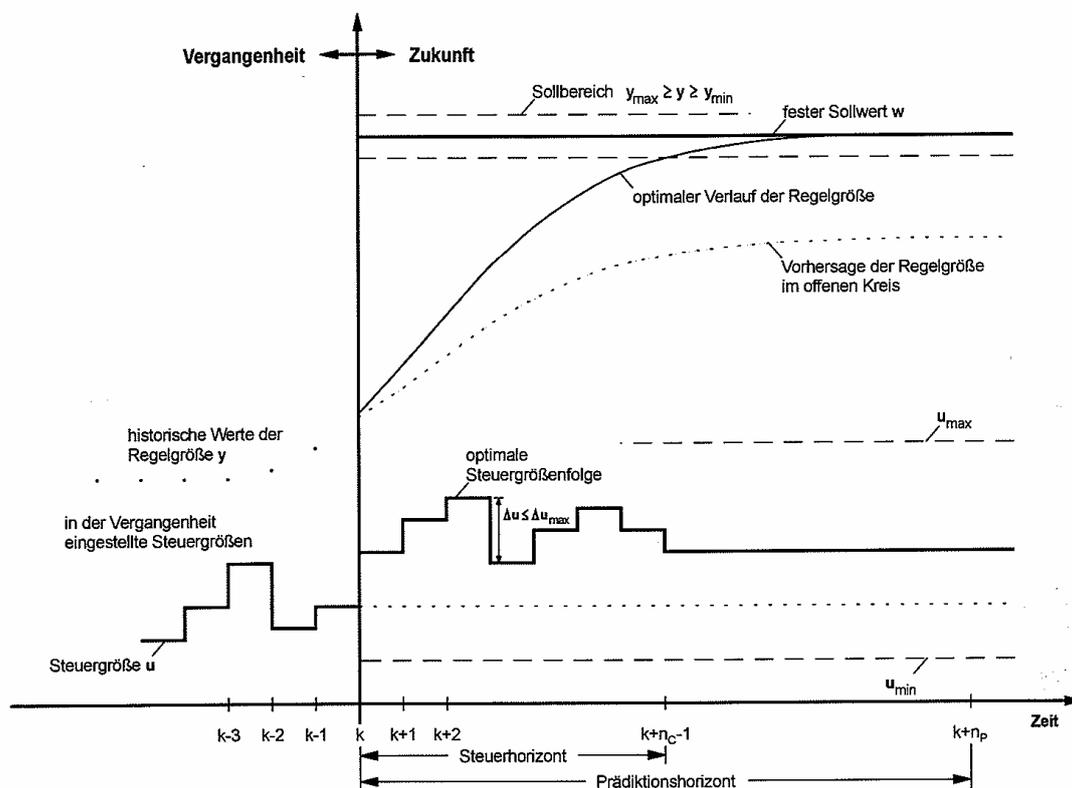


Abbildung 7-1 Funktionsprinzip einer MPC-Regelung

Bei der Formulierung des Optimierungskriteriums gibt es sehr viele Möglichkeiten: Neben der zukünftigen Regeldifferenz und dem Stellaufwand können auch Grenzwerte für Stell- und Regelgrößen (als Nebenbedingung der Optimierung) sowie betriebswirtschaftliche Kriterien eingebracht werden. Das Regelungsproblem wird also als ein Optimierungsproblem aufgefasst und gelöst. Diese Idee ist als solche nicht ungewöhnlich, aber Model-Predictive-Control-Algorithmen haben sich als eine der ersten dynamischen Optimierungsverfahren in der Prozessindustrie etabliert.

In Abbildung 7-1 wird beispielhaft angenommen, dass sich der Sollwert zu einem bestimmten Zeitpunkt in der Vergangenheit sprunghaft erhöht hat. Es ist aber auch

möglich, dass der Sollwert konstant bleibt oder sich in Zukunft nach einem bekannten Zusammenhang ändert (Sollwert-Trajektorie).

Die Vielzahl der publizierten prädiktiven Regelungsalgorithmen lässt sich auf ein allen gemeinsames Schema zurückführen, das zunächst am Beispiel einer Eingrößenregelung dargestellt wird. Die Verallgemeinerung auf den Mehrgrößenfall ist im Rahmen desselben Grundkonzeptes möglich. Da MPC-Regelungen grundsätzlich rechnergestützt realisiert werden, wird im Folgenden davon ausgegangen, dass alle auftretenden Signale zeitdiskret vorliegen. Die Abtastzeit t_0 wird als konstant angenommen. Der aktuelle Zeitschritt wird mit k bezeichnet. Die verwendeten Symbole sind y für die Regelgröße (ihr Vorhersagewert wird mit \hat{y} bezeichnet), u für die Steuergröße, e für die Regeldifferenz und w für den Sollwert. Messbare Störgrößen werden mit z bezeichnet. Auf der Abszisse ist die (diskrete) Zeit aufgetragen, die Ordinatenachse ist zum Zeitpunkt k errichtet, sie teilt also das Bild in Vergangenheit und Zukunft.

Alle MPC-Regelalgorithmen haben folgende Hauptschritte gemeinsam, die in jedem Abtastintervall abgearbeitet werden:

1. Prädiktion

Es wird eine Vorhersage des zukünftigen Verlaufs der Regelgröße y und der Regeldifferenz e unter der Annahme durchgeführt, dass sich die Steuergröße u in der Zukunft nicht ändert. Diese Vorhersage wird auch als Vorhersage der „freien Bewegung“ bezeichnet. Sie wird berechnet auf der Grundlage

- der zum aktuellen Zeitpunkt gemessenen und gespeicherten historischen Werte der Regelgröße y ,
- gespeicherter, in der Vergangenheit am Prozess wirksamer Werte der Steuergröße u ,
- ggf. der zum aktuellen Zeitpunkt gemessenen und gespeicherten historischen Werte der messbaren Störgrößen z ,
- eines gegebenen zukünftigen Verlaufs des Sollwertes w sowie
- eines gegebenen Modells für das dynamische Verhalten des Prozesses.

Die Vorhersage ist eine Langzeitvorhersage mit einem Prädiktionshorizont n_p (oder Prädiktionszeitraum $n_p t_0$). In ihrem Zentrum steht ein dynamisches Prozessmodell, das im Prinzip jede beliebige Form annehmen kann. Für die meisten eingesetzten

MPC-Regler ist es charakteristisch, dass dieses Modell experimentell durch die Auswertung von Anlagentests ermittelt wird.

2. Dynamische Optimierung

Durch die Lösung eines Optimierungsproblems wird eine Folge zukünftiger Steuergrößenänderungen Δu über einen vorgegebenen Steuerhorizont n_c bestimmt. Ziel ist es dabei, die über den Prädiktionshorizont n_p vorhergesagten Regeldifferenzen zu minimieren und gleichzeitig mit möglichst geringen Steuergrößenänderungen auszukommen.

3. Prinzip des gleitenden Horizonts

Obwohl im aktuellen Schritt eine ganze Folge zukünftiger Steuergrößenänderungen berechnet wird, wird nur das erste Element dieser Folge an den Prozess ausgegeben. Nach Verschiebung des betrachteten Zeithorizonts, d.h. der Datenvektoren für die Größen u , y , e und w um einen Abtastschritt nach vorn, erfolgt im nächsten Abtastintervall eine Wiederholung der gesamten Prozedur mit Prädikation und Optimierung. Dieses Prinzip wird als Prinzip des gleitenden Horizonts bezeichnet.

4. Korrektur der Vorhersage und Schließen des Regelkreises

Mit Hilfe des im aktuellen Abtastintervall jeweils neu eintreffenden Messwertes für die Regelgröße y wird die modellgestützte Vorhersage der Regelgröße fortlaufend korrigiert und auf diese Weise der Regelkreis geschlossen. So können nicht gemessene Störgrößen fortlaufend korrigiert und die immer vorhandene Nichtübereinstimmung von Prozessmodell und realem Prozessverhalten im Regelalgorithmus berücksichtigt werden.

Moderne MPC-Programmsysteme gehen jedoch darüber hinaus, indem weitere Schritte aufgenommen werden. Sie hängen damit zusammen, dass in der Praxis MPC-Regelungen fast ausschließlich für eine frei konfigurierbare Zahl von Steuer- und Regel- und messbaren Störgrößen eingesetzt werden. Im Folgenden werden einige dieser Erweiterungen angesprochen:

- **Bestimmung der aktuellen Struktur des Mehrgrößensystems**

Bevor die oben beschriebenen Schritte abgearbeitet werden, wird die aktuelle Struktur des Mehrgrößensystems bestimmt. Oder anders ausgedrückt: Es wird selbstständig die verfügbare Teilmenge aus der Gesamtmenge der beim Reglerentwurf zunächst konzipierten Steuer-, Regel- und messbaren Störgrößen ermittelt. Dieser Schritt trägt dem Umstand Rechnung, dass sich in Folge verschiedener Ursachen, die Zahl der verfügbaren Steuergrößen und die Zahl der berücksichtigten Regelgrößen im Laufe der Zeit ändern können. Typische Beispiele hierfür sind vorübergehende Ausfälle von Sensoren und Aktoren. Statt die Mehrgrößenregelung in diesem Fall vollständig außer Betrieb zu setzen, wird dann versucht, die mit den noch verfügbaren Variablen bestmögliche Lösung zu erreichen.

- **Statische Arbeitspunktoptimierung**

Die Berechnung der optimalen Steuergrößenfolge sichert noch nicht, dass die MPC-Regelung im stationären Zustand einen betriebswirtschaftlich optimalen Arbeitspunkt der Anlage ansteuert. Daher wird parallel mit der Lösung der dynamischen Optimierungsaufgabe ein funktional übergeordnetes, aber programmtechnisch integriertes statisches Optimierungsproblem gelöst, wenn dafür genügend Freiheitsgrade bestehen. Das Ziel besteht darin, die für den stationären Zustand der Anlage optimalen Steuer- und Regelgrößen durch Minimierung oder Maximierung einer *ökonomischen* oder daraus abgeleiteten technologischen Zielfunktion zu ermitteln. Die dynamische Optimierung bestimmt dagegen den günstigsten Weg zu diesem Ziel.

In Abbildung 7-2 ist die Grundstruktur von MPC-Regelungen dargestellt.

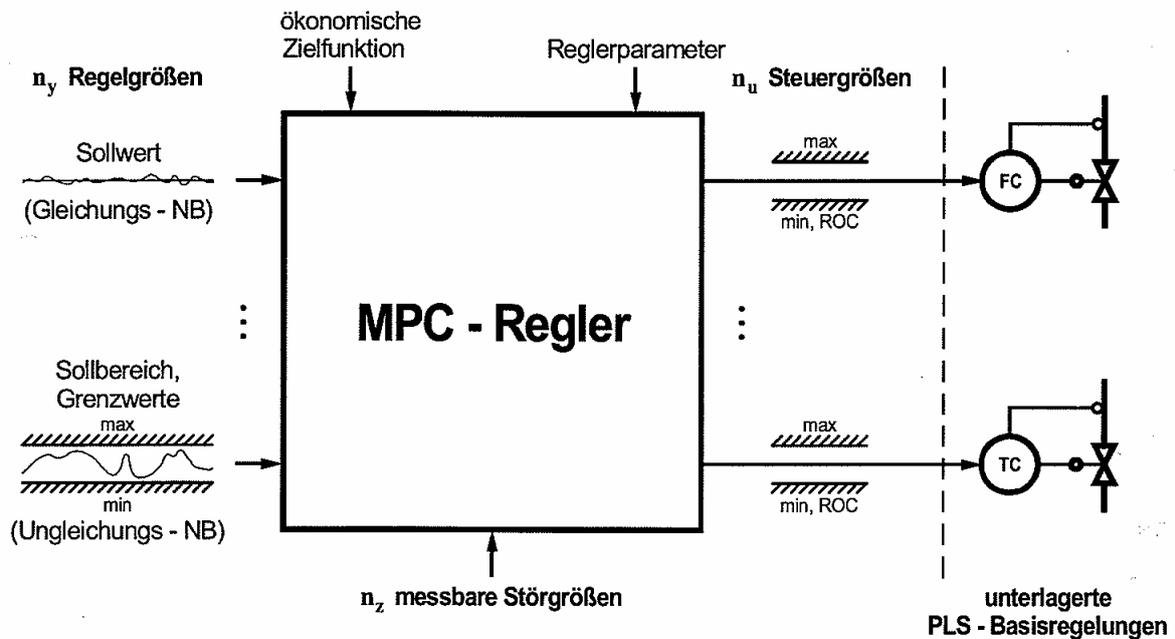


Abbildung 7-2 Grundstruktur einer MPC-Regelung

Wie in Abbildung 7-2 zu erkennen ist, wirken die Ausgangsgrößen von MPC-Reglern im Normalfall nicht direkt auf physikalische Stelleinrichtungen (Aktoren), sondern meist auf Sollwerte unterlagertes, bereits auf einem Prozessleitsystem (PLS) implementierter PID-Basisregelkreise (im Sinne einer Kaskadenstruktur). Diese Vorgehensweise bietet eine Reihe von Vorteilen und hat die Verbreitung von MPC-Verfahren in der Prozessindustrie in der Vergangenheit begünstigt:

- Erstens können auf diese Weise sichere „Fallback“-Strategien ermöglicht werden. Bei Ausfall der MPC-Regelung werden die zuletzt übergebenen Sollwerte durch die unterlagerten Regelungen gehalten, die Anlagenfahrer können so weiterarbeiten, wie sie es vor Einführung der übergeordneten MPC-Regelung gewohnt waren.
- Zweitens führt die Zwischenschicht von PID-Regelkreisen vielfach zu einer Linearisierung des Zusammenhangs zwischen den Steuer- und den Regelgrößen des MPC-Reglers, was die Verwendung linearer Prozessmodelle begünstigt.
- Drittens werden die für die Stellgrößen des MPC-Reglers, also die Sollwerte der unterlagerten PID-Regelkreise, vorgegebene Schranken (obere und untere Grenzwerte, Verstellgeschwindigkeit) in jedem Fall eingehalten, da dies von der Basisautomatisierung sichergestellt wird.

Das Rechenschema eines typischen MPC-Algorithmus mit den zuvor beschriebenen Schritten ist in Abbildung 7-3 dargestellt.

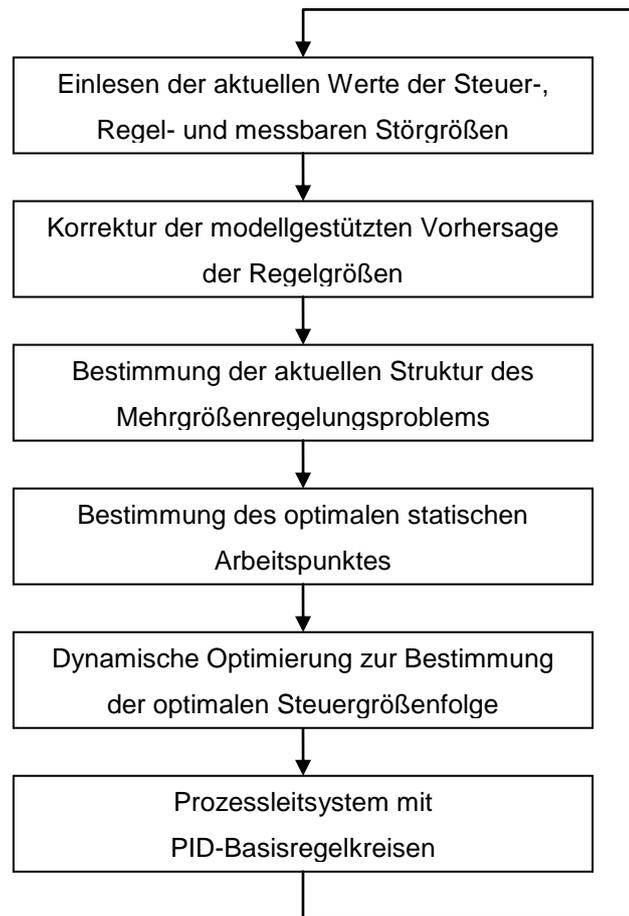


Abbildung 7-3 Ablauf der Berechnungen in einem MPC-Algorithmus⁵²

7.2.2 Mathematische Prozessmodelle für prädiktive Regler⁵³

In MPC-Regelungen kommen unterschiedliche Formen mathematischer Prozessmodelle zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens von Systemen (hier Regelstrecken) zum Einsatz. Diese Vielfalt ist bedingt durch die Fülle der Prozesseigenschaften, die sie abbilden sollen, durch den Anwendungszweck des Modells innerhalb der verschiedenen Schritte eines MPC-Algorithmus, aber auch durch die für die Modellbildung eingesetzten Werkzeuge und Vorgehensweisen. Im Anschluss soll eine Übersicht über die Klassen von mathematischen Prozessmodellen gegeben werden und anschließend auf das in der vorliegenden

⁵² Dittmar, R./Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung, Oldenburg, 2004, S.121

⁵³ vgl. Dittmar, R./Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung, Oldenburg, 2004, S.57-65

Arbeit verwendete nichtparametrische E/A-Modell der zeitdiskreten Sprungantwort näher eingegangen werden.

Statische und dynamische Modelle

Bei der Auslegung von verfahrenstechnischen Anlagen werden heute noch überwiegend statische Modelle verwendet, die das Prozessverhalten nur in Beharrungszuständen wiedergeben, aber keinerlei Aussagen über den zeitlichen Verlauf von dynamischen Übergangsvorgängen zwischen verschiedenen stationären Zuständen machen. Umgekehrt ist die Information über das statische Verhalten in einem dynamischen Modell natürlich immer enthalten.

Theoretische und experimentelle Modelle

Diese Klassifizierung bezieht sich auf die Vorgehensweise bei der Modellbildung. Theoretische Prozessmodelle werden durch Anwendung von Gesetzmäßigkeiten der Natur- und Ingenieurwissenschaften entwickelt. Sie werden in der Literatur auch als „rigorose“, „physikalisch-chemische“ oder „first-principles“-Modelle bezeichnet.

Experimentelle Prozessmodelle entstehen hingegen durch die Auswertung von Messdaten, die in der Regel durch aktive Experimente am Prozess gewonnen werden. Zu diesem Zweck werden die manipulierten Eingangsgrößen gezielt verändert, d.h. der Prozess wird mit Testsignalen beaufschlagt und die Reaktion des Prozesses wird beobachtet. Anschließend werden Struktur und Parameter eines Prozessmodells so bestimmt, dass das Modell „möglichst gut“ das Prozessverhalten widerspiegelt. Die daraus resultierenden Modelle werden als „black-box“-Modelle bezeichnet.

Modelle für lineares und nichtlineares Prozessverhalten

Reale verfahrenstechnische Prozesse sind in der Regel nichtlinear. Linearität des Prozessverhaltens ist eine Idealisierung, die nur in einer mehr oder weniger engen Umgebung eines Arbeitspunktes gültig ist.

Ein Prozessmodell mit einer Ein- und einer Ausgangsgröße $y(t) = g(u(t))$ wird als linear bezeichnet, wenn das Superpositionsprinzip gilt:

$$\Delta y = g(\alpha_1 \Delta u_1 + \alpha_2 \Delta u_2) = \alpha_1 g(\Delta u_1) + \alpha_2 g(\Delta u_2) \quad (7-1)$$

Darin sind α_1 und α_2 Konstanten. Das bedeutet, dass sich die Wirkungen mehrerer unterschiedlich großer Verstärkungen Δu_1 und Δu_2 derselben Eingangsgröße auf die Ausgangsgröße additiv überlagern. Anders ausgedrückt ist ein Prozess dann linear, wenn die Streckenverstärkung(en) konstant und demzufolge nicht abhängig vom Arbeitspunkt sind.

Die Annahme der Linearität ist häufig gerechtfertigt, wenn ein kontinuierlicher Prozess im Wesentlichen in einem unveränderten Arbeitspunkt betrieben wird. Das ist zum Beispiel bei vielen Raffinerieprozessen, Prozessen der Petrochemie und der Grundstoffchemie der Fall. In anderen Fällen, z.B. bei häufigen Arbeitspunktänderungen (Mehrproduktanlagen) oder bei Batch-Prozessen, aber auch bei stark nichtlinearen Prozessen wie Reinstdestillationen ist die Linearität des Prozessverhaltens meist nicht gegeben.

Die theoretische Modellbildung führt bei verfahrenstechnischen Prozessen auf nichtlineare Prozessmodelle, die dann in einem gegebenen Arbeitspunkt linearisiert werden können. In den meisten heute verfügbaren MPC-Anwendungen werden lineare Modelle verwendet, weil sie einen wesentlich geringeren Rechenaufwand für den Regelalgorithmus erfordern und einfacher zu entwickeln sind.

Modelle für das Ein-/Ausgangsverhalten und Zustandsmodelle

Dynamische Modelle für das Ein-/Ausgangsverhalten (mitunter auch als Klemmenmodelle bezeichnet) beschreiben allein den Zusammenhang zwischen dem Zeitverlauf der Eingangs- und der messbaren Ausgangsgrößen, also z.B. $\bar{u}(t) \rightarrow \bar{y}(t)$. Typische Vertreter von E/A-Modellen sind die Sprungantwort oder die Übertragungsfunktion eines Prozesses.

Zustandsmodelle geben hingegen auch Auskunft über das Verhalten der inneren Systemgrößen $\bar{x}(t)$, die auch als Zustandsgrößen bezeichnet werden. Während Zustandsgrößen bei theoretischer Modellbildung physikalisch interpretierbar sind, ist das bei experimenteller Modellbildung in der Regel nicht der Fall. Mit Hilfe von Zustandsraummodellen wird der Zusammenhang $\bar{u}(t) \rightarrow \bar{x}(t) \rightarrow \bar{y}(t)$ beschrieben. Die Prozessausgangsgrößen sind dann wiederum Funktionen der Zustandsgrößen, im einfachsten Fall eine Teilmenge der Zustandsgrößen selbst.

Zeitkontinuierliche und zeitdiskrete Modelle

Zur Automatisierung verfahrenstechnischer Prozesse werden heute in der Regel Prozessleitsysteme eingesetzt. Deren Arbeitsweise ist dadurch gekennzeichnet, dass Messgrößen zeitlich diskret erfasst (abgetastet) und ihre Amplituden über Analog-Digital-Umsetzer quantisiert werden. Stellgrößen werden ebenfalls zu bestimmten (diskreten) Zeitpunkten und an den Prozess bzw. die Stelleinrichtung über einen Digital-Analog-Umsetzer ausgegeben.

Zeitkontinuierliche Prozessmodelle sind demzufolge Beziehungen zwischen zeitkontinuierlichen Signalen. Typische Vertreter sind

- die Gewichts- und Übergangsfunktion,
- die Differentialgleichung und die s-Übertragungsfunktion
- und das zeitkontinuierliche Zustandsmodell.

Zeitdiskrete Modelle beschreiben hingegen Beziehungen zwischen zeitdiskreten Signalen. Typische Vertreter sind

- das FIR⁵⁴ und das FSR⁵⁵-Modell,
- die Differenzgleichung und die z-Übertragungsfunktion
- sowie das zeitdiskrete Zustandsmodell.

Aufgrund der abtastenden Arbeitsweise von MPC-Regelungssystemen sind die zeitdiskreten Formen der Prozessmodelle von besonders großer Bedeutung.

Parametrische und nichtparametrische Modelle

Als „parametrisch“ werden solche Prozessmodelle bezeichnet, bei denen sich die Systemeigenschaften mit einer endlichen (i.A. kleinen) Zahl von Parametern beschreiben lassen. Typische Vertreter sind daher Differential- und Differenzgleichung, Übertragungsfunktionen und Zustandsmodelle.

Hingegen werden z.B. die Sprungantwort oder die Impulsantwort eines Prozesses (bzw. ihre normierten Formen Übergangsfunktion und Gewichtungsfunktion) als „nichtparametrische“ Prozessmodelle bezeichnet, weil zur Beschreibung des

⁵⁴ Finite Impulse Response (Impulsantwort)

⁵⁵ Finite Step Response (Sprungantwort)

dynamischen Verhaltens ganze Funktionsverläufe angegeben werden müssen. Die Bezeichnung „nichtparametrisches Modell“ wird jedoch auch für zeitdiskrete Impuls- oder Sprungantworten benutzt, obwohl hier eine endliche – aber im Allgemeinen wesentlich größere – Anzahl von „Parametern“ (besser Koeffizienten oder Stützstellen) für ein Prozessmodell erforderlich sind.

Modelle für Ein- und Mehrgrößensysteme

Viele Verfahren der klassischen Regelungstechnik beziehen sich auf Systeme mit einer Steuergröße $u(t)$ und einer Regelgröße $y(t)$. Diese werden als Eingrößensysteme oder SISO-(Single-Input-Single-Output)-Systeme bezeichnet.

MPC-Regelungsverfahren sind hingegen von vornherein für Systeme mit n_u Steuergrößen und n_y Regelgrößen konzipiert worden. Solche Systeme werden als Mehrgrößensysteme oder MIMO-(Multiple-Input-Multiple-Output)-Systeme bezeichnet. Die Steuer- und Regelgrößen werden dann zu Vektoren $\bar{u}(t)$ und $\bar{y}(t)$ zusammengefasst. Alle aufgezählten Formen von Modellen lassen sich sowohl für SISO- als auch für MIMO-Systeme angeben. Unterschiede bestehen hinsichtlich der Schwierigkeit der Notation.

7.2.3 Zeitdiskretes Sprungantwortmodell⁵⁶

Eine sehr einfache und anschauliche Methode der Beschreibung des dynamischen Verhaltens eines Systems mit einer Eingangsgröße u und einer Ausgangsgröße y (SISO-System) besteht in der Angabe der Sprungantwort, die sich oft experimentell einfach ermitteln lässt.

Wenn auf das System als Eingangssignal eine Sprungfunktion mit der Sprunghöhe Δu

$$u(t) = \begin{cases} u(0) & t < 0 \\ u(0) + \Delta u & t \geq 0 \end{cases} \quad (7-2)$$

aufgegeben wird, dann wird der Zeitverlauf des Antwortsignals $y(t)$ als Sprungantwort und

⁵⁶ vgl. Dittmar, R./Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung, Oldenburg, 2004, S.65-68

$$h(t) = \frac{y(t) - y(0)}{\Delta u} \quad (7-3)$$

als bezogene Sprungantwort oder Übergangsfunktion bezeichnet.

Wird die Übergangsfunktion $h(t)$ der Regelstrecke zu äquidistanten Zeitpunkten $t = 0, t_0, 2t_0, \dots, n_M t_0$ abgetastet bzw. gemessen, entsteht die zeitdiskrete Übergangsfunktion

$$\vec{h}(k) = [h(0), h(1), h(2), \dots, h(n_M)]^T \quad (7-4)$$

Sie wird auch als „Folge von Sprungantwortkoeffizienten“ bezeichnet.

Man kann davon ausgehen, dass sich der Wert der Übergangsfunktion $h(t)$ für $t > n_M t_0$ nur noch unwesentlich ändert, also vereinfacht

$$h(n_m + j) = h(n_m) = \text{const.} \quad j=0, 1, 2, \dots \quad (7-5)$$

angenommen werden kann. Die Größe n_m wird als „Modellhorizont“ bezeichnet. Bei Regelstrecken gilt im Allgemeinen $h(0) = 0$, d.h. eine Änderung der Eingangsgröße wirkt sich nicht ohne Verzögerung auf die Ausgangsgröße aus – solche Systeme werden nicht sprungfähig genannt.

Ein Modell dieser Art für das dynamische Verhalten eines Systems wird in der Literatur auch als „finite step response“ (FSR)-Modell bezeichnet. Es besteht aus den in Gleichung (7-4) angegebenen n_M Koeffizienten (wenn man $h(0)$ nicht mitzählt). n_M wird dabei so gewählt, dass die Sprungantwort ca. 99% ihres stationären Endwerts erreicht hat, also die Übergangsvorgänge im Wesentlichen abgeklungen sind.

Wenn nun die Folge der Koeffizienten der Sprungantwort, die Sprunghöhe der Eingangssignaländerung Δu und der Anfangswert der der Ausgangsgröße $y(0)$ bekannt sind, lässt sich die Reaktion der Ausgangsgröße y auf einen einmaligen Sprung der Eingangsgröße vorhersagen:

$$\begin{aligned} y(1) &= y(0) + h(1)\Delta u \\ y(2) &= y(0) + h(2)\Delta u \\ &\vdots \\ y(n_M) &= y(0) + h(n_M)\Delta u \end{aligned} \quad (7-6)$$

Diese Vorhersage lässt sich erweitern, wenn die Eingangsgröße sich nicht nur einmalig, sondern in aufeinander folgenden Abtastzeitpunkten $kt_0 \geq 0$ mehrfach sprungförmig verändert:

$$\begin{aligned}
 y(1) &= y(0) + h(1)\Delta u(0) \\
 y(2) &= y(0) + h(2)\Delta u(0) + h(1)\Delta u(1) \\
 &\vdots \\
 y(n_M) &= y(0) + h(n_M)\Delta u(0) + h(n_M - 1)\Delta u(1) + \dots + h(1)\Delta u(n_M - 1)
 \end{aligned}
 \tag{7-7}$$

Das bedeutet zum Beispiel, dass die Ausgangsgröße zum Zeitpunkt $k = 2$ von den Änderungen der Eingangsgröße zu den Zeitpunkten $k = 0$ und $k = 1$ beeinflusst wird. Zusammengefasst ergibt sich für einen Zeitpunkt k die Antwort eines FSR-Modells auf ein beliebiges Eingangssignal zu

$$y(k) = y(0) + \sum_{i=1}^{\infty} h(i)\Delta u(k-i) \approx y(0) + \sum_{i=1}^{n_M-1} h(i)\Delta u(k-i) + h(n_M)u(k-n_M)
 \tag{7-8}$$

mit

$$\Delta u(k) = u(k) - u(k-1).
 \tag{7-9}$$

Das FSR-Modell eignet sich nur zur Beschreibung stabiler Systeme, weil sich bei instabilen Systemen kein neuer stationärer Zustand einstellt und die Koeffizienten der Sprungantwort nicht gegen einen konstanten Grenzwert streben, d.h. die Annahme nach Gleichung (7-5) nicht gerechtfertigt ist. Einen Grenzfall stellen integrierende Systeme (Systeme mit I-Verhalten) dar, bei denen nicht die Sprungantwort selbst, aber deren zeitliche Änderung pro Abtastintervall einem konstanten Grenzwert zustrebt. Für diesen Fall lässt sich das FSR-Modell in leicht modifizierter Form anwenden.

7.2.4 Prädiktion mit Hilfe von Sprungantwortmodellen⁵⁷

Betrachtet man einen stabilen Prozess mit einer Steuergröße u und einer Regelgröße y (SISO-System), dann lässt sich die Sprungantwort, wie in Gleichung (7-8) für den Zeitpunkt $t = k$ hergeleitet, auch für den Zeitpunkt $t = k + 1$ als Faltungssumme

$$y(k+1) = y(0) + \sum_{i=1}^{n_M-1} h(i) \Delta u(k-i+1) + h(n_M) u(k-n_M+1) \quad (7-10)$$

schreiben. Darin ist $y(k+1)$ die Regelgröße zum Abtastzeitpunkt $(k+1)$, die Größen $\Delta u(k-i+1) = u(k-i+1) - u(k-i)$ bezeichnen die Änderung der Steuergrößen in den Abtastzeitpunkten, $(k-i+1)$, $h(1) \dots h(n_M)$ sind die Stützstellen der Sprungantwort, und $y(0)$ bezeichnet den Anfangswert der Regelgröße. Wenn k der aktuelle Abtastzeitpunkt ist, lässt sich unter Nutzung dieses Modells der Wert der Regelgröße zum Zeitpunkt $(k+1)$ vorhersagen (Ein-Schritt-Vorhersage), wenn die zurückliegenden Steuergrößenänderungen bekannt sind. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass der Anfangswert der Regelgröße $y(0)$ gleich null ist:

$$\hat{y}(k+1|k) = \sum_{i=1}^{n_M-1} h(i) \Delta u(k-i+1) + h(n_M) u(k-n_M+1) \quad (7-11)$$

Darin bezeichnet nun $\hat{y}(k+1|k)$ die Vorhersage der Regelgröße für den Zeitpunkt $(k+1)$, die im aktuellen Zeitpunkt k berechnet wird.

Die Vorhersagegleichung lässt sich in einfacher Weise auf j Schritte in die Zukunft erweitern (j -Schritt-Vorhersage), wobei j eine beliebige, positive ganze Zahl ist, indem Auswirkungen zukünftiger Steuergrößenänderungen nach dem Superpositionsprinzip hinzugefügt werden.

$$\hat{y}(k+j|k) = \underbrace{\sum_{i=1}^j h(i) \Delta u(k+j+i)}_{\text{Effekt der aktuellen und zukünftigen Steuergrößen}} + \underbrace{\sum_{i=j+1}^{n_M-1} h(i) \Delta u(k+j+i) + h(n_M) u(k-n_M+j)}_{\text{Effekt der vergangenen Steuergrößen}} \quad (7-12)$$

⁵⁷ vgl. Dittmar, R./Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung, Oldenburg, 2004, S.122-132

Der erste Term in Gleichung (7-12) beschreibt nun die Wirkung der aktuellen und der zukünftigen Steuergrößenänderungen auf den Verlauf der Regelgröße. Die beiden anderen Terme geben an, wie sich die Regelgröße zukünftig verhält, wenn weder zum aktuellen Zeitpunkt k noch in der Zukunft eine Steuergrößenänderung stattfindet, d.h. wenn gilt $u(k+i) = u(k-1)$ für $i \geq 0$. Diesen Teil der Vorhersage bezeichnet man auch als „Vorhersage der freien Bewegung“ (im Englischen als „open-loop“ oder „unforced prediction“ bzw. „future without control“ bezeichnet). Wenn man für diesen Anteil die Notation

$$\hat{y}_f(k+j|k) = \sum_{i=j+1}^{n_M-1} h(i)\Delta u(k+j+i) + h(n_M)u(k-n_M+j) \quad (7-13)$$

eingeführt, ergibt sich schließlich

$$\hat{y}(k+j|k) = \sum_{i=1}^j h(i)\Delta u(k+j+i) + \hat{y}_f(k+j|k). \quad (7-14)$$

Das heißt, die Vorhersage der Regelgröße setzt sich aus der Vorhersage der freien Bewegung (bei unveränderten Werten der Steuergröße) und den Effekten zusammen, die aktuelle und zukünftige Steuergrößenänderungen auf sie ausüben. In Abbildung 7-4 sind die Zusammenhänge verdeutlicht.

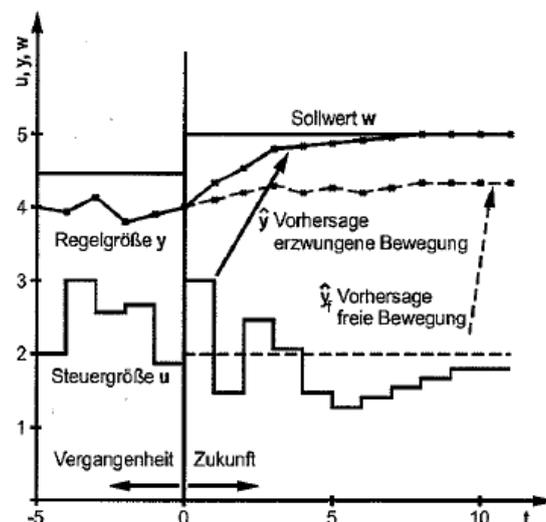


Abbildung 7-4 freie und erzwungene Bewegung

Zur Vereinfachung der Schreibweise wird eine vektorielle Notation eingeführt. Die Vektoren der Vorhersagewerte für die Regelgröße für die nächsten n_p Abtastwerte seien

$$\hat{\bar{y}}(k+1|k) = \hat{\bar{y}}(k+1:k+n_p|k) = \begin{bmatrix} \hat{y}(k+1|k) \\ \hat{y}(k+2|k) \\ \vdots \\ \hat{y}(k+n_p|k) \end{bmatrix} \quad (7-15)$$

und

$$\hat{\bar{y}}_f(k+1|k) = \begin{bmatrix} \hat{y}_f(k+1|k) \\ \hat{y}_f(k+2|k) \\ \vdots \\ \hat{y}_f(k+n_p|k) \end{bmatrix}. \quad (7-16)$$

Die Größe n_p wird als Prädiktionshorizont bezeichnet. Der Vektor der nächsten n_c Steuergrößenänderungen sei

$$\Delta\bar{u}(k) = \begin{bmatrix} \Delta\bar{u}(k) \\ \Delta\bar{u}(k+1) \\ \vdots \\ \Delta\bar{u}(k+n_c-1) \end{bmatrix}. \quad (7-17)$$

Die Größe n_c wird als Steuerhorizont bezeichnet, sie gibt an, wie viele zukünftige Steuergrößenänderungen berücksichtigt werden sollen.

Mit der vereinbarten Notation lässt sich die Vorhersagegleichung für die Regelgrößen kompakt als

$$\hat{\bar{y}}(k+1|k) = H\Delta\bar{u}(k) + \hat{\bar{y}}_f(k+1|k) \quad (7-18)$$

schreiben. Darin ist H eine Matrix der Dimension $(n_p \times n_c)$, die die Koeffizienten der Sprungantwort der Regelstrecke in folgender Anordnung enthält:

$$H = \begin{bmatrix} h(1) & 0 & \cdots & 0 \\ h(2) & h(1) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ h(n_C) & h(n_C - 1) & \cdots & h(1) \\ h(n_C + 1) & h(n_C) & \cdots & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h(n_P) & h(n_P - 1) & \cdots & h(n_P - n_C + 1) \end{bmatrix} \quad (7-19)$$

Diese Matrix wird auch als „**Dynamik-Matrix**“ bezeichnet, sie hat dem bereits erwähnten „**Dynamic-Matrix-Control**“-Algorithmus (DMC) den Namen gegeben.

Bei MPC-Regelungen kann eine Einbeziehung messbarer Störgrößen dadurch erfolgen, dass eine einfache Erweiterung der Vorhersagegleichung vorgenommen wird. Vorausgesetzt wird auch hier die Kenntnis eines Modells für das dynamische Verhalten der Störstrecke. Liegt dies in Form der Stützstellen der Sprungantwort $h_z(i)$ $i = 1 \dots n_{M,z}$ vor, dann lässt sich z.B. die Gleichung (7-11) wie folgt modifizieren.

$$\hat{y}(k+1|k) = \sum_{i=1}^{n_M-1} h(i) \Delta u(k-i+1) + h(n_M) u(k-n_M+1) + \sum_{i=1}^{n_{M,z}-1} h_z(i) \Delta z(k-i+1) + h_z(n_{M,z}) z(k-n_{M,z}+1) \quad (7-20)$$

Ähnliche Modifikationen sind auch für die anderen oben angegebenen Gleichungen möglich. Für eine j-Schritt Vorhersage müssen allerdings Annahmen über zukünftige Änderungen der Störgröße z getroffen werden. Da das i.A. nicht möglich ist, wird oft $z(k+i) = z(k)$, $i = 1 \dots n_P$ vorausgesetzt. Die Effekte der in der Vergangenheit gemessenen Störgrößenänderungen werden aber sehr wohl berücksichtigt.

Die Vorhersage des zukünftigen Verhaltens der Regelgröße nach den Gleichungen (7-12) oder (7-18) bzw. unter Einbeziehung messbarer Störgrößen (7-20) ist aus zwei Gründen ungenau:

- Einerseits ist das dynamische Verhalten der Regelstrecke nur ungenau bekannt und es ist im Allgemeinen zeitveränderlich (Modellunsicherheit).

- Andererseits wird das zukünftige Verhalten der Regelgröße von nicht messbaren Störgrößen und unbekanntem zukünftigen Werten der messbaren Störgrößen beeinflusst.

Die Vorhersagegenauigkeit kann verbessert werden, wenn der aktuell gemessene Wert der Regelgröße $y(k)$ in den Algorithmus miteinbezogen wird („output feedback“). Es ist also gerade dieser Schritt in einem MPC-Algorithmus, in dem der Regelkreis tatsächlich geschlossen wird.

Der einfachste Ansatz für eine Korrektur der Vorhersage unter Einbeziehung eines neu eintreffenden Messwertes für die Regelgröße besteht darin, zu allen Vorhersagewerten $\hat{y}(k+j|k)$ einen Term hinzuzufügen, der sich aus der Differenz der aktuell gemessenen Regelgröße $y(k)$ und ihrem ein Abtastintervall zuvor vorhergesagten Wert $\hat{y}(k|k-1)$ ergibt. Dieser Term wird auch als „bias“ oder „residual“, das Verfahren als „bias correction“ bezeichnet. Es gilt also

$$b(k+j) = y(k) - \hat{y}(k|k-1) \quad j = 1 \dots n_p \quad (7-21)$$

und

$$\tilde{y}(k+j|k) = \hat{y}(k+j|k) + b(k+j) \quad j = 1 \dots n_p \quad (7-22)$$

Mit der Tilde wird der korrigierte Vorhersagewert der Regelgröße gekennzeichnet. Man kann den Biasterm auch als einen Schätzwert für eine nicht gemessene Störgröße auffassen.

Die Gleichung für die korrigierte Vorhersage lautet dann in vektorieller Form:

$$\tilde{\mathbf{y}}(k+1|k) = H\Delta\bar{\mathbf{u}}(k) + \hat{\mathbf{y}}_f(k+1|k) + [y(k) - \hat{y}(k|k-1)]\bar{\mathbf{1}} \quad (7-23)$$

Die Größe $\bar{\mathbf{1}}$ bezeichnet einen n_p -dimensionalen Spaltenvektor mit Einsen.

$$\bar{\mathbf{1}} = [1 \quad 1 \quad \dots \quad 1]^T$$

Es ist zu recht bemerkt worden, dass die hier beschriebene Vorgehensweise zwar in vielen MPC-Programmsystemen angewendet wird, aber einige Nachteile hat: u.a. werden Störgrößen am Eingang der Regelstrecke nur langsam ausgeregelt. Bessere

Eigenschaften lassen sich erreichen, wenn Zustandsmodelle - wie beispielsweise das in dieser Arbeit beschriebene Modell - zur Beschreibung des Systemverhaltens verwendet werden und dann Zustandsschätzung und Regelung getrennt angegangen werden.

Die bisher dargestellten Gleichungen beziehen sich auf das Eingrößensystem. Bei linearen Systemen lassen sich die Vorhersagegleichungen in einfacher Weise nach dem Superpositionsprinzip von Ein- auf Mehrgrößensysteme erweitern. Sind zum Beispiel n_u Steuergrößen

$$\bar{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_{n_u} \end{bmatrix} \quad (7-24)$$

und n_y Regelgrößen

$$\bar{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_{n_y} \end{bmatrix} \quad (7-25)$$

vorhanden, dann wird aus Gleichung (7-18) jetzt

$$\hat{\bar{Y}}(k+1|k) = H\Delta\bar{U}(k) + \hat{\bar{Y}}_f(k+1|k),$$

und aus Gleichung (7-23)

$$\tilde{\bar{Y}}(k+1|k) = H\Delta\bar{U}(k) + \hat{\bar{Y}}_f(k+1|k) + [\bar{y}(k) - \hat{\bar{y}}(k|k-1)]\bar{I}. \quad (7-26)$$

Die mit Großbuchstaben dargestellten Größen \hat{Y} , \hat{Y}_f , \tilde{Y} und $\Delta\bar{U}$ stellen jetzt mehrfach untereinander gesetzte Vektoren dar, so ist \tilde{Y} ein $(n_y \times n_p)$ -dimensionaler Spaltenvektor der Form

$$\tilde{Y}(k+1|k) = \begin{bmatrix} \tilde{y}(k+1|k) \\ \tilde{y}(k+2|k) \\ \vdots \\ \tilde{y}(k+n_p|k) \end{bmatrix}. \quad (7-27)$$

Jeder der darin auftretenden Vektoren $\tilde{y}(k+j)$ setzt sich wiederum aus n_y Elementen zusammen, also soviel Elementen, wie Regelgrößen vorhanden sind:

$$\tilde{y}(k+j|k) = \begin{bmatrix} \tilde{y}_1(k+j|k) \\ \tilde{y}_2(k+j|k) \\ \vdots \\ \tilde{y}_{n_y}(k+j|k) \end{bmatrix} \quad (7-28)$$

Analog dazu bezeichnet die Größe $\Delta\bar{U}$ einen $(n_u \times n_c)$ -dimensionalen Spaltenvektor. \bar{I} ist eine Matrix der Dimension $(n_y n_p \times n_y)$, die sich aus n_p Einheitsmatrizen der Dimension n_y zusammensetzt:

$$\bar{I} = \underbrace{\begin{bmatrix} I_{n_y} & I_{n_y} & \dots & I_{n_y} \end{bmatrix}}_{n_p\text{-fach}} \quad (7-29)$$

Die Dynamik-Matrix H bezeichnet jetzt eine Hypermatrix (Matrix von Matrizen) der Dimension $(n_y n_p \times n_u n_c)$, die die Sprungantwortkoeffizienten aller Teilmodelle (also aller Steuergrößen-Regelgrößen-Paare) enthält:

$$H = \begin{bmatrix} H_1 & 0 & \cdots & 0 \\ H_2 & H_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ H_{n_c} & H_{n_c-1} & \cdots & H_1 \\ H_{n_c+1} & H_{n_c} & \cdots & H_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n_p} & H_{n_p-1} & \cdots & H_{n_p-n_c+1} \end{bmatrix} \quad (7-30)$$

Jede Teilmatrix H_k enthält die $(n_y \times n_u)$ Sprungantwortkoeffizienten aller Steuergrößen-Regelgrößen-Paare für den k -ten Zeitschritt:

$$H_k = \begin{bmatrix} h_{11}(k) & h_{12}(k) & \cdots & h_{1n_u}(k) \\ h_{21}(k) & h_{22}(k) & \cdots & h_{2n_u}(k) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{n_y1}(k) & h_{n_y2}(k) & \cdots & h_{n_y n_u}(k) \end{bmatrix} \quad (7-31)$$

Wie im Eingrößenfall ist auch bei Mehrgrößensystemen die Einbeziehung von einer oder mehreren Störgrößen durch Erweiterung der Prädiktionsgleichung möglich.

7.2.5 Dynamische Optimierung der Steuergrößenfolge⁵⁸

Hierbei soll nur der Fall betrachtet werden, dass für die Regelgröße ein Sollwert w und nicht ein Sollbereich der Form $y_{\min} \leq y \leq y_{\max}$ spezifiziert wird, und dass für die Steuergröße keine Nebenbedingungen der Form $u_{\min} \leq u \leq u_{\max}$ bzw. $\Delta u_{\min} \leq \Delta u \leq \Delta u_{\max}$ existieren. Die Betrachtungen werden auf Grund der übersichtlicheren Schreibweise nur für den Eingrößenfall durchgeführt. Eine Erweiterung auf den Mehrgrößensystemfall ist in einfacher Weise möglich, indem auf die am Ende des Kapitels 7.2.4 eingeführte Notation zurückgegriffen wird.

Der zukünftige Verlauf der Regelgrößen bis zum Prädiktionshorizont n_p wird mit

⁵⁸ Dittmar, R./Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung, Oldenburg, 2004, S.138-143

$$\bar{w}(k+1) = \begin{bmatrix} w(k+1) \\ w(k+2) \\ \vdots \\ w(k+n_p) \end{bmatrix} \quad (7-32)$$

bezeichnet und sei bekannt. Die zukünftigen Sollwerte können, müssen aber nicht konstant sein.

Die zeitliche Folge der n_c zukünftigen (inklusive der aktuellen) Steuergrößenänderungen

$$\Delta \bar{u}(k) = \begin{bmatrix} \Delta u(k) \\ \Delta u(k+1) \\ \vdots \\ \Delta u(k+n_c-1) \end{bmatrix} \quad (7-33)$$

wird durch Minimierung eines Gütefunktional (einer Zielfunktion) bestimmt, in das die vorhergesagten zukünftigen Regeldifferenzen und die Stellaktivität eingehen.

Die Vorhersage der zukünftigen Regeldifferenzen ist möglich, indem man die Differenz zwischen den bekannten zukünftigen Sollwerten und den vorhergesagten Werten der Regelgrößen bildet:

$$\hat{e}(k+1|k) = \bar{w}(k+1|k) - \tilde{y}(k+1|k) \quad (7-34)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass in Gleichung (7-33) die *korrigierte* Vorhersage der Regelgröße eingeht, und dass angenommen wird, dass sich die Steuergrößen künftig ändern können.

Die Aufgabe der Bestimmung der zukünftigen Steuergrößenänderungen lässt sich dann als dynamisches Optimierungsproblem in kompakter Notation wie folgt formulieren:

$$\min_{\Delta \bar{u}(k)} \left\{ J = \hat{e}(k+1|k)^T Q \hat{e}(k+1|k) + \Delta \bar{u}(k)^T R \Delta \bar{u}(k) \right\} \quad (7-35)$$

Die unabhängigen Entscheidungsvariablen in diesem Optimierungsproblem sind die n_C zukünftigen Steuergrößenänderungen. Der erste Term des Gütefunktional in Gleichung (7-35) beinhaltet die Summe der quadratischen (zukünftigen, vorhergesagten) Regeldifferenzen:

$$\hat{e}(k+1|k)^T \hat{e}(k+1|k) = \sum_{j=1}^{n_p} [w(k+j|k) - \tilde{y}(k+j|k)]^2 \quad (7-36)$$

Der zweite Term drückt den Stellaufwand in Form von Änderungen der Steuergrößen aus:

$$\Delta \bar{u}(k)^T \Delta \bar{u}(k) = \sum_{j=0}^{n_C-1} [\Delta u(k+j)]^2 \quad (7-37)$$

Es wird also versucht, die zukünftigen Regeldifferenzen so klein wie möglich zu halten, und gleichzeitig keine exzessiven Steuergrößenänderungen zuzulassen. Da sich beide Ziele widersprechen, werden Gewichtsmatrizen Q und R als Entwurfparameter eingeführt, um einen geeigneten Kompromiss gestalten zu können. Für Q und R werden i.A. Diagonalmatrizen mit positiven Diagonalelementen gewählt. Im Eingrößenfall ist

$$Q = \text{diag}(q_1, q_2, \dots, q_{n_p}) = \begin{bmatrix} q_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & q_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & q_{n_p} \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad R = \text{diag}(r_1, r_2, \dots, r_{n_p}). \quad \text{Es ist möglich,}$$

unterschiedliche Werte der Gewichtskoeffizienten q_i über den Prädikationshorizont n_p zu verwenden, und damit, z.B. früh innerhalb des Horizonts auftretende Regeldifferenzen stärker zu wichten als spät auftretende. Die Elemente der Gewichtsmatrizen Q und R können im Mehrgrößenfall nun zusätzlich so gewählt werden, dass sie die relative Bedeutung der Regel- und Steuergrößen zum Ausdruck bringen.

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Abweichung der Regelgröße von den zukünftigen Sollwerten in die Berechnung des Gütefunktionalis eingeht. Dieses Vorgehen führt zu einer im Durchschnitt großen integrierten Regeldifferenz. Daher sind auch andere Szenarien entwickelt worden, die in der Praxis der MPC-Regelung ebenfalls angewendet werden.

Diese alternativen Möglichkeiten bestehen in

- der Spezifikation von so genannten Referenztrajektorien,
- der Verwendung von so genannten „Trichtern“ und
- der Definition von „Koinzidenzpunkten“

und sind in Abbildung 7-5 dargestellt.

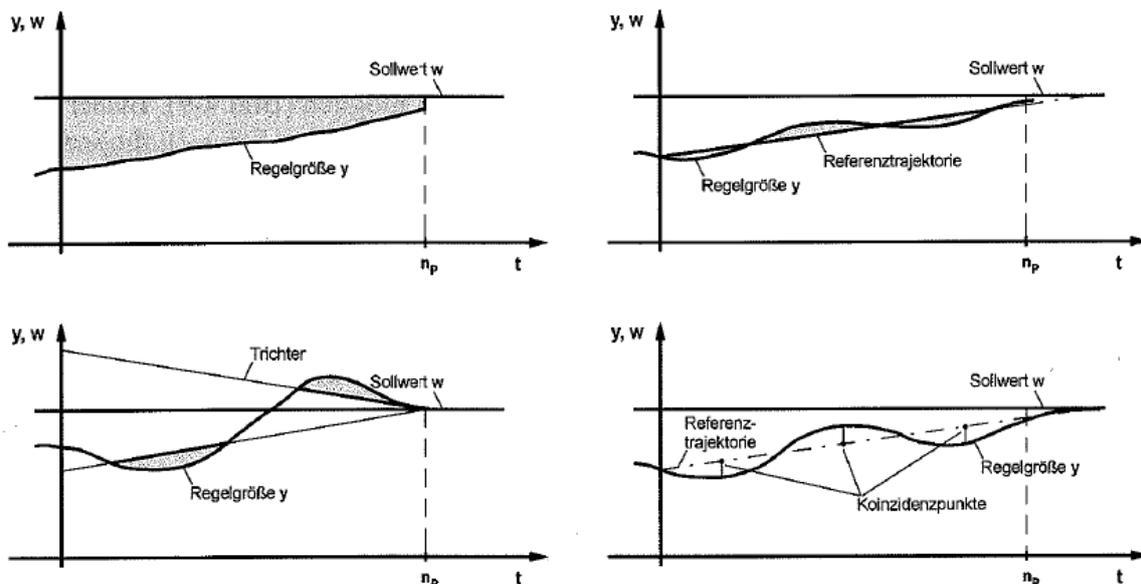


Abbildung 7-5 Varianten der Berechnung der zukünftigen Regeldifferenzen

oben links: herkömmliche Vorgehensweise, oben rechts: Referenztrajektorie, unten links: Trichtertechnik, unten rechts: Koinzidenzpunkte

7.2.6 Bestimmung des optimalen statischen Arbeitspunktes⁵⁹

In den bisherigen Darlegungen ist davon ausgegangen worden, dass die Sollwerte für die Regelgrößen und die Nebenbedingungen für die Stell- und Regelgrößen bekannt sind bzw. durch den Nutzer vorgegeben werden. Damit ist aber noch nicht gewährleistet, dass sich die Prozessanlage im stationären Zustand in einem optimalen Arbeitspunkt befindet, der sich zum Beispiel durch betriebswirtschaftliche Größen wie maximalen Gewinn oder minimale Kosten, oder durch technologische Ziele wie maximalen Durchsatz, maximale Ausbeute an bestimmten Produkten oder minimalen Energie- und Hilfsstoffeinsätze kennzeichnen lässt.

MPC-Programmsysteme verfügen meist über eine integrierte Komponente zur Bestimmung des optimalen Arbeitspunkts. Dieser Teil des MPC-Algorithmus wird meist mit derselben Frequenz ausgeführt wie die zuvor besprochene dynamische Optimierung, also typischerweise im Minutenbereich. Das ist deshalb erforderlich, weil sich die in der Anlage vorhandenen Nebenbedingungen durch Störungen und Bedienereingriffe, aber auch durch veränderte Prozessbedingungen und die Verfügbarkeit von Mess- und Stelleinrichtungen ändern können, und sich damit ein neues Optimum der Fahrweise ergibt. Bei dieser integrierten Optimierungsfunktion handelt es sich um eine lokale und nicht um eine anlagenweite (globale) statische Prozessoptimierung. Diese lokale statische Prozessoptimierung bezieht sich nur auf den Teil der Anlage, der durch die in den MPC-Regler eingehenden Steuer- und Regelgrößen umfasst wird.

In größeren verfahrenstechnischen Anlagen, beispielsweise im Raffineriesektor, werden mitunter weitere Optimierungsfunktionen realisiert, die z.B. auf die Koordinierung mehrerer MPC-Regler in einer Anlage oder auf eine globale Arbeitspunktoptimierung abzielen.

Die Hierarchie der Optimierungsfunktionen ist in Abbildung 7-6 dargestellt. Diese Darstellung kann als Ausschnitt der bereits in Kapitel 7.2.1 gezeigten Hierarchie der Automatisierungsfunktion aufgefasst werden.

⁵⁹ vgl. Dittmar, R./Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung, Oldenburg, 2004, S.147-149

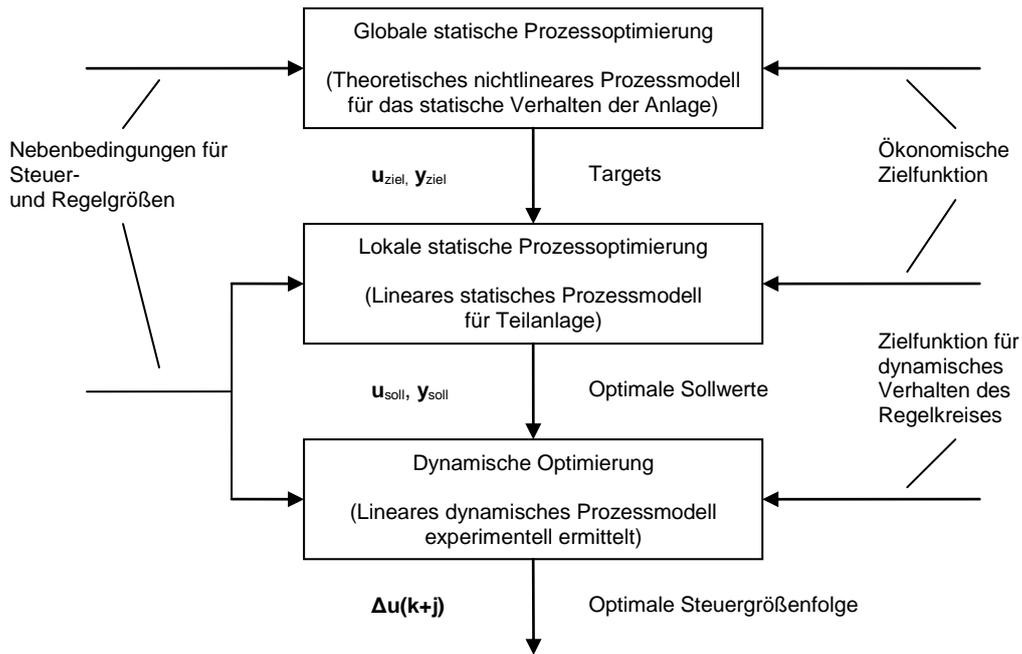


Abbildung 7-6 Hierarchie der Funktionen der Prozessoptimierung

Die übergeordneten, nicht in die MPC-Programme integrierten Optimierungsfunktionen werden zudem mit geringerer Frequenz ausgeführt, typischerweise im von mehreren Stunden. Die Aufgabe der lokalen statischen Arbeitspunktoptimierung besteht darin, optimale Sollwerte für Steuer- und Regelgrößen (\bar{u}_{soll} und \bar{y}_{soll}) zu finden. Im dynamischen Teil des MPC-Reglers wird dann die optimale Steuerstrategie ermittelt um diese stationär-optimalen Sollwerte zu erreichen.

Mathematisch lässt sich das Problem der Arbeitspunktoptimierung wie folgt formulieren:

Es soll das Gütefunktional

$$\min_{\bar{u}_{soll}, \bar{y}_{soll}} \left\{ J = \bar{c}^T \bar{u}_{soll} + \bar{d}^T \bar{y}_{soll} + (\bar{y}_{soll} - \bar{y}_{ziel})^T Q_{st} (\bar{y}_{soll} - \bar{y}_{ziel}) + (\bar{u}_{soll} - \bar{u}_{ziel})^T R_{st} (\bar{u}_{soll} - \bar{u}_{ziel}) + \bar{S}^T T_{st} \bar{S} \right\} \quad (7-38)$$

unter Beachtung der Nebenbedingungen

$$\bar{u}_{\min}(k) \leq \bar{u}_{soll}(k) \leq \bar{u}_{\max}(k), \quad (7-39)$$

$$\Delta \bar{u}_{\min}(k) \leq \Delta \bar{u}_{\text{soll}}(k) \leq \Delta \bar{u}_{\max}(k), \quad (7-40)$$

$$\bar{y}_{\min}(k) - \bar{s} \leq \bar{y}_{\text{soll}}(k) \leq \bar{y}_{\max}(k) + \bar{s} \quad (7-41)$$

minimiert werden. Die Gewichtsvektoren und –matrizen \bar{c}^T , \bar{d}^T , Q_{st} , R_{st} werden aus betriebswirtschaftlichen Überlegungen bestimmt. Die Gewichtsmatrix T_{st} bezieht sich auf die Schlupfvariablen \bar{s} . Die in der Zielfunktion (7-38) vorkommenden Größen \bar{u}_{ziel} und \bar{y}_{ziel} sind Zielgrößen (auch „Targets“ genannt), die durch eine übergeordnete (globale) Optimierungsfunktion bestimmt werden können. Sowohl die Grenzwerte, als auch die Gewichtsvektoren und –matrizen können online durch den Nutzer geändert werden, sind also zeitlich veränderlich. Im Gegensatz zu dem in Kapitel 7.2.5 beschriebenen dynamischen Optimierungsproblem, bei dem zeitliche Folgen zukünftiger Steuergrößen-Änderungen als Entscheidungsvariablen auftraten, sind es jetzt deren stationäre Endwerte. Die Dimension, d.h. die Zahl der Entscheidungsvariablen, ist daher im Fall des statischen Optimierungsproblems im Normalfall kleiner als bei seinem dynamischen Gegenstück.

7.3 Beschreibung der Simulationsversuche

Bevor Sprungantwortfunktionen in der Simulation ermittelt werden können, müssen noch einige Anpassungen im Modell vorgenommen werden, die auch in der Anlage noch vor den Steptests realisiert wurden.

Zum einen wurde der Temperature Controller vom ersten Boden der EDK (zweite Stufe der Simulation, da die Nummerierung mit dem darunter liegenden Kaminboden beginnt) in den Sumpf der EDK verlegt. Der Sollwert dieses Reglers wurde entsprechend der zuvor errechneten Temperatur im Sumpf gewählt.

Zum anderen wurden die Parameter der PID-Regler der Anlage optimiert und deren neue Werte in die Simulation übernommen.

Bei vielen APC⁶⁰-Projekten ist die Überprüfung und ggf. Neueinstellung der Reglerparameter für die in die APC-Funktion einzubeziehenden Regelkreise ein wichtiger Projektschritt. Zunehmend setzt sich der Einsatz von rechnergestützten

⁶⁰ Advanced Process Control: gehobene Regelungsverfahren, zu denen auch MPC zählt

Verfahren zur Regleroptimierung durch. Vor jeder Applikation eines überlagerten Prädiktivreglers ist ohnehin eine sorgfältige, systematische Optimierung der unterlagerten PID-Regler erforderlich, da diese Teil des Prozessmodells für MPC sind und später nicht mehr umparametriert werden sollten. Eine Möglichkeit dazu stellt der Ansatz mit PT_n -Modellen steigender Ordnung dar und soll hier vorgestellt werden:

$$g(s) = \frac{k_s}{(t_1 s + 1)^n} \quad (7-42)$$

Es müssen nur die drei Parameter Streckenverstärkung k_s , Zeitkonstante t_1 und Ordnung n bestimmt werden. Je größer die Ordnung n , desto größer ist die Verzugszeit im Vergleich zur Ausgleichzeit der Sprungantwort. Auf Basis des identifizierten Prozessmodells erfolgt die Bestimmung günstiger Parameter mit folgenden Berechnungsformeln:

PI-Regler:

$$k_p = \frac{n+2}{4(n-1)} \cdot \frac{1}{k_s} \quad \forall n > 1, \quad t_i = \frac{n+2}{3} t_1 \quad (7-43)$$

PID-Regler:

$$k_p = \frac{7n+16}{16(n-2)} \cdot \frac{1}{k_s} \quad \forall n > 2, \quad k_p = \frac{37}{16} \cdot \frac{1}{k_s} \quad \text{für } n = 2, \quad t_i = \frac{7n+16}{15} t_1, \quad (7-44)$$

$$t_d = \frac{(n+1)(n+3)}{7n+16} t_1$$

Die entsprechende Verzögerung des D-Anteils wird mit einem festen Faktor der Vorhalteverstärkung hinzugenommen.

Werkzeuge für die rechnergestützte Regelkreisoptimierung gibt es in zwei unterschiedlichen Formen. Einerseits sind heute in vielen Automatisierungssystemen bereits Selbsteinstell- oder Autotuning-Verfahren integriert, die als Standard- oder Zusatzfunktion zum PID-Softwarebaustein angeboten werden. Mit Autotuning ist hier

nicht die fortlaufende Adaption der Reglerparameter, sondern die automatische Ermittlung günstiger Parameter „auf Anforderung“ gemeint. Andererseits sind Programmpakete verfügbar, die über geeignete Schnittstellen an Automatisierungssysteme unterschiedlicher Hersteller gekoppelt werden können und günstige Parameter für diese Systeme berechnen.⁶¹

Die Tabellen 7-1 und 7-2 geben einen Überblick über die manipulierten Variablen (hier wird die Sprungfunktion aufgegeben) mit ihren Sprunghöhen und die kontrollierten Variablen (hier wird die Sprungantwort aufgenommen).

MVs		
Name	manipulierte Variablen Beschreibung	Step size
21TC513	BTX Temperatur Boden 9	1°C
21FC558	BTX Reflux	1 t/h
21PC335	Druck in BTX Rückflussbehälter (21D501)	0,05 bar
21FC557	Feed in EDK	1 t/h
21FC567	NMP in EDK	1 t/h
21TC573	Temperatur NMP in EDK	1°C
21TC576	Temperatur NMPnach E518	1°C
21TC555	Temperatur EDK Sumpf	1°C
21PC331	Druck in RAFF Rückflussbehälter (21D502)	0,01 bar
21FC563	RAFF Reflux	1 t/h
21TC545	Temperatur RAFF Sumpf	1°C

Tabelle 7-1 manipulierte Variablen

CVs	
Name	kontrollierte Variablen Beschreibung
21AI584.PV	Benzol in C7 Produkt
21AI590.PV	MCH in BTX Destillat
new	BTX Reflux/Distillate ratio
21LC309.PV	Stand 21D501 BTX Rückflussbehälter
21FC558.OP	Position BTX Reflux Valve
21PD305.PV	Druckverlust über BTX
21AI572.PV	Benzol in RAFF Rücklauf
21AI593.PV	MCH in Benzol Produkt
21PD325.PV	Druckverlust EDK oben
21TI533.PV	Temp EDK Boden 64 (TS2-59)
21PC331.OP	Ventilstellung Druckhaltung in RAFF
new	RAFF Reflux/Distillate ratio
21DI561.PV	Dichte in RAFF Sumpf
21PDI326.PV	Druckverlust RAFF

Tabelle 7-2 kontrollierte Variablen

⁶¹ Dittmar, R./Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung, Oldenburg, 2004, S.16-17

Besonderer Aufmerksamkeit bedurfte die Aufgabe der Sprungfunktion für den Regler, der den Feed in die EDK steuert. Dieser Regler ist in der Anlage ein kaskadierter Regler, der seinen Setpoint vom Füllstandsregler des BTX-Rücklaufbehälters erhält. Aufgrund der Modellvereinfachungen ist diese Reglerkaskade nicht dargestellt, der Füllstandsregler wird daher direkt auf das Ventil geschaltet. Um diese manipulierte Variable und die zugehörigen Sprungantworten dennoch darstellen zu können, wurde der Füllstandsregler entfernt und ein Flow-Controller eingebaut, der das Ventil regelt. Der zuvor errechnete Durchfluss und die Ventilstellung der Simulation (im stationären Zustand) wurden als Setpoint bzw. Initialisierungswert für den neuen Regler verwendet.

Die Abbildungen 7-7 und 7-8 zeigen einen Vergleich der beiden Modelle.

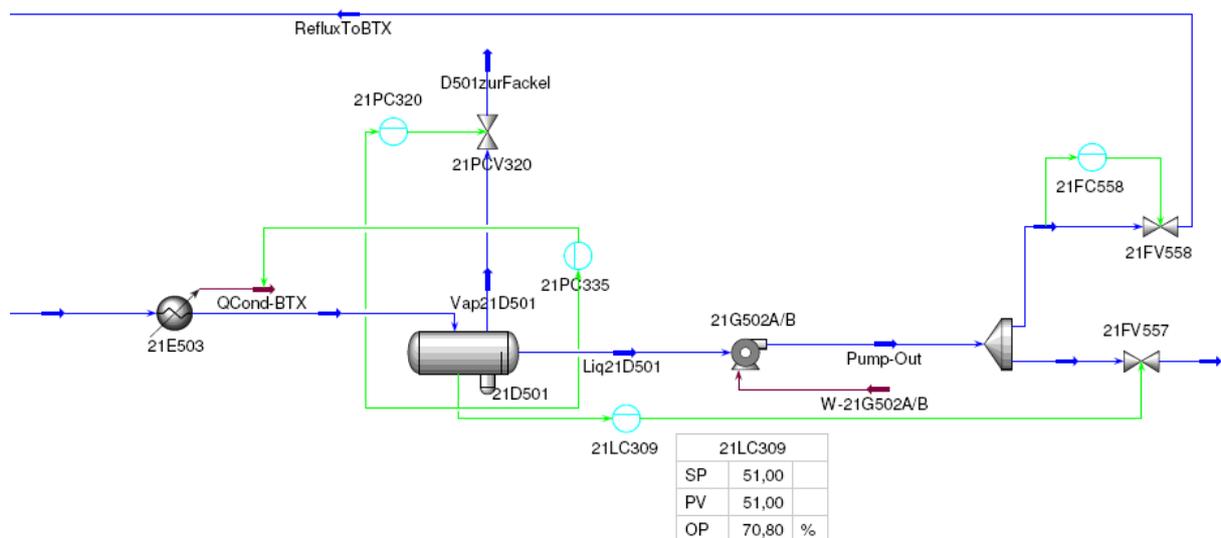


Abbildung 7-7 Füllstandsregler direkt auf Ventil

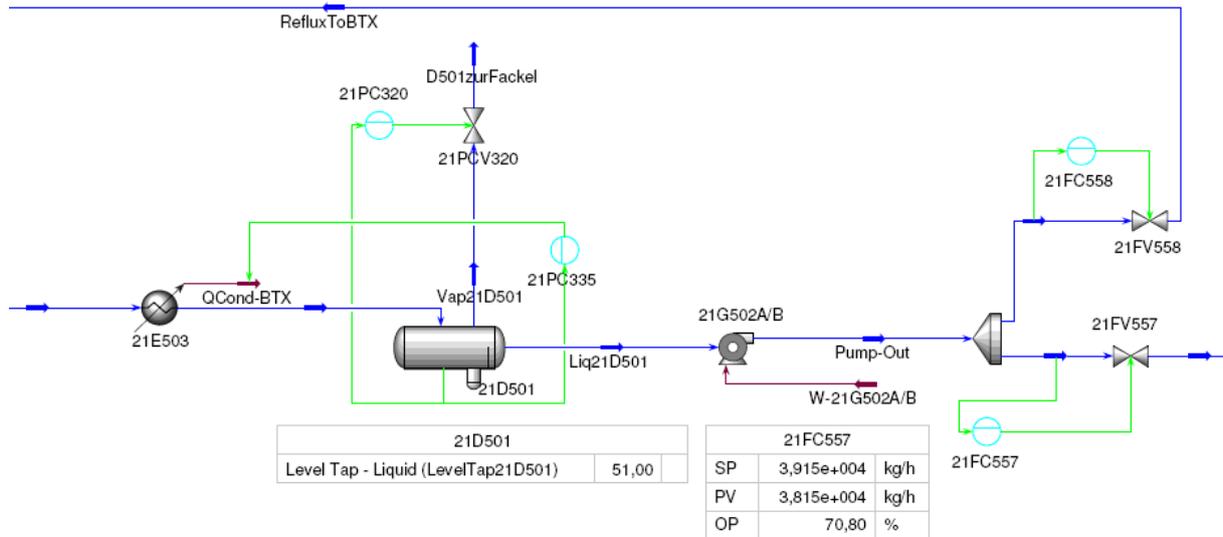


Abbildung 7-8 Modifikation: Flowcontroller auf Ventil

Da nicht alle kontrollierten Variablen in der Simulation direkt zugänglich sind, wurden diese in einem Hysys®-Spreadsheet berechnet, das in Abbildung 7-9 dargestellt ist.

	A	B	C	D
1	BTX Reflux	6.550e+004 kg/h	RAFF Destillat	1.545e+004 kg/h
2	BTX Distillate	3.815e+004 kg/h	RAFF Reflux/Distillate ratio	0.5823
3	BTX Reflux/Distillate ratio	1.717	RAFF top stage pressure	1.098 bar
4	BTX bottom stage pressure	2.198 bar	RAFF bottom stage pressure	1.103 bar
5	BTX top stage pressure	1.693 bar	RAFF pressure drop	4.913e-003 bar
6	BTX pressure drop	0.5047 bar		
7	EDK stage 40 pressure (TS2-35)	1.621 bar		
8	EDK top stage pressure	1.324 bar		
9	EDK top section pressure drop	0.2967 bar		
10	RAFF Reflux	9000 kg/h		

Abbildung 7-9 Hysys®-Spreadsheet

Die Werte der kontrollierten Variablen wurden in einem Intervall von einer Minute in einem so genannten „Strip Chart“ aufgenommen. Die Versuchsdauer wurde mit drei simulierten Stunden begrenzt, da nach dieser Zeit, entsprechend den Erfahrungen des Anlagenbetreibers, ein stationärer Endzustand zu erwarten war. Abbildung 7-10 zeigt die Einstellungen des Strip Charts und des Integrators.

Der Umfang und die Komplexität des Modells bedingen eine relativ geringe Simulationsgeschwindigkeit. Der „real time factor“, der das Verhältnis zwischen simulierter Zeit und währenddessen real verstrichener Zeit wiedergibt, liegt zwischen 0,7 und 0,8. Das bedeutet, dass mit den momentan vorhandenen Rechnerkapazitäten die Berechnungen im Modell mehr Zeit in Anspruch nehmen als die Vorgänge in der Referenzanlage dauern. Bei dieser Geschwindigkeit und Länge, sowie bei 11 manipulierten Variablen ergibt sich eine Gesamtversuchsdauer von über 47 Stunden.

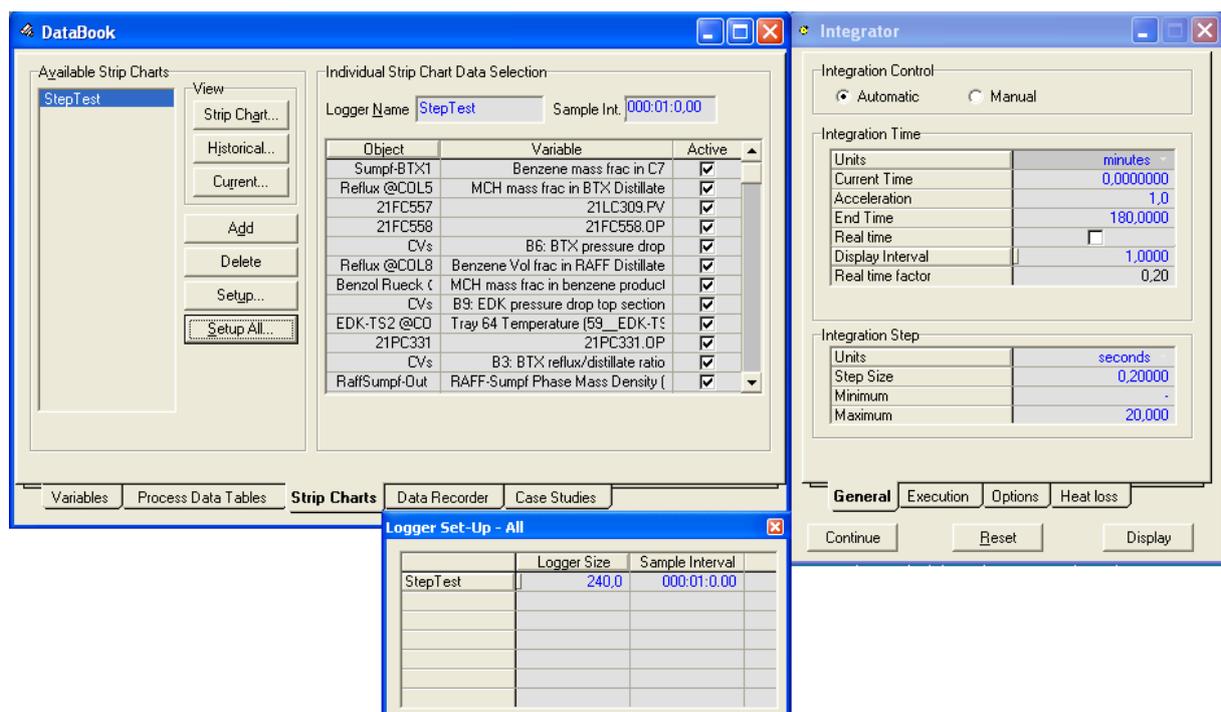


Abbildung 7-10 Einstellungen für Stripchart und Integrator

7.4 Versuchsergebnisse und Ergebnisinterpretation

Die Simulation der Steptests liefert insgesamt 29700 Datenpunkte, die in 154 Diagrammen ausgewertet wurden. Eine ausführliche Diskussion aller Ergebnisse würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, weshalb hier nur einige ausgewählte

Ergebnisse besprochen werden sollen. Eine Zusammenstellung aller Diagramme der Steptests findet sich im Anhang.

Im Folgenden soll die Erhöhung der Temperatur am 9. Boden der BTX-Kolonne um 1°C (Sprung im Temperature-Controller) behandelt werden.

Durch die höhere Temperatur gelangt mehr Benzol in den Kopf der Kolonne und es findet sich dementsprechend weniger Benzol im Sumpf der BTX (Abbildung 7-11).

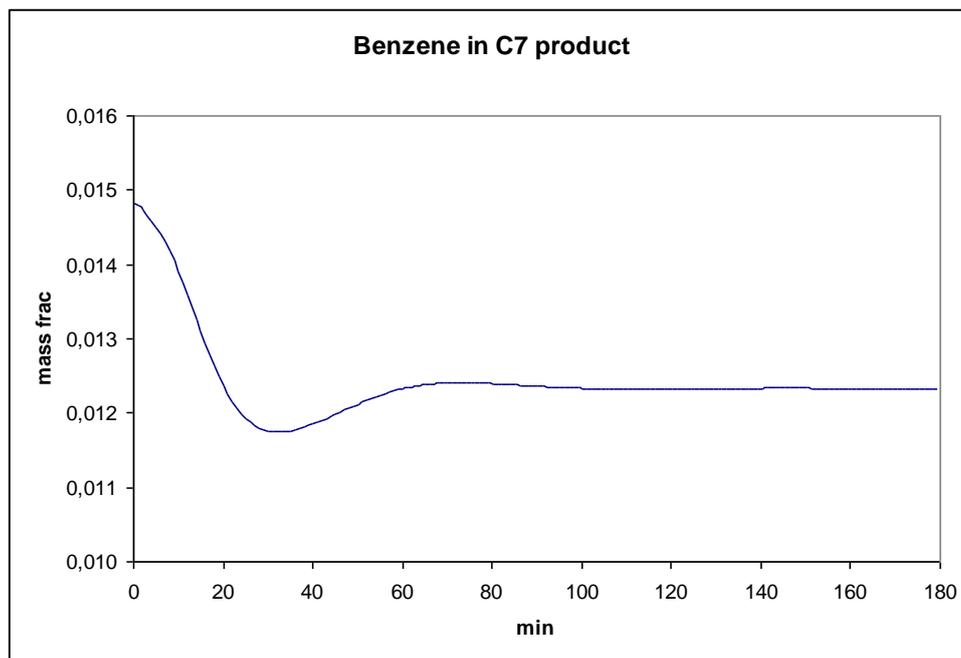


Abbildung 7-11 Benzol im C7-Produkt

Ebenso gelangt mehr MCH in das Kopfprodukt der Kolonne (Abbildung 7-12).

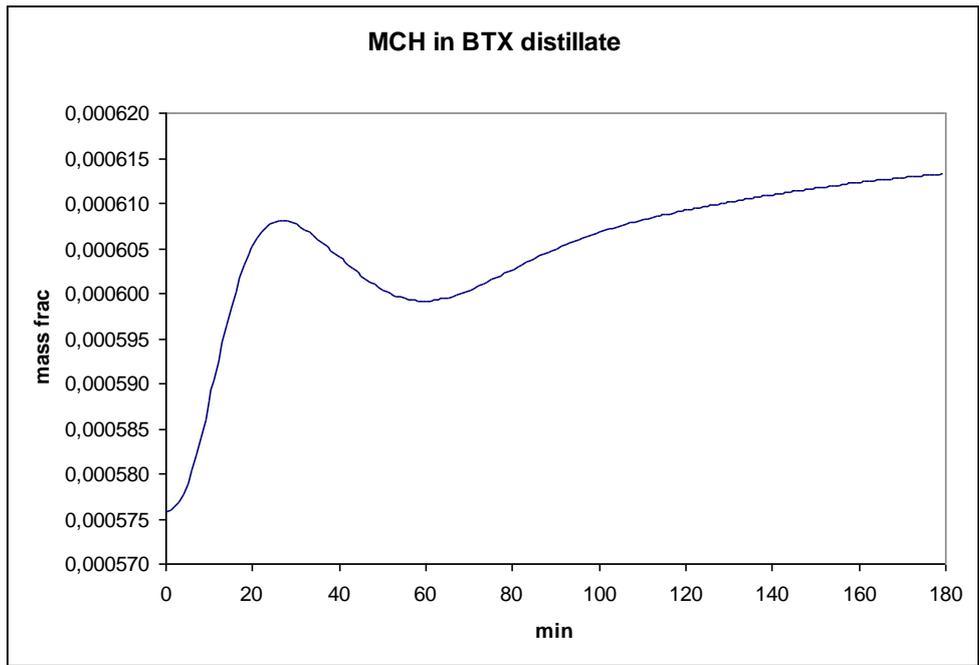


Abbildung 7-12 MCH im BTX-Kopfprodukt

Zufolge der größeren Menge, die die Kolonne über Kopf verlässt steigt zunächst der Stand im BTX-Rücklaufbehälter, bis er vom Standregler wieder bei 51% stabilisiert wird, was in Abbildung 7-13 gut ersichtlich ist.

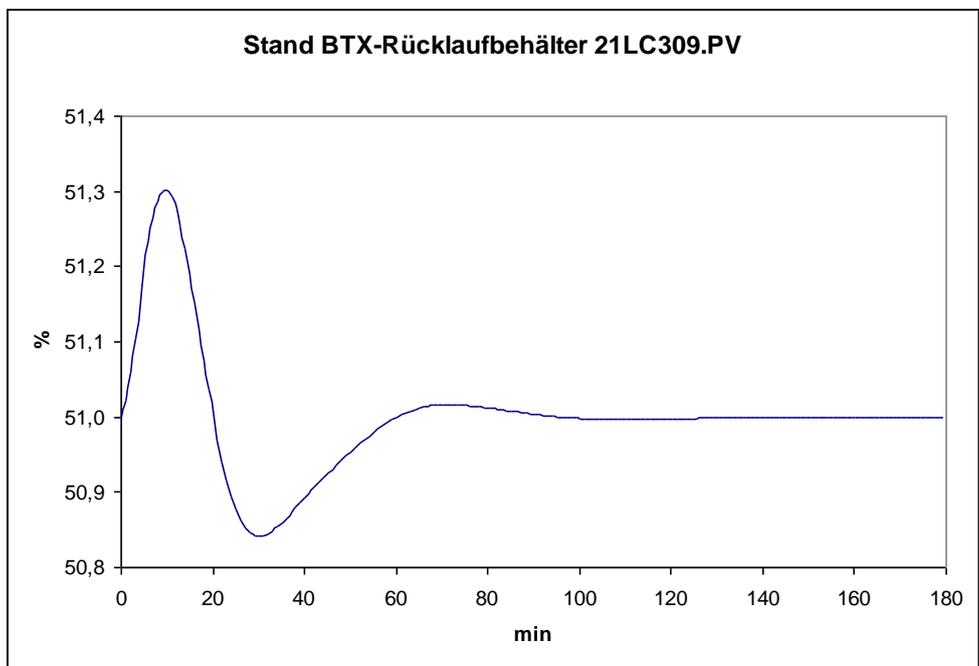


Abbildung 7-13 Stand BTX-Rücklaufbehälter

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich zeigen, dass das dynamische Modell der Anlage physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefert. Auf Grund der Erfahrungswerte des Anlagenbetreibers kann ebenso festgehalten werden, dass die betrachteten Vorgänge im zu erwartenden Zeitrahmen stattfinden.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, die Parametrierung von (linearen) MPC-Controllern anhand theoretischer, rigoroser Modelle vorzunehmen.

Ein quantitativer Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Daten der Steptests der Anlage soll aus mehreren Gründen an dieser Stelle nicht vorgenommen werden:

- Ein Vergleich bedingt die genaue Kenntnis der Feedzusammensetzung. Die im Modell verwendete Zusammensetzung des Einsatzes stammt jedoch aus einer Analyse aus dem Jahr 2005.
- Der Betriebspunkt von Anlage und Modell sollte ebenfalls übereinstimmen: gleiche Steuer- und Regelgrößen sowie Einsatzmenge im stationären Zustand (Startbedingungen) unmittelbar vor den Steptests. Ein Vergleich bei unterschiedlichen Betriebspunkten ist nur bei exakt linearem Verhalten der betrachteten Größen sinnvoll. Die Überprüfung dieser Linearitätsannahme muss jedoch Gegenstand einer gesonderten Untersuchung sein.
- Unter den Voraussetzungen der beiden obigen Punkte, müsste das Modell nochmals validiert und ggf. getunt werden.
- Eine derartige Analyse würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen.

8 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erstellung eines dynamischen Simulationsfiles, welches das Verhalten einer petrochemischen Anlage widerspiegelt, um in weiterer Folge Versuche am Modell durchführen zu können, wie sie auch in der Referenzanlage zur Parametrierung einer modellbasierten prädiktiven Regelung zur Anwendung kommen.

Dabei stützen sich die hier dargelegten Ausführungen auf die Arbeit von Gerald Reisinger, die ein Modell der Anlage vor einem umfassenden Umbau (REVAMP) darstellt und den Fokus dabei auf die der Simulation zugrunde liegenden Stoffdatensätze legt.

Die Arbeit wurde nach dem in Abbildung 8-1 dargestellten Schema erstellt:

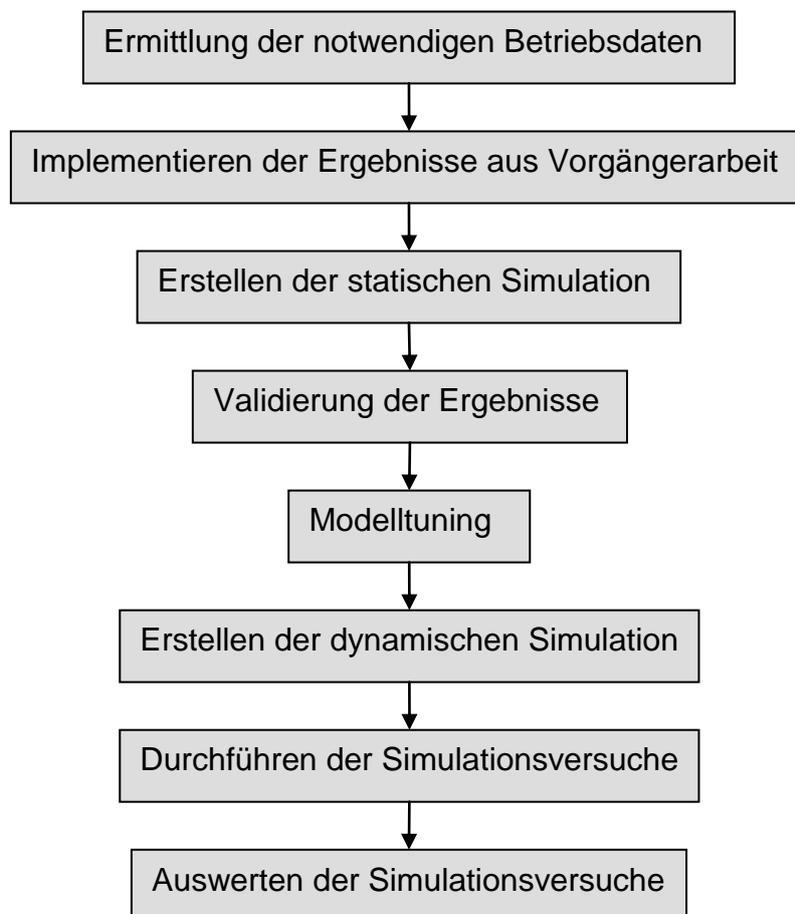


Abbildung 8-1 Bearbeitungsablauf der Arbeit

Bei der Ermittlung der Betriebsdaten zeigte sich, dass einige Werte starke Schwankungen aufwiesen, sodass zunächst ein Zeitraum mit einigermaßen stabilen Bedingungen gefunden werden musste. Außerdem bringen einige Werte aufgrund ihrer Messmethode (z.B. über hinterlegte Dichten) oder wegen fehlerhafter Messinstrumente erhebliche Unsicherheiten mit sich. Zudem ließen sich oft starke Abweichungen der Messwerte von den korrespondierenden Angaben in den Datenblättern der Units feststellen. Alle diese Aspekte mussten später bei der Validierung der Simulationsergebnisse berücksichtigt werden.

Die größte Herausforderung der Simulationserstellung liegt in der korrekten Darstellung des Lösungsmittelkreislaufes und seiner Wärmeausnutzung. Zu diesem Zweck wurde der Prozess zunächst mit offenem Kreislauf simuliert und dann die Wärmetauscher in diesem Kreislauf dem Weg des Lösungsmittels folgend implementiert, um so das Modell schrittweise zur Konvergenz zu bringen. In einem letzten Schritt konnte der Kreislauf dann geschlossen werden.

Die Ergebnisse der statischen Simulation stimmen weitgehend mit den Messwerten überein bzw. kommen innerhalb der Schwankungsbreiten der Messungen zu liegen. Unzulässige Einzelabweichungen konnten durch vorsichtige Variation der Modellparameter (Modelltuning) ausgeglichen werden.

Die Erstellung der dynamischen Simulation erfolgte für jede Kolonne einzeln. Hierbei musste ein weit höherer Detaillierungsgrad als bei der statischen Simulation erzielt werden. Die Modellierung der Kolonnen umfasst drei Schritte: Überführen des statischen Basismodells in den dynamischen Modus, Modellierung des Sumpfsystems und Modellierung des Kopfsystems. Diese Einzelmodelle wurden dann zu weiteren Teilmodellen zusammengefügt, bis schließlich ein Gesamtmodell mit offenem NMP-Kreislauf entstand. Analog zur Vorgehensweise bei der statischen Modellierung bestand der letzte Schritt im Schließen des Lösungsmittelkreislaufs. Die größten Probleme lagen dabei in der Stabilität des Modells, die durch den Einsatz von Hilfsventilen (mit vernachlässigbar kleinem Druckverlust) erreicht werden konnte, sowie in der langsamen Simulationsgeschwindigkeit, die sich auf den Umfang und die Komplexität des Modells zurückführen lässt.

Für die Durchführung von Simulationsversuchen am Modell mussten noch die Parameter der Regler entsprechend den Vorgaben des Anlagenbetreibers angepasst werden. Anschließend wurden 11 Regler des Modells mit Sollwertsprüngen beaufschlagt, wobei die Entwicklung von weiteren 14 Größen beobachtet wurde.

Die Auswertung der enormen Datenmenge von 29700 Datenpunkten in 154 Diagrammen zeigte, dass das dynamische Modell der Anlage physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefert. Auf Grund der Erfahrungswerte des Anlagenbetreibers kann ebenso festgehalten werden, dass die betrachteten Vorgänge im zu erwartenden Zeitrahmen stattfinden.

Die Arbeit zeigt, dass eine realitätsnahe Abbildung der gewählten Referenzanlage möglich ist und dass es weiters prinzipiell möglich ist, die Parametrierung von (linearen) modellbasierten prädiktiven Regelungen anhand theoretischer, rigoroser Modelle vorzunehmen.

9 Ausblick

Durch diese erfolgreiche Modellierung der Aromatenextraktion am Computer ergibt sich nun unter anderem die Möglichkeit, ungenutzte Optimierungspotenziale zu identifizieren, sowie bestimmte Sensitivitäten der Anlage zu erkennen. Des Weiteren lassen sich Auswirkungen durch eine Veränderung von einzelnen Parametern, wie beispielsweise Zusammensetzungen, Betriebsparametern, u.a., mit vergleichsweise geringem Aufwand zeigen. Diese Variation der Betriebsbedingungen kann von veränderten Temperaturen über An- und Abfahrvorgänge bis hin zur Simulation von Störfällen der Anlage reichen.

Die besonders realitätsnahe Darstellung der Betriebsverhältnisse der Anlage ermöglicht weiters ein kostengünstiges und vor allem gefahrloses Training der Mitarbeiter des Anlagenbetreibers.

Eine dynamische Simulation ermöglicht außerdem die Bewertung von Regelstrategien und Regelerparametrierungen und kann in weiterer Folge zur Auslegung und Einstellung von linearen modellbasierten prädiktiven Regelungen herangezogen werden.

Dazu wird es notwendig sein, die Simulation der Steptests ausgehend vom selben Betriebspunkt der Anlage zu wiederholen, um so das Modell noch genauer zu validieren und ggf. tunen zu können und so die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Grundvoraussetzung dafür ist die genaue Kenntnis des Einsatzgemisches.

In einem weiteren Schritt kann die dem DMC-Controller zugrunde liegende Linearitätsannahme überprüft werden. Hierfür können die Modellversuche ausgehend von unterschiedlichen Betriebspunkten wiederholt und die Ergebnisse verglichen werden. Dies ermöglicht Aussagen ob das Prozessverhalten als linear betrachtet werden kann, ob diese Linearität in einem gewissen Bereich (dessen Größe sich leicht in der Simulation ermitteln lässt) um den Arbeitspunkt gewährleistet ist oder ob das Verhalten der betrachteten Größen nichtlinear ist und den Erfolg des Einsatzes einer linearen prädiktive Regelung limitiert.

Auch bei nichtlinearem Verhalten besteht die Möglichkeit, die vorgestellte dynamische Simulation zu nutzen um kostengünstig ein linearisiertes Modell um einen Arbeitspunkt oder beliebig viele Arbeitspunkte zu generieren und so eine bereits vorhandene modellbasierte prädiktive Regelung zu optimieren.

Die eleganteste und effizienteste Methode besteht jedoch darin, das Simulationstool mit dem nichtlinearen, theoretischen, rigorosen Modell dazu zu nutzen, die Prädiktion selbst vorzunehmen und diese Größen direkt an den Regler zu übermitteln, der somit nur noch die Optimierungsaufgabe zu lösen hat. Diese Optimierungsaufgabe kann natürlich auch von der Simulationssoftware übernommen werden, welche die Steuergrößen dann nur noch an das Prozessleitsystem übermitteln muss. Die entsprechenden Möglichkeiten dazu sind bereits heute vorhanden und am Markt erhältlich. Die limitierende Komponente für diese Lösungen ist die verfügbare Rechenkapazität.

Derartige Strategien ermöglichen den Einsatz von prädiktiven Regelungen auch in nichtlinearen Prozessen, wie sie in der Polymerherstellung, bei häufigem Wechsel der Fahrweisen, bei Hochreindestillationen oder bei Batch-Prozessen in der pharmazeutischen Industrie vorkommen.

Werden dynamische Modelle bereits für die Auslegung der Anlagen verwendet, kann so noch vor der Inbetriebnahme ein gewisses Optimierungspotenzial erschlossen werden und selbstverständlich entfällt somit auch der Aufwand der Modellerstellung bei einer eventuell späteren Anlagenoptimierung, was erhebliche wirtschaftliche Vorteile birgt.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die Prozessintensivierung in Zukunft sich im zunehmenden Maße mit regelungstechnischen Problemstellungen beschäftigen wird und dabei der dynamischen Simulationsrechnung eine Schlüsselrolle zukommen wird.

10 Anhang

10.1 Glossar

Batch: Charge

Black Box: schwarze Kiste, bezeichnet ein Modell mit unbekanntem inneren Vorgängen

Bypass: Ein Bypass ist ein Kurzschluss oder eine Überbrückung einer Leitung oder eines Anlagenteils, d.h. es wird ein Strom bzw. ein Teil davon nicht durch die Leitung oder den Anlagenteil sondern an dieser/diesem vorbei geführt

Case Study: Fallstudie

Column: Kolonne

Controller: Regler

Distillate: Destillat

Equation of state method: Gleichgewichtsmethode

Feed: Einsatz

Flash-Box: Entspanner

Flow Indicator (FI): Durchfluss-Messgerät

Flowsheet: Fließbild

Heater: Heizapparat

Kettle type: Kesseltyp

Non-Random-Two-Liquid (NRTL): nicht zufällige Mischung zweier Flüssigkeiten

Pressure Indicator (PI): Druckmessgerät

Property Package: Paket der Eigenschaften; enthält die der Simulation zugrunde liegenden Berechnungsmethoden und Stoffdaten (auch Fluid Package genannt)

Ratio: *Verhältnis*

Reboiler: *Aufkocher*

Reflux: *Rücklauf*

Revamp: *umarbeiten, umgestalten*

Setpoint: *Einstellwert/Sollwert*

Side Stream: *Seitenstrom*

Spreadsheet: *Kalkulationstabelle*

Steam Cracker: *(steam: Dampf, to crack: spalten), technische Anlage zur Spaltung von langen Kohlenwasserstoff-Molekülen in kürzere⁶²*

Step: *Stufe, hier im Sinne von Sprung*

Stripchart: *Diagramm, das die Veränderung eines oder mehrerer Werte über die Zeit darstellt*

Temperature Controller: *Temperaturregler*

Unit: *Einheit*

Vapour Fraction: *Dampfanteil*

⁶² http://de.encarta.msn.com/encyclopedia_721537868/Steamcracker.html (29.08.2008)

10.2 Abkürzungsverzeichnis

Verwendete Kolonnenabkürzungen:

BTX	Benzol-Toluol-Xylol Kolonne
EDK	Extraktivdestillationskolonne bzw. Extraktivrektifikationskolonne
RAFF	Raffinatkolonne
STRIP	Benzolstripper

Übrige Abkürzungen:

APC	advanced process control, engl. für gehobene Regelungsverfahren
C ₇₊ Schnitt	Kohlenwasserstoffe mit ≥ 7 Kohlenstoffatomen
CFD	Computer Fluid Dynamics
DMC	dynamic matrix control
ED	Extraktivdestillation
FRS	finite step response, eng. für Antwort auf endlichen Sprung
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
LLE	Liquid-Liquid-Equilibrium
Massen-%	Massenprozent
MCH	Methylcyclohexan
MD-Dampf	Mitteldruckdampf
MIMO	multiple input- multiple output, engl. für mehrere Eingangsgrößen- mehrere Ausgangsgrößen
MPC	model predictive control, engl. für modellbasierte prädiktive Regelung
Mol-%	Molprozent
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NRTL	Non-Random-Two-Liquid
Offspec.	Außerhalb der geforderten Produktspezifikation liegend
OP	Steuergröße des Reglers
PID	proportional-integral-differential
PLS	Prozessleitsystem

R&I	Rohrleitung & Instrumentierung
SISO	single input- single output, engl. für 1 Eingangsgröße- 1 Ausgangsgröße
Specs	Bezeichnung für Spezifikationen / Start- bzw. Sollwerte
Txy	Temperatur-Molenbruch Diagramm
UNIFAC	<u>U</u> niversal <u>F</u> unctional-Group <u>A</u> ctivity <u>C</u> oefficient
UNIQUAC	<u>U</u> niversal <u>Q</u> uasi- <u>C</u> hemical
VLE	Vapour-Liquid-Equilibrium
VLE-IG	Bezeichnung der VLE- Stoffdatenbank in AspenPlus®
Vol.-%	Volumenprozent

10.3 **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 3-1	Struktur von Benzol	7
Abbildung 3-2	Aromatengewinnung aus Kokereibenzol nach einer Schwefelsäurebehandlung	13
Abbildung 3-3	Aromatengewinnung aus Hydrierraffinaten durch Azeotrop- oder Feindestillation.....	14
Abbildung 3-4	Aromatengewinnung aus Erdölprodukten durch Extraktion	15
Abbildung 3-5	Feinfraktionierung mit Vor- u. Feinkolonne	18
Abbildung 3-6	Feinfraktionierung mit Haupt- u. Seitenkolonne.....	18
Abbildung 3-7	Prinzip einer Azeotropdestillation	19
Abbildung 3-8	Prinzip einer Flüssig-Flüssig-Extraktion.....	21
Abbildung 3-9	Gleichgewichtsdiagramm einer binären Mischung	30
Abbildung 3-10	Fläche des Aktivitätskoeffizienten der Komponente i	32
Abbildung 3-11	Gleichgewichtsdiagramm Cyclohexan-Benzen.....	33
Abbildung 3-12	Verfahrensschema der Extraktivrektifikation.....	42
Abbildung 4-1	vereinfachte Prozessdarstellung.....	44
Abbildung 4-2	BTX-Kolonne	49
Abbildung 4-3	ED- und Raffinatkolonne.....	51
Abbildung 4-4	Benzolstripper und Vakuumsystem	54
Abbildung 5-1	Aufbau sequentiell-modularer Flowsheeting-Programme	64
Abbildung 5-2	Dampfdruckkurve	68
Abbildung 5-3	Eingabe der Antoine-Parameter in Hysys®	69
Abbildung 5-4	Aktivitätskoeffizientenmodelle nach NRTL	72
Abbildung 5-5	Auswahl der Aktivitätskoeffizientenmodelle nach GenNRTL	72
Abbildung 5-6	Prinzip der Gruppenbeitragsmethode am Beispiel des Systems Ethanol/n-Hexan.....	74
Abbildung 5-7	Eingabefenster für den Einsatzstrom in Hysys®	75
Abbildung 6-1	Parametermatrix	80
Abbildung 6-2	Hysys®-Flowsheet der ersten statischen Simulation.....	81
Abbildung 6-3	Schwankung des Einsatzes über 30 Tage.....	83
Abbildung 6-4	Schwankung des Einsatzes im Referenzzeitraum.....	83
Abbildung 6-5	Flowsheet des fertigen statischen Modells	86

Abbildung 6-6	Integratoreinstellungen	91
Abbildung 6-7	BTX dynamisches Basismodell	92
Abbildung 6-8	BTX dynamisch mit modifiziertem Sumpfsystem	93
Abbildung 6-9	Studie des Kopfsystems der BTX	94
Abbildung 6-10	fertiges dynamisches Modell der BTX	95
Abbildung 6-11	dynamisches Modell der EDK.....	96
Abbildung 6-12	BTX und EDK	97
Abbildung 6-13	Raffinatkolonne.....	98
Abbildung 6-14	Sulcol.....	99
Abbildung 6-15	dyn. Modell der BTX, EDK u. RAFF	100
Abbildung 6-16	dynamisches Modell des Benzolstrippers.....	101
Abbildung 6-17	gesamte Anlage.....	103
Abbildung 7-1	Funktionsprinzip einer MPC-Regelung	106
Abbildung 7-2	Grundstruktur einer MPC-Regelung	110
Abbildung 7-3	Ablauf der Berechnungen in einem MPC-Algorithmus	111
Abbildung 7-4	freie und erzwungene Bewegung	119
Abbildung 7-5	Varianten der Berechnung der zukünftigen Regeldifferenzen	128
Abbildung 7-6	Hierarchie der Funktionen der Prozessoptimierung.....	130
Abbildung 7-7	Füllstandsregler direkt auf Ventil	134
Abbildung 7-8	Modifikation: Flowcontroller auf Ventil	135
Abbildung 7-9	Hysys [®] -Spreadsheet.....	135
Abbildung 7-10	Einstellungen für Stripchart und Integrator	136
Abbildung 7-11	Benzol im C7-Produkt.....	137
Abbildung 7-12	MCH im BTX-Kopfprodukt	138
Abbildung 7-13	Stand BTX-Rücklaufbehälter	138
Abbildung 8-1	Bearbeitungsablauf der Arbeit	140

10.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1	Zusammensetzung einiger typischer aromatenhaltiger Rohprodukte ...	12
Tabelle 3-2	Zusammensetzung einiger Raffinate von aromatenhaltigen Rohprodukten	14
Tabelle 3-3	Siedepunkte einiger Nichtaromaten u. ihre Siedepunkte mit Benzol	16
Tabelle 3-4	Grenzaktivitätskoeffizient u. Grenzselektivität v. Hexan u. Benzen	39
Tabelle 5-1	Äquivalenzliste NRTL- Parameter.....	73
Tabelle 5-2	Komponentenliste mit Eigenschaften.....	76
Tabelle 5-3	Feedzusammensetzung	77
Tabelle 7-1	manipulierte Variablen	133
Tabelle 7-2	kontrollierte Variablen	133

10.5 Literaturverzeichnis

AspenPlus® Dokumentation, Version 11.1

Betriebshandbuch Aromatenverarbeitung der Referenzanlage

Bittrich, H.J. et al: Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Selektivlösungsmitteln,
Leipzig-Moskau, 1987

Dittmar, R.; Pfeiffer, B.-M.: Modellbasierte prädiktive Regelung, Oldenburg, 2004

Eisenlohr, K.H.; Wirth, J.: Verfahren zur Gewinnung von Reinaromaten aus
Hydrierraffinaten und Reformaten, Chemie-Ing. Techn., 32.Jahrg.1960

Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.: Vapour-Liquid Equilibria Using
UNIFAC – a Group Contribution Method (1977)

Gmehling, J.; Brehm, A.: Grundoperationen, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1996

Hysys® Dokumentation, Version 2004.2

Michajlova, V.G.; Dolinikin, V.N.; Kuznecova, L.A.: Chim. prom. 1972 (10)

Mulliken, R.S.; Pearson, W.B.: Ann. Rev. Chem. 53, 1962

Pfennig, A.: Thermodynamik der Gemische, Springer, Aachen, 2003

Raffenbeul, L.: Eine Methode zur Auswahl von Lösungsmitteln für die
Extraktivdestillation, Westdeutscher Verlag, Leverkusen, 1979

Reisinger, Gerald: Computergestützte Simulation einer petrochemischen Anlage zur
Benzolgewinnung mittels Extraktivrektifikation (Diplomarbeit), TU Graz, 2005

Röck, H.: Chem. Ing. Techn. 28, 1956

Tammami, B: How to select the best reboiler for your processing operation,
Hydrocarbon Processing, march 2008

Wittig, R.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Erweiterung der
Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC, Universität
Oldenburg, Dortmund 2002

Online Quellen

<http://de.wikipedia.org/wiki/Extraktivrektifikation> (12.08.2008)

<http://de.wikipedia.org/wiki/Benzol> (22.07.2008)

<http://www.roempp.com> (13.08.2008)

<http://www.aspentech.com> (13.08.2008)

http://enviroinfo.isep.at/UI%2098/PDF%20-%20UI-98/151-164%20zSieverdingbeck_Engele-Spender_Rentz.pdf (30.07.2008)

<http://www.fb10.uni-bremen.de/linguistik/hackmack/prolog/prolog.htm> (30.07.2008)

<http://www.postgresql.org/files/documentation/books/pghandbuch/html/xplang.html>
(30.07.2008)

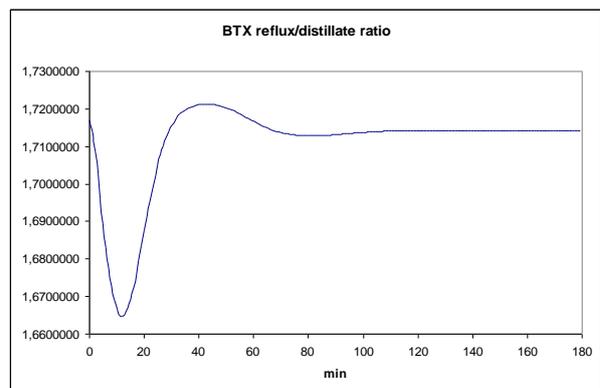
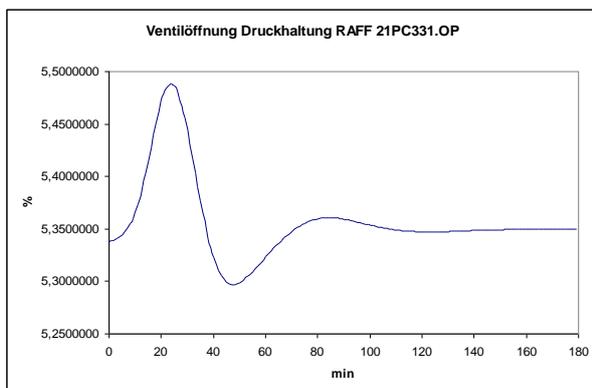
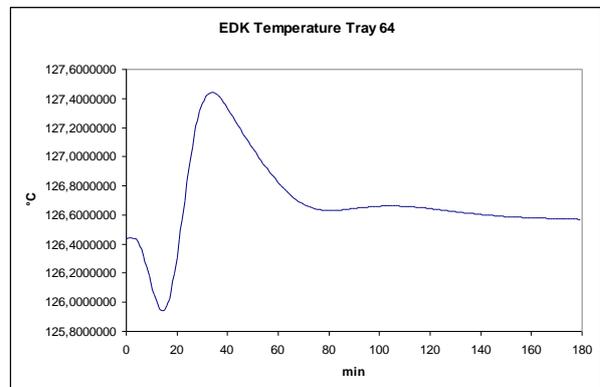
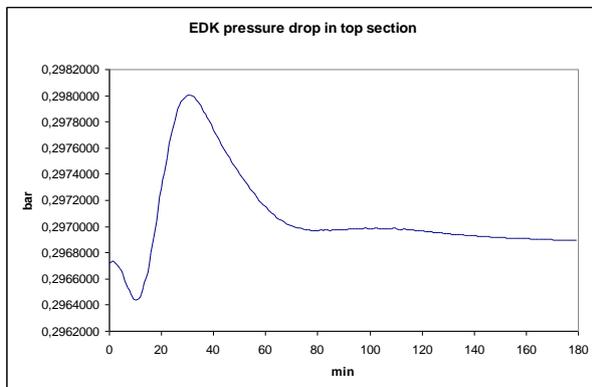
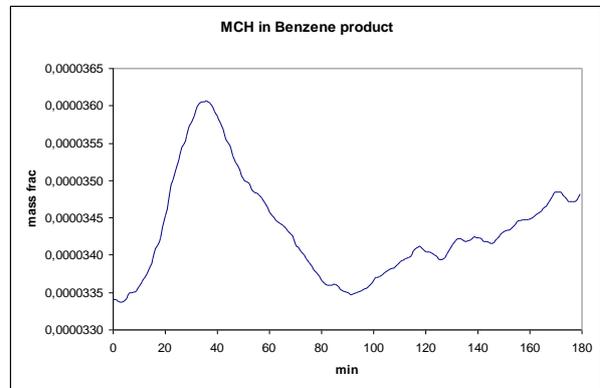
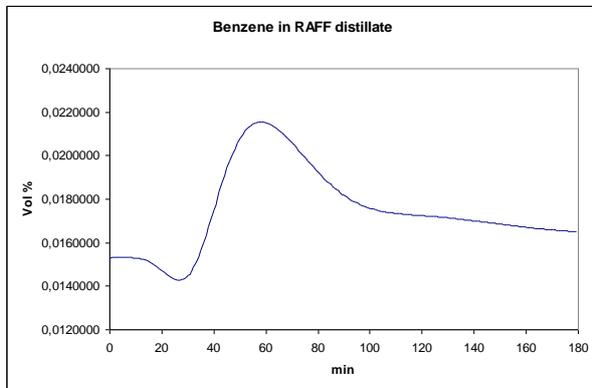
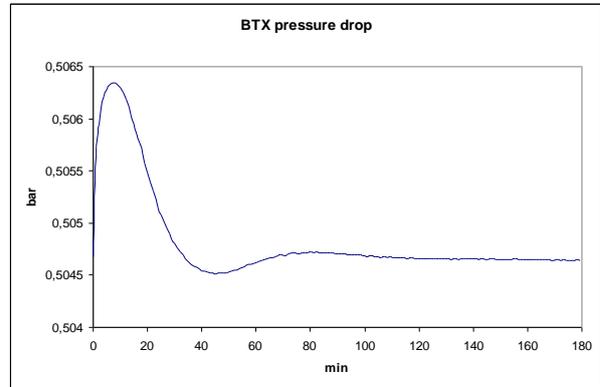
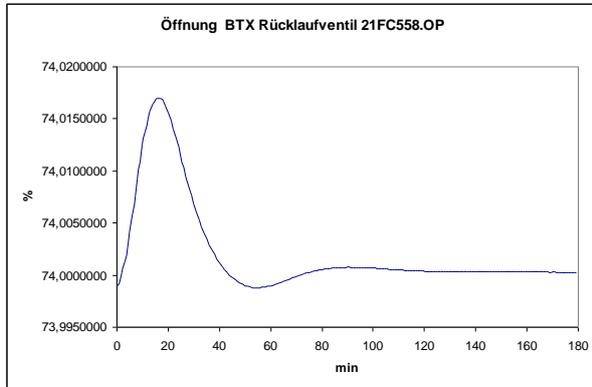
<http://www.tu-harburg.de/vt2/td3/Vorlesungsfolien/1-6-BerechnungvonGleichgewichten-Teil.pdf> (30.07.2008)

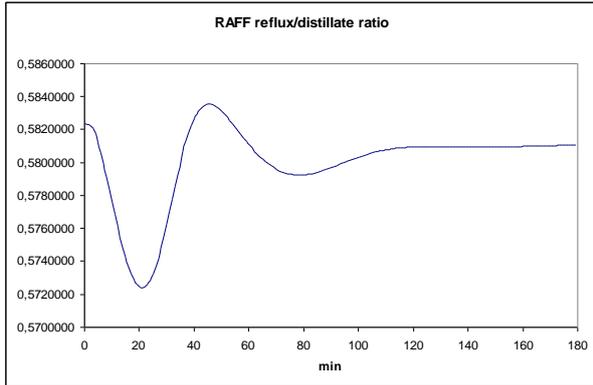
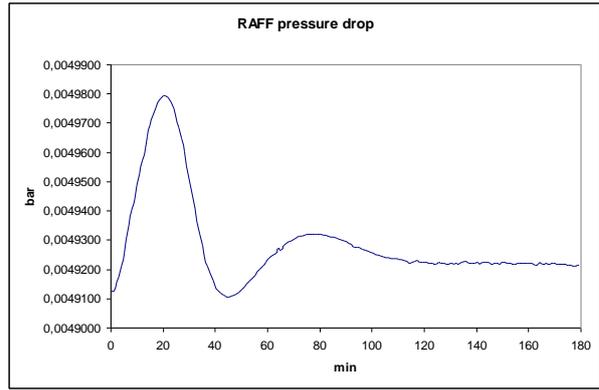
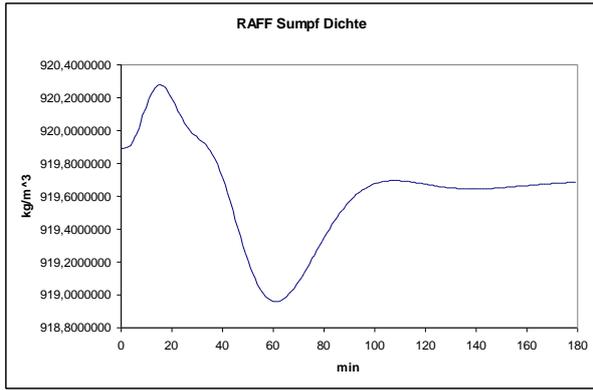
www.basf.de/en/produkte/chemikalien/interm/diolpoly/nmp (04.03.2005)

http://de.encarta.msn.com/encyclopedia_721537868/Steamcracker.html (29.08.2008)

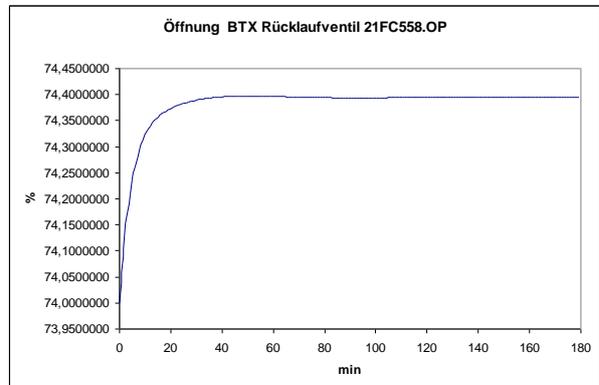
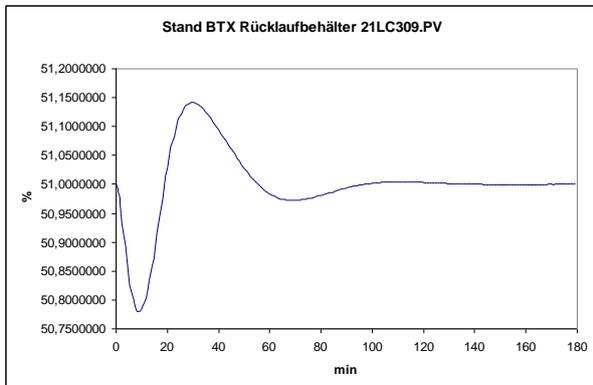
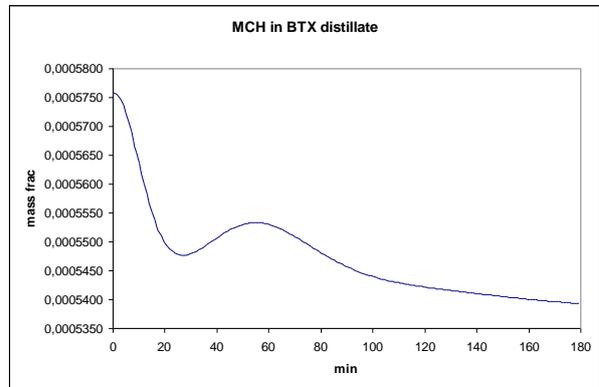
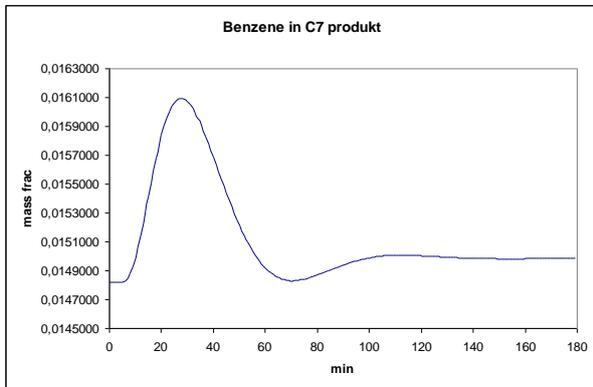
10.6 Steptest-Diagramme

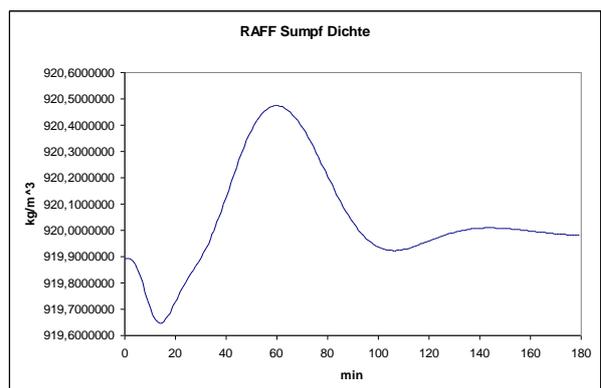
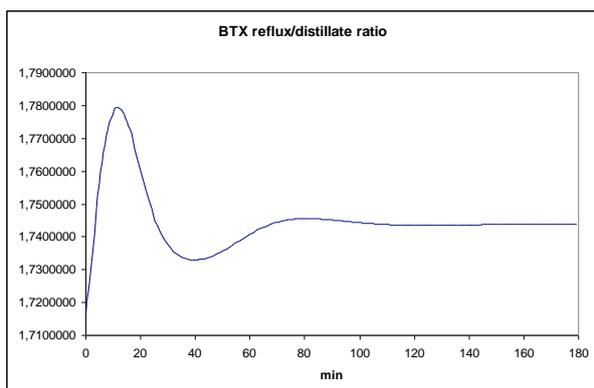
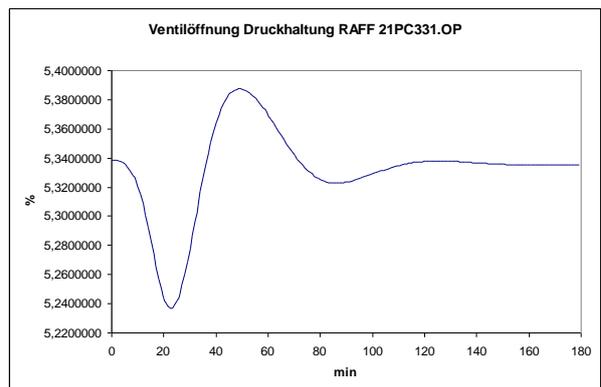
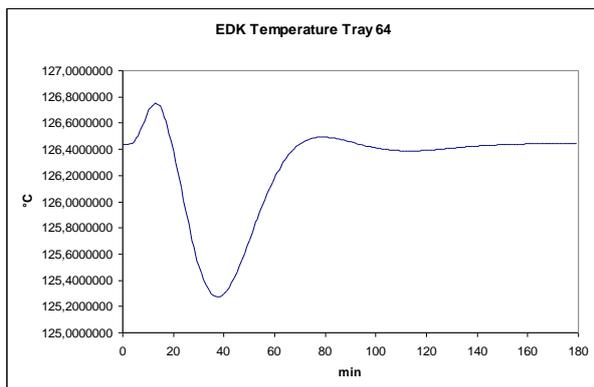
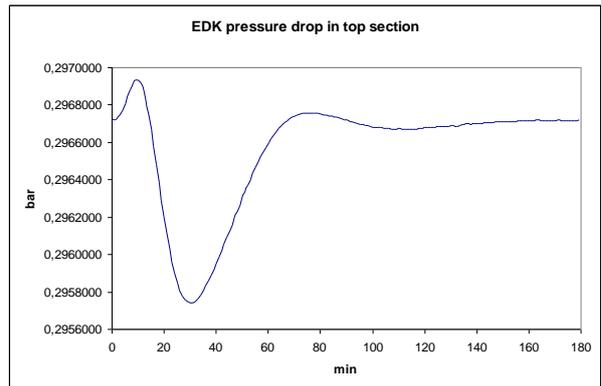
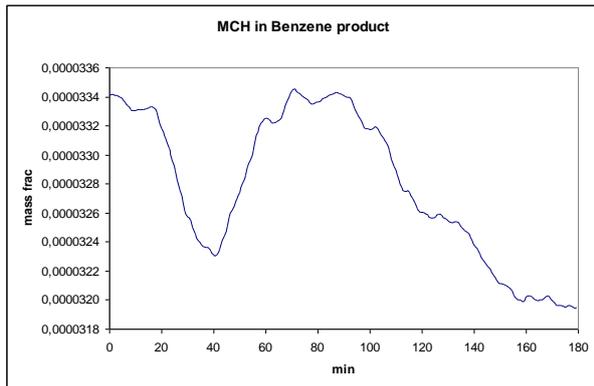
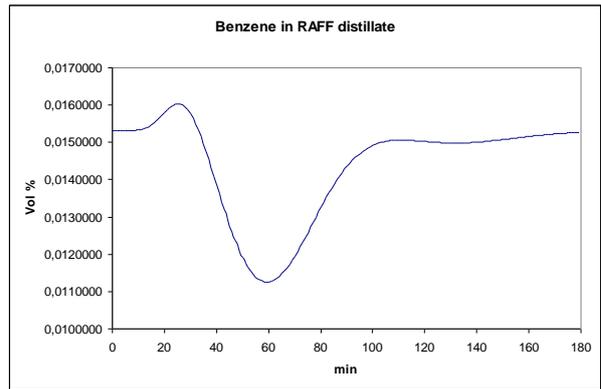
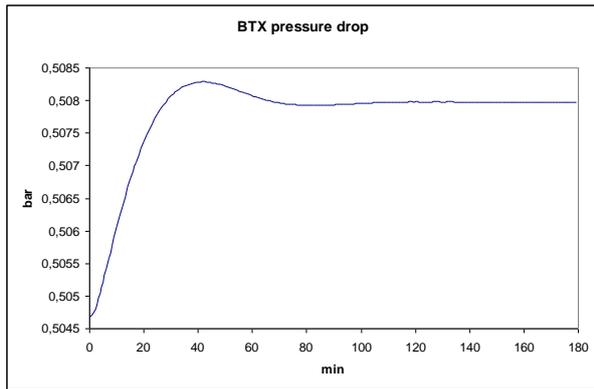
10.6.1 Step in BTX Temperatur Boden 9 (21TC513)

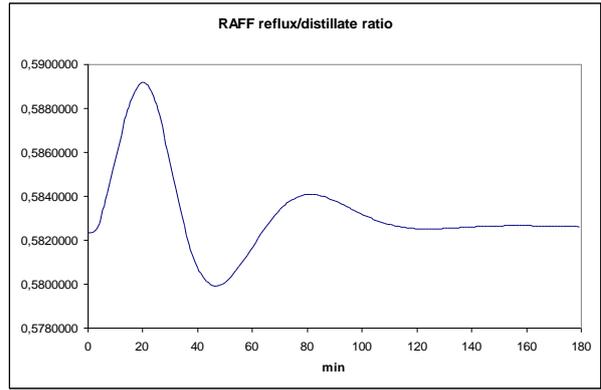
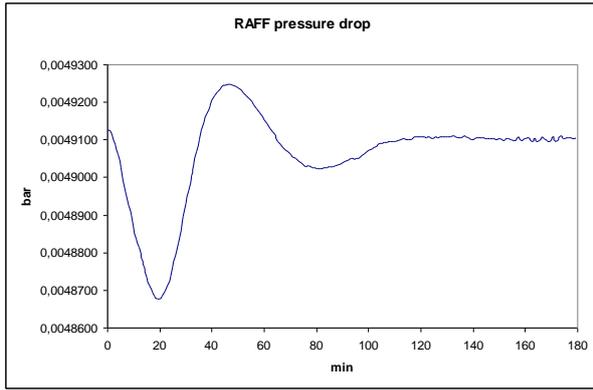




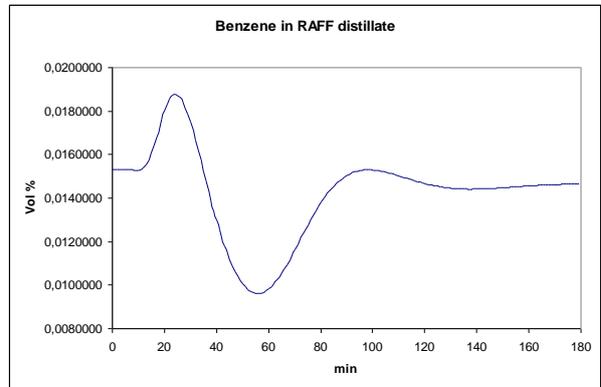
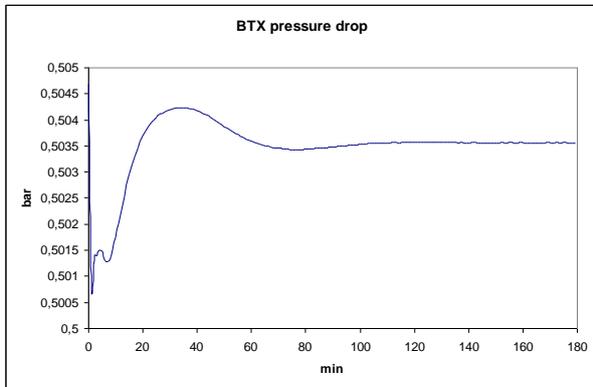
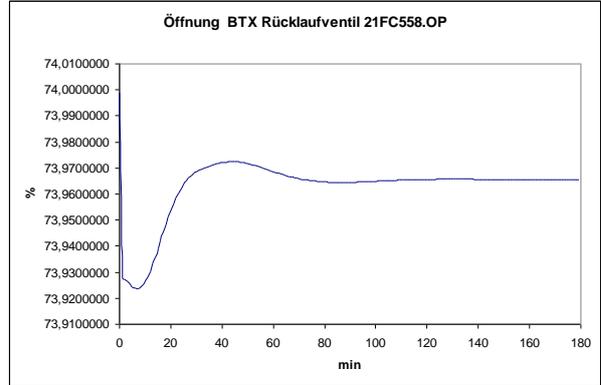
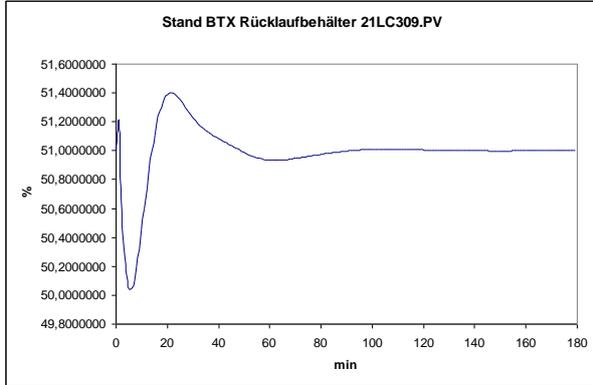
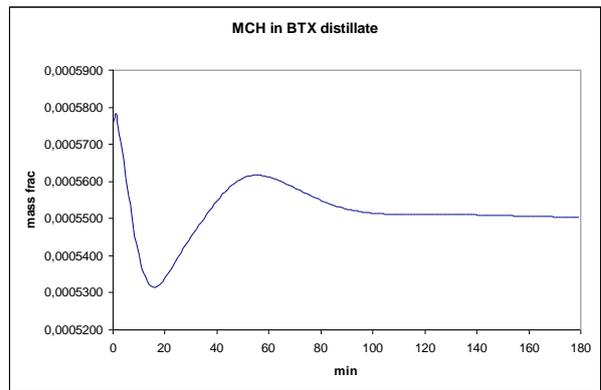
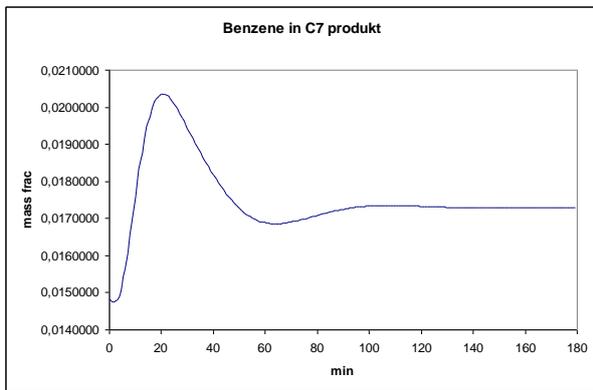
10.6.2 Step in BTX Reflux (21FC558)

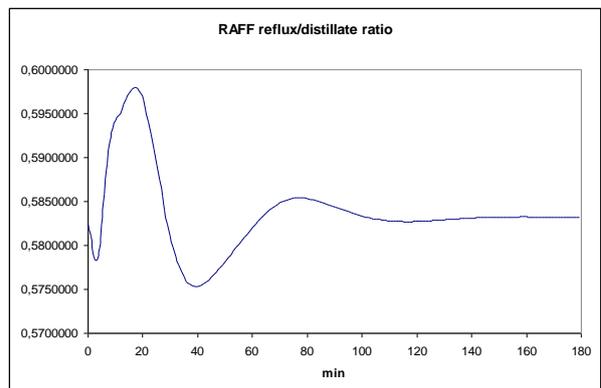
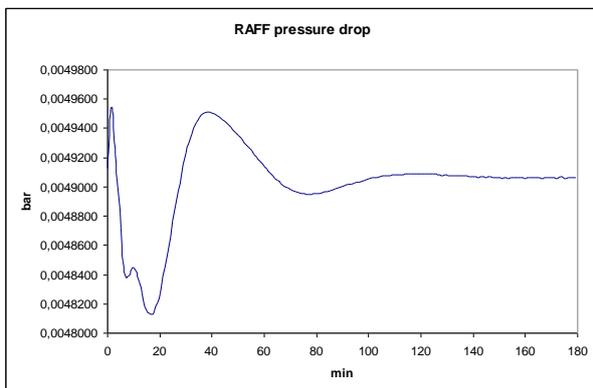
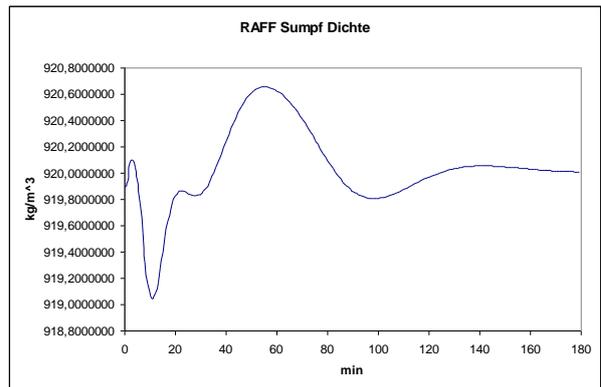
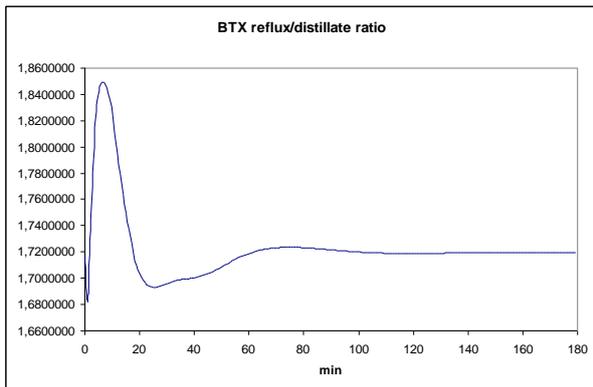
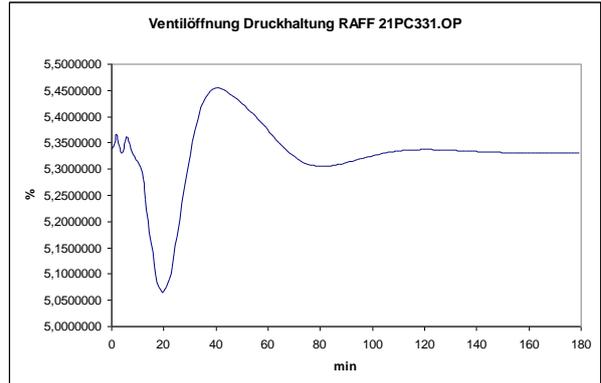
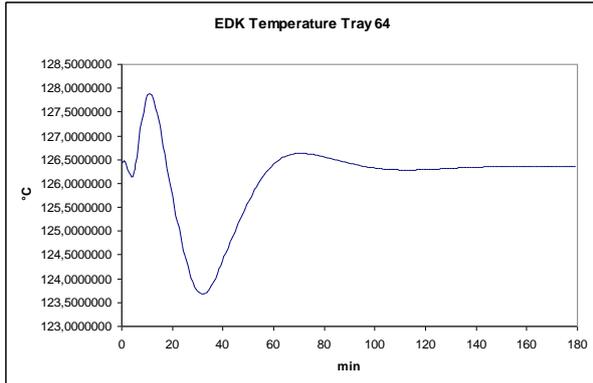
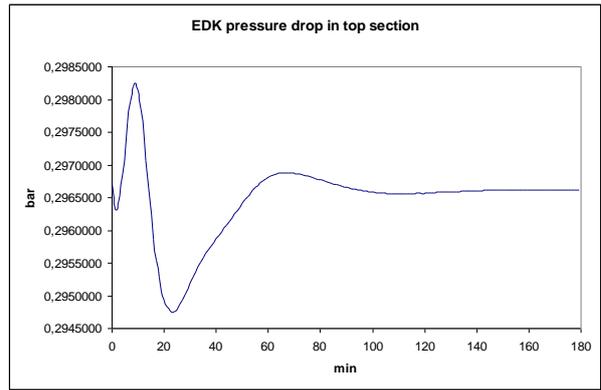
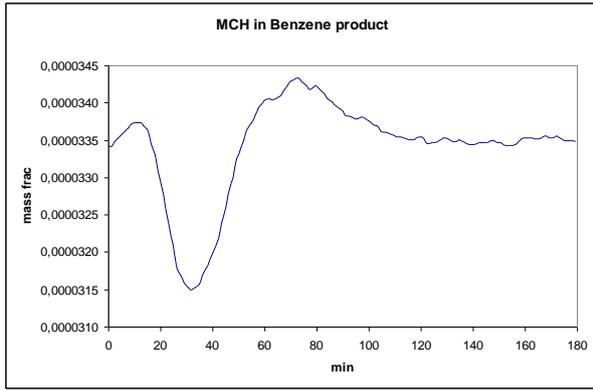




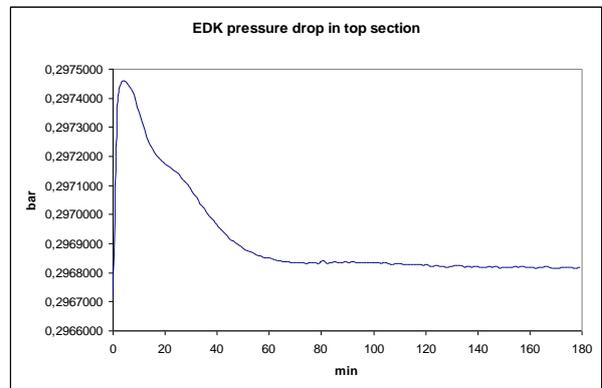
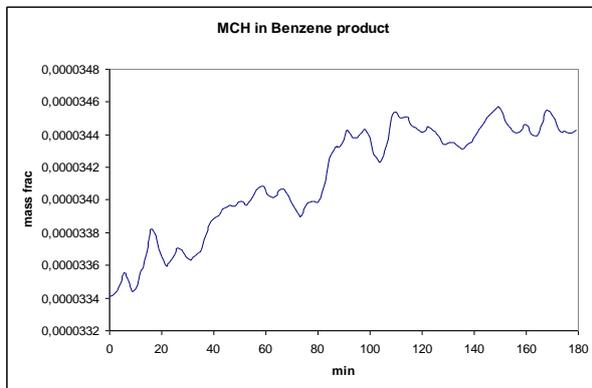
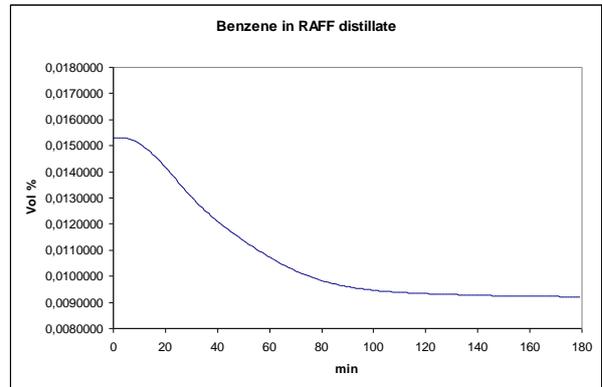
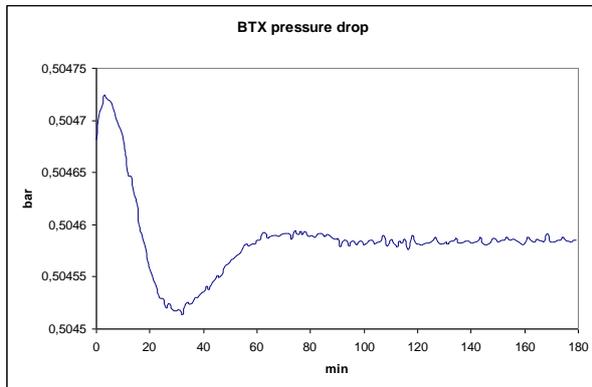
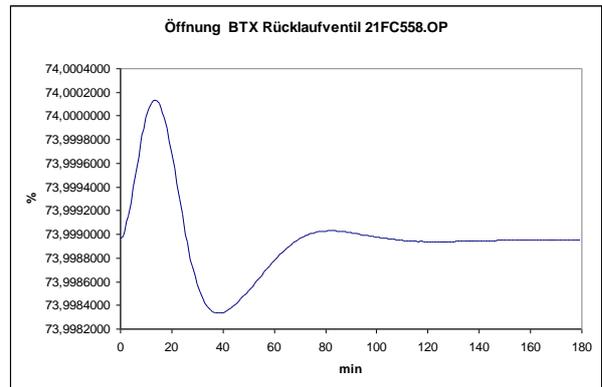
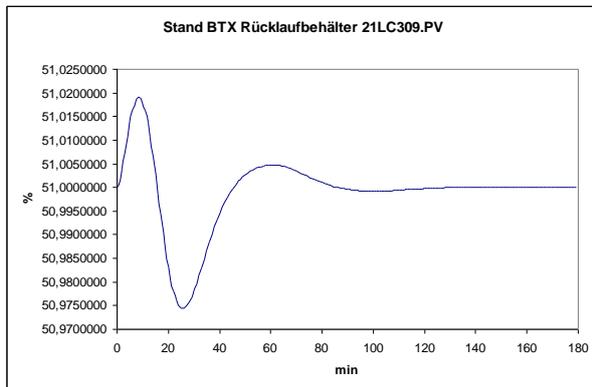
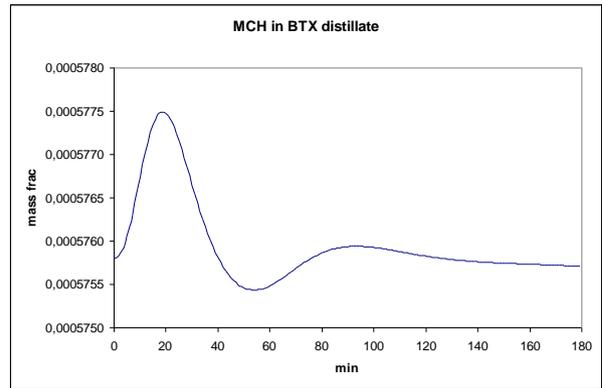
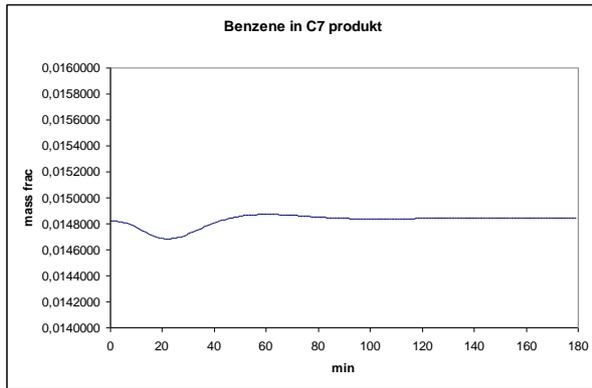


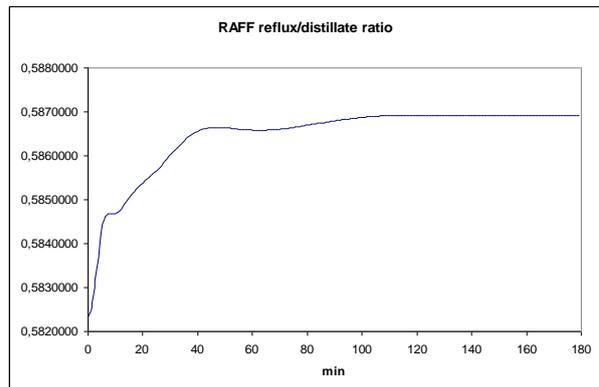
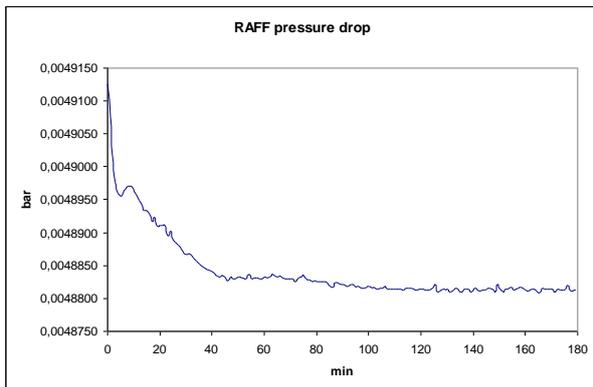
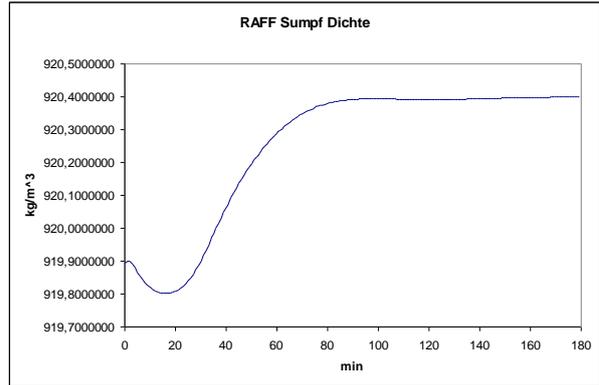
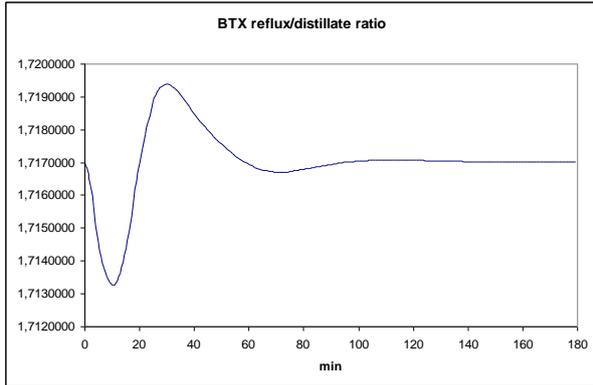
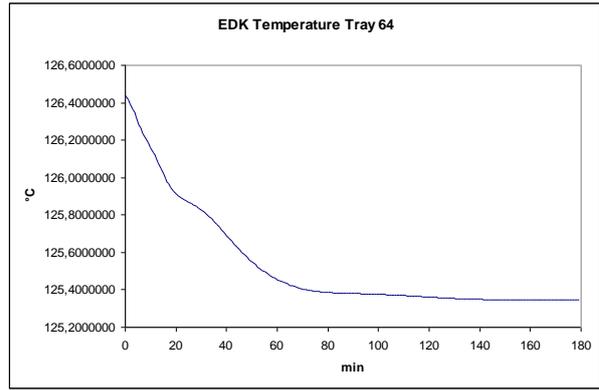
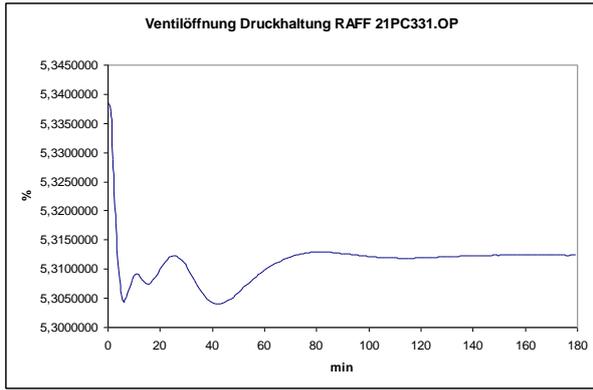
10.6.3 Step Druck in BTX Rücklaufbehälter (21PC335)



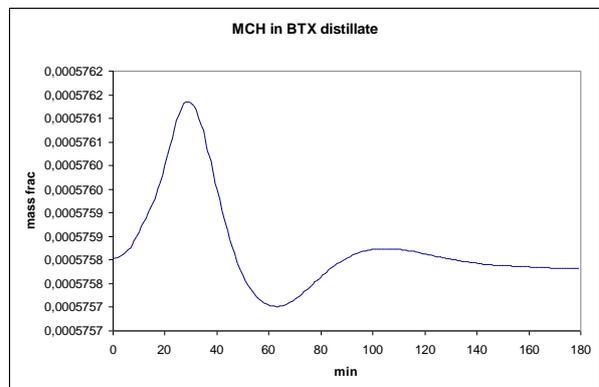
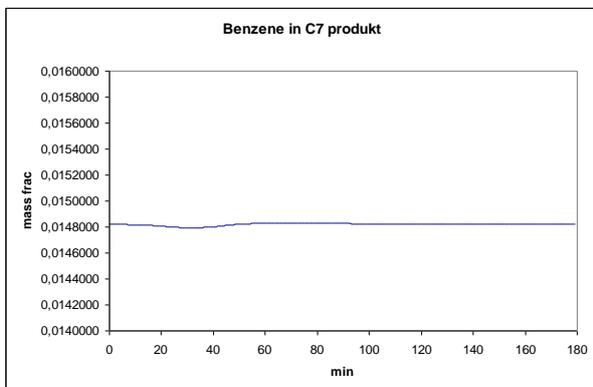


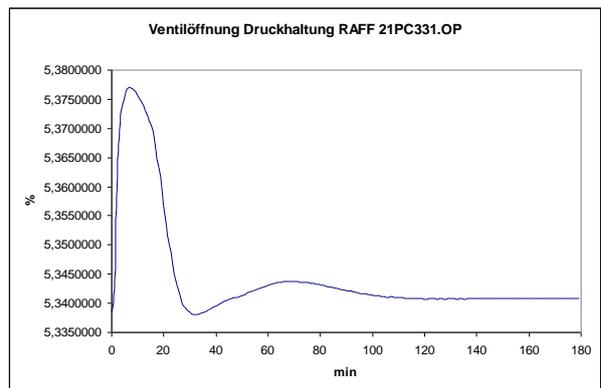
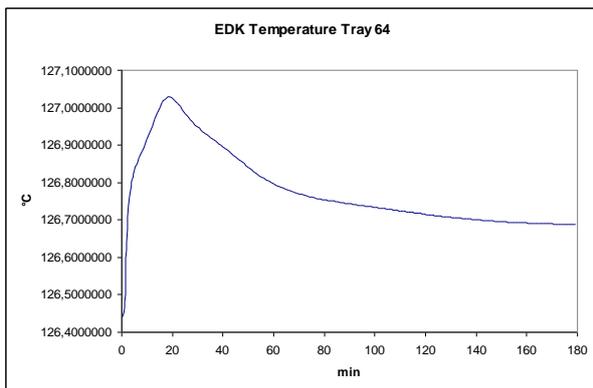
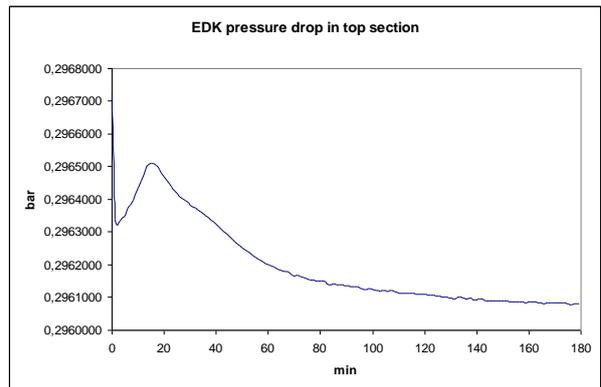
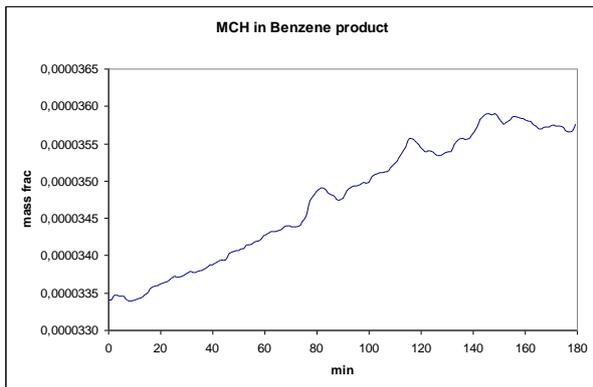
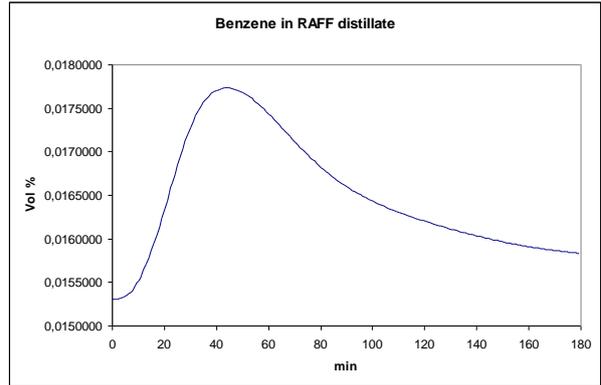
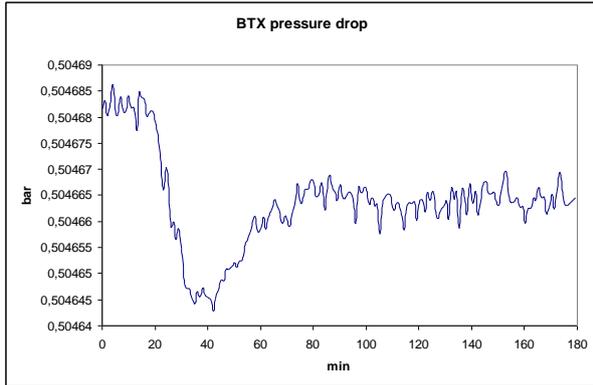
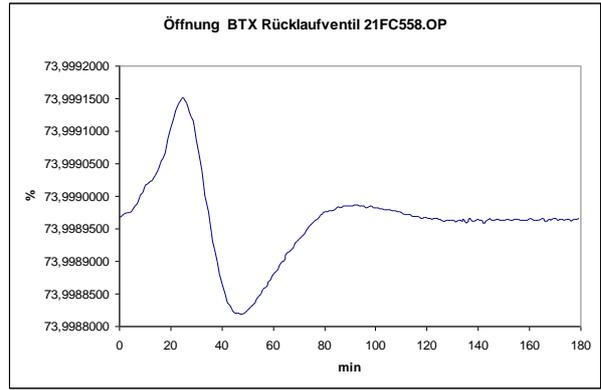
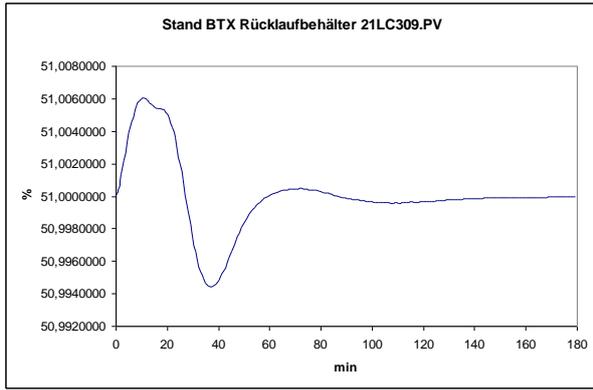
10.6.4 Step Menge NMP in EDK (21FC567)

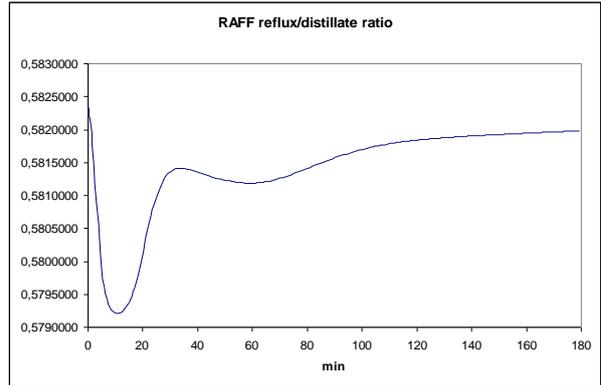
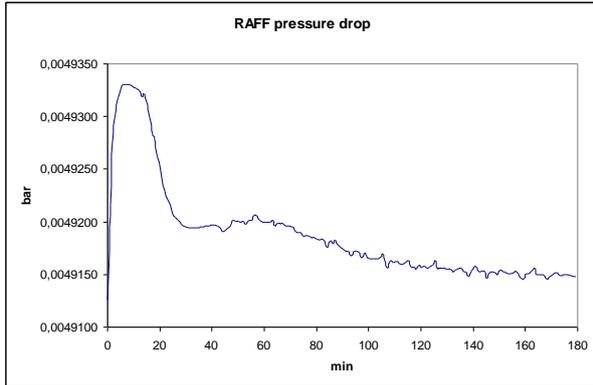
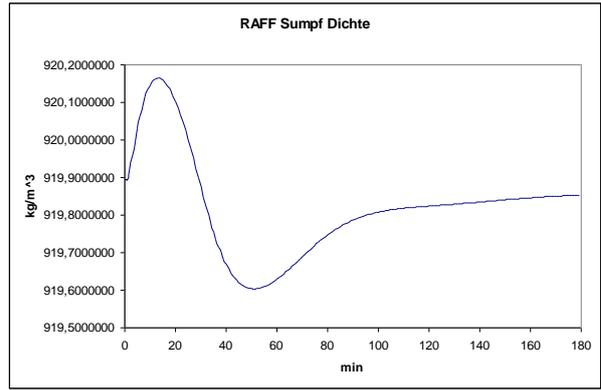
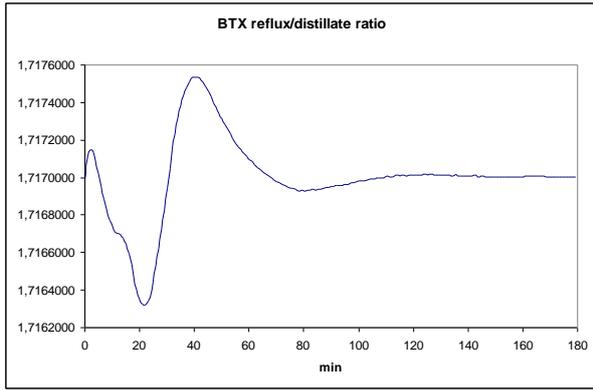




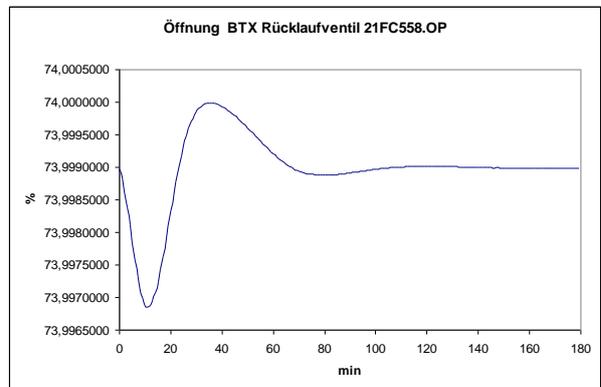
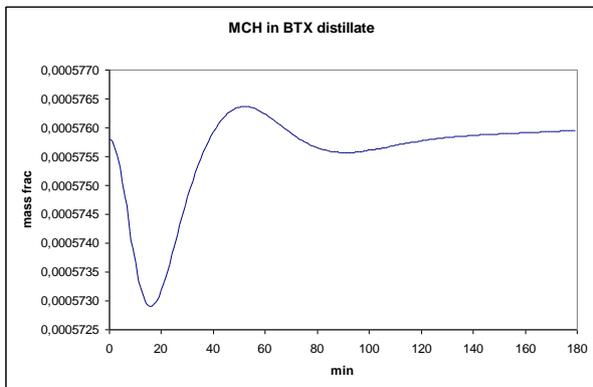
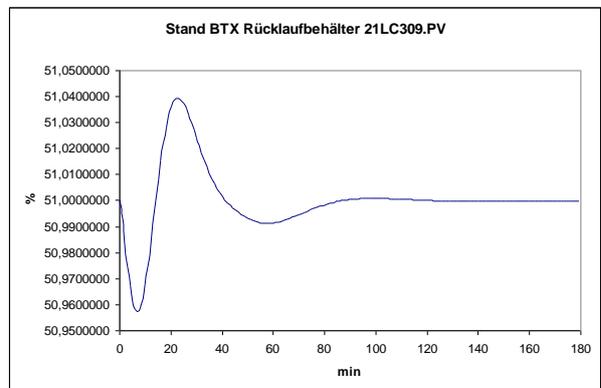
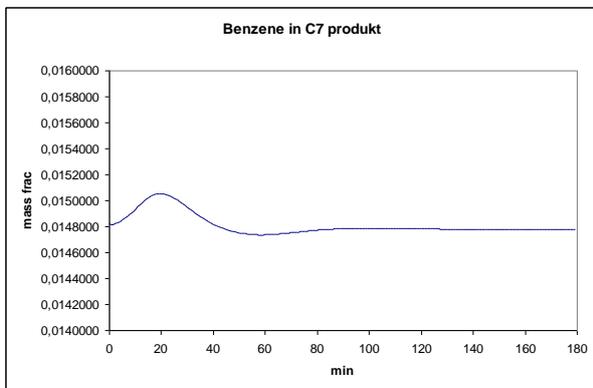
10.6.5 Step Temperatur NMP in EDK (21TC573)

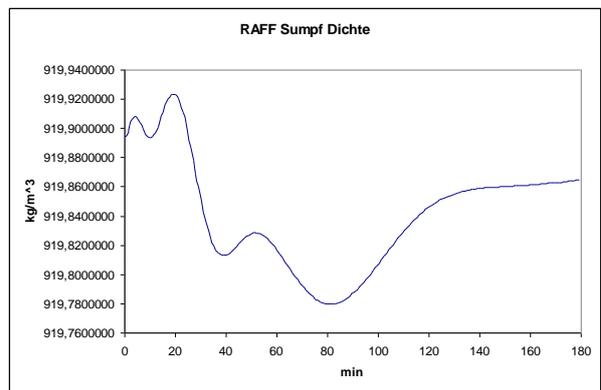
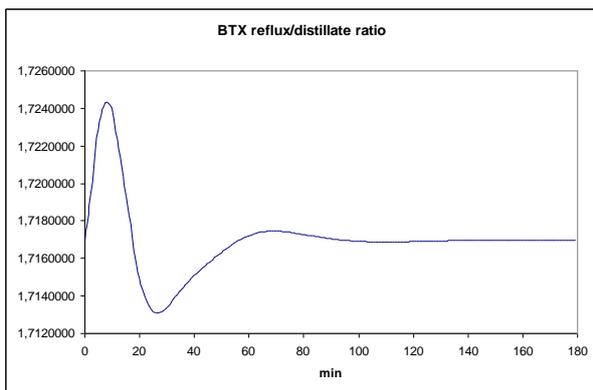
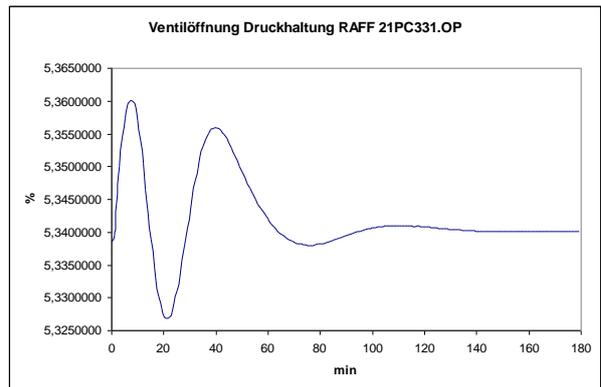
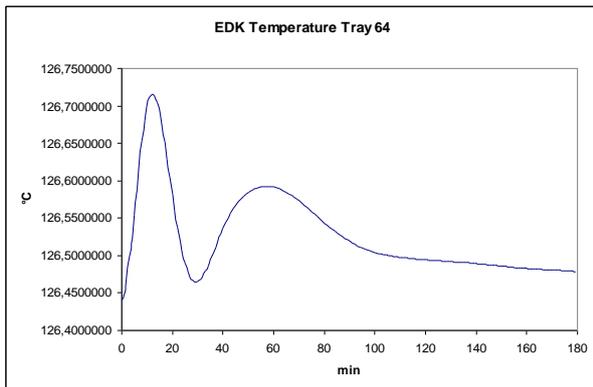
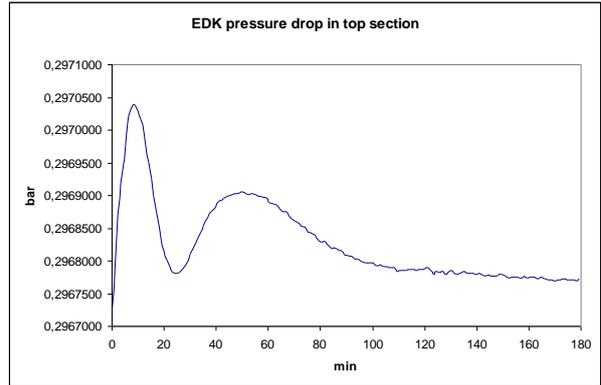
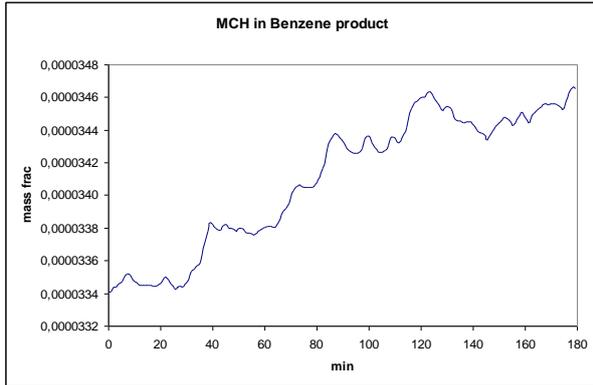
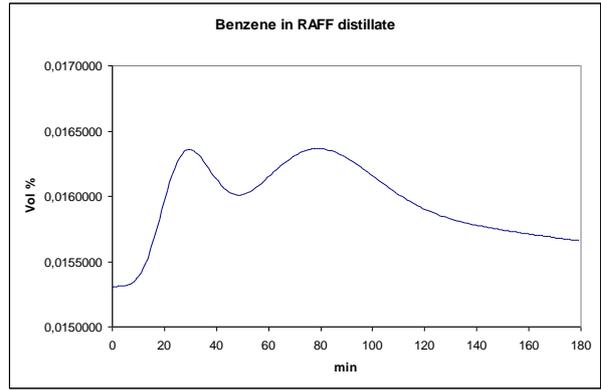
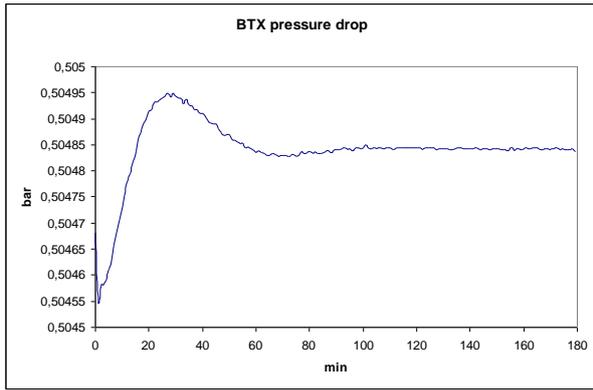


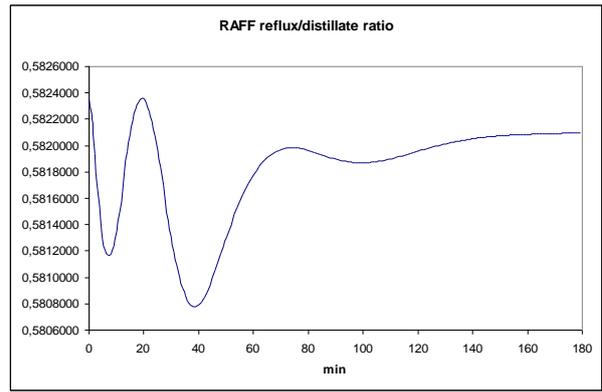
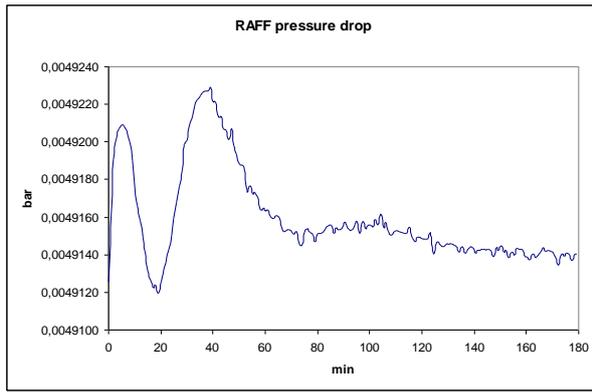




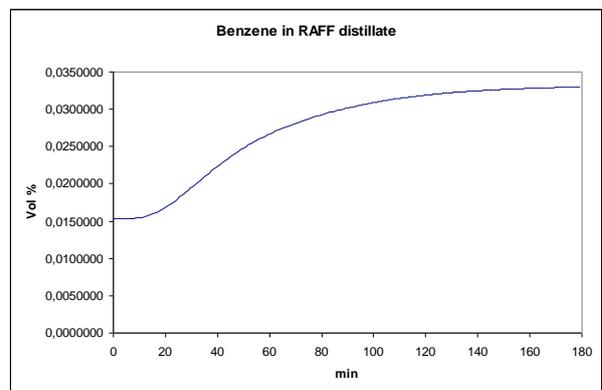
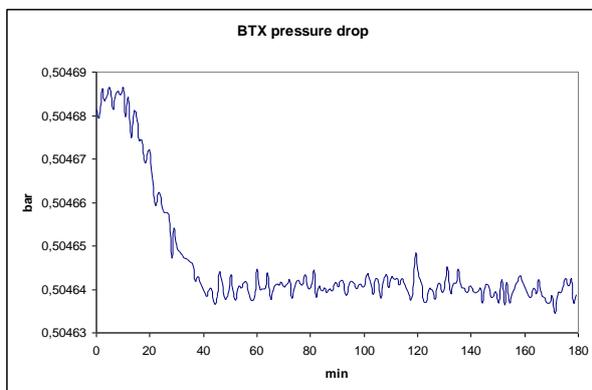
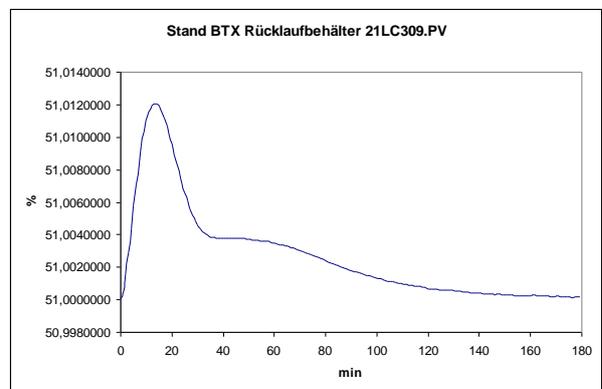
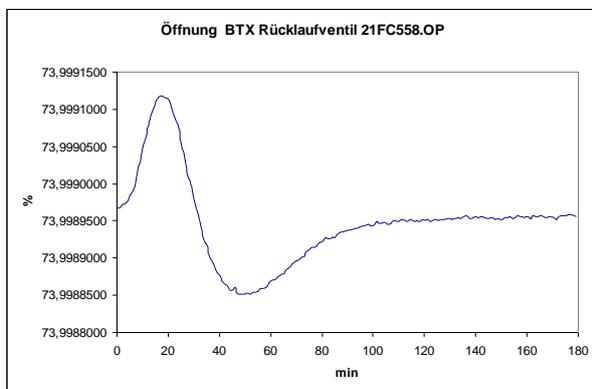
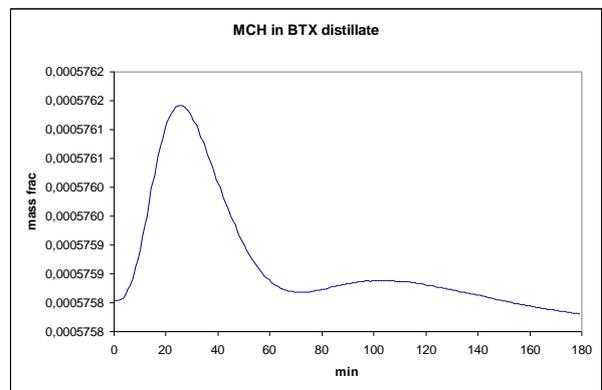
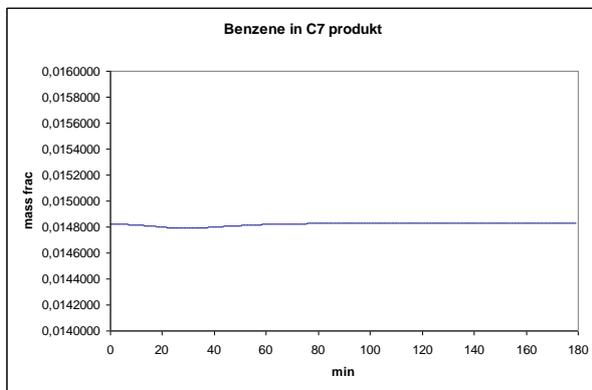
10.6.6 Step Temperatur NMP nach BTX-Vorwärmer E518 (21TC576)

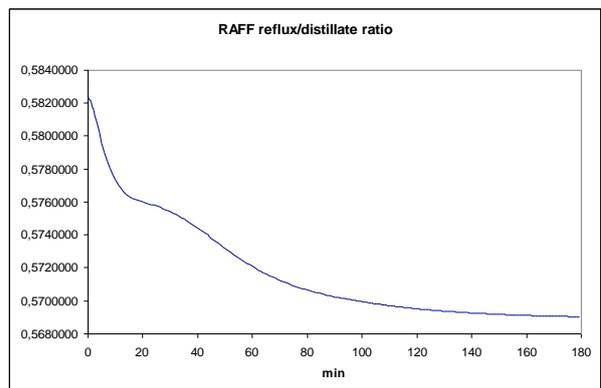
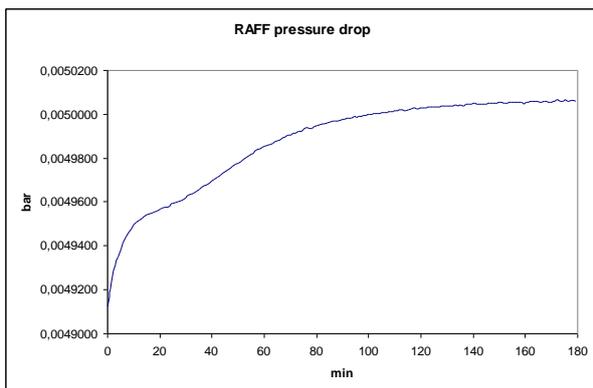
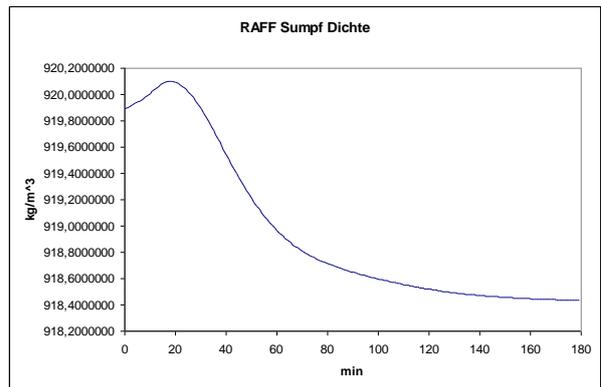
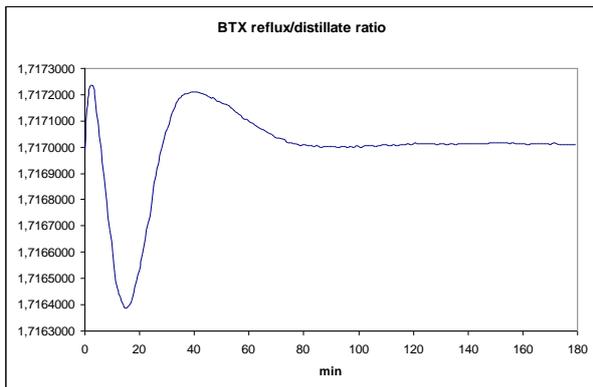
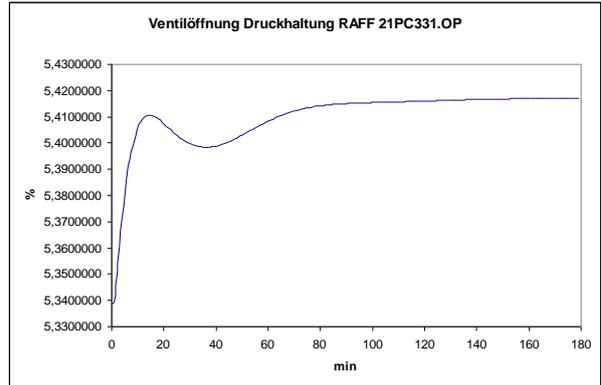
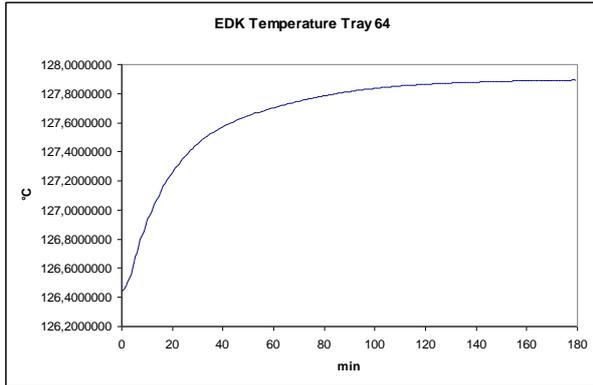
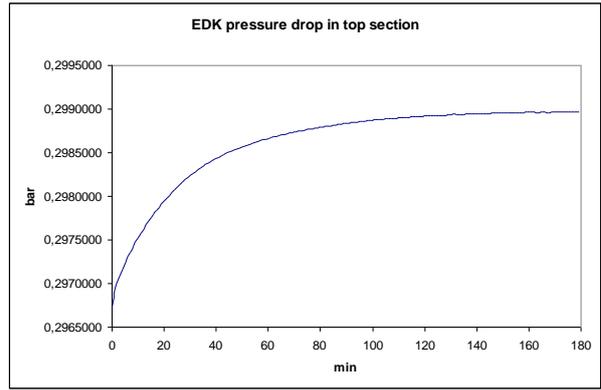
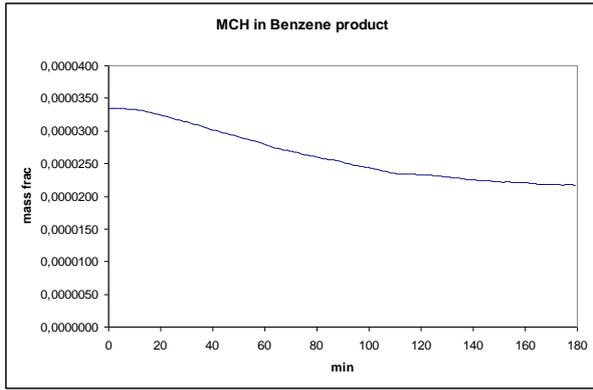




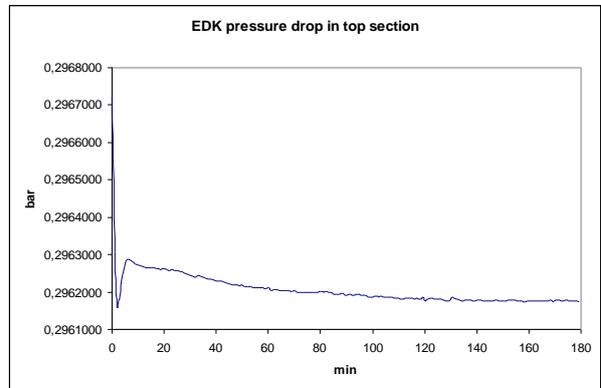
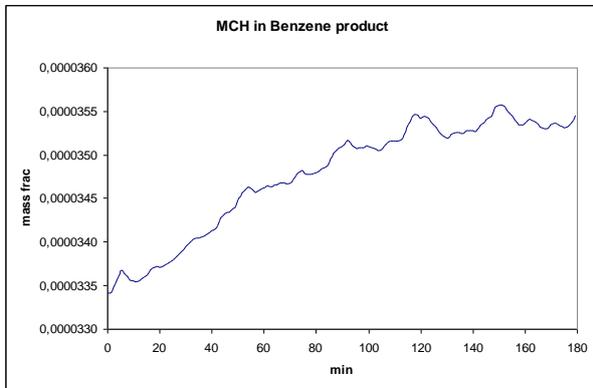
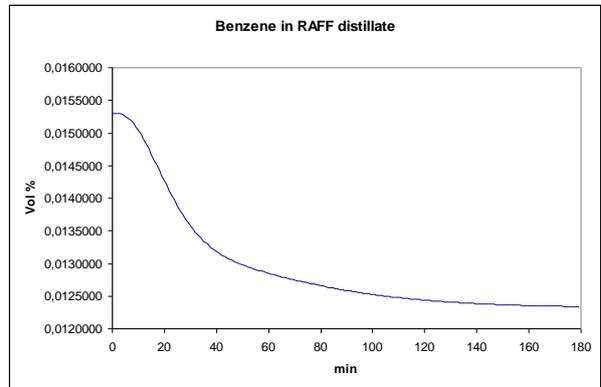
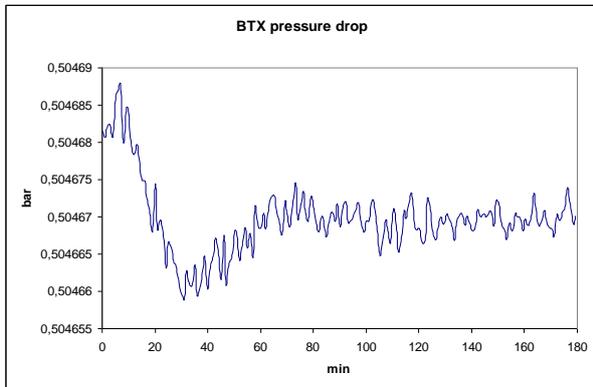
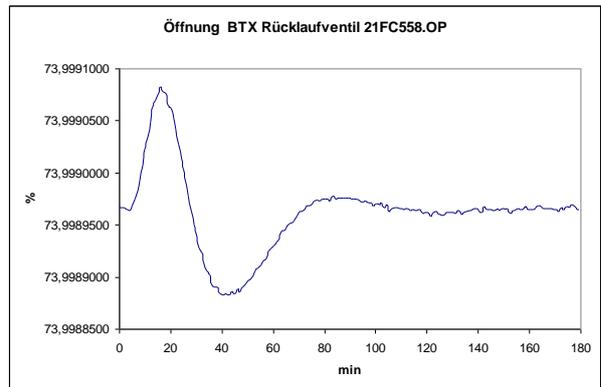
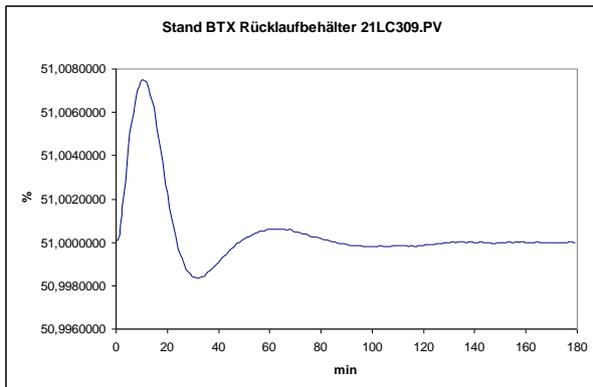
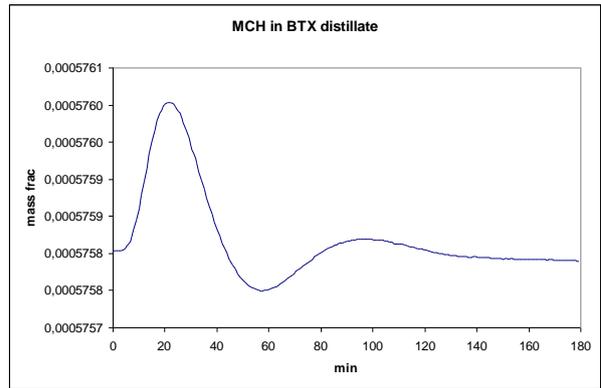
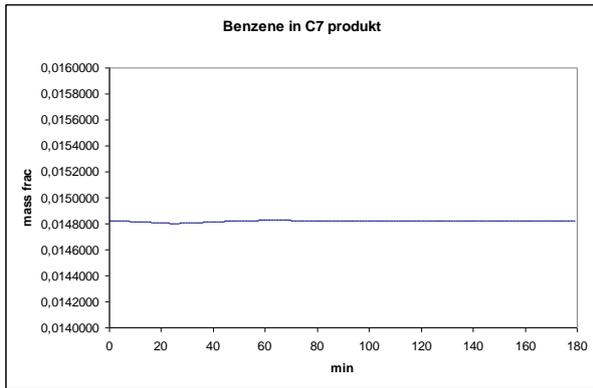


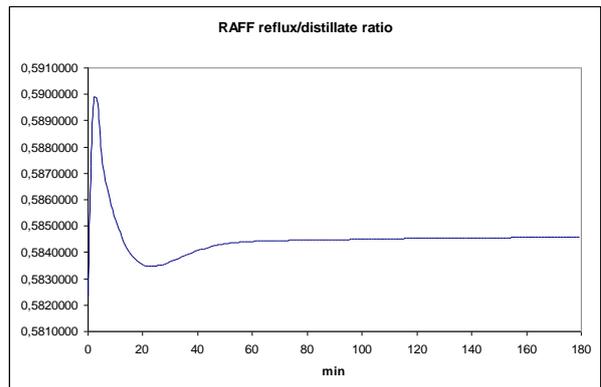
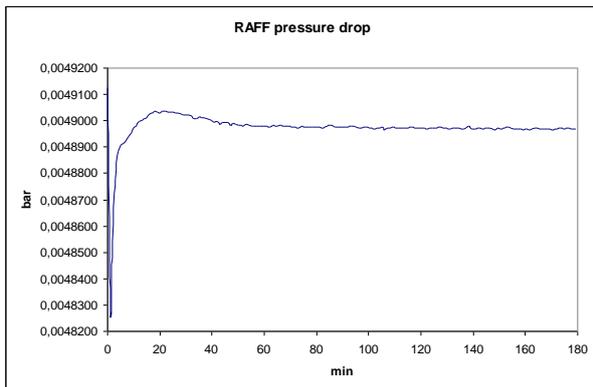
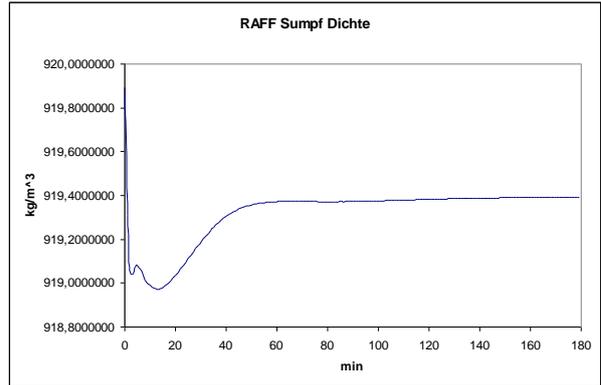
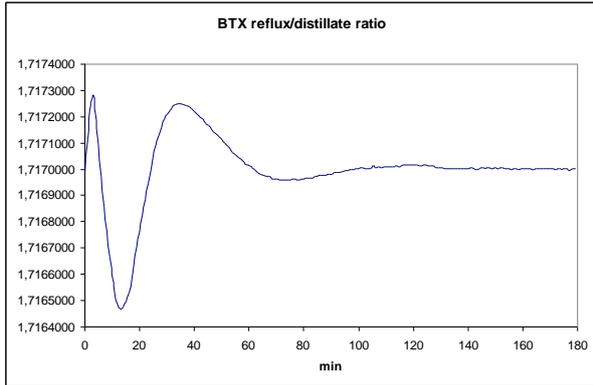
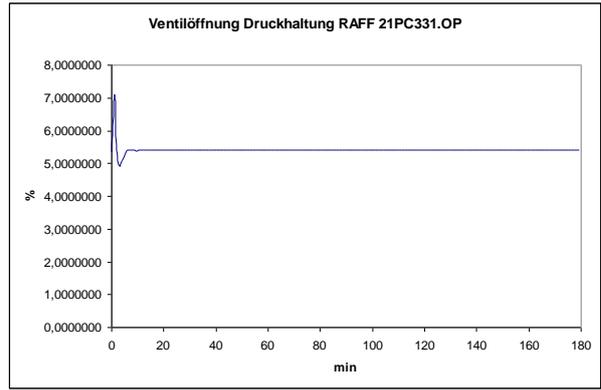
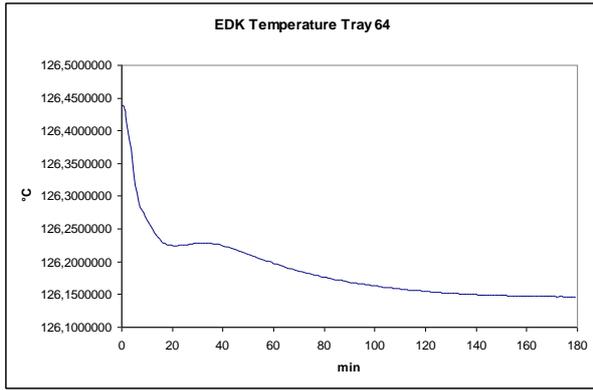
10.6.7 Step Temperatur EDK Sumpf (21TC555)



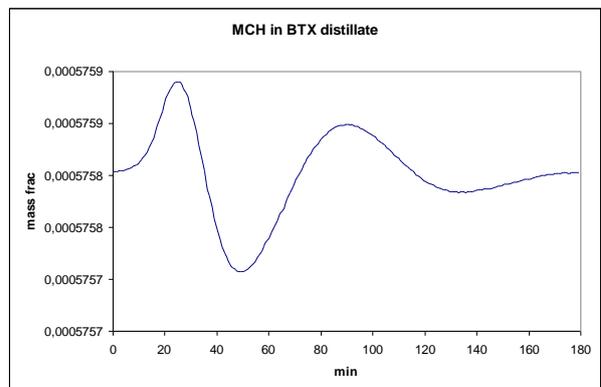
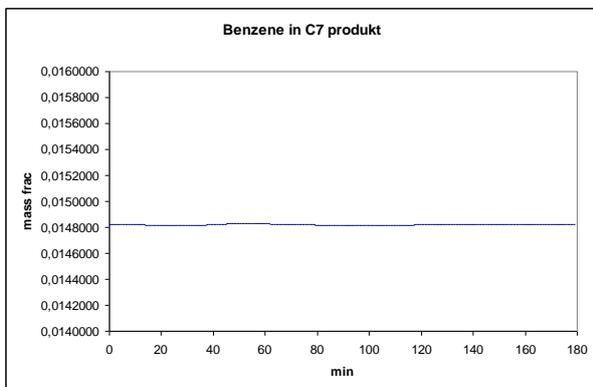


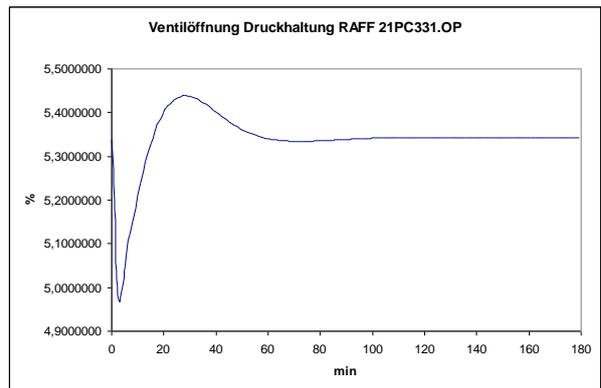
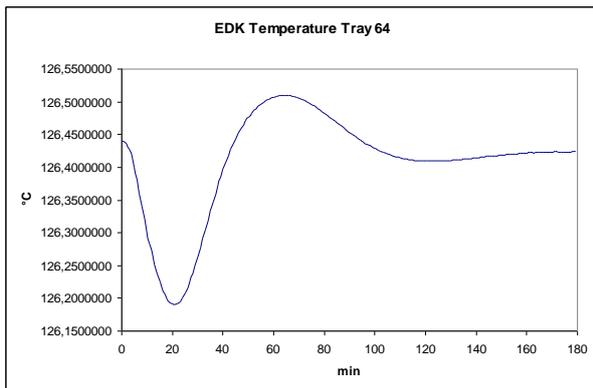
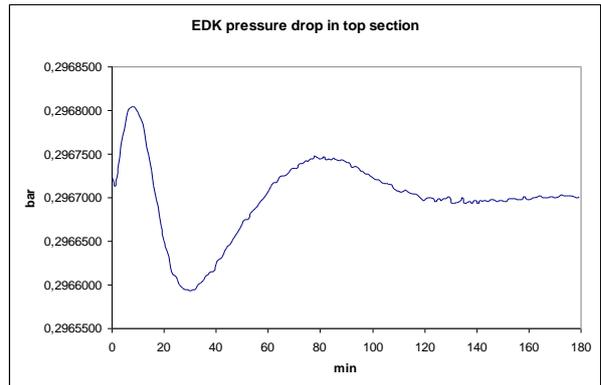
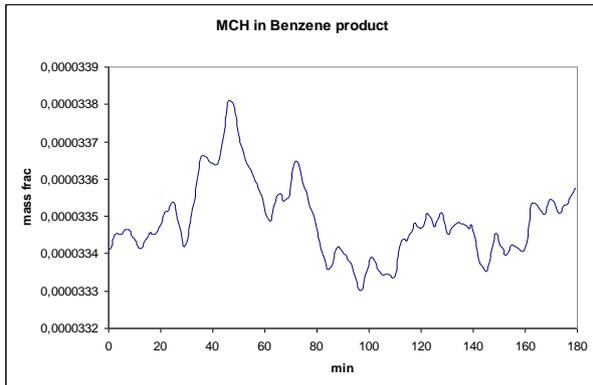
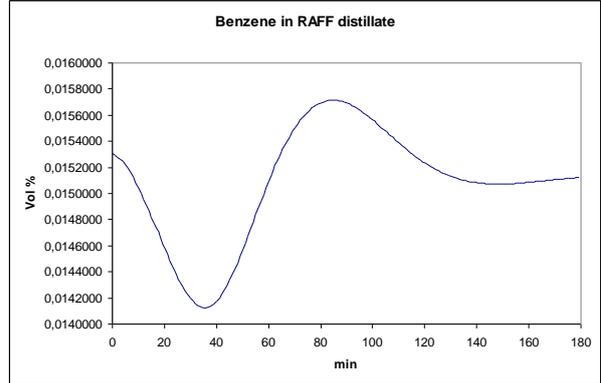
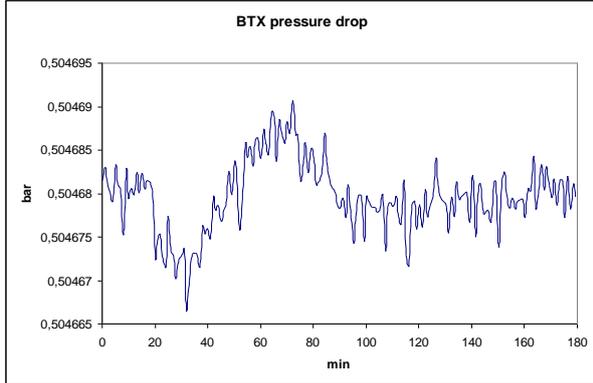
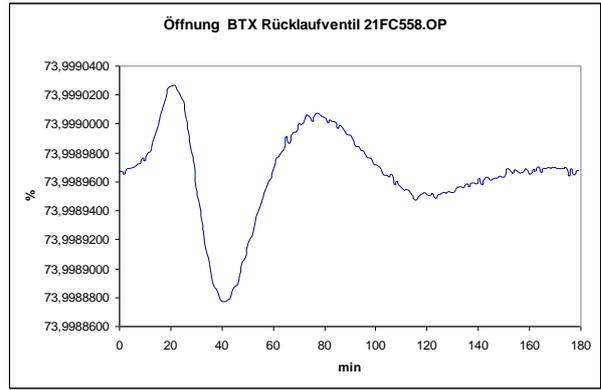
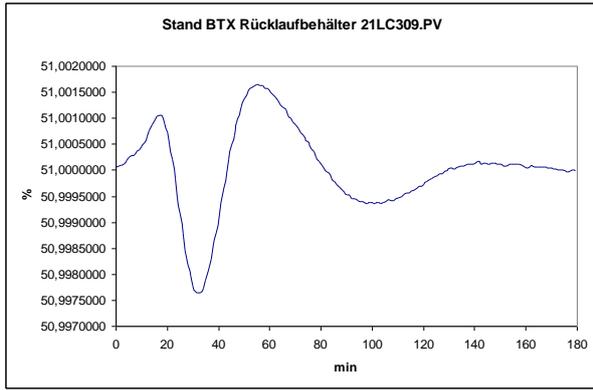
10.6.8 Step Druckhaltung RAFF (21PC331)

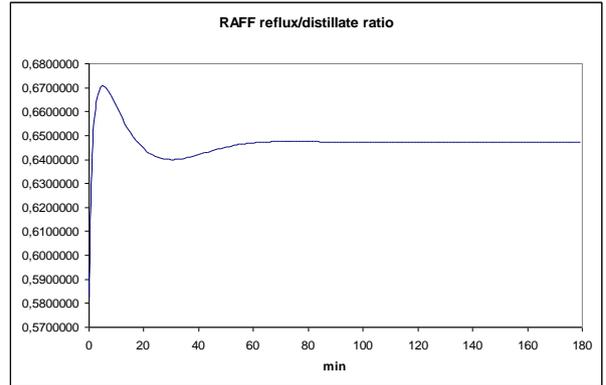
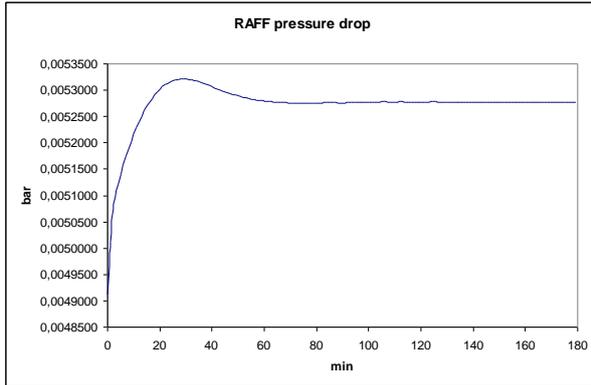
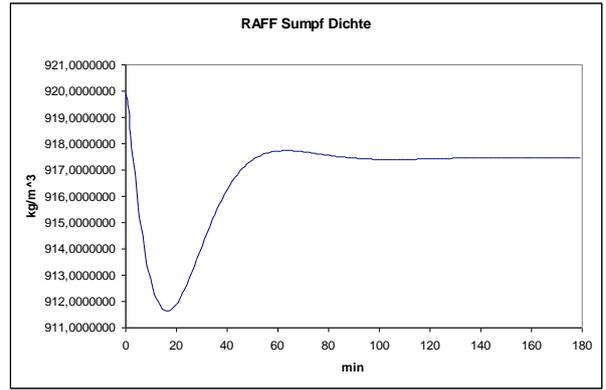
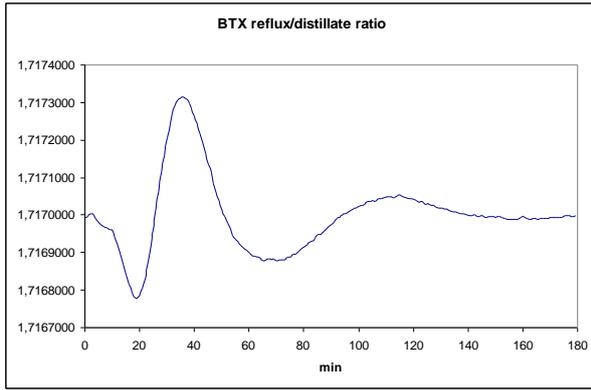




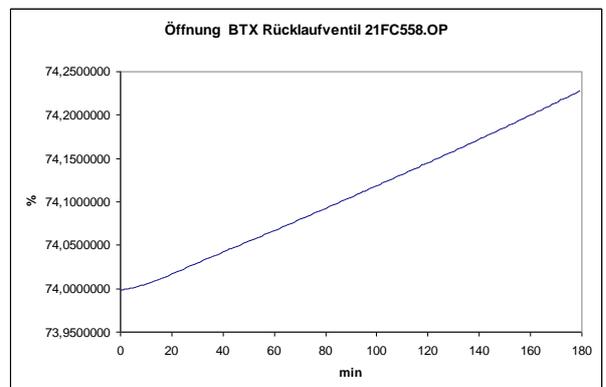
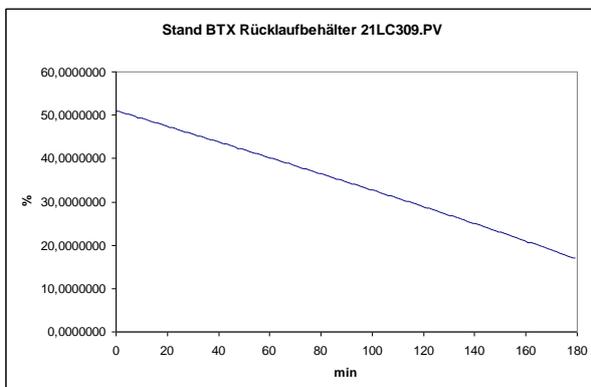
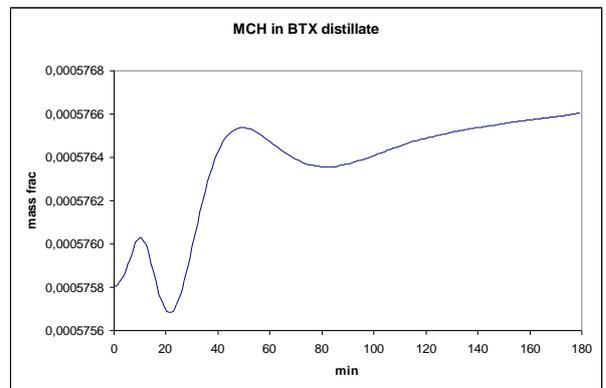
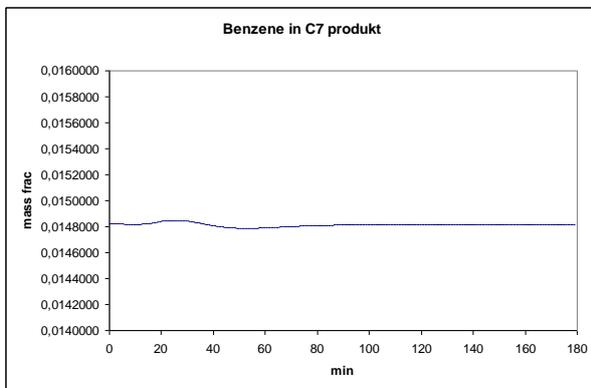
10.6.9 RAFF Reflux (21FC563)

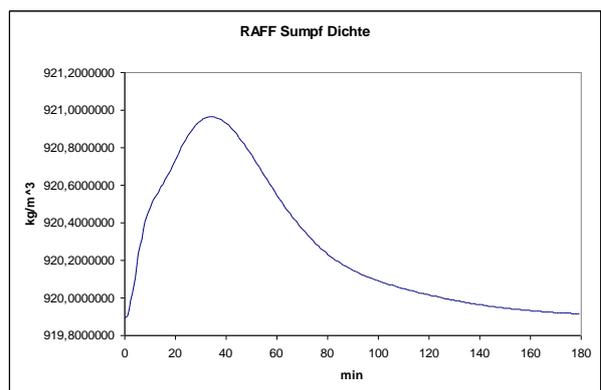
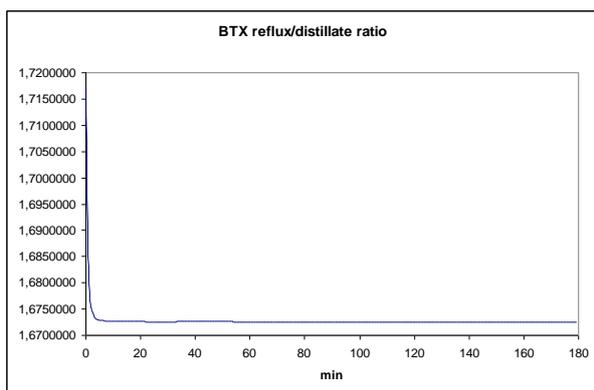
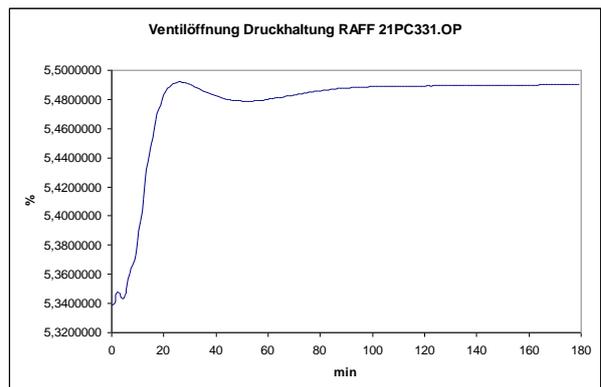
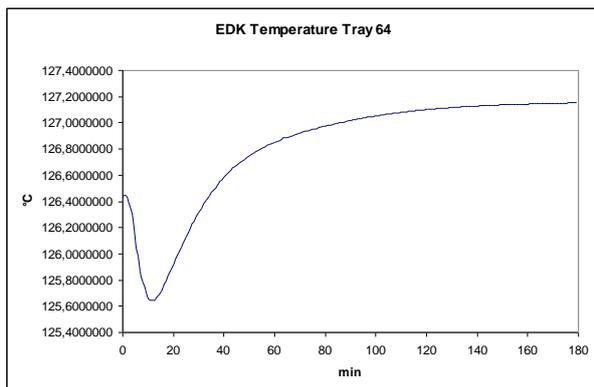
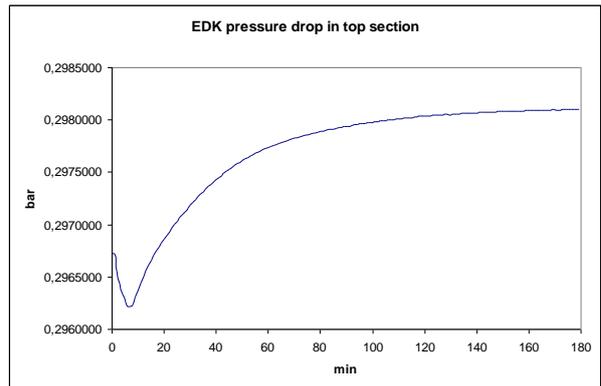
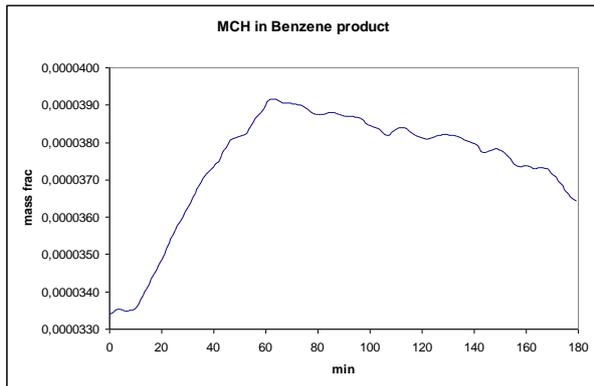
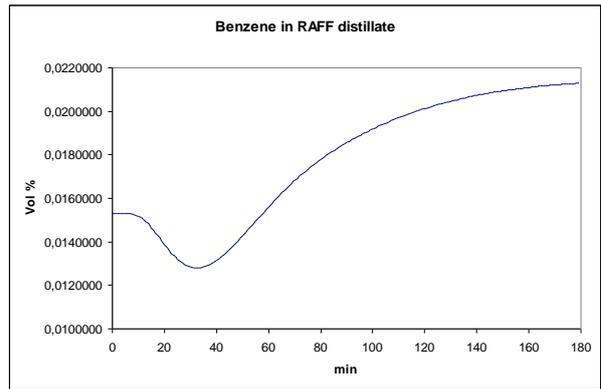
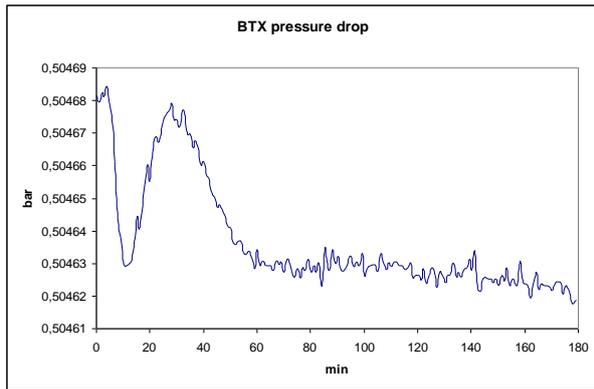


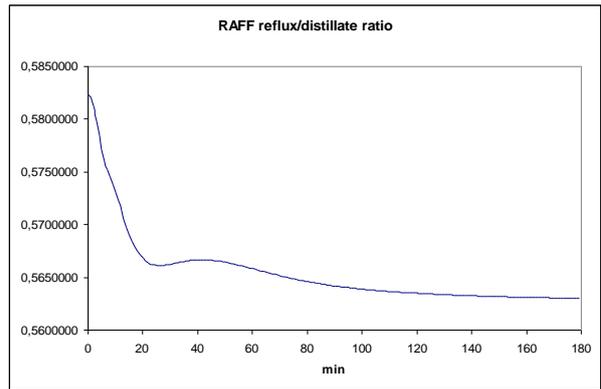
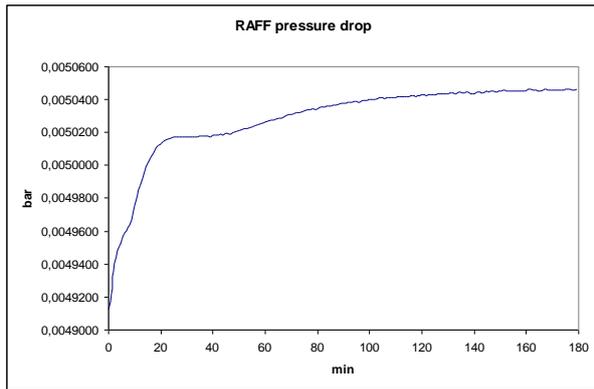




10.6.10 Feed in EDK (21FC557)







10.6.11 Feed RAFF Sumpf (21TC545)

