



REITER ANTON MARKUS, BSc

# Thermodynamische Validierung der Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

**Technische Universität Graz**

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr.techn. WALLEK THOMAS

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Jänner 2012

## Danksagung

Das Gelingen einer Arbeit beruht immer auf der Zusammenarbeit mehrerer Personen. Deshalb möchte ich mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die mich im Laufe meiner Studienzeit und während des Verfassens dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. THOMAS WALLEK für die, in jeder Hinsicht, exzellente Betreuung und Begutachtung der Arbeit bedanken.

Besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. PHILIPP MAIR-ZELENKA für die zahlreichen Gespräche und die exzellente Betreuung während der Arbeit.

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

Großer Dank gilt meinem Freundeskreis, der mir während meines Studiums stets Rückhalt bot, sowie Freude und Spaß bereitete.

Der größte Dank gilt meinen Eltern ANTON und ELISABETH REITER, die mir während meines Studiums stete Wegbegleiter und Ratgeber waren und ohne deren Unterstützung das Studium in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

## Eidesstattliche Erklärung

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

Graz, am .....

.....

Anton Markus Reiter

## Statutory Declaration

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

.....

city, date

.....

Anton Markus Reiter

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Numerische Integration . . . . .	3
2.2	Simplex-Methode . . . . .	4
2.3	NELDER-MEAD-Methode . . . . .	5
2.4	Charakterisierung mittels Realkomponenten . . . . .	8
2.4.1	Arbeiten von HECHT et al. . . . .	8
2.4.2	Arbeiten von ECKERT et al. . . . .	11
2.4.3	Arbeiten von ALBAHRI . . . . .	17
2.5	Analysemethoden . . . . .	21
2.5.1	Dichteanalyse nach ASTM D 1298 . . . . .	21
2.5.2	Siedeanalysen nach ASTM D 2887 . . . . .	22
2.5.3	Siedeanalysen nach ASTM D 2892 - TBP . . . . .	24
2.5.4	Siedeanalysen nach ASTM D 86 . . . . .	26
2.6	Umrechnung von Siedekurven . . . . .	28
2.6.1	Methode von RIAZI-DAUBERT . . . . .	28
2.6.2	Methode von DAUBERT . . . . .	30
2.6.3	Weitere Korrelationen zwischen ASTM D 2887 und ASTM D 86 . . . . .	34
2.7	Berechnungsmodelle . . . . .	36
2.7.1	Trübungspunkt - <i>Cloud Point</i> . . . . .	36
2.7.2	Siedekurven . . . . .	37
2.7.3	Dichte . . . . .	39
2.7.4	PNA-Gehalt . . . . .	41
2.8	Surrogatkomponenten . . . . .	43
2.8.1	Komponentenauswahl und Stoffdaten . . . . .	43
2.8.2	Verteilung der Komponenten . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Durchführung</b>	<b>49</b>
3.1	Algorithmus . . . . .	49
3.1.1	Initialisierung . . . . .	49
3.1.2	Optimierung . . . . .	51
3.1.3	Kontrollstrukturen . . . . .	53

3.1.4	Qualitätsparameter . . . . .	55
3.2	Vergleich von <i>FuelComp</i> mit anderen Arbeiten . . . . .	55
3.3	Aufbereitung der Analysedaten . . . . .	56
3.4	Parameterstudie - Optimierung . . . . .	57
3.4.1	Variation von $n$ . . . . .	59
3.4.2	Variation von $eps$ . . . . .	59
3.4.3	Variation von $step$ . . . . .	61
3.4.4	Variation von $f_\rho$ . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Anwendung von <i>FuelComp</i></b>	<b>67</b>
4.1	Messdaten des Modelldiesels . . . . .	68
4.1.1	Siedeanalysen des Modelldiesels . . . . .	68
4.1.2	Weitere Qualitätskriterien des Modelldiesels . . . . .	75
4.2	Berechnung von drei Ersatzmischungen . . . . .	75
4.2.1	Einstellungen und Parameter für die Ersatzmischungen . . . . .	75
4.2.2	Zusammensetzung der Ersatzmischungen . . . . .	76
4.2.3	Siedekurven der Ersatzmischungen . . . . .	79
4.2.4	Dichtekurven der Ersatzmischungen . . . . .	83
4.2.5	Weitere Qualitätskriterien der Ersatzmischungen . . . . .	87
4.2.6	Auftrennung der Komponenten . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>92</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>94</b>

## Abbildungsverzeichnis

1	Zweidimensionale Optimierung mittels Simplexalgorithmus . . . . .	4
2	Reflexions-, Expansions- und Kontraktionsschritte bei der NELDER- MEAD-Methode . . . . .	7
3	Annäherung der wahren Siedekurve durch eine Treppenfunktion nach HECHT et al. . . . .	10
4	Konstruktion der Intervalle der Optimierungsaufgabe nach ECKERT und VANĚK . . . . .	16
5	Simulation der wahren Siedekurve durch Realkomponenten . . . . .	18
6	Schema der Versuchsapparatur für ASTM D 2892 . . . . .	25
7	Schema des Versuchsapparates für ASTM D 86 . . . . .	27
8	Verwendetes Modell für ASTM D 86 . . . . .	38
9	Fließbild zur Modellentwicklung der ASTM D 86 Apparatur nach ECKERT und VANĚK . . . . .	39
10	Ethyltetrahydronaphthalin . . . . .	41
11	1-Cyclopentyl-4-Phenylheptan . . . . .	42
12	Verteilung der Komponenten geordnet nach Siedetemperatur . . . . .	47
13	Verteilung der Komponenten geordnet nach Dichte . . . . .	48
14	Flussdiagramm von <i>FuelComp</i> . . . . .	50
15	Regressionskurve $T_b(w)$ . . . . .	58
16	Auswirkungen der Variation von $n$ auf <i>Cloud Point</i> , Dichtedifferenz und Rechenzeit . . . . .	60
17	Auswirkungen der Variation von $eps$ auf <i>Cloud Point</i> , Dichtedifferenz und Rechenzeit . . . . .	62
18	Auswirkungen der Variation von $step$ auf Komponentenzahl, <i>Cloud Point</i> , Dichtedifferenz und Rechenzeit . . . . .	63
19	Auswirkungen der Variation von $step$ auf Temperaturdifferenzen bei An- passung an die TBP-Kurve . . . . .	64
20	Auswirkungen der Variation von $f_\rho$ auf <i>Cloud Point</i> , Dichtedifferenz und Rechenzeit . . . . .	65
21	ASTM D 86 - Kurvenvergleich - Analysedaten . . . . .	70
22	TBP - Kurvenvergleich - Analysedaten . . . . .	74
23	ASTM D 86 - Kurvenvergleich - Analysedaten und Ersatzmischungen . . . . .	81

24	Vergleich TBP-Kurven des Modelldiesel mit TBP-Kurven von Ersatzmischung 1 . . . . .	84
25	Dichteentwicklung für die Ersatzmischungen . . . . .	86
26	Momenante Dampfphasenzusammensetzung während Destillation nach ASTM D 86 . . . . .	89
27	Verdampfter Anteil der jeweiligen Komponente während Siedeanalyse nach ASTM D 86 . . . . .	90
28	Verlauf der Aktivitätskoeffizienten während der Siedeanalyse nach ASTM D 86 . . . . .	91



## Tabellenverzeichnis

1	Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Dichte . . . . .	22
2	Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit von ASTM D 2887 . . . . .	23
3	Abweichungen der Siedetemperaturen von Aromaten . . . . .	24
4	Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Temperaturen einer Siede- analyse nach ASTM D 86 . . . . .	27
5	Allgemeiner Gültigkeitsbereich der RIAZI-DAUBERT Korrelationen . . . . .	29
6	RIAZI-DAUBERT Korrelation zwischen ASTM D 86 und TBP . . . . .	29
7	RIAZI-DAUBERT Korrelation zwischen ASTM D 2887 und ASTM D 86 . . . . .	31
8	DAUBERT Korrelation zwischen ASTM D 86 und TBP . . . . .	32
9	DAUBERT Korrelation zwischen ASTM D 2887 und TBP . . . . .	33
10	DAUBERT Korrelation zwischen ASTM D 2887 und ASTM D 86 . . . . .	34
11	Parameter der Korrelation für Jet- und Dieselmotoren . . . . .	35
12	Reproduzierbarkeit der Siedekurve ASTM D 86 nach der Umrechnung . . . . .	35
13	Gewählte Realkomponenten . . . . .	44
14	Parameterüberprüfung . . . . .	59
15	Mittlere Abweichungen der ASTM D 86 Siedekurven zu EN ISO 3405 . . . . .	71
16	Messdaten zur Siedekurve EN ISO 3405 des Modelldiesels . . . . .	72
17	Messdaten zum Modelldiesel . . . . .	75
18	Einstellungen für die Ersatzmischungen . . . . .	76
19	Zusammensetzung der Ersatzmischungen . . . . .	77
20	PNA-Analyse der Ersatzmischungen . . . . .	79
21	Ergebnisse zur Siedekurve nach ASTM D 86 für die Ersatzmischungen . . . . .	80
22	Mittlere Abweichungen der für die Ersatzmischungen berechneten ASTM D 86 Siedekurven zu EN ISO 3405 . . . . .	82
23	Dichten für die Ersatzmischungen . . . . .	85
24	Weitere Ergebnisse für die Ersatzmischungen . . . . .	87

## Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung des schwer zu charakterisierenden Vielstoffgemisches Dieselkraftstoff mit einem Satz realer Komponenten, das sind chemische Verbindungen, deren Anzahl wesentlich kleiner ist als die tatsächliche Komponentenanzahl des Dieselkraftstoffs.

Zur Zeit erfolgt die Beschreibung von Kohlenwasserstofffraktionen üblicherweise mit dem Pseudokomponentenansatz, wobei der Kraftstoff mit willkürlich, mittels empirischen Korrelationen definierten Komponenten beschrieben wird. Die Validierung der Ersatzmischung aus realen Komponenten erfolgt durch Vergleich der berechneten Qualitätskriterien und Siedekurven mit den Messdaten des realen Dieselkraftstoffs. Als Qualitätskriterien werden hierbei Dichte, *Cloud Point*, Elementaranalyse, Heizwert und ein Teil der PNA-Analyse verwendet.

Die Berechnung der Ersatzmischung erfolgt dabei mit dem entwickelten Programm *FuelComp* in welchem mittels Optimierungsrechnung die Zusammensetzung der Ersatzmischung bestimmt wird. In der dazu verwendeten Optimierungsfunktion erfolgt die Anpassung der Siedekurve, der Dichte und optional auch die des PNA-Gehalts der Ersatzmischung an die Messdaten des Dieselkraftstoffs. Zur Anpassung der Siedekurve wird eine TBP-Kurve verwendet, wobei hier von der Annahme der idealen Trennung der Komponenten ausgegangen wird.

Zur Validierung dieses Ansatzes werden für den verwendeten Modelldiesel drei unterschiedliche Ersatzmischungen mit ca. 20 realen Komponenten bestimmt und deren Ergebnisse mit den Messdaten des Modelldiesels verglichen. Im Rahmen dieser Berechnungen wurde festgestellt, dass es schwierig ist, den PNA-Gehalt mit den verwendeten Komponenten richtig zu modellieren. Insbesondere bei der Berechnung der Dichte mittels *mod. RACKETT-Equation* mit CHUEH-PRAUSNITZ-Mischungsregel weist die Ersatzmischung einen sehr hohen Anteil an *n*-Alkanen auf. Trotz der stark unterschiedlichen Zusammensetzungen der Ersatzmischungen liefern alle drei beinahe idente Siedeverläufe. Bei der Berechnung der Siedeverläufe wurde im Vergleich zu den Messdaten jeweils eine zu hohe Temperatur vorhergesagt. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Effekt durch ein zu einfaches Modell der Versuchsanordnung verursacht wird. Bezüglich Elementaranalyse und Heizwert konnte festgestellt werden, dass für eine erfolgreiche Wiedergabe des Heizwerts die Elementaranalyse des Diesels richtig beschrieben sein muss. Obwohl sich für zwei der drei Ersatzmischungen die Zusammensetzung kaum

ändert, weist deren *Cloud Point* sehr große Unterschiede auf. Da dieser ein sehr wichtiges Qualitätskriterium ist, wäre zu prüfen, ob der *Cloud Point* nicht in die Optimierungsfunktion aufgenommen werden soll.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, das schwer zu charakterisierende Vielstoffgemisch Diesel mit einem Satz realer Komponenten, deren Anzahl wesentlich kleiner ist als die tatsächliche Komponentenanzahl des Dieseldieselkraftstoffs, zu beschreiben. Diese Ersatzmischung weist ähnliche Eigenschaften wie die ursprüngliche Mischung, deren Zusammensetzung nicht bekannt ist, auf. Mit diesem Ansatz ist es möglich, auf Basis global vermessener Eigenschaften von Dieseldieselkraftstoff eine Ersatzmischung mit bekannter Zusammensetzung zu bestimmen. Anhand dieser Ersatzmischung können mittels thermodynamischer Berechnungen diverse Qualitätskriterien und Stoffeigenschaften des Diesels berechnet werden.

## Abstract

The aim of this thesis is the characterisation of the complex multicomponent mixture diesel fuel with a set of real chemical components whose number is significantly lower than the real number of components.

The state of the art in the field of characterising multicomponent hydrocarbon mixtures is the pseudocomponent approach. In this model arbitrary components are defined to describe the mixture whereat the properties are retrieved by empirical correlations. The validation of the new approach using real components is carried out through the comparison of calculated quality criteria to measured data of diesel fuel. Quality criteria used are density, cloud point, elementary analysis, heating value as well as a part of the PNA-analysis.

The calculation of the substitute mixture is done by the developed algorithm *Fuel-Comp* solving an optimisation problem which yields the composition of the substitute mixture. In the optimisation problem the composition of the substitute mixture is adjusted to fit a boiling curve, the density and optionally the PNA-analysis. For fitting the boiling curve a TBP-curve is used, whereat ideal separation of the components is assumed.

For the validation of the described approach three different substitute mixtures, containing about 20 components, for one diesel fuel are calculated. Through comparison of calculated quality criteria and corresponding analysis data it could be shown that it is difficult to obtain an accurate PNA-content in the substitute mixture. In calculations where the modified RACKETT equation with CHUEH-PRAUSNITZ mixing rule is used to calculate the density during optimisation the substitute mixture yields a very high content of *n*-Alkanes. Although the composition of the three substitute mixtures differs strongly the boiling curves are almost identical. Compared to the analytically determined boiling curve the calculated curves predict a higher temperature than detected. Hereby it cannot be eliminated that this effect occurs due to the simple model used to describe the real device. Concerning elementary analysis and heating value it is shown that it is necessary to describe the elementary analysis accurately because deviations in the elementary analysis go hand in hand with deviations of the heating value between calculated and measured values. Two of three substitute mixtures exhibit similar compositions although the cloud point differs strongly. Due to the fact that the cloud point is a very important quality criterion it is necessary to check if it has to be included in

the optimisation problem.

Within this thesis it is shown that it is possible to characterise the complex multi-component mixture diesel fuel with a set of real components whose number is much lower than the real number of components. The substitute mixture shows similar properties as the complex multicomponent hydrocarbon mixture diesel fuel, whose composition is not known. With the approach summed up in the algorithm *FuelComp* it is possible to determine a substitute mixture with known composition only based on some globally measured properties. On basis of a substitute mixture thermodynamic models can be used for the calculation of quality criteria of diesel fuel.

## 1 Einleitung

Diesel leistet einen wichtigen Beitrag um die Weltwirtschaft voranzutreiben und den Lebensstandard zu verbessern. Er dient beispielsweise dem Transport diverser Güter, der Mobilität vieler Menschen und auch der Erzeugung von elektrischem Strom, um nur wenige der vielfältigen Verwendungszwecke dieses Kohlenwasserstoffgemisches zu erwähnen [9].

Rohöl stellt den Ausgangsstoff für Diesel dar, und dessen Charakterisierung erfolgt zur Zeit mit dem empirischen Pseudokomponentenansatz. Hierbei werden Komponenten willkürlich mittels Korrelationen definiert und damit das Rohöl, sowie die daraus produzierten Fraktionen beschrieben. Eine chemische Information über die genaue Zusammensetzung der Fraktionen ist hierbei nicht zugänglich, da Rohöl und auch Diesel aus mehreren 1000 chemischen Substanzen [9] bestehen.

Zur Berechnung diverser Stoffeigenschaften auf fundierter thermodynamischer Basis ist jedoch die Kenntnis der vorkommenden Komponenten und deren Anteil in der Mischung notwendig. Für die tausenden Komponenten im Diesel ist es nicht möglich, eine genaue Zusammensetzung zu bestimmen wobei diese für jeden Diesel unterschiedlich ist. Daher wird in dieser Arbeit ein Ansatz entwickelt, mit dem es möglich ist, Diesel mit wenigen realen Komponenten, sogenannten Surrogatkomponenten, auf Basis global vermessener Eigenschaften zu beschreiben. Für diese Ersatzmischung mit einer stark reduzierten Anzahl an Komponenten werden diverse Eigenschaften bestimmt und mit den Messdaten des zu charakterisierenden Diesels verglichen.

**Das Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung des schwer zu charakterisierenden Vielstoffgemisches Dieselmotorkraftstoff mit einem Satz realer Komponenten, das sind chemische Verbindungen, deren Anzahl wesentlich kleiner ist als die tatsächliche Komponentenanzahl des Dieselmotorkraftstoffs. Für diese Ersatzmischung werden diverse Qualitätskriterien sowie Siedekurven berechnet. Zur Bestimmung dieser Eigenschaften erfolgt im Rahmen der Arbeit eine angepasste Methoden- und Modellwahl. Zur Validierung werden die berechneten Qualitätskriterien und Siedekurven mit den Messdaten eines Modelldiesels verglichen.**

Im Rahmen dieser Arbeit werden in Kapitel 2 die Grundlagen erläutert. Dieses umfasst mathematische Grundlagen, diverse auf Kohlenwasserstofffraktionen angewandte Analysenstandards, Korrelationen zur Umrechnung unterschiedlicher Siedekurventypen, sowie die verwendeten Berechnungsmodelle und Surrogatkomponenten.

Der Algorithmus *FuelComp* dient der Berechnung der Ersatzmischung, wobei dessen Aufbau und Ablauf in Abschnitt 3.1 dargestellt ist. Dieser umfasst ein Ablaufdiagramm, eine Darstellung aller notwendigen Eingaben, sowie eine detaillierte Diskussion der verwendeten Optimierungsfunktion. In Abschnitt 3.3 wird kurz auf die notwendige Aufbereitung der Analysedaten für den Algorithmus *FuelComp* eingegangen. Die Auswirkungen der in *FuelComp* vorkommenden Parameter werden in Abschnitt 3.4 behandelt, wobei ein Set an Parametern entwickelt wird, welches in weiterer Folge zur Berechnung von Ersatzmischungen herangezogen wird.

Kapitel 4 gliedert sich in zwei Abschnitte, wobei unter Abschnitt 4.1 die Messdaten des Modelldiesel dargestellt und analysiert werden. In Abschnitt 4.2 sind die Ergebnisse dreier für den Modelldiesel berechneter Ersatzmischungen gezeigt. Insbesondere wird dabei auf die Qualität der berechneten Siedekurven sowie auf die Dichte eingegangen. Im speziellen werden die unterschiedlichen Ergebnisse für die beiden Dichtemodelle betrachtet.

Die Zusammenfassung der Arbeit ist in Kapitel 5 enthalten, wobei die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit nochmals kurz dargestellt sind.

Kapitel 6 beinhaltet schließlich einen ausführlichen Ausblick über mögliche Weiterentwicklungen des dargestellten Algorithmus.

## 2 Grundlagen

Im Rahmen dieses Kapitels werden sämtliche für diese Arbeit notwendigen Grundlagen erläutert. Dies umfasst in Abschnitt 2.1 bis 2.3 die mathematischen Grundlagen zur numerischen Integration, zum Simplexalgorithmus als Optimierungsverfahren sowie der zur Anwendung kommenden NELDER-MEAD Methode. In Abschnitt 2.4 wird auf unterschiedliche Arbeiten zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffgemischen auf Basis realer Komponenten eingegangen. Die Verfahren zur experimentellen Bestimmung von Siedekurven sowie zur Bestimmung der Dichte werden in Abschnitt 2.5 behandelt. Die wichtigsten Korrelationen zur Umrechnung von Siedekurven werden in Abschnitt 2.6 dargestellt. Auf die Berechnungsmodelle der in weiterer Folge im Algorithmus bedeutsamsten Qualitäts- und Optimierungskriterien wird im Abschnitt 2.7 eingegangen. Im Abschnitt 2.8 werden die im Algorithmus zur Anwendung kommenden Realkomponenten dargestellt.

### 2.1 Numerische Integration [27]

Die numerische Näherung eines Integrals einer integrierbaren Funktion  $f$  in einem vorgegeben Intervall  $[a, b]$  erfolgt in dieser Arbeit mittels der iterierten SIMPSON-Regel, die eine Verbesserung der SIMPSON-Regel darstellt.

In der SIMPSON-Regel wird die Funktion, über die das Integral im Intervall  $[a, b]$  gebildet werden soll, mit einem Polynom der Ordnung zwei angenähert. Diese Parabel läuft hierbei durch folgende drei Punkte:  $(a, f(a))$ ,  $(\frac{a+b}{2}, f(\frac{a+b}{2}))$  und  $(b, f(b))$ . Die Berechnung des Integrals unter dieser Parabel liefert zumeist nur eine grobe Näherung zum wahren Wert des Integrals, da mit dieser Annäherung Oszillationen der Funktion  $f$  nicht abgebildet werden können. Um die Genauigkeit dieser Berechnungsmethode zu erhöhen, wird das Intervall  $[a, b]$  in  $n$  Teilintervalle aufgespalten. In jedem Teilintervall wird die zu integrierende Funktion mit einer Parabel durch die entsprechenden Hilfspunkte angenähert. Die Summe der Integrale der einzelnen Teilintervalle liefert in Abhängigkeit des Parameters  $n$  eine gute Näherung zum tatsächlichen Wert des Integrals. Der Parameter  $n$  stellt eine positive ganze Zahl dar, und durch Vergrößern dieses Wertes kann die Genauigkeit der numerischen Integration verbessert werden. Somit ergibt sich zur Berechnung des Integrals die  $n$ -fach iterierte SIMPSON-Regel wie sie in Gleichung 1 bis



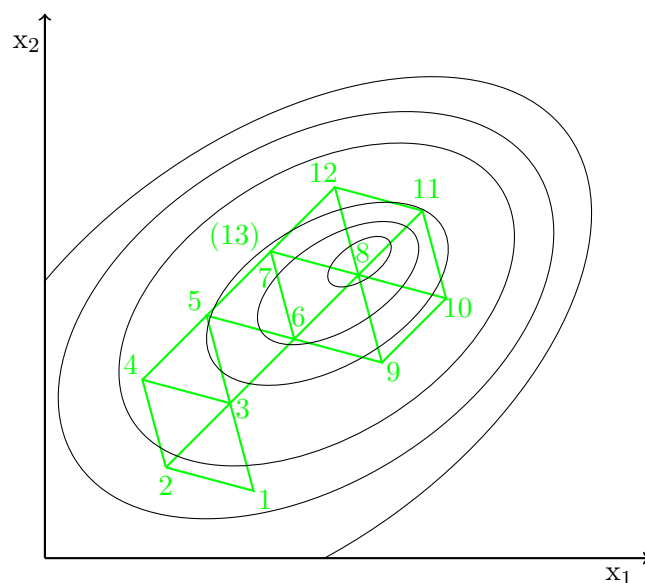


Abbildung 1: Zweidimensionale Optimierung mittels Simplexalgorithmus [19]

3 dargestellt ist.

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{b-a}{6n} \cdot \left( f(a) + 4 \sum_{k=0}^{n-1} f(x_{2k+1}) + 2 \sum_{k=1}^{n-1} f(x_{2k}) + f(b) \right) \quad (1)$$

mit

$$x_{2k+1} = a + \frac{2k+1}{2n} (b-a) \quad (2)$$

$$x_{2k} = a + \frac{k}{n} (b-a) \quad (3)$$

## 2.2 Simplex-Methode

Die Simplex-Methode ist ein Optimierungsverfahren, das ursprünglich für experimentelle Optimierungen entwickelt wurde. Aufgrund des einfachen Algorithmus und der Effektivität wurde diese Methode, entwickelt von SPENDLEY, HEXT und HIMSWORTH [36], zur Lösung mathematischer Probleme verwendet. Die Beschreibung des Optimierungsverfahrens erfolgt an einem zweidimensionalen Optimierungsproblem nach Abbildung 1. Zu Beginn der Optimierungsaufgabe werden  $(n+1)$  Punkte im Variablenraum derart festgelegt, dass diese einen regulären Simplex<sup>1</sup>, den Startsimplex, aufspannen. Im

<sup>1</sup>Ein Simplex ist jedes komplexe Polyeder im  $\mathbb{R}^n$  mit  $n+1$  Ecken [7]

zweidimensionalen Fall entspricht der Startsimplex somit einem gleichseitigen Dreieck (Punkte 1, 2 und 3). Die Suche nach dem Optimum der Zielfunktion erfolgt anhand definierter Regeln in Abhängigkeit von den Werten der Zielfunktion an den Eckpunkten des Simplex.

Im Simplex wird der Eckpunkt mit dem schlechtesten (größten) Funktionswert gesucht, und man bildet einen neuen Simplex, indem dieser Punkt am Schwerpunkt der verbleibenden  $n$ -Eckpunkte gespiegelt wird. In Abbildung 1 stellt Punkt 4 diesen neuen Suchpunkt dar. Danach wird der Funktionswert der Zielfunktion im neuen Suchpunkt bestimmt und das Verfahren wiederholt. Tritt der Fall ein, dass der Spiegelpunkt den schlechtesten Punkt im neuen Simplex darstellt, würde es zur Oszillation des Verfahrens kommen (Punkte 7 und 9). Um dies zu vermeiden wird in diesem Fall der zweitschlechteste Punkt gespiegelt (Punkt 6). Gelangt der Simplex in die Nähe eines Optimums, führt dies dazu, dass ein Eckpunkt des Simplex gleichzeitig den Eckpunkt von  $m$  weiteren Simplexen darstellt. Dies bedeutet, dass die Simplexe um einen Punkt, Punkt 8 in Abbildung 1, rotieren und das Verfahren nicht weiter voranschreitet. Tritt dieser Fall ein, wird nach  $m$  Spiegelungen der Abstand der übrigen Punkte zum Punkt um den rotiert wird, halbiert. Mit dem verkleinerten Simplex wird das Verfahren fortgesetzt, bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist. HOFFMANN und HOFMANN [19] machen  $m$  von der Anzahl der Variablen  $n$  abhängig und schlagen dafür Gleichung 4 vor.

$$m = 1.65 \cdot n + 0.05 \cdot n^2 \quad (4)$$

Als Nachteil dieser Methode wird angeführt, dass ein in einem schmalen Tal kontrahierter Simplex nicht mehr expandierbar ist und daher nur noch sehr langsam voranschreitet [19].

### 2.3 NELDER-MEAD-Methode

Das Simplexverfahren wurde von NELDER und MEAD [29] modifiziert, wobei Reflexions-, Kontraktions- und Expansionsvorschriften eingeführt wurden. Somit wird eine flexible Anpassung des somit unregelmäßigen Simplex an die Zielfunktion ermöglicht [19].

Die Eckpunkte des Simplex, der den  $n$ -dimensionalen Variablenraum aufspannt, werden mit  $x_j$  ( $j = 1, \dots, n + 1$ ) bezeichnet. Die Indizes  $b$ ,  $s$ , bzw.  $z$  bezeichnen den Punkt mit dem besten (niedrigsten), schlechtesten bzw. zweitschlechtesten Wert der Zielfunktion.  $\bar{x}$  repräsentiert den Schwerpunkt aller  $x_j$  für  $j \neq s$ . Die Suche nach dem Optimum kann mit folgendem Schema beschrieben werden.

Zu Beginn wird ein neuer Simplex durch Reflexion von  $x_s$  an  $\bar{x}$  gebildet. Dabei wird der neue Suchpunkt  $x_r$  nach Gleichung 5 bestimmt.

$$x_r = \bar{x} + \alpha \cdot (\bar{x} - x_s) \quad (5)$$

Hierbei ist  $\alpha$  der sogenannte *Reflexionskoeffizient*, eine positive Konstante. Falls  $F(x_z) > F(x_r) \geq F(x_b)$  ist, wird  $x_s$  durch  $x_r$  ersetzt und die Suche wird fortgesetzt. Falls  $F(x_r) < F(x_b)$  ist, wird in Reflexionsrichtung noch weiter vorangeschritten, indem ein neuer Punkt  $x_e$  nach Gleichung 6 gebildet wird.

$$x_e = \bar{x} + \gamma \cdot (x_r - \bar{x}) \quad (6)$$

$\gamma$  ist der *Expansionskoeffizient*, eine Konstante größer als 1. Ist  $F(x_e) < F(x_b)$ , war die Expansion erfolgreich, und  $x_s$  wird durch  $x_e$  ersetzt. Ist hingegen  $F(x_r) > F(x_z)$ , wäre der neue Punkt im nachfolgenden Simplex der schlechteste, weshalb der Simplex kontrahiert wird. Die Kontraktion erfolgt auch im Fall, dass  $F(x_r) > F(x_s)$  ist, nach Gleichung 7. Im ursprünglichen Simplex-Verfahren würde es in einem derartigen Fall zur Oszillation kommen.

$$x_k = \bar{x} + \beta \cdot (x_s - \bar{x}) \quad (7)$$

$\beta$  ist dabei der sogenannte *Kontraktionskoeffizient*, eine positive Konstante kleiner 1. Ist  $F(x_k) \leq F(x_s)$ , wird  $x_s$  durch  $x_k$  ersetzt und die Suche fortgesetzt. Ist dies nicht der Fall, werden alle  $x_j$  durch  $(x_j + x_b)/2$  ersetzt.

Ist jedoch  $F(x_r) \leq F(x_s)$  wird  $x_k$  nach Gleichung 8 bestimmt.

$$x_k = \bar{x} + \beta \cdot (x_r - \bar{x}) \quad (8)$$

In weiterer Folge wird  $x_s$  durch  $x_k$  ersetzt, wenn  $F(x_k) \leq F(x_s)$ . Ist hingegen  $F(x_k) > F(x_s)$ , werden alle  $x_j$  durch  $(x_j + x_b)/2$  ersetzt. Diese Vorschriften sind für den zweidimensionalen Fall in Abbildung 2.3 dargestellt [19].

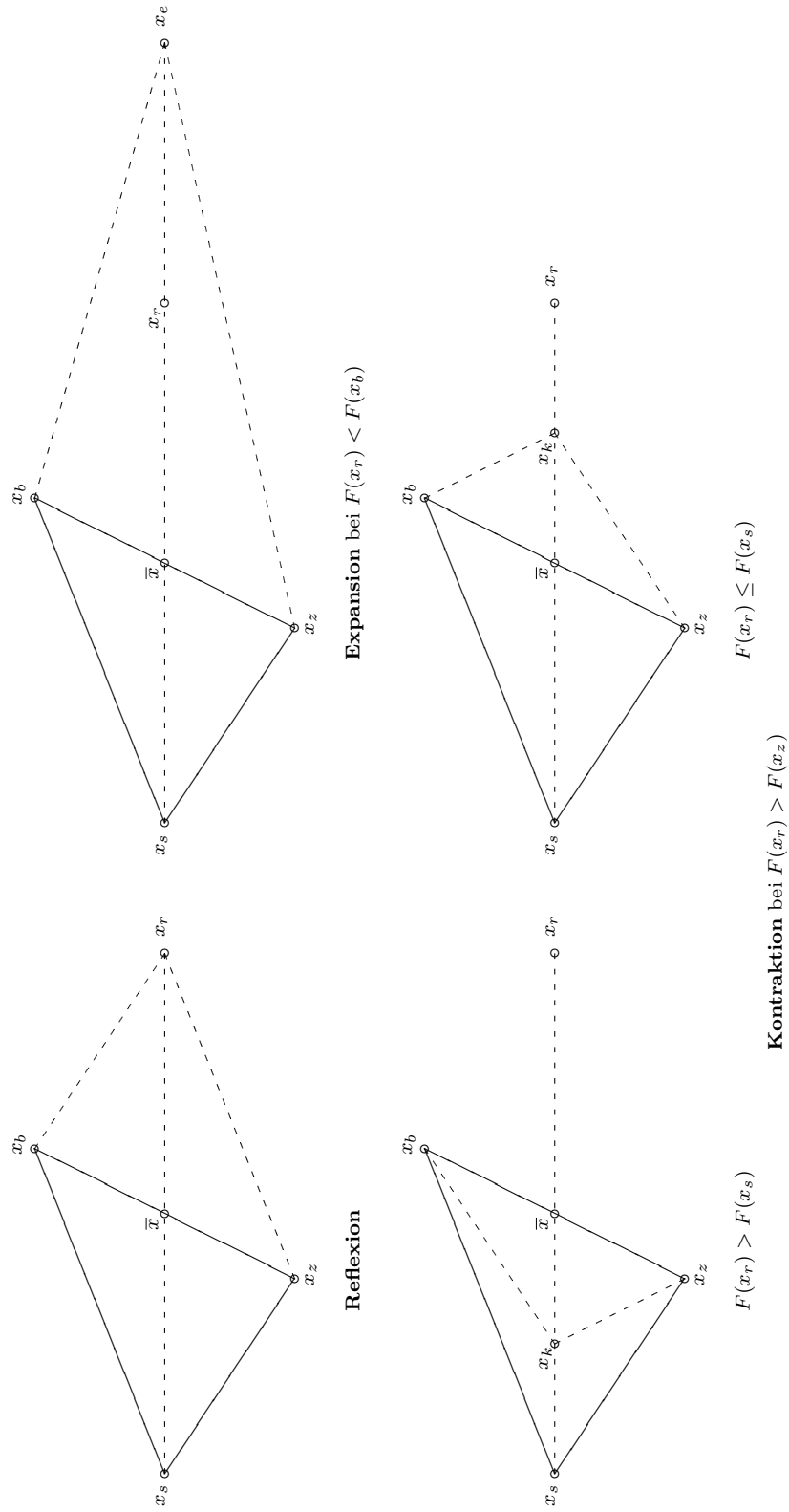


Abbildung 2: Reflexions-, Expansions- und Kontraktionsschritte bei der NELDER-MEAD-Methode [19]

Im zur Anwendung kommenden Simplexalgorithmus werden die vorgeschlagenen Werte für den Reflexions-, Expansions- und Kontraktionskoeffizienten von HOFFMANN und HOFMANN [19] verwendet. Dies sind:  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 0.5$  und  $\gamma = 2$ .

Als Abbruchkriterium kann im vorliegenden Simplexalgorithmus die Änderung des Funktionswerts der Zielfunktion oder die Änderung der Lage des Schwerpunkts des Simplex herangezogen werden. Für eine erfolgreiche Konvergenz muss die Änderung des Funktionswerts der Zielfunktion bzw. die Änderung der Lage des Schwerpunktes in  $2 \cdot n$  Iterationen kleiner als das vorgegebene Kriterium sein. Weiters kann im vorliegenden Simplexalgorithmus nach NELDER-MEAD die relative Schrittweite für den Startsimplex vorgegeben werden.

## 2.4 Charakterisierung mittels Realkomponenten

Im Rahmen dieses Abschnitts wird auf unterschiedliche Arbeiten zum Thema der Charakterisierung von Vielstoffgemischen mittels Realkomponenten eingegangen. Eine der ersten Arbeiten stammt von HECHT et al. und wird in Abschnitt 2.4.1 behandelt. Diese Arbeit stellt eine der Grundlagen dar, und verwendet homologe Reihen zur Charakterisierung der Gemische. ECKERT et al. beschäftigen sich mit der Charakterisierung von Kohlenwasserstoffströmen auf Basis realer Komponenten. In Abschnitt 2.4.2 wird deren Algorithmus dargestellt, sowie diverse Anwendungen davon gezeigt. Des Weiteren befasst sich ALBAHRI mit der Entwicklung eines Verfahrens zur Beschreibung von Kohlenwasserstoffströmen. Dieser Algorithmus sowie einige Anwendungen sind in Abschnitt 2.4.3 angeführt.

### 2.4.1 Arbeiten von HECHT et al.

HECHT et al. bearbeiten in dem Artikel „Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffkomplexgemischen durch Repräsentativkomponenten“ [18] die Möglichkeit der Beschreibung von komplexen Kohlenwasserstoffgemischen im Siedebereich von Dieseldieselkraftstoff durch eine Auswahl repräsentativer chemischer Substanzen bereits im Jahr 1985. Als Repräsentativkomponenten zur Charakterisierung werden jeweils die homologen Reihen der  $n$ -Alkane,  $n$ -Alkylcyclohexane und  $n$ -Alkylbenzole verwendet. Ziel der Arbeit von HECHT et al. ist es, in erster Linie die wahre Siedekurve des Gemisches gut zu beschreiben und gleichzeitig eine befriedigende Beschreibung der Dichte bei 20 °C zu erhalten.

**Problemstellung:** Für die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Gemischen ist es notwendig, die Zusammensetzung der Mischung zu kennen. Für Kohlenwasserstoffgemische mit einem Siedende größer 200 °C sind die Inhaltsstoffe jedoch nicht mehr vollständig bekannt. Stattdessen erfolgt eine qualitative Charakterisierung mittels Engler-Siedekurve<sup>2</sup> und mittlerer Dichte.

Zur Charakterisierung der Fraktion mittels Realkomponenten empfehlen HECHT et al. die Verwendung der wahren Siedekurve<sup>3</sup>. Als Messwert steht oftmals nur die Engler-Siedekurve zur Verfügung, und die unterschiedlichen Umrechnungsmodelle auf die wahre Siedekurve liefern teils deutlich voneinander abweichende Ergebnisse. Zu dieser Problematik schreibt Hecht:

*„Daher geht man in letzter Zeit mehr dazu über, destillativ aufgenommene oder gaschromatographisch simulierte WSK zur Produktcharakterisierung heranzuziehen [18].“*

**Datenbasis:** In der Arbeit von HECHT et al. werden chromatografisch aufgenommene wahre Siedekurven verwendet, an denen die Bestimmung einer Ersatzmischung erfolgt. Bei diesen Kurven wird der Siedeanfang als der 0.5 % - Punkt und das Siedende als der 99.5 % - Punkt definiert.

Für die weitere Anwendung der im Artikel dargestellten Methoden ist ein Ausdruck für die Abhängigkeit der Siedetemperatur  $T$  vom Verdampfungsgrad notwendig. Aus Gründen einfacherer Anwendbarkeit werden hierzu explizite analytische Ausdrücke verwendet. Bedingt geeignet ist hierfür die Umkehrfunktion einer erweiterten logistischen Funktion mit 4 Parametern, dargestellt in Gleichung 9.  $a_i$  stellen die Parameter der Gleichung dar und  $m$  repräsentiert den Verdampfungsgrad in den Gleichungen.

$$T = a_1 + a_2 \cdot \ln \left( \frac{m - a_3}{m - a_4} \right) \quad (9)$$

Um eine innerhalb der Messtoleranzen liegende Darstellung zu erzielen, war Gleichung 10 notwendig, die neun Parameter aufweist.  $P_6$  steht hierbei für ein Polynom 6. Grades im Mengenanteil.

$$T = \frac{P_6}{(a_8 + m)(a_9 - m)} \quad (10)$$

<sup>2</sup>Die Engler-Siedekurve entspricht der Siedekurve nach ASTM D 86, siehe Abschnitt 2.5.4

<sup>3</sup>Die **Wahre-SiedeKurve**, (WSK), entspricht der Siedekurve nach ASTM D 2892, siehe Abschnitt 2.5.3

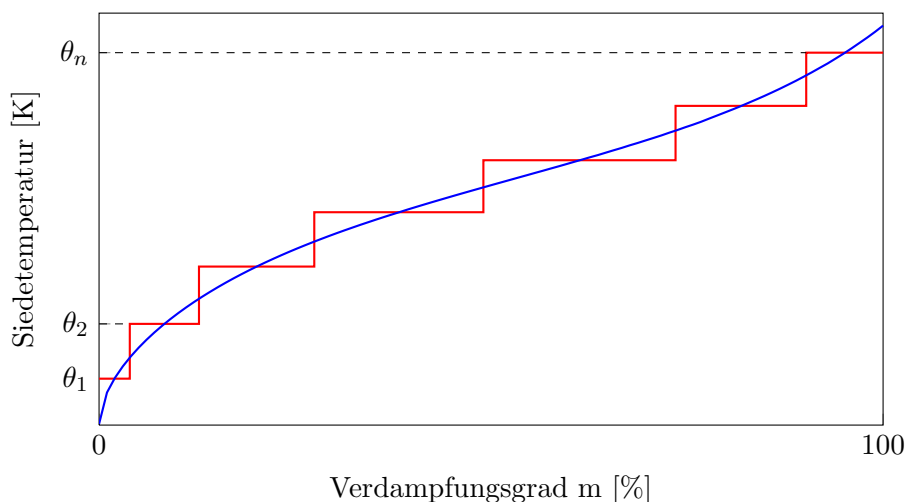


Abbildung 3: Annäherung der wahren Siedekurve durch eine Treppenfunktion nach HECHT et al. [18]

**Bestimmung der Repräsentativkomponenten:** Bei der Auswahl und Anpassung der Repräsentativkomponenten an die wahre Siedekurve stellt sich das Problem, die kontinuierliche Siedekurve mit einer Treppenfunktion mit vorgegebener Stufenanzahl anzunähern. Die Stufenhöhe entspricht hierbei der Siedetemperatur  $\theta_i$  von  $n$  zu wählenden Komponenten. Die derartige Näherung der wahren Siedekurve ist in Abbildung 3 dargestellt. Als Repräsentativkomponenten werden jeweils die Glieder der homologen Reihe der  $n$ -Alkane,  $n$ -Alkylcyclohexane und  $n$ -Alkylbenzole verwendet. Die erste und letzte Komponente der homologen Reihe wird aufgrund der Lage des Siedebeginns und des Siedeendes bestimmt. Diese und die dazwischenliegenden Stoffe stellen somit die  $M$  möglichen Repräsentativkomponenten dar. Die Optimierungsaufgabe besteht nun darin, aus den  $M$  Homologen die bestmögliche Kombination von  $n$  Komponenten zu finden um das Gemisch zu beschreiben. Das Optimierungskriterium in dem ganzzahligen Optimierungsproblem stellt die in Gleichung 11 dargestellte Standardabweichung dar.

$$\sigma = \frac{1}{K} \sqrt{\sum_{i=1}^n \sum_j (T_j - \Theta_i)^2} \rightarrow \min \quad (11)$$

Mit  $K$  wird die Anzahl der vorhandenen Messpunkte der wahren Siedekurve bezeichnet. Die Summation über  $j$  erstreckt sich über alle Messpunkte  $T_j$  für die gilt:

$$\frac{\Theta_{l_{i-1}} + \Theta_{l_i}}{2} \leq T_j < \frac{\Theta_{l_i} + \Theta_{l_{i+1}}}{2} \quad (12)$$

Hierbei stellt  $\Theta_i$  die Siedetemperatur der  $i$ -ten Repräsentativkomponente aus einer Kombination von  $n$  Komponenten dar. Aus der Optimierfunktion ist ersichtlich, dass die Anpassung der Komponenten nur anhand der Siedekurve erfolgt und weitere Kriterien nicht berücksichtigt werden. Diese Optimierungsaufgabe konnte mit bis zu 15 Homologen durch vollständige Enumeration<sup>4</sup> mit vertretbarem Aufwand gelöst werden.

**Ergebnisse:** HECHT et al. fanden heraus, dass die Beschreibung der wahren Siedekurve mit der homologen Reihe der  $n$ -Alkane etwas bessere Ergebnisse liefert als die Beschreibung mit  $n$ -Alkylcyclohexanen oder  $n$ -Alkylbenzolen. Wird jedoch die Dichte betrachtet, liefert die Reihe der  $n$ -Alkylcyclohexane das beste und die  $n$ -Alkane das schlechteste Ergebnis. Je nach Produkt und verwendeter homologer Reihe, wurden zwischen 13 und 15 Komponenten zur Charakterisierung des Dieselkraftstoffes verwendet.

**Diskussion:** Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass nicht jede thermodynamische Eigenschaft von den einzelnen homologen Reihen gleich gut wiedergegeben wird. Zur Charakterisierung der Siedekurve alleine schlagen HECHT et al. die Verwendung von  $n$ -Alkanen als Repräsentativkomponenten vor. Wird zusätzlich die Dichte betrachtet, scheinen  $n$ -Alkylcyclohexane die beste Wahl zu sein. Werden Eigenschaften betrachtet, die weitere Stoffdaten wie beispielsweise HENRY-Konstanten benötigen, muss bei der Komponentenwahl auch auf die Verfügbarkeit dieser Daten geachtet werden.

Als einen der Vorteile der Charakterisierung von Vielstoffgemischen mit realen Komponenten nennen HECHT et al. die Verwendung realer Komponenten mit gemessenen bzw. messbaren physikalischen Eigenschaften anstatt willkürlich definierter Komponenten (Pseudokomponenten).

#### 2.4.2 Arbeiten von ECKERT et al.

ECKERT et al. beschäftigen sich in ihrer Forschungstätigkeit mit der Beschreibung diverser Kohlenwasserstoffströme, sowie mit der Charakterisierung von Rohöl mit realen chemischen Stoffen. Sie stellen den hierfür zu Grunde liegenden Algorithmus dar und zeigen in diversen Beispielen Vergleiche von Simulationen mit dem klassischen

---

<sup>4</sup>Die vollständige Enumeration ist ein exaktes Lösungsverfahren für ganzzahlige Optimierungsaufgaben, wobei eine komplette Durchmusterung aller zulässigen Lösungen erfolgt. Aufgrund der oftmals sehr großen Anzahl an zulässigen Lösungen ist häufig eine enorme Rechenleistung für dieses Lösungsverfahren notwendig [17].



Pseudokomponentenansatz mit Simulationen, in denen die Charakterisierung der Stoffströme mit Realkomponenten erfolgt.

In „*Non-Traditional Characterization of Petroleum Mixtures in Terms of Selected Components*“ [11] erläutern ECKERT et al. die Modellierung der Zusammensetzung einer Ersatzmischung eines komplexen Kohlenwasserstoffgemisches mit realen Komponenten. Die Bestimmung dieser Ersatzmischung erfolgt hierbei anhand der Nachbildung der EFV-Kurve<sup>5</sup>, der unbekannt komplexen Mischung. Die EFV-Kurve wird für die Mischung aus realen Komponenten mit dem in [11] dargestellten Modell berechnet und mit den tatsächlichen Messwerten verglichen. Durch eine Optimierungsrechnung wird die Zusammensetzung der Ersatzmischung derart verändert, dass die Abweichungen zwischen berechneter und vermessener EFV-Kurve minimiert werden.

Obwohl die EFV-Kurve nur selten in der Praxis vermessen wird, verwenden sie ECKERT et al. zur Charakterisierung, da sie angeben, dass nur dieser Siedekurventyp mittels thermodynamischer Gleichgewichtsrechnung modelliert werden kann. Für die häufiger verwendeten Siedekurventypen TBP und ASTM<sup>6</sup> D 86 ist es laut ECKERT et al. nicht möglich, ein exaktes thermodynamisches Modell zu bestimmen, da die genaue Anzahl der Gleichgewichtsstufen, sowie ein auftretender Rücklauf nicht genau quantifizierbar sind. Da zumeist keine EFV-Kurve als Analysedaten vorliegt, wird oftmals auf Korrelationen zurückgegriffen um die EFV-Kurve aus TBP oder ASTM D 86 Daten zu berechnen. Problematisch ist hierbei, dass durch die Anwendung von Korrelationen schwer zu quantifizierende Fehler in der EFV-Kurve auftreten. Weiters besteht die Möglichkeit eine EFV-Kurve auf Basis einer vermessenen TBP-Kurve zu simulieren.

Die Anwendung des Algorithmus wird anhand einer fraktionierenden Kolonne im Aufarbeitungsteil eines Dampfreformierers gezeigt. Zur Charakterisierung des Zulaufs steht eine TBP-Kurve zur Verfügung, wobei daraus eine EFV-Kurve mittels Simulation bestimmt wird. Die Simulation der Kolonnen auf Pseudokomponentenbasis wird mit einer Simulation deren Einsatzstrom mit 7 realen Komponenten beschrieben wird, verglichen. Ein Vergleich der EFV-Kurven der beiden Produktströme dieser beiden Simulationen zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Siedepunkte der Produktströme unterscheiden

---

<sup>5</sup>**E**quilibrium**F**lash**V**aporisation - Dieser Siedekurventyp stellt die Gleichgewichtstemperatur bei Gleichgewicht mit dem gesamten Dampf gegen den Verdampfungsgrad in Volumen-% dar. Für eine EFV-Kurve müssen zumindest fünf Gleichgewichtspunkte bestimmt werden [34].

<sup>6</sup>American Society for Testing and Materials

sich in den Simulationen um ca. 1 bzw. 3 °C.

Anhand des Validierungsbeispiels konnte gezeigt werden, dass die Charakterisierung von komplexen Kohlenwasserstoffgemischen mit Realkomponenten eine mögliche Alternative zum Pseudokomponentenansatz darstellen kann. Durch den neuen Ansatz ist es des weiteren nicht mehr notwendig, auf empirische Methoden zum Bestimmen von Stoffdaten von Pseudokomponenten zurückzugreifen. Weiters wurde gezeigt, dass durch eine Ersatzmischung die nur wenige Komponenten umfasst, ein ähnliches Siedeverhalten wie das einer unbekanntem Mischung, die eine viel größere Zahl an Komponenten beinhaltet, nachgebildet werden kann [11].

ECKERT beschäftigt sich in „*Do we need Pseudo Components*“ [10] mit unterschiedlichen, häufig benutzten Methoden zur Berechnung des Molekulargewichts, der kritischen Temperatur, dem kritischen Druck und dem azentrischen Faktor von Pseudokomponenten. Hierbei werden für 98 Reinstoffe die berechneten Daten mit den tatsächlichen Stoffdaten verglichen. ECKERT zeigt auf, dass sich mit den angewandten Korrelationen für den azentrischen Faktor bei 1,4-Pentadien beispielsweise eine Abweichung von 110 % bezogen auf den Wert aus der Datenbank der Simulationssoftware Aspen HYSYS ergibt [10].

In „*New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in modelling of separation processes*“ [14] stellen ECKERT et al. einen Algorithmus zur Bestimmung einer Ersatzmischung bestehend aus realen Komponenten dar. Die Validierung dieses Ansatzes erfolgt anhand einer Rohödestillation.

Die Charakterisierung gliedert sich in zwei Teilaufgaben, wobei in einer ersten Teilaufgabe die möglichen Realkomponenten gewählt werden, und in einem zweiten Schritt die Zusammensetzung der Mischung bestimmt wird. Die Voraussetzungen, dass der Algorithmus angewandt werden kann sind:

1. Die vermessene TBP-Kurve des komplexen zu beschreibenden Vielstoffgemisches ist verfügbar.

$$T_b = T_b(\Phi) \quad (13)$$

$T_b$  stellt den wahren Siedepunkt und  $\Phi$  den Massen- bzw. Volumenanteil abdestilliert dar.

2. Weitere charakteristische Kurven sind verfügbar.

$$M = M(\Phi) \quad (14)$$

$$\rho = \rho(\Phi) \quad (15)$$

$$\eta = \eta(\Phi) \quad (16)$$

$M$  stellt die Molmasse,  $\rho$  die Flüssigkeitsdichte (eventuell spezifisch oder nach API<sup>7</sup>) und  $\eta$  die Viskosität dar. Anstatt die Kurven in Form von Gleichung 14 bis 16 zu verwenden, schlagen ECKERT und VANĚK vor, diese in *phase portraits* umzuwandeln und in dieser Form zu verwenden. In den *phase portraits*, dargestellt in Gleichung 17 bis 19, wird die Massen- bzw. Volumsabhängigkeit der Stoffeigenschaft in eine direkte Abhängigkeit der Stoffeigenschaft von der Siedetemperatur umgewandelt.

$$M = M(T_b) \quad (17)$$

$$\rho = \rho(T_b) \quad (18)$$

$$\eta = \eta(T_b) \quad (19)$$

3. Einteilung des Siedebereichs, analog dem Ansatz der Pseudokomponenten, in eine Reihe von nicht-überlappenden Temperaturintervallen zur kontinuierlichen Abdeckung des Siedebereichs.
4. Verfügbarkeit einer ausreichend großen Datenbank chemischer Verbindungen und deren Stoffeigenschaften.

Für jedes definierte Temperaturintervall werden im nächsten Schritt die Kandidatenkomponenten aus der Datenbank gewählt. Um gewählt werden zu können, muss die Siedetemperatur der Komponente innerhalb des betrachteten Temperaturintervalls liegen. Ist für ein Temperaturintervall keine Realkomponente verfügbar, muss stattdessen eine Pseudokomponente definiert werden oder das Intervall derart vergrößert werden, dass zumindest eine Realkomponente darin zu liegen kommt.

Nachfolgend wird für jedes Temperaturintervall nach Gleichung 20 die Beste aller  $c$  Kandidatenkomponenten aufgrund ihrer Stoffdaten gewählt.

$$\sum_{k=1}^K w_k \frac{|\xi_{r,k,c} - \xi_{m,k,c}|}{\xi_{m,k,c}} \longrightarrow \min_c \quad (20)$$

---

<sup>7</sup>American Petroleum Institute

Mittels Siedetemperatur der Komponente werden die gewünschten Stoffwerte,  $\xi_{r,k,c}$ , über die Phasenportraits berechnet und mit den tatsächlichen Stoffeigenschaften,  $\xi_{m,k,c}$ , der Komponente verglichen.  $\xi$  steht stellvertretend für alle als Phasenportrait verfügbaren Stoffeigenschaften  $k$ . Der Index  $r$  steht für *retrieved*, d.h. mittels Phasenportrait bestimmte Stoffdaten.  $m$  bedeutet *measured* und bezeichnet somit die tatsächlichen Stoffdaten einer Komponente. Mit dem Gewichtungsfaktor  $w_k$  kann der Einfluss der einzelnen Stoffeigenschaften auf die Auswahl gesteuert werden. Jene Komponente, die hierbei den geringsten Wert aufweist, wird stellvertretend für dieses Temperaturintervall gewählt.

Die Siedepunkte der Realkomponenten stellen keine mittlere Siedetemperatur eines Intervalls dar, sondern liegen irgendwo innerhalb des Temperaturintervalls. Im Algorithmus von ECKERT und VANĚK wird die Annahme getroffen, dass die mittlere Temperatur eines Intervalls gleich der Siedetemperatur der repräsentierenden Komponenten ist. Dies ist analog zur Definition von Pseudokomponenten, wobei die mittlere Temperatur als integraler Mittelwert oder als Mittel von Anfangs- und Endtemperatur gebildet werden kann. Wird dies jedoch angenommen, kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die Temperaturintervalle den gesamten Siedebereich ohne Überlappungen und Lücken ausfüllen, wie es beim Pseudokomponentenansatz der Fall ist. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ersatzmischung besteht die Idee, die Intervalle derart zu verteilen, um den Siedebereich mit einem Minimum an Lücken und Überlappungen zu beschreiben. Dies erfolgt anhand einer Optimierungsaufgabe mit Gleichung 21 als Zielfunktion.

$$F(\Phi^L) = \sum_{i=LE+1}^{I+1} (\Phi_{i-1}^R - \Phi_i^L)^2 \rightarrow \min \quad (21)$$

Der Anfangs- und Endpunkt bezüglich Verdampfungsgrad jedes Intervalls wird mit  $\Phi^L$  bzw.  $\Phi^R$  bezeichnet. Zusätzlich wird diese Optimierung nur für jene Bereiche angewandt, für die keine explizite Zusammensetzung, beispielsweise bei Rohölgasen, bekannt ist. Den Freiheitsgrad in der Optimierung stellt die Änderung der Grenzen eines Intervalls dar. Eine grafische Darstellung dieses Algorithmus ist in Abbildung 4 gegeben. Notwendige Randbedingungen für die Optimierung sind hierbei, dass sich Intervalle nicht vollständig überlappen dürfen und dass die Komponenten ihrer Siedetemperatur nach aufsteigend an die Siedekurve angepasst werden. Im Optimalfall weist die Optimierungsfunktion den Wert 0 auf, was bedeuten würde, dass es keine Überlappungen und Lücken gibt. Im diesem Fall entsprechen die jeweiligen Intervallgrößen den Anteilen der Komponenten in der Ersatzmischung. Da dies jedoch nur den Grenzfall darstellt, ist eine Normierung der

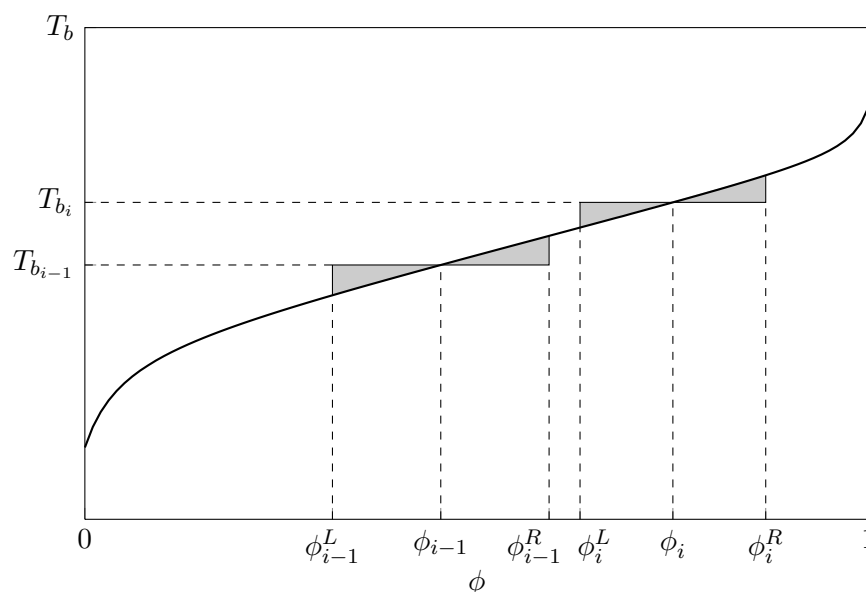


Abbildung 4: Konstruktion der Intervalle der Optimierungsaufgabe nach ECKERT und VANĚK [14]

Intervallgrenzen nach Gleichung 22 notwendig, um die Anteile der Komponenten in der Mischung zu erhalten.

$$x_j = \frac{(\Phi_j^R - \Phi_j^L) (\Phi_{HE}^R - \Phi_{LE}^L)}{\sum_{i=LE+1}^I (\Phi_i^R - \Phi_i^L)} \quad (22)$$

$x_j$  bezeichnet den Massen- bzw. Volumenanteil einer Komponente in der Mischung.  $(\Phi_j^R - \Phi_j^L)$  steht für die Intervallgröße dieses Stoffes und  $(\Phi_{HE}^R - \Phi_{LE}^L)$  bezeichnet die Größe des gesamten mit  $I$  Komponenten charakterisierten Bereichs [14].

Die Validierung dieses Algorithmus erfolgt von ECKERT und VANĚK in [14] anhand einer Simulation einer Rohödestillation mit den Produktströmen Naphtha, Kerosin, Diesel, AGO und atmosphärischem Rückstand. Die Charakterisierung des Rohöls erfolgt anhand der Rohölgasanalyse, der TBP-Kurve, der Molmassenverteilungskurve sowie der Dichteverteilungskurve. Der schwersiedende Bereich des Rohöls muss mit Pseudokomponenten beschrieben werden, da in diesem Temperaturbereich keine Realkomponenten zur Verfügung stehen. Zur Charakterisierung werden 10 Pseudokomponenten und insgesamt 32 Realkomponenten herangezogen. Für vier Realkomponenten ist der Anteil in der Mi-

schung bekannt, da sie in der Rohölgasanalyse bestimmt wurden. In der Simulation mit Realkomponenten wie auch in der Vergleichssimulation mit Pseudokomponenten wird die Zustandsgleichung nach PENG-ROBINSON als thermodynamisches Modell verwendet.

Anhand der Ergebnisse dieser Simulationen ist ersichtlich, dass die Charakterisierung und Simulation der Anlage mit Realkomponenten erfolgreich durchgeführt werden kann und sich die Ergebnisse der Simulationen nicht stark unterscheiden [14].

### 2.4.3 Arbeiten von ALBAHRI

ALBAHRI entwickelt in seiner Arbeit ein Modell zur Beschreibung von Vielstoffgemischen auf Basis globaler Gemischeigenschaften. In diesem Modell (*moleculary explicit characterization modell - MECM*) werden für die Charakterisierung der Vielstoffgemische ausschließlich real existierende chemische Stoffe verwendet [2, 4, 3]. Die Validierung des Modells wird anhand eines Naphtha-Splitters bzw. mit Naphthaprobe durchgeführt.

MECM wird erstmals in „*Simulation of Light Petroleum Fractions*“ [4] vorgestellt. Durch MECM wird die molekulare Zusammensetzung von Kohlenwasserstofffraktionen aus einem Set von vorab gewählten Reinstoffen bestimmt. ALBAHRI nennt als Vorteil, dass eine derartige Charakterisierung die Simulation von physikalischen Trennprozessen, von chemischen Reaktionen sowie die Auslegung und Optimierung von Katalysatoren für komplexe Vielstoffgemische ermöglichen kann [4].

In MECM wird die Zusammensetzung einer Mischung aus Realkomponenten mittels Optimierungsrechnung bestimmt. Hierbei wird zum Einen die Siedekurve, entweder ASTM D 86 oder TBP, und zum Anderen bis zu 30 Eigenschaften der Kohlenwasserstofffraktion berücksichtigt. Zur Berechnung von globalen physikalischen Kennwerten wird auf die Erkenntnisse von RIAZI und DAUBERT im Artikel „*Improved Characterisation of Wide Boiling Range Undefined Petroleum Fractions*“ [35] zurückgegriffen. Hierbei wird eine Fraktion in unendlich viele Komponenten entlang der TBP-Kurve aufgeteilt. Eine beliebige Eigenschaft  $\theta$  kann somit nach Gleichung 23 bestimmt werden.

$$\theta = \int_0^1 \theta(x) dx \quad (23)$$

$\theta(x)$  stellt hierbei die Reinstoffeigenschaft beim Verdampfungsgrad  $x$  dar [35].

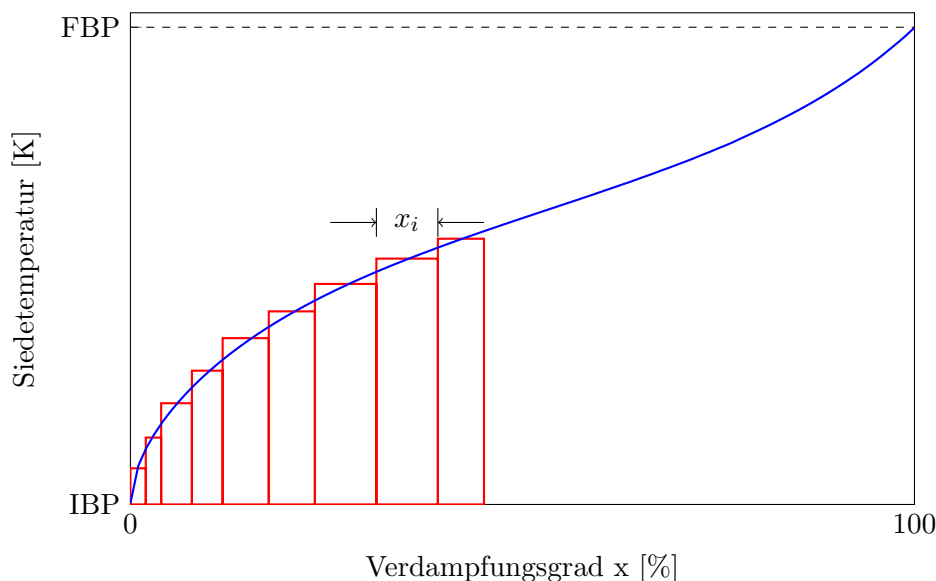


Abbildung 5: Simulation der wahren Siedekurve durch Realkomponenten [3]

ALBAHRI führt für diesen Ansatz in „*Molecularly Explicit Characterisation Model (MECM) for Light Petroleum Fractions*“ [3] den Übergang auf eine endliche Anzahl an Komponenten durch und erhält für eine Eigenschaft  $\theta$  folgende Gleichung:

$$\theta = \sum_{i=1}^n \theta_i(x) \Delta x_i \quad (24)$$

Hierbei stellt  $\Delta x_i$  den Anteil eines Reinstoffes  $i$  in der Mischung und  $\theta_i$  die entsprechende Reinstoffeigenschaft oder eine Funktion dessen dar. Somit ist gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, die Zusammensetzung einer Ersatzmischung aus Realkomponenten durch Kenntnis der Stoffdaten der Reinstoffe und den Eigenschaften der unbekannt komplexen Mischung vorherzusagen. Es muss jedoch bedacht werden, dass sich bestimmte Eigenschaften nicht linear mischen, und hierfür spezielle Regeln angewandt werden müssen [3].

In MECM wird eine Fraktion mit einer begrenzten Anzahl an realen Komponenten beschrieben und die TBP-Kurve, wie in Abbildung 5 dargestellt, aufgeteilt. Analog zu dieser Aufteilung können die weiteren Eigenschaften nach Gleichung 24 mit entsprechenden Mischungsregeln berechnet werden. Um mit MECM in der Lage zu sein, eine Ersatzmischung zu bestimmen, sind als minimale Eingangsdaten der Dampfdruck nach

REID<sup>8</sup>, die API-Dichte und eine Siedekurve, entweder nach ASTM D 86 oder eine TBP-Kurve notwendig. Sind der Dampfdruck nach REID und die API-Dichte nicht verfügbar, können diese aus der Siedekurve bestimmt werden, wodurch nur eine Eingangsgröße für das Modell unbedingt erforderlich ist. Die Berechnung der Referenzwerte aller in der Optimierung berücksichtigten Eigenschaften basiert auf etablierten Methoden aus der Literatur bzw. auf von ALBAHRI selbst bestimmten Korrelationen bzw., wenn vorhanden, auf Messdaten. Die Bestimmung einer Ersatzmischung erfolgt durch Minimierung der in Gleichung 25 dargestellten Optimierungsfunktion [4].

$$S = \sum_{j=1}^n \left( \frac{(Tb_j - Tb'_j)}{Tb_j} \cdot w_0 \cdot 100 \right)^2 + \sum_{i=1}^P \left( \frac{(Y_i - Y'_i)}{Y_i} \cdot w_i \cdot 100 \right)^2 \quad (25)$$

Der erste Teil der Optimierfunktion  $S$  berücksichtigt die Anpassung der Ersatzmischung an die TBP-Kurve. Hierbei stellt  $Tb_j$  die Siedetemperatur eines Reinstoffes und  $Tb'_j$  den korrespondierenden Wert auf der TBP-Kurve dar.  $Tb'_j$  wird über einen Polynomfit der Siedekurve für jede Komponente jeweils in der Fraktionsmitte berechnet. Der zweite Term berücksichtigt die Differenz von  $P$  Stoffeigenschaften.  $Y'_i$  stellt den aus der MECM-Methode mit entsprechenden Mischungsregeln berechneten Wert dar.  $Y_i$  entspricht dem Messwert bzw. wurde mit etablierten Methoden auf Basis der Eingangsdaten berechnet. In der Optimierfunktion liefert jede einzelne Komponente einen Beitrag zum Temperaturterm, wobei jede andere Eigenschaft nur einmalig berücksichtigt wird. Daher ist es notwendig die Gewichtungsfaktoren  $w_i$  einzuführen, damit alle Eigenschaften einen etwa gleich großen Beitrag zur Optimierfunktion liefern. Der Wert der Gewichtungsfaktoren ist hauptsächlich von der Anzahl der Komponenten, sowie der Anzahl der in der Optimierung berücksichtigten Eigenschaften abhängig [3].

Die Validierung des Modelles erfolgt von ALBAHRI anhand von Messdaten von industriellen Destillationskolonnen, genutzt als Naphtha-Splitter. Einen wichtigen Punkt in diesem allgemein gültigen Modell stellt die Wahl der entsprechenden realen Komponenten dar. Ein realer Naphtha-Strom besteht aus mehr als 1500 Komponenten, für die Charakterisierung mit MECM verwendet ALBAHRI 68 Komponenten. Neben den Messdaten dienen Simulationen, durchgeführt mit dem klassischen, anerkannten Pseudokomponentenansatz als weitere Referenz.

<sup>8</sup>Der Dampfdruck nach REID stellt den Dampfdruck einer Kohlenwasserstofffraktion bei einer Temperatur von 37.8 °C dar [23].



Eine Überprüfung des Modells erfolgt anhand des Vergleichs der vermessenen TBP-Kurve mit der für die Ersatzmischung berechneten TBP-Kurve. Die beiden Kurven sind nicht exakt gleich, weisen aber nur kleine Abweichungen innerhalb des statistischen Fehlers auf. Diese Abweichungen werden durch die Anpassung weiterer physikalischer Eigenschaften erklärt. Mit diesem Einsatzstrom wird ein Naphtha-Splitter in einer Simulation betrieben und die Ergebnisse mit denen aus einer Pseudokomponentensimulation und den tatsächlichen Messdaten der Produktströme *light naphtha* und *heavy naphtha* verglichen. Hierbei wird festgestellt, dass die Simulation mit dem mittels MECM beschriebenen Einsatzstrom eine bessere Übereinstimmung mit den tatsächlichen Messwerten liefert als die Simulation mit dem Pseudokomponentenansatz. Die Standardabweichung zwischen den Messdaten und der Simulation unter Anwendung von MECM beläuft sich auf 8.1 °C, einem mittleren Fehler von 1.8 % entsprechend. Die Simulation mit Pseudokomponenten weist zu den Messdaten eine Standardabweichung von 14.3 °C auf, was einem mittleren Fehler von 3.4 % entspricht.

Wird die Rechenzeit für die Simulationen betrachtet, muss festgestellt werden, dass diese bei der Simulation mit der Einsatzstromcharakterisierung durch MECM deutlich höher ist als mit Pseudokomponenten. Die Rechenzeit hängt hierbei stark von der Anzahl der Realkomponenten ab. Im Modell kann die Anzahl, und somit auch Genauigkeit der Charakterisierung gesteuert werden, wodurch ebenfalls die Rechenzeit beeinflusst wird. Dabei ist es wichtig, eine gute Balance zwischen Genauigkeit und Zeitaufwand zu finden.

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass ein Vielstoffgemisch und dessen Verhalten mit einer relativ geringen Anzahl an Komponenten beschrieben werden kann. Weiters reichen zur Bestimmung einer Ersatzmischung relativ leicht verfügbare Analysedaten.

In „*Enhanced Method for Predicting the Properties of Petroleum Fractions*“ [2] wird die Vorhersage von Stoffeigenschaften anhand von 30 Naphtha-Proben getestet. Hierbei kommt ALBAHRI zum Schluss, dass es in der Optimierungsfunktion wie sie in Gleichung 25 dargestellt ist, nicht notwendig ist, 30 unterschiedliche Eigenschaften für eine erfolgreiche Charakterisierung zu berücksichtigen. Der TBP-Term der Optimierungsfunktion bleibt unverändert, im zweiten Term wird jedoch nur die PNA-Analyse zur Charakterisierung der Proben herangezogen. Somit sind für diese Variante des MECM eine Siedekurve, der Dampfdruck nach REID und die PNA-Analyse die notwendigen Eingabedaten. Der Dampfdruck nach REID wird dazu verwendet, die Anteile der leichten Komponenten, die während der Probenahme und Siedeanalyse verloren gehen, zu bestimmen [2].

Im Artikel „*Enhanced Method for Predicting the Properties of Light Petroleum Fractions*“ [1] nutzt ALBAHRI die MECM zur Berechnung einer Ersatzmischung und sieht sie als Teil von MEPP (*molecular explicit property modelling*), einem Modell zur Vorhersage der Stoffeigenschaften von leichten Kohlenwasserstofffraktionen. Hierbei wird MECM in der in „*Enhanced Method for Predicting the Properties of Petroleum Fractions*“ [2] dargestellten Variante verwendet. Mit MEPP ist es möglich die Eigenschaften eines nicht definierten Vielstoffgemisches anhand einer Siedeanalyse, der PNA-Analyse und des Dampfdruckes nach REID, wobei die beiden letzteren nicht zwingend notwendig sind, zu beschreiben [1].

## 2.5 Analysemethoden

Im Rahmen dieses Abschnittes wird auf vier wichtige Analysemethoden von Kohlenwasserstofffraktionen eingegangen. In Abschnitt 2.5.1 wird die Norm ASTM D 1298 behandelt, welche sich mit der experimentellen Bestimmung der Dichte und der entsprechenden Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit des Messwertes beschäftigt. Die Abschnitte 2.5.2 bis 2.5.4 beschäftigen sich mit unterschiedlichen Siedekurventypen. Siedekurven stellen die Siedetemperatur in Abhängigkeit des Verdampfungsgrades in Massen- oder Volumsanteilen dar, und dienen zur Beschreibung des Flüchtigkeitsverhaltens von Proben. Abschnitt 2.5.2 befasst sich mit ASTM D 2887, welche eine gaschromatografisch bestimmte Siedekurve behandelt. Die TBP-Kurve bzw. ASTM D 2892 wird in Abschnitt 2.5.3 bearbeitet. Die auch als Engler-Destillation bekannte Siedekurve nach ASTM D 86 wird in Abschnitt 2.5.4 erläutert.

### 2.5.1 Dichteanalyse nach ASTM D 1298 [20]

Die Dichte stellt einen wichtigen Qualitätsindikator für unterschiedlichste Treibstoffe dar und beeinflusst deren Lagerung, Handling und Verbrennung. ASTM D 1298 ist für Rohöl, Röhölprodukte und Mischungen aus Rohöl- und Nichtrohölprodukten anwendbar, die einen REID-Dampfdruck von maximal 101.325 kPa aufweisen. Nach dieser Norm wird die Dichte mittels eines Glashydrometers bei einer Temperatur von 15 °C bestimmt. Erfolgt die Messung bei einer anderen Temperatur, muss der abgelesene Wert am Hydrometer mittels *Petroleum Measurement Tables* auf die Referenztemperatur umgerechnet werden.

Aus statistischen Untersuchungen konnte die Genauigkeit dieser Analysemethode abgeleitet werden. Hierbei wird die Wiederholbarkeit und die Reproduzierbarkeit die nur

Tabelle 1: Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Dichte [20]

Produkt	Wiederholbarkeit [kg/m <sup>3</sup> ]	Reproduzierbarkeit [kg/m <sup>3</sup> ]
transparente niederviskose Fl.	0.5	1.2
opake Flüssigkeiten	0.6	1.5

in einem von 20 Fällen überschritten wird, bestimmt. Die Wiederholbarkeit ist jene Differenz zwischen zwei Messungen die auftritt, wenn der gleiche Operator mit dem selben Apparat unter konstanten Arbeitsbedingungen mit identem Testmaterial die Messung wiederholt. Die Reproduzierbarkeit stellt jene Differenz zwischen zwei unabhängigen Messungen dar, die von unterschiedlichen Operatoren in anderen Laboren erzielt werden. Hierbei werden für transparente niederviskose Flüssigkeiten und opake Flüssigkeiten unterschiedliche Werte erzielt. Diese sind in Tabelle 1 dargestellt und im Temperaturbereich von -2 bis 24.5 °C gültig.

### 2.5.2 Siedeanalysen nach ASTM D 2887 [21]

Die Siedetemperaturverteilung einer Kohlenwasserstofffraktion liefert einen Einblick in deren Zusammensetzung. Eine gaschromatographische Simulation einer Siedekurve, wie nach ASTM D 2887, ist in der Lage die konventionellen Destillationsmethoden zur Anlagenkontrolle zu ersetzen. Die ASTM Methode D 2887 ist für Rohölprodukte, die ein Siedende kleiner als 538 °C bei atmosphärischem Druck aufweisen, geeignet. Weiters muss die Probe einen Siedebereich von mindestens 55.5 °C umfassen und einen ausreichend kleinen Dampfdruck haben um eine Probenahme bei Umgebungstemperatur zu ermöglichen. Für Benzinproben und dessen Komponenten muss auf ASTM Methode D 3710 ausgewichen werden, in der die Siedekurve ebenfalls mit gaschromatographischen Methoden bestimmt wird. Siedekurven die nach ASTM D 2887 ermittelt werden, sind äquivalent zu einer TPB-Siedekurve (wahre Siedekurve) ermittelt nach ASTM D 2892.

In der gaschromatographischen Säule werden die Komponenten der Probe aufsteigend nach ihrer Siedetemperatur eluiert. Die Säulentemperatur wird mit einer reproduzierbaren linearen Rate gesteigert. Die Fläche unter dem Chromatogramm wird während der ganzen Analyse hinweg aufgezeichnet und dient als Basis zur Berechnung der Siedekurve. Zusätzlich muss eine Kalbrationskurve mit einer bekannten Probe ermittelt werden, wobei wichtig ist, dass der Siedetemperaturbereich größer als der der tatsächlichen

Tabelle 2: Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit von ASTM D 2887 [21]

Verdampfungsgrad [Massen-%]	Wiederholbarkeit [°C]	Reproduzierbarkeit [°C]
0.5	$0.011 \cdot T$	$0.066 \cdot T$
5	$0.0032 \cdot (T + 100)$	$0.015 \cdot (T + 100)$
10-20	0.8	$0.015 \cdot (T + 100)$
30	0.8	$0.013 \cdot (T + 100)$
40	0.8	4.3
50-90	1.0	4.3
95	1.2	5.0
99.5	3.2	11.8

Probe ist, und somit Siedeanfang und Siedende in der Kalibrationskurve beinhaltet sind. Durch Vergleich der Daten der zu analysierenden Probe mit dieser Kalibrationskurve, vermessen unter ähnlichen Bedingungen wie die eigentliche Probe, kann jeder Verweilzeit eine Siedetemperatur zugeordnet, und somit eine Siedekurve bestimmt werden. Der Siedebeginn der Probe wird als jene Temperatur definiert, bei der die kumulative korrigierte Fläche 0.5 % der Gesamtfläche des Chromatogramms entspricht. Das Siedende liegt bei jener Temperatur, bei der 99.5 % der Gesamtfläche des Chromatogramms der kumulativen korrigierten Fläche entsprechen.

Im Rahmen dieser Methode sind Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit analog zu Abschnitt 2.5.1 definiert. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 2 für unterschiedliche Verdampfungsgrade dargestellt.  $T$  steht hierbei für den Mittelwert der Temperatur zweier verglichener Messungen in °C. Des weiteren ist festzuhalten, dass es aufgrund der Komplexität von Rohöl und Rohölprodukten nicht möglich ist, eine rigorose theoretische Definition des Siedebereichs festzulegen.

Als Kalibrierproben werden Mischungen aus  $n$ -Alkanen verwendet, es muss jedoch beachtet werden, dass Erdölprodukte eine Vielzahl nicht paraffinischer Kohlenwasserstoffe beinhalten. Aromatische Verbindungen mit dem selben Siedepunkt wie eine paraffinische Substanz werden bereits früher eluiert, wodurch in der Analyse eine scheinbar geringere Siedetemperatur für den Aromaten bestimmt wird. Laut ASTM D 2887 entsteht dadurch kein signifikanter Fehler, da ab einer Temperatur von ca. 260 °C der Druck verringert wird um Cracken zu vermeiden. Bei geringerem Druck verringert sich ebenfalls der Fehler der in der Bestimmung der Siedetemperatur einer Komponente auftritt. Dies ist für

Tabelle 3: Abweichungen der Siedetemperaturen von Aromaten [21]

Komponente	Siedetemperatur [°C]	Differenz zur Siedetemperatur [°C]	
	bei 760 mmHg	bei 760 mmHg	bei 10 mmHg
Benzol	80	+3	-2
Naphthalin	218	-11	-4
Anthracen	342	-36	-8
Pyren	395	-48	-16

einige aromatische Verbindungen in Tabelle 3 dargestellt.

### 2.5.3 Siedeanalysen nach ASTM D 2892 - TBP

Mittels einer TBP-Analyse erfolgt eine gute Fraktionierung und beinahe scharfe Auftrennung der Komponenten der Probe nach dem Siedepunkt. Somit werden durch diese Analyse Informationen über die wahre Zusammensetzung der Probe zugänglich. Diese Analyse ist kosten- und zeitintensiv, kann jedoch mit jeder Apparatur, die eine ausreichende Trennleistung aufweist, durchgeführt werden. Daher gibt es kein standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der TBP-Kurve, jedoch wird die Norm ASTM D 2892 zur Bestimmung einer TBP-Kurve oftmals herangezogen [25].

Diese Norm beschreibt die experimentelle Bestimmung einer Siedekurve für stabilisierte Rohöle bis zu einer Temperatur von 400 °C. Weiters kann ASTM D 2892 auf jedes Kohlenwasserstoffgemisch außer auf verflüssigte Rohölgase, sehr leichtes Naphtha und Fraktionen mit einem Siedeanfang größer 400 °C angewandt werden. Die experimentelle Siedekurvenbestimmung erfolgt als Batchdestillation mit einem Apparat, wie er schematisch in Abbildung 6 gezeigt wird [22].

Mit dieser Appartur wird die Siedekurve für ein Probenvolumen zwischen 1 und 30 Litern bestimmt. Die Trennleistung von ca. 15 theoretischen Stufen wird mit unterschiedlichen, standardisierten Füllkörpern realisiert und mittels einer Mischung aus *n*-Heptan und Methylcyclohexan überprüft. Die Versuchsapparatur muss hierbei eine Trennleistung von mindestens 14 und maximal 18 theoretischen Stufen bei totalem Rücklauf aufweisen [22].

Die Bestimmung einer TBP-Kurve erfolgt mit dieser Kolonne, die ca. 15 Trennstufen aufweist, bei atmosphärischen Bedingungen mit einem Rücklaufverhältnis von 5:1.

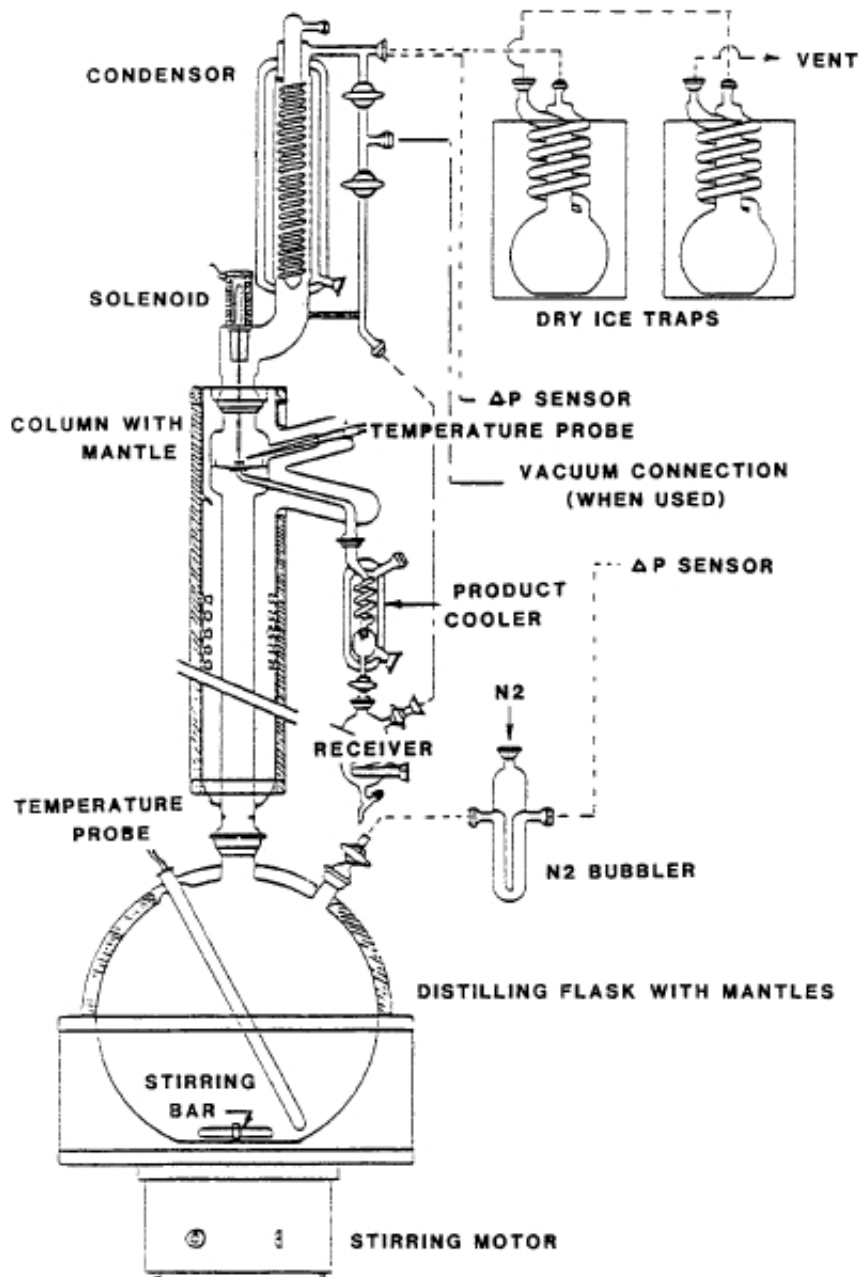


Abbildung 6: Schema der Versuchsanordnung für ASTM D 2892 [22]

Daher wird diese Analysemethode auch als 15/5 Destillation bezeichnet. Mittels statistischer Untersuchungen wurde für ASTM D 2892 die Reproduzierbarkeit, die nur in 1 von 20 Fällen überschritten wird, untersucht. Diese wird mit 1.2 Massen- bzw. Volumenprozent angegeben. Die Wiederholbarkeit dieser Norm wird derzeit überarbeitet und daher sind hierfür keine Daten verfügbar. Die Definitionen von Reproduzierbarkeit und Wiederholbarkeit sind analog zu Abschnitt 2.5.1 [22].

#### 2.5.4 Siedeanalysen nach ASTM D 86 [24]

Diese Norm beschreibt die atmosphärische Destillation von Kohlenwasserstofffraktionen zur Bestimmung des quantitativen Siedeverhaltens von Leicht- und Mitteldestillaten mittels einer Batch-Destillation. Diese Analyse stellt eine der ältesten Analysemethoden dar und ist ebenfalls unter der Bezeichnung Engler Destillation bekannt.

Für die experimentelle Bestimmung der Siedekurve werden 100 ml der Probe unter definierten Bedingungen destilliert. Diese Bedingungen sind dabei vom erwarteten Siedeanfang und Siedeende, der Probenzusammensetzung und dem Dampfdruck der Probe abhängig, wobei basierend auf diesen Parametern eine Klassifizierung der Probe erfolgt. Die experimentelle Apparatur, wie schematisch in Abbildung 7 dargestellt, wird bei atmosphärischem Druck unter Bedingungen betrieben, die einer Trennleistung von ungefähr einer theoretischen Stufe entspricht. Durch systematische Beobachtung der Temperatur und des Kondensatvolumens kann somit eine Siedekurve bestimmt werden. Dabei wird der Siedeanfang als jene Temperatur bezeichnet, bei der der erste Tropfen an Kondensat den Kondensator verlässt. Das Siedeende stellt die höchste während der Destillation gemessene Temperatur dar. Üblicherweise tritt diese nach dem Verdampfen der gesamten Flüssigkeit im Destillationskolben auf.

Eine schematische Darstellung eines Apparates der für diese einfache Batch Destillation verwendet werden kann, ist in Abbildung 7 dargestellt. Die wichtigsten Komponenten sind hierbei das Destillationsgefäß selbst, der Kondensator mit Kühlbad, ein entsprechendes Gehäuse, die Wärmequelle, die Temperaturmesseinrichtungen sowie das Auffanggefäß für das Destillat.

Wichtige Kriterien zum Vergleichen von experimentellen Ergebnissen stellen die Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit einer Analyse dar. Die Wiederholbarkeit ist die Differenz zwischen experimentellen Ergebnissen die auftritt, wenn die Analyse vom gleichen Laboranten mit dem gleichen Apparat an der gleichen Probe vermessen wird. Die

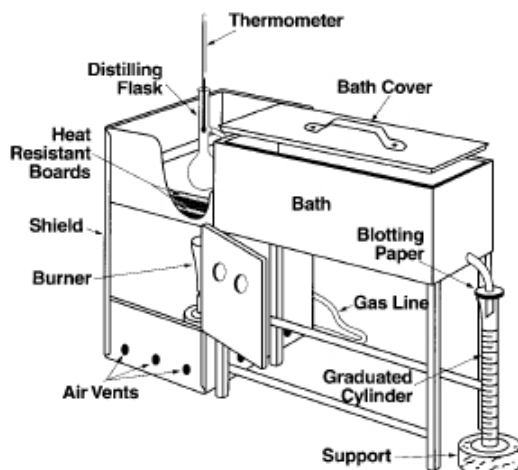


Abbildung 7: Schema der Versuchsanordnung für ASTM D 86 [24]

Tabelle 4: Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Temperaturen einer Siedeanalyse nach ASTM D 86 [24]

Punkt	Wiederholbarkeit [°C]	Reproduzierbarkeit [°C]	Gültigkeitsbereich [°C]
IBP	$0.018 \cdot T$	$0.055 \cdot T$	145 - 220
10 Vol.-%	$0.0094 \cdot T$	$0.022 \cdot T$	160 - 265
50 Vol.-%	0.94	2.97	170 - 295
90 Vol.-%	$0.0041 \cdot T$	$0.015 \cdot T$	180 - 340
95 Vol.-%	$0.01515 \cdot (T-140)$	$0.0423 \cdot (T-140)$	260 - 340
FBP	2.2	7.1	195 - 365

Reproduzierbarkeit hingegen ist jene Differenz, die für eine Probe erzielt wird, wenn diese von unterschiedlichen Laboren und Personen vermessen wird. Die nach ASTM D 86 angegebenen Werte sind statistisch gesehen in 19 von 20 erfüllt. In Tabelle 4 sind Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Temperatur bei bestimmten Punkten mit den entsprechenden Gültigkeitsbereichen angeführt. IBP und FBP bezeichnen dabei den Siedeanfang bzw. das Siedende der analysierten Fraktion. Die weiteren Punkte geben den entsprechenden Verdampfungsgrad in Volumenprozent an.

Abseits der Genauigkeit der Temperatur bei einem bestimmten Verdampfungsgrad kann auch die Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit des Verdampfungsgrades bei einer definierten Temperatur von Interesse sein. Die Genauigkeit des Verdampfungsgrades



ist äquivalent zur Genauigkeit der Temperatur und kann durch Division der Wiederholbarkeit oder Reproduzierbarkeit der Temperatur durch die Steigung der Siedekurve am entsprechenden Punkt bestimmt werden.

## 2.6 Umrechnung von Siedekurven

Zur Beschreibung des Siedeverhaltens von Kohlenwasserstofffraktionen werden unterschiedliche Siedekurventypen herangezogen. Zumeist stehen Analysedaten nach ASTM D 86 oder ASTM D 2887 zur Verfügung. Die TBP-Kurve hingegen ist die nützlichste zur Beschreibung einer Fraktion. Da die experimentelle Bestimmung der Siedekurven äußerst aufwendig ist, ist es notwendig, die unterschiedlichen Siedekurventypen ineinander umzurechnen. Hierzu stehen unterschiedliche empirische Korrelationen zur Verfügung, die mit experimentellen Daten validiert wurden. Dabei muss festgehalten werden, dass die Vorhersage und Umrechnung des Siedeanfangs und Siedeendes mit den größten Fehlern behaftet ist, da diese Punkte bereits experimentell äußerst schwierig, und somit nicht exakt, bestimmt werden können [34].

In Abschnitt 2.6.1 wird auf Korrelationen die von RIAZI und DAUBERT entwickelt wurden, eingegangen. Die Methoden von DAUBERT werden in Abschnitt 2.6.2 behandelt. Abschnitt 2.6.3 beschäftigt sich schließlich mit weiteren Umrechnungsmethoden von ASTM D 2887 nach ASTM D 86.

### 2.6.1 Methode von RIAZI-DAUBERT

Die Umrechnungsmethoden zwischen unterschiedlichen Siedekurventypen nach RIAZI und DAUBERT basieren alle auf einer generalisierten Korrelation zur Abschätzung von Stoffeigenschaften für Kohlenwasserstoffe, dargestellt in Gleichung 26.

$$T_i(\text{gewünscht}) = a \cdot [T_i(\text{verfügbar})]^b \cdot SG^c \quad (26)$$

Hierbei bezeichnet  $T_i(\text{verfügbar})$  die bei einem bestimmten Verdampfungsgrad verfügbare Temperatur eines Siedekurventyps.  $T_i(\text{gewünscht})$  hingegen ist die Siedetemperatur beim gleichen Verdampfungsgrad für den gewünschten Siedekurventyp.  $SG^9$  stellt die *specific gravity* bei einer Temperatur von 15.5 °C dar. Die Parameter  $a$ ,  $b$  und

<sup>9</sup>SG ... *Specific Gravity* - Die spezifische Dichte ist das Verhältnis der Dichte einer Kohlenwasserstofffraktion zur Dichte von Wasser bei der selben Temperatur [34]

Tabelle 5: Allgemeiner Gültigkeitsbereich der RIAZI-DAUBERT Korrelationen [34]

Siedekurventyp	$T_{10}$ % Bereich [°C]	$T_{50}$ % Bereich [°C]	SG Bereich
ASTM D 86	35 - 295	60 - 365	0.70 - 1.00
TBP	10 - 295	55 - 320	0.67 - 0.97

Tabelle 6: RIAZI-DAUBERT Korrelation zwischen ASTM D 86 und TBP [34]

Punkt [Vol.-%]	$a$	$b$	Anwendungsbereich [°C]
0	0.9177	1.0019	20 - 320
10	0.5564	1.0900	35 - 305
30	0.7617	1.0425	50 - 315
50	0.9013	1.0176	55 - 320
70	0.8821	1.0226	65 - 330
90	0.9552	1.0110	75 - 345
95	0.8177	1.0355	75 - 400

$c$  sind spezifisch für die Umrechnung zwischen jedem Paar von Kurventypen und Verdampfungsgrad. Mit den dargestellten Parametern muss die Temperatur in Kelvin vorgegeben werden und sie wird ebenfalls in Kelvin erhalten. Weiters wird für Siedekurven nach ASTM D 86 und für TBP-Kurven ein allgemeiner Gültigkeitsbereich angegeben, der in Tabelle 5 dargestellt ist. Hierbei stellen  $T_{10}$  % und  $T_{50}$  % die Temperaturen bei einem Verdampfungsgrad von 10 bzw. 50 Volumenprozent dar.

Da die einzelnen Punkte der Siedekurve unabhängig von den benachbarten Punkten aus den Messdaten berechnet werden, kann es vorkommen, dass die bestimmte Kurve nicht optimal glatt ist [34].

**Umrechnung zwischen ASTM D 86 und TBP:** Bei dieser Form der Umrechnung wird der Parameter  $c$  für alle Verdampfungsgrade 0 gesetzt, wodurch sich Gleichung 26 auf Gleichung 27 reduziert. Die entsprechenden Parameter und Gültigkeitsbereiche für diese Gleichung sind in Tabelle 6 dargestellt.

$$\text{TBP} = a \cdot (\text{ASTM D 86})^b \quad (27)$$

Üblicherweise wird diese Korrelation zur Berechnung von TBP-Kurven aus ASTM D 86

Daten verwendet. Die Genauigkeit dieser Methode wird mit einer AAD<sup>10</sup> von 5 °C angegeben. Weiters ist zu beachten, dass die Vorhersage des 0 %-Punktes größere Fehler liefern kann und weniger zuverlässig ist. Sind TBP-Daten verfügbar, kann diese Korrelation umgeformt und zur Berechnung von ASTM D 86-Kurven herangezogen werden. Hierbei ergibt sich Formel 28, wobei die Parameter aus Tabelle 6 gültig sind [34].

$$\text{ASTM D 86} = \left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{1}{b}} \cdot (\text{TBP})^{\frac{1}{b}} \quad (28)$$

**Umrechnung zwischen ASTM D 2887 und ASTM D 86:** Bei dieser Form der Umrechnung ist zu beachten, dass die Analysenbasis von ASTM D 2887 Gewichtsanteile und die von ASTM D 86 Volumenanteile sind. Trotzdem kann aus Gleichung 26 eine Korrelation zur Umrechnung zwischen diesen Siedekurventypen abgeleitet werden, welche durch Gleichung 29 und 30 gegeben ist.

$$\text{ASTM D 86} = a \cdot (\text{SD})^b \cdot (\text{F})^c \quad (29)$$

$$\text{F} = 0.01411 \cdot (\text{SD}_{10} \%)^{0.05434} \cdot (\text{SD}_{50} \%)^{0.6147} \quad (30)$$

SD<sub>10</sub> % bzw. SD<sub>50</sub> % steht für die Temperatur der Analyse nach ASTM D 2887 (*Simulated Distillation*) bei einem Verdampfungsgrad von 10 bzw. 50 Massen-%. Die ASTM D 86 - Temperatur wird jedoch auf Volumenbasis erhalten. Die Parameter und Gültigkeitsbereiche von Gleichung 29 und 30 sind in Tabelle 7 gegeben. Für diese Korrelation ist keine explizite Umkehrung möglich, dies ist kaum notwendig, da größtenteils ASTM D 86 - Temperaturen für weitere Korrelationen benötigt werden. Der AAD dieser Korrelation beläuft sich auf 5 °C, wobei besonders bei Siedeanfang und Siedeende (0 % und 100 %) große Fehler beobachtet werden. Wird die Genauigkeit im Bereich von 10 % bis 90 % betrachtet, ergibt sich eine AAD von 3 °C [34].

### 2.6.2 Methode von DAUBERT

DAUBERT entwickelte ein eigenes Set an Korrelationen zur Umrechnung von Siedekurventypen. Hierbei wird zuerst der 50 % Punkt bestimmt und die weiteren Punkte durch Addition bzw. Subtraktion von bestimmten Differenzen berechnet. Weiters besteht hier eine Möglichkeit, direkt eine TBP-Kurve aus ASTM D 2887 Daten zu bestimmen. Ein

<sup>10</sup>**Average Absolut Deviation** - AAD =  $\sum_{i=1}^N \frac{(|Y_i - \bar{Y}|)}{N}$  mit  $N$  ... Anzahl an Datenpunkten,  $Y_i$  ... Wert der einzelnen Datenpunkte und  $\bar{Y}$  ... Mittelwert aller  $N$  Datenpunkte [15]

Tabelle 7: RIAZI-DAUBERT Korrelation zwischen ASTM D 2887 und ASTM D 86 [40]

Punkt [Vol.-%]	$a$	$b$	$c$	Anwendungsbereich [°C]
0	5.1764	0.7445	0.2879	-20 - 200
10	3.7452	0.7944	0.2671	25 - 230
30	4.2749	0.7719	0.3450	35 - 255
50	18.4445	0.5425	0.7132	55 - 285
70	1.0751	0.9867	0.0486	65 - 305
90	1.0849	0.9834	0.0354	80 - 345
100	1.7991	0.9007	0.0625	95 - 405

Vorteil der Korrelationen von DAUBERT besteht darin, dass eine glatte Kurve bestimmt wird, da nur ein Punkt direkt und die übrigen Punkte relativ dazu berechnet werden. Ein daraus entstehender Nachteil ist jedoch, dass somit größere Fehler entstehen, da Siedeanfang und Siedende bereits auf berechneten Temperaturen basieren [34].

**Umrechnung zwischen ASTM D 86 und TBP:** Im ersten Schritt erfolgt die Bestimmung des 50 % Punktes der TBP Kurve nach Gleichung 31. Hierbei ist der Verdampfungsgrad in Volumenprozent und die Temperatur in Kelvin vorzugeben.

$$\text{TBP (50 \%)} = 255.4 + 0.8851 \cdot [\text{ASTM D 86 (50 \%)} - 255.4]^{1.0258} \quad (31)$$

Des weiteren kann diese Methode umgekehrt werden, um TBP-Kurven aus ASTM D 86 Daten zu bestimmen. Die Temperaturdifferenzen zur Bestimmung der weiteren Punkte werden allgemein nach Gleichung 32 bestimmt.

$$Y_i = A \cdot X_i^B \quad (32)$$

Hierbei stellt  $Y_i$  die Differenz der TBP-Temperatur zwischen zwei Verdampfungsgraden dar.  $X_i$  ist die beobachtete ASTM D 86 Temperaturdifferenz zwischen den selben Verdampfungsgraden.  $A$  und  $B$  sind für jeden Verdampfungsgradbereich, dem sogenannten *Cut Range*, spezifische Konstanten und sind in Tabelle 8 dargestellt. Nachdem die Temperatur für 50 % bestimmt wurde, können die weiteren Temperaturen nach Gleichungen 33 bis 38 berechnet werden.

Tabelle 8: DAUBERT Korrelation zwischen ASTM D 86 und TBP [34]

$i$	Cut Range [Vol.-%]	$A$	$B$	Maximales $X_i$ [°C]
1	100 - 90	0.1740	1.6606	-
2	90 - 70	2.6339	0.7550	55
3	70 - 50	2.2744	0.8200	85
4	50 - 30	2.6956	0.8008	140
5	30 - 10	4.1881	0.7164	140
6	10 - 0	5.8589	0.6024	55

$$\text{TBP (0 \%)} = \text{TBP (50 \%)} - Y_4 - Y_5 - Y_6 \quad (33)$$

$$\text{TBP (10 \%)} = \text{TBP (50 \%)} - Y_4 - Y_5 \quad (34)$$

$$\text{TBP (30 \%)} = \text{TBP (50 \%)} - Y_4 \quad (35)$$

$$\text{TBP (70 \%)} = \text{TBP (50 \%)} + Y_3 \quad (36)$$

$$\text{TBP (90 \%)} = \text{TBP (50 \%)} + Y_3 + Y_2 \quad (37)$$

$$\text{TBP (100 \%)} = \text{TBP (50 \%)} + Y_3 + Y_2 + Y_1 \quad (38)$$

Die Entwicklung dieser Methode basierte auf Messdaten deren Temperatur des 50 % Punktes einer ASTM D 86 Siedekurve kleiner 250 °C war. Nach Empfehlung von API kann diese Methode jedoch für Fraktionen angewandt werden, deren 50 % Punkt einer ASTM D 86 Siedekurve 315 °C nicht übersteigt. Als AAD konnte ein Wert von 4.6 °C ermittelt werden, wobei der 0 und 100 % Punkt die größten Fehler aufweisen [34].

**Umrechnung zwischen ASTM D 2887 und TBP:** Bei dieser Umrechnung wird davon ausgegangen, dass die ASTM D 2887 Temperatur bei einem Verdampfungsgrad von 50 Massenprozent der TBP Temperatur bei einem Verdampfungsgrad von 50 Volumenprozent entspricht.

$$\text{TBP (50 Vol.-%)} = \text{ASTM D 2887 (50 Massen-%)} \quad (39)$$

Ansonsten erfolgt die Umrechnung nach dem gleichen Prinzip wie bereits beschrieben, wobei die Differenzen nach Gleichung 40 bestimmt werden. Die spezifischen Konstanten hierzu sind in Tabelle 9 dargestellt.

$$V_i = C \cdot W_i^D \quad (40)$$

Tabelle 9: DAUBERT Korrelation zwischen ASTM D 2887 und TBP [34]

$i$	Cut Range [Vol.-%]	$C$	$D$	Maximales $W_i$ [°C]
1	100 - 95	0.03849	1.9733	15
2	95 - 90	0.90427	0.8723	20
3	90 - 70	0.37475	1.2938	40
4	70 - 50	0.25088	1.3975	40
5	50 - 30	0.08055	1.6988	40
6	30 - 10	0.02175	2.0253	40
7	10 - 0	0.20312	1.4296	20

Die Bestimmung der einzelnen Temperaturen erfolgt nach Gleichung 41 bis 47.

$$\text{TBP (5 \%)} = \text{TBP (50 \%)} - V_5 - V_6 - V_7 \quad (41)$$

$$\text{TBP (10 \%)} = \text{TBP (50 \%)} - V_5 - V_6 \quad (42)$$

$$\text{TBP (30 \%)} = \text{TBP (50 \%)} - V_5 \quad (43)$$

$$\text{TBP (70 \%)} = \text{TBP (50 \%)} + V_4 \quad (44)$$

$$\text{TBP (90 \%)} = \text{TBP (50 \%)} + V_4 + V_3 \quad (45)$$

$$\text{TBP (95 \%)} = \text{TBP (50 \%)} + V_4 + V_3 + V_2 \quad (46)$$

$$\text{TBP (100 \%)} = \text{TBP (50 \%)} + V_4 + V_3 + V_2 + V_1 \quad (47)$$

Diese Korrelation ist für Fraktionen anwendbar, deren TBP - 50 % Punkt im Bereich von 120 - 370 °C liegt. Sie weist einen AAD von 7.5 °C auf. Bei der Evaluation der Korrelation wurde festgestellt, dass der Fehler bei der direkten Umrechnung von ASTM D 2887 Daten in TBP Daten etwas größer ist, als wenn die ASTM D 2887 Daten zuerst in ASTM D 86 Daten umgerechnet werden und diese in weiterer Folge in TBP Daten übergeführt werden. Der größte Fehler bei dieser Korrelation tritt bei der Bestimmung der TBP-Punkte bei einem Verdampfungsgrad von 5, 95 und 100 % auf [34].

**Umrechnung zwischen ASTM D 2887 und D 86:** Die Berechnung der ASTM D 86 Siedetemperatur bei einem Verdampfungsgrad von 50 % erfolgt nach Gleichung 48.

$$\text{ASTM D 86 (50 Vol.-%)} = 255.4 + 0.79424 \cdot [\text{ASTM D 2887 (50 Massen-%)} - 255.4]^{1.0395} \quad (48)$$

Tabelle 10: DAUBERT Korrelation zwischen ASTM D 2887 und ASTM D 86 [34]

$i$	Cut Range [Vol.-%]	$E$	$F$	Maximales $T_i$ [°C]
1	100 - 90	2.13092	0.6596	55
2	90 - 70	0.35326	1.2341	55
3	70 - 50	0.19121	1.4287	55
4	50 - 30	0.10949	1.5386	55
5	30 - 10	0.08227	1.5176	85
6	10 - 0	0.32810	1.1259	85

Die Differenzen für die einzelnen Punkte der Siedekurve werden nach Gleichung 49 bestimmt. Die spezifischen Konstanten hierzu sind in Tabelle 10 dargestellt.

$$U_i = E \cdot T_i^F \quad (49)$$

Die Bestimmung der Temperaturen erfolgt im Weiteren nach Gleichung 50 bis 55.

$$\text{ASTM D 86 (0 \%)} = \text{ASTM D 86 (50 \%)} - U_4 - U_5 - U_6 \quad (50)$$

$$\text{ASTM D 86 (10 \%)} = \text{ASTM D 86 (50 \%)} - U_4 - U_5 \quad (51)$$

$$\text{ASTM D 86 (30 \%)} = \text{ASTM D 86 (50 \%)} - U_4 \quad (52)$$

$$\text{ASTM D 86 (70 \%)} = \text{ASTM D 86 (50 \%)} + U_3 \quad (53)$$

$$\text{ASTM D 86 (90 \%)} = \text{ASTM D 86 (50 \%)} + U_3 + U_2 \quad (54)$$

$$\text{ASTM D 86 (100 \%)} = \text{ASTM D 86 (50 \%)} + U_3 + U_2 + U_1 \quad (55)$$

Diese Methode kann auf Fraktionen angewandt werden, deren Siedetemperatur bei einem Verdampfungsgrad von 50 % bei einer Siedeanalyse nach ASTM D 86 in einem Bereich von 65 - 315 °C liegt. Der bestimmte AAD ist ungefähr 6 °C. Die am wenigsten exakten Punkte sind jene bei einem Verdampfungsgrad von 0 bzw. 100 % [34].

### 2.6.3 Weitere Korrelationen zwischen ASTM D 2887 und ASTM D 86

Die Bestimmung einer Siedekurve nach ASTM D 2887 liefert Ergebnisse, die mit denen einer TBP-Analyse äquivalent sind. Zur Bestimmung von Siedekurven nach ASTM D 86 müssen jedoch Korrelationen verwendet werden. Nach dem Analysenstandard ASTM D 2887 stehen hierzu die *Atlantic Richfield Korrelation* (STP 577 Korrelation), die API-Methode sowie eine spezielle Korrelation, die nur für Jet- und Dieselkraftstoffe verwendet

Tabelle 11: Parameter der Korrelation für Jet- und Dieselkraftstoffe [21]

$t_n$ [°C]	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$T_{n-1}$ [°C]	$T_n$ [°C]	$T_{n+1}$ [°C]
$t_{\text{IBP}}$	25.351	0.32216	0.71187	-0.04221	$T_{\text{IBP}}$	$T_5$ %	$T_{10}$ %
$t_5$ %	18.822	0.06602	0.15803	0.77898	$T_{\text{IBP}}$	$T_5$ %	$T_{10}$ %
$t_{10}$ %	15.173	0.20149	0.30606	0.48227	$T_5$ %	$T_{10}$ %	$T_{20}$ %
$t_{20}$ %	13.141	0.22677	0.29042	0.46023	$T_{10}$ %	$T_{20}$ %	$T_{30}$ %
$t_{30}$ %	5.7766	0.37218	0.30313	0.31118	$T_{20}$ %	$T_{30}$ %	$T_{50}$ %
$t_{50}$ %	6.3753	0.07763	0.68984	0.18602	$T_{30}$ %	$T_{50}$ %	$T_{70}$ %
$t_{70}$ %	-2.8437	0.16366	0.42102	0.38252	$T_{50}$ %	$T_{70}$ %	$T_{80}$ %
$t_{80}$ %	-0.21536	0.25614	0.40925	0.27995	$T_{70}$ %	$T_{80}$ %	$T_{90}$ %
$t_{90}$ %	0.09966	0.24335	0.32051	0.37357	$T_{80}$ %	$T_{90}$ %	$T_{95}$ %
$t_{95}$ %	0.89880	-0.09790	1.03816	-0.00894	$T_{90}$ %	$T_{95}$ %	$T_{\text{FBP}}$
$t_{\text{FBP}}$	19.444	-0.38161	1.08571	0.17729	$T_{90}$ %	$T_{95}$ %	$T_{\text{FBP}}$

Tabelle 12: Reproduzierbarkeit der Siedekurve ASTM D 86 nach der Umrechnung [21]

	IBP	5 %	10 %	20 %	30 %	50 %	70 %	80 %	90 %	95 %	FPB
$\Delta T$ [°C]	13.71	11.80	10.73	8.83	7.39	6.96	7.03	7.62	8.85	17.32	12.94

werden soll, zur Verfügung [21]. Die API-Methode entspricht bereits der in Abschnitt 2.6.1 präsentierten Methode von RIAZI und DAUBERT [34].

**Korrelation für Jet- und Dieselkraftstoffe:** Die hier dargestellte Korrelation ist ausschließlich für Jet- und Dieselkraftstoffe gültig und kann nicht auf Biodiesel angewandt werden. Die Punkte der Siedekurve nach ASTM D 86 werden nach Gleichung 56 bestimmt.

$$t_n = a_0 + a_1 \cdot T_{n-1} + a_2 \cdot T_n + a_3 \cdot T_{n+1} \quad (56)$$

Hierbei stellt  $t_n$  den  $n$ -ten Punkt der ASTM D 86 Siedekurve dar.  $a_i$  sind für jeden Verdampfungsgrad spezifische Parameter und  $T_n$  stellt die  $n$ -te Siedetemperatur einer ASTM D 2887 Siedeanalyse dar. Die entsprechenden Parameter und zu verwendenden Temperaturen sind in Tabelle 11 dargestellt. Die Reproduzierbarkeit einer ASTM D 86 Siedekurve nach einer Umrechnung aus einer Siedekurve nach ASTM D 2887 ist in Tabelle 12 dargestellt [21].



## 2.7 Berechnungsmodelle

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Berechnungsmodelle im Algorithmus erläutert und deren Hintergrund kurz umrissen. In Abschnitt 2.7.1 wird auf das Modell zur Berechnung des Trübungspunktes, auch *Cloud Point* genannt, eingegangen. Das Berechnungsmodell der Siedekurve nach ASTM D 86 wird in Abschnitt 2.7.2 behandelt. Des weiteren wird hierbei kurz auf ein detailliertes Modell von ECKERT und VANĚK eingegangen. Die Dichte stellt ein weiteres wichtiges Kriterium dar und deren Berechnung wird in Abschnitt 2.7.3 dargestellt. Hierbei wird zum Einen eine ideale Berechnung und zum Anderen die Berechnung mit der *modified RACKETT-Equation* und der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ gezeigt. Abschnitt 2.7.4 behandelt schließlich die Berechnung des PNA-Gehaltes der Mischung.

### 2.7.1 Trübungspunkt - *Cloud Point*

Der Cloudpoint stellt jene Temperatur dar, bei der Feststoff aus einer Kohlenwasserstoffmischung auszufallen beginnt. Es ist wichtig diese Temperatur zu kennen, um das Ausfallen von Feststoff, und damit einhergehende Probleme, zu vermeiden [28].

Im Rahmen dieser Arbeit wird auf ein thermodynamisches Modell, entwickelt von LIRA-GALEANA et al. und vorgestellt in „*Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures*“ [28], in vereinfachter Form zurückgegriffen. Dieses Modell geht von der Bildung mehrerer fester Phasen aus, wobei jede feste Phase einen Reinstoff repräsentiert. Der *Cloud Point* stellt somit jene Temperatur dar, bei der die erste Komponente der Mischung als Feststoff vorliegt. Die Überprüfung ob eine Komponente als Feststoff vorliegt, erfolgt nach dem Stabilitätskriterium nach Gleichung 57.

$$f_i(P, T, z) - f_{\text{Reinstoff } i}^s(P, T) \geq 0 \quad (57)$$

$f_i(P, T, z)$  stellt die Fugazität der Komponente  $i$  bei Einsatzstromzusammensetzung  $z$  dar.  $f_{\text{Reinstoff } i}^s(P, T)$  ist die Fugazität des festen Reinstoffs. Für jeden Systemzustand,  $P$  und  $T$ , stellt das Isofugazitätskriterium in den Phasen die Gleichgewichtsbedingung dar.

$$f_i^l = f_{\text{Reinstoff } i}^s \quad (58)$$

Dabei wird bei der Berechnung des *Cloud Point* keine Dampfphase berücksichtigt. Die Fugazität in der Flüssigphase kann mit Standardmodellen berechnet werden. Die Fugazität in der festen Phase für einen Reinstoff,  $f_{\text{Reinstoff } i}^s(P, T)$ , kann aus dem Verhältnis

$\ln \left( \frac{f^s}{f^l} \right)_{\text{Reinstoff } i}$ , welches nach Gleichung 59 bestimmt wird, berechnet werden.

$$\ln \left( \frac{f^s}{f^l} \right)_{\text{Reinstoff } i} = -\frac{\Delta h_{m,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) + \frac{1}{R} \int_T^{T_{m,i}} \frac{\Delta C_{p,i}}{T} dT - \frac{1}{R} \int_T^{T_{m,i}} \Delta C_{p,i} dT \quad (59)$$

$T_{m,i}$  ist die Schmelztemperatur eines Reinstoffes und  $\Delta h_{m,i}$  dessen Schmelzenthalpie. Mit  $\Delta C_{p,i}$  wird die Differenz der Wärmekapazität bei konstantem Druck zwischen fester und flüssiger Phase bezeichnet [28].

Als Vereinfachung im Vergleich zum Modell von LIRA-GALEANA et al., gibt PFENNIG in „*Thermodynamik der Gemische*“ [31] an, dass  $\Delta C_{p,i}$  stets als von der Temperatur unabhängig betrachtet wird. In weiterer Folge können die beiden Terme bezüglich  $\Delta C_{p,i}$  zusammengefasst und mit dem Term bezüglich  $\Delta h_{m,i}$  verglichen werden. Hierbei kann mittels Reihenentwicklung für den Ausdruck bezüglich  $\Delta C_{p,i}$  um  $T = T_m$  gezeigt werden, dass erst der Term zweiter Ordnung einen Beitrag liefert. Daher wird dieser Term als klein im Vergleich zu jenen bezüglich  $\Delta h_{m,i}$  betrachtet und vernachlässigt.

In der verwendeten Form des Stabilitätskriteriums wird das Aktivitätskoeffizientenmodell *mod. UNIFAC (Dortmund)* zur Berechnung von  $\gamma_i$  verwendet. Mit Einführen der dargestellten Vereinfachungen von PFENNIG und durch algebraische Umformungen kann das Stabilitätskriterium nach Gleichung 60 berechnet werden.

$$z_i \gamma_i - \exp \left( \frac{\Delta h_{m,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) \right) \geq 0 \quad (60)$$

### 2.7.2 Siedekurven

Siedekurven stellen ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung von Kohlenwasserstofffraktionen dar und werden auch in dieser Arbeit als Qualitätskriterium herangezogen. Dabei wird für die Siedekurve nach ASTM D 86 ein einfaches Modell verwendet. Die TBP-Kurve wird aus der berechneten ASTM D 86-Kurve mittels Korrelationen, dargestellt in Abschnitt 2.6, bestimmt.

Anhand der experimentellen Bestimmung der Siedekurven nach ASTM D 86, dargestellt in Abschnitt 2.5.4, wird ein einfaches Modell entwickelt. Die Siedekurvenbestimmung erfolgt in einer einstufigen diskontinuierlichen Batchdestillation. Die Versuchsanordnung hierzu ist in Abbildung 7 dargestellt. Wird für die Apparatur perfekte Isolation angenommen, stellt der Kolben eine einzelne Gleichgewichtsstufe dar. Die Dämpfe

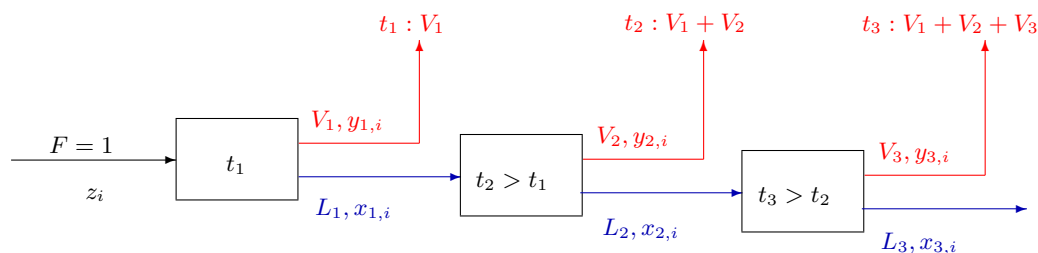


Abbildung 8: Verwendetes Modell für ASTM D 86

werden im Kühlbad kondensiert und danach in einem Maßkolben aufgefangen. Dieser diskontinuierliche Prozess kann im Idealfall als eine Kaskade von Gleichgewichtsstufen, dargestellt in Abbildung 8, modelliert werden.

In jeder Gleichgewichtsstufe wird die Temperatur geringfügig erhöht, wodurch ein kleiner Teil des Einlaufstroms verdampft wird. Die Flüssigphase stellt den Eingangstrom in die nächste Gleichgewichtsstufe dar. Diese Kaskade an Gleichgewichtsstufen wird solange fortgeführt, bis praktisch der gesamte Einsatzstrom verdampft wurde. Die Siedekurve wird durch den abgedampften Teil des Einsatzstroms und die der Gleichgewichtsstufe zugehörigen Temperatur dargestellt. Die Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts erfolgt hierbei nach Gleichung 61.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^S \quad (61)$$

Dabei erfolgt die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten nach *mod. UNIFAC (Dortmund)*.

ECKERT erläutert in „*Non-Traditional Characterization of Petroleum Mixtures in Terms of Selected Components*“ [11], dass die Bestimmung der Siedekurve nach ASTM D 86 keiner einstufigen Batchdestillation entspricht. Wäre dies zutreffend, müssten die ASTM D 86 Siedekurve und die EFV-Kurve am 0 %-Punkt die gleiche Temperatur aufweisen. In den experimentellen Ergebnissen ist dies jedoch nicht der Fall. Begründet wird dies damit, dass die Apparatur thermisch nicht optimal isoliert ist und sich somit eine Flüssigphase bildet, die entlang des Halses des Destillationsgefäßes in den Vorlagenbehälter fließt. Dieser flüssige Rücklauf führt somit zu einer weiteren Trennung des Gemisches [11].

ECKERT und VANĚK präsentieren in „*Mathematical modelling of selected characterisation procedures for oil fractions*“ [13] ein Modell, welches die dargestellten Effekte

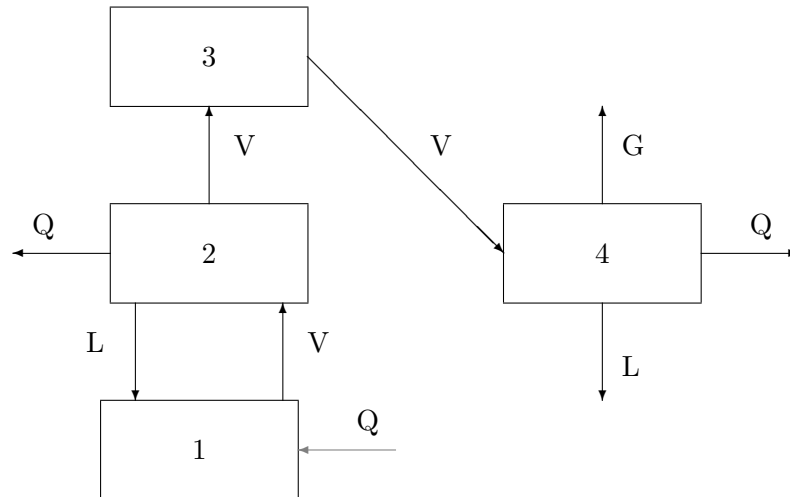


Abbildung 9: Fließbild zur Modellentwicklung der ASTM D86 Apparatur nach ECKERT und VANĚK [13] (L – Flüssigkeit, V – Dampf, G – Gas, Q – Wärme, 1 – Kolbenboden, 2 – Rohr, 3 – Thermometer Bereich, 4 – Kühler/Kondensator und Sammelgefäß)

berücksichtigt. Zu diesem in Abbildung 9 dargestellten Modell liefern sie eine entsprechende mathematische Beschreibung, welche die Berechnung einer Siedekurve zulässt.

Block 1 stellt den Boden des Destillationskolbens dar. Aus diesem steigt der Dampf über eine Leitung (Block 2) zum Thermometer auf. Im Leitungsbereich wird hierbei keine ideale Isolierung sondern ein Wärmeverlust berücksichtigt. Dadurch kommt es zur Bildung einer Flüssigkeitsphase, wodurch sich in diesem Bereich des Apparates eine weitere Auftrennung des Gemisches vollzieht. Die Thermometereinheit kann idealisiert betrachtet werden. Block 4 repräsentiert den Kondensator und das Sammelgefäß des Destillates. Dieser Block muss nicht modelliert werden, da die Menge an Destillat bereits mit der Modellierung des Thermometerblocks berechnet werden kann [13].

### 2.7.3 Dichte

Die Dichte stellt in dieser Arbeit eines der Optimierungskriterien dar, und daher sind die Berechnungsmodelle dafür von großer Wichtigkeit. Im erstellten Algorithmus kann die Dichte ideal oder mittels *modified RACKETT-Equation* und der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ berechnet werden.

**ideale Dichte:** Wird die Dichte ideal berechnet, werden Mischungseffekte vernachlässigt und angenommen, dass das Gesamtvolumen die Summe der Teilvolumina darstellt.

$$V_{ges} = \sum_{i=1}^I V_i \quad (62)$$

Wird die Definition der Dichte,  $\rho = \frac{m}{V}$ , in Gleichung 62 eingeführt, kann Gleichung 63 zur Bestimmung der Dichte nach idealen Gesetzmäßigkeiten bestimmt werden.

$$\rho = \frac{1}{\sum_{i=1}^I \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (63)$$

**modified RACKETT-*Equation* mit CHUEH-PRAUSNITZ Mischungsregel:** Mit diesem Modell zur Dichteberechnung wird diese für Sättigung bei der Berechnungstemperatur bestimmt. VEERANNA et al. kommen bei der Evaluierung mehrerer Verfahren zur Berechnung der Dichte von gesättigten flüssigen Mischungen zum Schluss, dass die *modified RACKETT-*Equation** mit CHUEH-PRAUSNITZ Mischungsregel zur Vorhersage der Dichten geeignet ist. Mit diesem Modell wurden bei 88 untersuchten Systemen die geringsten Abweichungen zu den Messdaten beobachtet [38]. Die in dieser Arbeit implementierte Dichteberechnung nach der *modified RACKETT-*Equation** mit CHUEH-PRAUSNITZ Mischungsregel wird aus „*The Properties of Gases and Liquids*“ [32] entnommen. Hierbei wird das molare Volumen der Mischung,  $v_m$ , nach Gleichung 64 berechnet.

$$v_m = R \cdot \left( \sum_i \frac{x_i \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \right) \cdot Z_{RAm}^{[1+(1-T_r)^{0.2857}]} \quad (64)$$

$R$  bezeichnet dabei die allgemeine Gaskonstante und  $x_i$  stellt den Molanteil der Komponenten dar.  $Z_{RAm}$  wird nach Gleichung 65 bestimmt, wobei  $Z_{RAi}$  nach einer Beziehung von YAMADA und GUNN, dargestellt in Gleichung 66, bestimmt wird.

$$Z_{RAm} = \sum x_i \cdot Z_{RAi} \quad (65)$$

$$Z_{RAi} = 0.29056 - 0.08775 \cdot \omega_i \quad (66)$$

$T_r$  stellt die reduzierte Temperatur dar und wird nach Gleichung 67 bestimmt.

$$T_r = \frac{T}{T_{cm}} \quad (67)$$

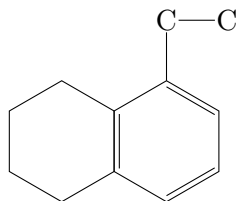


Abbildung 10: Ethyltetrahydronaphthalin

SPENCER und DANNER empfehlen für die Berechnung von  $T_{cm}$  die Mischungsregel von CHUEH-PRAUSNITZ welche in Gleichung 68 - 71 dargestellt ist.

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j \phi_i \cdot \phi_j \cdot T_{cij} \quad (68)$$

$$\phi_i = \frac{x_i \cdot v_{ci}}{\sum_j x_j \cdot v_{cj}} \quad (69)$$

$$1 - k_{ij} = \frac{8 \cdot (v_{ci} \cdot v_{cj})^{1/2}}{(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})^3} \quad (70)$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij}) \cdot (T_{ci} \cdot T_{cj})^{1/2} \quad (71)$$

In diesen Gleichungen stellen  $v_{ci}$  bzw.  $v_{cj}$  das kritische Volumen und  $T_{ci}$  bzw.  $T_{cj}$  die kritische Temperatur der Reinstoffe dar [32]. Die Umrechnung des mit diesem Modell bestimmten molaren Volumen in eine massenbezogene Dichte erfolgt nach Gleichung 72.

$$\rho = \frac{MM_m}{v_m} \quad (72)$$

Dabei stellt  $MM_m$  die molare Masse der Mischung dar.

#### 2.7.4 PNA-Gehalt

Oftmals liegt von Kohlenwasserstofffraktionen eine PNA-Analyse, die den molekularen Aufbau der Fraktion darstellt, vor. Daher wäre es sinnvoll diese Analyse in die Bestimmung einer Ersatzmischung miteinzubeziehen [12].

Die Zuordnung eines Stoffes kann Schwierigkeiten bereiten, wenn in einem Stoff paraffinische, naphthenische und aromatische Teile vorliegen. Ein typischer Vertreter hiervon ist Ethyltetrahydronaphthalin, dargestellt in Abbildung 10. VLUGTER et al. schlagen hierzu vor, das Molekül in aromatische und naphthenische Ringe und paraffinische Ketten aufzuteilen. Ethyltetrahydronaphthalin,  $C_{12}H_{16}$ , würde nach dieser

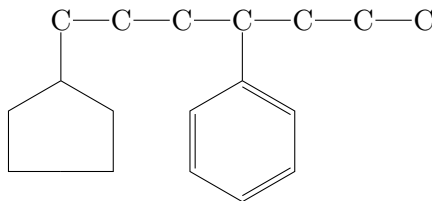


Abbildung 11: 1-Cyclopentyl-4-Phenylheptan

Aufteilung einen aromatischen Ring,  $C_6H_4$ , einen naphthenischen Ring,  $C_4H_7$  und eine paraffinische Kette,  $C_2H_5$ , beinhalten. Werden die Gewichtsanteile dieser Gruppen berechnet, ist Ethyltetrahydronaphthalin zu 48 % Aromatisch, zu 34 % Naphthenisch und zu 18 % Paraffinisch [39].

VAN NES und VAN WESTEN präsentieren in „*Aspects of the Constitution of Mineral Oils*“ die chemische Substanz 1-Cyclopentyl-4-Phenylheptan, dargestellt in Abbildung 11, welche ebenfalls aromatische, naphthenische und paraffinische Teile aufweist. Die Berechnung der Anteile dieser Strukturgruppen am Molekül basiert auf der gleichen Vorgangsweise wie von VLUGTER et al., jedoch werden nur die Kohlenstoffatome ohne den Wasserstoff berücksichtigt. In diesem Molekül sind 6 der 18 C-Atome in einer aromatischen Struktur, was 33 % entspricht. 5 C-Atome im naphthenischen Ring entsprechen 28 % und 39%, d.h. 7 C-Atome weisen paraffinischen Charakter auf [30].

In dieser Arbeit wird der Gesamtgehalt an aromatischem, naphthenischem und paraffinischem Kohlenstoff in der Mischung bestimmt. Die Analyse der einzelnen Stoffe erfolgt dabei analog zur Arbeit von VAN NES und VAN WESTEN [30].

Der Gesamtgehalt in Massenanteilen dieser 3 Strukturgruppen wird nach Gleichung 73 bis 75 bestimmt.

$$C_P = \sum_{i=1}^I w_i \cdot C_{P,i} \quad (73)$$

$$C_N = \sum_{i=1}^I w_i \cdot C_{N,i} \quad (74)$$

$$C_A = \sum_{i=1}^I w_i \cdot C_{A,i} = 1 - C_P - C_N \quad (75)$$

Hierbei stellt  $w_i$  den Massenanteil einer Komponente in der Ersatzmischung dar.  $C_{P,i}$ ,

$C_{N,i}$  und  $C_{A,i}$  stellen den Anteil an paraffinischem, naphthenischem und aromatischem Kohlenstoff im jeweiligen Stoff dar [12].

## 2.8 Surrogatkomponenten

In Abschnitt 2.8.1 wird auf die Auswahl der Surrogatkomponenten, die Zugehörigkeit zu Stoffgruppen sowie auf die notwendigen Stoffdaten eingegangen. Abschnitt 2.8.2 behandelt die Verteilung der Siedetemperatur und Dichte der Komponenten.

### 2.8.1 Komponentenauswahl und Stoffdaten

Zur Charakterisierung des komplexen Vielstoffgemisches werden nur Stoffe bestehend aus Kohlenstoff und Wasserstoff verwendet. Daher ist es nicht möglich, beispielsweise Metall-, Schwefel- oder Stickstoffgehalt einer Surrogatmischung zu bestimmen. In dieser Arbeit verwendete Komponenten sind folgenden Stoffgruppen zuzuordnen: *n*-Paraffine, *iso*-Paraffine, Naphthene, Mono-Aromaten und Poly-Aromaten. Komponenten werden der Gruppe Poly-Aromaten zugeordnet, wenn sie mindestens zwei aromatische Ringe aufweisen. Die Zuordnung zu Mono-Aromaten erfolgt, wenn eine Komponente einen aromatischen Ring besitzt. Jede aromatische Verbindung kann zusätzlich zu der aromatischen Struktur naphthenische oder paraffinsche Teile aufweisen. Stoffe der Gruppe der Naphthene weisen mindestens eine ungesättigte Ringstruktur auf.

Einen wichtigen Schritt in der Beschreibung des komplexen Vielstoffgemisches Dieselmotorkraftstoff stellt die Auswahl der Komponenten dar, die zur Beschreibung von Dieselmotorkraftstoff verwendet werden sollen. FARRELL et al. beschäftigen sich in „*Development of an experimental database and kinetic models for surrogate diesel fuels*“ [16] mit der Zusammensetzung und der Modellierung von Dieselmotorkraftstoffen. Ein Hauptaugenmerk wird hierbei auf die Modellierbarkeit von Reaktionen im Motorraum gelegt. Als mögliche Komponenten werden hierbei einige Vertreter der homologen Reihen der *n*-Alkane, *n*-Alkylcyclohexane sowie *n*-Alkylbenzole verwendet. Weiters werden *iso*-Octan, *iso*-Cetan, Decalin, Tetralin und 1-Methylnaphthalen als mögliche Komponenten einer Ersatzmischung bezeichnet [16].

Als Quelle weiterer möglicher Surrogatkomponenten wird die Analyse eines fossilen Diesels herangezogen, der entnommen werden kann, dass die gesamte homologe Reihe der *n*-Alkane von C7 bis C25 in Treibstoff enthalten sein kann. Um eine möglichst gute Darstellung des Kraftstoffes zu ermöglichen, wird die homologe Reihe der *n*-Alkylbenzole von



Toluol bis *n*-Pentadecylbenzol außer *n*-Pentyl- und *n*-Nonylbenzol in der Charakterisierung verwendet. Im Fall der Naphthene kann die homologe Reihe der *n*-Alkylcyclohexane nicht vollständig verwendet werden, da benötigte Stoffdaten nicht verfügbar sind. In dieser Stoffgruppe richtet sich die Wahl der Komponenten hauptsächlich nach der Verfügbarkeit von Stoffdaten von Komponenten im betrachteten Siedebereich. Insgesamt werden in dieser Arbeit 46 Komponenten für die Modellierung von Ersatzdieselmotorkraftstoff verwendet. Diese Komponenten sind mit Trivialnamen, CAS-Nummer<sup>11</sup> und DDB-Nummer<sup>12</sup> (DDB #) in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Gewählte Realkomponenten

<i>n</i> -Paraffine		
Komponente	CAS-Nummer	DDB #
<i>n</i> -Heptan	142-82-5	91
<i>n</i> -Octan	111-65-9	128
<i>n</i> -Nonan	111-84-2	398
<i>n</i> -Decan	124-18-5	60
<i>n</i> -Undecan	1120-21-4	724
<i>n</i> -Dodecan	112-40-3	78
<i>n</i> -Tridecan	629-50-5	388
<i>n</i> -Tetradecan	629-59-4	154
<i>n</i> -Pentadecan	629-62-9	727
<i>n</i> -Hexadecan	544-76-3	516
<i>n</i> -Heptadecan	629-78-7	553
<i>n</i> -Octadecan	593-45-3	1130
<i>n</i> -Nonadecan	629-92-5	647
<i>n</i> -Eicosan	112-95-8	485
<i>n</i> -Heneicosan	629-94-7	1327
<i>n</i> -Docosan	629-97-0	606
<i>n</i> -Tricosan	638-67-5	3067

Fortsetzung nächste Seite ...

<sup>11</sup>Die CAS-Nummern (*CAS Registry Number*, *CAS = Chemical Abstracts Service*) dienen der eindeutigen Identifikation von chemischen Substanzen [8].

<sup>12</sup>Die DDB-Nummer (DDB = *Dortmund Data Bank*) ist ein Index für Komponenten in der *Dortmund Data Bank* [5].

<i>n</i> -Tetracosan	646-31-1	1272
<i>n</i> -Pentacosan	629-99-2	3492
<i>n</i> -Hexacosan	630-01-3	2901

---

***iso*-Paraffine**

---

<i>iso</i> -Octan	540-84-1	97
<i>iso</i> -Cetan	4390-04-9	1119

---

**Naphthene**

---

Cyclohexan	110-82-7	50
<i>n</i> -Methylcyclohexan	108-87-2	53
<i>n</i> -Ethylcyclohexan	1678-91-7	401
<i>n</i> -Propylcyclohexan	1678-92-8	1543
<i>n</i> -Butylcyclohexan	1678-93-9	1917
<i>trans</i> -Decalin	493-02-7	155
<i>cis</i> -Decalin	493-01-6	315
Cyclohexylcyclohexan	92-51-3	1113
Cyclooctan	292-64-8	383

---

**Mono-Aromaten**

---

Toluol	108-88-3	161
<i>n</i> -Ethylbenzol	100-41-4	25
<i>n</i> -Propylbenzol	103-65-1	369
<i>n</i> -Butylbenzol	104-51-8	116
<i>n</i> -Hexylbenzol	1077-16-3	954
<i>n</i> -Heptylbenzol	1078-71-3	997
<i>n</i> -Octylbenzol	2189-60-8	729
<i>n</i> -Decylbenzol	104-72-3	1877
<i>n</i> -Undecylbenzol	6742-54-7	2218
<i>n</i> -Dodecylbenzol	123-01-3	1878
<i>n</i> -Tridecylbenzol	123-02-4	2219
<i>n</i> -Tetradecylbenzol	1459-10-5	1879
<i>n</i> -Pentadecylbenzol	2131-18-2	1880

---

Fortsetzung nächste Seite ...

Tetralin	119-64-2	156
<b>Poly-Aromaten</b>		
1-Methylnaphthalen	90-12-0	108

Als Stoffdaten werden im Rahmen dieser Arbeit die kritischen Daten,  $P_c$ ,  $T_c$ ,  $v_c$ , Dampfdruckdaten in Form von ANTOINE-Parametern, das Molekulargewicht, die Schmelztemperatur und die Schmelzenthalpie der DDB-Datenbank Version 2010 entnommen. Zur Berechnung der idealen Dichte ist die Flüssigkeitsdichte der Reinstoffe notwendig, wobei diese der Simulationssoftware KBC - Petro-SIM<sup>®</sup> v3.2 SP1 entnommen wurde. Die Siedetemperatur wird mittels ANTOINE-Gleichung berechnet.

$$\ln P_s = A - \frac{B}{C + T} \quad (76)$$

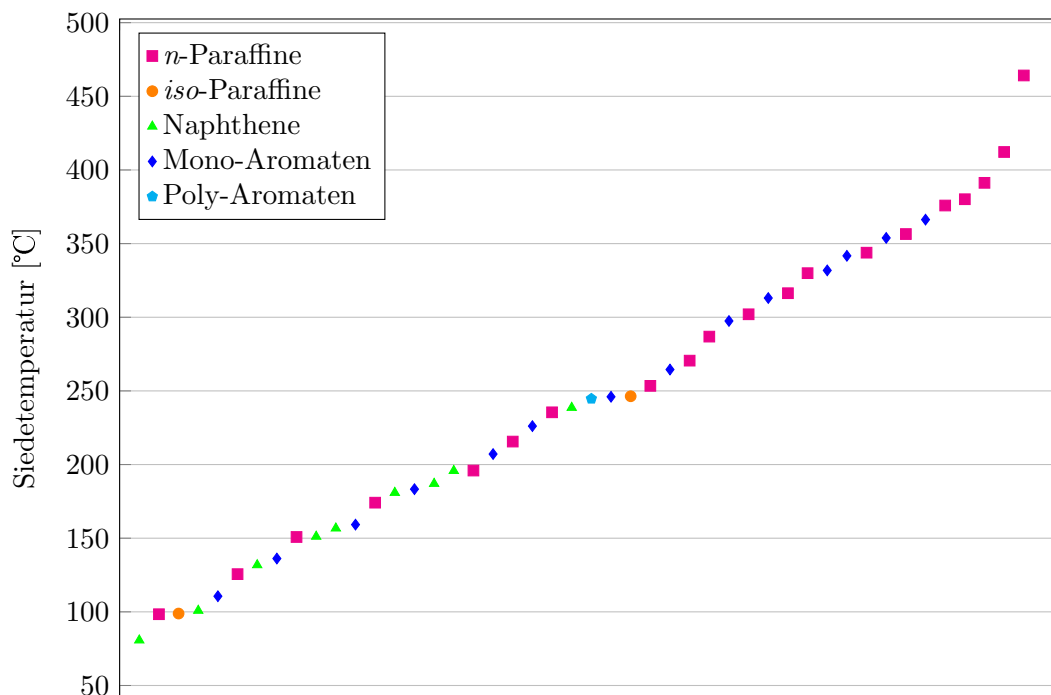
Die Bestimmung des azentrischen Faktors  $\omega$  erfolgt nach Gleichung 77.

$$\omega = -\log \left( \frac{P_s}{P_c} \right)_{T_r=0.7} - 1 \quad (77)$$

Werden die Stoffdaten von  $n$ -Pentacosan betrachtet, fällt auf, dass dessen Siedetemperatur größer als jene von  $n$ -Hexacosan ist und somit eine Unregelmäßigkeit in der homologen Reihe darstellt. Nach Vergleich der Siedetemperatur von  $n$ -Pentacosan aus unterschiedlichen Quellen, wurde festgestellt, dass sich dessen Stoffdaten deutlich unterscheiden. Daher wird diese Komponente bei der Bestimmung von Surrogatmischungen nicht verwendet. Decalin kann in *cis* oder *trans* Konfiguration auftreten, wobei diese beiden Erscheinungsformen unterschiedliche Stoffdaten aufweisen. Für Analysezwecke sind *cis*- und *trans*-Decalin jeweils als Reinstoff verfügbar, jedoch werden fast ausschließlich Mischungen von *cis*- und *trans*-Decalin angeboten. Im Rahmen einer derartigen Mischung besteht das Problem, dass die exakte Zusammensetzung und somit die genauen Stoffdaten nicht bekannt sind. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit Decalin bei der Bestimmung einer Surrogatmischung nicht berücksichtigt.

### 2.8.2 Verteilung der Komponenten

Um eine gute Beschreibung der Siedekurve zu ermöglichen, ist es wichtig, dass eine ausreichende Anzahl an Komponenten über den gesamten Siedebereich vorhanden ist. In Abbildung 12 sind die Komponenten, sortiert nach Siedetemperatur dargestellt. Dabei



Komponenten nach Siedetemperatur geordnet

Abbildung 12: Verteilung der Komponenten geordnet nach Siedetemperatur

ist ersichtlich, dass Naphthene nur bis zu einer Temperatur von ca. 250 °C vorhanden sind. Über 250 °C sind ausschließlich *n*-Alkane und Mono-Aromaten zur Beschreibung der Siedekurve vorhanden. Die Siedetemperaturen dieser beiden Stoffgruppen erstrecken sich praktisch über den gesamten abzudeckenden Bereich. Insgesamt kann der gesamte Siedebereich ohne Lücken gut abgedeckt werden.

Ein weiteres wichtiges Kriterium in der Bestimmung der Ersatzmischung stellt die Dichte dar. Dieselkraftstoff muss nach DIN EN 590 eine Dichte von mindestens 820 kg/m<sup>3</sup> und maximal 845 kg/m<sup>3</sup> aufweisen [33]. Um Dieselkraftstoffe charakterisieren zu können, ist es notwendig, dass einige Komponenten eine höhere und einige eine geringere Dichte aufweisen, um in der Mischung diesen Wert erzielen zu können. In Abbildung 13 sind die Komponenten, sortiert nach Dichte dargestellt. Die homologe Reihe der *n*-Alkane weist hierbei Dichten von ca. 690 kg/m<sup>3</sup> bis zu 800 kg/m<sup>3</sup> auf, wobei die Dichten mit größerer Kettenlänge steigen. Die verwendeten Mono-Aromaten weisen eine Dichte von ungefähr 850 kg/m<sup>3</sup> auf, wobei sich die Dichte aufgrund der Länge der *n*-Alkylgruppe



## 3 Durchführung

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Algorithmus *FuelComp* in Abschnitt 3.1 dargestellt. Hierbei werden die Initialisierung, die Optimierung, die Kontrollstrukturen sowie die Berechnung der Qualitätsparameter behandelt. Unterschiede zwischen dieser Arbeit mit realen Komponenten und anderen Arbeiten die sich mit der selben Thematik beschäftigen sind in Abschnitt 3.2 dargestellt. Abschnitt 3.3 befasst sich mit der notwendigen Aufbereitung der Analysedaten für *FuelComp*. Die im Algorithmus vorkommenden Parameter werden in Abschnitt 3.4 behandelt, wobei dieser Abschnitt auch eine Studie über den Einfluss der einzelnen Parameter auf das Ergebnis beinhaltet.

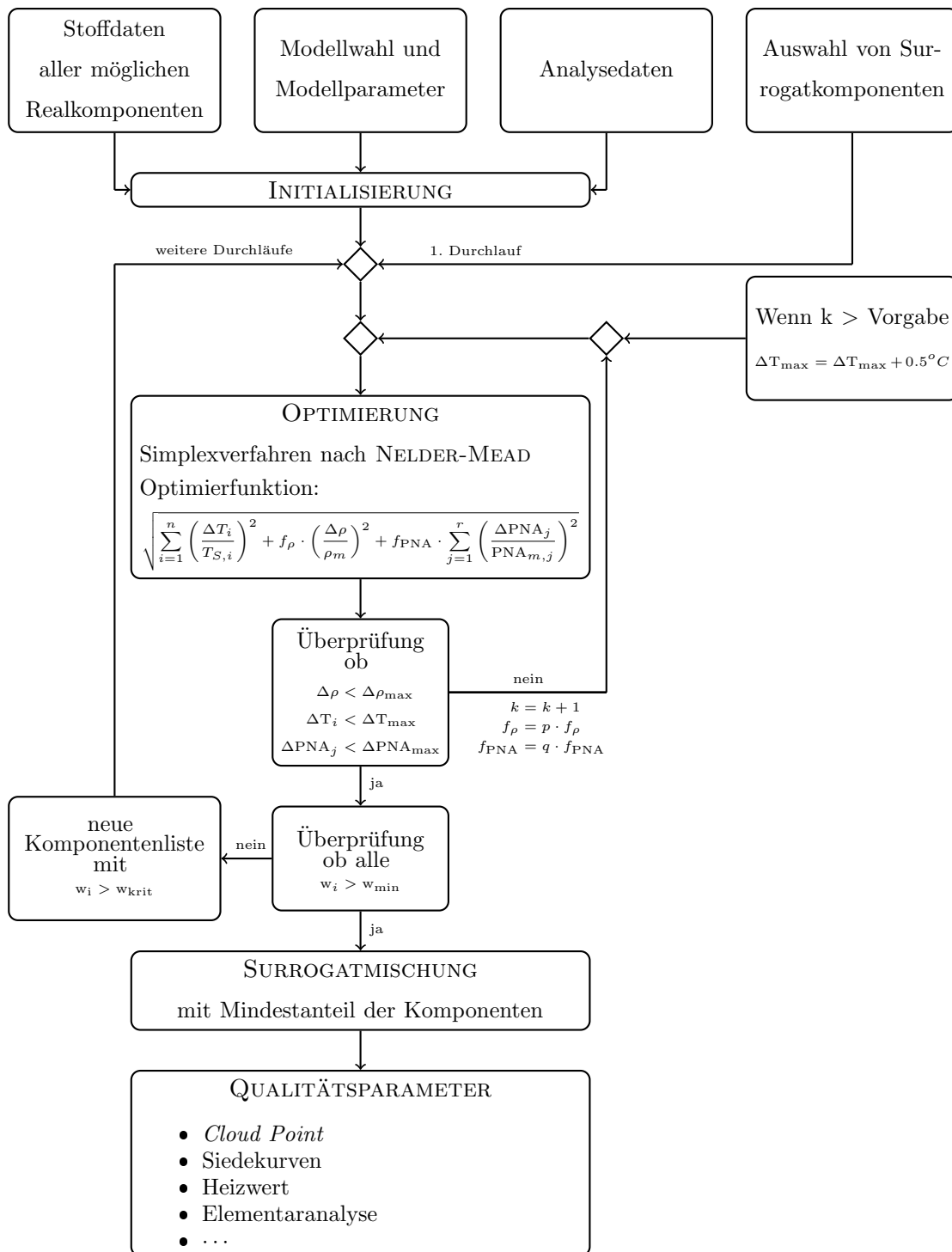
### 3.1 Algorithmus

Der Algorithmus *FuelComp* dient der Bestimmung einer Ersatzmischung eines Treibstoffes. Das Ablaufdiagramm hierzu ist in Abbildung 14 dargestellt und gliedert sich in die Teilbereiche Initialisierung, Optimierung und Berechnung von Qualitätsparametern.

#### 3.1.1 Initialisierung

In diesem Teil von *FuelComp* werden die Stoffdaten aller für die Charakterisierung verfügbaren Komponenten, die Modellauswahl und Modellparameter sowie die Analysedaten bereitgestellt. Die Stoffdaten umfassen dabei die kritischen Daten ( $p_c$ ,  $T_c$ ,  $v_c$ ), den azentrischen Faktor  $\omega$ , die ANTOINE-Parameter, das Molekulargewicht, die chemische Summenformel, die Schmelztemperatur, die Schmelzenthalpie sowie die Flüssigkeitsdichte  $\rho_l$ . Zur Bestimmung des PNA-Gehalts der Surrogatmischung wird vorab für jede Komponente die Stoffgruppe (Aromat, Naphten, Alkan) und der Gehalt an aromatischen, naphtenischen und paraffinischen Kohlenstoff bestimmt und dem Algorithmus bereitgestellt.

In der Initialisierung muss des weiteren das Modell zur Berechnung der Flüssigkeitsdichte angegeben werden, wobei hier zwischen idealer Mischung und *modified RACKETT-Equation* mit der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ gewählt werden kann. Soll die Flüssigkeitsphase nicht ideal berechnet werden, ist hierzu das Aktivitätskoeffizientenmodell *mod. UNIFAC (Dortmund)* in *FuelComp* implementiert. Wird dieses Modell verwendet, sind die entsprechenden Gruppenzerlegungen der Surrogatkomponenten dem Algorithmus bereitzustellen.

Abbildung 14: Flussdiagramm von *FuelComp*

Als Analysedaten für die zu beschreibende Fraktion sind die mittlere Dichte in  $\text{kg/m}^3$ , der Gehalt an aromatischem Kohlenstoff sowie der Gehalt an  $n$ -Alkanen in Massenprozent vorzugeben. Des weiteren ist der Fraktionsstart und das Fraktionsende auf der wahren Siedekurve, ebenfalls in Massenprozent, zu spezifizieren. Die Regressionskurve der wahren Siedekurve wird direkt im Algorithmus definiert und kann nicht geändert werden.

Um die Berechnung durchführen zu können, sind weitere Einstellungen und Parameter vorzugeben. Diese sind für den Simplexalgorithmus nach NELDER-MEAD die Schrittweite, das Abbruchkriterium, die Höchstzahl an Iterationen sowie eine Angabe darüber, wie oft über den Lösungsfortschritt Auskunft gegeben werden soll. Für die numerische Integration mittels iterierter SIMPSON-Regel ist die Vorgabe des Parameters  $n$  notwendig. Dieser Parameter gibt die Anzahl an Parabeln wieder, mit der die Funktion im zu berechnenden Intervall angenähert wird. Als weitere Parameter werden Startwerte für die beiden Gewichtungsfaktoren  $f_\rho$  und  $f_{\text{PNA}}$  angegeben, die in weiterer Folge im Algorithmus entsprechend angepasst werden. Um beurteilen zu können, ob eine Charakterisierung ausreichend genau erfolgt ist, müssen die Genauigkeitsschranken für die Temperaturabweichung ( $\Delta T_{\text{max}}$ ), die Dichteabweichung ( $\Delta \rho_{\text{max}}$ ) und den PNA-Gehalt ( $\Delta \text{PNA}_{\text{max}}$ ) festgelegt werden. Die Dichteabweichung und Differenz zum PNA-Gehalt muss im Algorithmus unbedingt erfüllt werden. Die Temperaturabweichung wird, sofern es notwendig ist, um eine Lösung zu finden, schrittweise vergrößert.

Als weitere Eingabe in der Initialisierung ist es notwendig, einen Mindestanteil für Komponenten in der berechneten Surrogatmischung vorzugeben, wobei dieser zumindest 0.0001 Massenprozent betragen muss. Weiters ist die Vorgabe der für die Charakterisierung in Frage kommenden Komponenten notwendig. Diese Komponenten können beliebig aus den 46 verfügbaren Komponenten gewählt werden und werden in weiterer Folge in der Berechnung der Surrogatmischung verwendet.

### 3.1.2 Optimierung

Nach der Initialisierung folgt die Optimierung in der die Surrogatmischung des Kraftstoffes iterativ berechnet wird. Das Lösen der Optimierungsrechnung erfolgt dabei mit dem Simplexverfahren nach NELDER-MEAD. Als Freiheitsgrad in der Optimierung dient die Masse jeder einzelnen Komponente. Als Startwert wird hierbei eine Gleichverteilung über alle gewählten Komponenten festgesetzt. Die Berechnung der Terme in der



Optimierfunktion erfolgt auf Basis von Massenanteilen der Komponenten. Diese können jedoch einfach aus den absoluten Massen bestimmt werden. Die Optimierfunktion hierfür ist in Gleichung 78 dargestellt.

$$\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta T_i}{T_{S,i}}\right)^2 + f_\rho \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_m}\right)^2 + f_{\text{PNA}} \cdot \sum_{j=1}^r \left(\frac{\Delta \text{PNA}_j}{\text{PNA}_{m,j}}\right)^2} \stackrel{!}{=} \min \quad (78)$$

Die Struktur dieser Formel ist an die Standardabweichung angelehnt, jedoch werden die unterschiedlichen Terme in dimensionslose Form gebracht, da sie unterschiedliche Eigenschaften des Vielstoffgemisches repräsentieren. Die drei Terme aus denen sich die Optimierfunktion zusammensetzt, werden in weiterer Folge erklärt:

**Temperaturterm:** Als Basis zum Nachstellen einer Siedekurve wird die wahre Siedekurve herangezogen. Dies erfolgt analog zu den Arbeiten von ALBAHRI, erläutert in Abschnitt 2.4.3. Die Temperaturdifferenz  $\Delta T_i$  wird hierbei für jede Komponente nach Gleichung 79 bestimmt. Hierbei stellt  $T_{S,i}$  die Normalsiedetemperatur einer Komponente und  $\bar{T}_i$  das integrale Temperaturmittel aufgrund der Lage der Komponente auf der Siedekurve dar. Dieser Mittelwert wird dabei nach Gleichung 80 bestimmt.

$$\Delta T_i = \bar{T}_i - T_{S,i} \quad (79)$$

$$\bar{T}_i = \frac{\int_{w_{u,i}}^{w_{o,i}} T_b(w) dw}{w_{o,i} - w_{u,i}} \quad (80)$$

Die Integrationsgrenzen stellen hierbei die Obergrenze  $w_{o,i}$  und Untergrenze  $w_{u,i}$  einer Komponente bezüglich ihrer Lage auf der wahren Siedekurve dar. Die Differenz dieser Intervallgrenzen stellt den Massenanteil der entsprechenden Komponente in der Ersatzmischung dar.

**Dichteterm:** Dieser Term dient dazu, eine hinreichend genaue Beschreibung der Dichte zu erzielen. Die Dichtedifferenz  $\Delta \rho$  wird nach Gleichung 81 bestimmt und stellt die Abweichung der für die Surrogatmischung berechnete Dichte,  $\rho_{akt}$ , zum tatsächlichen Dichtemesswert,  $\rho_m$ , dar.

$$\Delta \rho = \rho_{akt} - \rho_m \quad (81)$$

In *FuelComp* stehen zur Berechnung der Dichte der Surrogatmischung zwei Modelle zur Verfügung. Zum Einen ist dies die ideale Berechnung ohne Berücksichtigung von

möglichen Mischungseffekten und zum Anderen kann die Dichte nach der *modified RACKETT-Equation* mit der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ berechnet werden. Die Modellwahl hierzu erfolgt bereits in der Initialisierung, wobei beide Modelle im Abschnitt 2.7.3 erläutert werden.

**PNA-Term:** Durch diesen Term in der Optimierungsfunktion erfolgt die Anpassung des PNA-Gehaltes der Ersatzmischung an die entsprechenden Messdaten. Hierbei stellt  $\Delta\text{PNA}_j$  wiederum die Differenz des berechneten Wertes,  $\text{PNA}_{akt,j}$ , zum Analysenwert,  $\text{PNA}_{m,j}$ , dar und wird nach Gleichung 82 bestimmt.

$$\Delta\text{PNA}_j = \text{PNA}_{akt,j} - \text{PNA}_{m,j} \quad (82)$$

In *FuelComp* werden hierbei zwei unterschiedliche PNA Informationen verwendet. Dies ist zum Einen der Massenanteil an  $n$ -Paraffinen und zum Anderen der Anteil an aromatischem Kohlenstoff in der Ersatzmischung. Der Anteil an  $n$ -Paraffinen kann durch Aufsummieren der Massenanteile der Komponenten dieser Stoffgruppe erfolgen. Die Bestimmung des Gehalts an aromatischem Kohlenstoff erfolgt nach der in Abschnitt 2.7.4 erläuterten Methode.

### 3.1.3 Kontrollstrukturen

Wurde die Optimierung erfolgreich abgeschlossen, wird überprüft, ob die erzielten Ergebnisse innerhalb der festgelegten Genauigkeitskriterien liegen und ob alle Komponenten den erforderlichen Mindestanteil aufweisen. Ist eines der Kriterien nicht erfüllt, wird die Optimierungsrechnung mit geänderten Parametern oder einer aktualisierten Komponentenliste nochmals durchgeführt.

**Genauigkeitskriterien:** Nach der Optimierung erfolgt zuerst die Überprüfung der Genauigkeitskriterien. Der Absolutwert der Differenz von berechnetem Wert und Messwert muss kleiner oder gleich dem vorgegebenen Genauigkeitskriterium sein. Ist eines der Kriterien nicht erfüllt, werden die Gewichtungsfaktoren  $f_\rho$  und  $f_{\text{PNA}}$  für Dichte und PNA-Gehalt angepasst und die Optimierung nochmals durchlaufen. Die Anpassung der beiden Parameter erfolgt hierbei unabhängig voneinander. Ist das Genauigkeitskriterium erfüllt, wird der Gewichtungsfaktor mit einem konstanten Skalierungsfaktor kleiner 1 multipliziert. Ist das Kriterium nicht erfüllt, wird mit einem Skalierungsfaktor größer 1 multipliziert. Somit wird erreicht, dass die Größe die ausreichend genau berechnet wird

weniger Einfluss in der Optimierung und jene, für die eine höhere Genauigkeit notwendig ist, mehr Einfluss bekommt. Nach einer bestimmten Anzahl an Durchläufen dieser Schleife wird die erlaubte Temperaturdifferenz um 0.5 °C vergrößert um das Erzielen einer Lösung zu ermöglichen. Dies kann erlaubt werden, da für die Temperaturdifferenz keine exakten Toleranzen aus Analysenstandards abgeleitet werden können. Die Toleranzen für Dichte und PNA-Gehalt werden nicht verändert. Sollte mit den gegebenen Komponenten keine Lösung gefunden werden können, wird nach einer bestimmten Anzahl an Erweiterungen der erlaubten Temperaturdifferenz die Berechnung abgebrochen.

**Mindestanteil der Komponenten:** Wurde eine Ersatzmischung bestimmt, die alle Genauigkeitskriterien erfüllt, wird überprüft, ob alle Komponenten den in der Initialisierung definierten Mindestanteil aufweisen. Sind Komponenten mit einem geringeren Anteil enthalten, werden diese schrittweise entfernt. Es wird jene Komponente in der Mischung ermittelt, die den geringsten Anteil,  $w_{\min}$ , aufweist. Liegt dieser Wert unter dem Mindestanteil, werden Komponenten aus der Mischung entfernt. Liegt der minimale Anteil einer Komponente über 1E-4 Massen-% wird deren Massenanteil als Kriterium,  $w_{\text{krit}}$ , für das Entfernen von Komponenten gewählt. Daraus folgt, dass nur diese Komponente entfernt wird. Liegt der minimale Anteil einer Komponente unter 1E-4 Massen-% wird das Ausschlusskriterium für Komponenten auf eben diesen Wert festgelegt. Im diesen Fall kann es dazu kommen, dass gleichzeitig mehrere Komponenten entfernt werden. Das Entfernen dieser Komponenten ist notwendig, da sie in der Optimierungsfunktion einen Beitrag in der Berechnung von Dichte und PNA-Gehalt leisten. Bei der Auswertung der Temperaturabweichungen werden Komponenten deren Anteil kleiner als der Minimalanteil ist, nicht berücksichtigt. Durch das schrittweise Entfernen kann langsam auf eine Lösung mit großen Mindestanteilen hingeführt werden. In diesem Fall ist es nach der erstmaligen Bestimmung einer Surrogatmischung nicht möglich festzustellen, welche Komponenten in der schlussendlichen Ersatzmischung enthalten sein werden. Wurde in diesem Schritt eine oder mehrere Komponenten entfernt, wird die gesamte Optimierung solange durchgeführt bis wiederum alle Genauigkeitskriterien erfüllt sind. Weisen alle Komponenten den spezifizierten Mindestanteil auf, konnte eine Lösung gefunden werden, die die geforderten Kriterien erfüllt.

### 3.1.4 Qualitätsparameter

Zur Validierung der berechneten Ersatzmischung werden mit dieser Mischung Qualitätsparameter des Kraftstoffes berechnet. Dies umfasst eine Siedekurve nach ASTM D 86, den *Cloud Point*, den Heizwert, die PNA-Analyse und eine Elementaranalyse. Die Siedekurvenberechnung erfolgt hierbei nach dem in Abschnitt 2.7.2 erläuterten Modell. Der *Cloud Point* wird wie unter Abschnitt 2.7.1 erklärt, berechnet. Zur Bestimmung der PNA-Analyse wird auf das in Abschnitt 2.7.4 angeführte Modell zurückgegriffen. Die Berechnung des Heizwerts basiert auf der Elementaranalyse, die einfach aus der Zusammensetzung bestimmt werden kann. Konkret werden zur Heizwertberechnung die Verbandsformel [26] sowie die Berechnungsformel nach BOIE [26] verwendet. Für einen Großteil diese Kriterien liegen entsprechende Messergebnisse, welche mit den berechneten Werten verglichen werden können, vor. Im Falle des PNA-Gehaltes werden in *FuelComp* zusätzlich Werte berechnet, die in der Analyse nicht bestimmt werden.

## 3.2 Vergleich von *FuelComp* mit anderen Arbeiten

Die Arbeiten von HECHT et al., ECKERT et al. und ALBAHRI sowie die hier vorliegende Arbeit befassen sich alle mit der Charakterisierung von Vielstoffgemischen mit einer bestimmten Anzahl realer Komponenten. Die Charakterisierung erfolgt hierbei immer durch Optimierung einer Zielfunktion, die die Qualität der Charakterisierung widerspiegelt.

HECHT et al. definieren ein ganzzahliges Optimierungsproblem basierend auf der Anpassung der wahren Siedekurve durch reale Komponenten. Dieses kann aufgrund des Rechenaufwandes jedoch nur für bis zu 15 Komponenten gelöst werden. In den Arbeiten von ECKERT et al. wird die Optimierung in mehrere Schritte unterteilt. In einem ersten Schritt erfolgt die Auswahl der Komponenten und in einem zweiten Schritt die Bestimmung der Zusammensetzung der Ersatzmischung. Als Optimierungskriterien werden dabei die TBP-Siedekurve sowie eine Dichtekurve verwendet. Es wird angegeben, dass weitere Stoffeigenschaften zur Anpassung verwendet werden können, jedoch ist dazu kein berechnetes Beispiel dargestellt. ALBAHRI verwendet eine Siedekurve sowie bis zu 30 weitere Eigenschaften anhand derer eine Ersatzmischung berechnet wird. Dabei ist nicht genau ersichtlich welche Modelle zur Berechnung dieser Eigenschaften verwendet werden und ob die Berechnung mit empirischen Korrelationen, beruhend auf wenigen wirklichen Eingabedaten, basiert. In der vorliegenden Arbeit wird die Zielfunktion ana-

log zu ALBAHRI gebildet, wobei nur die TBP-Kurve, die Dichte und optional der PNA-Gehalt vorgegeben werden. Diese Daten müssen für die zu charakterisierende Fraktion als Messdaten vorliegen.

In dieser Arbeit sowie in der Arbeit von HECHT et al. wird ein Dieselkraftstoff charakterisiert. ALBAHRI beschäftigt sich mit Naphtha und ECKERT et al. arbeiten an der Charakterisierung von Rohöl.

Die Validierung der erzielten Ergebnisse erfolgt von HECHT et al. anhand des Vergleichs der für die Ersatzmischung berechneten Dichte mit dem tatsächlichen Messwert. ECKERT et al. verwenden die Simulationsrechnung zur Validierung der Ergebnisse, wobei die Resultate einer Simulation mit realen Komponenten mit jenen aus einer Simulation mit Pseudokomponenten verglichen wird. ALBAHRI verwendet zur Validierung ebenfalls die Simulationsrechnung, wobei zusätzlich zu Simulationen mit Pseudokomponenten tatsächliche Anlagenwerte herangezogen werden. Weiters verwendet ALBAHRI sein Modell zur Berechnung von Stoffeigenschaften von Naphtha wobei nur wenige Eingangsdaten erforderlich sind. Die Berechnung der Stoffeigenschaften erfolgt dabei zum Teil nach idealen Annahmen sowie mittels diverser Korrelationen. Diese Arbeit befasst sich neben der Beschreibung des Vielstoffgemisches Dieselkraftstoff mit realen Komponenten ebenfalls mit der Berechnung von Stoffeigenschaften. Die Berechnung der Stoffeigenschaften wie Dichte oder *Cloud Point* erfolgt dabei auf thermodynamischer Basis. Zur Bestimmung einer Siedekurve nach ASTM D 86 wird nicht auf Korrelationen und die Annahme idealer Trennung anhand einer TBP-Kurve, sondern auf ein thermodynamisches Modell, welches die Versuchsanordnung in vereinfachter Weise nachstellt, zurückgegriffen.

### 3.3 Aufbereitung der Analysedaten

Als Analysedaten muss für *FuelComp* die mittlere Dichte, die PNA-Analyse sowie eine wahre Siedekurve bereitgestellt werden. Dichte und PNA-Analyse können direkt für die Eingabe in *FuelComp* verwendet werden, aus den diskreten Punkten der Siedeanalyse muss zuvor eine Regressionskurve bestimmt werden. Die für den Modelldiesel mittels TABLECURVE<sup>®</sup> 2D v5.0 berechnete Regressionskurve ist hierbei in Gleichung 83 dargestellt. Diese Regressionskurve wie auch die Messdaten sind in Abbildung 15 abgebildet.

$$T_b(w) = \frac{111.82955 + 33.223443 \cdot w - 0.30756138 \cdot w^2}{1 + 0.11560267 \cdot w - 0.0014317769 \cdot w^2 + 2.6439137 \cdot 10^{-6} \cdot w^3} \quad (83)$$

Mit der in Gleichung 83 dargestellten Funktion kann der Siedeverlauf des Diesels mit einer als *FitStdErr* [37] bezeichneten Abweichung von 1.315 °C beschrieben werden. Der

*Fit Standard Error* der Regressionskurve ist hierbei nach Gleichung 84 definiert.

$$FitStdErr = \sqrt{\frac{SSE}{DOF}} \quad (84)$$

*DOF* bezeichnet die Anzahl an Freiheitsgraden (Degree Of Freedom) und ist nach Gleichung 85 definiert.

$$DOF = n - m \quad (85)$$

$n$  stellt in Gleichung 85 die Anzahl der Datenpunkte  $y_i$  dar und  $m$  steht für die Anzahl an Parametern in der verwendeten Regressionsfunktion. Der Term *SSE* aus Gleichung 84 steht für die Summe der Fehlerquadrate (Sum of Squared Errors) und ist nach Gleichung 86 definiert.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (86)$$

In Gleichung 86 bezeichnet  $\hat{y}_i$  den für  $y_i$  berechneten Wert [37].

### 3.4 Parameterstudie - Optimierung

Im Rahmen der Modellentwicklung wurde der Einfluss der vorkommenden Parameter untersucht. Als Parameter wurden im Simplexalgorithmus das Abbruchkriterium *eps* sowie die Schrittweite *step* zum Generieren des Startsimplex gefunden. Einen weiteren Parameter stellt die Anzahl der Teilintervalle  $n$  in der numerischen Integration mittels iterierter SIMPSON-Regel dar. Der Gewichtungsfaktor  $f_\rho$  stellt einen vierten Parameter dar. Im Rahmen der Parametertests wurde auf die Anpassung des PNA-Gehaltes der Mischung verzichtet, weshalb  $f_{\text{PNA}}$  mit 0 festgelegt wird. Somit wird der Einfluss dieses Parameters nicht bestimmt, da dieser kein unbedingt erforderliches Kriterium in der Optimierungsfunktion berücksichtigt, jedoch deutlich mehr Komplexität in die Aufgabenstellung bringt. Um den Einfluss der betrachteten Parameter auf die Rechenzeit sowie die Resultate feststellen zu können, wird ein Standardset dieser Parameter definiert und von diesem ausgehend immer nur ein Parameter verändert. Dieses Standardset sowie die weiteren überprüften Werte der Parameter sind in Tabelle 14 dargestellt.

Der Einfluss dieser Parameter auf unterschiedliche Ergebnisse sowie die erforderliche Rechenzeit sind in den Abschnitten 3.4.1 bis 3.4.4 dargestellt. Durch Auswertung dieser Daten soll ein optimaler Parametersatz gefunden werden.

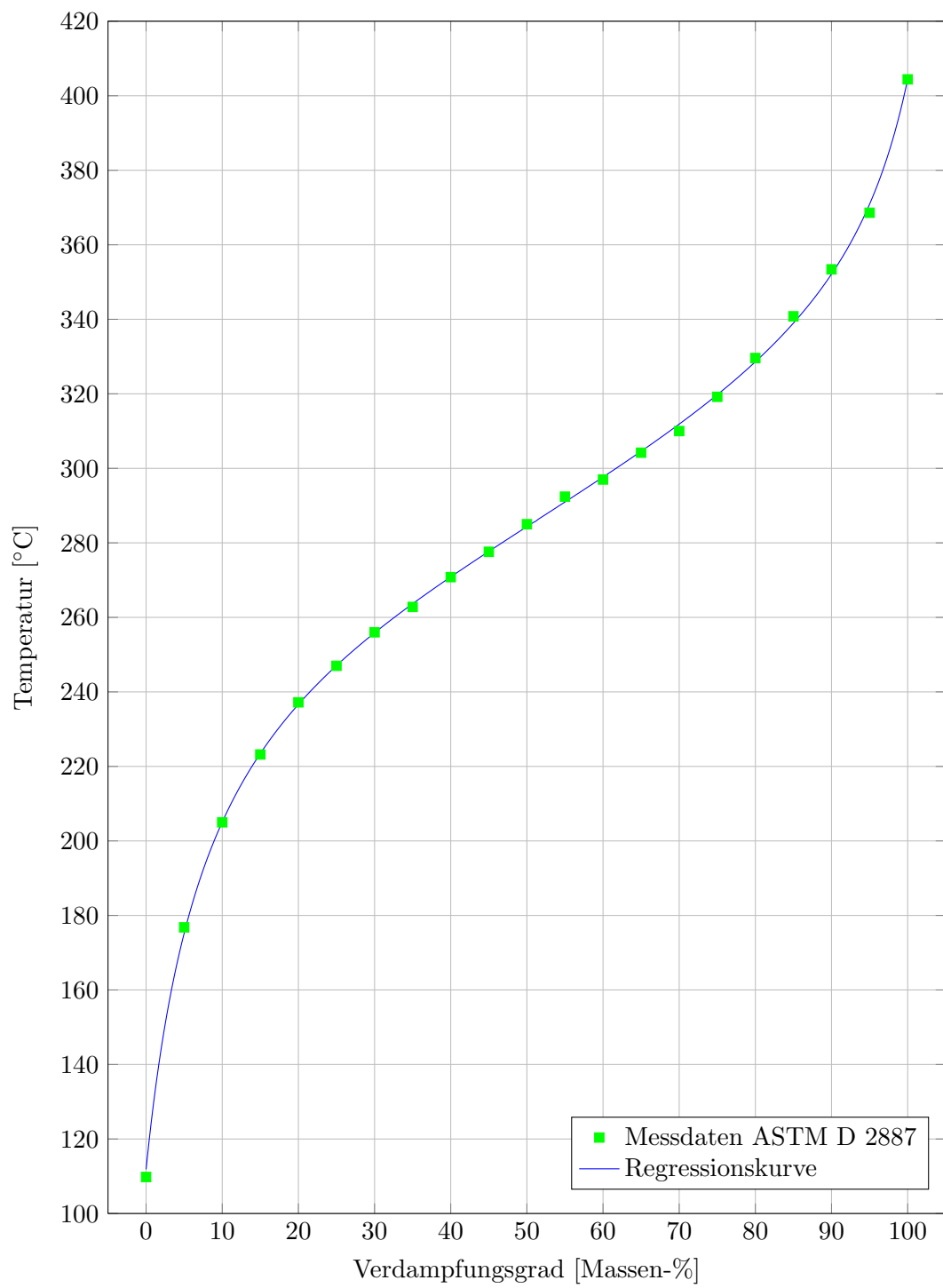
Abbildung 15: Regressionskurve  $T_b(w)$

Tabelle 14: Parameterüberprüfung

Parameter	Standardwert	Variationen
$n$	10	1, 5, 50, 100
$eps$	1E-12	1E-9, 1E-15, 1E-18, -1E-3, -1E-6, -1E-9, -1E-12, -1E-15
$step$	0.001	0.100, 0.010
$f_\rho$	500	5, 50, 5 000, 50 000

### 3.4.1 Variation von $n$

Der Parameter  $n$  stellt die Anzahl an Teilintervallen in der Integration mittels iterierter SIMPSON-Regel dar, in die ein zu berechnendes Intervall aufgespalten und jeweils mit einer Parabel angenähert wird. Je größer dieser Wert gewählt wird, desto exakter kann der wahre Wert des Integrals angenähert werden.

Werden die Auswirkungen der Variation dieses Parameters auf den *Cloud Point* und die Dichtedifferenz betrachtet, kann kein systematischer Zusammenhang erkannt werden. Wird die Auswirkung von  $n$  auf die Rechenzeit, ebenfalls in Abbildung 16 dargestellt, betrachtet, kann ein deutlicher Trend erkannt werden. Je größer die Anzahl der Teilintervalle für ein Integral ist, desto höher ist der damit verbundene Rechenaufwand und die Rechenzeit. Werden die erzielten Ergebnisse genau betrachtet, kann festgestellt werden, dass für  $n = 50$  und  $n = 100$  idente Ergebnisse erzielt werden. Dies bedeutet, dass ab zumindest  $n = 50$  die Größe dieses Parameters das Resultat nicht beeinflusst, die notwendige Rechenzeit hingegen stark ansteigt. Weiters weist die Dichtedifferenz für diese Werte von  $n$  den kleinsten Wert auf. Daher wird für  $n$  ein Wert von 50 für weiterführende Berechnungen festgesetzt.

### 3.4.2 Variation von $eps$

Der Parameter  $eps$  stellt das Konvergenzkriterium im Simplexalgorithmus nach NELDER-MEAD dar. Bei negativen Werten von  $eps$  wird der Wert auf die Änderung der Lage des Simplexschwerpunktes bezogen. Bei positiven Werten wird das Konvergenzkriterium auf die Änderung des Funktionswerts im Schwerpunkt des Simplex bezogen. Einige Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 17 dargestellt und werden nachfolgend diskutiert.



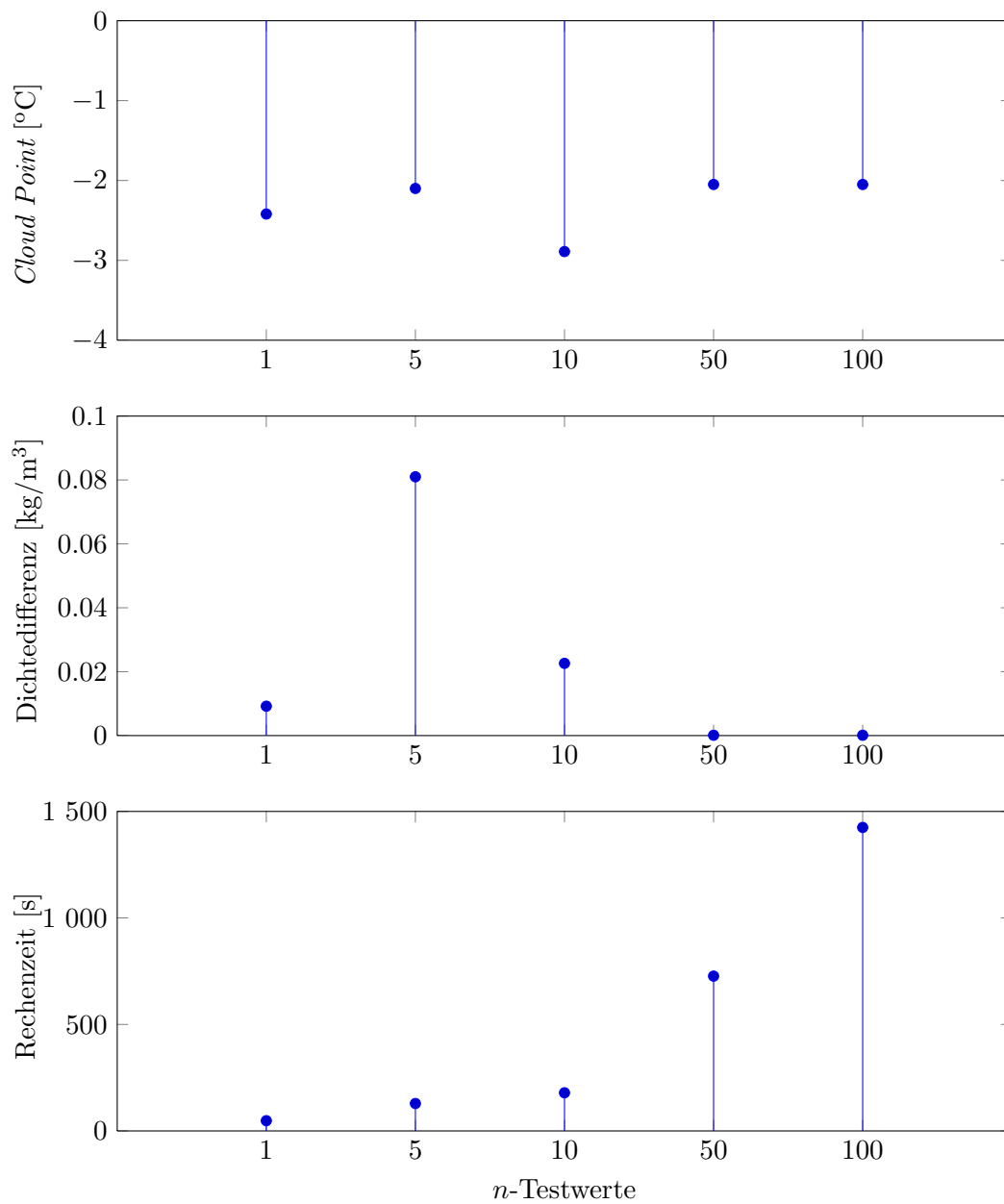


Abbildung 16: Auswirkungen der Variation von  $n$  auf *Cloud Point*, Dichtedifferenz und Rechenzeit

**Konvergenzkriterium Änderung der Lage des Schwerpunktes:** Bei dieser Formulierung des Konvergenzkriteriums wird für Werte größer oder gleich  $-1.0\text{E-}9$  immer das selbe Ergebnis erhalten. Wird hierzu die Rechenzeit betrachtet, ergibt sich bei  $eps = -1.0\text{E-}9$  und  $eps = -1.0\text{E-}12$  kaum ein Unterschied. Wird  $eps$  jedoch auf  $-1.0\text{E-}15$  gesetzt, ist eine deutlich höhere Rechenzeit zum Finden der Lösung notwendig. Für  $eps = -1.0\text{E-}6$  ist die Rechenzeit ähnlich zu den Lösungen mit einem höheren Genauigkeitskriterium, jedoch weisen die Ergebnisse deutliche Unterschiede auf. Für den fünften untersuchten Fall mit diesem Konvergenzkriterium ist die Rechenzeit deutlich geringer, jedoch ist diese Lösung nicht vom Parameter  $eps$  unabhängig.

**Konvergenzkriterium Änderung des Funktionswerts im Schwerpunkt:** Betrachtet man bei diesem Konvergenzkriterium die notwendige Rechenzeit zum Finden der Lösung, so steigt diese mit sinkendem  $eps$  an. Für  $eps$  kleiner oder gleich  $1\text{E-}15$  wird die selbe Lösung wie beim alternativen Konvergenzkriterium gefunden.

**Vergleich der Konvergenzkriterien:** Mit beiden Konvergenzkriterien konnte die gleiche stabile, d.h. von  $eps$  unabhängige, Lösung gefunden werden. Im Falle der Änderung des Schwerpunktes als Konvergenzkriterium war die Rechenzeit zum Finden der unabhängigen Lösung etwas kürzer als mit dem zweiten Abbruchkriterium. Des weiteren war die Erhöhung der Rechenzeit bezüglich des Wertes von  $eps$  geringer, wodurch es sinnvoll erscheint in weiteren Berechnungen dieses Kriterium mit einen Wert von  $-1\text{E-}12$  zu verwenden, um sicherzugehen eine von  $eps$  unabhängige Lösung zu erhalten.

### 3.4.3 Variation von $step$

Der Parameter  $step$  tritt im Simplexalgorithmus auf und stellt die relative Schrittweite im Startsimplex dar. Wie aus Abbildung 18 ersichtlich, hat dieser Parameter kaum Einfluss auf die Rechenzeit zum Finden einer Lösung. Wird hingegen die Anzahl an Realkomponenten in der Ersatzmischung betrachtet, fällt auf, dass diese mit kleiner werdendem  $step$  steigt. Die in den Berechnungen auftretende Dichtedifferenz weist keinen einheitlichen Trend auf und ist für  $step = 0.100$  am größten und bei  $0.010$  am kleinsten. Der *Cloud Point* sinkt mit fallendem  $step$ , wobei sich die beiden letzten Werte kaum voneinander unterscheiden. Betrachtet man die maximale positive und maximale negative Temperaturdifferenz bei der Anpassung der TBP-Kurve durch Realkomponenten, ist ein Steigen

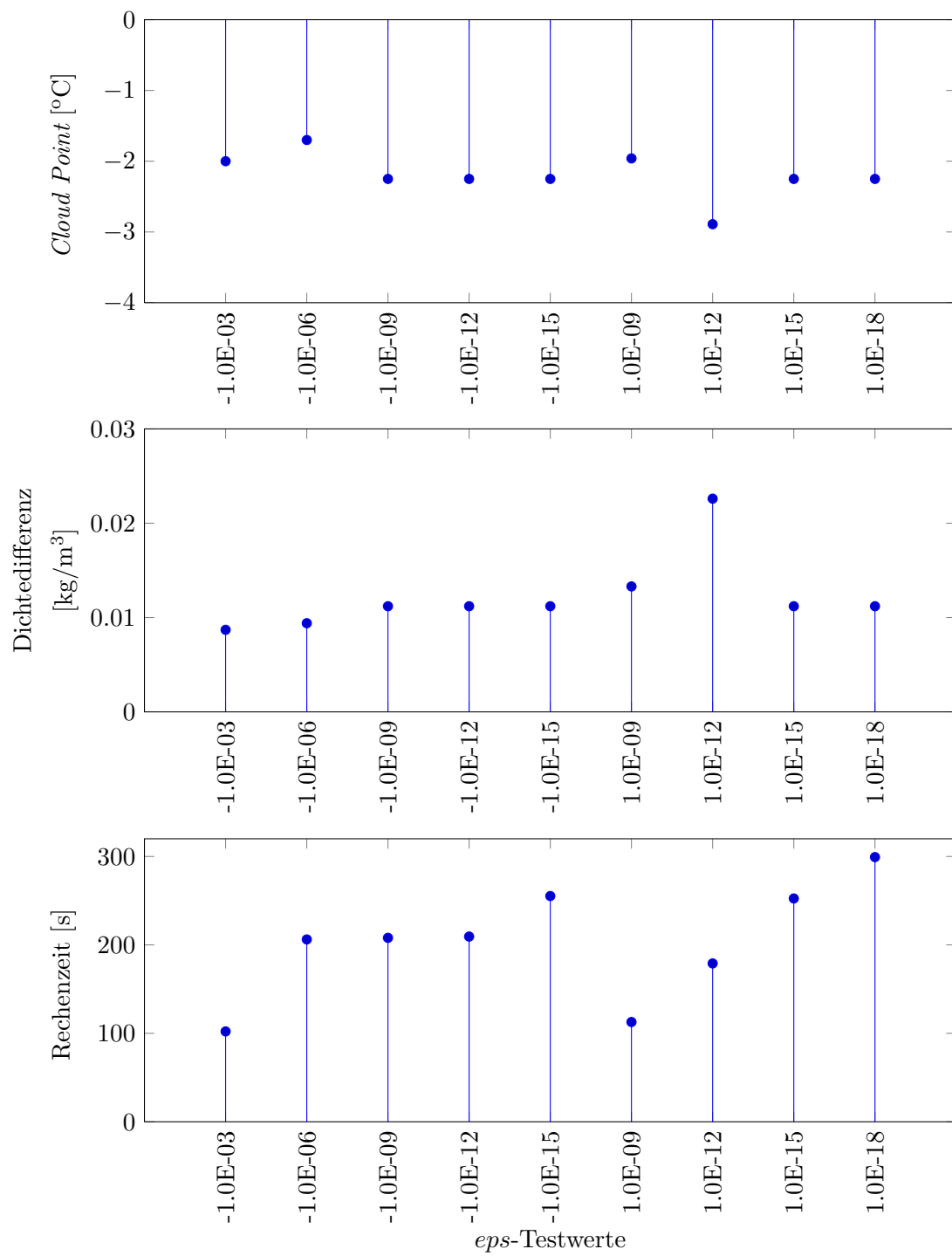


Abbildung 17: Auswirkungen der Variation von  $\epsilon_{ps}$  auf *Cloud Point*, Dichtedifferenz und Rechenzeit

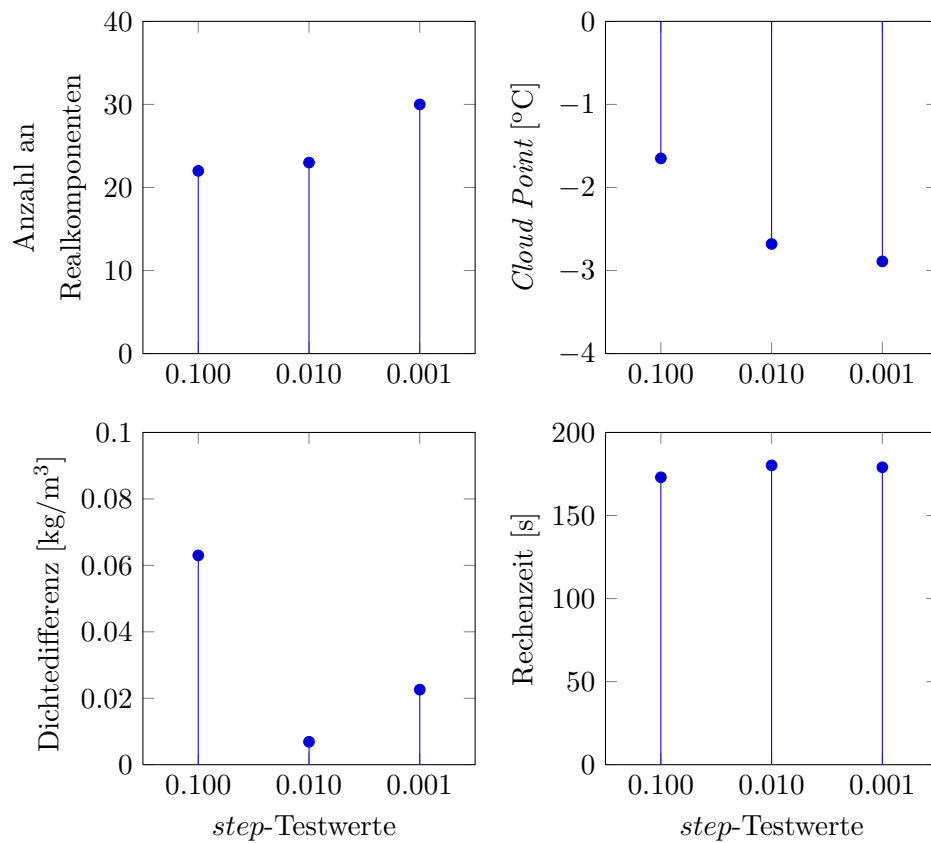


Abbildung 18: Auswirkungen der Variation von  $step$  auf Komponentenzahl,  $Cloud\ Point$ , Dichtedifferenz und Rechenzeit

dieser Werte mit fallendem  $step$  ersichtlich. Insbesondere ist die Temperaturdifferenz bei  $step = 0.001$  deutlich größer als in den beiden anderen Fällen.

Insgesamt wird aus den Auswertungen keine eindeutige Abhängigkeit der Ergebnisse vom Parameter  $step$  erkannt. In der vorliegenden Berechnung konnte mit  $step = 0.010$  die beste Anpassung der Dichte sowie kleine Temperaturdifferenzen bei der Siedekurvenanpassung erzielt werden, weshalb dieser Wert für weitere Berechnungen verwendet wird.

#### 3.4.4 Variation von $f_\rho$

Der Parameter  $f_\rho$  wirkt in der Optimierungsfunktion und stellt die Gewichtung der Dichte dar. Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 erläutert, ist der Wert dieses Parameters auch von

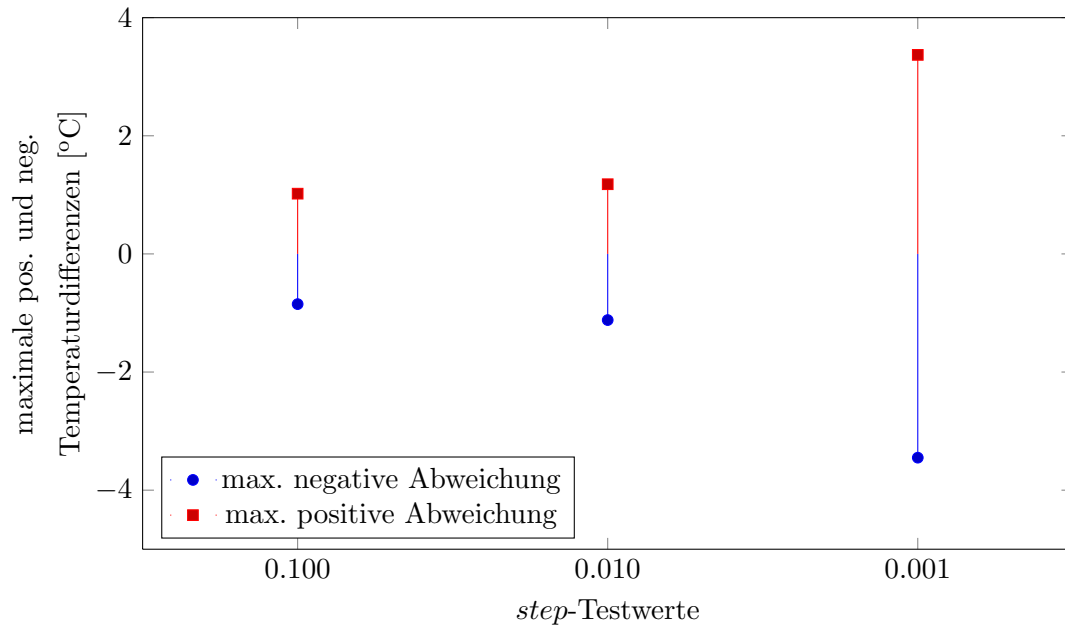


Abbildung 19: Auswirkungen der Variation von *step* auf Temperaturdifferenzen bei Anpassung an die TBP-Kurve

der Anzahl der verwendeten Komponenten abhängig. Daher sind nicht unbedingt die absoluten Zahlenwerte dieses Parameters von größter Bedeutung, sondern der Trend der Ergebnisse bei Variation von  $f_\rho$ .

Wird in Abbildung 20 der Verlauf der auftretenden Dichtedifferenz über die Werte von  $f_\rho$  betrachtet, ist deutlich ersichtlich, dass mit steigendem  $f_\rho$  die Differenz zwischen Messwert und berechnetem Wert stark abnimmt. Für  $f_\rho = 5$  liegt die Dichtedifferenz bei ungefähr  $0.5 \text{ kg/m}^3$ , was nahe an der erlaubten Toleranz von  $0.6 \text{ kg/m}^3$  liegt. Bei einem Gewichtungsfaktor von zumindest 500 hat sich die Differenz bereits auf weniger als  $0.05 \text{ kg/m}^3$  verringert. Wird abseits der Dichte der resultierende *Cloud Point* betrachtet, so ist kein einheitlicher Trend erkennbar. Bezüglich Rechenzeit sticht die Simulation mit  $f_\rho = 50\,000$  mit dem größten Wert hervor. Den zweitgrößten Wert hierbei liefert die Berechnung mit  $f_\rho = 5$ . Diese beiden Werte stellen ebenfalls die Extrema des betrachteten Bereichs dar. Eine Begründung für höhere Rechenzeit bei extremen Werten für diesen Parameter kann im Algorithmus gefunden werden. Ist die Gewichtung für ein Kriterium zu gering oder zu hoch, und somit die Ergebnisse nicht ausreichend genau, oder so genau, dass weitere in der Optimierung vorkommende Kriterien nicht mehr erfüllt werden

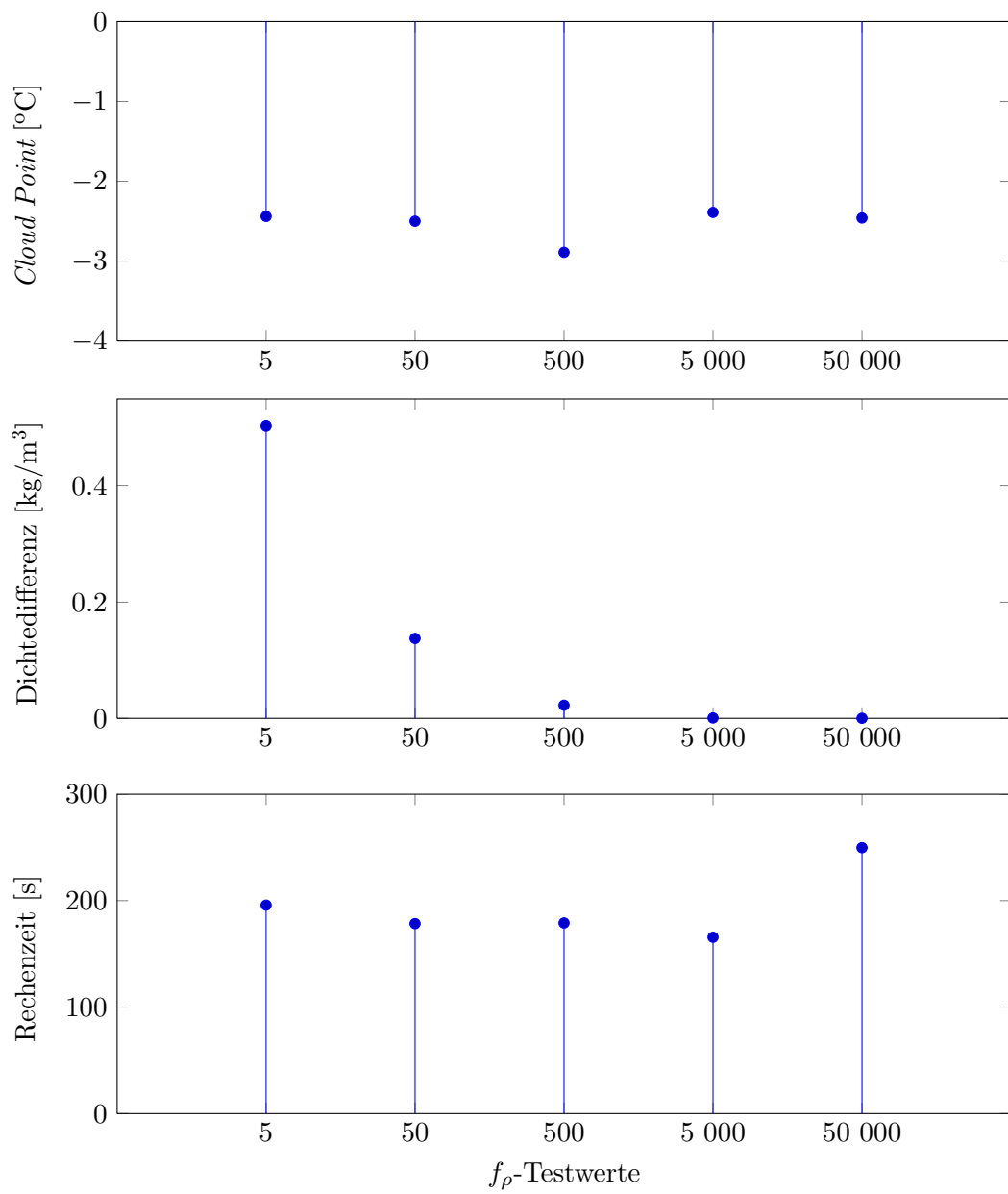


Abbildung 20: Auswirkungen der Variation von  $f_\rho$  auf *Cloud Point*, Dichtedifferenz und Rechenzeit

können, erfolgt eine automatische Anpassung des Parameters, um dem auftretenden Effekt entgegen zu treten. Dies resultiert in einem weiteren Durchlauf und somit erhöhter Rechenzeit.

Bezüglich der Wahl des Parameters  $f_\rho$  ist es empfehlenswert, eher größere Werte zu verwenden, um eine gute Anpassung der Dichte zu erzielen. Bei zu großen Werten für diesen Parameter sind unnötige Iterationen erforderlich, wodurch sich eine erhöhte Rechenzeit ergibt. Mit der verwendeten Anzahl an Komponenten scheint es zweckmäßig,  $f_\rho$  im Bereich von 500 bis 5 000 zu wählen.

## 4 Anwendung von *FuelComp*

Im Rahmen dieses Abschnitts werden die Ergebnisse mehrerer Ersatzmischungen für den verwendeten Modelldiesel dargestellt, wobei für die Ersatzmischungen zum Teil verschiedene Modelle und Einstellungen zur Anwendung kommen. In der Diskussion der Ersatzmischungen wird vor allem auf die Siedekurven, die Dichte, die Verteilung der Komponenten während einer Siedeanalyse, sowie einige weitere Qualitätskriterien eingegangen.

Bevor jedoch auf spezielle Ergebnisse der Berechnungen eingegangen wird, werden allgemeine Erkenntnisse, die bei Berechnungen mit *FuelComp* im Laufe der Entwicklung gewonnen wurden, dargestellt. Hierbei werden die erlaubte Toleranzgrenze für Temperatur, der PNA-Gehalt als Optimierungskriterium, sowie die in den Ergebnissen auftretenden Unterschiede der beiden zur Verfügung stehenden Dichtemodelle diskutiert.

Für die Anpassung der Siedekurve durch Realkomponenten dient die Differenz der Siedetemperatur einer Komponente zum integralen Temperaturmittel im zugehörigen Bereich auf der Siedekurve. Wird die erlaubte Genauigkeitsschranke sehr klein gewählt, ist es nicht möglich eine Lösung zu erzielen, die dieses Kriterium, wie auch die festgelegte Dichtetoleranz erfüllt. Entweder ist das Genauigkeitskriterium der Dichtetoleranz oder jenes der Temperaturdifferenz verletzt. In diesem Anwendungsfall kommt es zum Pendeln des Gewichtungsfaktors Dichte um einen Wert. Um trotzdem eine Lösung erhalten zu können, wird nach einer bestimmten Anzahl an Anpassungen des Gewichtungsfaktors Dichte die erlaubte Temperaturdifferenz vergrößert. Somit wird es möglich, dass immer eine Lösung gefunden werden kann. Eine vergrößerte Temperaturdifferenz wird in den weiteren Durchläufen, um beispielsweise den Mindestanteil der Komponenten in der Ersatzmischung zu erfüllen, nicht auf den ursprünglichen Wert zurückgesetzt. Trotzdem konnte bei diversen Durchläufen beobachtet werden, dass die schlussendlich im Ergebnis auftretenden Temperaturdifferenzen das ursprüngliche Kriterium zumeist erfüllen, und die Aufweitung dieser Toleranz nur für einige Iterationen während des Lösungsprozesses notwendig war.

Durch die Einführung des PNA-Gehalts als Optimierungskriterium wird versucht, ein möglichst hohes Maß an experimentell bestimmten Daten in die Berechnung der Ersatzmischung einfließen zu lassen. Die Berücksichtigung der PNA-Analyse, bzw. des Gehaltes an  $n$ -Paraffinen und der Anteil an aromatischem Kohlenstoff im speziellen, bringt



weitere Komplexität in die Berechnung der Ersatzmischung. Die Analysengenauigkeit für diese Größen ist äußerst klein und kann mit dem vorhandenen Set an Komponenten bei guter Anpassung von Dichte und Siedekurve nicht erfüllt werden. Üblicherweise ist der Gehalt an  $n$ -Paraffinen und aromatischem Kohlenstoff in der Ersatzmischung deutlich höher als im tatsächlich analysierten Diesel. Dies kann auch damit begründet werden, dass insgesamt nur zwei Isomere für die homologe Reihe der  $n$ -Alkane in der Grundgesamtheit der Komponenten verwendet werden.

Die Berechnung der Dichte kann zum Einen ideal und zum Andern mittels *modified RACKETT-Equation* und der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ erfolgen. In *FuelComp* wird die Dichte immer für beide Modelle bestimmt, in der Optimierung wird jedoch nur das spezifizierte Modell herangezogen. Werden die Ergebnisse der Modelle verglichen, fällt auf, dass die ideal berechnete Dichte immer eine geringere Dichte als das alternative Modell liefert. Wird die Entwicklung der Dichte, die die momentane Dichte während der Siedekurvenberechnung nach ASTM D 86 darstellt betrachtet, fällt auf, dass die Differenz zwischen beiden Modellen mit steigender Temperatur deutlich anwächst. Mittels *modified RACKETT-Equation* und der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ wird die Dichte für die spezifizierte Temperatur bei Sättigung bestimmt.

## 4.1 Messdaten des Modelldiesels

Zur Validierung der Berechnungen aus *FuelComp* steht für den Modelldiesel ein Messdatensatz zur Verfügung. Dieser umfasst Siedeanalysen sowie eine Vielzahl weiterer wichtiger Qualitätskriterien.

### 4.1.1 Siedeanalysen des Modelldiesels

Für den Modelldiesel ist eine Siedeanalyse nach ASTM D 2887, wobei daraus eine TBP-Kurve auf Massenbasis und eine Siedekurve nach ASTM D 86 hervorgehen, verfügbar. Zur Umrechnung zwischen diesen beiden Kurven wird die unter Abschnitt 2.6.3 dargestellte Korrelation verwendet. Eine weitere Siedeanalyse durchgeführt nach EN 3405, ASTM D 86 entsprechend, steht ebenfalls zur Verfügung. Auf diese Daten werden die in Abschnitt 2.6 dargestellten Korrelationen angewandt, und die unterschiedlichen Ergebnisse miteinander verglichen. Somit kann in weiterer Folge abgeschätzt werden, welche Korrelationen im Rahmen von *FuelComp* verwendet werden können, und welche Genauigkeit erwartet werden kann.

**ASTM D 86 Siedekurven** Dieser Siedekurventyp stellt eine Standardanalysemethode auf Volumenbasis dar und wird häufig angewandt. Für den Motordiesel steht eine Siedekurve dieses Typs zur Verfügung, wobei diese Kurve mit der Reproduzierbarkeit nach Tabelle 4 in Abbildung 21 dargestellt ist. Die Berechnung der Reproduzierbarkeit ist nur innerhalb bestimmter Grenzen erlaubt, wobei diese beim 95 %-Punkt überschritten werden. Da die Anwendungsgrenzen überschritten werden, ist dieser Wert nur als Anhaltspunkt für die Reproduzierbarkeit zu sehen. Des Weiteren steht für diesen Diesel eine Siedeanalyse nach ASTM D 2887 zur Verfügung. Die Daten dieser Analyse werden für Dieselkraftstoff standardmäßig nach der ausschließlich für Jet- und Dieselkraftstoffe gültigen Korrelation aus ASTM D 2887 in eine ASTM D 86 Siedekurve umgerechnet. Diese Kurve ist ebenfalls mit der Reproduzierbarkeit nach Tabelle 12 in Abbildung 21 dargestellt. Des Weiteren können die Daten einer ASTM D 2887 Siedeanalyse nach Korrelationen von RIAZI-DAUBERT und von DAUBERT in eine ASTM D 86 Siedekurve umgerechnet werden. Die Anwendung der Korrelation von RIAZI-DAUBERT, dargestellt in Abschnitt 2.6.1, gibt für jeden Punkt ein erlaubtes Temperaturintervall an, wobei dieses bei einem Verdampfungsgrad von 70 und 90 % um 5 bzw. 8 °C überschritten wird. Die Anwendungsgrenzen der Korrelation von DAUBERT richten sich nach den Temperaturdifferenzen von 2 Temperaturen bei spezifizierten Verdampfungsgraden. Die erlaubte Differenz zwischen dem 0 und 10 %-Punkt wird hierbei um 10 °C überschritten. Trotz Überschreiten der empfohlenen Anwendungsbereiche sind beide Kurven in Abbildung 21 zum Vergleich mit den anderen Siedekurven nach ASTM D 86, dargestellt.

Im Verdampfungsgradbereich von 10 bis 80 Volumen-% stellen die tatsächliche destillative Analyse (EN ISO 3405) und die aus Messdaten nach ASTM D 2887 mit der für Jet- und Dieselkraftstoffe gültigen Korrelation berechnete Siedekurve (X5-Korrelation) die kleinsten und größten Werte dar, wobei sich zumindest die Fehlerbalken bei allen Punkten überlappen. Die beiden weiteren Kurven liegen zwischen diesen beiden Siedekurven. Im Bereich von 0 bis 10 Volumen-% liegt die Siedekurve, bestimmt mit der RIAZI-DAUBERT-Korrelation aus den ASTM D 2887 Messdaten deutlich unter den anderen Daten. Die mittels DAUBERT-Korrelation aus ASTM D 2887 berechnete Siedekurve liegt in diesem Bereich verglichen mit der tatsächlichen destillativen Analyse (EN ISO 3405) und der X5-Siedekurve sehr gut, jedoch wird in diesem Bereich der empfohlene Anwendungsbereich überschritten. Bei einem Verdampfungsgrad größer 80 Volumen-% liefert die Siedekurve nach der DAUBERT-Korrelation die größten Werte, wobei diese aber bis zu einem Verdampfungsgrad von 95 Volumen-% innerhalb der Reproduzier-

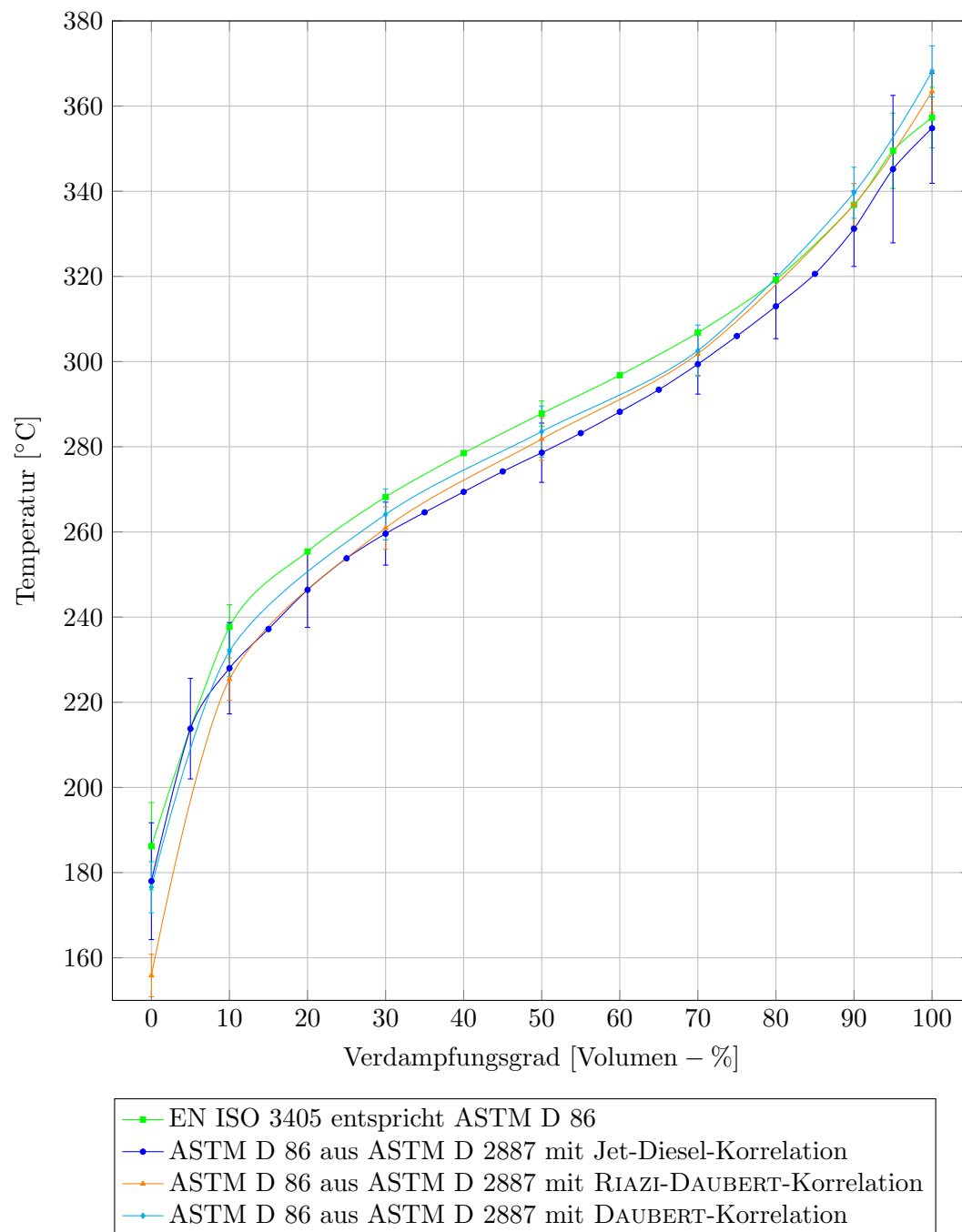


Abbildung 21: ASTM D 86 - Kurvenvergleich - Analysedaten

mittlere Abweichung zu EN ISO 3405 [°C]	Bereich	
	0-100 Vol.-%	10-90 Vol.-%
X5-Korrelation	7.37	8.16
RIAZI-DAUBERT-Korrelation	9.59	6.12
DAUBERT-Korrelation	5.94	4.22

Tabelle 15: Mittlere Abweichungen der ASTM D 86 Siedekurven zu EN ISO 3405

barkeit der tatsächlichen destillativen Analyse (EN ISO 3405) und der X5-Siedekurve liegen.

Als Vergleichsmaß zwischen den Siedekurven wird der mittlere Fehler, definiert nach Gleichung 87 herangezogen.

$$\overline{\Delta T} = \frac{\sum_{i=1}^N |T_i - T_{i,Bezug}|}{N} \quad (87)$$

Der mittlere Fehler  $\overline{\Delta T}$  wird hierbei über  $N$  Datenpunkte bei unterschiedlichen Verdampfungsgraden bestimmt.  $T_{i,Bezug}$  ist die Temperatur einer Bezugssiedekurve bei einem bestimmten Verdampfungsgrad. Dazu wird die Differenz zur zu vergleichenden Siedekurve  $T_i$  bei gleichem Verdampfungsgrad bestimmt.

Als Bezugssiedekurve wird zur Bewertung der unterschiedlichen Kurven die nach EN ISO 3405 aufgenommene Siedekurve gewählt. Weiters wird zur Validierung zum Einen der gesamte Siedekurvenbereich und zum Anderen der Bereich von 10 bis 90 Volumen-% betrachtet. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 15 dargestellt. Anhand der in Tabelle 15 dargestellten Abweichungen zwischen den Siedekurven ist besonders auffällig, dass die mittlere Abweichung zwischen der Siedekurve EN ISO 3405 und der mittels der Jet- und Diesel-Korrelation berechneten Siedekurve über den gesamten Siedebereich kleiner als im Bereich von 10-90 % ist. Dies bedeutet, dass Siedeanfang und Siedeende zwischen diesen Siedekurven besonders gut übereinstimmen. Im Fall der weiteren Siedekurven ist der mittlere Fehler über den gesamten Siedebereich größer als im Bereich von 10-90 %. Dieser Trend stimmt mit den in Abschnitt 2.5 und 2.6 dargestellten Erkenntnissen, wonach Siedeanfang und Siedeende bereits experimentell und somit auch in Korrelationen mit den größten Fehlern behaftet sind, überein.

Neben der gesamten Siedekurve ist vor allem die Temperatur bei einem Verdampfungsgrad von 10, 50 und 90 Volumen-% von großer Bedeutung, da diese Werte zur

Qualitätskriterium	Messwert	Einheit
$T_{D86,10}$ Vol.-%	237.7	[°C]
$T_{D86,50}$ Vol.-%	287.8	[°C]
$T_{D86,90}$ Vol.-%	336.8	[°C]
$X_{D86,250}$ °C	16.1	[Vol.-%]
$X_{D86,350}$ °C	94.9	[Vol.-%]

Tabelle 16: Messdaten zur Siedekurve EN ISO 3405 des Modelldiesels

Berechnung weiterer Stoffeigenschaften in Korrelationen oftmals herangezogen werden. Des weiteren bestehen bezüglich des Verdampfungsgrades bei einer Temperatur von 250 bzw. 350 °C gesetzliche Vorgaben, weshalb diese Werte von besonderer Bedeutung sind und daher explizit analysiert werden. Die Messdaten zu diesen Punkten der Siedekurve nach ASTM D 86 sind hierzu in Tabelle 16 dargestellt.

**TBP Siedekurven** Bei einer TBP-Siedekurve wird von sehr guter, praktisch idealer Trennung der Komponenten ausgegangen. Eine Siedekurve nach ASTM D 2887 wie sie zur Verfügung steht, erfüllt diese Voraussetzung [21]. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass eine Siedekurve nach ASTM D 2887 und eine TBP-Kurve ident sind. Siedekurven nach ASTM D 2887 werden auf Massenbasis erhalten. Alle weiteren Siedekurven, entweder destillativ bestimmt oder mittels Korrelationen berechnet, liegen auf Volumenbasis vor.

DAUBERT entwickelte eine Korrelation um ASTM D 2887 Daten direkt in eine TBP-Kurve auf Volumenbasis überzuführen. Eine weitere Möglichkeit um ASTM D 2887 Daten in eine TBP-Kurve umzurechnen besteht darin, die ASTM D 2887 Daten in eine ASTM D 86 Siedekurve überzuführen und diese Daten dann in einem zweiten Schritt auf eine TBP-Kurve umzurechnen.

Zur Diskussion der TBP-Kurven des Modelldiesels werden die Korrelationen auf die Messdaten angewandt und die Ergebnisse verglichen. Hierzu ist in Abbildung 22 die Siedeanalyse nach ASTM D 2887 in Massenprozent, sowie vier von fünf mittels Korrelationen bestimmte TBP-Kurven auf Volumenbasis und dazugehörige Reproduzierbarkeiten bzw. AAD's dargestellt. Drei dieser TBP-Kurven sind aus ASTM D 2887 Daten berechnet und zwei wurden aus der Siedeanalyse nach EN ISO 3405 bestimmt. Die Bestimmung der TBP-Kurven aus ASTM D 2887 erfolgt zum Einen direkt aus den ASTM D 2887-

Daten mittels DAUBERT-Korrelation und zum Anderen über den Zwischenschritt einer ASTM D 86 Siedekurve. Im zweiten Fall wurden zum Einen zweimal die entsprechenden DAUBERT-Korrelationen (TBP über ASTM D 86 aus ASTM D 2887 mit DAUBERT-Kor.) und zum Andern zweimal die entsprechenden RIAZI-DAUBERT-Korrelationen (TBP über ASTM D 86 aus ASTM D 2887 mit RIAZI-DAUBERT-Kor.) angewandt. Die beiden aus EN ISO 3405 bestimmten Siedekurven werden mit Korrelationen von RIAZI-DAUBERT (TBP aus EN ISO 3405 mit RIAZI-DAUBERT-Korrelation) und DAUBERT (TBP aus EN ISO 3405 mit DAUBERT-Korrelation) bestimmt, wobei alle Temperaturen bzw. Temperaturdifferenzen innerhalb der Anwendungsgrenzen liegen.

Für die direkte Berechnung einer TBP-Kurve mittels DAUBERT-Korrelation aus ASTM D 2887 sind maximale Temperaturdifferenzen, für welche die Korrelation angewandt werden kann, spezifiziert. Für vier der sieben berechneten Punkte der TBP-Kurve liegen die auftretenden Temperaturdifferenzen außerhalb des erlaubten Bereichs. Daher wird diese Kurve in weiterer Folge nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung der TBP-Kurve aus ASTM D 2887 mittels zweimaliger Anwendung der RIAZI-DAUBERT-Korrelation, besteht das Problem, dass für die Umrechnung von ASTM D 86 in eine TBP-Kurve der ASTM D 86 - Punkt bei einem Verdampfungsgrad von 95 % benötigt wird, dieser mit der Korrelation zur Bestimmung der ASTM D 86 Daten aber nicht berechnet wird. Um die Berechnung trotzdem durchführen zu können, wurde dieser Punkt durch lineare Interpolation aus den Punkten bei einem Verdampfungsgrad von 90 und 100 % bestimmt. Für die analoge Vorgehensweise mittels DAUBERT-Korrelation besteht kein derartiges Problem und des weiteren liegen alle Temperaturen bzw. Temperaturdifferenzen für die Umrechnung ASTM D 86 auf TBP innerhalb der erlaubten Bereiche. Es muss jedoch bedacht werden, dass dies für manche Punkte bei der Umrechnung zwischen ASTM D 2887 und ASTM D 86 wie bereits erläutert, nicht erfüllt ist. Die beiden weiteren, zuvor erläuterten TBP-Siedekurven, basierend auf der Siedeanalyse nach EN ISO 3405 und mittels Korrelation umgerechnet, weisen bis zu einem Verdampfungsgrad von 90 Volumen-% eine höhere Siedetemperatur auf als die übrigen TBP-Kurven.

Um die Qualität der aus den Ersatzmischungen berechneten TBP-Kurven qualitativ zu beurteilen, wird zum Einen die Siedekurve nach ASTM D 2887 und zum Anderen die mittels DAUBERT-Korrelation aus EN ISO 3405 - Messdaten berechnete Kurve herangezogen. Diese beiden Kurven weisen unter den berechneten Siedekurven die größten und kleinsten Temperaturen bei den jeweiligen Verdampfungsgraden auf.

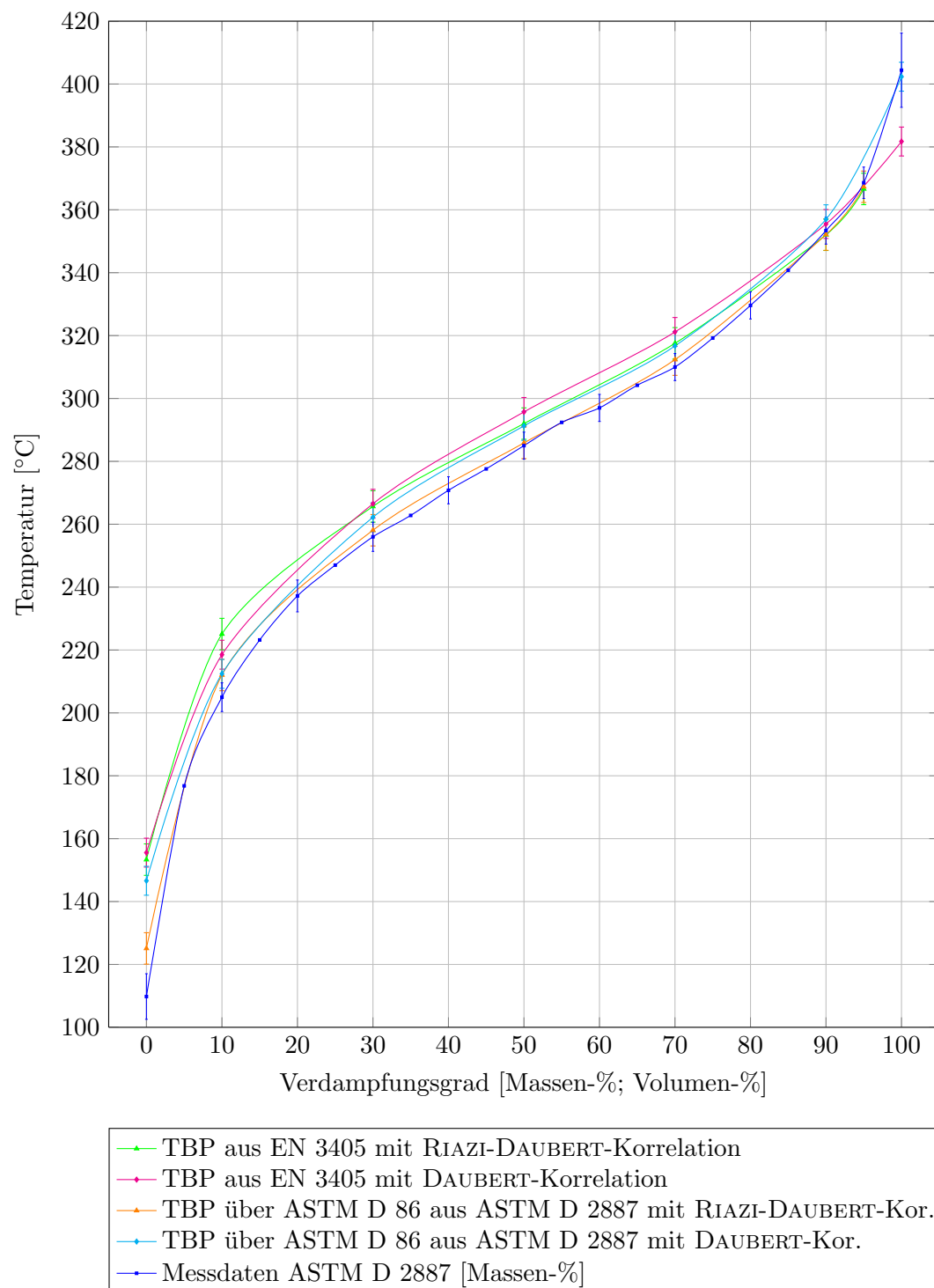


Abbildung 22: TBP - Kurvenvergleich - Analysedaten

Qualitätskriterium	Messwert	Einheit
Dichte	822.7	[kg/m <sup>3</sup> ]
Cloud Point	-2	[°C]
Kohlenstoffanteil	85.7	[Massen-%]
Wasserstoffanteil	14.3	[Massen-%]
Heizwert	43.178	[MJ/kg]
$\sum n$ -Alkane	22.2	[Massen-%]
aromatischer Kohlenstoff	13.6	[Massen-%]

Tabelle 17: Messdaten zum Modelldiesel

#### 4.1.2 Weitere Qualitätskriterien des Modelldiesels

Als weitere Qualitätskriterien für den Modelldiesel werden in der Validierung die Dichte bei einer Temperatur von 15 °C, der Cloud Point, der Heizwert, die Elementar-, sowie eine PNA-Analyse verwendet. Diese Daten sind hierbei in Tabelle 17 dargestellt.

## 4.2 Berechnung von drei Ersatzmischungen

Für den dargestellten Modelldiesel werden mit *FuelComp* für drei unterschiedliche Sätze an Parametern, Ersatzmischungen berechnet. In Abschnitt 4.2.1 sind die verwendeten Einstellungen und Parameter zur Berechnung der Ersatzmischungen dargestellt. Die Zusammensetzung, sowie die PNA-Analyse dieser Ersatzmischungen wird in Abschnitt 4.2.2 dargestellt und diskutiert. Die resultierenden Siedekurven werden in Abschnitt 4.2.3 behandelt. Die Dichte, sowie Dichtekurven werden in Abschnitt 4.2.4 analysiert. Weitere Qualitätskriterien wie *Cloud Point*, Elementaranalyse und Heizwert werden in Abschnitt 4.2.5 bearbeitet. Die Auftrennung der Komponenten, sowie auftretende Nicht-Idealitäten in der Berechnung der Siedekurve nach ASTM D 86 werden in Abschnitt 4.2.6 behandelt.

### 4.2.1 Einstellungen und Parameter für die Ersatzmischungen

Die Berechnung der Ersatzmischungen erfolgt mit drei unterschiedlichen Sets an Parametern die in Tabelle 18 aufgelistet sind. Für Ersatzmischung 1 und 2 wird in der Optimierung die Dichte nach idealen Gesetzen berechnet, für Ersatzmischung 3 hingegen wird die *modified RACKETT-Equation* mit der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ verwendet. Für die erlaubte Temperaturdifferenz zwischen Siedetemperatur des Rein-



Parameter	Ersatzmischung			Einheit
	1	2	3	
$f_\rho$	5 000	500	500	[-]
$f_{\text{PNA}}$	0.00	0.05	0.00	[-]
$eps$	-1e-12	-1e-12	-1e-12	[-]
$step$	0.0100	0.0100	0.0100	[-]
$n$	50	50	50	[-]
$w_{\text{krit}}$	0.0001	0.1000	1.0000	[Massen-%]
$\Delta T_{\text{max}}$	5	10	5	[°C]
$\Delta \rho_{\text{max}}$	0.6	0.6	0.6	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\Delta \text{PNA}_{\text{max}}$	100.0	5.0	100.0	[Massen-%]

Tabelle 18: Einstellungen für die Ersatzmischungen

stoffs und entsprechender Temperatur auf der Siedekurve wird für die Mischungen 1 und 3 eine Toleranz von 5 °C und für Mischung 2 ein Wert von 10 °C verwendet. Dabei wird bei der Berechnung von Mischung 2 der PNA-Gehalt mit einer Toleranz von 5 Massen-% in der Optimierung berücksichtigt. Die weiteren Parameter umfassen die in Abschnitt 3.4 bearbeiteten Werte, sowie die Vorgabe unterschiedlicher Mindestanteile der Komponenten in den Ersatzmischungen. Bei allen drei Mischungen wird die Nicht-Idealität der Flüssigphase mit dem Aktivitätskoeffizientenmodell *mod. UNIFAC (Dortmund)* berücksichtigt.

Zur Bestimmung von Ersatzmischung 1 werden in *FuelComp* alle Komponenten außer *cis*-, *trans*-Decalin sowie *n*-Pentacosan und *n*-Hexacosan verwendet. Für die Mischungen 2 und 3 werden in der Berechnung der Ersatzmischungen zusätzlich die Komponenten Cyclohexan, *n*-Heptan, *iso*-Octan, Toluol und *n*-Tridecan nicht verwendet.

#### 4.2.2 Zusammensetzung der Ersatzmischungen

Für diese Ersatzmischungen ergeben sich die in Tabelle 19 gezeigten Zusammensetzungen, wobei Mischung 1 aus 25, Mischung 2 aus 18 und Mischung 3 aus 16 Realkomponenten gebildet wird. Die unterschiedliche Anzahl an Komponenten kann durch verschiedene Mindestanteile sowie durch andere Sets an möglichen Realkomponenten in der Berechnung erklärt werden.

Tabelle 19: Zusammensetzung der Ersatzmischungen

Komponente	DDB #	Massen-% in Ersatzmischung		
		1	2	3
<b><i>n</i>-Paraffine</b>				
<i>n</i> -Octan	128	1.4288	1.3659	1.5270
<i>n</i> -Nonan	398	2.2882	1.0899	2.0082
<i>n</i> -Decan	60	2.1680	1.7145	2.7810
<i>n</i> -Undecan	724	3.0043	4.3963	3.7313
<i>n</i> -Dodecan	78	1.2459	2.7684	5.4525
<i>n</i> -Tetradecan	154	5.8301	-	5.2035
<i>n</i> -Pentadecan	727	0.3304	-	16.0270
<i>n</i> -Hexadecan	516	21.9213	12.8635	9.4618
<i>n</i> -Heptadecan	553	-	-	11.6391
<i>n</i> -Octadecan	1130	-	-	8.8254
<i>n</i> -Nonadecan	647	-	-	6.2493
<i>n</i> -Heneicosan	1327	-	-	6.6679
<i>n</i> -Docosan	606	1.1331	-	2.1057
<i>n</i> -Tricosan	3067	0.3346	-	-
<i>n</i> -Tetracosan	1272	3.1156	2.1058	3.0996
<b><i>iso</i>-Paraffine</b>				
<i>iso</i> -Cetan	1119	0.0042	12.8198	-
<b>Naphthene</b>				
<i>n</i> -Propylcyclohexan	1543	-	0.9392	-
<i>n</i> -Butylcyclohexan	1917	-	0.8317	-
Cyclohexylcyclohexan	1113	3.1841	10.2798	10.7902
<b>Mono-Aromaten</b>				
Toluol	161	0.0006	-	-
<i>n</i> -Ethylbenzol	25	0.0043	0.3553	-
<i>n</i> -Butylbenzol	116	0.6364	-	-
<i>n</i> -Hexylbenzol	954	5.9706	-	-

Fortsetzung nächste Seite ...

Komponente	DDB #	Massen-% in Ersatzmischung		
		1	2	3
<i>n</i> -Octylbenzol	729	9.0261	5.7369	-
<i>n</i> -Decylbenzol	1877	-	7.2438	-
<i>n</i> -Undecylbenzol	2218	16.4254	16.4198	-
<i>n</i> -Dodecylbenzol	1878	5.4871	4.6191	-
<i>n</i> -Tridecylbenzol	2219	3.9281	5.3711	4.4306
<i>n</i> -Tetradecylbenzol	1879	4.3906	-	-
<i>n</i> -Pentadecylbenzol	1880	2.8283	9.0792	-
Tetralin	156	2.3216	-	-
<b>Poly-Aromaten</b>				
1-Methylnaphthalen	108	2.9926	-	-

Anhand dieser Zusammensetzung und der entsprechenden Stoffgruppenzugehörigkeit, bzw. der Zerlegung in paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenstoff erfolgt die Berechnung der PNA-Analyse mit dem in Abschnitt 2.7.4 beschriebenen Modell, wobei die Ergebnisse dazu in Tabelle 20 dargestellt sind.

In Ersatzmischung 1 wird die Dichte nach idealen Gesetzmäßigkeiten berechnet und der PNA-Gehalt in der Optimierung nicht berücksichtigt. Mit diesen Einstellungen ist der Gehalt an *n*-Alkanen mit 42.80 Massen-% deutlich größer als jener aus der Analyse. Des weiteren enthält diese Mischung einen sehr geringen Anteil an *iso*-Alkanen, und nur 3.18 Massen-% an naphthenischen Verbindungen. Der übrige Anteil der Mischung wird somit aus Komponenten gebildet, die zumindest einen aromatischen Ring aufweisen. Wird aus der Zusammensetzung der Anteil an aromatischem Kohlenstoff bestimmt, ergeben sich hierfür 22.34 Massen-% was ebenfalls deutlich größer als der Messwert ist. In Ersatzmischung 2 ist der PNA-Gehalt in der Optimierung enthalten, wodurch eine bessere Anpassung des Gehalts an *n*-Alkanen und aromatischem Kohlenstoff gewährleistet ist. Trotz der Anpassung in der Optimierung ergeben sich Abweichungen von 4.10 bzw. 3.47 Massen-%. Der Gehalt an Komponenten die aromatische Strukturen (Gesamt-Aromaten) aufweisen, ist im Vergleich zu Ersatzmischung 1 sehr ähnlich, der verringerte Anteil an *n*-Alkanen wird in Ersatzmischung 2 durch *iso*-Alkane und Naphtene ersetzt. Für die Berechnung von Ersatzmischung 3 wurde zur Dichteberechnung die *modified* RACKETT-*Equation* mit der CHUEH-PRAUSNITZ Mischungsregel angewandt. In dieser Ersatzmi-

PNA-Kriterium in [Massen-%]	Ersatzmischung		
	1	2	3
Paraffinischer Kohlenstoff	73.54	71.53	87.81
Naphthenischer Kohlenstoff	4.11	11.40	10.79
Aromatischer Kohlenstoff	22.34	17.07	1.40
$\sum$ <i>n</i> -Alkane	42.80	26.30	84.78
$\sum$ <i>iso</i> -Alkane	<0.01	12.82	0.00
$\sum$ Naphthene	3.18	12.05	10.79
$\sum$ Mono-Aromaten	51.02	48.83	4.43
$\sum$ Poly-Aromaten	2.99	0.00	0.00
$\sum$ Gesamt-Aromaten	54.01	48.83	4.43

Tabelle 20: PNA-Analyse der Ersatzmischungen

schung ist der Gehalt an *n*-Alkanen mit 84.78 Massen-% äußerst groß. Mit nur 4.43 Massen-% Gesamt-Aromaten ist deren Anteil in etwa nur 1/10 im Vergleich zu den beiden anderen Ersatzmischungen.

### 4.2.3 Siedekurven der Ersatzmischungen

Mit den dargestellten Zusammensetzungen der Ersatzmischungen wird mit dem in Abschnitt 2.7.2 dargestellten Modell eine Siedekurve nach ASTM D 86 bestimmt. Mittels der Korrelationen aus Abschnitt 2.6 werden daraus TBP-Kurven berechnet. Diese Kurven werden mit den Messdaten des Diesels sowie mit einer als Treppenfunktion idealisierten TBP-Kurve verglichen.

**ASTM D 86 Siedekurven** Die berechnete Siedekurve liegt auf Massen- bzw. Molbasis vor und muss, um mit den Messdaten verglichen werden zu können, mit der Dichtekurve auf Volumen umgerechnet werden. Diese Umrechnung von Massenbasis auf Volumenbasis erfolgt für jeden Punkt mit der Dichte des Gemisches welches bis zu diesem Punkt verdampft ist. In Tabelle 21 sind die erzielten Ergebnisse für ausgewählte Punkte aller drei Ersatzmischungen dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass sich diese trotz der deutlich unterschiedlichen Zusammensetzungen kaum unterscheiden. Im Vergleich zu den Messdaten für den Modelldiesel liegt die Temperatur bei einem Verdampfungsgrad von 10 Volumen-% um ca. 10 °C zu hoch. Für den 50 und 90 %-Punkt verringert sich diese

Qualitätskriterium	Ersatzmischung			Messwert	Einheit
	1	2	3		
$T_{D86,10}$ Vol.-%	247.6	247.5	247.4	237.7	[°C]
$T_{D86,50}$ Vol.-%	292.3	293.2	291.9	287.8	[°C]
$T_{D86,90}$ Vol.-%	340.8	340.9	340.7	336.8	[°C]
$X_{D86,250}$ °C	11.37	11.46	11.51	16.1	[Vol.-%]
$X_{D86,350}$ °C	93.48	93.69	93.56	94.9	[Vol.-%]

Tabelle 21: Ergebnisse zur Siedekurve nach ASTM D 86 für die Ersatzmischungen

Differenz auf ca. 5 °C. Wird der Verdampfungsgrad bei vorgegebenen Temperaturen betrachtet, beträgt die Differenz bei 350 °C zwischen Messwert und berechnetem Wert 1.5 Volumen-% und bei 250 °C ungefähr 4.5 Volumen-%.

In Abbildung 23 ist exemplarisch die Siedekurve nach ASTM D 86 für Ersatzmischung 1 zusammen mit der Siedeanalyse EN ISO 3405 und der aus ASTM D 2887 - Daten korrelierten ASTM D 86-Siedekurve dargestellt. Im Bereich von 10 bis 95 % Verdampfungsgrad liegt die für die Ersatzmischung berechnete Siedekurve betragsmäßig näher an der Siedeanalyse nach EN ISO 3405, als jene berechnet aus ASTM D 2887 Daten. Jedoch liegt die für die Ersatzmischung berechnete Siedekurve immer höher als die Analyse nach EN ISO 3405, wobei die zweite Vergleichskurve tiefer als die Analyse nach EN ISO 3405 liegt. Für Siedeanfang und Siedeende stimmen die beiden Vergleichskurven gut überein, wobei die berechnete Siedekurve am Siedeanfang um ca. 40 °C und am Siedeende um ca. 30 °C höher liegt als die Analysedaten.

Zur Qualitätsbeurteilung der berechneten Siedekurven wird der mittlere Fehler der berechneten Kurven bezogen auf die Siedeanalyse nach EN ISO 3405 bestimmt, wobei diese Daten in Tabelle 22 dargestellt sind. Im Bereich von von 10 bis 90 % Verdampfungsgrad weisen die ASTM D 86 Siedekurven der Ersatzmischungen und die mittels Korrelationen bestimmten ASTM D 86 Siedekurven in etwa gleich große mittlere Fehler bezogen auf die Siedeanalyse nach EN ISO 3405 auf. Aufgrund der unzureichenden Beschreibung von Siedeanfang und Siedeende ist der mittlere Fehler, betrachtet über den gesamten Siedebereich bei den Ersatzmischungen größer als jener bei Anwendung von Korrelationen zur Bestimmung von ASTM D 86 Siedekurven aus anderen Siedekurventypen.

Insgesamt kann eine gute Übereinstimmung der für die Surrogatmischung berechne-

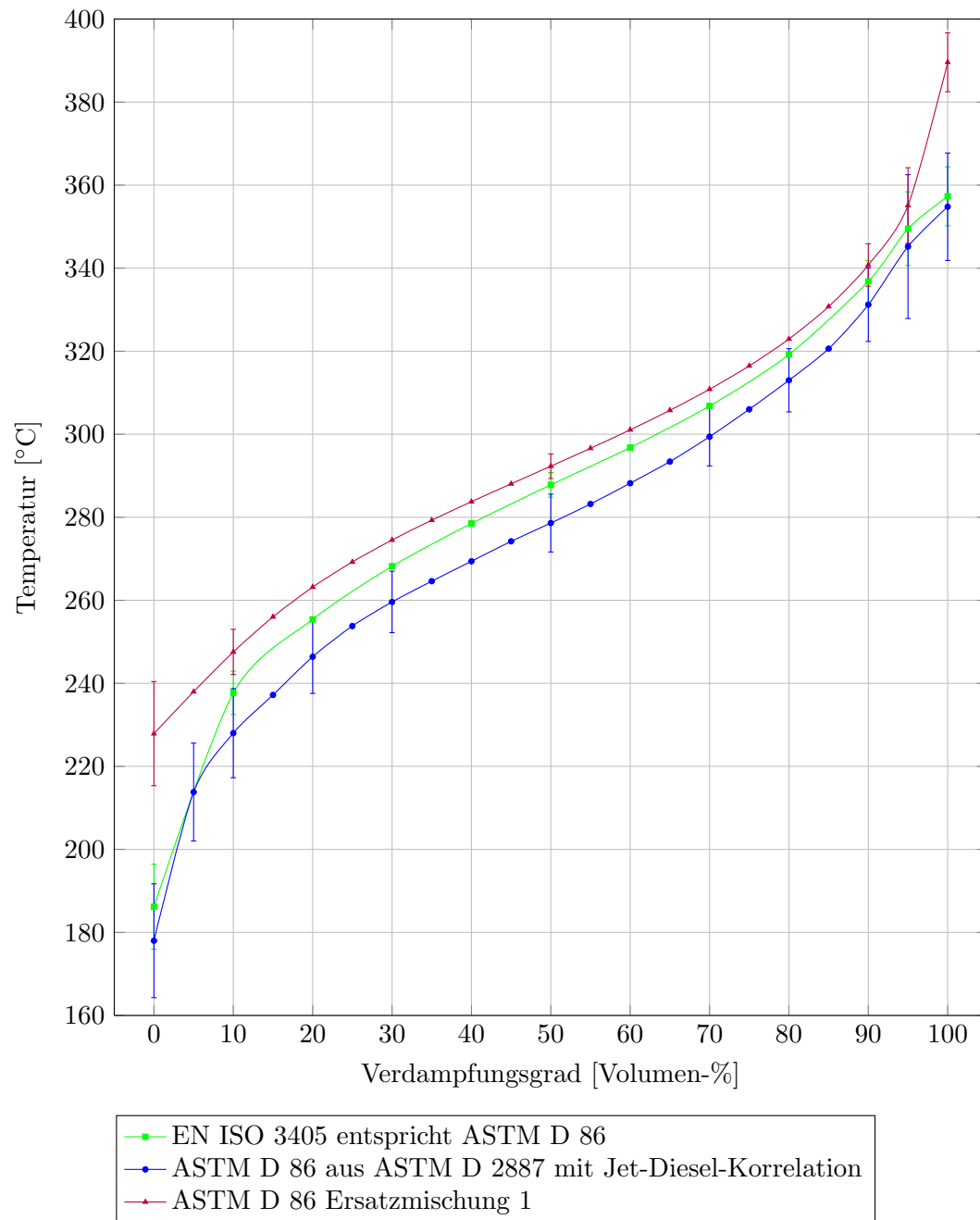


Abbildung 23: ASTM D 86 - Kurvenvergleich - Analysedaten und Ersatzmischungen

mittlere Abweichung zu EN ISO 3405 [°C]	Bereich	
	0-100 Vol.-%	10-90 Vol.-%
Ersatzmischung 1	10.77	5.52
Ersatzmischung 2	10.54	6.00
Ersatzmischung 3	10.58	5.18

Tabelle 22: Mittlere Abweichungen der für die Ersatzmischungen berechneten ASTM D 86 Siedekurven zu EN ISO 3405

ten Siedekurve mit den Messdaten festgestellt werden. Trotzdem ist festzuhalten, dass signifikante Differenzen, größer als Messtoleranzen, zwischen den Siedekurven bestehen. Wie aus Abbildung 23 ersichtlich, liegt die berechnete Siedekurve systematisch um einige Grad höher als die vermessene Siedekurve. Zur Berechnung der Siedekurve wird ein einfaches, idealisiertes Modell verwendet. Laut ECKERT sind diese idealisierten Annahmen nicht gültig, da in der realen Versuchsdurchführung ein flüssiger Rücklauf in der Versuchsanordnung beobachtet werden kann. Hierzu wird in „*Non-Traditional Characterization of Petroleum Mixtures in Terms of Selected Components*“ [11] ein entsprechendes Modell erläutert. Wird ein Rücklauf in der Berechnung berücksichtigt, muss davon ausgegangen werden, dass sich geringere Siedetemperaturen einstellen, da eine bessere Auftrennung der Dampfphase erfolgt.

**TBP Siedekurven** Eine Siedekurve nach ASTM D 86 kann experimentell einfach bestimmt werden [24], für die Charakterisierung von Kohlenwasserstofffraktionen wird jedoch eine TBP-Kurve benötigt [6]. Daher werden aus Analysedaten abgeleitete, bzw. eine vermessene TBP-Kurve mit einer TBP-Kurve berechnet aus der ASTM D 86 Siedekurve einer Ersatzmischung miteinander verglichen. Des Weiteren erfolgt eine Analyse inwiefern die Annahme der idealen Trennung erfüllt ist, und somit eine TBP-Kurve theoretisch als Treppenfunktion über die Anteile und Siedetemperaturen der Komponenten bestimmt werden kann.

Die Analyse der erläuterten Siedekurven erfolgt anhand von Ersatzmischung 1, wobei die entsprechenden Kurven in Abbildung 24 dargestellt sind. Die Anpassung der TBP-Kurve erfolgt in *FuelComp* anhand der Siedekurve nach ASTM D 2887 auf Massenbasis. Optimale Auftrennung der Komponenten bedeutet, dass die Reinstoffe getrennt nach Siedetemperatur die Siedekurve bilden. Somit kann die Siedekurve durch Bilden einer

Treppenfunktion aus der Siedetemperatur der Komponenten über den Massenanteil der Komponenten dargestellt werden. Wird diese Anpassung in Abbildung 24 betrachtet, kann eine gute Übereinstimmung der Siedekurve und der zugehörigen Treppenfunktion festgestellt werden. Komponenten deren Siedetemperatur im mittleren Teil der Siedekurve liegt, d.h. dort wo die Siedekurve eine geringe Steigung aufweist, weisen die größten Massenanteile in der Mischung auf. An den Randbereichen der Mischung sind die Anteile der Komponenten jeweils deutlich geringer, wodurch die große Steigung der Kurve gut abgebildet werden kann. Aufgrund dieser idealisierten Nachbildung der Siedekurve kann von einer guten Charakterisierung des Modelldiesels ausgegangen werden.

Die dargestellten TBP-Kurven auf Volumenbasis werden mittels DAUBERT-Korrelation zum Einen aus der experimentellen Siedekurve nach EN ISO 3405 und zum Anderen aus der berechneten ASTM D 86 - Siedekurve bestimmt. Diese beiden Kurven liegen wiederum deutlich höher als jene nach ASTM D 2887, wobei dieser Trend bereits bei der Analyse der Siedekurven nach ASTM D 86 erkannt wurde. Weiters wurde bereits in der Diskussion der Siedekurven nach ASTM D 86 darauf hingewiesen, dass das angewandte Berechnungsmodell für diese Siedekurve nach ECKERT die Realität möglicherweise nicht richtig abbildet. Um die Qualität dieser mittels Korrelation für Ersatzmischung 1 berechneter TBP-Kurve quantifizieren zu können, muss zuerst das angewandte Berechnungsmodell für die Siedekurve nach ASTM D 86 validiert und gegebenenfalls verbessert werden.

#### 4.2.4 Dichtekurven der Ersatzmischungen

Die Dichte stellt ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Qualität der Ersatzmischung dar. Des weiteren ist die Entwicklung der Dichte während der Berechnung der Siedekurve nach ASTM D 86 wichtig, da nur mit diesen Daten eine Umrechnung von Massen- auf Volumenbasis möglich ist. In *FuelComp* erfolgt die Berechnung der Dichte bzw. Dichtekurven mit dem gewählten Modell. Zu Vergleichszwecken wird die Berechnung ebenfalls mit dem alternativen Modell durchgeführt, und die Ergebnisse werden an dieser Stelle verglichen.

In Tabelle 23 sind die Dichten der drei Ersatzmischungen dargestellt, wobei auffällig ist, dass die ideal berechnete Dichte immer geringer als jene berechnet mit *modified RACKETT-Equation* und der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ ist. Bei Ersatzmischung 1 und 2, die einen ähnlichen Gehalt an aromatischen Komponenten aufweisen,



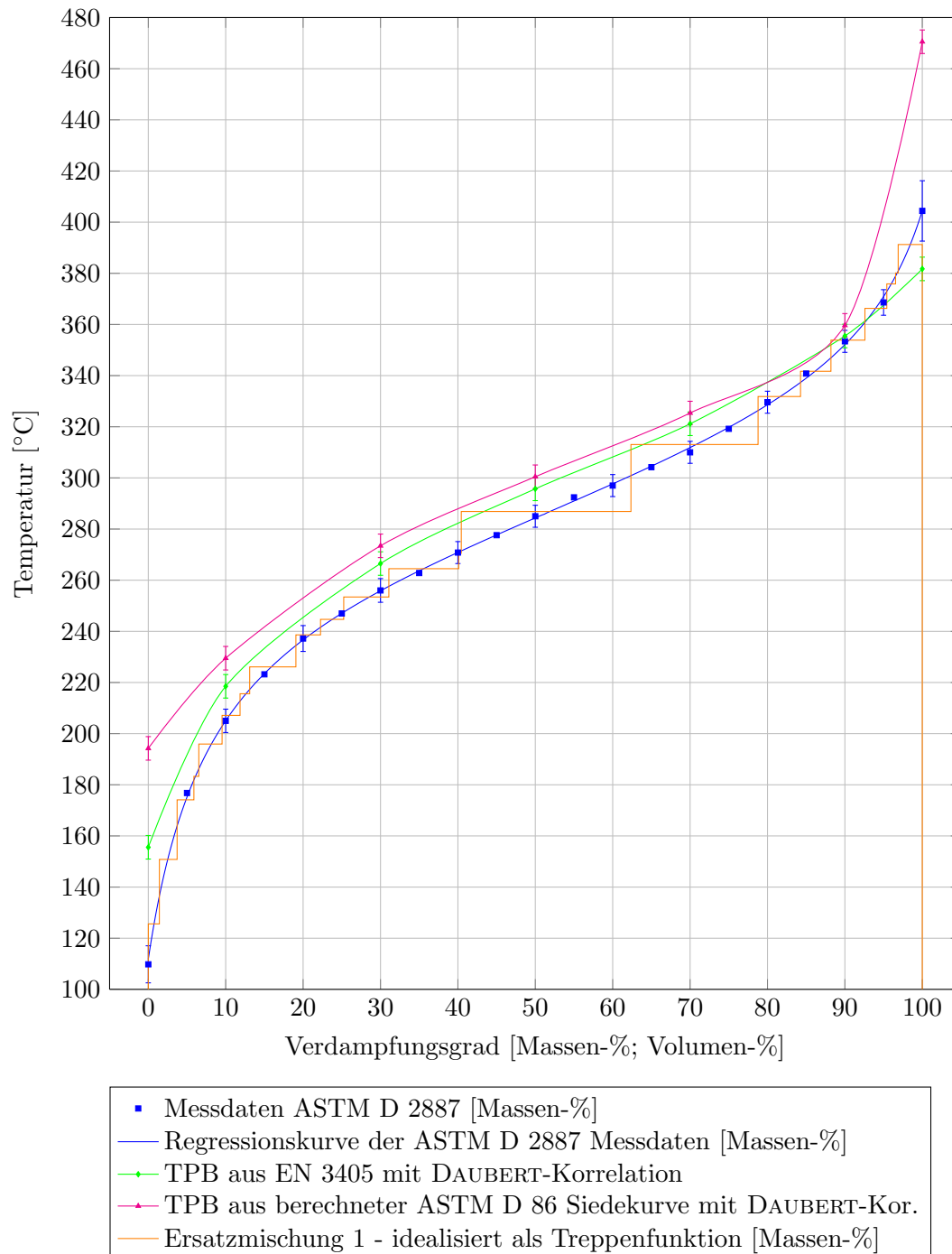


Abbildung 24: Vergleich TBP-Kurven des Modelldiesel mit TBP-Kurven von Ersatzmischung 1

Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Ersatzmischung		
	1	2	3
Dichte - Ideal	822.70	822.66	786.30
Dichte - Mischungsregel	881.11	883.75	822.70

Tabelle 23: Dichten für die Ersatzmischungen

tritt jeweils eine Dichtedifferenz von ca. 60 kg/m<sup>3</sup> zwischen den beiden Dichtemodellen auf. Für Ersatzmischung 3 beläuft sich die Dichtedifferenz auf ca. 35 kg/m<sup>3</sup> wobei diese Mischung kaum aromatische Komponenten beinhaltet.

Neben der Dichte des Gesamtgemisches ist die Dichteentwicklung während einer destillativen Analyse ebenfalls von Bedeutung. Die Entwicklung der Dichte über dem Verdampfungsgrad während der berechneten ASTM D 86 Destillation ist für die drei Ersatzmischungen in Abbildung 25 dargestellt. Für jedes der beiden Dichtemodelle ist in dieser Abbildung die Dichte des gesamten Gemisches ( $\rho_{\text{Modell}} - \text{Total}$ ), die Dichte des bis zum entsprechenden Punkt verdampften Gemisches ( $\rho_{\text{Modell}} - \text{Mischung}$ ) und die Dichte des momentan abgedampften Anteils ( $\rho_{\text{Modell}} - \text{Momentan}$ ) dargestellt.

Für die drei berechneten Ersatzmischungen ist die Differenz der Dichte, die sich am Beginn der Destillation ergibt zu jener der gesamten Mischung bei idealer Berechnung immer deutlich geringer als beim alternativen Modell. Des weiteren weist die momentane Dichte berechnet mit *modified RACKETT-Equation* und der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ bei Verdampfungsgraden größer 80 % sehr große Werte auf. Für Ersatzmischung 1 und 2 werden hier Dichten von mehr als 1 000 kg/m<sup>3</sup> vorhergesagt, wobei nur 1-Methylnaphthalen eine Reinstoffdichte größer 1 000 kg/m<sup>3</sup> aufweist, in Ersatzmischung 2 jedoch nicht enthalten ist. Für Ersatzmischung 3 ist dieser Effekt ebenfalls zu beobachten, jedoch ist zu beachten, dass die Dichteberechnung in der Optimierung mit *modified RACKETT-Equation* und der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ erfolgt. Die Zusammensetzung für welche die momentane Dichte berechnet wird, ist hierbei exemplarisch für Ersatzmischung 2 in Abbildung 26 dargestellt. Speziell im Bereich mit sehr großer momentaner Dichte nach *modified RACKETT-Equation* und der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ ist der Anteil an Aromaten in der Mischung sehr groß.

Des weiteren weist Ersatzmischung 3, bei deren Berechnung dieses Modell in der Optimierung verwendet wird nur einen sehr geringen Anteil an Aromaten auf. Dies deutet darauf hin, dass mit diesem Modell die Dichte von aromatischen Verbindungen

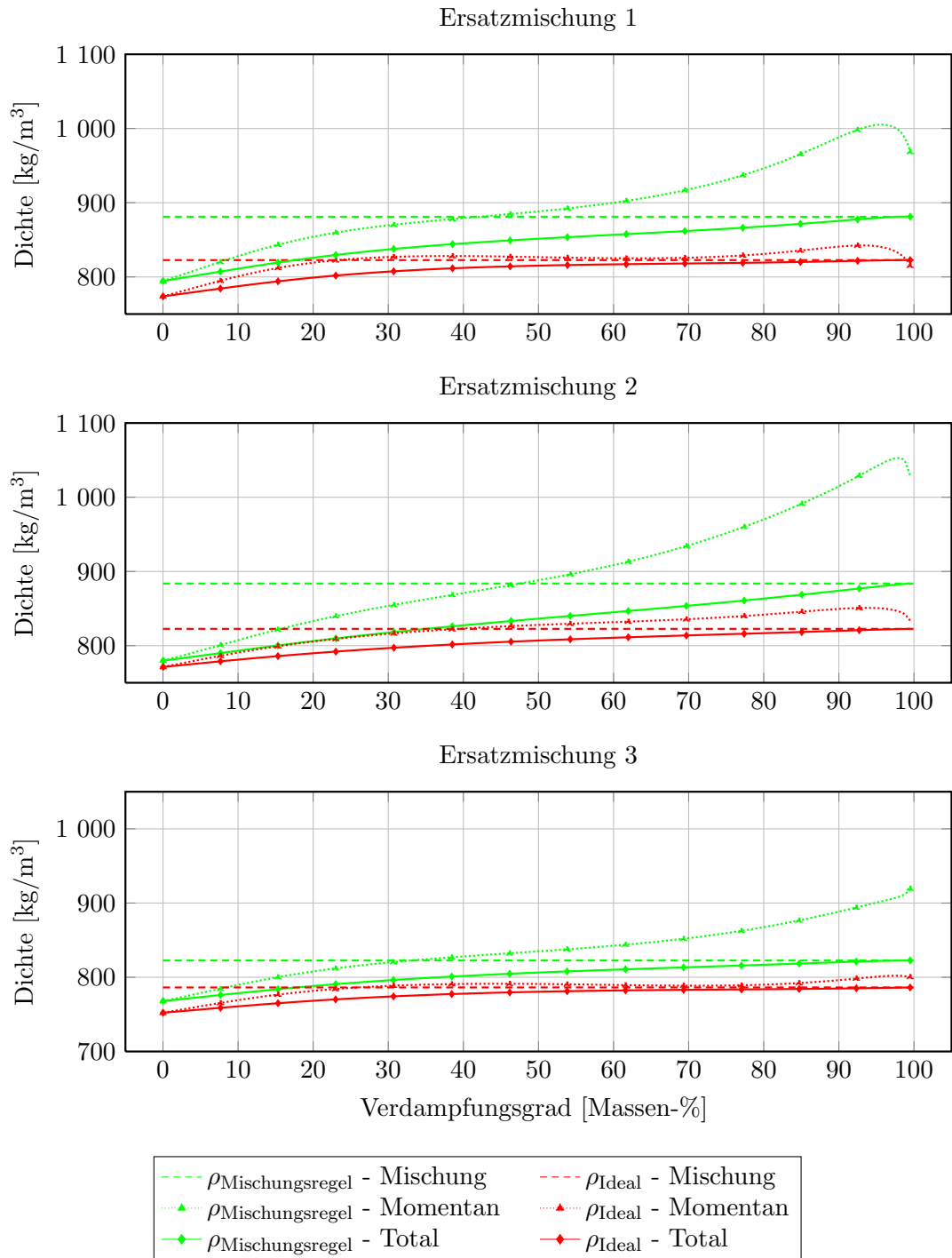


Abbildung 25: Dichteentwicklung für die Ersatzmischungen

Qualitätskriterium	Ersatzmischung			Messdaten	Einheit
	1	2	3		
<i>Cloud Point</i>	-1.03	-6.62	-0.97	-2	[°C]
Kohlenstoffanteil	86.78	86.47	85.15	85.7	[Massen-%]
Wasserstoffanteil	13.22	13.53	14.85	14.3	[Massen-%]
Heizwert - Verbandsformel	45.480	45.753	46.911	43.178	[MJ/kg]
Heizwert - BOIE	42.637	42.821	43.602	43.178	[MJ/kg]

Tabelle 24: Weitere Ergebnisse für die Ersatzmischungen

im Vergleich zur idealen Berechnung deutlich größer ist. Des weiteren ist zu beachten, dass die Dichte für eine Temperatur von 15 °C bei einem Druck von einer Atmosphäre berechnet werden soll. Mittels *modified RACKETT-Equation* und der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ wird jedoch die Dichte im Sättigungszustand bei 15 °C bestimmt.

#### 4.2.5 Weitere Qualitätskriterien der Ersatzmischungen

Als weitere Qualitätskriterien der Ersatzmischungen werden der *Cloud Point*, die Elementaranalyse und der Heizwert diskutiert, wobei die Ergebnisse in Tabelle 24 dargestellt sind. Eines der wichtigsten Kriterien davon stellt der *Cloud Point* dar, welcher bei den drei berechneten Ersatzmischungen zwischen -1 °C und -6.6 °C schwankt. Auffallend ist, dass diese Schwankung zwischen Ersatzmischung 1 und 2 auftritt, obwohl deren Zusammensetzung ähnlich ist. Für Ersatzmischung 1 und 3 ist der *Cloud Point* praktisch ident, obwohl diese Mischungen stark unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen.

Anhand der Elementaranalyse, die in weiterer Folge zur Bestimmung des Heizwerts herangezogen wird, kann ebenfalls die Qualität der Charakterisierung beurteilt werden. Der Modelldiesel weist einen Kohlenstoffgehalt von 85.7 Massen-% auf. Der Kohlenstoffgehalt von Ersatzmischung 1 und 2 ist im Vergleich dazu deutlich höher, was wiederum auf einen zu hohen Aromatenanteil hinweist, da diese Stoffgruppe pro Kohlenstoffatom weniger Wasserstoffatome aufweist als Alkane. In Ersatzmischung 3 hingegen ist der Kohlenstoffanteil zu gering, was auf einen zu hohen Alkananteil in der Mischung hinweist. Dies konnte bereits in Abschnitt 4.2.2 gezeigt werden.

Die beiden Korrelationen, die zur Berechnung des Heizwerts herangezogen werden, basieren auf der Elementaranalyse des Kraftstoffs und liefern Resultate, die sich um ca.

3 MJ/kg unterscheiden. Die Heizwertberechnung nach BOIE liefert hierbei mit den Messdaten gut übereinstimmende Werte, wobei ersichtlich ist, dass bei den Ersatzmischungen mit zu hohem Kohlenstoffanteil der Heizwert zu gering und bei jener Mischung mit zu geringem Kohlenstoffanteil der Heizwert zu groß ist. Daher scheint es für eine akkurate Beschreibung des Heizwerts notwendig, dass der zu modellierende Kraftstoff und die Ersatzmischung die gleiche Elementaranalyse aufweisen.

#### 4.2.6 Auftrennung der Komponenten

Im Rahmen dieses Abschnitts wird die Trennung der Komponenten während der Siedeanalyse nach ASTM D 86 exemplarisch für Ersatzmischung 2 analysiert. In Abbildung 26 ist die jeweilige Zusammensetzung der abgetrennten Dampfphase über den Verlauf der Destillation dargestellt. Hierbei ist gut ersichtlich, zu welchem Zeitpunkt eine Komponente abgetrennt wird, bzw. wie gut die Auftrennung der Komponenten in diesem Modell der Siedeanalyse erfolgt.

In Abbildung 27 ist dargestellt, welcher Anteil einer Komponente bei einem bestimmten Verdampfungsgrad der gesamten Mischung bereits abgetrennt ist. Hieraus ist ebenfalls ersichtlich, welche Komponenten bei einem bestimmten Verdampfungsgrad Einfluss auf die Eigenschaften aufweisen.

Um die auftretenden Nicht-Idealitäten fassbar zu machen, sind in Abbildung 28 die Aktivitätskoeffizienten während dieser Siedeanalyse über der Temperatur dargestellt. Den Zusammenhang zwischen Verdampfungsgrad und Temperatur stellt hierbei die ASTM D 86 Siedekurve dar. Hierbei ist gut ersichtlich, dass die Stoffgruppe der *n*-Alkane beinahe über den gesamten Temperaturbereich hinweg annähernd ideales Verhalten, das heißt einen Aktivitätskoeffizienten von ca. 1 aufweist. In der betrachteten Mischung weisen die vorkommenden Cyclohexane sowie *n*-Ethylbenzol die größten Abweichungen von idealem Verhalten auf. Generell kann festgehalten werden, dass aufgrund der kleinen Aktivitätskoeffizienten in Ersatzmischung 2 eine zum Teil stark negative Abweichung von Raoult auftritt, d.h. dass eine Dampfdruckverringerung bzw. Überanziehung eintritt.

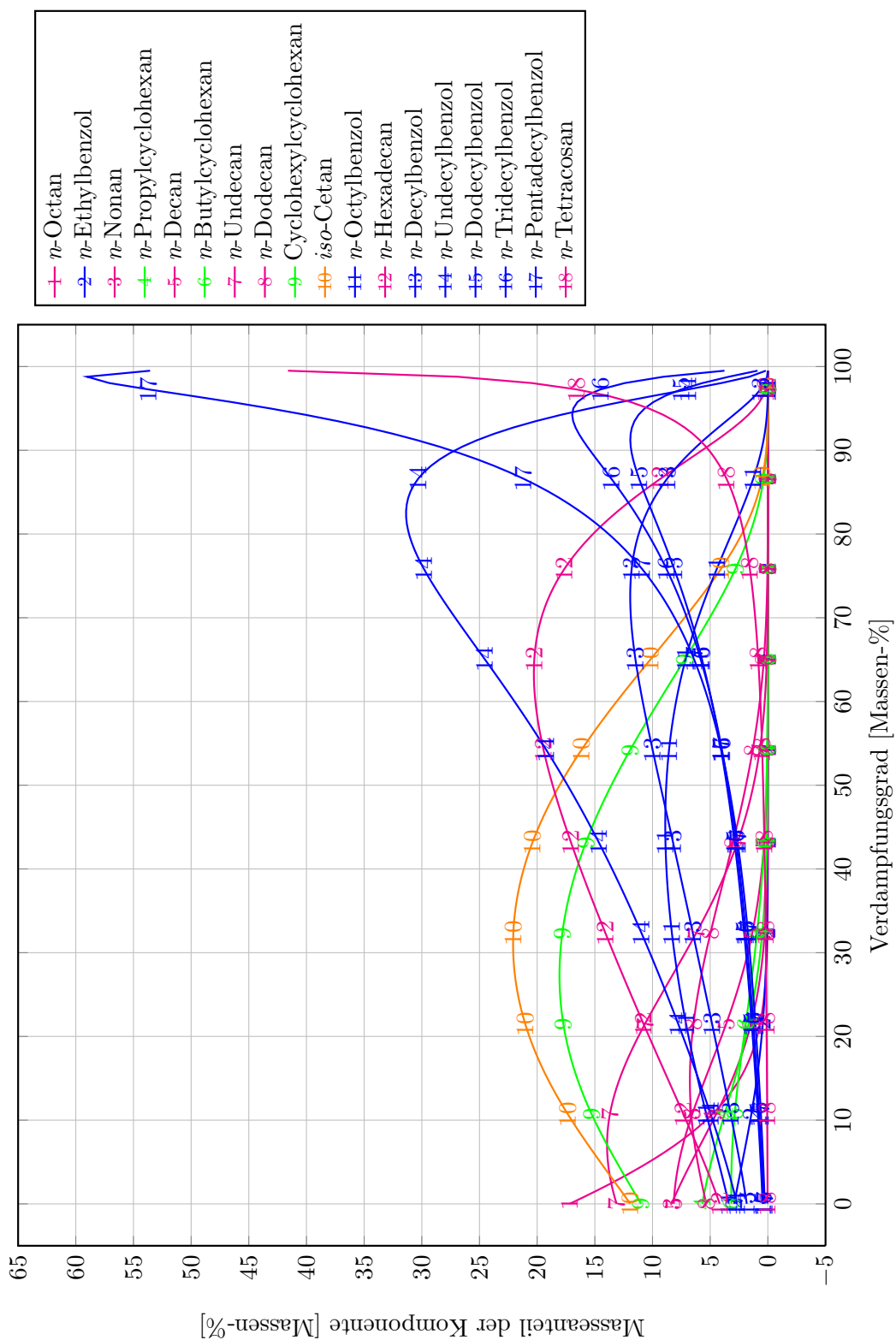


Abbildung 26: Momentane Dampfphasenzusammensetzung während Destillation nach ASTM D 86

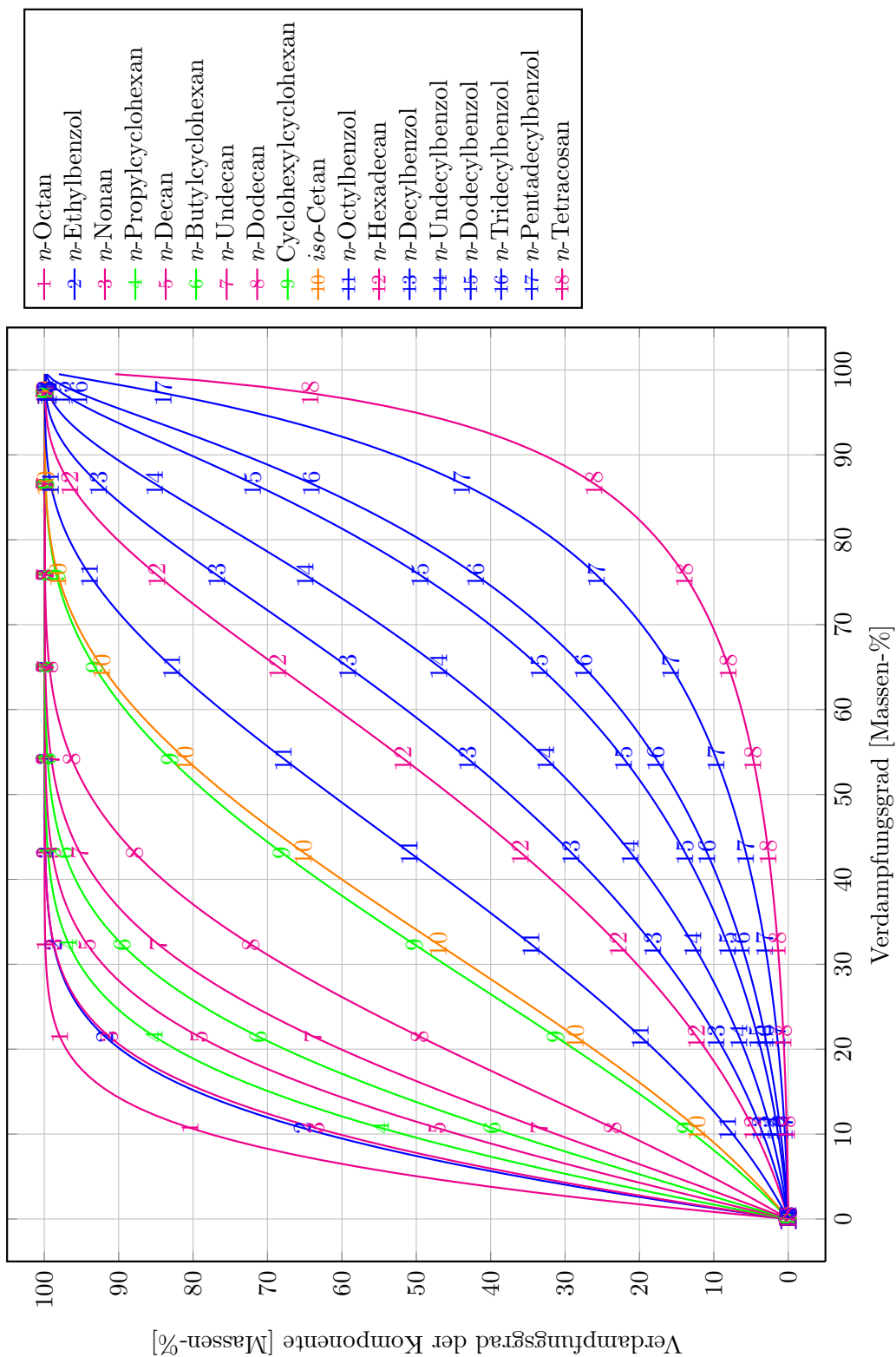


Abbildung 27: Verdampfter Anteil der jeweiligen Komponente während Siedeanalyse nach ASTM D 86

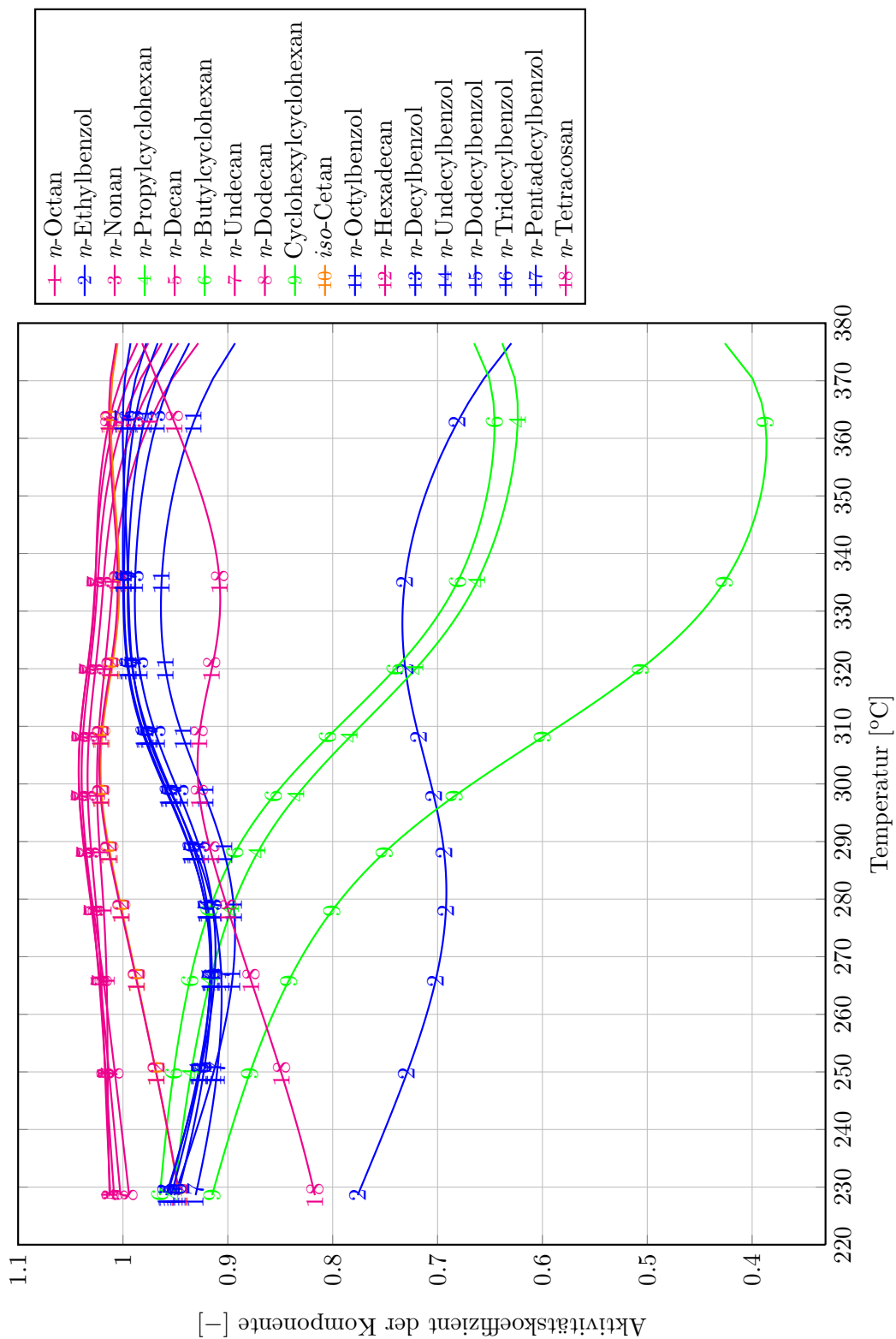


Abbildung 28: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten während der Siedeanalyse nach ASTM D 86



## 5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Beschreibung des schwer zu charakterisierenden Vielstoffgemisches Dieselkraftstoff mit einem Satz realer Komponenten, das sind chemische Verbindungen, deren Anzahl wesentlich kleiner ist als die tatsächliche Komponentenanzahl des Dieselkraftstoffs. Für diese Ersatzmischung sollten diverse Qualitätskriterien sowie Siedekurven berechnet werden. Zur Bestimmung dieser Eigenschaften erfolgte im Rahmen der Arbeit eine angepasste Methoden- und Modellwahl. Zur Validierung wurden die berechneten Qualitätskriterien und Siedekurven mit den Messdaten eines Modelldiesels verglichen.

In Kapitel 2 wurden die Grundlagen zur Arbeit dargestellt. Neben mathematischen Verfahren sind hierin auch Analyseverfahren, Korrelationen für Siedekurvenumrechnungen, sowie die verwendeten Berechnungsmodelle und Surrogatkomponenten dargestellt. Als reale Komponenten zur Charakterisierung von Dieselkraftstoff stehen im entwickelten Programm die 46 aufgelisteten Komponenten zur Verfügung.

Der Aufbau von *FuelComp* ist in Abschnitt 3.1 enthalten, wobei notwendige Eingaben und Parameter ebenso wie die Optimierungsfunktion selbst behandelt wurden. Die Optimierungsfunktion setzt sich aus drei Teilen zusammen, die der optimalen Anpassung von TBP-Siedekurve, Dichte und PNA-Gehalt dienen. Für das Programm ist ein analytischer Ausdruck für die Siedekurve notwendig, wobei dieser in Abschnitt 3.3 dargestellt wurde. Die vier in *FuelComp* identifizierten Parameter wurden in Abschnitt 3.4 behandelt. Hierbei wurde untersucht, welche Größe die Parameter aufweisen müssen, damit die mathematische Lösung von ihnen unabhängig wird. Dies könnte für 2 mathematische Parameter die sich auf die numerische Integration sowie den Simplex-Algorithmus beziehen, gezeigt werden. Für einen weiteren im Simplexverfahren vorkommenden Parameter konnte kein eindeutiger Einfluss auf das Ergebnis festgestellt werden. Als viertes wurde der Einfluss des Gewichtungsfaktors  $f_\rho$  untersucht, wobei festgestellt wurde, dass dieser signifikanten Einfluss auf die Qualität der Dichteanpassung hat.

Die Darstellung und eingehende Analyse der Siedekurven des Modelldiesels wurde in Abschnitt 4.1 gezeigt. Hierbei wurden die verfügbaren Siedekurven des Modelldiesels mit den in Abschnitt 2.6 dargestellten Korrelationen in andere Siedekurventypen umgerechnet und dann im Detail miteinander verglichen. Als Vergleichsmaß wurde in

diesem Abschnitt ein mittlerer Fehler definiert, der in weiterer Folge zur Bestimmung der Qualität der Siedekurven herangezogen wurde. Dieses Qualitätskriterium wurde nur auf Siedekurven nach ASMT D 86 angewandt, da alle Kurven auf Volumenbasis vorliegen. Die TBP-Kurven liegen teilweise auf Massen- und teilweise Volumenbasis vor, weshalb für diesen Siedekurventyp nur ein qualitativer Vergleich erfolgte. Die Parameter, sämtliche Einstellungen sowie Ergebnisse und Analysen der Ersatzmischungen wurden in Abschnitt 4.2 dargestellt. Hierbei wurden 3 Mischungen bestimmt die aus 25, 18 und 16 realen Komponenten bestehen und deutlich unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Insbesondere bei der Dichteberechnung mit *mod. RACKETT Equation* und CHUEH-PRAUSNITZ-Mischungsregel ist der Anteil an *n*-Alkanen in der Ersatzmischung ausserordentlich groß. Des weiteren wurde festgestellt, dass mittels Mischungsregel im Vergleich zu idealer Berechnung der Dichte immer ein deutlich größerer Wert bestimmt wird. Obwohl die drei Ersatzmischungen deutlich unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen, liefern sie praktisch idente ASTM D 86 Siedekurven. Die Ergebnisse weisen jedoch deutlich höhere Siedetemperaturen auf als analytisch bestimmt bzw. mit Korrelationen berechnet wurde. Hier scheint es notwendig, das verwendete Berechnungsmodell im Detail zu evaluieren. Da die TBP-Kurve aus den Daten nach ASTM D 86 bestimmt wurde, treten hier ähnliche Abweichungen auf. Die Analyse der Aktivitätskoeffizienten der Komponenten während der Destillation nach ASTM D 86 zeigte, dass speziell die in Ersatzmischung 2 enthaltenen Naphthene stark nicht-ideales Verhalten aufweisen.

## 6 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Anwendbarkeit des Algorithmus zur Beschreibung von Vielstoffgemischen gezeigt werden, doch ist auf diesem Arbeitsgebiet noch viel Entwicklungspotential vorhanden. Für eine umfassende Charakterisierung ist es notwendig, weitere Stoffdaten und Qualitätskriterien wie beispielsweise Viskosität, Flammpunkt, Cetanzahl oder Kälteeigenschaften wie *Pour Point* und *Cold Filter Plugging Point* zu betrachten. Des weiteren wäre es erstrebenswert ein thermodynamisches Modell der TBP-Destillation zu entwickeln. Nur mit einem derartigen Modell kann die Annahme einer idealen Trennung für diesen Siedekurventyp geprüft und bewiesen werden.

Das Betrachten vieler Eigenschaften und Qualitätskriterien ist aber nur dann sinnvoll, wenn die verwendeten Modelle reale Verhältnisse wiedergeben. Hierzu ist es notwendig die Modelle exakt zu validieren und falls notwendig zu adaptieren. Von besonderer Wichtigkeit scheint es hier, zum Einen ein passendes Modell zur Berechnung der Flüssigkeitsdichte bei 15 °C und zum Anderen ein Modell der Apparatur zur Bestimmung der Siedekurve nach ASTM D 86 zu entwickeln. Die Dichte wird im Rahmen dieser Arbeit mit zwei unterschiedlichen Modellen bestimmt, doch scheint keines stimmig, da zum Einen ideales Verhalten nicht vorausgesetzt werden kann und zum Anderen die Dichte für atmosphärischen Druck und nicht für den Sättigungszustand bestimmt werden soll. Einen möglichen Ausweg um die Flüssigkeitsdichte des Vielstoffgemisches akkurat beschreiben zu können, kann hierbei eine Zustandsgleichung darstellen. Solange kein thermodynamisches Modell der TBP-Destillation vorhanden ist, basiert deren Berechnung auf dem Modell der Siedeanalyse nach ASTM D 86. Daher ist es notwendig, dieses Modell im Detail zu validieren um die Versuchsanlage möglichst genau nachzubilden. Zur Validierung dieses und auch weiterer Modelle wäre es erforderlich einige berechnete Ersatzmischungen real herzustellen und diese zu analysieren. Nur so ist die Zusammensetzung der Probe bekannt, und daher wird die exakte Anwendung von thermodynamischen Modellen möglich. Wird anhand von Messdaten von realem Dieselkraftstoff gearbeitet, ist dessen Zusammensetzung, die jedoch zur rigorosen Berechnung von Stoffeigenschaften notwendig ist, nicht bekannt.

Des weiteren sind die verwendeten Realkomponenten zur Beschreibung der Ersatzmischung von großer Bedeutung, da nur diese Komponenten in der Ersatzmischung beinhaltet sein können. Hierbei wäre es notwendig zu überprüfen, welche Isomere der homologen Reihe der  $n$ -Alkane in Dieselkraftstoff häufig vorkommen. Eine Herausforderung stellt

die enorme Anzahl an Isomeren dar, aus denen nur wenige ausgewählt werden können. Ein weiteres Kriterium bei der Komponentenwahl stellt die Verfügbarkeit von Stoffdaten sowie die Kosten der Komponenten dar, wenn die Ersatzmischung real hergestellt und analysiert werden soll.

Für die Berechnung von besonderer Bedeutung ist die verwendete Optimierungsfunktion. Hierbei ist zu prüfen, ob und wenn ja, welche weiteren Kriterien in der Berechnung der Ersatzmischung berücksichtigt werden sollen bzw. müssen. Neben der Wahl der Optimierungskriterien ist auch die Formulierung der Optimierungsfunktion an sich zu evaluieren, und es sind Alternativen zu prüfen. Im Rahmen der Berechnung der Ersatzmischung stellt die Eindeutigkeit des Ergebnisses einen wichtigen Punkt dar. Eine Frage, die hierbei Auftritt ist, wie stark sich das Ergebnis in Abhängigkeit unterschiedlicher Startwertverteilungen ändert, bzw. welchen Einfluss diese auf das Ergebnis ausübt. Prinzipiell wird mit dem verwendeten Optimierungsalgorithmus ein lokales Minimum gefunden, wobei zu überprüfen wäre, wieviele derartige Minima im betrachteten Variablenraum auftreten, und wie stark sie sich von einem globalen Minimum unterscheiden.

Abseits der Charakterisierung von fossilem Dieselmotorkraftstoff sollte es gut möglich sein, diesen Algorithmus auf weitere Kohlenwasserstofffraktionen wie beispielsweise Kerosin oder Benzin auszuweiten. Zusätzlich zur Beschreibung rein fossiler Fraktionen sollte auch die Charakterisierung von Mischungen aus fossilen Kohlenwasserstofffraktionen mit biogenen Kraftstoffkomponenten möglich sein. Dies würde zum Einen Mischungen aus fossilem Diesel und Biodiesel und zum Anderen Mischungen aus Benzin und Ethanol umfassen. Bei akkurater Beschreibung der beiden zu mischenden Fraktionen sollte es mit *FuelComp* möglich sein, die Stoffeigenschaften und Qualitätskriterien des Mischungsproduktes ohne dessen Analyse vorherzusagen. Neben der Anwendung dieses Algorithmus auf Treibstoffe, scheint langfristig eine Erweiterung auf alle Vielstoffgemische möglich, für die globale Eigenschaften bekannt sind, aufgrund der Vielzahl an Komponenten eine genaue Zusammensetzung jedoch unbekannt ist. Eine Voraussetzung ist jedoch, dass eine ausreichende Zahl möglicher in der Mischung vorkommender Komponenten bekannt ist und deren Stoffdaten verfügbar sind.

## Literatur

- [1] T. A. Albahri. »Enhanced method for predicting the properties of light petroleum fractions«. In: *Fuel* 85.5-6 (2006), S. 748–754.
- [2] T. A. Albahri. »Enhanced method for predicting the properties of petroleum fractions«. In: *Fuel* 49.2 (2004), S. 925–926.
- [3] T. A. Albahri. »Molecularly Explicit Characterization Model (MECM) for Light Petroleum Fractions«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.24 (2005), S. 9286–9298.
- [4] T. A. Albahri. »Simulation of light petroleum fractions«. In: *Fuel* 49.1 (2004), S. 327–328.
- [5] *Artist Property Estimation*. Online, Zugriff am: 09.01.2012. 2010. URL: <http://www.ddbst.com/files/ddbsp/DDBSP-Artist-2009.pdf>.
- [6] A. Ba, E. Eckert und T. Vaněk. »Procedures for the selection of real components to characterize petroleum mixtures«. In: *Chemical Papers* 57.1 (2003), S. 53–62.
- [7] H.-J. Bartsch. *Taschenbuch mathematischer Formeln*. 18. Aufl. Fachbuchverlag Leipzig, 1998.
- [8] *CAS FAQ Page*. Online, Zugriff am: 09.01.2012. 2011. URL: <http://www.cas.org/aboutcas/faq.html#casrn>.
- [9] *Diesel Fuels Technical Review*. Online, Zugriff am: 30.11.2011. 2007. URL: [http://www.chevron.com/products/prodserv/fuels/documents/Diesel\\_Fuel\\_Tech\\_Review.pdf](http://www.chevron.com/products/prodserv/fuels/documents/Diesel_Fuel_Tech_Review.pdf).
- [10] E. Eckert. »Do we need pseudocomponents?«. In: *Chemické Listy* 95.6 (2001), S. 368–373.
- [11] E. Eckert. »Non-Traditional Characterization of Petroleum Mixtures in Terms of Selected Components«. In: *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 64.3 (1999), S. 571–584.
- [12] E. Eckert und T. Vaněk. »Improvements in the selection of real components forming a substitute mixture for petroleum fractions«. In: *Chemical Papers* 63 (4 2009), S. 399–405.
- [13] E. Eckert und T. Vaněk. »Mathematical modelling of selected characterisation procedures for oil fractions«. In: *Chemical Papers* 62.1 (2008), S. 26–33.

- [14] E. Eckert und T. Vaněk. »New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes«. In: *Computers & Chemical Engineering* 30.2 (2005), S. 343–356.
- [15] *Engineering Statistics Handbook. e-Handbook of Statistical Methods*. Online, Zugriff am: 09.11.2011. 2010. URL: <http://itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda356.htm>.
- [16] J. T. Farrell u. a. »Development of an experimental database and kinetic models for surrogate diesel fuels«. In: *2007 SAE World Congress, SAE Paper 2007-01-0201* (2007).
- [17] W. Grundmann. *Operations research. Formeln und Methoden*. Teubner, 2002.
- [18] G. Hecht, J. Kaiser und K. Weber. »Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffkomplexgemischen durch Repräsentativkomponenten«. In: *Chem. Techn.* 37.3 (1985), S. 116–118.
- [19] U. Hoffmann und H. Hofmann. *Einführung in die Optimierung*. Verlag Chemie, 1971.
- [20] ASTM International, Hrsg. *ASTM Standard D 1298. Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*. 1999 (2005). 2010.
- [21] ASTM International, Hrsg. *ASTM Standard D 2887. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*. 2008. Aufl. 2010.
- [22] ASTM International, Hrsg. *ASTM Standard D 2892. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)*. 2005. Aufl. 2010.
- [23] ASTM International, Hrsg. *ASTM Standard D 323. Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method)*. 2008. Aufl. 2010.
- [24] ASTM International, Hrsg. *ASTM Standard D 86. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*. 2009. Aufl. 2010.
- [25] G. L. Kaes. *Refinery process modeling: a practical guide to steady state modeling of petroleum processes (using commercial simulators)*. Athens Print. Co., 2000.
- [26] J. Karl. *Dezentrale Energiesysteme: Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*. 2. Aufl. Oldenbourg, 2006.

- [27] B. Lenze. *Basiswissen Angewandte Mathematik*. W3L GmbH, 2007.
- [28] C. Lira-Galeana, A. Firoozabadi und J. M. Prausnitz. »Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures«. In: *AIChE Journal* 42.1 (1996), S. 239–248.
- [29] J. A. Nelder und R. Mead. »A Simplex Method for Function Minimization«. In: *The Computer Journal* 7.4 (Jan. 1965), S. 308–313.
- [30] K. van Nes und H. A. van Westen. *Aspects of the constitution of mineral oils*. Elsevier Pub. Co., N.Y. : 1951.
- [31] A. Pfennig. *Thermodynamik der Gemische*. Springer, 2003.
- [32] B. E. Poling, J. M. Prausnitz und J. P. O’Connell. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill New York, 2001.
- [33] *Produktspezifikation: DIESELKRAFTSTOFF*. Online, Zugriff am: 08.11.2011. 2011. URL: [http : / / www . marol - energie . de / datenblaetter / Produktspezifikation\\_Diesel.pdf](http://www.marol-energie.de/datenblaetter/Produktspezifikation_Diesel.pdf).
- [34] M. R. Riazi. *Characterization and properties of petroleum fractions*. ASTM manual series. ASTM International, 2005.
- [35] M. R. Riazi und T. E. Daubert. »Improved characterization of wide boiling range undefined petroleum fractions«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26.3 (1987), S. 629–632.
- [36] W. Spendley, G. R. Hext und F. R. Himsworth. »Sequential Application of Simplex Designs in Optimization and Evolutionary Operation«. In: *Technometrics* 4 (1962), S. 441–461.
- [37] TableCurve<sup>®</sup> 2D v5.0. *TableCurve 2D Help*. 2000.
- [38] D. Veeranna und D. N. Rihani. »Review of Density Estimation of Saturated Liquid Mixtures«. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 25.3 (1980), S. 267–271.
- [39] J. C. Vlugter, H. I. Waterman und H. A. van Westen. »Improved Methods of Examining Mineral Oils, Especially the High Boiling Components«. In: *Journal of the Institute of Petroleum* 21 (1935).
- [40] J. P. Wauquier. *Petroleum Refining: Crude oil, petroleum products, process flowsheets*. Institut français du pétrole publications. Éditions Technip, 1995.