

CHARAKTERISIERUNG VON VIELSTOFFGEMISCHEN MIT REALKOMPONENTEN

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften
an der Technischen Universität Graz
vorgelegte Dissertation

von

Univ.-Ass. Dipl.-Ing. PHILIPP MAIR-ZELENKA

Erstbegutachter:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. MATTHÄUS SIEBENHOFER
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Technische Universität Graz

Zweitbegutachter:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. JOSEF DRAXLER
Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes
Montanuniversität Leoben



Graz, Mai 2012

**Wir stehen immer noch vor der Tür,
hinter der die großen Antworten warten.**

ARTHUR MILLER, amerikanischer Schriftsteller (1915 – 2005)

Für FRANZISKA DEFREGGER
(1912 – 2003)

Danksagung

”Keine Schuld ist dringender, als die, Dank zu sagen.”

Marcus Tullius Cicero, römischer Politiker, Anwalt und Philosoph, berühmtester Redner Roms und Consul im Jahr 63 v. Chr.

Daher sei an dieser Stelle folgenden Personen herzlichst gedankt:

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. MATTHÄUS SIEBENHOFER für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung dieser Arbeit in Zeiten ”stürmischer See” und deren Lenkung in ruhigere Gewässer und den damit verbundenen Abschluss der vorliegenden Dissertation.

Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. JOSEF DRAXLER für sein Interesse an der Zweitbegutachtung dieser Arbeit.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. ANDREAS PFENNIG für seine fachlichen Beiträge und die Übernahme des Vorsitzes der Verteidigung dieser vorliegenden Arbeit.

Herrn Univ.-Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. THOMAS WALLEK für unzählige fachliche Diskussionen und für die gemeinsame Arbeit im Sinne einer positiven Entwicklung der Grazer Verfahrenstechnik, vor allem des Fachbereichs Anlagen- und Prozesstechnik am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.

Frau EVELINE SCHEMITSCH-HIRMKE und Frau JUTTA FREISSMUTH für ihre herzliche Art der administrativen Unterstützung.

Meinen Arbeitskolleginnen und Arbeitskollegen für ein angenehmes Miteinander am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.

Herrn Dipl.-Ing. PETER REINBERGER für seine stets wohlwollende Art der industriellen Kooperation und seine "Weitsicht" und Unterstützung in Bezug auf notwendige angewandte Grundlagenforschung.

Frau Dipl.-Ing. ELISABETH RAMMERSTORFER für etliche fachliche Diskussionen und die vorbereitenden Arbeiten während ihrer Tätigkeit am ehemaligen Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik. Beide Tatsachen stellen einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit dar.

Herrn Dipl.-Ing. ANTON REITER für sein außerordentliches Engagement bei der Mitentwicklung der Berechnungsgrundlage dieser Arbeit – des Algorithmus FUELCOMP.

Meinen Eltern JOHANNA und GERHARD MAIR für ihre immerwährende Unterstützung zum Wohle meiner wissenschaftlichen Ausbildung und die Mitgabe menschlicher Werte all die Jahre.

Meiner Frau Dipl.-Ing. Dr.techn. JULIA ZELENKA für die Tatsache, die verständnisvolle und unterstützende Frau hinter ihrem Mann zu sein.

Meiner Tochter EMILIA FRANZISKA für die Erkenntnis, zwischen wichtigen und wirklich wichtigen Dingen im Leben zu unterscheiden.

Veröffentlichungen

Autor bzw. Co-Autor eines Beitrags in einem Konferenzbericht

2012

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
Charakterisierung von Vielstoffgemischen mit Realkomponenten
8. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2012¹

REITER, A.; WALLEK, T.; MAIR-ZELENKA, P.; PFENNIG, A.;
SIEBENHOFER, M.:
Charakterisierung von Vielstoffgemischen
8. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2012¹

2011

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
*Prediction of Separation Characteristics of Multicomponent Systems for
Energy-Efficient Processing*
17th Symposium on Separation Science and Technology for Energy
Applications 2011 – Program and Abstracts, S. 21

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
*Characterization of Multicomponent Mixtures Based On Real Surrogate
Components*
2011 AIChE Annual Meeting – Conference Proceedings (CD-ROM)

WALLEK, T.; MAIR-ZELENKA, P.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
*Validation of Surrogate Mixtures by Thermodynamic Evaluation of Phase
Equilibria*
2011 AIChE Annual Meeting – Conference Proceedings (CD-ROM)

¹Zum Zeitpunkt des Drucks dieser Arbeit noch nicht erschienen.

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
*Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten –
Thermodynamische Validierung am Beispiel einer Rohödestillation*
Thermodynamik-Kolloquium 2011 – Kurzfassungen, S. 39

WALLEK, T.; MAIR-ZELENKA, P.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
Thermodynamische Validierung von Surrogatmischungen
Thermodynamik-Kolloquium 2011 – Kurzfassungen, S. 55

REITER, A.; MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; SIEBENHOFER, M.:
*Validierung eines Thermodynamischen Ansatzes zur Beschreibung von
Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten*
Thermodynamik-Kolloquium 2011 – Kurzfassungen, S. 57

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; DUER, W.; WÖGERER,
J.; RAMMERSTORFER, E.; REINBERGER, P.; SIEBENHOFER, M.:
*Charakterisierung von Rohölen auf Basis realer Komponenten – Validierung
anhand von Betriebsdaten einer Rohödestillationskolonne*
7. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2011 – Book of Abstracts (ISBN
978-3-85125-165-4), S. 146 – 150

2010

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; HUEMER, H.:
*Validierung eines statistischen Ansatzes zur thermodynamischen
Beschreibung von Stoffgemischen anhand realer Komponenten (Teil 2/2)*
Thermodynamik-Kolloquium 2010 – Kurzfassungen, S. 67

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; HUEMER, H.:
*Validierung eines statistischen Ansatzes zur thermodynamischen
Beschreibung von Stoffgemischen anhand realer Komponenten (Teil 1/2)*
6. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2010 – Tagungsband (ISBN
978-3-900962-88-3), S. 57 (204) – 62 (209)

2008

HUEMER, H.; MAIR-ZELENKA, P.; PRETTENHOFER, B.:
Prozessintensivierung in der Verfahrenstechnik
Tagungsband 4. Minisymposium Verfahrenstechnik, Montanuniversität
Leoben, 03. und 04. Juli 2008, S. 59

Autor bzw. Co-Autor eines Posters im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung

2011

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
Prediction of Separation Characteristics of Multicomponent Systems for Energy-Efficient Processing

17th Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications 2011, Gatlinburg, Tennessee, USA

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
Characterization of Multicomponent Mixtures Based on Real Surrogate Components

2011 AIChE Annual Meeting, Minneapolis, Minnesota, USA

WALLEK, T.; MAIR-ZELENKA, P.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
Validation of Surrogate Mixtures by Thermodynamic Evaluation of Phase Equilibria

2011 AIChE Annual Meeting, Minneapolis, Minnesota, USA

WALLEK, T.; MAIR-ZELENKA, P.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
Thermodynamische Validierung von Surrogatmischungen

Thermodynamik-Kolloquium 2011, Frankfurt am Main, Deutschland

REITER, A.; MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; SIEBENHOFER, M.:
Validierung eines Thermodynamischen Ansatzes zur Beschreibung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten

Thermodynamik-Kolloquium 2011, Frankfurt am Main, Deutschland

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; HUEMER, H.:
Specification of Multicomponent Mixtures Based on Real Components – Validation with Crude Oil Distillation Data

8th European Congress of Chemical Engineering together with ProcessNet-Annual Meeting 2011, Berlin, Deutschland

WALLEK, T.; MAIR-ZELENKA, P.; HUEMER, H.:
Characterisation of Multicomponent Mixtures – Simulation of Cold Flow Properties

8th European Congress of Chemical Engineering together with ProcessNet-Annual Meeting 2011, Berlin, Deutschland

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; DUER, W.; WÖGERER, J.; RAMMERSTORFER, E.; REINBERGER, P.; SIEBENHOFER, M.:
Charakterisierung von Rohölen auf Basis realer Komponenten – Validierung anhand von Betriebsdaten einer Rohöldestillationskolonne
7. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2011, Graz, Österreich

2010

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; HUEMER, H.:
Validierung eines statistischen Ansatzes zur thermodynamischen Beschreibung von Stoffgemischen anhand realer Komponenten (Teil 2/2)
Thermodynamik-Kolloquium 2010, Bayreuth, Deutschland

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; HUEMER, H.:
Validierung eines statistischen Ansatzes zur thermodynamischen Beschreibung von Stoffgemischen anhand realer Komponenten (Teil 1/2)
6. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2010, Tulln, Österreich

2008

HUEMER, H.; MAIR-ZELENKA, P.; PRETTENHOFER, B.:
Prozessintensivierung in der Verfahrenstechnik
4. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2008, Leoben, Österreich

HUEMER, H.; MAIR-ZELENKA, P.:
Simulation und Intensivierung verfahrenstechnischer Prozesse
BASF-Day, Technische Universität Graz, Graz, Österreich

HUEMER, H.; MAIR-ZELENKA, P.; SCHMID, M.:
Dynamische Simulation einer Extraktivrektifikation
BASF-Day, Technische Universität Graz, Graz, Österreich

Vortragender im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung

2012

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
Optimisation of crude oil distillation; specification with real components
CHISA 2012, Prag, Tschechische Republik (Vortrag angenommen)

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
Prediction of Separation Characteristics of Multicomponent Mixtures Based on Real Components Providing Energy Efficient Distillation Processes
ACHEMA 2012, Frankfurt am Main, Deutschland (Vortrag angenommen)

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
Charakterisierung von Vielstoffgemischen mit Realkomponenten
8. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2012, Linz, Österreich (Vortrag angenommen)

REITER, A.; WALLEK, T.; MAIR-ZELENKA, P.; SIEBENHOFER, M.:
Modellierung von Ersatztreibstoffen auf Basis realer Komponenten
38. TTTK (Tieftemperatur-Thermodynamik-Kolloquium) 2012, Canazei, Italien

2011

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; SIEBENHOFER, M.:
Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten – Thermodynamische Validierung am Beispiel einer Rohöldestillation
Thermodynamik-Kolloquium 2011, Frankfurt am Main, Deutschland

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; REITER, A.; RAMMERSTORFER, E.; REINBERGER, P.; SIEBENHOFER, M.:
Charakterisierung eines Rohöls auf Basis realer Komponenten – Validierung anhand von Betriebsdaten einer Rohöldestillation
7. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2011, Graz, Österreich

MAIR-ZELENKA, P.; RAMMERSTORFER, E.; REITER, A.; WALLEK, T.; REINBERGER, P.; HUEMER, H.:
Modellierung und Simulation einer Rohöl-Destillationskolonne auf Basis realer Komponenten
37. TTTK (Tieftemperatur-Thermodynamik-Kolloquium) 2011, Schladming, Österreich

2010

MAIR-ZELENKA, P.:

Validierung eines statistischen Ansatzes zur thermodynamischen Beschreibung von Stoffgemischen anhand realer Komponenten (Teil 1/2)
6. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2010, Tulln, Österreich

MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; HUEMER, H.:

Validierung eines statistischen Ansatzes zur thermodynamischen Beschreibung von Stoffgemischen anhand realer Komponenten - Strategie der Durchführung
36. TTTK (Tieftemperatur-Thermodynamik-Kolloquium) 2010, Schladming, Österreich

2009

SCHMID, M.; MAIR-ZELENKA, P.; HUEMER, H.:

Dynamische Simulation einer Extraktivrektifikation
35. TTTK (Tieftemperatur-Thermodynamik-Kolloquium) 2009, Heiligenblut, Österreich

Co-Autor eines Vortrags im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung

2012

REITER, A.; WALLEK, T.; MAIR-ZELENKA, P.; SIEBENHOFER, M.:

Thermodynamic Characterisation of Multicomponent Mixtures Based on Real Components
ACHEMA 2012, Frankfurt am Main, Deutschland (Vortrag angenommen)

REITER, A.; WALLEK, T.; MAIR-ZELENKA, P.; PFENNIG, A.;
SIEBENHOFER, M.:

Charakterisierung von Vielstoffgemischen
8. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2012, Linz, Österreich (Vortrag angenommen)

2011

WALLEK, T.; MAIR-ZELENKA, P.:

Thermodynamische Modellierung von FAME-Gemischen
37. TTTK (Tieftemperatur-Thermodynamik-Kolloquium) 2011, Schladming, Österreich

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 27. April 2012

.....
Philipp Mair-Zelenka

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.

Graz, 27th of April 2012

.....
Philipp Mair-Zelenka

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnisse	V
Abbildungen	V
Tabellen	IX
Abkürzungen	XIII
Vorwort	1
Kurzfassung	2
Problemstellung	5
1 Grundlagen	9
1.1 Chemischer Aufbau und Charakterisierung von Rohöl	9
1.1.1 Elementare Kohlenwasserstoff-Chemie	12
1.1.2 Verbindungen anderer Elemente im Rohöl	28
1.1.3 Charakterisierung der Roherdöle	29
1.2 Siedekurven von Vielstoffgemischen	35
1.2.1 ASTM Destillationen	36
1.3 Thermodynamik der Erdöltechnologie	37
1.3.1 Enthalpie	38
1.3.2 P-V-T-Verhalten	39
1.3.3 Dampf-Flüssig-Gleichgewicht	39
1.3.4 Dampfdruck	40
1.3.5 Gleichgewichtskonstante K_i	40
1.3.6 Kubische Zustandsgleichungen	42
2 Methoden	45
2.1 Das Modell der Pseudokomponenten	45
2.1.1 Einleitung	45

2.1.2	Grundlagen	46
2.1.3	Generierung von Pseudokomponenten	49
2.1.4	Limitierungen verursacht durch Pseudokomponenten	60
2.1.5	<i>Lumping</i> bzw. <i>Delumping</i>	67
2.1.6	Stand der Technik der Charakterisierung mittels Pseudokomponenten	67
2.1.7	Schlussfolgerung	71
2.2	Die kontinuierliche Thermodynamik	73
2.2.1	Grundlagen	73
2.2.2	Stand der kontinuierlichen Thermodynamik	75
2.2.3	Schlussfolgerung	81
2.3	Die molekulare Modellierung	82
2.3.1	Grundlagen	82
2.3.2	Stand der molekularen Modellierung	84
2.3.3	Schlussfolgerung	87
2.4	Charakterisierung anhand realer Komponenten	88
2.4.1	Grundlagen	88
2.4.2	Stand der Charakterisierung anhand realer Komponenten	96
2.4.3	Schlussfolgerung	121
3	Modell	123
3.1	Grundlagen zur Optimierungsrechnung	123
3.1.1	Die SIMPLEX-Methode	123
3.1.2	Die NELDER-MEAD-Methode	125
3.2	FUELCOMP – der Algorithmus	128
3.2.1	Numerische Integration – die SIMPSON-Regel	129
4	Anwendung – Rohöle	133
4.1	Beschreibung von Rohölen	133
4.1.1	Aufbereitung der Messdaten	133
4.1.2	Charakterisierung mit Realkomponenten	142
4.1.3	Diskussion der Ergebnisse der Simulation der Ersatzmischung	155
4.2	Modellierung und Simulation einer Rohöldestillation – Auftrennung des Rohöls R1	159
4.2.1	Grundlagen der Erdöldestillation	159
4.2.2	Modellierung und Simulation der Rohöldestillation	163
4.2.3	Bilanzierung der Anlage	168
4.2.4	Weitere Ergebnisse der Simulation der Rohöldestillation, Auftrennung des Rohöls R1	181

4.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulation der Rohöldestillation – Auftrennung des Rohöls R1	184
4.3	Modellierung und Simulation einer Rohöldestillation – Auftrennung der Rohölmischung aus R1, R2 und R3	187
4.3.1	Charakterisierung des Benzinstroms	187
4.3.2	Modellierung und Simulation der Rohöldestillation, Auftrennung der Mischung aus R1, R2 und R3	190
4.3.3	Ergebnisse der Auftrennung R1, R2 und R3	195
4.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulation der Rohöldestillation – Auftrennung der Rohöle R1, R2 und R3	209
5	Anwendung – Surrogat	211
5.1	Berechnungsmodelle	211
5.1.1	Trübungspunkt (<i>Cloud Point</i>)	211
5.1.2	Siedekurven	213
5.1.3	Dichte	214
5.1.4	PNA-Gehalt	215
5.2	Surrogatkomponenten	217
5.2.1	Komponentenauswahl	217
5.2.2	Stoffdaten	220
5.2.3	Verteilung der Komponenten	221
5.3	Durchführung	224
5.3.1	Programmaufbau	224
5.3.2	Aufbereitung der Analysedaten	228
5.4	Anwendung von FUELCOMP	230
5.4.1	Vergleich der Siedeanalysen des Dieselkraftstoffs	230
5.4.2	Weitere Qualitätsspezifikationen des Dieselkraftstoffs	237
5.4.3	Berechnung der Ersatzmischungen	237
5.5	Fazit	249
6	Zusammenfassung	251
	Literatur	259
	Anhang	XIX
A	Daten Rohöl R2	XIX
A.1	Dichte	XIX
A.2	Siedetemperatur	XX
A.3	Rohölgase (<i>Light Ends</i>)	XXI

A.4	Gleichungsparameter der Siedekurve	XXII
A.5	Vergleich der gemessenen mit berechneten Siedetemperaturen	XXIII
A.6	Gewählte Realkomponenten	XXIV
A.7	Gewichtungsfaktoren	XXIX
A.8	Dichtedifferenzen	XXX
B	Daten Rohöl R3	XXXI
B.1	Dichte	XXXI
B.2	Siedetemperatur	XXXII
B.3	Rohölgase (<i>Light Ends</i>)	XXXIII
B.4	Gleichungsparameter der Siedekurve	XXXIV
B.5	Vergleich der gemessenen mit berechneten Siedetemperaturen	XXXV
B.6	Gewählte Realkomponenten	XXXVI
B.7	Gewichtungsfaktoren	XLI
B.8	Dichtedifferenzen	XLII
C	Weitere Daten	XLIII
C.1	Gewählte Realkomponenten für den Benzinstrom	XLIII

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zunahme der Schmelz- und Siedetemperaturen mit der Kettenlänge der n -Alkane [18]	18
1.2	Zunahme der Dichte mit der Kettenlänge der n -Alkane [18] . .	19
1.3	Phasengleichgewichtsdiagramme verschiedener Alkohol-Wassergemische [43]	26
1.4	Schematische Klassifizierung der Erdöle nach RUF [3]	31
1.5	Ethyltetrahydronaphthalin $C_{12}H_{16}$	32
1.6	Verlauf typischer Destillationen (<i>Typical distillations</i>) nach DAUBERT [57]	38
2.1	Kopftemperatur einer absatzweisen Destillation eines Vielstoffgemisches aus aromatischen Kohlenwasserstoffen [86]	47
2.2	Generierung von Pseudokomponenten auf Basis der wahren Siedekurve (TBP), definiert durch die jeweilige mittlere Siedetemperatur T_{b_i} [87]	48
2.3	Unterteilung der TBP Kurve eines Rohöls in Pseudokomponenten bzw. Rohölgase (<i>Defined Light Components</i> bzw. <i>Light Ends</i>) [54]	49
2.4	Generierung der Pseudokomponenten auf Basis der Integralmethode [92,93]	51
2.5	Zusammenhang zwischen einer TBP Kurve bei Atmosphärendruck und den Stoffeigenschaften der Pseudokomponenten [54]	57
2.6	Gaschromatograph-Analyse einer Kohlenwasserstoff-Fraktion von n -Nonan bis n -Decan [87]	68
2.7	Kohlenwasserstoff-Fraktion von n -Nonan bis n -Decan, Einteilung aufgrund der Anzahl der Kohlenstoffatome [87]	69
2.8	Kohlenwasserstoff-Fraktion von n -Nonan bis n -Decan, Einteilung der C_{10} -Kohlenwasserstoffe aufgrund der chemischen Klasse [87]	70

2.9	Darstellung eines Vielstoffgemisches durch eine Verteilungsfunktion bzw. durch eine finite Anzahl an Pseudokomponenten. [87]	73
2.10	Zusammenhang zwischen wahrer Siedekurve (a) und Verteilungsfunktion (b) [129]	76
2.11	Berechnungsschema für Stoffeigenschaften basierend auf der molekularen Zusammensetzung [149, 150]	84
2.12	Darstellung der wahren Siedekurve durch eine Treppenfunktion [161]	92
2.13	Phasenportrait der Molmasse $M = M(T_b)$ der zu charakterisierenden Benzinfraktion [167, 168]	102
2.14	Konstruktion der Intervalle verdampfter Materie des Optimierungsproblems nach ECKERT und VANĚK [170]	106
2.15	Simulation der Rohöldestillation [170]	109
2.16	Fliessbild zur Modellentwicklung der ASTM D 86 Apparatur nach ECKERT und VANĚK [173]	112
2.17	Vereinfachtes Schema des durch ALBAHRI vorgeschlagenen MECM [176, 177]	115
2.18	Vereinfachtes Schema des durch ALBAHRI überarbeiteten MECM [176, 177]	116
3.1	SIMPLEX-Methode für ein zweidimensionales Optimierungsproblem nach HOFFMANN und HOFMANN [188]	124
3.2	Reflexions-, Expansions- und Kontraktionsschritte bei der NELDER-MEAD-Methode nach HOFFMANN und HOFMANN [188]	127
3.3	Flussdiagramm von FUELCOMP zur Charakterisierung von Rohölen	130
4.1	Regressionskurve mit Rohölgasen und erster analysierter Rohölfraktion (1,29 bis 6,31 Massen-%), Rohöl R1	138
4.2	Regressionskurve $T_b(x)$ Rohöl R1	140
4.3	Regressionskurven $T_b(x)$ für die Siedetemperatur der Rohöle R1, R2 und R3	141
4.4	Auswahlbereich für die Rohölfraktion 1, Rohöl R1	143
4.5	Ausgewählte Realkomponenten zur Charakterisierung von R1	145
4.6	Realkomponentenauswahl für R1, R2 und R3	147
4.7	Abweichungen der Temperaturen für Realkomponenten der Rohölfraktionen 1 – 5, Rohöl R1	156
4.8	Abweichung der mittleren Dichte für Realkomponenten	157
4.9	Verteilung der durch FUELCOMP gewählten Komponenten für das Rohöl R1	158

4.10	Schematische Darstellung einer Rohöldestillation inkl. Entsalzung und Vakuumereinheit [17]	161
4.11	Fließbild der Rohöldestillation	164
4.12	Fließbild des <i>Preflash</i>	165
4.13	Fließbild der Fraktionierung	166
4.14	Darstellung der Siedekurven des Rohöls R1 (Einsatz) und der Fraktionierungsprodukte; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation	183
4.15	Fließbild der simulierten Anlage, Auftrennung von R1, R2 und R3	193
4.16	Fließbild der Rohöldestillationskolonne, Auftrennung von R1, R2 und R3	194
4.17	Siedekurven der Rohöle; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation	201
4.18	Abweichungen der mittels Realkomponenten berechneten Siedetemperaturen, Rohöl R1	202
4.19	Abweichungen der mittels Realkomponenten berechneten Siedetemperaturen, Rohöl R2	203
4.20	Abweichungen der mittels Realkomponenten berechneten Siedetemperaturen, Rohöl R3	204
4.21	Darstellung der Siedekurven der Rohölmischung (Einsatz) und der Fraktionierungsprodukte; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation	206
4.22	Siedekurven der Produkte Kerosin, LGO und HGO; Vergleich Simulationen und Analysedaten	207
5.1	Versuchsapparatur nach ASTM D 86 zur Aufnahme von Siedekurven [52]	213
5.2	Verwendetes Modell zur Berechnung der Siedekurve nach ASTM D 86 [195]	214
5.3	1-Cyclopentyl-4-Phenylheptan	216
5.4	Verteilung der Komponenten entsprechend der Siedetemperatur [195]	222
5.5	Verteilung der Komponenten entsprechend der Dichte [195]	223
5.6	Flussdiagramm von FUELCOMP [195]	225
5.7	Regressionskurve $T_b(w)$ [195]	229
5.8	ASTM D 86 - Kurvenvergleich - Analysedaten [195]	233
5.9	TBP - Kurvenvergleich - Analysedaten [195]	236
5.10	ASTM D 86 - Kurvenvergleich - Analysedaten und Ersatzmischung 1 [195]	246

5.11	Vergleich der wahren Siedekurven des zu modellierenden Dieselmotorkraftstoffs mit jenen der Ersatzmischung 1 [195]	247
6.1	Traditioneller und nicht-traditioneller Ansatz zur Generierung einer Ersatzmischung für komplexe Vielstoffgemische [167] . . .	253
C.1	Siedekurven des Rohöls R1 – Vergleich Realkomponenten- (RK) und Pseudokomponentensimulation (PK)	XLVI
C.2	Siedekurve des Rohöls R2 – Vergleich Realkomponenten- (RK) und Pseudokomponentensimulation (PK)	XLVII
C.3	Siedekurve des Rohöls R3 – Vergleich Realkomponenten- (RK) und Pseudokomponentensimulation (PK)	XLVIII

Tabellenverzeichnis

1.1	Typische Analysedaten für Erdöle unterschiedlicher Provenienz [5]	11
1.2	Elementare Zusammensetzung von Rohöl [6, 7]	13
1.3	Standardbildungsenthalpien $\Delta H_{f,gas}^0$ verschiedener gesättigter (<i>n</i> -Alkane) und ungesättigter Kohlenwasserstoffe (<i>n</i> -Alkene) [16]	14
1.4	Zahl der isomeren Paraffin-Kohlenwasserstoffe [3]	20
1.5	Stoffdaten von Hexan C ₆ H ₁₄ und seiner Isomere [20]	21
1.6	Stoffdaten von Heptan C ₇ H ₁₆ und seiner Isomere [20]	22
1.7	Stoffdaten von Octan C ₈ H ₁₈ und seiner Isomere [20]	23
1.8	Stoffdaten von Octan C ₈ H ₁₈ und seiner Isomere (Fortsetzung) [20]	24
1.9	Schwefelgehalt von Produkten eines Rohöls aus Kuwait [3]	28
1.10	Schwefelverbindungen in Erdölen und Erdölprodukten nach RUF [3]	30
1.11	Zusammensetzung der klassifizierten Rohöle im Sinn der Ringanalyse [3]	33
1.12	Einige typische Rohölanalysen nach RUF [3]	34
2.1	<i>Cut-Point Ranges</i> [54, 56, 79, 81]	53
2.2	Ergebnisse der Siede- und Tautemperaturberechnung in Abhängigkeit von der Anzahl der Pseudokomponenten [96]	55
2.3	Auswirkung unterschiedlicher Korrelationen [58, 85, 101, 102] auf die mittlere Molmasse eines Rohöls [100]	58
2.4	Mögliche reale Komponenten in einer FCC Benzin-Pseudokomponente [54]	62
2.5	Charakterisierung von Rohöl bzw. Rohölfraktionen auf Basis einer Molekular-Matrix [149, 150]	83
2.6	Kennwerte für drei Kohlenwasserstoffkomplexe im DK-Siedebereich [161]	90

2.7	Standardabweichung σ der Siedetemperatur beim Vergleich einer gemessenen mit einer berechneten wahren Siedekurve in K [161]	94
2.8	Zusammensetzung des Einsatzgemisches für 3 verschiedene Charakterisierungsmethoden nach ECKERT [162]	98
2.9	Vergleich der berechneten Siedepunkte der Produkte der Kolonne nach ECKERT [162]	98
2.10	Komponenten des Waschstroms und ihre Anteile [165]	100
2.11	Vergleich ausgewählter Parameter der AGO-Ersatzmischung auf Basis realer Komponenten [169]	103
2.12	Charakterisierung des Prozesseinsatzes nach ECKERT [170]	107
2.13	Auswahl an Simulationsergebnissen (Temperaturen und Massenströme der Materialströme) für beide Ersatzmischungen nach ECKERT [170]	108
2.14	Auswahl an Simulationsergebnissen (Wärmeleistungen) für beide Ersatzmischungen nach ECKERT [170]	108
2.15	Molanteile der Schwefelkomponenten für beide Produktströme nach ECKERT und VANĚK [171]	111
2.16	Vergleich der gemessenen und berechneten Mischungscharakteristik eines atmosphärischen Gasöls [175]	114
2.17	Vergleich der gemessenen und berechneten Parameter des Ethylen-Quenchs (Auszug) [180]	118
2.18	Ergebnis der Realkomponentenauswahl aus PRO/II zur Charakterisierung des Benzinstroms des Ethylenquenchs [180, 183]	119
4.1	Dichtemessdaten Rohöl R1	134
4.2	Siedetemperaturen Rohöl R1	135
4.3	Analyse der Rohölgase (<i>Light Ends</i>) (Rohöl R1)	135
4.4	Gleichungsparameter der Regression der Siedekurve (Rohöl R1)	137
4.5	Vergleich der Siedetemperaturen an Rohölfraktionsgrenzen (Rohöl R1)	139
4.6	Auswahlkriterien für Realkomponenten	144
4.7	Gewichtungsfaktoren der Optimierung mit Realkomponenten	148
4.8	Wiederholbarkeit (W) und Reproduzierbarkeit (R) einer Dichtemessung [97]	149
4.9	Gewählte Realkomponenten (Rohöl R1)	149
4.10	Definierte Pseudokomponenten mit Massenanteilen (Rohöl R1)	155
4.11	Ausgewählte Spezifikationen der Anlage	169
4.12	Massenbilanz der Anlage, Auftrennung R1	170
4.13	Stoffströme (auf Kohlenwasserstoffbasis) über die Anlagengrenze, Auftrennung R1	171

4.14	Dichte der Produktströme, Auftrennung R1	172
4.15	Gesamtbenzin, Auftrennung R1	173
4.16	Interne und externe Stoffströme der Vordestillation, Auftrennung R1	175
4.17	Interne und externe Ströme der Fraktionierung, Auftrennung R1	177
4.18	Qualitätskriterien der Siedekurven, Auftrennung R1	182
4.19	Qualitätskriterien Kerosin, Auftrennung R1	184
4.20	Wärme- und Energieströme der Anlage, Auftrennung R1	185
4.21	Gleichungsparameter der Benzinstrom-Regressionskurve	188
4.22	Zusatzbedingungen für die Optimierung der Ersatzkomponenten des Benzinstroms	189
4.23	Rohölgase im Benzinstrom	190
4.24	Aktive Spezifikationen des Modells der Rohöldestillation, Auftrennung R1, R2 und R3	192
4.25	Spezifikationen der Dampfströme des Modells der Rohöldestillation, Auftrennung R1, R2 und R3	192
4.26	Massenbilanz der simulierten Anlage, Auftrennung R1, R2 und R3	196
4.27	Vergleich der Rohbenzinmassenströme basierend auf Real- bzw. Pseudokomponenten	197
4.28	Dichten der Rohölströme und des Benzinstromes – Vergleich der Realkomponenten- (RK) mit zwei Pseudokomponentensimulationen (PK bzw. PK _{Assay})	199
4.29	Massenströme Rohöle; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation basierend auf gleichen Analysedaten	199
4.30	Wärmeleistungen der simulierten Fraktionierungskolonnen; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation	200
4.31	Abweichungen des Realkomponenten-Sieverlaufes im Bereich 5 bis 95 Massen-%; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation	208
4.32	Abweichungen der Siedekurven im Bereich 5 bis 95 Massen-%; Vergleich Simulationen und Analysedaten	209
5.1	Gewählte Realkomponenten [195]	218
5.2	Gleichungsparameter der Regression der Siedekurve (Dieselkraftstoff)	230
5.3	Wiederholbarkeit (W) und Reproduzierbarkeit (R) der Temperaturen nach ASTM D 86 [52]	231
5.4	Reproduzierbarkeit (R) der Siedekurve ASTM D 86 basierend auf den Daten nach ASTM D 2887 [50]	232

5.5	Mittlere Abweichungen der ASTM D 86 Siedekurven zu EN 3405 [195]	234
5.6	Messdaten zur Siedekurve EN 3405 des zu modellierenden Dieselkraftstoffs [195]	235
5.7	Wiederholbarkeit (W) und Reproduzierbarkeit (R) der Temperaturen nach ASTM D 2887 [50]	237
5.8	Messdaten des zu modellierenden Dieselkraftstoffs [195]	238
5.9	Einstellungen für die Ersatzmischungen 1 – 3 [195]	238
5.10	Zusammensetzung der Ersatzmischungen [195]	239
5.11	PNA-Analyse der Ersatzmischungen 1, 2 und 3 [195]	242
5.12	Ergebnisse zur Siedekurve nach ASTM D 86 für die Ersatzmischungen [195]	242
5.13	Mittlere Abweichungen der für die Ersatzmischungen berechneten ASTM D 86 Siedekurven von EN 3405 [195]	243
5.14	Dichten für die Ersatzmischungen [195]	248
5.15	Weitere Ergebnisse für die Ersatzmischungen [195]	249
A.1	Dichtemessdaten Rohöl R2	XIX
A.2	Siedetemperaturen Rohöl R2	XX
A.3	Analyse der Rohölgase (<i>Light Ends</i>)	XXI
A.4	Gleichungsparameter der Regression der Siedekurve	XXII
A.5	Vergleich der Siedetemperaturen an Rohölfraktionsgrenzen	XXIII
A.6	Gewählte Realkomponenten (nach Siedepunkt aufsteigend geordnet) und deren Anteil an der Ersatzmischung	XXIV
A.7	Gewichtungsfaktoren der Optimierung mit Realkomponenten	XXIX
A.8	Auswahlkriterien für Realkomponenten	XXX
B.1	Dichtemessdaten Rohöl R3	XXXI
B.2	Siedetemperaturen Rohöl R3	XXXII
B.3	Analyse der Rohölgase (<i>Light Ends</i>)	XXXIII
B.4	Gleichungsparameter der Regression der Siedekurve	XXXIV
B.5	Vergleich der Siedetemperaturen an Rohölfraktionsgrenzen	XXXV
B.6	Gewählte Realkomponenten (nach Siedepunkt aufsteigend geordnet) und deren Anteil an der Ersatzmischung	XXXVI
B.7	Gewichtungsfaktoren der Optimierung mit Realkomponenten	XLI
B.8	Auswahlkriterien für Realkomponenten	XLII
C.1	Gewählte Realkomponenten (nach Siedepunkt aufsteigend geordnet) und deren Anteil an der Ersatzmischung	XLIII

Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

a	Parameter der VAN DER WAALS-Gleichung bzw. Intervallgrenze bzw. Regressionsparameter
A	ANTOINE-Parameter
API	Dichte nach <i>American Petroleum Institute</i>
$a(T)$	Empirische Funktion der Zustandsgleichung nach PENG-ROBINSON als Funktion der Temperatur T
$a_1, a_2, a_3,$ a_4, a_8, a_9	Parameter nach HECHT
b	Parameter der VAN DER WAALS-Gleichung bzw. Intervallgrenze bzw. Regressionsparameter
B	ANTOINE-Parameter
c	Regressionsparameter bzw. spezifische Wärmekapazität
C	ANTOINE-Parameter
d	differentieller Anteil bzw. Regressionsparameter
e	Regressionsparameter
f	Funktion bzw. Regressionsparameter
F	Verteilungsfunktion bzw. Zielfunktion
h	spezifische Enthalpie
H	Enthalpie
I	Stoffeigenschaft bzw. Gesamtanzahl
K	Charakterisierungsfaktor nach WATSON und NELSON bzw. Gleichgewichtskonstante bzw. Gesamtanzahl
m	Mengenanteil bzw. Anzahl der Spiegelungen nach HOFFMANN und HOFMANN bzw. Anzahl an Parameter
M	Molmasse
min	Minimum

n	Gesamtanzahl bzw. Anzahl der Dimensionen nach HOFFMANN und HOFMANN bzw. Anzahl der Teilintervalle bzw. Anzahl der Datenpunkte
N	Molmenge bzw. Gesamtanzahl
ppm	<i>parts per million</i>
P	Druck bzw. Gesamtanzahl
P_6	Polynom 6. Grades nach HECHT
r	Gesamtanzahl
R	universelle Gaskonstante bzw. Alkylgruppe
s	spezifische Dichte bzw. Standardabweichung
S	Zielfunktion
T	absolute Temperatur
v	spezifisches Volumen
V	Volumen
w	Gewichtungsfaktor (<i>weighting</i>) bzw. Gewichtsanteil
x	Molanteil in der Flüssigphase bzw. Eckpunkt eines Simplex' bzw. Anteil
y	Molanteil in der Gasphase
Y	Stoffeigenschaft
z	Kompressibilitätsfaktor bzw. Molanteil

Griechische Symbole

α	Reflexionskoeffizient
$\alpha(T)$	Empirische Funktion der Zustandsgleichung nach PENG-ROBINSON als Funktion der Temperatur T
β	Kontraktionskoeffizient
γ	Expansionskoeffizient bzw. Aktivitätskoeffizient
Δ	Differenz
η	dynamische Viskosität
Θ_l	Temperatur der Repräsentativkomponente nach HECHT
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung
Φ	Anteil verdampfter Materie
ω	azentrischer Faktor

Tiefgestellte Indizes

<i>A</i>	Aromat
<i>akt</i>	aktuell
<i>b</i>	bester Wert der Zielfunktion nach HOFFMANN und HOFMANN
<i>b, B</i>	auf den Siedepunkt bezogen (<i>boiling</i>)
<i>ber</i>	berechnet
<i>c</i>	Bezeichnung der Kandidatkomponente nach ECKERT und VANĚK (<i>candidate</i>)
<i>e</i>	Expansion
<i>exp</i>	experimentell
<i>f</i>	Bildung, engl. <i>formation</i>
<i>gas</i>	gasförmig
<i>ges</i>	gesamt
<i>i, j, k</i>	fortlaufende Indizes
<i>k</i>	Kontraktion
<i>kr</i>	kritisch
<i>LE</i>	Rohölgase (<i>Light Ends</i>)
<i>m</i>	gemessen (<i>measured</i>) bzw. auf den Schmelzpunkt bezogen <i>melting</i>
<i>N</i>	Naphthen
<i>o</i>	oben
<i>p</i>	bei konstantem Druck
<i>P</i>	Paraffin
<i>PK</i>	Pseudokomponente
<i>r</i>	reduziert bzw. abgefragt (<i>retrieved</i>) bzw. Reflexion
<i>RK</i>	Realkomponente
<i>s</i>	schlechtester Wert der Zielfunktion nach HOFFMANN und HOFMANN bzw. Sättigung
<i>S</i>	bezogen auf den Siedepunkt
<i>t</i>	total
<i>tbp, TBP</i>	auf die wahre Siedetemperatur bezogen (<i>True Boiling Point</i>)
<i>u</i>	unten
<i>z</i>	zweitschlechtester Wert der Zielfunktion nach HOFFMANN und HOFMANN

Hochgestellte Indizes

<i>ab</i>	infolge von abstoßenden Kräften
<i>an</i>	infolge von anziehenden Kräften
<i>l</i>	<i>liquid</i>
<i>L</i>	links (<i>left</i>)
<i>R</i>	rechts (<i>right</i>)
<i>s</i>	<i>solid</i>
<i>S</i>	Sättigung
<i>0</i>	bezogen auf Standardbedingungen (101,3 kPa und 25 °C)

Weitere Zeichen

\hat{y}	berechnet
\bar{y}	Mittelwert
*	molare Basis
'	bezogen auf die Ersatzmischung
\mathcal{V}	Zustandsgleichung nach VIDAL, explizit als Volumen dargestellt

Chemische Symbole

Ar	Argon
C	Kohlenstoff
CO ₂	Kohlendioxid
COOH	funktionelle Gruppe der Carbonsäuren (Carboxygruppe)
H	Wasserstoff
KOH	Kaliumhydroxid
Kr	Krypton
N	Stickstoff
O	Sauerstoff
S	Schwefel
Xe	Xenon

Abkürzungen

AGO	<i>Atmospheric Gas Oil</i> bzw. <i>Automotive Gas Oil</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAPE	<i>Computer Aided Process Engineering</i>
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOF	<i>Degrees of Freedom</i>
EDV	Elektronische Datenverarbeitung
EFV	<i>Equilibrium Flash Vaporisation</i>
EN	Europäische Norm
EOS	<i>Equation of State</i>
EP	<i>End Point</i>
FBP	<i>Final Boiling Point</i>
FitStdErr	<i>Fit Standard Error</i>
HGO	<i>Heavy Gas Oil</i>
IBP	<i>Initial Boiling Point</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IZR	Innerer zirkulierender Rückfluss
LE	<i>Light Ends</i>
LGO	<i>Light Gas Oil</i>
NBP	<i>Normal Boiling Point</i>
NRTL	<i>Non Random Two Liquid</i> – Modell
OZR	Oberer zirkulierender Rückfluss
PNA	Anteil an Paraffinen, Naphthenen und Aromaten
PK	Pseudokomponente
RON	<i>Research Octane Number</i>
RK	Realkomponente
RVP	<i>Reid Vapor Pressure</i>
SD	<i>Simulated Distillation</i>
SGO	Schweres Gasöl
SRK	SOAVE-REDLICH-KWONG
SSE	<i>Sum of Squared Errors</i>
TBP	<i>True Boiling Point</i>
UNIFAC	<i>Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients</i>
UZR	Unterer zirkulierender Rückfluss
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VEB	Volkseigener Betrieb (der ehemaligen DDR)
VLE	<i>Vapor Liquid Equilibrium</i>

Vorwort

Es ist unumstritten, dass hinsichtlich der Zurverfügungstellung an Energie ein Paradigmenwechsel stattfindet und stattfinden muss. Der Wechsel von enden wollenden, fossilen hin zu biogenen bzw. erneuerbaren Energieträgern ist jedoch – in jeglicher Hinsicht – kein abrupter Schritt. Die Energie zur Überbrückung dieser Zeitspanne wird am Beispiel von Deutschland auch im Jahr 2030 noch zu ca. 35 % aus Erdöl stammen [1]. Jener fossile Energieträger, dessen Verfügbarkeit in den nächsten Jahrzehnten als gesichert betrachtet wird, dessen Exploration, Produktion und Raffination sich jedoch verteuern wird.

Genau hier setzt die vorliegende Arbeit an: Die Betrachtung von Vielstoffgemischen wie Rohöl bzw. Rohölfractionen auf molekularer Ebene und eine damit verbundene Intensivierung aller involvierten Prozesse – von der Rohöldestillation über Entschwefelungsreaktoren bis hin zur Endpunktdosierung² von Kraftstoffen – ermöglicht eine möglichst optimale Verarbeitung dieses Energieträgers. Damit versteht sich diese – durch die Behandlung von fossilen Energieträgern nur oberflächlich betrachtet nicht nachhaltige – Arbeit auch als Anreiz für weiterführende Arbeiten am Gebiet der Modellierung von Vielstoffgemischen anhand realer Komponenten.

Summa summarum soll diese vorliegende Arbeit einen Beitrag zum besseren molekularen Verständnis von Vielstoffgemischen leisten, unabhängig von der Art des Gemisches: Ob derzeit (noch) den Energiemarkt beherrschende fossile Energieträger oder Energieträger auf biogener Basis, deren Beimischung zunehmende Bedeutung im wissenschaftlichen als auch wirtschaftlichen Kontext erzielt.

²Zugabe von z. B. Additiven, Farbstoffen, etc. in Abfüllstationen der Raffinerien bei der Befüllung der Tankwagen [2].

Kurzfassung

Kurzfassung

Die Beschreibung eines komplexen Vielstoffgemisches (wie das eines Rohöls bzw. dessen verschiedenster Destillate mit mehreren hunderten bis tausenden beteiligten Komponenten) stellt seit Jahrzehnten eine große Herausforderung der Petrochemie dar. Seit etwa gut 40 Jahren bildet die Methode der Pseudokomponenten den Stand der Technik bei der Charakterisierung von Rohölen in Simulationsprogrammen. Das Fehlen molekularer Information bei Verwendung dieser Methode ist ein wesentlicher Nachteil dieses Ansatzes. Aufgrund dieses Nachteils des Standardverfahrens definiert sich die Aufgabenstellung dieser Dissertation: *Die Charakterisierung von Vielstoffgemischen mit Realkomponenten*. Unter Realkomponenten versteht man chemisch eindeutig spezifizierte Komponenten, charakterisiert durch ihre jeweiligen Stoffdaten. Dadurch entfällt – wie im Fall der Pseudokomponenten – die Generierung von Stoffdaten mittels – jeweils nur in gewissen Bereichen gültigen – Korrelationen. Vorteil dieser Methode ist die Generierung von Information auf molekularer Ebene.

Basis für die Verwendung von Realkomponenten ist ein in dieser Dissertation entwickelter Algorithmus, der die Charakterisierung von Rohöl bzw. Rohöldestillaten hinsichtlich ausgewählter Stoffeigenschaften ermöglicht. Dieser Algorithmus berechnet auf Basis einer Minimierung der dimensionslosen Fehlerquadrate des Siedeverlaufes und der Dichte die Zusammensetzung einer Ersatzmischung des zu charakterisierenden Vielstoffgemisches.

Die Validierung dieser Ersatzmischungen erfolgt anhand zweier Beispiele: Einerseits dienen Messwerte einer Rohöldestillation für den Vergleich, andererseits stellt ein analysierter Dieselkraftstoff ein weiteres Vergleichskriterium für die vorgestellte Methodik dar.

Der Vergleich mit Messwerten einer Rohöldestillation beinhaltet Massen-

und Energiebilanzen, Siedeverläufe sowie ausgewählte, bei der Raffination von Kohlenwasserstoffgemischen zu erfüllende Qualitätskriterien (z. B. Sicherheitstechnische Kennzahlen).

Der analysierte Dieseldieselkraftstoff dient als Ausgangspunkt zur Generierung einer Ersatzmischung definierter Zusammensetzung und Stoffeigenschaften im Kontext alternativer Treibstoffe.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die Beschreibung komplexer Vielstoffgemische mit Realkomponenten als vielversprechende Alternative zur Methode der Pseudokomponentenbeschreibung präsentiert. Somit wird ein komplexes Vielstoffgemisch durch eine Mischung realer Schlüsselkomponenten simuliert und damit für eine Berechnung mit rigoroser Thermodynamik an Stelle empirischer Korrelationen zugänglich.

Abstract

The characterisation of complex multicomponent mixtures like crude oil respectively crude oil distillates (mixtures of several hundreds up to thousands of components) illustrates a huge challenge within petrochemistry for decades. Since approximately 40 years the pseudocomponent method represents the state of the art in simulation of crude oil properties. The lack of molecular information by using pseudocomponents displays a fundamental drawback of this method. Based on this drawback the task of this thesis is defined as follows: *Characterisation of multicomponent mixtures with real components*. Real components are specific chemical substances defined by their properties. Compared with pseudocomponents generation of property data by correlations is not necessary. The advantage of real components over pseudocomponents is the generation of information on a molecular level.

The characterisation of multicomponent mixtures with real components in this thesis is based on an own-developed algorithm which enables the characterisation of crude oil respectively crude oil fractions with selected property data. This algorithm calculates the composition of substitute mixtures of multicomponent systems based on the minimisation of dimensionless error squares of the boiling curve and the density.

Validation of this substitute mixtures was carried out by means of two examples: On the one hand recorded process data of a crude oil distillation unit served for comparison with simulation results, on the other hand a completely specified diesel fuel acted as further criterion for the determination of accuracy.

The comparison with measured data of a crude oil distillation unit included mass and energy balances, boiling curves as well as quality criteria that have

to be complied with when refining hydrocarbon mixtures (e.g. safety-relevant characteristic numbers).

The analysed diesel fuel acts as starting point for the generation of substitute mixtures with defined composition and defined property data for mixtures with alternative fuels.

In this thesis it was demonstrated that the characterisation of complex multicomponent mixtures with real components offers a promising alternative to characterisation with pseudocomponents. Multicomponent mixtures are ready for simulation with a set of real key components giving access to calculation with rigorous thermodynamics instead of empirical correlations.

Problemstellung

Ausgangslage

Die Charakterisierung von komplexen Vielstoffgemischen wie Rohölen bzw. Rohölfractionen erfolgt üblicherweise durch die Methode der Pseudokomponenten. Dieses Modell enthält jedoch keine Information auf molekularer Ebene. Die in dieser Arbeit vorgestellte Vorgehensweise hat gegenüber der Methode der Pseudokomponenten den Vorteil, durch Verwendung von Realkomponenten molekulare Information zu generieren. Dadurch erfolgt die Erhöhung der molekularen Information des zu beschreibenden Vielstoffgemisches mit der Möglichkeit der Berechnung aller Stoffeigenschaften durch Anwendung einer – abseits von Korrelationen wie im Fall der Pseudokomponenten – klar definierten Thermodynamik.

Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, Vielstoffgemische hinsichtlich ihrer Stoffeigenschaften mit Realkomponenten zu beschreiben und damit eine Erhöhung der molekularen Information zu erzielen.

Ein in dieser Arbeit entwickelter FORTRAN-Algorithmus modelliert eine Ersatzmischung auf Basis von Kohlenwasserstoffen zur Beschreibung von Rohölen bzw. Rohölfractionen. Die Validierung des vorgestellten Modells basiert einerseits auf den zur Verfügung stehenden Messdaten einer Rohöldestillationskolonne und andererseits auf Analysedaten eines Dieselmotorkraftstoffs.

Aufbau der Arbeit

Kapitel 1

In Kapitel 1 wird ein Überblick über grundlegende Begriffe sowie thermodynamische Eigenschaften, die für die Charakterisierung von Vielstoffgemischen notwendig sind und damit die Basis dieser vorliegenden Arbeit bilden, gegeben.

Kapitel 2

Kapitel 2 – Methoden zur Charakterisierung von Vielstoffgemischen – umfasst den Stand der Technik bei der Charakterisierung von Vielstoffgemischen mit dem Schwerpunkt Rohöl bzw. Rohölfraktionen.

Kapitel 3

Die Basis dieser Arbeit, das in dieser Dissertation entwickelte Modell zur Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten, ist Inhalt von Kapitel 3. Zusätzlich enthält dieses Kapitel die Grundlagen zu der in dieser Arbeit angewandten Optimierungsrechnung.

Kapitel 4

Kapitel 4 zeigt ein Anwendungsbeispiel der in Kapitel 3 vorgestellten Methodik anhand der Beschreibung von Rohölen und deren Validierung mittels Simulationen einer Rohöldestillation.

Kapitel 5

In Kapitel 5 bildet die Generierung einer Surrogatmischung einer Rohölfraktion im Dieselmotortreibstoffbereich ein weiteres Anwendungsbeispiel.

Kapitel 6

Zusammenfassend beinhaltet Kapitel 6 die durchgeführten Arbeiten, deren Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen. Kapitel 6 formuliert abschließend Gedanken zu möglichen weiterführenden Arbeiten hinsichtlich der Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten.

Anhang A

Im Anhang A finden sich Stoffdaten sowie berechnete Daten zum Rohöl R2.

Anhang B

Stoffdaten bzw. berechnete Daten zum Rohöl R3 beinhaltet Anhang B.

Anhang C

Im Anhang C sind die Realkomponenten, die zur Charakterisierung des Benzinströms in der Auftrennung der Rohöle R1, R2 und R3 (Kapitel 4.3) gewählt wurden, dargestellt.

Kapitel 1

Grundlagen

KAPITEL 1 erläutert die Grundlagen zur Charakterisierung von Vielstoffgemischen. Der Schwerpunkt liegt auf der Beschreibung von Rohölen bzw. Rohölfraktionen. Der chemische Aufbau und die Charakterisierung von Rohölen wird in Kapitel 1.1 skizziert. Die Siedekurven als grundlegende Eigenschaft bei der Charakterisierung von Vielstoffgemischen im allgemeinen und Rohölen im speziellen, hat Kapitel 1.2 zum Inhalt. Kapitel 1.3 bringt mit dem P-V-T-Verhalten, der Enthalpie und der Berechnung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) die Grundlagen der Thermodynamik der Kohlenwasserstoffe. Den Abschluss des Kapitels bildet die Zustandsgleichung nach PENG-ROBINSON. Diese Zustandsgleichung bildet die thermodynamische Methode der Wahl der Simulationen dieser Arbeit.

1.1 Chemischer Aufbau und Charakterisierung von Rohöl

Sogenannte rohe Erdöle verschiedenster Felder der Erde, sogar Erdöle aus verschiedenen Tiefen ein und desselben Feldes, unterscheiden sich schon rein äußerlich. RUF (1963) berichtet in *"Kleine Technologie des Erdöls"* [3] von gewissen Feldern Sumatras (Indonesien) mit einem strohgelben, leichtflüchtigen und dünnflüssigen Rohöl. Während Öle aus dem mittleren Osten braunschwarz, mittelflüssig und weniger flüchtig sind, sind jene Venezuelas z. B. meist schwarzbraun, viskos und enthalten relativ wenig leicht siedende Anteile. Andere Erdöle enthalten wiederum so viele paraffinische Verbindungen, dass sie bei Umgebungstemperatur zu einer halbfesten Masse erstarren [3].

WINNACKER und KÜCHLER (1959) berichten in *"Chemische Technologie"* von einem Rohöl auf Kuba, das nur aus Benzin bestand und direkt, so

wie es aus der Erde kam, im Otto-Motor benutzt werden konnte [4].

Die Unterschiede bei Rohölen unterschiedlicher Herkunft und damit unterschiedlicher Zusammensetzung erstrecken sich laut FEDTKE et al. (1992) [5] in erster Linie auf den Siedebeginn (35 bis 150 °C), die Dichte (0,800 bis 0,970 g cm⁻³) und den Schwefelgehalt (0,08 bis teilweise 5 Massen-%, Tabelle 1.1) sowie die Mengenverteilung auf die Siedebereiche:

Benzinfraktion: 3 bis 50 Massen-%

Kerosin und Gasöl: 20 bis 80 Massen-%

Tabelle 1.1 – Typische Analysedaten für Erdöle unterschiedlicher Provenienz [5]

Provenienz	Dichte (20 °C)	Siede- beginn	Schwefel- gehalt	Benzin- fraktion (bis 180 °C)	Mittelöl (180 bis 360 °C)	Destillations- rückstand (> 360 °C)
	[g cm ⁻³]	[°C]	[Massen-%]	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[Vol.-%]
Iran	0,845	35	1,78	≈ 20	≈ 30	≈ 50
Russland (Romaschkino)	0,862	46	1,68	≈ 21	≈ 30	≈ 49
USA (Pennsylvania)	0,800	45	0,08	≈ 50	≈ 30	≈ 20
Mexiko	0,970	125	5,18	≈ 3	≈ 17	≈ 80

1.1.1 Elementare Kohlenwasserstoff-Chemie

Rohöl ist im wesentlichen eine Mischung aus Kohlenwasserstoffen, also Verbindungen der chemischen Elemente Kohlenstoff C und Wasserstoff H. Andere in Rohöl vorkommende chemische Elemente (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff sowie Metalle, Tabelle 1.2) sind im allgemeinen präsent als geringe Anteile komplexer Moleküle, wiederum aufgebaut auf einer Kohlenwasserstoffbasis [6].

Der Metallgehalt in Rohölen variiert zwischen einigen ppm bis hin zu mehr als 1.000 ppm und ist – trotz der relativ geringen Konzentration – ein Parameter beachtlicher Wichtigkeit. Minimale Mengen eines dieser Metalle (Nickel, Vanadium, Kupfer) birgt laut GARY und HANDWERK [6] wesentliche Einflüsse in sich, wie z. B. die Herabsetzung der Aktivität von Katalysatoren, die Korrosion von z. B. Turbinenschaufelblättern und die Alterung von hitzebeständigen Ofenauskleidungen. Die Destillation sorgt für eine Aufkonzentrierung der metallischen Verbindungen im Rückstand der Kolonne, jedoch können aufgrund der vorherrschenden Temperaturen in Destillationskolonnen organometallische Verbindungen verdampfen und damit in höher-siedende Destillate gelangen. GARY und HANDWERK (2005) berichten in *”Petroleum Refining – Technology and Economics”* [6] von der Möglichkeit der Reduzierung des Metallgehalts durch Extraktion mit Propan oder ähnlichen Lösungsmitteln und einer damit verbundenen Abscheidung der organometallischen Verbindungen in z. B. Asphaltene.

Rohöle bestehen aus relativ vielen Komponenten relativ weniger, sogenannter homologer Reihen an Kohlenwasserstoffen.¹ Die elementare Zusammensetzung ändert sich, wie in Tabelle 1.2 dargestellt, nicht wesentlich hinsichtlich ihrer chemischen Verbindungen, jedoch bewirken geringe Änderungen in der Zusammensetzung große Änderungen der physikalischen Eigenschaften und nehmen damit wesentlichen Einfluss auf die weiteren notwendigen Verarbeitungsschritte [6].

Kohlenwasserstoffe in Rohöl lassen sich in 3 grundlegende Klassen unterteilen: **Paraffine**, **Naphthene** und **Aromaten**. Eine zusätzliche vierte Klasse, die der **Olefine**, entsteht im Zuge der Weiterverarbeitung von Rohöl durch das sogenannte *Cracken*. Diese ungesättigten Verbindungen mit einer oder mehreren Doppelbindungen kommen laut RUF allerdings selten im Rohöl oder seinen Destillaten vor [3]. Aufgrund dieser Tatsache wird auf eine

¹NELSON berichtet in *”Petroleum Refinery Engineering”* zum damaligen Zeitpunkt (1949) von bis zu 3.000 möglichen Komponenten in einem Rohöl [8].

Tabelle 1.2 – Elementare Zusammensetzung von Rohöl [6, 7]

Element	Anteil [Massen-%]
Kohlenstoff	84 – 87
Wasserstoff	11 – 14
Schwefel	0 – 3
Stickstoff	0 – 2
Sauerstoff	0,1 – 2

Beschreibung der Olefine innerhalb dieser Arbeit verzichtet.^{2,3}

Der Vollständigkeit halber seien die Arbeiten von PUTSCHER (1952) [9], HOERING (1977) [10] bzw. jene von FROLOV et al. (1991 – 1998) [11–15] angeführt, die sehr wohl von Vorkommen olefinischer Verbindungen in gewissen Rohölen bzw. deren Derivaten berichten.

Bereits 1952 berichtet PUTSCHER in *”Isolation of Olefins from Bradford Crude Oil”* [9] von der Existenz niedrig siedender Olefine (Hepten und Octen) in Rohöl aus Pennsylvania (0,6 Vol.-% in der Benzinfraktion). HOERING charakterisiert 1977 in *”Olefinic Hydrocarbons from Bradford, Pennsylvania, Crude Oil”* [10] die Olefine (2 Massen-% gesamt) in oben genannten Rohöl zu 40 % normal, 30 % verzweigt und 30 % monocyclisch. HOERING führt als möglichen Grund des Vorkommens olefinischer Verbindungen in diesem Rohöl die natürliche thermische Spaltung aufgrund mehrfacher komplexer Faltungen des Beckens und einem damit verbundenen Temperaturanstieg an. FROLOV (1991, 1994) vertritt in *”Higher Unsaturated Hydrocarbons in Crude Oils”* [11] bzw. in *”Unsaturated hydrocarbons in crude oils”* [12] die Meinung, dass ungesättigte Verbindungen – bis zu 21 Massen-% (!) in russischen Rohölen – Produkte natürlicher radioaktiver Strahlung sind.

²WINNACKER und KÜCHLER (1959) berichten von einer eindeutigen Feststellung, dass in Rohölen keine Verbindungen mit aktiven Doppelbindungen wie z. B. Olefine vorkommen. Gegenteilige Untersuchungsergebnisse sind laut WINNACKER und KÜCHLER darauf zurückzuführen, dass eine Spaltung der Kohlenwasserstoffe auch bei schonendster Destillation nicht ganz vermieden werden kann [4].

³Bestätigt wird diese Vorgehensweise auch dadurch, dass die in dieser Arbeit verwendeten Rohöle seitens des Betreibers der in Kapitel 4 simulierten Rohöldestillation keine Analyse hinsichtlich ihres Olefingehalts erfahren.

Tabelle 1.3 – Standardbildungsenthalpien $\Delta H_{f,gas}^0$ verschiedener gesättigter (*n*-Alkane) und ungesättigter Kohlenwasserstoffe (*n*-Alkene) [16]

Komponente	$\Delta H_{f,gas}^0$ [kJ mol ⁻¹]
Ethan	-84,0 ± 0,4
Ethen (<i>Ethylen</i>)	52,4 ± 0,5
Ethin (<i>Acetylen</i>)	227,4 ± 0,8
Propan	-104,7 ± 0,50
Propen	20,41
Propin	185,4 ± 0,88
<i>n</i> -Hexan	-167,1
1-Hexen	-42,0 ± 2
<i>cis</i> -2-Hexen	-47,0 ± 1,1
<i>trans</i> -2-Hexen	-51,0 ± 0,8
<i>cis</i> -3-Hexen	-45,9 ± 0,7
<i>trans</i> -3-Hexen	-49,3 ± 1,0

Einschub – Diskussion der Stabilität ungesättigter Verbindungen in Rohölen

Stark negative Werte der Standardbildungsenthalpie $\Delta H_{f,gas}^0$ sind ein Kennzeichen chemisch besonders stabiler Verbindungen (Tabelle 1.3). ALFKE et al. (2012) stellen in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Oil Refining" [17] ebenfalls fest, dass ungesättigte Verbindungen in der Regel in Rohölen nicht vorkommen. Die Betrachtung der Standardbildungsenthalpien in Tabelle 1.3 stützt diese Aussage. Dabei fällt auf, dass die jeweiligen *trans*-Anordnungen verglichen mit den entsprechenden *cis*-Formen stabilere ungesättigte C₆-Verbindungen darstellen.

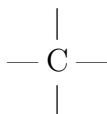
Paraffine

Trotz der zuvor erwähnten äußerlichen Unterschiede sind Erdöle aus chemischer Sicht ähnlich aufgebaut, da sie Gemische aus Kohlenwasserstoffen

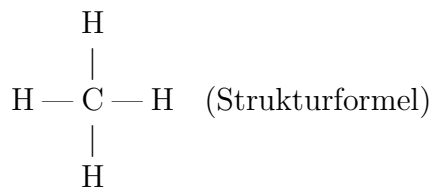
darstellen. Wasserstoff als ein Bestandteil ist ein sogenanntes einwertiges Element, er hat eine Bindungsmöglichkeit (Valenz):



Kohlenstoff, als Vertreter der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, ist dagegen vierwertig:



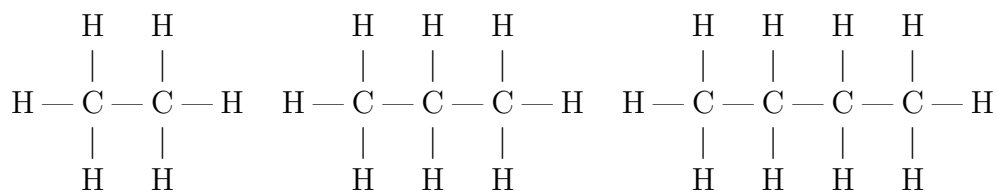
Methan (Bruttoformel CH_4) ist der einfachste Vertreter der Gruppe der Paraffine:



Methan

Im Gegensatz zu vielen anderen chemischen Elementen bindet sich Kohlenstoff auch mit sich selbst, wobei weitere, höhere Kohlenwasserstoffe entstehen. Die restlichen Valenzen werden wiederum mit Wasserstoff abgesättigt.

Weitere exemplarische Vertreter der Gruppe der Paraffine:



Ethan C_2H_6

Propan C_3H_8

Butan C_4H_{10}

Die stark abgekürzte Schreibweise C_n (n steht für die Anzahl an C-Atomen wie z. B. C_2 für Ethan und C_3 für Propan) ist eine in der Erdöltechnik vielfach verwendete Schreibweise. Solche ähnlich aufgebauten C-H-Ver-

bindungen nennt man homologe Reihen. Glieder dieser Reihen werden als Homologe bezeichnet. Durch Aneinanderreihung der C-Atome entstehen die sogenannten **Paraffine** mit der Bruttoformel C_nH_{2n+2} . Die Benennung der Paraffine erfolgt anhand der Anzahl der C-Atome in griechischen Zahlen mit der Endung -an. Daher werden Paraffine auch als Alkane bzw. n -Alkane bezeichnet. Die Glieder einer solchen homologen Reihe zeigen auch ein analoges chemisches Verhalten, die physikalischen Eigenschaften wie Siedepunkt, Gefrierpunkt, Dichte, spezifisches Gewicht etc. ändern sich laut RUF mehr oder weniger stetig mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome (Abbildung 1.1 bzw. Abbildung 1.2).

Siedetemperaturen der Paraffine. Die Anordnung der Moleküle in flüssigen Paraffinen ist nicht systematisch wie im festen Zustand. Sie haben daher eine größere Bewegungsfreiheit. Jedes Paraffinmolekül ist jedoch von anderen umgeben und die Moleküle ziehen sich mit Dispersionskräften gegenseitig an.⁴ Mit Zunahme der Temperatur nimmt auch die Eigenbewegung der Moleküle zu. Bei genügend hoher Temperatur reicht die thermische Bewegung der Moleküle aus, die für den Zusammenhalt in der Flüssigkeit verantwortlichen zwischenmolekularen Kräfte zu überwinden. Damit gehen sie im gesamten Flüssigkeitsvolumen in die Gasphase über, die Flüssigkeit siedet. Die durch die Zunahme der molaren Masse sich stärker auswirkenden Dispersionskräfte erfordern beim Übergang von der flüssigen Phase in die Gasphase mehr Energie. Das ist mit einem Anstieg der Siedetemperaturen verbunden (Abbildung 1.1) [18].

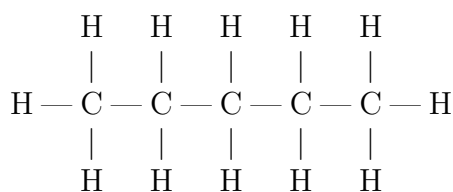
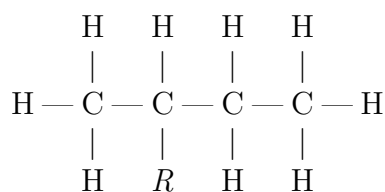
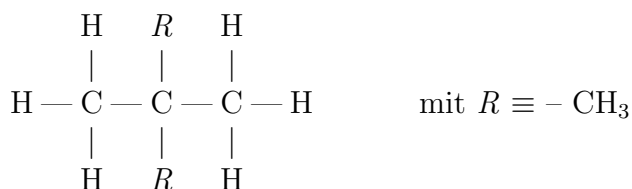
Schmelztemperaturen der Paraffine. Die Kristalle der Paraffine setzen sich aus dicht gepackten Molekülen zusammen, die nur durch Dispersionskräfte im Kristallverband zusammengehalten werden. Die Moleküle haben in dieser dichten Packung nur eine beschränkte Bewegungsmöglichkeit. Durch Zufuhr von Wärme nimmt die Eigenbewegung der Moleküle zu, die Bewegungsenergie überwindet die schwachen Dispersionskräfte und es kommt zum Zusammenfall des Kristallgitters – der Kristall schmilzt. Da die Dispersionskräfte mit zunehmender Kohlenstoffkette stärker werden, weisen die höheren Homologen der Paraffine auch höhere Schmelztemperaturen auf (Abbildung 1.1). In Abbildung 1.1 ist außerdem ersichtlich, dass die Zunahme der Schmelztemperatur mit steigendem Molekulargewicht nicht in regelmäßigen Intervallen erfolgt. Grund hierfür sind die Packungsvoraussetzungen im Kristall, die für gerade und ungerade Kohlenstoffketten unterschiedlich sind und damit die Schmelztemperaturen mit zunehmender Kohlenstoffkette alternieren [18].

⁴Dispersionskräfte, schwache Anziehungskräfte, zeichnen aufgrund fehlender Dipole verantwortlich für den Zusammenhalt der Paraffinmoleküle im Kristall oder in der Flüssigkeit [18].

Dichte-Werte der Paraffine. Je länger die Kohlenstoffkette des Paraffins ist, desto stärker sind die zwischen den Molekülen der Paraffine wirksamen Dispersionskräfte. Mit Zunahme der Anziehungskräfte werden die Moleküle dichter zusammengefügt. Damit nimmt bei zunehmender Länge der Kohlenstoffkette die Dichte bis zu einem bestimmten Wert zu, an dem eine dichtere Packung infolge der Abstoßungskräfte der Elektronenhüllen nicht mehr möglich ist (Abbildung 1.2) [18].

Paraffine bis inklusive Butan (C_4) liegen bei Umgebungsbedingungen gasförmig vor, Pentan (C_5) bis Hexadecan (C_{16}) flüssig und die noch höheren Paraffine liegen im festen Zustand vor [3]. Der Anteil an Paraffinen (C_1 bis C_{40}) in Rohöl beträgt laut RIAZI in etwa 20 Volums-% [19].

Neben den geraden (normale oder n -Paraffine, im folgenden Beispiel Pentan) bestehen noch verzweigte Kohlenstoffketten (hier Iso- und Neopentan), die sogenannten **Isoparaffine**⁵:

Pentan C_5H_{12} Isopentan C_5H_{12}
(2-Methylbutan)Neopentan C_5H_{12}
(2,2-Dimethylpropan)

R steht für eine sogenannte Alkylgruppe (oder Alkylrest), im dargestellten Fall steht R für CH_3 (Methyl). Die angeführten – die Gruppe der Isoparaffine vertretenden – C-H-Verbindungen Isopentan und Neopentan deuten bereits den Einfluss der möglichen Isomeren an. Es gibt nur ein Methan, Ethan und Propan, dagegen zwei Butane, drei Pentane (n -Pentan, Iso- und Neopentan) und bereits 18 verschiedene Octane (C_8H_{18}). Mit steigender Koh-

⁵Isoparaffine werden durch die gleiche Bruttoformel C_nH_{2n+2} beschrieben wie Paraffine.

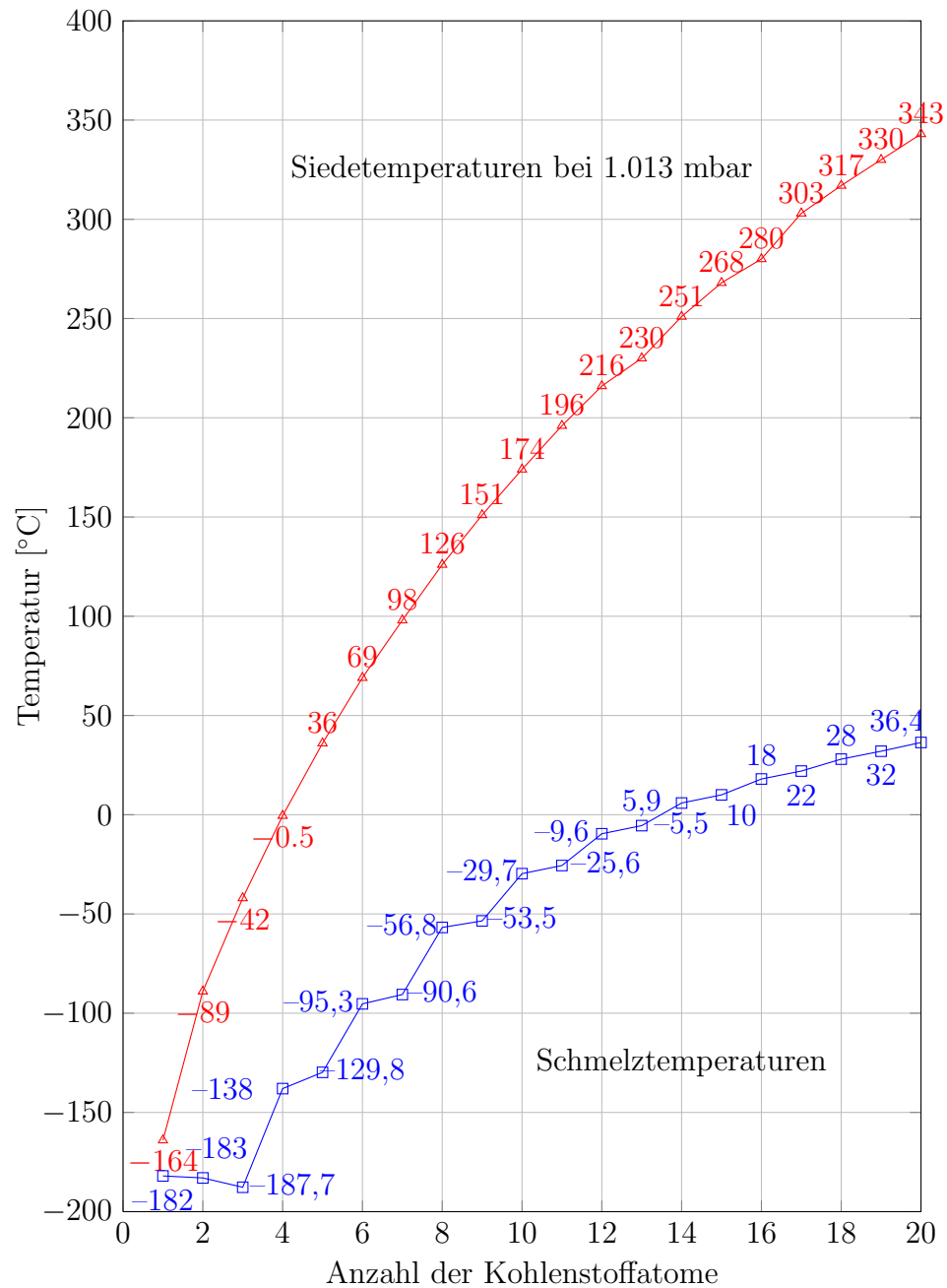


Abbildung 1.1 – Zunahme der Schmelz- und Siedetemperaturen mit der Kettenlänge der *n*-Alkane [18]

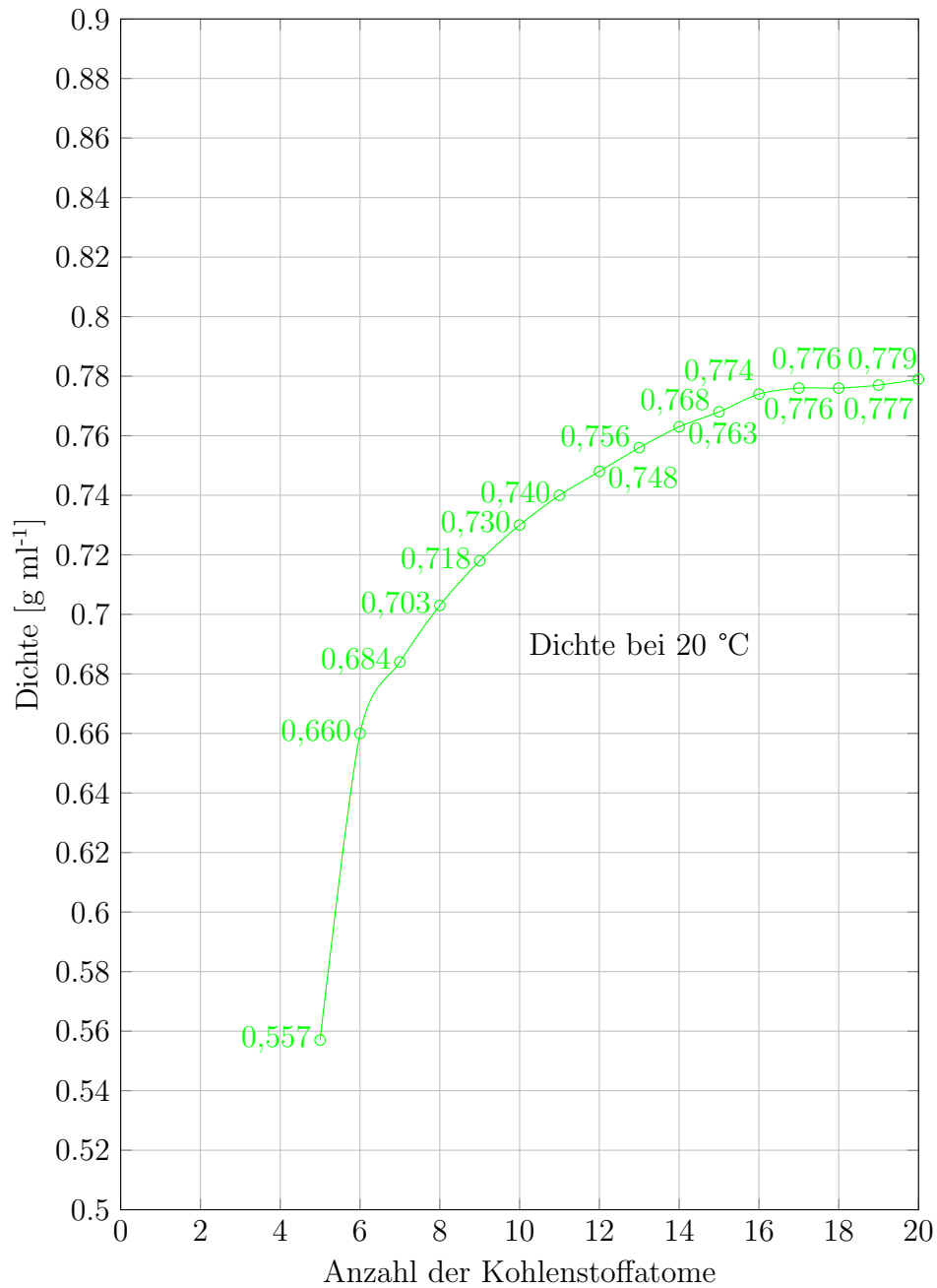


Abbildung 1.2 – Zunahme der Dichte mit der Kettenlänge der *n*-Alkane [18]

Tabelle 1.4 – Zahl der isomeren Paraffin-Kohlenwasserstoffe [3]

Anzahl der C-Atome	Anzahl der Isomere
1	1
2	1
3	1
4	2
5	3
6	5 ^a
7	9 ^b
8	18 ^c
9	35
12	355
15	4.347
18	60.523
25	36.797.588
40	62.491.178.805.831

^a ... Stoffdaten siehe Tabelle 1.5

^b ... Stoffdaten siehe Tabelle 1.6

^c ... Stoffdaten siehe Tabelle 1.7 und Tabelle 1.8

lenstoffzahl nimmt die Zahl der möglichen Isomeren sehr stark zu (Tabelle 1.4) [3].

Die bei Kohlenwasserstoffen auftretende Isomerie ist laut RUF einer der Gründe für die Existenz der in Tabelle 1.4 dargestellten schwer vorstellbaren Menge an C-H-Verbindungen. Bei den höheren Gliedern der homologen Reihen ändern sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften wie z. B. der Siedepunkt mit steigender Zahl der C-Atome so wenig, dass eine Trennung schwierig, teilweise nicht durchführbar ist [3].

Der Leser sei in den Tabellen 1.5 bis 1.8 auf den Einfluss der Isomerie hingewiesen. Die dargestellten Stoffdaten Schmelz- bzw. Siedetemperatur sowie Dichte bei 20 °C stammen aus der Datenbank REAXYS[®] [20] bzw. in weiterer Folge aus den in den Tabellen 1.5 bis 1.8 zitierten Quellen [21–42].

Tabelle 1.5 – Stoffdaten von Hexan C₆H₁₄ und seiner Isomere [20]

Bezeichnung	CAS-Nr.	T _m [°C]		T _b [°C]		ρ _{20°C} [kg m ⁻³]	
<i>n</i> -Hexan	110-54-3	-95,36	[21]	69	[22]	659,42	[23]
2-Methylpentan	107-83-5	-154,16	[24]	60	[25]	653,2	[25]
3-Methylpentan	96-14-0	-118	[26]	63	[25]	664,5	[25]
2,2-Dimethylbutan	75-83-2	-99,16	[24]	50	[25]	649,2	[25]
2,3-Dimethylbutan	79-29-8	-129,16	[24]	58	[25]	661,6	[25]

Tabelle 1.6 – Stoffdaten von Heptan C_7H_{16} und seiner Isomere [20]

Bezeichnung	CAS-Nr.	T_m [°C]		T_b [°C]		$\rho_{20^\circ C}$ [kg m ⁻³]	
<i>n</i> -Heptan	142-82-5	-90,56	[27]	98,4	[28]	683,99	[23]
2-Methylhexan	591-76-4	-118,24	[29]	90	[25]	678,9	[25]
3-Methylhexan	589-34-4	-119,1	[30]	92	[25]	687,2	[25]
2,2-Dimethylpentan	590-35-2	-124	[31]	79	[25]	673,7	[25]
2,3-Dimethylpentan	565-59-3			90	[25]	695,2	[25]
2,4-Dimethylpentan	108-08-7	-119	[30]	81	[25]	672,6	[25]
3,3-Dimethylpentan	562-49-2	-134,4	[32]	86	[25]	693,6	[25]
3-Ethylpentan	617-78-7	-118,76	[29]	94	[25]	698,3	[25]
2,2,3-Trimethylbutan	464-06-2	-25	[26]	80,9	[33]	690	[30]

Tabelle 1.7 – Stoffdaten von Octan C_8H_{18} und seiner Isomere [20]

Bezeichnung	CAS-Nr.	T_m [°C]		T_b [°C]		$\rho_{20^\circ C}$ [kg m ⁻³]	
<i>n</i> -Octan	111-65-9	-56,81	[34]	126	[22]	702,72	[29]
2-Methylheptan	592-27-8	-109,56	[29]	117,65	[35]	698	[35]
3-Methylheptan	589-81-1	-120,49	[36]	118,93	[35]	705,8	[35]
4-Methylheptan	589-53-7	-121,09	[29]	117,71	[35]	704,5	[35]
2,2-Dimethylhexan	590-73-8	-121,23	[37]	106,8	[35]	695,5	[35]
2,3-Dimethylhexan	584-94-1			115,6	[35]	712	[35]
2,4-Dimethylhexan	589-43-5			109,4	[35]	700,4	[35]
2,5-Dimethylhexan	592-13-2	-91,49	[29]	109,1	[35]	693,8	[35]
3,3-Dimethylhexan	563-16-6	-126,13	[37]	112	[35]	710	[35]
3,4-Dimethylhexan	583-48-2			117,7	[35]	720	[35]
3-Ethylhexan	619-99-8			118,53	[35]	714,2	[35]

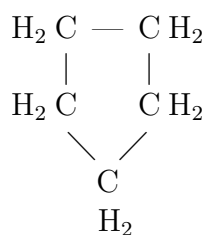
Tabelle 1.8 – Stoffdaten von Octan C_8H_{18} und seiner Isomere (Fortsetzung) [20]

Bezeichnung	CAS-Nr.	T_m [°C]		T_b [°C]		$\rho_{20^\circ C}$ [kg m ⁻³]	
2,2,3-Trimethylpentan	564-02-3	-113,3	[29]	110,5	[33]	715,6	[29]
2,2,4-Trimethylpentan	540-84-1	-107,15	[38]	99,25	[39]	691,9	[40]
2,3,3-Trimethylpentan	560-21-4	-102,4	[29]	114,6	[33]	725,81	[29]
2,3,4-Trimethylpentan	565-75-3	-109,32	[29]	113,4	[33]	718,2	[29]
3-Ethyl-2-methylpentan	609-26-7	-114,96	[41]	115,7	[35]	719,3	[35]
3-Ethyl-3-methylpentan	1067-08-9	-90,87	[41]	118,3	[35]	727,5	[35]
2,2,3,3-Tetramethylbutan	594-82-1	101	[29]	106	[33]	824,2	[42]

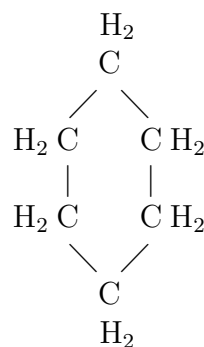
Als ein weiteres Beispiel zum Thema Isomerie zeigt Abbildung 1.3 den Einfluss von CH_2 -Inkrementen in Alkoholen ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$) auf das Phasengleichgewichtsverhalten einfacher Alkohol-Wasser-Gemische.

Naphthene

Eine weitere wichtige Gruppe der Kohlenwasserstoffe sind – im Gegensatz zu den (mit oder ohne Verzweigung) kettenförmigen Paraffine – die ringförmigen oder zyklischen Verbindungen mit einem oder mehreren Ringen, die sogenannten Cycloparaffine oder **Naphthene**⁶. Im Erdöl finden sich meist 5er- und 6er-Ringe, Derivate des Cyclopentans und Cyclohexans:



Cyclopentan
 C_5H_{10}



Cyclohexan
 C_6H_{12}

Werden in einem solchen gesättigten Ring eines oder mehrere der H-Atome durch eine kürzere oder längere Paraffinkette (Alkylgruppe) ersetzt, entstehen daraus die höheren Naphthene. Ein Molekül kann auch mehrere Ringe enthalten. Beispiel hierfür ist Decalin, dessen Derivate laut WINNACKER und KÜCHLER nur in geringen Mengen auftreten [4]. Der Anteil an Naphthenen in Rohöl beträgt laut RIAZI bis zu 60 % [19].

Aromaten

Die dritte wichtige Gruppe von Kohlenwasserstoffen ist jene der **Aromaten**, die üblicherweise als 6er-Ringe mit drei abwechselnd oder konjugiert auftretenden Doppelbindungen⁷ dargestellt werden. Die Aromaten leiten sich vom

⁶Naphthene werden mit der gleichen Bruttoformel (C_nH_{2n}) wie Olefine beschrieben, sind jedoch gesättigt!

⁷Trotz der Doppelbindungen verhält sich diese Gruppe der Kohlenwasserstoffe in der Praxis nicht ungesättigt [3].

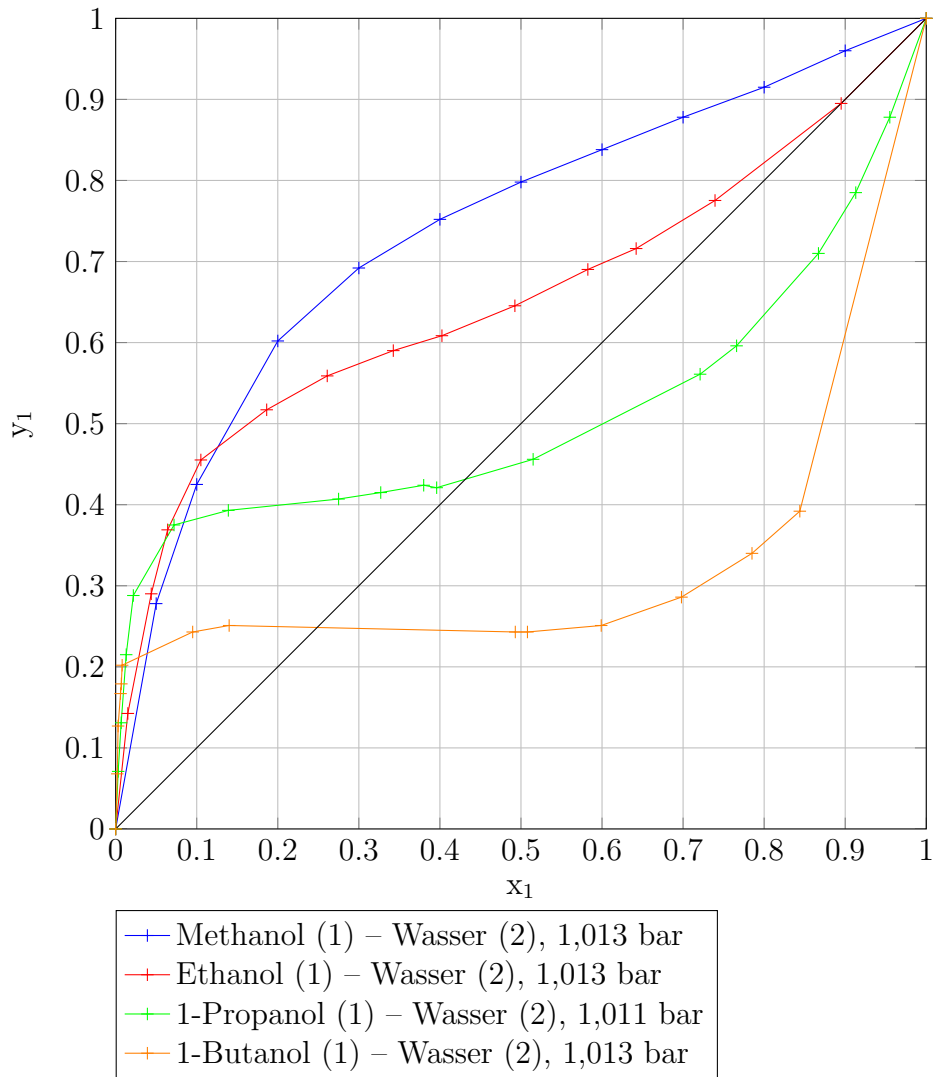
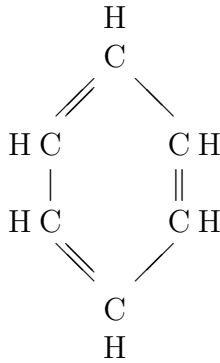


Abbildung 1.3 – Phasengleichgewichtsdiagramme verschiedener Alkohol-Wasser-Gemische [43]

Benzol ab:



Benzol
C₆H₆

Bei den höheren Homologen des Benzols sind wiederum ein Wasserstoffatom oder mehrere durch eine Alkylgruppe ersetzt. Naphthalin und Anthracen sind Beispiele für die Aneinanderlagerung mehrerer Benzolringe. Die allgemeinen Bruttoformeln der Aromaten lauten:

- Benzol und seine Homologen (1 Ring): C_nH_{2n-6}
- Naphthalin und seine Homologen (2 Ringe): C_nH_{2n-12}
- Anthracen und seine Homologen (3 Ringe): C_nH_{2n-18}

Rohöl ist ein Gemisch einer außerordentlich großen Zahl verschiedener (meist gesättigter) Kohlenwasserstoffe (C₁ bis C₅₀ und darüber), die in die zuvor beschriebenen Gruppen

Paraffine und Isoparaffine,
Naphthene und
Aromaten

eingeteilt werden können. Eine weitere Möglichkeit der Gruppierung besteht in der Kohlenstoffanzahl im Molekül bzw. nach dem Siedepunkt oder der Flüchtigkeit. Die in Tabelle 1.2 dargestellte Elementaranalyse von Rohölen zeigt mit 84 bis 87 % C und 11 bis 14 % H nur relativ geringe Unterschiede. Die Unterschiede liegen laut RUF vielmehr im wechselnden prozentualen Aufbau aus Paraffinen, Naphthenen und Aromaten und dem relativen Vorherrschen kleiner, leichtflüchtiger oder aber großer, schwerflüchtiger C-H-Verbindungen. Neben Kohlen- und Wasserstoff beinhalten Erdöle auch noch

Tabelle 1.9 – Schwefelgehalt von Produkten eines Rohöls aus Kuwait [3]

Fraktion	Siedebereich [°C]		Schwefelgehalt [Gew.-%]
Rohöl			2,55
Leichtbenzin	51	– 123	0,05
Schwerbenzin I	125	– 149	0,05
Schwerbenzin II	153	– 197	0,11
Petrol	207	– 238	0,45
Gasöl I	247	– 269	0,85
Gasöl II	281	– 306	1,15
Rückstand	309	– 498	3,70

kleinere Mengen anderer chemischer Elemente, die für die Eignung der daraus erzielbaren Produkte von großer Bedeutung sein können [3].

1.1.2 Verbindungen anderer Elemente im Rohöl

Schwefelverbindungen

Der Schwefelgehalt in Rohölen beträgt meist weniger als 1 %, kann aber wie in Tabelle 1.2 ersichtlich mehrere Prozent betragen. Schwefel wirkt sich im allgemeinen ungünstig aus, da schwefelhaltige Produkte korrosiv sein können, meist unangenehm riechen, die Klopfefigenschaften der Otto-Treibstoffe nachteilig beeinflussen und schlussendlich zu sauren Verbrennungsprodukten führen [3].^{8,9} Bei der Destillation eines Rohöls reichert sich der Schwefel in den höher siedenden Fraktionen an (Tabelle 1.9).

⁸**Anmerkung:** Die von RUF zu Recht gebrachten negativen Einflüsse schwefelhaltiger Produkte wurden seitens der Europäischen Union durch die Senkung des maximalen Schwefelgehalts in Otto- und Dieselmotortreibstoffen auf 10 ppm entschärft [44].

⁹Als **Klopfen** bezeichnet RUF ein im Betrieb auftretendes, klingelndes bis hämmerndes Geräusch, das auf eine Unregelmäßigkeit des Verbrennungsvorgangs zurückzuführen ist. Grund hierfür ist ein nicht gleichmäßiges Verbrennen des Luft/Treibstoff-Gemisches, eine spontane sogenannte Verpuffung [3].

Die wichtigsten Typen der in Erdöl und den daraus gewonnenen Produkten vorkommenden Schwefelverbindungen finden sich in Tabelle 1.10.

Sauerstoffhaltige Verbindungen

Der Gehalt an Sauerstoff O in Erdölen beträgt laut RUF selten mehr als etwa 0,5 %. Dabei sind Naphthensäuren – zyklische, gesättigte Monocarbonsäuren (meist Derivate des Cyclopentans) – die wichtigsten in Roherdöl vorkommenden sauerstoffhaltigen Verbindungen, deren Säurezahl mit steigendem Molekulargewicht und damit steigendem Siedepunkt abnimmt und im Bereich zwischen 100 bis etwa 250 liegen kann [3].¹⁰

Stickstoffverbindungen

Der Anteil an Stickstoff N in Erdölen liegt in etwa im Bereich des Anteils an Sauerstoff, also kleiner 1 %. RUF bezeichnet die sogenannten Stickstoffbasen, die sich vom Chinolin ableiten, als die wichtigsten Vertreter solcher Stickstoffverbindungen.¹¹ Sie sind oft nicht sehr stabil und stören im Einsatzmaterial katalytischer Umwandlungsverfahren, da sie die Wirksamkeit des Katalysators herabsetzen [3].

Mineralische Anteile und weitere Verbindungen

RUF berichtet von sehr geringen Mengen an sogenannten Aschebildnern, die aber aufgrund der großen Durchsätze nachteilige Einflüsse wie Korrosion und Verschmutzung mit sich bringen. Dabei handelt es sich zum Teil um mechanisch fein verteiltes anorganisches Material (z. B. Sand, Ton, Salz), die aber auch gelöste – und damit schwierig abzutrennende – Metallverbindungen (z. B. Salze organischer Säuren) beinhalten.¹² Daneben sind laut RUF noch eine ganze Reihe an Spurenelementen vorhanden [3].

1.1.3 Charakterisierung der Roherdöle

Einteilung der Roherdöle nach der "Basis"

RUF berichtet von einer sehr verbreiteten Klassifizierung in paraffin-, naphthen- und gemischtbasische Rohöle, welche sich hauptsächlich auf die Dichte

¹⁰Die Säurezahl ist ein Maß für die im Molekül vorkommenden COOH-Gruppen, ausgedrückt in mg KOH/g.

¹¹F. F. RUNGE entdeckte Chinolin (C₉H₇N) erstmals 1834 in Kohleteer [45].

¹²Metallverbindungen auf Basis von Silizium, Eisen, Aluminium, Kalzium, Magnesium, Vanadium, Mangan, Nickel, Natrium und Kalium [3].

Tabelle 1.10 – Schwefelverbindungen in Erdölen und Erdölprodukten nach RUF [3]

Bezeichnung	
Elementarer Schwefel	S
Schwefelwasserstoff	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$
Merkaptane*	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ R \end{array}$
Sulfide*	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ R \end{array}$
Disulfide*	$\begin{array}{c} R - S \\ \\ R - S \end{array}$
Zyklische Sulfide (z. B. Thiophen)	$\begin{array}{c} \text{H C} - \text{C H} \\ \quad \\ \text{H C} \quad \text{C H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$

**R* steht wiederum für einen Alkyl-Rest

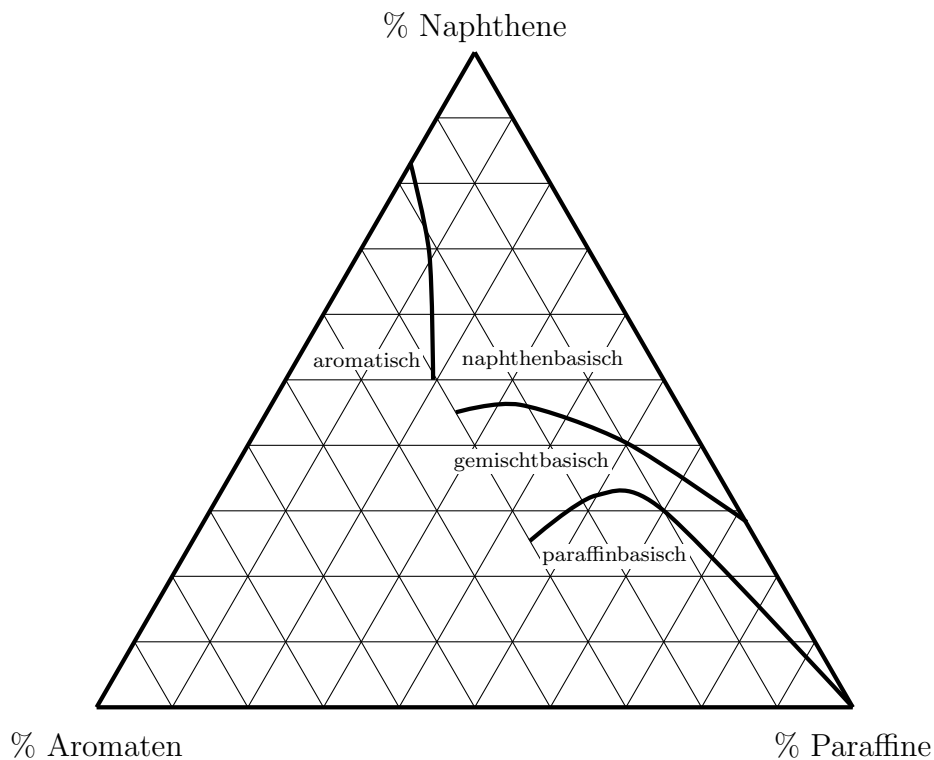


Abbildung 1.4 – Schematische Klassifizierung der Erdöle nach RUF [3]

von zwei aus dem betreffenden Rohöl herzustellenden Schlüsselfractionen der Siedebereiche 250 bis 275 °C (bei atmosphärischem Druck) und 275 bis 300 °C (bei einem Druck von 40 mm Hg) stützt.¹³ Hierbei ist anzumerken, dass ein Rohöl nicht als Ganzes der gleichen Gruppe anzugehören braucht, da sich der Charakter vieler Öle von niedrig zu höher siedenden Fractionen ändert. Damit bestehen neben den Hauptgruppen noch etliche Übergänge (siehe Abbildung 1.4 bzw. Tabelle 1.12) [3].

Paraffinbasierte Rohöle bestehen meist aus Normal- und Isoparaffinen und enthalten weniger als 1 % Schwefel. Paraffin-naphthenbasierte Rohöle enthalten überwiegend Paraffine und Naphthene, ihr Schwefelgehalt liegt auch unter 1 %. Weniger als 50 % Paraffin-Kohlenwasserstoffe enthalten die aromatisch-intermediären Rohöle, deren Schwefelgehalt gewöhnlich größer 1 % ist [46].

¹³Einteilung nach U.S. Bureau of Mines.

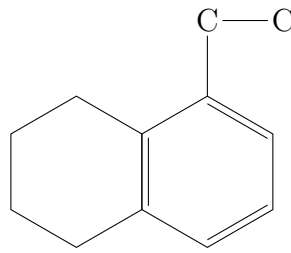


Abbildung 1.5 – Ethyltetrahydronaphthalin $C_{12}H_{16}$

Empirische "Kennzahlen"

Wichtige Anhaltspunkte über die vorliegende chemische Natur (Arten der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe) des Rohöls und damit über die Qualität der daraus erzielbaren Produkte geben empirische Kennzahlen wie der Charakterisierungsfaktor K nach WATSON und NELSON [47] (siehe dazu auch Kapitel 2.1.3).

Die "Ringanalyse"

Die prozentuale Zuteilung der Kohlenwasserstoffe eines Rohöls zu den in Kapitel 1.1.1 erwähnten chemischen Klassen bringt bei zunehmender Molekülgröße Schwierigkeiten mit sich. Solch große Moleküle können sowohl aromatische Kerne wie auch naphthenische Ringe und dazu noch paraffinische Seitenketten enthalten. VLUGTER, WATERMAN und VAN WESTEN (1935) umgingen in *"Improved Methods of Examining Mineral Oils, Especially the High Boiling Components"* [48] diese Schwierigkeiten durch Einführung der Ring- oder Gruppenanalyse. Diese Analyse erlaubt den Aufbau eines komplizierten Kohlenwasserstoffs oder jenen eines komplizierten Kohlenwasserstoffgemisches in Prozent aromatische Ringe, Prozent naphthenische Ringe und Prozent paraffinische Seitenketten (bzw. auch reine Paraffine im Fall eines Gemisches) zu beschreiben. Ein typischer Vertreter eines komplizierten Kohlenwasserstoffs mit sowohl aromatischem Kern wie auch einem naphthenischen Ring als auch einer paraffinischen Seitenkette ist Ethyltetrahydronaphthalin.

RUF bringt am Beispiel von Ethyltetrahydronaphthalin (Abbildung 1.5) die Zusammensetzung laut oben beschriebener Methode:

- 48 % aromatische Ringe
- 34 % naphthenische Ringe
- 18 % paraffinische Seitenketten

Tabelle 1.11 – Zusammensetzung der klassifizierten Rohöle im Sinn der Ringanalyse [3]

Chemische Zusammensetzung (Gruppenanalyse)	Rohölbasis			
	paraffinisch	gemischt	naphthenisch	aromatisch
Paraffine [%]	45 - 97	25 - 79	15 - 60	2 - 28
Naphthene [%]	2 - 31	17 - 45	38 - 76	35 - 78
Aromaten [%]	3 - 31	3 - 29	3 - 24	30 - 48

Solche Angaben erlauben laut RUF eine zuverlässige Beurteilung des chemischen Charakters eines komplizierten Vielstoffgemisches wie das eines Kohlenwasserstoffgemisches. Tabelle 1.11 enthält die Zusammensetzung der in Abbildung 1.4 angeführten Rohölklassen, ausgedrückt als Ringanalyse.

Die laboratoriumsmäßige Aufarbeitung des Rohöls

Die beschriebenen Einteilungen und diversen Kennzahlen wie der Charakterisierungsfaktor K liefern wertvolle Anhaltspunkte über die Natur eines Rohöls. Ist man jedoch an den Ausbeuten und Eigenschaften der daraus herzustellenden Produkte interessiert, ist eine Aufarbeitung im Laboratorium unumgänglich. Grundlegender Schritt ist die Erstellung einer genauen sogenannten Siedekurve unter Anwendung bestmöglicher Trennschärfe. Bei Bedarf findet dabei eine Tiefkühlung (zur Fraktionierung der gasförmigen Anteile) Anwendung und eine Vakuumdestillation (für die bei Umgebungsdruck nicht unzersetzt siedenden Anteile des Rohöls) statt. Damit erhält man die sogenannten *True Boiling Point*-Kurven, Basis u. a. für das Abschätzen der Ausbeuten an Fraktionen bestimmten Siedebereichs (Tabelle 1.12) [3].

Tabelle 1.12 – Einige typische Rohölanalysen nach RUF [3]

Rohöl	Penn- sylvania	Iran (Agha Jari*)	Venezuela (Concepcion*)	Kalifornien (S. Joaquin*)	Mexiko (Panuco*)
Spezifisches Gewicht (15 °C)	0,811	0,845	0,850	0,975	0,988
Siedeanalyse:					
Siedebeginn in °C	45	30	58	60	125
bis 150 °C, [Vol.-%]	45	18	17	4	2
150 – 300 °C, [Vol.-%]	28	31	36	36	13
über 300 °C, [Vol.-%] (inkl. Verlust)	27	51	47	60	85
Summe	100	100	100	100	100
Schwefelgehalt [Gew.-%]	0,08	1,42	0,70	0,79	5,18
Art des Rohöls	paraffinisch	gemischt-basisch, paraffinisch	gemischt-basisch, naphthenisch	naphthenisch	naphthenisch mit hohem Bitumen- gehalt

* Bezeichnung des Ölfeldes

1.2 Siedekurven von Vielstoffgemischen

Aufgrund der Vielzahl und der Unterschiedlichkeit der im Erdöl enthaltenen Stoffe ergibt sich ein sehr breiter Siedebereich solch komplexer Vielstoffgemische. Je nach Aufwand bei der Vermessung der Siedebereiche, in weiterer Folge Siedekurven genannt, erfolgt die mehr oder weniger genaue Charakterisierung der Gleichgewichtskurve. Die für die Messung der einzelnen Siedekurven verwendeten Apparate sind in ihren wesentlichsten Merkmalen durch Standards und Normen festgelegt [49].

Siedekurven geben an, wieviel (meist) Vol.-% des Gemisches in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem gegebenen Systemdruck verdampfen. Dabei unterscheidet man grundsätzlich drei Arten von Siedekurven, die in jeweils unterschiedlichen Apparaturen aufgenommen werden.

Der Aufwand der Messung steigt in etwa in der angeführten Reihenfolge:

1. *Siedekurve nach ASTM¹⁴D 86*

Diese Siedekurve, auch als ENGLER-Siedekurve bezeichnet, wird zur schnellen überschlägigen Charakterisierung von Erdölen verwendet [49].

2. *Siedekurve nach ASTM D 2892 (TBP-Siedekurve)*

Die Bestimmung der TBP-Siedekurve (*True Boiling Point*) ist sehr zeitaufwändig, die erzielten Ergebnisse sind jedoch gut. Die auch als wahre Siedekurve bezeichnete charakteristische Kurve wird zur Berechnung der Ausbeute von Anlagen zur Erdölverarbeitung benutzt [49].

3. *Gleichgewichtsverdampfungskurve (EFV-Siedekurve)*

Die EFV-Kurve (*Equilibrium Flash Vaporisation*) gibt jene Menge an, die bei Gleichgewichtseinstellung in einem geschlossenen System bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur verdampft [49].

Der Vollständigkeit halber sei auch noch die Analyse "ASTM D 2887 – Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography" angeführt, die für Rohölfraktionen bis 538 °C eine "simulierte Destillationskurve" – auch als SD-Kurve (*Simulated Distillation Boiling Point*) bezeichnet – auf Basis einer Gaschromatographie-Analyse liefert [50].

¹⁴*American Society for Testing and Materials*

1.2.1 ASTM Destillationen

Die Siedekurvenanalysen nach ASTM D 86 und ASTM D 2892 werden in einer diskontinuierlichen Destillation ermittelt und liefern als Ergebnis eine Beschreibung des Flüchtigkeitsverhaltens der Erdölfraktion bzw. des Erdöls. Damit erfolgt die maßgebliche Beschreibung der Qualität bzw. der Eigenschaften eines Rohöls und der daraus destillierten oder hergestellten Fraktionen.¹⁵ Diese beiden – bei atmosphärischem Druck durchgeführten – Destillationen unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre unterschiedliche Trennleistung [51].

- Siedeanalyse nach "ASTM D 86 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure" [52]

Die dieser Norm genügende diskontinuierliche Destillation entspricht einer Trennleistung von einer theoretischen Stufe bei Atmosphärendruck und keinem Rücklauf. Aufgrund dessen werden mit dieser Analyse die Komponenten des Vielstoffgemisches nicht nach und nach entsprechend ihren Siedepunkt abgetrennt, sondern es erfolgt ein stetiger Abzug ständig höhersiedender Komponenten [51].

Diese Norm wird für die Analyse von Benzin, Kerosin, Gasöl sowie Leicht- und Mitteldestillaten eingesetzt. Für höhersiedende Proben, die bei einer Temperatur von 400 °C und einem Druck von 1 mmHg verdampft werden können, erfolgt die Auftrennung nach "ASTM D 1160 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure" [53] im Bereich zwischen 1 und 760 mm Hg [51].¹⁶ Der Standard nach ASTM D 1160 dient auch der Erweiterung der TBP-Siedekurve höhersiedender Proben wie z. B. Rohöl [54].

Die Methode nach ASTM D 86 stellt eines der ältesten Analyseverfahren für Rohölprodukte dar. Als Siedebeginn IBP (*Initial Boiling Point*) einer Probe wird jene gemessene Temperatur bezeichnet, bei welcher der erste Tropfen Destillat den Kondensator verlässt. Das Siedende EP bzw. FBP (*End Point* bzw. *Final Boiling Point*) ist die höchste während der Analyse

¹⁵ **Anmerkung:** Fraktion bezeichnet den bei einer Destillation innerhalb eines bestimmten Siedetemperaturbereichs übergegangen, separat aufgefangenen Anteil des Erdöls bzw. der Erdölfraktion (=Gemisch flüssiger Komponenten mit unterschiedlichen Siedetemperaturen) [49].

¹⁶Die Aufnahme von Siedekurven bei 101,3 kPa erfolgt aus praktischen und Standardisierungsgründen. Für höhersiedende Fraktionen begrenzt jedoch auftretende thermische Zersetzung (*Cracken*) die Aufnahme des oberen Bereichs der Siedekurve. Durch Drucksenkung und der damit verbundenen Erniedrigung der Siedetemperatur wird der thermischen Zersetzung vorgebeugt. Die Umrechnung auf 1 atm erfolgt auf Basis von Korrelationen [49].

gemessene Temperatur. KAES berichtet in *"Refinery Process Modeling – A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes"* [54] von einer Reproduzierbarkeit der Analyse nach ASTM D 86 von 3,3 bis 3,9 °C.

Aufgrund der Einfachheit und des langen Anwendungszeitraums dieser Methode, stehen heute viele Analysedaten nach diesem Verfahren zur Verfügung [52].

- Siedeanalyse nach *"ASTM D 2892 – Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)"* [55]

Die Siedekurve auf Basis einer TBP-Analyse stellt in kommerziellen Simulationsprogrammen meist den Ausgangspunkt aller physikochemischen bzw. thermodynamischen Berechnungen dar, bzw. werden Eingaben anderer Siedeanalysen unmittelbar in eine "interne" TBP-Siedekurve umgerechnet und auf Basis dieser Siedekurve weitere Berechnungen durchgeführt [56].

Die TBP-Analyse ist kosten- und zeitintensiv, erzielt jedoch eine gute Fraktionierung der Probe und liefert somit Informationen über die wahre Zusammensetzung. Eine TBP-Analyse kann mit jeder Apparatur durchgeführt werden, die eine ausreichende Fraktionierung der Probe erzielt [54].

Eine Siedekurve, die nach ASTM D 2892 bestimmt wird, genügt den Anforderungen einer TBP-Siedekurve und wird oftmals als solche bezeichnet. Auf Basis dieser Norm können stabilisierte Rohöle bis zu einer Temperatur von 400 °C analysiert werden. Für höhere Siedetemperaturen soll der Druck in der Anlage auf bis zu 2 mmHg abgesenkt werden können, wodurch eine weiterführende Analyse möglich ist. Die fraktionierende Kolonne soll bei totalem Rücklauf 14 bis 18 theoretische Böden aufweisen und bei einem Rücklaufverhältnis von 5:1 betrieben werden [55].

Durch die gute Trennleistung dieser Kolonne werden die Komponenten nach ihren Siedepunkten aufgetrennt, wodurch der Siedebeginn im Vergleich zu ASTM D 86 sinkt und das Siedende bei der TBP-Siedekurve höher liegt als bei der Siedekurve nach ASTM D 86 (siehe Abbildung 1.6). Nachteil dieser Analyse ist die kosten- und zeitintensive Durchführung. Aus diesem Grund wird die TBP-Siedekurve auch über Korrelationen aus einer einfach zu vermessenden ASTM D 86-Analyse bestimmt [51].

1.3 Thermodynamik der Erdöltechnologie

KAES berichtet in *Refinery Process Modeling – A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes* [54] von einer relativ unkomplizierten Thermodynamik in Hinblick auf Erdöl bzw. den daraus generierten Fraktionen. Kohlenwasserstoff-Systeme neigen dazu, sich aus thermodynamischer

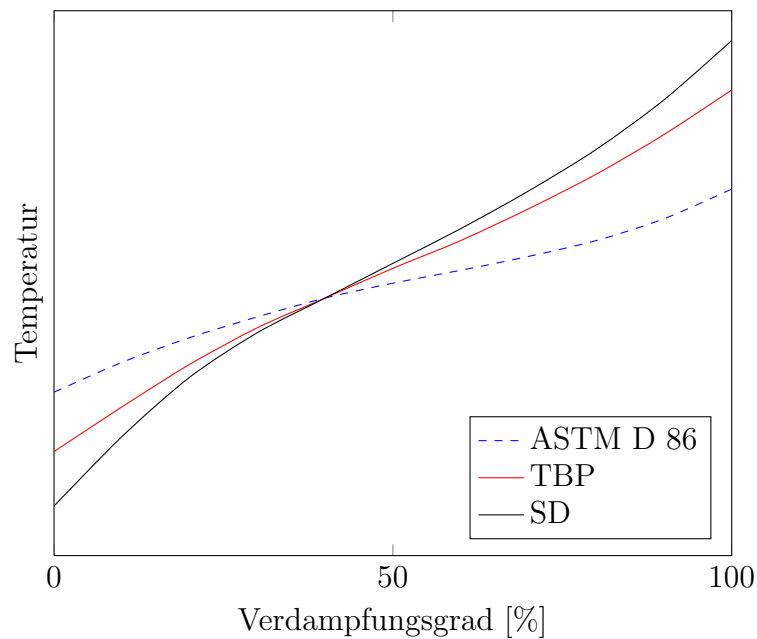


Abbildung 1.6 – Verlauf typischer Destillationen (*Typical distillations*) nach DAUBERT [57]

Sicht ideal zu verhalten und die Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe ist nahezu druckunabhängig [54].

KAES weist außerdem darauf hin, dass die thermodynamische Berechnung von Erdöl sehr stark von der Charakterisierung des Einsatzes auf Basis von Pseudokomponenten beeinflusst wird.¹⁷ Keine thermodynamische Korrelation kann eine etwaige Ungenauigkeit einer Stoffeigenschaft – basierend auf der Charakterisierung durch Pseudokomponenten – wettmachen.

1.3.1 Enthalpie

Die Enthalpie ist eine der wichtigsten thermophysikalischen Stoffeigenschaften zur Berechnung des Wärmebedarfes bei der Auslegung thermischer Prozesse. Die meisten verwendeten Modelle zur Berechnung der Enthalpien von Rohöl bzw. Rohölfraktionen basieren auf dem Korrespondenzprinzip. Methoden zur Bestimmung der notwendigen kritischen Eigenschaften sowie des azentrischen Faktors sind u. a. Gegenstand des Kapitels 2.1.3.

Das *”American Petroleum Institute Technical Data Book - Petroleum Refining”* [58] stellt die am weitesten verbreitete Referenz für Korrelationen zur Bestimmung der Enthalpien dar. Eingang in diese Korrelationen finden zwei

¹⁷Zur Definition von Pseudokomponenten siehe Kapitel 2.1.

in Raffinerien standardmäßig vermessene allgemeine Stoffeigenschaften – Siedetemperaturen und spezifische Dichten.

1.3.2 P-V-T-Verhalten

Das P-V-T-Verhalten (*Pressure-Volume-Temperature*) bzw. die Dichte sind neben der Enthalpie und dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht die drei essentiellen thermophysikalischen Eigenschaften in der Erdöltechnologie. Die Kompressibilität und die Dichte stellen wichtige Parameter zur Darstellung der volumetrischen Eigenschaften der Gase und Flüssigkeiten auf Kohlenwasserstoffbasis dar. Informationen, die laut RAMJUGERNATH und SHARMA [59] unerlässlich für die Sicherheit, den Transport sowie für den Verkauf von Treibstoffen sind. Das P-V-T-Verhalten wird durch den Kompressibilitätsfaktor z beschrieben:

$$z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (1.1)$$

PITZER et al. [60] bzw. darauf aufbauend LEE und KESLER [61] entwickelten generelle Korrelationen zur Bestimmung des Kompressibilitätsfaktors z .

1.3.3 Dampf-Flüssig-Gleichgewicht

Die Bedeutung der Beschreibung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts VLE (*Vapour-Liquid Equilibrium*) ist innerhalb der Erdöltechnologie inhärent aufgrund der Wichtigkeit des thermischen Trennverfahrens schlechthin, der Destillation.¹⁸

Fugazitäten für die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte sind laut RAMJUGERNATH und SHARMA wahrscheinlich die begehrtesten Eigenschaften, da die Kenntnis von Fugazitäten und Enthalpien meist als Information der Berechnung von Massen- und Energiebilanzen genügen [59].

Die Berechnung des VLE erfolgt über Korrelationen bzw. über analytische Gleichungen:

1. Korrelationen zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_i und der Fugazitätskoeffizienten

¹⁸**Anmerkung:** In etwa 3% des weltweiten Energiebedarfs sind auf die Destillation zurückzuführen [62], siehe dazu auch SIM und DAUBERT (1980) "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Undefined Mixtures" [63].

2. Methoden auf Basis analytischer Gleichungen

(a) Methode der Zustandsgleichungen ($\phi - \phi$ Ansatz)

Mit Hilfe einer Zustandsgleichung erfolgt die Berechnung der Stoffeigenschaften in der Flüssig- als auch Dampfphase.

(b) Methode der Aktivitätskoeffizientenmodelle ($\gamma - \phi$ Ansatz)

Die Beschreibung der Flüssigphase erfolgt auf Basis eines Aktivitätskoeffizientenmodells, die der Dampfphase auf Basis einer Zustandsgleichung.

Modifizierte Zustandsgleichungen nach HURON und VIDAL (1979) [64] bzw. WONG und SANDLER (1992) [65] erlauben die Verwendung von Aktivitätsmodellen implementiert in Mischungsregeln. Prediktive Werkzeuge, wie z. B. die Gruppenbeitragsmethode UNIFAC [66], ermöglichen die Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten bzw. finden direkte Anwendung in Zustandsgleichungen (z. B. PSRK (*Predictive Soave-Redlich-Kwong*) [67]) [59].

Zur Entwicklung und Anwendung der Zustandsgleichungen als auch der Aktivitätskoeffizientenmodelle verweisen RAMJUGERNATH und SHARMA u. a. auf WEI und SADUS (2000) [68], SANDLER (1994) [69] und WALAS (1985) [70].

1.3.4 Dampfdruck

Der Dampfdruck stellt eine Schlüssel-Stoffeigenschaft bei der VLE-Berechnung dar. Für Rohöl bzw. Rohölfractionen gilt die auf dem Korrespondenzprinzip aufbauende Methode nach MAXWELL-BONNELL als Standard. Die kritischen Daten und der azentrische Faktor bilden die Eingangsgrößen [59].

1.3.5 Gleichgewichtskonstante K_i

Gleichgewichtskonstanten in der Form:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (1.2)$$

als Funktion der Temperatur, des Drucks und der Zusammensetzung eines Systems stellen die grundlegende Basis nahezu aller Grundoperationen dar. Zustandsgleichungen (EOS ... *E*quations *o*f *S*tate) etablierten sich als Werkzeug zur Vorhersage von Gleichgewichtskonstanten [54].

Zustandsgleichungen auf Basis der REDLICH-KWONG-Gleichung (1949) [71] stellten sich als sehr brauchbar im Bereich der thermodynamischen Berechnung von Kohlenwasserstoff-Systemen dar. Die am meisten verwendeten Zustandsgleichungen auf Basis der REDLICH-KWONG-Gleichung sind die Modifikationen nach SOAVE (1972) [72] bzw. PENG-ROBINSON (1976) [73]. Letztere Modifikation stellt auch die thermodynamische Methode der Simulationsversuche dieser Arbeit dar (Kapitel 1.3.6).

The fact that eq 4¹⁹ gives a universal critical compressibility factor of 0.307 as compared with SRK's 0.333 has improved the predictions in the critical region [73].

In obigem Originalzitat nach PENG und ROBINSON ist die Tatsache begründet, dass die Zustandsgleichung nach PENG-ROBINSON für Kohlenwasserstoffe genauere Ergebnisse liefert als die Zustandsgleichung nach SOAVE-REDLICH-KWONG, da der Wert des kritischen Kompressibilitätsfaktors z_k für Kohlenwasserstoffe im Bereich von 0,24 bis 0,29 liegt [74, 75]. Damit erfolgt durch PENG-ROBINSON mit $z_k = 0,307$ eine genauere thermodynamische Beschreibung der Kohlenwasserstoffe als durch SOAVE-REDLICH-KWONG mit $z_k = 0,333$.

Die Zustandsgleichungen nach SOAVE-REDLICH-KWONG bzw. PENG-ROBINSON sind in ihrem Aufbau ähnlich und liefern vergleichbare Resultate bei einer genauen Anpassung an das zu berechnende System.

Es sind zwei Methoden der Anpassung (*tuning*) der Zustandsgleichungen möglich:

- Fitten der binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} (*Binary Interaction Parameter*)

Die binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} werden durch Regression binärer Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten in der entsprechenden Zustandsgleichung festgelegt. Sie repräsentieren die nicht-idealen – also realen – Wechselwirkungen zwischen Komponentenpaaren. Für ein "ideales" Paar an Komponenten wie z. B. Methan und Ethan beträgt k_{ij} annähernd null, für ein nicht-ideales Paar an Komponenten wie z. B. CO₂ und Propan in etwa 0,15. Stark nicht-ideale Wechselwirkungsparameter wie z. B. für Wasser und einen Kohlenwasserstoff liegen in etwa bei 0,5 [54].

- Anpassen des azentrischen Faktors ω

¹⁹**Anmerkung:** Zustandsgleichung nach PENG-ROBINSON [73].

Die Anpassung des azentrischen Faktors der Reinkomponenten erfolgt zur genauen Vorhersage des Dampfdrucks des entsprechenden Reinstoffs [54].

Neben unzähligen anderen Methoden zur Vorhersage der Gleichgewichtskonstanten K_i für Kohlenwasserstoffsysteme sei an dieser Stelle noch die Methode nach GRAYSON-STREED genannt. Dabei handelt es sich um eine Erweiterung der Methode nach CHAO-SEADER (1961) [76] basierend auf einem semi-empirischen Ansatz unter Verwendung der Zustandsgleichung nach REDLICH-KWONG [71].

1.3.6 Kubische Zustandsgleichungen

Kubische Zustandsgleichungen sind halbempirische Beziehungen, die Modifikationen der VAN DER WAALS-Gleichung [77] darstellen.

Die van der Waals-Gleichung

Die Annahme dieser Modifikationen ist die Zusammensetzung des Kompressibilitätsfaktors bzw. des resultierenden Drucks durch zwei Terme.

$$z = z^{ab} + z^{an} \quad (1.3)$$

Dabei berücksichtigt der erste Term z^{ab} das Eigenvolumen der Moleküle, d.h. die abstoßenden Kräfte, über die Konstante b . Die Berücksichtigung der anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen erfolgt mit Hilfe des Parameters a .

Die VAN DER WAALS-Gleichung stellt sich demnach wie folgt dar:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{R \cdot T \cdot v} \quad (1.4)$$

bzw.

$$p = \frac{R \cdot T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.5)$$

GMEHLING und KOLBE sprechen bei der in Kapitel 1.3.5 erwähnten REDLICH-KWONG-Gleichung, deren Modifikation durch SOAVE und der PENG-ROBINSON-Gleichung von den wohl bekanntesten und erfolgreichsten Modifikationen der VAN DER WAALS-Gleichung [78].

Generalisierte Zustandsgleichung bzw. Korrespondenzprinzip

Werden die Variablen der Zustandsgleichung in dimensionsloser bzw. reduzierter Form dargestellt (also bezogen auf die kritischen Größen), erhält man eine generalisierte Zustandsgleichung. Als stoffspezifische Variablen werden lediglich die kritische Temperatur und der kritische Druck benötigt. Diese Beziehung erfüllt das Zwei-Parameter-Korrespondenzprinzip, das in der Praxis zur Darstellung der Eigenschaften einfacher, möglichst kugelförmiger, unpolarer Moleküle gut geeignet ist.²⁰ Jedoch führt das Zwei-Parameter-Korrespondenzprinzip bei anderen Molekülen zu großen Abweichungen [78].

Die Einführung eines dritten Parameters, der charakteristisch für die jeweilige Substanz ist, ermöglichte weiterhin die Verwendung generalisierter Zustandsgleichungen. Der laut GMEHLING und KOLBE bekannteste und meist benutzte Drei-Parameter-Ansatz ist jener, der den azentrischen Faktor ω enthält [78].

Die Zustandsgleichung nach Peng-Robinson

PENG und ROBINSON führten mit Hilfe einer empirischen Funktion den azentrischen Faktor ω in die REDLICH-KWONG-Gleichung ein, in dem sie den Parameter a temperaturabhängig machten. Damit bewirkten sie eine verbesserte Wiedergabe des P-V-T-Verhaltens und des Dampfdrucks auch für polare bzw. größere Moleküle [78].

Die druckexzplite Darstellung der PENG-ROBINSON-Gleichung lautet:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v + b) + b \cdot (v - b)} \quad (1.6)$$

Die empirische Funktion $a(T)$ hat folgende Form:

$$a(T) = a \cdot \alpha(T) \quad (1.7)$$

mit

$$\alpha(T) = [1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2) \cdot (1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (1.8)$$

und

$$a = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{kr}^2}{P_{kr}} \quad (1.9)$$

²⁰Edelgase wie z. B. Ar, Kr, Xe.

bzw.

$$b = 0,0778 \cdot \frac{R \cdot T_{kr}}{P_{kr}} \quad (1.10)$$

Ergänzende Literatur zu Kapitel 1

ORLICEK, A. F.; PÖLL, H.:

Hilfsbuch für Mineralöltechniker, Erster Band: Die Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen, Mineralölprodukten und Hilfsstoffen
Springer, Wien, 1951

EDMISTER, W. C.:

Applied Hydrocarbon Thermodynamics – Volume 1
Gulf Publishing Company, Houston, Texas

GROSSE, L.:

Arbeitsmappe für Mineralölingenieure
VDI-Verlag, Düsseldorf, 1962

BERGHOFF, W.:

Erdölverarbeitung und Petrolchemie – Tafeln und Tabellen
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968

Kapitel 2

Methoden

KAPITEL 2 umfasst den Stand der Technik bei der Charakterisierung von Vielstoffgemischen mit Schwerpunkt auf Rohöl bzw. auf Rohölfractionen. Kapitel 2.1 behandelt die Grundlagen der Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis von Pseudokomponenten. In Kapitel 2.2 wird auf den Ansatz der kontinuierlichen Thermodynamik eingegangen. Das Konzept der molekularen Modellierung ist Thema des Kapitels 2.3. Kapitel 2.4 bildet den Abschluss von Kapitel 2 und stellt zugleich die Basis für die vorliegende Arbeit, die Charakterisierung anhand realer Komponenten, dar.

2.1 Das Modell der Pseudokomponenten

2.1.1 Einleitung

Traditionell wird in der Erdöltechnologie der Ansatz auf Basis von Pseudokomponenten zur Charakterisierung von Rohöl bzw. Rohölfractionen verwendet. Die Arbeit mit Pseudokomponenten ist Stand der Technik, keine andere Methode hatte bzw. hat einen vergleichbaren Einfluss. Bis dato arbeiten alle wichtigen kommerziellen Simulationsprogramme wie z. B. PETRO-SIM[®], ASPEN PLUS[®], ASPEN HYSYS[®], UNISIM[®] und CHEMCAD[®] auf Basis dieses Konzepts [56,79–82]. Historischer Hintergrund dieser Entwicklung war die Tatsache fehlender detaillierter Analysen von Rohöl [83].

Die Berechnung und Auslegung von Prozessen bedarf der Zusammensetzung der beteiligten Stoffströme. Da Stoffströme für Prozesse mit dem Ausgangsstoff Rohöl nur zum Teil mit realen Komponenten beschrieben werden können, erfolgt die Charakterisierung durch eine Mischung aus Pseudokomponenten mit definierten Siedebereichen (*cuts*) [51].

Erstmals wurde dieser Ansatz von KATZ und BROWN in "Vapor Pressure

and Vaporization of Petroleum Fractions” [84] im Jahr 1933 beschrieben. Die erfolgreiche EDV-Anwendung dieses Ansatzes in ”Crude Split Figured by Computer” [85] durch HARIU und SAGE Ende der 1960er-Jahre verhalfen der Methode zu einem drastischen Aufschwung. Die Pseudokomponenten zur Darstellung eines bestimmten Rohöls werden durch die Verwendung einer Siedekurve erstellt. Meist wird durch Integration der jeweilige Anteil der Pseudokomponente generiert. Korrelationen – jede nur gültig in einem bestimmten Bereich – liefern u. a. die kritischen Werte dieser Pseudokomponenten für die Berechnung der thermodynamischen Stoffeigenschaften mit Zustandsgleichungen.

2.1.2 Grundlagen

Um ein Rohöl zu charakterisieren, wird es destilliert. Die Kolonne und das Rücklaufverhältnis werden mit Hinblick auf eine bestmögliche Auftrennung des Gemisches gewählt. Durch Auftragen der Temperatur als eine Funktion der destillierten Menge wird die wahre Siedekurve, die sogenannte TBP (*True Boiling Point*) Kurve erhalten (siehe Abbildung 2.2). Für ein Gemisch bestehend aus relativ wenigen Komponenten – im Gegensatz zum Vielstoffgemisch Rohöl – zeigt diese Kurve einen Stufenverlauf, jede Stufe korrespondiert mit der jeweiligen Siedetemperatur der am Kopf der Kolonne abgetrennten Komponente (siehe Abbildung 2.1).

Im Gegensatz dazu erhält man für ein Vielstoffgemisch wie Rohöl einen wie in Abbildung 2.2 dargestellten kontinuierlichen Verlauf der Siedekurve. Auf Basis dieser wahren Siedekurve erfolgt die Festlegung der Anteile der Pseudokomponenten und der jeweiligen entsprechenden Stoffeigenschaften wie Dichte, Molmasse, etc. Dabei steht eine so generierte Pseudokomponente als ein sogenannter *lump* stellvertretend für mehrere unterschiedliche Komponenten (z. B. Paraffine, Naphthene und Aromaten) im entsprechenden Siedebereich [87].

Ein Großteil der gängigen analytischen Methoden stellt die Anteile der jeweiligen Komponenten bzw. Pseudokomponenten als Massenanteile dar. Die Anwendung der Thermodynamik erfordert jedoch die Umrechnung in Molanteile, demnach Information auf Basis der Molmasse. Für identifizierte reale Komponenten (z. B. Bereich *Components defined as pure substances*, also der Bereich der Rohölgase¹ in Abbildung 2.2) stellt dies kein Problem dar. Für Pseudokomponenten, definiert durch die jeweilige mittlere Siedetemperatur (siehe Gleichung 2.1) und entsprechende Dichte, muss mit Korrelationen

¹gasförmige Anteile des Rohöls bis Pentan, durch chromatographische Analyse bestimmt [51].

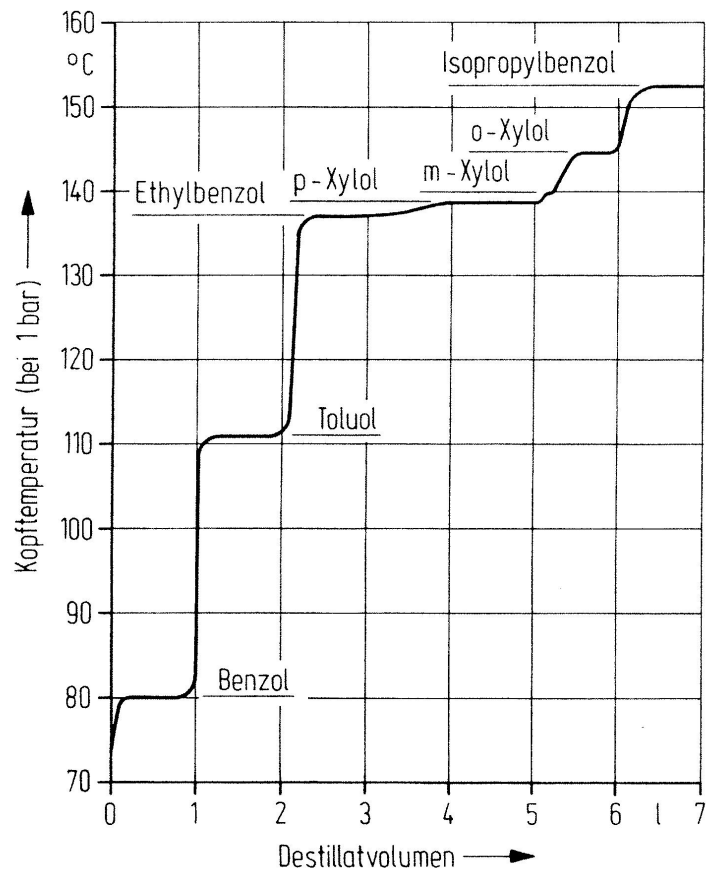


Abbildung 2.1 – Kopftemperatur einer absatzweisen Destillation eines Vielstoffgemisches aus aromatischen Kohlenwasserstoffen [86]

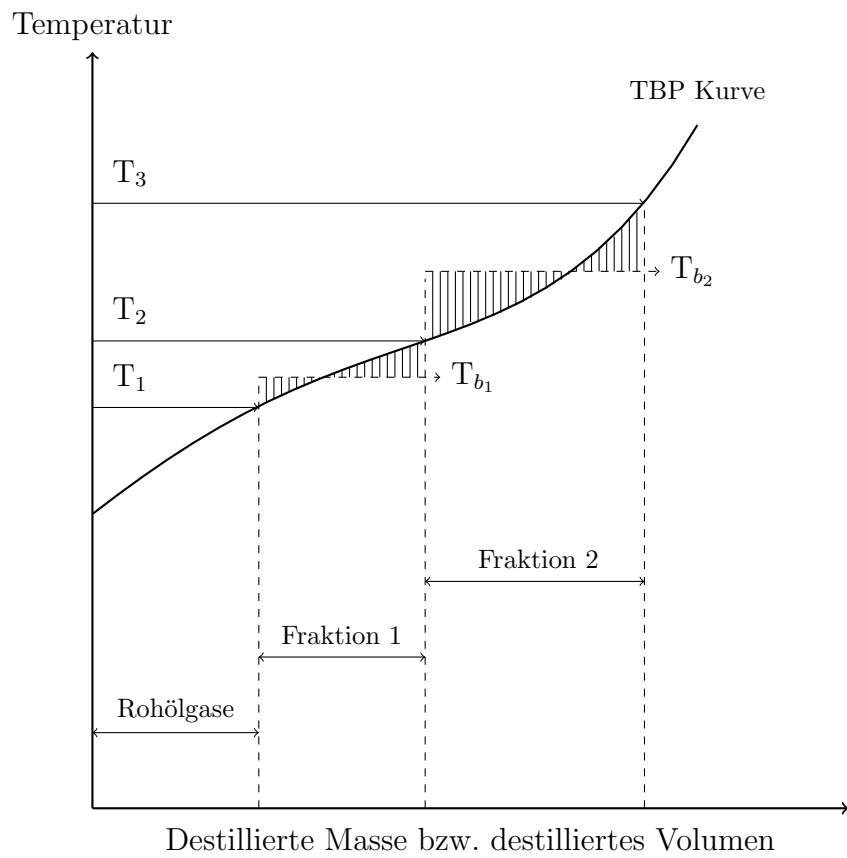


Abbildung 2.2 – Generierung von Pseudokomponenten auf Basis der wahren Siedekurve (TBP), definiert durch die jeweilige mittlere Siedetemperatur T_{b_i} [87]

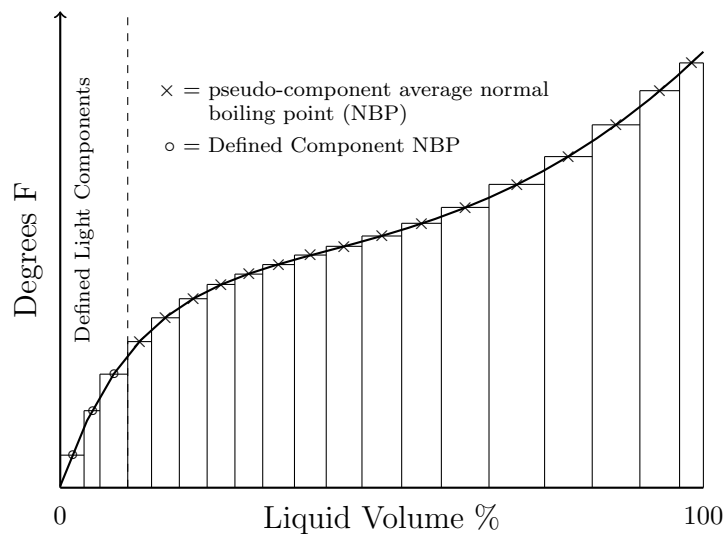


Abbildung 2.3 – Unterteilung der TBP Kurve eines Rohöls in Pseudokomponenten bzw. Rohölgase (*Defined Light Components* bzw. *Light Ends*) [54]

auf Basis vorher genannter Stoffeigenschaften eine Berechnung der weiteren benötigten Stoffeigenschaften erfolgen [87].

2.1.3 Generierung von Pseudokomponenten

Gewöhnlich wird jede Pseudokomponente durch ihre mittlere Normalsiedetemperatur NBP (*Normal Boiling Point*), ihre spezifische Dichte und durch ihre Molmasse charakterisiert. Die beiden ersten Stoffeigenschaften werden experimentell aus der TBP Kurve bzw. aus der analysierten Dichte vs. Volumen (Masse)-Kurve erhalten, die Molmasse wird auf Basis einer Korrelation berechnet. Mit der Bestimmung dieser Parameter können für jede Pseudokomponente thermophysikalische und thermodynamische Stoffeigenschaften wie Enthalpie, Entropie berechnet werden. Zusätzlich erfolgt die Berechnung der Transporteigenschaften wie Viskosität [88–90], Wärmeleitfähigkeit und Diffusion [51]. Ergänzend sei auch noch die mögliche korrelative Berechnung der Oberflächenspannung von Rohölfractionen darstellenden Pseudokomponenten angeführt [91].

Die drei Stoffeigenschaften Siedetemperatur, Dichte und Molmasse ermöglichen aufgrund von in der Literatur zugänglichen Korrelationen die Berechnung der jeweiligen Eigenschaft bei Kenntnis der beiden anderen Stoffeigenschaften. Bezogen auf den Ansatz der Pseudokomponenten spricht KAES bei diesen Parametern von den gewichteten mittleren Werten innerhalb des Temperaturbereichs (*cut-point range*) einer Pseudokomponente [54].

Zerlegung der TBP Kurve in Pseudokomponenten

- Die Integral-Methode

Eine Pseudokomponente stellt den durch eine Integration entsprechenden Anteil an der wahren Siedekurve dar, charakterisiert durch die mittlere Normalsiedetemperatur T_{b_i} (= NBP):

$$T_{b_i} = \frac{1}{V_i - V_{i-1}} \int_{V_{i-1}}^{V_i} T_{tbp}(V) dV \quad (2.1)$$

In Gleichung 2.1 stellt $V_i - V_{i-1}$ den der Siedekurve entsprechenden Anteil der Pseudokomponente i dar, $T_{tbp}(V)$ den stetigen Verlauf der wahren Siedekurve als Funktion der abdestillierten Menge, in Abbildung 2.4 in Vol.-% [92, 93].

T_{b_i} stellt somit den Mittelwert der stetigen Funktion $T_{tbp}(V)$ dar, auch als Integralmittelwert, Mittelwert 1. Ordnung oder linearen Mittelwert von T_{tbp} in $[V_{i-1}, V_i]$ bezeichnet [94].

- Die mittlere (arithmetische) Siedetemperatur

Neben der Integralmethode kann die Generierung der Siedetemperatur einer Pseudokomponente auch auf Basis des arithmetischen Mittels erfolgen. Die mittlere Siedetemperatur T_b der Fraktion i , die als Pseudokomponente behandelt werden soll, ergibt sich damit zu

$$T_{b_i} = \frac{1}{2} \cdot (T_{tbp,i} + T_{tbp,i+1}) \quad (2.2)$$

mit $i = 1, \dots, n$, n ist dabei die Anzahl der Schnitte (Pseudokomponenten), in die das Rohöl bzw. die Fraktion zerlegt werden soll [49].

Die Festlegung von Pseudokomponenten erfolgt **immer** auf Basis der TBP Kurve, zugänglich entweder durch direkte Bestimmung im Labor oder durch Umrechnung² in eine korrespondierende wahre Siedekurve (siehe dazu u. a.

²**Anmerkung:** Der Schritt der Umrechnung bringt eine weitere nicht-quantifizierbare Abweichung in die Charakterisierung eines Rohöls, da die Destillations-Umrechnungsmethoden auf einer limitierten Anzahl an Proben unbestimmter Qualität basieren. KAES berichtet sogar von – physikalisch nicht möglichen – negativen (!) Steigungen bei übergeführten Destillationskurven. Nichtsdestotrotz ist die Umrechnung ein essentieller Schritt bei Fehlen einer wahren Siedekurve [54].

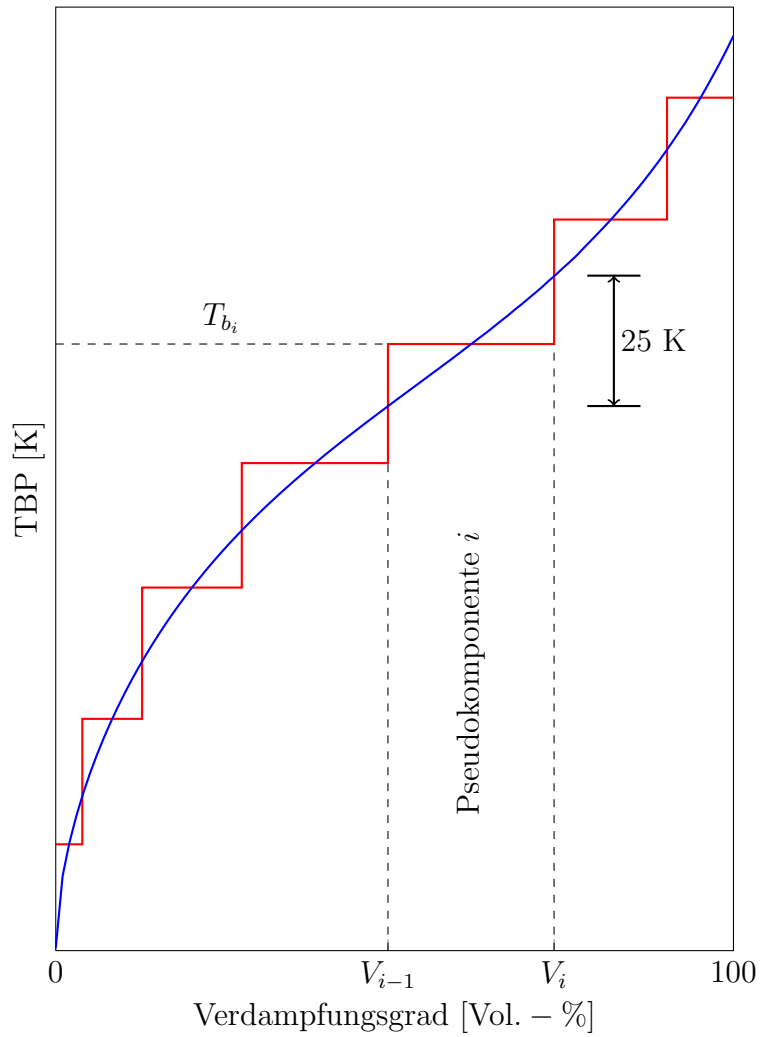


Abbildung 2.4 – Generierung der Pseudokomponenten auf Basis der Integralmethode [92,93]

EDMISTER (1961), "Applied Hydrocarbon Thermodynamics" [95], DAUBERT (1994) "Petroleum fraction distillation interconversions" [57]) [51]. Die in Tabelle 2.1 dargestellten *cut-point ranges* werden zur Definition der Pseudokomponenten herangezogen. Dabei erfolgt die Charakterisierung der Pseudokomponenten entweder durch den arithmetischen Mittelwert des Temperaturbereichs des *cuts* oder, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, durch die mittlere Normalsiedetemperatur NBP auf Basis der Integral-Methode [49,51].

- Auswahl der TBP *Cut-point Ranges*

Die Unterteilung der TBP Siedekurve in sogenannte *cut-point ranges*, also definierte Temperaturbereiche der wahren Siedekurve, dient der Generierung der Pseudokomponenten. Jede Pseudokomponente ist charakterisiert durch ihre durchschnittliche Temperatur, den Normalsiedepunkt NBP. Die Anzahl dieser Unterteilungen, auch als *cuts* bezeichnet, ist willkürlich und übt damit einen großen, nicht quantifizierbaren Einfluss auf die weitere Berechnung der Stoffeigenschaften des Vielstoffgemisches aus. Die Verwendung vieler *cuts* und damit einer großen Anzahl an Pseudokomponenten ist hinsichtlich der Genauigkeit der auf Basis von Labor-Destillationen generierten Siedekurven nicht zwangsläufig zielführend. Werden in einem Modell jedoch zu wenige Pseudokomponenten für die Charakterisierung verwendet, ist die Wiedergabe einer kontinuierlichen, glatten Siedekurve für Prozessströme innerhalb einer typischen Raffineriedestillation nicht möglich [54].

Die in Tabelle 2.1 angeführten *cut-point ranges* sind sinnvoll für einen Großteil an petrochemischen Aufgabenstellungen und als solche in den meisten Simulationsprogrammen voreingestellt [54,56,79,81]. Abbildung 2.4 zeigt hierzu den in Tabelle 2.1 vorgeschlagenen Abschnitt von 25 °F für den Temperaturbereich von 100 bis 800 °F (37,8 °C – 427 °C).

Tabelle 2.1 – *Cut-Point Ranges* [54, 56, 79, 81]

TBP [°F]	TBP [°C]	Anzahl der Schnittpunkte (<i>cuts</i>) [-]	Siedebereich je <i>cut</i> [°F]
<100	<37,8	Verwendung der analysierten Rohölgase (Pentan und leichtere Komponenten)	
100 – 800	37,8 – 427	28	25
800 – 1200	427 – 649	8	50
1200 – 1600	649 – 871	4	100

FREYDANK et al. (1988) zeigen in "Charakterisierung von Erdölen durch Pseudokomponenten" [96] die Auswirkung der Anzahl an Pseudokomponenten und deren Verteilung entlang der wahren Siedekurve auf die Vorhersage des Siedeverhaltens (Siede- und Taupunkte). Die Berechnung der Siede- und Taupunkte ist unabhängig von der Anzahl und Verteilung der Pseudokomponenten bei Verwendung von mehr als 20 Pseudokomponenten, eine weitere Vergrößerung ihrer Anzahl bringt laut FREYDANK et al. keinen Gewinn an Genauigkeit (siehe Tabelle 2.2). Diese Zahl kann laut FREYDANK et al. auf 10 reduziert werden, wenn z. B. die Aufteilung der Pseudokomponenten im Bereich des Siedeanfangs eng ist, d.h. ca. 40 % der Pseudokomponenten für den Verdampfungsbereich von 0 bis 20 %. FREYDANK et al. verweisen im Zuge der Reduzierung der Anzahl an Pseudokomponenten auf die Berücksichtigung z. B. der Charakterisierung des Einsatzes einer Destillationskolonne hinsichtlich einer ausreichenden Genauigkeit der Berechnungsergebnisse der Produktströme.

Gleichung 2.3 stellt die in Tabelle 2.2 dargestellte prozentuale Abweichung δ_T der berechneten k Temperaturen von den experimentell bestimmten k Temperaturen dar:

$$\delta_T = \frac{1}{k} \sum_k \frac{|T_{ber} - T_{exp}|}{T_{exp}} \cdot 100 \quad (2.3)$$

Bestimmung der Pseudokomponenten-Dichte

Die Definition der *cut-point ranges* generiert die Normalsiedetemperatur und deren korrespondierenden – meist – flüssigen Volumenanteil jeder Pseudokomponente. Der nächste Schritt ist die Festlegung der Dichten der Pseudokomponenten zur Berechnung der korrespondierenden Massenanteile. Die dazu benötigte minimale Information ist die der durchschnittlichen spezifischen Dichte (*Specific Gravity*) \bar{s} [-] des zu charakterisierenden Stoffstroms. Steht nur diese durchschnittliche Dichte zur Verfügung (und keine analysierte Dichtekurve), berechnen kommerzielle Simulationsprogramme die Dichten der Pseudokomponenten unter Annahme eines konstanten³ (oder nahezu konstanten) Charakterisierungsfaktors K nach WATSON und NELSON (auch als

³**Anmerkung:** Die Annahme eines konstanten WATSON-Faktors wird mit einem zunehmenden Siedebereich eines Stoffstroms ungenauer. Für Stoffströme mit einem weiteren Siedebereich wie z. B. bei Rohöl der Fall, ist der WATSON-Faktor für tiefer siedende Bereiche höher als der durchschnittliche WATSON-Faktor des Stoffstroms. Grund hierfür ist der hohe Paraffinanteil der tiefer siedenden Anteile des Rohöls. Im Gegensatz dazu ist der WATSON-Faktor für höher siedende Fraktionen im Vergleich zum durchschnittlichen WATSON-Faktor zu hoch. Grund hierfür ist der hohe Anteil an aromatischen Verbindungen.

Tabelle 2.2 – Ergebnisse der Siede(LV)- und Tau(VL)-temperaturberechnung (ideales Verhalten in Dampf- und Flüssigphase angenommen) in Abhängigkeit von der Anzahl der Pseudokomponenten (gleiche Volumenanteile in %) [96]

Fraktion	δ_T [%]	Anzahl der Pseudokomponenten					
		5	10	20	30	40	50
Alaska Naphtha	LV	0,76	0,54	0,43	0,42	0,44	0,41
	VL	0,45	0,51	0,47	0,48	0,53	0,46
Kerosin	LV	1,98	1,69	1,52	1,48	1,45	1,47
	VL	1,55	1,48	1,43	1,45	1,41	1,41
HBPN	LV	4,39	3	2,19	2,38	2,47	2,36
	VL	1,68	1,23	0,85	1,07	1,05	1,04

HBPN ... *H*igh *B*oiling *S*traight *R*un *P*araffinic *N*aphtha
 LV ... *L*iquid *V*apor bzw. VL ... *V*apor *L*iquid

WATSON-Faktor K_W bezeichnet) [47], der für die mittlere gewichtete Siedetemperatur $\overline{T_B}$ [°R] des Stoffstroms bestimmt wird [54].

$$K = \frac{\overline{T_B}^{\frac{1}{3}}}{\overline{s}} \quad (2.4)$$

Der Charakterisierungsfaktor K stellt ein Mass für den Anteil an Paraffinen dar. Ein Wert von 12,5 indiziert einen überwiegend paraffinischen Einsatz, niedrigere Werte des Faktors bis 10 sind ein Zeichen für die zunehmende Abweichung von den paraffinischen hin zu naphthenischen und aromatischen Stoffeigenschaften [47].

Die spezifische Dichte s ist wie folgt definiert:

$$s = \frac{\rho_{Oel}}{\rho_{Wasser}} \quad (2.5)$$

Fazit: Eine auf Basis des mittleren Charakterisierungsfaktors ermittelte Dichtekurve neigt zu einer zu flachen Steigung [54].

, wobei $\rho_{\text{Öl}}$ die Dichte von Öl und ρ_{Wasser} die Dichte von Wasser bezeichnet. Beide Dichten gelten für die gleiche Temperatur- bzw. Druckbedingung, 1 atm (14,7 psia) und 15,6 °C (60 °F) [51].

Die Berechnung der individuellen Dichten s_i der Pseudokomponenten erfolgt durch Umstellung der Gleichung 2.4 und unter vorher beschriebener Annahme des konstanten WATSON-Faktors, dargestellt in Gleichung 2.6:

$$s_i = \frac{T_{B_i}^{\frac{1}{3}}}{K} \quad (2.6)$$

Viele kommerzielle Simulationsprogramme ermöglichen die Eingabe einer Dichtekurve. Die Dichtekurve ist für Rohöle meist zugänglich, deren Fraktionen aus der Siedeanalyse gesammelt und z.B. nach "ASTM D 1298 – Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method" [97] analysiert werden. Die Dichtewerte dieser Analyse werden auf die jeweilige Fraktionsmitte (*mid-volume percent*) bezogen und über den gesamten Siedebereich aufgetragen. Damit erfolgt die Festlegung der Dichtekurve des Einsatzes, und die daraus generierten Pseudokomponenten-Dichten repräsentieren die chemische Natur des Rohöls deutlich besser als die Annahme eines konstanten Charakterisierungsfaktors.

Eine weitere Kenngröße zur Charakterisierung von Rohöl ist die API (*American Petroleum Institute*) Dichte, auch als Grad API (°API) bezeichnet:

$$API = \frac{141,5}{s} - 131,5 \quad (2.7)$$

Die API Dichte für Wasser beträgt 10, Rohöle fallen in den Bereich 10 – 60 °API. Ein Großteil der Dichten der Rohöle liegt im Bereich 35 – 40 °API [98].

Bestimmung der Pseudokomponenten-Molmasse

Die Bestimmung der Molmasse ist der letzte große Schritt bei der Charakterisierung von Rohöl auf Basis der Pseudokomponenten. Den Zusammenhang zwischen der Normalsiedetemperatur der Pseudokomponenten, ihrer Dichten und Molmassen zeigt Abbildung 2.5. Diese drei Stoffeigenschaften erlauben die Berechnung weiterer Daten für Stoffströme auf Basis des Pseudokomponenten-Ansatzes.

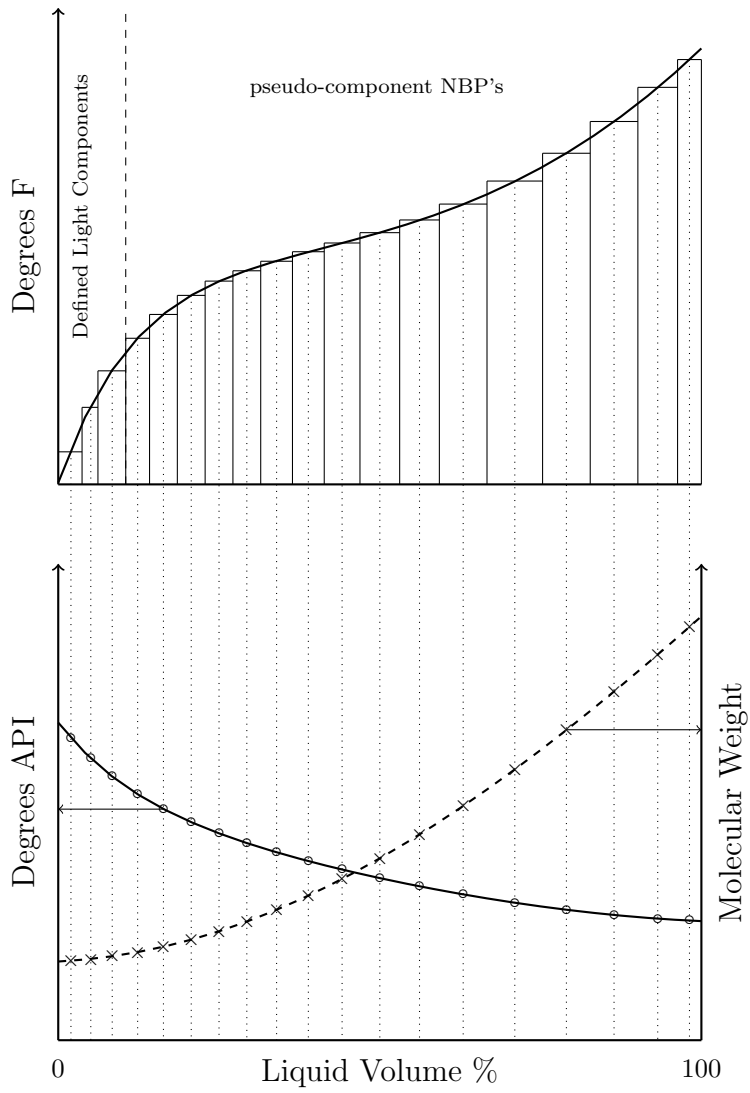


Abbildung 2.5 – Zusammenhang zwischen einer TBP Kurve bei Atmosphärendruck und den Stoffeigenschaften der Pseudokomponenten [54]

Tabelle 2.3 – Auswirkung unterschiedlicher Korrelationen [58, 85, 101, 102] auf die mittlere Molmasse eines Rohöls [100]

Eigenschaft	Hariu-Sage	Riazi-Daubert	Kesler-Lee	API
	(1969) [85]	(1980) [101]	(1976) [102]	(1980) [58]
mittlere Molmasse [kg kmol ⁻¹]	386	337	384	417

Molmassedaten sind laut KAES für Rohöle meist nicht vorhanden, daher erfolgt die Berechnung der Molmasse innerhalb von Simulationsprogrammen auf Basis der Normalsiedetemperaturen und Dichten der Pseudokomponenten. Unzählige Korrelationen auf Basis vorher genannter Eigenschaften wurden seit den 1930er-Jahren entwickelt und publiziert (z. B. RIAZI und DAUBERT (1987) in *Improved Characterization of Wide Boiling Range Undefined Petroleum Fractions* [99]).

Wie auch im Fall der Dichte besteht in den meisten kommerziellen Simulationsprogrammen die Möglichkeit der Eingabe von Molmassedaten, die im Gegensatz zu den aus der Literatur bekannten Korrelationen zu einer besseren Repräsentierung der chemischen Natur eines Stoffstroms führt. KAES bezeichnet in *Refinery Process Modeling – A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes* [54] die Molmasse, generiert nur auf Basis der Normalsiedetemperatur und Dichte, als die ungenaueste Größe⁴ der drei korrelierenden Stoffeigenschaften.

SCHNEIDER (1998) zeigt in *Select the Right Hydrocarbon Molecular Weight Correlation* [100] eindrucksvoll die Auswirkungen der Wahl der Molmassen-Korrelation auf die berechneten physikalischen Stoffeigenschaften am Beispiel eines Rohöls (Tabelle 2.3).

⁴**Anmerkung:** KAES führt dafür zwei Gründe an: Erstens beeinflusst jeder Fehler in der Bestimmung der Dichte die Genauigkeit der Molmasse, zweitens besitzen Korrelationen aus der Literatur auf Basis von Normalsiedetemperatur, Dichte und Molmasse eine starke Paraffin-Ausrichtung.

Fazit: Für sehr stark aromatische Stoffströme berechnen die Methoden Molmassen, die für Paraffine repräsentativer sind als für Aromaten [54].

Enthalpien und kritische Stoffdaten der Pseudokomponenten

In der Literatur finden sich reichlich Methoden zur genauen Bestimmung von Enthalpien (z. B. HUANG und DAUBERT (1974) in *"Prediction of the Enthalpy of Petroleum Fractions. The Pseudocomponent Method"* [103]), Entropien und kritischen Stoffeigenschaften (z. B. RIAZI und DAUBERT (1987) in *"Characterization Parameters for Petroleum Fractions"* [104], TWU (1984) in *"An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids"* [105]) zur Charakterisierung von Rohölen auf Basis der drei korrelierenden Parameter Siedetemperatur, Molmasse und Dichte.

Enthalpien werden typischerweise mit Zustandsgleichungen als Abweichung vom idealen Gaszustand berechnet. Daher sind dem idealen Gaszustand entsprechende Enthalpieverläufe zur Bestimmung der Enthalpien von Pseudokomponenten ausreichend. Enthalpien von Kohlenwasserstoffe im Idealgaszustand korrelieren gut mit polynomischen Ansätzen. Aus diesem Grund werden polynomische Koeffizienten für standardmäßige Gleichungen der Idealgas-Enthalpie durch Verwendung der Pseudokomponenten-Normalsiedetemperatur NBP, der Dichte und/oder der Molmasse berechnet [54].

Auch kritische Stoffeigenschaften von Pseudokomponenten korrelieren laut KAES gut mit der Normalsiedetemperatur, Dichte und/oder der Molmasse, wie unzählige Korrelation in der Literatur⁵ beweisen. Die Berechnung des azentrischen Faktors ω erfolgt auf Basis von Korrelationen nach z. B. LEE und KESLER (1975), EDMISTER (1961) oder KORSTEN (2000) [61, 108, 109] mit T_b , T_k und P_k als Eingabeparameter [106].

KAES rät in *"Refinery Process Modeling – A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes"* [54] immer zu einer Kontrolle der durch Simulationen berechneten graphischen Verläufe der Pseudokomponenten-Stoffeigenschaften hinsichtlich einer sinnvollen Repräsentierung der Eigenschaften über den gesamten Siedebereich.

⁵Siehe dazu die Übersichtsarbeiten von RIAZI et al. (2004) *"The impact of characterization methods on properties of reservoir fluids and crude oils: options and restrictions"* [106] bzw. ALADWANI und RIAZI (2005) *"Some Guidelines for Choosing a Characterization Method for Petroleum Fractions in Process Simulators"* [107].

2.1.4 Limitierungen verursacht durch Pseudokomponenten

Das Konzept der Pseudokomponenten ist notwendig und hilfreich hinsichtlich der Charakterisierung und Berechnung von Rohöl. Jedoch stellt dieser Ansatz eine sehr starke Vereinfachung bezogen auf die große Anzahl möglicher Komponenten innerhalb eines komplexen Vielstoffgemisches dar. Eine typische Rohöl-Charakterisierung verwendet zwischen 50 und 100 Pseudokomponenten um den gesamten Siedebereich zu repräsentieren. Im Gegensatz dazu können in Erdöl mehrere Tausend Komponenten vorliegen.

Die durch kommerzielle Simulationsprogramme generierten Pseudokomponenten können den sogenannten "Kompositionseffekt"⁶ aufgrund der Limitierung der zugrundeliegenden Korrelationen zur Berechnung der thermophysikalischen Eigenschaften nicht wiedergeben. Damit wird natürlich die Anwendbarkeit des Ansatzes der Pseudokomponenten zur Vorhersage von Stoffdaten, die durch die chemische Zusammensetzung des untersuchten Stoffgemisches beeinflusst werden, eingeschränkt.

Dieses Kapitel diskutiert die Limitierungen des Pseudokomponenten-Ansatzes, entkräftet natürlich nicht die Methodik der Pseudokomponenten zur Lösung petrochemischer Fragestellungen. Allerdings müssen nachfolgende Punkte bei der Interpretation der Berechnungsergebnisse kommerzieller Simulationsprogramme auf Basis von Pseudokomponenten berücksichtigt werden [54].

Berechnung von Labor-Destillationen

Die Berechnung der durch KAES als Labor-Destillationen bezeichneten Siedekurven für Produkte erfolgt genau **umgekehrt** zur Charakterisierungsmethode des Einsatzes. Die Generierung der TBP-Siedekurve erfolgt für jeden Produktstrom durch die meist volumetrische Integration der Komponenten unter Berücksichtigung der Reihung der Normalsiedetemperaturen. Als nächster Schritt erfolgt die Berechnung der gewünschten Labor-Destillationen wie z. B. ASTM D 86, ASTM D 1160, ASTM D 2887 usw. auf Basis bekannter Korrelationen (siehe dazu z. B. DAUBERT (1994) "*Petroleum fraction distillation interconversions*" [57]) [54].

Die Vorhersage des Siedebeginns IBP (*Initial Boiling Point*) bzw. des Siedendes EP bzw. FBP (*End Point* bzw. *Final Boiling Point*) der TBP-Siedekurve stellen spezielle Probleme dar⁷.

⁶Einfluss der Zusammensetzung auf verschiedene Stoffeigenschaften wie z. B. Viskosität, Kälteeigenschaften, etc.

⁷**Anmerkung:** KAES weist auf die Tatsache hin, dass die Anfangs- bzw. Endbereiche aller Siedekurven größere Steigungen aufweisen als deren mittlere Bereiche. Aufgrund

Die korrespondierenden Temperaturen für Siedeanfang und Siedende stellen in der Erdöltechnologie wichtige Produktspezifikationen dar. KAES rät daher in Verbindung mit Simulationsprogrammen zur Verwendung der entsprechenden 5 und 95 Vol.-%-Temperaturen. KAES zweifelt in *"Refinery Process Modeling – A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes"* [54] die Fähigkeit von Simulationsprogrammen zur korrekten Wiedergabe der Siedeanfangs- bzw. Siedendtemperatur an. Für Entscheidungsfindungen auf Basis von Siedeanfangs- und Siedendtemperaturen rät KAES **immer** zu einer Kontrolle der Sinnhaftigkeit der korrespondierenden 5 bzw. 95 Vol.-%-Temperaturen [54].

Vorhersage bzw. Berechnung der wahren Zusammensetzung

Bei einer gewünschten Berechnung der wahren Zusammensetzung eines Stoffstroms treten beim Ansatz der Pseudokomponenten zwei Probleme auf: die Unterteilung der Siedekurve in Temperaturbereiche (*cut-point ranges*) und die Ungenauigkeiten in den Methoden zur Berechnung der Pseudokomponenten-Eigenschaften – unglücklicherweise sind laut KAES diese beiden Probleme additiv.

Offensichtlich hat der gewählte Temperaturbereich jeder Pseudokomponente einen wichtigen Einfluss. Üblicherweise wird bei der Verwendung von kommerziellen Simulationsprogrammen keine Spezifizierung der Temperaturbereiche der einzelnen Pseudokomponenten vorgenommen. Vielmehr werden zur Charakterisierung der Vielstoffgemische die seitens des Programms vorgegebenen Einstellungen (*defaults*) übernommen (siehe Tabelle 2.1). Die in Simulationsprogrammen üblicherweise voreingestellten Temperaturbereiche reichen von 13,9 bis 55,6 °C (25 – 100 °F). Bezogen auf reale Komponenten kann ein Temperaturbereich von 25 Grad Celsius mehrere Komponenten unterschiedlichster chemischer Klassen bzw. Isomer-Strukturen beinhalten. Als Beispiel dazu zeigt Tabelle 2.4 mögliche reale Komponenten charakterisiert durch eine mit Hilfe eines Simulationsprogramms erstellte Pseudokomponente eines FCC-Benzinstroms.

dessen liefern Korrelationen größere Fehler bei der Vorhersage der Siedeanfangs- bzw. Siedendtemperatur und sind damit nicht verlässlich [54].

Tabelle 2.4 – Mögliche reale Komponenten in einer FCC Benzin-Pseudokomponente [54], Eigenschaften der Pseudokomponente: TBP-Siedebereich 150 – 175 °F, NBP 164 °F, API-Dichte 63,4, Molmasse 84,4 g mol⁻¹

Komponente	Klasse	NBP [°F]	Dichte [°API]	Molmasse [g mol ⁻¹]	RON [-]	Bildungsenthalpie [btu lb ⁻¹ mol ⁻¹]
<i>n</i> -Hexan	P	155,7	81,6	86,2	24,8	-71.900
2,2-Dimethylpentan	P	174,6	77,1	100,2	92,8	-88.500
Methylcyclopentan	N	161,3	56,2	84,2	91,3	-45.900
1-Hexen	O	146,3	72,2	84,2	83,0	-17.900
1-M-Cyclopenten	O	158,4	48,7	82,1	>100	
4-M-Cyclopenten	O	167,4	48,8	82,1	>100	
Benzol	A	176,2	28,4	78,1	100	-35.700

P ... Paraffin, O ... Olefin, N ... Naphten, A ... Aromat, RON ... Research Octane Number

In Tabelle 2.4 repräsentieren 4 individuelle chemische Klassen – Paraffine, eine naphthenische Komponente, Olefine und eine aromatische Verbindung – die gewählte Pseudokomponente. Die durchschnittlichen berechneten Stoffeigenschaften der dargestellten Pseudokomponente können natürlich die den jeweiligen Realkomponenten entsprechenden Stoffeigenschaften nicht repräsentieren. Aufgrund dessen kann z. B. die Information einer Oktan-Zahl, die sehr stark von der Komponentenklasse als auch von Isomerstrukturen abhängt, nicht durch eine Pseudokomponente dargestellt werden⁸.

Berechnung von Raffinerie-Reaktoren auf Basis von Pseudokomponenten

Es ist offensichtlich, dass der Ansatz auf Basis von Pseudokomponenten bei der Charakterisierung von Stromzusammensetzungen keine Unterscheidung im Sinn von chemischen Klassen und Kohlenwasserstoff-Isomere ermöglicht. Die in Raffinerie-Reaktoren, Öfen, etc. stattfindenden katalytischen und thermischen Reaktionen sind jedoch stark beeinflusst durch die chemischen Klassen und Isomerstrukturen des Einsatzes.

KAES führt in *”Refinery Process Modeling – A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes”* [54] an, dass geradkettige, unverzweigte Kohlenwasserstoffe leichter zu *cracken* sind als stark verzweigte Strukturen⁹. Paraffine sind leichter zu *cracken* als Ringstrukturen wie Naphthene und Aromaten. Ungesättigte Verbindungen wie Olefine und aromatische Ringstrukturen können innerhalb von *hydrocracking*- bzw. *hydrotreating*-Reaktoren mit Wasserstoff gesättigt werden [54].

KAES beschreibt in *”Refinery Process Modeling – A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes”* [54] auch das Problem der Berechnung der Reaktionswärme. Klassische Reaktor-Kalkulationen berechnen die Standard-Reaktionswärme als Differenz der Summe der Bildungswärmen

⁸**Anmerkung:** KAES berichtet von einer starken Paraffin-Ausrichtung bei der Berechnung der Stoffeigenschaften einer Pseudokomponente. Die aus allgemein zugänglicher Literatur stammenden Korrelationen zur Berechnung der Stoffeigenschaften von Pseudokomponenten sind sehr stark auf Paraffine ausgerichtet, da viele der in die Entwicklung der Korrelationen eingeflossenen Daten für Paraffine vermessen wurden.

Fazit: Aufgrund oben beschriebener Tatsache ist es nicht verwunderlich bzw. ist zu erwarten, dass die Berechnung der Stoffeigenschaften der Pseudokomponenten für einen Stoffstrom reich an Paraffine genauere Werte liefert als für einen Stoffstrom reich an ringförmigen oder ungesättigten Verbindungen [54].

⁹**Anmerkung:** Am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umweltechnik, Technische Universität Graz wurden diesbezüglich gegenteilige Erfahrungen gemacht – stark verzweigte Strukturen wurden leichter gespalten als unverzweigte Strukturen [110].

der Produkte bzw. der Reaktanden. Eine genaue Berechnung der Bildungswärmen von Pseudokomponenten ist nicht möglich, da Pseudokomponenten wiederum eine Mischung reiner Komponenten unterschiedlichster Klassen und Strukturen darstellen. Tabelle 2.4 zeigt die starke Abhängigkeit der Bildungswärmen von Kohlenwasserstoffen von deren chemischer Klasse [54].

Vorhersage bzw. Berechnung weiterer analysierter Stoffdaten

Neben den bereits erwähnten Schwierigkeiten bei der Vorhersage bzw. Berechnung der im Labor durchgeführten Destillationen, hier speziell des Siedeanfangs- bzw. Siedeendpunkts (*initial* bzw. *end point temperatures*), seien in diesem Unterkapitel die Beschreibung weiterer analysierter Kenngrößen durch Pseudokomponenten beschrieben. Die zuvor diskutierte, durch den Ansatz der Pseudokomponenten nicht mögliche Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Stoffströmen beeinflusst auch die nachstehend angeführten Stoffeigenschaften, die sehr stark von chemischen Klassen und Strukturen abhängen [54].

- Octan-Zahl

Wie aus Tabelle 2.4 ersichtlich ist, kann durch den Ansatz der Pseudokomponenten keine genaue Berechnung der Octan-Zahl stattfinden. Die Octan-Zahl hängt nicht nur von der chemischen Art der Komponenten ab, sondern auch von deren Isomer-Strukturen. Zum Beispiel besitzt *n*-Heptan eine Octan-Zahl von 0. Die restlichen Paraffine mit 7 Kohlenstoff-Atome haben folgende Octan-Zahlen:

2-Methylhexan	42,4
3-Methylhexan	52
2,4-Dimethylpentan	92,8

Zusätzlich zu dieser Anomalie bedingt durch Kohlenwasserstoff-Klassen und Strukturen ergeben sich synergistische Effekte für die Octan-Zahl bei der Mischung unterschiedlicher Klassen an Kohlenwasserstoffe. So weist z. B. eine Mischung aus Olefinen mit Aromaten eine deutlich höhere Octan-Zahl auf als die Werte der jeweiligen reinen Olefine.

- Stockpunkt, Trübungspunkt (*Pour Point*, *Cloud Point*)

Diese beiden Stoffeigenschaften sind ein Maß für den Anteil an Wachsen in Rohöl bzw. Rohölfractionen. Wachse sind hauptsächlich Paraffine mit

langen Seitenketten bzw. lange paraffinische Seitenketten an anderen Kohlenwasserstoff-Strukturen angelagert. Die Unterteilung der wahren Siedekurve bei der Generierung von Pseudokomponenten beträgt im Temperaturbereich der Wachse 50 bis 100 °F (27,8 – 55,6 °C, siehe dazu auch Tabelle 2.1). Damit sind die Wachs-Eigenschaften innerhalb einer solchen Pseudokomponente gut "versteckt".

- Viskosität

Die Berechnung von Viskositäten auf Basis von Pseudokomponenten stellt laut KAES die grösste Schwierigkeit für diesen Ansatz dar. KAES berichtet in "*Refinery Process Modeling – A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes*" [54] in Hinblick auf die Korrelierung von tatsächlichen Viskositäten vom "Erzfeind" des Ansatzes der Pseudokomponenten. Viele der aus der Literatur zugänglichen Zusammenhänge basieren auf Reinstoffdaten, damit sind Viskositäten von Vielstoffgemischen wie Rohöl bzw. Rohölfraktionen schwierig zu korrelieren. Einige frühe Ansätze wie der nach WATSON et al. in "*Characterization of Petroleum Fractions*" [111] aus dem Jahr 1935 sind nach wie vor Stand der Technik.

Auch in Bezug auf die Viskosität ist der bestimmende Faktor die chemische Zusammensetzung. Paraffine haben höhere Viskositäten als Aromaten im selben Temperaturbereich. KAES berichtet von Raffinerieprozessen für Schmieröle, die bevorzugte chemische Klassen an Kohlenwasserstoffen extrahieren, um den Schmierölen ein eigenes Viskositäts/Temperatur-Verhältnis aufzuprägen.

Die auf Basis von Simulationsprogrammen berechneten Viskositäten liegen in der Größenordnung der Genauigkeit für leichte Öle wie Diesel, Benzin und Kerosin. Berechnete Viskositäten für schwerersiedende Produkte bzw. für Rohöl sind sehr ungenau und laut KAES damit keine Basis für Prozessauslegungen bzw. Entscheidungsfindungen. Nachdem auch qualitative Analysen höhersiedender Stoffströme praktisch nicht verfügbar sind, bevorzugt KAES in diesem Zusammenhang – wo vorhanden – im Labor gemessene Viskositäten der jeweiligen Produktströme gegenüber den jeweiligen berechneten Werten.

- Flammpunkt (*Flash Point*)

Der Flammpunkt ist ein Mass für die flüchtigen Komponenten in einem Mittel-Destillat auf Rohölbasis und beschreibt damit generell die Tendenz eines Kohlenwasserstoff-Gemisches ein mit Luft entflammbares Gemisch zu bilden. Daher ist die Genauigkeit der Berechnung abhängig von der vorhergesagten Löslichkeit leichter Kohlenwasserstoffe in den Kohlenwasserstoffen eines

Mittel-Destillats. Zahlreiche Ansätze wurden entwickelt, um Flammpunkte für Rohöl-Destillate zu korrelieren. Alle Ansätze verwenden die ASTM D 86 10 Prozent-Destillationstemperatur als Korrelations-Parameter. Tests zur Bestimmung von Flammpunkten haben eine limitierte Genauigkeit aufgrund ihrer Methodik, auch bei Annahme einer perfekten Beprobungstechnik. Daher ist ein berechneter Flammpunkt innerhalb von ± 10 bis 15 °F ($5,6$ – $8,3$ °C) verglichen mit Labortests der Genauigkeit entsprechend.

WAUQUIER berichtet in "Petroleum Refining, Vol. 1, Crude Oil – Petroleum Products – Process Flowsheets" von einer Genauigkeit für die Relation von API von ca. 5 °C [112].

- Dampfdruck, *Reid Vapor Pressure (RVP)*¹⁰

Reale Komponenten aus der chromatographischen Analyse des Rohöls, die sogenannten Rohölgase bzw. *light ends*, üben den grössten Einfluss auf den Dampfdruck und den *Reid Vapor Pressure* aus. Kohlenwasserstoffe mit 5 bzw. weniger C-Atome sind nahezu alleine für den Dampfdruck eines Kohlenwasserstoff-Stroms verantwortlich. Aus diesem Grund weist KAES auf die Wichtigkeit chromatographischer Daten zur Charakterisierung der leichten Komponenten in Rohölströmen hin, da die Beschreibung auf Basis der ASTM D 86 Destillationskurve inadequat für die Generierung von Pseudokomponenten im entsprechenden Bereich $< C_5$ ist. Da die Destillation nach ASTM D 86 keine Kohlenwasserstoffe unterhalb des spezifizierten Temperaturbereichs von 32 - 40 °F (0 – $4,5$ °C) kondensiert, können auch auf Basis der ASTM D 86 Destillationskurve generierte Pseudokomponenten die leichten Komponenten – die wie beschrieben den grössten Einfluss auf den Dampfdruck ausüben – nicht wiedergeben.

- Cetan-Zahl

Die Cetan-Zahl (CZ) korreliert mit der Dichte nach API und dem mittleren Siedepunkt eines Stoffstroms auf Kohlenwasserstoffbasis (ergibt nach ASTM D 976 "Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels" [114] den sogenannten Cetan-Index CI) und wird nach einer Standardgleichung¹¹ berechnet. Nachdem die Dichte nach API und der mittlere Siedepunkt durch den Ansatz der Pseudokomponenten genau wiedergegeben werden kann, berichtet KAES von einer guten Genauigkeit der berechneten Cetan-Zahl.

¹⁰Dampfdruck nach REID: absoluter Dampfdruck bei $37,8$ °C (100 °F) von Rohöl bzw. Rohölfraktionen mit Siedebeginn > 0 °C nach ASTM D 323 "Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method)" [113].

¹¹ $CZ = 5,28 + 0,371 \cdot CI + 0,0112 \cdot CI^2$ [56]

2.1.5 *Lumping* bzw. *Delumping*

*lumping*¹² bezieht sich auf das Zusammenfassen von mehreren Komponenten in eine Pseudokomponente um die Gesamtzahl an Komponenten zu reduzieren [115]. Ziel dieser Prozedur ist nach LEIBOVICI die Reduzierung der Anzahl der thermodynamischen Berechnungen [116]. Wird jedoch im Zuge der Verarbeitung des Vielstoffgemisches wiederum die genaue Zusammensetzung benötigt, erfolgt die Rückführung auf die ursprüngliche Zusammensetzung durch das sogenannte *delumping* [115, 117].

lumping kann direkt aus einer TBP Kurve wie in Abbildung 2.2 bzw. 2.3 erfolgen oder aber auf Basis einer chromatographischen Analyse durchgeführt werden. Die aus "Thermodynamics – Applications in Chemical Engineering and the Petroleum Industry" [87] stammenden Abbildungen 2.6 bis 2.8 zeigen verschiedene Wege des *lumping* der durch eine Gaschromatographie analysierten Kohlenwasserstoffe im Bereich von *n*-Nonan bis *n*-Decan.

Der einfachste *lump*, dargestellt in Abbildung 2.6, vereint alle Kohlenwasserstoffe in einer einzelnen Pseudokomponente.

Abbildung 2.7 zeigt einen auf Basis der Anzahl der Kohlenstoffatome erzeugten *lump* und damit eine unterschiedliche Zusammenfassung der Komponenten im Vergleich zu Abbildung 2.6.

Unter Berücksichtigung der chemischen Klasse der C₁₀-Verbindungen ergibt sich ein beträchtlicher Anstieg der Anzahl an Pseudokomponenten (Abbildung 2.8).

Auf die unterschiedlichen Möglichkeiten der Zusammenführung (*lumping*) bzw. Zerlegung (*delumping*) von Komponenten wird in dieser Arbeit nicht eingegangen. Der Leser sei auf weiterführende Literatur zum Thema *lumping* bzw. *delumping* von Pseudokomponenten von LEIBOVICI et al. [115–120] verwiesen.

2.1.6 Stand der Technik der Charakterisierung mittels Pseudokomponenten

Der Beginn der Entwicklung der Pseudokomponenten geht – wie schon beschrieben – zurück in die 30er-Jahre des vorigen Jahrhunderts. Die erste

¹²*lump* = engl. die Masse, der Klumpen.

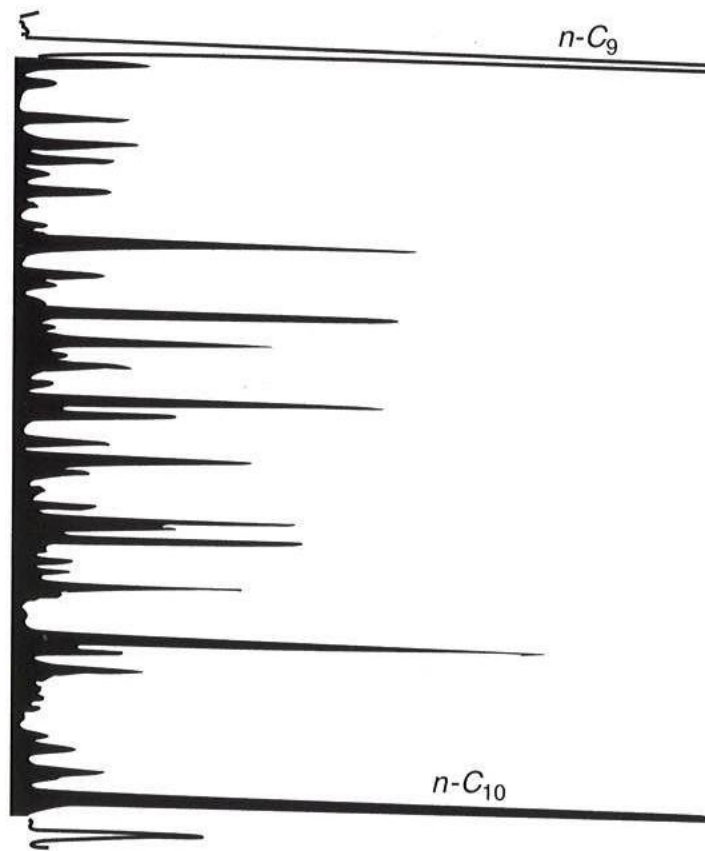


Abbildung 2.6 – Gaschromatograph-Analyse einer Kohlenwasserstoff-Fraktion von n -Nonan bis n -Decan [87]

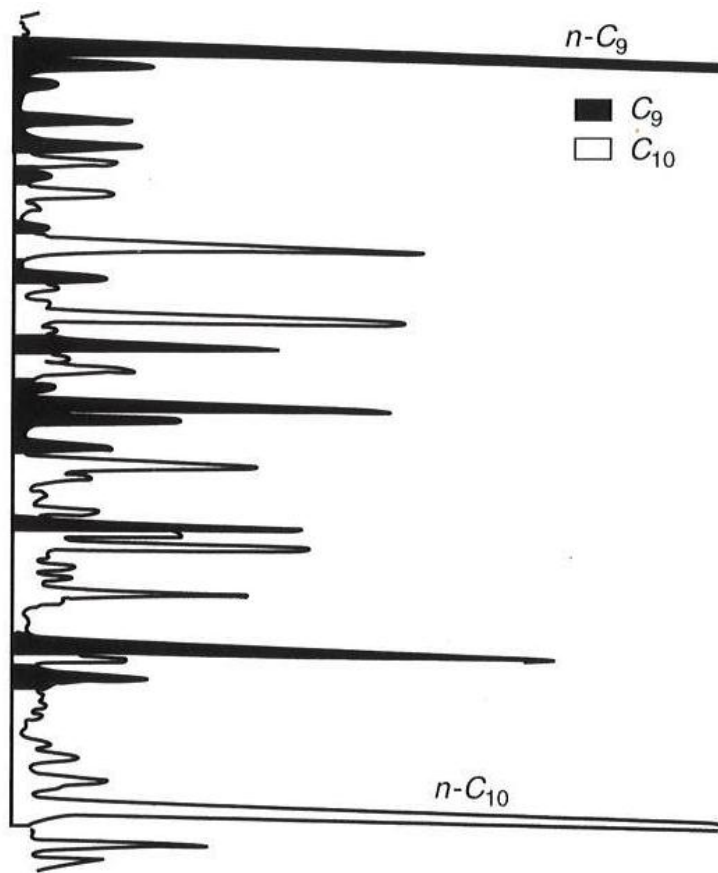


Abbildung 2.7 – Kohlenwasserstoff-Fraktion von *n*-Nonan bis *n*-Decan, Einteilung aufgrund der Anzahl der Kohlenstoffatome [87]

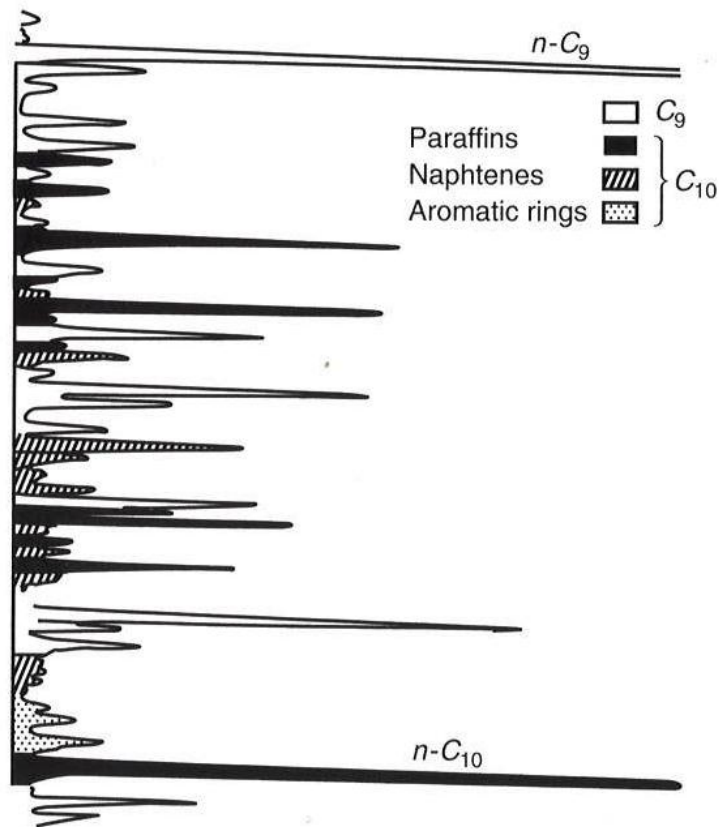


Abbildung 2.8 – Kohlenwasserstoff-Fraktion von n -Nonan bis n -Decan, Einteilung der C_{10} -Kohlenwasserstoffe aufgrund der chemischen Klasse [87]

EDV-Anwendung des Konzepts 1969 durch HARIU und SAGE [85] stellte – aus Sicht der Erdöltechnologie – einen bedeutenden Schritt zur Charakterisierung von Vielstoffgemischen dar, blieb jedoch bis heute in seiner Grundidee im Prinzip unverändert, nämlich die Darstellung eines Vielstoffgemisches auf Basis fiktiver Komponenten durchzuführen. Jedoch erfuhren die im Hintergrund der Methode verwendeten Korrelationen zur Beschreibung thermophysikalischer bzw. thermodynamischer Stoffeigenschaften im Laufe der letzten Jahrzehnte stetige Weiterentwicklung.

Ein mit der Entwicklung eines Großteils dieser Korrelationen verbundener Name ist jener von M. R. RIAZI, Professor am *Chemical Engineering Department* an der *Kuwait University*. Um einerseits den Umfang dieser Arbeit nicht zu sprengen und andererseits der eigentlichen Zielsetzung, der Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis **realer** Komponenten, gerecht zu werden, sei von einer detaillierten Beschreibung der Vielzahl an Korrelationen [88, 90, 99, 101, 104, 106, 107, 121–127] abgesehen. Stattdessen wird der Leser auf das Buch von M. R. RIAZI mit dem Titel *“Characterization and Properties of Petroleum Fractions”* [19] verwiesen.

2.1.7 Schlussfolgerung

In der Vergangenheit wurde großer Aufwand betrieben, um die Berechnung grundlegender Stoffeigenschaften von Pseudokomponenten zu verbessern anstatt die Entwicklung neuer Ansätze zur Beschreibung von komplexen Vielstoffgemischen zu forcieren. Die Anwendung von Pseudokomponenten beinhaltet Nachteile, deren Ursachen in der Natur der Methode liegen. Da die chemische Struktur der Mischung nicht berücksichtigt wird, ist eine Berechnung chemischer Reaktionen mit Pseudokomponenten nicht möglich. Methoden zur Bestimmung der Eigenschaften liefern – abgesehen von definierten ”Pseudosiedepunkten”, den NBPs – nur in bestimmten Bereichen verlässliche Werte, darüber hinaus – aufgrund limitierter Gültigkeitsbereiche der Korrelationen – große Abweichungen (siehe z. B. TWU (1984) [105], ALADWANI (2005) [107], SCHNEIDER (1998) [100]). Zusätzlich enthält die Methode keine Information über die Molekülstruktur und ist damit nicht anwendbar auf Gruppenbeitragsmethoden wie z. B. UNIFAC [66] bzw. Aktivitätskoeffizientenmodelle wie z. B. NRTL. Wichtige Informationen über den chemischen Charakter (z. B. Anteil der Paraffine, Naphthene und Aromaten) gehen verloren [83, 128].

Nichtsdestotrotz stellt die Methode auf Basis von Pseudokomponenten aufgrund ihrer durchwegs unkomplizierten Anwendbarkeit in derzeitigen Si-

mulationsprogrammen einen – hinsichtlich der Beschreibung von Vielstoffgemischen – gewissermaßen exklusiven Ansatz dar, der eine Bilanzierung von komplexen Vielstoffgemischen wie Rohöl im verfahrenstechnischen Kontext erlaubt.

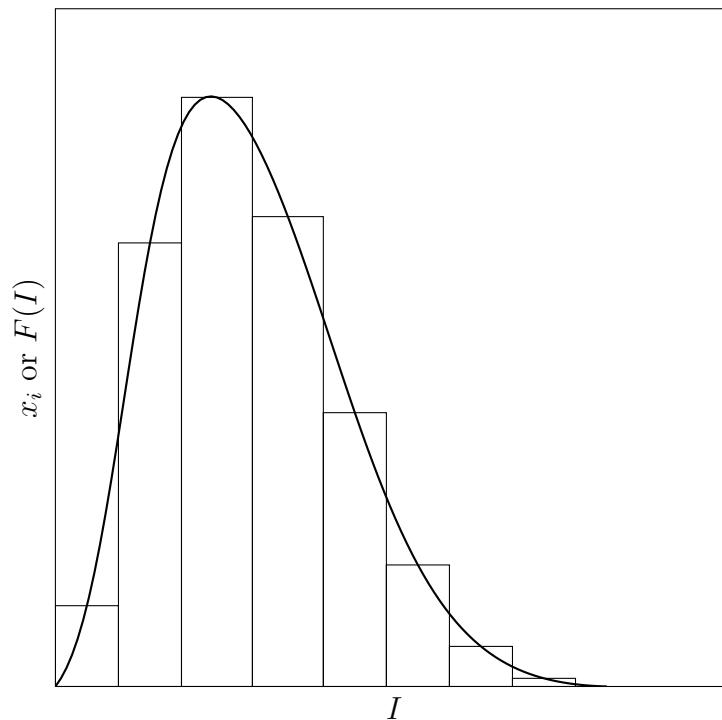


Abbildung 2.9 – Darstellung eines Vielstoffgemisches durch eine Verteilungsfunktion bzw. durch eine finite Anzahl an Pseudokomponenten. [87]

2.2 Die kontinuierliche Thermodynamik

2.2.1 Grundlagen

Ist eine bestimmte Stoffeigenschaft I chemischer Komponenten in einem Vielstoffgemisch stetig verteilt (z. B. Siedetemperaturen, Anzahl an C-Atomen, Molekulargewicht), kann eine Verteilungsfunktion $F(I)$ definiert werden. Das Produkt $F(I)\Delta I$ repräsentiert demnach den Fraktionsanteil einer Spezies, deren Stoffeigenschaft I zwischen $I - \Delta I/2$ und $I + \Delta I/2$ liegt.

Abbildung 2.9 zeigt einerseits die diskrete Darstellung durch eine finite Zahl an Pseudokomponenten und andererseits die kontinuierliche Darstellung anhand einer Verteilungskurve.

Die Auswahl der Funktion $F(I)$ erfolgt mit dem Ziel einer bestmöglichen Beschreibung der vorhandenen Analyse des Vielstoffgemisches. In diesem Fall kann die Funktion durch Ableitung der TBP Kurve (RÄTZSCH und KEHLEN (1982) in *„Kontinuierliche Thermodynamik von Vielstoffgemischen“* [129]) erhalten werden. Es ist notwendig, dass die Funktion sich für eine mathema-

tische Behandlung eignet, daher muss für die Funktion der Zusammenhang in Gleichung 2.8 erfüllt sein.

$$\int_I F(I) dI = 1 \quad (2.8)$$

Gleichung 2.8 angeschrieben in Form des klassischen Zusammenhangs für Molanteile zeigt Gleichung 2.9.

$$\sum z_i = 1 \quad (2.9)$$

Die Verteilungsfunktion wird zur Beschreibung jeder extensiven Eigenschaft verwendet. VIDAL führt als Beispiel das Volumen eines Ein-Phasen-Systems an, in dem N_t die Gesamtmolmenge darstellt [87].

$$V = N_t \mathcal{V}(T, P, z_1, z_2, \dots, z_n) \quad (2.10)$$

Gleichung 2.10 gilt wiederum für eine diskrete Mischung, Gleichung 2.11 für die Anwendung der kontinuierlichen Thermodynamik.

$$V = N_t \mathcal{V}(T, P, F(I)) \quad (2.11)$$

\mathcal{V} ist eine Funktion der Temperatur, des Drucks, der Verteilungsvariablen I , meistens aber der Verteilungsfunktion F . \mathcal{V} ist eine Zustandsgleichung, explizit als Volumen dargestellt. VIDAL zeigt in "*Thermodynamics – Applications in Chemical Engineering and the Petroleum Industry*" [87] die Korrespondenz der Gleichungen 2.12 und 2.13 im Fall einer idealen Mischung.

$$V = N_t \sum z_i v_i^*(T, P) \quad (2.12)$$

$$V = N_t \int_I F(I) v^*(T, P, I) dI \quad (2.13)$$

In Gleichung 2.12 stellt $v_i^*(T, P)$ das molare Volumen der Komponente i dar, während $v^*(T, P, I)$ die Verbindung des molaren Volumens mit der Verteilungsvariable herstellt.

Dieses Beispiel zeigt die Bedingungen bei der Anwendung des Konzepts der kontinuierlichen Thermodynamik:

- Auswahl einer Verteilungsvariablen I und der zugehörigen Funktion $F(I)$
- Festlegung einer charakteristischen Funktion (z. B. Zustandsgleichung), die abhängig ist von zwei Variablen (T und P , T und V) als auch von der Verteilungsvariable I und der Verteilungsfunktion, die die Zusammensetzung ersetzt

2.2.2 Stand der kontinuierlichen Thermodynamik

Basis des Konzepts der kontinuierlichen Thermodynamik ist, dass die vorhandene Vielzahl an Komponenten in einem Stoffgemisch als kontinuierliche Verteilung angesehen werden kann (z. B. RÄTZSCH und KEHLEN (1982) [129] bzw. RÄTZSCH und KEHLEN (1983) [130], PRAUSNITZ (1983) [131] COTTERMAN et al. (1985) [132] und KEHLEN et al. (1985) [133]).

RÄTZSCH und KEHLEN (1982) gehen in *"Kontinuierliche Thermodynamik von Vielstoffgemischen"* [129] auf die Anwendung der kontinuierlichen Thermodynamik im Bereich der destillativen Trennung von Erdöl ein. Als Stoffcharakterisierungsparameter wird die Siedetemperatur herangezogen. Die Verteilungsfunktion wird aus der zur Charakterisierung von Erdölfraktionen üblicherweise benutzten wahren Siedekurve (True Boiling Point) erhalten. Diese Kurve stellt bei Betrachtung der Siedetemperatur eine integrale Verteilungsfunktion dar. Bei Vorgabe einer bestimmten Siedetemperatur T entspricht der Anteil der bereits destillierten Menge dem Bruchteil aller Komponenten mit Siedetemperaturen, die kleiner als der vorgegebene Siedetemperatur-Wert sind. Durch Differentiation nach der Siedetemperatur ergibt sich die differentielle Verteilungsfunktion, deren Extremum dem Wendepunkt der Ausgangskurve, also der wahren Siedekurve, entspricht (siehe Abbildung 2.10).

RÄTZSCH und KEHLEN verwenden die so erhaltene Verteilungskurve zur Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts. Dabei wird die Verteilungsfunktion in der Flüssig- als auch Dampfphase in Form von GAUSSschen Glockenkurven dargestellt. Zusammengefasst erfolgt die Überführung der chemischen Thermodynamik in eine kontinuierliche Thermodynamik durch das Ersetzen der Molenbrüche individueller Komponenten durch eine kontinuierliche Verteilungsfunktion.

RÄTZSCH et al. (1989) beschäftigten sich in *"Computer Simulation of complex Multicomponent Hydrocarbon Distillation by Continuous Thermodynamics"* [134] erstmals mit der Computer-Simulation der Destillation eines Vielstoffgemisches an Kohlenwasserstoffen auf Basis der kontinuierlichen

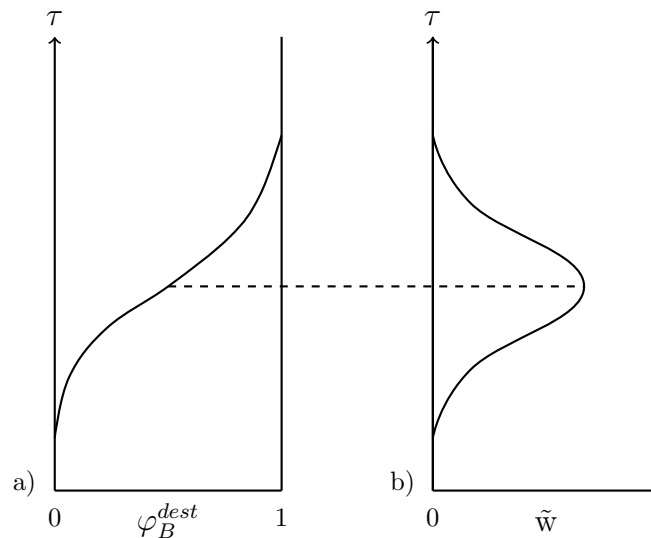


Abbildung 2.10 – Zusammenhang zwischen wahrer Siedekurve (a) und Verteilungsfunktion (b) [129]

Thermodynamik (KEHLEN und RÄTZSCH (1987), "*Complex Multicomponent Distillation Calculations by Continuous Thermodynamics*" [135]). Dazu wurde von KEHLEN und RÄTZSCH ein Computer-Programm entwickelt, das in seinem Aufwand circa die Hälfte verglichen mit dem Ansatz der Pseudokomponenten betrug. Die Auswirkungen der Änderung der Einsatz-Eigenschaften, der Änderung der Kolonnenkonstruktion sowie die der Betriebsbedingungen wurden untersucht. Dabei fiel auf, dass das Realverhalten der Flüssigphase als auch die Enthalpie-Bilanz keinen großen Einfluss auf die berechnete Temperatur und die Verteilungsfunktion haben. KEHLEN und RÄTZSCH sprachen deßhalb von der Möglichkeit, das Problem der Temperaturen und Verteilungsfunktionen auf den einzelnen Stufen von den Problemen der Flüsse auf den Stufen zu trennen. In diesem Fall verringert sich der Aufwand der Simulation auf ein Drittel.

KOKAL et al. (1993) gehen in "*Phase Equilibria of Crude Oils Using the Continuous Thermodynamics Approach*" [136] auf die Anwendung der kontinuierlichen Thermodynamik bei Leicht- und Schweröl-Systemen ein. Thermodynamisches Modell ist die Zustandsgleichung nach PENG-ROBINSON [73]. Die Zusammensetzung der Komponenten mit großem Molekulargewicht wird durch eine kontinuierliche Verteilungsfunktion einer charakteristischen Größe wie z. B. dem Molekulargewicht oder der Siedetemperatur, beschrieben. KOKAL et al. berichten, dass semi-infinite Verteilungsfunktionen wie die Γ -

Funktion nicht für alle Berechnungen angewandt werden können (z. B. Bestimmung des Taupunkts).

PARK und KIM (1993) verfolgten in *"Continuous Thermodynamics of Phase Equilibria using the Beta Distribution Function and an Equation of State"* [137] die Berechnung von Phasengleichgewichten von Vielstoffgemischen durch Charakterisierung solcher Mischungen als Ansammlung diskreter Komponenten. Die kontinuierliche Verteilung dieser Komponenten wurde durch eine β -Funktion repräsentiert. Die Berechnungen erfolgten auf Basis der kontinuierlichen Thermodynamik und der Zustandsgleichung nach SOAVE-REDLICH-KWONG [72]. Vergleiche erfolgten mit der Methode der Pseudokomponenten bzw. einem Verteilungs-Ansatz auf Basis einer Γ -Funktion. Die Ergebnisse der Kombination kontinuierliche Thermodynamik und β -Funktion zeigten eine bessere Vorhersage der Phasengleichgewichte und eine kürzere Berechnungszeit verglichen mit dem Ansatz der Pseudokomponenten. PARK und KIM führten die besseren Ergebnisse ihrer Berechnungen auf die Flexibilität der Beschreibung der Verteilung durch eine β -Funktion zurück.

KEHLEN und BROWARZIK (1994) diskutieren in *"Kontinuierliche Thermodynamik - ein Weg zur Behandlung komplexer Vielstoffgemische"* [138] unterschiedlichste Anwendungsmöglichkeiten der kontinuierlichen Thermodynamik, vor allem auf dem Gebiet des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts von Erdölfractionen bis hin zur Berechnung von Destillationskolonnen. KEHLEN und BROWARZIK gehen vor allem auf den Unterschied zwischen der Charakterisierung von Vielstoffgemischen durch den Pseudokomponenten-Ansatz und der kontinuierlichen Thermodynamik ein. Die Generierung von Pseudokomponenten erfolgt durch die willkürliche Aufteilung der Fläche unter der Verteilungsfunktion in Abbildung 2.9 in eine mehr oder minder große Anzahl von Streifen. Zur Unterstreichung der Willkürlichkeit dieses Ansatzes und als Beitrag zur Stärkung des Ansatzes der kontinuierlichen Thermodynamik führen KEHLEN und BROWARZIK das frei übersetzte Zitat von ERBAR, J. H. an:

*Die Zerlegung einer Analyse auf Basis der wahren Siedekurve in für Computer-Programme verwendbare Pseudokomponenten gleicht mehr einer Kunst als einer Wissenschaft.*¹³

¹³ERBAR, J. H., in BEHAR, E., Vortrag, XVIII. Chemical Engineering Fundamentals Congress: The Use of Computers in Chemical Engineering, Abb.10, Taormina/Italien, April 1987.

MANAFI et al. (1997) gingen in ihrer Berechnungsmethode für das Phasenverhalten von Erdöl in *"Phase behavior prediction of petroleum fluids with minimum characterization data"* [139] von einem Minimum an zu Verfügung stehenden Charakterisierungs- bzw. Analysedaten aus. Ihre Methode basiert auf der Kombination eines diskreten thermodynamischen Systems für die leichten Komponenten - die sogenannten Light Ends bzw. Rohölgase/Leichtfraktion - und einer kontinuierlichen thermodynamischen Charakterisierung der schwereren Anteile im Rohöl. Bei der Berechnung des Phasegleichgewichts betrachten MANAFI et al. die ersten 8 Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Propan, *i*-Butan, *n*-Butan, *i*-Pentan, *n*-Pentan und *n*-Hexan) als die diskreten Komponenten und Kohlenwasserstoffe schwerer als Hexan als die kontinuierliche Plus-Fraktion. Die wichtigsten Merkmale ihres Modells charakterisieren MANAFI et al. wie folgt:

- Spezifizierung der Leichtfraktion durch eine finite Anzahl diskreter Komponenten mit bekannten Charakterisierungsparametern
- Charakterisierung der sogenannten Plus-Fraktion (schwerer Anteil des Rohöls) durch eine kontinuierliche Verteilungsfunktion des Molekulargewichts und dem mittleren Molekulargewicht, der mittleren Siedetemperatur und der mittleren spezifischen Dichte als Eingangswerte
- Eine Charakterisierung der im Rohöl eventuell vorhandenen chemischen Komponenten-Klassen (PIONA-Zahl¹⁴) ist im Modell nicht notwendig
- Die Anwendbarkeit des Modells auf jede Zustandsgleichung und jede Mischungs- bzw. Kombinationsregel ist gegeben

MANAFI et al. führen die Tatsache, dass die in dieses Modell eingehenden Daten die meistens üblichen und die am einfachsten zu vermessenden Charakterisierungsdaten von Rohöl sind, als Vorteil dieser Methode an.

VAKILI-NEZHAAD et al. (2001) basieren in *"Continuous thermodynamics of petroleum fluids fractions"* [140] ihre Methode zur Berechnung von Dampfdrücken von Mischungen nicht bekannter Zusammensetzung ebenfalls auf dem Ansatz der kontinuierlichen Thermodynamik. Die Validierung dieser Arbeit, basierend auf den einfachen und vielseitigen Verteilungsfunktionen nach RIAZI (1989) bzw. RIAZI (1997) [141, 142] (2-Parameter-Verteilungsmodell

¹⁴Anteile der Paraffine, Isoparaffine, Olefine, Naphthene und Aromaten in einem Vielstoffgemisch auf Kohlenwasserstoff-Basis

für verschiedene Eigenschaften schwerer Kohlenwasserstoff-Fractionen), erfolgt anhand experimenteller Daten eines Rohöls als auch anhand von Daten einer sehr detaillierten wahren Siedekurve eines Schmieröls. Durch Anwendung der Kombination aus der TROUTONSchen Regel mit der Gleichung nach CLAUDIUS-CLAPEYRON in der ANTOINE-Gleichung erfolgte die Entwicklung einer kontinuierlichen Version des RAOULTSchen Gesetzes. Die Verbesserung der Modellierung bzw. Berechnung dieser idealen kontinuierlichen Mischung basierte dabei auf der Modellierung des nicht-idealen Verhaltens solcher Mischungen durch Einführung einer kontinuierlichen Version an UNIFAC-Aktivitätskoeffizienten.

SANCHEZ et al. (2007) analysierten in *"Comparison of Probability Distribution Functions for Fitting Distillation Curves of Petroleum"* [143] die Fit-Fähigkeit von 25 Verteilungsfunktionen für Destillationsdaten von Rohöl-Fractionen. Es wurde eine Rangliste auf Basis einer statistischen Analyse der verschiedenen Fit-Funktionen erstellt. Der dazu verwendete Datensatz umfasste 137 Destillationskurven (1.474 Destillations-Datenpunkte). Primäre Aussage der Arbeit von SANCHEZ et al. ist:

Verteilungsfunktionen mit 4 Parametern zeigen bessere Fit-Fähigkeiten als jene mit 3 Parametern, 2-Parameterfunktionen sind für das Angleichen an Destillationsdaten nicht wirkungsvoll.

Laut SANCHEZ et al. fanden sich 3 Funktionen hinsichtlich ihrer Fit-Qualität in Bezug auf die Beschreibung von Destillationsdaten (WEIBULL, WEIBULL extreme und KUMARASWAMY). Berücksichtigt wurde neben der Reihung auch die beanspruchte Rechenzeit. SANCHEZ et al. berichten für diese 3 Funktionen von Standardabweichungen kleiner 1 %, Korrelationskoeffizienten grösser 0,999 und einer zufälligen Fehlerverteilung ohne erkennbarer Tendenz.

Der Vollständigkeit halber seien noch die Arbeiten von BRIESEN und MARQUARDT [144–147] angeführt. Sie bedienten sich ebenfalls der Verteilungsfunktionen. Aufgrund der hohen Dimensionalität im Zuge der Beschreibung von Vielstoff-Prozessen erfolgte in den zitierten Arbeiten die Vorstellung brauchbarer Techniken zur Reduzierung der Modellgröße, um die numerische Lösung von Systemen mit vielen Komponenten zu bewerkstelligen. BRIESEN und MARQUARDT (2000) zeigten in *"Adaptive model reduction and simulation of thermal cracking of multicomponent hydrocarbon mixtures"* [144] am Beispiel des thermischen Crackens eines Kohlenwasserstoff-Gemisches u. a. auch die Nachteile des traditionellen Pseudokomponenten-Ansatzes zur Beschreibung von Prozessen mit Vielstoffgemischen auf. Der eingeführte Fehler bei der Verwendung von Pseudokomponenten und einer Reaktionskinetik basierend auf diesen fiktiven Komponenten sei weder ab-

schätzbar noch kontrollierbar. Die Verwendung einer kontinuierlichen Zusammensetzungs-Repräsentation der Vielstoffmischung erlaubt eine grössere Flexibilität bei der Reduzierung der Modellgröße. Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Machbarkeit einer fehler-basierenden und anpassungsfähigen Lösung eines Vielstoffgemisch-Reaktionsprozesses.

BRIESEN und MARQUARDT (2003) beschäftigen sich in *"An Adaptive Multigrid Method for Steady-State Simulation of Petroleum Mixture Separation Processes"* [145] mit einer neuen statischen Simulations-Technologie zur Trennung einer Kohlenwasserstoff-Mischung. BRIESEN und MARQUARDT weisen auf die Tatsache hin, dass die Wahl der Pseudokomponenten einen signifikanten Einfluss auf die Qualität der Phasen-Gleichgewichtsberechnungen hat. Daher verzichtete der gezeigte Simulations-Ansatz auf die Implementierung eines Modells basierend auf Einzelkomponenten-Bilanzen. BRIESEN und MARQUARDT führten als Vorteil der vorgestellten Methode an, dass die Simulation nicht auf detaillierte Charakterisierung angewiesen sei. Zusätzlich kann eine makroskopische Information, z. B. auf Basis einer Destillations-Kurve mit einfließen.

Während BRIESEN und MARQUARDT sich in *"An Adaptive Multigrid Method for Steady-State Simulation of Petroleum Mixture Separation Processes"* mehr auf den mathematischen Hintergrund und den algorithmischen Rahmen der Arbeit fokussieren – Reduzierung der Modellgröße durch die Anwendung eines Diskretisierungs-Schemas auf die kontinuierlichen Formulierungen [146] –, wird durch BRIESEN und MARQUARDT (2004) in *"New Approach to Refinery Process Simulation with Adaptive Composition Representation"* [147] die Anwendung der in den vorausgegangenen Arbeiten vorgestellten Methode am Beispiel einer Simulation einer 9-stufigen Destillationskolonne gezeigt. BRIESEN und MARQUARDT berichteten darin, dass die Tests ihres Modells am Beispiel der Destillation dem Pseudokomponenten-Ansatz hinsichtlich Genauigkeit und Effizienz überlegen seien.

Ein interessantes Detail am Rande der Arbeiten von BRIESEN und MARQUARDT beruht auf der Feststellung, dass für jede spezielle Komponente in einer kontinuierlichen Mischung der Molanteil durch Gleichung 2.14 berechnet wird.

$$\int_{\Delta I_i} F(I) dI = z_i \quad (2.14)$$

Dies erfolgt durch Integration der Verteilungsfunktion $F(I)$ über das entsprechende Intervall der charakteristischen Variable ΔI_i . Genau diese Vorgehensweise wurde bei der Generierung von Pseudokomponenten angewandt,

was ihnen den ursprünglichen Namen *Integral-Methoden* einbrachte [147].

2.2.3 Schlussfolgerung

Bevor der Ansatz der Pseudokomponenten Ende der 1960er-Jahre Popularität erlangte (HARIU und SAGE (1969), "*Crude Split Figured by Computer*" [85]), war die kontinuierliche Darstellung die vorherrschende Methode zur Charakterisierung von Vielstoffgemischen. Und obwohl die Anfänge des Konzepts der kontinuierlichen Thermodynamik in die 40er-Jahre des vorigen Jahrhunderts zurückgehen (BOWMAN (1949), "*Distillation of an Indefinite Number of Components*" [148]), wurde die kontinuierliche Thermodynamik durch die bedingte EDV-Anwendbarkeit vom Ansatz der Pseudokomponenten in den Hintergrund gedrängt.

Der Nachteil dieses Konzepts liegt in der Tatsache, dass Verteilungsfunktionen durch statistische Verteilungs-Funktionen - wie GAUSSsche Normalverteilung (z. B. KEHLEN und BROWARZIK (1994) [138]) oder Γ -Verteilung - angenähert werden. Damit können nur Verteilungen mit „passender“ Form repräsentiert werden und es erfolgt eine Einschränkung der Flexibilität der Methode und ein Verhindern der Anwendung in industriellen Prozessen [145, 147].

2.3 Die molekulare Modellierung

2.3.1 Grundlagen

HU et al. (2001, 2002) basieren ihre Charakterisierung auf einer Matrix, der *molecular type homologous series* (MTHS) Matrix, welche direkt auf verfügbaren experimentellen Daten beruht [149,150]. Moderne experimentelle Analyse-Methoden stellen Vielstoffgemische üblicherweise durch Molekulararten und deren Molekülgröße dar. Diese zwei Eigenschaften dienen als Basis einer zweidimensionalen Matrix, die den Anteil (die Durchflussmenge) der jeweiligen Molekülart und -größe beinhaltet. Die Reihen der Matrix enthalten die Größe der Moleküle, dargestellt durch die Anzahl der Kohlenstoffatome je betrachtetem Molekül. Die Spalten können jeden Molekültyp beinhalten, der in Rohöl bzw. Rohölfractionen vorkommt wie *n*-Paraffine oder *iso*-Paraffine (nP, iP), *n*-Olefine oder *iso*-Olefine (nO, iO), naphthenische Komponenten mit einem oder mehreren Ringen (N, 2N, nN), Aromaten mit verschiedener Anzahl an aromatischen Ringen (A, 2A, nA) und Komponenten mit aromatischen als auch naphthenischen Ringen (AN6, ein Aromat mit einem naphthenischem Ring bestehend aus 6 Kohlenstoffatomen).

Zusätzlich können auch Schwefel- bzw. Stickstoffkomponenten Eingang in die Matrix finden (Tabelle 2.5).

Durch Kenntnis der Molekular-Matrix eines Raffineriestroms und den damit verbundenen Informationen wie Molekül-Typ und Anzahl an Kohlenstoffatomen erfolgt die Berechnung der Stoffstrom-Eigenschaften (Abbildung 2.11).

	nP	iP	O	N	2N	3N	4N	5N+	1A	1A1N	1A2N	1A3N	1A4N	2A	2A1N	2A2N	2A3N	3A	3A1N	3A2N	4A	5A+	SI	SII	SIII	SIV	SV	SVI	NI	NII
C ₀																														
C ₁																														
C ₂																														
C ₃																														
C ₄																														
C ₅																														
⋮																														
⋮																														
⋮																														
C ₁₄																														
C ₁₅																														
C ₁₆																														
⋮																														
⋮																														
⋮																														
C ₂₄																														
C ₂₅																														
C ₂₆									x																					
⋮																														
⋮																														
⋮																														
C ₃₁																														
C ₃₂																														
C ₃₃																														
⋮																														
⋮																														
⋮																														
C ₄₃																														
C ₄₄																														
C ₄₅																														

← Spalten repräsentieren homologe Reihen

Massen- bzw. Molanteil x des Molekül- bzw. Isomerlumps

↑ Zeilen repräsentieren die C-Zahl

Schwefel- und Stickstoffkomponenten

Tabelle 2.5 – Charakterisierung von Rohöl bzw. Rohölfractionen auf Basis einer Molekular-Matrix [149, 150]

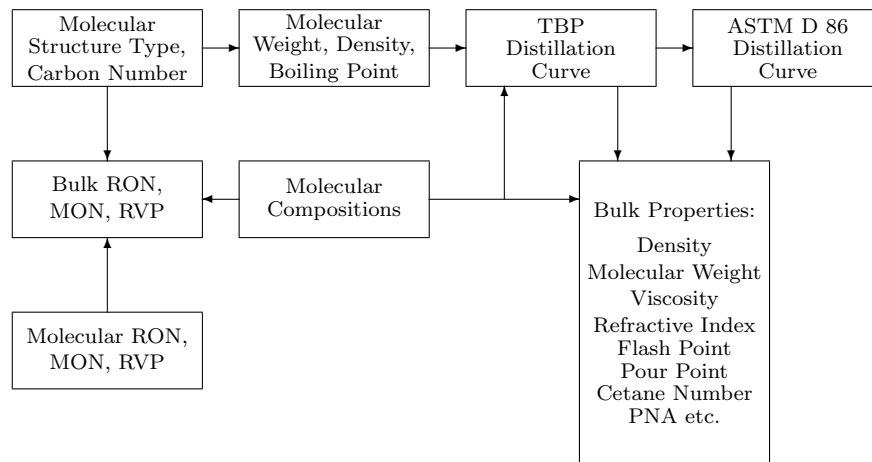


Abbildung 2.11 – Berechnungsschema für Stoffeigenschaften basierend auf der molekularen Zusammensetzung [149, 150]

Durch Verwendung von sogenannten *molecular structure-property correlations* erfolgt auf Basis vorher genannter Informationen die Berechnung fundamentaler molekularer Eigenschaften (z. B. Molmasse, Dichte und Siedepunkt). Die Moleküle werden entsprechend der Zusammensetzung gemischt und durch Aufsummieren wird eine TBP Kurve auf Volumsbasis generiert. Diese wahre Siedekurve wird mit bestehenden Korrelationen auf eine ASTM¹⁵ ASTM D 86 Destillations-Kurve umgerechnet. Auf Basis der ASTM D 86 Destillations-Kurve erfolgt die Abschätzung der Stoffeigenschaften des betrachteten Stroms (Dichte, Molmasse, Viskosität, Brechungsindex, Flammpunkt, Stockpunkt, Cetanzahl, PNA-Zahl).

2.3.2 Stand der molekularen Modellierung

BRIESEN und MARQUARDT (2004) berichten in *"New Approach to Refinery Process Simulation with Adaptive Composition Representation"* [147] von einem unabwendbaren Weg, Simulationen von Trennprozessen als auch von Reaktoren nicht nur auf Basis von zwei verschiedenen Komponenten-Systemen (ein System für die Separation bzw. ein System für Reaktoren – entspricht der derzeitigen Praxis¹⁶), sogenannten *lumps* (siehe dazu auch Kapitel 2.1.5), durchzuführen, sondern vorhandene detaillierte experimentelle Analysen direkt für eine angemessene Charakterisierung zu verwenden. Eine einheitliche Zusammensetzungs-Charakterisierung würde die Betrachtung

¹⁵*American Society for Testing and Materials*

¹⁶siehe dazu z. B. DE LA PAZ ZAVALA et al., *"An Algorithm for Pseudocompound Delumping and Lumping into Homologous Groups"* [151]

tung größerer Teile von Raffinerie-Komplexen ermöglichen, da Inkonsistenzen, die von mehrmaligen *lumping*- und *delumping*-Prozeduren innerhalb der einzelnen Grundoperationen stammen, verhindert werden. Somit würde eine einheitliche Zusammensetzungs-Charakterisierung einen erheblichen Beitrag speziell im Bereich der raffinerieweiten Optimierung liefern. Zudem würde dadurch eine konsistente Modellierung die Betrachtung integrierter Prozesse, wie zum Beispiel die einer Reaktivdestillation, ermöglichen [149, 150].

Die von HU et al. verwendete Matrix unterscheidet nicht zwischen Isomeren innerhalb eines Matrix-Eintrags. Da aber Isomere experimentell nur im niedermolekularen Bereich detektiert werden können, kann nicht von einem Nachteil bei der Charakterisierung durch diese Methode gesprochen werden [147].

AYE und ZHANG (2005) gehen zu dieser Thematik in "*A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information*" [152] auf den Beitrag jeder Molekül-Gruppe auf die Stoffeigenschaften eines Raffinerie-Stroms ein. Zur Darstellung der molekularen Information wird die MTHS Matrix verwendet. Zur Erhöhung der Genauigkeit und Anwendbarkeit der Methode werden strukturbedingte Beiträge eines jeden Isomers auf verschiedene Stoffeigenschaften wie der Octan-Zahl, dem *reid vapor pressure*, etc. berücksichtigt. Strukturierte *lumping*-Regeln finden Anwendung, um die Stoffeigenschaften jeder homologen Reihe zu erhalten [152]. Die in der von AYE und ZHANG vorgestellten Methode vorhergesagten Stoffeigenschaften im Kohlenwasserstoffbereich von Benzin sind mit einem Fehler von 5 bis 6 % behaftet.

YAN et al. (2007) erweitern in "*The Study of Molecular Modeling for Heavy Oil Thermal Cracking*" [153] die Anwendung der MTHS Matrix auf das thermische Cracken schwerer Öle. Die molekulare Information des *Heavy Oil Thermal Cracking* (HOTC) Stroms wird in Form der MTHS Matrix dargestellt. Einer durch die hohe Anzahl struktureller Isomere bedingten Komplexität einer solchen Matrix wird durch Gruppierung der schweren Moleküle in homologen Reihen entgegengewirkt. Dadurch erfolgt eine Reduzierung der Größe der MTHS Matrix.

YAN et al. führen mit Hilfe von Transformations-Korrelationen die molekulare Information in Stoffeigenschaften der schweren Öl-Stoffströme über. Die Vorhersage von Produktausbeuten bzw. die Vorhersage physikalischer Eigenschaften auf Basis einer bekannten molekularen Zusammensetzung bilden zwei Validierungsbeispiele des vorgestellten HOTC Modells.

GOMEZ-PRADO et al. (2008) beschreiben in "*Characterisation of heavy*

petroleum fractions using modified molecular-type homologous series (MTHS) representation [154] Kohlenwasserstoff-Ströme mit einem Siedepunkt von 700°C. Basis hierfür bildet eine modifizierte MTHS Matrix. Der Anteil jeder Komponente im Einsatz wird durch eine Minimierung der Abweichungen – zwischen den physikalischen Stoffstrom-Eigenschaften und den durch die Methode berechneten Eigenschaften – festgelegt. Die Berechnung der Gemischeigenschaften erfolgt durch Anwendung der KAYSchen Mischungsregel¹⁷. Der paraffinische, naphthenische und aromatische Anteil jedes Schnitts der analysierten Mischung kann damit berechnet werden.

GOMEZ-PRADO et al. validieren ihre Methode anhand von 15 olefin-freien Rohölproben aus Raffinerien der ganzen Welt. Dabei charakterisieren sie einen Siedebereich von 120 bis 615°C.

WU und ZHANG (2009, 2010) gehen in *“Molecular Management of Gasoline Streams”* [156] auf die Anwendung detaillierter molekularer Information zur Charakterisierung von Benzin ein. WU und ZHANG bauen auf der Arbeit von AYE und ZHANG auf, fügen der MTHS Matrix allerdings eine detailliertere Beschreibung molekularer Strukturen hinzu. Dies geschieht u. a. durch Einführung einer statistischen Verteilung der Kohlenstoff-Atome innerhalb einer homologen Reihe.

Um die Kapazität und Genauigkeit der durch WU und ZHANG vorgeschlagenen Methode darzustellen, erfolgt die molekulare Charakterisierung am Beispiel des Einsatzes eines katalytischen Reformers bzw. in *“Molecular Characterization of Gasoline and Diesel Streams”* [157] auch am Beispiel von Diesel.

RESASCO und CROSSLEY (2009) beziehen sich in *“Molecular Engineering Approach in the Selection of Catalytic Strategies for Upgrading of Biofuels”* [158] auf die Arbeit von AYE und ZHANG mit der Aussage, dass das Konzept des *“molecular management”* besagt, das richtige Molekül zur richtigen Zeit am richtigen Ort zum richtigen Preis zu haben [152]. Das eng verwandte Konzept des *“molecular engineering”* angewendet auf Treibstoffe impliziert eine höhere Ebene der molekularen Manipulation und zeigt damit ein zweckmäßiges Design von Molekülen mit exakten Strukturen und wohldefinierten Stoffeigenschaften. Zu diesem Zweck widmen sich RESASCO und CROSSLEY den sogenannten *molecular structure-properties*, also Stoffeigenschaften auf Basis der molekularen Struktur, die mit Hilfe von Korrelationen (QSPR - *quantitative structure property relationship*) die Berechnung von Treibstoffeigenschaften ermöglichen. RESASCO und CROSSLEY nutzen den

¹⁷ $P_{mix} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot P_i$; P_{mix} ... Stoffeigenschaft der Mischung, P_i ... Stoffeigenschaft der Reinkomponente, x_i ... Molenbruch der Reinkomponente [155]

Ansatz des "molecular engineering" zur Auswahl geeigneter katalytischer Reaktions-Strategien für das Aufwerten (*Upgrade*) von biobasierten Treibstoffen [158].

AHMAD et al. (2010) gehen in "Molecular components-based representation of petroleum fractions" [159] bzw. in "Integrated design of diesel hydro-treating processes" [160] auf die Anwendung von Gruppenbeitragsmethoden zur Abschätzung von Komponenten-Stoffeigenschaften ein. Im Gegensatz zu der Arbeit von AYE und ZHANG, deren *molecular structure-property correlations* nur für reine Kohlenwasserstoffe anwendbar sind, gelingt es AHMAD et al. durch Anwendung von Gruppenbeitragsmethoden Kohlenwasserstoffe mit Schwefel bzw. Stickstoff in die Charakterisierung mit einzubeziehen.

2.3.3 Schlussfolgerung

Für die Berechnung von Stoffeigenschaften stellt die Charakterisierung auf Basis einer Matrix brauchbare Rahmenbedingungen für die Anwendung von Gruppenbeitragsmethoden dar, nachdem jeder Eintrag in der Matrix die gleichen strukturellen Gruppen besitzt [147, 159].

Eine hohe Flexibilität in der Darstellung des zu charakterisierenden Vielstoffgemisches erfordert natürlich viele Einträge in der molekularen Matrix. Diese bedingen wiederum eine Reduzierung der Berechnungskomplexität bei der Simulation eines Trennprozesses durch Einführung eines *lumping*-Schemas zur Generierung eines Sets an Pseudokomponenten bzw. *lumps*. BRIESEN und MARQUARDT führen an dieser Stelle den Nachteil der zuvor erwähnten Inkonsistenz der Zusammensetzung in Prozesseinheiten, bedingt durch die Einführung von *lumping*- bzw. *delumping*-Schemata, an [147]. Nichtsdestotrotz kann die Generierung von Pseudokomponenten bzw. von *lumps* mit Hilfe von Mischungsregeln auf der molekularen Information beruhen. Damit basiert die molekulare Modellierung nicht nur auf der Stoffeigenschaft einer Normalsiedetemperatur – wie im Fall der Pseudokomponenten – und ist in ihrer Vorhersagefähigkeit dem System der fiktiven Pseudokomponenten auf Basis der TBP-Analyse überlegen.

2.4 Charakterisierung anhand realer Komponenten

Obwohl die Idee der Repräsentation von Erdölfraktionen durch einen Satz realer Komponenten per se nicht neu ist, wurde dieser Ansatz erst in den letzten Jahren aufgrund der gestiegenen Rechenleistung verstärkt verfolgt. Die Darstellung eines Stoffsystems anhand realer Komponenten ermöglicht die Berechnung petrochemischer Prozesse inklusive chemischer Reaktionen. Zusätzlich wird neben der Verwendung von Zustandsgleichungen auch der Einsatz von Aktivitätskoeffizientenmodellen ermöglicht. Ausgangspunkt für die Darstellung anhand realer Komponenten war der Ansatz nach HECHT et al. [161]. Dieser Ansatz beschreibt das thermodynamische Verhalten eines Kohlenwasserstoffgemisches anhand realer Komponenten. Ausgewählte Komponenten homologer Reihen werden an die wahre Siedekurve angepasst, keine zusätzlichen Eigenschaften werden berücksichtigt. In den letzten Jahren wurde diese Methode von mehreren Wissenschaftlern untersucht [128].

2.4.1 Grundlagen

Nachdem es sich bei der Arbeit von HECHT et al. *”Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffkomplexbgemischen durch Repräsentativkomponenten”* [161] aus dem Jahr 1985 um einen grundlegenden, die Basis dieser Arbeit bildenden Beitrag zur Charakterisierung von komplexen Vielstoffgemischen handelt, sei an dieser Stelle aus genannten Gründen eine umfangreichere Betrachtung dieser Arbeit zusammengefasst.

Problemstellung

HECHT et al. beschreiben im bereits erwähnten Beitrag eine Methode, welche die Charakterisierung des thermodynamischen Verhaltens komplexer Vielstoffgemische auf Kohlenwasserstoffbasis anhand realer Komponenten ermöglicht. Basis hierfür ist die mengenmäßige Anpassung ausgesuchter Glieder homologer Reihen an die wahre Siedekurve. HECHT et al. zeigen die Vorteile dieser Methode in Hinblick auf eine größere Flexibilität im Vergleich zum Ansatz der Pseudokomponenten.

HECHT et al. führen zum damaligen Zeitpunkt zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Vielstoffgemischen zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren aus der Literatur an:

- Charakterisierung des komplexen Vielstoffgemisches durch diskrete Komponenten
- Charakterisierung des komplexen Vielstoffgemisches durch Verteilungsfunktionen über bestimmte physikalische Eigenschaften (siehe Kapitel 2.2)

HECHT et al. argumentieren, dass bei der Charakterisierung durch Verteilungsfunktionen in der praktischen Anwendung oft Integrationsprobleme entstehen, welche durch die Wahl von – durch HECHT et al. als diskrete Komponenten bezeichnete Kohlenwasserstoffe – umgangen werden können [161].

Als diskrete Komponenten bezeichnen HECHT et al.

- fiktive Kohlenwasserstoffe (Pseudokomponenten), deren Eigenschaften aus der wahren Siedekurve und der mittleren Dichte berechnet werden (siehe Kapitel 2.1) bzw.
- wahlweise reale Kohlenwasserstoffe,¹⁸ deren Art und mengenmäßige Zusammensetzung durch eine Anpassung an die Eigenschaften des Vielstoffgemisches (z. B. wahre Siedekurve und mittlere Dichte) festgelegt werden. HECHT et al. bezeichnen in weitere Folge diese Komponenten als Modell- oder Repräsentativkomponenten des komplexen Vielstoffgemisches.

HECHT et al. zeigen in dieser Arbeit einen Beitrag zur im letzten Aufzählungspunkt gebrachten Methode und liefern damit die Grundlagen zur Charakterisierung von komplexen Vielstoffgemischen auf Kohlenwasserstoffbasis anhand realer Komponenten.

Produkte und Produktkennwerte

HECHT et al. untersuchen in *”Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffkomplexbgemischen durch Repräsentativkomponenten”* [161] Produkte im Dieselkraftstoff-Siedebereich (in weiterer Folge DK-Siedebereich), wobei die wichtigsten, für die nachfolgenden Berechnungen relevanten Kennwerte drei ausgesuchter Produkte in Tabelle 2.6 zusammengestellt sind.

¹⁸HECHT et al. bringen als Beispiel die von ihnen in diesem Beitrag angewandten Glieder einer homologen Reihe zur Charakterisierung des Vielstoffgemisches [161].

Tabelle 2.6 – Kennwerte für drei Kohlenwasserstoffkomplexgemische im DK-Siedebereich [161]

	T_A^* [K]	T_M° [K]	T_E^* [K]	ρ [kg m ⁻³]			
				gemessen	<i>n</i> -Alkane	<i>n</i> -Alkyl- cyclohexane	<i>n</i> -Alkyl- benzene
Produkt 1	413,2	526,2	646,2	827	762	812	857
Produkt 2	422,2	540,2	646,2	831	766	814	856
Produkt 3	426,2	521,2	638,2	818	760	811	857

* ...Siedeanfang (T_A) bzw. Siedeende (T_E) entsprechen gemäß [50] dem 0,5%- bzw. 99,5%-Punkt

° ... Siedetemperatur T_M entspricht dem 50%-Punkt

Für die Interpolation von Siedetemperaturen T bei beliebig vorgegebenen Mengenanteilen m sind laut HECHT et al. explizit darstellbare geschlossenen analytische Ausdrücke für die Abhängigkeit der Siedetemperatur von der Menge einfacher anzuwenden¹⁹. HECHT et al. berichten von einer bedingten Eignung der in Gleichung 2.15 dargestellten erweiterten logistischen Funktion mit 4 Parametern:

$$T = a_1 + a_2 \ln \left(\frac{m - a_3}{m - a_4} \right) \quad (2.15)$$

Im Gegensatz dazu liefert erst die in Gleichung 2.16 dargestellte Funktion mit 9 Parametern eine im Bereich der Meßfehler liegende Darstellung.

$$T = \frac{P_6}{(a_8 + m)(a_9 - m)} \quad (2.16)$$

P_6 stellt laut HECHT et al. ein Polynom 6. Grades im Mengenanteil dar. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in Tabelle 2.7, Spalte 2 bzw. 3 angeführt.

Bestimmung von Repräsentativkomponenten

Als Repräsentativkomponenten untersuchen HECHT et al. die Glieder der homologen Reihen der n-Alkane, n-Alkylcyclohexane und n-Alkylbenzene. Ziel dieser Anpassung war primär die optimale Beschreibung der wahren Siedekurve, desweiteren eine einigermaßen befriedigende Wiedergabe der mittleren Dichte bei 20 °C. Die optimale Anpassung an die wahre Siedekurve soll laut HECHT et al. gegenüber der willkürlichen Festlegung der Schnitte – wie im Fall des Pseudokomponentenansatzes – den vollen Informationsgehalt der Siedekurve unter den vorgegebenen Bedingungen sichern.

Zur optimalen Auswahl der Repräsentativkomponenten und der zugehörigen Mengenanteile ergibt sich das Problem der Anpassung einer sogenannten Treppenfunktion mit vorgegebener Stufenzahl an die wahre Siedekurve (Abbildung 2.12).

Dabei entspricht die Stufenhöhe der jeweiligen Siedetemperatur Θ_i von n auszuwählenden Gliedern einer homologen Reihe. Das niedrigste und das höchste Glied der homologen Reihe wird laut HECHT et al. entsprechend

¹⁹HECHT et al. nehmen in "Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffkomplexgemischen durch Repräsentativkomponenten" [161] Stellung zur Anwendung von Gauss-Funktionen in Bezug auf Vielstoffgemische und unterstreichen den Vorteil der einfacher anzuwendenden analytischen Ausdrücke für die zu interpolierenden Siedekurven.

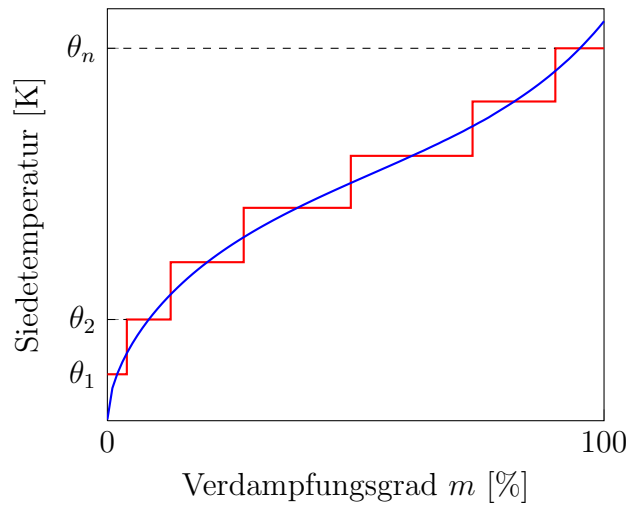


Abbildung 2.12 – Darstellung der wahren Siedekurve durch eine Treppenfunktion [161]

dem vorgegebenen Siedebereich ausgewählt. Die Anzahl der Homologen ist M , die optimale Auswahl von n Repräsentivkomponenten aus M Homologen für jede mögliche Kombination n stellt ein Optimierungsproblem dar, das HECHT et al. mit folgendem als Standardabweichung definierten Optimierungskriterium definieren:

$$\sigma = \frac{1}{K} \sqrt{\sum_{i=1}^n \sum_j (T_j - \Theta_{l_i})^2} \rightarrow \min \quad (2.17)$$

K bezeichnet dabei die Anzahl der Meßpunkte der wahren Siedekurve, n die Anzahl der Repräsentivkomponenten, T die Temperatur der wahren Siedekurve und Θ_{l_i} die Siedetemperatur der i -ten Repräsentivkomponente. Die Summation über j erstreckt sich über alle Meßpunkte T_j mit

$$\frac{\Theta_{l_{i-1}} + \Theta_{l_i}}{2} \leq T_j < \frac{\Theta_{l_i} + \Theta_{l_{i+1}}}{2} \quad (2.18)$$

Dabei ist laut HECHT et al. l_i die Nummer der i -ten Repräsentivkomponente aus einer Kombination von n vorgegebenen.

Das ganzzahlige Optimierungsproblem ließ sich laut HECHT et al. bis zu einer Zahl von etwa 15 Homologen mit vertretbarem Aufwand an Rechenzeit durch vollständige Enumeration lösen [161].

Ergebnisse der Berechnungen

Die letzten 3 Spalten in Tabelle 2.7 zeigen die Standardabweichungen von der wahren Siedekurve für die durch HECHT et al. berechneten Siedetemperaturen von den drei untersuchten homologen Reihen angeführt. Die Zahlen in Klammern bezeichnen dabei die optimale Anzahl der Repräsentativkomponenten. Es ist klar ersichtlich, dass die n-Alkane eine bessere Darstellung als die n-Alkylcyclohexane bzw. Alkylbenzene gewährleisten. HECHT et al. geben als Vergleich noch die Standardabweichung bei Zugrundelegung einer vorgegebenen festen²⁰ Teilung der wahren Siedekurve in Siedeschritte an. Trotz der höheren Anzahl von 16 Schnitten als der nach der Optimierung nach HECHT et al. optimalen Anzahl ist die Standardabweichung größer.

Im Gegensatz zum Ergebnis der Anpassung an die wahre Siedekurve zeigt ein durch HECHT et al. durchgeführter Vergleich der mittleren Dichten in Tabelle 2.6, dass die n-Alkylcyclohexane bezogen auf den Messwert das beste Ergebnis liefern, die n-Alkane das schlechteste.

²⁰**Anmerkung:** Wie im Fall des Pseudokomponentenansatzes erfolgt hier eine feste Einteilung des Siedebereichs. HECHT et al. unterstreichen hiermit die optimale Ausnutzung des Informationsgehalts der wahren Siedekurve – im Gegensatz zum Konzept der Pseudokomponenten – durch den vorgestellten Optimierungsalgorithmus.

Tabelle 2.7 – Standardabweichung σ der Siedetemperatur beim Vergleich einer gemessenen mit einer berechneten wahren Siedekurve in K [161]

	Anpassung durch Funktion		Anpassung durch Stufen bei vorgegebenen Schnitten n-Alkane	Optimale Anpassung mit Repräsentativkomponenten		
	Gl. 2.16	Gl. 2.15		n-Alkane	n-Alkyl-cyclohexane	n-Alkyl-benzene
Produkt 1	1,1	2,4	7,0 (16)	5,4 (14)	5,9 (15)	5,8 (15)
Produkt 2	0,8	3,4	5,7 (16)	5,2 (15)	5,7 (14)	5,6 (14)
Produkt 3	0,9	7,3	6,3 (16)	5,0 (15)	5,8 (13)	5,8 (13)

Diskussion

HECHT et al. stellen in *”Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffkomplexgemischen durch Repräsentativkomponenten”* fest, dass bei der Anpassung von Repräsentativkomponenten aus einer homologen Reihe an bestimmte thermodynamische Kennwerte von Vielstoffgemischen nicht jede homologe Reihe jede Eigenschaft gleich gut wiedergibt. Die Auswahl der homologen Reihe hängt laut HECHT et al. von der Bewertung der Ergebnisse ab. Werden etwa für die Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten unter idealen Bedingungen nur die Kenntnis der Dampfdruckkurven der Homologen benötigt und keine qualitativen Aussagen bei Aufnahme der wahren Siedekurve unter veränderten Systemdruck, schlagen HECHT et al. die Auswahl der n-Alkane als Repräsentativkomponenten vor.

Benötigt man sowohl Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte als auch Dichten, erscheinen in der Arbeit von HECHT et al. die Alkylcyclohexane geeigneter.

Ergebnis

Das in *”Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffkomplexgemischen durch Repräsentativkomponenten”* gezeigte Repräsentativkomponentenkonzept zur Charakterisierung von komplexen Vielstoffgemischen bietet laut HECHT et al. gegenüber dem Pseudokomponentenkonzept folgende Vorteile:

- bessere Anpassungsmöglichkeit gewählter Komponenten an vorgegebene thermodynamische Kennwerte, speziell an die wahre Siedekurve
- durch ein Optimierungsverfahren größere Auswahlmöglichkeiten unterschiedlicher Komponentenarten, speziell unterschiedlicher homologer Reihen, für einen vorgegebenen Anwendungsfall
- Verwendung von realen Komponenten mit gemessenen bzw. meßbaren physikalischen Eigenschaften

Der letzte Aufzählungspunkt begründet u. a. die umfangreichere Ausarbeitung dieses Beitrags nach HECHT et al. als Grundlage dieser Arbeit zur Charakterisierung von Vielstoffgemischen durch reale Komponenten.

2.4.2 Stand der Charakterisierung anhand realer Komponenten

Die Arbeiten zur Charakterisierung anhand realer Komponenten lassen sich im Wesentlichen auf 2 Personen bzw. Forschergruppen beschränken: Die Arbeiten rund um VANĚK, ECKERT et al. (*Department of Chemical Engineering, Institute of Chemical Technology, Prag*) und die Arbeiten von ALBAHRI (*Chemical Engineering Department, Kuwait University*). Am Ende des Kapitels 2.4.2 wird noch auf weitere Beiträge zur Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten eingegangen.

Die Arbeiten von Eckert et al.:

ECKERT (1999) beschäftigt sich in *"Non-Traditional Characterization of Petroleum Mixtures in Terms of Selected Components"* [162] erstmals mit der Modellierung der Zusammensetzung der Ersatzmischung eines komplexen Kohlenwasserstoffgemisches anhand realer Komponenten, basierend auf der mathematischen Modellierung einer EFV Kurve²¹. Die Berechnung der Zusammensetzung erfolgt auf Basis der Minimierung der Fehlerquadrate der Temperaturabweichungen zwischen den Realkomponenten und der EFV Kurve. Als Validierungsbeispiel dient ECKERT eine fraktionierende Kolonne im Aufarbeitungsteil eines Platformers. *Platforming* bzw. *hydrogen reforming* dient in der Erdölindustrie zur Umwandlung von hochsiedenden Benzinfractionen niedriger Qualität in niedriger siedende Fraktionen eines höheren kommerziellen Werts [163]. ECKERT betrachtet in *"Non-Traditional Characterization of Petroleum Mixtures in Terms of Selected Components"* 5 verschiedene Varianten der Charakterisierung des Stoffstroms:

- Variante a:

Sieben Pseudokomponenten, Siedepunkte (NBP) korrespondieren mit den Realkomponenten in Tabelle 2.8, Anteile lt. Tabelle 2.8, Spalte mit der Bezeichnung **A**.

- Variante b:

Sieben Realkomponenten, Zusammensetzung nach SAWISTOWSKI und SMITH [163], Spalte mit der Bezeichnung **C**²².

²¹**Anmerkung:** ECKERT zweifelt in dieser Veröffentlichung an der Annahme, bei einer D 86 Kurve von einer einstufigen Verdampfung zu sprechen. Ebenfalls wird die Definition einer TBP Kurve auf Grund der fraglichen Bezeichnung von theoretischen Stufen hinterfragt. ECKERT argumentiert die Verwendung von EFV Kurven mit der Tatsache, dass hier von einer stufenweisen Ein-Stufen-Destillation ausgegangen werden kann [162].

²²ECKERT weist aufgrund der Ergebnisse der Variante b auf einen möglichen Fehler bei

- Variante c:
Sieben Realkomponenten, Zusammensetzung lt. ECKERT [162], Spalte mit der Bezeichnung **B**.
- Variante d:
Pseudokomponenten wie in Variante a, Simulation auf Basis von Aspen RATEFRAC.
- Variante e:
Realkomponenten wie in Variante c, Simulation auf Basis von Aspen RATEFRAC.

In allen Varianten beruht die Berechnung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts VLE auf der Zustandsgleichung nach SOAVE-REDLICH-KWONG [72]. ECKERT zeigt in *"Non-Traditional Characterization of Petroleum Mixtures in Terms of Selected Components"* anhand der erhaltenen Ergebnisse (Tabelle 2.9), dass die vorgestellte Methode eine Alternative zur Methode der Pseudokomponenten darstellt. ECKERT weist aber auch auf die Tatsache hin, dass die Generierung einer EFV Kurve – sofern diese nicht als Messung vorliegt, die allerdings selten durchgeführt wird – durch Umrechnung in einem signifikanten, schwer quantifizierbaren Fehler resultieren kann (siehe dazu auch ECKERT und VANĚK (2008), *"Mathematical modelling of selected characterisation procedures for oil fractions"* [173]).

ECKERT (2001) zeigt in *"Do We Need Pseudocomponents?"* [164] Abweichungen der auf Basis von Korrelationen²³ berechneten Stoffdaten (Molmasse, kritische Temperatur, kritischer Druck, azentrischer Faktor) von 98 reinen Kohlenwasserstoffen. Bei den verwendeten Methoden handelt es sich um häufig verwendete Methoden zur Charakterisierung von Rohöl bzw. Rohölfractionen auf Basis von Pseudokomponenten. ECKERT zeigt, dass diese Methoden große Fehler in Bezug auf die abgeschätzten Stoffdaten einführen. ECKERT führt z. B. für die relative Abweichung des azentrischen Faktors von 1,4-Pentadien einen Wert von bis zu 110 % an (bezogen auf den azentrischen Faktor $\omega = 0,1040$ für 1,4-Pentadien der Datenbank des Simulationsprogramms Aspen HYSYS).

der Umrechnung der auf Volumenbasis generierten Unterteilung der Siedekurve und der daraus festgelegten Komponenten in molare Anteile [162].

²³Durch ECKERT angewandte Korrelationen: KESLER und LEE (1976) [102], RIAZI und DAUBERT (1980) [101] und SIM und DAUBERT (1980) [63]

Tabelle 2.8 – Zusammensetzung des Einsatzgemisches in [Mol-%] nach ECKERT [162] für 3 verschiedene Charakterisierungsmethoden: **A** ... Pseudokomponentenansatz, **B** ... Vorschlag nach ECKERT [162], **C** ... Vorschlag nach SAWISTOWSKI und SMITH [163]

Reale Komponente bzw. Pseudokomponente	A	B	C
2-Methylbutan (NBP301)	0,2846	0,2762	0,213
3-Methylpentan (NBP337)	0,1752	0,1029	0,144
2-Methylhexan (NBP363)	0,1096	0,2204	0,108
Toluol (NBP383)	0,1134	0,0351	0,142
1,4-Xylol (NBP411)	0,1722	0,2523	0,195
1,3,5-Trimethylbenzol (NBP437)	0,0985	0,0406	0,141
1,2-Diethylbenzol (NBP454)	0,0464	0,0724	0,057

Tabelle 2.9 – Vergleich der berechneten Siedepunkte der Produkte der Kolonne nach ECKERT [162]

Variante	Siedepunkt Destillat [K]	Siedepunkt Sumpfprodukt [K]
a	306,8	389,3
b	310,5	402,8
c	305,7	392,4
d	308,6	390,5
e	307,9	382,7

ECKERT und VANĚK (2003) validieren in *"Simulation of separation columns using substitute mixtures"* [165] ihren Ansatz zur Charakterisierung von komplexen Kohlenwasserstoffgemischen anhand realer Komponenten auf Basis von 2 simulierten Kolonnen – siehe TAYLOR und EDMISTER (1971) *"Solutions for Distillation Processes Treating Petroleum Fractions"* [166]. Die Validierungsbeispiele wurden in Aspen HYSYS unter Anwendung der Zustandsgleichung nach PENG-ROBINSON [73] auf Basis realer Komponenten als auch anhand von Pseudokomponenten modelliert und simuliert.

ECKERT und VANĚK erstes Validierungsbeispiel ist eine Destillationskolonne (8 theoretische Stufen) mit einem Seitenstromabzug unterhalb von Stufe 3. Der teilweise dampfförmige Einsatz (157 °C, Druck der Eintrittsstufe 157,1 kPa) tritt auf der fünften Stufe – gezählt vom Kopf der Kolonne – ein. Zusätzlich erfolgt die Vorgabe der Massenströme (Einsatz, Destillat, Bodenprodukt und Seitenstrom) sowie die des Rücklaufverhältnisses. ECKERT und VANĚK zeigen anhand der wahren Siedekurven des Destillats, des Bodenprodukts und des Seitenstroms die gute Übereinstimmung zwischen den beiden Charakterisierungsmethoden, obwohl die Festlegung der Ersatzmischung nur auf Basis der Siedekurve erfolgte. Desweiteren berichten ECKERT und VANĚK von einer guten Übereinstimmung weiterer Parameter wie Temperaturen und Durchflüsse, ohne hier jedoch konkrete Daten zu bringen.

ECKERT und VANĚK validieren in *"Simulation of separation columns using substitute mixtures"* [165] den auf den Seiten 104 – 105 dargestellten Algorithmus des weiteren anhand der Simulation einer Absorberkolonne (8 ideale Stufen, Betriebsdruck 2.060 kPa). Der flüssige Eingangsstrom (*absorber lean oil*) ist charakterisiert durch die wahre Siedekurve, der zu reinigende Gasstrom liegt als Analyse seiner Bestandteile vor. Wie auch im ersten Validierungsbeispiel liegen keine Daten zu molaren Massen, Dichten oder Viskositäten vor und die Charakterisierung der Waschflüssigkeit auf Kohlenwasserstoffbasis erfolgt nur anhand der wahren Siedekurve TBP. Aufgrund des flachen Temperaturverlaufs wird die Generierung der Ersatzmischung mit 3 Komponenten (siehe Tabelle 2.10) durchgeführt. Ebenso wie für die Ergebnisse des ersten Validierungsbeispiels berichten ECKERT und VANĚK von einer guten Übereinstimmung der wahren Siedekurve auf Basis realer Komponenten mit jener auf Basis von Pseudokomponenten. ECKERT und VANĚK sprechen von einer guten Übereinstimmung weiterer Parameter, ohne jedoch auf diese einzugehen.

Tabelle 2.10 – Komponenten des Waschstroms und ihre Anteile [165]

Temperatur- bereich [°C]	Ersatzmischung mit RK			Ersatzmischung mit PK		
	Komponente	NBP [°C]	Mol.-%	Komponente	NBP [°C]	Mol.-%
82,22 106,42	1-Hepten	93,65	0,04116	1-Hepten	93,65	0,04116
106,42 131,77	3-Methylheptan	118,93	0,37569	NBP117	117,36	0,32246
131,77 157,50	<i>o</i> -Xylol	144,43	0,58315	NBP134	133,6	0,63638

RK ... Realkomponenten, PK ... Pseudokomponenten

BA et al. (2003) validieren in *"Procedures for the Selection of Real Components to Characterize Petroleum Mixtures"* [167] den auf den Seiten 104 – 105 näher vorgestellten Algorithmus anhand der von RŮŽIČKA et al. (1986) in *"Liquid-Liquid Equilibrium in Methanol + Gasoline Blends"* [168] verwendeten Benzinfraktion. BA et al. charakterisieren diese Benzinfraktion anhand realer Komponenten unter Annahme dreier verschiedener Vorgehensweisen:

- Variante A:

Das Kriterium zur Auswahl der Realkomponenten stellt nur die vermessene TBP Kurve dar.

- Variante B:

Das Auswahlkriterium der Variante B stellt das sogenannte Phasenportrait der gemessenen Molmasse $M = M(T_b)$ dar. Dabei wurden notwendige Zwischenpunkte durch Interpolation von 4 umliegenden Punkten berechnet.

- Variante C:

Das Auswahlkriterium der Variante C bildet wiederum das Phasenportrait der gemessenen Molmasse, jedoch wurde die Charakterisierung auf eine polynomische Regressionskurve angewandt.

Eine Aufsummierung der Abweichungsquadrate zwischen den Molmassen der Realkomponenten und den berechneten bzw. der Datenbank entnommenen Molmassen liefert für Variante A einen Wert von $1.892 \text{ kg}^2 \text{ kmol}^{-2}$, für Variante B $770 \text{ kg}^2 \text{ kmol}^{-2}$ und Variante C $744 \text{ kg}^2 \text{ kmol}^{-2}$. BA et al. räumen jedoch ein, dass das durch eine polynomische Regressionskurve angenäherte Molmasse-Phasenportrait keineswegs der Natur des komplexen Vielstoffgemisches entsprechen muss, da der Verlauf der Molmasse als Funktion der Siedetemperatur nicht zwangsläufig monoton sein muss.

In anderen Worten: Eine Komponente bzw. ein Anteil mit einem niedrigeren Siedepunkt kann eine größere Molmasse als eine Komponente bzw. ein Anteil mit höherem Siedepunkt haben (siehe Abbildung 2.13).

BĚLOHLAV et al. (2005) charakterisieren in *"A Novel Approach for the Prediction of Hydrocarbon Thermal Cracking Product Yields from the Substitute Feedstock Composition"* [169] ein AGO (*Atmospheric Gas Oil*) auf Basis realer Komponenten, das den Einsatz eines thermischen Crackprozesses darstellt. Die Vorhersage der Cracking-Ausbeuten basiert auf einem künstlichen neuronalen Netzwerk (engl. ANN – *Artificial Neural Network*). Die Modellierung der Ersatzmischung mit realen Komponenten erfolgt wiederum

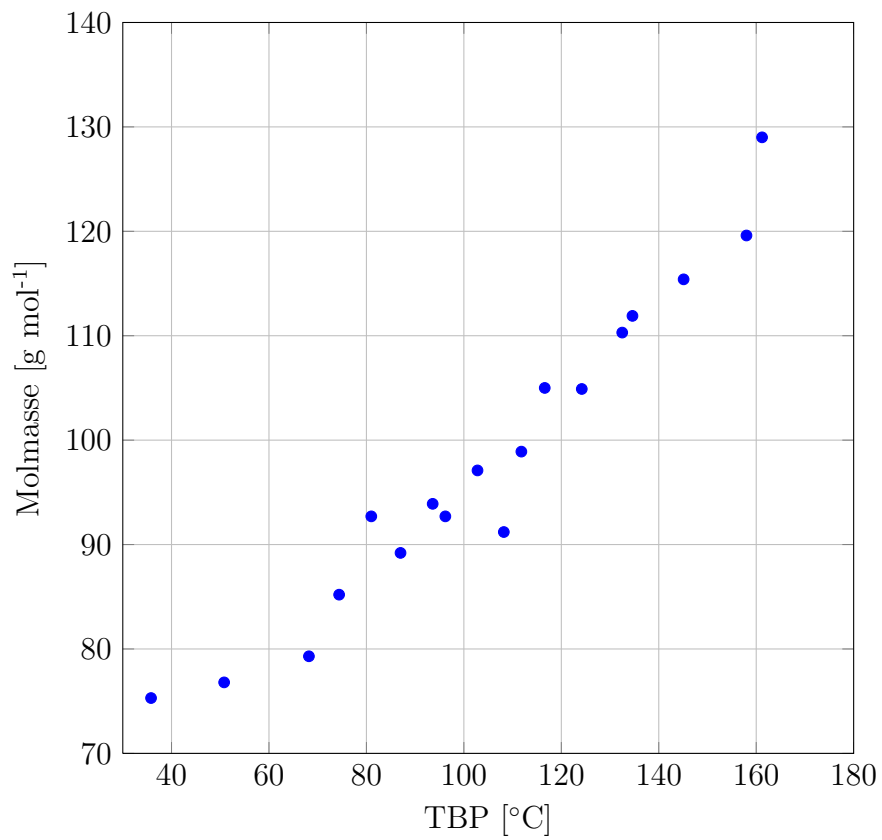


Abbildung 2.13 – Phasenportrait der Molmasse $M = M(T_b)$ der zu charakterisierenden Benzinfraktion [167, 168]

Tabelle 2.11 – Vergleich ausgewählter Parameter der AGO-Ersatzmischung auf Basis realer Komponenten [169]

Parameter	Einheit	AGO	Ersatzmischung
Molmasse	[kg kmol ⁻¹]	209,8 ^b	209,5 ^b
Dichte (20 °C)	[kg m ⁻³]	842,9 ^g	847,2 ^b
Anteil Kohlenstoff	[Massen-%]	86,13 ^g	86,92 ^b
Anteil Wasserstoff	[Massen-%]	13,02 ^g	13,08 ^b
Massenverhältnis H/C		15,12 ^g	15,05 ^b
Elementares Verhältnis H/C		1,80 ^g	1,79 ^b
Paraffinischer C	[Massen-%]	57,2 ^g	57,1 ^b
Naphthenischer C	[Massen-%]	24,9 ^g	23,4 ^b
Aromatischer C	[Massen-%]	17,9 ^g	19,5 ^b

^b ... berechneter, ^g ... gemessener bzw. analysierter Wert

basierend auf dem auf den Seiten 104 bis 105 vorgestellten Algorithmus mit der Vorgabe, 20 Komponenten für die Charakterisierung zu verwenden. Eingangsgröße stellt das Phasenportrait der gemessenen Dichte $\rho = \rho(T_b)$ als Funktion der gemessenen TBP Kurve dar.

Tabelle 2.11 zeigt die Ergebnisse der Charakterisierung des Gasöls auf Basis realer Komponenten. Die Gegenüberstellung der auf Basis der Ersatzmischung simulierten Crack-Ausbeuten mit jenen des Experiments zeigten ebenfalls eine gute Übereinstimmung der durch BĚLOHLAV et al. angeführten Parameter.

ECKERT und VANĚK (2005) beschäftigen sich in *"New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes"* [170] mit einem neuen Ansatz zur Charakterisierung von komplexen Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten. ECKERT und VANĚK legen damit die Basis für eine vollständige Definition der Ersatzmischung und die Festlegung des chemischen Charakters. Die Festlegung der Ersatzmischung auf Basis realer Komponenten baut auf 2 Schritten auf:

- Auswahl passender Realkomponenten
- Berechnung der Zusammensetzung der Ersatzmischung

Die Voraussetzungen für den Algorithmus sind laut ECKERT und VANĚK folgende:

1. Die vermessene wahre Siedekurve des zu charakterisierenden Vielstoffgemisches

$$T_b = T_b(\Phi) \quad (2.19)$$

ist zugänglich. Dabei ist T_b der wahre Siedepunkt und Φ der Massen- bzw. Volumenanteil abdestilliert.

2. Zugang zu anderen charakteristischen Kurven, wie z. B.

$$M = M(\Phi) \quad (2.20)$$

$$\rho = \rho(\Phi) \quad (2.21)$$

$$\eta = \eta(\Phi) \quad (2.22)$$

M stellt die Molmasse, ρ die Flüssigdicke (eventuell spezifisch oder nach API) und η die Viskosität dar. ECKERT und VANĚK schlagen anstatt der direkten Verwendung von Gleichung 2.20 bis 2.22 die Anwendung der sogenannten *phase portraits*²⁴ vor:

$$M = M(T_b) \quad (2.23)$$

$$\rho = \rho(T_b) \quad (2.24)$$

$$\eta = \eta(T_b) \quad (2.25)$$

3. Einteilung des Siedebereichs – ähnlich dem Ansatz der Pseudokomponenten – in ein System von nicht-überlappenden Temperaturintervallen zur kontinuierlichen Abdeckung des Siedebereichs.
4. Vorhandensein einer ausreichend große Datenbank chemischer Verbindungen und deren Stoffeigenschaften (hier: Aspen HYSYS mit 521 Kohlenwasserstoffen).

²⁴Eliminierung der Massen- bzw. Volumsabhängigkeit und Einführung der direkten Abhängigkeit der Stoffeigenschaft von der Siedetemperatur.

Für jedes festgelegte Temperaturintervall wird eine Anzahl an Kandidatkomponenten ausgewählt. Kriterium ist, dass der Siedepunkt einer Realkomponente innerhalb des betrachteten Temperaturintervalls liegt. Exakt eine Komponente wird für jedes Temperaturintervall ausgewählt durch Vergleich der Stoffeigenschaften, durchgeführt anhand von Gleichung 2.26. Der Siedepunkt einer jeden in Frage kommenden Komponente ist bekannt, die gewünschten Stoffeigenschaften werden aus den Phasenportraits (Gleichungen 2.23 – 2.25) generiert und mit jenen entsprechenden Stoffwerten der Datenbank verglichen.

$$\sum_{k=1}^K w_k \frac{|\xi_{r,k,c} - \xi_{m,k,c}|}{\xi_{m,k,c}} \longrightarrow \min \quad (2.26)$$

K stellt die Anzahl der gemessenen Stoffeigenschaften dar, w_k Gewichtungsfaktoren²⁵, $\xi_{m,k,c}$ bzw. $\xi_{r,k,c}$ sind die gemessenen (Index $m \dots$ *measured*) bzw. aus der Datenbank erhaltenen Werte (Index $r \dots$ *retrieved*) der jeweiligen Stoffeigenschaft ξ . Gleichung 2.26 wird für jede Kandidatkomponente $c = 1, \dots, C_i$ berechnet, die Komponente mit dem niedrigsten Wert aus Gleichung 2.26 wird als stellvertretende, das Intervall repräsentierende Komponente, gewählt.

Die Generierung der Zusammensetzung der Ersatzmischung erfolgt anhand von Gleichung 2.27. Die Idee ist die Verteilung der Intervalle um eine möglichst umfassende Beschreibung des Siedebereichs mit einem Minimum an Lücken bzw. Überschneidungen zu erlangen (siehe Abbildung 2.14). Diese Optimierungsaufgabe beruht auf der Zielfunktion definiert in Gleichung 2.27:

$$F(\Phi^L) = \sum_{i=LE+1}^{I+1} (\Phi_{i-1}^R - \Phi_i^L)^2 \longrightarrow \min \quad (2.27)$$

L (*left*) bzw. R (*right*) bezeichnet den Anfang und das Ende eines Intervalls, Anfangsintervall stellt das erste Intervall nach den *Light Ends* (LE) dar ($i = LE + 1$).

ECKERT und VANĚK validieren den vorgestellten Algorithmus anhand einer Simulation einer Rohöldestillation mit den Produktströmen Naphtha, Kerosin, Diesel, AGO und atmosphärischen Rückstand (siehe Tabellen 2.13

²⁵ECKERT und VANĚK weisen in Bezug auf den Freiheitsgrad Gewichtungsfaktor auf die Tatsache hin, dass z. B. Dichten oder Viskositäten Eigenschaften diskreter Mischungen darstellen und nur schwer – aufgrund von nicht-trivialen bzw. nicht verlässlichen Mischungsregeln – anhand von Mischungen reiner Komponenten berechnet werden können.

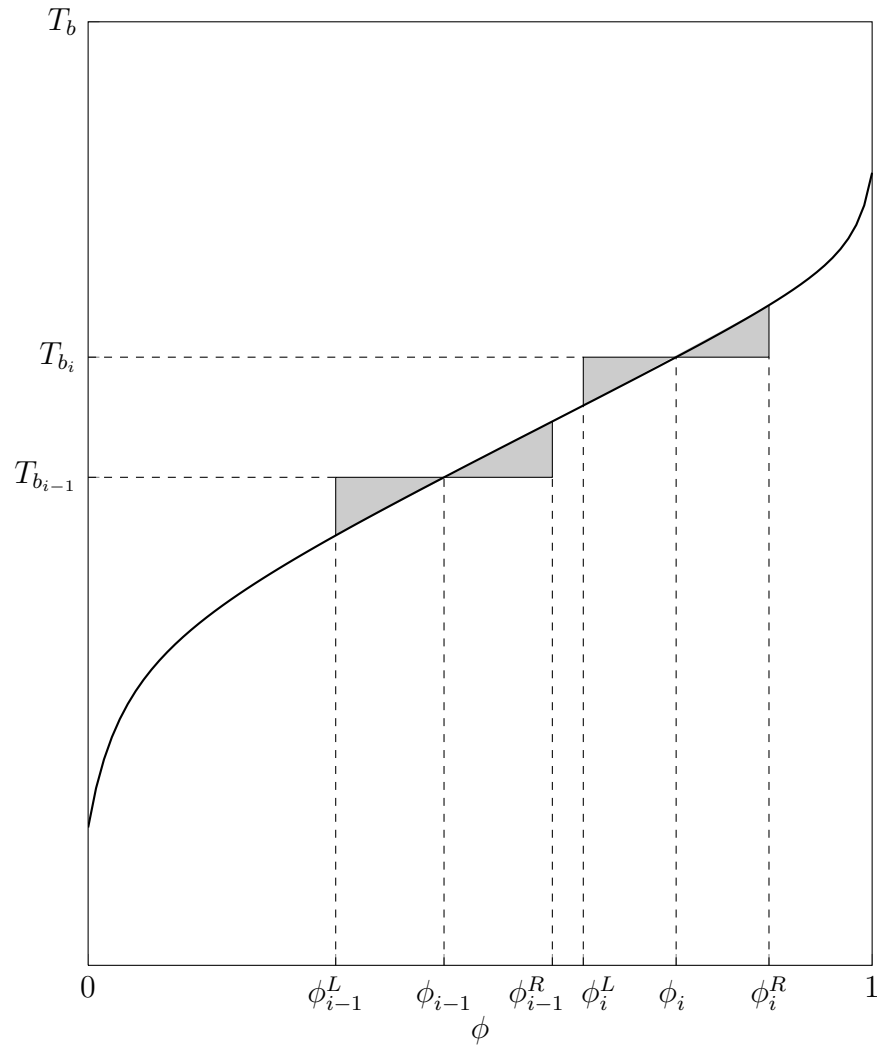


Abbildung 2.14 – Konstruktion der Intervalle verdampfter Materie des Optimierungsproblems nach ECKERT und VANĚK [170]

Tabelle 2.12 – Charakterisierung des Prozesseinsatzes nach ECKERT [170]

Temperaturbereich [°C]	Traditionelle Methode der Charakterisierung	Charakterisierung nach Eckert [170]
37,8 – 426,7	28 Pseudokomponenten ^a	28 Realkomponenten
426,7 – 648,9	8 Pseudokomponenten ^a	8 Pseudokomponenten ^a
648,9 – 760	2 Pseudokomponenten ^a	2 Pseudokomponenten ^a

^a ... gleichmäßige Einteilung des Temperaturbereichs durch die Pseudokomponenten

und 2.14 bzw. Abbildung 2.15). Das Rohöl wird durch seine Rohölgase (*Light Ends*), die wahre Siedekurve TBP, die Molmasseverteilung sowie die Dichteverteilung charakterisiert. Die Zustandsgleichung nach PENG-ROBINSON bildet in beiden Fällen die thermodynamische Grundlage, im Fall der Simulation auf Basis der Pseudokomponenten wurde auf die voreingestellten Korrelationen zur Bestimmung weiterer Stoffdaten (kritische Daten, azen-trischer Faktor, ...) zurückgegriffen. Die Charakterisierung des Rohöls ist in Tabelle 2.12 dargestellt. ECKERT und VANĚK müssen aufgrund fehlender Komponenten in der verwendeten Datenbank den schwersiedenden Bereich des Rohöls mit 10 Pseudokomponenten beschreiben.

ECKERT und VANĚK bringen in *"New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes"* eine Auswahl an Ergebnissen der durchgeführten Simulationen am Beispiel der Temperaturen und Massenströme der Materialströme (Tabelle 2.13) bzw. der Wärmeleistungen (Tabelle 2.14) .

ECKERT und VANĚK zeigen nicht nur anhand dieser Ergebnisse, sondern auch in [165, 167, 169, 170], dass eine Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten längst im Bereich einer machbaren – und im Gegensatz zur Methode der Pseudokomponenten – nachvollziehbaren Umsetzung liegt. Zusammengefasst zählen ECKERT und VANĚK folgende Vorteile einer Charakterisierung auf Basis realer Komponenten auf:

- Mögliche Ausweitung einer Ersatzmischung auf Basis realer Komponenten von üblichen Separationsprozessen bis hin zu chemischen Reaktionen (siehe dazu auch BĚLOHLAV et al. (2005) [169]), da die Ersatzmischung eine chemische Natur erhält, wenn auch nur eine ersatzmäßige Natur.

Tabelle 2.13 – Auswahl an Simulationsergebnissen (Temperaturen und Massenströme der Materialströme) für beide Ersatzmischungen nach ECKERT [170]

Strom	Temperatur [°C]		Massenstrom [kg m ⁻³]	
	PK	RK+PK	PK	RK+PK
Naphtha	75,3	74,6	92.399	93.614
Kerosin	231,4	229,7	64.455	65.446
Diesel	249,2	247,8	86.895	87.533
AGO	298,3	294,5	26.264	26.398
Rückstand	349,8	344,7	253.426	255.768

PK ... Ersatzmischung auf Basis von Pseudokomponenten,
 RK+PK ... Ersatzmischung aus realen Komponenten und Pseudokomponenten

Tabelle 2.14 – Auswahl an Simulationsergebnissen (Wärmeleistungen) für beide Ersatzmischungen nach ECKERT [170]

Einheit/Strom	Wärmeleistung [kW]	
	PK	RK+PK
Ofen/Wärmestrom	$5,704 \cdot 10^4$	$5,666 \cdot 10^4$
Atmosphärische Kolonne/Wärmeeintrag	$1,157 \cdot 10^4$	$0,936 \cdot 10^4$
Atmosphärische Kolonne/Kondensator	$2,250 \cdot 10^4$	$2,171 \cdot 10^4$

PK ... Ersatzmischung auf Basis von Pseudokomponenten,
 RK+PK ... Ersatzmischung aus realen Komponenten und Pseudokomponenten

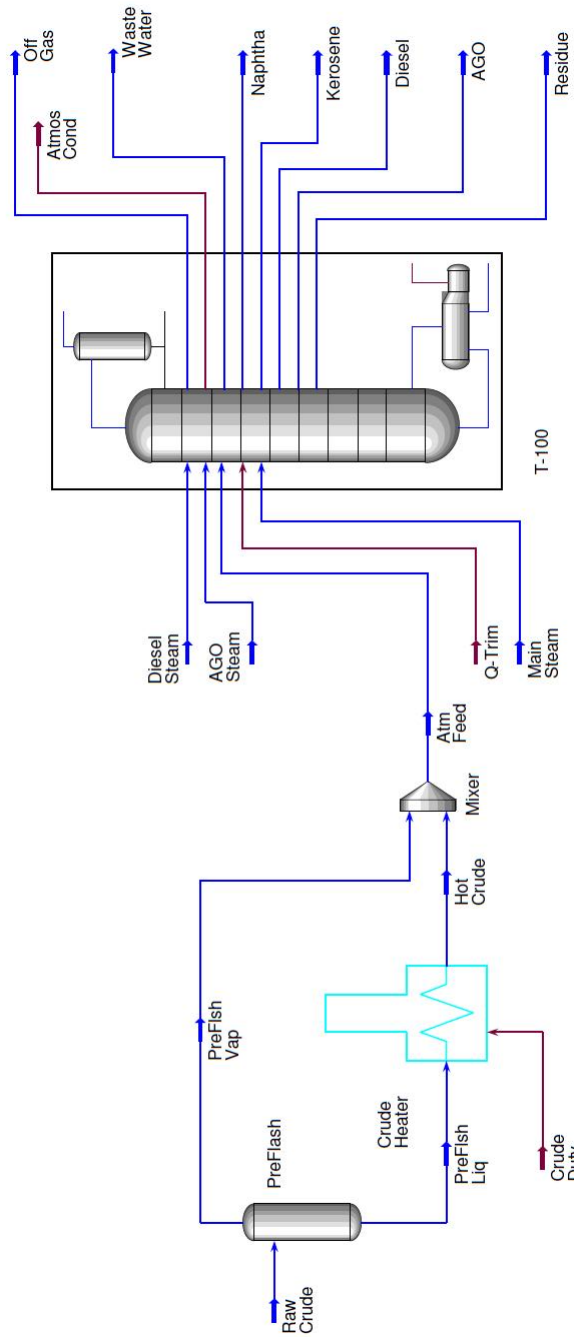


Abbildung 2.15 – Simulation der Rohdestillation [170]

- Verzicht auf empirische Korrelationen zur Berechnung von Stoffdaten, da die Generierung aus Datenbanken erfolgt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit – hier vor allem im Bereich höhersiedender Komponenten – mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden Stoffeigenschaften aufgrund der molekularen Information abzuschätzen.
- Möglichkeit spezifische Komponenten gezielt zu inkludieren (z. B. Schwefel- oder Stickstoffverbindungen) – siehe dazu auch ECKERT und VANĚK (2005) [171].

ECKERT und VANĚK (2005) zeigen in *”Extended Utilization of the Characterization of Petroleum Mixtures Based on Real Components”* [171] zwei weitere Beispiele zur Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten:

Die Beschreibung von Mischungen verschiedener Fraktionen (*blending*) anhand von Realkomponenten sowie die Einbindung von Schwefel- bzw. Stickstoffkomponenten, einem wichtigen Punkt hinsichtlich immer strenger werdender gesetzlicher Vorgaben.

ECKERT und VANĚK charakterisieren die Einsatzmischung – eine Mischung aus zwei Rohölen – in die Vordestillation (*Preflash*) einer Rohöldestillation auf Basis realer Komponenten. Aufgrund fehlender höher siedender Komponenten im verwendeten Simulationsprogramm Aspen HYSYS erfolgt die Charakterisierung der höher siedenden Fraktionen der beiden Rohöle auf Basis von Pseudokomponenten. Der dargestellte Vergleich der Siedekurven der Produktströme *Lights*, *Naphtha* und *CDU-Feed* der Vordestillation zeigt im Sieverlauf des *CDU-Feed* (= Eingang in die eigentliche Rohöldestillation (*CDU . . . Crude Oil Distillation Unit*), die nicht Teil dieser Veröffentlichung ist) eine gute Übereinstimmung der Temperaturen auf Basis realer Komponenten mit jenen der Pseudokomponenten. Jedoch liefern die Temperaturverläufe der leichter flüchtigen Stoffströme *Lights* und *Naphtha* größere Abweichungen in Bezug auf die Werte auf Basis von Pseudokomponenten. ECKERT und VANĚK merken an dieser Stelle an, dass es nicht einfach sei zu beurteilen, welche Kurve nun besser die Realität wiedergibt. Das wäre natürlich möglich bei Vorhandensein von gemessenen wahren Siedekurven der Produktströme.

Das zweite Beispiel in *”Extended Utilization of the Characterization of Petroleum Mixtures Based on Real Components”* behandelt die destillative Auftrennung eines Leicht/Mittelbenzins in einer Gasanlage. Den Einsatz stellt hier ein FCC Benzin dar, die Auftrennung erfolgt in einen leichten bzw. mittleren Benzinström. Während der Vergleich der Siedekurven der Produktströme auf Basis realer Komponenten bzw. Pseudokomponenten als auch der

Tabelle 2.15 – Molanteile der Schwefelkomponenten für beide Produktströme nach ECKERT und VANĚK [171]

Komponente	Leichtbenzin		Mittelbenzin	
	PK	RK	PK	RK
Isopropylmercaptan	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$
<i>n</i> -Propylmercaptan	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$7,44 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$
Thiophen	$2,33 \cdot 10^{-5}$	$8,25 \cdot 10^{-6}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$3,45 \cdot 10^{-4}$

PK ... Ersatzmischung auf Basis von Pseudokomponenten
 RK ... Ersatzmischung anhand realer Komponenten

Vergleich der Siedekurven des Einsatzes auf Basis realer Komponenten bzw. Pseudokomponenten, zusätzlich mit dem gemessenen Siedeverlauf, eine gute Übereinstimmung zeigen, sprechen ECKERT und VANĚK bei der Verteilung der Schwefelkomponenten auf die Produktströme (Tabelle 2.15) hinsichtlich der absoluten Werte von einer – trotz eines erkennbaren Trends – weniger guten Übereinstimmung.

ECKERT et al. (2007) zeigen in *"ANN modelling of pyrolysis utilising the characterisation of atmospheric gas oil based on incomplete data"* [172] wiederum die Charakterisierung von 4 verschiedenen Gasölen (AGO) auf Basis realer Komponenten, jedoch mit dem Unterschied, fehlende bzw. nicht vollständig vorhandene Daten zur Charakterisierung auf Basis von z. B. speziellen Gemischeigenschaften (*bulk properties*) zu generieren. Dazu verwenden ECKERT et al. das Simulationsprogramm Aspen HYSYS (Aspen Technology, Inc.), womit das Phasenportrait $\rho = \rho(T_b)$ generiert wird. Dieser Dichteverlauf dient ECKERT et al. neben der gemessenen TBP Kurve zur Charakterisierung der Gasöle auf Basis realer Komponenten. ECKERT et al. sprechen in *"ANN modelling of pyrolysis utilising the characterisation of atmospheric gas oil based on incomplete data"* [172] von einer guten Übereinstimmung zwischen den simulierten und gemessenen Werten der Ausbeute der Pyrolyseprodukte der 4 charakterisierten AGO-Einsätze.

ECKERT und VANĚK (2008) präsentieren in *"Mathematical modelling of selected characterisation procedures for oil fractions"* [173] mathemati-

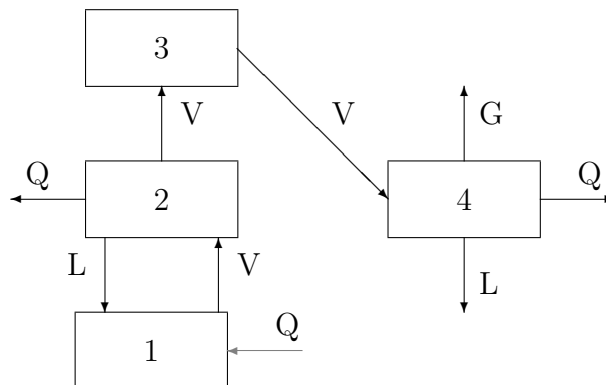


Abbildung 2.16 – Fließbild zur Modellentwicklung der ASTM D 86 Apparatur nach ECKERT und VANĚK [173] (L – Liquid, V – Vapour, G – Gas, Q – Heat, 1 – flask bottom, 2 – tube, 3 – thermometer section, 4 – cooler/condenser and accumulator)

sche Modelle zweier wichtiger experimenteller Charakterisierungsverfahren: ASTM D 86 und EFV (*Equilibrium Flash Vaporization*). In Abbildung 2.16 ist die Modellierungsbasis der ASTM D 86 Apparatur ersichtlich.

Die Validierung der beiden modellierten Ansätze erfolgt anhand von 3 Testmischungen (*Synfuel*, *Indolene* und *Hesitation fuel*) auf Basis realer Komponenten, deren Zusammensetzung und experimentell ermittelte ASTM D 86 Kurven der Literatur entnommen wurden (siehe GREENFIELD et al. (1998) *“Macroscopic Model of the D 86 Fuel Volatility Procedure”* [174]). ECKERT und VANĚK berichten von einer guten Übereinstimmung der mit Hilfe des vorgestellten Modells berechneten ASTM D 86 Kurven mit den experimentellen Daten für den gesamten Verdampfungsbereich. Lediglich im mittleren Siedebereich liegen die berechneten Werte der Temperatur T_3 (Temperatur der Thermometersektion 3 in Abbildung 2.16) über jenen Werten experimentell ermittelt. ECKERT und VANĚK führen als Erklärung dafür u. a. die Berechnungsgrundlage der Wärmeverluste der Sektion 2 ihres Modells an. Aufgrund des Fehlens experimenteller EFV Kurven der drei Testmischungen erfolgte eine Umrechnung der experimentell ermittelten ASTM D 86 Kurven und ebenso ein Vergleich dieser Werte mit jenen des EFV-Modells. ECKERT und VANĚK führen die schlechte Übereinstimmung der Werte auf die Ungenauigkeit der empirischen Transformation der Siedekurven zurück.

ECKERT und VANĚK (2009) beschäftigen sich in *“Improvements in the selection of real components forming a substitute mixture for petroleum fractions”* [175] mit der Verbesserung ihres Ansatzes zur Generierung von Ersatzmischungen auf Basis realer Komponenten (siehe dazu u. a. [167], ...). Als

erste Phase der Verbesserung des Modells bezeichnen ECKERT und VANĚK den sogenannten Band-Algorithmus, also die Einschränkung der Auswahl-„Fläche“ entlang eines Stoffeigenschaftsverlaufes in Form eines Bandes. Die Definition der Bandbreite erfolgt relativ, d.h. durch Vorgabe eines \pm -Bereichs des Wertes der zu charakterisierenden Stoffeigenschaft bzw. deren Verlauf (hier $\pm 10\%$). ECKERT und VANĚK unterteilen das Band in Abschnitte, sogenannte Cluster. Diese Abschnitte entsprechen jeweils einem bestimmten Intervall²⁶ an Siedetemperaturen (hier 8 K). Die Einteilung erfolgt dabei in Anlehnung an die in Tabelle 2.1, Kapitel 2.1.3 angeführten, für Pseudokomponenten verwendeten Temperaturintervalle (*cut-point ranges*) im Bereich von 15 – 30 K. Als zusätzlichen Vorteil führen ECKERT und VANĚK die Möglichkeit der flexiblen Anpassung der Cluster an die unterschiedlichen Steigungen der TBP Kurve – vor allem im Bereich Siedeanfang und Siedende – an.

Die Zusammensetzung der Ersatzmischung erfolgt anhand der von ECKERT und VANĚK verwendeten Optimierungsrechnung (Gleichung 2.26 und Gleichung 2.27) zur Charakterisierung der wahren Siedekurve und des Dichteverlaufes. Zusätzlich erfolgt hier die folgende Erweiterung des Algorithmus unter Einbeziehung

- der Gemischdichte,
- der Molmasse
- sowie der PNA-Information.

ECKERT und VANĚK bringen am Beispiel der Charakterisierung eines atmosphärischen Gasöls (AGO²⁷ ... *Atmospheric Gas Oil*) Ergebnisse für den vorgestellten überarbeiteten Algorithmus zur Generierung einer Ersatzmischung auf Basis realer Komponenten (siehe Tabelle 2.16).

Als weiteren Vorteil des überarbeiteten Algorithmus bringen ECKERT und VANĚK die Möglichkeit der Modellierung von Pyrolyse-Reaktionen bzw. die Verarbeitung von Rohöl aufgrund der Tatsache der Berücksichtigung der Gemischeigenschaften wie z. B. den PNA-Anteil.

Die Arbeiten von Albahri, T. A.:

ALBAHRI (2004) stellt in *„Simulation of Light Petroleum Fractions“* [176] erstmals das MECM (*Molecularly Explicit Characterization Model*) vor. Dieses Modell erlaubt die Simulation der molekularen Zusammensetzung einer

²⁶ECKERT und VANĚK schlagen zur Bestimmung des Einflusses der Cluster-Weite bzw. der Bandbreite die Durchführung von Fallstudien vor [175].

²⁷AGO stellt die Ausgangsmischung zur Herstellung von Diesel dar.

Tabelle 2.16 – Vergleich der gemessenen und berechneten Mischungscharakteristik eines atmosphärischen Gasöls [175]

Eigenschaft	Einheit	Messwert	Berechnung
Dichte (bei 20 °C)	[kg m ⁻³]	842,9	846,0
Molmasse	[g mol ⁻¹]	206,2	228,2
Anteil Aromaten	[Ma.-%]	17,9	14,0
Anteil Naphthene	[Ma.-%]	24,9	23,5
Anteil Paraffine	[Ma.-%]	57,2	62,5

Rohölfraction basierend auf einem ausgesuchten Satz an Realkomponenten. ALBAHRI argumentiert als Vorteile der Methode neben der Möglichkeit der Simulation von physikalischen Separationsprozessen und chemischer Reaktionen auch die Möglichkeit der Auslegung und Optimierung von Katalysatoren (z. B. Zeolithe) für die Verarbeitung komplexer Vielstoffgemische wie das eines Rohöls. Das Konzept dieses Modells beruht auf der Annahme, dass Stoffeigenschaften der Rohölfraction jenen für die Ersatzmischung berechneten Werten entsprechen. Die Zusammensetzung der Ersatzmischung beruht auf einem Optimierungsalgorithmus (Gleichung 2.19). Das Minimum an Eingangsgrößen stellen die wahre Siedekurve (TBP), die API-Dichte und der Dampfdruck nach REID (RVP) dar (Abbildung 2.17). Die intern berechneten Stoffeigenschaften umfassen u. a. das Molekulargewicht, den Dampfdruck, die spezifische Dichte, diverse mittlere Siedetemperaturen (auf Basis von Masse, Volumen und Molekulargewicht), den Charakterisierungsfaktor nach WATSON, den PNA-Gehalt, etc. Die Berechnungen dieser Stoffeigenschaften beruhen auf Literaturmethoden und werden der jeweiligen Stoffeigenschaft der Ersatzmischung im Zuge der Optimierung gegenübergestellt. Die in Gleichung 2.19 dargestellte Zielfunktion der Minimierung²⁸ liefert die Molanteile der Realkomponenten in der Ersatzmischung.

$$S = \sum_{j=1}^n \left(\frac{(Tb_j - Tb'_j)}{Tb_j} \cdot w_0 \cdot 100 \right)^2 + \sum_{i=1}^P \left(\frac{(Y_i - Y'_i)}{Y_i} \cdot w_i \cdot 100 \right)^2 \quad (2.28)$$

²⁸Basierend auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*Least Square Method*).

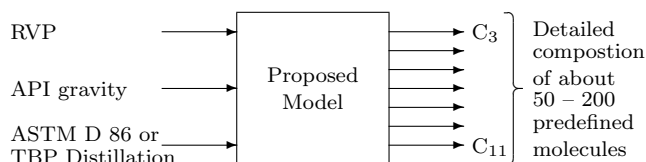


Abbildung 2.17 – Vereinfachtes Schema des durch ALBAHRI vorgeschlagenen MECM [176,177]

Dabei bezieht sich der erste Term in Gleichung 2.28 auf die Abweichung der Siedetemperatur der Realkomponente (Tb'_j) vom korrespondierenden Wert der wahren Siedekurve (Tb_j), der zweite Term auf die Abweichung der zuvor beschriebenen Stoffeigenschaften (Y'_i) der Ersatzmischung von den Stoffeigenschaften der zu charakterisierenden Rohölfraction (Y_i), im Fall dieser Arbeit eines Naphtha-Stroms. w_0 bzw. w_i sind Gewichtungsfaktoren, S ist die Zielfunktion, die es gilt zu minimieren.

ALBAHRI berichtet von einer erfolgreichen Anwendung des MECM zur Simulation des Einsatzes eines Naphtha-Splitters. Die auf Basis der MECM-Daten simulierten Produktströme des Naphtha-Splitters (*Light/Heavy Naphtha*) korrelieren bezüglich der ASTM D 86 Siedekurve besser als jene Siedkurven auf Basis der Pseudokomponenten des Simulationsprogramms ASPEN HYSYS[®]. Als klaren Vorteil der Methode bezeichnet ALBAHRI die Möglichkeit der Erweiterung bzw. Reduzierung der MECM-Komponenten um der Berechnung spezifischer Stoffeigenschaften Rechnung zu tragen [176,177].

ALBAHRI (2004) reduziert in *Enhanced Method for Predicting the Properties of Petroleum Fractions* [178] bzw. in *Enhanced Method for Predicting the Properties of Light Petroleum Fractions* (2006) [179] die Anzahl der Eingabegrößen in das *Molecularly Explicit Characterization Model* auf 3, namentlich auf die Siedekurve nach ASTM D 86, auf den PNA-Gehalt und auf den *Reid Vapor Pressure* (RVP) (Abbildung 2.18). ALBAHRI argumentiert diese Entscheidung mit der in *Simulation of Light Petroleum Fractions* [176] gemachten Erfahrung, dass nicht alle Stoffeigenschaften der Ersatzmischung mit jenen der Naphtha-Fraktion verglichen und deren Abweichungen durch Anpassen der Molenbrüche der definierten Realkomponenten minimiert werden müssen. Außerdem berücksichtigt ALBAHRI mit der Einführung des PNA-Gehalts als Eingangsgröße die wechselnde chemische Natur im Sinne der molekularen Zusammensetzung der Stoffströme insbesondere bei der thermischen Separation und bei chemischen Reaktionen.

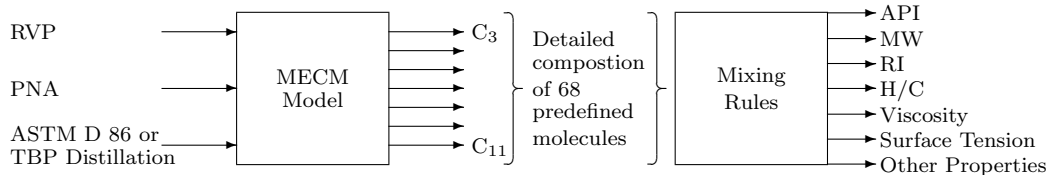


Abbildung 2.18 – Vereinfachtes Schema des durch ALBAHRI überarbeiteten MECM [176,177]

ALBAHRI validiert das überarbeitete Modell anhand der Analysedaten von 30 Naphthaproyben im API-Bereich von 35 bis 91, im IBP-Bereich von 62 bis 267 °F und in einem FBP-Bereich von 152 bis 312 °F. Die in *Enhanced Method for Predicting the Properties of Petroleum Fractions* detailliert dargestellten Stoffeigenschaften der Dichte nach API, des Molekulargewichts und der Oberflächenspannung weisen dabei – bei einem Korrelationskoeffizient $R^2 \geq 0,99$ für die drei Stoffeigenschaften – einen durchschnittlichen Fehler von 2,67, 2,06 bzw. 2,67 % auf [178,179].

Weitere Arbeiten zur Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten:

GUANGYING et al. (2008) zeigen in *Simulation of quench system of ethylene plant using real components* [180] die Modellierung und Simulation eines Quenchsystems einer Ethylenanlage auf Basis realer Komponenten. Braun K10 [181,182] stellt die verwendete thermodynamische Methode dar, PRO/II das Simulationsprogramm, in dem die Modellierung des Prozesses erfolgt. Jeweils eine paraffinische, eine naphthenische und eine aromatische Realkomponente wird zur Charakterisierung eines Intervalls (*cuts*) der TBP Kurve des Pyrolyseöls verwendet. GUANGYING et al. gehen dabei von der Annahme aus, dass die PNA-Verteilung eines Intervalls der PNA-Verteilung des Pyrolyseöls entspricht. Die Berechnung des jeweiligen paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Anteils eines *cuts* erfolgt auf Basis der Korrelation nach RIAZI und DAUBERT [126]. Die Auswahl der Realkomponenten auf Basis des Phasenportraits $\rho = \rho(T_b)$ und der wahren Siedekurve erfolgt anhand des von ECKERT et al. vorgeschlagenen Kriteriums, dargestellt in Gleichung 2.26. Die jeweiligen Siedepunkte und Dichten der Intervalle wurden entsprechend dem Pseudokomponentenkonzept berechnet. Daraus folgt auch der jeweilige Anteil eines Intervalls an der Gesamtmischung. Für den Siedebereich größer 500 °C verwendeten GUANGYING et al. aufgrund der in der verwendeten

Datenbank nicht vorhandenen Realkomponenten auch wieder Pseudokomponenten.

Tabelle 2.17 zeigt den Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Parameter des auf Basis realer Komponenten simulierten Ethylen-Quenchs, Tabelle 2.18 beinhaltet die Auswahl der Realkomponenten zur Charakterisierung des Benzinstroms. GUANGYING et al. streichen die Tatsache heraus, dass die Simulation auf Basis realer Komponenten die Messdaten besser beschreibt als die Simulation mit Pseudokomponenten und bezeichnen die Abweichungen als akzeptabel für Auslegungsberechnungen.

Tabelle 2.17 – Vergleich der gemessenen und berechneten Parameter des Ethylen-Quenchs (Auszug) [180]

Anlagenteil / Eigenschaft	Einheit	Messwert	Simulation	
			PK	RK
Benzinfraktionierung (Kolonne 1)				
Kopftemperatur	[°C]	110,0	107,8	106,2
Benzinrückfluss (aus Kolonne 2)	[kg h ⁻¹]	220,2	270,0	270,0
<i>Dry Point</i> ^a Benzin	[°C]	193,5	195,8	194,7
Quenchwasserkolonne (Kolonne 2)				
Kopftemperatur	[°C]	35,4	41,2	41,2
Sumpftemperatur	[°C]	88,9	88,0	87,4
Diesel Stripper				
Kopftemperatur	[°C]	146,7	153,4	151,6
Sumpftemperatur	[°C]	134,3	136,1	136,4
Abzugsmenge Diesel	[kg h ⁻¹]	2.925,0	2.935,9	2.921,7
Menge Strippdampf	[kg h ⁻¹]	573,3	700,0	700,0
Quenchöl Stripper				
Kopftemperatur	[°C]	251,5	261,7	251,3
Sumpftemperatur	[°C]	242,1	251,9	242,8
Abzugsmenge <i>Fuel Oil</i>	[kg h ⁻¹]	16.301,0	13.722,6	14.062,3
Dichte <i>Fuel Oil</i> (20 °C)	[kg m ⁻³]	1.095	1.140	1.127

PK ... Pseudokomponenten, RK ... Realkomponenten

^a ... Definition aus "ASTM D 86 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure" [52] – "Dry Point – the corrected thermometer reading that is observed at the instant the last drop of liquid evaporates from the lowest point in the distillation flask."

Tabelle 2.18 – Ergebnis der Realkomponentenauswahl aus PRO/II zur Charakterisierung des Benzinstroms des Ethylenquenchs [180, 183]

Pseudokomponente	Paraffin	Naphthen	Aromat
NBP79	2,2-Dimethylpentan	Cyclohexan	Benzol
NBP87	3,3-Dimethylpentan	1,1-Dimethylcyclopentan	Benzol
NBP101	2,2,3,3-Tetramethylbutan	Ethylcyclopentan	Toluol
NBP115	2-Methyl-3-Ethylpentan	1,1,2-Trimethylcyclopentan	Toluol
NBP129	2,4,4-Trimethylhexan	<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	Ethylbenzol
NBP141	2,3,3,4-Tetramethylpentan	1- <i>trans</i> -3,5-Trimethylcyclohexan	<i>o</i> -Xylol
NBP156	3,3,5-Trimethylheptan	(+)- α -Pinen	Cumol
NBP169	3-Methylnonan	(+)- β -Pinen	<i>o</i> -Ethyltoluol
NBP183	2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	Adamantan	2-Phenyl-1-Buten
NBP195	Undecan	<i>cis</i> -Decalin	<i>cis</i> -2-Phenyl-2-Buten

CUELLAR und LE ROUX (2009) verwenden in *"A Method of Representation of Petroleum by a Real Components Substitute Mixture"* [184] dynamische Modelle auf Basis von differentiell-algebraischen Gleichungen (engl. DAE ... *Differential Algebraic Equations*) um Standardtestverfahren nach ASTM (D 86 und D 2892) auf Basis realer Komponenten zu repräsentieren. Dabei implementieren CUELLAR und LE ROUX die beiden ASTM Standards in eine Simulation einer diskontinuierlichen Destillation (Batch Destillation). Die Festlegung der Ersatzmischung auf Basis realer Komponenten erfolgt nach ECKERT und VANĚK [164, 165, 167, 169–172, 175].

CUELLAR und LE ROUX bringen in *"A Method of Representation of Petroleum by a Real Components Substitute Mixture"* 3 im Simulationsprogramm BatchSep (AspenTech, Inc.) bzw. HYSYS (AspenTech, Inc.) modellierte Validierungsbeispiele, die nachfolgend kurz skizziert werden sollen:

- Beispiel 1:

CUELLAR und LE ROUX validieren ihre Simulationen (Aspen BatchSep, Aspen HYSYS bzw. Aspen Plus) im ersten Beispiel ihrer Arbeit mit experimentellen ASTM D 86 Daten einer in ihrer Zusammensetzung bekannten Mischung aus 7 Kohlenwasserstoffen nach GREENFIELD et al. (1998) (*"Macroscopic Model of the D 86 Fuel Volatility Procedure"* [174]). Die Ergebnisse zeigen einige Abweichungen von den experimentell ermittelten Daten: die D 86 Kurven generiert durch Aspen HYSYS und zusätzlich noch durch Aspen Plus zeigen verschiedene Siedeanfangs- bzw. Siedeendtemperaturen. Im Fall der Simulation mittels Aspen BatchSep zeigt der Anfangsbereich der Siedekurve eine Abweichung vom experimentellen Verlauf. CUELLAR und LE ROUX erklären dies mit einem möglichen "Verlust" der leichterflüchtigen Komponenten während der experimentellen Bestimmung der Siedekurve. Ansonsten sprechen die Autoren von einer guten Übereinstimmung der simulierten Kurve mit jener experimentell ermittelt.

- Beispiel 2:

CUELLAR und LE ROUX validieren die wahre Siedekurve ihrer diskontinuierlichen Simulation in BatchSep mit experimentell ermittelten TBP Daten aus MIQUEL und CASTELLS *"Easy characterization of petroleum fractions, Part 2"* [93] und erzielen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den Werten der Ersatzmischung und den experimentellen Werten. CUELLAR und LE ROUX führen die gewählten Realkomponenten und ihre Anteile an, gehen jedoch nicht auf die tatsächliche Qualität (z. B. Abweichungen im unteren Siedebereich) der Siedekurve der Ersatzmischung bezogen auf die experimentelle Siedekurve ein.

- Beispiel 3:

Experimentelle Daten von LOJKÁSEK und RŮŽIČKA in *”Solubility of water in blends of gasoline, methanol and a solubilizer”* [185] stellen die Basis des dritten Validierungsbeispiels dar. Die Siedekurve nach ASTM D 2892 sowie Dichtedaten finden Verwendung bei der Festlegung der Ersatzmischung nach ECKERT und VANĚK [164, 165, 167, 169–172, 175], welche schlussendlich 18 Kohlenwasserstoffe für die Charakterisierung verwendet. CUELLAR und LE ROUX führen die gewählten Realkomponenten und ihre Anteile nicht an und gehen – wie auch schon in Beispiel 1 – nicht auf die Qualität in Form von Abweichungen der Siedekurve bzw. des Dichteverlaufs der Ersatzmischung bezogen auf die experimentelle Siedekurve bzw. Dichtekurve ein. CUELLAR und LE ROUX führen jedoch die Abweichungen auf das fehlende Vorhandensein passender Komponenten innerhalb der thermodynamischen Datenbanken von Aspen BatchSep bzw. HYSYS zurück.

2.4.3 Schlussfolgerung

HECHT et al. führten im Jahr 1985 ihre Charakterisierung mit 15 Realkomponenten mit vertretbarem Aufwand an Rechenzeit durch. Schon die Tatsache der gestiegenen und verfügbaren Rechnerleistungen im Vergleich zu den Anfängen der computer-gestützten Prozessauslegung (engl. CAPE ... *Computer Aided Process Engineering*) spricht für einen alternativen Charakterisierungsansatz anhand realer Komponenten.

Die Beiträge von ECKERT und VANĚK et al., ALBAHRI und weitere Arbeiten zeigen, dass die Charakterisierung von komplexen Vielstoffgemischen auf Kohlenwasserstoffbasis durchaus mit Realkomponenten durchführbar ist. Auch wenn hinsichtlich weiterer Stoffeigenschaften wie z. B. der PNA-Information bzw. der Kälteeigenschaften in Zukunft zusätzliche grundlegende Arbeiten notwendig sein werden, zeigt diese Methode auf Basis realer Komponenten enormes Potential verglichen mit dem Ansatz der Pseudokomponenten – vor allem in Hinblick auf die stetige Verbesserung kommerzieller Simulationsprogramme (speziell der Stoffdatenbanken) und einer möglichen Integrierung der Charakterisierung mit Realkomponenten.

Dieses Potential hinsichtlich einer Erhöhung der molekularen Information durch Verwendung von chemisch und physikalisch eindeutig definierten Substanzen soll in dieser vorliegenden Arbeit ausgedrückt werden.

Kapitel 3

Modell

In KAPITEL 3 erfolgt die Darstellung des in dieser Arbeit entwickelten Modells FUELCOMP zur Bestimmung von Ersatzmischungen auf Basis realer Komponenten. Kapitel 3.1 geht auf die verwendete Methode der Optimierungsrechnung ein.

3.1 Grundlagen zur Optimierungsrechnung

3.1.1 Die SIMPLEX-Methode

Der Simplexalgorithmus (das Simplexverfahren) ist ein Iterationsverfahren für n Variable zur Annäherung an das Optimum [94].

Ursprünglich wurde die von SPENDLEY, HEXT und HIMSWORTH (1962) in *”Sequential Application of Simplex Designs in Optimisation and Evolutionary Operation”* [186] vorgeschlagene Simplex¹-Methode für experimentelle Optimierungen entwickelt, später aber aufgrund ihres einfachen Algorithmus und ihrer Effektivität zur Lösung mathematischer Probleme verwendet. HOFFMANN und HOFMANN bringen in *”Einführung in die Optimierung”* [188] eine Erklärung dieses Verfahrens am Beispiel eines zweidimensionalen Optimierungsproblems (siehe Abbildung 3.1).

Den Beginn der Suche stellt die Festlegung eines regulären Simplex (Start-simplex) mit $(n + 1)$ Punkten im Variablenraum dar. Das bedeutet im zweidimensionalen Fall drei Punkte. Damit bilden – wie in Abbildung 3.1 dargestellt – die Ecken des Simplex ein gleichseitiges Dreieck (Punkte 1, 2 und

¹Ein Simplex ist jedes komplexe Polyeder im \mathbb{R}^n mit $(n + 1)$ Ecken [94].

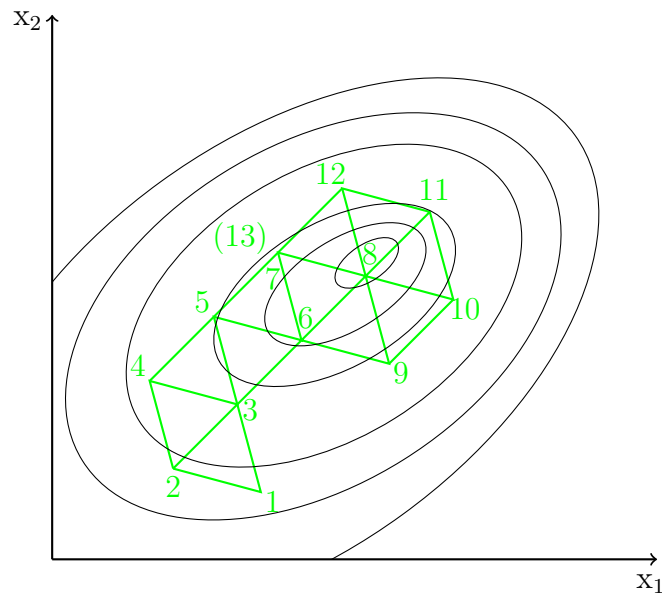


Abbildung 3.1 – SIMPLEX-Methode für ein zweidimensionales Optimierungsproblem nach HOFFMANN und HOFMANN [188]

3). Für diese Punkte erfolgt die Bestimmung des Wertes der Zielfunktion. Damit kann die Suche nach folgenden Regeln begonnen werden:

Die Ecke mit dem schlechtesten (größten) Funktionswert generiert einen neuen Simplex dadurch, dass diese Ecke am Schwerpunkt \bar{x} der verbleibenden n Ecken gespiegelt wird, um einen neuen Suchpunkt zu erhalten (entspricht Punkt 4 der Abbildung 3.1). Nun erfolgt die Bestimmung des Wertes der Zielfunktion für diese Ecke und das Verfahren wird wiederholt. Sollte dabei der Spiegelpunkt der schlechteste des neuen Simplex werden, würde das Verfahren oszillieren (entspricht den Punkten 7 und 9 in Abbildung 3.1). Um dies zu vermeiden, spiegelt das Verfahren den zweitschlechtesten Punkt, das entspricht dem Punkt 6 in Abbildung 3.1. Kommt ein Simplex in die Nähe eines Minimums, führt dies dazu, dass eine Ecke dieses Simplex gleichzeitig Eckpunkt von mehr als m weiteren, aufeinanderfolgenden Simplexen ist, die um diesen Punkt rotieren (das ist Punkt 8 in Abbildung 3.1). In diesem Fall halbiert das Verfahren nach m Spiegelungen die Abstände der übrigen Ecken zu diesem Punkt. Die Suche wird mit einem verkleinerten Simplex so lange fortgeführt, bis ein festgelegtes Abbruchkriterium erfüllt ist. HOFFMANN und HOFMANN merken an, dass es sinnvoll ist, m von der Zahl der Variablen n abhängig zu machen und schlagen daher folgenden Zusammenhang vor:

$$m = 1,65 \cdot n + 0,05 \cdot n^2 \quad (3.1)$$

HOFFMANN und HOFMANN führen als Nachteil dieser Methode an, dass ein in einem schmalen Tal kontrahierter Simplex nicht mehr expandierbar ist und damit nur noch sehr langsam voranschreitet [188].

3.1.2 Die Nelder-Mead-Methode

Das Simplexverfahren erfuhr durch NELDER und MEAD [187] eine Modifizierung. Dabei wurde durch Reflexions-, Kontraktions- und Expansionsvorschriften eine flexible Anpassung des damit unregelmäßigen Simplexes an die Zielfunktion ermöglicht [188].

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

Zu Beginn wird x_s an \bar{x} reflektiert und ein Spiegelpunkt x_r nach

$$x_r = \bar{x} + \alpha \cdot (\bar{x} - x_s) \quad (3.2)$$

gefunden. α steht dabei für den sogenannten *Reflexionskoeffizient*, eine positive Konstante (z. B. $\alpha = 1$). 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

$$x_e = \bar{x} + \gamma \cdot (x_r - \bar{x}) \quad (3.3)$$

gebildet wird. γ bezeichnet den sogenannten *Expansionskoeffizient*, eine Konstante größer als 1 (z. B. $\gamma = 2$). Ist $F(x_e) < F(x_b)$, dann war die Expansion erfolgreich, und x_s wird durch x_e ersetzt. Ist dagegen $F(x_r) > F(x_z)$, so wäre der neue Punkt im folgenden Simplex der schlechteste², weshalb der Simplex kontrahiert wird. Diese Kontraktion erfolgt für den Fall, dass auch $F(x_r) > F(x_s)$ ist, nach der Vorschrift

$$x_k = \bar{x} + \beta \cdot (x_s - \bar{x}) \quad (3.4)$$

²Würde bei der ursprünglichen Simplex-Methode zum Oszillieren führen [188].

wobei β der sogenannte *Kontraktionskoeffizient* ist. β ist eine positive Zahl kleiner als 1 (z. B. $\beta = \frac{1}{2}$). 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 aber $F(x_r) \leq F(x_s)$ dann wird x_s durch

$$x_k = \bar{x} + \beta \cdot (x_r - \bar{x}) \tag{3.5}$$

ersetzt, falls $F(x_k) \leq F(x_s)$ ist. Ist jedoch $F(x_k) > F(x_s)$, werden alle x_j durch $(x_j + x_b)/2$ ersetzt.

Diese Vorschriften sind wiederum für ein zweidimensionales Problem in Abbildung 3.2 noch einmal dargestellt.

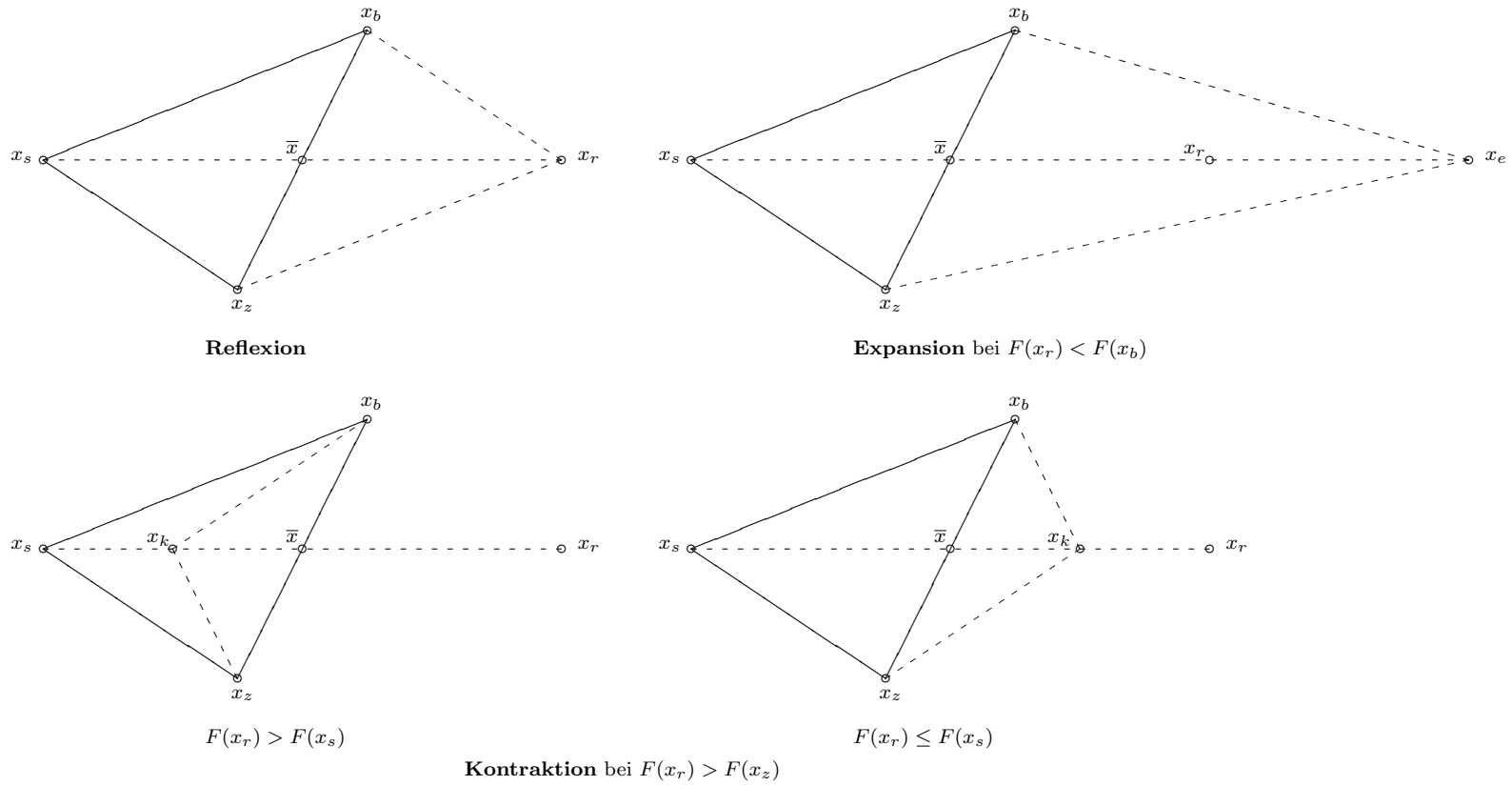


Abbildung 3.2 – Reflexions-, Expansions- und Kontraktionsschritte bei der NELDER-MEAD-Methode nach HOFFMANN und HOFMANN [188]

Das Verfahren wird abgebrochen, wenn die Standard-Abweichung

$$s = \sqrt{\sum_{j=1}^{n+1} \frac{(F(x_j) - \bar{F})^2}{n+1}} \quad (3.6)$$

mit

$$\bar{F} = \frac{1}{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} F(x_j) \quad (3.7)$$

kleiner als eine vorgegebene Größe ϵ ist. HOFFMANN und HOFMANN merken als Problem dieser Methode an, dass sich das Abbruchkriterium an den Funktionswerten statt an den Variablen orientiert [188].

3.2 FuelComp – der Algorithmus

Als Optimierungskriterium zur Berechnung der Massenanteile der aus einer Datenbank gewählten Realkomponenten dient die folgendermaßen definierte Minimierung der dimensionslosen Fehlerquadrate, die für jede analysierte Fraktion des Rohöls durchlaufen wird:

$$\sqrt{w_{TBP} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{\int_{x_{u,i}}^{x_{o,i}} T_b(x_i) dx}{x_{o,i} - x_{u,i}} - T_{s_i} \right)^2} + w_\rho \cdot \left(\frac{\rho_{akt} - \rho_m}{\rho_m} \right)^2 \rightarrow \min! \quad (3.8)$$

Die mittlere Dichte ρ_{akt} errechnet sich bei Vernachlässigung von Mischungseffekten nach Gleichung 3.9:³

³**Anmerkung:** Verglichen mit den Veröffentlichungen von ECKERT und VANĚK erfolgt in dieser Arbeit die Berechnung einer mittleren Dichte für die Ersatzmischung. Dadurch wird von der Verwendung sogenannter Dichtekurven Abstand genommen. Bei Betrachtung der teils beachtlichen Abstände der Dichtemesspunkte analysierter Fraktionen – z. B. 24,27 Massen-% für Rohöl R1 (Tabelle 4.1) – ist die Beschreibung anhand einer Kurve zu hinterfragen.

$$\rho_{akt} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i}} \quad (3.9)$$

Als Eingabe dient die wahre Siedekurve zur Charakterisierung des Trennverhaltens des Rohöls, dargestellt durch $T_b(x_i)$. Die mittlere Dichte ρ_{akt} der jeweiligen Fraktion der Ersatzmischung wird mit der analysierten Dichte ρ_m der entsprechenden Rohölfraction, einem weiteren Messwert, verglichen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit der verbesserten Wiedergabe des Siedeverlaufs bzw. der jeweiligen mittleren Dichten durch Vorgabe der Gewichtungsfaktoren w_{TBP} bzw. w_ρ . Die Temperatur T_{S_i} stellt die Siedetemperatur der Realkomponente dar.

Freiheitsgrad der Optimierung ist die Änderung des Massenanteils (Ober- und Untergrenze $x_{o,i}$ bzw. $x_{u,i}$) der gewählten Realkomponenten zur Minimierung der Abweichung des integralen Temperaturmittelwerts von der Siedetemperatur der Realkomponente und der Abweichung der mittleren Dichte von der analysierten mittleren Dichte der jeweiligen Rohölfraction. Die Optimierung erfolgt durch ein FORTRAN-Programm basierend auf dem in Kapitel 3.1.2 beschriebenen SIMPLEX-Verfahren nach NELDER und MEAD [187], die Berechnung des integralen Temperaturmittelwerts erfolgt durch Anwendung der SIMPSONschen-Regel.

3.2.1 Numerische Integration – die Simpson-Regel

Die numerische Näherung des Integrals einer integrierbaren Funktion f in einem vorgegebenen Intervall $[a, b]$ erfolgt in dieser Arbeit mit der iterierten SIMPSON-Regel. Diese stellt eine Verbesserung der SIMPSON-Regel dar.

Die SIMPSON-Regel nähert die Funktion, über die das Integral im Intervall $[a, b]$ gebildet werden soll, mit einem Polynom zweiter Ordnung an. Diese Parabel läuft durch folgende drei Punkte: $(a, f(a))$, $(\frac{a+b}{2}, f(\frac{a+b}{2}))$ und $(b, f(b))$. Die Berechnung des Integrals dieser Parabel liefert zumeist nur eine grobe Näherung für den 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 unterteilt. 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 des tatsächlichen Werts des Integrals. Der Parameter n stellt eine positive ganze Zahl dar. Durch Vergrößern dieses Wertes kann die Genauigkeit der numerischen Integration verbessert werden.

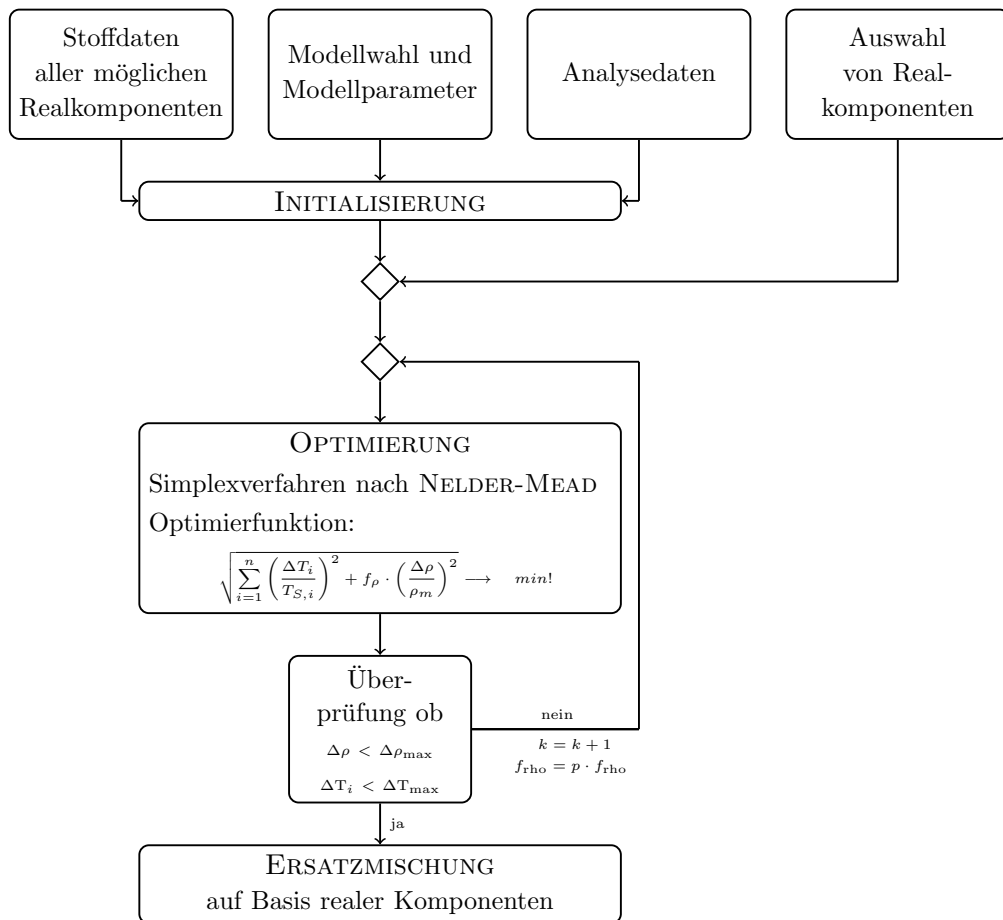


Abbildung 3.3 – Flussdiagramm von FUELCOMP zur Charakterisierung von Rohölen

Die Berechnung des Integrals mit der n -fach iterierten SIMPSON-Regel ist in den Gleichungen 3.10 bis 3.12 dargestellt [189].

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{b-a}{6n} \cdot \left(f(a) + 4 \sum_{k=0}^{n-1} f(x_{2k+1}) + 2 \sum_{k=1}^{n-1} f(x_{2k}) + f(b) \right) \quad (3.10)$$

mit

$$x_{2k+1} = a + \frac{2k+1}{2n} (b-a) \quad (3.11)$$

$$x_{2k} = a + \frac{k}{n} (b-a) \quad (3.12)$$

Kapitel 4

Anwendung – Rohöle

KAPITEL 4 zeigt Anwendungsbeispiele zur Beschreibung von Vielstoffgemischen anhand realer Komponenten. Kapitel 4.1 hat die Anwendung des in Kapitel 3 vorgestellten Modells zur Charakterisierung von Vielstoffgemischen anhand realer Komponenten zum Inhalt. In Kapitel 4.2 bzw. 4.3 wird auf die Modellierung und Simulation einer Rohödestillation sowie die Validierung der Charakterisierung der Rohöle mit Realkomponenten eingegangen. Die Validierung beinhaltet den Vergleich der Simulation mit Pseudokomponenten und Realkomponenten sowie eine Gegenüberstellung von Messdaten und Simulationsergebnissen für ausgewählte Kriterien.

4.1 Beschreibung von Rohölen

Kapitel 4.1 hat die Anwendung des Algorithmus FUELCOMP zur Charakterisierung von Rohölen zum Inhalt. Kapitel 4.1.1 geht auf die zur Verfügung stehenden Messdaten und deren Aufbereitung für die weitere Verwendung ein. Die Charakterisierung mit Realkomponenten behandelt Kapitel 4.1.2, Kapitel 4.1.3 diskutiert die Ergebnisse der Ersatzmischungen der Rohöle.

4.1.1 Aufbereitung der Messdaten

Gegenstand der Beschreibung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten sind 3 Sorten von Rohölen, die in weiterer Folge als R1, R2 und als R3 bezeichnet werden. Die Daten der Rohöle liegen auf Basis analysierter Rohölfractionen vor (Tabelle 4.1). Als Auswahlkriterien zur Erstellung einer Ersatzmischung dienen der Verlauf der Siedetemperatur sowie die Flüssig-

Tabelle 4.1 – Dichtemessdaten Rohöl R1

Rohölfraction	Messbereich [Massen-%]	Messwert [kg m ⁻³]
1	1,29 – 6,31	645,4
2	6,31 – 25,44	741,0
3	25,44 – 33,83	794,3
4	33,83 – 58,1	846,9
5	58,1 – 66,04	896,8
6	66,04 – 83,32	943,0
7	83,32 – 100	1.051,3

keitsdichte. Diese Informationen sind als Messdaten verfügbar.¹

Die Messdaten der mittleren Dichte (Tabelle 4.1) werden ohne weitere Bearbeitung direkt in den Auswahlschritt des Optimierungsalgorithmus FUELCOMP übernommen. Die Siedetemperatur hingegen wird auf Basis der diskret vorhandenen Messdaten – ermittelt nach ASTM D 2892 – der Siedetemperaturen (Tabelle 4.2) in eine kontinuierliche Siedekurve als Funktion des Verdampfungsgrades in Massen-% übergeführt. Tabelle 4.3 enthält die Information über die leichtflüchtigen Komponenten (*Light Ends*) des Rohöls R1, die für die Beschreibung des Siedeverhaltens – vor allem des Siedeanfangs – essentiell sind.²

Der für den Optimierungsalgorithmus vorzugebende kontinuierliche Verlauf der Siedetemperatur als Funktion des Verdampfungsgrades wird aus Messdaten durch eine Regression generiert. Die nach ASTM D 2892 ermittel-

¹**Anmerkung:** Für eine bessere Nachvollziehbarkeit der durchgeführten Charakterisierung sei eine detaillierte Erklärung der Vorgehensweise am Beispiel des Rohöls R1 dargestellt. Der Vollständigkeit halber finden sich die Aufbereitung der Messdaten, die Charakterisierung mit Realkomponenten als auch die Diskussion der Ergebnisse der Ersatzmischungen der weiteren Rohöle R2 und R3 im Anhang A bzw. B.

²**Anmerkung:** An dieser Stelle sei auf die grundlegende Annahme hingewiesen, dass bei der Bestimmung der wahren Siedekurve nach ASTM D 2892 die involvierten Komponenten ansteigend nach ihrer jeweiligen Siedetemperatur mit hoher Trennschärfe abgetrennt werden. Somit sollte sich durch Auftragen der aufsummierten Massenanteile über die entsprechende Siedetemperatur wiederum die wahre Siedekurve ergeben.

Tabelle 4.2 – Siedetemperaturen Rohöl R1

Verdampfungsgrad [Massen-%]	Siedetemperatur [°C]
1,29	15
6,31	65
25,44	175
33,83	225
58,1	365
66,04	410
83,32	560

Tabelle 4.3 – Analyse der Rohölgase (*Light Ends*) (Rohöl R1)

Komponente	Anteil [Massen-%]	Summe [Massen-%]	Siedetemperatur [°C]
Propan	0,14	0,14	-42,10
<i>i</i> -Butan	0,26	0,40	-11,73
<i>n</i> -Butan	0,86	1,26	-0,50
<i>i</i> -Pentan	1,06	2,32	27,88
<i>n</i> -Pentan	1,35	3,67	36,06

ten Analysenpunkte der Siedetemperatur wurden mit Hilfe des Programms TABLECURVE[®] 2D v5.0 in eine kontinuierliche Siedekurve übergeführt. Da für einen Verdampfungsgrad von 0 bzw. 100 Massenprozent kein Messwert verfügbar ist, müßten diese Punkte extrapoliert werden. Um dies zu vermeiden, werden für diese Punkte Daten des in der Simulationssoftware PETRO-SIM[®] – auf Basis der vorhandenen Messdaten mit der Methode der Pseudokomponenten – berechneten Rohöls R1 entnommen. Betrachtet man die Daten der Tabellen 4.2 und 4.3, fällt auf, dass sich die Siedetemperaturen bei einem Verdampfungsgrad von 1,26 und 1,29 Massenprozent um 15,5 °C unterscheiden (Datenzeile 1 in Tabelle 4.2 bzw. Datenzeile 3 in Tabelle 4.3). Für diesen Bereich ist es nicht möglich, alle Punkte mit einer glatten, streng monoton steigenden Kurve zu beschreiben. Aus diesem Grund werden die Datenpunkte aus der Analyse der Rohölgase nicht in der Regression berücksichtigt. Jedoch wird bei der Regression auf eine gute Annäherung dieser Punkte Rücksicht genommen (Abbildung 4.1 bzw. Abbildung 4.2).

Um eine möglichst realitätsnahe Darstellung des Siedebeginns zu gewährleisten, wird für 0 Massenprozent ein Wert von -25,93 °C festgelegt, der der – mit der Simulationssoftware PETRO-SIM[®] auf Basis von Pseudokomponenten ermittelten – wahren Siedekurve entnommen wird. Eine ebenso möglichst realitätsnahe Darstellung des Siedeeendes gestaltet sich schwieriger, da die in PETRO-SIM[®] verfügbaren Extrapolationsmethoden Ergebnisse liefern, die einen Unterschied von mehr als 200 (!) °C ergeben. Als Hilfspunkt wurde ein Wert von 892,5 °C festgelegt, welcher ebenfalls der – mit der Simulationssoftware PETRO-SIM[®] auf Basis von Pseudokomponenten ermittelten – wahren Siedekurve entnommen wird.

Diese beiden Hilfspunkte dienen – im Sinn einer realitätsnahen Darstellung – einer gewissen Richtungsvorgabe der Kurve. Die weitere Auswahl und Optimierung bleibt von diesen Werten unberührt, da in weiterer Folge diese Kurve nur in einem Bereich von 1,29 bis 66,04 Massenprozent verwendet wird.³

Diese beiden Hilfspunkte sowie die Daten aus Tabelle 4.2 bilden die Basis einer Regression mit Gleichung 4.1 als Ergebnis ($R^2 = 0,9998555$, $FitStdErr = 4,18$ °C). Die der Anpassung entsprechenden Parameter sind in Tabelle 4.4 angeführt.

$$T_b(x) = \frac{a + c \cdot x^{0,5} + e \cdot x}{1 + b \cdot x^{0,5} + d \cdot x} \quad (4.1)$$

³**Anmerkung:** Dabei stellt die Untergrenze mit 1,29 % den Beginn der ersten analysierten Rohölfraktion dar, die Obergrenze mit 66,04 % wird durch die endende Verfügbarkeit an Realkomponenten in PETRO-SIM[®] und einen damit verbundenen Umstieg auf Pseudokomponenten vorgegeben (Kapitel 4.1.2).

Tabelle 4.4 – Gleichungsparameter der Regression der Siedekurve (Rohöl R1)

Parameter	Wert
a	-24,7607980000
b	-0,1233195200
c	34,8728310000
d	0,0028869317
e	-2,7446268000

Mit der in Gleichung 4.1 angegebenen Funktion und den entsprechenden Werten der Parameter in Tabelle 4.4 kann der Siedeverlauf des Rohöls mit der in TABLECURVE® 2D v5.0 als *FitStdErr* bezeichneten Abweichung von 4,18 °C beschrieben werden.⁴ Die Definition dieses *Fit Standard Errors* zeigt Gleichung 4.2.

$$FitStdErr = \sqrt{\frac{SSE}{DOF}} \quad (4.2)$$

Der in Gleichung 4.2 zitierte Term *DOF* bezeichnet den Freiheitsgrad (*Degree of freedom*), definiert als

$$DOF = n - m \quad (4.3)$$

mit *n* als die Anzahl der Datenpunkte y_i und *m* als die Anzahl der in der Regressionsgleichung verwendeten Parameter. *SSE* in Gleichung 4.2 bezeichnet die Summe der Fehlerquadrate (*Sum of squared errors*), definiert in Gleichung 4.4.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4.4)$$

⁴**Anmerkung:** Gleichung 4.1 dient der Darstellung der Siedekurve aller drei Rohöle, die Gleichungsparameter für R2 bzw. R3 sind im Anhang dargestellt. Der *FitStdErr* beträgt für R2 3,98 °C und für R3 4,18 °C.

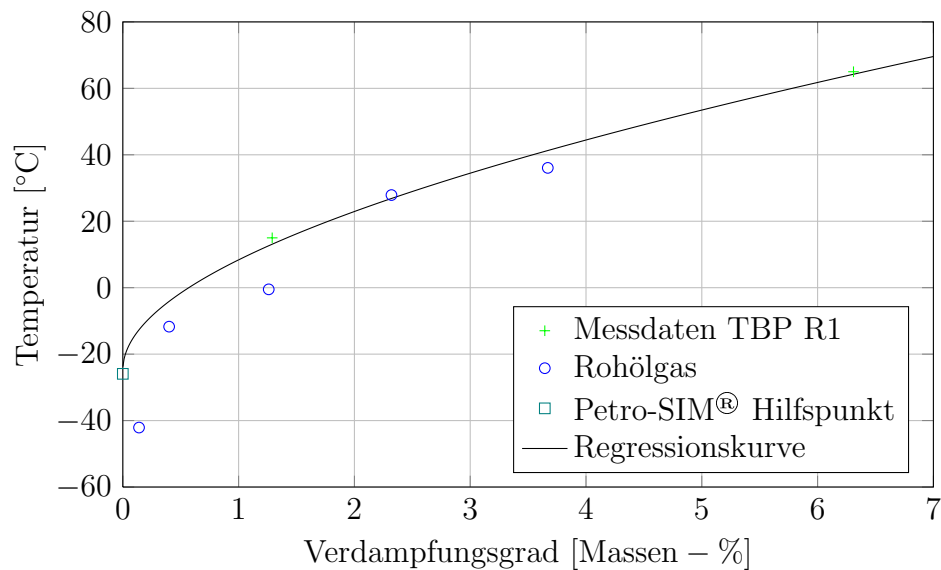


Abbildung 4.1 – Regressionskurve mit Rohölgasen und erster analysierter Rohölfraction (1,29 bis 6,31 Massen-%), Rohöl R1

\hat{y}_i bezeichnet den berechneten Wert für y_i .

Eine Beurteilung der Qualität der Regressionskurve – vor allem der Bereich der Rohölgase (Abbildung 4.1) – liefert für die grün dargestellten Messwerte der TBP Kurve und den Hilfspunkt eine gute Übereinstimmung mit den zugrundeliegenden Daten. Die größten Abweichungen treten für die ersten 3 Rohölgase (Propan, *i*-Butan, *n*-Butan) auf. Diese werden in der weiteren Komponentenauswahl jedoch nicht berücksichtigt, da sie außerhalb der ersten analysierten Rohölfraction liegen und damit direkt vorgegeben werden. Isopentan und *n*-Pentan finden sich in der ersten analysierten Rohölfraction und sind somit in der weiteren Optimierung beinhaltet. Die Siedekurve weist für diese beiden Verbindungen geringere Abweichungen als für die übrigen Rohölgase auf.

Abbildung 4.2 zeigt die gesamte berechnete Regressionskurve sowie die zugrundeliegenden Messdaten. Klar ersichtlich ist eine gute Beschreibung der vorgegebenen Punkte. Auf Basis dieser Regressionskurve, der Analyse der Rohölgase (Tabelle 4.3) und den Messdaten zur mittleren Dichte (Tabelle 4.1) erfolgt die Komponentenauswahl und die Bestimmung der Zusammensetzung zum Zweck der Generierung eines Ersatzgemisches auf Basis realer Komponenten.

Durch die Einführung einer Regressionskurve ist – entsprechend der Natur dieser Methode – eine exakte Wiedergabe der einzelnen Messpunkte nicht möglich. Für die Grenzen der analysierten Rohölfractionen ergeben sich ge-

Tabelle 4.5 – Vergleich der Siedetemperaturen an Rohölfractions Grenzen (Rohöl R1)

Verdampfungsgrad [Massen-%]	Siedetemperatur [°C]	
	gemessen	berechnet
1,29	15	13,09
6,31	65	64,25
25,44	175	180,11
33,83	225	224,03
58,1	365	358,24
66,04	410	410,50
83,32	560	564,72

ringförmig unterschiedliche Temperaturen (Tabelle 4.5). In weiterer Folge wird als Berechnungsbasis die Ausbeute in Massenprozent gewählt und der Temperaturunterschied vernachlässigt.

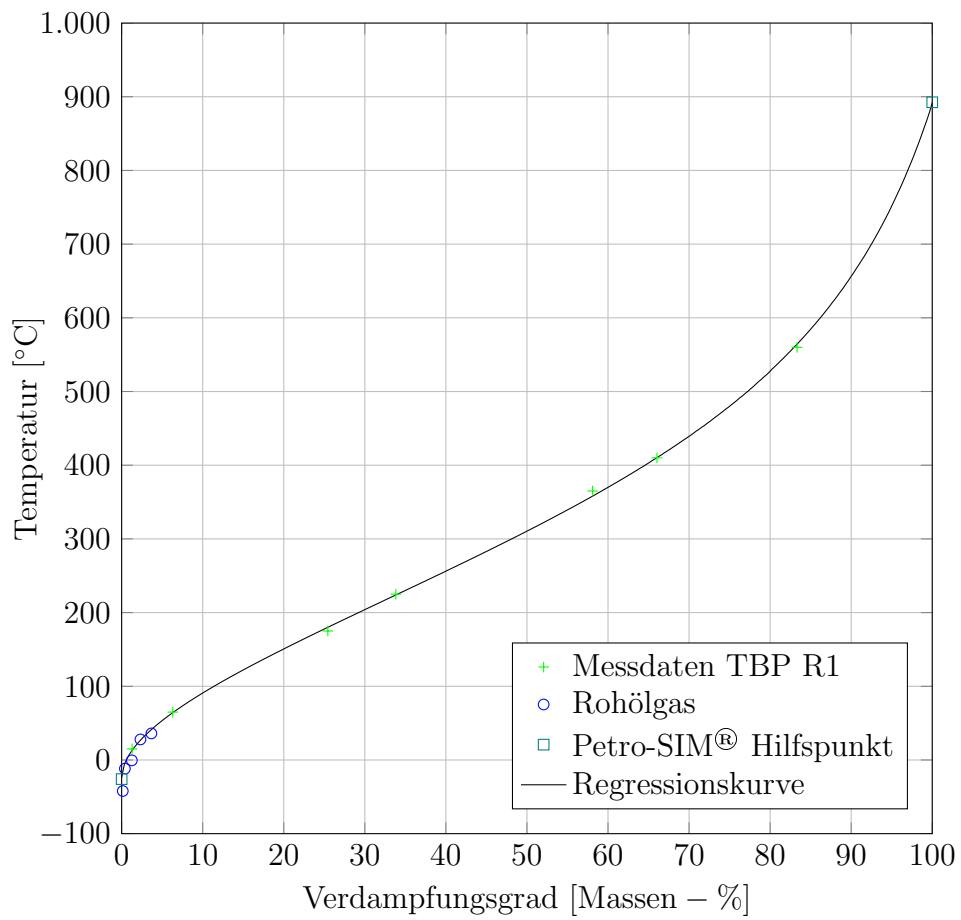


Abbildung 4.2 – Regressionskurve $T_b(x)$ Rohöl R1

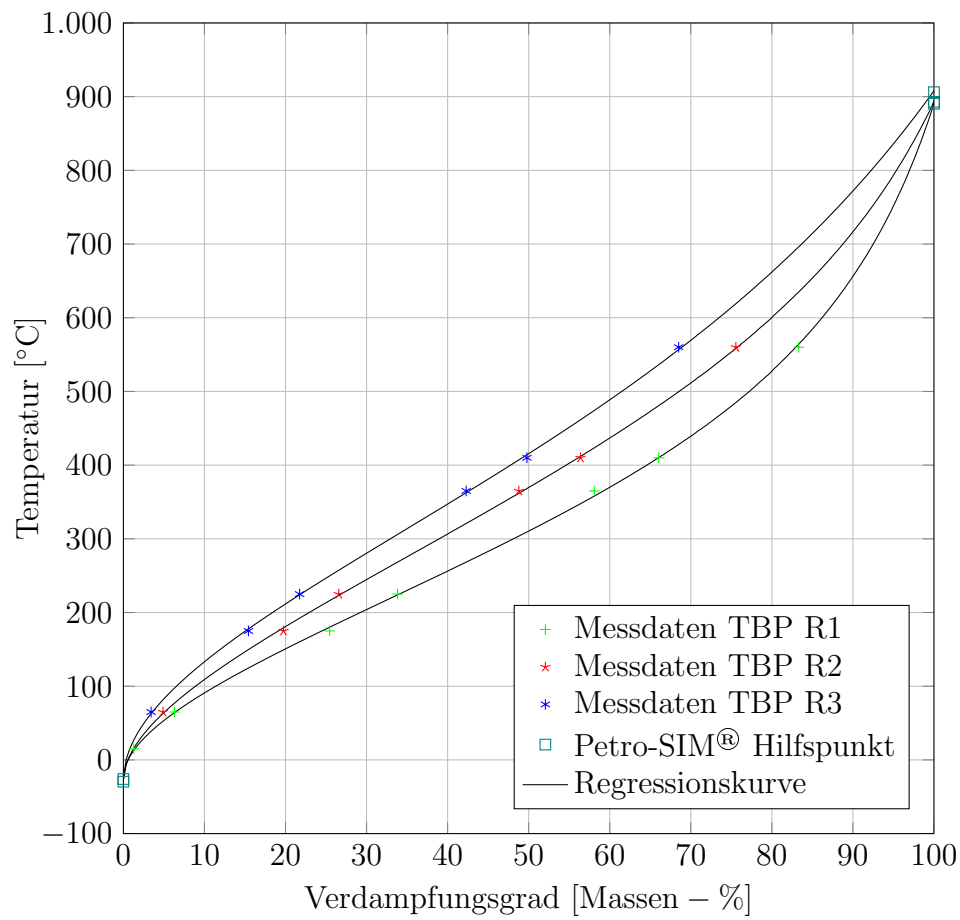


Abbildung 4.3 – Regressionskurven $T_b(x)$ für die Siedetemperatur der Rohöle R1, R2 und R3

4.1.2 Charakterisierung mit Realkomponenten

Die Basis zur Charakterisierung der Rohöle mit Realkomponenten stellt die Stoffdatenbank des Simulationsprogramms PETRO-SIM[®] dar. Damit stehen in etwa 400 Kohlenwasserstoffe für die Charakterisierung zur Verfügung.⁵ Die Charakterisierung erfolgt anhand von 2 grundlegenden Schritten:

- Auswahl der Realkomponenten

Die Auswahl der Realkomponenten erfolgt für jede in Tabelle 4.1 dargestellte mittlere Dichte der Rohölfraktion separat. Die Auswahlkriterien bilden einerseits eine gewählte Dichtedifferenz zum Messwert und andererseits die Siedetemperatur.

- Bestimmung der Zusammensetzung der Ersatzmischung

Die Festlegung der Anteile der gewählten Realkomponenten erfolgt anhand einer Optimierungsrechnung basierend auf der Minimierung dimensionsloser Fehlerquadrate.

Auswahl der Realkomponenten

Kriterien zur Auswahl der Realkomponenten:

- Der Normalsiedepunkt der Realkomponente ist zumindest gleich groß wie die Siedetemperatur am Beginn der Dichte der entsprechenden Rohölfraktion abzüglich des *FitStdErr* der Regressionskurve (4,18 °C) bzw. darf nicht größer als die Siedetemperatur am Ende der Dichte der entsprechenden Rohölfraktion zuzüglich des *FitStdErr* der Regressionskurve sein (entspricht in Summe der 'Länge' des Auswahlbereichs in Abbildung 4.4).⁶
- Das Kriterium bezüglich der Flüssigkeitsdichte der Realkomponente (Dichtedifferenz in Tabelle 4.6) dient dem Zweck der Steuerung der Anzahl der ausgewählten Komponenten, da mit der Anzahl der Realkomponenten der Rechenaufwand steigt und – viel wichtiger – ab einer bestimmten Anzahl an Realkomponenten die nachfolgende Optimierungsrechnung nicht mehr zufriedenstellend funktioniert.

⁵**Anmerkung:** Mit der in Kapitel 1 gemachten Annahme der olefinfreien Rohöle R1, R2 und R3 ergibt sich die oben genannte Anzahl an Komponenten.

⁶**Anmerkung:** Die wahre Siedekurve wird durch fraktionierende Trennung bestimmt. Das impliziert ein Ansteigen der Siedetemperatur bei zunehmendem Verdampfungsgrad. Daher ist das Kriterium bezüglich der Normalsiedetemperatur zwingend notwendig.

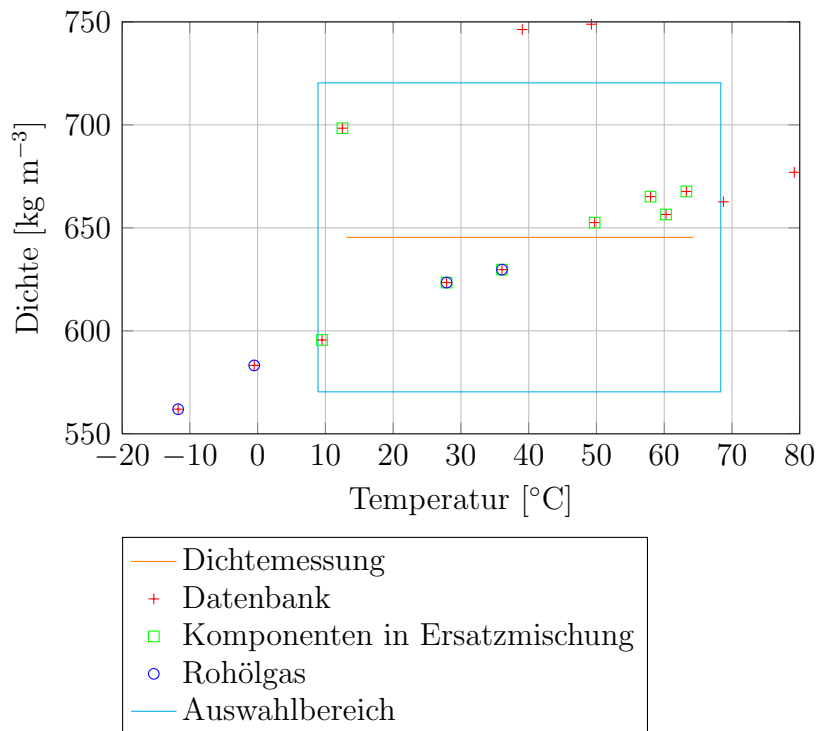


Abbildung 4.4 – Auswahlbereich für die Rohölfraktion 1, Rohöl R1

Eine weitere Annahme – weniger ein Kriterium – ist, dass Komponenten, die in einer Rohölfraktion auftreten, sich in ihrer Reinstoffdichte nicht sehr stark vom Messwert unterscheiden und in einem gewissen Nahbereich zu diesem liegen. Für manche Rohölfraktionen kann eine Vorgabe des Anteils bestimmter Komponenten notwendig sein (z. B. einige Rohölgase in der ersten Rohölfraktion). Diese Vorgabe muss in der Auswahl nur dahingehend berücksichtigt werden, dass diese Komponente an den Schritt der Bestimmung der Zusammensetzung der Ersatzmischung übergeben wird.

Abbildung 4.4 zeigt am Beispiel der Rohölfraktion 1 den Auswahlbereich (cyan-farbenes Rechteck) sowie die gewählten Realkomponenten (grün) und die in der Datenbank verfügbaren Realkomponenten (rot). Ein analoger Bereich, wobei der Auswahlbereich nicht zwingend rechteckig sein muss (z. B. Rohölfraktion 2, Tabelle 4.6) wird für alle weiteren Rohölfraktionen gewählt.

Tabelle 4.6 zeigt die in der Auswahl gewählten Dichtedifferenzen und die jeweiligen Temperaturbereiche in denen die zuvor erwähnten Kriterien

Tabelle 4.6 – Auswahlkriterien für Realkomponenten

Rohölfraktion	Temperaturbereich [°C]	Dichtedifferenz [kg m ⁻³]
1	13,09 - 64,25	± 75
2	64,25 - 180,11	± 16
	135 - 170	± 16/7
3	180,11 - 224,03	± 70
4	224,03 - 358,24	+ 40 und – 80
5	358,24 - 410,5	± 150

angewandt werden.⁷

Abbildung 4.5 beinhaltet u. a. die verfügbaren sowie die nach den am Beginn von Kapitel 4.1.2 festgelegten Kriterien ausgewählten Realkomponenten. Die Festlegung der Werte in Tabelle 4.6 wird experimentell durchgeführt, da im Vorfeld eine erfolgreiche Optimierung der Zusammensetzung als zweiter Schritt der Charakterisierung nicht vorhersehbar ist. Die Bereiche werden so festgesetzt, dass eine nicht zu hohe Anzahl an Realkomponenten gewählt wird. Weiters ist zu beachten, dass die Realkomponenten möglichst gleichmäßig über den zu charakterisierenden Bereich aufgeteilt sind.

Die Rohölfraktionen 2 und 4 bedingten einen nicht symmetrischen rechteckigen Auswahlbereich, da es ansonsten nicht möglich ist, bei Einhaltung der festgelegten Genauigkeitskriterien eine Charakterisierung der Rohölfraktionen mit Realkomponenten durchzuführen.

Der Rohölfraktion 2 wird ein Temperaturbereich zugewiesen, in welchem der Betrag des Auswahlbereichs auf 1/7 reduziert werden muss, da sich innerhalb dieser Temperaturschranken eine Vielzahl an Realkomponenten befindet (Tabelle 4.6, Rohölfraktion 2 bzw. Abbildung 4.5). Durch die hohe Anzahl an Realkomponenten wäre ohne diese Maßnahme in weiterer Folge keine Optimierung möglich. Für die Rohölfraktion 4 wurde der Auswahlbereich für Realkomponenten mit geringerer Dichte als der Messwert doppelt so groß gewählt

⁷**Anmerkung:** Aufgrund der Anzahl der Kohlenwasserstoffe der verfügbaren Datenbank ist es nicht möglich, den gesamten Siedebereich des Rohöls R1 mit Realkomponenten zu charakterisieren. Diese Möglichkeit ist auf die ersten 5 Rohölfraktionen beschränkt. Dies entspricht einer maximalen Siedetemperatur von ca. 410 °C.

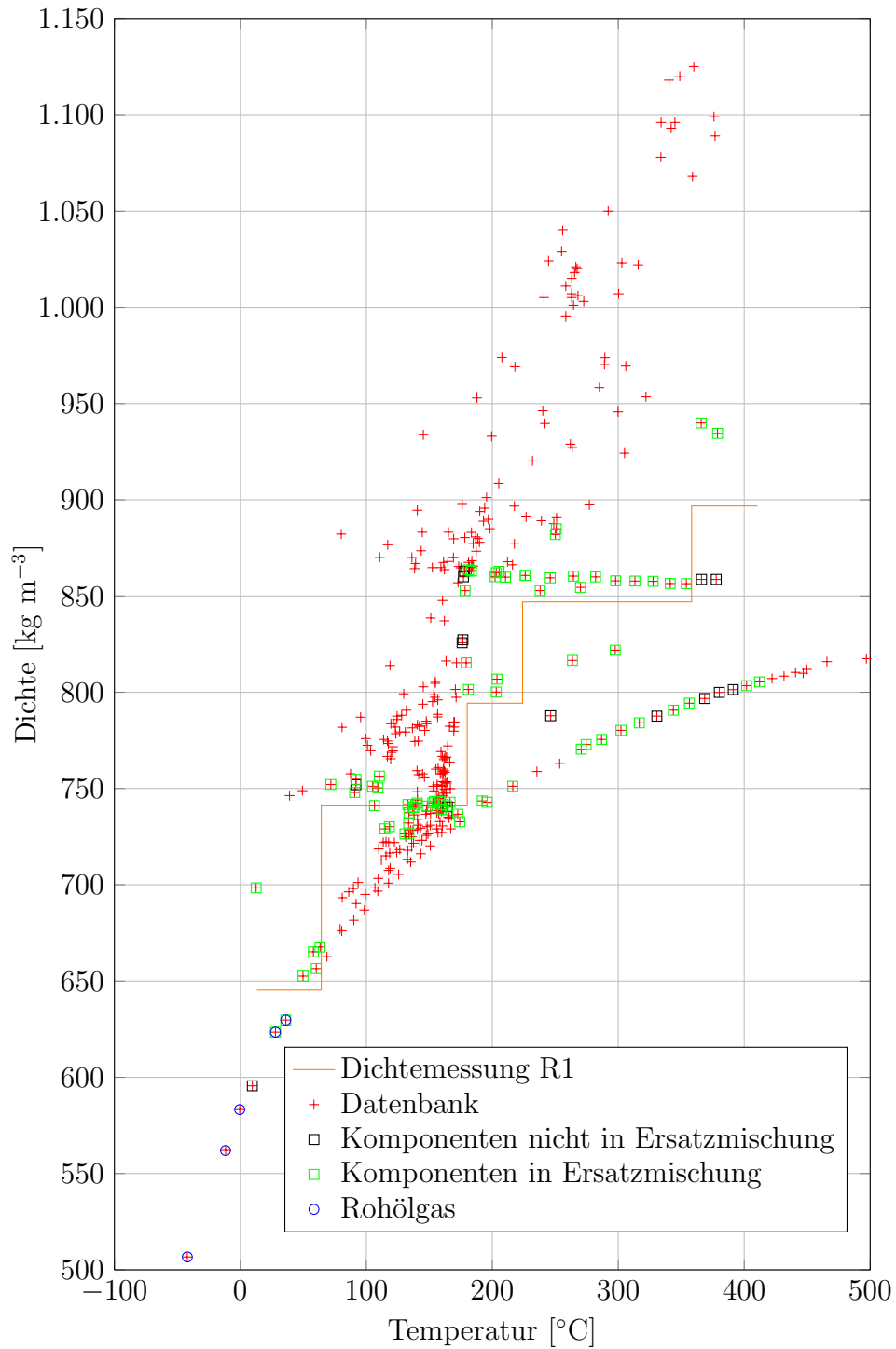


Abbildung 4.5 – Ausgewählte Realkomponenten zur Charakterisierung von R1

als jener für spezifisch leichtere Komponenten. Dieser Schritt ist notwendig, da am Beginn dieser Rohölfraction viele spezifisch leichtere Komponenten verfügbar sind und in weiterer Folge dadurch Probleme im nachfolgenden Optimierungsschritt auftreten. Somit wurde mit dieser Maßnahme die Anzahl dieser Realkomponenten reduziert. Wie bereits erwähnt, muss für Siedetemperaturen von mehr als 410 °C auf Pseudokomponenten zurück gegriffen werden. Ab dieser Siedetemperatur sind nur noch wenige Realkomponenten vorhanden.⁸ Damit ist eine ausreichende Charakterisierung des Rohöls nicht möglich. Die vorgegebenen Stoffeigenschaften und die festgelegten Anteile der Pseudokomponenten werden in Kapitel 4.1.2, Ergebnisse der Optimierung, dargestellt und erläutert.

Bestimmung der Zusammensetzung der Ersatzmischung

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Ersatzmischung basiert auf dem in Kapitel 3.2 vorgestellten Algorithmus FUELCOMP, dessen mathematische Struktur in nachfolgender Gleichung 4.5 noch einmal dargestellt ist.

$$\sqrt{w_{TBP} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{\int_{x_{u,i}}^{x_{o,i}} T_b(x_i) dx}{x_{o,i} - x_{u,i}} - T_{s_i} \right)^2} + w_{\rho} \cdot \left(\frac{\rho_{akt} - \rho_m}{\rho_m} \right)^2 \rightarrow \min! \quad (4.5)$$

Die Minimierung der Wurzel der Summe der dimensionslosen, relativen Fehlerquadrate erfolgt bezüglich der Siedetemperatur und der mittleren Dichte der jeweiligen Rohölfraction, berechnet für eine – aus thermodynamischer Sicht – ideale Mischung. Den Freiheitsgrad der Optimierung stellt die Änderung der Ober- und Untergrenze (x_o bzw. x_u) – und damit die Änderung des Anteils – der jeweils entsprechenden Realkomponente i dar.

Die gewählten Werte der Gewichtungsfaktoren sind in Tabelle 4.7 dargestellt, wobei für jede Rohölfraction der Gewichtungsfaktor der Dichte so gewählt wurde, dass die Vorgabe der Genauigkeitskriterien für Dichte und

⁸**Anmerkung:** RUF (1963) berichtet in *„Kleine Technologie des Erdöls“* [3] vom Eintreten thermischer Zersetzung ab einer Temperatur von ca. 370 °C. Somit sind dem Umfang einer Komponentendatenbank zur Rohölcharakterisierung natürliche Grenzen gesetzt.

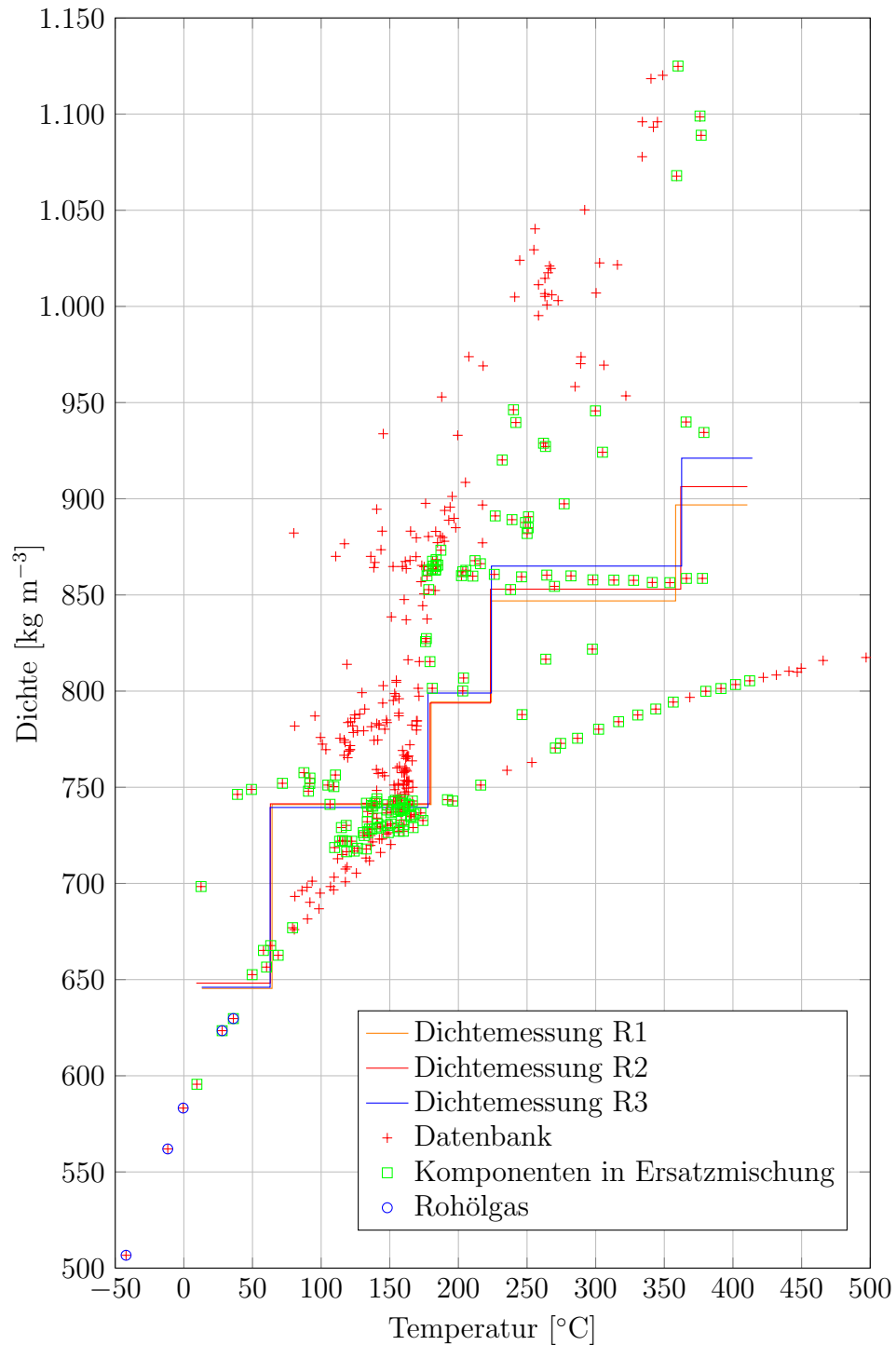


Abbildung 4.6 – Realkomponentenauswahl für R1, R2 und R3

Tabelle 4.7 – Gewichtungsfaktoren der Optimierung mit Realkomponenten

Rohölfraktion	Gewichtungsfaktor	
	Dichte	TBP
1	50.000,0	1
2	45.000,0	1
3	36.450,0	1
4	45.000,0	1
5	62,9	1

Siedetemperaturen erfüllt werden. Der Gewichtungsfaktor der Siedetemperatur ist für jede Rohölfraktion mit 1 festgesetzt.⁹ Als Kriterium der Genauigkeit in Bezug auf die Siedetemperatur wird der *FitStdErr* der Regressionskurve festgelegt. D.h. alle zur Charakterisierung herangezogenen Realkomponenten, deren Siedetemperaturabweichung bezogen auf die Regressionskurve kleiner gleich $\pm 4,18$ °C ist, stellen eine innerhalb der vorliegenden Genauigkeit befriedigende Basis dar. Das Genauigkeitskriterium der Dichte wird durch die Wiederholbarkeit der Messungen nach "ASTM D 1298 – Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method" [97] festgelegt. Dieser Wert der Wiederholbarkeit beträgt 1,5 kg m⁻³ für opake¹⁰ Flüssigkeiten, der Wert der Toleranzgrenzen wird mit $\pm 0,75$

⁹**Anmerkung:** Die Dichtewerte der zur Verfügung stehenden Realkomponenten liegen in einem Bereich von 645,4 bis 896,8 kg m⁻³, die Siedetemperaturen liegen zwischen 15 und 410 °C. Nachdem das Quadrat der relativen Abweichungen in FUELCOMP herangezogen wird, liefert die Siedetemperatur – bei gleicher absoluter Abweichung beider Größen vom jeweiligen Analysenwert – einen größeren Beitrag zur Optimierungsfunktion. Der größere Beitrag ist dadurch begründet, dass die absolute Abweichung durch den Messwert dividiert wird, und, da der Zahlenwert der Siedetemperatur kleiner ist als der der Dichte, ist der Beitrag der Siedetemperatur größer. Daher scheint auch die größere Gewichtung des Dichtebeitrags im Vergleich zur Gewichtung der Siedetemperatur plausibel (Tabelle 4.7). Außerdem wird, wie in Gleichung 4.5 ersichtlich, eine Abweichung der Siedetemperatur für jede einzelne Realkomponente bestimmt, hingegen wird die Abweichung der mittleren Dichte für jede Rohölfraktion nur einmal bestimmt.

¹⁰Von lateinisch opacus = schattig, dunkel abgeleitete Bezeichnung für undurchsichtig, trübe [190]

Tabelle 4.8 – Wiederholbarkeit (W) und Reproduzierbarkeit (R) einer Dichtemessung [97]

Produkt	W	R
transparente niederviskose Flüssigkeiten	0,5 kg m ⁻³	1,2 kg m ⁻³
opake Flüssigkeiten	0,6 kg m ⁻³	1,5 kg m ⁻³

kg m⁻³ gewählt (Tabelle 4.8). Durch Vorgabe dieses Genauigkeitskriteriums für die Dichte wird eine Charakterisierung der Vielstoffgemische durch verschiedene Realkomponenten innerhalb der durch eine Norm vorgegebenen Grenzen gewährleistet.

Ergebnisse der Optimierung

- Realkomponenten:

Mit der zur Verfügung stehenden Datenbank des Simulationsprogramms PETRO-SIM[®] kann das Rohöl R1 bis zu einer Siedetemperatur von 410 °C charakterisiert werden. Es werden 95 Realkomponenten für die Charakterisierung herangezogen (92 Komponenten aus der um die mehrfach vorkommenden Komponenten bereinigten Tabelle 4.9 plus 3 Rohölgase). Diese Realkomponenten sind mit den entsprechenden Massenanteilen in den Tabellen 4.3 und 4.9 dargestellt. Die weiter verwendete Ersatzmischung besteht effektiv aus 80 Realkomponenten (inkl. der Rohölgase *i*-Pentan und *n*-Pentan der Rohölfraction 1), da angenommen wird, dass Massenanteile kleiner 1e⁻⁶ (grauer Bereich in Tabelle 4.9) keine Auswirkung auf das Ergebnis haben und damit in der Simulation vernachlässigt werden können.

Tabelle 4.9 – Gewählte Realkomponenten (Rohöl R1)

Rohölfraction 1			
Nr.	Bezeichnung	Komponente	Anteil
Fortsetzung nächste Seite . . .			

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM®	Komponente	Anteil [Massen-%]
			lt. Petro-SIM® [Massen-%]
1	22-Mpropane	2,2-Dimethylpropan	0,000000
2	Cyclobutane	Cyclobutan	0,321001
3	i-Pentane	Isopentan	1,030000
4	n-Pentane	<i>n</i> -Pentan	1,350000
5	22-Mbutane	2,2-Dimethylbutan	1,218135
6	23-Mbutane	2,3-Dimethylbutan	0,575981
7	2-Mpentane	2-Methylpentan	0,152220
8	3-Mpentane	3-Methylpentan	0,372662

Rohölfraction 2

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM®	Komponente	Anteil [Massen-%]
9	Mcyclopentan	Methylcyclopentan	2,489031
10	1-ci3-MCC5	1,cis-3-Dimethylcyclopentan	1,477052
11	1-tr3-MCC5	1,trans-3-Dimethylcyclopentan	0,000074
12	1-tr2-MCC5	1,trans-2-Dimethylcyclopentan	0,435056
13	113-MCC5	1,1,3-Trimethylcyclopentan	1,844076
14	2233-Mbutane	2,2,3,3-Tetramethylbutan	0,293119
15	1tr2ci4-MCC5	1,trans-2,cis-4-Trimethylcyclopentan	0,138635
16	1tr2ci3-MCC5	1,trans-2,cis-3-Trimethylcyclopentan	0,002412
17	233-Mpentane	2,3,3-Trimethylpentan	0,747908
18	3M-3Epentane	3-Ethyl-3-Methylpentan	1,833581
19	244-Mhexane	2,4,4-Trimethylhexan	1,057351
20	2234Mpentane	2,2,3,4-Tetramethylpentan	0,032746
21	223-Mhexane	2,2,3-Trimethylhexan	0,594226
22	2M-4Ehexane	4-Ethyl-2-Methylhexan	0,036378
23	22M3Epentane	3-Ethyl-2,2-Dimethylpentan	0,119429
24	24M3Epentane	3-Ethyl-2,4-Dimethylpentan	0,201262

Fortsetzung nächste Seite . . .

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM®	Komponente	Anteil [Massen-%]
25	233-Mhexane	2,3,3-Trimethylhexan	0,123905
26	234-Mhexane	2,3,4-Trimethylhexan	0,201909
27	3M-4Ehexane	4-Ethyl-3-Methylhexan	0,975023
28	2235-Mhexane	2,2,3,5-Tetramethylhexan	1,291659
29	255-Mheptane	2,5,5-Trimethylheptan	0,055438
30	25M-3Ehexane	3-Ethyl-2,5-Dimethylhexan	1,033284
31	3M-5Eheptane	5-Ethyl-3-Methylheptan	0,008933
32	4-i-Pheptane	4-Isopropylheptan	0,080039
33	35-Moctane	3,5-Dimethyloctan	0,472627
34	36-Moctane	3,6-Dimethyloctan	0,025036
35	33-Moctane	3,3-Dimethyloctan	0,010726
36	4-Eoctane	4-Ethyloctan	0,775204
37	23-Moctane	2,3-Dimethyloctan	0,000000
38	3-Eoctane	3-Ethyloctan	0,731380
39	diCycloC5	Dicyclopentan	0,342512
40	n-Decane	n-Decan	1,699989

Rohölfraction 3

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM®	Komponente	Anteil [Massen-%]
41	1234-T-M-CC6	1,2,3,4-Tetramethylcyclohexan	0,000000
42	11-Di-E-CC6	1,1-Diethylcyclohexan	0,000000
43	p-Cymene	1-Methyl-4-isopropenylbenzol	0,000001
44	Indane	Benzocyclopentan	0,000000
45	Cyclononane	Cyclononan	0,000962
46	sec-BCC6	2-Cyclohexylbutan	0,000696
47	n-Bcyclohexane	n-Butylcyclohexan	0,281706
48	13-E-BZ	1,3-Diethylbenzol	0,016387
49	n-BBenzene	n-Butylbenzol	0,316096

Fortsetzung nächste Seite ...

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM [®]	Komponente	Anteil [Massen-%]
50	1M4nPropylBZ	1-Methyl-4-n-Propylbenzol	0,226554
51	2-Mdecane	2-Methyldecan	2,201144
52	n-C11	<i>n</i> -Undecan	0,774964
53	Cyclodecane	Cyclodecan	0,044124
54	n-Hex-CC5	<i>n</i> -Hexylcyclopentan	0,764348
55	13-iP-BZ	1,3-Diisopropylbenzol	0,001197
56	Pent-CC6	Pentylcyclohexan	0,000894
57	n-Pentyl-BZ	<i>n</i> -Pentylbenzol	0,262608
58	14-iP-BZ	1,4-Diisopropylbenzol	1,808488
59	n-C12	<i>n</i> -Dodecan	1,048632
60	n-Hexyl-BZ	<i>n</i> -Hexylbenzol	0,641198

Rohölfraction 4

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM [®]	Komponente	Anteil [Massen-%]
61	n-Hexyl-BZ	<i>n</i> -Hexylbenzol	1,545107
62	135-iP-BZ	1,3,5-Triisopropylbenzol	1,990242
63	n-Heptyl-BZ	<i>n</i> -Heptylbenzol	0,976809
64	2244688-C10	2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	0,000001
65	1245-E-BZ	1,2,4,5-Tetraethylbenzol	0,702721
66	4-i-BStyrene	1-(4-Isobutylphenyl)-Ethen	0,833967
67	1-CC6-Octane	1-Cyclohexyloctan	1,799083
68	n-Octyl-BZ	<i>n</i> -Octylbenzol	0,386530
69	Acebaphthlne	Acenaphthalen	0,937493
70	n-C15	<i>n</i> -Pentadecan	0,007028
71	1PNaphthalen	1-Propylnaphthalen	0,076736
72	n-Nonyl-BZ	<i>n</i> -Nonylbenzol	3,287259
73	n-C16	<i>n</i> -Hexadecan	0,088020
74	n-C10-CC6	<i>n</i> -Decylcyclohexan	1,028275

Fortsetzung nächste Seite ...

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM®	Komponente	Anteil [Massen-%]
75	n-Decyl-BZ	<i>n</i> Decylbenzol	0,686999
76	n-C17	<i>n</i> -Heptadecan	1,157246
77	n-Undecyl-BZ	<i>n</i> Undecylbenzol	1,681516
78	n-C18	<i>n</i> -Octadecan	0,004925
79	n-Dodecyl-BZ	<i>n</i> Dodecylbenzol	3,260313
80	n-C19	<i>n</i> -Nonadecan	0,000001
81	n-TridecylBZ	<i>n</i> Tridecylbenzol	1,427702
82	n-C20	<i>n</i> -Eicosan	0,401415
83	n-TtrdecylBZ	<i>n</i> Tetradecylbenzol	1,383877
84	n-C21	<i>n</i> -Henicosan	0,606736

Rohölfraction 5

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM®	Komponente	Anteil [Massen-%]
85	n-C21	<i>n</i> -Henicosan	0,000000
86	1nC9Naphthal	1-Nonylnaphthalen	1,988363
87	n-Pentdec-BZ	<i>n</i> -Pentadecylbenzol	0,000090
88	n-C22	<i>n</i> -Docosan	0,000007
89	n-HexdecylBZ	Hexadeylbenzol	0,000003
90	1C10Naphthal	1-Decylnaphthalen	3,798032
91	n-C23	<i>n</i> -Tricosan	0,000002
92	n-C24	<i>n</i> -Tetracosan	0,000013
93	n-C25	<i>n</i> -Pentacosan	2,135406
94	n-C26	<i>n</i> -Hexacosan	0,018084

In Tabelle 4.9 fällt auf, dass die Komponente *n*-Hexylbenzol zweimal zur Charakterisierung herangezogen wird (Rohölfraction 3, Komponente Nr. 60 bzw. Rohölfraction 4, Komponente Nr. 61). Zusätzlich wird die Komponente *n*-Henicosan zweimal zur Charakterisierung herangezogen (Rohölfraction 4, Komponente Nr. 84 bzw. Rohölfraction 5,

Komponente Nr. 85).¹¹

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ergeben sich inklusive der Rohölgase 83 Realkomponenten, die tatsächlich zur Charakterisierung von R1 verwendet werden.¹²

Außerdem fällt in Tabelle 4.9 auf, dass die Komponente *i*-Pentan mit einem Massenanteil von 1,03 % vorgegeben wird. Der korrekte, in Tabelle 4.3 angeführte Anteil liegt aber bei 1,06 Massen-%. Da der erste analysierte Punkt der wahren Siedekurve bei 1,29 Massen-% vorliegt (Tabelle 4.1) und *i*-Pentan – bezogen auf den Siedepunkt von 27,88 °C – damit bereits in die erste Rohölfraktion fällt (Abbildung 4.1), erfolgt eine Verschiebung von 0,03 Massen-% an *i*-Pentan in den Bereich der Rohölgase (=1,29 Massen-% minus Propan, *i*- und *n*-Butan (in Summe 1,26 Massen-%)=0,03 Massen-%).

- Pseudokomponenten:

Da – wie bereits erwähnt – ab einer Siedetemperatur von 410 °C eine Charakterisierung mit Realkomponenten nicht möglich ist, muss an dieser Stelle für höhersiedende Bereiche auf Pseudokomponenten zurückgegriffen werden. Um eine willkürliche Generierung der Pseudokomponenten zu vermeiden, wird von jenen durch PETRO-SIM[®] automatisiert festgelegten Pseudokomponenten Gebrauch gemacht. Dabei finden die Messdaten in den Tabellen 4.1 bis 4.3 Eingang in die Generierung der Pseudokomponenten durch PETRO-SIM[®]. Da mit den generierten Pseudokomponenten kein kontinuierlicher Übergang von der 5. auf die 6. Rohölfraktion bzw. zum Siedeende mit 100 % realisierbar ist, erfolgte für die entsprechenden Bereiche eine Definition neuer Pseudokomponenten. Deren Eigenschaften werden durch lineare Interpolation aus benachbarten Pseudokomponenten festgelegt. Bei der Definition der Pseudokomponenten wurde festgestellt, dass trotz einer identen Vorgabe der Dichte und Siedetemperatur die restlichen Stoffeigenschaften dieser Pseudokomponenten mit denen der automatisch generierten Pseudokomponenten nicht übereinstimmen. Aus diesem Grund wurde der azentrische Faktor als weitere Definitionsgröße vorgegeben. Dadurch wurden gleiche Stoffeigenschaften der Pseudokomponenten er-

¹¹**Anmerkung:** Diese Vorgangsweise liegt darin begründet, dass durch die Vorgabe des *FitStdErr* der Temperaturregressionskurve (4,18 °C für R1) als jeweilige Temperaturbegrenzung des Auswahlbereichs durchaus ein und dieselbe Realkomponente zur Charakterisierung unterschiedlicher Rohölfraktionen herangezogen werden kann.

¹²80 für die Rohölfraktionen 1 bis 5 inkl. *i*-Pentan und *n*-Pentan + 3 weitere Rohölgase (Propan, *i*-Butan und *n*-Butan)

Tabelle 4.10 – Definierte Pseudokomponenten mit Massenanteilen (Rohöl R1)

Bezeichnung	Definition			Anteil [Massen-%]
	T_b [°C]	ρ [kg m ⁻³]	ω [-]	
PS6677	415,8	913,6	0,9804	1,460
PS70	437,8	925,0	1,072	5,000
PS75	478,2	946,0	1,108	5,000
PS80	525,0	972,6	1,193	5,000
PS85	578,0	1004	1,279	5,000
PS90	640,7	1040	1,375	5,000
PS95	735,3	1080	1,529	5,000
PS98	841,5	1106	1,718	1,000
PS99	911,3	1121	1,838	1,000
PS9975	944,4	1135	1,879	0,500

zielt. Tabelle 4.10 zeigt die entsprechenden Pseudokomponenten mit deren Definition (Siedetemperatur, Dichte und azentrischer Faktor) und Massenanteil in % in der Ersatzmischung.

4.1.3 Diskussion der Ergebnisse der Simulation der Ersatzmischung

Zum Zweck der Überprüfung der Qualität dieser Charakterisierung, werden einerseits die Abweichungen der Siedetemperatur bezogen auf die Regressionskurve (Abbildung 4.7) als auch andererseits die Abweichung der mittleren Dichte zu den Messwerten dargestellt (Abbildung 4.8). In den beiden Abbildungen 4.7 und 4.8 ist zu erkennen, dass beide Kriterien innerhalb der definierten Genauigkeitsbereiche liegen. Die Verteilung der Realkomponenten über den betrachteten Siedebereich ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Evident ist die besondere Häufung von Realkomponenten im Bereich zwischen 10 und 30 Massen-%.

Werden die Siedepunkte der Realkomponenten sowie der Pseudokompo-

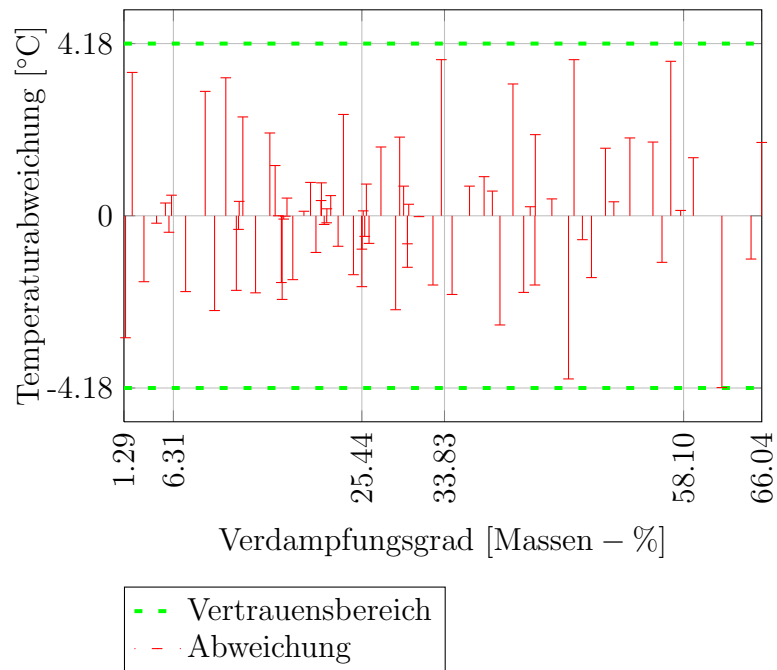


Abbildung 4.7 – Abweichungen der Temperaturen für Realkomponenten der Rohölfractionen 1 – 5, Rohöl R1

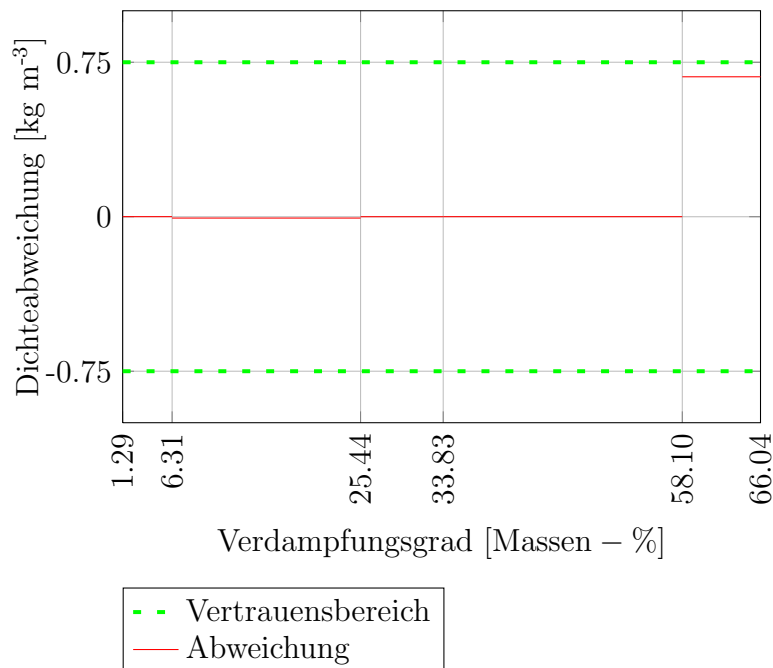


Abbildung 4.8 – Abweichung der mittleren Dichte für Realkomponenten

nenten aufsteigend nach ihrer Siedetemperatur und entsprechend ihrer Massenanteile aufsummiert, sollte sich – unter Annahme idealer Bedingungen – die wahre Siedekurve ergeben. Zusätzlich stellt eine solche Darstellung auch ein Qualitätskriterium der Güte der Charakterisierung dar. Abbildung 4.9 zeigt diese Darstellung. Deutlich ersichtlich ist die Tatsache, dass die Siedepunkte der gewählten Realkomponenten allesamt sehr nahe an der Regressionskurve liegen und deren Abweichungen auch der in Abbildung 4.7 dargestellten Größenordnung entsprechen.

Fazit

In Kapitel 4.1 erfolgte die Darstellung und Aufbereitung der zur Verfügung stehenden Messdaten, die der Generierung einer geeigneten Regressionskurve, die zur Beschreibung des Siedeverhaltens mit dem Algorithmus FUELCOMP notwendig ist, dienen. Wichtigstes Ergebniss dieses Teilkapitels ist die Generierung der Regressionskurve, deren Qualität anhand der Abweichungen der Messdaten von dieser Kurve bestimmt wurde.

Es konnte gezeigt werden, dass die vermessenen Temperaturen der Rohölfraktionen gut beschrieben werden können, eine optimale Beschreibung der Rohölgase jedoch nicht möglich ist. Neben der Darstellung der verfügbaren Kom-

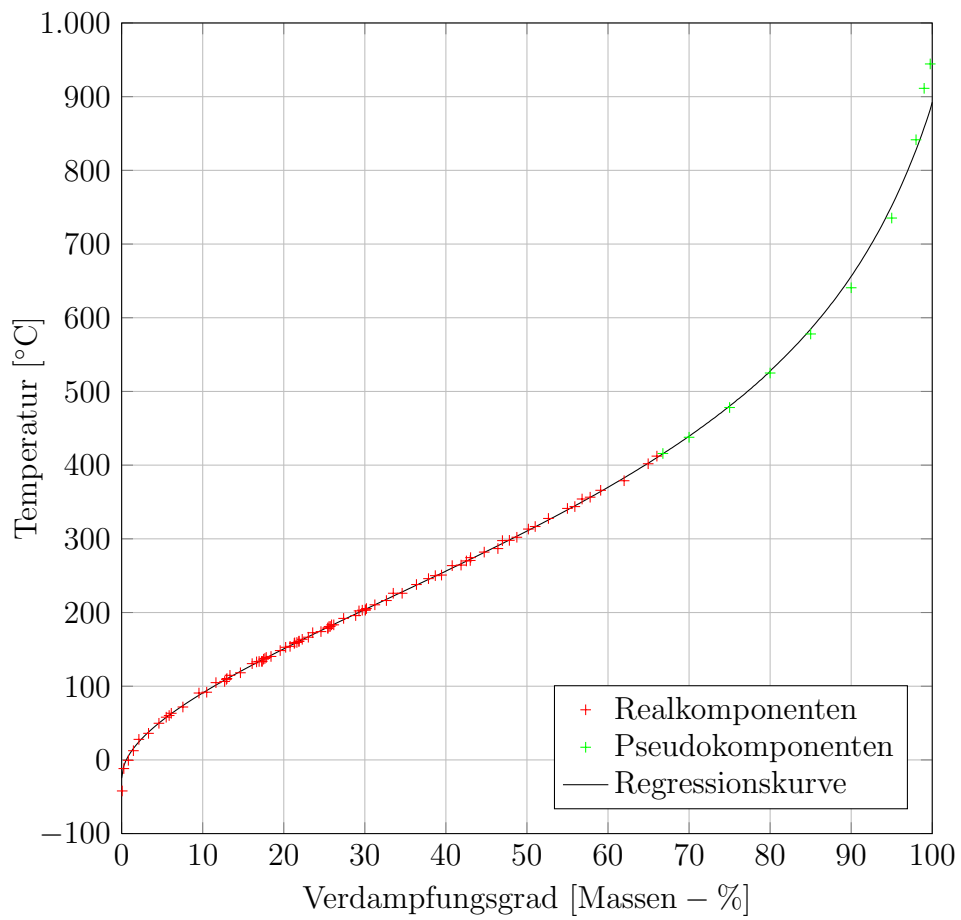


Abbildung 4.9 – Verteilung der durch FUELCOMP gewählten Komponenten für das Rohöl R1

ponenten, deren Auswahl sowie die Bestimmung einer Ersatzmischung für das Rohöl R1 wurde gezeigt, dass das verwendete Rohöl R1 bis zu einer Siedetemperatur von ca. 410 °C mit 83 Realkomponenten, darüber hinaus mit 10 Pseudokomponenten charakterisiert werden kann. Mit den gezeigten Anteilen dieser Komponenten ist es möglich, das Rohöl innerhalb der definierten Toleranzgrenzen für die wahre Siedekurve und den Messwert der mittleren Dichte zu beschreiben.

4.2 Modellierung und Simulation einer Rohöldestillation – Auftrennung des Rohöls R1

Die in Kapitel 4.1 getätigte Charakterisierung des Rohöls R1 anhand realer Komponenten erfährt ihre Validierung als Eingangsgemisch für die Simulation einer realen Rohöldestillationsanlage. Kapitel 4.2.1 beinhaltet eine kurze Einführung in die Grundlagen der Erdöldestillation. Kapitel 4.2.2 hat das Modell der Anlage sowie die Vorgabe von Spezifikationen zum Inhalt. Die Festlegung der betrachteten Bilanzgrenzen erfolgt in Kapitel 4.2.3, weitere Simulationsergebnisse der Rohöldestillation werden in Kapitel 4.2.4 behandelt. Abschließend folgt die Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulation der Rohöldestillation in Kapitel 4.2.5.

4.2.1 Grundlagen der Erdöldestillation

Die nachfolgend – basierend auf ”*Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry – Oil Refining*” [17] – dargestellte Einführung in die Erdöldestillation versteht sich als grundlegende Erklärung. Der Leser sei auf weitere einführende Literatur [3, 4, 6, 8, 51, 54, 112] zum Thema Erdöldestillation hingewiesen.

Atmosphärische Destillation

Die atmosphärische Destillation ist der erste Schritt bei der Verarbeitung von Rohöl. Dabei wird das Rohöl in Fraktionen unterschiedlicher Siedelage aufgetrennt. Die Destillationskolonnen werden kontinuierlich betrieben. Viele wichtige Stoffeigenschaften der eigentlichen Produktströme werden durch diese Fraktionierung generiert (z. B. der Siedebereich von Kraftstoffen, Flammpunkte und Viskosität von Schmierstoffen oder die Viskosität von Schweröl). Trennkolonnen zur Destillation von Rohöl werden zusätzlich zu den Abzügen am Kopf und Sumpf mit einem oder mehreren Seitenstromabzügen ausgelegt.

Abbildung 4.10 zeigt das Schema einer typischen atmosphärischen Rohöldestillationseinheit CDU (*Crude Oil Distillation Unit*), kombiniert mit einer Rohölentsalzung sowie einer Vakuumdestillation. Das Rohöl wird aus den Tanks in die Rohölentsalzung gepumpt und wird anschließend in einer Reihe von Wärmetauschern auf ca. 220 – 250 °C vorgewärmt. Anschließend erfolgt der Eintritt in die Ofensektion und die Aufwärmung des Rohöls auf die notwendige Kolonneneintrittstemperatur, welche im Bereich von 360 – 380 °C liegt. In der eigentlichen Fraktionierung erfolgt die Auftrennung des teilweise verdampften Rohöls in ein Kopfprodukt, mehrere Seitenströme und ein Bodenprodukt.

- Kopf- oder Topprodukt

Die Dämpfe am Kopf der Kolonne werden kondensiert und in einem Separator in Gas bzw. in eine Benzinfraktion getrennt. Ein Teil des flüssigen Benzinstroms wird der Kolonne als Rücklauf aufgegeben, der restliche Anteil weiteren Anlagen zugeführt (z. B. der Entschwefelung). Der gasförmige Anteil (nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe C1 bis C4 und H₂S) gelangt in eine Gasreinigung.

- Prozesswasser

Das aus den Dampfströmen der Fraktionierung bzw. der Seitenstromkolonnen stammende Prozesswasser sammelt sich im Sumpf des Kopfseparators der Kolonne und wird der Abwasseraufbereitung zugeführt.

- Seitenströme

Die Seitenströme umfassen die, aufgrund ihrer Siedelage als Mitteldestillate bezeichneten, Produktströme der Erdöldestillation (Kerosin, LGO und HGO), welche ihren entsprechenden Seitenstromkolonnen (*Stripper*) zugeführt werden. Dort findet durch Einbringen von überhitztem Dampf das Austreiben der leichterflüchtigen Anteile der Stoffströme statt.

- Kerosin

Der Kerosinstrom der Seitenstromkolonne wird entweder einem *Hydrotreater* (Entschwefelung) zur Produktion von Flugzeugtreibstoff zugeführt oder nach entsprechender Temperaturkonditionierung in einem Speicher vorgelegt, um der Beimischung zu Dieselmotortreibstoff zu dienen.

- LGO (*Light Gas Oil*)

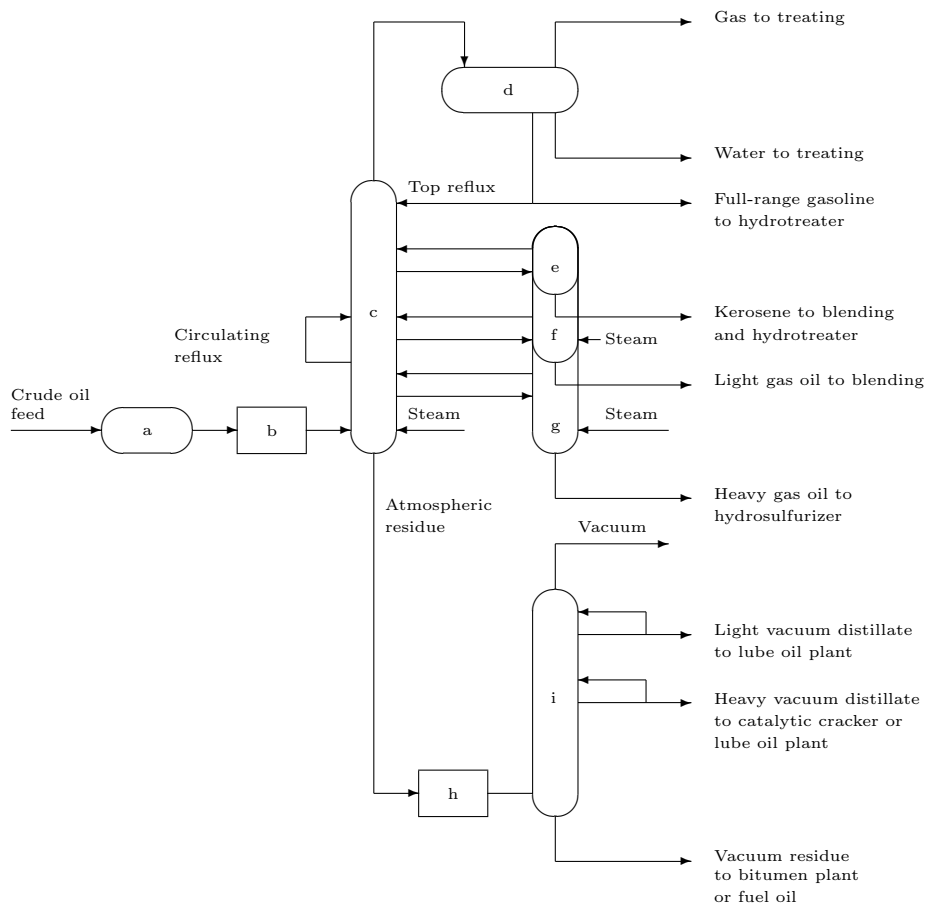


Abbildung 4.10 – Schematische Darstellung einer Rohöldestillation inkl. Entsalzung und Vakuumeinheit a) Entsalzung; b) Ofen; c) Fraktionierung; d) Kopfseparator; e) Kerosinstripper; f) LGO-Stripper; g) HGO-Stripper; h) Vakuumofen; i) Vakuumdestillation [17]

Die leichte Gasölfraction wird nach Verlassen der entsprechenden Seitenstromkolonne ebenfalls einer Entschwefelungseinheit zugeführt bzw. dient nach einer Temperaturkonditionierung der Beimischung zu Diesel bzw. leichtem Heizöl.

– HGO (*Heavy Gas Oil*)

Der schwere Anteil des Gasöls wird bei Verwendung zur Produktion von Dieselkraftstoff und leichtem Heizöl ebenfalls einer Entschwefelung zugeführt. Sollte der Schwefelgehalt des schweren Gasöls niedrig genug sein, dient es nach vorhergehender Temperaturkonditionierung auch für direkte Beimischungen.

– Ein oder mehrere Seitenströme der Kolonne können auch als zirkulierende Rückläufe verwendet werden. Diese zirkulierenden Ströme dienen mit Hilfe von Wärmeübertragern der Rohölvorwärmung und tragen zur Trennschärfe der Kolonne bei, indem sie gekühlte Ströme in die Kolonne rückführen.

• Bodenprodukt

Das Bodenprodukt, auch als atmosphärischer Rückstand bezeichnet, kann einer Auftrennung im Vakuum unterzogen werden, die der Herstellung von z. B. Schmierfraktionen dient bzw. den Einsatz für katalytische Spaltprozesse generiert. Alternativ dazu wird der Rückstand als Einsatz einer Vielzahl weiterer Spaltprozesse verwendet.

Vakuumdestillation

Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt $>360\text{ °C}$ werden in der atmosphärischen Destillation nicht gewonnen, da oberhalb dieser Temperatur die Spaltung bzw. Zersetzung der schweren Verbindungen eintritt. Aufgrund dessen wird der atmosphärische Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Aufgrund des reduzierten Drucks in der Vakuumkolonne können höhersiedende Fraktionen unter ähnlichen Temperaturbedingungen wie jene in der Gasölfraction der atmosphärischen Fraktionierung verdampft werden. Das Siedende eines Vakuumgasöls (Einsatz für katalytische Spaltprozesse) entspricht in etwa einer Temperatur von 550 °C bei atmosphärischen Bedingungen.¹³

¹³**Anmerkung:** Aufgrund der Tatsache, dass das in dieser Arbeit verwendete Modell der Rohöldestillation keine weitere Auftrennung des Rohöls im Vakuumbereich abbildet, wird zur Erklärung der in Abbildung 4.10 dargestellten Vakuumdestillation auf weiterführende Literatur verwiesen (z. B. ALTGELT und BODUSZYNSKI (1994) in *”Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions”* [191]).

4.2.2 Modellierung und Simulation der Rohöldestillation

Abbildung 4.11 zeigt die vereinfachte Modellierung der Rohöldestillation. Dieses vereinfachte Fließbild dient als Basis der nachfolgenden Erläuterung der dargestellten Anlagenteile. Die Rohölentsalzung stellt den ersten Anlagenteil dar, der vom Rohöleinsatz durchlaufen wird. Die Entsalzung in diesem Modell entspricht der Sättigung des eingesetzten Rohöls mit Wasser. Hierzu wird das Rohöl auf ein entsprechendes Temperatur- und Druckniveau gebracht und anschließend mit Wasser vermischt, um eine Sättigung zu erreichen. Dabei anfallendes Überschusswasser ("Entsalzungswasser aus") wird im Anlagenteil F5851 vom Rohöl getrennt.

Nach einer weiteren Temperatur- und Druckerhöhung wird das Rohöl in den sogenannten *Preflash* geführt (Abbildung 4.12). Die Aufgabe dieser auch als Vordestillation bezeichneten Destillationskolonne besteht in der Abtrennung leicht flüchtiger Komponenten. Dabei tritt ein Sauerwasserstrom ("Preflash Sauerwasser") sowie ein Benzinstrom ("Preflash Benzin") über die Anlagengrenze (rot-strichlierte Linie in Abbildung 4.11).

Nach Abtrennung der leichten Komponenten in der Vordestillation erfolgt eine weitere Temperatur- und Druckerhöhung des Rohöls vor Eintritt in die eigentliche Fraktionierung. Der Energieeintrag zur Vorwärmung erfolgt durch Wärmeübertrager sowie durch direkt in das Rohöl eingedüsten Heizdampf ("Heizdampf Öfen"). In der in Abbildung 4.13 dargestellten Fraktionierung erfolgt die eigentliche Auftrennung des Rohöls in 5 spezifizierte Siedeschnitte:

- Kerosin
- LGO
- HGO
- Spindelöl und
- Rückstand.

Die am Kopf der Fraktionierung abgezogenen Dämpfe werden in einem Wärmeübertrager abgekühlt und in einen 3-Phasenseparator (F5802) geleitet. Der Strom "Sauerwasser" bezeichnet die abgezogene schwere Phase. Die spezifisch leichtere Flüssigphase stellt das Hauptkolonnenbenzin dar, welches in weiterer Folge in der Benzinstabilisierung verarbeitet wird. Der verbleibende Dampfstrom wird mit den Dämpfen der Vordestillation gemischt und in einer Kompressionsstufe verdichtet. Für diesen Strom gilt die Anforderung, dass er bei einem Druck von 3,5 bar eine Siedetemperatur von 37 °C

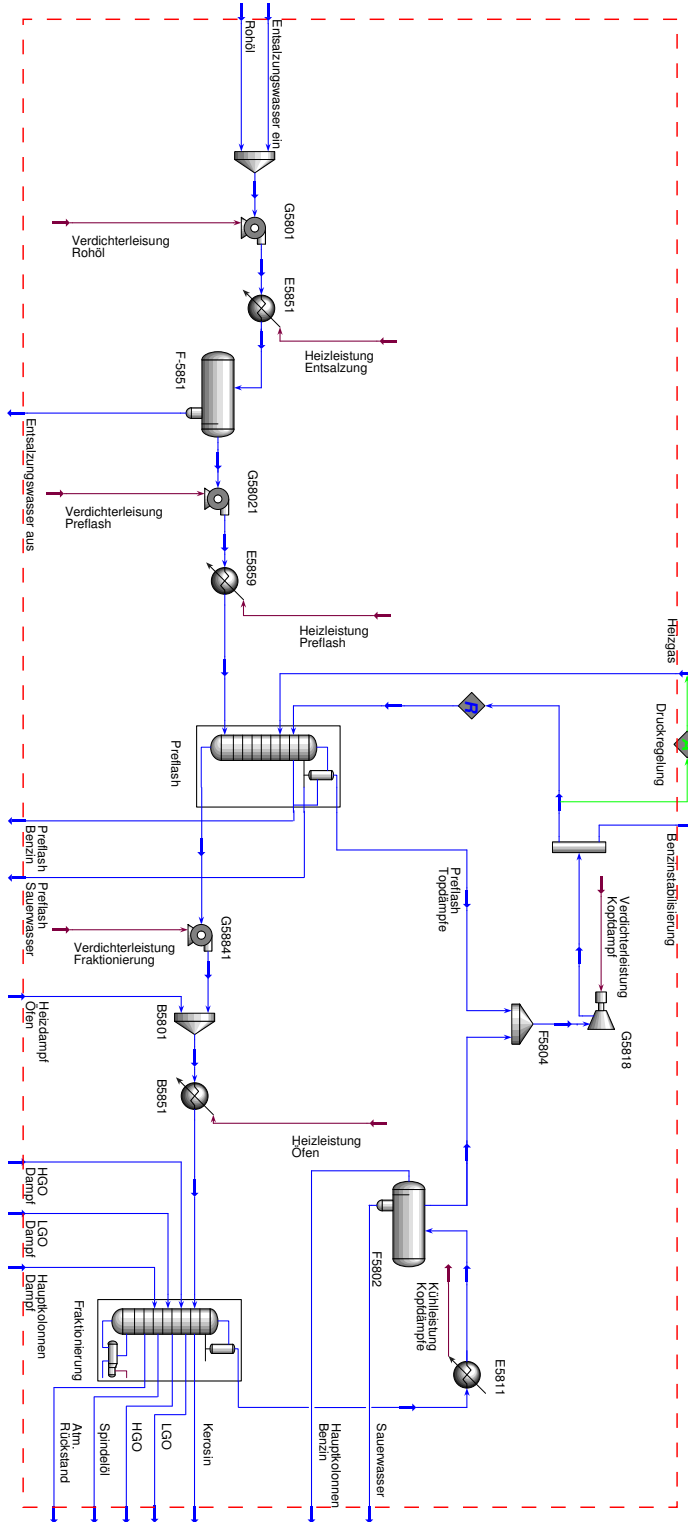


Abbildung 4.11 – Fließbild der Rohöldestillation

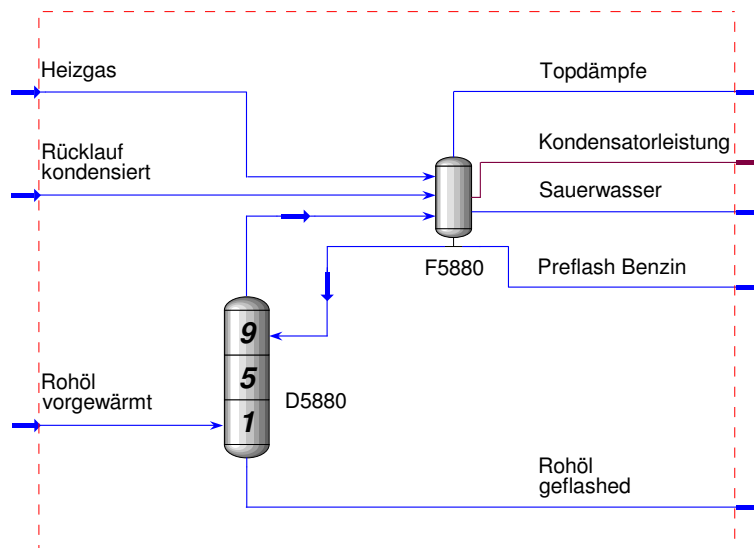


Abbildung 4.12 – Fließbild des *Preflash*

aufweisen muss. Eine mittels des Heizgasstroms realisierte Druckregelung erfüllt dieses Kriterium. Die Menge an Heizgas stellt den Freiheitsgrad der Regelung dar.¹⁴ Der nachfolgende Stromteiler dient dazu, einen konstant vorgegebenen, flüssigen Rücklauf in den *Preflash* zu gewährleisten. Der restliche Anteil des in den Stromteiler eingehenden Stroms wird der – in dieser Arbeit nicht enthaltenen – Benzindestillation zugeführt.¹⁵

Preflash

In dieser 9-stufigen Destillationskolonne erfolgt die Abtrennung der leichtflüchtigen Komponenten, um u. a. eine unnötige Druckerhöhung in der nachfolgenden Ofensektion zu vermeiden. Im partiellen Kondensator des *Preflash* wird Dampf abgezogen (”*Preflash* Topdämpfe” in Abbildung 4.11 bzw.

¹⁴Durch Erhöhung der Heizgasmenge liegt ein größerer Anteil an leichtflüchtigen Komponenten – in diesem Fall Methan – vor, wodurch wiederum die Siedetemperatur bei gegebenem Druck sinkt.

¹⁵**Anmerkung:** Dieses vorgestellte Modell stellt eine Vereinfachung der tatsächlichen baulichen Ausführung der Rohöldestillation dar, beinhaltet jedoch alle für den Prozess bedeutenden Anlagenteile. Beispielsweise erfolgt die Rohölvorwärmung in Realität über eine Vielzahl an Wärmeübertragern zwischen diversen Produktströmen um eine möglichst hohe Energieeffizienz der Anlage zu erzielen. In diesem Modell wurde auf die Darstellung solcher Wärmeüberträgerstränge verzichtet und die Energieein- und austräge nur über Wärmeströme definiert.

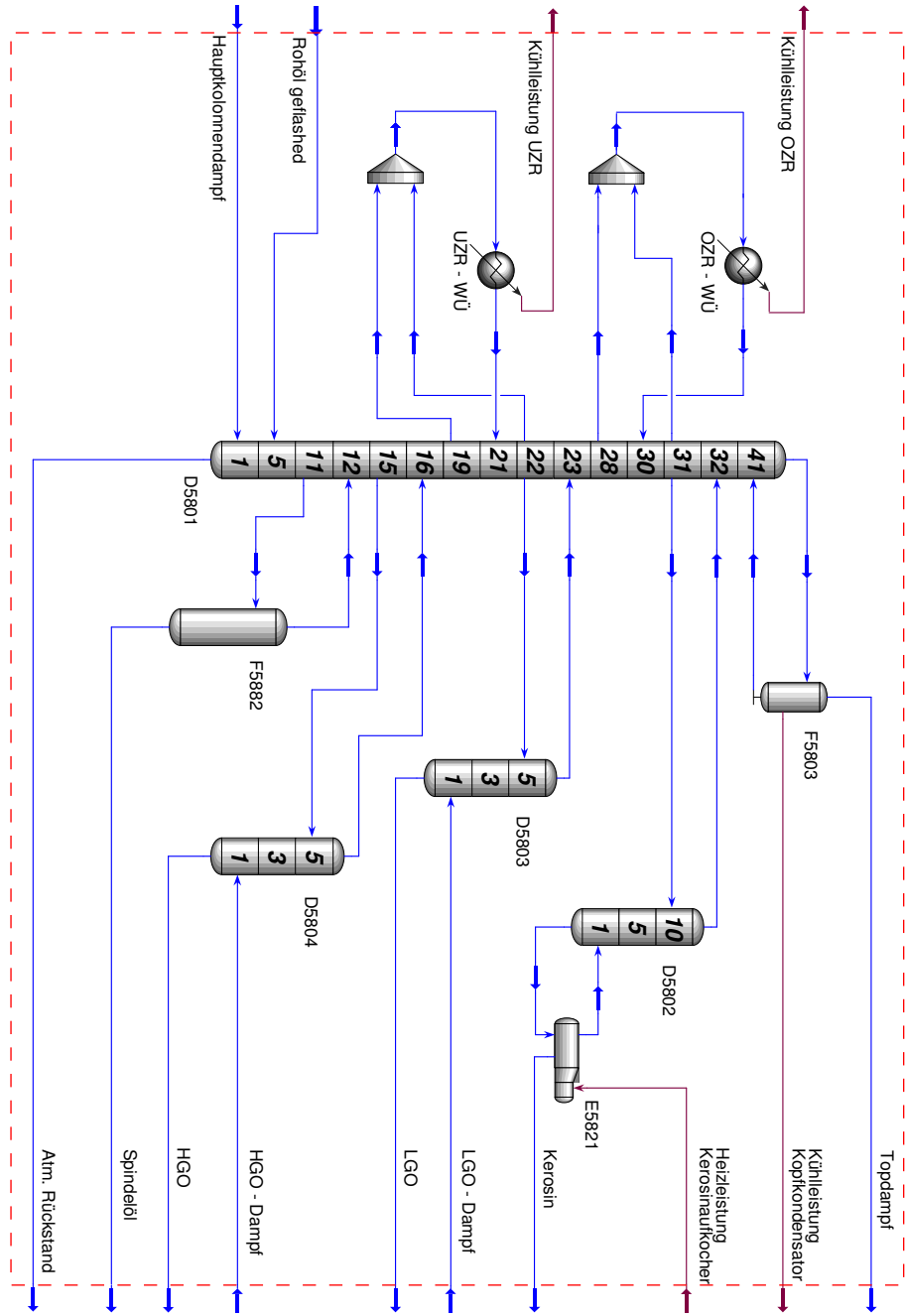


Abbildung 4.13 – Fließbild der Fraktionierung

”Topdämpfe” in Abbildung 4.12), der in dem mit der Fraktionierkolonne verbundenen Kopfsystem zum Verdichter G5818 geleitet wird. Sauerwasser als wässrige Phase sowie das sogenannte Preflashbenzin als Kohlenwasserstoffphase bilden die flüssigen Phasen. Dieser Kohlenwasserstoffstrom gelangt in weiterer Folge in den nicht modellierten Anlagenteil der Benzinstabilisierung. Neben dem eigentlichen Eingang, dem vorgewärmten Rohöl bilden das Heizgas sowie ein Anteil des Kopfproduktes der Fraktionierung (”Rücklauf kondensiert”) weitere Eingangströme in den Kondensator der Vordestillation.

Fraktionierung

In diesem Anlagenteil erfolgt die eigentliche Auftrennung des Einsatzes in die jeweiligen Produktströme. Die 41-stufige Hauptkolonne der Fraktionierung D5801 weist zwei *Pumparounds* auf. Diese beiden zirkulierenden Rückläufe (oberer zirkulierender Rücklauf OZR und unterer zirkulierender Rücklauf UZR) dienen einerseits der Generierung von internem Rücklauf, andererseits dienen sie der Wärmeauskoppelung aus der Kolonne. Zusätzlich gewährleisten 4 Seitenströme mit Seitenstromkolonnen (*Sidestripper*) die Entnahme und Aufreinigung der Produktströme. Das Beheizen der Kolonne erfolgt durch den Einsatz von Dampf (490 °C, 5,509 bar), der auf Stufe 1 eingebracht wird. Vom Bodenprodukt der Kolonne, dem atmosphärischen Rückstand, aus gesehen stellt das Spindelöl das erste Produkt dar, welches als Seitenstrom auf Boden 11 abgezogen wird.¹⁶ Die weitere Aufreinigung des Spindelöls findet in der Gleichgewichtsstufe F5882 statt. Die Dampfphase der Gleichgewichtsstufe wird auf Boden 12 rückgeführt.

HGO, auch als SGO (Schweres Gasöl) bezeichnet, stellt das nächst tiefersiedende Produkt dar, welches auf Boden 15 abgezogen wird. Die Aufreinigung passiert in einer 5-stufigen, mit Dampf beheizten Seitenstromkolonne. Die Rückgabe des Kopfstroms der Seitenstromkolonne erfolgt auf Boden 16.

Auf Boden 22 wird das leichte Gasöl (LGO) abgezogen. Die Aufreinigung erfolgt wiederum in einer mit Dampf beheizten, 5-stufigen Kolonne (Rückgabe auf Boden 23).

Neben der Entnahme des flüssigen LGO-Seitenstroms auf Boden 22 findet auf diesem Boden auch der Abzug eines Teils des unteren zirkulierenden Rücklaufs (UZR), der u. a. auch der – in dieser Arbeit nicht rigoros modellierten – Rohölvorwärmung dient, statt. Die Entnahme des zweiten Teilstroms des unteren zirkulierenden Rücklaufs erfolgt auf Boden 19. Nach Vermischung der beiden Teilströme ist die Rückführung des abgekühlten unteren zirkulie-

¹⁶ **Anmerkung:** Zusätzlich zum grundlegenden Schema der Rohöldestillation in Kapitel 4.2.1 erfolgt in dieser modellierten Rohöldestillation der Abzug eines zusätzlichen Seitenstroms, dem der Schmierfraktion Spindelöl.

renden Rücklaufs auf Boden 21 realisiert.

Der Abzug des fünften Produktstroms, Kerosin, erfolgt auf Boden 31. Die Aufreinigung dieses Seitenstroms passiert ebenfalls auf Basis einer 10-stufigen Seitenstromkolonne. Der Energieeintrag in diese Kolonne findet – im Gegensatz zu den anderen Seitenstromkolonnen – durch einen separaten Aufkocher (Rückgabe auf Boden 32) statt.

Ebenfalls auf Boden 31 findet der Abzug des Hauptteils des oberen zirkulierenden Rücklaufs statt. Der Abzug des restlichen Anteils des oberen zirkulierenden Rücklaufs wird auf Boden 28 durchgeführt. Die Rückführung des gekühlten oberen zirkulierenden Rücklaufs erfolgt auf Stufe 30.

Das Kopfprodukt der Hauptkolonne wird in einem Kondensator partiell kondensiert. Die Flüssigphase wird als Rücklauf der Kolonne aufgegeben.

Tabelle 4.11 zeigt ausgewählte Spezifikationen der Anlage, die als Vorgaben – sogenannte aktive Spezifikationen – innerhalb der Simulationen dienen.

4.2.3 Bilanzierung der Anlage

Die Bilanzierung der Anlage basiert u. a. auf einigen über die Anlagengrenzen hinweg bekannten Volumen- und Massenströmen, die in der Simulation als zu erfüllende Spezifikationen vorgegeben wurden. Tabelle 4.12 stellt die Massenbilanz der Rohöledestillation dar.

Generell betragen die relativen Abweichungen der Ergebnisse auf Basis von Realkomponenten (RK) von jenen auf Basis von Pseudokomponenten (PK) mit Ausnahme des Stroms "Benzinstabilisierung" weniger als 7 %. Zu den eingehenden Dampfströmen und dem "Entsalzungswasser ein" ist anzumerken, dass hierfür Anlagenmesswerte auf Massenbasis verfügbar sind und damit die Eingaben in den beiden Simulationen auf Realkomponenten- bzw. Pseudokomponentenbasis ident sind. Bei den von der Simulationssoftware berechneten Wasserströmen betragen die Abweichungen ca. 2 %. Der Vergleich der Wasserströme mit der Simulation auf Basis von Pseudokomponenten musste aufgrund des Fehlens von Anlagenmesswerten erfolgen. Der Strom "Heizgas" wird durch die Druckregelung der Anlage bestimmt, wodurch die Abweichung (0,79 %) in den Simulationen zu erklären ist.

Für die die Anlagengrenzen überschreitenden Stoffströme auf Kohlenwasserstoffbasis liegen Messwerte auf Volumenbasis vor, die entsprechend in der Simulation vorgegeben wurden. Tabelle 4.13 zeigt den Vergleich der Messwerte mit den Werten der Simulationen. Dabei ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Simulationen und den Anlagenmesswerten gegeben.

Wird für die in Tabelle 4.13 dargestellten Stoffströme jedoch die Massenbilanz betrachtet, treten – bedingt durch die unterschiedlichen Dichten der Ströme – Unterschiede auf. Tabelle 4.14 zeigt den Vergleich der Dichtewerte

Tabelle 4.11 – Ausgewählte Spezifikationen der Anlage

Anlagenteil / Einstellung	Wert	Einheit
Vordestillation (Kolonne D5880)		
Kopfprodukt	67,59	[kg h ⁻¹]
Rücklauf (flüssig)	1.369,0	[kg h ⁻¹]
Einsatz Fraktionierung		
Druck	4,0	[bar]
Temperatur	377,9	[°C]
UZR		
obere Abzugsmenge	29,25	[m ³ h ⁻¹]
untere Abzugsmenge	979	[m ³ h ⁻¹]
Temperaturdifferenz	45,0	[°C]
OZR		
obere Abzugsmenge	61,77	[m ³ h ⁻¹]
untere Abzugsmenge	936	[m ³ h ⁻¹]
Temperaturdifferenz	63,11	[°C]

Tabelle 4.12 – Massenbilanz der Anlage, Auftrennung R1

Bezeichnung	Massenstrom [kg h ⁻¹]		Abweichung	
	PK	RK	abs [kg h ⁻¹]	rel [%]
Heizdampf Öfen	571	571	0	0
HGO Dampf	1.600	1.600	0	0
LGO Dampf	3.800	3.800	0	0
Hauptkolonnendampf	4.570	4.570	0	0
Entsalzungswasser ein	5.000	5.000	0	0
Entsalzungswasser aus	3.702	3.725	23	0,02
Preflash Sauerwasser	1.394	1.365	-29	-2,08
Sauerwasser	9.460	9.280	-180	-1,90
Heizgas	126	127	1	0,79
Rohöleinsatz	967.222	967.155	-67	-0,01
Preflash Benzin	119.008	110.945	-8.063	-6,78
Benzinstabilisierung	6.099	8.108	2.009	32,94
Hauptkolonnenbenzin	80.740	86.354	5.614	6,95
Kerosin	128.020	128.867	847	0,66
LGO	212.800	217.541	4.741	2,23
HGO	53.782	53.329	-453	-0,84
Spindelöl	30.262	30.422	160	0,53
Atm. Rückstand	337.625	332.848	-4.777	-1,42

Tabelle 4.13 – Stoffströme (auf Kohlenwasserstoffbasis) über die Anlagen-
grenze, Auftrennung R1

Bezeichnung	Messwert [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$]	Volumenstrom [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$]	
		PK	RK
Rohöleinsatz	1.143	1.143	1.143
Preflash Benzin	–	176,8	160,0
Benzinstabilisierung	–	8,6	11,0
Hauptkolonnenbenzin	–	111,7	117,4
Kerosin	164,2	164,3	164,2
LGO	254,6	254,3	254,5
HGO	60,38	60,51	60,39
Spindelöl	33,55	33,47	33,52
Atm. Rückstand	–	346,5	339,1

Tabelle 4.14 – Dichte der Produktströme, Auftrennung R1

Bezeichnung	Dichte [kg m ⁻³]		Abweichung [%]
	PK	RK	
Rohöleinsatz	846,21	846,15	-0.01
Preflash Benzin	672,97	693,46	3.04
Benzinstabilisierung	711,50	735,15	3.32
Hauptkolonnenbenzin	722,87	735,74	1.78
Kerosin	778,96	764,45	-1.86
LGO	836,67	854,81	2.16
HGO	888,81	883,12	-0.64
Spindelöl	904,02	907,56	0.39
Atm. Rückstand	977,33	981,67	0.44

zwischen der Simulation mit Pseudokomponenten bzw. mit Realkomponenten.

Als weiterer Messwert ist die Dichte des Produktstroms LGO bekannt, welcher sich auf 843,0 kg m⁻³ beläuft. Dieser Wert kann von keiner der beiden Simulationen genau wiedergegeben werden, wobei in der Simulation mit Realkomponenten eine etwas größere Abweichung zum Messwert (11,81 kg m⁻³ bzw. 1,40 %) auftritt als in der Simulation mit Pseudokomponenten (-6,33 kg m⁻³ bzw. -0,75 %). Auffallend dabei ist, dass die mit Pseudokomponenten berechnete Dichte deutlich unterschätzt und die mit Realkomponenten berechnete Dichte deutlich überschätzt wird.

Diskussion der Abweichungen der Benzinströme

Aufgrund der zum Teil erheblichen Abweichungen der drei in diesem Modell die Anlagengrenze überschreitenden Benzinströme ("Preflash Benzin", "Benzinstabilisierung" und "Hauptkolonnenbenzin") ist eine ausführliche Diskussion dieser Abweichungen notwendig. Tabelle 4.13 zeigt für oben genannte Stoffströme teils signifikante Abweichungen. Große Abweichungen ergeben sich auch für die Massenflüsse dieser Ströme (Tabelle 4.12), weniger für die

Tabelle 4.15 – Gesamtbenzin, Auftrennung R1

Eigenschaft	PK	RK
Massenstrom [kg h ⁻¹]	205.847	205.407
Volumenstrom [m ³ h ⁻¹]	297,1	288,4
Dichte [kg m ⁻³]	692,8	712,3

Dichten der Produktströme (Tabelle 4.14).

Da diese Benzinströme in der realen Anlage gemeinsam weiter verarbeitet werden, erscheint es sinnvoll, diese Ströme zusammenzufassen und die Ergebnisse zu vergleichen. Tabelle 4.15 zeigt diesen Vergleich, wobei festzustellen ist, dass sich der Massenstrom an Gesamtbenzin in den beiden Simulationen um nur 440 kg h⁻¹ unterscheidet. Aufgrund der stark unterschiedlichen Dichten ergibt sich jedoch im Volumenstrom eine große Differenz. Besonders auffällig ist, dass in der Simulation auf Basis von Pseudokomponenten der Massenstrom an Preflashbenzin (119.008 kg h⁻¹) deutlich höher ist als jener in der Simulation mit Realkomponenten (110.945 kg h⁻¹). Jedoch stellt sich beim Hauptkolonnenbenzin dieser Sachverhalt genau umgekehrt dar.

Neben der Betrachtung der globalen Bilanz sind auch die inneren Ströme und Größen der Kolonnen maßgeblich für die Stimmigkeit der Simulationen. Eine Überprüfung erfolgt anhand der Daten aus den Simulationen der Vordestillation, dargestellt in Tabelle 4.16, als auch anhand der Daten der Simulationen der Hauptkolonne (Tabelle 4.17).

Diskussion der internen und externen Stoffströme der Vordestillation

Das vorgewärmte Rohöl stellt die wichtigste Eingangsgröße in die Vordestillation dar. Die Abweichung dieses Massenstroms der beiden Simulationen beträgt lediglich 90 kg h⁻¹. Wird jedoch das geflashte Rohöl, welches den Zulauf der Fraktionierung darstellt, betrachtet, fällt eine Differenz des Massenstroms beider Simulationen von 8.000,6 kg h⁻¹ auf. Konträr dazu zeigt Tabelle 4.16 eine Differenz des Massenstroms "Benzin Preflash" von 8.063,5 kg h⁻¹. Die restlichen externen Stoffströme weisen nur geringe Unterschiede für die beiden Simulationsdurchgänge auf. Damit scheint – verglichen mit

der Simulation auf Basis von Pseudokomponenten – eine deutlich geringere Abtrennung der leichtflüchtigen Komponenten mit der Simulation mit Realkomponenten stattzufinden.

Bei Betrachtung der Temperaturen der Stoffströme fällt vor allem der Unterschied der Simulationen des Kopfkondensators der Vordestillation auf. Die auf Basis der Realkomponenten berechnete Temperatur liegt um 7,4 °C tiefer als jene Temperatur der Vergleichssimulation mit Pseudokomponenten. Die Temperaturdifferenz des aus der Vordestillation austretenden und in den Kondensator eintretenden dampfförmigen Stoffstroms ("Vapour") beträgt 6,6 °C. Durch die geringere Temperatur dieses Stoffstroms können natürlich weniger Komponenten in den dampfförmigen Zustand übergehen. Darin liegt auch die Massendifferenz von -6.144,7 kg h⁻¹ des Stoffstroms "Vapour" begründet. Dadurch ergibt sich eine Differenz im Massenstrom des Rücklaufs von 1.945,9 kg h⁻¹. In den Simulationen ist der Rücklauf auf ein Volumen von 95 m³ h⁻¹ festgelegt. Da, wie in Tabelle 4.14 dargestellt, die Dichte des Preflashbenzins in den Simulationen einen deutlichen Unterschied aufweist und der Rücklauf die gleichen Eigenschaften wie das Preflashbenzin aufweist, ergibt sich ein großer Unterschied in den Massenströmen der beiden Simulationen. Durch die deutlich höhere Dichte des Preflashbenzins wird in der Simulation auf Basis der Realkomponenten zu viel Masse rückgeführt, um das geforderte Volumen an Rücklauf zu erzeugen.

Tabelle 4.16 – Interne und externe Stoffströme der Vordestillation, Auftrennung R1

Bezeichnung	Volumenströme [m ³ h ⁻¹]		Massenströme [kg h ⁻¹]		Temperatur [°C]	
	PK	RK	PK	RK	PK	RK
Rohöl vorgewärmt	1.143,6	1.144,2	968.520,0	968.430,0	194,8	194,8
Rohöl geflasht	977,7	987,5	849.447,8	857.448,4	176,4	177,3
Heizgas	—	—	125,7	127,2	20,0	20,0
Rücklauf	1,8	1,7	1.269	1.269	37,0	37,0
Benzin Preflash	176,8	160,0	119.008,5	110.945,0	30,6	23,2
Sauerwasser Preflash	1,4	1,3	1.390,8	1.365,2	30,6	23,2
Topdämpfe Preflash	0,157	0,170	67,6	67,6	30,6	23,2
intern: Vapour	270,6	253,8	183.004,7	176.860,0	110,9	104,3
intern: Reflux	95,0	95,0	63.932,5	65.878,4	30,6	23,2

Diskussion der internen und externen Stoffströme der Fraktionierung

Die Fraktionierung steht für die eigentliche Auftrennung des Rohöls in die entsprechenden Siedeschnitte. Ein wichtiger Einflussfaktor, der die Eigenschaften und die Trennleistung der Kolonne maßgeblich verändert, ist der Zustand des Rohöls beim Eintritt in die Kolonne. In der Simulation auf Pseudokomponentenbasis als auch in jener auf Realkomponentenbasis erfolgt die Spezifizierung des selben Drucks (4,00 bar) als auch der selben Temperatur (377,9 °C) für den Rohöleinsatz in die Fraktionierung. Daraus ergibt sich der Verdampfungsgrad des Rohöls. Dieser beträgt für die Simulation auf Basis der Pseudokomponenten 68,17 %, für die Simulation mit Realkomponenten 68,60 %. Aufgrund des geringen Unterschieds im Verdampfungsgrad basiert diese Arbeit auf der Annahme, dass die Kolonne gleiche Trennleistungen erzielen kann, da vergleichbare Eingangsströme vorliegen.

Aufgrund der zuvor diskutierten Massendifferenz von $8.000,6 \text{ kg h}^{-1}$ im Einsatz muss diese Differenz wieder an anderer Stelle aufscheinen. Bei der Betrachtung des Benzinstroms der Vordestillation wurde festgestellt, dass dieser Stoffstrom ebenfalls einen Unterschied in dieser Größenordnung aufweist. Insgesamt ist die Menge an leichtflüchtigen Anteilen, die über die Anlagengrenze in die Anlage eintreten, konstant, sodass diese – analog zum Benzinstrom in der Vordestillation – nun über den Kopf der Fraktionierung ausgetragen werden müssen, um die Massenbilanz zu erfüllen. In der Fraktionierung ist die Benzinfraktion, die erst später abgetrennt wird, in den Kopfdämpfen der Kolonne enthalten. Für die Stoffströme im Kopf der Fraktionierung kommt es zu einem Unterschied von $7.444,2 \text{ kg h}^{-1}$ und somit zur Bestätigung der zuvor erwähnten Massenverschiebung von etwa 8 t h^{-1} . Durch diese Mehrbelastung mit leichtflüchtigen Komponenten ist auch der interne Dampfstrom in der Fraktionierung höher. Durch Vorgabe des Rücklaufverhältnisses auf Volumenbasis als Spezifikationskriterium in der Simulation der Fraktionierung muss sich somit auch der Rücklauf in die Kolonne erhöhen. Dieser Trend wird durch den Vergleich der Daten in Tabelle 4.17 ebenfalls wiedergegeben.

Tabelle 4.17 – Interne und externe Ströme der Fraktionierung, Auftrennung R1

Bezeichnung	Volumenströme [m ³ h ⁻¹]		Massenströme [kg h ⁻¹]		Temperatur [°C]	
	PK	RK	PK	RK	PK	RK
Hauptkolonne						
Rohöl geflasht	977,9	988,2	850.019,1	858.019,7	377,9	377,9
Atm. Rückstand	345,5	339,1	337.625,2	332.848,0	366,8	366,7
Hauptkolonnendampf	4,503	4,503	4.570,0	4.570,0	490,0	490,0
Spindelöl						
intern: Abzug	33,5	33,5	30.262,1	30.421,6	363,4	363,5
intern: Rückgabe	0,0	0,0	0,0	0,0	363,4	363,5
Spindelöl	33,5	33,5	30.262,1	30.421,6	363,4	363,5
HGO						
intern: Abzug	79,2	80,0	69.642,6	70.211,0	349,0	343,6
intern: Rückgabe	19,2	20,6	17.461,1	18.482,3	342,8	336,3
HGO	60,5	60,4	53.781,5	53.328,7	332,4	324,5
HGO-Dampf	1,577	1,577	1.600,0	1.600,0	387,0	387,0

Fortsetzung nächste Seite ...

Bezeichnung	Volumenströme [m ³ h ⁻¹]		Massenströme [kg h ⁻¹]		Temperatur [°C]	
	PK	RK	PK	RK	PK	RK
LGO						
intern: Abzug	322,6	324,1	267.336,9	274.889,6	268,3	266,4
intern: Rückgabe	69,1	71,8	58.336,4	61.108,7	261,6	259,4
LGO	254,3	254,5	212.800,4	217.580,9	250,6	247,4
LGO-Dampf	3,745	3,745	3.800,0	3.800,0	382,0	382,0
Kerosin						
intern: Abzug	184,3	172,4	143.089,3	135.020,8	184,4	188,3
intern: Rückgabe	20,0	8,1	15.069,0	6.154,2	193,6	194,1
intern: Kocher - L	221,5	202,8	171.890,1	158.369,7	206,3	205,6
intern: Kocher - V	57,1	38,6	43.869,8	29.503,2	211,7	211,7
Kerosin	164,3	164,2	128.020,3	128.866,6	211,7	211,7
Kolonnenkopf						
intern: Vapour	352,1	376,0	267.368,8	284.037,7	153,4	156,7
intern: Rücklauf	228,0	241,4	169.869,2	179.093,8	126,7	128,4
Kopfdämpfe	126,412	135,178	97.499,6	104.943,8	126,7	128,4

Fortsetzung nächste Seite ...

Bezeichnung	Volumenströme [m ³ h ⁻¹]		Massenströme [kg h ⁻¹]		Temperatur [°C]	
	PK	RK	PK	RK	PK	RK
OZR						
intern: Abzug 1	936,5	936,3	738.878,3	758.466,9	213,6	214,7
intern: Abzug 2	61,8	61,8	47.991,2	48.396,3	184,4	188,3
intern: Mischung	998,3	998,1	786.869,5	806.863,2	211,7	213,0
inter: Rückgabe	998,3	998,1	786.869,5	806.863,2	148,6	150,9
UZR						
intern: Abzug 1	984,0	979,4	843.609,9	846.733,8	316,4	311,6
intern: Abzug 2	29,2	29,2	24.177,5	24.801,8	268,3	266,4
intern: Mischung	1.013,2	1.008,7	867.787,4	871.535,6	315,0	310,3
intern: Rückgabe	1.013,2	1.008,7	867.787,4	871.535,6	269,6	265,5

Bei einem Vergleich der Massenströme der Produkte fällt auf, dass für den atmosphärischen Rückstand und den Stoffstrom LGO deutliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Simulationen vorliegen. Beim Rückstand beträgt die Differenz des Massenstroms der beiden Simulationen $-4.777,2 \text{ kg h}^{-1}$, beim LGO $4.780,5 \text{ kg h}^{-1}$. Da bei allen anderen externen Massenströmen nur geringe Abweichungen auftreten, scheint die Verschiebung der Massen nur zwischen diesen beiden Stoffströmen stattzufinden. Nachdem die Abzugsmenge an LGO als Spezifikation in den Simulationen vorgegeben ist, wird im Fall der Simulation mit Realkomponenten ein größerer Anteil an höhersiedenden Komponenten in den LGO-Strom gezogen als in der Simulation auf Basis der Pseudokomponenten. Zumeist weisen höher siedende Komponenten auch eine größere Dichte auf (siehe Kapitel 1.1.1, Abbildung 1.1 bzw. 1.2). Dies spiegelt die Tatsache wieder, dass die Simulation mit Realkomponenten einen höheren Wert der Dichte als jenen des Messwerts bzw. die Simulation mit Pseudokomponenten einen – verglichen mit dem Messwert – zu geringen Wert der Dichte liefert.

Bei einer weiter vertiefenden Betrachtung der Überlegung, dass mehr hochsiedende Komponenten in den LGO-Strom gelangen, muß das Hochziehen ebenfalls für die – bezogen auf das Siedeverhalten – tiefer in der Kolonne liegenden Produkte Spindelöl und HGO gelten. Für das Spindelöl zeigen sich keine deutlich erkennbaren Tendenzen im Siedekurvenvergleich (Abbildung 4.14). Bei den Produktströmen HGO und LGO ist jedoch ein – den zuvor diskutierten Überlegungen entgegengesetzter – Trend erkennbar: Die Siedekurven der Simulation mit Realkomponenten für HGO und LGO liegen tiefer als jene Siedekurven generiert auf Basis von Pseudokomponenten. Dieser Trend wird aber durch die Tatsache bestätigt, dass sich – wie zuvor erwähnt – im Zulauf der Realkomponentensimulation aufgrund der geringeren Benzinmenge in der Vordestillation mehr leichte Komponenten befinden. Durch den großen Anteil an leichten Komponenten werden diese vom Kopf der Fraktionierung aus weiter in Richtung Sumpf der Kolonne "gedrückt" und senken somit die Siedetemperaturen.

Bei Betrachtung des Kerosinstroms fällt dieser Effekt nicht direkt auf, da der Siedebeginn als zu erfüllende Spezifikation in der Simulation der Kolonne vorgegeben wird. Trotzdem treten im Zusammenhang mit dem Kerosinstrom deutliche Abweichungen zwischen den durchgeführten Simulationen auf. Diese betreffen vor allem die Aufkochrate und die Heizleistung des Kerosinaufkochers. Für die Heizleistung des Kerosinaufkochers ergibt sich ein Unterschied zwischen den Werten der Simulationen von $-30,86\%$ (Tabelle 4.20). Diese für den Ansatz mit Realkomponenten stark verringerte Heizleistung zeigt sich ebenfalls in der Massenbilanz dieses Anlagenteils (Tabelle 4.17). Im Verdampfer ist die Temperatur als Spezifikation vorgegeben, und, da der

Verdampfer in der Realkomponentenversion mit einem geringeren Massenstrom beaufschlagt wird, ist der Energiebedarf entsprechend geringer (Tabelle 4.20). In weiterer Folge bedeutet die geringere Aufkochrate im Zuge der Simulation mit Realkomponenten eine schlechtere Aufreinigung in der Seitenstromkolonne des Kerosins bei sehr ähnlichem Siedebeginn. Um bei einer schlechteren Auftrennung einen ähnlichen Siedeanfang zu erhalten, muss dafür ein tiefer siedendes Gemisch vorgelegt werden. Dies kann wiederum mit dem Überschuss an leichtsiedenden Komponenten erklärt werden.

Bei Betrachtung der Seitenstromkolonne zur Aufreinigung des Spindelöls fällt auf, dass diese – zumindest in den Simulationen – keine Auswirkungen auf die Stoffeigenschaften des Produkts hat, da kein Dampfstrom bzw. generell kein Energiestrom für einen Wärmeeintrag vorliegt. Diese Tatsache wird jedoch in beiden Simulationen vorgefunden und daher nicht näher betrachtet.

Abschließend soll noch auf die beiden zirkulierenden Rückläufe eingegangen werden. Bei Betrachtung des oberen zirkulierenden Rücklaufs (OZR), der – bezogen auf die Stelle des Abzugs – im Bereich von Kerosin der Kolonne entnommen wird, fällt auf, dass bei beiden Simulationen ähnliche Temperaturen berechnet werden, es jedoch wieder zu erheblichen Dichteunterschieden kommt. In den beiden Simulationen unterscheidet sich die Dichte des Abzugs 1 des OZR, der tiefer in der Kolonne liegt, deutlich. Bei in etwa gleichen abgezogenen Volumenströmen unterscheiden sich die Massenströme um nahezu 20 t h^{-1} . Der untere zirkulierende Rücklauf liegt – wiederum bezogen auf die Stelle des Abzugs – im Bereich des LGO und weist im Abzug 1 eine Massendifferenz von $3.123,9 \text{ kg h}^{-1}$ auf. Werden die Temperaturen des unteren zirkulierenden Rücklaufs betrachtet, fällt auf, dass die Temperaturen der Simulation mit Realkomponenten um ca. 5 °C tiefer liegen als die Vergleichsdaten.

4.2.4 Weitere Ergebnisse der Simulation der Rohöldestillation, Auftrennung des Rohöls R1

Neben der in Kapitel 4.2.3 getätigten Darstellung der berechneten Massenbilanz der Anlage sind Siedekurven und definierte Eigenschaften die wichtigsten Parameter zur Beurteilung der Qualität der Simulation.

Siedekurven

Eine der bedeutendsten Eigenschaften zur Beurteilung der Qualität eines Produkts der Rohöldestillation stellt die Siedekurve dar, die in dieser Arbeit als

Tabelle 4.18 – Qualitätskriterien der Siedekurven, Auftrennung R1

Bezeichnung	Abweichungen [°C] im Bereich von 5-95 Massen-%			
	max.	min.	Mittelwert	$\overline{\Delta T}$
Rohöl	-9,2	4,7	-1,2	2,5
atm. Rückstand	0,1	14,5	4,3	4,3
Spindelöl	-5,9	19,9	3,4	5,0
HGO	-11,4	-1,8	-7,9	7,9
LGO	-9,7	-3,3	-5,7	5,7
Kerosin	-3,8	5,1	1,3	2,4

wahre Siedekurven (TBP) auf Massenbasis zur Qualitätskontrolle herangezogen werden. Tabelle 4.14 zeigt den Vergleich der Siedekurven der Produktströme sowie des Einsatzes der Rohöldestillation auf Basis von Realkomponenten als auch Pseudokomponenten. Prinzipiell kann von einer guten Übereinstimmung der Simulationen gesprochen werden. Die größten Abweichungen, die bei den Produktströmen HGO und LGO auftreten, wurden bereits in Kapitel 4.2.3 diskutiert. Eine qualitative Beurteilung des Vergleichs der Siedekurven erfolgt auf Basis der in Tabelle 4.18 dargestellten durchschnittlichen absoluten Abweichung $\overline{\Delta T}$ (Gleichung 4.6), des Mittelwerts sowie der minimalen und maximalen Abweichung der Simulationsergebnisse im Bereich von 5 Massen-% bis 95 Massen-% Verdampfungsgrad. Werte außerhalb dieses Bereichs sind mit sehr großen Unsicherheiten behaftet (Kapitel 2.1) und werden daher in dieser Auswertung nicht berücksichtigt.

$$\overline{\Delta T} = \sum_{i=1}^N \frac{|T_{RK_i} - T_{PK_i}|}{N} \quad (4.6)$$

Weitere Qualitätskriterien, Auftrennung des Rohöls R1

Als weitere Qualitätskriterien erfolgt die Darstellung spezifischer Vorgaben für Kerosin (Tabelle 4.19). Zusätzlich wird ein Vergleich der Ergebnisse beider Simulationen für die Wärme- und Energieströme durchgeführt (Tabelle 4.20).

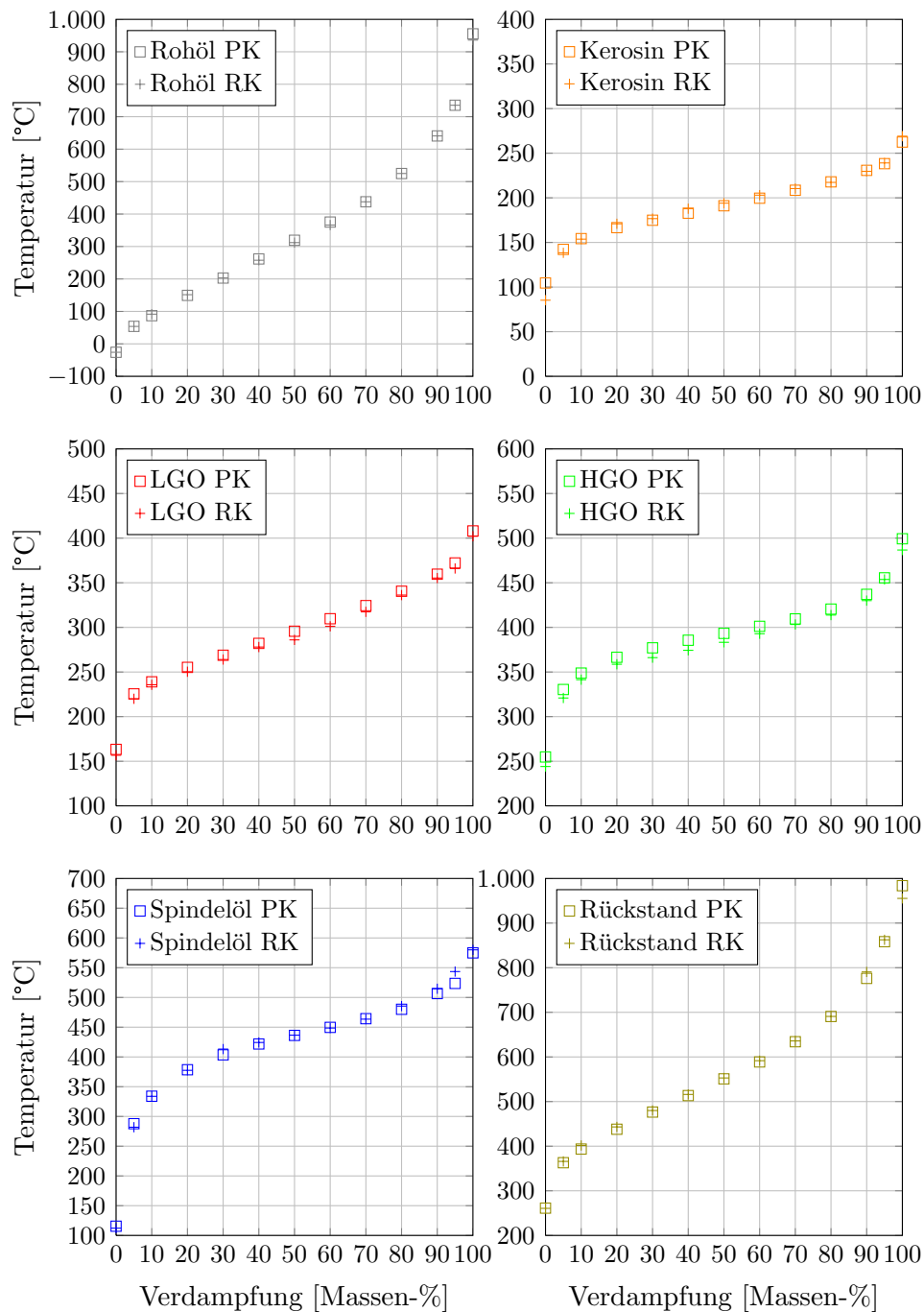


Abbildung 4.14 – Darstellung der Siedekurven des Rohöls R1 (Einsatz) und der Fraktionierungsprodukte; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation; PK: Pseudokomponenten, RK: Realkomponenten, HGO: *Heavy Gas Oil*, LGO: *Light Gas Oil*

Tabelle 4.19 – Qualitätskriterien Kerosin, Auftrennung R1

Eigenschaft	Messwert	Simulation	
		PK	RK
Kerosin D86-5% [°C]	166,2	165,5	164,2
Kerosin D86-95% [°C]	227,2	226,0	226,8
Kerosin Flashpoint [°C]	49	48,97	49,23

Der Vergleich der Qualitätskriterien für Kerosin im Sinne der Siedeanfangs- bzw. -endtemperatur nach D86 und dem Flammpunkt zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den Daten der Simulation mit Realkomponenten und den Messwerten.

In Tabelle 4.20 kann – mit den Ausnahmen ”Heizleistung Kerosinaufkocher” und ”Verdichterleistung Kopfdampf” – von einer guten Übereinstimmung der Werte der Wärme- und Energieströme ausgegangen werden. Besonders mit Bedacht des eingeschränkten Umfangs an Eingangsdaten zur Charakterisierung des Rohöls R1 (Analyse der Siedekurve, der Rohölgase und der Fraktionsdichten) kann der Vergleich der Wärme- und Energieströme durchaus als Überraschung aufgefasst werden. Eine mögliche Erklärung der Abweichungen der beiden oben zitierten Energieströme erfolgte bereits in Kapitel 4.2.3.

4.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulation der Rohöldestillation – Auftrennung des Rohöls R1

Ziel des Kapitels 4.2 war, ein Rohöl anhand von Analysedaten mit Realkomponenten zu charakterisieren und in der Simulation einer realen Rohöldestillationsanlage als Einsatz zu verwenden. Dabei wurden die Ergebnisse dieser Simulation mit tatsächlichen Anlagenmesswerten und den Ergebnissen einer Simulation auf Basis des Pseudokomponentenansatzes verglichen. Kapitel 4.2.1 bringt dazu die Grundlagen der Rohöldestillation, Kapitel 4.2.2 die Modellierung und Simulation der Rohöldestillation. Die Qualitätsbeurteilung

Tabelle 4.20 – Wärme- und Energieströme der Anlage, Auftrennung R1

Bezeichnung	Leistung [kW]		Abweichung [%]
	PK	RK	
Wärmeströme			
Heizleistung Entsalzung	57.183	55.991	-2,08
Heizleistung Vordestillation	49.764	48.619	-2,30
Kondensatorleistung Vordestillation	26.615	24.481	-8,02
Heizleistung Öfen	156.256	154.471	-1,14
Heizleistung Kerosinaufkocher	3.963	2.740	-30,86
Heizleistung OZR	32.449	30.672	-5,48
Heizleistung UZR	37.122	35.803	-3,55
Kondensatorleistung Fraktionierung	18.814	18.328	-2,58
Kondensatorleistung Kopfdämpfe	16.052	15.828	-1,39
Energieströme			
Verdichterleistung Rohöl	513,0	513,1	0,01
Verdichterleistung Vordestillation	653,6	655,2	0,24
Verdichterleistung Fraktionierung	75,5	76,7	1,61
Verdichterleistung Kopfdampf	-1.357,2	-1.645,6	21,25

basiert auf dem Vergleich von Simulationsergebnissen basierend auf Realkomponenten mit Ergebnissen aus einer Simulation mittels Pseudokomponenten und Anlagenmessdaten. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Siedekurven der Produktströme auf Basis von Realkomponenten gut wiedergegeben werden können. Als weitere Qualitätsindikatoren kamen eine Bilanz der Anlage (Kapitel 4.2.3), Wärmeleistungen der Fraktionierung als auch Qualitätskriterien des Kerosinstroms zur Anwendung (Kapitel 4.2.4). Mit Ausnahme der Heizleistung des Kerosinaufkochers besteht eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse zwischen den Simulationen und den Anlagedaten.

4.3 Modellierung und Simulation einer Rohöldestillation – Auftrennung der Rohölmischung aus R1, R2 und R3

Die in Kapitel 4.1 durchgeführte Charakterisierung der Rohöle R1, R2 und R3 sowie die Festlegung der Ersatzmischung des Benzinstroms in Kapitel 4.3.1 anhand realer Komponenten erfahren ihre Validierung wiederum als Eingangsgemische in die Simulation eines Modells einer realen Rohöldestillationsanlage. Das Modell der Anlage sowie die Vorgabe von Spezifikationen zum Inhalt hat Kapitel 4.3.2. Kapitel 4.3.3 zeigt die Ergebnisse der Auftrennung, Kapitel 4.3.4 fasst die Simulationsergebnisse der Auftrennung der Rohöle R1, R2 und R3 zusammen.

4.3.1 Charakterisierung des Benzinstroms

Zusätzlich zu den charakterisierten Rohöle R1, R2 und R3 bedingt die Modellierung und Simulation der Auftrennung der Mischung dieser 3 Rohöle die Charakterisierung eines weiteren Stoffstroms auf Basis realer Komponenten. Dabei handelt es sich um einen Benzinstrom aus der Benzindestillation, der der Vordestillation zugeführt wird. Dieser Stoffstrom (19.380 kg h^{-1}) tritt in den Kopfkondensator der Vordestillation ein und hat aufgrund seiner Menge und seines thermischen Zustands (80 °C , $0,287 \text{ bar}$ Überdruck) mit einem Dampfanteil von $7,79 \%$ einen erheblichen Einfluss auf die Vorgänge im *Preflash*. In der bestehenden Simulation der Anlage – basierend auf Pseudokomponenten – wurde die Siedekurve des Benzinstroms mit Hilfe eines sogenannten *Refinery Assays* definiert. Die auf diesem Weg generierte Siedekurve wurde der Simulation auf Basis von Pseudokomponenten in Tabellenform entnommen. Damit waren in weiterer Folge die Siedetemperaturen an definierten *Cut Points* verfügbar. Basierend auf diesem Datensatz erfolgte die Generierung einer Polynomfunktion fünften Grades, durchgeführt mit Hilfe von TABLECURVE[®] 2D v5.0. Diese Funktion, dargestellt in Gleichung 4.7, bildet die Basis der Beschreibung der Siedekurve in FUELCOMP.¹⁷

$$T_b(x) = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 + e \cdot x^4 + f \cdot x^5 \quad (4.7)$$

Mit der in Gleichung 4.7 angegebenen Funktion und den entsprechenden Werten der Parameter in Tabelle 4.21 kann der Siedeverlauf des Benzinstroms

¹⁷Zur Charakterisierung des Benzinstroms liegen keine Messwerte vor, daher die beschriebene Vorgehensweise.

Tabelle 4.21 – Gleichungsparameter der Benzinstrom-Regressionskurve

Parameter	Wert
a	17,38203096
b	6,676772261
c	-0,2268672
d	0,004413519
e	-0,000041694
f	0,00000015164

mit der in TABLECURVE[®] 2D v5.0 als *FitStdErr* bezeichneten Abweichung von 1,07 °C beschrieben werden. Die Definition des *Fit Standard Errors* findet sich in Kapitel 4.1.1.

Der gesamte Siedebereich des Benzinstroms umfasst in etwa 160 °C. Aufgrund dieses – im Vergleich zu den betrachteten Rohölen – flachen Siedetemperaturverlaufs wurde eine mittlere Dichte von 731,0 kg m⁻³ für den gesamten Verdampfungsgradbereich des Benzinstroms angenommen. Dieser Wert wurde – aufgrund fehlender Messwerte – wiederum dem in der bestehenden Simulation auf Basis von Pseudokomponenten definierten Benzinstrom entnommen und entspricht der massebezogenen Flüssigdicke bei Standardbedingungen (*Liquid Mass Density (Standard Conditions)*).

Der Siedebereich des Benzinstroms zur Charakterisierung mit Realkomponenten erstreckt sich von 0,996 bis 100 Massen-%. Die Siedekurve des Benzinstroms liegt laut Gleichung 4.7 in einem Temperaturbereich von 17,4 °C (0 Massen-%) bis 176,9 °C (100 Massen-%). Aufgrund des zuvor erwähnten flachen Siedetemperaturverlaufs ist es möglich, den gesamten Siedebereich mit Realkomponenten zu charakterisieren.¹⁸ Aufgrund der ungleichmäßigen Verteilung der realen Komponenten der Datenbank im Siedetemperatur-Dichte-Diagramm (Diagramm 4.6) ist es notwendig, drei Zusatzbedingungen in FUELCOMP festzulegen. Dabei handelt es sich um unterschiedliche Dichtedifferenzen $\Delta\rho$ für bestimmte Temperaturbereiche. Tabelle 4.22 zeigt die jeweiligen Temperaturbereiche mit den zugehörigen Verdampfungsgradbereichen und den Gewichtungsfaktoren w_p . Zusätzlich musste die festgelegte

¹⁸Im Unterschied zur Charakterisierung der Rohöle kann somit auf die Verwendung von Pseudokomponenten verzichtet werden.

Tabelle 4.22 – Zusatzbedingungen für die Optimierung der Ersatzkomponenten des Benzinstroms

Nr.	Verdampfung [Massen-%]	Temperaturbereich [°C]	$\Delta\rho$ [kg m ⁻³]	w_ρ [-]
1	0,996 - 15,27	23,81 - 80,00	± 110	20.000
2	15,27 - 64,31	80,00 - 136,00	+ 30/- 15	20.000
3	64,31 - 100,00	136,00 - 176,91	± 5	20.000

Temperaturdifferenz von $\pm 1,07$ °C auf $\pm 2,50$ °C erhöht werden, um aussagekräftigere Ergebnisse zu erhalten.

Die Anteile der im Benzinstrom enthaltenen Rohölgase an der Gesamtmenge wurden wiederum der bestehenden Simulation auf Basis von Pseudokomponenten entnommen und in der Optimierung vorgegeben. Die Daten sind in Tabelle 4.23 angeführt.

Zu den Rohölgasen zählen auch die in Tabelle 4.23 nicht angeführten Komponenten *i*-Pentan und *n*-Pentan. Die Summe der in Tabelle 4.23 angegebenen Anteile beträgt 0,996 Massen-% und bildet die untere Grenze des zu charakterisierenden Verdampfungsbereichs in FUELCOMP (Tabelle 4.22). Die beiden Pentane liegen zur Gänze im Bereich größer 0,996 Massen-% und werden in der Optimierung direkt vorgegeben. Für *i*-Pentan wurde – entsprechend der vorliegenden Simulation auf Basis von Pseudokomponenten – ein Anteil von 1,0404 Massen-%, für *n*-Pentan ein Anteil von 1,8313 Massen-% definiert.

Für die zuvor beschriebenen Definitionen und Parameter liefert die mit FUELCOMP durchgeführte Generierung eine Ersatzmischung mit 55 Real-komponenten (exkl. der in Tabelle 4.23 angeführten *Light Ends*), deren Anteile sich in Anhang C, Kapitel C.1 finden.

Tabelle 4.23 – Rohölgase im Benzinstrom

Komponente	Anteil [Massen-%]
Methan	0,5159
Ethan	0,0000621
Propan	0,02086
<i>i</i> -Butan	0,07142
<i>n</i> -Butan	0,3874
Summe	0,996

4.3.2 Modellierung und Simulation der Rohöldestillation, Auftrennung der Mischung aus R1, R2 und R3

Aufbau der Simulation

Basis für den Aufbau der Simulation zur Auftrennung des Rohölgemisches aus R1, R2 und R3 stellt eine vorhandene Simulation mit Pseudokomponenten dar, aus der die Parameter und Konfigurationen der einzelnen Anlagenteile entnommen werden. Den Beginn stellt dabei ein Mischelement dar, in welchem die drei Rohöle in einem bestimmten Verhältnis zusammengeführt werden, schrittweise erfolgt die Modellierung und Konfiguration der weiteren Anlagenteile. Nachfolgend wird der Aufbau der Simulation inklusive der wichtigsten Vorgaben betreffend Druck, Temperatur und Durchsatz der jeweiligen Stoffströme dokumentiert. Das Fließbild der simulierten Anlage in Abbildung 4.15 ermöglicht als Grundlage die Nachvollziehung der Dokumentation des Aufbaus dieser Simulation.

Den Beginn der Modellierung stellt die Zusammenführung der drei Rohöle R1, R2 und R3 in einem Mischelement dar. Der Strom "R1" tritt mit einem Volumenstrom von $482,7 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ in das Mischelement ein, die Ströme "R2" und "R3" mit $393,2$ bzw. $204,1 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$. Die Temperaturen und Drücke der einzelnen Rohöle betragen 20 °C und 1 bar . Nach einer Druck- bzw. Temperaturerhöhung auf 27 bar bzw. 137 °C erfolgt in einem anschließenden Ventil die Entspannung des Einsatzes auf $13,7 \text{ bar}$. Die Rohölmischung gelangt ge-

meinsam mit dem Strom "Prozesswasser" (20 °C, 10 bar, 5.000 kg h⁻¹) in ein weiteres Mischelement. Die anschließende Entsalzung wird in Form eines 3-Phasenseparators modelliert und dient im Wesentlichen der Absättigung des Rohölgemisches mit Wasser. Nach einer weiteren Temperaturerhöhung auf 186,9 °C bzw. einer Druckreduzierung von 10 auf 2,239 bar findet der Eintritt in den *Preflash* statt.

Im dem auch als Vordestillation bezeichneten *Preflash* wird die Abtrennung der leichtflüchtigen Anteile der Rohölmischung vorgenommen. Über den Kondensator erfolgt der Einsatz des in Kapitel 4.3.1 charakterisierten Benzinstroms. Im Modell der Vordestillation der Simulation werden zwei aktive Spezifikationen definiert: die der Kopfkondensatortemperatur von 34 °C sowie die Spezifikation des Rücklaufs mit 65,4 m³ h⁻¹.

Das Bodenprodukt der Vordestillation erfährt eine Druckerhöhung von 2,41 auf 22,6 bar bzw. eine Temperaturerhöhung auf 223,8 °C. Anschließend ist die Beimischung des Stroms "Mitteldruckdampf" (380 °C, 20 bar, 800 kg h⁻¹) in einem weiteren Mischelement realisiert. In weiterer Folge wird das Rohölgemisch mit Hilfe eines Wärmeübertragers erhitzt und anschließend über ein Drosselventil entspannt. Durch die Spezifikation von Druck und Temperatur in dem aus der Drossel austretenden Stoffstrom – welcher den Einsatz in die Fraktionierung darstellt – werden die Aufheizung und die Druckminderung geregelt. Der Zustand des Einsatzes wird mit 384 °C und 2,381 bar definiert.

In der Fraktionierung erfolgt die eigentliche Auftrennung des Rohölgemisches in Siedeschnitte definierter Qualitäten. Diese sind, entsprechend ihrer Siedelage: Kerosin als die am leichtest siedende Fraktion, LGO (*Light Gas Oil*), HGO (*Heavy Gas Oil*) und Spindelöl. 16 in der Simulation als aktive Spezifikationen definierte Kolonnenparameter stellen die Produktmengen und -zustände ein (Tabelle 4.24). Grundlage dieser Parameterwahl ist wiederum die bestehende Simulation dieser Auftrennung auf Basis von Pseudokomponenten. Der Energieeintrag in die Seitenstromkolonnen der HGO- bzw. LGO-Aufreinigung bzw. zur Beheizung der Hauptkolonne erfolgt durch Dampf (Tabelle 4.25)

Das Kopfprodukt der Fraktionierung wird in einem Wärmeübertrager abgekühlt und anschließend einem 3-Phasenseparator zugeführt. Der Zustand des den 3-Phasenseparator verlassenden dampfförmigen Stroms wird mit 80 °C und 1,25 bar festgelegt. Dieser Strom wird nach dem Separator in einem Mischelement mit dem Kopfprodukt der Vordestillation vereint und nach dem Austritt komprimiert (Austrittsbedingungen: Temperatur 37 °C, Dampfanteil 0). Dieser Stoffstrom wird im Anschluss in zwei Teilströme aufgeteilt, wobei ein Teilstrom in den Kondensator der Vordestillation zurückgeführt wird. Der andere Teilstrom verlässt als "Rohbenzin" die Bilanzgrenze.

Tabelle 4.24 – Aktive Spezifikationen des Modells der Rohöldestillation, Auftrennung R1, R2 und R3

Nr.	Spezifikation in Simulation	Wert	Einheit
1	Produktmenge Kerosin	142,50	m ³ h ⁻¹
2	Produktmenge LGO	239,80	m ³ h ⁻¹
3	Produktmenge HGO	48,02	m ³ h ⁻¹
4	Produktmenge Spindelöl	26,97	m ³ h ⁻¹
5	Abzugsmenge UZR 1	973,40	m ³ h ⁻¹
6	Abzugsmenge UZR 2	0,00	m ³ h ⁻¹
7	Abzugsmenge OZR 1	661,20	m ³ h ⁻¹
8	Abzugsmenge OZR 2	40,00	m ³ h ⁻¹
9	Menge UZR zu LGO	85,00	m ³ h ⁻¹
10	Abzugsmenge IZR	29,00	m ³ h ⁻¹
11	Temperatur Sumpfprodukt	365,6	°C
12	Temperatur WÜ Sumpf	82,60	°C
13	Temperatur Kopfkondensator	122,3	°C
14	ΔT OZR	-64,58	°C
15	ΔT UZR	-54,40	°C
16	Wärmestrom UZR	-36.390	kW

Tabelle 4.25 – Spezifikationen der Dampfströme des Modells der Rohöldestillation, Auftrennung R1, R2 und R3

Bezeichnung	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Massenstrom [kg h ⁻¹]
Heizdampf HGO	387	5,509	953,1
Heizdampf LGO	382	5,509	2.405
Haupt-Heizdampf	490	5,509	5.490

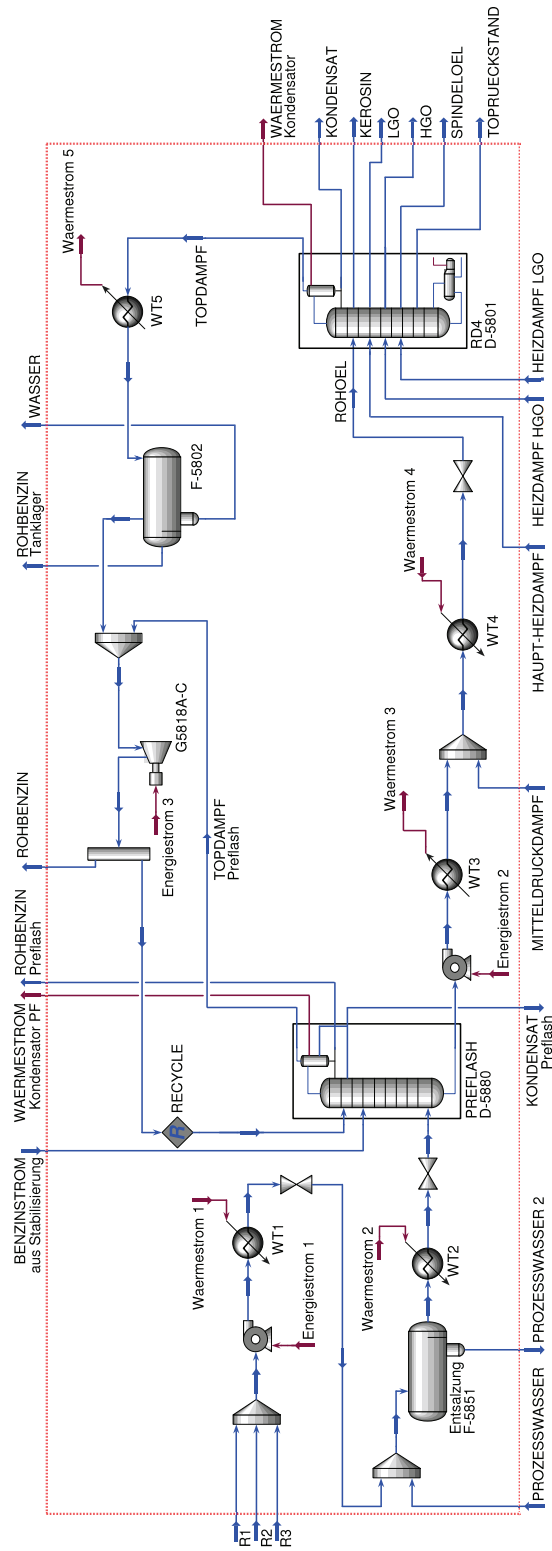


Abbildung 4.15 – Fließbild der simulierten Anlage, Aufreinigung von R1, R2 und R3

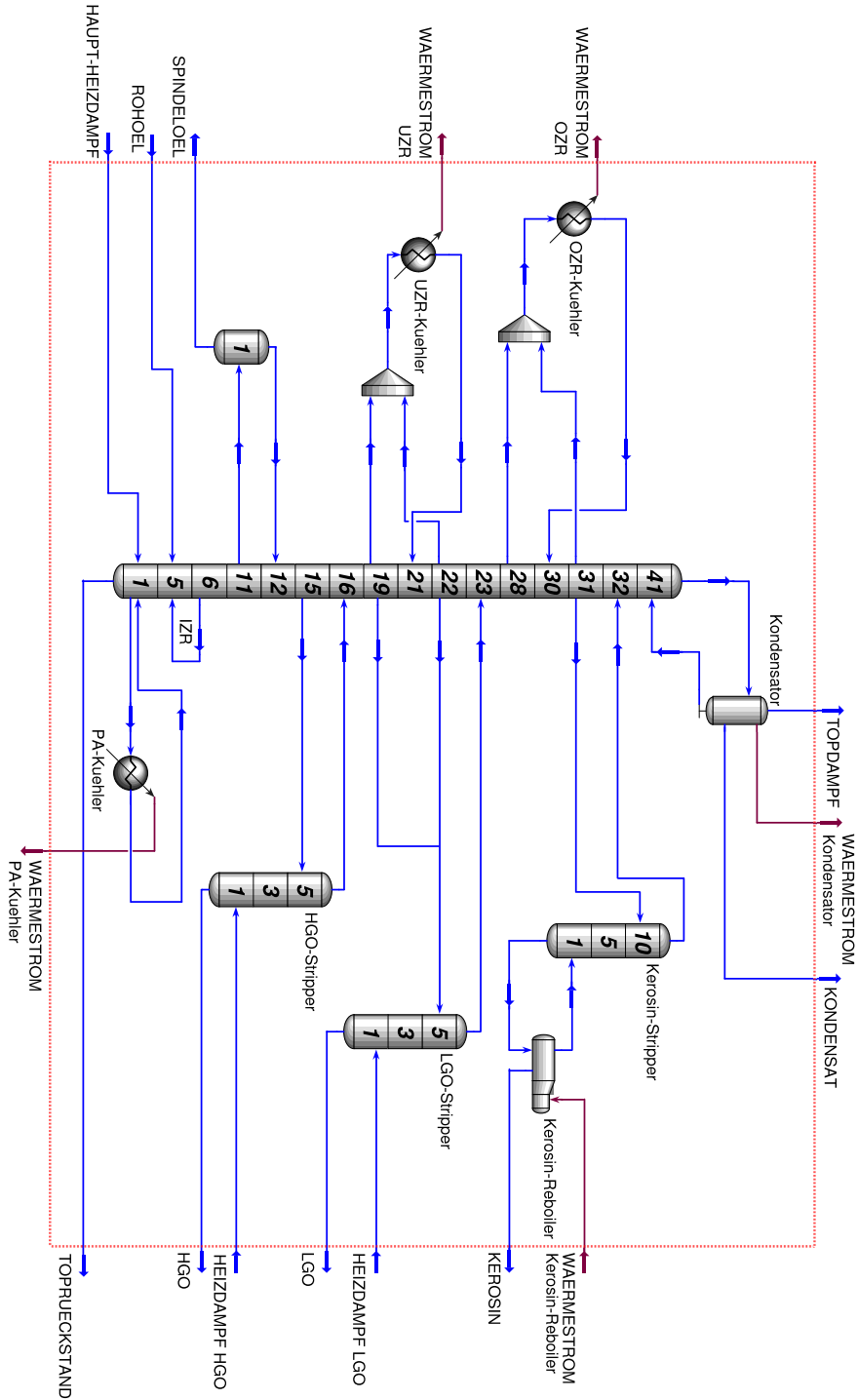


Abbildung 4.16 – Fließbild der Rohöledestillationskolonne, Aufreinigung von R1, R2 und R3

4.3.3 Ergebnisse der Auftrennung R1, R2 und R3

In Kapitel 4.3.3 erfolgt die Darstellung der Ergebnisse der Auftrennung der Rohölmischung, bestehend aus R1, R2 und R3. Es ist wie folgt strukturiert: Das erste Unterkapitel fasst die Anzahl der verwendeten Realkomponenten zusammen. Die nachfolgenden Unterkapitel behandeln die Darstellung und Diskussion der Massen- und Wärmebilanzen der simulierten Anlage sowie die Darstellung der Siedekurven der Produkte und deren Vergleich mit Analyse-daten.

Statistik der gewählten Realkomponenten

Dieses Teilkapitel enthält eine Zusammenfassung der Anzahl an verwendeten Realkomponenten zur Charakterisierung der Rohöle R1, R2 und R3 bzw. des Benzinstroms.

Das Rohöl R1 kann – bis zu einem Verdampfungsgrad von 66,04 Massen-% und einer Siedetemperatur von in etwa 410 °C – mit 80 Realkomponenten beschrieben werden, wobei alle in R1 vorkommenden Realkomponenten auch in den anderen Stoffströmen Teil der Charakterisierung sind. Für R2 werden von FUELCOMP 105 reale Komponenten ausgewählt, davon treten 6 ausschließlich in diesem Rohöl auf. Damit ist die Beschreibung von R2 bis zu einem Verdampfungsgrad von 56,39 Massen-% bzw. ca. 412 °C möglich. Die Charakterisierung von R3 – bis zu einem Verdampfungsgrad von 49,79 Massen-% bzw. ca. 414 °C – erfolgt durch 107 Realkomponenten, wobei 14 Komponenten nur in R3 enthalten sind. Insgesamt ist es möglich, alle drei Rohöle durch **129 Realkomponenten** (exkl. Rohölgase) zu beschreiben.

Für den Benzinstrom liefert FUELCOMP 55 Realkomponenten, wobei 27 dieser 55 Komponenten nur in diesem Stoffstrom vorkommen. Die Ersatzmischungen der drei Rohöle sowie des Benzinstroms beinhalten somit insgesamt **156 Realkomponenten** (exkl. Rohölgase).

Massen- und Wärmebilanzen der Auftrennung R1, R2 und R3

Die Betrachtung der Massenbilanz umfasst alle Prozesströme, die in Abbildung 4.15 über die in rot dargestellte Anlagengrenze verlaufen. Tabelle 4.26 zeigt die Auflistung dieser Prozesströme, gegliedert in ein- und austretende Ströme der jeweiligen Simulation (RK ... Simulation mit Realkomponenten, PK ... Simulation mit Pseudokomponenten). Zusätzlich erfolgt die Darstellung der Differenzen der Stoffströme der beiden Simulationen.

Die Dampfströme in Tabelle 4.26 ("Mitteldruckdampf", "Haupt-Heizdampf", "Heizdampf HGO" und "Heizdampf LGO"), der Benzinstrom ("Benzinstrom Stabilisierung") als auch der eintretende Strom "Prozesswasser"

Tabelle 4.26 – Massenbilanz der simulierten Anlage, Auftrennung R1, R2 und R3

Bezeichnung	RK [kg h ⁻¹]	PK [kg h ⁻¹]	Differenz [kg h ⁻¹]
Eintritt			
Rohöl gesamt (R1, R2, R3)	940.270	968.777	-28.507
Prozesswasser	5.000	5.000	0
Benzinstrom Stabilisierung	19.380	19.380	0
Mitteldruckdampf	800	800	0
Haupt-Heizdampf	5.490	5.490	0
Heizdampf HGO	953	953	0
Heizdampf LGO	2.405	2.405	0
Austritt			
Prozesswasser 2	3.295	3.372	-77
Kondensat Preflash	1.800	1.702	98
Rohbenzin Preflash	96.336	102.690	-6.354
Kondensat	0	0	0
Kerosin	112.422	112.350	72
LGO	208.282	205.074	3.208
HGO	42.647	43.431	-784
Spindelöl	25.027	24.703	324
Rückstand	386.244	410.481	-24.237
Wasser	7.638	8.131	-493
Rohbenzin Tanklager	76.067	80.563	-4.496
Rohbenzin	14.536	10.311	4.225
Summe	974.294	1.002.808	-28.514

Bemerkung: Unterschied in der Gesamtmassenbilanz durch Rundungsfehler!

Tabelle 4.27 – Vergleich der Rohbenzinmassenströme basierend auf Real- bzw. Pseudokomponenten

Bezeichnung	RK [kg h ⁻¹]	PK [kg h ⁻¹]	Differenz [kg h ⁻¹]
Rohbenzin Preflash	96.336	102.690	-6.354
Rohbenzin Tanklager	76.067	80.563	-4.496
Rohbenzin	14.536	10.311	4.225
Summe	186.939	193.564	-6.625

wurden als Massenströme spezifiziert und weisen daher keine Abweichungen zwischen den Simulationen auf. Im Gegensatz dazu erfolgte die Spezifikation des eingehenden Rohöls und der Produktströme "Kerosin", "LGO", "HGO" und "Spindelöl" als Volumenströme. Durch die unterschiedlichen Dichten dieser Stoffströme entstehen Abweichungen in den Massen. Betrachtet man die Mischung der Rohöle ("Rohöl gesamt"), weist dieser Stoffstrom bei der Charakterisierung mit Realkomponenten eine Dichte von 870,6 kg m⁻³, mit Pseudokomponenten einen Wert von 896,7 kg m⁻³ auf (Tabelle 4.28). Damit ergibt sich – bezogen auf den Simulationswert mit Pseudokomponenten – eine absolute Abweichung von 28,5 Tonnen an Rohöl im Eingang (Tabelle 4.26).¹⁹

Die drei über die Anlagengrenze tretenden Benzinströme "Rohbenzin Preflash", "Rohbenzin Tanklager" und "Rohbenzin" werden in der – in diesem Modell nicht dargestellten – Stabilisierung weiterverarbeitet. Dadurch erscheint eine Aufsummierung dieser Stoffströme zu Vergleichszwecken sinnvoll (Tabelle 4.27). Der Vergleich der Simulationen ergibt eine absolute bzw. relative Differenz von 6.625 kg h⁻¹ bzw. 3,42 %.

Die Massenbilanz der eigentlichen Fraktionierung, basierend auf der Abbildung 4.16, betrachtet das den *Preflash* verlassende Rohöl und die Heizdämpfe als Eintritt in den betrachteten Bilanzraum der Kolonne. Die austretenden Ströme sind der Kopfdampf ("Topdampf"), die erzeugten Siedeschritte "Kerosin", "LGO", "HGO" und "Spindelöl" sowie der atmosphärische Rück-

¹⁹28,5 Tonnen entsprechen – bezogen auf den Simulationswert mit Pseudokomponenten – einer relativen Abweichung von 2,94 %.

stand ("Toprückstand"). Der der Fraktionierung zugeführte Rohölstrom beträgt auf Basis von Realkomponenten $865.495 \text{ kg h}^{-1}$, auf Basis von Pseudokomponenten $887.332 \text{ kg h}^{-1}$. Der aus dem Kopfkondensator der Kolonne austretende dampfförmige Stoffstrom ergibt sich zu 99.721 kg h^{-1} (RK) bzw. $100.143 \text{ kg h}^{-1}$ (PK). Die weiteren über die betrachtete Grenze tretenden Ströme sind bereits in Tabelle 4.26 enthalten.

Diskussion der Massenbilanz

Aufgrund der großen Massendifferenz des eintretenden Kohlenwasserstoffstroms "Rohöl gesamt (R1, R2, R3)" in Tabelle 4.26 wurden die für die Simulation auf Basis realer Komponenten verwendeten Analysedaten genauer untersucht. Dazu wurden mit den zur Verfügung stehenden Daten der Rohöle in der Simulationssoftware PETRO-SIM[®] sogenannte *Assays* erzeugt und folglich Rohöle rein durch eigens definierte Pseudokomponenten charakterisiert (siehe noch zu schreibendes Teilkapitel). Aus den drei verschiedenen Simulationen (Simulation mit Realkomponenten (RK), bestehende Simulation mit Pseudokomponenten (PK) und Simulation mit Pseudokomponenten aus den generierten Assays (PK_{Assay})) wurden die Dichten der Rohölströme gegenübergestellt. Tabelle 4.28 enthält die jeweiligen Dichten der Rohöle und des Benzinstroms sowie den Differenzbetrag der Werte der Simulation mit Realkomponenten und der Werte der beiden Pseudokomponentensimulationen PK bzw. PK_{Assay}. Es ist klar erkennbar, dass der Vergleich mit der bestehenden Simulation mit Pseudokomponenten deutlich größere Abweichungen aufweist als die Gegenüberstellung mit den auf Basis der Assay-Pseudokomponenten berechneten Dichten.

Fazit: Aus der beschriebenen Beobachtung lässt sich schließen, dass die zum Vergleich herangezogene Simulation auf Basis von Pseudokomponenten (PK) unter Umständen auf anderen Analysedaten basiert. Nachdem es sich bei den Rohöldaten in dieser Simulation um seitens des Anlagenbetreibers vordefinierte *Assays* handelt, ist eine weiterführende Untersuchung oben stehender Aussage nicht möglich.

Der Benzinstrom weist eine gute Übereinstimmung in Bezug auf die Dichte auf. Wie schon in Kapitel 4.3.1 dargestellt, stehen für diesen Strom keine Analysedaten zur Verfügung. Somit ist die Anfertigung eines eigenen *Assays* nicht möglich.

Betrachtet man die Massenströme der Rohöle auf Basis der eigens definierten Pseudokomponenten (PK_{Assay}) in Tabelle 4.29, ist die Abweichung des Massenstroms auf Basis von Realkomponenten des gesamten Rohöls von 0,34 % verglichen mit der bestehenden Simulation (2,94 %) um eine Zehnerpotenz geringer.

Tabelle 4.28 – Dichten der Rohölströme und des Benzinstromes – Vergleich der Realkomponenten- (RK) mit zwei Pseudokomponentensimulationen (PK bzw. PK_{Assay})

Bezeichnung	RK [kg m ⁻³]	PK [kg m ⁻³]	RK-PK [kg m ⁻³]	PK _{Assay} [kg m ⁻³]	RK-PK _{Assay} [kg m ⁻³]
R1	849,3	866,3	-17,0	846,2	3,1
R2	876,3	901,6	-25,3	871,6	4,7
R3	910,0	960,5	-50,5	910,7	-0,7
Rohöl gesamt	870,6	896,7	-26,1	867,2	3,4
Benzinstrom	731,1	731,0	0,1		

Tabelle 4.29 – Massenströme Rohöle; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation basierend auf gleichen Analysedaten

Bezeichnung	RK [kg h ⁻¹]	PK _{Assay} [kg h ⁻¹]	Differenz [kg h ⁻¹]	Differenz [%]
R1	409.975	408.480	1.495	0,37
R2	344.557	342.711	1.846	0,54
R3	185.738	185.869	-131	0,07
Rohöl gesamt	940.270	937.060	3.210	0,34

Tabelle 4.30 – Wärmeleistungen der simulierten Fraktionierungskolonne; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation

Wärmeübertrager	RK [kW]	PK [kW]	Differenz [kW]	Differenz [%]
Kondensator RD4	-14.255	-14.274	19	0,13
OZR Kühler	-25.928	-26.366	438	1,66
UZR Kühler	-36.419	-36.310	-109	0,30
Kerosin-Reboiler	1.987	2.895	-908	31,36
Pumparound Kühler	-4.128	-4.038	-90	2,23

Tabelle 4.30 zeigt die Wärmeleistungen der Fraktionierung. Die negativen Vorzeichen bedeuten, dass Wärme aus dem System entnommen wird. Ein Vergleich der Wärmeströme der Simulationen zeigt, dass – bis auf den Wärmestrom des Kerosin-Aufkochers – von einer guten Übereinstimmung der Werte gesprochen werden darf.²⁰

²⁰Zur Abweichung des Wärmestroms des Kerosin-Aufkochers siehe auch Kapitel 4.2.3, Bilanzierung der Anlage – Diskussion der internen und externen Stoffströme der Fraktionierung.

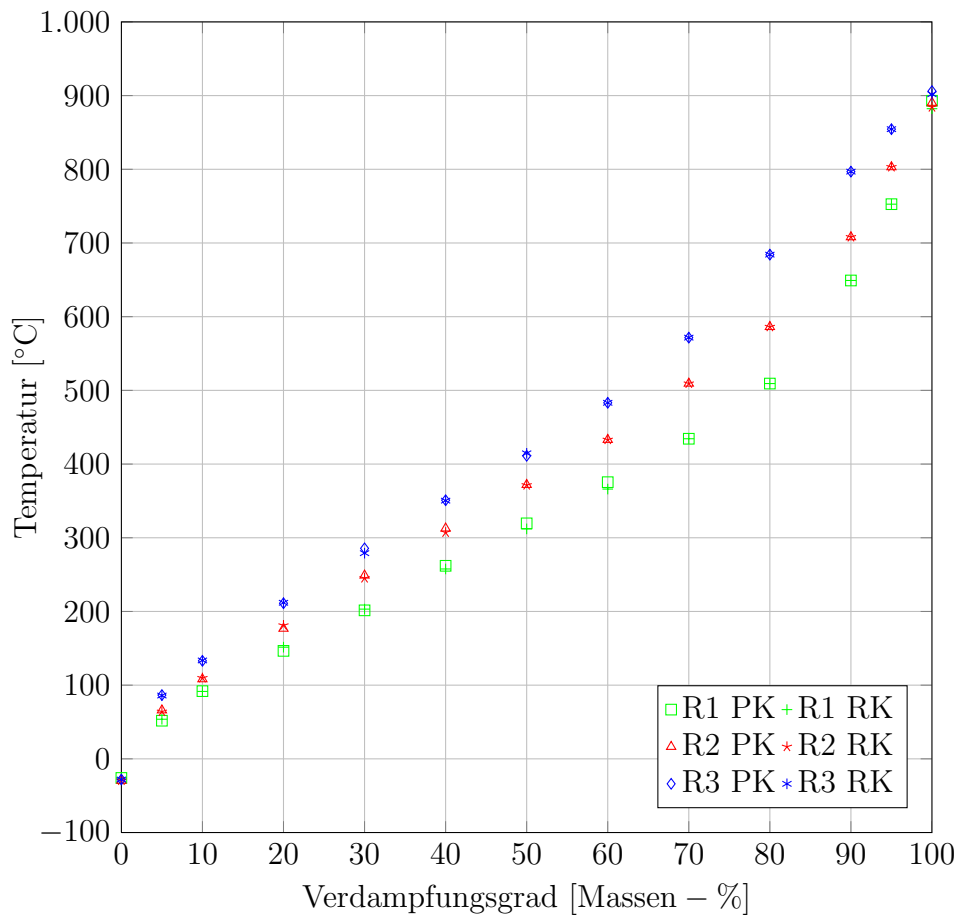


Abbildung 4.17 – Siedekurven der Rohöle; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation

Vergleich der Siedekurven der Produktströme

Die genaue Darstellung von Siedekurven ist ein wesentlicher Qualitätsparameter bei der Beurteilung des komplexen Prozesses einer Rohöldestillation. Dabei erfolgt die Darstellung der Siedetemperatur über dem – im vorliegenden Fall auf Massenbasis dargestellten – Verdampfungsgrad. Abbildung 4.17 zeigt den Vergleich der drei definierten Rohöle R1, R2 und R3 auf Basis von Pseudokomponenten (PK) bzw. Realkomponenten (RK). Zusätzlich stellen die Abbildungen 4.18 bis 4.20 den direkten Vergleich zwischen den mittels Pseudokomponenten bzw. Realkomponenten berechneten Siedetemperaturen dar.

Abbildung 4.21 zeigt den Siedeverlauf des Einsatzes sowie die Siedeverläufe der Produkte, die der Fraktionierung entnommen werden. Mit Aus-

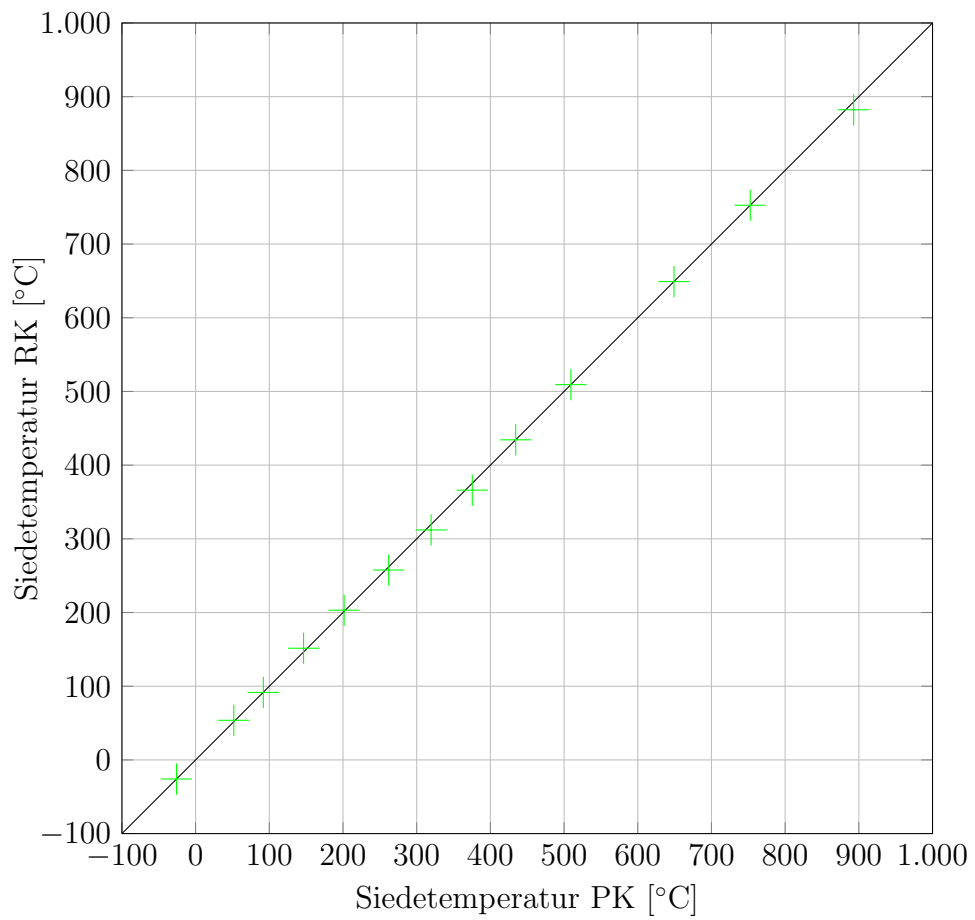


Abbildung 4.18 – Abweichungen der mittels Realkomponenten berechneten Siedetemperaturen, Rohöl R1

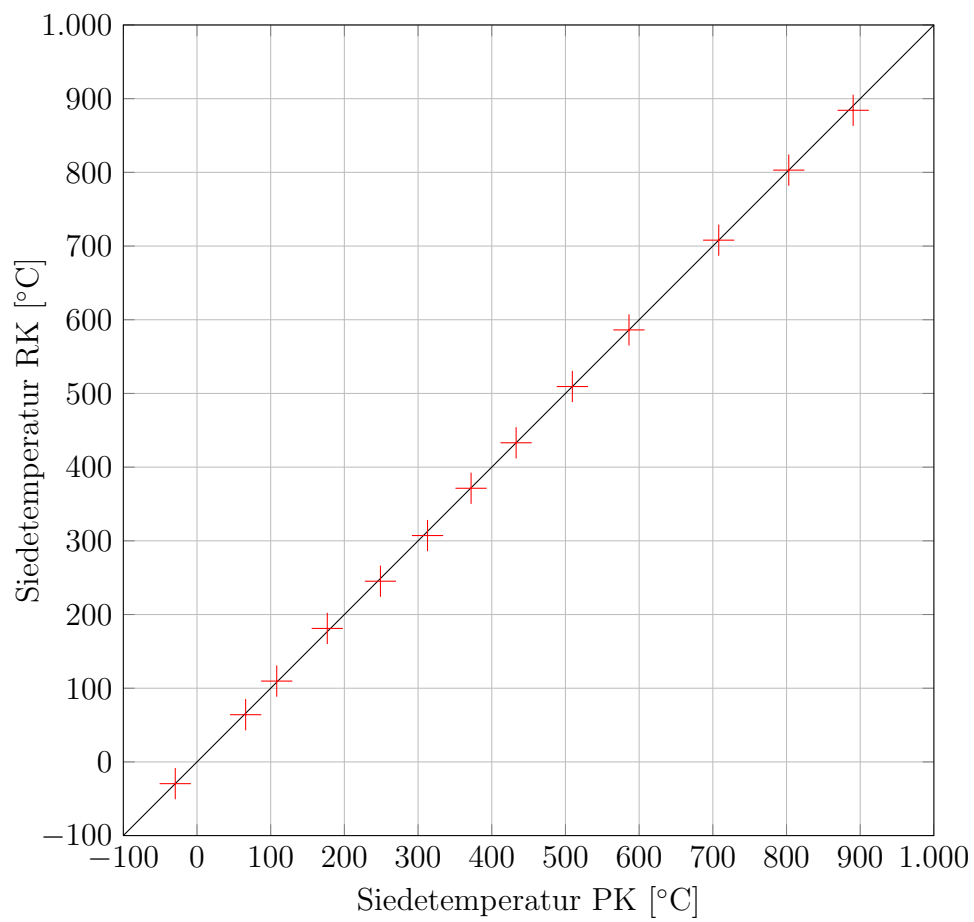


Abbildung 4.19 – Abweichungen der mittels Realkomponenten berechneten Siedetemperaturen, Rohöl R2

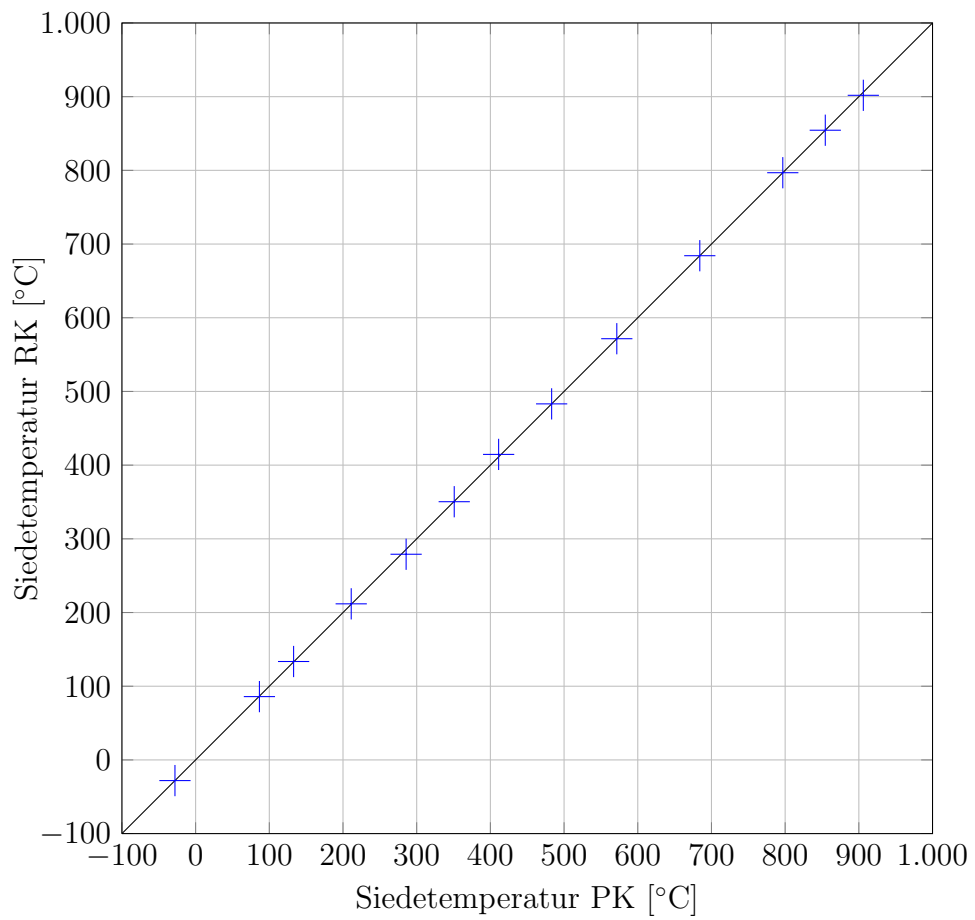


Abbildung 4.20 – Abweichungen der mittels Realkomponenten berechneten Siedetemperaturen, Rohöl R3

nahme der Abweichung des Siedeverlaufs des Spindelöls auf Basis realer Komponenten kann von einer guten Übereinstimmung der simulierten Siedekurven gesprochen werden.²¹ Generell fällt auf, dass Stoffströme im Siedebereich größer 400 °C deutliche Abweichungen zwischen den beiden dargestellten Methoden aufweisen. Dieser Temperaturbereich wird überwiegend mit Pseudokomponenten und nur noch wenigen Realkomponenten beschrieben. Eine unzureichende Beschreibung des Siedeverhaltens in diesem Verdampfungsgradbereich ist eine mögliche Ursache für die zustandekommenden Abweichungen.

In Tabelle 4.31 sind die oberen und unteren maximalen Abweichungen sowie die in Gleichung 4.8 definierte mittlere absolute Abweichung $\overline{\Delta T}$ der in den Abbildungen 4.17 und 4.21 dargestellten Siedekurven im Bereich von 5 bis 95 Massen-% angeführt.

Zur Validierung der auf Basis von Realkomponenten simulierten Rohöldestillation wurden vom Anlagenbetreiber gemessene Siedeverläufe einzelner Produktströme zur Verfügung gestellt. Abbildung 4.22 bzw. Tabelle 4.32 zeigen den Vergleich beider Simulationsansätze mit den Analysedaten. Eine qualitative Beurteilung des Vergleichs der Siedekurven erfolgt wiederum auf Basis der in Tabelle 4.32 dargestellten durchschnittlichen absoluten Abweichung $\overline{\Delta T}$ (Gleichung 4.8) sowie der unteren und oberen Abweichung der Simulationsergebnisse im Bereich von 5 Massen-% bis 95 Massen-% Verdampfungsgrad. Werte außerhalb dieses Bereichs sind mit sehr großen Unsicherheiten behaftet (Kapitel 2.1) und werden in dieser Auswertung nicht berücksichtigt.

$$\overline{\Delta T} = \sum_{i=1}^N \frac{|T_{RK_i} - T_{PK_i}|}{N} \quad (4.8)$$

Die Gegenüberstellung zeigt, dass die Ergebnisse für Kerosin und LGO sehr gut mit den Analysedaten übereinstimmen. Der Siedeverlauf des schweren Gasöls (HGO) wird mit Realkomponenten besser beschrieben als mit Pseudokomponenten.

Fazit

Zur Charakterisierung von Rohölen mit Realkomponenten stehen in der Datenbank des Simulationsprogramms PETRO-SIM[®], Version 3.2 bis ca. 400 °C Komponenten auf Kohlenwasserstoffbasis zur Verfügung. Dadurch erreicht

²¹Die Abweichung des Siedeverlaufs von HGO stellt sich in weiterer Folge als Vorteil der Realkomponentendarstellung heraus (Tabelle 4.32).

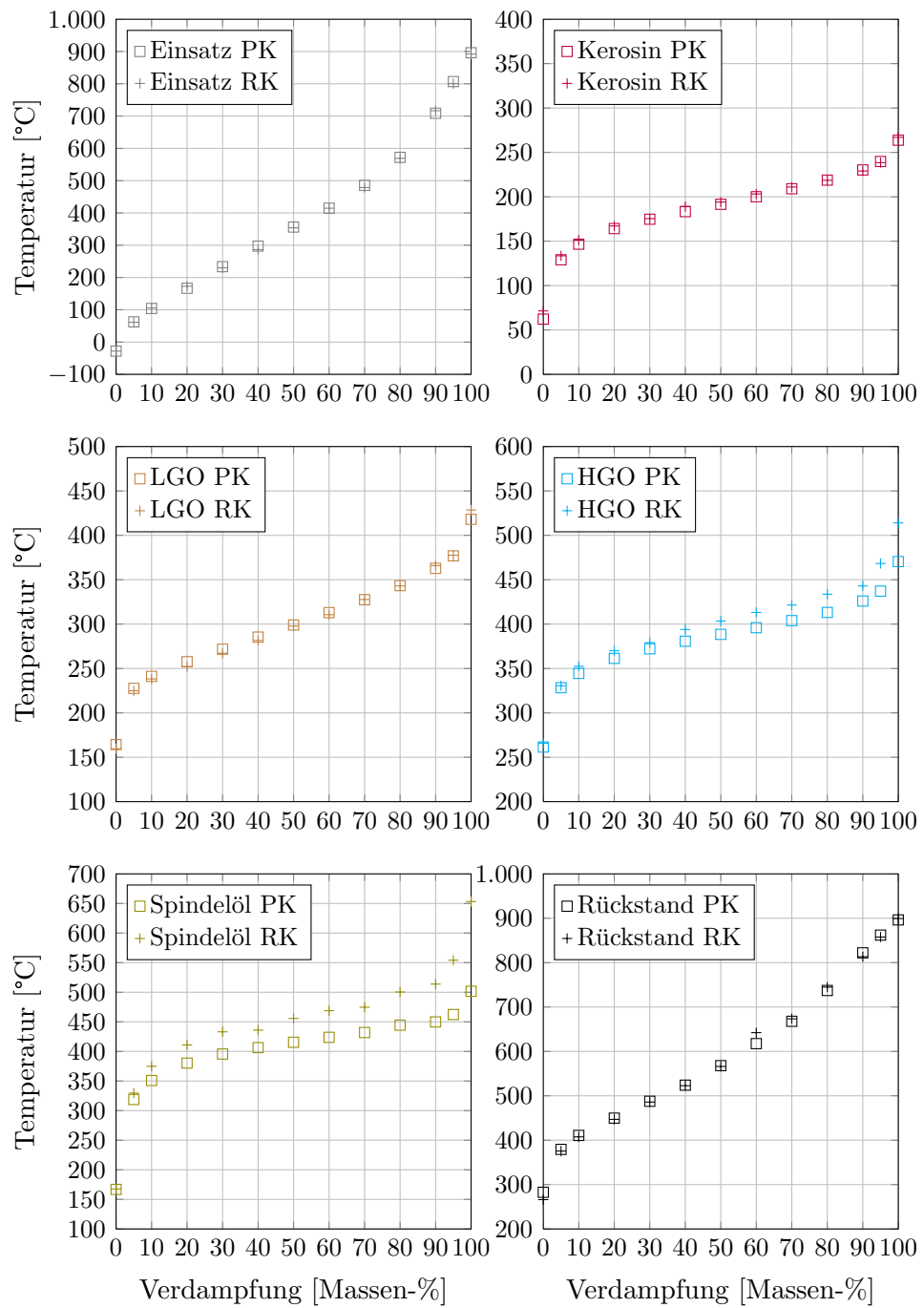


Abbildung 4.21 – Darstellung der Siedekurven der Rohölmischung (Einsatz) und der Fraktionierungsprodukte; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation; PK: Pseudokomponenten, RK: Realkomponenten, HGO: *Heavy Gas Oil*, LGO: *Light Gas Oil*

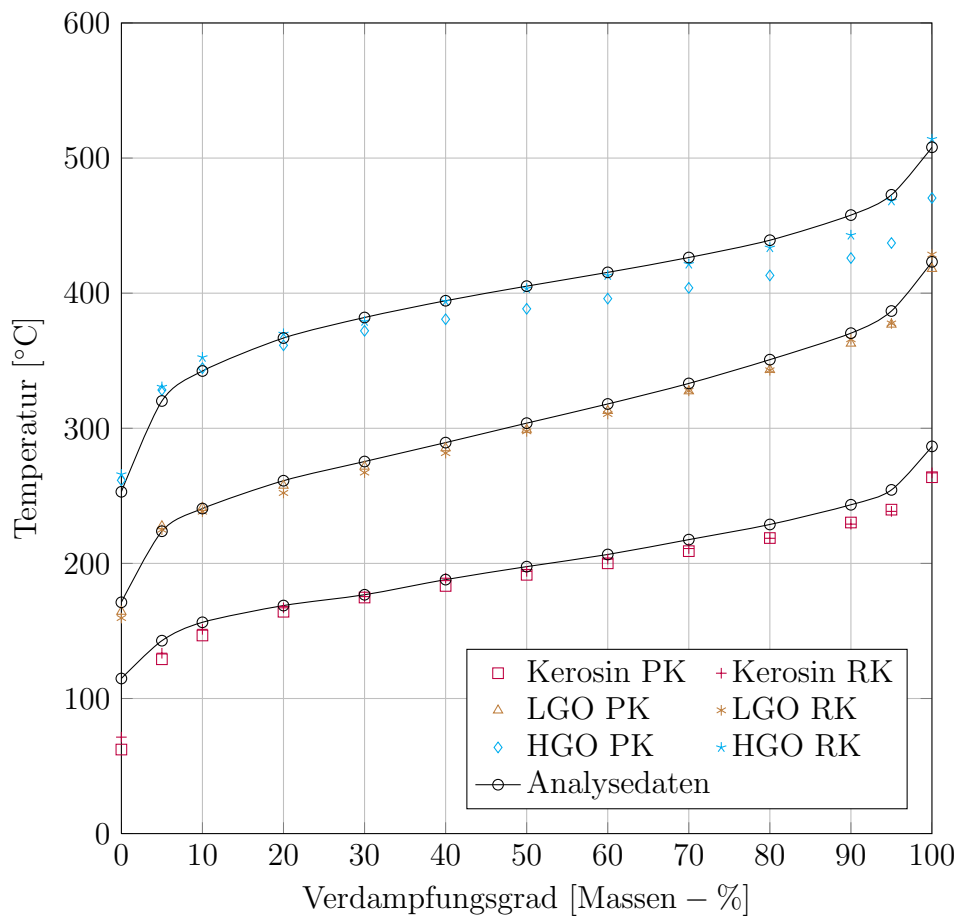


Abbildung 4.22 – Siedekurven der Produkte Kerosin, LGO und HGO; Vergleich Simulationen und Analysedaten

Tabelle 4.31 – Abweichungen des Realkomponenten-Sieverlaufes im Bereich 5 bis 95 Massen-%; Vergleich Realkomponenten- und Pseudokomponentensimulation

Bezeichnung	max. untere Abweichung [°C]	max. obere Abweichung [°C]	mittlere absolute Abweichung $\overline{\Delta T}$ [°C]
Einsatz			
R1	-9,3	5,0	2,7
R2	-5,6	4,3	1,6
R3	-6,6	3,4	1,1
Feed	-10,7	7,9	4,5
Produkte			
Kerosin	-1,3	5,7	2,6
LGO	-5,5	3,1	2,5
HGO	2,3	31,2	14,3
Spindelöl	10,7	91,7	42,9
Rückstand	-8,8	24,7	6,0

Tabelle 4.32 – Abweichungen der Siedekurven im Bereich 5 bis 95 Massen-%; Vergleich Simulationen und Analysedaten

Produkt	max. untere Abweichung [°C]	max. obere Abweichung [°C]	mittlere absolute Abweichung $\overline{\Delta T}$ [°C]
Kerosin (RK)	-15,9	1,0	6,6
Kerosin (PK)	-14,6	-2,1	8,5
LGO (RK)	-9,2	1,1	6,3
LGO (PK)	-10,0	3,8	5,1
HGO (RK)	-14,8	10,4	5,5
HGO (PK)	-35,7	8,1	17,4

man in dieser Arbeit eine Beschreibung der Rohölsiedekurven durch reale Komponenten bis zu einem maximalen Verdampfungsgrad von etwa 66 Massen-% (R1). Für die vollständige Charakterisierung der Rohöle muss bei höheren Verdampfungsgraden auf Pseudokomponenten zurückgegriffen werden. Dadurch geht der Vorteil der Beschreibung mit Realkomponenten verloren. Umso interessanter erscheint die Anwendung der Realkomponenten auf Vielstoffgemische mit Siedeverläufen im Bereich der Mitteldestillate wie Kerosin, LGO und HGO. Diese Tatsache konnte in dieser Arbeit gezeigt werden. Um allerdings Siedeschnitte mit höheren Siedetemperaturen durch reale Komponenten zu beschreiben, ist eine Erweiterung der Datenbank um schwersiedende Kohlenwasserstoffe notwendig. Dieser Erweiterung ist aufgrund der eintretenden thermischen Zersetzung in diesem Temperaturbereich jedoch eine natürliche Grenze gesetzt.

4.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulation der Rohöldestillation – Auftrennung der Rohöle R1, R2 und R3

Ziel des Kapitels 4.3 war es, eine Rohölmischung dreier Rohöle anhand von Analysedaten mit Realkomponenten zu charakterisieren und anhand der Simulation einer realen Rohöldestillationsanlage zu validieren. Dabei wurden

die Ergebnisse dieser Simulation mit tatsächlichen Anlagenmesswerten und den Ergebnissen einer Simulation auf Basis des Pseudokomponentenansatzes verglichen. Kapitel 4.3.2 beinhaltet die Modellierung und Simulation der Rohöldestillation. Die Qualitätsbeurteilung basiert auf dem Vergleich von Simulationsergebnissen basierend auf Realkomponenten mit Ergebnissen aus einer Simulation mittels Pseudokomponenten und Anlagenmessdaten. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Siedekurven der Produktströme – vor allem die der Mitteldestillate – auf Basis von 156 Realkomponenten (exkl. Rohölgase) gut wiedergegeben werden können. Als weitere Qualitätsindikatoren kamen eine Massenbilanz der Anlage sowie Wärmeleistungen der Fraktionierung zur Anwendung (Kapitel 4.3.3). Mit Ausnahme der Heizleistung des Kerosinaufkochers besteht eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse zwischen den Simulationen und den Anlagedaten.

Kapitel 5

Anwendung – Surrogat

KAPITEL 5 zeigt eine weitere Anwendung von FUELCOMP: die Generierung einer Surrogatmischung¹ zur Modellierung eines Dieseldieselkraftstoffs mit realen Komponenten. Die Validierung der Ergebnisse der berechneten Ersatzmischung erfolgt anhand von Messdaten eines Dieseldieselkraftstoffs.

5.1 Berechnungsmodelle

Dieses Kapitel dient der Einführung in die – in FUELCOMP enthaltenen – wichtigsten Berechnungsmodelle zur Generierung einer Ersatzmischung eines Dieseldieselkraftstoffs. Neben der Erklärung und Berechnung des Trübungspunkts, dem Modell der Siedekurvenberechnung nach ASTM D 86 als auch der Dichteberechnung erfolgt ein kurzer Exkurs in die Modellierung des PNA-Gehalts der Ersatzmischung in FUELCOMP.

5.1.1 Trübungspunkt (*Cloud Point*)

Die Temperatur, bei der sich erste Kristalle bilden, wird als Trübungspunkt bezeichnet und stellt eine der wichtigsten Spezifikationen von Treibstoffen hinsichtlich ihrer Kälteeigenschaften dar [192].

Die Berechnung des Trübungspunkts erfolgt anhand einer vereinfachten Form des thermodynamischen Modells von LIRA-GALEANA et al. (1996) in "Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures" [193]. Das Modell nach LIRA-GALEANA et al. geht von der Bildung mehrerer fester Phasen aus, wobei jede feste Phase einen Reinstoff präsentiert. Der Trübungspunkt stellt somit jene Temperatur dar, bei der die erste Komponente der Mischung

¹ *surrogatus* = lat. der Ersatz

als Feststoff vorliegt. Die Überprüfung des Vorliegens einer Komponente im festen Zustand erfolgt nach dem Stabilitätskriterium nach Gleichung 5.1.

$$f_i(P, T, z) - f_{\text{Reinstoff } i}^s(P, T) \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.1)$$

$f_i(P, T, z)$ stellt die Fugazität der Komponente i mit der Zusammensetzung z im Einsatzstrom dar. $f_{\text{Reinstoff } i}^s(P, T)$ bezeichnet die Fugazität des festen Reinstoffs. Für jeden Systemzustand P und T stellt das Isofugazitätskriterium der Phasen in Gleichung 5.2 die Gleichgewichtsbedingung dar.

$$f_i^l = f_{\text{Reinstoff } i}^s \quad (5.2)$$

Bei der Berechnung des Trübungspunkts wird keine Dampfphase berücksichtigt. Die Berechnung der Fugazität der Flüssigphase kann anhand von Standardmodellen erfolgen. Die Fugazität der festen Phase eines Reinstoffs $f_{\text{Reinstoff } i}^s(P, T)$ kann aus dem Verhältnis $\ln\left(\frac{f^s}{f^l}\right)_{\text{Reinstoff } i}$ nach Gleichung 5.3 berechnet werden.

$$\ln\left(\frac{f^s}{f^l}\right)_{\text{Reinstoff } i} = -\frac{\Delta h_{m,i}}{RT} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}}\right) + \frac{1}{R} \cdot \int_T^{T_{m,i}} \frac{\Delta C_{p,i}}{T} dT - \frac{1}{R} \cdot \int_T^{T_{m,i}} \Delta C_{p,i} dT \quad (5.3)$$

In Gleichung 5.3 bezeichnet $T_{m,i}$ die Schmelztemperatur des Reinstoffs i und $\Delta h_{m,i}$ dessen Schmelzenthalpie. $\Delta C_{p,i}$ bezeichnet die Differenz der Wärmekapazität zwischen fester und flüssiger Phase bei konstantem Druck [193].

PFENNIG (2004) führt in "Thermodynamik der Gemische" [194] für das Modell von LIRA-GALEANA folgende Vereinfachung an: $\Delta C_{p,i}$ wird als unabhängig von der Temperatur betrachtet, damit werden die beiden Terme mit $\Delta C_{p,i}$ in Gleichung 5.3 zusammengefasst. Der Vergleich dieses zusammengefassten Terms mit dem Term betreffend $\Delta h_{m,i}$ zeigt für eine Reihenentwicklung des Ausdrucks $\Delta C_{p,i}$ um $T = T_m$, dass erst der Term zweiter Ordnung einen wesentlichen Beitrag liefert. Somit wird dieser Term als klein im Vergleich mit jenem Term bezogen auf $\Delta h_{m,i}$ betrachtet und vernachlässigt.

In der verwendeten Form des Stabilitätskriteriums wird das Aktivitätskoeffizientenmodell *modified* UNIFAC (Dortmund) zur Berechnung von γ_i verwendet. Unter Berücksichtigung der von PFENNIG gemachten Vereinfachungen und durch algebraisches Umformen kann das Stabilitätskriterium nach Gleichung 5.4 berechnet werden.

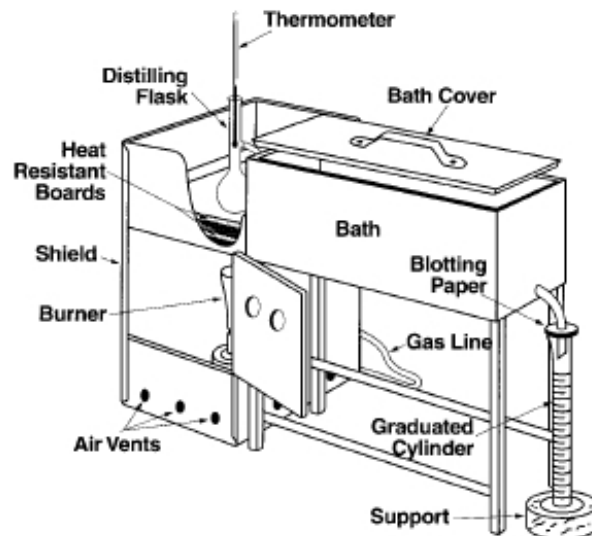


Abbildung 5.1 – Versuchsanordnung nach ASTM D 86 zur Aufnahme von Siedekurven [52]

$$z_i \cdot \gamma_i - \exp\left(\frac{\Delta h_{m,i}}{RT} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}}\right)\right) \geq 0 \quad (5.4)$$

5.1.2 Siedekurven

Die Siedekurve als Charakteristikum eines Vielstoffgemisches wie das eines Dieselmotorkraftstoffs wird auch in diesem Kapitel als Qualitätskriterium herangezogen. Die Berechnung der Siedekurve nach ASTM D 86 erfolgt anhand eines einfachen Modells. Die wahre Siedekurve wird aus der berechneten ASTM D 86-Siedekurve mit Korrelationen, dargestellt in REITER (2012) *„Thermodynamische Validierung der Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten“* [195], bestimmt.

Anhand der in Kapitel 1.2 beschriebenen experimentellen Bestimmung von Siedekurven nach ASTM D 86 wird ein einfaches Modell dieser einstufigen diskontinuierlichen Batchdestillation entwickelt. Abbildung 5.1 zeigt die Versuchsanordnung.

Wird für die Apparatur perfekte Isolation angenommen, stellt der Kolben (*Distilling Flask*, Abbildung 5.1) eine einzelne Gleichgewichtsstufe dar. Die Dämpfe werden im Kühlbad (*Bath*) kondensiert und in einem Messkolben (*Graduated Cylinder*) aufgefangen. Dieser diskontinuierliche Prozess kann – unter Annahme idealer Bedingungen – als eine Kaskade von Gleichgewichts-

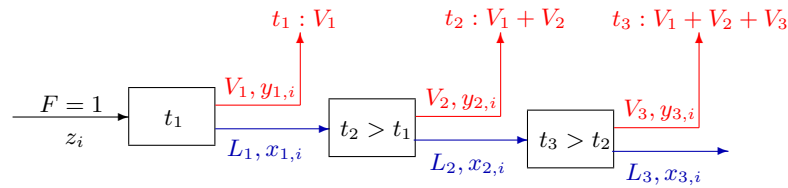


Abbildung 5.2 – Verwendetes Modell zur Berechnung der Siedekurve nach ASTM D 86 [195]

stufen modelliert werden (Abbildung 5.2).

In jeder Gleichgewichtsstufe wird die Temperatur geringfügig erhöht, wodurch ein entsprechender Teil des eingehenden Vielstoffgemisches verdampft wird. Die jeweilige Flüssigphase L_i stellt den Einsatz in die nächste Gleichgewichtsstufe dar. Diese Kaskade an Gleichgewichtsstufen wird solange fortgesetzt, bis praktisch der gesamte Einsatz F verdampft wurde. Die Siedekurve ergibt sich aus dem abgedampften Teil des Einsatzes und der der Gleichgewichtsstufe zugehörigen Temperatur t .²

Die Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts erfolgt nach Gleichung 5.5.

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^S \quad (5.5)$$

Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten γ_i erfolgt mit *modified* UNIFAC (Dortmund) [196–198].

5.1.3 Dichte

Die Dichte stellt ein weiteres wichtiges Optimierungskriterium zur Generierung der Ersatzmischung des Dieselkraftstoffs dar. Im erstellten Programm FUELCOMP kann die Dichte ideal oder mit der modifizierten RACKETT-Gleichung [199, 200] und der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ [201] berechnet werden.

²**Anmerkung:** ECKERT (1999) erläutert in *Non-Traditional Characterization of Petroleum Mixtures in Terms of Selected Components* [162], dass die Bestimmung der Siedekurve nach ASTM D 86 keiner einstufigen Batchdestillation entspricht. ECKERT begründet dies damit, dass die Apparatur thermisch nicht optimal isoliert ist. Es kommt zur Bildung einer Flüssigphase, die entlang des Destillationsgefäßes in den Vorlagenbehälter fließt. Dieser flüssige Rücklauf trägt zu einer weiteren Trennung des Gemisches bei [162].

ECKERT und VANEK (2008) präsentieren in *Mathematical modelling of selected characterisation procedures for oil fractions* [173] ein Modell (siehe Abbildung 2.16), welches einen Wärmeverlust im Leitungsbereich (Abbildung 2.16, Bezeichnung 2) berücksichtigt. Dieser Wärmeverlust bedingt durch Bildung einer Flüssigphase internen Rücklauf [173].

ideale Dichte:

Die Berechnung einer idealen Dichte basiert auf der Vernachlässigung von Mischungseffekten und der Annahme, dass das Gesamtvolumen die Summe der Teilvolumina darstellt (Gleichung 5.6).

$$V_{ges} = \sum_{i=1}^I V_i \quad (5.6)$$

Mit der Definition der Dichte

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5.7)$$

eingesetzt in Gleichung 5.6 folgt Gleichung 5.8 zur Bestimmung der Dichte.

$$\rho = \frac{1}{\sum_{i=1}^I \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (5.8)$$

Modified Rackett-*Equation* mit der Mischungsregel nach Chueh-Prausnitz:

VEERANNA et al. (1980) kommen in *”Review of Density Estimation of Saturated Liquid Mixtures”* [202] bei der Evaluierung mehrerer Verfahren zur Berechnung der Dichte von gesättigten flüssigen Mischungen zum Schluss, dass die modifizierte RACKETT-Gleichung mit der CHUEH-PRAUSNITZ-Mischungsregel zur Vorhersage von Dichten geeignet ist. Mit diesem Modell wurden bei 88 untersuchten Systemen die geringsten Abweichungen von den Messdaten festgestellt [202].

Die in dieser Arbeit implementierte Dichteberechnung nach RACKETT wird aus *”The Properties of Gases and Liquids”* [203] entnommen. Die Berechnung von Z_{RAm} erfolgt mit einer Beziehung nach YAMADA und GUNN [204]. POLING et al. berichten in *”The Properties of Gases and Liquids”* [203] davon, dass laut SPENCER und DANNER [205] das oben erwähnte Modell die besten Ergebnisse erzielt, wobei ein Modell von LI [206] in dieser Auswertung nicht berücksichtigt wird [203].

5.1.4 PNA-Gehalt

ECKERT und VANĚK (2005) merken in *”New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes”* [170]

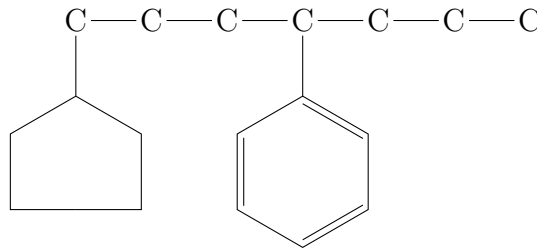


Abbildung 5.3 – 1-Cyclopentyl-4-Phenylheptan

an, bei Vorliegen einer PNA-Analyse zur Darstellung des molekularen Aufbaus einer Kohlenwasserstofffraktion, diese in die Bestimmung einer Ersatzmischung miteinzubeziehen.

Die Zuordnung eines komplexen Kohlenwasserstoffs – bestehend aus paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Gruppen – erschwert die Darstellung des molekularen Aufbaus eines Kohlenwasserstoffs. VLUGTER et al. zeigen am Beispiel von Ethyltetrahydronaphthalin (Kapitel 1.1.3, Abbildung 1.5) die Bestimmung des chemischen Charakters anhand der Ringanalyse [48].

VAN NES und VAN WESTEN (1951) zerlegen in *"Aspects of the constitution of mineral oils"* [207] den Kohlenwasserstoff 1-Cyclopentyl-4-Phenylheptan (Abbildung 5.3) in seinen paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Anteil. Die Berechnung der Anteile dieser Strukturgruppen am Molekül basiert auf der gleichen Vorgehensweise wie jener von VLUGTER et al. [48], jedoch werden nur die Kohlenstoffatome – ohne Wasserstoff – berücksichtigt. In 1-Cyclopentyl-4-Phenylheptan befinden sich 6 der 18 C-Atome in einer aromatischen Struktur. Dies entspricht 33 %. 5 C-Atome im naphthenischen Ring bzw. 7 C-Atome mit paraffinischem Charakter entsprechen 28 bzw. 39 % [207].

In dieser Arbeit erfolgt die Berechnung des Gesamtgehalts an paraffinischem, naphthenischem und aromatischem Kohlenstoff im Vielstoffgemisch. Die Analyse der einzelnen Kohlenwasserstoffe erfolgt analog zur Arbeit von VAN NES und VAN WESTEN [207].

Der Anteil an paraffinischem, naphthenischem und aromatischem Kohlenstoff wird nach den Gleichungen 5.9 bis 5.11 bestimmt.

$$C_P = \sum_{i=1}^I w_i \cdot C_{P,i} \quad (5.9)$$

$$C_N = \sum_{i=1}^I w_i \cdot C_{N,i} \quad (5.10)$$

$$C_A = \sum_{i=1}^I w_i \cdot C_{A,i} = 1 - C_P - C_N \quad (5.11)$$

w_i stellt den Massenanteil einer Komponente in der Ersatzmischung dar. $C_{P,i}$, $C_{N,i}$ und $C_{A,i}$ bezeichnen den Anteil an paraffinischem, naphthenischem und aromatischem Kohlenstoff am jeweiligen Kohlenwasserstoff [170].

5.2 Surrogatkomponenten

Die nachfolgenden Teilkapitel dokumentieren die Auswahl der Komponenten, deren Stoffdaten sowie die Verteilung der Surrogatkomponenten hinsichtlich ihrer Siedelage bzw. Dichte.

5.2.1 Komponentenauswahl

Die Komponentenauswahl zur Charakterisierung des komplexen Vielstoffgemisches eines Dieselmotorkraftstoffs erfolgt anhand von Stoffen bestehend aus Kohlen- und Wasserstoff. Somit ist es nicht möglich, z. B. den Metall-, Schwefel- oder Stickstoffgehalt einer Surrogatmischung zu bestimmen. Die verwendeten Komponenten lassen sich folgenden Stoffgruppen zuordnen:

- *n*-Paraffine
- *i*-Paraffine
- Naphthene
- Monoaromaten und
- Polyaromaten

Komponenten werden der Gruppe der Polyaromaten zugeordnet, wenn sie mindestens zwei aromatische Ringe aufweisen. Als Monoaromaten werden Komponenten mit einem aromatischem Ring bezeichnet. Jede aromatische Verbindung kann zusätzlich zu der aromatischen Struktur naphthenische

oder paraffinische Teile aufweisen. Stoffe der Gruppe der Naphthene weisen mindestens eine ungesättigte Ringstruktur auf.

Einen grundlegenden Schritt bei der Beschreibung eines komplexen Vielstoffgemisches wie das eines Dieselmotorkraftstoffs stellt die Auswahl der Komponenten dar, die für die Beschreibung herangezogen werden sollen. FARRELL et al. (2007) beschäftigen sich in *”Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Diesel Fuels”* [208] mit der Modellierung der Zusammensetzung von Dieselmotorkraftstoffen. FARRELL et al. legen das Hauptaugenmerk auf die Modellierbarkeit der Verbrennungsreaktionen im Motorraum. Als mögliche Komponenten verwenden FARRELL et al. einige Vertreter der homologen Reihen der n -Alkane, n -Alkylcyclohexane sowie n -Alkylbenzole. FARRELL et al. bezeichnen außerdem i -Octan, i -Cetan, Decalin, Tetralin und 1-Methylnaphthalin als mögliche Komponenten einer Surrogatmischung eines Dieselmotorkraftstoffs [208].

Die Analyse eines fossilen Dieselmotorkraftstoffs dient als Quelle weiterer möglicher Surrogatkomponenten. Dieser Analyse kann entnommen werden, dass die gesamte homologe Reihe der n -Alkane von C7 bis C25 im Treibstoff enthalten sein kann. Um eine möglichst gute Charakterisierung des Dieselmotorkraftstoffs zu ermöglichen wird die homologe Reihe der n -Alkylbenzole³ – von Toluol bis n -Pentadecylbenzol – verwendet.

Hinsichtlich der Naphthene kann die homologe Reihe der n -Alkylcyclohexane nicht vollständig verwendet werden, da benötigte Stoffdaten nicht verfügbar sind. Die Wahl der Komponenten aus dieser Stoffgruppe richtet sich primär nach der Verfügbarkeit von Stoffdaten von Komponenten im betrachteten Siedebereich. Insgesamt werden 46 Realkomponenten für die Modellierung des Ersatzdieselmotorkraftstoffs verwendet (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1 – Gewählte Realkomponenten [195]

n-Paraffine			
Nr.	Komponente	CAS-Nr.	DDB-Nr.
1	n -Heptan	142-82-5	91
2	n -Octan	111-65-9	128
3	n -Nonan	111-84-2	398

Fortsetzung nächste Seite ...

³Mit Ausnahme von n -Pentyl- und n -Nonylbenzol.

4	<i>n</i> -Decan	124-18-5	60
5	<i>n</i> -Undecan	1120-21-4	724
6	<i>n</i> -Dodecan	112-40-3	78
7	<i>n</i> -Tridecan	629-50-5	388
8	<i>n</i> -Tetradecan	629-59-4	154
9	<i>n</i> -Pentadecan	629-62-9	727
10	<i>n</i> -Hexadecan	544-76-3	516
11	<i>n</i> -Heptadecan	629-78-7	553
12	<i>n</i> -Octadecan	593-45-3	1130
13	<i>n</i> -Nonadecan	629-92-5	647
14	<i>n</i> -Eicosan	112-95-8	485
15	<i>n</i> -Heneicosan	629-94-7	1327
16	<i>n</i> -Docosan	629-97-0	606
17	<i>n</i> -Tricosan	638-67-5	3067
18	<i>n</i> -Tetracosan	646-31-1	1272
19	<i>n</i> -Pentacosan	629-99-2	3492
20	<i>n</i> -Hexacosan	630-01-3	2901

***i*-Paraffine**

21	<i>i</i> -Octan	540-84-1	97
22	2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	4390-04-9	1119

Naphthene

23	Cyclohexan	110-82-7	50
24	<i>n</i> -Methylcyclohexan	108-87-2	53
25	<i>n</i> -Ethylcyclohexan	1678-91-7	401
26	<i>n</i> -Propylcyclohexan	1678-92-8	1543
27	<i>n</i> -Butylcyclohexan	1678-93-9	1917
28	<i>t</i> -Decalin	493-02-7	155
29	<i>c</i> -Decalin	493-01-6	315

Fortsetzung nächste Seite ...

30	Cyclohexylcyclohexan	92-51-3	1113
31	Cyclooctan	292-64-8	383

Mono-Aromaten

32	Toluol	108-88-3	161
33	<i>n</i> -Ethylbenzol	100-41-4	25
34	<i>n</i> -Propylbenzol	103-65-1	369
35	<i>n</i> -Butylbenzol	104-51-8	116
36	<i>n</i> -Hexylbenzol	1077-16-3	954
37	<i>n</i> -Heptylbenzol	1078-71-3	997
38	<i>n</i> -Octylbenzol	2189-60-8	729
39	<i>n</i> -Decylbenzol	104-72-3	1877
40	<i>n</i> -Undecylbenzol	6742-54-7	2218
41	<i>n</i> -Dodecylbenzol	123-01-3	1878
42	<i>n</i> -Tridecylbenzol	123-02-4	2219
43	<i>n</i> -Tetradecylbenzol	1459-10-5	1879
44	<i>n</i> -Pentadecylbenzol	2131-18-2	1880
45	Tetralin	119-64-2	156

Poly-Aromaten

46	1-Methylnaphthalen	90-12-0	108
----	--------------------	---------	-----

5.2.2 Stoffdaten

Die kritischen Daten P_c , T_c und v_c , die Dampfdruckdaten in Form von ANTOINE-Parametern, das Molekulargewicht, die Schmelztemperatur und die Schmelzenthalpie werden der DDB-Datenbank, Version 2010, entnommen. Für die Berechnung der idealen Dichte ist die Flüssigkeitsdichte der Reinstoffe notwendig. Basis hierfür sind die Dichtedaten der Simulationssoftware PETRO-SIM[®], Version 3.2.

Die Siedetemperatur wird mit der ANTOINE-Gleichung (Gleichung 5.12) berechnet.

$$\ln P_s = A - \frac{B}{C + T} \quad (5.12)$$

Die Berechnung des azentrischen Faktors ω bei einer reduzierten Temperatur T_r von 0,7 erfolgt nach Gleichung 5.13.

$$\omega = -\log \left(\frac{P_s}{P_c} \right)_{T_r=0,7} - 1 \quad (5.13)$$

5.2.3 Verteilung der Komponenten

Eine Beschreibung der Siedekurve bedingt eine gewisse Anzahl an Komponenten, verteilt über den gesamten Siedebereich des zu charakterisierenden Vielstoffgemisches. Abbildung 5.4 zeigt die in Tabelle 5.1 angeführten 46 Realkomponenten entsprechend ihrer Siedetemperatur. In Abbildung 5.4 ist ersichtlich, dass die zur Charakterisierung verwendeten Naphthene nur bis zu einer Temperatur von ca. 250 °C vorhanden sind. Über 250 °C dienen ausschließlich *n*-Alkane sowie Monoaromaten zur Beschreibung des Siedeverhaltens. Die Siedetemperaturen dieser beiden Stoffgruppen decken praktisch den gesamten zu beschreibenden Siedebereich ab, welcher ohne Lücken abgebildet werden kann.

Ein weiteres wichtiges Qualitätskriterium bei der Bestimmung der Ersatzmischung stellt die Dichte dar. Dieselkraftstoff muss laut DIN EN 590 eine Dichte von mindestens 820 kg m⁻³ bzw. maximal 845 kg m⁻³ aufweisen. Bei der Charakterisierung von Dieselkraftstoffen ist es notwendig, dass einige Komponenten eine höhere und einige eine geringere Dichte aufweisen, um den Wert der Mischung erzielen zu können. Abbildung 5.5 zeigt die Anordnung der gewählten Surrogatkomponenten entsprechend ihrer Dichte. Die homologe Reihe der *n*-Alkane weist Dichten von ca. 690 bis ca. 800 kg m⁻³ auf, wobei – wie in Kapitel 1 gezeigt – ein Anstieg der Dichte mit zunehmender Kettenlänge erfolgt. Die zur Charakterisierung herangezogenen Monoaromaten weisen eine Dichte von etwa 850 kg m⁻³ auf. Im Fall der Monoaromaten kommt es zu keiner wesentlichen Veränderung der Dichte aufgrund der Länge der *n*-Alkylgruppe. 1-Methylnaphthalin als einziger Vertreter der polyaromatischen Verbindungen weist eine Reinstoffdichte von ca. 1.050 kg m⁻³ auf und stellt damit die Komponente mit der größten Dichte dar. Bei Betrachtung des Dichtebereichs eines Dieselkraftstoffs fällt auf, dass – hinsichtlich ihrer Dichte – kaum Komponenten in diesem Bereich liegen. Die gesamte homologe Reihe der *n*-Alkane weist eine geringere Dichte und die homologe Reihe der *n*-Alkylbenzole weist eine höhere Dichte auf.

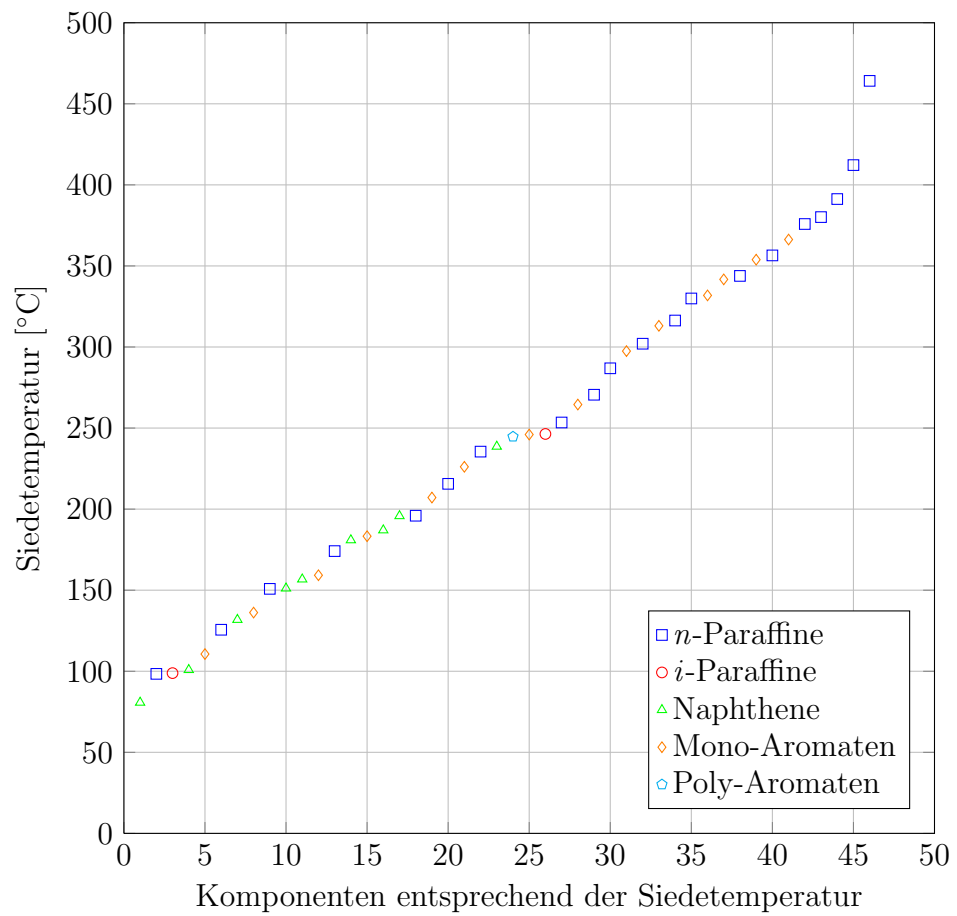


Abbildung 5.4 – Verteilung der Komponenten entsprechend der Siedetemperatur [195]

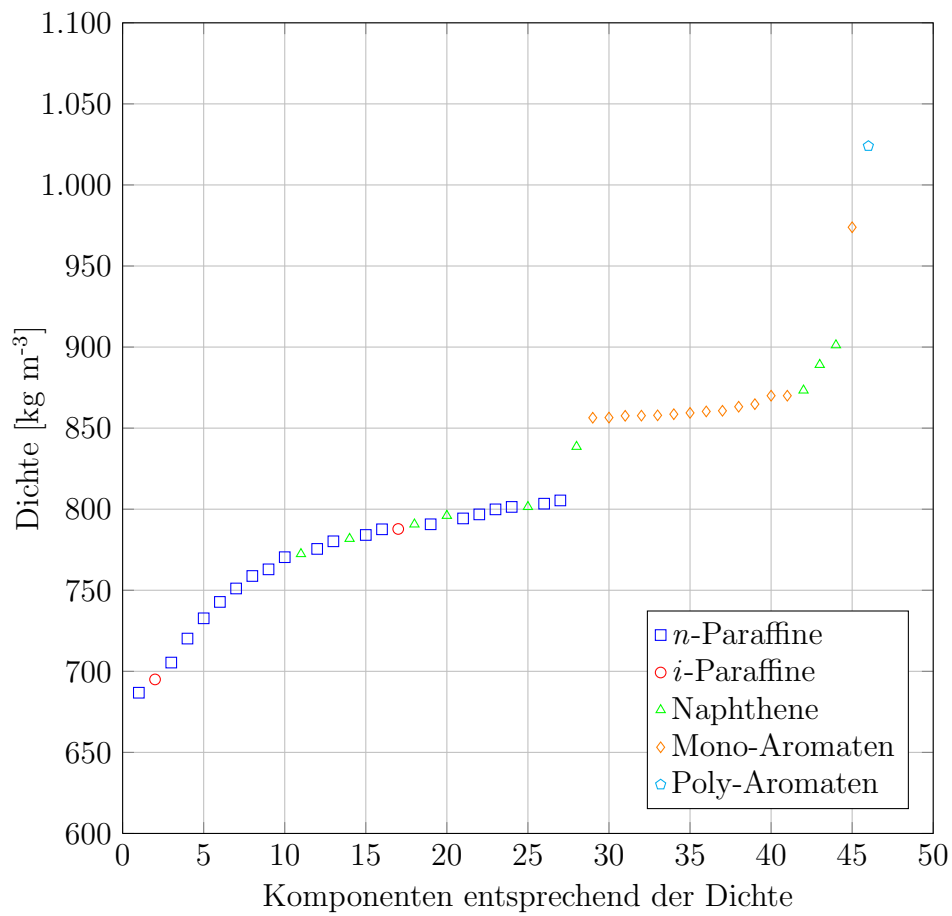


Abbildung 5.5 – Verteilung der Komponenten entsprechend der Dichte [195]

5.3 Durchführung

Dieses Teilkapitel beschreibt den Aufbau und Ablauf des Programms FUELCOMP und die Aufbereitung der in den Algorithmus eingehenden Analyse-
daten.

5.3.1 Programmaufbau

Der Programmaufbau des zur Bestimmung einer Ersatzmischung eines Dieselmotors verwendeten Algorithmus FUELCOMP ist nachfolgend skizziert und in Abbildung 5.6 visualisiert. FUELCOMP gliedert sich in die Teilbereiche Initialisierung, Optimierung und in die Berechnung von Qualitätsparameter.

Initialisierung

Die Initialisierung von FUELCOMP umfasst die Bereitstellung der Stoffdaten, die Modellwahl und die Bereitstellung der Modellparameter sowie die Vorgabe der Analysedaten.

Die Bereitstellung der Stoffdaten aller für die Charakterisierung verfügbaren Komponenten umfasst folgende Stoffeigenschaften: kritische Daten, azen-trischer Faktor, ANTOINE-Parameter, Molekulargewicht, chemische Summenformel, Schmelzenthalpie und -temperatur, Flüssigkeitsdichte. Zur Bestimmung des PNA-Gehalts der Ersatzmischung wird vorab für jede Komponente die Stoffgruppe (Paraffin, Naphthen, Aromat) und der Gehalt an paraffinischem, naphthenischem und aromatischem Kohlenstoff berechnet und dem Programm bereitgestellt.

Die Modellauswahl betrifft die Methode zur Berechnung der Flüssigkeitsdichte. Erfolgt die Berechnung nicht ideal, ist das Aktivitätskoeffizientenmodell modified UNIFAC (Dortmund) im Programm implementiert. Die dafür notwendige Gruppenzerlegung der Surrogatkomponenten ist FUELCOMP bereitzustellen.

Als Analysedaten für das zu beschreibende Vielstoffgemisch sind die mittlere Dichte, der Gehalt an Mono-, Di- und Polyaromaten sowie der Anteil an n -Alkanen in Massenprozent dem Programm vorzugeben.

Die Vorgabe der Modellparameter für den Simplex nach NELDER und MEAD umfasst die Schrittweite, das Abbruchkriterium, die Höchstzahl an Iterationen sowie eine Angabe darüber, wie oft über den Lösungsfortschritt Auskunft gegeben werden soll. Als Modellparameter der numerischen Integration auf Basis der SIMPSON-Regel ist die Vorgabe des Parameters n notwendig (3.2.1). Als weitere Parameter werden Startwerte für die beiden Gewichtungsfaktoren f_ρ und f_{PNA} definiert, die durch FUELCOMP angepasst

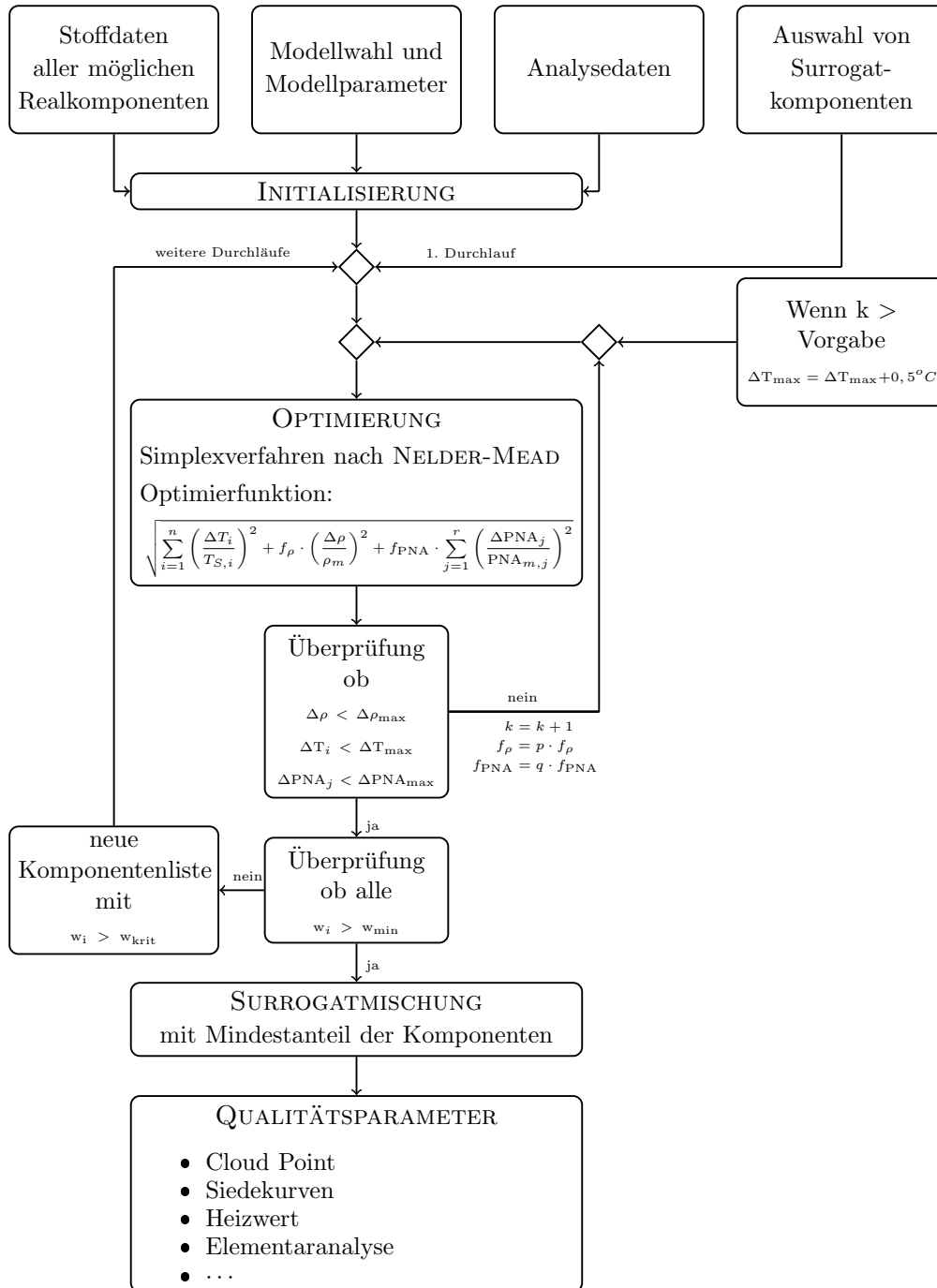


Abbildung 5.6 – Flussdiagramm von FUELCOMP [195]

werden. Für eine Beurteilung der Charakterisierung müssen die Genauigkeitsbereiche für die Temperaturabweichung (ΔT_{max}), die Abweichung der Dichte ($\Delta \rho_{max}$) sowie jener des PNA-Gehalts (ΔPNA_{max}) festgelegt werden. Dabei stellt das Dichtekriterium eine unbedingte Vorgabe dar, die beiden anderen Genauigkeitskriterien werden – sofern notwendig – schrittweise vergrößert, um eine Lösung zu finden.

Eine weitere Vorgabe stellt die Wahl der für die Charakterisierung in Frage kommenden 46 Komponenten aus Tabelle 5.1 sowie eines Mindestanteils einer gewählten Komponente (min. 0,00001 Massen-%) dar.

Optimierung

Nach der Initialisierung von FUELCOMP folgt die Optimierung, die auf Basis einer iterativen Berechnung die Zusammensetzung der Surrogatmischung generiert. Die Lösung der Optimierungsfunktion wird nach dem in Kapitel 3 vorgestellten Simplexverfahren nach NELDER und MEAD durchgeführt. Freiheitsgrad der Optimierung ist die Änderung der Masse jeder einzelnen Komponente. Als Startwert wird eine Gleichverteilung aller gewählter Komponenten festgelegt. Die Berechnung der Terme in der Optimierungsfunktion – dargestellt in Gleichung 5.14 – erfolgt auf Basis von Massenanteilen der Komponenten, welche wiederum aus den absoluten Massen bestimmt werden.

$$\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta T_i}{T_{S,i}} \right)^2 + f_\rho \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_m} \right)^2 + f_{\text{PNA}} \cdot \sum_{j=1}^r \left(\frac{\Delta \text{PNA}_j}{\text{PNA}_{m,j}} \right)^2} \stackrel{!}{=} \min \quad (5.14)$$

Die Struktur von Gleichung 5.14 basiert auf der durch HECHT et al. (1985) in *”Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffkomplexbgemischen durch Repräsentativkomponenten”* [161] definierten Standardabweichung (Kapitel 2.4). Die unterschiedlichen – nachfolgend kurz skizzierten – Terme werden in dimensionslose Form gebracht, da sie unterschiedliche Stoffeigenschaften des Vielstoffgemisches repräsentieren.

- Temperaturterm:

Die Basis für die Generierung der Siedekurve der Ersatzmischung bildet die wahre Siedekurve (Abbildung 5.7). Die in Gleichung 5.14 angeführte Temperaturdifferenz ΔT_i wird für jede Komponente i nach Gleichung 5.15 bestimmt. Darin stellt $T_{S,i}$ die Normalsiedetemperatur einer Komponente und \bar{T}_i das integrale Temperaturmittel (Gleichung 5.16) bezogen auf die Lage zur Siedekurve dar.

$$\Delta T_i = \bar{T}_i - T_{S,i} \quad (5.15)$$

$$\bar{T}_i = \frac{\int_{w_{u,i}}^{w_{o,i}} T_b(w) dw}{w_{o,i} - w_{u,i}} \quad (5.16)$$

Die Integrationsgrenzen $w_{o,i}$ und $w_{u,i}$ in Gleichung 5.16 stellen die Ober- und Untergrenze einer Komponente i dar. Die Differenz dieser beiden Intervallgrenzen entspricht dem Massenanteil der jeweiligen Komponente i in der Ersatzmischung.

- Dichteterm:

Dieser Term dient der hinreichend genauen Beschreibung der Dichte der Ersatzmischung. Die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ wird nach Gleichung 5.17 berechnet und stellt die Abweichung der für die Ersatzmischung berechneten Dichte ρ_{akt} von der tatsächlich gemessenen Dichte ρ_m dar.⁴

$$\Delta\rho = \rho_{akt} - \rho_m \quad (5.17)$$

- PNA-Term:

Der PNA-Term in Gleichung 5.14 ermöglicht die Anpassung des PNA-Gehalts der Ersatzmischung an die entsprechenden Messdaten. In Gleichung 5.18 stellt ΔPNA_j die Differenz zwischen dem berechneten Wert $\text{PNA}_{akt,j}$ und dem Analysenwert $\text{PNA}_{m,j}$ dar.

$$\Delta\text{PNA}_j = \text{PNA}_{akt,j} - \text{PNA}_{m,j} \quad (5.18)$$

Kontrollstrukturen

Nach Abschluss der Optimierung wird die Einhaltung der festgelegten Genauigkeitskriterien sowie der Mindestanteil jeder Komponente überprüft. Ist eines der Kriterien nicht erfüllt, wird die Optimierung mit geänderten Parametern oder einer aktualisierten Komponentenliste – wie in Abbildung 5.6 dargestellt – nochmals durchgeführt.

⁴Zur Berechnung der Dichte der Surrogatmischung stehen in FUELCOMP die in Kapitel 5.1 skizzierten Modelle zur Verfügung, deren Wahl bereits in der Programminitialisierung von FUELCOMP erfolgt.

Qualitätsparameter

Die Validierung der berechneten Ersatzmischung erfolgt anhand folgender Stoffeigenschaften:

- Siedekurve nach ASTM D 86:
Die Berechnung der Siedekurve erfolgt nach dem in Kapitel 5.1 vorgestellten Modell der Kaskade an Gleichgewichtsstufen.
- Trübungspunkt:
Die Berechnung erfolgt anhand des Modells von LIRA-GALEANA (Kapitel 5.1).
- PNA-Analyse:
Die Berechnung basiert auf dem Modell nach VLUGTER (Kapitel 5.1).
- Heizwert:
Die Grundlage für die Berechnung des Heizwerts – basierend auf der Elementaranalyse – bilden die Verbandsformel sowie die Berechnung nach BOIE.

5.3.2 Aufbereitung der Analysedaten

Als Analysedaten bedingt die zur Generierung einer Dieselmotorkraftstoff-Ersatzmischung verwendete Form des FUELCOMP-Algorithmus die mittlere Dichte, die PNA-Analyse als auch die wahre Siedekurve. Die mittlere Dichte als auch die PNA-Analyse können direkt in FUELCOMP vorgegeben werden, aus den diskreten Siedepunkten der vorliegenden Siedeanalyse muss jedoch eine Regressionskurve bestimmt werden. Die für den zu modellierenden Dieselmotorkraftstoff berechnete Regressionskurve ist in Gleichung 5.19 dargestellt, die entsprechenden Werte der Parameter sind in Tabelle 5.2 angeführt.

$$T_b(w) = \frac{a + b \cdot w + c \cdot w^2}{1 + d \cdot w + e \cdot w^2 + f \cdot w^3} \quad (5.19)$$

Die Daten der Siedeanalyse sowie die daraus resultierende Regressionskurve sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Der *StdFitErr* der Regressionskurve beträgt 1,315 °C (Definition des *StdFitErr* siehe Gleichungen 4.2, 4.3 und 4.4).

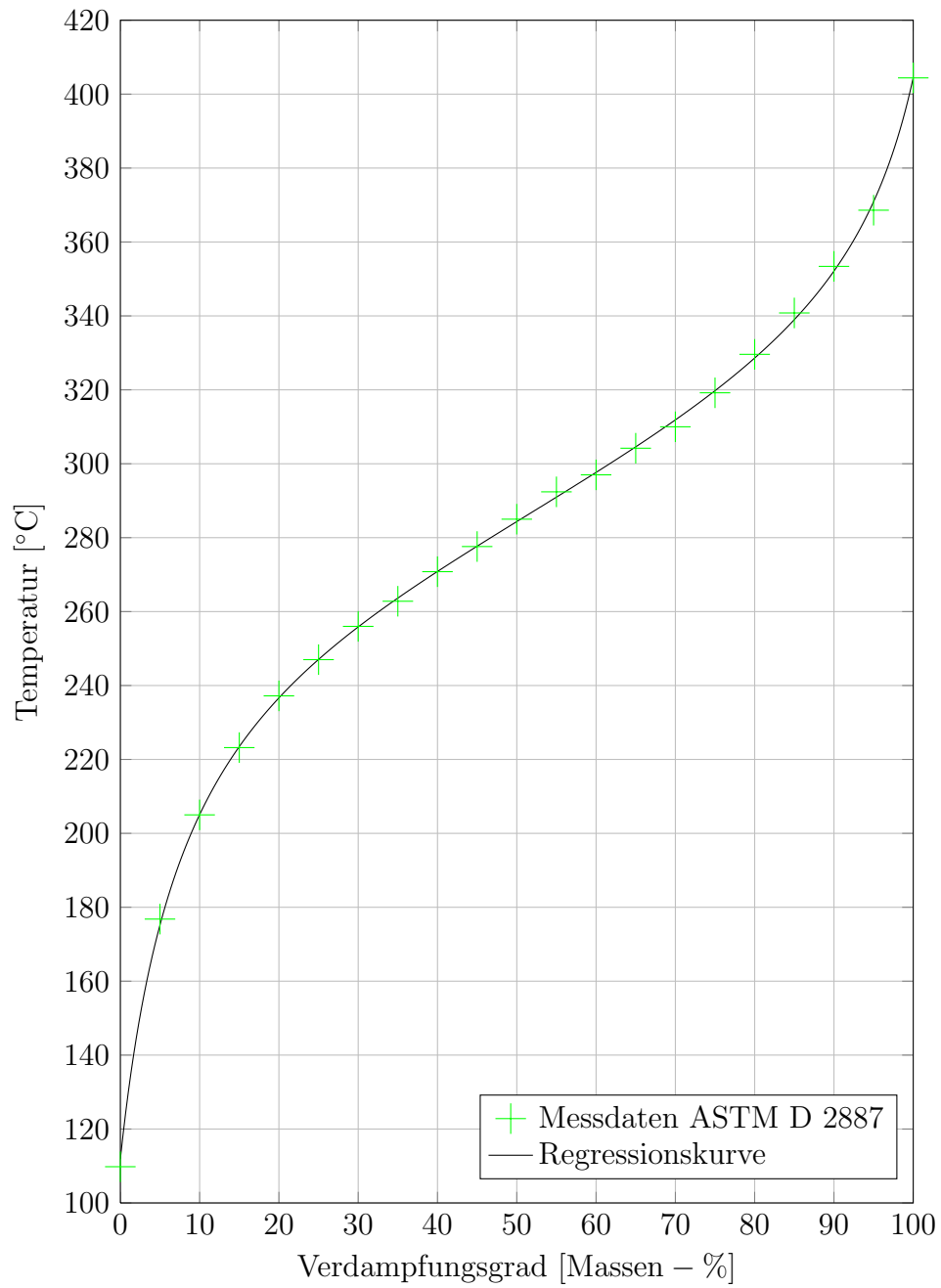


Abbildung 5.7 – Regressionskurve $T_b(w)$ [195]

Tabelle 5.2 – Gleichungsparameter der Regression der Siedekurve (Dieselkraftstoff)

Parameter	Wert
a	111,82955
b	33,223443
c	-0,30756138
d	0,11560267
e	-0,0014317769
f	$2,6439137 \cdot 10^{-6}$

5.4 Anwendung von FuelComp

Dieses Kapitel zeigt die Anwendung von FUELCOMP anhand berechneter Siedekurven sowie weiteren Qualitätsspezifikationen (Dichte, Trübungspunkt, Elementaranalyse und Heizwert) des Dieselkraftstoffs.

5.4.1 Vergleich der Siedeanalysen des Dieselkraftstoffs

Für den zu modellierenden Dieselkraftstoff liegen 2 Siedeanalysen vor: eine Siedeanalyse nach ASTM D 2887 sowie eine Siedeanalyse nach EN 3405 [209] (entspricht dem Standard ASTM D 86). Die Daten dieser beiden Siedeanalysen finden Eingang in unterschiedliche Korrelationen. Diese Vorgehensweise erlaubt die Abschätzung der zu erwartenden Genauigkeit dieser Korrelationen für eine Verwendung in FUELCOMP.

ASTM D 86

Die für den zu modellierenden Dieselkraftstoff vorliegende, häufig angewandte Siedeanalyse nach ASTM D 86 – dargestellt in Abbildung 5.8 – genügt der in Tabelle 5.3 angeführten Wiederholbarkeit bzw. Reproduzierbarkeit.⁵ Die zur Verfügung stehende Siedeanalyse nach ASTM D 2887 stellt die Basis

⁵**Anmerkung:** Die Berechnung der Reproduzierbarkeit überschreitet im Fall des 95 %-Punkts den Gültigkeitsbereich laut Tabelle 5.3 und ist daher nur als Anhaltspunkt für die Reproduzierbarkeit zu sehen.

Tabelle 5.3 – Wiederholbarkeit (W) und Reproduzierbarkeit (R) der Temperaturen nach ASTM D 86 [52]

Verdampfungsgrad	W in °C	R in °C	Gültigkeitsbereich
IBP	$0,018 \cdot T$	$0,055 \cdot T$	145 - 220 °C
10	$0,0094 \cdot T$	$0,022 \cdot T$	160 - 265 °C
50	0,94	2,97	170 - 295 °C
90	$0,0041 \cdot T$	$0,015 \cdot T$	180 - 340 °C
95	$0,01515 \cdot (T - 140)$	$0,0423 \cdot (T - 140)$	260 - 340 °C
FBP	2,2	7,1	195 - 365 °C

der für Jet- und Dieselkraftstoffe gültigen Korrelation nach ASTM D 2887, Anhang X5 [50] dar, deren Ergebnis einer Siedekurve nach ASTM D 86 entspricht. Diese Kurve ist ebenfalls in Abbildung 5.8 entsprechend ihrer Reproduzierbarkeit in Tabelle 5.4 dargestellt.

Weiters werden die Daten nach ASTM D 2887 mit Korrelationen von RIAZI-DAUBERT [19] bzw. RIAZI [19] in ASTM D 86-Siedekurven umgerechnet und zu Vergleichszwecken in Abbildung 5.8 dargestellt.⁶

Basis des Vergleichs der Siedekurven nach ASTM D 86 in Abbildung 5.8 stellt die in Gleichung 5.20 definierte mittlere Abweichung dar.

$$\overline{\Delta T} = \frac{\sum_{i=1}^N |T_i - T_{i,Bezug}|}{N} \quad (5.20)$$

Die mittlere Abweichung $\overline{\Delta T}$ der Temperatur wird für N Datenpunkte bei unterschiedlichen Verdampfungsgraden bestimmt. $T_{i,Bezug}$ ist die Temperatur einer Bezugssiedekurve bei einem bestimmten Verdampfungsgrad. T_i stellt in Gleichung 5.20 die Temperatur der zu vergleichenden Siedekurve

⁶**Anmerkung:** REITER (2012) geht in *”Thermodynamische Validierung der Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten”* [195] auf die teilweisen Überschreitungen der Anwendungsbereiche dieser beiden Korrelationen ein, führt sie jedoch für Vergleichszwecke an.

Tabelle 5.4 – Reproduzierbarkeit (R) der Siedekurve ASTM D 86 basierend auf den Daten nach ASTM D 2887 [50]

Verdampfungsgrad	R in °C
IBP	13,71
5	11,80
10	10,73
20	8,83
30	7,39
50	6,96
70	7,03
80	7,62
90	8,85
95	17,32
FBP	12,94

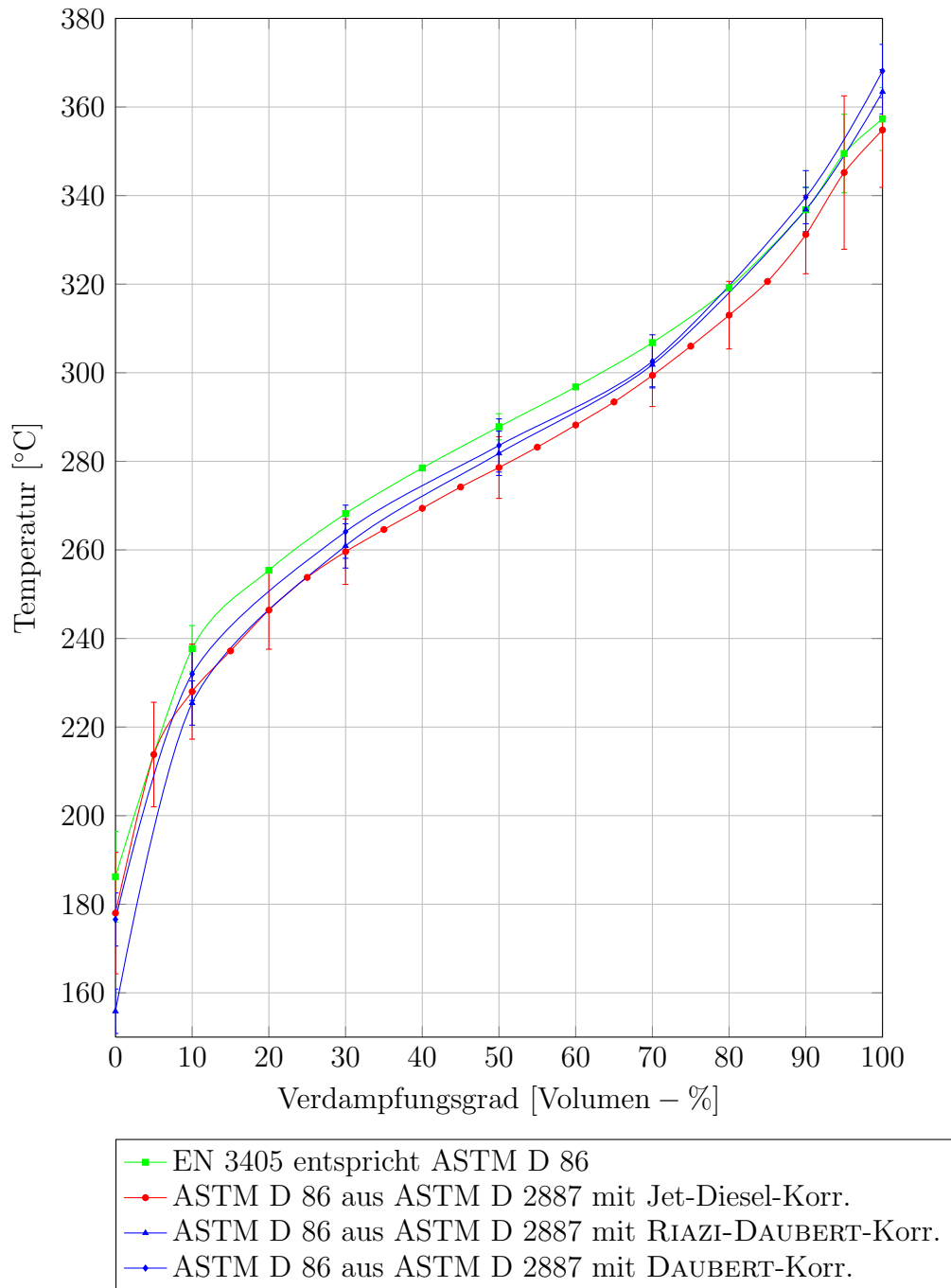


Abbildung 5.8 – ASTM D 86 - Kurvenvergleich - Analysedaten [195]

Tabelle 5.5 – Mittlere Abweichungen der ASTM D 86 Siedekurven zu EN 3405 [195]

mittlere Abweichung von EN 3405 [°C]	Bereich	
	0-100 Vol.-%	10-90 Vol.-%
Jet-Diesel-Korrelation	7,37	8,16
RIAZI-DAUBERT-Korrelation	9,59	6,12
DAUBERT-Korrelation	5,94	4,22

dar. Als Bezugssiedekurve dient die nach EN 3405 aufgenommene Siedekurve im gesamten Siedebereich bzw. im Bereich von 10 bis 90 Volumsprozent (Tabelle 5.5). Die mittlere Abweichung der Jet-Diesel-Korrelation ist für den gesamten Siedebereich kleiner als für den Bereich von 10 bis 90 Volumsprozent. Das bedeutet, dass Siedeanfang und Siedeende der beiden Kurven besonders gut übereinstimmen. Abbildung 5.8 zeigt diesen Sachverhalt. Für den Vergleich der beiden weiteren Siedekurven ist der mittlere Fehler über den gesamten Siedebereich größer als jener im Bereich von 10 bis 90 Volumsprozent. Dies deckt sich mit den in Kapitel 2.1.3 gemachten Aussagen zur Vertrauenswürdigkeit der Siedeanfangs- bzw. endbereiche.

Neben dem Verlauf der Siedekurve sind vor allem die Temperaturen bei einem Verdampfungsgrad von 10, 50 und 90 Volumsprozent wichtig, da diese Werte zur Berechnung weiterer Stoffeigenschaften auf Basis von Korrelationen herangezogen werden. Zusätzlich bestehen bezüglich des Verdampfungsgrades bei einer Temperatur von 250 bzw. 350 °C gesetzliche Vorgaben. Deshalb sind diese Werte von besonderer Bedeutung werden daher explizit analysiert (Tabelle 5.6).

Wahre Siedekurve (TBP)

Bei der wahren Siedekurve wird von einer sehr guten, praktisch idealen Abtrennung der Komponenten des destillierten Vielstoffgemisches ausgegangen. Die zur Verfügung stehende Siedekurve auf Massenbasis nach ASTM D 2887 – dargestellt in Abbildung 5.9 bzw. Tabelle 5.7 – erfüllt diese hohe Trennschärfe. Zusätzlich sind in Abbildung 5.9 für Vergleichszwecke folgende 5 Siedekurven dargestellt:

Tabelle 5.6 – Messdaten zur Siedekurve EN 3405 des zu modellierenden Dieselmotorkraftstoffs [195]

Bezeichnung	Messwert	Einheit
$T_{D86,10-Vol\%}$	237,7	[°C]
$T_{D86,50-Vol\%}$	287,8	[°C]
$T_{D86,90-Vol\%}$	336,8	[°C]
$X_{D86,250^{\circ}C}$	16,1	[Vol.-%]
$X_{D86,350^{\circ}C}$	94,9	[Vol.-%]

- Siedekurven auf Basis von EN 3405:⁷
 - Die wahre Siedekurve auf Volumenbasis berechnet mit der Korrelation nach RIAZI-DAUBERT
 - Die wahre Siedekurve auf Volumenbasis berechnet mit der Korrelation nach DAUBERT
- Siedekurven auf Basis von ASTM D 2887:
 - Die wahre Siedekurve auf Volumenbasis berechnet über den Zwischenschritt ASTM D 86 mit der Korrelation nach RIAZI-DAUBERT
 - Die wahre Siedekurve auf Volumenbasis berechnet über den Zwischenschritt ASTM D 86 mit der Korrelation nach DAUBERT
 - Die wahre Siedekurve auf Volumenbasis direkt berechnet mit der Korrelation nach DAUBERT⁸

⁷**Anmerkung:** Diese beiden Siedekurven weisen bis zu einem Verdampfungsgrad von 90 Volums-% eine höhere Siedetemperatur auf als die Siedekurven auf Basis von ASTM D 2887 (siehe Abbildung 5.9).

⁸**Anmerkung:** Für vier der berechneten sieben Punkte der Siedekurve liegen die auftretenden Temperaturdifferenzen außerhalb des erlaubten Bereichs. Daher wird diese Kurve in weiterer Folge nicht berücksichtigt, ist der Vollständigkeit halber aber in Abbildung 5.9 dargestellt.

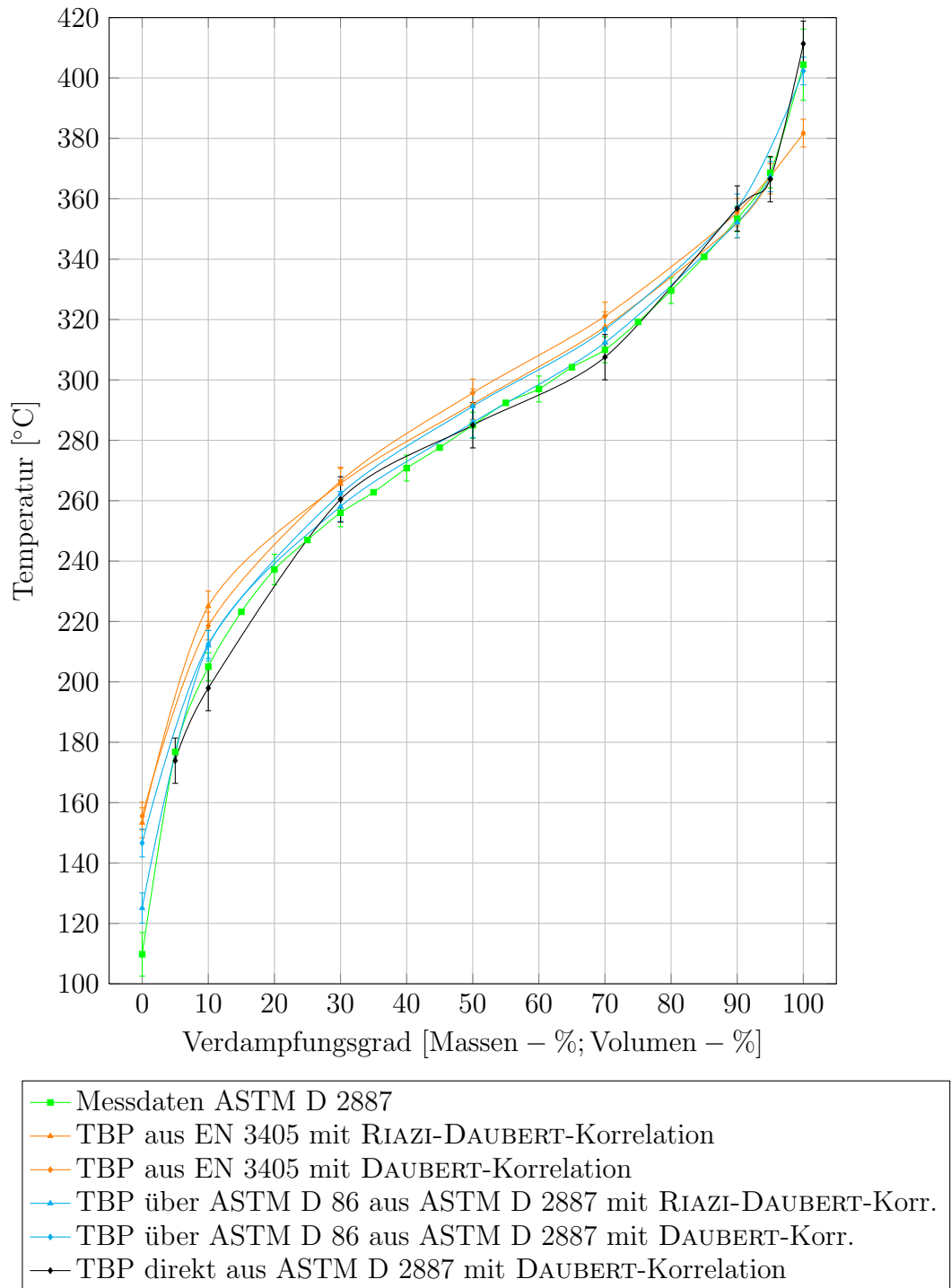


Abbildung 5.9 – TBP - Kurvenvergleich - Analysedaten [195]

Tabelle 5.7 – Wiederholbarkeit (W) und Reproduzierbarkeit (R) der Temperaturen nach ASTM D 2887 [50]

Verdampfungs- grad	W in °C	R in °C
IBP	$0,011 \cdot T$	$0,066 \cdot T$
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
FBP	3,2	11,8

5.4.2 Weitere Qualitätsspezifikationen des Dieselkraftstoffs

Als weitere spezifizierte Qualitätskriterien werden für die Validierung der Ersatzmischung des Dieselkraftstoffs die in Tabelle 5.8 dargestellten Stoffeigenschaften verwendet. Hierbei handelt es sich um die Dichte bei einer Temperatur von 15 °C, den Trübungspunkt, die Elementar- sowie PNA-Analyse sowie den Heizwert.

5.4.3 Berechnung der Ersatzmischungen

Parameter der Ersatzmischungen

Für den zur Verfügung stehenden analysierten Dieselkraftstoff erfolgt die Generierung von 3 Ersatzmischungen, basierend auf 3 unterschiedlichen Sätzen an Parametern (Tabelle 5.9).

Für Ersatzmischung 1 und 2 wird in der Optimierung die ideale Dichte berechnet, für Ersatzmischung 3 hingegen wird die modifizierte RACKETT-Gleichung mit der Mischungsregel von CHUEH-PRAUSNITZ verwendet. Die Berücksichtigung der Nicht-Idealität der Flüssigphase erfolgt für alle 3 Ersatzmischungen mit dem Aktivitätskoeffizientenmodell mod. UNIFAC (Dortmund).

Tabelle 5.8 – Messdaten des zu modellierenden Dieselkraftstoffs [195]

Qualitätskriterium	Messwert	Einheit
Dichte	822,7	[kg m ⁻³]
Trübungspunkt	-2	[°C]
Anteil Kohlenstoff	85,7	[Massen-%]
Anteil Wasserstoff	14,3	[Massen-%]
Heizwert	43,178	[MJ kg ⁻³]
\sum <i>n</i> -Alkane	22,2	[Massen-%]
\sum Monoaromaten	12,3	[Massen-%]
\sum Polyaromaten	1,3	[Massen-%]
\sum Aromaten gesamt	13,6	[Massen-%]

Tabelle 5.9 – Einstellungen für die Ersatzmischungen 1 – 3 [195]

Parameter	Ersatzmischung		
	1	2	3
f_ρ	5.000	500	500
f_{PNA}	0,00	0,05	0,00
n	50	50	50
w_{krit} [Massen-%]	0,0001	0,1000	1,0000
ΔT_{max} [°C]	5	10	5
$\Delta \rho_{\text{max}}$ [kg m ⁻³]	0,6	0,6	0,6
$\Delta \text{PNA}_{\text{max}}$	100,0	5,0	100,0

Zusammensetzung der Ersatzmischungen

Die durch FUELCOMP berechnete Zusammensetzung der Ersatzmischungen ist in Tabelle 5.10 dargestellt. Ersatzmischung 1 wird aus 25, Ersatzmischung 2 aus 18 und Ersatzmischung 3 aus 16 Realkomponenten gebildet.

Tabelle 5.10 – Zusammensetzung der Ersatzmischungen [195]

Nr.	Komponente	DDB	Anteil in Ersatzmischung		
			[Massen-%]		
		Nr.	1	2	3
<i>n</i>-Paraffine					
2	<i>n</i> -Octan	128	1,4288	1,3659	1,5270
3	<i>n</i> -Nonan	398	2,2882	1,0899	2,0082
4	<i>n</i> -Decan	60	2,1680	1,7145	2,7810
5	<i>n</i> -Undecan	724	3,0043	4,3963	3,7313
6	<i>n</i> -Dodecan	78	1,2459	2,7684	5,4525
8	<i>n</i> -Tetradecan	154	5,8301	-	5,2035
9	<i>n</i> -Pentadecan	727	0,3304	-	16,0270
10	<i>n</i> -Hexadecan	516	21,9213	12,8635	9,4618
11	<i>n</i> -Heptadecan	553	-	-	11,6391
12	<i>n</i> -Octadecan	1130	-	-	8,8254
13	<i>n</i> -Nonadecan	647	-	-	6,2493
15	<i>n</i> -Heneicosan	1327	-	-	6,6679
16	<i>n</i> -Docosan	606	1,1331	-	2,1057
17	<i>n</i> -Tricosan	3067	0,3346	-	-
18	<i>n</i> -Tetracosan	1272	3,1156	2,1058	3,0996
<i>i</i>-Paraffine					
22	2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	1119	0,0042	12,8198	-
Naphthene					
26	<i>n</i> -Propylcyclohexan	1543	-	0,9392	-

Fortsetzung nächste Seite ...

Nr.	Komponente	DDB	Anteil in Ersatzmischung		
			[Massen-%]		
		Nr.	1	2	3
27	<i>n</i> -Butylcyclohexan	1917	-	0,8317	-
30	Cyclohexylcyclohexan	1113	3,1841	10,2798	10,7902
Monoaromaten					
32	Toluol	161	0,0006	-	-
33	<i>n</i> -Ethylbenzol	25	0,0043	0,3553	-
35	<i>n</i> -Butylbenzol	116	0,6364	-	-
36	<i>n</i> -Hexylbenzol	954	5,9706	-	-
38	<i>n</i> -Octylbenzol	729	9,0261	5,7369	-
39	<i>n</i> -Decylbenzol	1877	-	7,2438	-
40	<i>n</i> -Undecylbenzol	2218	16,4254	16,4198	-
41	<i>n</i> -Dodecylbenzol	1878	5,4871	4,6191	-
42	<i>n</i> -Tridecylbenzol	2219	3,9281	5,3711	4,4306
43	<i>n</i> -Tetradecylbenzol	1879	4,3906	-	-
44	<i>n</i> -Pentadecylbenzol	1880	2,8283	9,0792	-
45	Tetralin	156	2,3216	-	-
Polyaromaten					
46	1-Methylnaphthalen	108	2,9926	-	-

Anhand der in Tabelle 5.10 dargestellten Zusammensetzung der Ersatzmischungen und der entsprechenden Stoffgruppenzugehörigkeit bzw. Zerlegung in paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenstoff erfolgt die Berechnung der PNA-Zusammensetzung mit dem in Kapitel 5.1 dargestellten Modell (Tabelle 5.11).

- Diskussion der Zusammensetzung – Ersatzmischung 1:

Die Berechnung der Dichte der Ersatzmischung 1 erfolgt nach idealen Gesichtspunkten. Der PNA-Gehalt wird in der Optimierung nicht berücksichtigt ($\Delta\text{PNA}_{\text{max}}$ in Tabelle 5.9 ist 100,0). Mit diesen Einstellungen ist der Anteil an *n*-Alkanen mit 42,80 Massen-% deutlich höher als jener der Analyse. Der Anteil an Isoalkanen ist praktisch null. Der

Anteil naphthenischer Verbindungen beträgt 3,18 Massen-%. Der restliche Anteil der Ersatzmischung 1 setzt sich somit aus Komponenten mit zumindest einem aromatischen Ring zusammen.

- Diskussion der Zusammensetzung – Ersatzmischung 2:

Durch Inkludierung der PNA-Information in der Optimierung der Ersatzmischung 2 erfolgt eine bessere Anpassung des Gehalts an *n*-Alkanen und aromatischem Kohlenstoff. Trotz der Anpassung in der Optimierung ergeben sich Abweichungen von 4,1 bzw. 3,47 Massen-%. Der Gehalt an Komponenten, die aromatische Strukturen aufweisen (Aromaten gesamt), ist verglichen mit Ersatzmischung 1 ähnlich. Der geringere Anteil an *n*-Alkanen wird in Ersatzmischung 2 durch *i*-Alkane und Naphthene ersetzt.

- Diskussion der Zusammensetzung – Ersatzmischung 3:

Die Berechnung der Ersatzmischung unter Berücksichtigung einer realen Dichte ergibt mit 84,78 Massen-% einen äußerst hohen Anteil an *n*-Alkanen. Hingegen beträgt der gesamte Anteil an Aromaten 4,43 Massen-% und somit lediglich ca. 1/10 des Werts der beiden anderen Ersatzmischungen.

Siedekurven der Ersatzmischungen

Mit der in Tabelle 5.10 dargestellten Zusammensetzung der Ersatzmischungen erfolgt die Berechnung der Siedekurve nach ASTM D 86 mit dem in Kapitel 5.1 dargestellten Modell. Diese berechnete Siedekurve wird anhand der zur Verfügung stehenden analysierten Siedekurve validiert. Zusätzlich erfolgt der Vergleich der wahren Siedekurven basierend auf unterschiedlichen Korrelationen.

Die durch FUELCOMP berechnete Siedekurve liegt auf Massen- bzw. Molbasis vor. Um aber mit den Messdaten auf Volumenbasis verglichen werden zu können, muss eine Umrechnung mittels Dichtekurve auf Volumen erfolgen. Diese Umrechnung erfolgt für jeden Punkt mit der Dichte des Gemisches, welches bis zu diesem Punkt verdampft wurde.

Tabelle 5.12 zeigt die Ergebnisse ausgewählter Punkte der 3 Ersatzmischungen. Daraus ist ersichtlich, dass sich diese trotz der unterschiedlichen Zusammensetzungen in Tabelle 5.11 kaum voneinander unterscheiden. Im Vergleich mit den Messwerten liegt die Temperatur bei einem Verdampfungsgrad von 10 Volums-% um durchschnittlich 9,8 °C zu hoch. Für den 50 bzw. 90%-Punkt verringert sich die durchschnittliche Abweichung auf ca. 4,7 bzw.

Tabelle 5.11 – PNA-Analyse der Ersatzmischungen 1, 2 und 3 [195]

Bezeichnung [Massen-%]	Messwert	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	22,2	42,80	26,30	84,78
\sum <i>i</i> -Alkane	-	0,00	12,82	0,00
\sum Naphthene	-	3,18	12,05	10,79
\sum Monoaromaten	12,3	51,02	48,83	4,43
\sum Polyaromaten	1,3	2,99	0,00	0,00
\sum Aromaten gesamt	13,6	54,01	48,83	4,43

Tabelle 5.12 – Ergebnisse zur Siedekurve nach ASTM D 86 für die Ersatzmischungen [195]

Bezeichnung	Messwert	Ersatzmischung		
		1	2	3
$T_{D86,10Vol\%}$ [°C]	237,7	247,6	247,5	247,4
$T_{D86,50Vol\%}$ [°C]	287,8	292,3	293,2	291,9
$T_{D86,90Vol\%}$ [°C]	336,8	340,8	340,9	340,7
$X_{D86,250^{\circ}C}$ [Vol-%]	16,1	11,37	11,46	11,51
$X_{D86,350^{\circ}C}$ [Vol-%]	94,9	93,48	93,69	93,56

Tabelle 5.13 – Mittlere Abweichungen der für die Ersatzmischungen berechneten ASTM D 86 Siedekurven von EN 3405 [195]

mittlere Abweichung von EN 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

4 °C. Für den Verdampfungsgrad bei vorgegebener Temperatur unterscheiden sich der Messwert vom berechneten Wert um durchschnittlich 4,65 Volums-% bei 250 °C bzw. durchschnittlich 1,32 Volums-% bei 350 °C.

- Diskussion der Siedekurven – ASTM D 86:

Abbildung 5.10 zeigt die berechnete Siedekurve nach ASTM D 86 der Ersatzmischung 1, die gemessene Siedekurve nach EN 3405 und die auf Basis der ASTM D 2887-Daten korrelierte Siedekurve nach ASTM D 86. Zur Beurteilung der Qualität der berechneten Siedekurve wird die mittlere Abweichung ebendieser bezogen auf die Siedeanalyse nach EN 3405 bestimmt. Tabelle 5.13 zeigt diesen Vergleich.

Bei Betrachtung der mittleren Fehler der Ersatzmischungen bezogen auf die Siedeanalyse nach EN 3405 im Bereich von 10 bis 90 % weist nur die mittels der Korrelation nach DAUBERT berechnete Siedekurve nach ASTM D 86, dargestellt in Tabelle 5.5, einen geringeren Wert auf (4,22 °C). Aufgrund der unzureichenden Beschreibung des Siedeanfangs bzw. Siedeendes ist die mittlere Abweichung – betrachtet über den gesamten Siedebereich – größer als jene bei Anwendung von Korrelationen zur Bestimmung der Siedekurve nach ASTM D 86 aus anderen Siedekurventypen.

Fazit: Insgesamt kann von einer guten Übereinstimmung der für die Ersatzmischung berechneten Siedekurve mit jener auf Basis von Messdaten gesprochen werden. Trotzdem ist festzuhalten, dass signifikante

Abweichungen – größer als Messtoleranzen – zwischen den betrachteten Siedekurven bestehen. Wie in Abbildung 5.10 deutlich zu erkennen ist, liegt die berechnete Siedekurve systematisch um einige °C höher als die vermessende Siedekurve. Zur Berechnung der Siedekurve wird – wie schon in Kapitel 5.1 beschrieben – ein einfaches, idealisiertes Modell verwendet. ECKERT (1999) stellt in *”Non-Traditional Characterization of Petroleum Mixtures in Terms of Selected Components”* [162] diese idealen Annahmen in Frage, da in der realen Versuchsdurchführung ein flüssiger Rücklauf in der Versuchsapparatur beobachtet werden kann. ECKERT zeigt in *”Non-Traditional Characterization of Petroleum Mixtures in Terms of Selected Components”* ein entsprechendes Modell (siehe dazu auch Kapitel 2.4.2). Wird ein Rücklauf in der Berechnung berücksichtigt und damit die Annahme einer einstufigen Destillation widerlegt, muss davon ausgegangen werden, dass sich geringere Siedetemperaturen einstellen, da eine bessere Auftrennung der Dampfphase erfolgt.

- Diskussion der Siedekurven – TBP:

Die experimentelle Bestimmung der Siedekurve nach ASTM D 86 erfolgt relativ einfach [52]. Die Charakterisierung von Kohlenwasserstofffraktionen bedingt allerdings eine wahre Siedekurve [167]. In dieser Arbeit werden eine vermessene bzw. aus Analysedaten korrelierte wahre Siedekurven mit der wahren Siedekurve – ermittelt auf Basis der berechneten Siedekurve nach D 86 – der Ersatzmischung 1 verglichen. Zusätzlich erfolgt eine Analyse der Annahme einer idealen Trennung, in dem eine wahre Siedekurve theoretisch als Stufenfunktion über die Anteile und Siedetemperaturen der Komponenten dargestellt werden kann. Die Diskussion erfolgt anhand der Siedekurve von Ersatzmischung 1. Diese und die zuvor beschriebenen Siedekurven sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Anpassung an die wahre Siedekurve erfolgt in FUELCOMP anhand der Siedekurve nach ASTM D 2887 auf Massensbasis. Eine ideale Auftrennung eines Vielstoffgemisches bedeutet, dass aufgrund der hohen Trennschärfe der Destillation die Abtrennung der Reinstoffe entsprechend ihrer Siedetemperatur erfolgt und sie damit die Siedekurve bilden. Somit kann die Siedekurve durch Bilden einer Stufenfunktion aus Siedetemperatur der Komponente über Massenanteil der Komponente dargestellt werden.

Fazit: Bei Betrachtung dieser Anpassung in Abbildung 5.11 ist eine gu-

te Übereinstimmung der Stufenfunktion und der Siedekurve erkennbar. Die Komponenten des mittleren Teils der Siedekurve, der eine geringere Steigung aufweist, bilden die größten Anteile an der Ersatzmischung. Die Randbereiche der Ersatzmischung werden durch geringere Anteile der jeweiligen Komponenten charakterisiert, wodurch die große Steigung der Siedekurve gut abgebildet werden kann. Diese idealisierte Nachbildung der Siedekurve zeugt von einer guten Charakterisierung des vorliegenden Dieselkraftstoffs.

Die in Abbildung 5.11 dargestellten wahren Siedekurven auf Volumebasis werden mit der Korrelation nach DAUBERT aus der experimentellen Siedekurve nach EN 3405 bzw. mit der Korrelation nach DAUBERT aus der berechneten Siedekurve nach ASTM D 86 bestimmt. Diese beiden Kurven liegen wiederum deutlich höher als jene nach ASTM D 2887. Dieser Trend wurde jedoch schon bei der Analyse der Siedekurven nach ASTM D 86 (Abbildung 5.10) erkannt. In der Diskussion der Siedekurven nach ASTM D 86 wurde ebenfalls bereits auf die von ECKERT angezweifelte Abbildung der realen Vorgänge während einer Siedeanalyse nach ASTM D 86 eingegangen. Für eine Qualitätsbeurteilung dieser mittels einer Korrelation berechneten Siedekurve der Ersatzmischung 1 sollte zuerst das angewandte Berechnungsmodell für die Siedekurve nach ASTM D 86 validiert und eventuell verbessert werden.

Dichtekurven der Ersatzmischungen

Die Dichten der Ersatzmischungen stellen ein weiteres wichtiges Qualitätskriterium dar. Zusätzlich ist die Entwicklung der Dichte während der Berechnung der Siedekurve nach ASTM D 86 essentiell, da nur mit diesen Daten eine Änderung der Basis von Masse auf Volumen möglich ist. Tabelle 5.14 zeigt die Dichten der Ersatzmischungen 1 bis 3. Dabei fällt auf, dass die ideal berechnete Dichte immer geringer als jene mit Mischungsregel ist. Bei den Ersatzmischungen 1 und 2, die einen ähnlich Anteil an aromatischen Komponenten aufweisen, tritt jeweils eine Differenz der Dichte von ca. 60 kg m^{-3} auf. Für die Ersatzmischung 3 – welche kaum aromatische Komponenten beinhaltet – beträgt diese Differenz ca. 35 kg m^{-3} .

Weitere Qualitätskriterien der Ersatzmischungen

Die nachfolgende Diskussion weiterer Qualitätskriterien behandelt den Trübungspunkt, die Elementaranalyse und den Heizwert der Ersatzmischungen (Tabelle 5.15).

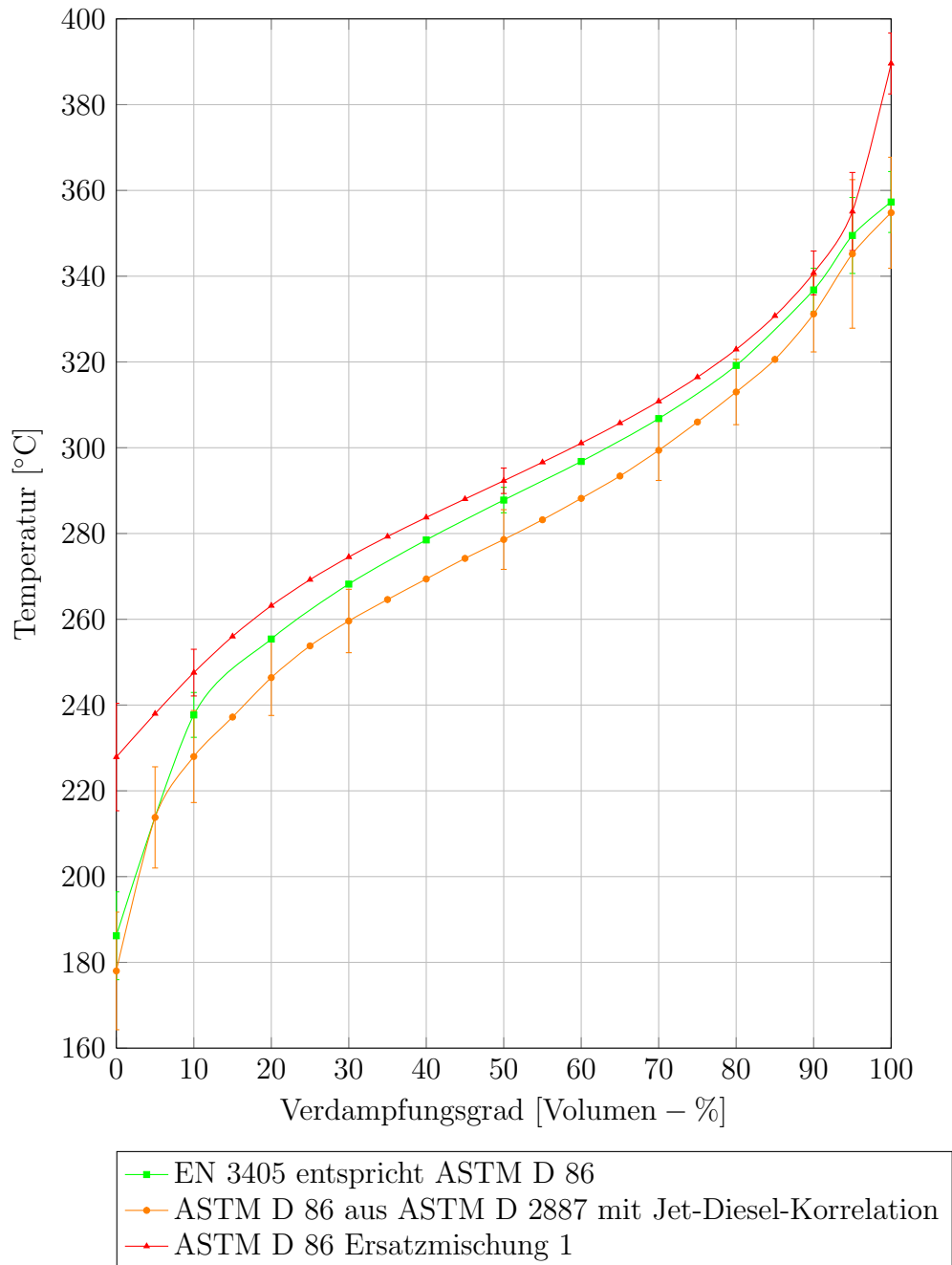


Abbildung 5.10 – ASTM D 86 - Kurvenvergleich - Analysedaten und Ersatzmischung 1 [195]

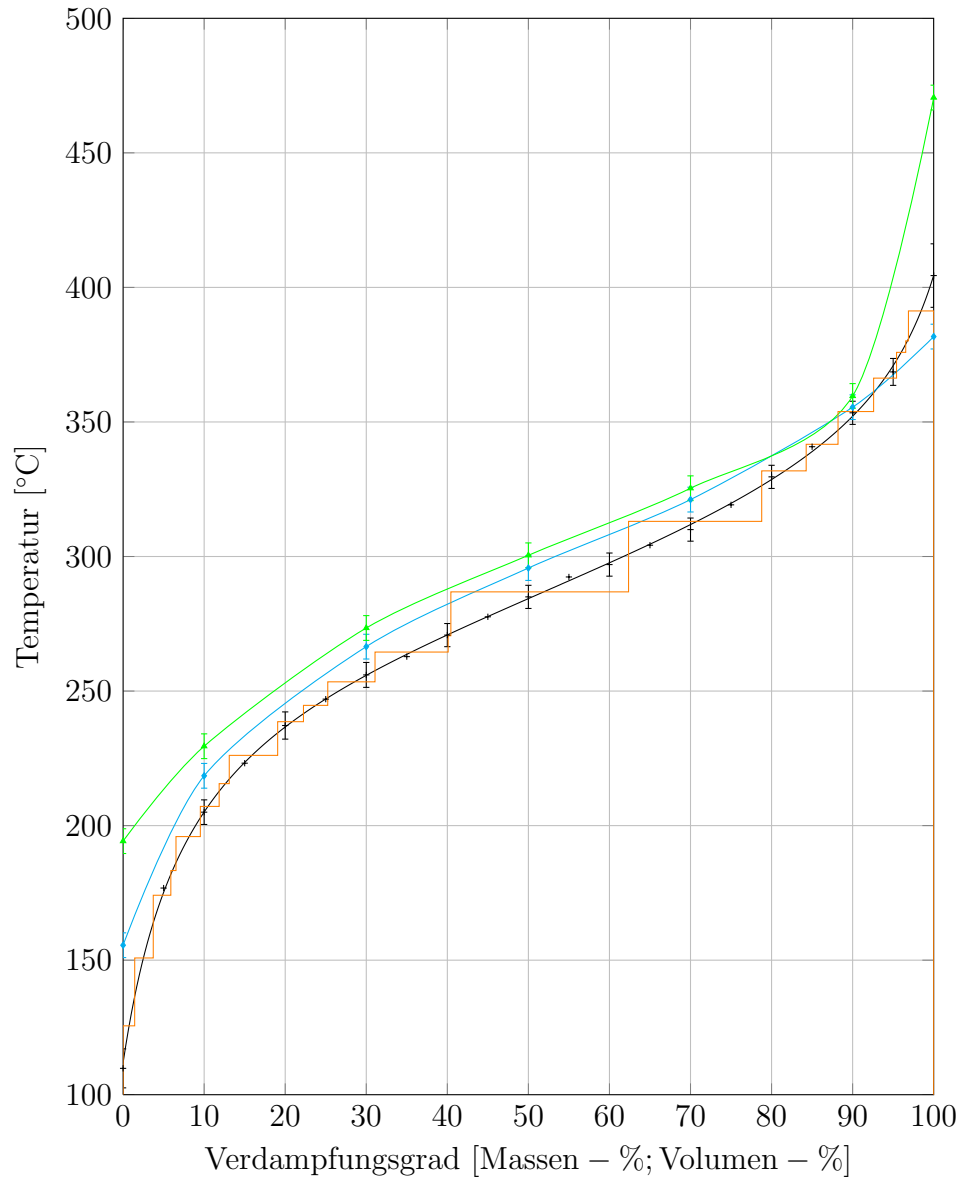


Abbildung 5.11 – Vergleich der wahren Siedekurven des zu modellierenden Dieselkraftstoffs mit jenen der Ersatzmischung 1 [195]

Tabelle 5.14 – Dichten für die Ersatzmischungen [195]

Bezeichnung [kg m ⁻³]	Messwert	Ersatzmischung		
		1	2	3
Dichte	822,7			
– ideal		822,70	822,66	786,30
– Mischungsregel		881,11	883,75	822,70

Der Trübungspunkt als wichtigstes Kriterium der Kälteeigenschaften bewegt sich zwischen $-1,03\text{ °C}$ (Ersatzmischung 1) und $-6,62\text{ °C}$ (Ersatzmischung 2). Dieser Unterschied der berechneten Trübungspunkte der Ersatzmischungen 1 und 2 erstaunt, da deren Zusammensetzungen ähnlich sind. Im Gegensatz dazu sind die Trübungspunkte der Ersatzmischungen 1 und 3 praktisch ident, deren Zusammensetzungen weisen jedoch starke Unterschiede auf (Tabelle 5.11).

Die Elementaranalyse als ein weiteres Qualitätskriterium der Charakterisierung dient in weiterer Folge der Bestimmung des Heizwerts. Der zu modellierende Dieselkraftstoff weist einen Kohlenstoffgehalt von 85,7 Massen-% auf (Tabelle 5.15). Die Ersatzmischungen 1 und 2 weisen höhere Werte für den Kohlenstoffgehalt auf. Dies lässt auf einen zu hohen Anteil aromatischer Verbindungen schließen, da diese Verbindungen pro Kohlenstoffatom weniger Wasserstoffatome aufweisen als Paraffine. In Ersatzmischung 3 ist hingegen der Kohlenstoffanteil geringer. Der Grund hierfür könnte an einem zu hohen Paraffinanteil in der Mischung liegen (siehe auch Kapitel 5.4.3).

Die Korrelation nach BOIE bzw. die Verbandsformel, die zur Berechnung des Heizwerts herangezogen werden, beruhen auf der Elementaranalyse des Dieselkraftstoffs. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Korrelationen beträgt ca. 3 MJ kg^{-1} (Tabelle 5.15). Die Berechnung des Heizwerts nach BOIE ergibt Werte mit geringen Abweichungen vom Messwert ($< 1,25\%$). Da Ersatzmischungen mit zu hohem Kohlenstoffanteil geringere Heizwerte, jene mit zu niedrigem zu hohe Heizwerte aufweisen, scheint es für eine akkurate Beschreibung des Heizwerts notwendig zu sein, dass der zu modellierende Dieselkraftstoff und die Ersatzmischung über die gleiche Elementaranalyse verfügen.

Tabelle 5.15 – Weitere Ergebnisse für die Ersatzmischungen [195]

Bezeichnung	Messwert	Ersatzmischung		
		1	2	3
Trübungspunkt [°C]	-2	-1,03	-6,62	-0,97
Kohlenstoffanteil [Massen-%]	85,7	86,78	86,47	85,15
Wasserstoffanteil [Massen-%]	14,3	13,22	13,53	14,85
Heizwert [MJ kg ⁻¹]	43,178			
– nach BOIE		42,637	42,821	43,602
– mit Verbandsformel		45,480	45,753	46,911

5.5 Fazit

Ziel des Kapitels 5 war es, einen Dieselmotorkraftstoff anhand ausgewählter Kohlenwasserstoffe, sogenannter Surrogatkomponenten, zu charakterisieren. Aus einer Grundgesamtheit von 46 Surrogatkomponenten wurden mittels FUEL-COMP 3 Ersatzmischungen bestimmt, die aus 25, 18 und 16 realen Komponenten bestehen und deutlich unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Die Berechnung der Dichte mit der modifizierten RACKETT-Gleichung und der Mischungsregel nach CHUEH-PRAUSNITZ liefert außerordentlich hohe Anteile an *n*-Alkanen in den Ersatzmischungen. Außerdem zeigte die Berechnung der Dichte mittels Mischungsregeln im Vergleich zur idealen Berechnung immer deutlich größere Werte. Obwohl die drei Ersatzmischungen deutlich unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen, liefern sie praktisch idente Siedekurven nach ASTM D 86. Die nach dem Modell in Kapitel 5.1.2 berechneten Siedekurven weisen jedoch höhere Temperaturen auf als analytisch bestimmt bzw. mit Korrelationen berechnet wurde. Es scheint notwendig, das verwendete Berechnungsmodell auf Basis von Gleichgewichtsstufen im Detail zu evaluieren.

Kapitel 6

Zusammenfassung

KAPITEL 6 ruft die Ausgangslage sowie das Ziel der Arbeit in Erinnerung. Im Anschluss erfolgt eine kapitelweise Zusammenfassung der Ergebnisse, die Darstellung von Schlussfolgerungen sowie abschließende Gedanken zu weiterführenden Arbeiten hinsichtlich der Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten.

Ausgangslage

Die Charakterisierung von komplexen Vielstoffgemischen wie Rohölen bzw. Rohölfraktionen erfolgt üblicherweise durch die Methode der Pseudokomponenten. Dieses Modell enthält jedoch keine Information auf molekularer Ebene. Die in dieser Arbeit vorgestellte Vorgehensweise hat gegenüber der Methode der Pseudokomponenten den Vorteil, durch Verwendung von Realkomponenten molekulare Information zu generieren. Dadurch erfolgt die Erhöhung der molekularen Information des zu beschreibenden Vielstoffgemisches mit der Möglichkeit der Berechnung aller Stoffeigenschaften durch Anwendung einer – abseits von Korrelationen wie im Fall der Pseudokomponenten – klar definierten Thermodynamik (Abbildung 6.1).

Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit war es, Vielstoffgemische hinsichtlich ihrer Stoffeigenschaften mit Realkomponenten zu beschreiben und damit eine Erhöhung der molekularen Information zu erzielen.

Ein in dieser Arbeit entwickelter FORTRAN-Algorithmus modelliert eine Ersatzmischung auf Basis von Kohlenwasserstoffen zur Beschreibung von Rohölen bzw. Rohölfraktionen. Die Validierung des vorgestellten Modells basiert einerseits auf den zur Verfügung stehenden Messdaten einer Rohöldestillationskolonne und andererseits auf Analysedaten eines Dieselkraftstoffs.

Ergebnisse der Arbeit

Kapitel 1

Kapitel 1 – Grundlagen – behandelt den chemischen Aufbau und die Charakterisierung von Rohöl und versteht sich als Überblick über grundlegende Begriffe bei der Charakterisierung von Rohölen bzw. Rohölfraktionen. Ein Schwerpunkt liegt auf der Darstellung der Siedekurven von Vielstoffgemischen. Sie stellen eine der wichtigsten Größen bei der Beschreibung von Vielstoffgemischen dar. Die Thermodynamik der Erdöltechnologie – mit Hauptaugenmerk auf der Zustandsgleichung nach PENG und ROBINSON als thermodynamische Berechnungsmethode der Simulationen dieser Arbeit – bildet den Abschluss von Kapitel 1.

Kapitel 2

Kapitel 2 – Methoden – umfasst die Methoden zur Charakterisierung von Vielstoffgemischen mit dem Schwerpunkt Rohöl bzw. Rohölfraktionen.

Mit dem Modell der Pseudokomponenten zeigt Kapitel 2.1 den Stand der Technik bei der Beschreibung von Rohölen bzw. Rohölfraktionen in Simulationsprogrammen. Neben der Generierung von Pseudokomponenten und deren Stoffdaten wird auf die Limitierungen, verursacht durch Pseudokomponenten, eingegangen. Das Fehlen von Information über die chemische Struktur von Pseudokomponenten stellt den größten Nachteil dieser fiktiven Methode dar.

Die kontinuierliche Thermodynamik (Kapitel 2.2) – als lange Zeit bestimmende Methode – wurde durch ihre bedingte EDV-Anwendbarkeit vom Ansatz der Pseudokomponenten in den Hintergrund gedrängt. Verteilungsfunktionen werden durch statistische Funktionen angenähert. Damit können nur Verteilungen mit "passender" Form repräsentiert werden und es erfolgt eine Einschränkung der Flexibilität der Methode.

Für die Berechnung von Stoffeigenschaften stellt die molekulare Modellierung (Kapitel 2.3) durch die Charakterisierung auf Basis einer Matrix brauchbare Rahmenbedingungen für die Generierung von Pseudokomponenten in-

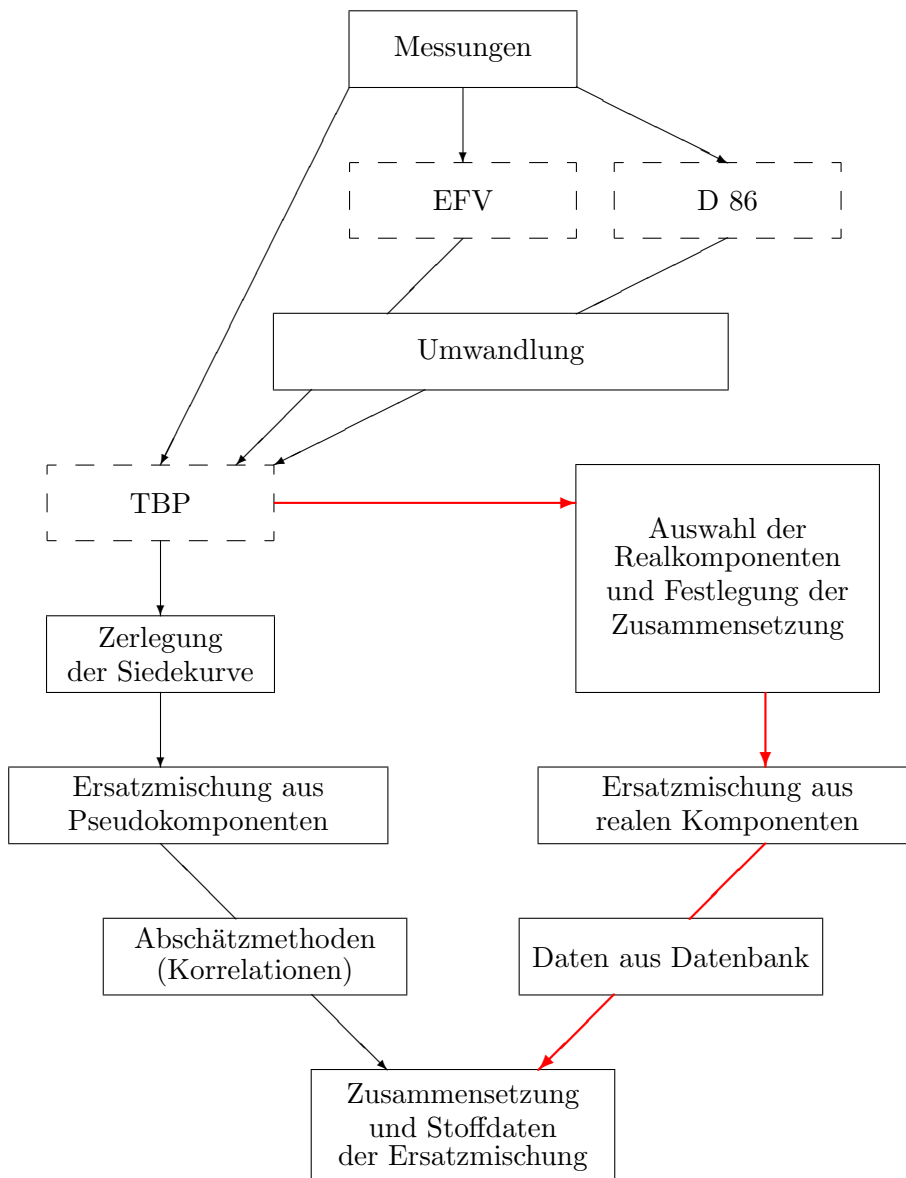


Abbildung 6.1 – Traditioneller (—) und nicht-traditioneller Ansatz (—) zur Generierung einer Ersatzmischung für komplexe Vielstoffgemische [167]

klusive molekularer Information dar. Damit basiert diese Methode nicht nur auf einer Siedekurve – wie im Fall des Pseudokomponentenmodells – und ist in ihrer Vorhersagefähigkeit ebendiesem überlegen.

In Kapitel 2.4 zeigen etliche Beiträge, dass die Charakterisierung von komplexen Vielstoffgemischen mit Realkomponenten durchführbar ist. Diese Methode, zusammengefasst in Abbildung 6.1, zeigt enormes Potential verglichen mit dem Ansatz der Pseudokomponenten – vor allem in Hinblick auf die stetige Verbesserung kommerzieller Simulationsprogramme. Das Potential hinsichtlich einer Erhöhung der molekularen Information durch Verwendung chemisch eindeutig definierter Substanzen wurde in dieser vorliegenden Arbeit ausgedrückt.

Kapitel 3

Neben den Grundlagen zur Optimierungsrechnung erfolgte in Kapitel 3 – Modell – die Darstellung des in dieser Arbeit generierten und angewandten Algorithmus FUELCOMP, der die Bestimmung der Ersatzmischungen mit Realkomponenten erlaubt.

Die Berechnung der Zusammensetzung einer Ersatzmischung des zu charakterisierenden Vielstoffgemisches erfolgt auf Basis einer Minimierung der dimensionslosen Fehlerquadrate des Siedeverlaufes und der Dichte. Die Berechnung der mittleren Dichte einer Fraktion in FUELCOMP stellt hinsichtlich der Arbeit mit Realkomponenten eine wesentliche Weiterentwicklung dar, da – basierend auf Mischungsregeln – von der gebräuchlichen Basis einer Dichtekurve zur Charakterisierung Abstand genommen wurde.

Kapitel 4

Der in Kapitel 4 – Anwendung Rohöle – dargestellte Vergleich mit Messwerten einer Rohöldestillation beinhaltet Massen- und Energiebilanzen, Siedeverläufe sowie ausgewählte, bei der Raffination von Kohlenwasserstoffgemischen zu erfüllende Qualitätskriterien (z. B. sicherheitstechnische Kennzahlen).

Ziel der Kapitel 4.1, 4.2 und 4.3 war, Rohöle anhand von Analysedaten mit Realkomponenten zu charakterisieren und in der Simulation einer realen Rohöldestillationsanlage als Einsatz zu verwenden. Dabei wurden die Ergebnisse dieser Simulation mit tatsächlichen Prozessmesswerten und den Ergebnissen einer Simulation auf Basis des Pseudokomponentenansatzes verglichen. Kapitel 4.2.1 brachte dazu die Grundlagen der Rohöldestillation, Kapitel 4.2.2 bzw. 4.3.2 die Modellierung und Simulation der Rohöldestillation.

Die Qualitätsbeurteilung beruht auf dem Vergleich von Simulationsergebnissen basierend auf Realkomponenten mit Ergebnissen aus einer Simulation mittels Pseudokomponenten und Anlagenmessdaten. Es konnte gezeigt werden, dass die Siedekurven der Produktströme – vor allem die der Mitteldestillate Kerosin, LGO und HGO (mittlere absolute Abweichung bezogen auf Analysedaten $< 6,6$ °C) – auf Basis von 156 Realkomponenten (exkl. Rohölgase)¹ wiedergegeben werden können. Als weitere Qualitätsindikatoren kamen eine Bilanz der Anlage (relative Abweichungen der mittels Realkomponenten bilanzierten Produktströme Kerosin, LGO, HGO und Spindelöl $< 2,23$ %), Wärmeleistungen der Fraktionierung als auch Qualitätskriterien des Kerosinstroms zur Anwendung. Mit Ausnahme der Heizleistung des Kerosinaufkochers besteht eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse zwischen den Simulationen mit Realkomponenten und den Anlagedaten.

Kapitel 5

In Kapitel 5 – Anwendung Surrogat – bildet die Generierung einer Surrogatmischung eines Dieselkraftstoffs ein weiteres Anwendungsbeispiel von FUELCOMP.

Ziel dieses Kapitels war, einen Dieselkraftstoff als komplexe Rohölfraktion mit einem Satz realer Komponenten zu charakterisieren. Kapitel 5.1 stellt die verwendeten Berechnungsmodelle vor, Kapitel 5.2 dokumentiert die Auswahl der Komponenten. Die Anzahl an Realkomponenten (basierend auf einer Literaturrecherche 46 Kohlenwasserstoffe) ist wesentlich kleiner als die tatsächliche Komponentenanzahl eines Dieselkraftstoffs (> 1.000). Für die auf Basis dieser Surrogatkomponenten mittels FUELCOMP (Kapitel 5.3) berechneten 3 Ersatzmischungen – mit 25, 18 bzw. 16 Komponenten – werden Siedekurven sowie diverse Qualitätskriterien (Dichte, Trübungspunkt, Elementaranalyse, Heizwert) berechnet und mit den Messdaten eines Dieselkraftstoffs validiert (Kapitel 5.4). Die mittlere Abweichung der berechneten Siedekurve nach ASTM D 86 beträgt – für einen Verdampfungsbereich von 10 bis 90 Vol.-% – $5,52$ °C für Ersatzmischung 1, $6,00$ °C bzw. $5,18$ °C für Ersatzmischung 2 bzw. 3. Bezüglich der Siedekurven fällt auf, dass trotz unterschiedlicher Zusammensetzungen alle 3 Ersatzmischungen praktisch idente ASTM D 86 Siedekurven aufweisen.

¹**Anmerkung:** Die Anzahl an verwendeten Realkomponenten bezieht sich auf die Charakterisierung der Rohöle R1, R2 und R3. R1 wird mit 78 Realkomponenten (exkl. Rohölgase) beschrieben.

Schlussfolgerungen

Zur Charakterisierung von Rohölen mit Realkomponenten stehen anhand der Datenbank des Simulationsprogramms PETRO-SIM[®], Version 3.2 Kohlenwasserstoffe mit einer Siedetemperatur bis ca. 400 °C zur Verfügung. Dadurch erreicht man in dieser Arbeit eine Beschreibung der Rohölsiedekurven durch reale Komponenten bis zu einem maximalen Verdampfungsgrad von etwa 66 Massen-% (R1). Für die vollständige Charakterisierung der Rohöle muss bei höheren Verdampfungsgraden auf Pseudokomponenten zurückgegriffen werden. Dadurch geht der Vorteil der Beschreibung mit Realkomponenten verloren. Umso interessanter erscheint die Anwendung der Realkomponenten auf Vielstoffgemische mit Siedeverläufen im Bereich der Mitteldestillate wie Kerosin, LGO und HGO. Diese Tatsache konnte auch anhand der Ersatzmischungen eines Dieselmotorkraftstoffs in Kapitel 5 gezeigt werden. Um allerdings Siedeschnitte mit höheren Siedetemperaturen durch reale Komponenten zu beschreiben, ist eine Erweiterung der Datenbank mit schwersiedenden Kohlenwasserstoffen notwendig.²

Ausblick

Anwendung Rohöl

Kapitel 4 zeigte eine mögliche Charakterisierung von Rohölen mittels FUEL-COMP. Nachfolgend einige zu betrachtende Punkte zur Weiterentwicklung von FUELCOMP bei der Beschreibung von Rohölen mit Realkomponenten.

- Einbindung repräsentativer Schwefelverbindungen

Das Einbinden repräsentativer Schwefelverbindungen im Zuge der Charakterisierung eines Rohöls mit Realkomponenten stellt eine weitere mögliche Verbesserung der vorgestellten Methode dar. Die entsprechende Anreicherung der gewählten Schwefelverbindungen in den Produktströmen würde somit eine molekulare Basis für weitere Raffinationsschritte wie z. B. der Entschwefelung darstellen. Mit Hilfe dieser Information kann die Berechnung von Reaktionen in weiteren Anlageteilen ohne – wie im Fall des Pseudokomponentenmodells – Anwendung einer Formalkinetik stattfinden.

²**Anmerkung:** Hierbei könnte es sich allerdings um einen – aus physikalischer Sicht – nicht realisierbaren Schritt handeln: Eine Temperatur ab ca. 400 °C bedingt bereits eine eintretende thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen.

- Berechnung bzw. Vergleich weiterer Stoffeigenschaften
Hier stehen vor allem weitere wichtige Stoffeigenschaften wie Viskositäten und Kälteeigenschaften im Vordergrund.
- Implementierung des Algorithmus in Simulationsprogramme
Die Entwicklung von FUELCOMP in FORTRAN würde eine Implementierung dieses Algorithmus in FORTRAN-basierte Simulationsprogramme wie z. B. ASPEN PLUS[®] ermöglichen.
- Anwendung von Aktivitätskoeffizientenmodellen und Gruppenbeitragsmethoden
Mit dem mit der Charakterisierung mit Realkomponenten einhergehenden Wissen über die chemische Struktur der beteiligten Komponenten kann die Anwendung von Aktivitätskoeffizientenmodellen bzw. Gruppenbeitragsmethoden erfolgen und damit können thermodynamische Zusammenhänge – verglichen mit Zustandsgleichungen – genauer beschrieben werden.

Anwendung Treibstoffe

Kapitel 5 konnte die Anwendbarkeit von FUELCOMP zur Beschreibung eines Dieselkraftstoffs zeigen. Es ist auf diesem Arbeitsgebiet jedoch noch viel Entwicklungspotential vorhanden. Nachfolgend einige zu betrachtende Punkte zur Weiterentwicklung von FUELCOMP.

- Adaptierung der verwendeten Berechnungsmodelle
Hinsichtlich der Darstellung einer exakten Flüssigdicke bei 15 °C und 1 atm sowie des korrekten Siedeverlaufs nach ASTM D 86 sind die verwendeten Modelle exakt zu validieren und gegebenenfalls zu adaptieren.
- Berücksichtigung weiterer Kriterien in der Optimierung
Es wäre zu prüfen, welche weiteren Kriterien in der Berechnung der Ersatzmischung berücksichtigt werden sollen und wie sich diese auf die tatsächliche Zusammensetzung auswirken. Neben der Wahl der zu optimierenden Kriterien stellt die Formulierung der Optimierungsfunktion einen weiteren zu evaluierenden Punkt dar.³ Die Eindeutigkeit der Er-

³**Anmerkung:** Dabei ist die Berücksichtigung des Fehlerbeitrags jeder Realkomponente bei der Siedekurvenanpassung durch die Treppenfunktion als vorrangig einzustufen. Die Anzahl an verwendeten Komponenten und deren damit verbundenen Beitrag zum dimen-

gebnisse (Einfluss unterschiedlicher Startwerte auf die Minimumsuche) stellt hierzu den wichtigsten Teilaspekt dar.

- Identifizierung weiterer notwendiger und verfügbarer Komponenten
Eine weitere Auswahl an Komponenten muss natürlich wieder unter dem Gesichtspunkt verfügbarer Stoffdaten erfolgen. Zusätzlich sollten die Kosten der verwendeten Komponenten ein wesentliches Kriterium bilden.
- Modellvalidierung der berechneten Ersatzmischung
Die Herstellung und reale Vermessung der berechneten Ersatzmischung sollte als richtungsweisende Validierung des verwendeten Modells dienen.
- Berechnung weiterer Stoffeigenschaften
Für eine umfassende Beschreibung ist es notwendig, weitere Stoffdaten und Qualitätskriterien wie z. B. Viskosität, Flammpunkt, Cetanzahl oder Kälteeigenschaften wie *Pour Point* (Stockpunkt) und *Cold Filter Plugging Point* zu betrachten.
- Berechnung der Eigenschaften von Mischungen aus fossilen Treibstoffen und biogenen Komponenten
Neben der in dieser Arbeit gezeigten Beschreibung eines Dieseldieselkraftstoffs sollte es mit FUELCOMP möglich sein, weitere Kohlenwasserstofffraktionen wie Benzin oder Kerosin zu beschreiben. Neben der Beschreibung fossiler Treibstoffe sollte auch die Charakterisierung von Mischungen mit biogenen Komponenten realisiert werden (z. B. Dieseldieselkraftstoff und Biodiesel, Benzin und Bioethanol). Bei genauer Beschreibung der beiden zu mischenden Fraktionen sollte eine Vorhersage der Stoffeigenschaften des Mischungsprodukts ohne dessen Analyse möglich sein.⁴

sionslosen Fehlerquadrat in Gleichung 3.8 muss durch eine Gewichtung bezüglich ihres Anteils in der Ersatzmischung vorgenommen werden.

⁴**Anmerkung:** Dazu stellt die Endpunktdosierung in Raffinerien eine mögliche Anwendung dar.

Literaturverzeichnis

- [1] AUTORENKOLLEKTIV
Öl hält Spitzenstellung im deutschen Energiemarkt
Erdöl Erdgas Kohle, 127. Jg. 2011, Heft 9
- [2] EICHLSEDER, H.; KLÜTING, M.; PIOCK, W. F.:
Grundlagen und Technologien des Ottomotors
Springer, Wien, 2008
- [3] RUF, H.:
Kleine Technologie des Erdöls, 2. neubearbeitete Auflage
Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, 1963
- [4] WINNACKER, K.; KÜCHLER, L.:
Chemische Technologie – Band 3: Organische Technologie I
Carl Hanser Verlag, München, 1959
- [5] FEDTKE, M.; PRITZKOW, W.; ZIMMERMANN, G.:
Technische organische Chemie: Grundstoffe, Zwischenprodukte, Finalprodukte, Polymere
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1992; ISBN 3-342-00420-7
- [6] GARY, J. H.; HANDWERK, G. E.:
Petroleum Refining – Technology and Economics
Marcel Dekker, Inc., New York · Basel, 2005; ISBN 0-8247-0482-7
- [7] MCCAIN, W. D.:
The properties of petroleum fluids
PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1990; ISBN 0-87814-335-1

- [8] NELSON, W. L.:
Petroleum Refinery Engineering
McGraw-Hill Book Company, 1949
- [9] PUTSCHER, R. E.:
Isolation of Olefins from Bradford Crude Oil
Analytical Chemistry, Volume 24, No. 10, October 1952, 1551-1558
- [10] HOERING, T. C.:
Olefinic Hydrocarbons from Bradford, Pennsylvania, Crude Oil
Chemical Geology, 20 (1977) 1-8
- [11] FROLOV, E. B.; SMIRNOV, M. B.:
Higher Unsaturated Hydrocarbons in Crude Oils
Petrol. Chem. U.S.S.R. Vol. 30, No. 1, 34-45, 1990
- [12] FROLOV, E. B.; SMIRNOV, M. B.:
Unsaturated hydrocarbons in crude oils
Org. Geochem. Vol. 21, No. 2, 189-208, 1994
- [13] FROLOV, E. B.:
Alkene/alkane correlations within olefin-containing Paleozoic crude oils from Oklahoma and Texas
Org. Geochem. Vol. 23, No. 5, 447-450, 1995
- [14] FROLOV, E. B.; MELIKHOV, V. A.; SMIRNOV, M. B.:
Radiolytic nature of n-alkene/n-alkane distributions in Russian Precambrian and Palaeozoic oils
Org. Geochem. Vol. 24, No. 10/11, 1061-1064, 1996
- [15] CURIALE, J. A.; FROLOV, E. B.:
Occurrence and origin of olefins in crude oils. A critical review
Org. Geochem. Vol. 29, No. 1-3, 397-408, 1998
- [16] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY
NIST Chemistry WebBook – NIST Standard Reference Database Number 69
<http://webbook.nist.gov/chemistry/> – Zugriff am 13.03.2012
- [17] ALFKE, G.; IRION, W. W.; NEUWIRTH, O. S.:
Oil Refining
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012, Wiley-VCH
Weinheim

- [18] WOLLRAB, A.:
Organische Chemie
Springer, Berlin, 2009; ISBN 978-3-642-00780-4
- [19] RIAZI, M. R.:
Characterization and Properties of Petroleum Fractions
ASTM – American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, Philadelphia 2005; ISBN 0-8031-3361-8
- [20] AUTORENKOLLEKTIV
Reaxys®
Elsevier Properties SA, 2011
- [21] GOATES, J. R.; OTT, J. B.; MOELLMER, J. F.; FARRELL, D. W.:
(Solid + liquid) phase equilibria in n-hexane + cyclohexane and benzene + p-xylene
J. Chem. Thermodynamics 11 (1979) 709-711
- [22] CHANG, N.; GU, Z.-Y.; YAN, X.-P.:
Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanocrystal Coated Capillary for Molecular Sieving of Branched Alkanes from Linear Alkanes along with High-Resolution Chromatographic Separation of Linear Alkanes
J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 13645-13647
- [23] RAMOS-ESTRADA, M.; IGLESIAS-SILVA, G. A.; HALL, K. R.:
Experimental measurements and prediction of liquid densities for n-alkane mixtures
J. Chem. Thermodynamics 38 (2006) 337-347
- [24] WILLIAMS, D. H.; O'BRIEN, D. P.; BARDSLEY, B.:
Enthalpy/Entropy Compensation as a Competition between Dynamics and Bonding: The Relevance to Melting of Crystals and Biological Aggregates
J. Am. Chem. Soc. **2001**, *123*, 737-738
- [25] MANN, G.; MÜHLSTÄDT, M.; BRABAND, J.; DÖRING, E.:
Konformation und physikalische Daten von Alkanen und Cyclanen-II – Einfach und zweifach verzweigte Alkane
Tetrahedron 1967, Vol. 23, 3393-3401
- [26] BENNETT, J. E.; BROWN, D. M.; MILE, B.:
Studies by Electron Spin Resonance of the Reactions of Alkylperoxy Radicals
Transactions of the Faraday Society, 66, 1970, 386-396

- [27] BROWN, G. N., JR.; ZIEGLER, W. T.:
Temperature Dependence of Excess Thermodynamic Properties of Ethanol + n-Heptane and 2-Propanol + n-Heptane Solutions
Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 24, No. 4, 1979, 319-330
- [28] TU, C.-H.; HSIAN, H.-Y.; CHOU, Y.-T.; WANG, W.F.:
Vapor-Liquid Equilibria of Methanol, Ethanol, Propan-2-ol, and 2-Methylpropan-2-ol with a Five-Component Hydrocarbon Mixture at 101.3 kPa
Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 15, No. 4, 1970, 514-517
- [29] BOORD, C. E.; HENNE, A. L.; GREENLEE, K. W.; PERILSTEIN, W. L.; DERFER, J. M.:
The Grignard Reagent in Hydrocarbon Synthesis
Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 41, No. 3, 1949, 609-616
- [30] EDGAR, G.; CALINGAERT, G.; MARKER, R. E.:
The Preparation and Properties of the Isomeric Heptanes. Part I. Preparation
J. Am. Chem. Soc. **1929**, 51, 1483-1491
- [31] SMITTENBERG, J.; HOOG, H.; HENKES, R. A.:
Freezing Points of a Number of Pure Hydrocarbons of the Gasoline Boiling Range and of Some of their Binary Mixtures
J. Am. Chem. Soc. **1938**, 60, 17-22
- [32] FINKE, H. L.; MESSERLY, J. F.; DOUSLIN, D. R.:
Low-temperature thermal quantities for five alkyl-substituted pentanes
J. Chem. Thermodynamics **1976**, 8, 965-983
- [33] CIUBOTARIU, D.; MEDELEANU, M.; VLAIA, V.; OLARIU, T.; CIUBOTARIU, C.; DRAGOS, D.; CORINA, S.:
Molecular van der Waals Space and Topological Indices from the Distance Matrix
Molecules **2004**, 9, 1053-1078
- [34] ABATE, L.; BADEA, E.; BLANCO, I.; DELLA GATTA, G.:
Heat Capacities and Enthalpies of Solid-Solid Transitions and Fusion of a Series of Eleven Primary Alkylamides by Differential Scanning Calorimetry
J. Chem. Eng. Data **2008**, 53, 959-965

- [35] MANN, G.:
*Konformation und physikalische Daten von Alkanen und Cyclanen-I –
Über lineare Beziehungen zwischen der Konformation und den physi-
kalischen Daten isomerer Kohlenwasserstoffe*
Tetrahedron 1967, Vol. 23, 3375-3392
- [36] FINKE, H. L.; MESSERLY, J. F.:
*3-Methylpentane and 3-methylheptane: Low-temperature thermodyna-
mic properties*
J. Chem. Thermodynamics **1973**, 5, 247-257
- [37] FORZIATI, A. F.; GLASGOW, A. R., JR.; WILLINGHAM, C. B.; ROS-
SINI, F. D.:
*Purification and properties of 29 paraffin, 4 alkylcyclopentane, 10 al-
kylcyclohexane, and 8 alkylbenzene hydrocarbons*
*Journal of Research of the National Bureau of Standards (United
States)*, Volume 36, 1946, 129-136
- [38] BULLOT, J.; GAUTHIER, M.:
*On the Ionization Potential of a Solute Molecule in Hydrocarbon Solu-
tions: Effect of Temperature and Phase*
Chemical Physics Letter, Volume 40, Number 3, 402-406
- [39] JOHNSON, M. G.; SATO, H.; WILLIAMSON, A. G.; EUBANK, P. T.:
*Enthalpies for Ethylbenzene, Isooctane, and Ethylcyclohexane in the
Fluid State*
J. Chem. Eng. Data **1990**, 35, 101-107
- [40] PLANTIER, F.; DARIDON, J. L.:
*Speed of Sound of 2-Methylpentane, 2,3-Dimethylpentane, and 2,2,4-
Trimethylpentane from (293.15 to 373.15) K and up to 150 MPa*
J. Chem. Eng. Data **2005**, 50, 2077-2081
- [41] STREIFF, A. J.; MURPHY, E. T.; SEDLACK, V. A.; WILLINGHAM,
C. B.; ROSSINI, F. D.:
*Purification, purity, and freezing points of 7 heptanes, 16 octanes,
6 pentenes, cyclopentene, and 7 C₉H₁₂ alkyl-benzenes of the API-
Standard and API-NBS series*
*Journal of Research of the National Bureau of Standards (United
States)*, Volume 37, 1946, 331-378
- [42] SEYER, WM. F.; BENNETT, R. B.; WILLIAMS, F. C.:
The Density and Transition Points of Solid Hexamethylethane
J. Am. Chem. Soc. **1949**, 71, 3447-3451

- [43] GMEHLING, J.; ONKEN, U.:
Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection – Aqueous-Organic Systems
DECHEMA Chemistry Data Series Vol. I, Part 1
- [44] EUROPÄISCHE UNION
Richtlinie 2009/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates
Amtsblatt der Europäischen Union, 2009
- [45] COLLIN, G.; HÖKE, H.:
Quinoline and Isoquinoline
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH
Weinheim
- [46] BACHMAYER, F.: (HERAUSGEBER)
Erdöl und Erdgas in Österreich
Naturhistorisches Museum Wien und F. Berger, Horn, Wien, 1980;
ISBN 3-85028-071-3
- [47] WATSON, K. M.; NELSON, E. F.:
*Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties
of Petroleum Fractions*
Ind. Eng. Chem., **1933**, 27, 880-887
- [48] VLUGTER, J. C.; WATERMAN, H. I.; VAN WESTEN, H. A.:
*Improved Methods of Examining Mineral Oils, Especially the High Boi-
ling Components*
J. Inst. Petr. 21, 661 (1935)
- [49] AUTORENKOLLEKTIV
Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 7 Stoffwerte
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1986; ISBN 3-527-26208-3
- [50] ASTM INTERNATIONAL
*ASTM D 2887 – Standard Test Method for Boiling Range Distribution
of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*
ASTM Standards Worldwide, Volume 05.01, Section Five Petroleum
Products, Lubricants and Fossil Fuels, 2010
- [51] FAHIM, M. A.; AL-SAHAF, T. A.; ELKILANI, A. S.:
Fundamentals of Petroleum Refining
ELSEVIER, 2010; ISBN 978-0-444-52785-1

- [52] ASTM INTERNATIONAL
ASTM D 86 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure
ASTM Standards Worldwide, Volume 05.01, Section Five Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, 2010
- [53] ASTM INTERNATIONAL
ASTM D 1160 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM Standards Worldwide, Volume 05.01, Section Five Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, 2010
- [54] KAES, G. L.:
Refinery Process Modeling – A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes (Using Commercial Simulators)
The Athens Printing Company, Athens, Georgia, 2000; ISBN 0-9679274-0-4
- [55] ASTM INTERNATIONAL
ASTM D 2892 – Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)
ASTM Standards Worldwide, Volume 05.01, Section Five Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, 2010
- [56] KBC PROFIMATICS, ADVANCED TECHNOLOGIES PLC
Standard Oil Manager
Petro-SIM[®]User Guide
- [57] DAUBERT, T. E.:
Petroleum fraction distillation interconversions
Hydrocarbon Processing, September 1994, 75-78
- [58] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API)
Technical Data Book – Petroleum Refining, Volume 1
American Petroleum Institute (API), Washington, DC
- [59] AUTORENKOLLEKTIV
Chemical Thermodynamics for Industry
Royal Society of Chemistry 2004; ISBN 0-85404-591-0
- [60] PITZER, K. S.:
Thermodynamics
Third Edition, McGraw-Hill, New York, 1995; ISBN 0-07-050221-8

- [61] LEE, B. I.; KESLER, M. G.:
A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States
AIChE Journal (Vol. 21, No. 3) 510-527
- [62] SUN, L.-Y.; CHANG, X.-W.; ZHANG, Y.-M.; LI, J.; LI, Q.-S.:
Reducing Energy Consumption and CO₂ Emissions in Thermally Coupled Azeotropic Distillation
Chem. Eng. Technol. **2010**, 33, No. 3, 395–404
- [63] SIM, W. J.; DAUBERT, T. E.:
Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Undefined Mixtures
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **1980**, 19, 386-393
- [64] HURON, M. J.; VIDAL, J.:
New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures
Fluid Phase Equilibria, 3 (1979) 255-271
- [65] WONG, D. S. H.; SANDLER, S. I.:
A Theoretically Correct Equations Mixing Rule for Cubic of State
AIChE Journal (Vol. 38, No. 5) 671-680
- [66] FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.:
vapor-liquid equilibria using UNIFAC – a group-contribution method
ELSEVIER, 1977; ISBN 0-444-41621-8
- [67] HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J.:
PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC
Fluid Phase Equilibria, 70 (1991) 251-265
- [68] WEI, Y. S.; SADUS, R. J.:
Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria
AIChE Journal (Vol. 46, No. 1) 169-196
- [69] SANDLER, S. I.:
Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations
Marcel Dekker, New York, 1994; ISBN 0-8247-9130-4
- [70] WALAS, S. M.:
Phase Equilibria in Chemical Engineering
Butterworths, Stoneham, 1985; ISBN 0-409-95162-5

- [71] REDLICH, O.; KWONG, J. N. S.:
On the Thermodynamics of Solutions. V An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions
Chem. Rev., **1949**, *44* (1), 233–244
- [72] SOAVE, G.:
Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state
Chemical Engineering Science, 1972, Vol. 27, 1197-1203
- [73] PENG, D.; ROBINSON, D. B.:
A New Two-Constant Equation of State
Ind. Eng. Chem., Fundam., Vol. 15, No. 1, 1976, 59-64
- [74] WEI, Y. S.:
Prediction of the Fluid Phase Equilibria of Binary and Ternary Mixtures
Dissertation, Centre for Molecular Simulation, Swinburne University of Technology, 1999
- [75] WANG, J.-L.:
Global Phase Diagrams and Critical Phenomena of Binary Mixtures
Dissertation, Centre for Molecular Simulation, Swinburne University of Technology, 2003
- [76] CHAO, K. C.; SEADER, J. D.:
A General Correlation of Vapor-Liquid Equilibria in Hydrocarbon Mixtures
AIChE Journal (Vol. 7, No. 4) 598-605
- [77] VAN DER WAALS, J. D.:
Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand
Dissertation, Universität Leiden, 1873
- [78] GMEHLING, J.; KOLBE, B.:
Thermodynamik
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992; ISBN 3-527-28547-4
- [79] ASPEN TECHNOLOGY, INC.:
Petroleum Assays and Pseudocomponents
Aspen Plus 11.1 User Guide
- [80] ASPEN TECHNOLOGY, INC.:
User Guide
Aspen HYSYS User Guide

- [81] HONEYWELL
Oil Manager
UniSim[®]Design, Simulation Basis – Reference Guide, 4-51, Honeywell,
March 2008
- [82] AUTORENKOLLEKTIV
PRO/II Component and Thermophysical Properties – Reference Manual
Simulation Sciences Inc., 1994
- [83] MAIR-ZELENKA, P.; WALLEK, T.; HUEMER, H.:
Validierung eines statistischen Ansatzes zur thermodynamischen Beschreibung von Stoffgemischen anhand realer Komponenten
Tagungsband - Zusammenfassung der Vorträge und Posterpräsentationen zum 6. Minisymposium der Verfahrenstechnik an der BOKU Wien; 24./25. Juni 2010, 1. Auflage (ISBN: 978-3-900962-88-3), S. 57 (204) - 62 (209)
- [84] KATZ, D. L.; BROWN, G. G.:
Vapor Pressure and Vaporization of Petroleum Fractions
Ind. Eng. Chem., **1933**, 25 (12), 1373-1384
- [85] HARIU, O. H.; SAGE, R. C.:
Crude Split Figured by Computer
Hydrocarbon Processing, 48(4), 143
- [86] DIALER, K.; ONKEN, U.; LESCHONSKI, K.:
Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik
Sonderdruck aus Winnacker/Küchler, Chemische Technologie, Band 1, München (1984), Hanser, Wien (1986)
- [87] VIDAL, J.:
Thermodynamics – Applications in Chemical Engineering and the Petroleum Industry
Éditions TECHNIP, Paris 2003; ISBN 2-7108-0800-5
- [88] RIAZI, M. R.; AL-OTAIBI, G. N.:
Estimation of viscosity of liquid hydrocarbon systems
Fuel 80 (2001) 27-32
- [89] PEDERSEN, K. S.; FREDENSLUND, A.; CHRISTENSEN, P. L.; THOMASSEN, P.:
Viscosity of crude oils
Chemical Engineering Science Vol. 39, No. 6, 1011-1016, 1984

- [90] RIAZI, M. R.; MAHDI, K. A.; ALQALLAF, M.:
Generalized Correlation for the Viscosity of Hydrocarbons Based on Corresponding States Principles and Molar Refraction
J. Chem. Eng. Data **2005**, *50*, 1-5
- [91] DARWISH, E.; AL-SAHHAHAF, T. A.; FAHIM, M. A.:
Prediction of the surface tension of petroleum cuts using a modified UNIFAC group contribution method
Fluid Phase Equilibria, 105 (1995) 229-239
- [92] MIQUEL, J.; CASTELLS, F.:
Easy characterization of petroleum fractions, Part 1
Hydrocarbon Processing, December 1993, 101-105
- [93] MIQUEL, J.; CASTELLS, F.:
Easy characterization of petroleum fractions, Part 2
Hydrocarbon Processing, January 1994, 99-103
- [94] BARTSCH, H.-J.:
Taschenbuch Mathematischer Formeln – 21. Auflage
Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag München, 2007; ISBN 978-3-446-40895-1
- [95] EDMISTER, W. C.:
Applied Hydrocarbon Thermodynamics – Volume 1, Chapter 12: Equilibrium Flash Vaporization Correlations for Petroleum Fractions
Gulf Publishing Company, Houston, Texas
- [96] FREYDANK, H.; LEMPE, D.; KÄMPFE, H.:
Charakterisierung von Erdölen durch Pseudokomponenten
Chem. Techn., 40. Jg., Heft 6, Juni 1988
- [97] ASTM INTERNATIONAL
ASTM D 1298 – Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM Standards Worldwide, Volume 05.01, Section Five Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, 2010
- [98] AUTORENKOLLEKTIV
Petroleum Technology – Volume 1
John Wiley & Sons, Inc., 2007; ISBN 978-0-470-13402-3

- [99] RIAZI, M. R.; DAUBERT, T. E.:
Improved Characterization of Wide Boiling Range Undefined Petroleum Fractions
Ind. Eng. Chem. Res. **1987**, 26, 629-632
- [100] SCHNEIDER, D. F.:
Select the Right Hydrocarbon Molecular Weight Correlation
Report - Stratus Engineering, Inc.; League City, Texas
- [101] RIAZI, M. R.; DAUBERT, T. E.:
Simplify property predictions
Hydrocarbon Processing, March 1980, 115-116
- [102] KESLER, M. G.; LEE, B. I.:
Improve prediction of enthalpy of fractions
Hydrocarbon Processing, March 1976, 153-158
- [103] HUANG, P. K.; DAUBERT, T. E.:
Prediction of the Enthalpy of Petroleum Fractions. The Pseudocomponent Method
Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., Vol. 13, No. 4, 1974
- [104] RIAZI, M. R.; DAUBERT, T. E.:
Characterization Parameters for Petroleum Fractions
Ind. Eng. Chem. Res. **1987**, 26, 755-759
- [105] TWU, C. H.:
An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids
Fluid Phase Equilibria, 16 (1984) 137-150
- [106] RIAZI, M. R.; AL-ADWANI, H. A.; BISHARA, A.:
The impact of characterization methods on properties of reservoir fluids and crude oils: options and restrictions
Journal of Petroleum Science and Engineering 42 (2004) 195-207
- [107] ALADWANI, H. A.; RIAZI, M. R.:
Some Guidelines for Choosing a Characterization Method for Petroleum Fractions in Process Simulators
Trans IChemE, Part A, February 2005; Chemical Engineering Research and Design, 83(A2): 160-166

- [108] EDMISTER, W. C.:
Applied Hydrocarbon Thermodynamics – Volume 1, Chapter 4: Compressibility Factors and Equations of State
Gulf Publishing Company, Houston, Texas
- [109] KORSTEN, H.:
Internally Consistent Prediction of Vapor Pressure and Related Properties
Ind. Eng. Chem. Res. **2000**, *39*, 813-820
- [110] MERTLITZ, V.:
Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte
Dissertation, Technische Universität Graz, 2010
- [111] WATSON, K. M.; NELSON, E. F.; MURPHY, G. B.:
Characterization of Petroleum Fractions
Ind. Eng. Chem., **1935**, *27* (12), 1460-1464
- [112] WAUQUIER, J.-P.:
Petroleum Refining, Vol. 1, Crude Oil – Petroleum Products – Process Flowsheets
Éditions TECHNIP, Paris 1995; ISBN 2-7108-0685-1
- [113] ASTM INTERNATIONAL
ASTM D 323 – Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method)
ASTM Standards Worldwide, Volume 05.01, Section Five Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, 2010
- [114] ASTM INTERNATIONAL
ASTM D 976 – Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels
ASTM Standards Worldwide, Volume 05.01, Section Five Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, 2010
- [115] NICHITA, D. V.; LEBOVICI, C. F.:
An analytical consistent pseudo-component delumping procedure for equations of state with non-zero binary interaction parameters
Fluid Phase Equilibria, *245* (2006) 71-82
- [116] LEBOVICI, C. F.:
A Consistent Procedure for the Estimation of Properties Associated to Lumped Systems
Fluid Phase Equilibria, *87* (1993) 189-197

- [117] LEIBOVICI, C. F.; STENBY, E. H.; KNUDSEN, K.:
A Consistent Procedure for Pseudo-Component Delumping
Fluid Phase Equilibria, 117 (1996) 225-232
- [118] NICHITA, D. V.; BROSETA, D.; LEIBOVICI, C. F.:
Consistent delumping of multiphase flash results
Computers and Chemical Engineering 30 (2006) 1026-1037
- [119] NICHITA, D. V.; BROSETA, D.; LEIBOVICI, C. F.:
Reservoir fluid applications of a pseudo-component delumping new analytical procedure
Journal of Petroleum Science and Engineering 59 (2007) 59-72
- [120] LIN, B.; LEIBOVICI, C. F.; JØRGENSEN, S. B.:
Optimal component lumping: Problem formulation and solution techniques
Computers and Chemical Engineering 32 (2008) 1167-1172
- [121] RIAZI, M. R.; DAUBERT, T. E.:
Prediction of Molecular-Type Analysis of Petroleum Fractions and Coal Liquids
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **1986**, 25, 1009-1015
- [122] RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF, T. A.:
Physical Properties of n-Alkanes and n-Alkylhydrocarbons: Application to Petroleum Mixtures
Ind. Eng. Chem. Res. **1995**, 34, 4145-4148
- [123] RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF, T. A.:
Physical Properties of Heavy Petroleum Fractions and Crude Oils
Fluid Phase Equilibria, 117 (1996) 217-224
- [124] RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF, T. A.; AL-SHAMMARI, M. A.:
A generalized method for estimation of critical constants
Fluid Phase Equilibria, 147 (1998) 1-6
- [125] RIAZI, M. R.; ROOMI, Y. A.:
Use of the Refractive Index in the Estimation of Thermophysical Properties of Hydrocarbons and Petroleum Mixtures
Ind. Eng. Chem. Res. **2001**, 40, 1975-1984
- [126] RIAZI, M. R.; DAUBERT, T. E.:
Prediction of the Composition of Petroleum Fractions
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **1980**, 19, 289-294

- [127] RIAZI, M. R.; VERA, J. H.:
Method to Calculate the Solubilities of Light Gases in Petroleum and Coal Liquid Fractions on the Basis of Their P/N/A Composition
 Ind. Eng. Chem. Res. **2005**, *44*, 186-192
- [128] RAMMERSTORFER, E.; HUEMER, H.:
Non-traditional characterization of petroleum mixtures
 Bericht am ehemaligen Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik (2007), Technische Universität Graz
- [129] RÄTZSCH, M. T.; KEHLEN, H.:
Kontinuierliche Thermodynamik von Vielstoffgemischen
 Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR, Jahrgang 1982, Nr. 13/N
- [130] RÄTZSCH, M. T.; KEHLEN, H.:
Continuous Thermodynamics of complex mixtures
 Fluid Phase Equilibria, 14 (1983) 225-234
- [131] PRAUSNITZ, J. M.:
Phase Equilibria for complex Fluid Mixtures
 Fluid Phase Equilibria, 14 (1983) 1-18
- [132] COTTERMAN, R. L.; BENDER, R.; PRAUSNITZ, J. M.:
Phase Equilibria for Mixtures Containing Very Many Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design
 Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, 24, 194-203
- [133] KEHLEN, H.; RÄTZSCH, M. T.; BERGMANN, J.:
Continuous Thermodynamics of Multicomponent Systems
 AIChE Journal (Vol. 31, No. 7) 1136-1148
- [134] RÄTZSCH, M. T.; KEHLEN, H.; SCHUMANN, J.:
Computer Simulation of complex Multicomponent Hydrocarbon Distillation by Continuous Thermodynamics
 Fluid Phase Equilibria, 51 (1989) 133-146
- [135] KEHLEN, H.; RÄTZSCH, M. T.:
Complex Multicomponent Distillation Calculations by Continuous Thermodynamics
 Chemical Engineering Science, Vol. 42, No. 2, pp. 221-232, 1987

- [136] KOKAL, S. L.; SAYEGH, S. G.; GEORGE, A. E.:
Phase Equilibria of Crude Oils Using the Continuous Thermodynamics Approach
The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 71, February, 1993
- [137] PARK, J.; KIM, H.:
Continuous Thermodynamics of Phase Equilibria using the Beta Distribution Function and an Equation of State
Korean J. of Chem. Eng. 10(2), 71-77 (1993)
- [138] KEHLEN, H.; BROWARZIK, D.:
Kontinuierliche Thermodynamik - ein Weg zur Behandlung komplexer Vielstoffgemische
Chem.-Ing.-Tech. 66 (1994) Nr. 10, S. 1346-1350
- [139] MANAFI, H.; MANSOORI, G. A.; GHOTBI, S.:
Phase behavior prediction of petroleum fluids with minimum characterization data
Journal of Petroleum Science and Engineering 22 (1999) 67-93
- [140] VAKILI-NEZHAAD, G. R.; MODARRESS, H.; MANSOORI, G. A.:
Continuous thermodynamics of petroleum fluids fractions
Chemical Engineering and Processing 40 (2001) 431-435
- [141] RIAZI, M. R.:
Distribution Model for Properties of Hydrocarbon-Plus Fractions
Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 1731-1735
- [142] RIAZI, M. R.:
A Continuous Model for C_{7+} Fraction Characterization of Petroleum Fluids
Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 4299-4307
- [143] SANCHEZ, S.; ANCHEYTA, J.; MCCAFFREY, W. C.:
Comparison of Probability Distribution Functions for Fitting Distillation Curves of Petroleum
Energy and Fuels 2007, 21, 2955-2963
- [144] BRIESEN, H.; MARQUARDT, W.:
Adaptive model reduction and simulation of thermal cracking of multi-component hydrocarbon mixtures
Computers and Chemical Engineering 24 (2000) 1287-1292

- [145] BRIESEN, H.; MARQUARDT, W.:
An Adaptive Multigrid Method for Steady-State Simulation of Petroleum Mixture Separation Processes
Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 2334-2348
- [146] BRIESEN, H.; MARQUARDT, W.:
Adaptive multigrid solution strategy for the dynamic simulation of petroleum mixture processes
Computers and Chemical Engineering 29 (2004) 139-148
- [147] BRIESEN, H.; MARQUARDT, W.:
New Approach to Refinery Process Simulation with Adaptive Composition Representation
AIChE Journal (Vol. 50, No. 3) 633-645
- [148] BOWMAN, J. R.:
Distillation of an Indefinite Number of Components
Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 41, No. 9, 2004-2007
- [149] HU, S.; ZHU, X. X.:
A general framework for incorporating molecular modelling into overall refinery optimisation
Applied Thermal Engineering 21 (2001) 1331-1348
- [150] HU, S.; TOWLER, G.; ZHU, X. X.:
Combine Molecular Modeling with Optimization to Stretch Refinery Operation
Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 825-841
- [151] DE LA PAZ ZAVALA, C.; RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ, J. E.; VARGAS-VILLAMIL, F. D.:
An Algorithm for Pseudocompound Delumping and Lumping into Homologous Groups
Petroleum Science and Technology, Vol. 22, Nos. 1 & 2, 45-60, 2004
- [152] AYE, M. M. S.; ZHANG, N.:
A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information
Chemical Engineering Science 60 (2005) 6702-6717
- [153] YAN, L.; ZHANG, X.; ZHANG, S.:
The Study of Molecular Modeling for Heavy Oil Thermal Cracking
Chem. Eng. Technol. 2007, 30, No. 9, 1166-1175

- [154] GOMEZ-PRADO, J.; ZHANG, N.; THEODOROPOULOS, C.:
Characterisation of heavy petroleum fractions using modified molecular-type homologous series (MTHS) representation
Energy 33 (2008) 974-987
- [155] CLEMENTS, L. D.:
Blending Rules for Formulating Biodiesel Fuel
http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19960101_gen-277.pdf
- [156] WU, Y.; ZHANG, N.:
Molecular Management of Gasoline Streams
Chemical Engineering Transactions 18 (2009) 749-754
- [157] WU, Y.; ZHANG, N.:
Molecular Characterization of Gasoline and Diesel Streams
Ind. Eng. Chem. Res. **2010**, 49, 12773-12782
- [158] RESASCO, D. E.; CROSSLEY, S.:
Molecular Engineering Approach in the Selection of Catalytic Strategies for Upgrading of Biofuels
AIChE Journal (Vol. 55, No. 5) 1082-1089
- [159] AHMAD, M. I.; ZHANG, N.; JOBSON, M.:
Molecular components-based representation of petroleum fractions
Chem Eng Res Des (2010), article in press
- [160] AHMAD, M. I.; ZHANG, N.; JOBSON, M.:
Integrated design of diesel hydrotreating processes
Chem Eng Res Des (2010), article in press
- [161] HECHT, G.; KAISER, J.; WEBER, K.:
Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffkomplexbgemischen durch Repräsentativkomponenten
Chem. Techn., 37. Jg., Heft 3, März 1985, 116
- [162] ECKERT, E.:
Non-traditional characterization of petroleum mixtures in terms of selected components
Collect. Czech. Chem. Commun. (Vol. 64) (1999)
- [163] SAWISTOWSKI, H.; SMITH, W.:
Mass Transfer Process Calculations
Wiley, New York, 1963

- [164] ECKERT, E.:
Do We Need Pseudocomponents?
Chem. Listy 95, 368-373 (2001) (in Tschechisch)
- [165] ECKERT, E.; VANĚK, T.:
Simulation of separation columns using substitute mixtures
30th Conference SSCHE, Proceedings on CD ROM, Tatranské Matliare (SK), 26-30 May, 2003
- [166] TAYLOR, D. L.; EDMISTER, W. C.:
Solutions for Distillation Processes Treating Petroleum Fractions
AIChE Journal (Vol. 17, No. 6) 1324-1329
- [167] BA, A.; ECKERT, E.; VANĚK, T.:
Procedures for the Selection of Real Components to Characterize Petroleum Mixtures
Chemical Papers 57 (1) 53-62 (2003)
- [168] RŮŽIČKA, V.; FRÝDOVÁ, R.; NOVÁK, J.:
Liquid-Liquid Equilibrium in Methanol + Gasoline Blends
Fluid Phase Equilibria, 32 (1986) 27-47
- [169] BĚLOHLAV, Z.; ZÁMOSTNÝ, P.; HERINK, T.; ECKERT, E.; VANĚK, T.:
A Novel Approach for the Prediction of Hydrocarbon Thermal Cracking Product Yields from the Substitute Feedstock Composition
Chem. Eng. Technol. 2005, 28, No. 10
- [170] ECKERT, E.; VANĚK, T.:
New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes
Computers and Chemical Engineering 30 (2005) 343-356
- [171] ECKERT, E.; VANĚK, T.:
Extended Utilization of the Characterization of Petroleum Mixtures Based on Real Components
Chemical Papers 59 (6a) 428-433 (2005)
- [172] ECKERT, E.; BĚLOHLAV, Z.; VANĚK, T.; ZÁMOSTNÝ, P.; HERINK, T.:
ANN modelling of pyrolysis utilising the characterisation of atmospheric gas based on incomplete data
Chemical Engineering Science 62 (2007) 5021-5025

- [173] ECKERT, E.; VANĚK, T.:
Mathematical modelling of selected characterisation procedures for oil fractions
Chemical Papers 62 (1) 26-33 (2008)
- [174] GREENFIELD, M. L.; LAVOIE, G. A.; SMITH, C. S.; CURTIS, E. W.
Macroscopic Model of the D86 Fuel Volatility Procedure
SAE paper 982724, Warrendale, USA: SAE International
- [175] ECKERT, E.; VANĚK, T.:
Improvements in the selection of real components forming a substitute mixture for petroleum fractions
Chemical Papers 63 (4) 399-405 (2009)
- [176] ALBAHRI, T. A.:
Simulation of light petroleum fractions
Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004, 49 (1), 327-328
- [177] ALBAHRI, T. A.:
Molecularly Explicit Characterization Model (MECM) for Light Petroleum Fractions
Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 9286-9298
- [178] ALBAHRI, T. A.:
Enhanced method for predicting the properties of petroleum fractions
Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004, 49 (2), 925-926
- [179] ALBAHRI, T. A.:
Enhanced method for predicting the properties of light petroleum fractions
Fuel 85 (2006) 748-754
- [180] GUANGYING, G.; XIANLIANG, Q.; BIN, J.; XINGANG, L.:
Simulation of quench system of ethylene plant using real components
Chemical Engineering Research and Design 86 (2008) 1049-1052
- [181] AUTORENKOLLEKTIV
PRO/II Component and Thermophysical Properties Reference Manual
Simulation Sciences Inc., 1994
- [182] CAJANDER, B. C.; HIPKIN, H. G.; LENOIR, J. M.:
Prediction of Equilibrium Ratios from Nomograms of Improved Accuracy
J. Chem. Eng. Data, **1960**, 5 (3), 251-259

- [183] AUTORENKOLLEKTIV
PRO/II Component and Thermodynamic Data Input Manual – Volume I: Component Data
Simulation Sciences Inc., 2001
- [184] CUELLAR, F. D. R.; LE ROUX, G. A. C.:
A Method of Representation of Petroleum by a Real Components Substitute Mixture
Computer Aided Chemical Engineering, Vol. 27, Issue C, 2009, 345-350
- [185] LOJKÁSEK, M.; RŮŽIČKA, V.:
Solubility of water in blends of gasoline, methanol and a solubilizer
Fluid Phase Equilibria, 71 (1992) 113-123
- [186] SPENDLEY, W.; HEXT, G. R.; HIMSWORTH, F. R.:
Sequential Application of Simplex Designs in Optimisation and Evolutionary Operation
Technometrics, Vol. 4, No. 4 (Nov., 1962), 441-461
- [187] NELDER, J. A.; MEAD, R.:
A simplex method for function minimization
The Computer Journal (1965) 7 (4): 308-313
- [188] HOFFMANN, U.; HOFMANN, H.:
Einführung in die Optimierung
Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1971; ISBN 3-527-25340-8
- [189] LENZE, B.:
Basiswissen Angewandte Mathematik
W3L GmbH, 2007; ISBN 978-3-937137-82-7
- [190] AUTORENKOLLEKTIV
Thieme RÖMPP Online – Stichwortsuche 'opak'
Online am 03.11.2011
- [191] ALTGELT, K. H.; BODUSZYNSKI, M. M.:
Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions
CRC Press, 1994; ISBN 0-8247-8946-6
- [192] MIRANTE, F. I. C.; COUTINHO, J. A. P.:
Cloud point prediction of fuels and fuel blends
Fluid Phase Equilibria, 180 (2001) 247-255

- [193] LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J. M.:
Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures
AIChE Journal (Vol. 42, No. 1) 239-248
- [194] PFENNIG, A.:
Thermodynamik der Gemische
Springer, Berlin, 2004; ISBN 3-540-02776-9
- [195] REITER, A.:
Thermodynamische Validierung der Charakterisierung von Vielstoffgemischen auf Basis realer Komponenten
Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2012
- [196] FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M.:
Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures
AIChE Journal (Vol. 21, No. 6) 1086-1099
- [197] WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.:
A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞
Ind. Eng. Chem. Res. **1987**, 26, 1372-1381
- [198] GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M.:
A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties
Ind. Eng. Chem. Res. **1993**, 32, 178-193
- [199] RACKETT, H. G.:
Equation of State for Saturated Liquids
Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 15, No. 4, 1970, 514-517
- [200] RACKETT, H. G.:
Calculation of the Bubble-Point Volumes of Hydrocarbon Mixtures
Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 16, No. 3, 1971, 308-310
- [201] CHUEH, P. L.; PRAUSNITZ, J. M.:
Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures. Vapor-Phase Fugacity Coefficients in Nonpolar and Quantum-Gas Mixtures
Ind. Eng. Chem., Fundam., Vol. 6, No. 4, 1967, 492-498

- [202] VEERANNA, D.; RIHANI, D. N.:
Review of Density Estimation of Saturated Liquid Mixtures
J. Chem. Eng. Data **1980**, *25*, 267–271
- [203] POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P.:
The Properties of Gases and Liquids
McGraw-Hill, 2001; ISBN 0-07-011682-2
- [204] YAMADA, T.; GUNN, R. D.:
Saturated Liquid Molar Volumes. The Rackett Equation
Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 18, No. 2, 1973, 234-236
- [205] SPENCER, C. F.; DANNER, P. D.:
Prediction of Bubble-Point Density of Mixtures
Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 18, No. 2, 1973, 230-234
- [206] LI, C. C.:
Critical Temperature Estimation for Simple Mixtures
The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 49, October, 1971
- [207] VAN NES, K.; VAN WESTEN, H. A.:
Aspects of the constitution of mineral oils
ELSEVIER, 1951
- [208] FARRELL, J. T.; CERNANSKY, N. P.; DRYER, F. L.; FRIEND, D. G.; HERGART, C. A.; LAW, C. K.; MCDAVID, R. M.; MUELLER, C. J.; PATEL, A. K.; PITSCH, H.:
Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Diesel Fuels
SAE International
- [209] AUTORENKOLLEKTIV
DIN EN ISO 3405 – Petroleum products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure
International Organization for Standardization, 2011

Anhang **A**

Daten Rohöl R2

A.1 Dichte

Tabelle A.1 – Dichtemessdaten Rohöl R2

Rohölfraction	Messbereich [Massen-%]	Messwert [kg m ⁻³]
1	0,94 – 4,89	648,2
2	4,89 – 19,75	741,4
3	19,75 – 26,57	793,8
4	26,57 – 48,79	853,0
5	48,79 – 56,39	906,3
6	56,39 – 75,56	957,6
7	75,56 – 100	1.047,5

A.2 Siedetemperatur

Tabelle A.2 – Siedetemperaturen Rohöl R2

Verdampfungsgrad [Massen-%]	Siedetemperatur [°C]
4,89	65
19,75	175
26,57	225
48,79	365
56,39	410
75,56	560

A.3 Rohölgase (*Light Ends*)

Tabelle A.3 – Analyse der Rohölgase (*Light Ends*)

Komponente	Anteil [Massen-%]	Summe [Massen-%]	Siedetemperatur [°C]
Ethan	0,00	0,00	-88,60
Propan	0,17	0,17	-42,10
<i>i</i> -Butan	0,13	0,30	-11,73
<i>n</i> -Butan	0,64	0,94	-0,50
<i>i</i> -Pentan	0,59	1,53	27,88
<i>n</i> -Pentan	1,01	2,54	36,06

Die mengenmäßigen Anteile der Pentane im Rohöl R2 standen als Analysewerte nicht explizit zur Verfügung. Um wie auch im Fall des Rohöls R1 die Pentane in der Charakterisierung zu berücksichtigen, wurden die Massenanteile von *i*-Pentan und *n*-Pentan der bereits bestehenden Simulation auf Basis von Pseudokomponenten entnommen.

A.4 Gleichungsparameter der Siedekurve

Tabelle A.4 – Gleichungsparameter der Regression der Siedekurve

Parameter	Wert
a	-29,062038200
b	-0,125817320
c	41,366966310
d	0,003245045
e	-3,252981820

A.5 Vergleich der gemessenen mit berechneten Siedetemperaturen

Tabelle A.5 – Vergleich der Siedetemperaturen an Rohölfraktionsgrenzen

Verdampfungsgrad [Massen-%]	Siedetemperatur [°C]	
	gemessen	berechnet
0,94	–	9,07
4,89	65	63,05
19,75	175	179,29
26,57	225	223,31
48,79	365	361,99
56,39	410	412,04

Im Gegensatz zur Darstellung des Vergleichs der Siedetemperaturen an den Rohölfraktionsgrenzen des Rohöls R1 sind in Tabelle A.5 nur die ersten 5 Rohölfraktionen dargestellt, die schlussendlich auch mit Realkomponenten charakterisiert werden können.

A.6 Gewählte Realkomponenten

Tabelle A.6 – Gewählte Realkomponenten (nach Siedepunkt aufsteigend geordnet) und deren Anteil an der Ersatzmischung

Rohölfraktion 1

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM [®]	Komponente	Anteil [Massen-%]
1	22-Mpropane	2,2-Dimethylpropan	0,0207
2	Cyclobutane	Cyclobutan	0,5613
3	<i>i</i> -Pentane	Isopentan	0,5900
4	<i>n</i> -Pentane	<i>n</i> -Pentan	1,0100
5	22-Mbutane	2,2-Dimethylbutan	1,2888
6	2-Mpentane	2-Methylpentan	0,4791

Rohölfraktion 2

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM [®]	Komponente	Anteil [Massen-%]
7	Mcyclopentan	Methylcyclopentan	1,7157
8	11Mcycpentan	1,1-Dimethylcyclopentan	1,2767
9	1-ci3-MCC5	1,cis-3-Dimethylcyclopentan	0,0365
10	1-tr3-MCC5	trans-1,3-Dimethylcyclopentan	0,0055
11	1-tr2-MCC5	1,trans-2-Dimethylcyclopentan	0,8788
12	113-MCC5	1,1,3-Trimethylcyclopentan	0,5712
13	2233-Mbutane	2,2,3,3-Tetramethylbutan	0,1949
14	1tr2ci4-MCC5	1,trans-2,cis-4-Trimethylcyclopentan	0,5619
15	1tr2ci3-MCC5	1,trans-2,cis-3-Trimethylcyclopentan	0,2918
16	234-Mpentane	2,3,4-Trimethylpentan	0,1403
17	233-Mpentane	2,3,3-Methylpentan	0,3397
18	2M-3Epentane	3-Ethyl-2-Methylpentan	0,0012

Fortsetzung nächste Seite ...

19	34-Mhexane	3,4-Dimethylhexan	0,1364
20	3M-3Epentane	3-Ethyl-3-Methylpentan	0,0689
21	2244Mpentane	2,2,4,4-Tetramethylpentan	2,1141
22	2234Mpentane	2,2,3,4-Tetramethylpentan	0,0930
23	24M3Epentane	3-Ethyl-2,4-Dimethylpentan	0,1586
24	233-Mhexane	2,3,3-Trimethylhexan	0,5202
25	234-Mhexane	2,3,4-Trimethylhexan	0,0801
26	3M-4Ehexane	4-Ethyl-3-Methylhexan	0,3944
27	3M-3Ehexane	3-Ethyl-3-Methylhexan	0,0718
28	2235-Mhexane	2,2,3,5-Tetramethylhexan	0,4501
29	255-Mheptane	2,5,5-Trimethylhexan	1,1901
30	25M-3Ehexane	3-Ethyl-2,5-Dimethylheptan	0,0170
31	3M-5Eheptane	5-Ethyl-3-Methylheptan	0,5987
32	35-Moctane	3,5-Dimethyloctan	0,0212
33	36-Moctane	3,6-Dimethyloctan	0,5330
34	4-Eoctane	4-Ethyloctan	0,0681
35	23-Moctane	2,3-Dimethyloctan	0,2758
36	3-Eoctane	3-Ethyloctan	0,5207
37	diCycloC5	Dicyclopentan	0,1139
38	<i>n</i> -Decane	<i>n</i> -Decan	1,4196

Rohölfraction 3

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM®	Komponente	Anteil [Massen-%]
39	11-Di-E-CC6	1,1-Diethylcyclohexan	0,0055
40	Indane	Indan	0,0100
41	Cyclononane	Nonamethylen	0,0142
42	sec-BCC6	sec-Butylcyclohexan	0,0764
43	<i>n</i> -Bcyhexane	<i>n</i> -Butylcyclohexan	0,1305
44	mDiEBenzene	m-Diethylbenzol	0,0001

Fortsetzung nächste Seite ...

45	13-E-BZ	1,3-Diethylbenzol	0,1971
46	1M3nPropylBZ	1-Methyl-3-n-Propylbenzol	0,0287
47	<i>n</i> -BBenzene	<i>n</i> -Butylbenzol	0,1368
48	1M4nPropylBZ	1-Methyl-4-n-Propylbenzol	0,0589
49	14-EBenzene	1,4-Diethylbenzol	0,0381
50	14-DiethylBZ	1,4-Diethylbenzol	0,2336
51	Terpinolene	Terpinolen	0,0056
52	t-Decalin	Decalin	0,0614
53	2-Mdecane	2-Methyldecane	1,6061
54	<i>n</i> -C11	<i>n</i> -Undecane	0,7063
55	Cyclodecane	Cyclodecan	0,0109
56	<i>n</i> -Hex-CC5	<i>n</i> -Hexylcyclopentan	0,4199
57	13-iP-BZ	1,3-Diisopropylbenzol	0,0097
58	Pent-CC6	Pentylcyclohexan	0,1419
59	<i>n</i> -Pentyl-BZ	<i>n</i> -Pentylbenzol	0,3588
60	14-iP-BZ	1,4-Diisopropylbenzol	0,7036
61	p-t-B_C2Benz	p-tert-Butyl-Ethylbenzol	0,5850
62	<i>n</i> -C12	<i>n</i> -Dodecan	1,1160
63	<i>n</i> -Hexyl-BZ	<i>n</i> -Hexylbenzol	0,1648

Rohölfraction 4

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM [®]	Komponente	Anteil [Massen-%]
64	<i>n</i> -Hexyl-BZ	<i>n</i> -Hexylbenzol	0,6765
65	p-t-BStyrene	p-tert-Butylstyrol	0,0604
66	Penta-M-BZ	Pentyl-Methylbenzol	1,1878
67	135-iP-BZ	1,3,5-Isopropylbenzol	0,4791
68	BiCycloHexyl	Bicyclohexyl	0,4655
69	p-i-PStyrene	p-Isopropenylstyrol	0,5082
70	<i>n</i> -Heptyl-BZ	<i>n</i> -Heptylbenzol	0,3236
71	2244688-C10	2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	0,0183

Fortsetzung nächste Seite ...

72	1235-E-Benz	1,2,3,5-Tetraethylbenzol	0,5067
73	1245-E-BZ	1,2,4,5-Tetraethylbenzol	0,2177
74	4-i-BStyrene	4-Isobutylstyrol	0,0776
75	1234-E-BZ	1,2,3,4-Tetraethylbenzol	0,3128
76	26DMNaphthal	2,6-Dimethylnaphthalen	1,5570
77	1-CC6-Octane	1-Cyclohexyloctan	0,4966
78	<i>n</i> -Octyl-BZ	<i>n</i> -Octylbenzol	0,0902
79	Acebaphthlne	Acenaphthalen	0,5309
80	<i>n</i> -C15	<i>n</i> -Pentadecan	0,4628
81	1PNaphthalen	1-Propylnaphthalen	0,1981
82	Penta-E-BZ	Pentyl-Ethylbenzol	1,1750
83	<i>n</i> -Nonyl-BZ	<i>n</i> -Nonylbenzol	0,5155
84	<i>n</i> -C16	<i>n</i> -Hexadecan	1,2816
85	<i>n</i> -C10-CC6	<i>n</i> -Decylcyclohexan	0,5652
86	<i>n</i> -Decyl-BZ	<i>n</i> -Decylbenzol	0,8800
87	<i>n</i> -C17	<i>n</i> -Heptadecan	0,3654
88	1C61234THyNa	1- <i>n</i> -Hex-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen	0,3792
89	<i>n</i> -Undecyl-BZ	<i>n</i> -Undecylbenzol	2,0409
90	<i>n</i> -C18	<i>n</i> -Octadecan	0,2545
91	<i>n</i> -Dodecyl-BZ	<i>n</i> -Dodecylbenzol	1,6205
92	<i>n</i> -C19	<i>n</i> -Nonadecan	0,2377
93	<i>n</i> -TridecylBZ	<i>n</i> -Tridecylbenzol	1,9881
94	<i>n</i> -C20	<i>n</i> -Eicosan	0,5098
95	<i>n</i> -TtrdecylBZ	<i>n</i> -Tetradecylbenzol	0,8405
96	<i>n</i> -C21	<i>n</i> -Uneicosan	1,3967

Rohölfraktion 5

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM [®]	Komponente	Anteil [Massen-%]
97	TriPhenylC1	Triphenylmethan	0,5899
98	1nC9Naphthal	1- <i>n</i> -Nonylnaphthalen	0,0669

Fortsetzung nächste Seite ...

99	p-Terphenyl	p-Terphenyl	2,1021
100	m-Terphenyl	m-Terphenyl	0,1019
101	<i>n</i> -HexdecylBZ	<i>n</i> -Hexadecylbenzol	0,0002
102	1C10Naphthal	1-n-Decylnaphthalen	0,8120
103	<i>n</i> -C23	<i>n</i> -Tricosan	0,0003
104	<i>n</i> -C24	<i>n</i> -Tetracosan	1,3149
105	<i>n</i> -C25	<i>n</i> -Pentacosan	2,3982
106	<i>n</i> -C26	<i>n</i> -Hexacosan	0,2136

In Tabelle A.6 fällt auf, dass die Komponente *n*-Hexylbenzol zweimal zur Charakterisierung herangezogen wird (Rohölfraction 3, Komponente Nr. 63 bzw. Rohölfraction 4, Komponente Nr. 64). Diese Tatsache liegt darin begründet, dass durch die Vorgabe des *FitStdErr* der Temperaturregressionskurve (3,98 °C für R2) als jeweilige Temperaturbegrenzung des Auswahlbereichs durchaus ein und dieselbe Realkomponente zur Charakterisierung unterschiedlicher Rohölfractionen herangezogen werden kann. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ergeben sich inklusive der Rohölgase 108 Realkomponenten, die zur Charakterisierung von R2 verwendet werden (105 für die Rohölfractionen 1 bis 5 inkl. *i*-Pentan und *n*-Pentan + 3 weitere Rohölgase (Propan, *i*-Butan und *n*-Butan)).

A.7 Gewichtungsfaktoren

Tabelle A.7 – Gewichtungsfaktoren der Optimierung mit Realkomponenten

Rohölfraktion	Gewichtungsfaktor	
	Dichte	TBP
1	40.500	1
2	50.000	1
3	50.000	1
4	10.294,55	1
5	21,52	1

A.8 Dichtedifferenzen

Tabelle A.8 – Auswahlkriterien für Realkomponenten

Rohölfraktion	Temperaturbereich [°C]	Dichtedifferenz [kg m ⁻³]
1	9,07 - 63,05	± 110
2	63,05 - 179,29	± 19,5
	130 - 170	± 19,5/7
3	179,29 - 223,31	± 80
4	223,31 - 361,99	± 90
5	361,99 - 412,04	± 200

Aufgrund der beschränkt verfügbaren Realkomponenten auf Kohlenwasserstoffbasis zur Charakterisierung der Rohölfraktion 5 musste zur Lösung der Optimierung ein größerer Wert des *FitStdErr* vorgegeben werden. Im Fall des Rohöls R2 beträgt die Vorgabe für die Charakterisierung der fünften Rohölfraktion 5,00 °C.

Anhang **B**

Daten Rohöl R3

B.1 Dichte

Tabelle B.1 – Dichtemessdaten Rohöl R3

Rohölfraction	Messbereich [Massen-%]	Messwert [kg m ⁻³]
1	0,72 – 3,42	646,0
2	3,42 – 15,43	739,5
3	15,43 – 21,74	799,0
4	21,74 – 42,29	865,0
5	42,29 – 49,79	921,1
6	49,79 – 68,50	958,7
7	68,50 – 100	1.088,0

B.2 Siedetemperatur

Tabelle B.2 – Siedetemperaturen Rohöl R3

Verdampfungsgrad [Massen-%]	Siedetemperatur [°C]
3,42	65
15,43	175
21,74	225
42,29	365
49,79	410
68,50	560

B.3 Rohölgase (*Light Ends*)

Tabelle B.3 – Analyse der Rohölgase (*Light Ends*)

Komponente	Anteil [Massen-%]	Summe [Massen-%]	Siedetemperatur [°C]
Ethan	0,01	0,01	-88,60
Propan	0,13	0,14	-42,10
<i>i</i> -Butan	0,10	0,24	-11,73
<i>n</i> -Butan	0,48	0,72	-0,50
<i>i</i> -Pentan	0,55	1,27	27,88
<i>n</i> -Pentan	0,94	2,21	36,06

Die mengenmäßigen Anteile der Pentane im Rohöl R3 standen als Analysewerte nicht explizit zur Verfügung. Um wie auch im Fall des Rohöls R1 die Pentane in der Charakterisierung zu berücksichtigen, wurden die Massenanteile von *i*-Pentan und *n*-Pentan der bereits bestehenden Simulation auf Basis von Pseudokomponenten entnommen.

B.4 Gleichungsparameter der Siedekurve

Tabelle B.4 – Gleichungsparameter der Regression der Siedekurve

Parameter	Wert
a	-27,34927690
b	-0,07122662
c	48,70211718
d	-0,00046889
e	-2,40942536

B.5 Vergleich der gemessenen mit berechneten Siedetemperaturen

Tabelle B.5 – Vergleich der Siedetemperaturen an Rohölfraktionsgrenzen

Verdampfungsgrad [Massen-%]	Siedetemperatur [°C]	
	gemessen	berechnet
0,72	–	13,03
3,42	65	62,86
15,43	175	177,82
21,74	225	224,04
42,29	365	362,63
49,79	410	414,16

Im Gegensatz zur Darstellung des Vergleichs der Siedetemperaturen an den Rohölfraktionsgrenzen des Rohöls R1 sind in Tabelle B.5 nur die ersten 5 Rohölfraktionen dargestellt, die schlussendlich auch mit Realkomponenten charakterisiert werden können.

B.6 Gewählte Realkomponenten

Tabelle B.6 – Gewählte Realkomponenten (nach Siedepunkt aufsteigend geordnet) und deren Anteil an der Ersatzmischung

Rohölfraction 1

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM [®]	Komponente	Anteil [Massen-%]
1	Cyclobutane	Cyclobutan	0,1511
2	<i>i</i> -Pentane	Isopentan	0,5500
3	<i>n</i> -Pentane	<i>n</i> -Pentan	0,9400
4	Cyclopentane	Cyclopentan	0,0805
5	22-Mbutane	2,2-Dimethylbutan	0,3009
6	23-Mbutane	2,3-Dimethylbutan	0,5305
7	2-Mpentane	2-Methylpentan	0,0788
8	3-Mpentane	3-Methylpentan	0,0681

Rohölfraction 2

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM [®]	Komponente	Anteil [Massen-%]
9	Mcyclopentan	Methylcyclopentan	1,6012
10	1-ci3-MCC5	1,cis-3-Dimethylcyclopentan	0,7523
11	1-tr3-MCC5	trans-1,3-Dimethylcyclopentan	0,0005
12	1-tr2-MCC5	1,trans-2-Dimethylcyclopentan	0,6908
13	113-MCC5	1,1,3-Trimethylcyclopentan	0,5662
14	2233-Mbutane	2,2,3,3-Tetramethylbutan	0,4082
15	1tr2ci4-MCC5	1,trans-2,cis-4-Trimethylcyclopentan	0,0356
16	1tr2ci3-MCC5	1,trans-2,cis-3-Trimethylcyclopentan	0,0702
17	234-Mpentane	2,3,4-Trimethylpentan	0,4541
18	2M-3Epentane	3-Ethyl-2-Methylpentan	0,2590

Fortsetzung nächste Seite ...

19	34-Mhexane	3,4-Dimethylhexan	0,0995
20	3M-3Epentane	3-Ethyl-3-Methylpentan	0,2612
21	2244Mpentane	2,2,4,4-Tetramethylpentan	1,0687
22	2234Mpentane	2,2,3,4-Tetramethylpentan	0,0129
23	22M3Epentane	3-Ethyl-2,2-Dimethylpentan	0,7317
24	24M3Epentane	3-Ethyl-2,4-Dimethylpentan	0,0002
25	233-Mhexane	2,3,3-Trimethylhexan	0,2448
26	234-Mhexane	2,3,4-Trimethylhexan	0,0424
27	2245-Mhexane	2,2,4,5-Tetramethylhexan	1,0341
28	2235-Mhexane	2,2,3,5-Tetramethylhexan	0,4221
29	244-Mheptane	2,4,4-Trimethylheptan	0,0003
30	236-Mheptane	2,3,6-Trimethylheptan	0,7282
31	2M-4Eheptane	4-Ethyl-2-Methylheptan	0,0008
32	4n-Pheptane	4-n-Propylheptan	0,0001
33	4-i-Pheptane	4-Isopropylheptan	0,1011
34	2M-5Eheptane	5-Ethyl-2-Methylheptan	0,0501
35	36-Moctane	3,6-Dimethyloctan	0,5384
36	33-Moctane	3,3-Dimethyloctan	0,0386
37	4-Eoctane	4-Ethyloctan	0,0387
38	23-Moctane	2,3-Dimethyloctan	0,0557
39	diCycloC5	Dicyclopentan	1,5748
40	<i>n</i> -Decane	<i>n</i> -Decan	0,1275

Rohölfraction 3

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM [®]	Komponente	Anteil [Massen-%]
41	1234-T-M-CC6	1,2,3,4-Tetramethylcyclohexan	0,0004
42	11-Di-E-CC6	1,1-Diethylcyclohexan	0,0006
43	p-Cymene	Methylisopropylbenzol	0,0694
44	Indane	Indan	0,0797

Fortsetzung nächste Seite ...

45	Cyclononane	Nonamethylen	0,0302
46	sec-BCC6	sec-Butylcyclohexan	0,2458
47	<i>n</i> -Bcyhexane	<i>n</i> -Butylcyclohexan	0,0005
48	mDiEBenzene	m-Diethylbenzol	0,0578
49	13-E-BZ	1,3-Diethylbenzol	0,0035
50	1M3nPropylBZ	1-Methyl-3- <i>n</i> -Propylbenzol	0,1296
51	<i>n</i> -BBenzene	<i>n</i> -Butylbenzol	0,0425
52	1M4nPropylBZ	1-Methyl-4- <i>n</i> -Propylbenzol	0,0809
53	5EmXylene	5-Ethyl- <i>m</i> -Xylol	0,0009
54	14-DiethylBZ	1,4-Diethylbenzol	0,1910
55	14-EBenzene	1,4-Diethylbenzol	0,0825
56	Terpinolene	Terpinolen	0,0290
57	2-Mdecane	2-Methyldecan	1,3371
58	<i>n</i> -C11	<i>n</i> -Undecan	0,7108
59	Cyclodecane	Cyclodecan	0,0001
60	<i>n</i> -Hex-CC5	<i>n</i> -Hexylcyclopentan	0,3470
61	13- <i>i</i> P-BZ	1,3-Diisopropylbenzol	0,0095
62	Pent-CC6	Pentylcyclohexan	0,1256
63	<i>n</i> -Pentyl-BZ	<i>n</i> -Pentylbenzol	0,4115
64	14- <i>i</i> P-BZ	1,4-Diisopropylbenzol	0,3404
65	p-t-B_C2Benz	p-tert-Butyl-Ethylbenzol	0,6983
66	135-E-BZ	1,3,5-Triethylbenzol	0,1298
67	<i>n</i> -C12	<i>n</i> -Dodecan	0,8603
68	<i>n</i> -Hexyl-BZ	<i>n</i> -Hexylbenzol	0,2952

Rohölfraction 4

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM [®]	Komponente	Anteil [Massen-%]
69	<i>n</i> -Hexyl-BZ	<i>n</i> -Hexylbenzol	0,3988
70	p-t-BStyrene	p-tert-Butylstyrol	0,0156
71	Penta-M-BZ	Pentyl-Methylbenzol	1,3944

Fortsetzung nächste Seite ...

72	135-iP-BZ	1,3,5-Isopropylbenzol	0,0064
73	BiCycloHexyl	Bicyclohexyl	0,6500
74	Phenyl-CC6	Phenylcyclohexan	0,0221
75	p-i-PStyrene	p-Isopropenylstyrol	0,4242
76	<i>n</i> -Heptyl-BZ	<i>n</i> -Heptylbenzol	0,4289
77	2244688-C10	2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	0,0006
78	1235-E-Benz	1,2,3,5-Tetraethylbenzol	0,2082
79	1245-E-BZ	1,2,4,5-Tetraethylbenzol	0,3593
80	4-i-BStyrene	4-Isobutylstyrol	0,0409
81	1234-E-BZ	1,2,3,4-Tetraethylbenzol	0,2564
82	26DMNaphthal	2,6-Dimethylnaphthalen	1,4387
83	Hex-M-Benz	Hexamethylbenzol	0,3139
84	<i>n</i> -Octyl-BZ	<i>n</i> -Octylbenzol	0,0152
85	Acebaphthlne	Acenaphthalen	1,5853
86	Penta-E-BZ	Pentyl-Ethylbenzol	0,4392
87	<i>n</i> -Nonyl-BZ	<i>n</i> -Nonylbenzol	1,7131
88	<i>n</i> -C10-CC6	<i>n</i> -Decylcyclohexan	0,9808
89	<i>n</i> -Decyl-BZ	<i>n</i> -Decylbenzol	0,0430
90	DiPhenylC2#	Diphenylacetylen	0,9123
91	<i>n</i> -C17	<i>n</i> -Heptadecan	0,0002
92	1C61234THyNa	1- <i>n</i> -Hex-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen	1,1005
93	<i>n</i> -Undecyl-BZ	<i>n</i> -Undecylbenzol	0,6177
94	<i>n</i> -C18	<i>n</i> -Octadecan	1,4927
95	<i>n</i> -Dodecyl-BZ	<i>n</i> -Dodecylbenzol	0,3839
96	<i>n</i> -C19	<i>n</i> -Nonadecan	1,1678
97	<i>n</i> -TridecylBZ	<i>n</i> -Tridecylbenzol	1,6019
98	<i>n</i> -TtrdecylBZ	<i>n</i> -Tetradecylbenzol	1,5849
99	<i>n</i> -C21	<i>n</i> -Uneicosan	0,7214
100	1nC9Naphthal	1- <i>n</i> -Nonylnaphthalen	0,2274
101	<i>n</i> -Pentdec-BZ	<i>n</i> -Pentadecylbenzol	0,0044

Fortsetzung nächste Seite ...

Rohölfraction 5

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM®	Komponente	Anteil [Massen-%]
102	1122-TetPhC2	1,1,2,2-Tetraphenylethan	0,6442
103	<i>n</i> -Pentdec-BZ	<i>n</i> -Pentadecylbenzol	0,0001
104	p-Terphenyl	p-Terphenyl	1,8056
105	m-Terphenyl	m-Terphenyl	0,5504
106	1C10Naphthal	1-n-Decylnaphthalen	1,0123
107	<i>n</i> -C24	<i>n</i> -Tetracosan	0,3830
108	<i>n</i> -C25	<i>n</i> -Pentacosan	2,5499
109	<i>n</i> -C26	<i>n</i> -Hexacosan	0,5545

In Tabelle B.6 fällt auf, dass die Komponente *n*-Hexylbenzol zweimal zur Charakterisierung herangezogen wird (Rohölfraction 3, Komponente Nr. 68 bzw. Rohölfraction 4, Komponente Nr. 69). Diese Tatsache liegt darin begründet, dass durch die Vorgabe des *FitStdErr* der Temperaturregressionskurve (4,18 °C für R2) als jeweilige Temperaturbegrenzung des Auswahlbereichs durchaus ein und diesselbe Realkomponente zur Charakterisierung unterschiedlicher Rohölfractionen herangezogen werden kann. Zusätzlich wird die Komponente *n*-Pentadecylbenzol zweimal zur Charakterisierung verwendet (Rohölfraction 4, Komponente Nr. 101 bzw. Rohölfraction 5, Komponente Nr. 103). Unter Berücksichtigung der mehrfach vorkommenden Kohlenwasserstoffe ergeben sich inklusive der Rohölgase 111 Realkomponenten, die zur Charakterisierung von R3 verwendet werden.¹

¹107 für die Rohölfractionen 1 bis 5 inkl. *i*-Pentan und *n*-Pentan + 4 weitere Rohölgase (Ethan, Propan, *i*-Butan und *n*-Butan)

B.7 Gewichtungsfaktoren

Tabelle B.7 – Gewichtungsfaktoren der Optimierung mit Realkomponenten

Rohölfraction	Gewichtungsfaktor	
	Dichte	TBP
1	50.000	1
2	50.000	1
3	45.000	1
4	40.500	1
5	100	1

B.8 Dichtedifferenzen

Tabelle B.8 – Auswahlkriterien für Realkomponenten

Rohölfraktion	Temperaturbereich [°C]	Dichtedifferenz [kg m ⁻³]
1	13,03 - 62,86	± 105
2	62,86 - 177,82	± 18
	130 - 170	± 18/7
3	177,82 - 224,04	± 75
4	224,04 - 362,63	± 85
5	362,63 - 414,16	± 250

Aufgrund der beschränkt verfügbaren Realkomponenten auf Kohlenwasserstoffbasis zur Charakterisierung der Rohölfraktion 5 musste zur Lösung der Optimierung ein größerer Wert des *FitStdErr* vorgegeben werden. Im Fall des Rohöls R3 beträgt die Vorgabe für die Charakterisierung der fünften Rohölfraktion 8,00 °C.

Anhang **C**

Weitere Daten

C.1 Gewählte Realkomponenten für den Benzinstrom

Tabelle C.1 – Gewählte Realkomponenten (nach Siedepunkt aufsteigend geordnet) und deren Anteil an der Ersatzmischung

Benzinstrom

Nr.	Bezeichnung lt. Petro-SIM [®]	Komponente	Anteil [Massen-%]
1	<i>i</i> -Pentane	Isopentan	1,0404
2	<i>n</i> -Pentane	<i>n</i> -Pentan	1,8313
3	Spiro-C5	Spiro-C5	0,3099
4	Cyclopentane	Cyclopentan	2,2616
5	22-Mbutane	2,2-Dimethylbutan	0,0012
6	23-Mbutane	2,3-Dimethylbutan	2,2257
7	2-Mpentane	2-Methylpentan	0,0217
8	3-Mpentane	3-Methylpentan	1,7927
9	<i>n</i> -Hexane	<i>n</i> -Hexan	0,0013
10	Mcyclopentan	Methylcyclopentan	4,3429

Fortsetzung nächste Seite . . .

11	22-Mpentane	2,2-Dimethylpentan	0,0292
12	11Mcympentan	1,1-Dimethylcyclopentan	6,4670
13	1-ci3-MCC5	1,cis-3-Dimethylcyclopentan	0,0043
14	1-tr3-MCC5	trans-1,3-Dimethylcyclopentan	0,0021
15	1-tr2-MCC5	1,trans-2-Dimethylcyclopentan	3,9870
16	113-MCC5	1,1,3-Trimethylcyclopentan	9,4449
17	2233-Mbutane	2,2,3,3-Tetramethylbutan	0,0027
18	1tr2ci4-MCC5	1,trans-2,cis-4-Trimethylcyclopentan	1,8649
19	223-Mpentane	2,2,3-Trimethylpentan	0,0003
20	1tr2ci3-MCC5	1,trans-2,cis-3-Trimethylcyclopentan	4,8401
21	234-Mpentane	2,3,4-Trimethylpentan	0,0684
22	233-Mpentane	2,3,3-Methylpentan	0,4767
23	2M-3Epentane	3-Ethyl-2-Methylpentan	2,9826
24	34-Mhexane	3,4-Dimethylhexan	0,3567
25	3M-3Epentane	3-Ethyl-3-Methylpentan	1,1900
26	3-Ehexane	3-Ethylhexan	0,2503
27	2244Mpentane	2,2,4,4-Tetramethylpentan	5,2415
28	225-Mhexane	2,2,5-Trimethylhexan	0,9739
29	224-Mhexane	2,2,4-Trimethylhexan	2,1541
30	244-Mhexane	2,4,4-Trimethylhexan	3,8581
31	235-Mhexane	2,3,5-Trimethylhexan	0,1672
32	24-Mheptane	2,4-Dimethylheptan	0,0001
33	2234Mpentane	2,2,3,4-Tetramethylpentan	2,1373
34	223-Mhexane	2,2,3-Trimethylhexan	0,0007
35	2M-4Ehexane	4-Ethyl-2-Methylhexan	0,0049
36	22M3Epentane	3-Ethyl-2,2-Dimethylpentan	3,6480
37	44-Mheptane	4,4-Dimethylheptan	0,3177
38	33-Mheptane	3,3-Dimethylheptan	2,0628
39	23-Mheptane	2,3-Dimethylheptan	2,2774
40	34-Mheptane	3,4-Dimethylheptan	0,8932
41	4-Eheptane	4-Ethylheptan	1,4335
42	3-Eheptane	3-Ethylheptan	4,5725

Fortsetzung nächste Seite . . .

43	224-Mheptane	2,2,4-Trimethylheptan	3,3730
44	226-Mheptane	2,2,6-Trimethylheptan	0,0780
45	225-Mheptane	2,2,5-Trimethylheptan	6,2045
46	24-Moctane	2,4-Dimethyloctane	3,0752
47	22-Moctane	2,2-Dimethyloctane	0,5353
48	25-Moctane	2,5-Dimethyloctane	1,6585
49	27-Moctane	2,7-Dimethyloctane	0,0639
50	26-Moctane	2,6-Dimethyloctane	0,3211
51	5-Mnonane	5-Methylnonan	3,8003
52	4-Mnonane	4-Methylnonan	0,0063
53	2-Mnonane	2-Methylnonan	0,0034
54	3-Mnonane	3-Methylnonan	1,8351
55	<i>n</i> -Decane	<i>n</i> -Decan	2,5110

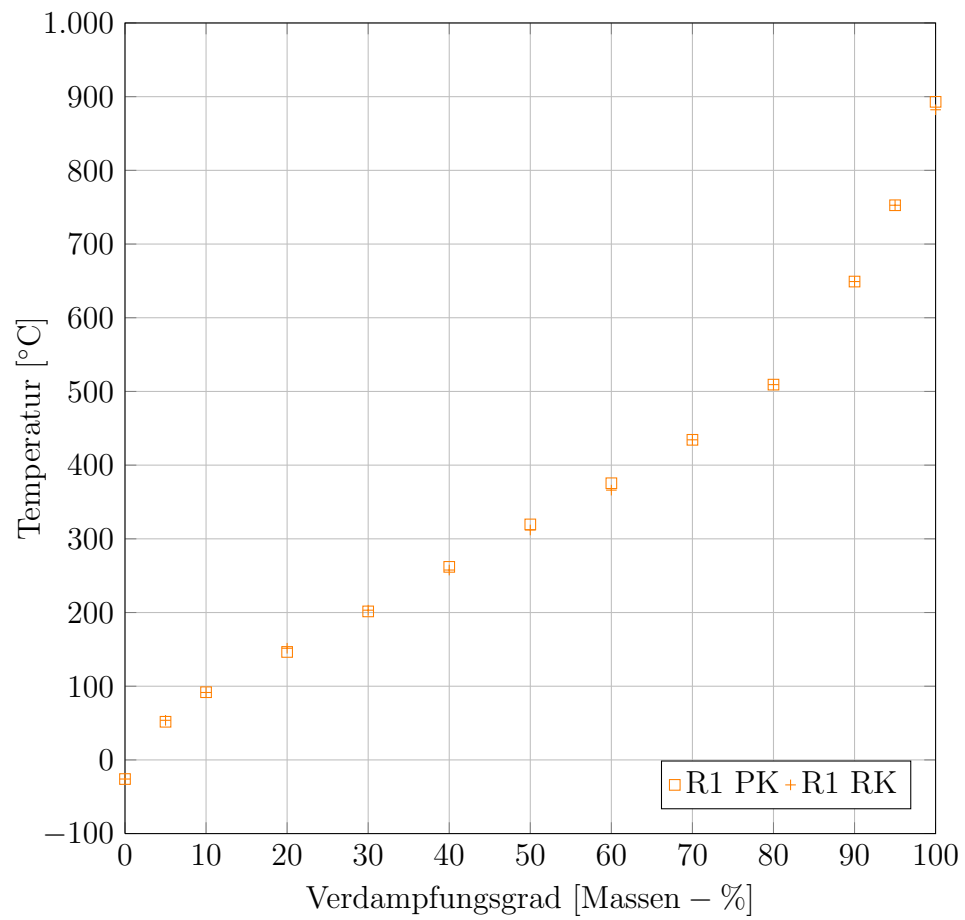


Abbildung C.1 – Siedekurven des Rohöls R1 – Vergleich Realkomponenten- (RK) und Pseudokomponentensimulation (PK)

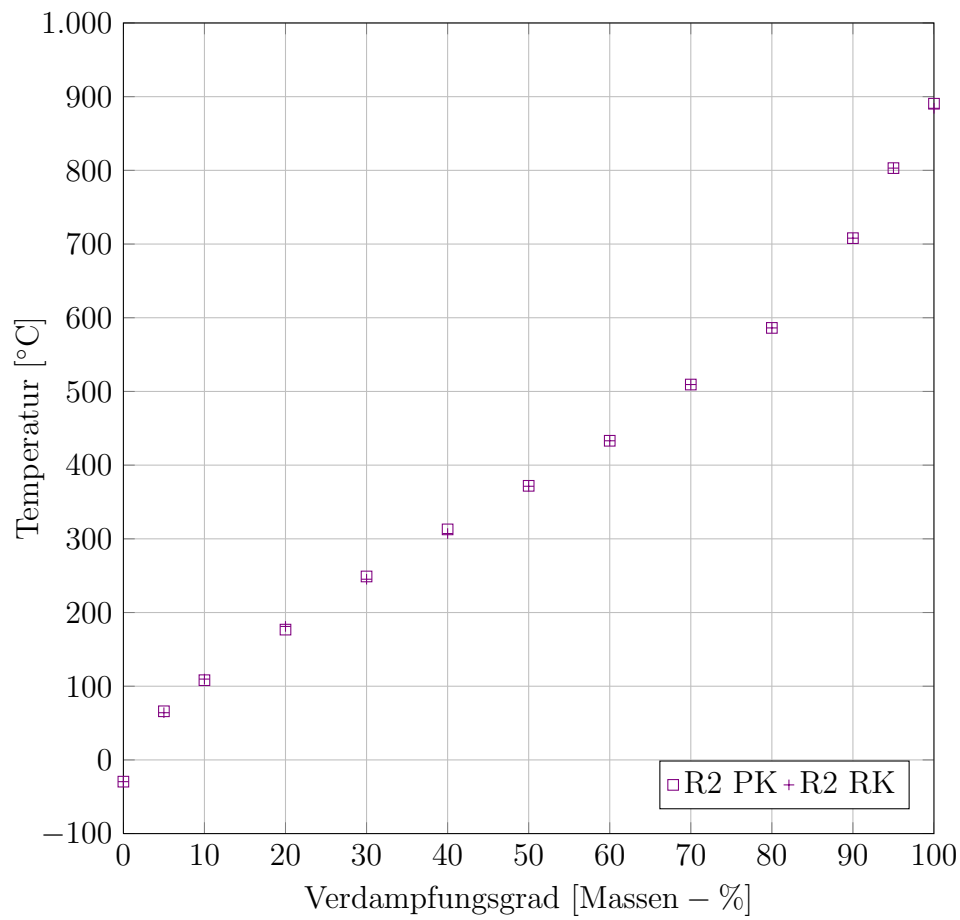


Abbildung C.2 – Siedekurve des Rohöls R2 – Vergleich Realkomponenten- (RK) und Pseudokomponentensimulation (PK)

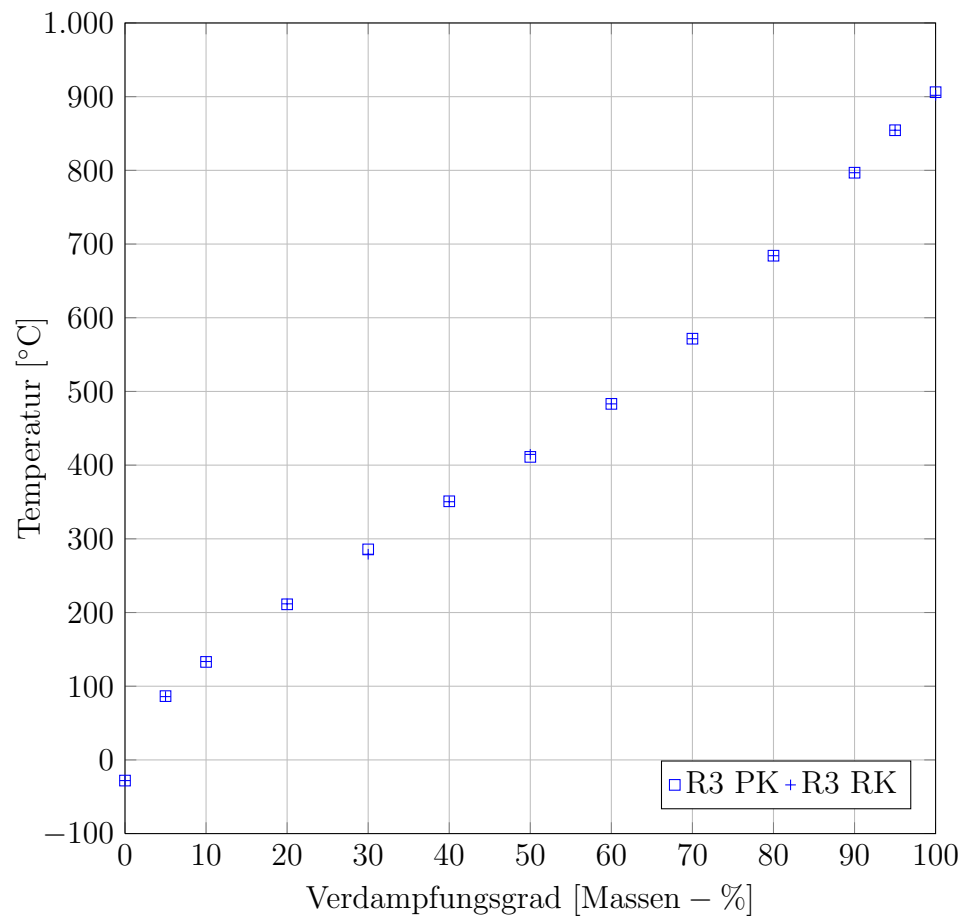


Abbildung C.3 – Siedekurve des Rohöls R3 – Vergleich Realkomponenten- (RK) und Pseudokomponentensimulation (PK)