



Christian Sattler, BSc.

Untersuchung und Bewertung alternativer Produktverteilungen zwischen Anlagen eines Raffinierieverbundes

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieur

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

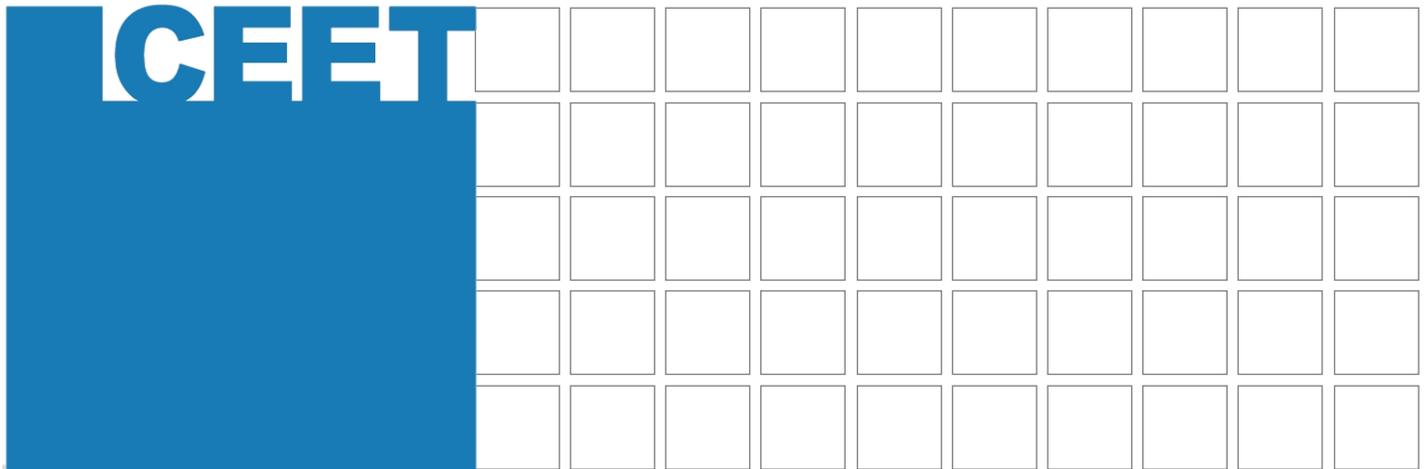
Technischen Universität Graz

Betreuer:

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Wallek

6670 Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, August 2017



Untersuchung und Bewertung alternativer Produktverteilungen zwischen Anlagen eines Raffinerieverbundes

Sattler Christian

Graz, August 2017



EIDESSTÄTTLICHE 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 entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

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,

.....

date

(signature)

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Verhalten einer Ethylenanlage unter Verwendung von entschwefeltem Schwerbenzin als alternativer Ofeneinsatz untersucht werden. Die Basis dieser Untersuchungen bildet ein bereits vorhandenes Modell der Ethylenanlage (AC-Modell) welches im Prozesssimulationsprogramm PetroSIM[®] erstellt wurde. Die Berechnung der Cracking-Vorgänge im Spaltofen erfolgt mit Hilfe des Simulationsprogramms SPYRO[®]. Dabei soll bei konstantem Durchsatz die Austrittstemperatur des Spaltofens zwischen 690 – 830 °C variiert werden. Das berechnete Spaltgas wird dem Standard Spaltgas des Ethylenanlagenmodells beigemischt. Die daraus resultierende Produktverteilung der Ethylenanlage wird analysiert und bewertet.

Des Weiteren soll ein Modell der Isomerisierungsanlage in PetroSIM[®] erstellt werden um in Folgearbeiten die Auswirkungen der neuen Fahrweisen auf die Benzinlinie untersuchen zu können.

Das Konvergenzverhalten des Ethylenanlagenmodells wurde in Bezug auf diese neue Fahrweise analysiert und erforderliche Anpassungen durchgeführt. Daraus resultiert eine umfangreich überarbeitete Version des AC-Modells, das sogenannte AC-Flex Modell.

Es zeigt sich, dass mit dieser alternativen Fahrweise ein Anstieg an Pyrolysebenzin zu erzielen ist. Jedoch ist damit auch ein Rückgang der wertvollen Produkte Ethylen, Propen und Butadien zu verzeichnen. Um dennoch eine wirtschaftlich interessante Fahrweise zu erzielen, wird empfohlen die Produktion von Ethylen auf einem konstanten Niveau zu halten. Dies kann durch Steigerung des Ofendurchsatzes bei gleichbleibender Heizflächenbelastung erreicht werden.

Abstract

The objective is to investigate the behaviour of the ethylene plant, using desulphurised heavy gasoline as cracking furnace feedstock. An already existing model of the ethylene plant (AC-Modell) is the basis of these investigations. It was created in the process simulation program PetroSIM[®]. The cracking operation of the steam cracker is simulated with the software SPYRO[®]. The output temperature of the cracking furnace is varied between 690 – 830 °C at constant throughput. The calculated composition of the cracked gas is mixed with the standard cracked gas of the ethylene plant model in PetroSIM[®]. The resulting product distribution of the ethylene plant is analysed.

Furthermore, in order to be able to investigate the effects of this operation condition on the petrol line, the isomerization unit is modelled in PetroSIM[®].

The convergence behavior of the ethylene plant model was analyzed with respect to this operation conditions and required adjustments were made. This leads in a revised version of the AC model, the so-called AC-Flex model.

It is shown that the amount of pyrolysis gasoline increases in this mode of operation. However, there is a decrease in the valuable products ethylene, propene and butadiene. In order to achieve economically interesting results, it is recommended to keep the production of ethylene at a constant level. This can be achieved by increasing the furnace throughput at constant heating surface load.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die mich am Gelingen dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Wallek für die ausgezeichnete Unterstützung durch sein kompetentes Fachwissen.

Meinen Kollegen Fabian und Florian im Büro für die anregenden Diskussionen, wenn auch nicht immer fachbezogen, und das angenehme Arbeitsklima.

Ein großer Dank gilt meiner Freundin Yvonne für die tolle Unterstützung, ihre aufbauenden Worte und ihre Geduld.

Des Weiteren danke ich meinen Studienkollegen die im Laufe der letzten Jahre zu sehr guten Freunden wurden und während des Verfassens dieser Arbeit die eine oder andere Kaffeepause sehr kurzweilig machten.

Abschließend bedanke ich mich bei meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines Studiums und dass sie bei meinen Entscheidungen stets hinter mir gestanden sind.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Aufgabenstellung.....	1
2	Grundlagen.....	2
2.1	Ethylenanlage.....	2
2.1.1	Spaltöfen	3
2.1.2	Primärwäsche	6
2.1.3	Spaltgaskompression.....	6
2.1.4	1. Entethaner, C2-Hydrierung	7
2.1.5	Entpropaner, Entbutaner, C4-Hydrierung	7
2.1.6	C3-Processing	7
2.1.7	Vordestillation, Benzinhydrierung, Stabilisierung.....	8
2.1.8	Coldbox, Entmethaner, C2-Splitter.....	8
2.1.9	Produkte der Ethylenanlage.....	8
2.2	Isomerisierung.....	11
2.2.1	Primärer Reaktionsweg.....	13
2.2.2	Aufbau der Isomerisierungsanlage.....	15
2.2.3	Kennzahlen.....	16
2.2.4	Reaktionskinetik.....	17
2.2.5	Thermodynamisches Modell	18
3	Alternative Ofen-Fahrweise	20
3.1	Verwendete Software	20
3.2	Entschwefeltes Schwerbenzin als Spaltofeneinsatz	21
3.3	Auswertung des Spaltgasvektors.....	22
3.4	AC-Flex Modell.....	25
3.4.1	AC-Flex vs. AC-BaseCase Modell	26
3.5	Durchgeführte Änderungen im AC-Modell	27
3.5.1	Primärwäsche	27
3.5.2	Wasserkreislauf der Primärwäsche.....	30
3.5.3	Dampfproduktion und Ofen-Sektion	30
3.5.4	Vordestillation	31
3.5.5	Wärmetauscher Berechnungsmodell	32
3.5.6	Transfer-Basis zwischen Fluid-Package	32
3.6	Auswertung und Ergebnisse.....	33
3.6.1	Produktverteilung am Austritt der AC-Anlage.....	34

3.6.2	Dampfbedarf der AC-Anlage.....	36
3.6.3	Leistungsaufnahme der Spaltgasverdichtung	37
3.6.4	Pyrolysebenzin	39
3.6.5	Monetäre Bewertung.....	43
4	Isomerisierung.....	45
4.1	Modellaufbau.....	45
4.2	Kalibrierung	50
4.3	Validierung	51
4.3.1	Reaktor.....	51
4.3.2	Gesamtmodell.....	52
5	Zusammenfassung und Ausblick	54
6	Anhang.....	55
6.1	Literaturverzeichnis	55
6.2	Abbildungsverzeichnis.....	56
6.3	Tabellenverzeichnis.....	58
6.4	Symbolverzeichnis	59

1 Einleitung

Die OMV AG in Wien Schwechat betreibt eine Ethylenanlage als Teil des Raffinerieverbundes. Auf Basis einer mehrjährigen Kooperation der TU Graz mit der OMV ist ein thermodynamisches Modell dieser Ethylenanlage, auch AC-Anlage genannt, entwickelt worden. Dieses Modell ist mit der Prozesssimulationssoftware PetroSIM[®] erstellt worden und dient als Grundlage der Untersuchungen in dieser Masterarbeit.

1.1 Aufgabenstellung

Ziel dieser Masterarbeit ist die Untersuchung alternativer Fahrweisen und deren Auswirkungen auf die Produktverteilungen dieser Ethylenanlage. Als Einsatz für die Crackingöfen soll hydriertes Schwerbenzin anstelle von Mittelbenzin verwendet werden. Dieses Schwerbenzin weist einen höheren Siedebereich auf und beinhaltet somit länger-kettige Kohlenwasserstoffe. Die Berechnung des Spaltvorgangs wird mit dem Ofensimulationsprogramm Spyro[®] durchgeführt. Dabei soll bei konstantem Ofendurchsatz die Cracking Temperatur zwischen 690 °C und 830 °C variiert werden. Durch Steam-Cracken des hydrierten Schwerbenzins bei niedrigeren Temperaturen besteht die Erwartungshaltung, dass eine größere Menge an schweren Kohlenwasserstoffen übrig bleibt. Diese sollten in der Spaltgasverdichtung in den ersten Stufen abgeschieden und direkt in die Benzinlinie der Ethylenanlage als Pyrolysebenzin über die Anlagengrenze gefahren werden. Dadurch sollte sich eine Energieeinsparung in der Spaltgaskompression ergeben.

Das aus dem entschwefelten Schwerbenzin erhaltene Spaltgas wird dem Standard Spaltgasvektor des Ethylenanlagenmodells beigemischt. Dabei soll das Anlagenverhalten bei einem Betrieb von einem bzw. zwei Öfen mit entschwefeltem Schwerbenzin untersucht und eine Wirtschaftlichkeitsanalyse durchgeführt werden. Dazu ist das Modell der AC-Anlage hinsichtlich Flexibilität und Konvergenz für diese alternative Fahrweise entsprechend zu erweitern.

Des Weiteren soll um in Folgearbeiten die Auswirkungen der neuen Fahrweisen auf die Benzinlinie untersuchen zu können, die Isomerisierungsanlage der Benzinlinie in PetroSIM[®] modelliert werden.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden auf die Grundlagen der Ethylenherzeugung durch das Steam-Cracken erläutert. Die Funktionsweise eines Spaltofens und die anschließende Aufreinigung der Produkte wird erklärt. Des Weiteren wird auf die Hauptprodukte und Produktverteilung einer Ethylenanlage näher eingegangen.

Ethylen gehört zu den wichtigsten petrochemischen Grundstoffen. Die Herstellung erfolgt hauptsächlich durch Steam-Cracken, ein Hochtemperatur-Pyrolyseverfahren im Beisein von Wasserdampf. Das Verfahren wurde in den 1960er Jahren entwickelt. Das Verfahrensprinzip ist bis heute gleich geblieben. Verbesserungen wurden vor allem in der Wirtschaftlichkeit und Anlagengröße erzielt. Aktuelle Anlagen besitzen Produktionskapazitäten von über 1,5 Mio. Tonnen pro Jahr Ethylen. [1] Im Jahr 2013 betrug die weltweite Produktionskapazität von Ethylen über 146 Mio. Tonnen mit einer Steigerung von 2,6 Mio. Tonnen gegenüber dem Vorjahr. [2] Im folgenden Abschnitt werden der Aufbau und die Funktionsweise einer Ethylenanlage erläutert.

2.1 Ethylenanlage

Als Ausgangsstoff für die Ethylenproduktion wird hauptsächlich Naphtha verwendet. Daneben kommen noch Ethan, LPG (Liquified Petroleum Gas), LNG (Liquified Natural Gas) und Gasöle zum Einsatz. Naphtha ist eine leichte Rohölfraction, welche durch destillative Abtrennung aus Rohöl gewonnen wird. Der Siedebereich liegt bei 30 – 200 °C. Des Weiteren gibt es die Unterteilung in leichtes und schweres Naphtha. Diese unterscheiden sich durch die unterschiedlichen Siedebereiche. Je nach Qualität des Rohöls kann die Zusammensetzung des Naphthas sehr stark voneinander abweichen. Die Charakterisierung des Naphthas erfolgt durch Siedebereich, Dichte und der PIONA-Analyse (Anteil an Paraffinen (n-Alkanen), iso-Alkanen, Olefinen, Naphthenen und Aromaten). [3] Bei der Verwendung von Ethan als Einsatz für die Ethylenanlage wird hauptsächlich Ethylen produziert. Wird jedoch Naphtha als Ausgangsstoff verwendet fallen neben Ethylen auch größere Mengen an Propen, Butadien und Pyrolysebenzin an. Abb. 2-1 zeigt den Aufbau einer Ethylenanlage mit den Hauptanlagen und Produkten. Auf diese wird in weiterer Folge noch genauer eingegangen.

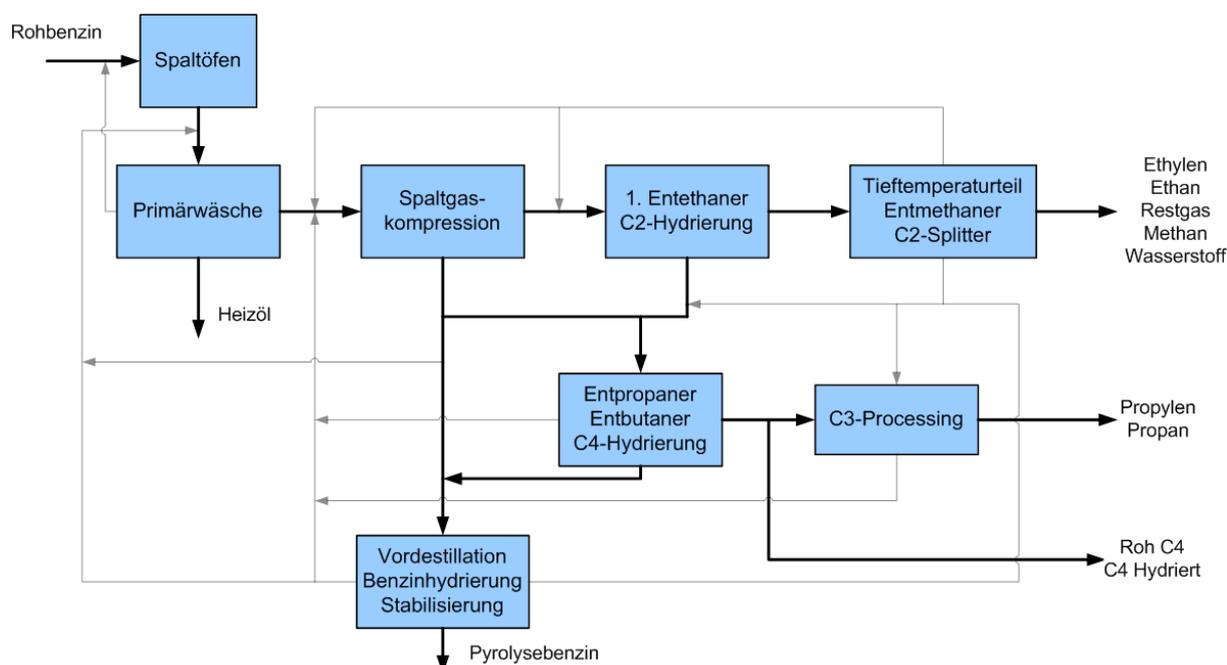


Abb. 2-1 Schematische Darstellung einer Ethylenanlage [4]

Die Ethylenanlage in Wien Schwechat verfügt über insgesamt zehn Crackingöfen, welche mit unterschiedlichen Einsätzen gefahren werden können. Die generelle Funktionsweise eines Spaltofens wird im nächsten Abschnitt erläutert.

2.1.1 Spaltöfen

Der Ofeneinsatz wird in der Konvektionszone durch die Ofenabwärme in Wärmetauschern vorgewärmt. Der Prozessdampf wird ebenfalls in der Konvektionszone erhitzt und dem Kohlenwasserstoffeinsatz zugegeben. Dieses Gemisch wird in weiterer Folge auf die Coil-Eintrittstemperatur von 500 – 680 °C erhitzt. Danach erfolgt der Eintritt in die Strahlungszone, wo in Röhrenreaktoren (Coils) die Kohlenwasserstoffe in kleinere Moleküle wie Ethylen, Propen und weitere Olefine und Diolefine gecrackt werden. Dieser Cracking-Vorgang geschieht unter kontrollierten Bedingungen, bei Verweilzeiten von 0,1 bis 0,5 s wobei die Kohlenwasserstoffe auf 750 – 875 °C erhitzt werden. Da die Umwandlung in Olefine eine stark endotherme Reaktion ist, wird für das Cracken ein sehr hoher Energieeintrag benötigt. Um weitere Sekundärreaktionen der gewonnenen Olefine zu verhindern, wird das Spaltgas schlagartig in 0,02 – 0,1 s auf 550 – 650 °C abgekühlt. Der Kühlvorgang erfolgt in den Spaltgaskühlern (Transferline Exchanger), durch Verdampfung von Kesselspeisewasser. Der so erzeugte Dampf wird anschließend in der Dampftrommel abgezogen, in der Konvektionszone überhitzt und steht somit als Hochdruckdampf (HD-Dampf) mit über 500 °C

und ca. 115 bar zur Verfügung. Der HD-Dampf wird hauptsächlich für die Spaltgas-kompression benötigt. [3] Der Aufbau eines Spaltofens ist in Abb. 2-1 dargestellt.

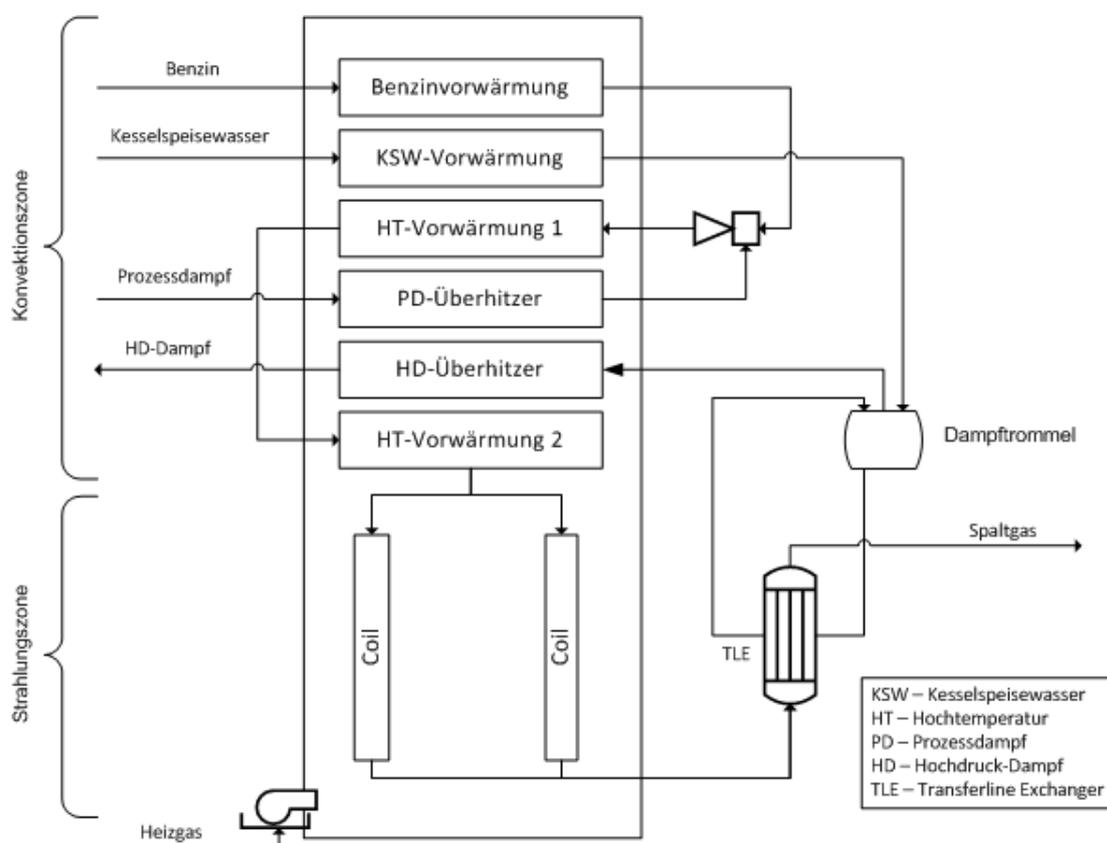


Abb. 2-2 Prinzipieller Aufbau eines Cracking-Ofens

Durch Zuführen des Prozessdampfes zum Kohlenwasserstoff-Feed wird die Koksablagerung im Reaktor verringert und die Selektivität leichter Olefine erhöht. [5] Je nach Einsatz variiert das Dampf/Kohlenwasserstoff (KW) –Verhältnis. [1] In Tabelle 2-1 sind übliche Werte für das Dampf/KW – Verhältnis aufgelistet

Tabelle 2-1 Dampf/Kohlenwasserstoff- Verhältnis für unterschiedliche Einsätze [1]

Einsatz	Dampf/KW-Verhältnis
Ethan	0,25 - 0,35
Propan	0,3 - 0,4
Naphtha	0,4 – 0,5
Atmosphärische Gasöle	0,6 – 0,7

Im Folgenden wird das Prinzip des Crackens, wie es im Simulationsprogramm zur Anwendung kommt, mit Hilfe des Mechanismus der freien Radikale erläutert.

Mechanismus der freien Radikale [3]

Die Umwandlung von Ethan zu Ethylen kann als einfache Reaktionsgleichung 2-1 angeschrieben werden. Jedoch ist dies nicht die einzige Reaktion die bei der Pyrolyse von Ethan auftritt. In der Realität beinhaltet das Spaltgas beim Cracken von Ethan noch viele weitere Komponenten wie Methan, Propan, Propen, Butan, Buten, Benzol und schwerere Komponenten.



Mit dem Mechanismus der freien Radikale zur Zersetzung von Kohlenwasserstoffen können diese Vorgänge beschrieben werden. Dieser Mechanismus wurde in den 1930er Jahren von Rice eingeführt. Das Cracken von Ethan ist die einfachste Anwendung dieses Verfahrens, dabei wird im ersten Schritt, dem Kettenstart, Ethan in zwei Methyl-Radikale gespalten. Die nächsten Schritte werden als Kettenwachstum bezeichnet und sind in Gleichung 2-3 bis 2-5 dargestellt. Dabei reagiert das Methyl-Radikal mit einem Ethan Molekül zu Methan und einem Ethylradikal, welches sich anschließend in Ethylen und ein Wasserstoffatom spaltet. Das Wasserstoffatom reagiert wiederum mit Ethan zu einem Wasserstoffmolekül und einem Ethyl-Radikal.

Kettenstart



Kettenwachstum



Sofern die Reaktionen der Gleichungen 2-4 und 2-5 nicht unterbrochen werden, wird Ethylen gebildet.

Kettenabbruch

Ein Kettenabbruch findet statt, wenn ein Ethyl-Radikal oder Wasserstoffatom mit einem anderen Radikal oder Atom reagiert. Die Reaktionen 2-6 bis 2-10 zeigen mögliche Reaktionen zum Kettenabbruch.



Nach dem Kettenabbruch müssen neue Ethyl- oder Methyl-Radikale nach den Reaktionsgleichungen 2-2 bis 2-4 gebildet werden, damit ein Ethylen-Molekül entsteht. Mit jedem neuen Kettenstart wird ein Ethylen- und ein Methan-Molekül gebildet.

2.1.2 Primärwäsche

In der Ölwaschkolonne wird das Spaltgas weiter gekühlt und gewaschen. Die auskondensierten, schweren Kohlenwasserstoffe werden dem Heizölstripper zugeführt. Das Spaltgas, welches die Kolonne als Kopfprodukt verlässt, wird der Wasserwäsche aufgegeben. Im Heizölstripper erfolgt das Strippen der schweren Kohlenwasserstoffe mittels Mitteldruckdampf. Das Sumpfprodukt wird gekühlt und fließt als Heizöl über die Anlagengrenze, das Kopfprodukt wird zur Ölwaschkolonne zurückgefördert. In der Wasserwäsche erfolgt eine weitere Abkühlung des Spaltgases mittels Quenchwasser. Das gereinigte Spaltgas wird am Kopf der Kolonne abgezogen und zur ersten Stufe der Spaltgaskompression befördert. [6]

2.1.3 Spaltgaskompression

Das Spaltgas aus der Wasserwäsche wird in zwei parallelen Verdichtern mit jeweils fünf Stufen von 1,3 bar auf 36,8 bar verdichtet. Nach jeder Stufe erfolgt eine Zwischenkühlung und Abscheidung der kondensierten Flüssigkeit. Dem Benzinstripper werden die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus der Kühlung nach der ersten und zweiten Verdichterstufe zugeführt und in ein Sumpfprodukt (C5+) und Kopfprodukt (C4-) getrennt. Das Sumpfprodukt wird als Crackbenzinstrom der Benzinhydrierung zugeführt. Das Kopfprodukt wird dem Spaltgasstrom vor der ersten Verdichterstufe zugegeben. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus den Kühlungen nach den letzten drei Verdichterstufen gelangen in den Komprimatstripper. Das dabei entstehende Sumpfprodukt C4+ wird zum Entbutaner geleitet, das Kopfprodukt wird vor der dritten Verdichterstufe dem Spaltgasstrom zugeführt. Nach der vierten Verdichterstufe befindet

sich eine Laugenwäsche in der die Reste an H_2S und CO_2 mittels Natronlauge ausgewaschen werden. Bevor das Spaltgas in den nächsten Prozessschritt eintritt, ist es notwendig dieses zu trocknen. Dafür wird es in einer zweitstufigen Kühlung abgekühlt und anschließend der kondensierte Wasserdampf abgeschieden. [6]

2.1.4 1. Entethaner, C2-Hydrierung

Das Spaltgas wird im ersten Entethaner destillativ getrennt. Die leichteren Komponenten bis Ethan und Ethylen werden als Kopfprodukt gasförmig zur C2-Hydrierung befördert. Das Sumpfprodukt, bestehend aus Propylen, Propan und schwereren Kohlenwasserstoffen wird zum Entpropaner abgegeben. Das Spaltgas wird vor Eintritt in den C2-Hydrierreaktor auf die benötigte Eintrittstemperatur erwärmt. Durch einen Katalysator wird das C2-Acetylen bis auf einen Restgehalt von ca. 1 vol. ppm entfernt. [6]

2.1.5 Entpropaner, Entbutaner, C4-Hydrierung

Im Entpropaner wird die C3-Fraktion von den schwereren Produkten abgetrennt, diese verlässt die Kolonne am Kopf und wird zur C3-Hydrierung befördert. Das Sumpfprodukt des Entpropaners wird gemeinsam mit dem Sumpfprodukt des Komprimatstrippers dem Entbutaner zugeführt. Im Entbutaner erfolgt die destillative Abtrennung der C4-Fraktion. Die Roh-C4-Fraktion, welche die Kolonne als Kopfprodukt verlässt, wird zum Teil über die Anlagengrenze zur Weiterverarbeitung in der Butadienextraktion geführt. Das restliche Roh-C4 wird in der C4-Hydrierung aufgearbeitet. Dabei werden mehrfach ungesättigte Verbindungen wie Butadiene und Acetylene zu einfach ungesättigten Verbindungen hydriert. [6]

2.1.6 C3-Processing

In der C3-Hydrierung erfolgt die selektive Hydrierung von Propadien und Methylacetylen mit Hilfe eines Katalysators. Der überschüssige Wasserstoff aus der Hydrierung wird abgeschieden und dem Spaltgasverdichter zugeführt. Der hydrierte Produktstrom gelangt in den zweiten Entmethaner und wird dort von leichten Kohlenwasserstoffen befreit, damit der Propylenstrom in der nachfolgenden Trennkolonne frei von leichten Verunreinigungen ist. Die Propylen/Propan-Trennung erfolgt in zwei hintereinander geschalteten Kolonnen. Als Kopfprodukt wird hochreines Propylen

und als Sumpfprodukt Propan erzeugt. Das Sumpfprodukt wird in der C3-Redestillationskolonne aufgereinigt und verlässt die Kolonne im Sumpf als Rein-Propan. [6]

2.1.7 Vordestillation, Benzinhydrierung, Stabilisierung

In diesem Anlagenabschnitt erfolgt die Hydrierung und destillative Reinigung des Pyrolysebenzins. Hierzu werden zunächst mittels Vakuumdestillation Gum und Polymere vom Crackbenzin abgetrennt. Im nächsten Schritt werden die im Benzin enthaltenen Diolefine zu Olefinen hydriert. In der Stabilisierungskolonnen werden leichtere Kohlenwasserstoffe destillativ abgetrennt. Diese werden der Spaltgasverdichtung zugeführt. Das hydrierte Pyrolysebenzin wird über die Anlagengrenze geführt. [6]

2.1.8 Coldbox, Entmethaner, C2-Splitter

In der Coldbox wird hochreiner Wasserstoff hergestellt. Dies geschieht durch mehrstufige Abkühlung in Mehrstrom-Plattenwärmetauschern.

Der Entmethaner trennt den Einsatz destillativ in ein Methan-Wasserstoffgemisch, welches am Kopf anfällt, und ein Ethylen-Ethangemisch. Die Auftrennung des Ethylen-Ethangemisches erfolgt im C2-Splitter. Das im Sumpf abgezogene Ethan wird verdampft und zu den Öfen befördert. Ein Teil des Ethylenprodukts wird zunächst zur Beheizung der Reboiler genutzt und anschließend als flüssiges und dampfförmiges Produkt über die Anlagengrenze geführt. [6]

2.1.9 Produkte der Ethylenanlage

Neben Ethylen fallen in der AC-Anlage noch eine Vielzahl an weiteren Produkten an. Die Hauptprodukte der AC-Anlage sind die Olefine Ethylen, Propen und Butadien.

Daneben fallen noch Ethan, Propan, Methan, Wasserstoff, Restgas, Roh-C4 und Pyrolysebenzin als Produkte an. Methan und Restgas finden hauptsächlich als Heizgas für die Cracking-Öfen Verwendung. Ethan und Propan werden meist recycelt und wieder als Einsatz für die AC-Anlage verwendet.

Als High Value Chemicals (HVCs) werden hochwertige olefinische und nicht-olefinische Produkte einer Ethylenanlage bezeichnet. Dazu gehören die Olefine Ethy-

len, Propen und Butadien. Zu den Nicht-Olefinen zählen die Aromaten (hauptsächlich Benzol) und Wasserstoff. Dabei werden in der Literatur unterschiedliche Bewertungen mit 50- oder 100 % für die nicht- Olefine angeführt. [7], [8]

In dieser Arbeit wird die Bezeichnung HVC nur für Ethylen, Propen und Butadien verwendet. Im folgenden Abschnitt wird auf diese Erzeugnisse genauer eingegangen. In Tabelle 2-2 ist eine Übersicht der Produktverteilung bei Naphtha bzw. Ethan als Einsatz für die Ethylenanlage dargestellt.

Tabelle 2-2: Produktverteilung für Naphtha- bzw. Ethan- Einsatz [7]

Produkte	Ethan	Naphtha
Einheit	Gew.-%	Gew.-%
Ethylen	80-84	29-34
Propen	1-1,6	13-16
Butadien	1-1,4	4-5
Aromaten und C4+	2-3	10-16
Methan	4,2	13-14
Wasserstoff	4,3	1
Kreislauf (Ethan Propan)	0	9-10

Ethylen

Ethylen gehört zu den wichtigsten petrochemischen Grundstoffen und wird hauptsächlich zur Produktion von Kunststoffen verwendet. Ethylen ist bei Umgebungsbedingungen gasförmig, schwach süßlich riechend und brennbar. Außerdem ist Ethylen durch die Kohlenstoffdoppelbindung sehr reaktiv. [1]

Ethylen wird in eine Vielzahl an Folgeprodukten weiterverarbeitet, die wichtigsten sind: [9]

- Polyethylen mit den Kunststoffen: High Density Polyethylen (HDPE), Low Density Polyethylen (LDPE), Linear Low Density Polyethylen (LLDPE)
- Vinylchlorid zur PVC Erzeugung
- Ethylenoxid mit Folgeprodukte

- Ethylbenzol, Styrol
- Acetaldehyd

Propen

Propen ist ein farbloses, brennbares Gas, in Wasser schwach löslich und schwerer als Luft. Propen wird hauptsächlich zu Polypropylen verarbeitet. Weitere Produkte sind Acrylnitril, Propylenoxid, Isopropanol, Cumol und Oxoprodukte. [9]

Butadien

Butadien tritt in zwei Isomeren auf, 1,2-Butadien und 1,3-Butadien. Wobei nur das 1,3-Butadien als wichtiger petrochemischer Grundstoff Verwendung findet und als Produkt aus der Roh-C4 Fraktion extrahiert wird. Es ist ein farbloses, brennbares, giftiges Gas und ist ebenfalls schwerer als Luft. Der Großteil an Butadien wird zu Synthetikgummi weiterverarbeitet. Die wichtigsten Gummisorten sind Styrol-Butadien-Gummi (SBR) und Polybutadien-Gummi (BR). Des Weiteren wird Butadien in ABS-Polymerisate verarbeitet. Das sind Terpolymere bestehend aus Acrylnitril, Butadien und Styrol, die durch eine hohe Schlagzähigkeit gekennzeichnet sind. [9]

Tabelle 2-3 ausgewählte physikalische Eigenschaften [3], [10]

	Gas-Dichte (0°C, 1atm)	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dampfdruck
Einheit	kg/m ³	°C	°C	MPa
Ethylen	1,2603	-169,15	-103,71	4,27 (0°C)
Propen	1,9138	-185,25	-47,75	1,02 (20°C)
1-3 Butadien	2,4982	-108,92	-4,41	0,2398 (20°C)

Pyrolysebenzin

Als Pyrolysebenzin wird die C5-C10 Produktfraktion der Ethylenanlage bezeichnet. Neben dem hohen Aromaten-Anteil enthält das Pyrolysebenzin noch doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche vor der weiteren Verwendung oder Lagerung

erst hydriert werden müssen, da diese zur Polymerisation und Gumbildung neigen. [3]

Aufgrund des hohen Aromatengehalts von 70 Gew.-%, wovon ca. 40 Gew.-% Benzol sind, eignet es sich sehr gut als Rohstoff für die Benzolgewinnung. [9]

2.2 Isomerisierung

Die Isomerisierungsanlage dient zur Steigerung der Oktanzahlen durch Umwandlung von geradkettigen Alkanen in verzweigte Isoalkane. Als Einsatz wird dafür hydriertes Leichtbenzin mit einem großen Anteil an C5- und C6- Alkanen verwendet. Das niedrigoktanige Leichtbenzin wird in ein Isomerat mit einer Oktanzahl von 80 – 93 umgewandelt. Die Höhe der Oktanzahl des erhaltenen Isomerates ist dabei abhängig von der Prozessführung, vom verwendeten Katalysator und den Betriebsbedingungen. Aufgrund der strikten Regulierungen und Limitierung des Benzolgehaltes in Ottokraftstoffen hat die Isomerisierung in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. [11]

In der Raffinerie Schwechat bildet die Isomerisierungsanlage neben dem Plattformer den Abschluss der Benzinlinie. Deren Produkte werden als Blending-Komponenten für die Kraftstofferzeugung verwendet. In Abb. 2-3 ist das Blockschaltbild der AC-Anlage und die Vernetzung zur Benzinlinie dargestellt. Die Benzinlinie besteht aus den Trennkolonnen A und B, dem Naphtha Hydrotreater (NHT), der Trennkolonne C und den abschließenden Anlagen der Isomerisierung (DIP, ISO, DIH) sowie dem Plattformer (PF). Simulationsmodelle der Trennkolonnen und des NHT wurden in vorangehenden Arbeiten modelliert. Ein Modell der Isomerisierungsanlage wird als Teil dieser Masterarbeit erstellt.

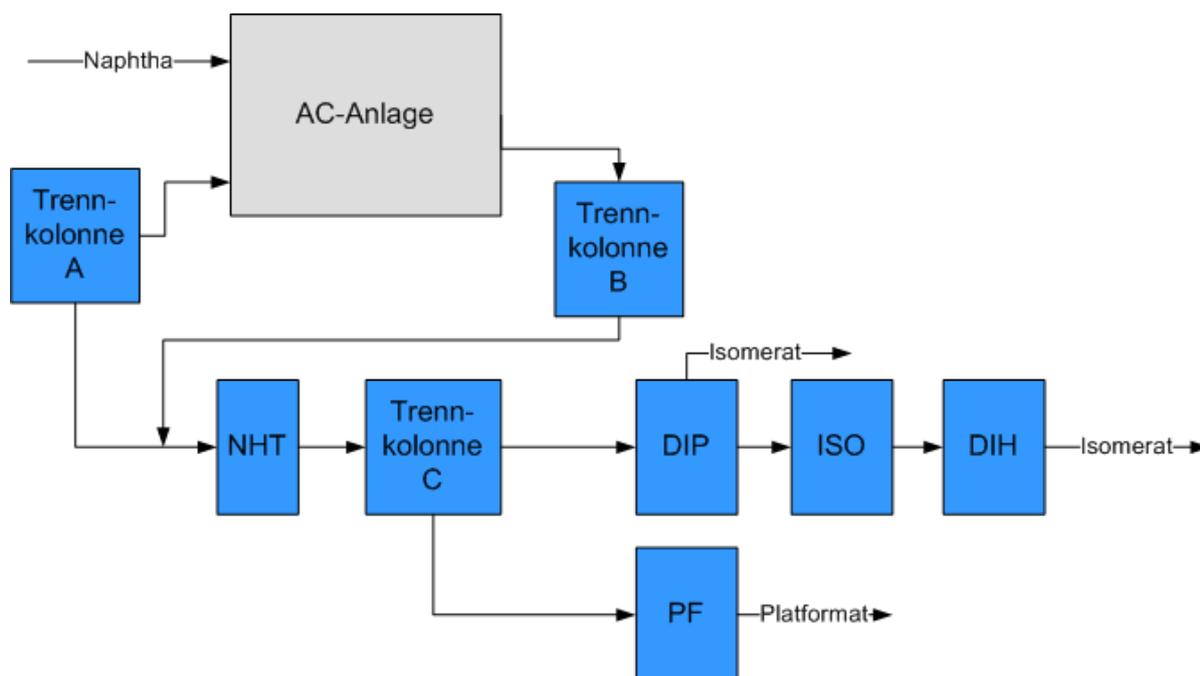


Abb. 2-3 Blockschaltbild der Ethylenanlage und der Benzinlinie

Die Hauptreaktionen welche in einem Isomerisierungsreaktor auftreten sind in Abb. 2-4 dargestellt.

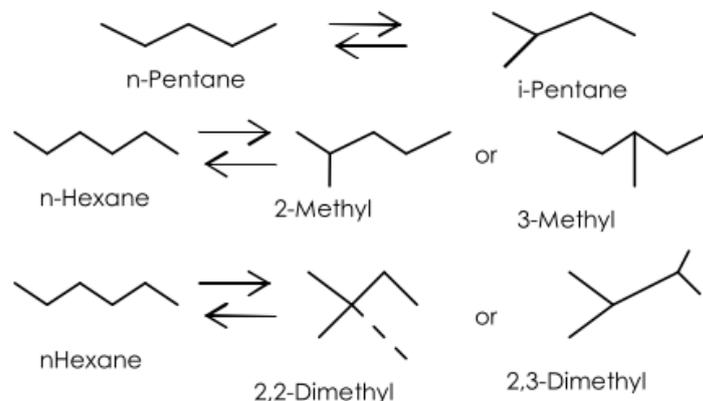


Abb. 2-4 Hauptreaktionen der Isomerisierung [12]

Die Isomerisierung von n-Alkanen zu Iso-Alkanen ist eine leicht exotherme Reaktion. Die Ausbeute wird einerseits durch niedrige Reaktionstemperaturen gefördert und auf der anderen Seite wird durch eine erhöhte Reaktionstemperatur der Gleichgewichtsumsatz auf Grund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit schneller erreicht. Daraus folgt, dass die Ausbeute an Isoalkanen bei niedriger Temperatur durch die Reaktionsrate limitiert ist und dass bei höheren Temperaturen das thermodynamische Gleichgewicht limitierend wirkt. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2-5 dargestellt.

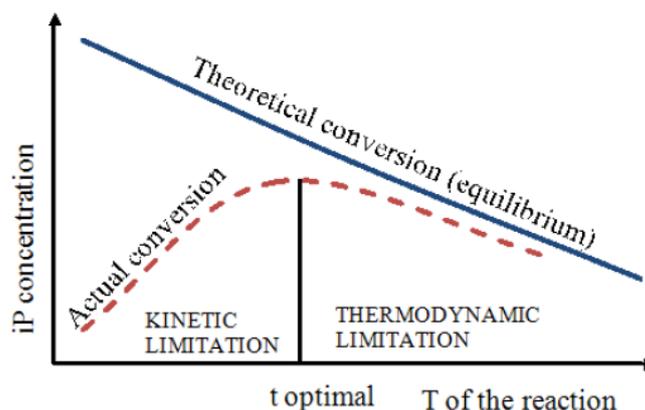


Abb. 2-5 Temperaturabhängigkeit der n-Alkan Konversion [13]

2.2.1 Primärer Reaktionsweg

Die Isomerisierung von Paraffinen wird am effektivsten an einem bifunktionellen Katalysator ausgeführt. Diese verfügen über ein Edelmetall und eine Säurefunktion. Am Edelmetall findet die Hydrierung/Dehydrierung statt und säureseitig die Skelett-Isomerisierung mittels Carbenium-Ion. Der Mechanismus kann wie folgt für ein Pentan-Molekül beschrieben werden: [12]

- Dehydrierung: Es erfolgt die Bildung eines Olefin-Intermediärs am Platin.



- Isomerisierung: Dieses Olefin erhält säureseitig ein Proton und wird in ein Carbenium-Ion umgewandelt 2-12. Im nächsten Schritt findet die Isomerisierung durch Skelett-Umlagerung statt 2-13, dies geschieht möglicherweise durch ein Cycloalkyl-Zwischenprodukt. Durch die anschließende säureseitige Abgabe des Protons entsteht ein Iso-Olefin 2-14.



- Hydrierung: Das Iso-Olefin wird schlussendlich metallseitig in ein Iso-Alkan umgewandelt.



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Umlagerung des Carbenium-Ions in Reaktion 2-13. [14]

Prozessarten

Die Isomerisierung kann grundsätzlich in drei Prozessarten unterschieden werden. Hochtemperatur-Prozesse bei 360 – 440 °C werden im Allgemeinen durch fluoriertes Aluminiumoxid gefördert. Für Mitteltemperatur-Prozesse im Bereich von 250 – 300 °C werden Zeolith-Katalysatoren verwendet. Chloriertes Aluminiumoxid wird bei niedrigen Temperaturen (120 – 180 °C) verwendet. Des Weiteren sind in der Industrie Zirconium-Sulfat-Katalysatoren bei 130 – 180 °C weit verbreitet. [15]

Die Abb. 2-6 zeigt eine Übersicht der unterschiedlichen Katalysatortypen und deren Einsatztemperatur.

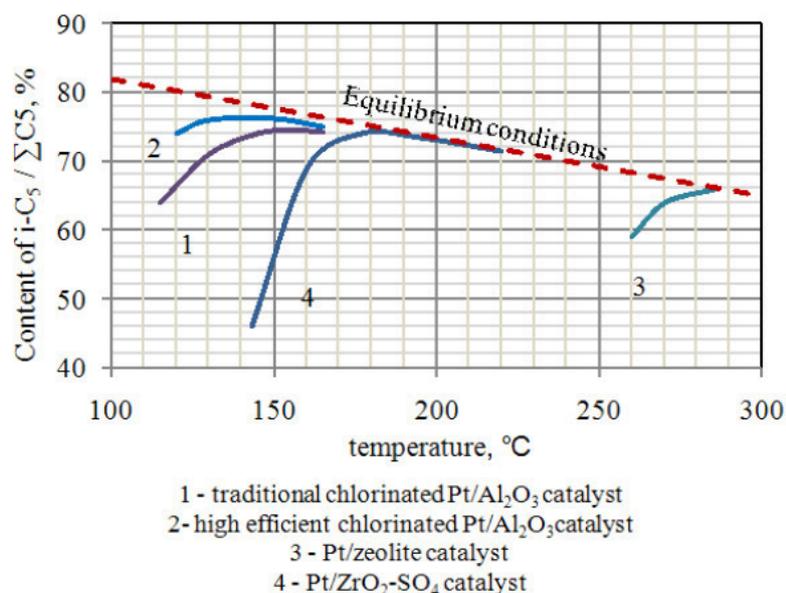


Abb. 2-6 Gegenüberstellung unterschiedlicher Isomerisierungskatalysatoren [13]

In Tabelle 2-4 sind die Katalysatortypen mit den gängigen Betriebsbedingungen und der zu erreichenden Research Oktanzahl (ROZ) zusammengefasst. Eine Steigerung der Research Oktanzahl auf 90 – 92 Punkte ist durch erweiterte Prozessführungen möglich. Dazu gehören die Verwendung eines De -Isopentanizer (DIP), eines De-Isohexanizer (DIH) oder von Molekularsieben.

Tabelle 2-4 Performance von Isomerisierungstechnologien (ROZ des Einsatz: 70 - 73) [15]

Lizenzgeber	UOP	UOP Penex	UOP Par Isom
Katalysator	Pt/Zeolith	Pt/Al ₂ O ₃ -Cl	Pt/ZrO ₂ -SO ₄
Temperatur, °C	260 – 280	120 – 180	140 – 190
Druck, bar	15 – 30	30 – 40	32
LHSV, h-1	2	1,5	2,5
H₂:HC	4:1	0,3-0,5:1	2:1
ROZ „one-through“	78 – 80	83 - 86	81 – 83
iC₅/ΣC₅ [gew.%]	53 – 62	70 – 78	68 – 72
2,2DMB/ ΣC₆ [gew.%]	10 – 16	30 – 36	20 – 27

2.2.2 Aufbau der Isomerisierungsanlage

Die Versorgung der Isomerisierungsanlage erfolgt durch Leichtbenzin aus dem vorgeschalteten Trennteil oder aus dem Tanklager. Der Einsatz wird vorgewärmt und dem De-Isopentanizer (DIP) zugeführt. Durch Niederdruckdampf wird das Leichtbenzin in den Aufkochern verdampft. Iso-Pentan wird als Kopfprodukt gasförmig abgezogen, vollständig kondensiert und zum Tanklager gepumpt. Das Sumpfprodukt wird zusammen mit dem n-Hexan Kreislauf des De-Isohexanizer (DIH) und dem Kreislaufwasserstoff vollständig verdampft und mittels Ofen auf die Einsatztemperatur des Isomerisierungsreaktors erhitzt. Im Reaktor wird der Einsatz hauptsächlich in Iso-Pentan und Iso-Hexan umgewandelt. Anschließend wird das Reaktorprodukt in Einsatz- und Produktwärmetauscher gekühlt. In einem Abscheider wird der Wasserstoff vom vorhin verflüssigten Produkt abgeschieden und im Kreislauf mit zugespeistem Frischwasserstoff dem Reaktoreinsatz zugeführt. Das Produkt aus dem Abscheider wird über Wärmetauscher erwärmt und gelangt zur Stabilisierungskolonne. Dort werden am Kopf leichte Bestandteile wie LPG und Topgas abgetrennt. Das stabilisierte Produkt wird dem De-Isohexanizer aufgegeben. Dort erfolgt eine destillative Trennung in vier Fraktionen. Am Kopf der Kolonne wird ein n-/iso-Pentan Gemisch abgezogen und zur DIP-Kolonne gepumpt. Über den ersten Seitenabzug wird das Isomerisatprodukt, hauptsächlich Iso-Hexan (22-DMB, 23-DMB), geregelt abgeführt. N-Hexan mit Anteilen von 2-Methylpentan und 3-Methylpentan werden über den zweiten Seitenabzug zum Einsatz des Isomerisierungsreaktors gepumpt. Das im Sumpf-

produkt anfallende Restbenzin, bestehend aus C7+, wird über die Anlagengrenze gepumpt. [16] Der Aufbau der Isomerisierungsanlage ist in Abb. 2-7 dargestellt.

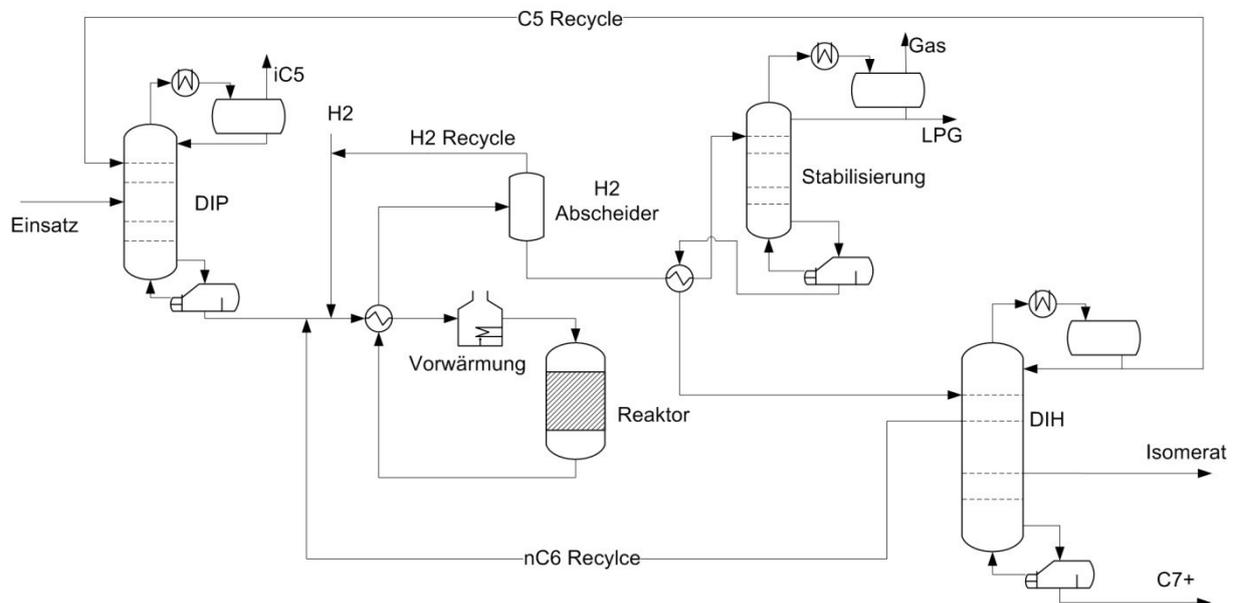


Abb. 2-7 Schematische Darstellung Isomerisierung mit DIP und DIH [16]

2.2.3 Kennzahlen

Oktanzahl [17]

Die Oktanzahl ist ein Parameter der die Klopfestigkeit eines Kraftstoffs definiert. Sie ist ein Maß für die Zündunwilligkeit während der Kompression und vor der Zündung durch einen Funken. Hohe Oktanzahlen begünstigen eine gute Motorperformance. Die Oktanzahl eines Kraftstoffes wird über zwei Referenzkohlenwasserstoffe ermittelt. Dabei hat n-Heptan definitionsgemäß die Oktanzahl null und Isooktan (2,2,4-Trimethylpentan) eine Oktanzahl von 100. Ein Gemisch aus 30 vol% n-Heptan und 70 vol% Isooktan weist deshalb eine Oktanzahl von 70 auf. Es gibt zwei Methoden zur Bestimmung der Oktanzahl:

- **Research-Oktanzahl ROZ:** Bei der erforschten Oktanzahl wird das Klopfverhalten eines Kraftstoffes bei normalen Straßenbedingungen ermittelt. Dabei wird von einer Motordrehzahl von 600 Umdrehungen pro Minute ausgegangen.
- **Motor-Oktanzahl MOZ:** Dabei wird das Klopfverhalten des Kraftstoffes unter erhöhter Motorlast bei 900 Umdrehungen pro Minute ermittelt.

Der arithmetische Mittelwert dieser beiden Oktanzahlen wird PON (posted octane number) bezeichnet. Isoalkane haben im Vergleich zu ihren Alkanen eine höhere Oktanzahl. In Tabelle 2-5 sind die Oktanzahlen der Hauptkomponenten, welche in einer Isomerisierungsanlage auftreten, aufgelistet.

Tabelle 2-5 Oktanzahlen wichtiger Komponenten in der Isomerisierung [18]

Komponente	ROZ	MOZ
n-Pentan	61,7	62,6
i-Pentan	92,3	90,3
n-Hexan	24,8	26,0
22-Dimethylbutan	91,8	93,4
23-Dimethylbutan	104,3	94,3
2-Methylpentan	73,4	73,5
3-Methylpentan	74,5	74,3
Cyclopentan	101,6	84,9
Methylcyclopentan	83,0	77,2

PIN – Paraffin Isomerization Number[16]

Mit dieser Kennzahl kann die Performance einer Isomerisierungsanlage bewertet werden. Dabei werden die umgesetzten Mengen an Isopentan und Dimethylbutanen mit der Gesamtmenge an C5- bzw. C6-Alkanen ins Verhältnis gestellt.

$$PIN = \frac{iC5}{pC5} + \frac{22DMB+23DMB}{pC6} \quad (2-16)$$

2.2.4 Reaktionskinetik

Das Zeitgesetz für Reaktionen erster Ordnung kann, wie in Gleichung 2-17 dargestellt, angeschrieben werden. Dabei ist r_A die Reaktionsgeschwindigkeit und beschreibt die Änderung der Konzentration c_A über die Zeit. Als k wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezeichnet.

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (2-17)$$

Für reversible Reaktionen muss die Rückreaktion berücksichtigt werden, dies geschieht, wie in Gleichung 2-18 dargestellt.

$$r_A = -k_{\text{hin}}c_A + k_{\text{rück}}c_B \quad (2-18)$$

Die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion kann mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes beschrieben werden. Die Konstante A wird als präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor bezeichnet und hat die gleiche Einheit wie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k . Als E_A wird die Aktivierungsenergie mit der Einheit J/mol bezeichnet. R ist die universelle Gaskonstante mit $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ und T ist die Temperatur in Kelvin.

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2-19)$$

2.2.5 Thermodynamisches Modell

Als thermodynamische Basis für das Modell des Isomerisierungsprozesses wurde die Zustandsgleichung von Peng-Robinson (PR) gewählt. Dies ist eine kubische, halbempirische Zustandsgleichung und eine Weiterentwicklung der van der Waalschen Gleichung. Die van der Waals-Gleichung hat folgende Form:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2-20)$$

Durch Einführen des Kompressibilitätsfaktors z ergibt sich die in Gleichung 2-22 dargestellte Form der van der Waals Gleichung.

$$z = \frac{pv}{RT} \quad (2-21)$$

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv} \quad (2-22)$$

Dabei erfolgt eine Unterteilung des Kompressibilitätsfaktors in einen abstoßenden und einen anziehenden Term, wie in Gleichung 2-23 dargestellt. Mit dem ersten Term z^{ab} wird das Eigenvolumen der Moleküle durch die Konstante b berücksichtigt. Im Term z^{an} werden die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen mit dem Parameter a berücksichtigt.

$$z = z^{ab} + z^{an} \quad (2-23)$$

Redlich und Kwong führten die ersten Änderungen ein, indem sie die Variablen der Zustandsgleichung in dimensionsloser bzw. reduzierter Form darstellten. Daraus ergibt sich der Vorteil, dass neben dem kritischen Druck und der kritischen Temperatur keine weiteren stoffspezifischen Daten benötigt werden. Der azentrische Faktor wurde durch Soave in die Redlich-Kwong-Gleichung eingeführt. Dabei machten er den Parameter a mit Hilfe einer empirischen Funktion, die den azentrischen Faktor

als stoffspezifische Konstante enthält, temperaturabhängig. Dadurch wurde die Wiedergabe des PVT-Verhaltens und speziell des Dampfdruckverhaltens auch für leicht polare oder größere Moleküle wesentlich verbessert. In Gleichung 2-24 ist die durch Peng und Robinson modifizierte Zustandsgleichung dargestellt.

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T)v}{RT[v(v+b)+b(v-b)]} \quad (2-24)$$

Mit dem temperaturabhängigen Parameter $a(T)$ werden die Wechselwirkungen berücksichtigt. Die Temperaturabhängigkeit wird über den Faktor $\alpha(T)$ beschrieben, welcher den azentrischen Faktor ω und die reduzierte Temperatur T_r beinhaltet. Die Faktoren a und b können, wie schon zuvor, aus dem kritischen Druck p_c und der kritischen Temperatur T_c ermittelt werden. In den Gleichungen 2-25 bis 2-28 sind die Parameter dargestellt.

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-25)$$

$$a(T) = a\alpha(T) \quad (2-26)$$

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2-27)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \quad (2-28)$$

Die Zustandsgleichungen von Peng-Robinson und Soave-Redlich-Kwong finden bei industriellen Anwendungen den häufigsten Einsatz, wobei jedoch mit PR ein größerer Temperatur- und Druckbereich abgedeckt werden kann. [19]

3 Alternative Ofen-Fahrweise

In diesem Kapitel wird auf die Berechnung der neuen Spaltgaszusammensetzung eingegangen. Da das Modell der AC-Anlage keine Ofensektion beinhaltet, die das Crackverhalten der Spaltgasöfen simuliert, muss dafür ein anderes Programm verwendet werden. Diese Berechnungen erfolgen mit dem Ofensimulationsprogramm SPYRO. In Abb. 3-1 sind die Hauptgruppen der Ethylenanlage mit der Zuordnung der verwendeten Simulationsmodelle dargestellt.

3.1 Verwendete Software

PetroSIM®

PetroSIM® ist eine Prozesssimulationssoftware von KBC die eine rigorose Modellierung von Anlagen im Petroleum-Sektor auf Basis der zugrundeliegenden Thermodynamik ermöglicht.

SPYRO®

Das Simulationsprogramm SPYRO® der Firma Technip ermöglicht es die komplexen Vorgänge in einem Spaltgasofen zu simulieren und eine Vorhersage der Ausbeute für unterschiedliche Feeds und Betriebsbedingungen zu treffen.

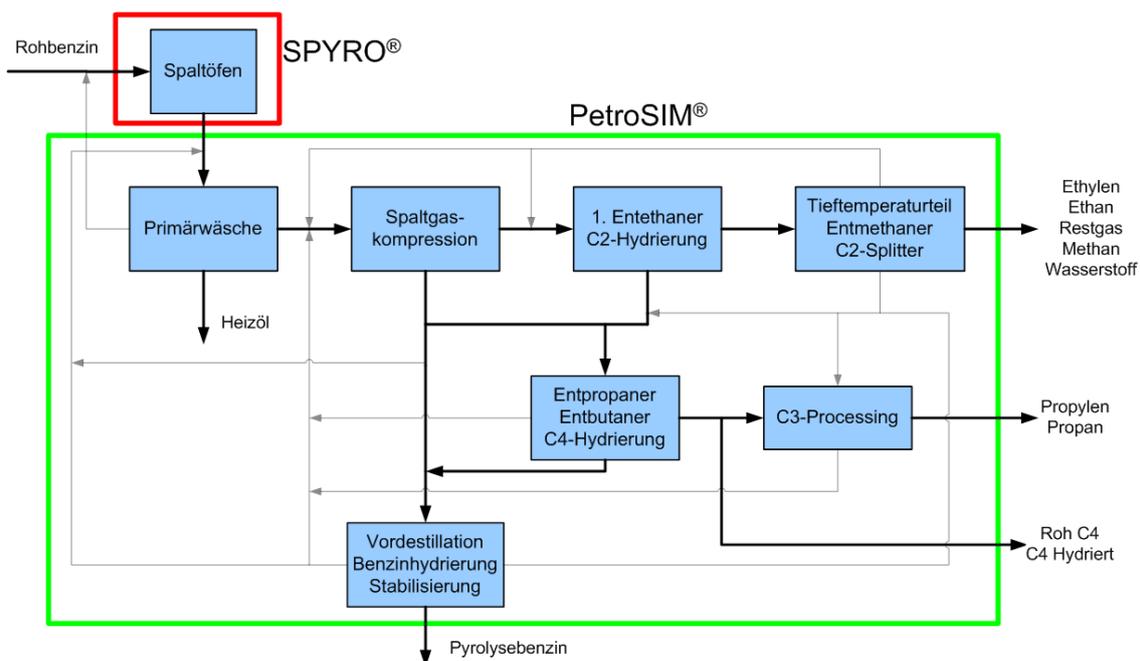


Abb. 3-1 Zuordnung des Modellaufbaus zu den Simulationsprogrammen

3.2 Entschwefeltes Schwerbenzin als Spaltofeneinsatz

Da das Verhalten der Ethylenanlage mit einem alternativen Einsatz untersucht werden soll, muss zunächst die Spaltgaszusammensetzung für das entschwefelte Schwerbenzin berechnet werden. Nachdem im Modell der Ethylenanlage kein Modell der Spaltöfen vorhanden ist, wird mit dem Ofensimulationsprogramm Spyro das Crackverhalten simuliert. Als Einsatz für die alternative Fahrweise der Ethylenanlage soll entschwefeltes Schwerbenzin verwendet werden, dessen Zusammensetzung vorgegeben wurde. Dabei soll mittels Spyro der Spaltgasvektor berechnet werden, welcher den Ofen verlässt und in die Primärwäsche der AC-Anlage geführt wird. Die Berechnungen werden dabei für unterschiedliche Spaltgasrohraustrittstemperaturen durchgeführt. Der Temperaturbereich am Ofenausritt wird in 20 °C-Schritten zwischen 690 °C und 830 °C variiert. Die Eintrittstemperatur wird konstant auf 620 °C gehalten und die Durchsatzmenge ist ebenfalls mit 23,2 t/h festgelegt. Das Verhältnis von Dampf zu Kohlenwasserstoffen beträgt für die Simulationen 1:2. In Tabelle 3-1 sind die Parameter zusammengefasst. Das Modell des Spaltofens welches in SPYRO zur Anwendung kommt ist in Abb. 3-2 dargestellt.

Tabelle 3-1 Einstellungen Spyro

Durchsatz	23,2 t/h
Verhältnis Dampf/KW	1:2
Coil Inlet-Temperatur	620 °C
Coil Outlet-Temperatur	690 – 830 °C

Der Modellaufbau des Spaltofens in Spyro ist in Abb. 3-2 ist dargestellt. Dieses Modell beginnt vor dem Eintritt in die Strahlungszone des Spaltofens. Die Zusammensetzung des entschwefelten Schwerbenzins und Wasserdampfes werden vorgegeben. Im Mixer erfolgt die Vermischung dieser Ströme. Das Crossover Volume beschreibt den Eintritt in die Strahlungszone und die Aufteilung auf die einzelnen Rohrschlangen (Coils) des Spaltofens. In dem Flowsheet Coils ist die Ausführung der Spaltrohrschlangen hinterlegt, in dem die Wärmezufuhr und die Reaktionen stattfinden. Die Geometrien sind dabei vordefiniert und die Berechnung der Spaltvorgänge erfolgt mittels Reaktionskinetik und Wärmestrahlungsmodell. Das Transferline Volume beschreibt den Übergang aus den Cracking-Coils bis zum Spaltgaskühler, wel-

cher in diesem Modell nicht integriert ist. Aufgrund der hohen Temperaturen finden in diesem Abschnitt weitere Reaktionen statt. Die Abkühlung des Spaltgases in den Spaltgaskühlern und die daraus resultierende HD-Dampf Produktion wird in Petro-SIM[®] berechnet.

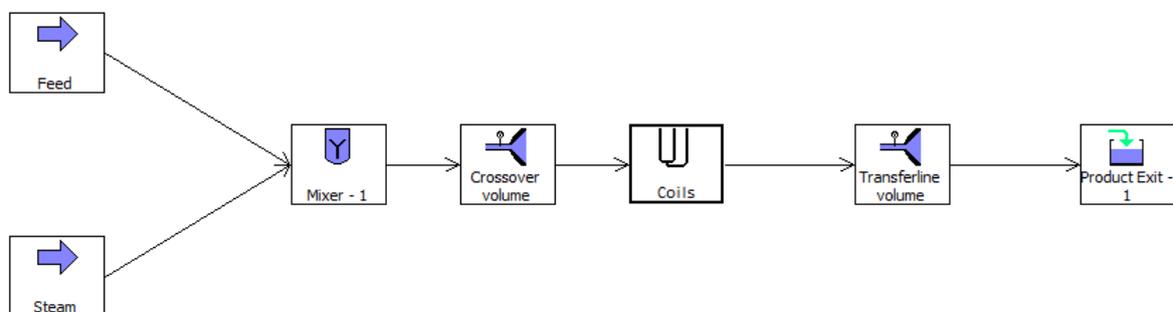


Abb. 3-2: Simulationsmodell des Spaltofens in Spyro

3.3 Auswertung des Spaltgasvektors

In Abb. 3-3 ist die Zusammensetzung des entschwefelten Schwerbenzins bei Austritt aus dem Spaltofen für unterschiedliche Austrittstemperaturen dargestellt. Der links abgetrennte Bereich im Diagramm zeigt die Zusammensetzung des hydrierten Schwerbenzins, welches als Ofen-Feed verwendet wird. Das entschwefelte Schwerbenzin setzt sich aus ca. 53 Massen-% Paraffinen, 34 Massen-% Naphthenen und 13 Massen-% Aromaten zusammen. Wie bereits erwähnt entstehen durch das Cracken hauptsächlich Olefine. Die Untersuchung bei unterschiedlichen Cracking-Temperaturen zeigt, dass die höchste Ausbeute an Olefinen bei einer Temperatur von 770 °C erreicht wird. Der Anteil an Naphthenen und Paraffinen nimmt mit sinkender Spaltgasrohr Austrittstemperatur zu. Die Ausbeute an Aromaten wird jedoch bei niedrigeren Cracking-Temperaturen geringer.

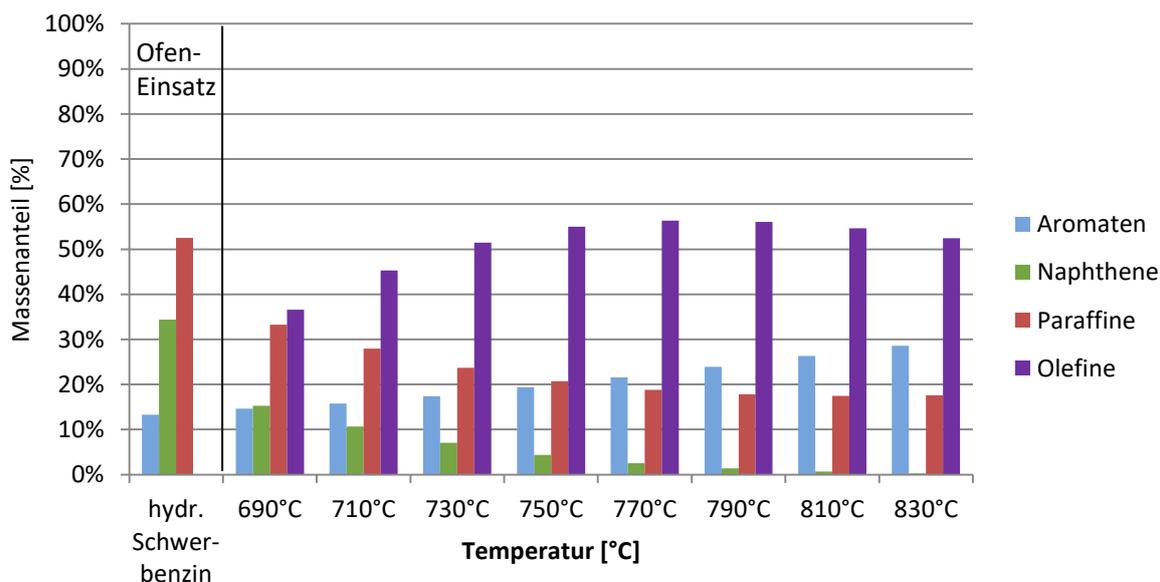


Abb. 3-3 Zusammensetzung des hydrierten Schwerbenzins bei unterschiedlichen Spaltrohr Austrittstemperaturen

Die Abb. 3-4 zeigt die Zusammensetzung nach Anzahl der Kohlenstoffatome. Dabei ist zu erkennen, dass mit sinkender Spaltgasrohr Austrittstemperatur ein Rückgang von Methan (C1) zu verzeichnen ist. Der C2-C4 Kohlenwasserstoffanteil erfährt bis 770 °C einen Anstieg, jedoch ist von den High Value Chemicals nur ein Anstieg des Propylen-Anteils zu verzeichnen, die HVCs des Spaltgases sind in Abb. 3-5 dargestellt. Die Fraktionen der C5 – C10 Kohlenwasserstoffe unterliegen einem Anstieg mit sinkender Spaltgasrohr Austrittstemperatur. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch niedrigere Temperaturen im Spaltgasofen die Neigung zum Spalten langkettiger Moleküle, sowie die Bildung von Olefinen verringert wird.

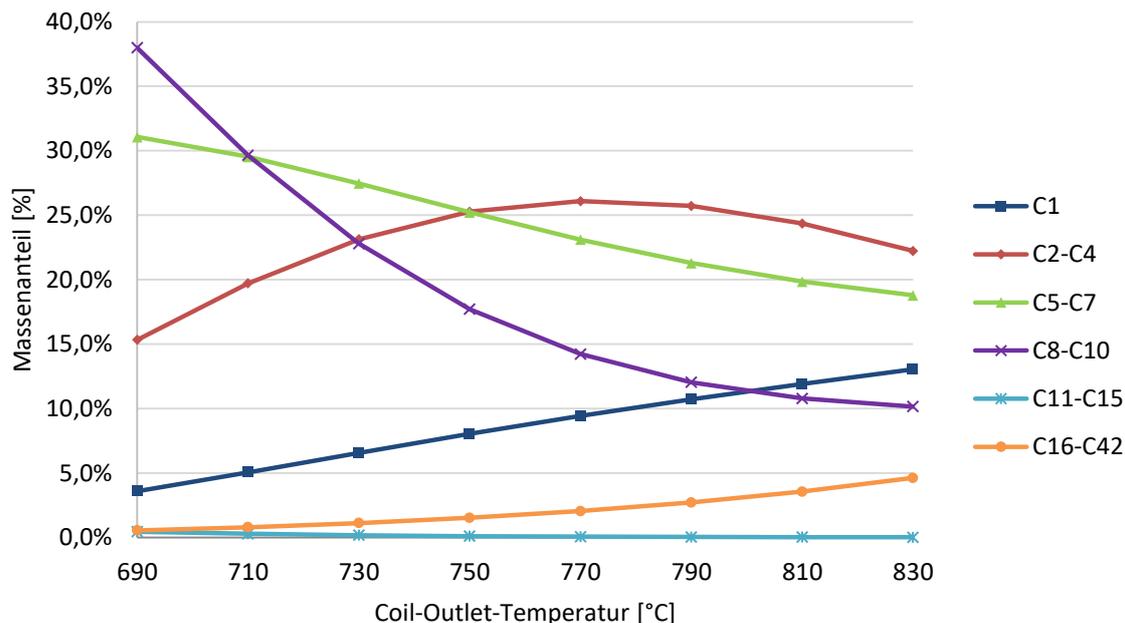


Abb. 3-4 Zusammensetzung des hydrierten Schwerbenzins nach Kohlenstoffanzahl

High Value Chemicals im Spaltgas

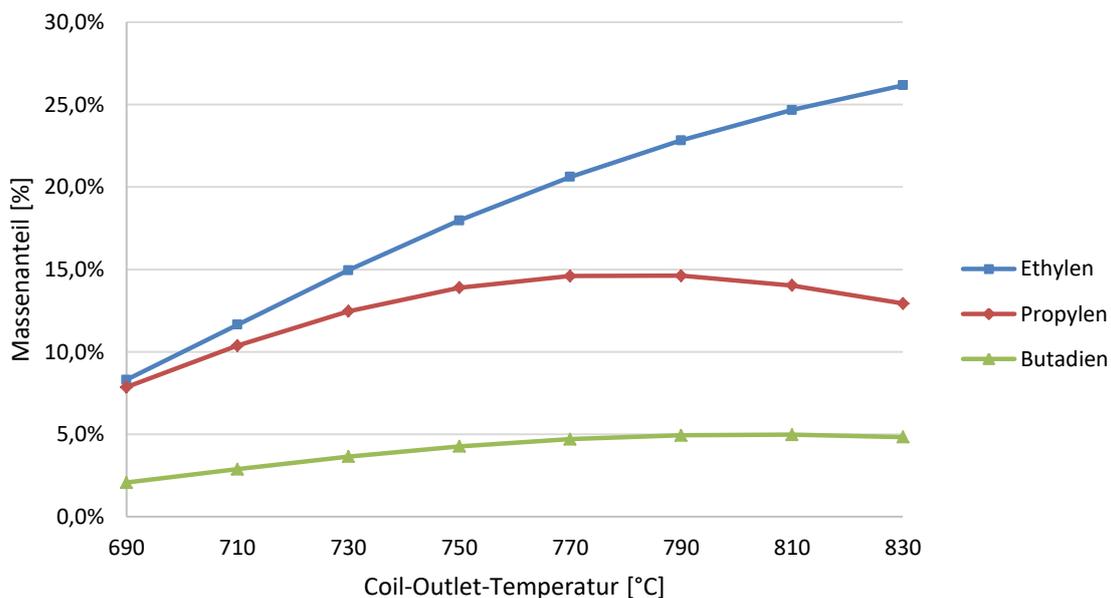


Abb. 3-5 Anteil von Ethylen, Propylen und Butadien (HVCs) am entschwefelten Schwerbenzin

Spyro liefert die Ergebnisse des Spaltgases in Massenprozent. Dieser Spaltgasvektor beinhaltet 110 Komponenten, von denen 62 Komponenten als Pseudokomponenten ausgegeben werden. Um die Ergebnisse der Simulation im AC-Modell verwenden zu können, ist es zunächst erforderlich diese für die Komponentenliste des

Spaltgasvektors, welcher in PetroSIM[®] verwendet wird, umzurechnen. Der Spaltgasvektor im AC-Modell verfügt über 96 Realkomponenten und eine hypothetische Komponente. Die Umrechnung erfolgt mittels Matrix in Microsoft Excel durch Zuweisung der Komponenten des Spyro Spaltgasvektors auf jene des PetroSIM[®] Spaltgasvektors. Für jede Spaltgasrohraustrittstemperatur wird ein Spaltgasvektor des entschwefelten Schwerbenzins berechnet. Im Lastfall, dass ein Spaltgasofen mit dem entschwefelten Schwerbenzin betrieben wird, beträgt die Beimischung 11,31 % und bei zwei Spaltgasöfen 22,62 %. Die Einsatzmengen sind in Abb. 3-6 für einen, bzw. zwei Öfen dargestellt.

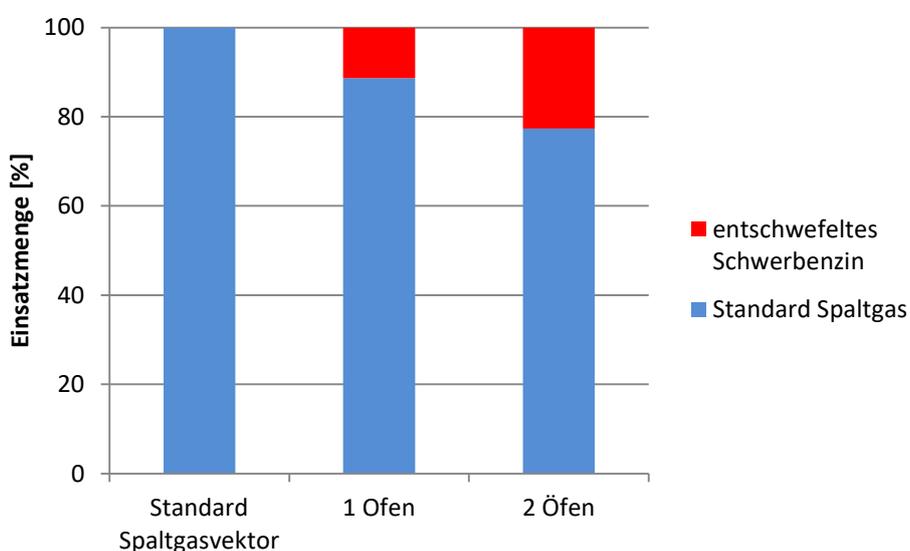


Abb. 3-6 Zusammensetzung des Spaltgasvektors für die Feedvariation

3.4 AC-Flex Modell

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung des Ethylenmodells in PetroSIM[®]. Die Einschränkungen des bestehenden AC-Modells, welches als AC-BaseCase Modell bezeichnet wird, werden analysiert und auf die durchgeführten Änderungen und Verbesserungen wird Bezug genommen. Aus den durchgeführten Änderungen ist das AC-Flex Modell entstanden.

3.4.1 AC-Flex vs. AC-BaseCase Modell

Das AC-Flex Modell stellt die weiterentwickelte Version des AC-BaseCase Modells dar. Die Tabelle 3-2 zeigt eine Gegenüberstellung der beiden Modellversionen, deren Limitierungen und Änderungen in Bezug auf das AC-Flex Modell.

Tabelle 3-2 Gegenüberstellung der Modellversionen „AC-BaseCase“ und „AC-Flex“

	AC-BaseCase	AC-Flex
Feedvariation mit hydriertem Schwerbenzin	11,3 % Beimischung: 750 – 830 °C 22,6 % Beimischung: 770 – 830 °C	Beimischung bis ca. 50 % 690 – 830 °C
Vordestillation: Ermittlung des H2-Bedarfs	Iterativ mittels Adjust, instabil	H2-Bedarf wird berechnet: stabil, schneller
Vordestillationskolonne	Konstante Dampfmenge, Instabil bei Feedvariation	Dampfmenge variiert mit Feed der Kolonne, Solver optimiert
Primärwäsche: Wasserabscheider	Wasserkreislauf wird mit Fluid-Package Kabadi-Danner berechnet	Kabadi-Danner wird nur mehr für den Wasserabscheider verwendet. Der restliche Wasserkreislauf wird mittels SRK berechnet.
Primärwäsche: Wasserwäsche	Solver findet bei Feedvariation keine Lösung, Thermodynamik nicht optimal eingestellt	Solvermethode geändert: findet immer eine Lösung, langsamer
Primärwäsche: Ölwaschkolonne	Kopftemperatur sinkt bei Feedvariation stark ab, von 112 °C auf ca. 93 °C (Grenzwert: 100 °C)	Variabler Seitenabzug, Kopftemperatur sinkt auf ca. 100 °C
Wärmetauscher - Berechnungsmethode	End Point: linearer Ansatz:	Weighted: genauere Ergebnisse
Recycle – Einstellung:	Toleranzen: großzügig	Toleranzen: enger, geringerer Bilanzfehler
Stream-Cutter Transfer-Basis	Standard: PH-Flash Bei Fluid-Package NRTL → Kabadi Danner sehr starke Abweichungen	Geändert auf: TP-Flash Vapour-Fraction und Temperatur wird korrekt berechnet
Komponentenliste	„1-Mcycyhexen“: Stoffdaten nicht vollständig, bei höherer Kon-	Ersetzt durch die gleiche Komponente mit vollständigen Stoffdaten

	zentration keine Berechnung möglich	„1Mcyhexene“
Ofensektion	Ein Spaltgasstrom	Zwei Spaltgasströme mit unterschiedlichen Temperaturen und Zusammensetzungen

3.5 Durchgeführte Änderungen im AC-Modell

Mit dem AC-BaseCase Modell der Ethylenanlage war die Beimischung des Schwerbenzins zunächst bei 11 % für den Temperaturbereich 750 – 830 °C und bei 22 % für 770 – 830 °C möglich. Bei höherer Beimischung und niedrigerer Temperatur konnte keine Konvergenz des Modells erzielt werden. Bei der Analyse wurden einige Engpässe aufgedeckt, die das Konvergenzverhalten beeinflussen und schließlich auch behoben. Die durchgeführten Änderungen werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

3.5.1 Primärwäsche

Bei der Feedvariation zeigte sich, dass die Kopftemperatur der Ölwaschkolonne mit sinkender Spaltgasrohraustrittstemperatur und steigender Beimischung um bis zu 20 °C absinken und dabei auch zu Konvergenzproblemen im Modell führen kann. Als zulässige Abweichung wurden 10 °C genannt, das bedeutet die Kopftemperatur darf nicht unter 100 °C absinken.

Um diesen Temperaturabfall zu vermeiden, wurden zwei Möglichkeiten, welche aus der Anlagenbeschreibung hervorgingen, untersucht. Als Erstes wurde die Pyrolysebenzinrücklaufmenge von der Wasserwäsche, welcher am Kopf der Ölwaschkolonne aufgegeben wird, variiert. In Abb. 3-7 ist die Kopftemperatur der Ölwaschkolonne in Abhängigkeit des rückgeführten Pyrolysebenzinstromes dargestellt. Für den Lastfall mit dem Standardspaltgas stellt die Rücklaufmenge im untersuchten Bereich ein Optimum dar. Bei der Feedvariation ist der Extremfall (Coil-Outlet Temperatur 690 °C und 23 % Beimischung des entschwefelten Schwerbenzinstromes) dargestellt. Durch Verringern der Rücklaufmenge auf 150 m³/h ist ein Anstieg der Kopftemperatur um 5 °C zu verzeichnen. Bei weiterer Reduzierung der Rücklaufmenge sinkt die Temperatur jedoch wieder. Eine Erhöhung des Rückflusses auf über 300 m³/h führt zu einer weiteren Steigerung der Kopftemperatur, ist aber aus techni-

schen Gründen nicht realisierbar und wurde somit auch für das Modell als mögliche Lösung ausgeschlossen.

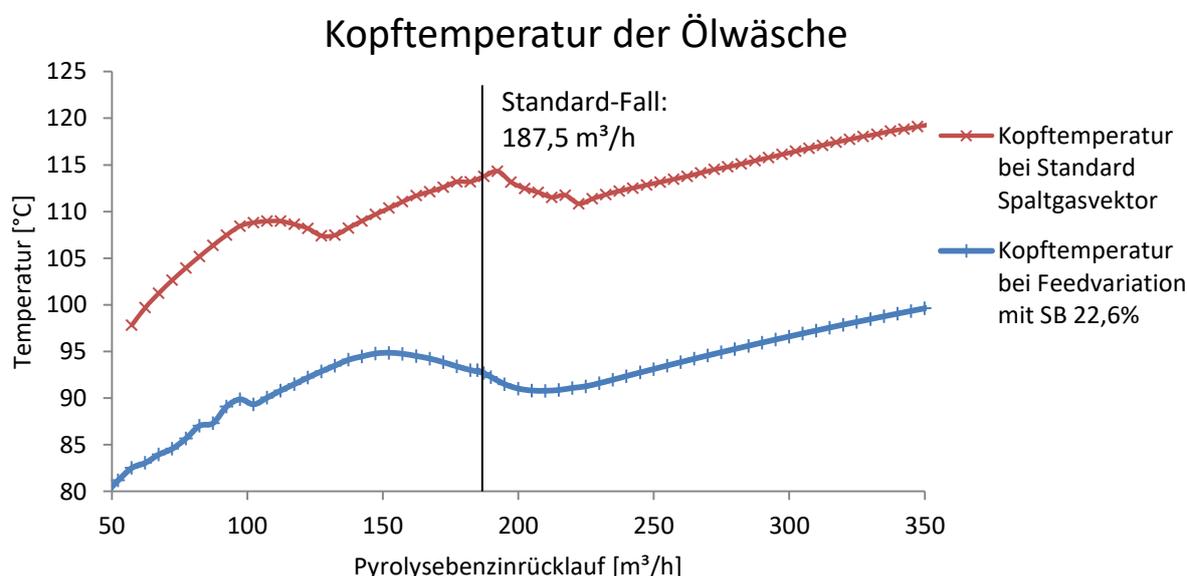


Abb. 3-7 Änderung der Kopftemperatur der Ölwäschkolonne bei variablem Pyrolysebenzinrücklauf für den Standardfall und bei Feedvariation (23 % Beimischung des zweiten Schwerbenzin Feeds und 690 °C Coil-Outlet Temperatur)

Die zweite Möglichkeit beschreibt die Änderung der Abzugmenge zur Seitenkolonne der Ölwäsche. Durch Reduzierung kann im Standardfall sowie bei maximaler Feedvariation eine Temperatursteigerung von 10 °C erzielt werden. Wie in Abb. 3-8 ersichtlich ist bei Halbierung des Volumenstromes bei Feedvariation eine Temperatur von über 100 °C zu erreichen.

Für die durchgeführte Feedvariation wurde die Änderung der Abzugmenge zur Seitenkolonne implementiert. Damit nicht für jeden untersuchten Fall Anpassungen vorgenommen werden müssen, wurde eine Funktion definiert. Dabei wird der Volumenstrom zur Seitenkolonne mit steigender Konzentration der Komponenten „Naphthalene“ und „244M1pentene“ reduziert. In Abb. 3-9 ist der Verlauf der Kopftemperatur bei der Feedvariation in Abhängigkeit der Beimischung des Schwerbenzins für unterschiedliche Ofenaustrittstemperaturen dargestellt. Die Kopftemperatur der Kolonne nimmt stetig mit steigender Beimischung und sinkender Ofenaustrittstemperatur ab, bleibt jedoch über dem Grenzwert von 100 °C. In Bezug auf die reale Anlage sind jedoch noch zusätzliche Parameter, wie die Viskosität und die Dichte des Quenchöls, zu berücksichtigen.

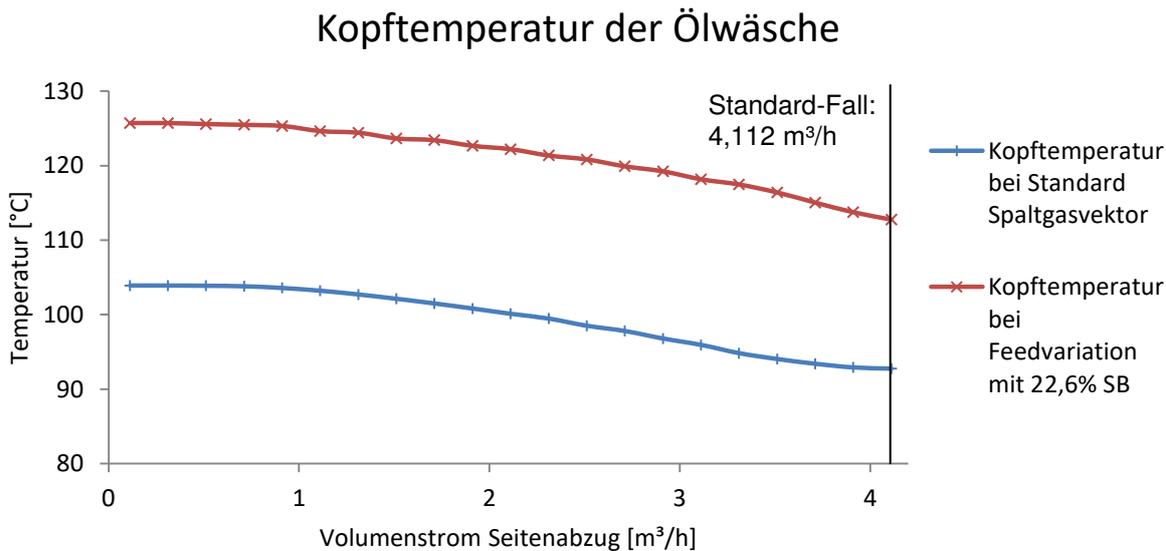


Abb. 3-8 Änderung der Kopftemperatur der Ölwaschkolonne bei variabler Abzugmenge zur Seitenkolonne für den Standardfall und bei Feedvariation (23 % Beimischung des Schwerbenzin Feeds und 690 °C Coil-Outlet Temperatur)

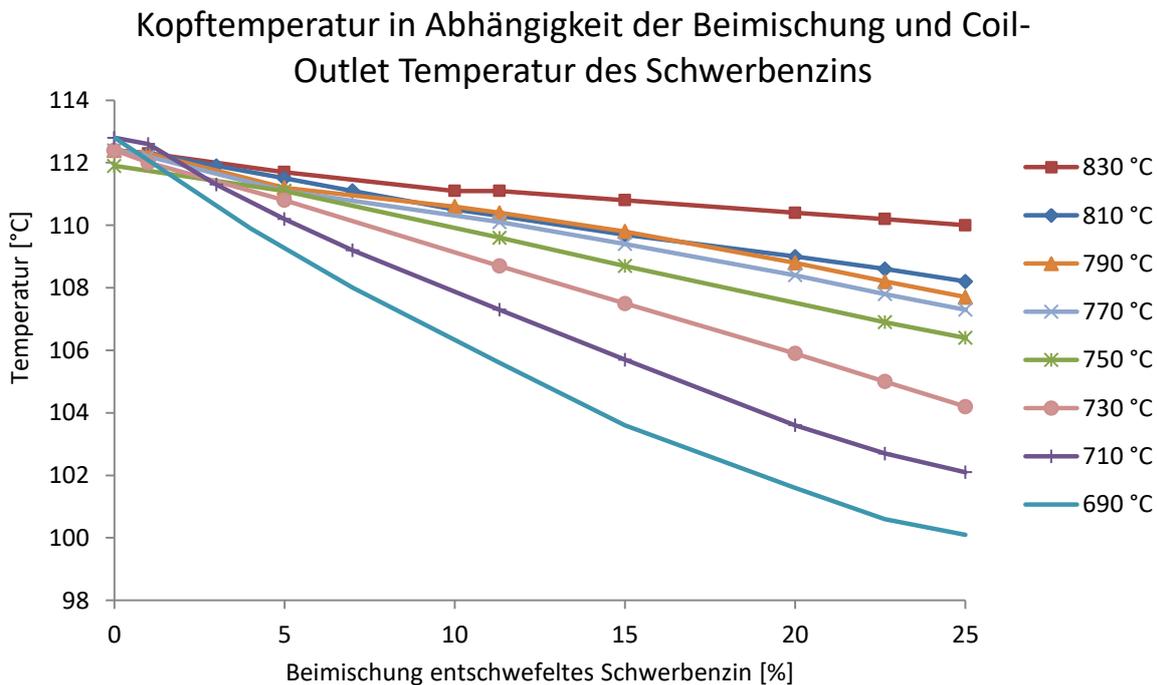


Abb. 3-9 Verlauf der Kopftemperatur bei der durchgeführten Feedvariation mit variabler Abzugmenge zur Seitenkolonne

3.5.2 Wasserkreislauf der Primärwäsche

Wie bereits erwähnt wird in der Wasserwäsche das Spaltgas weiter gekühlt und gewaschen. Für den anschließenden Wasserabscheider und den kompletten Wasserkreislauf kommt das Fluid Package Kabadi-Danner zum Einsatz. Dieses Fluid Package wird verwendet um die Löslichkeit von Wasser in Kohlenwasserstoffen zu beschreiben. Durch den Umstieg auf die aktuelle PetroSIM[®] Version 6.2 werden jedoch bestimmte Elemente im Wasserkreislauf nicht mehr berechnet. Aus diesem Grund war es erforderlich das Fluid-Package zu ändern. Das Fluid-Package Kabadi-Danner wird nur für den Wasserabscheider verwendet. Der restliche Wasserkreislauf wird mit dem Fluid-Package SRK (Soave-Redlich-Kwong) berechnet. Dieses Fluid-Package wurde gewählt da es bei den gegebenen Bedingungen die geringsten Abweichungen zu Kabadi-Danner aufweist.

3.5.3 Dampfproduktion und Ofen-Sektion

Im bisherigen Modell sind die Spaltöfen nur durch einen Wärmetauscher dargestellt und die Ofenaustrittstemperatur auf 850 °C festgelegt. Die Berechnung des zur Verfügung stehenden Hochdruckdampfes erfolgt über die freigesetzte Wärme, welche beim Abkühlen des Spaltgases entsteht. Da die untersuchte Bandbreite mit dem alternativen Feed bis zu 23 % des gesamten Ofeneinsatzes und die Ofenaustrittstemperatur auf 690 °C reduziert wird, wirkt sich dies durchaus auf die Hochdruckdampf-Produktion in den Öfen aus.

Um diesen Effekt im Modell zu berücksichtigen, wurde das Modell um zwei Wärmetauscher erweitert. Der erste Wärmetauscher stellt den normalen Betrieb mit einer Ofenaustrittstemperatur von 850 °C dar. Die Temperatur nach dem zweiten Wärmetauscher wird mittels Spreadsheet auf die Ofenaustrittstemperatur eingestellt. Die zugeführte Wasserdampfmenge wird ebenfalls im Spreadsheet berechnet. Die sich aus beiden Strömen ergebende Mischtemperatur wird nun zur Berechnung des produzierten Hochdruckdampfes mittels Spaltgaskühler herangezogen. Dieser neue Spaltgasweg ist in Abb. 3-10 dargestellt.

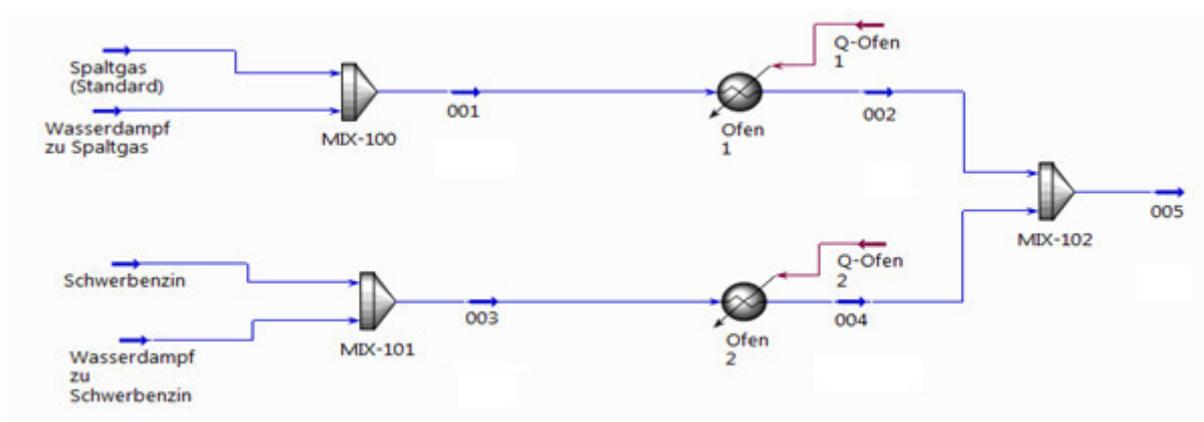


Abb. 3-10 Ermittlung der Mischtemperatur bei unterschiedlichen Ofen-Fahrweisen

3.5.4 Vordestillation

In der Vordestillation erfolgte die Ermittlung der benötigten Wasserstoffmenge für den Hydrierreaktor mittels Adjust. Dabei wird die benötigte Wasserstoffmenge variiert um am Kopfabzug des Separators 800 Nm³/h zu erreichen. Da die Berechnung mittels Adjust bei der Feedvariation immer wieder zu Konvergenz-Problemen führte, wurde dieser entfernt. Die benötigte Wasserstoffmenge wird mittels Spreadsheet „Hydrogen“ über die Reaktionsgleichungen ermittelt. Um eine mögliche Fehlmenge auf 800 Nm³/h auszugleichen, wurde zusätzlich der Strom „2“ hinzugefügt. In Abb. 3-11 ist die geänderte Ausführung mit Ausgleichsleitung dargestellt.

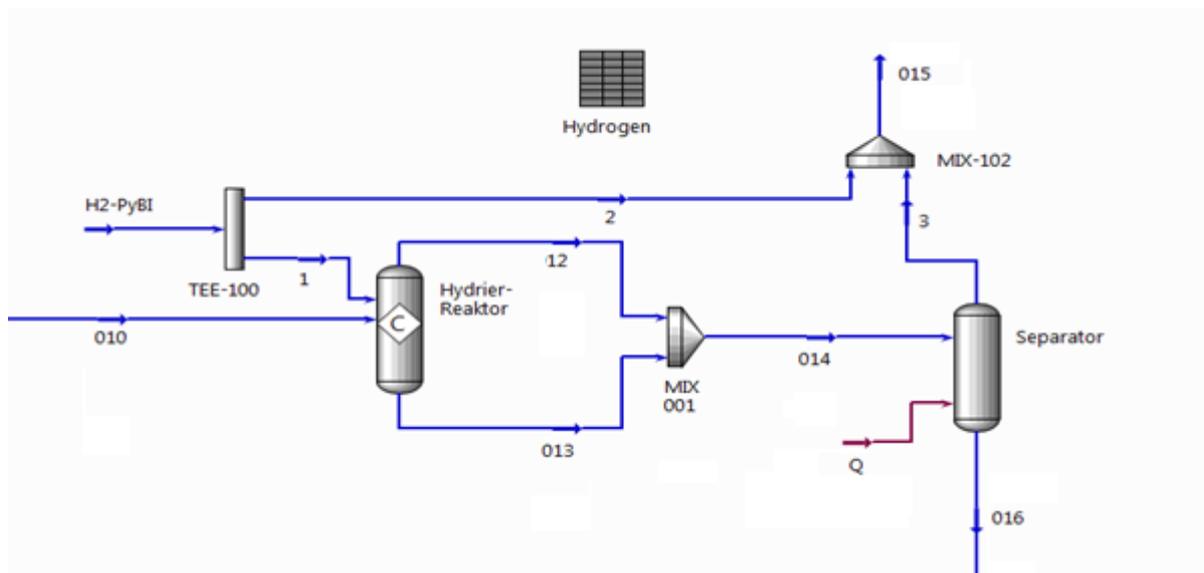


Abb. 3-11 Ermittlung des Wasserstoffbedarfs für die Olefin-Hydrierung

Bevor das Pyrolysebenzin im Reaktor hydriert wird, wird es mittels Vakuumdestillation gereinigt. Dies erfolgt in der Kolonne durch Eindüsen von HD-Dampf. Aufgrund

der steigenden Menge an Pyrolysebenzin, welche durch die Feedvariation auftritt, musste die Dampfeinspritzung angepasst werden. Im AC-BaseCase Modell erfolgte die Dampfeinspritzung konstant. Im AC-Flex Modell wird nun die Dampfeinspritzung skaliert und somit dem steigenden Kolonnenfeed angepasst.

3.5.5 Wärmetauscher Berechnungsmodell

Standardmäßig ist für die Wärmetauscher das End-Point Modell eingestellt. Dieses liefert für einfache Problemstellungen, wie z.B. kein Phasenübergang und konstante Wärmekapazitäten, gute Ergebnisse. Jedoch treten im Modell für die meisten Wärmetauscher Warnungen auf. Aus diesem Grund wurden die Solver der Wärmetauscher auf das „Weighted“ Modell umgestellt. Dieses Berechnungsmodell eignet sich besonders für nichtlineare Probleme bei denen z.B. eine Phasenänderung auftreten kann. Dabei werden die Heizkurven des Wärmetauschers in Intervalle eingeteilt und die Energie und Stoffbilanz für jedes Intervall einzeln berechnet.

3.5.6 Transfer-Basis zwischen Fluid-Package

Der Stream-Cutter ermöglicht einen Wechsel zwischen den thermodynamischen Berechnungsmethoden (Fluid-Packages) im Modell. Sie können als Unit Operation zwischen zwei Strömen eingefügt werden und bieten zusätzlich für jede Kolonne und jedes Sub-Flowsheet die Möglichkeit das Fluid-Package zu wechseln. Aufgrund der unterschiedlichen Berechnungsmethoden der thermodynamischen Modelle kommt es zu Abweichungen der Zustandsgrößen, wobei die Zusammensetzung gleich bleibt. Daher ist auf die Wahl einer geeigneten Transfer-Basis zu achten. Dem Modell ist standardmäßig die Transfer Basis „P-H-Flash“ hinterlegt, dabei wird Druck und Enthalpie dem neuen Fluid-Package übergeben. Die Temperatur und der Dampfgehalt des Stromes werden neu berechnet und können somit Abweichungen unterliegen. Dies macht sich insbesondere beim Wechsel des Fluid-Packages von Kabadi-Danner auf NRTL bemerkbar, wobei sehr große Abweichungen in Temperatur und eine Phasenänderung auftreten. Die Umstellung der Transferbasis von PH-Flash auf TP-Flash bringt Verbesserungen und nur geringe Abweichungen bei der berechneten Enthalpie. Sämtliche Stream-Cutter im Modell wurden auf ihre Einstellung überprüft und bei Erfordernis auf TP-Flash geändert. Falls jedoch die Temperatur und das

Phasenvolumen eine wichtige Rolle spielen wurde VF-T-Flash als Transfer Basis gewählt.

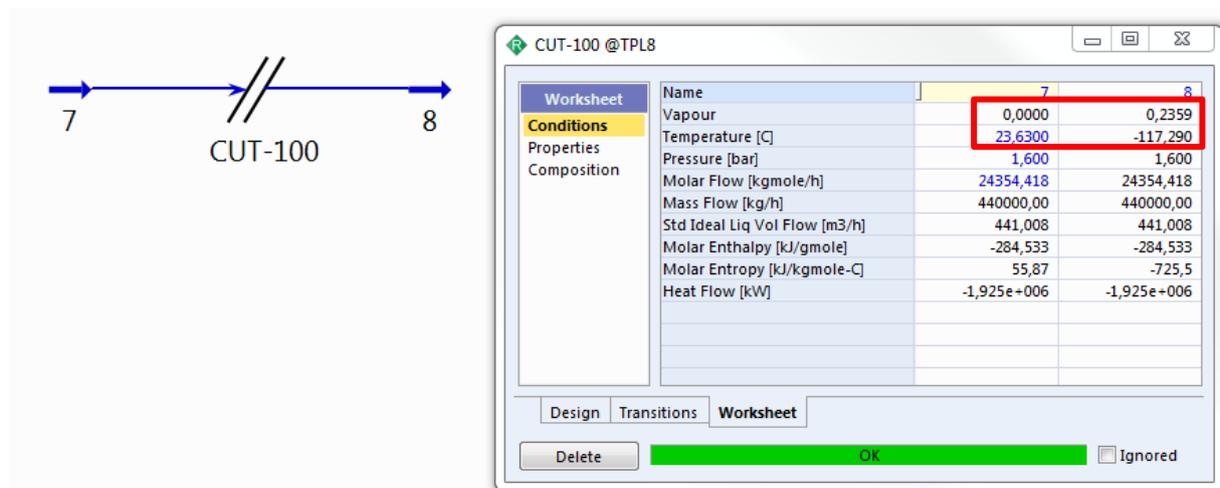


Abb. 3-12 Auswirkung der Transferbasis PH-Flash auf die Zustandsgrößen beim Übergang des Fluid-Package von Kabadi-Danner auf NRTL

3.6 Auswertung und Ergebnisse

Im Rahmen dieses Abschnitts werden die Ergebnisse der Feedvariation mit entschwefeltem Schwerbenzin vorgestellt. Zunächst wird auf die Änderung der Hauptprodukte am Austritt der Ethylenanlage eingegangen. Anschließend erfolgt die Betrachtung des Dampfbedarfs durch die Feedvariation. Das Pyrolysebenzin wird im Detail betrachtet, da bei diesem Stoffstrom die größten Änderungen erfolgen. Abschließend wird auf die durchgeführte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dieser Fahrweise eingegangen.

Die Feedvariation wurde mit dem Application Workbook durchgeführt. Dies ist ein Excel Plugin welches von PetroSIM® zur Verfügung gestellt wird. Es ermöglicht die Vorgabe sämtlicher Spezifikationen (Druck, Temperatur, Menge und Zusammensetzung) für ausgewählte Feedströme. Die Zusammensetzung des Standard Spaltgases und des Spaltgasvektors des entschwefelten Schwerbenzins, sowie Temperatur und Menge wird für die untersuchten Fälle vorgegeben. Der Vorteil des Application Workbook besteht darin, dass eine große Anzahl an Testfällen sequentiell abgearbeitet werden kann. Dabei wird durch Excel eine PetroSIM® Instanz gestartet und nach Konvergenz des Modells die Ergebnisse automatisch in Excel übertragen. Dies er-

möglicht eine schnellere Auswertung der Ergebnisse, da für die durchgeführte Feedvariation alle Ergebnisse in einem Excel File vorliegen.

Bei der durchgeführten Feedvariation wurde die Beimischung des entschwefelten Schwerbenzin-Einsatzes schrittweise erhöht, bis eine Einsatzmenge von 23,4 t/h bzw. 47,8 t/h erreicht wird. Die Schrittweite wurde dabei mit 1 % gering gehalten, um lange Rechenzeiten zu vermeiden.

3.6.1 Produktverteilung am Austritt der AC-Anlage

In diesem Abschnitt wird die Produktverteilung am Austritt der Ethylenanlage für die zuvor beschriebenen Feedvariationen dargestellt. Die Ergebnisse sind bezogen auf den Standardlastfall mit Naphtha-Einsatz. Die Produktverteilung bei der Verwendung von entschwefeltem Schwerbenzin (SB) als alternativer Ofeneinsatz für den Betrieb von einem (11,3% SB) bzw. zwei (22,6% SB) Spaltgasöfen ist in den Abbildungen Abb. 3-13 bis Abb. 3-15 dargestellt. Durch die niedrigere Spaltgasrohraustrittstemperatur verringert sich die Spaltschärfe und eine größere Anzahl an langkettigen Molekülen verbleibt im Spaltgasstrom und führt zu einem Anstieg an Pyrolysebenzinprodukt. Dies hat jedoch auch zur Folge, dass der Anteil an den hochwertigen Produkten wie Ethylen, Propylen und Butadien abnimmt. Der Anstieg des Pyrolysebenzins beträgt hierbei bis zu 67 % beim Einsatz von zwei Spaltöfen für das entschwefelte Schwerbenzin. Die Ethylenproduktion wird dabei um 15% reduziert. Propylen weist einen Rückgang von bis zu 7 % auf. Der Anteil an Butadien reduziert sich mit der verwendeten Einsatzmenge an Schwerbenzin, wobei ein Rückgang um bis zu 22 % möglich ist. Die Produktverteilungen von Ethylen, Propylen, Butadien und Pyrolysebenzin sind in Abb. 3-13 dargestellt.

Die Änderung der Produktverteilung von Wasserstoff sowie der Nebenprodukte Methan, Ethan und Propan sind in Abb. 3-14 dargestellt. Die erzeugte Menge an Wasserstoff weist dabei einen starken Rückgang auf. Dass die Produktion an Methan, Ethan und Propan bei entschwefeltem Schwerbenzin als Ofeneinsatz rückläufig ist, kann als positiv gewertet werden. Propan und Ethan werden zum größten Teil recycelt und wieder als Feed für die Spaltöfen verwendet. Methan findet vorwiegend als Heizgas für die Spaltöfen Verwendung. Der Rückgang an den sehr leichten Fraktio-

nen Wasserstoff und Methan lässt des Weiteren auf eine Entlastung der Spaltgas-kompression schließen.

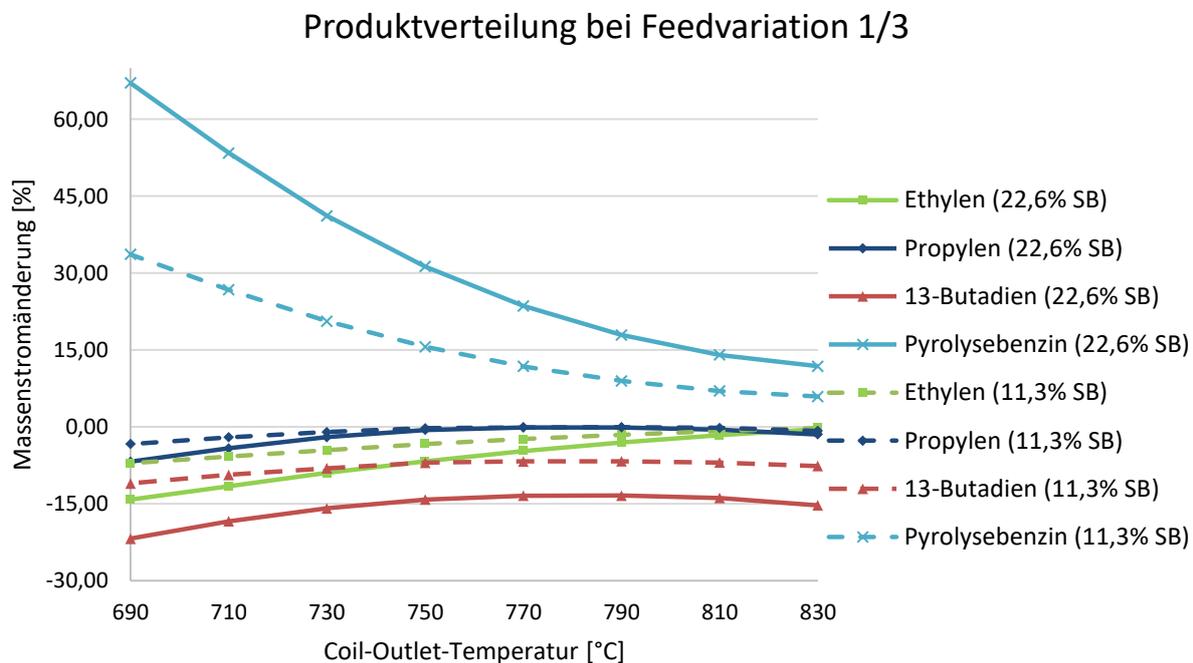


Abb. 3-13 Produktverteilung von Ethylen, Propylen, Butadien und Pyrolysebenzin am Anlagenaustritt bezogen auf den Standardlastfall

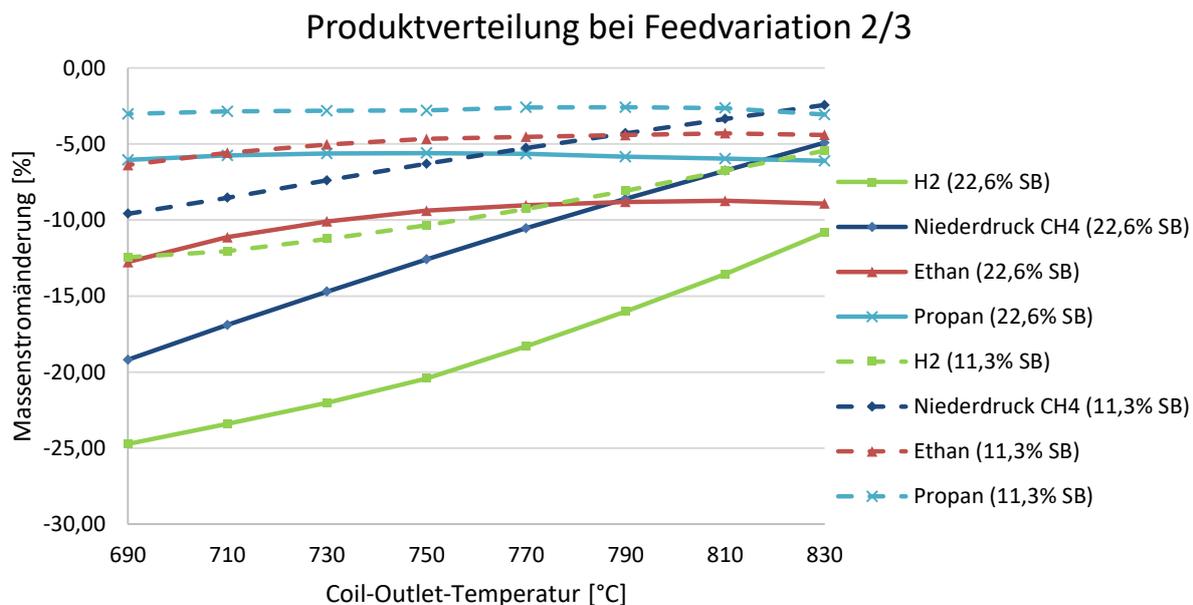


Abb. 3-14 Produktverteilung von Wasserstoff, Methan, Ethan und Propan am Anlagenaustritt bezogen auf den Standardlastfall

Die weiteren Produkte der Ethylenanlage, Roh C4, C4 hydriert, Heizöl und Restgas, sind in Abb. 3-15 dargestellt. Die Menge an hydriertem Butan bleibt konstant, da im Modell ein definierter Massenstrom an Roh C4 hydriert wird, der als Ofeneinsatz verwendet wird. Das Restgas nimmt mit sinkender Cracking-Temperatur ab. Das Roh C4 weist gegenüber dem Standardfall bei hohen Cracking Temperaturen eine Abweichung von -8 %, nimmt aber mit sinkender Temperatur bis 750 °C zu, wo es bei +3 % gegenüber dem Standardfall ein Maximum erreicht. Das Heizöl zeigt bei einer höheren Cracking-Temperatur eine Zunahme von 15%, nimmt aber mit sinkender Cracking-Temperatur kontinuierlich ab.

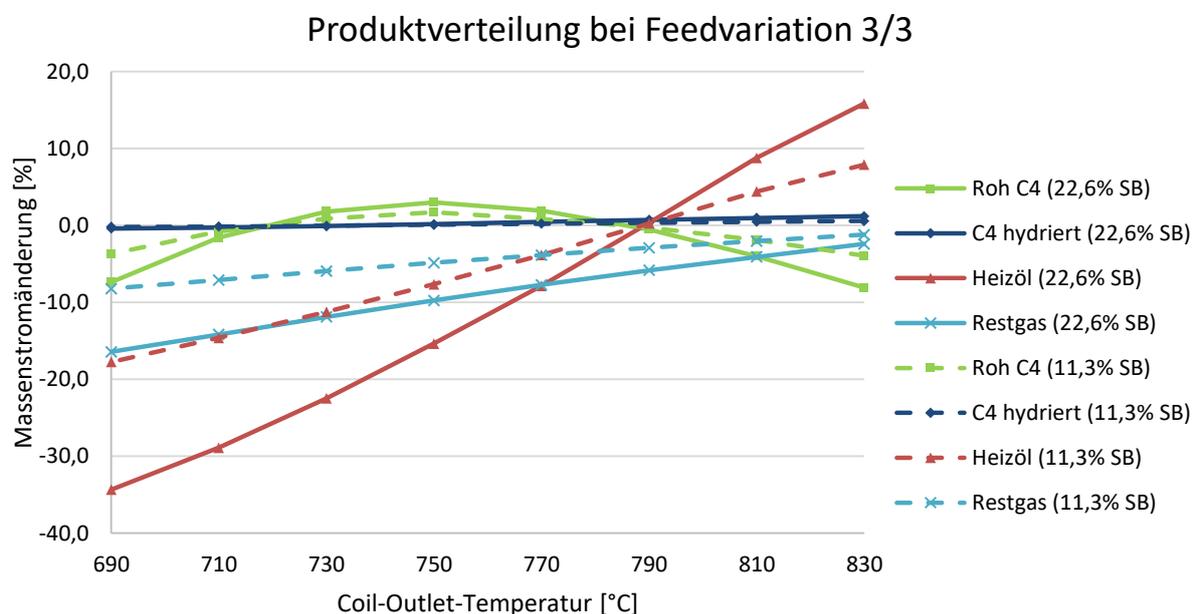


Abb. 3-15 Produktverteilung von Heizöl, Restgas und Butan (Roh C4 und C4 hydriert) bezogen auf den Standardfall

3.6.2 Dampfbedarf der AC-Anlage

Der Hochdruckdampf für die Ethylenanlage wird, wie bereits erwähnt, durch die Abwärme der Spaltgasöfen produziert. Damit kann der Großteil des Bedarfs gedeckt werden, zusätzlicher HD-Dampf kann aus einem Heizkraftwerk importiert werden. Der Mitteldruck- und Niederdruckdampf wird durch Abspannen des HD-Dampfes erzeugt und hauptsächlich zur Beheizung von Kolonnen verwendet.

Die in den Spaltöfen produzierte Dampfmenge ist abhängig von der Spaltgastemperatur, durch Absenken der Spaltgasrohr Austrittstemperatur verringert sich die Menge

an HD-Dampf, welcher in der Spaltgaskompression zur Verfügung steht. Durch die niedrigere Ofenausstrittstemperatur verringert sich jedoch der Anteil an leichten Kohlenwasserstoffen, die zunehmenden schweren Kohlenwasserstoffe werden somit in den ersten Stufen der Spaltgaskompression abgeschieden und über den Benzinstripper in die Vordestillation gefahren. Dies führt zu einem geringeren Energiebedarf in der Spaltgaskompression. In Abb. 3-16 sind die Import und Export Mengen von HD- MD- und ND-Dampf dargestellt. Der Anstieg des HD-Imports bis zur Absenkung auf 770 °C der Ofenausstrittstemperatur lässt sich auf dieses Zusammenspiel zurückführen. Der sinkende Dampfexport von Mittel- und Niederdruckdampf ist auf reduzierte Dampfproduktion in den Spaltgasöfen zurückzuführen, da der Bedarf an MD- und ND-Dampf bei der untersuchten Feedvariation annähernd konstant bleibt und somit weniger Dampfüberschuss produziert wird.

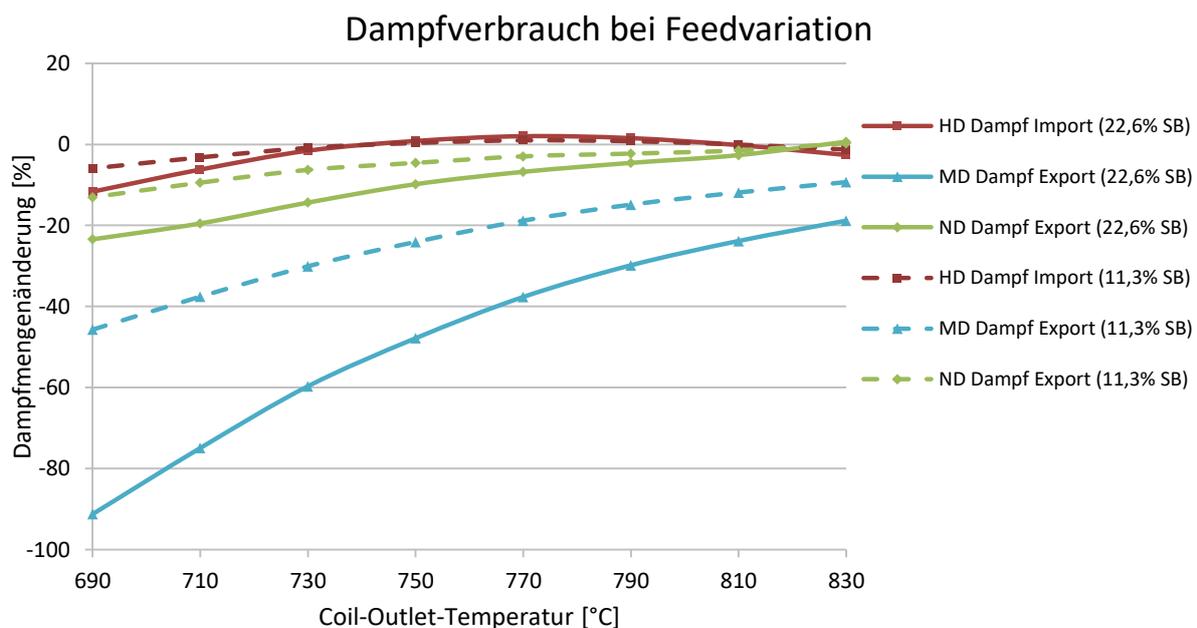


Abb. 3-16 Änderung des Dampf Import/Export bei Feedvariation mit einem bzw. zwei Öfen

3.6.3 Leistungsaufnahme der Spaltgasverdichtung

Die Leistungsaufnahme der Verdichterstufen in der Spaltgaskompression wurde untersucht. Die Verwendung von entschwefeltem Schwerbenzin führt zu einem Rückgang der benötigten Leistung in der Spaltgaskompression. Durch weiteres Absenken der Spaltgasrohr Austrittstemperatur kann die Leistungsaufnahme um bis zu 12%, bei einem Betrieb von zwei Spaltöfen mittels Schwerbenzin, absinken. Die Leistungsän-

derung der Spaltgaskompression in Bezug auf den Standardlastfall ist in Abb. 3-17 dargestellt. Bei der zuvor betrachteten Produktverteilung hat sich bereits gezeigt dass die Produktströme der C4- Fraktionen mit steigender Schwerbenzinbeimischung und sinkender Spaltgasrohraustrittstemperatur abnehmen. Dies spiegelt sich auch in der Leistungsaufnahme der Spaltkompression wider, da der zu komprimierende Volumenstrom abnimmt.

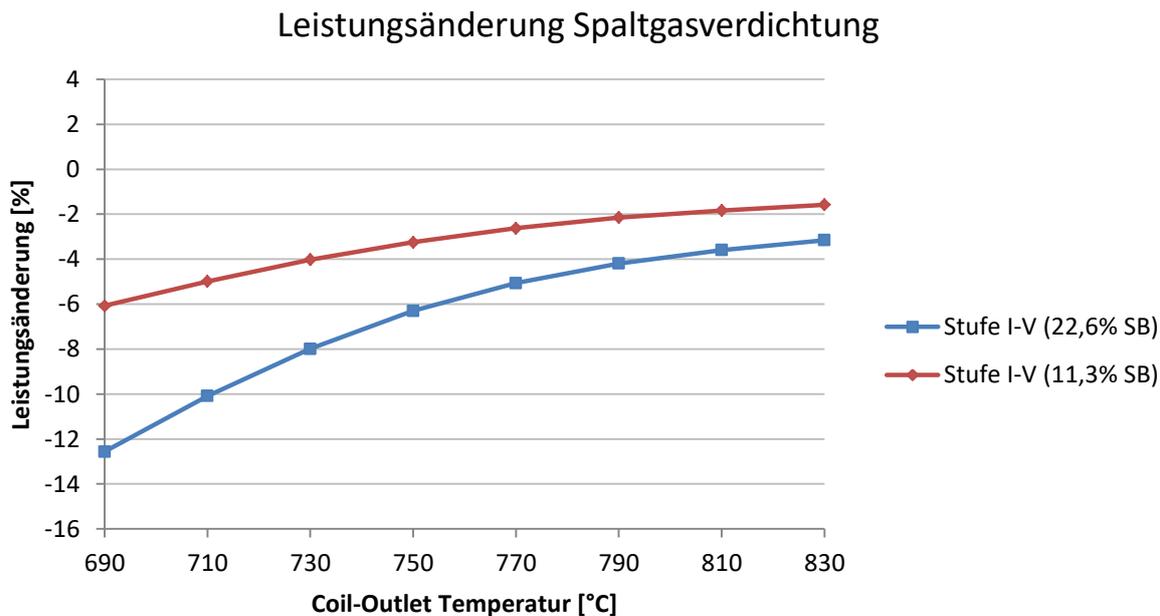


Abb. 3-17 Änderung der Antriebsleistung in der Spaltgasverdichtung bei Feedvariation mit einem und zwei Spaltgasöfen

Die Änderung der Leistungsaufnahme der einzelnen Verdichterstufen ist in Abb. 3-18 dargestellt. Es ist ersichtlich dass die benötigte Antriebsleistung für alle Verdichterstufen abnimmt. Dies lässt darauf schließen, dass die schweren Kohlenwasserstoffe bereits vor Eintritt in die Verdichterstufen abgeschieden und dem Benzinstripper zugeführt werden.

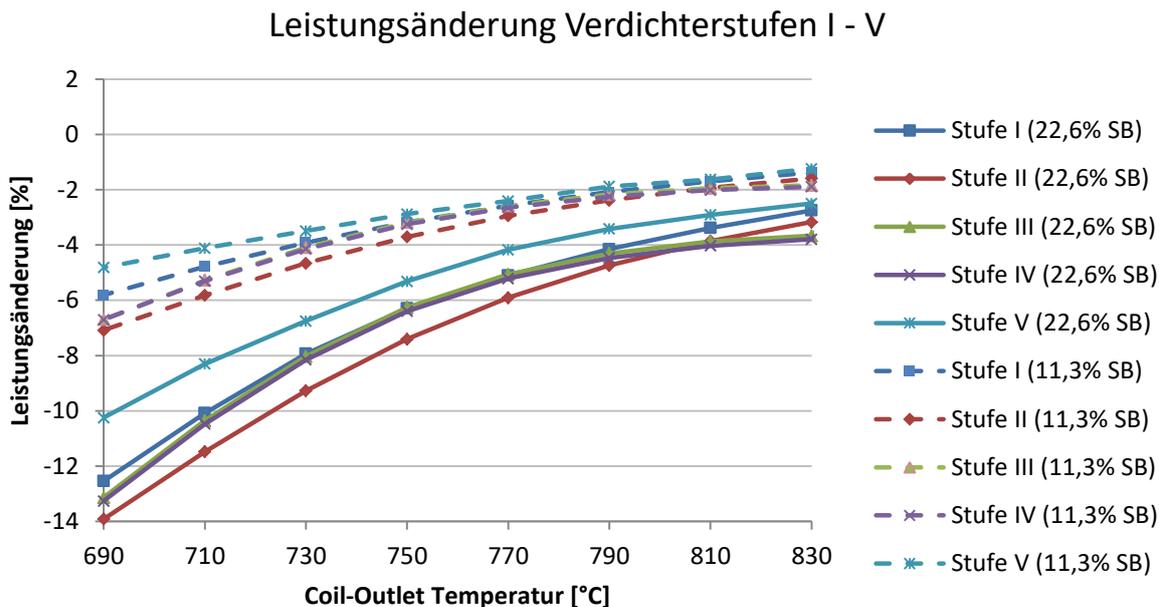


Abb. 3-18 Änderung der Leistungsaufnahme der Verdichterstufen I-V

3.6.4 Pyrolysebenzin

In diesem Abschnitt wird aufgrund der starken Zunahme des Pyrolysebenzinproduktes, wie in Abb. 3-13 ersichtlich, auf dessen Eignung zur weiteren Verarbeitung in Bezug auf Oktanzahl und Dichte genauer eingegangen. Das Pyrolysebenzin wird in der Raffinerie in leichtes und schweres Pyrolysebenzin sowie einen benzolreichen Produktstrom (C6-Schnitt) aufgeteilt. Diese Auftrennung erfolgte in PetroSIM[®] mit einem bestehenden Modell dieser Trennanlage. In Abb. 3-19 ist die Auftrennung des Pyrolysebenzins dargestellt. Dabei zeigt sich dass die hochwertige Benzolfraktion mit sinkender Spaltgasrohr Austrittstemperatur abnimmt. Der Anteil an leichtem Pyrolysebenzin steigert sich geringfügig. Das schwere Pyrolysebenzin, entspricht dem C7+ Anteil, verdreifacht sich bei der niedrigsten Spaltgasrohr Austrittstemperatur.

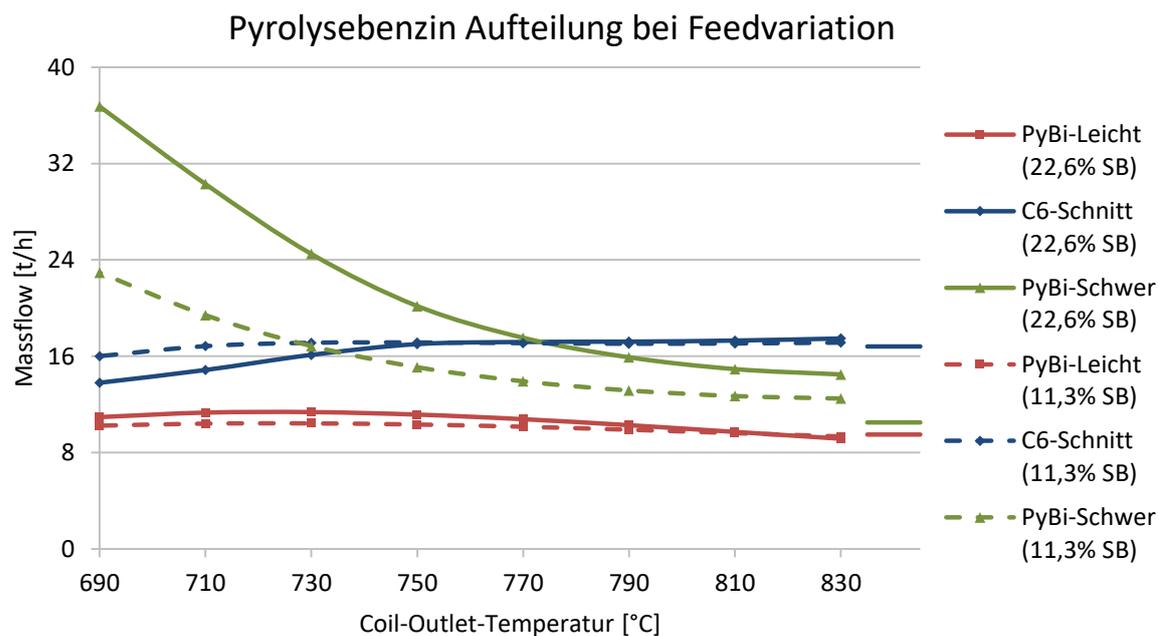


Abb. 3-19 Aufteilung des Pyrolysebenzin bei Feedvariation in leichtes, schweres Pyrolysebenzin und Benzol

Da das leichte Pyrolysebenzin auch als Blending-Komponente für die Benzinerzeugung herangezogen wird, spielt die Oktanzahl eine entscheidende Rolle. In Abb. 3-20 ist die Research- und Motor-Oktanzahl des leichten Pyrolysebenzinanteils dargestellt. Bei Spaltgastemperaturen des Schwerbenzins bis 770 °C ist ein Anstieg der Oktanzahlen um einen Punkt zu erreichen. Wird die Spaltgastemperatur weiter reduziert, sinkt die Oktanzahl jedoch um bis zu vier Punkte.

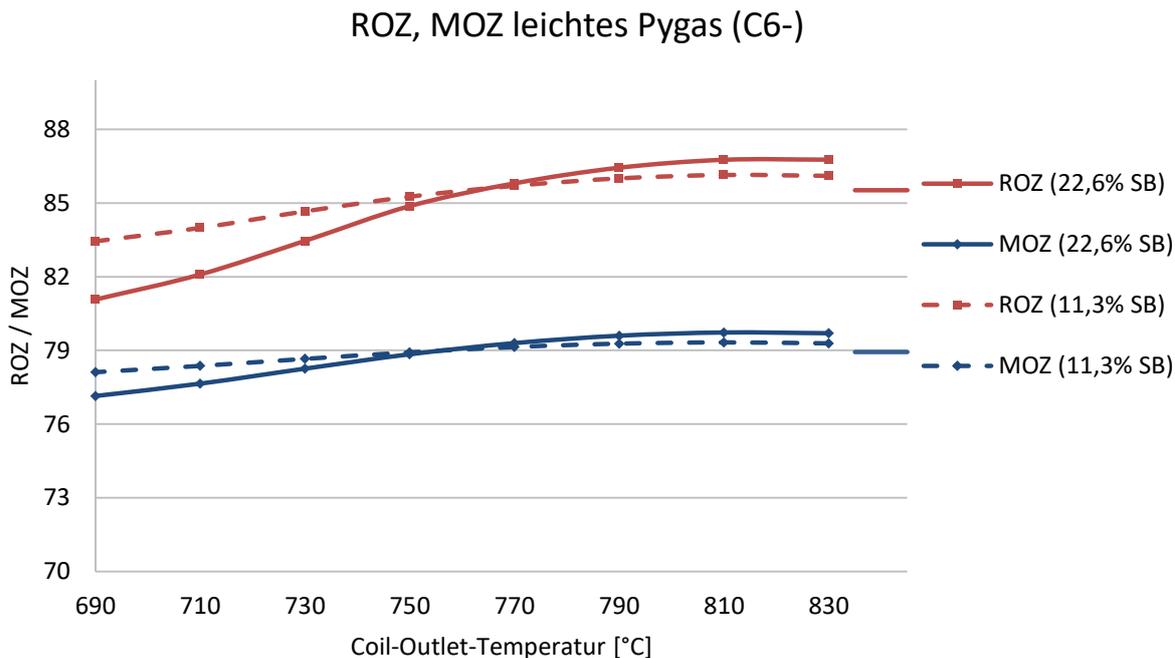


Abb. 3-20 ROZ/MOZ Verlauf des leichtes Pyrolysebenzin bei Feedvariation im Vergleich zum Standardfall

Das schwere Pyrolysebenzin kann als Blending-Komponente bzw. als Einsatz für den Platformer verwendet werden. Für den Reformereinsatz ist der Reformability Index $RI = N + 2A$ (Naphthene, Aromaten) charakteristisch, hohe Werte zeigen dabei eine gute Eignung für den Platformer. In Abb. 3-21 sind der Reformability Index und die Oktanzahlen (ROZ, MOZ) des schweren Pyrolysebenzins dargestellt. Der Reformability Index sinkt dabei um 100 Punkte ab, dies bedeutet dass im schweren Pyrolysebenzin ein starker Rückgang der Aromaten und Naphthene zu verzeichnen ist. Die Oktanzahlen weisen ebenfalls einen starken Abfall auf. Dies bedeutet, dass der Anteil an langkettigen Paraffinen im schweren Pyrolysebenzin mit sinkender Spaltgasrohr Austrittstemperatur zunimmt, da diese Paraffine geringe Oktanzahlen aufweisen.

Der Dichteverlauf für schweres und leichtes Pyrolysebenzin ist in Abb. 3-22 dargestellt. Niedrige Dichte bedeutet ein höheres Volumen und hat somit Vorteile bei der Verwendung als Blending Komponente, da Ottokraftstoffe volumenbezogen verkauft werden. Das schwere Pyrolysebenzin hat im Vergleich zum Standardlastfall anfänglich eine höhere Dichte. Diese nimmt jedoch mit sinkender Cracking-Temperatur zu-

nehmend ab. Die Dichteänderung beim leichten Pyrolysebenzin fällt dabei relativ gering aus.

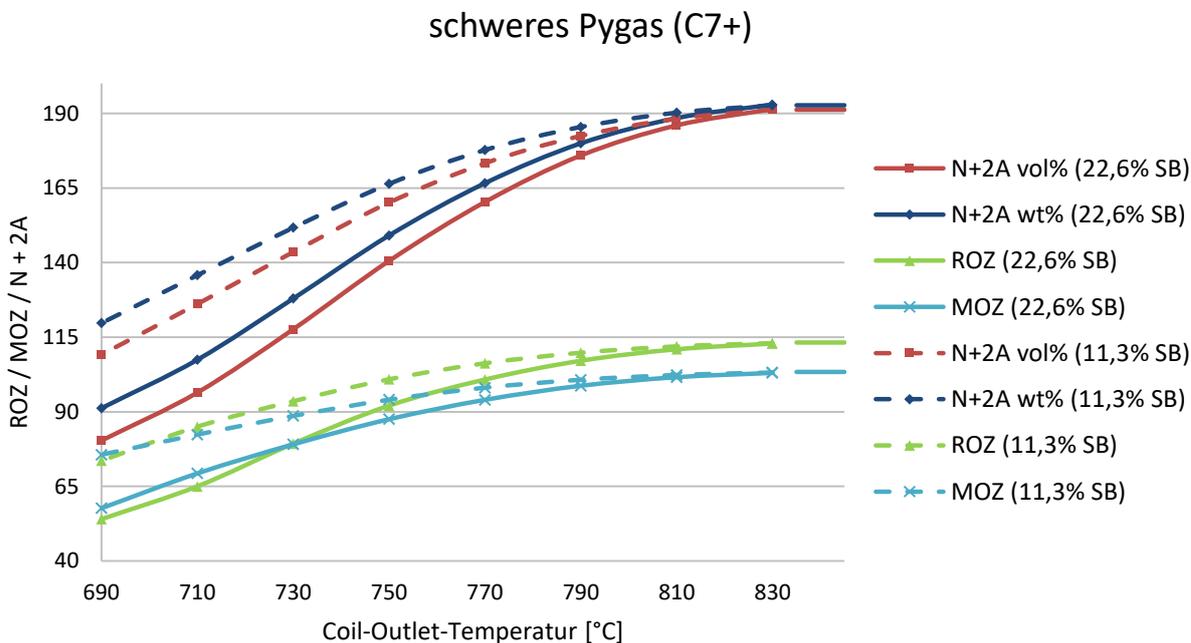


Abb. 3-21 Reformability Index und Oktanzahl des schweren Pyrolysebenzins bei Feedvariation mit hydriertem Schwerbenzin

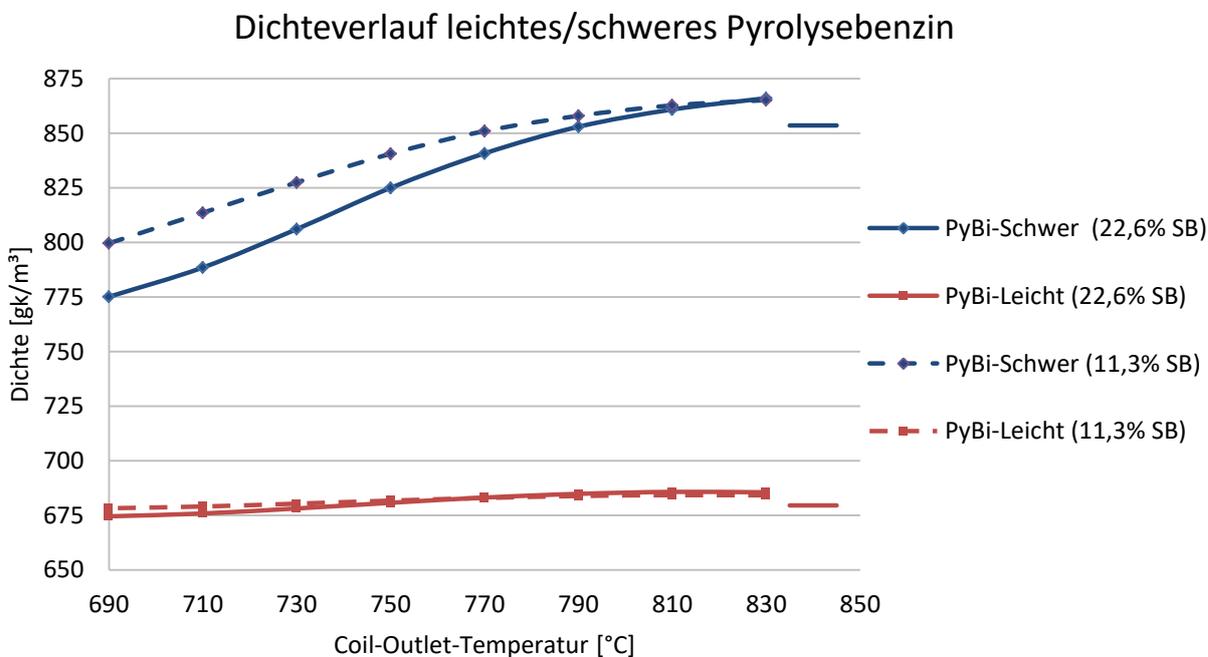


Abb. 3-22: Dichteverlauf für schweres und leichtes Pyrolysebenzin bei Betrieb von einem und zwei Öfen mit entschwefeltem Schwerbenzin

3.6.5 Monetäre Bewertung

Um die Wirtschaftlichkeit der alternativen Fahrweise mittels hydrierten Schwerbenzins zu betrachten, wurde eine monetäre Bewertung der Ethylenanlage durchgeführt. Hierbei wurde das Augenmerk auf die Produkt- und Eduktströme der AC-Anlage gelegt. Der Dampf Import und Export wurde bei dieser Bewertung berücksichtigt. Sämtliche elektrischen Verbraucher wurden nicht in diese Bewertung miteinbezogen. In Tabelle 3-3 sind die Preise der Einsätze und Produkte bezogen auf den Naphtha Einsatz aufgelistet.

Tabelle 3-3 Rohstoffpreise bezogen auf Naphtha

Einsätze	[-]	Produkte	[-]
Naphtha	1,000	Ethylen	1,836
Rückethylen	1,836	Propylen	1,798
Restgas C2	1,285	Butadien	1,888
FCC C3	1,528	Benzol	1,324
Entschw. Schwerbenzin	0,956	Methan, Ethan	0,615
HD-Dampf	0,049	Propan	0,900
MD-Dampf	0,020	Butan	1,011
ND-Dampf	0,015	Restgas	0,615
		Heizöl	0,796
		Schweres Pyrolysebenzin	0,950
		Leichtes Pyrolysebenzin	1,150

Die Ergebnisse der monetären Bewertung sind in Abb. 3-23 dargestellt. Es zeigt sich, dass bei dieser alternativen Fahrweise mit entschwefeltem Schwerbenzin als Ofeneinsatz für die Ethylenanlage keine Ertragssteigerung zu erzielen ist. Hauptgrund dafür ist der Rückgang an High Value Chemicals, welche den größten Anteil am Ertrag einer Ethylenanlage ausmachen. Dieser Rückgang macht sich besonders ab einer Spaltgasrohr Austrittstemperatur von unter 750 °C bemerkbar, da ab dieser Temperatur neben dem Ethylen auch Propen und Benzol geringere Produktmengen liefern. Um mittels hydrierten Schwerbenzins als Ofeneinsatz eine Ertragssteigerung erzielen zu können ist es somit erforderlich die Produktion an High Value Chemicals, mit besonderem Augenmerk auf Ethylen, konstant zu halten.

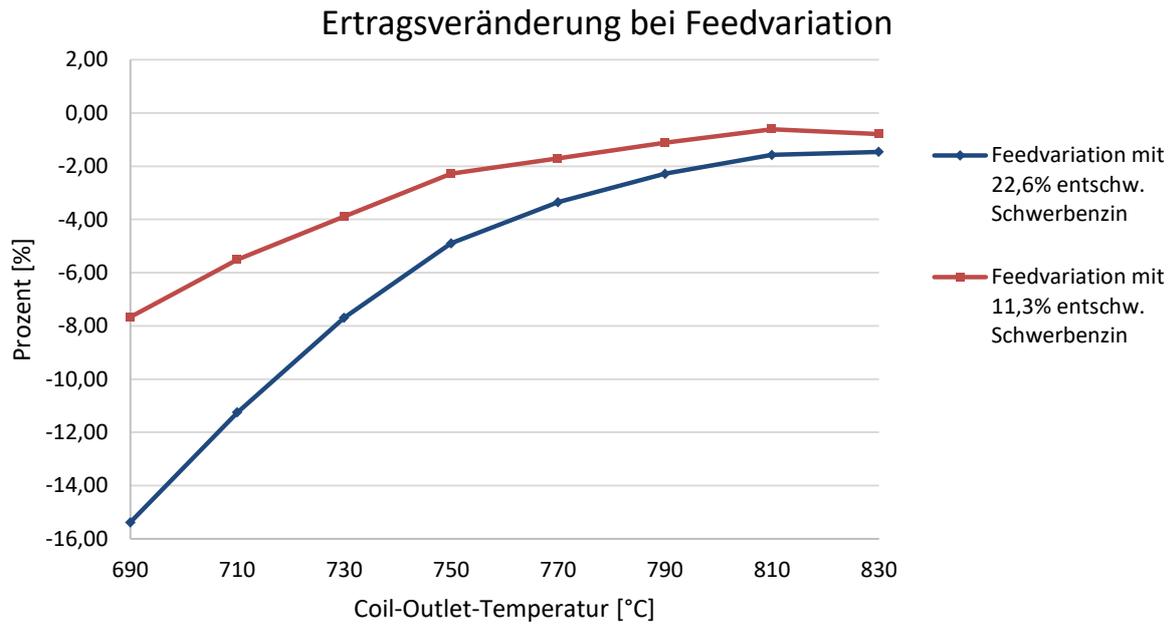


Abb. 3-23 Ertragsveränderung bei der durchgeführten Feedvariation mit hydriertem Schwerbenzin bezogen auf den Normalbetrieb der AC-Anlage

4 Isomerisierung

In diesem Abschnitt wird die Modellierung des Isomerisierungsprozesses beschrieben. Zunächst wird auf den Aufbau des Modells und die verwendete Reaktionskinetik eingegangen. Des Weiteren wird die Kalibrierung des Modells erläutert. Abschließend wird auf die Modellvalidierung eingegangen.

4.1 Modellaufbau

Das Modell der Isomerisierungsanlage ist mit Hilfe der zur Verfügung gestellten Verfahrensbilder, R&I Fließbilder und Datenblätter erstellt worden. Mittels eines OMV internen Online-Tools konnte auf aktuelle und vergangene Daten von Messstellen, welche Drücke, Temperaturen und Volumenströme bereitstellen, zugegriffen werden. Als thermodynamische Basis für das Modell der Isomerisierungsanlage wurde die Zustandsgleichung von Peng-Robinson (PR) gewählt. Diese Zustandsgleichung liefert sehr gute Ergebnisse für Kohlenwasserstoffe und ist für einen großen Temperatur- und Druckbereich anwendbar. Die Komponentenliste, welche in der AC-Anlage zur Anwendung kommt, wurde für dieses Modell überarbeitet. Die fehlenden Isomere der C6 – C8 Kohlenwasserstoffe wurden ergänzt. Die höheren Kohlenwasserstoffe (C8+), welche nicht im Leichtbenzin auftreten, wurden entfernt. In der Abb. 4-1 und Abb. 4-2 ist der Modellaufbau der Isomerisierungsanlage dargestellt.

Die Modellierung des Isomerisierungsprozesses stellt simulationstechnisch eine Herausforderung dar. Die Betriebsbedingungen unterliegen stets größeren Schwankungen da auf Grund der Zusammensetzung des Feeds, der geforderten Oktanzahlen der Produktströme die Reaktoreintrittstemperatur sowie die rückführenden Ströme des C5- und C6-Schnittes der De-Isohexanizer Kolonne ständig angepasst werden.

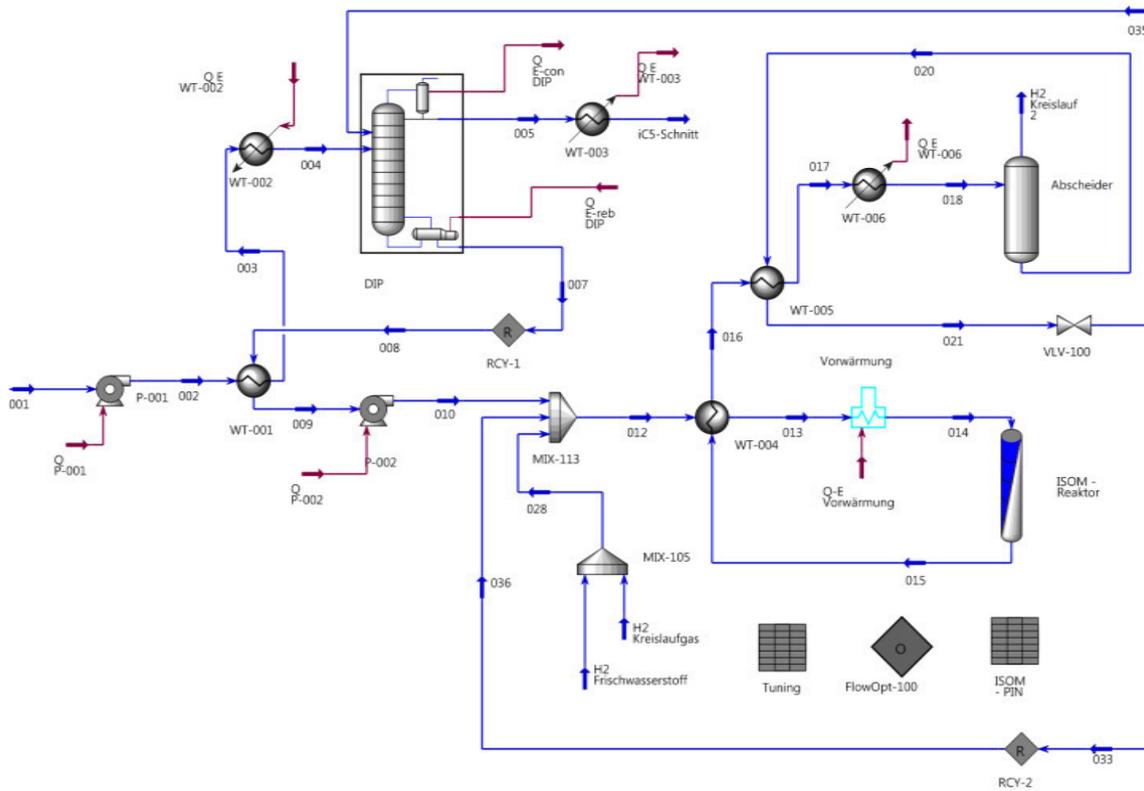


Abb. 4-1 Isomerisierung: De-Isopentanizer, Isomerisierungsreaktor, Wasserstoffabscheidung

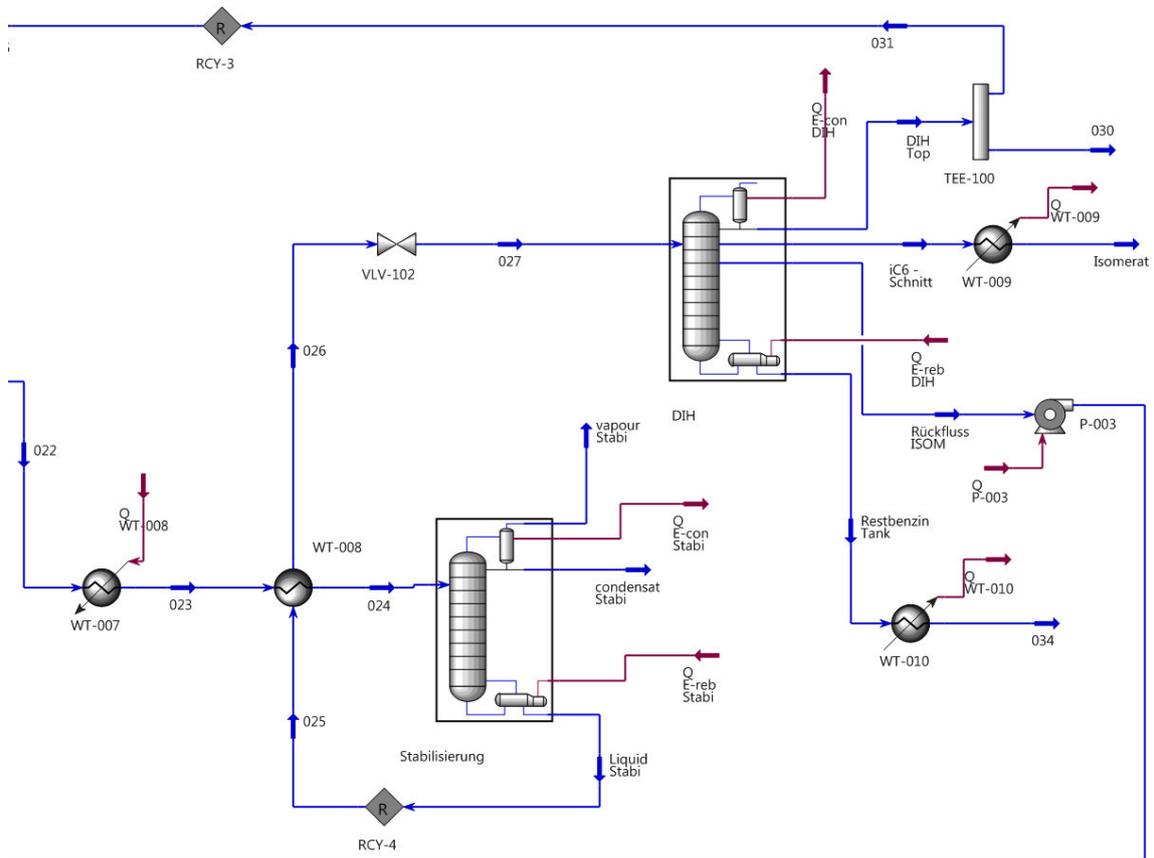


Abb. 4-2 Isomerisierung: Stabilisierungskolonnen, De-Isohexanizer

Isomerisierungsreaktor

Der Isomerisierungsreaktor wurde als Plug Flow Reaktor ausgeführt. Da die Kinetik der Isomerisierungsreaktionen sehr komplex ist wurde entschieden die Kinetik so einfach wie möglich abzubilden. Außerdem stellt PetroSIM[®] ein Modell eines Isomerisierungsreaktor zur Verfügung, jedoch war die Lizenz für dieses Reaktormodell zum Zeitpunkt dieser Masterarbeit nicht verfügbar. Daher wurde die Kinetik vereinfachend als Pseudo-Reaktionen erster Ordnung ausgeführt. Dem Reaktormodell sind 20 Reaktionen hinterlegt und entsprechen jenen des Reaktormodells. Von diesen Reaktionen sind acht Reaktionen, welche die Isomerisierung von Hexanen Pentan und Butan beschreiben, als reversible Reaktionen modelliert. Die restlichen zwölf Reaktionen beschreiben die Hydrierungs- und Cracking-Vorgänge, welche in reduzierter Form in einem Isomerisierungsreaktor auftreten können. Für die Reaktionen wurde der „Simple Rate“ Reaktionstyp verwendet. Dieser Reaktionstyp erlaubt es einfach kinetische Reaktionen abzubilden. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit durch den Arrheniusansatz beschrieben. Die Reaktionen werden anschließend einem Reaktionsset zugeordnet welches in weiterer Folge im Reaktor hinterlegt wird.

Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik, welche dem Modell hinterlegt ist, kann in allgemeiner Form angeschrieben werden:

$$r = k_f * (f_{(Basis)} - f'_{(Basis)}/K') \quad (4-1)$$

Dabei bezeichnet r die Reaktionsgeschwindigkeit, k_f die Geschwindigkeitskonstante für die Vorwärtsreaktion und K' bezeichnet die Gleichgewichtskonstante. Die „Basis“ bezieht sich hier auf die Angabe der Konzentration, diese kann z.B. die molare Konzentration, Massen-Konzentration, oder wie im angewandten Fall der Partialdruck sein.

Die Geschwindigkeitskonstante der Vorwärtsreaktion k_f ist durch die Arrhenius Beziehung definiert:

$$k_f = A e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (4-2)$$

Für die Rückwärtsreaktion wird die Geschwindigkeitskonstante über die Gleichgewichtsbeziehung ermittelt. Die Gleichgewichtskonstante K' kann rein temperaturabhängig in folgender Form ausgedrückt werden:

$$K' = A' \frac{B'}{T} + C' \ln T + D'T \quad (4-3)$$

Bei den Parametern A' , B' , C' und D' handelt es sich um Konstanten die für jede Reaktionsgleichung definiert sind. Die für die Reaktionen verwendeten Parameter sind in Tabelle 6-1 aufgelistet.

Um die Kinetik kalibrieren zu können wurden für die reversiblen Reaktionen zusätzlich zwei Tuning-Faktoren eingefügt. Für die irreversiblen Reaktionen, welche das Cracken beschreiben, wurde ein zusätzlicher Tuning-Faktor eingeführt. Die Gleichung 4-4 zeigt die verwendete Reaktionskinetik für eine reversible Reaktion mit den Tuning-Faktoren m und n . Die Tuning Faktoren werden mit Hilfe des PetroSIM[®] Tools „Optimizer“ variiert um den Messdaten der Isomerisierungsanlage zu entsprechen. Die Durchführung der Kalibrierung wird im Kapitel 4.2 erläutert.

$$r_i = mAe^{\frac{-E_A}{RT}} \left(p_i - \frac{p'_i}{nA' \frac{B'}{T} + C' \ln T + D'T} \right) \quad (4-4)$$

In Tabelle 4-1 sind die 20 verwendeten Reaktionen für die Modellierung des Isomerisierungsprozesses angeführt.

Tabelle 4-1 Verwendete Reaktionsgleichungen für den Isomerisierungsreaktor [18]

Reaktionsnr.	Reaktion	Typ
1	n-Hexane \leftrightarrow 2-Methylpentan	Isomerisierung
2	2-Methylpentan \leftrightarrow 3-Methylpentan	Isomerisierung
3	2-Methylpentan \leftrightarrow 2,3-Dimethylbutan	Isomerisierung
4	2,3-Dimethylbutan \leftrightarrow 2,2-Dimethylbutan	Isomerisierung
5	n-Pentan \leftrightarrow i-Pentan	Isomerisierung
6	n-Butan \leftrightarrow i-Butan	Isomerisierung
7	Cyclohexan \leftrightarrow Methylcyclohexan	Isomerisierung
8	Benzol + 3H ₂ \leftrightarrow Cyclohexan	Hydrierung
9	n-C ₆ + 0,65*H ₂ \rightarrow 0,03*CH ₄ +0,05*C ₂ H ₆ +0,41*C ₃ H ₈ +1,16*C ₄ H ₁₀	Cracking
10	2-Methylpentan + 0,65*H ₂ \rightarrow 0,03*CH ₄ +0,05*C ₂ H ₆ +0,41*C ₃ H ₈ +1,16*C ₄ H ₁₀	Cracking
11	3-Methylpentan + 0,65*H ₂ \rightarrow 0,03*CH ₄ +0,05*C ₂ H ₆ +0,41*C ₃ H ₈ +1,16*C ₄ H ₁₀	Cracking
12	2,2-Dimethylbutan + 0,65*H ₂ \rightarrow 0,03*CH ₄ +0,05*C ₂ H ₆ +0,41*C ₃ H ₈ +1,16*C ₄ H ₁₀	Cracking
13	2,3-Dimethylbutan + 0,65*H ₂ \rightarrow 0,03*CH ₄ +0,05*C ₂ H ₆ +0,41*C ₃ H ₈ +1,16*C ₄ H ₁₀	Cracking
14	i-Pentan + 0,37*H ₂ \rightarrow 0,02*CH ₄ +0,04*C ₂ H ₆ +0,34*C ₃ H ₈ +0,97*C ₄ H ₁₀	Cracking
15	n-Butan + 0,7 H ₂ \rightarrow 0,4*CH ₄ +0,3*C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	Cracking
16	n-Heptan + 1,1*H ₂ \rightarrow 0,1*CH ₄ +0,1*C ₂ H ₆ +0,94*C ₃ H ₈ +0,97*C ₄ H ₁₀	Cracking
17	Cyclopentan + H ₂ \rightarrow n-Pentan	Hydrocracking
18	Cyclohexan + H ₂ \rightarrow n-Hexan	Hydrocracking
19	Methylcyclohexan + H ₂ \rightarrow n-Heptan	Hydrocracking
20	2*Methylcyclopentan + H ₂ \rightarrow Methylcyclohexan + i-Pentan	Hydrocracking

4.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung des Isomerisierungsreaktors erfolgt anhand der erhaltenen Messdaten und des PetroSIM® Tools Optimizer. Da das Modell einen stationären Betriebszustand des Isomerisierungsprozesses abbildet wurde es nach einem Betriebszustand erstellt, der innerhalb der letzten zwei Jahre über einen längeren Zeitraum annähernd konstant betrieben wurde und für den somit auch mehrere Datensätze der Analysestellen vorhanden waren.

Dem Optimizer werden Independent Variables (unabhängige Größen), Constraints (Beschränkungen) und Objectives (Zielvorgaben) vorgegeben. Als Independent Variables sind die Tuning Faktoren m und n der Reaktionsgleichungen hinterlegt, die unabhängig voneinander variiert werden können. Die Reaktoraustrittstemperatur ist als Constraint vorgegeben. Die Objective Function ist die Summe der Fehlerquadrate von der Differenz der gemessenen und berechneten Key Ratios der C5 und C6 Alkane. Die Key Ratios beschreiben das Verhältnis eines Isomers bezogen auf die Summe aller Isomere mit der gleichen Summenformel. Die Berechnungen der Key Ratios sowie der Fehlerquadrate und der Paraffin Isomerization Number erfolgen im Spreadsheet PIN Isom, welches in Abb. 4-3 dargestellt ist.

Für den Optimizer wird der COBYLA Algorithmus verwendet und die Einstellung „use best feasible iteration“ aktiviert.

Die Tuning Faktoren sind im Spreadsheet Tuning angeführt, eine Verlinkung erfolgt mit dem Optimizer und den Reaktionsgleichungen.

Die Kalibrierung erfolgt mit den Zusammensetzungen aus dem zuvor definierten Betriebszustand. Dabei werden die Verbindungen vor und nach dem Reaktor unterbrochen. Die Eduktströme des Reaktors werden mit den Messdaten (Zusammensetzung, Massenstrom) definiert. Die weitere Vorgangsweise bei der Kalibrierung ist wie folgt:

- Festlegen der Key Ratios im Spreadsheet „ISOM PIN“ nach den Messdaten
- Vorgabe der gemessenen Reaktoraustrittstemperatur im Optimizer als Constraint

- Ausführen des Optimizers

Die aus der Kalibrierung erhaltenen Tuning Faktoren der Messstellen werden gemittelt und im Spreadsheet Tuning hinterlegt. Mit den gemittelten Tuning Faktoren erfolgt die Validierung.

	A	B	C	D	E	F	G	H
2				Key Ratios: ISOM	Key Ratios ISOM	delta %	delta^2	Selector
3					target			
4	iC4	2,2004 kgmole/h	iC4/pC4	78,278	81,059	-3,431	11,769	0,000
5	nC4	0,6106 kgmole/h						
6	Total C4P	2,8110 kgmole/h						
7	iC5	91,0502 kgmole/h	iC5/pC5	59,196	59,230	-0,058	0,003	1,000
8	nC5	62,7616 kgmole/h						
9	Total CSP	153,8118 kgmole/h						
10	nC6	83,7464 kgmole/h	nC6/pC6	16,166	16,090	0,473	0,223	1,000
11	2MP	181,5079 kgmole/h	2MP/pC6	35,037	35,690	-1,828	3,343	1,000
12	3MP	115,1916 kgmole/h	3MP/pC6	22,236	21,730	2,329	5,424	1,000
13	22DMB	76,7900 kgmole/h	22DMB/pC6	14,823	14,790	0,224	0,050	1,000
14	23DMB	60,8034 kgmole/h	23DMB/pC6	11,737	11,710	0,232	0,054	1,000
15	total C6P	518,03934 kgmole/h						
16	MCP	37,8124 kgmole/h	MCP/C6N	65,717	65,730	-0,020	0,000	1,000
17	CH	19,7258 kgmole/h						
18	total C6N	57,5383 kgmole/h						
19	Benzol							
20	PIN	IC5+22DMB+23DMB		85,756	85,730	0,031	0,001	0,000
21								
22	Reactor T out	197,2 C				Objective	9,098	

Abb. 4-3 Spreadsheet Isom-PIN

4.3 Validierung

Die Validierung des Reaktors und des gesamten Modells wurde mit den Messdaten aus dem festgelegten Betrachtungszeitraum der Modellerstellung durchgeführt.

4.3.1 Reaktor

Für die Validierung des Reaktors wurde dieser von den Kolonnen getrennt und die Eduktströme des Reaktors auf Basis der Messdaten definiert.

In Tabelle 4-2 sind die Key-Ratios, sowie die Paraffin Isomerization Number (PIN) und die Reaktoraustrittstemperatur für zwei Fälle (Case 1 und 2) aufgelistet. Diese beiden Fälle unterscheiden sich durch die Eingangszusammensetzung. Die maximale Abweichung des Modells zu den Messdaten ist mit 5% akzeptabel.

Tabelle 4-2 Isomerisierungsreaktor Modell und Messwerte

	Case 1			Case 2		
	Modell	Messwert	Abw. [%]	Modell	Messwert	Abw. [%]
iC4/pC4	78,33	81,06	3,4%	78,11	79,35	1,6%
iC5/pC5	58,63	59,23	1,0%	57,80	59,62	3,1%
nC6/pC6	16,12	16,08	-0,3%	16,08	16,09	0,1%
2MP/pC6	35,50	35,49	0,0%	35,74	35,69	-0,2%
3MP/pC6	22,19	21,67	-2,4%	22,28	21,73	-2,5%
22DMB/pC6	14,44	15,09	4,3%	14,03	14,79	5,2%
23DMB/pC6	11,75	11,66	-0,8%	11,87	11,71	-1,3%
MCP/C6N	65,35	66,05	1,1%	64,83	65,73	1,4%
PIN	84,82	85,98	1,3%	83,69	86,12	2,8%
T_{reaktor} [°C]	195,11	197,90	1,4%	197,01	196,60	-0,2%

4.3.2 Gesamtmodell

Die Validierung des Gesamtmodells wurde mit Hilfe der Messdaten des ersten Falls (Case 1) durchgeführt. Hierbei wurde der Eduktstrom der DIP-Kolonne vorgegeben und die Produkt- und Seitenströme der DIH-Kolonne mit den Messwerten verglichen.

Die Zusammensetzung der Produkt- und Seitenströme der DIH-Kolonne sind in Tabelle 4-3 und Tabelle 4-4 dargestellt. Hierbei sind die relevanten Komponenten der Isomerisierung aufgelistet. Als Produktströme sind das Isomerat und das Sumpfprodukt zu verstehen, der Kopf- und Seitenabzug werden der DIP-Kolonne bzw. dem Reaktor zugeführt.

Die erhaltenen Messdaten zur Validierung des Modells beziehen sich auf einen Zeitpunkt, bei dem die Zusammensetzung des Feedstromes starken Schwankungen unterliegt. Im Modell werden diese Schwankungen nicht berücksichtigt und somit ergeben sich Abweichungen in den Zusammensetzungen der Produktströme zwischen Modell und Messung.

Des Weiteren sind die Massenbilanzen der einzelnen Kolonnen inkonsistent und weisen Fehler von bis zu 7 t/h auf. Die Ursache hierfür ist, dass die Massenströme aus gemessenen Volumenströmen berechnet und in weiterer Folge über den Tag gemittelt werden.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen stellt dieses Modell eine gute Näherung der Isomerisierungsanlage dar.

Tabelle 4-3 DIH-Kolonne Zusammensetzung der Produktströme

DIH Kolonne						
Isomerat			Sumpfprodukt			Einheit
i-Pentan	2,63	3,14	i-Pentan	0,00	0,00	Mass.%
n-Pentan	5,04	4,54	n-Pentan	0,00	0,00	Mass.%
Cyclopentan	17,26	5,62	Cyclopentan	0,00	0,00	Mass.%
2,2-DMB	61,00	53,54	2,2-DMB	0,01	0,01	Mass.%
2,3-DMB	4,68	11,48	2,3-DMB	1,45	1,50	Mass.%
n-Hexan	0,21	0,17	n-Hexan	31,34	29,48	Mass.%
2-MP	7,60	18,70	2-MP	7,50	9,48	Mass.%
3-MP	1,46	2,78	3-MP	13,11	13,70	Mass.%
MCP	0,03	0,00	MCP	20,19	17,84	Mass.%
CHX	0,00	0,00	CHX	14,44	17,28	Mass.%
BENZOL	0,00	0,00	BENZOL	2,52	0,00	Mass.%
RON	91,66	88,30	RON	62,85	-	-
MON	89,32	89,30	MON	63,36	-	-
C7+	0,00	0,00	C7+	9,45	10,71	Mass.%
Massflow	10,23	13,98	Massflow	8,32	5,81	t/h

Tabelle 4-4 DIH-Kolonne Zusammensetzung der Seitenströme

Kopfabzug			Seitenabzug (zu Reaktor)			Einheit
i-Pentan	58,10	61,56	i-Pentan	0,00	0,00	Mass.%
n-Pentan	40,12	38,44	n-Pentan	0,00	0,00	Mass.%
Cyclopentan	0,94	0,00	Cyclopentan	0,00	5,54	Mass.%
2,2-DMB	0,16	0,00	2,2-DMB	1,07	0,36	Mass.%
2,3-DMB	0,00	0,00	2,3-DMB	13,28	5,91	Mass.%
n-Hexan	0,00	0,00	n-Hexan	13,01	15,98	Mass.%
2-MP	0,00	0,00	2-MP	41,20	39,46	Mass.%
3-MP	0,00	0,00	3-MP	24,81	25,72	Mass.%
MCP	0,00	0,00	MCP	4,45	5,13	Mass.%
CHX	0,00	0,00	CHX	1,26	1,51	Mass.%
BENZOL	0,00	0,00	BENZOL	0,52	0,00	Mass.%
RON	82,08	-	RON	74,22	69,80	-
MON	81,63	-	MON	74,27	71,50	-
Massflow	11,13	14,31	Massflow	34,00	34,66	Mass.%

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Verwendung von entschwefeltem Schwerbenzin als alternativer Einsatz für eine AC-Anlage wurde untersucht. Das bestehende Modell der AC-Anlage wurde in Bezug auf Flexibilität und Konvergenz für diese Lastfälle wesentlich erweitert. Dieses überarbeitete Modell der Ethylenanlage trägt den Namen AC-Flex-Modell.

Ein Modell der Isomerisierungsanlage wurde erstellt. Somit ist es möglich in Folgearbeiten das Anlagenverhalten der Ethylenanlage inklusive der Benzinlinie zu untersuchen.

Durch die Feedvariation hat sich gezeigt, dass ein deutlicher Anstieg des Pyrolysebenzins möglich ist. Jedoch führt diese Steigerung auch zu einem Rückgang der High Value Chemicals. Eine Analyse der Wirtschaftlichkeit dieser Fahrweise hat zudem gezeigt, dass durch den Rückgang der HVCs keine Ertragssteigerung zu erwirtschaften ist.

Zur Ermittlung einer wirtschaftlich interessanten Fahrweise wird empfohlen, dass die Produktion an Ethylen auf einem konstanten Niveau gehalten wird. Dazu sollen die Spyro-Berechnungen bei konstanter Heizflächenbelastung durchgeführt werden. Das bedeutet, dass die Durchflussmenge gesteigert wird, um dadurch eine niedrigere Spaltgasrohraustrittstemperatur zu erreichen. Aufgrund der steigenden Einsatzmenge ist es zweckmäßig die nachfolgenden Versuche mit dem AC-Modell nur mit einem Spaltgasofen mit variabler Einsatzmenge durchzuführen. Des Weiteren kann die Coil-Outlet Temperatur auf den Bereich von 740 – 830 °C eingegrenzt werden, da bei zu niedriger Temperatur die Durchsatzmenge für den Spaltofen für konstante Ethylen-Produktion zu groß wird. Da die produzierte HD-Dampfmenge aus den Öfen aktuell nur in grober Näherung berechnet wird, soll in weiterer Folge ein Wärmetauscher-Modell des Ofens erstellt werden, welches die tatsächliche HD-Dampf Produktion genauer abbildet.

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] S. Rebsdats and D. Mayer, "Ethylene," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, pp. 547–572, 2012.
- [2] R. Brelsford, "Rising demand, low-cost feed spur ethylene capacity growth," 2014. .
- [3] *Petroleum Technology*, vol. 2. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [4] B. Prettenhofer, "Anwendung der Systemtechnik auf komplexe Systeme der chemischen Industrie am Beispiel einer Olefin produzierenden Anlage," 2012.
- [5] K. M. Van Geem and G. B. Marin, "Two Severity Indices for Scale-Up of Steam Cracking Coils," pp. 3402–3411, 2005.
- [6] "Verfahrensbeschreibung AC-Anlage," 2005.
- [7] T. Ren, M. Patel, and K. Blok, "Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes," *Energy*, vol. 31, no. 4, pp. 425–451, 2006.
- [8] D. Saygin, M. Patel, C. Tam, and D. Gielen, "Chemical and Petrochemical sector. Potential of best practice technology and other measures for improving energy efficiency," *IEA Inf. Pap. OECD/IEA, Sept.*, no. September, pp. 1–60, 2009.
- [9] H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 6. Auflage. Weinheim: WILEY-VCH, 2007.
- [10] "GESTIS Stoffdatenbank." [Online]. Available: <http://gestis.itrust.de>. [Accessed: 12-May-2017].
- [11] S. A. Treese, P. R. Pujado, and D. S. J. Jones, *Handbook of Petroleum Processing*, 2. ed. 2015.
- [12] C. I. Koncsag, I. A. Tutun, and C. Safta, "Study of C5/C6 isomerization on Pt/H-zeolite catalyst in industrial conditions," *Ovidius Univ. Ann. Chem*, vol. 22, no. 2, pp. 102–106, 2011.
- [13] E. A. Yasakova *et al.*, "Tendency of Isomerization Process Development," *Comp. Gen. Pharmacol.*, vol. 92, no. 9, pp. 1704–1727, 2014.
- [14] Y. Ono, "A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes," *Catal. Today*, vol. 81, no. 1, pp. 3–16, 2003.
- [15] J. Hidalgo, M. Zbuzek, R. Černý, and P. Jíša, "Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality," *Open Chem.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–13, 2014.
- [16] *Verfahrenshandbuch Isomerisierung*. Wien, 2004.
- [17] M. R. Riazi, S. Eser, S. S. Agrawal, and J. L. Pena Diez, *Petroleum Refining and Natural Gas Processing*. West Conshohocken: ASTM Internat., 2013.
- [18] KBC, "Petro-SIM User Guide: Isomerization." .
- [19] J. Gmehling and B. Kolbe, *Thermodynamik*, 2nd ed. Weinheim: VCH-Verlags- GmbH, 1992.

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1 Schematische Darstellung einer Ethylenanlage [4]	3
Abb. 2-2 Prinzipieller Aufbau eines Cracking-Ofens	4
Abb. 2-3 Blockschaltbild der Ethylenanlage und der Benzinlinie	12
Abb. 2-4 Hauptreaktionen der Isomerisierung [12].....	12
Abb. 2-5 Temperaturabhängigkeit der n-Alkan Konversion [13].....	13
Abb. 2-6 Gegenüberstellung unterschiedlicher Isomerisierungskatalysatoren [13]	14
Abb. 2-7 Schematische Darstellung Isomerisierung mit DIP und DIH [16]	16
Abb. 3-1 Zuordnung des Modellaufbaus zu den Simulationsprogrammen	20
Abb. 3-2: Simulationsmodell des Spaltofens in Spyro.....	22
Abb. 3-3 Zusammensetzung des hydrierten Schwerbenzins bei unterschiedlichen Spaltrohr Austrittstemperaturen	23
Abb. 3-4 Zusammensetzung des hydrierten Schwerbenzins nach Kohlenstoffanzahl.....	24
Abb. 3-5 Anteil von Ethylen, Propylen und Butadien (HVCs) am entschwefelten Schwerbenzin.....	24
Abb. 3-6 Zusammensetzung des Spaltgasvektors für die Feedvariation.....	25
Abb. 3-7 Änderung der Kopftemperatur der Ölwaschkolonne bei variablem Pyrolysebenzinrücklauf für den Standardfall und bei Feedvariation (23 % Beimischung des zweiten Schwerbenzin Feeds und 690 °C Coil-Outlet Temperatur)	28
Abb. 3-8 Änderung der Kopftemperatur der Ölwaschkolonne bei variabler Abzugmenge zur Seitenkolonne für den Standardfall und bei Feedvariation (23 % Beimischung des Schwerbenzin Feeds und 690 °C Coil-Outlet Temperatur)	29
Abb. 3-9 Verlauf der Kopftemperatur bei der durchgeführten Feedvariation mit variabler Abzugmenge zur Seitenkolonne	29
Abb. 3-10 Ermittlung der Mischtemperatur bei unterschiedlichen Ofen-Fahrweisen	31
Abb. 3-11 Ermittlung des Wasserstoffbedarfs für die Olefin-Hydrierung	31
Abb. 3-12 Auswirkung der Transferbasis PH-Flash auf die Zustandsgrößen beim Übergang des Fluid-Package von Kabadi-Danner auf NRTL	33
Abb. 3-13 Produktverteilung von Ethylen, Propylen, Butadien und Pyrolysebenzin am Anlagenausstritt bezogen auf den Standardlastfall.....	35
Abb. 3-14 Produktverteilung von Wasserstoff, Methan, Ethan und Propan am Anlagenausstritt bezogen auf den Standardlastfall	35

Abb. 3-15 Produktverteilung von Heizöl, Restgas und Butan (Roh C4 und C4 hydriert) bezogen auf den Standardfall.....	36
Abb. 3-16 Änderung des Dampf Import/Export bei Feedvariation mit einem bzw. zwei Öfen	37
Abb. 3-17 Änderung der Antriebsleistung in der Spaltgasverdichtung bei Feedvariation mit einem und zwei Spaltgasöfen.....	38
Abb. 3-18 Änderung der Leistungsaufnahme der Verdichterstufen I-V	39
Abb. 3-19 Aufteilung des Pyrolysebenzin bei Feedvariation in leichtes, schweres Pyrolysebenzin und Benzol	40
Abb. 3-20 ROZ/MOZ Verlauf des leichtes Pyrolysebenzin bei Feedvariation im Vergleich zum Standardfall.....	41
Abb. 3-21 Reformability Index und Oktanzahl des schweren Pyrolysebenzins bei Feedvariation mit hydriertem Schwerbenzin	42
Abb. 3-22: Dichteverlauf für schweres und leichtes Pyrolysebenzin bei Betrieb von einem und zwei Öfen mit entschwefeltem Schwerbenzin	42
Abb. 3-23 Ertragsveränderung bei der durchgeführten Feedvariation mit hydriertem Schwerbenzin bezogen auf den Normalbetrieb der AC-Anlage	44
Abb. 4-1 Isomerisierung: De-Isopentanizer, Isomerisierungsreaktor, Wasserstoffabscheidung	46
Abb. 4-2 Isomerisierung: Stabilisierungskolonnen, De-Isohexanizer	46
Abb. 4-3 Spreadsheet Isom-PIN.....	51

6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1 Dampf/Kohlenwasserstoff- Verhältnis für unterschiedliche Einsätze [1]	4
Tabelle 2-2: Produktverteilung für Naphtha- bzw. Ethan- Einsatz [7]	9
Tabelle 2-3 ausgewählte physikalische Eigenschaften [3], [10]	10
Tabelle 2-4 Performance von Isomerisierungstechnologien (ROZ des Einsatz: 70 - 73) [15]	15
Tabelle 2-5 Oktanzahlen wichtiger Komponenten in der Isomerisierung [18]	17
Tabelle 3-1 Einstellungen Spyro	21
Tabelle 3-2 Gegenüberstellung der Modellversionen „AC-BaseCase“ und „AC-Flex“	26
Tabelle 3-3 Rohstoffpreise bezogen auf Naphtha	43
Tabelle 4-1 Verwendete Reaktionsgleichungen für den Isomerisierungsreaktor [18]	49
Tabelle 4-2 Isomerisierungsreaktor Modell und Messwerte	52
Tabelle 4-3 DIH-Kolonnen Zusammensetzung der Produktströme	53
Tabelle 4-4 DIH-Kolonnen Zusammensetzung der Seitenströme	53
Tabelle 6-1 Aktivierungsenergie, Präexponentielle Faktor und Parameter der verwendeten Reaktionsgleichungen [18]	60

6.4 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
p	Pa	Druck
v	$\text{m}^3\text{mol}^{-1}$	molares Volumen
T	K	absolute Temperatur
r	$\text{kmolm}^{-3}\text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
k	$\text{kmolm}^{-3}\text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
E_A	Jmol^{-1}	Aktivierungsenergie
A		präexponentieller Faktor
m	-	Faktor für Kalibrierung
n	-	Faktor für Kalibrierung
K'	-	Gleichgewichtskonstante
iC4		i-Butan
pC4		Butane
iC5		Isopentan
pC5		n-Pentan + Iso-Pentan
iC6		Iso-Hexane
pC6		n-Hexane + Iso-Hexane
2MP		2-Methylpentan
3MP		3-Methylpentan
22DMB		2,2-Dimethylbutan
23DMB		2,3-Dimethylbutan
MCP		Methylcyclopentan
C6N		C6-Cycloalkane
Tiefgestellte Indizes		
i		Komponente im System
c		kritischer Punkt
r		reduzierte Größe

Tabelle 6-1 Aktivierungsenergie, Präexponentielle Faktor und Parameter der verwendeten Reaktionsgleichungen [18]

Reaktion	Präexponentieller Faktor A	E_A [kJ/mol]	A'	B'	C'	D'
1	26520,955	75,315	- 1,06	881,1	0	0
2	13260,477	75,315	- 2,01	303,9	0	0
3	66302,387	75,315	0,14	-265	0	0
4	39781,432	75,315	- 0,95	922,4	0	0
5	97793,287	83,659	- 0,88	826,8	0	0
6	49824,023	83,696	-0,3	325,1	0	0
7	26520,955	75,315	5,15	- 2115	0	0
8	1411,691	66,935	- 2,00	2577	0	0
9	22281,258	104,349	-	-	-	-
10	23849,086	104,603	-	-	-	-
11	23849,086	104,603	-	-	-	-
12	23849,086	104,603	-	-	-	-
13	23849,086	104,603	-	-	-	-
14	26936125,098	167,392	-	-	-	-
15	13623866,631	125,526	-	-	-	-
16	1271760083,055	146,440	-	-	-	-
17	180812,906	104,603	-	-	-	-
18	22318,710	104,603	-	-	-	-
19	2111,869	83,696	-	-	-	-
20	4,337	83,696	-	-	-	-