

Bernd Wunderlich

Entwicklung eines druck- getriebenen dynamischen Kolonnenmodells

*zur Erhöhung der Flexibilität von
kryogenen Luftzerlegungsanlagen*



Bernd Wunderlich

Entwicklung eines druckgetriebenen dynamischen
Kolonnenmodells zur Erhöhung der Flexibilität von
kryogenen Luftzerlegungsanlagen

Entwicklung eines druckgetriebenen dynamischen Kolonnenmodells zur Erhöhung der Flexibilität von kryogenen Luftzerlegungsanlagen

von

Bernd Wunderlich

Titelbild: © Linde AG, Engineering Division

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie
KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2017

Referenten: Prof. Dr.-Ing. Steffen Grohmann

Prof. Dr.-Ing. habil. Jens-Uwe Repke

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.
Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2018 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0760-4

DOI 10.5445/KSP/1000080378

Entwicklung eines druckgetriebenen dynamischen Kolonnenmodells zur Erhöhung der Flexibilität von kryogenen Luftzerlegungsanlagen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Bernd Wunderlich, M.Sc.
aus Kronach

Referent: Prof. Dr.-Ing. Steffen Grohmann

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Jens-Uwe Repke

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2017

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand bei der Firma Linde. Hierbei arbeitete ich in der Abteilung Research and Development for Processes (RDP) in der Engineering Division. Als Kooperationspartner sind das Karlsruher Institut für Technologie und die Gases Division der Linde AG zu nennen.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Steffen Grohmann für die Übernahme der Betreuung meiner Arbeit. Besonders der regelmäßige Austausch und die enge Abstimmung haben sehr zum Gelingen dieser Abhandlung beigetragen.

Für die Übernahme der Funktion des Korreferenten möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Jens-Uwe Repke meinen Dank ausdrücken.

Weiterhin möchte ich Herrn Dr. Johann Ferstl für die Ermöglichung dieser Arbeit und die fachliche Unterstützung danken. Ebenso muss ich mich bei Herrn Dr. Christoph Windmeier für die exzellente fachliche Betreuung und die unzähligen spannenden Diskussionen während meiner Zeit bei RDP bedanken. Eine bessere direkte Betreuung hätte ich mir nicht wünschen können.

Es seien an dieser Stelle auch alle anderen Mitarbeiter von RDP erwähnt, die für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben. Zusätzlich möchte ich Anna Ecker für ihre Unterstützung und die freundliche Atmosphäre im Büro danken. Auch meine Studenten Alexander Vogt und Philipp Riechmann sollen an dieser Stelle für deren Beitrag zu meiner Arbeit erwähnt werden.

Neben meiner regulären Tätigkeit konnte ich spannende Einblicke in die weitere verfahrenstechnische Welt von Linde gewinnen. Mein ganz besonderer Dank gilt hier Herrn Dr. Ingo Thomas für den ausgezeichneten fachlichen Beitrag, die geleisteten Vorarbeiten im Bereich Prozesssimulation und die Einblicke in die Welt der Numerik. Zusätzlich möchte ich Herrn Thomas Puchner, Herrn Dr. Dimitri Goloubev und Herrn Florian Schliebitz für die Unterstützung und Einarbeitung in die Auslegungsmethodik von Luftzerlegungsanlagen danken. Aber auch bei Herrn Anton Moll möchte ich mich für die Weitergabe von langjährigem Wissen zur Kolonnenauslegung bedanken.

Von der Division Gas möchte ich Herrn Dr. Alexander Alekseev für die Initiierung und den Beitrag zu meiner Arbeit meinen Dank aussprechen.

Nicht zuletzt bedarf es neben fachlicher Unterstützung einem festen Rückhalt in allen Lebenslagen. Deshalb möchte ich mich ganz besonders bei meiner Frau Eva für unsere gemeinsame Zeit und die wertvolle Unterstützung bedanken. Als schönstes Geschenk haben wir unsere Tochter Ella bekommen, die für die notwendige Ablenkung bei dieser Arbeit gesorgt hat.

Neben meinen Eltern Karin und Thomas und meiner gesamten Familie sei an dieser Stelle meinem Onkel Helmut ein großer Dank für die kritische Durchsicht dieser Arbeit ausgedrückt. Ohne euch alle wäre ich niemals soweit im Leben gekommen.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Formelzeichen	V
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Luftzerlegungsverfahren	3
2.2 Flexibilisierung von Luftzerlegungsanlagen	6
2.3 Dynamische Simulation von Luftzerlegungsanlagen	12
3 Modellansätze und theoretische Grundlagen	21
3.1 Grundlagen des gewählten Simulationsansatzes	21
3.2 Druckgetriebene dynamische Prozesssimulation	24
3.3 Erhaltungsgleichungen	27
3.4 Auslegungskorrelationen einer Packungskolonnen für Druckverlust und Fluidinhalt	29
3.5 Regularisierungsansatz	32
3.6 Unterschiede im Vergleich zu konventionellen Simulationsansätzen	33
4 Kolonnenmodellierung	37
4.1 Detailbeschreibung des Aufbaus	37
4.2 Erhaltungsgleichungen für eine Gleichgewichtsstufe	39
4.2.1 Wahl der Diskretisierung	40
4.2.2 Stoffmengen- und Energieerhaltung	41
4.2.3 Impulserhaltung	43
4.2.4 Gleichgewichte	48
5 Modellierung von Kolonneneinbauten	53
5.1 Verteiler und Sammler	53
5.2 Kolonnensumpf	57
5.3 Metallmassen und Isolierung	61
5.4 Kondensator/Verdampfer	66
5.5 Regler	71
6 Stabilisierung des Grundmodells	73
6.1 Diskussion unterschiedlicher Regularisierungsfunktionen	73
6.2 Stabilisierung der Gleichgewichtsstufe	77
6.3 Beschreibung der regularisierten Funktionsverläufe für Kolonneneinbauten	87

7	Simulationsergebnisse	91
7.1	Erstvalidierung	91
7.1.1	Druckverlauf der Gleichgewichtsstufe	91
7.1.2	Betriebsverhalten des Verteilers	93
7.1.3	Einfluss der Auslegungskorrelationen auf das Modellverhalten	94
7.2	Drucksäule	95
7.3	Einfluss der Verteilerausführung	115
7.4	Doppelsäulensystem	120
8	Zusammenfassung	133
9	Abstract	137
10	Ausblick	141
A	Erster Anhang	145
A.1	Drucksäule	145
A.2	Doppelsäule	150
B	Zweiter Anhang	155
	Tabellenverzeichnis	159
	Abbildungsverzeichnis	161
	Literaturverzeichnis	165

Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen

		Einheit
A	Fläche	m^2
a_P	Spezifische Oberfläche	$\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$
B	Regularisierungsparameter	–
b	Breite	m
C_P	Packungsparameter	–
c_p	Wärmekapazität	$\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$
D	Durchmesser	m
d	Störgröße	–
E	Energie	J
$e(t)$	Regelabweichung	–
F	Kraft	N
f	Funktion	–
Fr	Froude-Zahl	–
g	Erdbeschleunigung	$\frac{\text{m}}{\text{s}^2}$
H	Füllstand, Höhe	m
h	spezifische Enthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$
\dot{H}	Enthalpiestrom	W
J	Jakobi-Matrix	–
K	Integrationskonstante	–
k	Konstanter Parameter	–
K_p	Verstärkungsfaktor	–
l	Lauflänge	m
L_t	Technische Arbeit	J
M	Masse	kg
\dot{M}	Massenstrom	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
M_W	Molare Masse	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$
M_x	Schaltfunktion	–
N	Stoffmenge	kmol
n	Stufenanzahl	–
\dot{N}	Mengenstrom	$\frac{\text{kmol}}{\text{s}}$
n_K	Anzahl der Komponenten im Stoffsystem	–
P	Impuls	Ns
p	Druck	bar
Q	Wärme	J
\dot{Q}	Wärmestrom	W
R	Widerstandsbeiwert	–

r	Eingangsgrößen	—
Re	Reynolds-Zahl	—
\vec{S}	Stromvektor	—
$s(t)$	Stellgröße	—
s_P	Packungsparameter	—
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
T_N	Nachstellzeit	s
u	Strömungsgeschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
V	Volumen	m^3
V_L	Spezifischer Flüssigkeitsinhalt	$\frac{m^3}{m^3}$
$w(t)$	Führungsgröße	—
x	Molanteil in der flüssigen Phase oder Raumkoordinate	—
x'	Schaltpunkt	—
x^*	Gleichgewichtskonzentration der Flüssigphase	—
x_a	Algebraische Zustandsgröße	—
x_d	Differentielle Zustandsgröße	—
y	Molanteil in der gasförmigen Phase	—
$y(t)$	Regelgröße	—
y^*	Gleichgewichtskonzentration der Gasphase	—
Z	Höhenkoordinate	m
z	Bruttוזusammensetzung des Bilanzvolumens	—

Griechische Formelzeichen

		Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\frac{W}{m^2K}$
Δp	Druckverlust	$\frac{N}{m^2}/bar$
δ	Filmdicke	m
η_{Mu}	Murphree Wirkungsgrad	—
λ	Homotopie-/ Regularisierungsparameter	—
μ	Dynamische Viskosität	$\frac{Ns}{m^2}$
Φ	Fugazitätskoeffizient	—
Ψ	Stoffwerte	—
ρ	Dichte	$\frac{kg}{m^3}$
σ	Grenzflächenspannung	$\frac{N}{m}$
τ	Schubspannungstensor	$\frac{N}{m^2}$
ε	Regularisierungsbreite, Lückengrad	—
ϑ	Packungswinkel	°
ζ	Strömungsbeiwert	—

Abkürzungen

	Einheit	
BDF	Backward Difference Formulas	—
CAES	Compressed Air Energy Storage	—
CLOP	Unreiner, sauerstoffreicher Flüssigkeitsstrom	—
DAE	Differential Algebraic Equation	—
DS	Drucksäule	—
EMPC	Economic Model Predictive Control	—
EQ	Equilibrium	—
GAN	Gasförmiger Stickstoff (Gaseous Nitrogen)	—
GOX	Gasförmiger Sauerstoff (Gaseous Oxygen)	—
HETP	Height Equivalent of a Theoretical Plate	—
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle	—
LAIR	Flüssige Luft (Liquid Air)	—
LAR	Flüssiges Argon (Liquid Argon)	—
LIN	Flüssiger Stickstoff (Liquid Nitrogen)	—
LOX	Flüssiger Sauerstoff (Liquid Oxygen)	—
MESH	Mass Equilibrium Summation Heat	—
MILP	Mixed Integer Linear Programming	—
MINLP	Mixed Integer Non Linear Programming	—
NDS	Niederdrucksäule	—
NEQ	Non-Equilibrium	—
NMPC	Nonlinear Model Predictive Control	—
PGAN	Druckstickstoff (Pressurized Gaseous Nitrogen)	—
PI	Proportional-Integral	—
SRK	Soave-Redlich-Kwong	—
UN2	Unreiner, stickstoffreicher Gasstrom	—

Indizierung

∞	Umgebung	—
ab	abgeführt	—
D	Druck	—
eff	effektiv	—
Film	Filmströmung	—
G	Gewicht	—
hyd	Hydrostatisch	—
i	Index für Komponenten	—

kin	kinetisch	—
Kol	Kolonne	—
Kond	Kondensator	—
L	flüssige Phase	—
Loch	Freie Lochfläche	—
LR	Strömung von links nach rechts	—
max	maximal	—
min	minimal	—
n	Index für Boden	—
P	Packung	—
p	druckgetrieben	—
pot	potentiell	—
R	Reibung	—
ref	Referenz	—
reg	Regularisierung	—
RL	Strömung von rechts nach links	—
S	Feststoff	—
Stau	Staupunkt	—
V	gasförmige Phase	—
Z	Bruttoinhalt des Bilanzvolumens	—
zu	zugeführt	—

1 Einleitung

Noch vor einigen Jahren herrschte weltweit große Skepsis, was das Thema Energiewende betraf. „Energiesysteme sind wie Öltanker – sie lassen sich nur langsam wenden“ ist z.B. in einem Entwicklungsbericht der Vereinten Nationen zu lesen [1]. Seither hat sich vor allem in Deutschland die Energieversorgung grundlegend verändert. Der deutliche Rückgang der Atomenergie und ein Anteil von 29 % an erneuerbaren Energien stellen die derzeitigen Übertragungsnetzwerke vor immer größere Herausforderungen [2]. Seitens der Energieversorger konnte gezeigt werden, dass sich der „Öltanker“ zumindest vom konventionellen Kurs abbringen lässt. Diese Transformation bleibt für die Energieverbraucher und im speziellen für großindustrielle Kunden nicht ohne Konsequenzen. Zur Synchronisierung der Energieeinspeisung mit der Energieabnahme stellen Netzbetreiber Vergütungsanreize in Aussicht. Seit 2006 erfolgt die Vergabe von Regelleistung über die Internetplattform *Regelleistung.net* [3], auf der Energieverbraucher aktiv an der Energiewende mitwirken können. Durch die Liberalisierung des Energiemarkts und dem Handel von Energiekontingenten an der europäischen Energiebörse *EEX* [4] wurde ein weiteres Instrument geschaffen, um die europäische Netzstabilität zu garantieren. Beide Mechanismen zielen direkt darauf ab, die Kundenabnahme zu flexibilisieren, anstatt auf der Erzeugerseite alleine zu optimieren.

Eine sich derzeit im Wandel befindliche Branche ist die energieintensive Erzeugung von Gasen. Unter der Vielzahl an Prozessen stellt die kryogene Rektifikation von Luft ein aussichtsreiches Verfahren zur Unterstützung der Netzstabilität dar. Dies wird am jährlichen elektrischen Energiebedarf der Firma *Linde* von rund 24 TWh für den Betrieb aller Luftzerlegungsanlagen deutlich, was in etwa 0,6 % des Primärenergieverbrauchs von Deutschland entspricht [5]. Neben dem hohen Energiebedarf verfügen Luftzerlegungsanlagen über eine inhärente Speichermöglichkeit mit hoher Energiedichte. Die kryogene Pufferung von Flüssigkeiten ist standortunabhängig möglich, platzsparend, langzeitstabil und durch Vergrößerung bestehender Produktspeicher auch nachträglich integrierbar. *Ausfelder et al.* [6] schildern die Notwendigkeit einer Energiespeicherung für das deutsche Energienetz und weist auf das Potential von kryogenen Speichertechnologien hin. Konträr zu den guten Speichermöglichkeiten steht das dynamische Verhalten kryogener Rektifikationsprozesse und die Verzögerungszeiten von mehreren Stunden bis zur Ausbildung stationärer Zustände.

Die optimale Integration einer Luftzerlegungsanlage in ein Energienetz entspricht dem derzeitigen Stand der Technik und ist übersichtlich von *Zhang et al.* [7] zusammengefasst. Über Methoden der Betriebsoptimierung kann ein optimales Lastprofil einer Luftzerlegungsanlage unter Berücksichtigung neuartiger Energiemärkte bestimmt werden. Aus diesen Studien lassen sich Anforderungen an das Lastwechselverhalten und die Auslegung einer flexibel betriebenen Anlage ableiten. Neben dem Betrieb in Teillast kann sich auch die Notwendigkeit eines Anlagenstopps aus einer Betriebsoptimierung ergeben.

Um einen flexiblen Betrieb einer Luftzerlegungsanlage zu realisieren, ist der Einsatz von modellprädiktiven Regelungsalgorithmen notwendig. Erst durch die Vorausberechnung

von thermodynamischen Zustandsgrößen können die idealen Stellgrößen für Regler bestimmt und so ein schnellstmöglicher Lastwechsel vorgenommen werden. Als Basis für eine solche Regelung ist es notwendig, einen *digitalen Zwilling* einer Luftzerlegungsanlage zu entwickeln, der sich analog zur realen Anlage verhält.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Modellansatz zur Abbildung von dynamischen Vorgängen in einer Luftzerlegungsanlage vorgestellt. Durch eine detaillierte Modellierung des Rektifikationssystems kann untersucht werden, ob eine Luftzerlegungsanlage den Anforderungen der modernen Energiemärkte gerecht werden kann. Neben der Abbildung von Lastwechseln wird vor allem darauf eingegangen, welche Wiederanfahrzeiten eine Luftzerlegungsanlage nach einem Stillstand benötigt.

Mit Hilfe eines druckgetriebenen Strömungsansatzes wird erstmals ein Modell für ein Rektifikationssystem unter voller Berücksichtigung des gasförmigen und flüssigen Fluidinhalts für kryogene Packungskolonnen vorgestellt. Durch die druckgetriebene und damit richtungsunabhängige Modellierung von Prozessströmen und der Stabilisierung des Modells für Nullströmungen kann ein detaillierter Anfahrvorgang einer Luftzerlegungsanlage simuliert werden. Die Verwendung von Regularisierungsfunktionen ermöglicht sowohl die Simulation einer warmen, einphasigen Gasströmung als auch des kryogenen Betriebs mit dem Einsetzen der Kondensation und der Rektifikationswirkung mit einem geschlossenen Modellansatz. Diese neuartige Modellierungsform führt weiterhin zu einer vereinfachten Initialisierungsstrategie für große Gleichungssysteme, die die Zeit als Homotopieparameter nutzt.

Nach der Vorstellung des Stands der Technik zum Thema Lastflexibilisierung und dynamischer Kolonnenmodellierung für Luftzerlegungsanlagen wird der gewählte Modellansatz vorgestellt. Anschließend folgt die Erklärung der Modellbildung für eine Gleichgewichtsstufe und weiteren internen Kolonneneinbauten. Bevor die Simulationsergebnisse einer typischen Drucksäule vorgestellt werden, wird auf die Stabilisierung des Modells durch Regularisierungsfunktionen eingegangen. Zusätzlich zur Simulation aller relevanten Betriebsszenarien eines flexiblen Anlagenbetriebs wird auch auf den Einfluss der Auslegungsgrößen eines Verteilersystems eingegangen. Im letzten Abschnitt wird ein gekoppeltes Doppelsäulensystem simuliert und die Anfahrzeit allein durch die Vorgabe einer Betriebstrajektorie von Luftverdichter und Hauptwärmeübertrager bestimmt.

2 Stand der Technik

Die Erhöhung der Flexibilität einer Luftzerlegungsanlage ist seit mehr als 30 Jahren Gegenstand der Forschung [8]. Neben den Grundlagen der Luftzerlegung, die nachfolgend kurz erläutert sind, werden im folgenden Abschnitt wichtige Aspekte für die Untersuchung der Flexibilität eines Luftzerlegungsverfahrens vorgestellt. Im Anschluss folgt eine Zusammenstellung von verschiedenen Arbeiten, die sich mit dem Thema Lastflexibilität sowie der dynamischen Simulation von Luftzerlegungsanlagen beschäftigen.

2.1 Luftzerlegungsverfahren

Das erste kontinuierliche Verfahren zur Trennung von Luft in ihre Bestandteile wurde vor über 110 Jahren entwickelt [9]. Bis heute erfolgt die Gewinnung von Sauerstoff, Stickstoff und Edelgasen nach dem damals entwickelten Prinzip der kryogenen mehrstufigen Destillation (Rektifikation). Kernstück der Trennaufgabe ist die im Jahre 1910 von *Carl von Linde* entwickelte Doppelsäule, die bis heute eine Komponente vieler Luftzerlegungsanlagen ist.

Funktionsweise der Doppelsäule Durch die unterschiedlichen Siedetemperaturen von Stickstoff, Sauerstoff und den enthaltenen Edelgasen ist eine Zerlegung von Luft mittels Rektifikation im Gegenstrom möglich [10]. Bis heute erfolgt die Auftrennung der Komponenten in einem integrierten Zwei-Säulensystem mit unterschiedlichen Druckniveaus. Der Erfolg dieser Verschaltung kann auf die folgenden Überlegungen zurückgeführt werden: Wie in Abb. 2.1 links dargestellt, ist die Trennung auch mit einem Einsäulenapparat möglich.

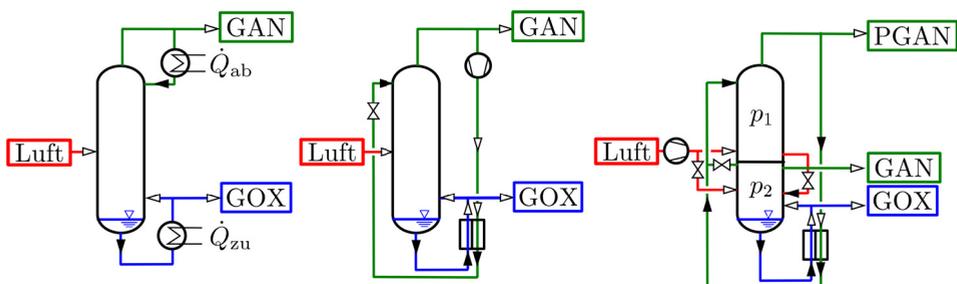


Abbildung 2.1: Konventionelle Rektifikation (links), Brüdenkompression (Mitte) und Doppelsäulenverschaltung (rechts, mit $p_1 > p_2$) für die Herstellung von Stickstoff (GAN) und Sauerstoff (GOX) sowie Druckstickstoff (PGAN)

Für die Funktionsfähigkeit muss eine Wärmezufuhr über eine Wärmequelle im Sumpf \dot{Q}_{zu} , sowie eine Wärmeabfuhr über eine Wärmesenke \dot{Q}_{ab} am Kopf der Kolonne realisiert

werden. Hierbei ist die Wärmeabfuhr am Kopf der Kolonne mit größeren technischen Herausforderungen verbunden. Der reine Stickstoff mit einer Siedetemperatur von ca. 77 K bei Umgebungsdruck muss z.B. durch ein noch kälteres Medium gekühlt werden. Dies ist prinzipiell möglich, aber bedingt durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik mit einem hohen Energiebedarf verbunden, der sich über den Carnot-Wirkungsgrad abschätzen lässt [11].

Als Prozessverbesserung kann der Wärmebedarf im Sumpf der Kolonne mit der Wärmeabfuhr am Kopf der Kolonne gekoppelt werden, was unter dem Namen Brüdenkompression [12] bekannt ist. Gemäß Abb. 2.1 Mitte ist die Kopplung möglich, wenn der Druck des gasförmigen Kopfprodukts (auch Brüden genannt) vor der Wärmeübertragung ausreichend stark erhöht wird. Der erhöhte Druck führt zu einer Verschiebung der Siedetemperaturen, die aus Abb. 2.2 entnommen werden kann.

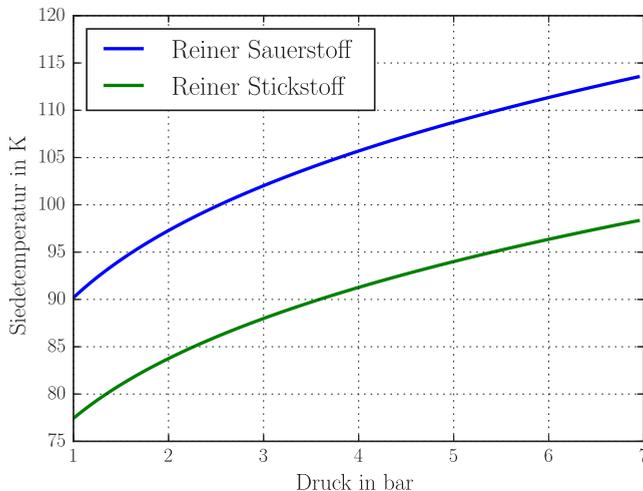


Abbildung 2.2: Siedetemperaturen von Sauerstoff und Stickstoff bei Variation des Drucks

Die Kondensation von reinem Stickstoff wird so bei Temperaturen über 90 K möglich und liegt dadurch über der Siedetemperatur von reinem Sauerstoff bei Umgebungsdruck. Das Verfahren der Brüdenkompression findet z.B. noch heute Anwendung bei der Herstellung von Milchpulver [12] und kann bei warmen Prozessbedingungen als Maßnahme zur Wärmeintegration realisiert werden.

Die kryogenen Bedingungen machten es in der Vergangenheit unmöglich, ein Verfahren dieser Art zu verwirklichen. Zu groß waren die Dichtigkeitsprobleme einer Strömungsmaschine bei kryogenen Prozessbedingungen. Erst eine weitere Verfahrensmodifikation, die erstmals von *Carl von Linde* patentiert wurde, ermöglichte es schon damals, die energiesparende Verschaltung der Brüdenkompression für die Luftzerlegung zu nutzen. *Carl von Linde* verschob den Verdichter vom kryogenen Teil der Anlage an den warmen Prozessbeginn, wodurch konventionelle Luftverdichter verbaut werden konnten. Diese Veränderung führt zu einem erhöhten Druck der Rektifikation im Tieftemperaturteil.

Aus der resultierenden Schaltung, die rechts in Abb. 2.1 dargestellt ist, lässt sich die bis heute gültige Variante der Linde-Doppelsäule ableiten. Entgegen der typischen Darstellungsweise ergibt sich in der gezeigten Abbildung die Drucksäule oberhalb der Niederdrucksäule. Diese Kernkomponente einer Luftzerlegungsanlage ist in ihren Grundfunktionen bis heute erhalten geblieben und sorgt für eine verlässliche Trennung von Luft in ihre Bestandteile.

Zusätzlich zur Linde-Doppelsäule sind heutzutage in einer konventionellen Luftzerlegungsanlage zwei Mehrstrom-Wärmeübertrager, mehrere Verdichter, Turbinen, Pumpen, eine Luftvorbehandlung und häufig ein Rektifikationssystem zur Edelgasgewinnung verbaut. Die Verschaltung der Komponenten ist vereinfacht in Abb. 2.3 gezeigt und wird nachfolgend erläutert.

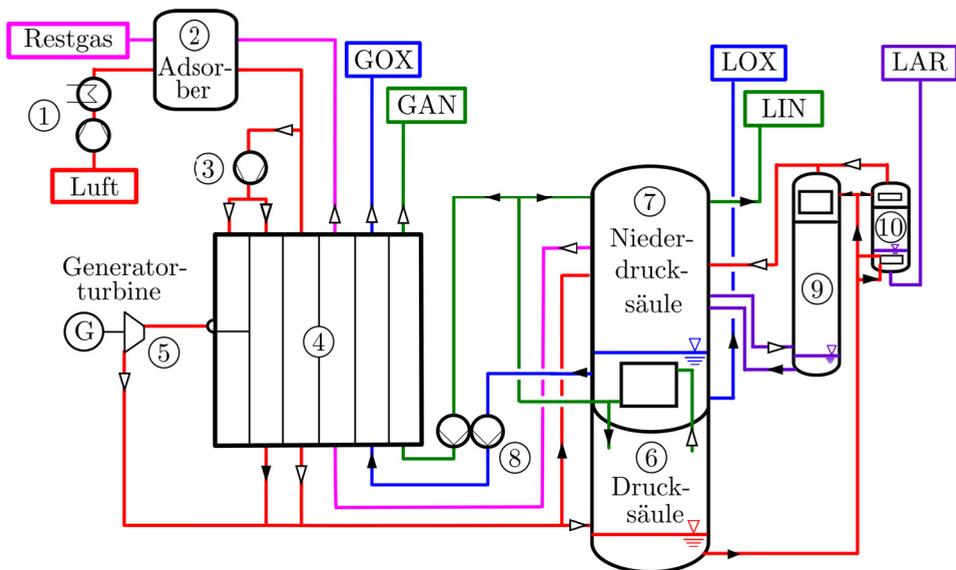


Abbildung 2.3: Vereinfachte Verfahrensdarstellung einer kryogenen Luftzerlegungsanlage; 1: Luftvorbereitung, 3: Verdichter, 4: Hauptwärmeübertrager, 8: Pumpe, 9: Rohargonsäule, 10: Reinargonsäule, LOX: flüssiger Sauerstoff, LIN: flüssiger Stickstoff, LAR: flüssiges Argon [13]

Verfahrensbeschreibung Nach einer Vorfiltrierung und Verdichtung von Umgebungsluft wird diese je nach Verfügbarkeit mit Kühlwasser oder eine zusätzlichen Kältemaschine abgekühlt (1). Anschließend wird der Prozessluftstrom in einen Adsorber (2) geleitet. In diesem werden alle Moleküle, die im Kaltteil der Anlage ausfrieren würden, zurückgehalten. Die vorbehandelte Luft wird danach teilweise nachverdichtet (3) und in den Kaltteil der Anlage über den Hauptwärmeübertrager (4) geführt. Nachdem ein Teilstrom der Luft durch arbeitsleistende Expansion (5) gekühlt wird, erfolgt die Einspeisung in die Druck- und Niederdrucksäule (6)+(7). Am Kopf und Sumpf der Niederdrucksäule können die flüssigen oder gasförmigen Produkte gewonnen werden. Aus Kosten- und Sicherheitsgründen werden die gewünschten Produktgase meistens in

flüssiger Form aus dem Rektifikationssystem entnommen und mit einer Pumpe ⑧ auf den gewünschten Druck gebracht. Das Anwärmen erfolgt wieder im Hauptwärmeübertrager, in dem im Gegenzug ein verdichteter Luftstrom teilverflüssigt wird.

Ein Seitenabzug an der Niederdrucksäule leitet argonreiches Gas zu weiteren Rektifikationskolonnen. Im Argonsystem wird in der Rohargonsäule ⑨ zuerst der Sauerstoff vom Argon getrennt. Besonders sind hier die Siedetemperaturunterschiede der Reinstoffe von etwa 2,5 K und die erforderliche Anzahl von ca. 200 theoretischen Trennstufen. Anschließend erfolgt die Trennung von Argon und Stickstoff in der Reinargonsäule ⑩ und es kann Argon aus der Anlage entnommen werden.

Ein Teil des stickstoffreichen Gases am Kopf der Niederdrucksäule wird durch den Hauptwärmeübertrager in das Regeneriergassystem geleitet. Hier wird das Gas u.a. für die zyklische Reinigung der Adsorber am Eintritt des Prozesses verwendet.

Eine detailliertere Verfahrensbeschreibung mit wichtigen Betriebsparametern ist z.B. in *Linde und Hausen* [9] oder in *Häring* [14] zu finden. Dort sind auch weitere Prozessvarianten aufgeführt, die für unterschiedliche Produktspektren entwickelt und optimiert wurden.

2.2 Flexibilisierung von Luftzerlegungsanlagen

Den Hauptenergiebedarf einer Luftzerlegungsanlage wird durch die Druckerhöhung der Luftverdichter hervorgerufen. Die Variation der Luftmenge im Prozess wird über den Hauptluftverdichter geregelt. Für eine Veränderung der Flüssigkeitsproduktion der Anlage wird der Luftnebenverdichter angepasst. Um einen lastflexiblen Betrieb zu erreichen, werden beide Maschinen energiepreisgetrieben in ihrer Leistung variiert. Die Anpassung der Leistungsaufnahme erfolgt z.B. nach dem in Abb. 2.4 gezeigten Verfahren.

Zu Zeiten günstig verfügbarer Energie wird die Luftzerlegungsanlage wie links in Abb. 2.4 dargestellt betrieben. Durch eine Mehraufnahme an Energie kann zusätzlich produzierte Flüssigkeit in einem Produkttank gespeichert werden. Exemplarisch ist hier eine indirekte Energiespeicherung in Form von flüssigem Sauerstoff aufgeführt. Steigt der Energiepreis, so kann die zu produzierende Flüssigkeitsmenge reduziert oder wieder aus dem Tank entnommen werden. Wie rechts in Abb. 2.4 gezeigt, kann die Entnahme aus dem Tank über ein Verdampfersystem erfolgen und es wird ein Teil des gasförmigen Produktstroms erzeugt. Die Entnahme aus dem Tank hat hier die Auswirkung, dass pro zugeführtem Sauerstoff etwa die fünffache Menge an Prozessluft am Hauptluftverdichter reduziert werden kann. Da gleichzeitig die Flüssigproduktion der Anlage reduziert wird, kann ebenfalls die Verdichterleistung am Nachverdichter verringert werden. Die erreichte Leistungsvariation kann zur Ausnutzung von Energiepreisschwankungen, oder für das Anbieten von Systemdienstleistungen zur Netzstabilisierung verwendet werden.

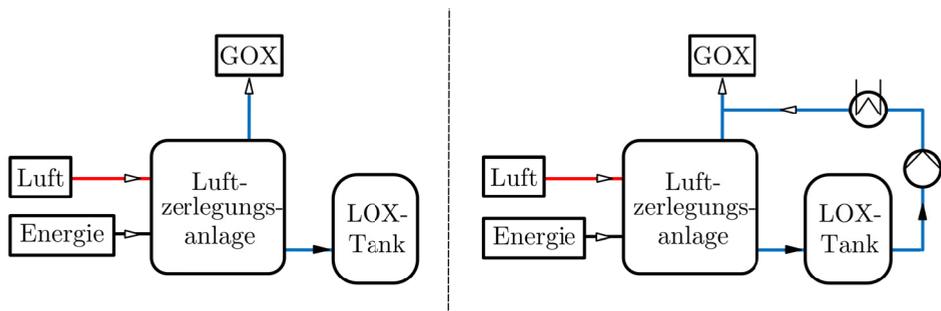


Abbildung 2.4: Prinzipielle Darstellung der Flexibilisierung einer Luftzerlegungsanlage

Neben der gezeigten Speicherung von flüssigem Sauerstoff sind weitere Speichermöglichkeiten für eine Luftzerlegungsanlage denkbar, die nachfolgend diskutiert werden.

Speicherung Gemäß Abb. 2.5 kann eine Zwischenspeicherung von Energie stofflich, thermisch oder durch eine Kombination beider Möglichkeiten vorgenommen werden.

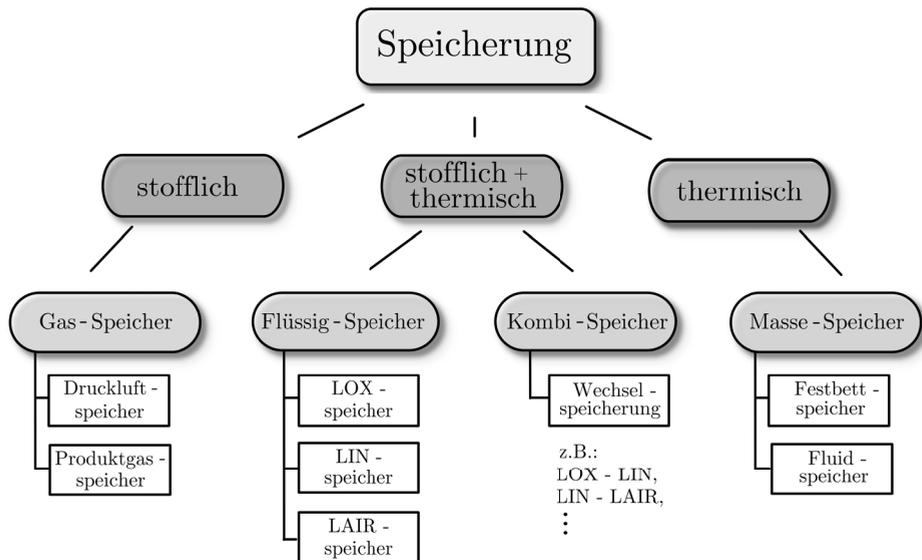


Abbildung 2.5: Übersicht der unterschiedlichen Speichertechnologien nach [13]

Die stoffliche Speicherung erfolgt mit einem Gaspuffer, in dem ein Prozessstrom zeitlich variabel zugeführt oder entnommen wird. Eine Speicherung von Druckluft auf der

Produktseite entspricht einem Kavernenspeicher [6]. Diese Anwendung ist auch unter dem Namen CAES (Compressed Air Energy Storage) bekannt [15]. Weitere rein stoffliche Speicher sind Gaspufferbehälter für die Produkte Stickstoff und Sauerstoff. Diese werden konventionell bei Luftzerlegungsanlagen eingesetzt, um variable Produktmengen für einen Gaskunden bereitzustellen.

Rechts in Abb. 2.5 ist die thermische Speicherung aufgeführt. Bei dieser Variante wird kein direkter Fluidstrom der Anlage für eine Speicherung verwendet, sondern es wird eine zusätzliche Speichermasse in den Prozess integriert. Dies kann beispielsweise ein Festbettkältespeicher sein, der thermische Energie eines Produktstroms aufnimmt oder abgibt. Diese auch als Regeneratoren bezeichneten Behälter finden schon seit Jahrzehnten Anwendung in der Kälte- und Kryotechnik, wie z.B. im Linksprozess von *Gifford-McMahon* [16]. Neben Festbettspeichern ist die Pufferung thermischer Energie über weitere Mechanismen möglich. Es kann z.B. die Energie bei Phasenwechselvorgängen genutzt werden, um Energie aus einem Fluidstrom zu speichern.

Technisch interessant ist ebenfalls die Kombination aus stofflicher und thermischer Speicherung mittels kryogener Flüssigkeiten. Wird ein Produkt- oder Eduktstrom einer Luftzerlegungsanlage in flüssiger Form gespeichert, so kann in der Entladungsphase sowohl der thermische Energieinhalt als auch die Stoffmenge zurückgewonnen werden. Die Güte der Speichertechnologie ist hierbei maßgeblich von der Wahl des Prozesses und dem Typ der Luftzerlegungsanlage abhängig. So ist es bei einer sauerstoffgeführten Anlage ideal, flüssigen Sauerstoff zu speichern und dessen Kühlfähigkeit bei Ausspeicherung wieder in den Luftzerlegungsprozess zu integrieren. Ist das Hauptprodukt der Luftzerlegungsanlage Stickstoff, so empfiehlt sich dessen kryogene Speicherung. Die Pufferung flüssiger Luft ermöglicht hingegen eine kurzzeitige Erhöhung der Nettoluftmenge ohne dass der Verdichter überdimensioniert werden muss.

Ist die Variation der Anschlussleistung aufgrund einer Prozesslimitierung der verwendeten Komponenten nicht mehr möglich, ist der Einsatz von Kombi-Speichern interessant. Kann beispielsweise kein flüssiger Sauerstoff mehr aus einem Tank angewärmt werden, da ein Überangebot an Kälteleistung im System herrscht, ist der Bilanzausgleich durch die Produktion von flüssigem Stickstoff realisierbar.

Neben der Lastflexibilität ist es auch denkbar, eine Luftzerlegungsanlage auf wechselnde Produktkonstellationen oder Umgebungsbedingungen zu optimieren. Hierfür können alle genannten Speichermöglichkeiten eingesetzt werden.

Betriebsszenarien für eine Luftzerlegungsanlage Bestimmend für die Wirtschaftlichkeit einer flexiblen Luftzerlegungsanlage ist die Kombination aus dem vorliegenden Energiemarkt und der gewählten Speichertechnologie. Über eine Betriebsoptimierung kann das Potential einer flexiblen, im Vergleich zu einer stationär betriebenen Luftzerlegungsanlage bestimmt werden. Ein klassischer Ansatz hierfür ist die Verwendung von gemischt-ganzzahliger linearer Programmierung, kurz MILP (Mixed Integer Linear Programming) genannt [7]. Über diesen Ansatz kann der ideale Betrieb unter Berücksichtigung anlagenspezifischer Randbedingungen (z.B. Produktmengen) und Auslegungsgrößen (z.B. Tankkapazitäten) bestimmt werden.

Als Beispiel ist in Abb. 2.6 das Ergebnis einer Optimierung des Betriebs für eine Luftzerlegungsanlage mit 20% freier Verflüssigungskapazität auf schwankende Energiepreise dargestellt. Für die Abbildung wurden die Energiepreise für den deutschen *Day-Ahead-Markt* der europäischen Energiebörse verwendet [4]. Zu sehen ist ein Ausschnitt der Preisverläufe für zwei Wochen im Juli 2016. Das größte Einsparungspotential ergibt sich über einen binären Anlagenbetrieb, da dieser die maximale Differenz in der Leistungsaufnahme ermöglicht.

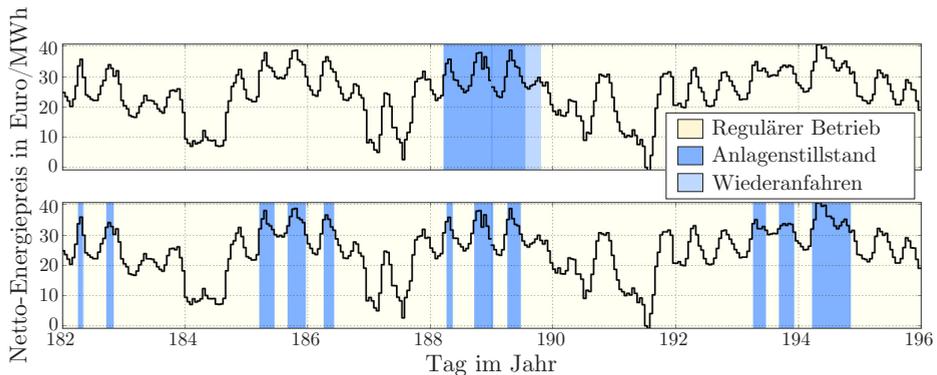


Abbildung 2.6: Verlauf der Energiepreise für den deutschen Day-Ahead-Markt 2016 und daraus resultierende Fahrweise einer Luftzerlegungsanlage mit identischem Produktausstoß; oben: 6 Stunden Wiederanfahrzeit; unten: 15 Minuten Wiederanfahrzeit [17]

Oben in Abb. 2.6 ist die optimierte Betriebsweise für eine Anlage dargestellt, die 6 Stunden für einen Wiederanfahrvorgang nach einem Anlagenstopp benötigt. Dies entspricht dem Stand der Technik für eine Anlage ohne Argonproduktion. Durch die notwendige Wiederanfahrzeit, die Energie benötigt aber keine Produktion ermöglicht, ergibt sich das größte Einsparungspotential in den Betriebskosten bei nur einem Anlagenstopp. Diese Anlage würde etwa 4% an Energiekosten im Vergleich zu einer stationär betriebenen Luftzerlegungsanlage sparen.

Betrachtet man hingegen eine Anlage mit 15 Minuten Anfahrzeit nach einem Stillstand, so ergibt sich die unten in Abb. 2.6 dargestellte Betriebsweise für den gleichen Zeitraum mit identischen Produktmengen. Eine schnellere Anlage könnte ideal auf mehrere Spitzen in den Energiepreisen reagieren, was in einem Betrieb mit etwa einem Anlagenstopp pro Tag resultiert. Dieses Szenario führt zu einer Energiekostensparnis von ca. 9% und macht die Notwendigkeit einer schnell an- und abfahrbaren Luftzerlegungsanlage deutlich. Zusätzlich zu diesem Einsparungspotential könnte eine Anlage mit 15 Minuten Reaktionszeit für das Anbieten von Regelleistung (Minutenreserve) qualifiziert werden, was die Wirtschaftlichkeit einer solchen Anlage nochmals erhöht.

Das gezeigte An- und Abschalten der gesamten Luftzerlegungsanlage oder von Prozessanteilen wurde unter anderem auch von *Tong et al.* [18] zur Lastflexibilisierung empfohlen. Unter Verwendung weiterer Randbedingungen, wie Lastwechselgeschwindigkeiten, Tankgrößenbeschränkungen und Lebensdaueranalysen von Komponenten resultieren

aus der Betriebsoptimierung auch Zeiten, in denen eine Anlage optimalerweise in Teillast betrieben wird. Der ideale Betrieb ist immer standortspezifisch, weshalb keine allgemeingültigen Regeln für einen flexiblen Anlagenbetrieb angegeben werden können. Als zweites Vergütungsschema kommt das Anbieten von Regelleistung für eine flexible Luftzerlegungsanlage am deutschen Energiemarkt in Frage [3]. Eine Analyse dieses Potentials kann über Daten aus der Vergangenheit erfolgen. Über unterschiedliche Reaktionszeiten eines Marktteilnehmers kann entweder positive oder negative Regelleistung angeboten werden. Die Märkte gliedern sich anhand dreier Reaktionszeiten: Bei der Primärreserve muss ein Leistungsabruf innerhalb von wenigen Sekunden realisiert werden. Darauf folgt mit einer Reaktionszeit von 5 Minuten die Sekundärreserve und letztlich die Minutenreserve mit 15 Minuten bis zur Änderung der Abnahme- oder Einspeiseleistung.

Für eine Luftzerlegungsanlage kommen aus technischen Gründen nur die negative sekundäre und Minutenreserve in Frage, die einem Lastabwurf des Energieverbrauchers in Minutenskalen entsprechen. Die Auswertung und Bestimmung einer Betriebsplanung auf Basis dieser Marktregularien gestaltet sich in Deutschland als schwierig, da ein komplexes Bietverfahren aller Teilnehmer über die Vergabe von Regelleistung entscheidet. In diesem bietet jeder Marktteilnehmer eine Kombination aus Angebots- und Leistungspreis für einen Zeitblock und der Netzbetreiber entscheidet, welche Teilnehmer er daraus zum Abrufen bereithält. Wird man zur Teilnahme ausgewählt, so erhält man bereits den Angebotspreis vom Netzbetreiber, auch wenn dieser keinen Abruf tätigt. Der Netzbetreiber vergütet bereits die Bereitschaft der Verfügbarkeit einer bestimmten Regelleistungsmenge. Erfolgt in einem Zeitintervall tatsächlich ein Abruf der angebotenen Leistung, so wird zusätzlich der Leistungspreis hierfür gezahlt. Je nach Anlagentyp, Jahreszeit und Marktsituation können unterschiedliche Bietstrategien den höchsten Gewinn bei diesem Vergütungsmodell erzielen. Grundlegend ist die Vergütung aber immer proportional zur maximalen Änderung der Leistung einer Anlage und der Reaktionszeit. Ein maximal schneller Anlagenstopp führt daher zur Gewinnmaximierung des zweiten Vergütungsmodells.

In der Literatur existiert eine Vielzahl an Veröffentlichungen, die alle auf den optimalen Betrieb einer Luftzerlegungsanlage an volatilen Energiemärkten abzielen. Ein Großteil der Veröffentlichungen sind in Kooperation mit einer der großen Gasfirmen, wie *Linde*, *Air Liquide*, *Praxair*, *Air Products* sowie der *ABB* und unterschiedlichen Hochschulen entstanden. Besonders der Fachbereich von *Grossmann* an der *Carnegie Mellon Universität* veröffentlicht seit den 80er Jahren verstärkt zum Thema Flexibilität in chemischen Prozessen [8]. Zumeist wird das reale Betriebsverhalten über ein vereinfachtes Anlagenmodell einer Luftzerlegungsanlage angenähert. Dieses Modell wird anschließend an einen Betriebsoptimierungsalgorithmus wie z.B. einem MILP-Ansatz übergeben und die ideale Betriebstrajektorie unter Einhaltung vorgegebener Randbedingungen bestimmt.

Beispielsweise wird in *Zhang et al.* [19] untersucht, ob eine Energiespeicherung mit Rückverstromung von kryogenen Flüssigkeiten vorteilhaft für den Betrieb einer Luftzerlegungsanlage unter schwankenden Energiepreisen und dem Anbieten von Regelenergie ist. Über eine MILP-Optimierung und der Abbildung von statistischen Schwankungen

beim Anbieten von Systemdienstleistungen können mit einer robusten Optimierung unter Unsicherheiten die Energiekosten um bis zu 10 % gesenkt werden. Je geringer die Auslastung der Flüssigprodukte der Anlage ist, desto größer fällt dieser Anteil aus. Die Wirtschaftlichkeit der hohen Investitionskosten eines kryogenen Energiespeichersystems im Verbund mit einer Luftzerlegungsanlage bleibt jedoch zu prüfen.

Weitere Arbeiten dieser Forschergruppe sind z.B. von *Mitra et al.* [20, 21, 22], *Zhang et al.* [23] und *Castro et al.* [24, 25] veröffentlicht. Hier wird das Prinzip der Betriebsoptimierung mittels MILP auf schwankende Energiepreise an unterschiedlichen Beispielen von energieintensiven großindustriellen Anwendungen gezeigt. Es wird auch darauf eingegangen, inwieweit sich schwankende Energiepreise auf strategische Entscheidungen bei der Investitionsplanung in der energieintensiven Industrie auswirken. Zusätzlich wird gezeigt, wie unterschiedliche Tarifstrukturen bei der Energiebeschaffung in die Problemformulierung einbezogen werden können. Eine gute Zusammenfassung der verschiedenen Arbeitsfelder ist in [26] zu finden.

Mit starkem Fokus auf die Modellierung von Energiepreisvorhersagen haben *Ierapetritou et al.* [27] eine Luftzerlegungsanlage mit einem separaten Stickstoffverflüssiger untersucht. Nach Definition unterschiedlicher Betriebszustände der Anlage wird mittels MINLP-(Mixed Integer Non Linear Programming) und MILP-Optimierung das Betriebsprofil über zweistufige, stochastische Vorhersagemodelle ermittelt. Ein ähnlicher Ansatz wurde von *Karwan und Keblis* [28] veröffentlicht. Anders als bei *Ierapetritou et al.* wird aber kein eigenes Modell für Energiepreisvorhersagen aufgestellt, sondern die aktuellen Daten von Netzbetreibern abgerufen. Die verfügbaren Energiepreisvorhersagen werden laufend aktualisiert und die Betriebsoptimierung erneut ausgeführt. Um möglichst realitätsnahe Entscheidungen zu treffen, werden sowohl Totzeiten beim Abschalten der Anlage als auch zusätzliche Energiekosten für das Fahren von Lastwechseln berücksichtigt. Dieser Ansatz wird bei späterer Realisierung eines flexiblen Anlagenbetriebs vorgeschlagen, um die Betriebstrajektorie auf neue Energiepreisvorhersagen anzupassen. Die Studie zeigt, dass der stundenaktuelle Einkauf von Energie lohnenswert sein kann, bei dynamisch trägen Prozessen mit geringer Flexibilität aber auch Mehrkosten verursacht.

Im Gegensatz zu linearen oder stückweise linearisierten Ansätzen für die Abbildung einer Luftzerlegungsanlage, propagieren *Zhu et al.* [29, 30] ein rigoroses Anlagenmodell. Der Begriff „rigoros“ hat sich in der Simulation von verfahrenstechnischen Prozessen als Synonym für eine Modellierung jeder einzelnen Gleichgewichtsstufe durchgesetzt und wird trotz vereinfachender Modellannahmen verwendet. Über diesen Ansatz können alle Nichtlinearitäten des hochgekoppelten Luftzerlegungsverfahrens abgebildet und bei der Bestimmung der optimalen Betriebsstrategie berücksichtigt werden. Für die Betriebsoptimierung wurde eine komplette Luftzerlegungsanlage mit Argonsystem für einen 24 h Zeitraum und 4 Energiepreisniveaus optimiert. Unter Berücksichtigung von Unsicherheiten in der Produktabnahme und linearisierten Lastwechseln konnten 5 % Energiekosten eingespart werden.

Betrachtungen zu einer Luftzerlegungsanlage mit ca. 95 %-igem Sauerstoff (Unreinanlage) führten *Sirdeshpande et al.* [31] durch. Über einen MINLP-Ansatz bestimmte er mittels Prozesssynthese die ideale Konfiguration von standardisierten Bauteilen einer Luftzerlegungsanlage für einen geforderten Produktmix. Nach gewählter Topologie

wird die Flexibilität des Prozesses nach *Swaney und Grossmann* [32] quantifiziert. Die gewonnenen Ergebnisse werden mit dem tatsächlichen Betriebsbereich verglichen und eine verbesserte Methode, die konvexe Hüllen nutzt, angewendet. Die Entwicklung eines Ersatzmodells für Anlagen über konvexe Hüllen ist beispielsweise detailliert von *Zhang et al.* [33] beschrieben.

Zur besseren Konvergenz eines stationären Anlagenmodells bei Verschiebung eines Arbeitspunkts schlägt *Pattison und Baldea* [34, 35] die Verwendung von pseudotransienten Prozessmodellen vor. Grundidee des Ansatzes ist es, die stationären Prozessmodelle mit einem pseudo-zeitabhängigen Speicherterm zu erweitern, dessen Zeitkonstante die Gradienten bei Lastwechseln bestimmt. Bei richtiger Bestimmung dieser Zeitkonstanten kann so der Konvergenzradius einer Simulation, insbesondere im Bezug auf die Startwerte, deutlich erhöht werden. Eine solche Simulation liefert zwar keine gültigen Trajektorien für eine Verschiebung der Anlagenlast, die stationären Grenzwerte werden aber richtig abgebildet. Mit diesem Ansatz optimierte *Pattison und Baldea* das Design einer Luftzerlegungsanlage, um möglichst gut auf schwankende Energiepreise reagieren zu können. Mit einem angepassten Design bei vorgegebenem Preisverhältnis von Hoch- zu Niedertarifzeiten konnte eine Energiekostensparnis von 4,3% bei einem Verhältnis von 6 zu 1 der Energiepreise berechnet werden. Ist dieses Verhältnis jedoch bei 3 zu 1, so resultiert ein flexibler Betrieb in keiner Verbesserung. Zurückzuführen ist das Ergebnis auf die schlechteren Maschinenwirkungsgrade in Teillast und den daraus resultierenden Mehrbedarf an Energie. Weiterhin wird der Hauptwärmeübertrager als kritisches Bauteil für einen flexiblen Anlagenbetrieb identifiziert.

Neben den ausgewählten Arbeiten existiert noch eine Vielzahl an weiteren Publikationen auf diesem Gebiet. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Abbildung der Dynamik eines Kolonnensystems liegt, wird an dieser Stelle auf die Sekundärliteratur der genannten Veröffentlichungen verwiesen. Das Forschungsgebiet wird an dieser Stelle aufgeführt, da die idealen Betriebstrajektorien für einen dynamischen Anlagenbetrieb mit diesen Methoden bestimmt werden können.

2.3 Dynamische Simulation von Luftzerlegungsanlagen

Zum Thema dynamische Kolonnensimulation gibt es unterschiedliche Forschungsgebiete, die für die nachfolgende Arbeit relevant sind. Der Stand der Technik wird daher in vier Themengebiete gruppiert.

Kolonnenmodelle für Anfahrvorgänge Sind die typischen Lastwechselvorgänge für einen bestimmten Anlagentyp und einen gewählten Energiemarkt ermittelt, kann durch dynamische Prozesssimulationen überprüft werden, ob diese unter Einhaltung gewählter Randbedingungen auch möglich sind. Hierfür ist v.a. die korrekte Abbildung der Dynamik einer Rektifikationskolonne wichtig, da diese die größte Trägheit und damit die bestimmende Zeitkonstante aufweist.

Eine sehr gute Zusammenfassung zur dynamischen Kolonnenmodellierung liefert der

Übersichtsbeitrag von *Skogestad* [36]. Enthalten ist ein Überblick über die Geschichte der dynamischen Kolonnenmodellierung seit 1950 mit Angabe der wichtigsten Literaturstellen. Neben dem Ansatz der rigorosen Modellierung mit Gleichgewichtsstufen unterscheidet *Skogestad* die drei folgenden Vereinfachungsansätze mit sinkender Komplexität:

- Vernachlässigung des gasförmigen Fluidinhalts bzw. der Gasdynamik
- Vernachlässigung des flüssigen Fluidinhalts
- Vereinfachung der Hydrodynamik

Die erste Vereinfachung führt dazu, dass z.B. eine Änderung des Volumenstroms am Sumpf der Säule instantan eine Änderung des Volumenstroms am Kopf der Säule verursacht. Wird die Speicherung von Flüssigkeiten in der Kolonne vernachlässigt, so wird die Pufferwirkung des Fluidinhalts bei Konzentrationsverschiebungen nicht berücksichtigt. Dynamische Simulationsaufgaben können in der letzten Vereinfachungsebene nicht mehr durchgeführt werden, da keine Speicherung sowie ein lastabhängiges Abfließen von Flüssigkeiten berücksichtigt wird. Der notwendige Detaillierungsgrad hängt von der Simulationsaufgabe und dem gewählten Stoffsystem ab. Kritisch sieht der Autor den häufig vernachlässigten Zusammenhang zwischen Druck und Rektifikationswirkung, der bei Vernachlässigung der Gasdynamik nicht berücksichtigt wird. Druckschwankungen können zu starken Abweichungen in Kondensations- und Verdampfungsvorgängen führen, dieser Effekt wurde aber bisher noch nicht ausreichend untersucht. Die Vernachlässigung der Hydrodynamik für die Flüssigphase führt zu starken Abweichungen zwischen Realität und Simulation und sollte laut *Skogestad* immer berücksichtigt werden. Ebenfalls weist der Autor darauf hin, dass ein Großteil der Literaturdaten zu dynamischen Vorgängen in Kolonnen mit konstanten molaren Stoffströmen berechnet ist. Dynamische An- und Abfahrvorgänge, die sich aus einer Lastflexibilisierung ergeben, erfordern ein detailliertes Simulationsmodell. Die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Anfahrzeiten und erste Modellentwicklungen zu diesem Thema wurden von *Sorensen und Skogestad* [37] bereits 1996 durchgeführt. Es wurde unter anderem eine Verkürzung der Anfahrzeit durch die Verwendung zweier seriell geschalteter Kondensatoren erreicht, die eine Rückvermischung verhindern.

Ein generalisiertes dynamisches Kolonnenmodell zur Berechnung von Produktwechsel und Anfahrvorgängen wurde von *Gani et al.* [38] entwickelt. Zusätzlich zu den MESH (Mass Equilibrium Summation Heat)-Gleichungen kann der Wärmeeintrag aus der Umgebung berücksichtigt werden. Es wurde ein isobares Modell ohne Berücksichtigung der Gasphasendynamik untersucht, detaillierte hydrodynamische Gleichungen wurden aber berücksichtigt. In einem zweiten Teil der Veröffentlichung würden die Reglerstrukturen des Modells mit unterschiedlichen Lösungsalgorithmen für dünnbesetzte Matrizen untersucht [39]. Für hohe Genauigkeitsanforderungen wird ein BDF-Lösungsalgorithmus als bevorzugte Methode genannt. Weiterführende Informationen zu dieser Lösungsmethode sind nachfolgend in Kap. 3.1 zu finden. Die Berechnung der Stofftrennung und der Auslegungskorrelationen wurde nicht simultan zur Berechnung der differentiellen algebraischen Gleichungen der Gleichgewichtsstufe ausgeführt, sondern

sequentiell gelöst. Dadurch führen Schaltungen bestimmter Auslegungskorrelationen nicht zu einer Neuinitialisierung der Jakobi-Matrix des Hauptgleichungssystems. Über diese Berechnungsmethodik können Effekte wie das Fluten oder Durchregnen eines Kolonnenbodens in der Hydrodynamik berücksichtigt werden. Die Vorteile eines Modells zur Beschreibung von Anfahrvorgängen und der Prozessdynamik werden im dritten Teil der Veröffentlichung propagiert [40]. Durch die Kenntnisse der Dynamik einer Anlage könnten Produktausfälle durch Bedienfehler des Betriebspersonals verhindert oder zumindest minimiert werden. Weiterhin kann die Anlagendynamik für die Bewertung von Verfahrensalternativen herangezogen werden und den Betrieb einer Anlage durch korrekte Auslegung vereinfachen. Zur Charakterisierung eines Anfahrvorgangs einer Kolonne schlagen *Ruiz et al.* [40] drei Phasen vor:

- 1.) Diskontinuierliche Phase
- 2.) Semi-kontinuierliche Phase
- 3.) Kontinuierliche Phase

In der diskontinuierlichen Phase treten alle Umschaltvorgänge der Berechnungsgleichungen auf. Diese Phase ist numerisch am schwierigsten abzubilden.

Sind alle Flüssigkeitsströme im gesamten Rektifikationssystem aufgebaut und alle Modellgleichungen umgeschaltet, beginnt die semi-kontinuierliche Phase. Diese zeichnet sich durch ein stark nichtlineares Verhalten der Prozessvariablen aus, es treten aber keine Diskontinuitäten mehr auf.

Sobald sich das System dem stationären Zustand nähert, beginnt die kontinuierliche Phase. Für diese kann ein nahezu lineares Verhalten der Modellgleichungen angenommen werden. Die kontinuierliche Phase ist mit dem Erreichen des stationären Zustands beendet. *Ruiz* gibt weiterhin ein iteratives Vorgehen an, mit welchem die optimale Anfahrtrajektorie für die Stellgrößen in der semi-kontinuierlichen Phase bestimmt werden können. Für alle Untersuchungen wurde eine Siebbodensäule mit 8 Böden und dem Stoffsystem i-Butan und n-Pentan verwendet.

Die Beschreibung der drei Phasen für einen Anfahrvorgang einer Rektifikationskolonne ist auch in *Eden et al.* [41] zu finden. Anhand experimenteller Anfahrvorgänge schlägt Eden jedoch eine Unterteilung des Anfahrprozesses in vier Phasen vor.

Weitere Anfahrmodelle für unterschiedliche Kolonnensysteme wurden an der *TU Berlin* über mehrere Jahre entwickelt. Allen Arbeiten zugrunde liegt die Abbildung der Stofftrennung über Gleichgewichtsstufen und die Lösung der MESH-Gleichungen für jeden theoretischen Boden. Erste Arbeiten zur Untersuchung von Anfahr- und Lastwechselvorgängen wurden bereits 1993 von *Fieg et al.* [42] durchgeführt. Durch dynamische Änderung des Rücklaufverhältnisses, der Aufdampfprate oder einer weiteren Zuspeisung von Stoffströmen konnte die Anfahrzeit um bis zu 35 % gesenkt werden. Zur Bestimmung des Umschaltzeitpunkts zwischen dem Anfahrmodus mit totalem Rücklauf und der Produktion wurde die empirische Schaltfunktion

$$M_x = \sum |x_i - x_{i,\text{stat}}| \quad (2.1)$$

verwendet. Diese M_x -Funktion, die die Abweichung der aktuellen Konzentrationsprofile x_i im Bezug zum stationären Konzentrationsverlauf $x_{i,stat}$ darstellt, nimmt während eines Anfahrvorgangs ein Minimum an. Dieses Minimum wird als Schaltzeitpunkt für den Abzug eines Produktstroms verwendet. Alle Simulationsergebnisse werden mit Versuchsdaten von Pilotanlagen validiert. Für die Bestimmung des Umschaltkriteriums der Versuchsanlage wurde die äquivalente Formulierung von Gl. 2.1 für Temperaturen verwendet. Weitere experimentelle und theoretische Überlegungen zu Anfahr- und Lastwechsellvorgängen sind von *Kruse et al.* [43] und *Flender et al.* [44] veröffentlicht. Basierend auf diesen Vorarbeiten wurden von *Flender et al.* [45] ein zeitoptimales Umschalten über eine dynamische Optimierung implementiert. Der ideale Umschaltzeitpunkt konnte mit einem SQP-Verfahren (Sequential Quadratic Programming) nach geeigneter Diskretisierung bestimmt werden, was eine Verbesserung der Anfahrzeit von 20 % im Vergleich zur Schaltbedingung in Gl. 2.1 ermöglichte. Dieser Ansatz ist detaillierter von *Li und Wozny* in [46] beschrieben.

Das Anfahrverhalten eines thermisch und stofflich gekoppelten Zweikolonnensystems wurde von *Löwe* [47, 48] untersucht. Ziel dieser Arbeit ist es, eine optimale Anfahrstrategie für das Kolonnensystem zu finden und diese mit konventionellen Anfahrstrategien zu vergleichen. Alle Simulationsergebnisse wurden mit Messwerten aus einer Pilotanlage (Methanol/Wassergemisch, 20/28 Trennstufen pro Kolonne) validiert. Für das dynamische Optimierungsproblem wurde die stochastische Suchmethode *Simulated Annealing* verwendet, für die keine Bestimmung der Jakobi-Matrix notwendig ist. Es konnte eine Halbierung der Anfahrzeit und damit erhebliche Kosteneinsparungen bei optimaler Durchführung des Anfahrprozesses erreicht werden. Bei dieser optimierten Anfahrstrategie wurden die Stellgrößen nicht direkt auf die stationären Endwerte eingestellt, sondern eine Stellwert-Trajektorie über die genannte Optimierungsmethode vorgegeben. Der optimale Umschaltzeitpunkt der optimierten Stellgrößen auf die stationären Endwerte wurde empirisch anhand der Sumpfkonzentration bestimmt und mit Umschaltkriterien wie z.B. in Gl. 2.1 verglichen. Eine gute Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen Arbeiten dieser Arbeitsgruppe wurde von *Wozny und Li* [49] publiziert.

Aufbauend auf dem Modell von *Löwe* wurde von *Varbanov* [50] eine Druckwechseldestillation eines thermisch und stofflich integrierten Zweikolonnensystems für ein Azeotrop untersucht. Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Weiterentwicklung der Modelle für Wärmeübertragung und der Validierung dieser Modelle mit Anlagendaten. In zwei Fallstudien wurde anschließend gezeigt, dass die Anfahrzeit bei geändertem Füllstand bzw. höherer Heizleistung im Sumpf der Hochdrucksäule um 78 % verkürzt werden kann [51]. Die Reduktion der Anzahl der Stellgrößenveränderungen für eine einfachere Realisierung der optimalen Anfahrtrajektorie durch das Betriebspersonal wurde ebenfalls vorgenommen.

Für den diskontinuierlichen Betrieb und das Anfahrverhalten einer Batch-Destillation wurden von dieser Arbeitsgruppe ein weiteres Modell entwickelt. Von *Wang et al.* [52] wurden die unterschiedlichen Betriebsbereiche über Schaltfunktionen in gPROMS[®] [53] abgebildet. Vorteil dieser Herangehensweise ist die Initialisierungsstrategie für Batch-Destillationen.

Neben konventioneller Destillation wurden von *Reepmeyer et al.* [54, 55, 56] ein Anfahrmodell für Reaktivdestillationskolonnen entwickelt. Durch die komplexe Integration von Stofftrennung und Reaktion in einem Kontaktapparat sind diese Modelle notwendig, um gute Regelungsstrategien zu erarbeiten. Zusätzlich tritt bei Reaktivdestillation das Phänomen der mehrfach stationären Zustände auf. Es können für einen Satz an Eingangsvariablen mehrere stationäre Lösungen des Gleichungssystems auftreten. Für eine exakte Vorhersage der Realität ist es folglich notwendig, die Anfahrtrajektorie abzubilden und den gleichen stationären Zustand wie in der realen Anlage vorherzusagen. Für die Initialisierung des Gleichungssystems wird eine Gasphase und aus numerischen Gründen eine kleine Menge an Flüssigphase aufgegeben. Mit dieser Initialisierung ist ein Anfahren aus dem kalten und nahezu leeren Zustand der Kolonne möglich. Beim Aufbau von Flüssigkeitsständen und dem Einsetzen der Rektifikationswirkung werden die Berechnungsgleichungen über Bedingungen geschaltet. Diese Schaltvorgänge werden vor allem für Optimierungsberechnungen als kritisch für die Stabilität des Verfahrens identifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass die Anfahrzeit im Vergleich zu konventionellen Anfahrstrategien für unterschiedliche Reaktivrektifikationen um durchschnittlich 44 % gesenkt werden kann. Die hierfür entwickelten Strategien mit unterschiedlichen Vorlageprodukten oder dem Recycling von Produktströmen konnten an einer Pilotanlage getestet und bestätigt werden.

Unterschiedliche Kolonneneinbauten für eine Reaktivrektifikation wurden von *Forner et al.* [57] für Anfahrvorgänge untersucht. Die Arbeit umfasst Modelle für Packungs-, Boden- und Füllkörperkolonnen sowie ein Dekantermodell zur Beschreibung einer zweiten Flüssigphase. Über eine dynamische Optimierung der Stellgrößen für einen Anfahrprozess konnte die Anfahrzeit eines Methylacetatprozesses um 50 % reduziert werden. Es konnte ein signifikanter Unterschied der idealen Stellgrößen bei unterschiedlichen Kolonnentypen beobachtet werden, sodass Ergebnisse für ideale Anfahrstrategien von Bodenkolonnen nicht auf Packungskolonnen übertragen werden sollten.

Weitere, vereinfachte Modelle zur Abbildung des Anfahrvorgangs von Reaktivdestillationskolonnen wurden von *Scenna et al.* [58], *Wu et al.* [59] sowie *de la Fuente und Tlacuahuac* [60] entwickelt. Die erste Veröffentlichung zielt auf das Erreichen unterschiedlicher stationärer Zustände bei verschiedenen Anfahrtrajektorien hin. Die Quantifizierung des Einflusses des Flüssigkeitsinhalts im Kopfkondensator auf die Dynamik des Anfahrprozesses wurde von *Wu et al.* untersucht. Kernaussage von *de la Fuente und Tlacuahuac* ist es, dass eine lineare Vorgabe von Stellgrößen für Regler zu längeren Anfahrzeiten im Vergleich zur dynamisch optimierten Vorgabe der Stellgrößen führt.

Zudem wurde von der Forschergruppe untersucht, ob die Ableitung von Zeitkonstanten über die inversen Eigenwerte eines linearisierten Gleichungssystems, wie sie z.B. von *Skogestad und Morari* [61] vorgeschlagen wurde, sinnvoll für Anfahrprozesse ist. Über ein um einen Arbeitspunkt linearisiertes, stark reduziertes Zwei-Boden Modell konnte eine analytische Zeitkonstante durch Integration bestimmt werden. Dieses Vorgehen ist auch in [45] beschrieben. Die starke Sensitivität dieser Konstante auf den gewählten Arbeitspunkt ermöglicht keine allgemeingültige Ableitung für den breiten, nichtlinearen

Anfahrvorgang einer Kolonne. Eine rigorose Modellierung einer Rektifikationskolonne ist daher unumgänglich, um belastbare Zeitkonstanten für Anfahrvorgänge zu ermitteln.

Druckgetriebene Modellierung In der vorliegenden Arbeit wird ein dynamisches Kolonnenmodell mit dem Ansatz der druckgetriebenen Strömungen entwickelt. In der Literatur sind hierzu nur wenige Publikationen mit Bezug zur Luftzerlegung veröffentlicht.

Eine Luftzerlegungsanlage im Verbund mit einem IGCC-Kraftwerk (**I**ntegrated **G**asification **C**ombined **C**ycle) wurde von *Hanke et al.* [62] und *Seliger et al.* [63] dynamisch betrachtet. Ziel der Arbeit ist es, den Antrieb des Hauptluftverdichters mit der Turbine des Kraftwerks zu koppeln, um eine höhere Prozesseffizienz zu erreichen. Erste Vorarbeiten und die Untersuchung der Drucksäule wurden von *Hanke et al.* durchgeführt. Aufbauend auf dieser Arbeit wurde ein druckgetriebenes Modell einer entkoppelten Niederdrucksäule bei Lastwechseln von Seliger untersucht. Es konnten zwei charakteristische Zeitkonstanten quantifiziert werden: Fluiddynamische Ausgleichsvorgänge besitzen Zeitkonstanten im Bereich von 100 - 200 s, Konzentrationsverschiebungen laufen deutlich langsamer mit Zeitkonstanten von 10^4 - 10^5 s ab.

Untersuchungen zum dynamischen Verhalten eines Verdichtersystems einer Luftzerlegungsanlage wurden von *Dominic und Maier* [64] durchgeführt. Die Anlage wurde druckgetrieben modelliert und als Netzwerk aus Rohren aufgebaut. Für das Kolonnen-system und den Wärmeübertrager wurden ebenfalls eindimensionale Ersatzmodelle aus Rohren verwendet. Durch diese starke Vereinfachung und Beschränkung auf die Gasdynamik der Verschaltung wurden unterschiedliche Regelungsstrategien untersucht, um den Energiebedarf der Verdichter zu minimieren.

Lastwechsel Beschreibungen von dynamischen Lastwechselvorgängen von Kolonnen während des zweiphasigen Betriebs sind in der Literatur häufiger publiziert. Untersuchungen zum optimalen Lastwechselverhalten von Luftzerlegungsanlagen wurden von *Engl et al.* [65] und *Kröner et al.* [66] als Kooperationprojekt zwischen der Firma *Linde* und der *TU München* vorgestellt. Durch den Einsatz einer *Direct Shooting* Methode konnte die Produktausbeute eines Lastwechsels über eine dynamische Optimierung maximiert werden. Diese Methode stellt eine Strategie dar, ein Randwertproblem über Anfangswertprobleme zu lösen und ist näher in [67] beschrieben. Für das sich ergebende Index-2 Problem des Anlagenmodells mit Unstetigkeiten werden Lösungsstrategien mit einem BDF-Verfahren vorgestellt. Eine Erklärung dieses Index ist in Kap. 3.1 aufgeführt.

Am Beispiel eines Doppelsäulensystems mit Argonabtrennung konnte eine gültige Betriebstrajektorie unter Einhaltung aller Produktreinheiten gefunden werden. Von dieser Arbeitsgruppe wurde von *Kronseider* [68] ein Ansatz für einen nichtlinearen, modellprädiktiven Reglerentwurf für eine Optimalsteuerung einer Luftzerlegungsanlage entwickelt. Neben dieser Entwicklung wurden zwei Algorithmen zur Erzeugung von konsistenten Startwerten für große, semi-explizite, Index-2, differentiell-algebraische Gleichungssysteme entwickelt und getestet. Die Ergebnisse wurden unter anderem dazu

verwendet, einen optimal gesteuerten Lastwechsel von 100 % auf 60 % Anlagenlast unter Einhaltung mehrerer Produktreinheiten zu bestimmen. Zielfunktion ist die Maximierung der erzeugten Produktmenge ohne Unterschreitung der geforderten Reinheiten.

Ein rigoroses Modell eines Einsäulenapparats zur Stickstoffgewinnung wurde von *Cao et al.* [69, 70] implementiert und auf Lastwechselgeschwindigkeiten hin untersucht. Über eine dynamische Stellgrößenoptimierung wurde der ideale Lastwechsel unter Einhaltung von Produktreinheiten und weiteren Randbedingungen von Anlagenkomponenten bestimmt. Für den Lastwechsel wurde der Einfluss einer LIN-Einspeisung am Kopf des Einsäulenapparats sowie eine direkte Rezirkulation von Verdichterluft von der Saug- zur Druckseite betrachtet. Das in gPROMS[®] entwickelte Modell für Siebböden beruht auf den MESH-Gleichungen und berücksichtigt keinen gasförmigen Fluidinhalt. Durch diese Vereinfachung ergibt sich ein Index 2-Differentialgleichungssystem und es wird eine Methodik zur Indexreduktion vorgestellt. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde eine gesamte Luftzerlegungsanlage inklusive Argonsystem von *Cao et al.* [71] in Kooperation mit der Firma *Praxair* dynamisch simuliert. Motivation für die dynamischen Studien sind die wechselnden Betriebsbedingungen einer Luftzerlegungsanlage, die aus einem volatilen Energiemarkt resultieren.

Vergleichend mit einem detaillierten Stufenmodell einer Rektifikationskolonne wird über den Ansatz der Kollokation eine Modellvereinfachung durchgeführt. Weiterhin wird ein neuartiger Simulationsansatz für den Hauptwärmeübertrager und dem Auftreten von Phasenwechselvorgängen vorgestellt. Kritisch sehen *Cao et al.* den Einsatz von Ersatzmodellen, die einen (nicht-) linearen Zusammenhang zwischen Ein- und Ausgangsgrößen verwenden. Diese Modelle können keine detaillierten Prozessbeschränkungen wiedergeben und sind daher für die Dimensionierung einer Luftzerlegungsanlage unbrauchbar. Eine rigorose Beschreibung einer Rektifikationskolonne erzeugt für die Dynamik einen hohen Rechenaufwand durch die enorme Anzahl an gewöhnlichen Differentialgleichungen, weshalb diese Strategie für stark schwankende Betriebszustände noch nicht umgesetzt werden konnte. Einen Mittelweg zwischen rigoroser Modellierung und dem Einsatz von Ersatzmodellen sehen *Cao et al.* über Modellvereinfachung. Nichtlineare Ansätze hierfür sind nach *Skogestad* [36] und *Cao et al.* [71]:

- 1.) Wellentheorie
- 2.) Compartment-Modellierung
- 3.) Kollokationsmethoden

Die Beschreibung einer Kolonne über fortlaufende Wellen ist eine seit über 30 Jahren vielfach publizierte Methode, die u.a. von *Gilles und Retzbach* [72] eingeführt wurde. Anwendungen im Bereich Luftzerlegung sind von *Zhu* [73] und für wärmeintegrierte Kolonnen von *Fu und Xinggao* [74] veröffentlicht. Störungen, wie Konzentrations- oder Temperaturänderungen, die sich aufgrund von Lastwechseln ergeben, werden bei diesem Ansatz über Wellengleichungen repräsentiert. Für nicht-ideale Gemische treten größere Abweichungen des dynamischen Verhaltens im Vergleich zu rigorosen Modellen auf. Eine Verallgemeinerung dieses Ansatzes für Multikomponentensystem wurde von *Kienle* [75] veröffentlicht.

Bei der Modellreduktion über den Ansatz der Compartment-Modellierung werden mehrere Trennstufen einer Kolonne zu einem gemeinsamen Bilanzelement zusammengefasst. Dieses Vorgehen wurde erstmals von *Benallou et al.* [76] vorgestellt und von *Bian et al.* [77] und *Khownij et al.* [78] für eine Luftzerlegungsanlage verwendet, um Rechenzeit im Vergleich zu einem rigorosen Modell zu sparen.

Durch Modellvereinfachung können Strategien wie nichtlineare, modellprädiktive Regelungen (NMPC: **N**onlinear **M**odel **P**redictive **C**ontrol) realisiert werden, die schnellere Lastwechsel versprechen. Die Ergebnisse eines rigorosen Modells in Matlab[®] [79] wurden von *Bian et al.* einer Simulation mit der Dynamik-Umgebung von Aspen Plus[®] [80] gegenübergestellt. Für das vereinfachte Modell wurde je nach Wahl der Compartments für die Drucksäule eine Rechenzeiterparnis von ca. 80 % erreicht. Hauptgrund ist die Reduktion von Differentialgleichungen zu Lasten der Anzahl der algebraischen Gleichungen. Für die durchgeführte Studie zur Niederdrucksäule konnte dieses Ergebnis nicht wiederholt werden und es wurde keine Reduktion der Rechenzeit beim Zusammenfassen von Einzelmodellen erreicht. Als möglichen Grund nennen *Bian et al.* den verwendeten DAE-Löser ode15s.

Die Modellreduktion über Kollokation reduziert die Komplexität durch Verwendung von Polynomen niedriger Ordnung als Modellfunktionen. Über eine vorgegebene Anzahl an Stützstellen wird eine Polynomfunktion an ein rigoroses Modell angenähert und im Anschluss für Prozesssimulationen verwendet. Dieses Vorgehen ist detailliert von *Wong und Luus* [81] beschrieben und *Cao et al.* untersuchten diesen Ansatz für eine Luftzerlegungsanlage. Die Bestimmung der Polynomkoeffizienten erfolgt über eine Minimierung der Abweichung des vereinfachten Modells im Vergleich zu den Simulationsergebnissen eines Trainingssimulators der Firma *Praxair* sowie an weiteren Anlagenmessdaten. Durch Kollokation konnte die Rechenzeit im Vergleich zur rigorosen Modellierung um ca. 50 % gesenkt werden. Größere Modellfehler treten bei diesem Ansatz für geänderte Prozessbedingungen auf, da keine physikalische Extrapolation der Polynomfunktionen gegeben ist. Als Fallbeispiel ist die Untersuchung eines Einsäulenapparats von *Cao et al.* [69, 82] zu nennen. Nach erfolgter Indexreduktion und Kollokation wird das Anlagenmodell mit Turbomaschinen, Hauptwärmeübertrager, Kolonne mit Kondensator, Ventildynamik und Speichertanks zur Betriebsplanung mit dynamischen Randbedingungen verwendet. Über eine dynamische Optimierung in gPROMS[®] (gOPT) konnten die idealen Betriebstrajektorien für unterschiedliche Flexibilitätsgrade der Anlage bestimmt werden. Im Vergleich zu einer Anlage ohne Speichermöglichkeit konnten Kostenersparnisse von 0,7 bis 2,9 % erzielt werden. Zusätzliche Investitionskosten für Tankkapazitäten wurden hierbei nicht berücksichtigt.

Pattison et al. [83] erarbeiteten eine Logik zur Integration von reduzierten Anlagenmodellen für die Betriebsoptimierung. Über die Auswertung von transienten Betriebsdaten eines Einsäulenapparats wurde ein Anlagenmodell über stückweise Linearisierung entwickelt, das direkt zur Ermittlung der Betriebsweise bei fluktuierenden Energiepreisen genutzt wird. Durch die Verwendung des reduzierten Modells konnte unter Berücksichtigung der Anlagengrenzen eine Energiekostensparnis von 2,7 % erreicht werden.

Erst durch die Verwendung dynamischer Anlagenmodelle kann sichergestellt werden, dass ein energieoptimaler Lastwechsel ohne Produktionsausfall durchgeführt werden kann. Durch den Reduktionsansatz konnte die Rechenzeit des dynamischen Optimierungsproblems von 96 Stunden bei Verwendung eines nicht reduzierten Anlagenmodells auf unter eine Stunde verkürzt werden, ohne signifikante Unterschiede im Ergebnis zu erhalten. Weitere Studien in Kooperation mit der Firma *ABB* zu diesem Ansatz und die Modellbeschreibung des vollständigen Anlagenmodells mit Berücksichtigung eines gasförmigen Fluidinhalts sind von *Johansson* [84] publiziert. Hier wird zusätzlich die *Hammerstein-Wiener* Methode zur Modellreduktion vorgestellt.

Von *Pattison et al.* [83] ist weiterhin eine Methode zur dynamischen Optimierung des Betriebs eines Säulenapparats über den Ansatz eines gleitenden Optimierungszeitraums veröffentlicht. Diese Methode erlaubt es, den Betrieb über aktualisierte Energiemarktvorhersagen immer wieder neu zu optimieren und so eine reale Anlage unter schwankenden Marktbedingungen und Produktabnahmen zu betreiben. Diese Methode wird von *Pattison et al.* als EMPC (**E**conomic **M**odel **P**redictive **C**ontrol) vorgestellt und resultiert unter Ausnutzung von schwankenden Energiepreisen und dem Anbieten von Systemdienstleistung in einer Energiekostensparnis von 4,8 %.

Auslegung für einen dynamischen Betrieb Einen wesentlichen Einfluss auf die Dynamik einer Rektifikationssystems hat die gewählte Auslegungsphilosophie von Komponenten. Dies ist neben der Verbesserung von Regelungsalgorithmen der Haupteinflussfaktor auf die Prozessdynamik.

Zur Verbesserung des Betriebsverhaltens einer Luftzerlegungsanlage wurden u.a. von *Chang und Liu* [85] neuartige Regelungsalgorithmen vorgeschlagen und untersucht. Fokus dieser Arbeit ist die Abbildung einer wärmeintegrierten Anlage, die einen höheren Rückkopplungsgrad als konventionelle Trennverfahren für Luft aufweist.

Zur Verkürzung der Produktwechsel- und der Anfahrzeit wurden von *Miller et al.* [86] konstruktive Verbesserungen im Argonsystem vorgeschlagen. Durch eine zusätzliche Integration von einem oder mehreren Speicherbehältern in den Prozess kann ein Teil des Rücklaufs aufgefangen und bei Start zeitlich verzögert zurück in die Anlage gefördert werden. Für den Transfer der Flüssigkeiten zurück in das Kolonnensystem wird der Speicherbehälter über den Hauptluftverdichter mit Druck beaufschlagt. Zur Bewertung der Prozessveränderungen wurde ein rigoroses Anlagenmodell in gPROMS[®] entwickelt und gängige Vereinfachungen getroffen. Neben einem konstanten Druckverlust pro Boden wird mit stationären Massen- und Energiebilanzen gerechnet. Weiterhin wird die Wirksamkeit der Packung als konstant über den gesamten Betriebsbereich angenommen. Zur Stabilisierung des Modells wurden einfache Schaltfunktionen implementiert und empirische Erfahrungswerte für Schaltbedingungen eingesetzt. Die Anfahrzeit des Argonsystems aus dem kalten Zustand konnte durch Verwendung von 6 Speichertanks von 10h auf 2,2 h verkürzt werden. Eine Abschätzung über die Wirtschaftlichkeit der Verfahrensverbesserungen wurde nicht durchgeführt.

3 Modellansätze und theoretische Grundlagen

In den nachfolgenden Abschnitten werden grundlegende Aspekte des gewählten Simulationsansatzes vorgestellt. Das aus diesen Annahmen abgeleitete druckgetriebene dynamische Kolonnenmodell wird anschließend in Kap. 4 ausgeführt.

3.1 Grundlagen des gewählten Simulationsansatzes

Für die Entwicklung des druckgetriebenen Kolonnenmodells wird die Simulationssoftware OPTISIM[®] verwendet. OPTISIM[®] ist ein von der Firma *Linde* entwickeltes Programm, das seit mehreren Jahrzehnten erfolgreich für die Auslegung verfahrenstechnischer Prozesse genutzt wird. Neben reinen Simulationen können durch die simultane Lösung des gesamten Gleichungssystems auch Optimierungen durchgeführt werden. Durch eine hochintegrierte Einbindung des Prozesssimulators in die Projektabwicklung kann so das bestmögliche Anlagendesign für beliebige Prozessanforderungen gefunden werden. Neben der Bestimmung von Auslegungsgrößen kann mit OPTISIM[®] bereits spezifiziertes Equipment nachgerechnet und dessen Verhalten für unterschiedliche Lastfälle untersucht werden. Zusätzlich zur klassischen stationären Prozessrechnung ist es auch möglich, dynamische Vorgänge abzubilden. So kann mit OPTISIM[®] das Verhalten einer Prozessanlage bei Lastwechseln oder Störszenarien untersucht und zusätzlich Regelungskonzepte evaluiert werden.

Zur Lösung der Gleichungssysteme kommt ein von der Firma *Linde* weiterentwickeltes Newton-Verfahren zum Einsatz, das auf dem Industriestandard der MA48-Routine basiert und detailliert z.B. von *Hanke-Bourgeois* [87] beschrieben wird. Weitere Details zu diesem numerischen Lösungsverfahren sind z.B. in der Arbeit von *Engl et al.* [65] oder *Kronseider* [68] zu finden. Über problemspezifische Adaptionen der Lösungsstrategie können dünnbesetzte Gleichungssysteme effizient und robust gelöst werden. Wesentlich für das gewählte Newton-Verfahren ist die Bildung der Jakobi-Matrix $J(x_n)$, mit der sich für die Nullstellensuche im mehrdimensionalen Fall für eine beliebige Iteration n gemäß

$$x_{n+1} = x_n - J(x_n)^{-1} f(x_n) \tag{3.1}$$

ein Wert für den nächsten Iterationsschritt $n+1$ ergibt [87].

Die Jakobi-Matrix $J(x)$ repräsentiert alle partiellen Ableitungen des funktionalen Zusammenhangs einer Funktion f und der Variablen x und ist über

$$J(x) = \frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

definiert.

Für die Bestimmung der zeitlichen Änderungen des partiellen Differentialgleichungssystems wird ein BDF-Verfahren (**B**ackward **D**ifference **F**ormulas) verwendet, im Deutschen als Rückwärtsdifferenzenverfahren bezeichnet [88]. Hierbei wird eine Prädiktor-Korrektor-Methode angewandt, bei der zuerst eine Näherungslösung des Gleichungssystems für den Zeitschritt $n+1$ erzeugt wird. Die Näherungslösung wird über ein Polynom ermittelt, dessen Koeffizienten aus dem aktuellen Zeitschritt n und den vorherigen Zeitschritten $n-1$, $n-2$, ... gewonnen werden. Die Bestimmung von Schätzwerten der zeitlich variablen Prozessgrößen erfolgt für den Zeitschritt $n+1$ folglich durch Extrapolation der Polynomfunktion. Mit diesen extrapolierten Startwerten wird in einem zweiten Schritt die exakte Korrektur der Lösung über das oben genannte Newton-Verfahren durchgeführt. Zusätzlich ist eine variable Schrittweitensteuerung implementiert, die die Differenz zwischen zwei Zeitschritten anhand der aktuellen Gradienten des Gleichungssystems anpasst. Auch an dieser Stelle wird für eine weiterführende Beschreibung auf die Arbeit von *Kronseider* [68] verwiesen.

Für die dynamische Simulation eines Rektifikationssystems ergibt sich pro Boden eine partielle Differentialgleichung für die Energieerhaltung plus jeweils einer weiteren für die Mengenerhaltung jeder Komponente im Stoffsystem. Wird zusätzlich die thermische Speicherfähigkeit von Feststoffen berücksichtigt, ergibt sich eine weitere partielle Differentialgleichung für die Energie jedes Bilanzelements. Für das nachfolgend vorgestellte Modell ergibt sich ein Index 1-Problem für die Lösung des Gleichungssystems. Der Index eines Gleichungssystems gibt an, wie oft dieses differenziert werden muss, um ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem zu erhalten und wird daher auch Differentiationsindex genannt [89]. Das sich ergebende semi-explizite differentiell algebraische Gleichungssystem, in der Literatur häufig kurz als DAE-System [90, 68] bezeichnet, hat die Form

$$\dot{x}_d = f(x_d, x_a, \Psi, r, k, t) \quad (3.3)$$

$$0 = g(x_d, x_a, \Psi, r, k, t). \quad (3.4)$$

Hierbei steht x_d stellvertretend für alle differentiellen Zustandsgröße, x_a repräsentiert die algebraischen. Die Stoffwerte Ψ werden über das von der Firma *Linde* entwickelte

Stoffdatenprogramm GMPS[®] berechnet. Diese sind selbst explizite Funktionen der differentiellen und algebraischen Zustandsgrößen sowie der Eingangsgrößen r , sodass allgemein gilt:

$$\Psi = \Psi(x_d, x_a, r) \quad (3.5)$$

Für die Berechnung des Gemisches aus Stickstoff, Sauerstoff und Argon wird die kubische Zustandsgleichung nach **Soave-Redlich-Kwong** (SRK) verwendet [91]. Die angepassten Parameter der Zustandsgleichung sowie weitere Berechnungsmethoden für bestimmte Stoffwerte können aus den Referenzen in Tab. 3.1 entnommen werden.

Tabelle 3.1: Referenzen für die Stoffdatenberechnung

	Quelle
Reinstoffparameter, SRK	UNISIM [®] [92]
Binäre Wechselwirkungsparameter, SRK	UNISIM [®] [92]
Dichte	<i>Peneloux und Rauzy</i> [93]
Viskosität	API-Standard [94]
Grenzflächenspannung	<i>Weinaug und Katz</i> [95]

Als Eingangsgrößen r werden alle Größen bezeichnet, die als variable Eingangsgrößen für das System vorgegeben werden (beispielsweise die Zuspisetemperatur des Hauptluftstroms). Das Symbol k steht stellvertretend für alle Parameter, die keine funktionalen Zusammenhänge mit anderen Zustandsgrößen aufweisen und/oder extern fest vorgegeben werden. Als Beispiel sind hier z.B. charakteristische Kenngrößen der verwendeten Packung, wie der Neigungswinkel ϑ , zu nennen.

Gl. 3.3 gibt den funktionalen Zusammenhang für alle Gleichungen an, in denen zeitliche Ableitungen von Zustandsgrößen auftreten, wie z.B. die Energiebilanz in Kap. 3.3. Alle weiteren Zusammenhänge des Modells sind in Gl. 3.4 zusammengefasst und stellen die Mehrzahl an Gleichungen dar. Neben der Charakterisierung des Gleichungssystems ist ein weiterer, grundlegender Aspekt für die Modellierung zu berücksichtigen, der nachfolgend diskutiert wird.

Skalierung von Gleichungen Bei der numerischen Zahlendarstellung steht je nach gewähltem Datentyp nur eine begrenzte Anzahl an signifikanten Nachkommastellen zur Verfügung. Diese Speichereigenschaft kann zu Skalierungsproblemen des Gleichungssystems führen. Der Begriff Skalierung (auch Konditionierung genannt) kann als Betrag der linken und rechten Seite einer Gleichung in einem Gleichungssystem am Auswertepunkt verstanden werden. Alle Zustandsgrößen werden bei der nachfolgenden Modellbildung

mit doppelter Genauigkeit abgespeichert, so dass in etwa 15 signifikante Stellen in Gleitkommadarstellung abbildbar sind [96]. Bei einer gewählten Simulationstoleranz von z.B. 10^{-6} bleiben davon 9 signifikante Nachkommastellen unterscheidbar. Ist die Differenz des Betrags der Gleichung mit dem größten und dem kleinsten Zahlenwert größer als die Anzahl der signifikanten Nachkommastellen, so entsteht ein Skalierungsproblem, das zu Singularitäten führt. Geht beispielsweise ein funktionaler Zusammenhang zwischen zwei Zustandsgrößen verloren, da eine Gleichung auf beiden Seiten sehr kleine Werte annimmt, so entsteht eine Unbestimmtheit. Innerhalb der gewählten Genauigkeit sinkt die Anzahl der Gleichungen und wird kleiner als die Zahl der Freiheitsgrade. Eine weiterführende Diskussion zum Thema Skalierung ist von *Deuffhard und Hohmann* [88] unter dem Stichwort Konditionierung nachzulesen.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit kann die gewählte Skalierung nachfolgend nicht für jede Gleichung angegeben werden. Dennoch sollen an dieser Stelle einige grundlegende Strategien zur Vermeidung von Skalierungsproblemen aufgezeigt werden. Über folgende Möglichkeiten kann die Skalierung einer Gleichung geändert werden:

1. Umstellung der Gleichung
2. Multiplikation einer Konstanten
3. Addition einer Konstanten
4. Logarithmieren von Zustandsgrößen

Die zuerst genannte Möglichkeit ist vor allem bei Division durch eine sehr kleine oder Null werdende Zustandsgröße zu empfehlen. Durch Multiplikation mit dieser Zustandsgröße können sehr große Zahlenwerte vermieden werden. Ändert sich eine Gleichung beispielsweise nur mit einer sehr schwachen Verstärkung im Funktionsbereich, so können diese numerisch kleinen Werte durch Multiplikation mit einem konstanten Wert angepasst werden. Ähnlich ist es bei Gleichungen, die einen sehr großen oder kleinen Zahlenwert auf beiden Seiten ergeben. Durch Addition einer Konstanten kann der Wertebereich hin zu dem der anderen Gleichung verschoben werden. Einen ähnlichen Effekt für sehr klein werdende Zahlen erzeugt das Logarithmieren von Zustandsgrößen. Bei starker Variation der Potenzen einer Größe ändert sich der logarithmierte Wert davon deutlich weniger und die Skalierung kann verbessert werden. Neben den genannten, allgemeinen Aspekten der Numerik bei der Modellbildung ergeben sich weitere Besonderheiten durch die Wahl eines druckgetriebenen Simulationsansatzes.

3.2 Druckgetriebene dynamische Prozesssimulation

Ein konvektiver Transport entlang eines Strömungsweges erfolgt immer aufgrund eines Dichtegradienten. Da Strömungen in der Verfahrenstechnik mit Druckverlusten assoziiert sind und sich Drücke und Dichten proportional verhalten, wird nachfolgend von druckgetriebenen Strömungen gesprochen. Dieser Begriff wurde bereits von *Pistikopoulos et al.* [97] für die Modellierung eines physikalischen Fluidstroms verwendet.

Eine druckgetriebene Strömung stellt sich folglich anhand einer Druckdifferenz ein und verhält sich analog zu einem realen Rohrleitungsnetzwerk [98]. Im Vergleich zu einem konventionellen Strom in der Verfahrenstechnik wird keine Strömungsmenge und -richtung vorgegeben, sondern ein charakteristischer Widerstandsbeiwert des Strömungspfades definiert. Eine Abbildung technischer Systeme erfolgt daher durch Hintereinander- bzw. Parallelschaltung von Widerstandsbeiwerten.

Die Stoffmenge eines Prozessstromes \dot{N} ergibt sich aus der treibenden Druckdifferenz Δp und dem Widerstandsbeiwert R des Strömungswegs. Dieser Ansatz entspricht einer eindimensionalen Betrachtung der Impulsbilanz für ein Fluidelement, wie sie beispielsweise von *Sigloch* [99] beschrieben ist. Die Summe aller angreifenden Kräfte, die für eine Fluidbewegung sorgen, können hierbei als die treibende Druckdifferenz interpretiert werden. Für die dynamische Simulation von verfahrenstechnischen Anlagen wurde dieser Ansatz z.B. von *Hanke et al.* [62] verwendet. Die Anwendung dieses Ansatzes für ein Anfahrmodell einer Luftzerlegungsanlage ist nach dem aktuellen Stand der Technik noch nicht verfolgt worden.

Die Besonderheiten einer druckgetriebenen Prozesssimulation können am besten anhand eines Beispielproblems verdeutlicht werden. Hierfür sind in Abb. 3.1 zwei Druckbehälter dargestellt, die über zwei Rohrleitungen miteinander verbunden sind.

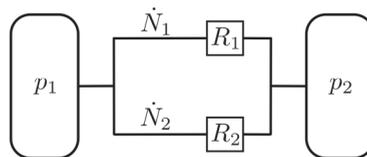


Abbildung 3.1: Beispiel zur Verdeutlichung der Besonderheiten einer druckgetriebenen Strömungssimulation

Angenommen der Druck p_1 des linken Behälters ist größer als der Druck p_2 , so stellt sich eine Strömung von links nach rechts ein. Je nach Widerstandsbeiwert R_1 und R_2 der Strömungspfade ergibt sich ein Mengenstrom \dot{N}_i gemäß

$$\Delta p = R_i \cdot \dot{N}_i. \quad (3.6)$$

Der Strömungswiderstand R kann zur Beschreibung unterschiedlicher Strömungssituationen angepasst werden. Ist der Widerstandsbeiwert R linear abhängig von der aktuellen Strömungsgeschwindigkeit u , so ist Gl. 3.6 analog zum semi-empirischen Ansatz der Druckverlustberechnung über

$$\Delta p = \zeta \cdot \frac{\rho}{2} \cdot u^2 \quad (3.7)$$

zu sehen.

Aber auch der laminare Strömungsfall in einer Rohrleitung [100], der analytisch über

$$\zeta = \frac{64}{\text{Re}} = \frac{64 \cdot \eta}{\rho \cdot u \cdot D} \quad (3.8)$$

definiert ist, kann über einen konstanten Widerstandsbeiwert mit Gl. 3.6 wiedergegeben werden. Der generalisierte Ansatz erlaubt es weiterhin, spezielle Einbauten mit nichtlinearen Widerstandsbeiwerten der Form $R = f(u, \Psi, \dots)$ abzubilden.

Die Allgemeingültigkeit dieses Ansatzes schließt aber auch einen weiteren Strömungszustand ein: Was passiert im genannten Beispiel, wenn der Druck p_1 gleich dem Druck p_2 ist? Auch dieser Zustand, der bei einem Anfahrvorgang auftritt, kann mit dem vorliegenden Modellierungsansatz berechnet werden, wenn $R \neq 0$ gilt. Numerisch bringt der Grenzfall der Nullströmung jedoch einige Schwierigkeiten mit sich und alle auftretenden Singularitäten müssen beseitigt werden. Auch für den Fall einer Druckerhöhung im rechten Tank und der Situation $p_1 < p_2$ bleibt Gl. 3.6 für $R \neq 0$ lösbar und es kommt zu einer Strömungsumkehr im System.

Um alle drei Fälle in einer Prozesssimulation abbilden zu können, ist es notwendig, zusätzliche Informationen für einen Stromvektor zu speichern. In der klassischen Verfahrenstechnik ist ein Strom eindeutig über die Mengenströme der Komponenten, den Druck und die Enthalpie definiert. Ein Strom kann als Vektor gemäß

$$\vec{S} = [\dot{N}_{i=1}, \dots, \dot{N}_{i=n_K}, p, \dot{H}] \quad (3.9)$$

gespeichert werden. Hierbei ist n_K ist die Anzahl der Komponenten in gewählten Stoffsystem.

Bei einer druckgetriebenen Strömungssimulation bestimmt die Quelle des Prozessstroms dessen Zusammensetzung. Für das Beispiel gibt der linke Tank für $p_1 > p_2$ die Konzentrationen des Stromvektors vor. Bei Strömungsumkehr werden folglich die spezifischen Größen des rechten Tanks übernommen. Zur Speicherung dieser Informationen ist es notwendig, einen Stromvektor für beide Richtungen anzulegen. Für die Stromdefinition eines druckgetriebenen Stroms folgt:

$$\vec{S}_p = [\dot{N}_{i=1,LR}, \dots, \dot{N}_{i=n_K,LR}, p_{LR}, \dot{H}_{LR}, \dot{N}_{i=1,RL}, \dots, \dot{N}_{i=n_K,RL}, p_{RL}, \dot{H}_{RL}] \quad (3.10)$$

Der Index LR steht hier für eine Strömung die von links nach rechts fließt, umgekehrtes gilt für RL.

Durch diese Erweiterung lassen sich sämtliche im betrachteten Drucknetzwerk möglichen Strömungen (und auch Nullströmungen) simulieren. Zusätzlich ermöglicht dieser Ansatz eine neue Art der Initialisierungsstrategie, die in Kap. 3.6 erläutert wird.

Um diese Zusammenhänge korrekt abzubilden, werden von allen Prozesseinheiten, die einen Fluidinhalt aufweisen (z.B. Behälter, Tank, Gleichgewichtsstufe, Reaktor, etc....) der Druck, die Konzentrationen aller Komponenten sowie die spezifische Enthalpie aus den Erhaltungsgleichungen berechnet und gespeichert. Für das Beispiel in Abb. 3.1 existiert also immer ein Fluidinhalt in den beiden Behältern links und rechts. Erst durch

den Einsatz von fluidinhaltfreien Druckverlustelementen werden die spezifischen Größen so skaliert, dass der resultierende Stoffstrom die Gl. 3.6 erfüllt. Ein Druckverlustelement, das in Abb. 3.1 mit R bezeichnet wird, ist folglich immer mit zwei druckgetriebenen Strömen verbunden. Der Strom auf der linken Seite besitzt den selben Druck wie der linke Tank, für die rechte Seite wird der Druck analog bestimmt. Mit diesem Vorgehen ist die Konzentrationsinformation eines druckgetriebenen Stroms auch bei einer Nullströmung bekannt und Stoffdatenberechnungen bleiben ausführbar. Vorteile für die Dynamik bringt zusätzlich die implizite Bestimmung des Behälterdrucks über die Bedingung

$$V_{\text{Fluidinhalt}} = V_{\text{Behälter}}. \quad (3.11)$$

Durch diese Beziehung erhöht sich automatisch der Druck in einem rein gasphasig durchströmten Behälter, wenn die Summe aller Zuflüsse größer als die Summe aller Abflüsse ist. Die in einem Zeitschritt zugeströmten Molekülen und der aktuelle Fluidinhalt müssen immer das feste Behältervolumen einnehmen, was bei einem starren Behälter mit rein gasförmigem Fluidinhalt nur durch eine Erhöhung der Dichte möglich ist. Die höhere Gasdichte wird wiederum durch eine Erhöhung des Behälterdrucks erreicht. Diese Druckänderung führt ihrerseits zu einer Verschiebung der Druckdifferenz aller weiteren mit dem Bilanzelement verbundenen Fluidströme. So gleicht sich das Drucknetzwerk veränderlichen Bedingungen an, bis sich ein stationärer Zustand einstellt.

Ein ähnliches, selbstregulierendes Verhalten lässt sich für die Flüssigphase in einem Behälter erzeugen, wenn der hydrostatische Druckaufbau durch einen Füllstand den abfließenden Flüssigkeitsstrom verstärkt. Mit der Beziehung

$$\Delta p = \rho_L \cdot g \cdot H \quad (3.12)$$

ergibt sich so eine erhöhte Druckdifferenz für die abfließende Flüssigkeit bei einem Füllstandsanstieg und das System stabilisiert sich selbst. Die Höhe H ist an dieser Stelle die Höhe der gasfreien Flüssigkeit im Bezug zum Ausströmquerschnitt der Flüssigkeitsleitung. Diese beiden selbstregulierenden Mechanismen sind vorteilhaft, um ein Leer- oder Überlaufen eines Behälters zu verhindern.

3.3 Erhaltungsgleichungen

Für ein durchströmtes Bilanzelement ist sowohl die Massen- und Energieerhaltung, als auch die Impulserhaltung für ein offenes, instationäres System zu formulieren. Die gewählten Grundgleichungen werden nachfolgend allgemeingültig vorgestellt und in Kap. 4 und 5 für die speziellen Anwendungsfälle ausgeführt.

Massenerhaltung Nach *Stephan et al.* [101] kann die Massenerhaltung als Stoffmengenerhaltung gemäß

$$\frac{dN}{dt} = \sum_{zu} \dot{N}_{zu} - \sum_{ab} \dot{N}_{ab} \quad (3.13)$$

ausgedrückt werden. Der Term $\frac{dN}{dt}$ entspricht der zeitlichen Änderung der Stoffmenge in einem bestimmten Bilanzelement, die sich je nach zu- und abfließenden Strömen verändert. Diese Gleichung gilt sowohl für die Gesamtmengenbilanz als auch für die Bilanz der einzelnen Komponenten im System. Voraussetzung hierfür ist, dass keine Reaktionen der Stoffe auftreten.

Energieerhaltung Für die Energieerhaltung offener Systeme gilt [101]:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = \frac{dQ}{dt} + \frac{dL_t}{dt} + \sum_{zu} \frac{d}{dt} (N_{zu} \cdot M_{W,zu}) \cdot \left(h_{zu} + \frac{u_{zu}^2}{2} + g \cdot Z_{zu} \right) \\ - \sum_{ab} \frac{d}{dt} (N_{ab} \cdot M_{W,ab}) \cdot \left(h_{ab} + \frac{u_{ab}^2}{2} + g \cdot Z_{ab} \right) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Wird dem Bilanzraum ein Wärmestrom über die Systemgrenze zugeführt, wird dies über $\frac{dQ}{dt}$ bilanziert. Technische Arbeitsformen, wie z.B. eine Wellenleistung werden durch $\frac{dL_t}{dt}$ repräsentiert. Alle an Stoffströme geknüpften Beiträge zur Energiebilanz werden über die jeweiligen Summenterme berücksichtigt. Die molare Masse M_W dient hierbei zur Umrechnung von molen- und massenbezogenen Größen. Einen Beitrag zur Energiebilanz liefert die Enthalpie h , die die innere Energie sowie Ein- und Ausschleubarbeiten bei einem raumfesten Koordinatensystem beinhaltet. Zusätzlich wird die kinetische Energie mit der Geschwindigkeit u sowie die potentielle Energie mit der Höhenkoordinate Z bilanziert.

Impulserhaltung Zur Modellierung des Fluidverhaltens in einer Packung wird neben der Massen- und Energieerhaltung zusätzlich die Impulserhaltung benötigt. Abgeleitet aus dem Aktionsprinzip von Newton ergibt sich nach *Sigloch* [99] für die Änderung des Impulsvektors \vec{P}

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho u dV = \sum_i \vec{F}_i. \quad (3.15)$$

Nach diesem Prinzip hat eine Krafteinwirkung auf das Fluid eine Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit in einem Bilanzelement zur Folge. Kräfte, die auf ein Fluid wirken, sind nach *Sigloch* [99] wie folgt in äußere und innere Kräfte unterteilt

- Äußere Kräfte: Oberflächenkräfte $\left\{ \begin{array}{l} \text{Druckkräfte} \\ \text{Wandkräfte} \\ \text{Widerstandskräfte / Reibung} \end{array} \right.$

- Innere Kräfte: Massenkräfte $\left\{ \begin{array}{l} \text{Gewichtskraft} \\ \text{Impulskraft / Trägheitskraft} \end{array} \right.$

Die erste Gruppe der Oberflächenkräfte wirken auf die Hülle des Bilanzelements. Druckkräfte entstehen durch Druckunterschiede um ein Bilanzelement. Wandkräfte können z.B. punktuelle Lagerkräfte eines Festkörpers sein. Wird die innere Reibung eines Fluids berücksichtigt, so entstehen Schubspannungen im Fluid, die als Widerstandskräfte an der Oberfläche gedeutet werden können.

Neben den äußeren Kräften wirken weiter auf das Volumen verteilte Kräfte. Diese werden als innere Kräfte bezeichnet und beinhalten die Gewichtskraft durch die Erdanziehung sowie Trägheits- und Impulskräfte. Letztere wirken bei Beschleunigung oder Verzögerung einer Strömung im Bilanzelement, wie z.B. der Rückstoß bei Beschleunigungsvorgängen. In differentieller Form lautet die Impulsgleichung ohne Berücksichtigung von Wandkräften mit der genannten Aufschlüsselung der Kräfte:

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i u_j}{\partial x_j} = \underbrace{-\frac{\partial p}{\partial x_i}}_{\text{Druckkräfte}} + \underbrace{\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j}}_{\text{Reibung}} + \underbrace{\rho f_i}_{\text{Volumenkräfte}} \quad (3.16)$$

Der Schubspannungstensor τ_{ij} beschreibt die Reibung innerhalb des Fluids und kann für ein Newton'sches Fluid mit $\mu \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ ersetzt werden [99]. Für die dynamische Viskosität eines Fluids wird das Formelzeichen μ verwendet.

3.4 Auslegungskorrelationen einer Packungskolonne für Druckverlust und Fluidinhalt

Der in Gl. 3.6 vorgestellte Widerstandsbeiwert für die Fluidströmung ist ein packungsspezifischer Parameter und kann aus einem Modell für Druckverlust und Fluidinhalt gewonnen werden. Grundlage für das zweiphasige Betriebsverhalten der Kolonne ist ein Modell von *Kooijman et al.* [102] für strukturierte Packungen, die typischerweise in Luftzerlegungsanlagen eingesetzt werden. Untersucht wurden die Packungstypen Mellapak[®] 750YL, 500YL und 350YW der Firma *Sulzer* [103]. Als Basis für die Modellentwicklung wurde ein gängiger Ansatz von *Rocha et al.* [104] zur Beschreibung der hydraulischen Vorgänge in strukturierten Packungskolonnen zugrunde gelegt. Das Modell enthält abhängig von der aktuellen Fluidbelastung unterschiedliche Berechnungsgleichungen. Nach Berechnung des charakteristischen Staupunkts der eingesetzten Packung erfolgt die fallabhängige Berechnung des Druckverlusts bzw. des Fluidinhalts.

Staupunktberechnung Der Staupunkt einer Packung ist erreicht, sobald der Druckverlust durch ein Aufstauen von Flüssigkeit an den Stoßstellen der Packungslagen ansteigt. Für diesen Punkt gilt nach [102]:

$$u_{\text{rel,Stau}} = \frac{1}{\sqrt{\rho_V}} \cdot \frac{0,0035}{V_{\text{L,Film}} \cdot \sqrt{\sigma}} \cdot \left(2 \cdot \frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_L} \right)^{0,5} \cdot (\sigma (\rho_L - \rho_V) \cdot g)^{0,25} \quad (3.17)$$

Als σ wird die Grenzflächenspannung zwischen der Gas- und Flüssigphase bezeichnet. Die relative Fluidgeschwindigkeit u_{rel} ergibt sich aus den beiden Geschwindigkeiten der Gas- und Flüssigphase gemäß

$$u_{\text{rel}} = u_{\text{V,eff}} + u_{\text{L,eff}} \quad (3.18)$$

mit

$$u_{\text{V,eff}} = \frac{u_V}{(1 - V_{\text{L,Film}}) \cdot \varepsilon \cdot \sin \vartheta} \quad (3.19)$$

$$u_{\text{L,eff}} = \frac{u_L}{V_{\text{L,Film}} \cdot \varepsilon \cdot \sin \vartheta} \quad (3.20)$$

Die Reduktion des freien Strömungsquerschnitts durch das Packungsblech wird hierfür über den Lückengrad ε berücksichtigt. Dieser ist durch den Quotienten aus Volumen des Gasraums und Gesamtvolumen in einem gepackten Kolonnenabschnitt definiert. Für die Effektivgeschwindigkeiten $u_{\text{V,eff}}$ und $u_{\text{L,eff}}$ wird die Gasleerrohrgeschwindigkeit über

$$u_{\text{V/L}} = \frac{\dot{N}_{\text{V/L}} \cdot M_{\text{W,V/L}}}{\rho_{\text{V/L}} \cdot A_K} \quad (3.21)$$

berechnet. Die Leerrohrgeschwindigkeit des Gases ist eine Bezugsgröße des Fluidstroms auf den geometrischen Querschnitt der leeren Kolonne A_K . Weiterhin wird für eine Bestimmung der Effektivgeschwindigkeiten der aktuelle spezifische Flüssigkeitsinhalt des Films $V_{\text{L,Film}}$ sowie der Packungswinkel ϑ benötigt. Dadurch ist der freie Strömungsweg der Gasphase einbezogen und ein Anstieg der Flüssigkeitsbelastung führt zu einer Zunahme des Druckverlusts.

Die Berechnung des spezifischen Flüssigkeitsinhalts basiert auf einer Korrelation von *Bird* [105] und wird z.B. auch von *Kraume* [106] für die Berechnung der Filmdicke eines Fallfilms angegeben. Es gilt:

$$\delta_{\text{L,Film}} = \left(\frac{3 \cdot \mu_L \cdot u_L}{\rho_L \cdot a_P \cdot g \cdot \sin \vartheta} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.22)$$

Das spezifische Volumen des Flüssigkeitsfilms ergibt sich bei vollständiger Benetzung über

$$V_{\text{L,Film}} = a_P \cdot \delta_{\text{L,Film}} \quad (3.23)$$

mit der gesamten spezifischen Oberfläche der Packungsbleche a_P . Der Lückengrad ε muss entweder über die Blechdicke und Geometriedaten bestimmt oder aus Herstellerspezifikationen übernommen werden.

Druckverlust unterhalb des Staupunkts Nach erfolgter Berechnung des Staupunkts ist das Strömungsregime charakterisiert. Unterhalb des Staupunkts ($u_{\text{rel}} < u_{\text{rel,Stau}}$) kann der Druckverlust über

$$\Delta p_{\text{Film}} = 0,44 \cdot \left(\frac{\sin \frac{\pi}{4}}{\sin \vartheta} \right)^{1,2} \cdot \frac{u_{\text{rel}}^2 \cdot \rho_V}{2 \cdot s_P} \quad (3.24)$$

bestimmt werden. Der Parameter s_P ist eine packungsspezifische Größe, die dem hydraulischen Ersatzdurchmesser gleicht.

Druckverlust oberhalb des Staupunkts Um den Anstieg des Druckverlusts oberhalb des Staupunkts zu berücksichtigen, wird zusätzlich zum Druckverlust Δp_{Film} ein Anteil Δp_{Stau} addiert. Um diesen Anteil zu bestimmen, wird die relative Gasgeschwindigkeit zum Staupunkt als

$$\Delta u_V = u_{V,\text{eff}} - u_{V,\text{eff,Stau}} \quad (3.25)$$

berechnet. Mit dieser Definition folgt

$$\Delta p_{\text{Stau}} = \frac{C_P}{s_P^{1,75}} \cdot \Delta u_V \cdot g \sqrt{\rho_V \cdot (\rho_L - \rho_V)} \quad (3.26)$$

für den zusätzlich verursachten Druckverlust durch das Stauen. Der Vorfaktor C_P ist ein packungsabhängiger Wert, der über Messwerte auf $C_P = 0,00071$ für die Packung Mellapak[®] 500YL und 750 YL bestimmt wurde. Für die untersuchte Packung Mellapak[®] 350YW mit einer kleineren spezifischen Oberfläche ergibt sich die beste Übereinstimmung von Modell und Messwerten über $C_P = 0,00213$. Der Gesamtdruckverlust oberhalb des Staupunkts errechnet sich aus

$$\Delta p = \Delta p_{\text{Stau}} + \Delta p_{\text{Film}} \quad (3.27)$$

Flüssigkeitsinhalt Für den Flüssigkeitsinhalt unterhalb des Staupunkts wird der Flüssigkeitsinhalt des Films gemäß Gl. 3.23 verwendet. Analog zur Berechnung des Druckverlusts wird auch der Flüssigkeitsinhalt oberhalb des Staupunkts korrigiert. Es gilt:

$$V_L = V_{L,\text{Film}} \cdot (1 + 3,5 \cdot \Delta u_V \cdot \sqrt{\rho_V}) \quad (3.28)$$

3.5 Regularisierungsansatz

Ein wichtiger Teil der Modellbildung in dieser Arbeit ist der Einsatz von Glättungsfunktionen. Diese wurden vielfach in der Literatur zur Erzeugung von stetig differenzierbaren Modellgleichungen eingesetzt und erstmals von *Duran und Grossmann* [107] vorgestellt. Dieser Ansatz wurde mit unterschiedlichen Glättungsfunktionen erneut von *Forner et al.* [57] und *Cao et al.* [69] aufgegriffen. Eine solche Glättung, auch Regularisierung genannt, ist ein mathematischer Trick, um stetig differenzierbare Funktionsverläufe im Bereich mathematischer Unstetigkeiten zu erzeugen. Dies ist wichtig für ein gradientenbasiertes Lösungsverfahren für Gleichungssysteme, wie beispielsweise dem Newton-Verfahren [88]. Auch in der Dynamik ist ein glatter Funktionsverlauf wichtig, da die Steuerung des gewählten nächsten Zeitschritts direkt von den Ableitungen der Prozessgrößen abhängt. Für die Lösung der partiellen Differentialgleichungen in Kap. 3.3 wird ein BDF-Verfahren mit einer Prädiktor-Korrektor-Methode verwendet [68]. Zur Veranschaulichung dieser Methode und dem Einsatz einer Regularisierung dient der Vergleich in Abb. 3.2.

In der linken Bildhälfte ist der Verlauf einer Funktion $f(x)$ mit einer nicht stetig differenzierbaren Stelle bei x' dargestellt. Dies könnte beispielsweise der Verlauf der Dichte der Gasphase von Luft bei dem Wechsel in das Zweiphasengebiet sein. Versucht nun der Lösungsalgorithmus von einer konvergenten Lösung (j) den nächsten Zeitschritt zu berechnen, kann folgendes Problem auftreten: Wie dargestellt berechnet der Prädiktor anhand des aktuellen Gradienten einen Schätzwert für die Lösung. Knickt nun einer der Funktionsverläufe aufgrund einer Unstetigkeit ab, kann dieser beliebig falsch liegen. Im nächsten Korrektorschritt kann diese Abweichung zu einer Schrittweitenverkleinerung oder Nichtkonvergenz und damit zum Abbruch der Simulation führen.

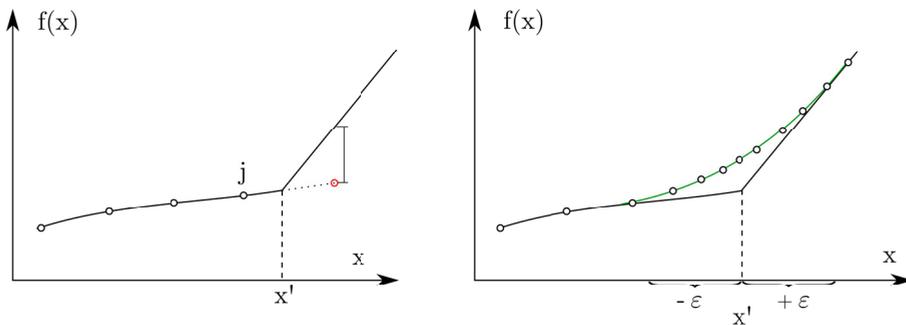


Abbildung 3.2: Veranschaulichung einer Regularisierung anhand des Verhaltens eines BDF-Lösers

Ein möglicher Lösungsansatz ist der Einsatz von Regularisierungsfunktionen. Die Grundidee ist rechts in Abb. 3.2 dargestellt. Anstatt eines harten Knicks in einem Funktionsverlauf wird dieser mit einer Regularisierungsfunktion im Intervall $-\varepsilon < x - x' < \varepsilon$ geglättet. Durch die geänderten Gradienten des Funktionsverlaufs passt der Löser die

Schrittweise frühzeitig an, was v.a. für steife Gleichungssysteme vorteilhaft ist. Im Prädiktorschritt treten so kleinere Abweichungen von der eigentlichen Lösung auf und die Stabilität des Modells wird erhöht.

Durch dieses Vorgehen ergeben sich Unterschiede im Vergleich zum ursprünglichen Funktionsverlauf mit einer Knickstelle. Über die Wahl der Breite der Glättung ist ein Kompromiss zwischen Rechenzeitoptimierung und Genauigkeitsanforderungen zu finden. Die genauen Auswirkungen und Hinweise für die Verwendung solcher Glättungsfunktionen sind in Kap. 6 zu finden.

Realisierbar ist eine solche Glättung im Prinzip mit allen Funktionen, deren Wertebereich zwischen 0 und 1 im Regularisierungsintervall $2 \cdot \varepsilon$ liegt. Über den Ansatz

$$f(x) = (1 - \lambda) \cdot f(x)_{x < x'} + \lambda \cdot f(x)_{x > x'} \quad (3.29)$$

kann der Funktionsverlauf für $x < x'$ über einen Regularisierungsparameter λ auf die Funktion für $x > x'$ überblendet werden. In der Literatur wird λ auch als Homotopieparameter bezeichnet [108]. Das Einblenden eines geänderten Gleichungssatzes erfolgt durch Gl. 3.29 mit einem stetig differenzierbaren Übergang und ohne explizite Schaltungsdetektion. Eine Neubildung der Jakobi-Matrix bei Wechsel der Berechnungsgleichungen ist dadurch nicht notwendig.

3.6 Unterschiede im Vergleich zu konventionellen Simulationsansätzen

Durch den gewählten Ansatz einer druckgetriebenen Strömungssimulation und dem Einsatz von Regularisierungsfunktionen ergeben sich einige Besonderheiten des dynamischen Kolonnenmodells im Vergleich zu konventionellen Simulationsansätzen. Mit konventionellen Simulationsansätzen sind die Dynamik-Umgebungen von kommerziellen Prozesssimulatoren, wie z.B. Aspen[®] gemeint, in denen richtungsabhängige Stromvektoren verwendet werden.

Diese sind

- Einfache Startwertbelegung
- Modellierung nahe der Physik
- Simulation von Anfahrvorgängen und Störszenarien
- Keine Neuerzeugung der Jakobi-Matrix bei Unstetigkeiten im Gleichungssystem
- Hierarchische Modellierung
- Problemspezifische Modellierung

Eine gute Startwertbelegung ist bei gleichungsbasierter Modellierung zwingend notwendig, um Konvergenz zu erreichen. Mit gleichungsbasierter Modellierung sind Ansätze gemeint, bei denen ein komplettes Gleichungssystem simultan mit einem gradientenbasierten Lösungsverfahren ausgewertet wird. Bei einem klassischen Rektifikationsmodell

müssen die Zusammensetzung, der Druck und die Enthalpien aller internen und externen Prozessströme über Startwert Routinen geschätzt werden, um eine konvergente Lösung zu erhalten. Ist eine stationäre Lösung gefunden, so erfolgt die Initialisierung der dynamischen Kolonne anhand des stationären Referenzmodells. Im Anschluss können die gewünschten Trajektorien der Systemvariablen vorgegeben und die Antwort des Modells bestimmt werden.

Im Gegensatz dazu ergibt sich eine vereinfachte Initialisierung eines dynamischen Kolonnenmodells, das aus dem Nullzustand angefahren werden kann. Jeder Prozessstrom wird als Nullstrom initialisiert, der Druck in allen Prozesseinheiten wird konstant auf Umgebungsdruck gesetzt. Alle Fluidinhalte in Behältern werden über einen Referenzstrom (für eine Luftzerlegungsanlage kann hierfür einfach Luft bei Umgebungsbedingungen verwendet werden) einphasig und warm initialisiert. Der Aufbau aller Strömungen und die Berechnung der Phasentrennung wird anschließend mit der Zeit als Homotopieparameter von diesem Nullzustand aus auf einen zweiphasigen Betrieb überblendet. Der genaue Anfahrvorgang für eine Doppelsäule einer Luftzerlegungsanlage ist in Kap. 7.4 beschrieben.

Durch die konsequente druckgetriebene Modellierung stellen sich alle Fluidströme anhand einer anliegenden Druckdifferenz und dem jeweiligen Widerstandsbeiwert ein. Dieser Modellansatz ist analog zu einem realen Drucknetzwerk zu sehen und führt zu einer realitätsnahen Abbildung von Fluidströmen. Vor allem die implizite Bestimmung des Drucks über Gl. 4.32 führt zu einem selbstregulierendem Verhalten und treibende Kräfte bestimmen die Strömungsverhältnisse. Dadurch kann ein numerisches Leer- oder Überlaufen bei falscher Wahl der abfließenden Stoffströme verhindert werden.

Ebenfalls möglich ist die Berechnung von extremen Betriebszuständen eines Kolonnensystems wie Anfahrvorgänge oder Störszenarien. Durch die Stabilisierung des Gleichungssystems hinsichtlich einphasiger Gasströmung und Strömungsumkehr kann ein breites Spektrum an realen Betriebsmustern abgedeckt werden. Neben dem Anfahrvorgang kann z.B. auch das Herabregnen von Flüssigkeiten in der Kolonne bei einem Störfall des Verdichtersystems untersucht werden. Ebenfalls bestimmbar sind dynamische Belastungen bestimmter Bauteile bei stark schwankenden Prozessbedingungen.

Für einen breiten Verwendungsbereich des Modells müssen Gleichungen während der dynamischen Simulation variiert werden. Als Beispiel hierfür ist z.B. die Zusammensetzung der austretenden Stoffströme aus einer Gleichgewichtsstufe im ein- und zweiphasigen Bereich zu nennen. Werden dafür einfache Wenn/Dann-Abfragen implementiert, so muss bei jedem Schaltvorgang die Jakobi-Matrix neu gebildet werden. Dieser Vorgang ist rechenzeitintensiv und kann zum Abbruch der Simulation führen. Gründe können z.B. stark geänderte Gradienten oder ein dauerhaftes Umschalten der Wenn/Dann-Bedingung sein. Durch den Einsatz von Regularisierungsfunktionen kann das Neuerzeugen der Jakobi-Matrix während einer dynamischen Simulation unterdrückt werden.

Weiterhin wird eine streng hierarchische Modellierung für den Aufbau einer Rektifikationskolonne eingehalten, die von *Thomas* [109] propagiert wird. Darunter ist der Aufbau eines komplexen Gesamtsystems aus Teilsystemen gemeint, die wiederum aus in sich geschlossenen Untersystemen bestehen. Der Aufbau eines Kolonnensystems aus diesen Teil- und Untersystemen ist in Abb. 3.3 grafisch veranschaulicht.

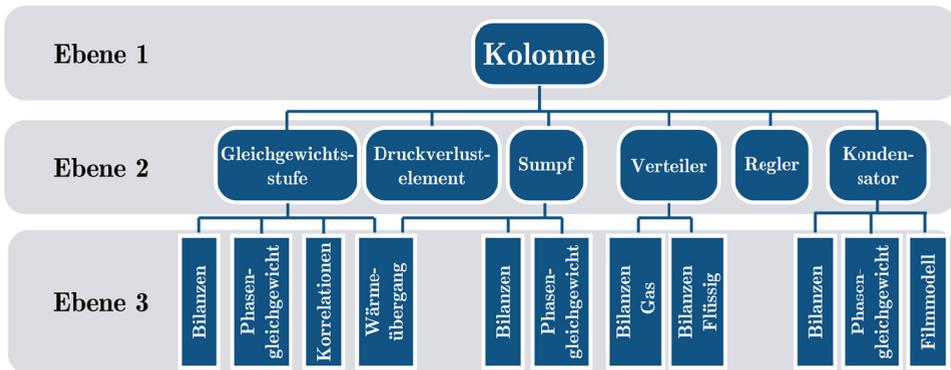


Abbildung 3.3: Hierarchische Programmstruktur des Kolonnenmodells

Dieser Ansatz führt zu einer reduzierten Komplexität der Untersysteme, die als Ebene 3 in Abb. 3.3 bezeichnet sind. In dieser Ebene werden die eigentlichen Modellgleichungen formuliert und Programmierfehler können durch die reduzierte Anzahl an Gleichungen leichter gefunden werden. Gerade bei einer gleichungsbasierten Modellierung ist es häufig nicht einfach feststellbar, ob eine Abbruch bei der Lösung des Gleichungssystems auf Modellfehlern oder Fehlern in der Initialisierungsroutine beruht. Das sequentielle Ausführen von in sich geschlossenen Subsystemen kann hierbei helfen, Fehler in der vereinfachten Startwertberechnung zu identifizieren und zu beheben. Die Zusammenführung aller Subsysteme zu einem beliebigen Kolonnenmodell ist in der Programmiersprache von OPTISIM[®] nur über einen Umweg möglich. Da eine schleifenbasierte Belegung von Modellnamen nicht implementierbar ist, wird hierfür auf die Programmiersprache Python zurückgegriffen. Über ein Skript kann der Quelltext für OPTISIM[®] für ein beliebiges Kolonnensystem erzeugt werden.

Der hierarchische Ansatz erlaubt es beispielsweise, eine nachträgliche Änderung der Auslegungskorrelationen für neuartige Kolonneneinbauten zu integrieren. Durch die Programmstruktur muss lediglich ein neues Modul mit geänderten Berechnungsgleichungen implementiert werden, das unabhängig von der restlichen Modellstruktur programmiert und getestet werden kann.

Für jede Variable, die zur Lösung des mathematischen Problems benötigt wird, muss in OPTISIM[®] ein Speicherplatz in einer Datenbank reserviert werden. Problematisch bei dem gewählten Simulationsansatz ist die Erzeugung von Schnittstellenparametern und die damit verbundene Belegung dieser Datenbanken. Jede Variable, die von einem Untersystem an einen anderen Programmteil übergeben werden soll, muss zusätzlich gespeichert werden. Je nach verwendetem Kolonnen- und Stoffsystem kann es so zu großem Speicherbedarf kommen und es werden mehr Gleichungen, als in einem geschlossen formulierten Gesamtmodell für eine Kolonne benötigt. Beispielhaft hierfür ist in Kap. 7.4 die resultierende Größe eines Gleichungssystems für eine typische Doppelsäule dokumentiert.

Durch den Einsatz von Regularisierungsparametern zur Glättung von Unstetigkeiten verliert das Modell an Allgemeingültigkeit. Die Wahl der Glättungsfunktionen und Parameter ist immer problemspezifisch und muss anhand numerischer oder physikalischer Überlegungen angepasst werden. Ein Wechsel des Stoffsystems der Rektifikationskolonne ist daher nicht ohne Anpassung von Modellparametern möglich und erfordert erneut Entwicklungsarbeit. Einige Effekte, wie z.B. das Auftreten von Singularitäten bei der Integration der Auslegungskorrelationen in das Gesamtmodell, welches in Kap. 4.2.4 beschrieben ist, treten erst bei der Verkopplung der Submodelle auf. So muss bei dem gewählten Modellansatz immer erst das Teilmodell und anschließend das zusammengesetzte Hauptmodell ausführlich für alle Betriebsbereiche getestet werden, um die Konvergenz der dynamischen Simulation zu gewährleisten.

4 Kolonnenmodellierung

Kernstück der Entwicklung des dynamischen Kolonnenmodells ist die Gleichgewichtsstufe, die für die Simulation der Stofftrennung verwendet wird. Zum besseren Verständnis des Gesamtsystems wird zuerst auf die genaue Verschaltung einer Packungskolonne eingegangen. Die gewählten Modellgleichungen sind anschließend in Kap. 4.2 beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung weiterer Kolonneneinbauten, wie einem Verteiler, dem Kolonnensumpf, dem Kondensator oder Regler sind in Kap. 5 beschrieben. Für die Berechnung eines Anfahrvorgangs müssen Berechnungsmethoden für den warmen einphasigen sowie kryogenen zweiphasigen Betrieb eines Rektifikationssystems bestimmt werden.

4.1 Detailbeschreibung des Aufbaus

Eine Packungskolonne ist ein Druckbehälter, der durch Zuspeisungen und Seitenabzüge charakterisiert ist. Der Aufbau und die interne Verschaltung von Kolonnenströmen ist in Abb. 4.1 skizziert. Die vertikale Unterteilung einer Kolonne erfolgt anhand der Zu- und Abspeisungen in sogenannte Packungssegmente. Wie in Abb. 4.1 dargestellt, besteht ein Segment immer aus einem Verteiler, einem Packungsbett und einem Sammler.

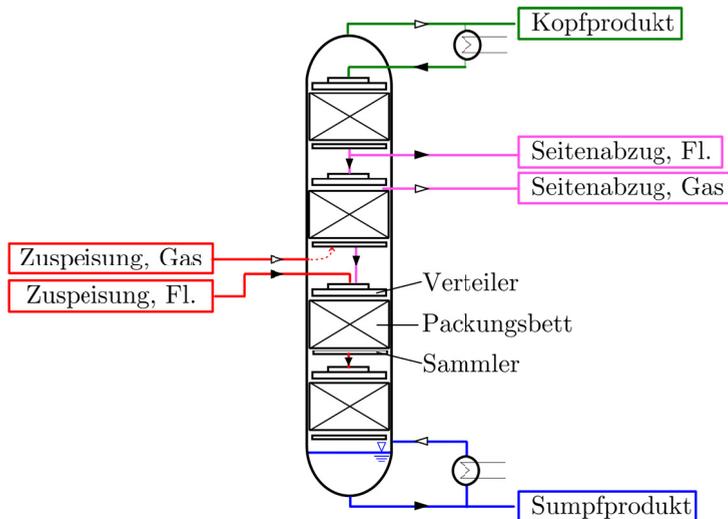


Abbildung 4.1: Prinzipieller Aufbau einer Packungskolonne mit allen möglichen Seitenströmen; Fl. = Flüssigkeit

Der Verteiler ist ein Behälter, der die Flüssigkeit des darüberliegenden Sammlers aufnimmt und mit dem vorhandenen Flüssigkeitsinhalt vermischt. Bei einer Flüssigkeitszuspeisung eines Eduktstroms wird dieser auch in den entsprechenden Verteiler

gegeben, um eine möglichst homogene Konzentration bei Wiederaufgabe auf das nächste Packungselement zu erzielen. An mehreren definierten Tropfstellen wird die Flüssigkeit auf das nächste Packungselement gegeben, welches für den Stofftransport zuständig ist. Ein Packungsbett besteht aus geprägten, gebohrten und mehrfach gefalteten Metallplatten, die übereinander gestapelt sind. Das Material für die Befüllung einer Rektifikationskolonne ist in Abb. 4.2 zu sehen.



Abbildung 4.2: links: Übereinandergestapelte Packungsteile, rechts: kleinere Packung mit Packungskragen vor der Montage in der Rektifikationskolonne [103]

Diese gestapelten Einheiten werden in einem bestimmten Winkel zur Horizontalen und einer gewissen Drehung zueinander zu größeren Einheiten zusammengefügt. Hauptaufgabe ist die Bereitstellung einer großen Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gasphase, die zu einer verbesserten Stofftrennung führt.

Zentriert werden Packungslagen über einen Kragen in der Kolonne, der gleichzeitig für eine Minimierung der Randgängigkeit der Gas- und Flüssigphase sorgt. Unterhalb eines Segments wird ein Sammlersystem installiert, das zusätzlich als Trägerstruktur für die Metallmasse der Packungslagen dient. In diesem System wird die herabtropfende Flüssigkeit zu einem Kernrohr geleitet, das wiederum mit dem nächsten Verteiler verbunden ist.

Jeweils ober- und unterhalb eines Packungssegments können Stoffströme in gasförmiger Form zugespeist oder abgezogen werden. Die Homogenität der Gasströmung über den Kolonnendurchmesser wird durch die mehrfache Umlenkung innerhalb der Packungsbleche erzielt. Zudem nimmt der Gasraum einen Großteil des Volumens in einer Packungskolonne ein, weshalb sich Konzentrationsgradienten räumlich durch Verwirbelungen abbauen können.

Am Kopf der Kolonne kann der Rücklauf entweder durch Kondensation des gasförmigen Kopfprodukts erzeugt oder über eine externe Zusp eisung aufgegeben werden. Die Wärmeabfuhr bei Luftzerlegungsanlagen erfolgt üblicherweise über einen Badkondensator, der näher in Kap. 5.2 beschrieben ist. Im Sumpf einer Kolonne kann die Gasströmung durch externe Zufuhr oder eine Heizleistung erzeugt werden. Auch hier erfolgt die Wärmeübertragung üblicherweise über einen Badkondensator.

Neben thermischer Trägheit durch die Metallmassen der genannten Bauteile besitzt eine kryogene Rektifikationskolonne eine externe Isolierschicht aus Perlit. Dieses feinporige Füllmaterial wird nach der Montage aller Rohrleitungen zwischen den Blechmantel und den Einbauten eingefüllt und nimmt alle Hohlräume ein. Der Einfluss dieser Massen auf das dynamische Verhalten des Trennapparats ist in Kap. 5.3 diskutiert.

4.2 Erhaltungsgleichungen für eine Gleichgewichtsstufe

Zuerst wird auf die Modellierung der Stofftrennung eingegangen. Diese wird über den gängigen Ansatz der Gleichgewichtsstufe abgebildet, die nachfolgend detailliert vorgestellt wird. Das Bilanzelement für eine Gleichgewichtsstufe ist in Abb. 4.3 dargestellt. Neben der stofflichen und thermischen Interaktion zwischen Gas- und Flüssigphase kann auch die Wärmeübertragung mit einem Feststoff berücksichtigt werden. Dies kann z.B. die Metallmasse eines Packungselements, die Kolonnenwand oder ein Isoliermaterial sein. Dieser Energietransport wird in Kap. 5.3 diskutiert. Der Impulsaustausch wird über die Druckverlustelemente zwischen den Bilanzräumen berücksichtigt.

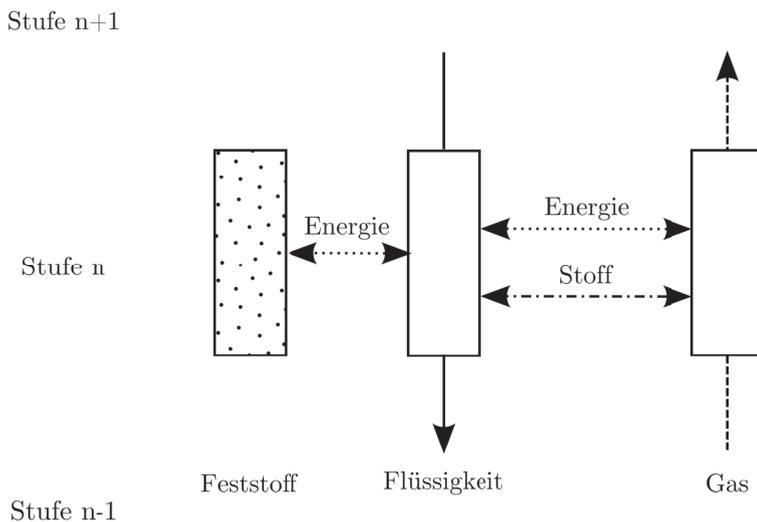


Abbildung 4.3: Prinzipskizze des Bilanzelements

Die Formulierung der Erhaltungsgleichungen hängt maßgeblich von der Wahl der Diskretisierung ab, weshalb zuerst darauf näher eingegangen wird.

4.2.1 Wahl der Diskretisierung

Für die Lösung des räumlich- und zeitlich variablen Gleichungssystems zur Beschreibung einer Destillationskolonne ist eine Diskretisierung notwendig. Um die Komplexität der realen Vorgänge in einer Luftzerlegungsanlage zu reduzieren, wird ein eindimensionales Modell verwendet. Durch diese Vereinfachung können Effekte wie eine Ungleichverteilung der Flüssigkeit in einer Packungslage oder Randgängigkeit eines Fluidstroms nicht abgebildet werden. Die Diskretisierung erfolgt entlang der Symmetrieachse der Destillationskolonne. Für die Auswahl der Größe der Bilanzelemente sind in der Literatur die folgenden Strategien üblich:

- Diskretisierung anhand einer Gleichgewichtsstufe
- Diskretisierung anhand einer festen Packungshöhe

Im ersten Ansatz wird die Kolonne anhand einer theoretischen Gleichgewichtsstufe geteilt. Dieser Ansatz ist sehr weit verbreitet und wird häufig für die Auslegung von thermischen Trennprozessen verwendet [10]. Bei Kenntnis der Gleichgewichte eines Stoffsystems kann so die notwendige Anzahl an Böden für eine Trennaufgabe spezifiziert werden. In der Literatur wird dieser Ansatz als „EQ“-Modell (**E**quilibrium) bezeichnet [57].

Diskretisiert man eine Kolonne anhand einer festen Höhe, so muss der Stoffübergang spezifisch für die gewählte Höhe bestimmt werden. Die Annahme des stofflichen Gleichgewichts der abfließenden Gas- und Flüssigphase aus einem Bilanzelement ist nicht gültig, weshalb sich der Name „NEQ“ durchgesetzt hat (**N**on-**E**quilibrium). Bei diesem Ansatz wird versucht, den Stofftransport über Diffusionsvorgänge in einer Filmströmung zu beschreiben. Vor allem für Packungskolonnen wurde diese Modellannahme häufig untersucht, Ergebnisse mit Bezug zur Luftzerlegung sind z.B. von *Egoshi et al.* [110] veröffentlicht. Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen sowie weitere Anwendungsbeispiele sind von *Krishnamurty und Taylor* [111], [112] publiziert oder in der Dissertationsschrift von *Kooijman* [113] zu finden. Die Erweiterung des Modells für dynamische Vorgänge wurde von *Baur et al.* [114] veröffentlicht.

Für das dynamische Packungskolonnenmodell wird die Diskretisierung anhand einer Gleichgewichtsstufe vorgenommen. Grund ist die validierte Stoffdatenbasis für die Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten zur Berechnung des stofflichen Gleichgewichts. Die tatsächliche Höhe einer Packung, die genau einer Gleichgewichtsstufe entspricht wird auch HETP-Wert (**H**eigh **E**quivalent of a **T**heoretical **P**late) genannt. Als Konsequenz stehen die austretenden Flüssig- und Gasströme im stofflichen, thermischen und mechanischen Gleichgewicht. Aus Betriebsdaten ist bekannt, dass dieser Wert einer Packung für einen Lastbereich von ca. 20-100 % konstant ist. Für den Unterlastbereich unterhalb von 20 % ist diese Annahme nicht mehr gültig. Da die Packungshöhe in einer realen Anlage aber spezifiziert ist, kann die Höhe einer Gleichgewichtsstufe nicht

geändert werden. Stattdessen wird die Wirksamkeit der Packung in Unterlast reduziert. Ein gängiger Ansatz hierfür ist der Murphree-Wirkungsgrad [115], der über

$$\eta_{\text{Mu}} = \frac{y_{n,i} - x_{n,i}^*}{y_{n,i}^* - x_{n,i}^*} \quad (4.1)$$

definiert ist. Mit y wird die Konzentration der Gasphase und mit x die der Flüssigphase bezeichnet, die das Bilanzvolumen verlassen. Die in Gl. 4.1 mit * gekennzeichneten Konzentrationen entsprechen der Gleichgewichtskonzentration. Ein Wirkungsgrad von 1 entspricht dem vollständigen Erreichen des stofflichen Gleichgewichts, eine Korrektur für das Unterlastverhalten kann über die passende Degradierung dieses Parameters erfolgen.

4.2.2 Stoffmengen- und Energieerhaltung

Die beteiligten Fluide werden anhand einer Gleichgewichtsstufe bilanziert. Eine Änderung der Stoffmenge in einem Bilanzelement erfolgt bei Zu- oder Abströmung von Fluiden. Die zeitliche Integration der Zu- und Abspeiseströme ergibt die Änderung des Fluidinhalts einer Gleichgewichtsstufe. Das verwendete Bilanzelement ist in Abb. 4.4 dargestellt.

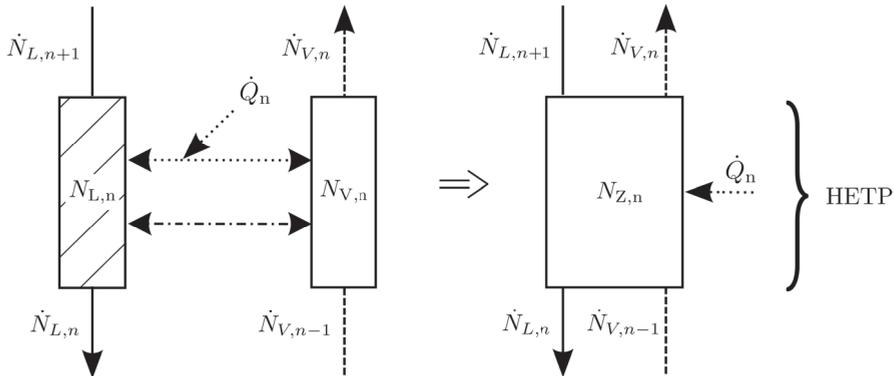


Abbildung 4.4: Bilanzelement der Gleichgewichtsstufe; links: getrennter Bilanzraum; rechts: zusammengefasstes Bilanzvolumen

Auf eine getrennte Bilanzierung der beiden Phasen, wie in links Abb. 4.4 gezeigt, wird wegen dem Verschwinden der Flüssigphase im einphasigen Betrieb verzichtet. Alle Fluidströme werden, wie rechts in Abb. 4.4 zu sehen, in einem Bilanzelement ideal gemischt und anschließend anhand der Gleichgewichtsbeziehungen in Kap. 4.2.4 getrennt. Durch die zusammengefasste Bilanzierung existiert immer ein Fluidinhalt $N_{Z,n}$, der rein gasförmig oder auch zweiphasig sein kann und für Stoffwertrechnungen verwendet wird.

Dieser Inhalt nimmt volumetrisch immer das zur Verfügung stehende Behältervolumen ein. Für die Stoffmengenerhaltung in differentieller Form gilt nach Kap. 3.3 und analog zu *Skogestad* [36]

$$\frac{d}{dt}N_{Z,n} = \dot{N}_{V,n-1} + \dot{N}_{L,n+1} - \dot{N}_{V,n} - \dot{N}_{L,n}. \quad (4.2)$$

Diese Gleichung ist sowohl für die gesamte Stoffmenge N als auch für die Stoffmenge der einzelnen Komponenten N_i gemäß

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(N_{Z,n} \cdot z_{n,i}) &= \dot{N}_{V,n-1} \cdot y_{n-1,i} + \dot{N}_{L,n+1} \cdot x_{n+1,i} - \dot{N}_{V,n} \cdot y_{n,i} - \dot{N}_{L,n} \cdot x_{n,i} \\ &\text{für } i = 1, \dots, n_K - 1 \end{aligned} \quad (4.3)$$

gültig. Als z ist hier der Molenbruch des Bruttoinhalts des Bilanzvolumens bezeichnet. Gl. 4.2 ist nur gültig, wenn keine Reaktionen in der Kolonne stattfinden. Weiterhin wird jegliche Adsorption von Molekülen an Festkörpern vernachlässigt. In der vorliegenden Arbeit wird der Fluidinhalt der Gasphase berücksichtigt. Laut *Skogestad* [36] kann der Gasinhalt in einem Bilanzelement mit hinreichender Genauigkeit vernachlässigt werden, wenn dieser kleiner als 20 % des Flüssigkeitsinhalts ist. Nach *Choe und Luyben* [116] gilt eine Gasphase mit weniger als 2 % der Dichte der Flüssigphase als vernachlässigbar. Beide Kriterien sind in der Drucksäule einer Luftzerlegungsanlage nicht erfüllt, was aus Tab. 4.1 entnommen werden kann. Für die Abschätzung wurde ein typischer Flüssigkeitsinhalt für den stationären Betrieb von 7 % verwendet.

Tabelle 4.1: Stoffdaten am Eintritt der Drucksäule für Luft bei $p = 5,6$ bar, $T = 99,5$ K

	Gasphase	Flüssigphase	Verhältnis
Dichte	22,4 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	842,6 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	2,66 %
Stoffmenge in 1 m ³ bei 7 % Flüssigkeitsvolumen	721 mol	1986 mol	36,3 %

Basierend auf Gl. 3.15 folgt nach *Stephan et al.* [101] für die Energieerhaltung:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \dot{N}_{V,n-1} \cdot M_{W,V,n-1} \cdot \left(h_{V,n-1} + \frac{u_{V,n-1}^2}{2} + g \cdot Z_{n-1} \right) \\ &\quad + \dot{N}_{L,n+1} \cdot M_{W,L,n+1} \cdot \left(h_{L,n+1} + \frac{u_{L,n+1}^2}{2} + g \cdot Z_{n+1} \right) \\ &\quad - \dot{N}_{V,n} \cdot M_{W,V,n} \cdot \left(h_{V,n} + \frac{u_{V,n}^2}{2} + g \cdot Z_n \right) \\ &\quad - \dot{N}_{L,n} \cdot M_{W,L,n} \cdot \left(h_{L,n} + \frac{u_{L,n}^2}{2} + g \cdot Z_n \right) + \dot{Q}_n \end{aligned} \quad (4.4)$$

4.2.3 Impulserhaltung

Für die Beschreibung der Strömungsverhältnisse in einem Bilanzelement wird die Impulserhaltung formuliert. Um den Zusammenhang zwischen Druckverlust, Flüssigkeitsinhalt und Strömungsgeschwindigkeit im zweiphasigen Betrieb abzuleiten, wird eine getrennte Bilanzierung der Gas- und Flüssigphase durchgeführt.

Gasphase Bei einem Anfahrvorgang ändert sich die Gasbelastung eines Packungsabschnitts über einen großen Wertebereich. Zuerst baut sich die Gasströmung in den freien Strömungskanälen auf, anschließend erfolgt eine Einschnürung des freien Querschnitts durch die Flüssigkeitsströmung. Zudem erhöht sich die Schubspannung an einer Seite der Oberfläche der Gasströmung, da der Kontakt mit entgegenströmender Flüssigkeit eine feste Wand ersetzt. Die Strömungsverhältnisse des benetzten Zustands sind schematisch in Abb. 4.5 visualisiert.

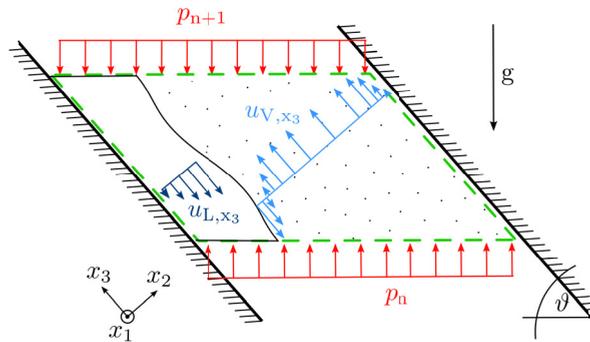


Abbildung 4.5: Ein um ϑ zur Horizontalen gedrehtes Bilanzelement eines Strömungskanals in einer Packungslage

Gemäß des dargestellten Koordinatensystems gilt für die Impulserhaltung der Gasphase in Richtung der x_3 -Koordinate:

$$\rho_G \cdot \left(\frac{\partial u_3}{\partial t} + u_1 \cdot \frac{\partial u_3}{\partial x_1} + u_2 \cdot \frac{\partial u_3}{\partial x_2} + u_3 \cdot \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x_3} + \frac{\partial \tau_{13}}{\partial x_1} + \frac{\partial \tau_{23}}{\partial x_2} + \frac{\partial \tau_{33}}{\partial x_3} + \rho_G f_3 \quad (4.5)$$

Im vorliegenden eindimensionalen Modell einer Packungskolonnen kann es keine Strömung in x_1 - und x_2 -Richtung geben, sodass sich Gl. 4.5 zu

$$\rho_G \cdot \left(\frac{\partial u_3}{\partial t} + u_3 \cdot \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x_3} + \frac{\partial \tau_{13}}{\partial x_1} + \frac{\partial \tau_{23}}{\partial x_2} + \frac{\partial \tau_{33}}{\partial x_3} - \rho_G \cdot g \cdot \sin \vartheta \quad (4.6)$$

verkürzt.

Problematisch für die Berechnung der Dynamik der Gasphase ist die Bestimmung des Schubspannungstensors. Für einfachere Strömungsformen, wie z.B. eine laminare

Kanalströmung kann eine analytische Lösung nach *Truckenbrodt* [117] angegeben werden. Beim Auftreten der Flüssigphase kommt es zu einer Interaktion zwischen den beiden Fluiden, die in einer Schubspannung an der Phasengrenzfläche resultiert. Auch hierfür kann eine analytische Lösung bei bekannter Grenzschichtdicke abgeleitet werden. Die Unzulänglichkeit dieses Ansatzes ist, dass bei einer Kanalströmung der Einfluss von Stoßstellen zwischen zwei Packungslagen sowie der Packungskragen, der rechts in Abb. 4.2 zu sehen ist, nicht berücksichtigt werden kann. Auch Effekte wie die Randgängigkeit von Fluiden oder die Ansammlung von Flüssigkeiten an den Stoßstellen können nicht berücksichtigt werden. Daher wird die Gasphase über eine empirische Korrelation und den Ansatz für technische Strömungen gemäß

$$\zeta \cdot \rho_G \cdot u_3 \cdot \frac{\partial u_3}{\partial x_3} = - \frac{\partial p}{\partial x_3} \quad (4.7)$$

beschrieben. Alle auftretenden Verluste und Sekundäreffekte werden in einem Strömungsbeiwert ζ zusammengefasst. Die Integration über ein Bilanzelement von n nach $n+1$ liefert für eine gemittelte Strömungsgeschwindigkeit \bar{u}_3 folgenden Zusammenhang:

$$\Delta p = p_n - p_{n+1} = \zeta \cdot \frac{\rho_G}{2} \cdot \bar{u}_3^2 \quad (4.8)$$

Der Strömungsbeiwert ζ ist von der gewählten Packungsgeometrie sowie der aktuellen Flüssigkeits- und Gasbelastung abhängig. Die beschreibenden Gleichungen sind in Kap. 3.4 zu finden.

Wie aus Gl. 4.8 hervorgeht, erhöht sich der Druckverlust proportional zum Quadrat der Geschwindigkeit. Dieser Zusammenhang ist in auch in den Korrelationen in Kap. 3.4 zu finden. Problematisch ist hier der Anfahrvorgang, bei dem die Strömungsgeschwindigkeit $\bar{u}_3 = 0$ ist. Durch den quadratischen Zusammenhang liefert auch die erste Ableitung von Gl. 4.8 nach der Geschwindigkeit \bar{u}_3 den Wert Null, was einer Singularität der Jakobi-Matrix entspricht. Wie in Kap. 3.2 beschrieben, kann dieses Problem durch eine lineare Geschwindigkeits- zu Druckverlustbeziehung umgangen werden. Folglich wird für den Anfahrvorgang ein Strömungsbeiwert der Form

$$\zeta = \frac{A}{u_3} \quad (4.9)$$

gewählt. Der Vorfaktor A und die Regularisierungsbreite für die Überblendung werden empirisch anhand der Auslegungskorrelationen bestimmt und sind in Kap. 6.2 genauer aufgeführt.

Flüssigphase Für die Beschreibung der Flüssigphase gilt ebenfalls die Impulserhaltung in Gl. 4.5. Ohne das Auftreten einer Schubspannung an der Phasengrenzfläche existiert erneut eine analytische Lösung für das Abfließen eines Flüssigkeitsfilms, die bereits von *Nusselt* im Jahre 1916 beschrieben wurde [118].

Für eine Flüssigkeit kann im Vergleich zu einem Gas in guter Näherung ein inkompressibles Verhalten angenommen werden. Es folgt aus Gl. 4.5:

$$\begin{aligned} \rho_L \cdot \left(\frac{\partial u_3}{\partial t} + u_1 \cdot \frac{\partial u_3}{\partial x_1} + u_2 \cdot \frac{\partial u_3}{\partial x_2} + u_3 \cdot \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) = \\ - \frac{\partial p}{\partial x_3} + \mu_L \cdot \left(\frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_3^2} \right) - \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \end{aligned} \quad (4.10)$$

Im Folgenden wird der Fall für eine ausgebildete, stationäre Strömung in x_3 diskutiert. Es folgt die inhomogene Differentialgleichung:

$$0 = - \frac{\partial p}{\partial x_3} + \mu_L \cdot \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_2^2} - \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \quad (4.11)$$

Durch Umstellung der Terme und einmalige Integration entlang der x_2 -Koordinate ergibt sich:

$$\mu_L \cdot \int \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_2^2} dx_2 = \int \left(\frac{\partial p}{\partial x_3} + \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \right) dx_2 + K_1 \quad (4.12)$$

$$\mu_L \cdot \frac{\partial u_3}{\partial x_2} = \left(\frac{\partial p}{\partial x_3} + \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \right) \cdot x_2 + K_1 \quad (4.13)$$

Eine erneute Integration führt zum Geschwindigkeitsprofil in x_3 Richtung in Abhängigkeit von der Raumkoordinate x_2 mit

$$\mu_L \cdot u_3 = \left(\frac{\partial p}{\partial x_3} + \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \right) \cdot \frac{x_2^2}{2} + K_1 \cdot x_2 + K_2. \quad (4.14)$$

Für die Bestimmung der Integrationskonstanten werden folgende Randbedingungen angenommen:

- 1.) Haftbedingung an der Wand
- 2.) Schubspannung an der Phasengrenzfläche

Aus der Haftbedingung an der Wand $u_3(x_2 = 0) = 0$ ergibt sich direkt die Integrationskonstante $K_2 = 0$.

Zur Bestimmung der Schubspannung an der Phasengrenzfläche ($x_2 = \delta$) gilt:

$$\tau_{L,V} = \mu_L \cdot \left. \frac{\partial u_{3,L}}{\partial x_2} \right|_{x_2=\delta-} = -\tau_{V,L} = \mu_V \cdot \left. \frac{\partial u_{3,V}}{\partial x_2} \right|_{x_2=\delta+} \quad (4.15)$$

Eingesetzt in Gl. 4.13 ergibt sich

$$\tau_{V,L} = \left(\frac{\partial p}{\partial x_3} + \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \right) \cdot \delta + K_1. \quad (4.16)$$

Löst man diese Gleichung nach der Integrationskonstanten K_1 auf, folgt

$$K_1 = \tau_{V,L} - \left(\frac{\partial p}{\partial x_3} + \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \right) \cdot \delta. \quad (4.17)$$

Für das gesuchte Geschwindigkeitsprofil $u_3(x_2)$ ergibt sich schließlich:

$$\begin{aligned} \mu_L \cdot u_3(x_2) &= \left(\frac{\partial p}{\partial x_3} + \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \right) \cdot \frac{x_2^2}{2} \\ &+ \left(\tau_{V,L} - \frac{\partial p}{\partial x_3} \cdot \delta - \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \cdot \delta \right) \cdot x_2 \end{aligned} \quad (4.18)$$

Die mittlere Fluidgeschwindigkeit kann durch erneute Integration entlang der x_3 -Koordinate über die Grenzschichtdicke δ zu

$$\begin{aligned} \bar{u}_{3,L} &= \frac{1}{\delta \cdot \mu_L} \cdot \int_0^\delta u_3(x_2) dx_2 \\ &= \frac{1}{\delta \cdot \mu_L} \cdot \left[\left(\frac{\partial p}{\partial x_3} + \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \right) \cdot \frac{x_2^3}{6} \right. \\ &+ \left. \left(\tau_{V,L} - \frac{\partial p}{\partial x_3} \cdot \delta - \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \cdot \delta \right) \cdot \frac{x_2^2}{2} \right]_0^\delta \\ &= \frac{1}{\delta \cdot \mu_L} \cdot \left(-\frac{\partial p}{\partial x_3} \cdot \frac{\delta^3}{3} - \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \cdot \frac{\delta^3}{3} + \tau_{V,L} \cdot \frac{\delta^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (4.19)$$

berechnet werden.

Bei bekannter Schubspannung kann ein direkter Zusammenhang zwischen der mittleren Flüssigkeitsgeschwindigkeit und der Filmdicke angegeben werden. Über die Filmdicke ist somit der Flüssigkeitsinhalt in Abhängigkeit der Fluidströme bekannt. Die Schubspannung kann z.B. aus Messwerten für den Druckverlust der Gasphase bestimmt werden. Der Ansatz in Gl. 4.19 berücksichtigt aber erneut keine Sekundäreffekte, die bereits bei der Beschreibung der Gasphase diskutiert wurden. Aus Gl. 4.19 kann aber ein wichtiger Grenzfall für ein dynamisches Kolonnenmodell abgeleitet werden: Bei einem Anfahrvorgang wird eine Luftzerlegungskolonne zuerst einphasig mit Gas durchströmt. Nach erfolgter Abkühlung bilden sich erste Flüssigkeitsmengen in dem Säulensystem. Jedoch muss erst eine kritische Flüssigkeitsmenge in einem Bilanzelement angesammelt werden, ehe diese aus dem Bilanzelement entgegen dem strömenden Gas abfließen kann. Erst nach ausreichender Ansammlung von Flüssigkeit kann diese auf den nächsten darunterliegenden theoretischen Boden abfließen. Modelltechnisch wird dies durch das Manipulieren eines Leitwerts C nach Gl. 4.31 eingeblendet.

Der genaue Schaltzeitpunkt für das Abfließen kann aus Gl. 4.19 gewonnen werden. Staut sich die Flüssigkeit im Bilanzelement, so besitzt sie keine Geschwindigkeit in x_3 -Richtung, da die Flüssigkeit noch nicht nach unten fließt. Der Zeitpunkt des Abfließens wird über

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial x_3} \cdot \frac{\delta^3}{3} - \rho_L \cdot g \cdot \sin \vartheta \cdot \frac{\delta^3}{3} + \tau_{V,L} \cdot \frac{\delta^2}{2} \quad (4.20)$$

definiert.

Für die Reibungskraft wird die Gasströmung als Grenzschichtströmung betrachtet, da der Fluidinhalt die Geschwindigkeit Null hat und sich wie eine Wand verhält. Für die Grenzschichtdicke des Gases gilt nach *Sigloch* [99] näherungsweise für den laminaren Fall

$$\delta = 5 \cdot \sqrt{\frac{\mu_V \cdot l}{\rho_V \cdot u_{3,V}}} \quad (4.21)$$

Die charakteristische Lauflänge l wird für eine Gleichgewichtsstufe über

$$l = \frac{\text{HETP}}{\sin \vartheta} \quad (4.22)$$

berechnet. Für ein Newton'sches Fluid ergibt sich die Schubspannung zu

$$\tau_{V,L} = \mu_V \cdot \frac{u_{3,V}}{\delta} = \quad (4.23)$$

$$= \sqrt{\frac{u_{3,V}^3 \cdot \rho_V \cdot \mu_V \cdot \sin \vartheta}{25 \cdot \text{HETP}}} \quad (4.24)$$

Die Gasgeschwindigkeit außerhalb der Grenzschicht wird über die Leerrohrgeschwindigkeit gemäß

$$u_{3,V} = \frac{\dot{N}_V \cdot M_{W,V}}{\rho_V \cdot A_K \cdot \sin \vartheta} \quad (4.25)$$

bestimmt. Durch die quadratische Abhängigkeit der Reibungskraft von der Filmdicke ist diese die dominante Kraft während dem ersten Auftreten von Flüssigkeit im Bilanzelement. Bei weiterem Aufbauen der Flüssigkeit nimmt die Filmdicke zu und die Gewichtskraft übersteigt durch die Proportionalität $F_G \sim \delta^3$ den Wert der Reibungskraft F_R . Die Druckkraft F_D steigt ebenfalls proportional zur dritten Potenz der Filmdicke, besitzt aber eine kleinere Verstärkung als die Gewichtskraft. Der Verlauf der Beträge der Kraftvektoren ist beispielhaft für eine Gleichgewichtsstufe in Kap. 6.2 zu finden. Für den Schaltzeitpunkt des ersten Ablaufens der Flüssigkeit ist die Summe aller Kräfte gleich Null und es gilt:

$$|F_G| = |F_R| + |F_D| \quad (4.26)$$

Über diese Schaltbedingung wird der Leitwert der abfließenden Flüssigkeitsströmung von Null auf den berechneten Wert aus den Auslegungskorrelationen überblendet. Durch diese Bedingung ergibt sich eine Verzögerung zwischen dem Eintreten und Austreten einer Flüssigkeitsströmung, die von dem Wachstum der Filmdicke abhängig ist. Instationäre Anlaufvorgänge und unterschiedliche Strömungsmengen für ein- und austretende Fluidströmungen können so vereinfacht wiedergegeben werden.

4.2.4 Gleichgewichte

Neben Massen-, Energie- und Impulserhaltung sind für eine Gleichgewichtsstufe noch weitere Modellannahmen notwendig, um das Gleichungssystem zu bestimmen. Diese sind:

Thermisches Gleichgewicht Bei dieser Annahme ist der Fluidinhalt ideal durchmischt und alle austretenden Ströme besitzen die gleiche Temperatur, sodass gilt:

$$T_{n,L} = T_{n,V} \quad (4.27)$$

Stoffliches Gleichgewicht In der Nähe des Auslegungspunkts einer Packungskolonne kann ein konstanter HETP-Wert angenommen werden. Über diese Höhe wird die Diskretisierung der Bilanzräume der Gleichgewichtsstufe durchgeführt. Zwischen den in Abb. 4.6 gezeigten Phasen herrscht vollständiges Gleichgewicht, welches durch die Isofugazitätsbedingung beschrieben wird. Es gilt nach *Michelsen und Mollerup* [119] für die Fugazitäten f alle Komponenten i des Stoffsystems:

$$f_{n,i}^V = f_{n,i}^L \quad (4.28)$$

Die Fugazität einer Komponente ist als korrigierter Partialdruck zu interpretieren und beschreibt die Tendenz eines Stoffes, eine vorliegende Phase zu verlassen.

Eine Modellvorstellung der Gleichgewichtseinstellung wird anhand von Abb. 4.6 verdeutlicht. Zuerst wird der Bruttoinhalt des Bilanzvolumens ideal durchmischt, sodass die beiden Phasen den Gleichgewichtszustand erreichen können. Anschließend erfolgt die Trennung in eine Gas- und Flüssigphase mit geänderten Konzentrationen der Komponenten. Die Stärke der Konzentrationsänderung ist proportional zur Fugazität der Komponente.

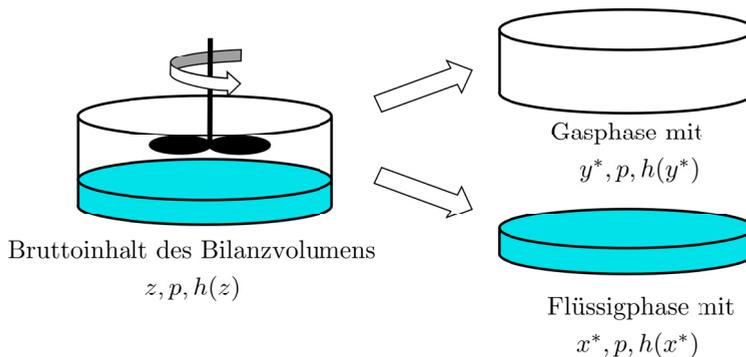


Abbildung 4.6: Prinzip der Gleichgewichtsmodellierung

Mit der Einführung des dimensionslosen Fugazitätskoeffizienten Φ gemäß

$$\Phi_{n,i}^V = \frac{f_{n,i}^V}{y_{n,i}^* \cdot p} \quad (4.29)$$

folgt bei isobarer Stofftrennung:

$$y_{n,i}^* \cdot \Phi_{n,i}^V = x_{n,i}^* \cdot \Phi_{n,i}^L \quad (4.30)$$

Aus Gl. 4.30 folgt direkt der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase y^* und der Flüssigphase x^* . Für einen Anfahrvorgang und starken Teillastbetrieb wird das Gleichgewicht über den in Kap. 4.1 vorgestellten Murphree-Wirkungsgrad korrigiert [115]. Im Unterlastbereich von 0 bis 20 % relativ zum Staupunkt wird der Wirkungsgrad stetig differenzierbar von Null auf Eins überblendet. Hierfür kommt eine Sinusfunktion zum Einsatz, die näher in Kap. 6.2 beschrieben wird.

Mechanisches Gleichgewicht Über die Impulserhaltung und das in Kap. 4.2.3 gewählte Bilanzvolumen kann keine hinreichend genaue Beschreibung der Strömungsverhältnisse für den gesamten Betriebsbereich einer Packungskolonne vorgenommen werden. Daher finden die, in Kap. 3.4 vorgestellten empirischen Korrelationen für die Beschreibung der Fluidodynamik Anwendung. Aus diesen Korrelationen wird ein lastabhängiger Widerstandsbeiwert für die Grundgleichung der druckgetriebenen Strömungssimulation berechnet. Zur Integration der Auslegungskorrelationen wird Gl. 3.6 der druckgetriebenen Strömung um den Leitwert C erweitert und als

$$C \cdot \Delta p = R \cdot \dot{N} \quad (4.31)$$

verwendet. Mit diesem Zusammenhang werden die spezifischen Größen von Fluidinhalten in einem Bilanzelement auf den tatsächlichen Fluss zwischen unterschiedlichen Bilanzräumen skaliert. Je nach Modellgleichung kann es numerisch vorteilhafter sein, einen R- oder C-Wert zu bestimmen bzw. den linearen Ansatz durch Implementierung eines stoffstromabhängigen Werts ($R/C = f(\dot{N})$) auf einen nichtlinearen Zusammenhang zu erweitern. Ein verallgemeinertes Vorgehen hierfür ist am Ende dieses Abschnitts beschrieben. Ein Leitwert und insbesondere ein C-Wert von Null ist zudem notwendig, um ein geschlossenes Ventil ohne eine Singularität zu modellieren. Eine beliebige Druckdifferenz führt bei dieser Bedingung zu keinem Fluss über ein Druckverluselement. Versucht man umgekehrt den gleichen Zustand mit einem Widerstandsbeiwert zu beschreiben, so divergiert dieser gegen Unendlich und erzeugt eine Singularität. Der Behälterdruck zur Bestimmung der Druckdifferenz Δp wird implizit über die Bedingung

$$V_{n,V} + V_{n,L} = V_{\text{Boden}} = D_{\text{Kol}}^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \text{HETP} \quad (4.32)$$

bestimmt. Das Fluidvolumen nimmt über eine Druckanpassung immer genau das vorgegebene Behältervolumen ein. Visualisiert man die in Kap. 3.4 vorgestellten Korrelationen, wird die gegenseitige Beeinflussung von Druckverlust und Flüssigkeitsinhalt deutlich. Abb. 4.7 zeigt den Druckverlust bei unterschiedlichen Gas- zu Flüssigkeitsbelastungen.

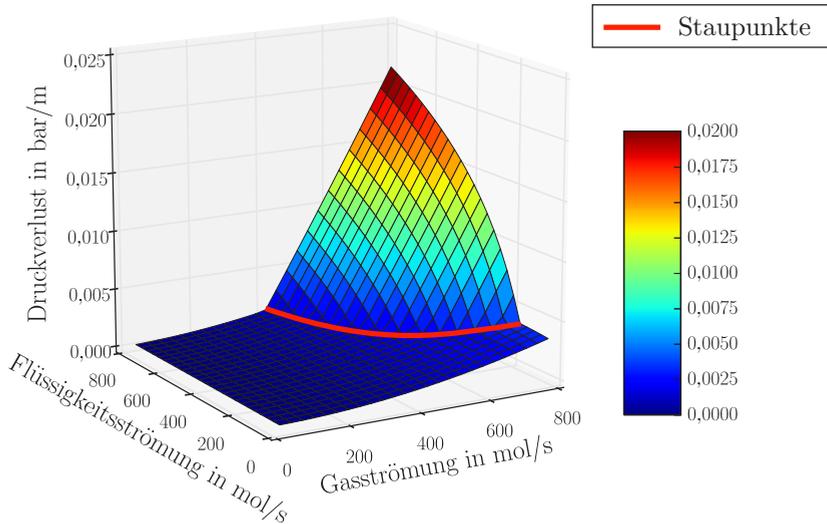


Abbildung 4.7: Visualisierung des Druckverlusts Δp bei unterschiedlichen Gas- zu Flüssigkeitsbelastungen

Für die Visualisierung wurden die Stoffdaten für Luft bei Umgebungsdruck am Tau- und Siedepunkt verwendet. Der Durchmesser der mit Mellapak[®] 750YL gefüllten Packungskolonne beträgt $D_{Kol} = 1,7$ m.

Deutlich erkennbar in Abb. 4.7 ist der starke Druckverlustanstieg bei Überschreiten des Staupunkts, der durch eine Agglomeration von Flüssigkeit an den Stoßstellen der einzelnen Packungslagen auftritt. Über die rote Linie in der dreidimensionalen Darstellung ist die belastungsabhängige Verschiebung des Staupunkts zu erkennen. Der trockene Druckverlust der Packung ist als Schnitt durch die dargestellte Fläche für einen Flüssigkeitsstrom von $\dot{N}_L = 0$ ableitbar.

Für das Modell wird der aktuelle Druckverlust der Gasphase und der Flüssigkeitsinhalt einer Gleichgewichtsstufe ausgelesen. Anschließend folgt aus den Auslegungskorrelationen ein Sollwert für Gas- und Flüssigmenge bei dieser Belastung. Diese Sollwerte werden wiederum verwendet, um die Widerstandsbeiwerte der Strömungswege zu bestimmen. Für Gl. 4.31 ergeben sich dadurch lastabhängige Beiwerte $C = f(\dot{N})$ und $R = f(\dot{N})$. An dieser Stelle wird nochmals deutlich, warum es sowohl einen Widerstandsbeiwert R ,

als auch einen Leitwert C in Gl. 4.31 gibt. Aus jeder Korrelation für den Druckverlust der Gasströmung lässt sich eine bestimmte Proportionalität gemäß

$$\Delta p_V \sim \dot{N}_V^a \quad (4.33)$$

ableiten. Für Zusammenhänge mit variablem Exponent a soll exemplarisch der Fall mit alleiniger Verwendung eines Widerstandsbeiwerts R ausgeführt werden ($C = 1$).

Es gilt folglich

$$\Delta p_V = R \cdot \dot{N}_V \quad (4.34)$$

woraus sich $R \sim \dot{N}_V^{a-1}$ ableiten lässt. Dieser Zusammenhang wird singulär für Parameter von $a < 1$ und einer Nullströmung, da der Widerstandsbeiwert wegen einer Division durch 0 divergiert.

Anders hingegen verhält sich in dieser Situation der Leitwert C . Bei konstantem Widerstandsbeiwert von $R = 1$ ergibt sich für $a < 1$ ein positiver Exponent und die Gleichung kann numerisch gelöst werden. Für eine quadratische Druckverlustgleichung sollte bei der Modellierung folglich ein Widerstandsbeiwert über eine Auslegungskorrelation bestimmt werden. Für den Zusammenhang zwischen dem Flüssigkeitsinhalt und dem abfließenden Stoffstrom lässt sich zusätzlich zu den in Kap. 3.4 vorgestellten Korrelationen auch bei *Mackowiak* [120] die Proportionalität $V_L \sim \dot{N}_L^{\frac{1}{3}}$ ableiten. Dieser Zusammenhang lässt sich numerisch durch die Verwendung eines belastungsabhängigen Leitwerts C implementieren.

Durch die Verwendung von Widerstandsbeiwert und Leitwert wird weiterhin ein Skalierungsproblem umgangen. Beide Größen streben bei der gewählten Formulierung für kleine Strömungsmengen gegen einen kleinen Wert. Die Differenz der beiden Größen bleibt folglich klein, was die Kondition des Gleichungssystems verbessert.

5 Modellierung von Kolonneneinbauten

Um die Funktionalität eines Kolonnensystems zu ermöglichen, sind neben der Gleichgewichtsstufe weitere Kolonneneinbauten notwendig. Diese sind das Verteiler- und Sammlersystem, das sich zwischen den Packungsbetten befindet. Weiterhin wird der Kondensator am Kopf sowie der Sumpf einer Destillationskolonne modelliert. Ebenfalls relevant für die Dynamik einer kryogenen Rektifikationsssäule ist der Einfluss von Feststoffmassen.

Eine Übersicht zur Abschätzung der thermischen Kapazitäten aller modellierten Komponenten im Normalbetrieb einer Luftzerlegungsanlage ist in Tab. 5.1 zu finden. Die Schlussfolgerungen aus dieser Zusammenfassung werden jeweils in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert.

5.1 Verteiler und Sammler

Flüssigkeitsinhalt und damit thermische Trägheit befindet sich akkumuliert in jedem Verteiler und Sammlersystem, das oberhalb und unterhalb eines Packungsabschnitts verbaut wird. Ein Verteiler, wie er in Luftzerlegungsanlagen verbaut wird, ist in Abb. 5.1 dargestellt. Diese Einbauten sind notwendig, um die abfließende Flüssigkeit zu sammeln, zu mischen und erneut gleichmäßig auf den darunterliegenden Packungsabschnitt zu verteilen.

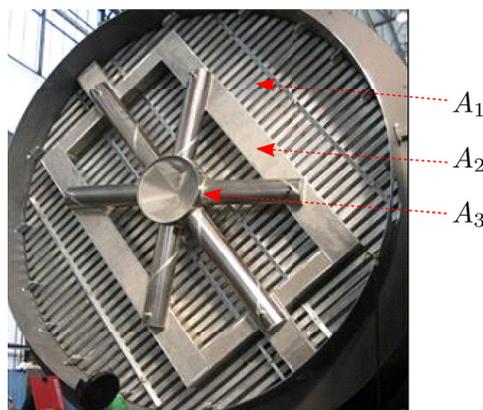


Abbildung 5.1: Verteilersystem in einer Rektifikationskolonne einer Luftzerlegungsanlage (Draufsicht), [121]

Interpretiert werden kann ein Verteiler als ein Behälter mit unterschiedlichen Querschnittsflächen, in denen sich Flüssigkeit aufstauen kann. Jeweils ein Teil der Strömungskanäle mit unterschiedlichen Querschnittsflächen ist in Abb. 5.1 mit einem Pfeil hervorgehoben. Schematisch ist das Verteilersystem in Abb. 5.2 als Ersatzschaltbild dargestellt. Die Flüssigkeit läuft von oben durch die Querschnittsflächen A_3 bis A_1 , das Gas strömt entgegengesetzt im Grau hinterlegten Bereich in Abb. 5.2.

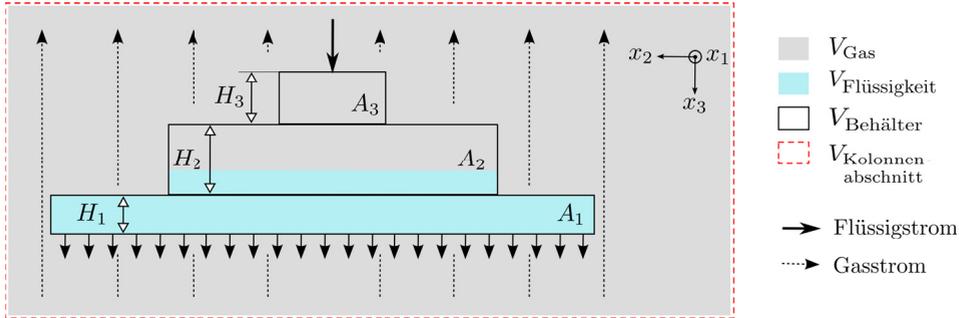


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Verteilers in einem Kolonnenabschnitt

Der oberste Querschnitt A_3 entspricht dem Zulaufkanal aus dem darüberliegenden Sammler oder einem Zuspisestutzen aus der Kolonnenwand. Dieser mündet in einen größeren Querschnitt A_2 , der die Flüssigkeit ein erstes Mal über die Kolonnenfläche verteilt. In diesem Querschnitt ist die Flüssigkeit im normalen Betrieb frei gespiegelt und der Füllstand schwankt je nach Flüssigkeitsbelastung. Unter diesem Abschnitt befinden sich weitere Kanäle, die die Querschnittsfläche A_1 einnehmen. Die entsprechenden Strömungskanäle sind auch in Abb. 5.1 zu finden.

An der Unterseite dieser Flächen sind kleinere Bohrungen angebracht, die für eine definierte Aufgabe der Flüssigkeit auf die darunterliegende Packung sorgen. Diese Bohrungen stellen eine Einschnürung der Flüssigkeitsströmung auf die Querschnittsfläche A_{Loch} dar. Die entgegenströmende Gasphase wird auf den Querschnitt $A_{\text{Kol}} - A_1$ verengt, um anschließend wieder über den gesamten Kolonnenquerschnitt in die darüberliegende Packungslage einzutreten, weshalb ein Druckverlust entsteht.

Prinzipiell erfolgt die Modellierung des Verteilers ähnlich zum Modellansatz der Gleichgewichtsstufe, weshalb nachfolgend nur auf die Unterschiede eingegangen wird. Für den Widerstandsbeiwert der Gasphase wird ein konstanter Wert angenommen, der an Erfahrungswerte oder Messdaten angepasst wird. Diese Vereinfachung wird aufgrund des geringen Druckverlusts der langsam strömenden Gasphase und einer konstanten Kanalgeometrie getroffen. Als Anhaltswert kann der Widerstandsbeiwert in etwa gleich dem einer Gleichgewichtsstufe gesetzt werden.

Zwischen Gas- und Flüssigphase findet in einem Verteiler kein Stofftransport statt, da die spezifische Phasengrenzfläche im Vergleich zu einer theoretischen Gleichgewichtsstufe in etwa um den Faktor 1500 kleiner ist. Somit kann auch die Massen- und Energieerhaltung nicht über den Bruttoinhalt des gesamten Kolonnenabschnitts bilanziert werden, sondern erfolgt getrennt für die beiden Phasen.

Es gilt nach Kap. 3.3 jeweils für die Gasphase V und Flüssigphase L

$$\frac{d}{dt}N_{V/L} = \dot{N}_{V/L,zu} - \dot{N}_{V/L,ab} \quad (5.1)$$

für die Massenerhaltung. Entsprechender Zusammenhang gilt auch für alle Komponenten i des Stoffsystems.

Für die Energie erfolgt die Bilanzierung der beiden Phasen ebenfalls getrennt und es folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{V/L}}{dt} &= \dot{N}_{V/L,zu} \cdot M_{V/L,zu} \cdot \left(h_{V/L,zu} + \frac{u_{V/L,zu}^2}{2} + g \cdot Z_{V/L,zu} \right) \\ &\quad - \dot{N}_{V/L,ab} \cdot M_{W,V/L,ab} \cdot \left(h_{V/L,ab} + \frac{u_{V/L,ab}^2}{2} + g \cdot Z_{V/L,ab} \right) \\ &\quad + \frac{d}{dt}L_t + \dot{Q}_n \end{aligned} \quad (5.2)$$

Die Konzentration des abfließenden Gas- und Flüssigkeitsstroms ist dadurch immer gleich der Konzentration des entsprechenden Fluidinhalts. Im Gegensatz zur Gleichgewichtsstufe entsteht durch die geänderte Wahl der Bilanzierung folgender Sachverhalt: Bei einem Anfahrvorgang aus dem warmen, trockenen Zustand ist das Flüssigvolumen N_L des Verteilermodells nicht vorhanden. Eine implizite Druckbestimmung über Gl. 3.11 kann für die Flüssigphase daher nicht erfolgen. Darüber hinaus wäre die Druckbestimmung über den Abgleich von Fluidinhalt- und Behältervolumen mit sehr hohen Gradienten durch die Inkompressibilität von Flüssigkeiten verbunden. Daher wird für das flüssige Bilanzelement von einer isochoren auf eine isobare Betrachtung gewechselt. Der Druck der Flüssigkeit wird gleich dem Druck der Gasphase gesetzt, die sich um den Verteiler befindet. Ein festes Volumen besitzt folglich der in Abb. 5.2 rot dargestellte Kolonnenabschnitt. Das für die implizite Bestimmung des Drucks im Gasraum gewählte Volumen der Gasphase ist demnach variabel und wird über

$$V_{\text{Gas}} = V_{\text{Kolonnenabschnitt}} - V_{\text{Flüssigkeit}} \quad (5.3)$$

berechnet.

Bei ansteigender Flüssigkeitsmenge verdrängt dieses einen Teil des Gaspolsters und nimmt einen immer größeren Volumenanteil ein. Durch die variierende Bilanzgröße des Flüssigkeitselements muss zusätzlich technische Arbeit in Form von Volumenänderungsarbeit geleistet werden, die nach *Stephan et al.* [101] über

$$dL_t = -p \cdot dV \quad (5.4)$$

berechnet wird. Diese Arbeit wird je nach Volumenänderung von einem Bilanzelement geleistet und gleichzeitig vom anderen aufgenommen, da beide den gleichen Druck

aufweisen. Die Änderung des Flüssigkeitsvolumens ist von dem aktuellen Füllstand im Verteiler abhängig und es gilt

$$dV = A(H) \cdot dH = \sum_i A_i \cdot \min(\max((H - H_i), 0), (H_{i+1} - H_i)) \quad (5.5)$$

mit $A_i = [A_1, A_2, A_3]$ und $H_i = [0, H_1, H_2, H_3]$ für die vorliegende Verteilergeometrie. Für die Flüssigkeitsströmung ergibt sich aufgrund des Aufstauens im Behälter ein anderer Zusammenhang für die Hydrodynamik. Aus Gl. 3.16 folgt unter Vernachlässigung von Reibungskräften für die Flüssigphase in x_3 -Richtung aus Abb. 5.2:

$$\rho_L \cdot \left(u_3 \cdot \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x_3} + \rho_L \cdot g \quad (5.6)$$

Die Reibung an der Phasengrenzfläche wird nicht berücksichtigt, da es zu keinem entgegengesetzten Strömen von Gas- und Flüssigphase kommt und diese durch die Metallwand des Verteilers getrennt sind. Ebenso kann die innere Fluidreibung aufgrund des Aufstauens der Flüssigkeit und der verringerten mittleren Geschwindigkeit vernachlässigt werden. Integriert man Gl. 5.6 in x_3 -Richtung von der ruhenden Oberfläche der Höhe H bis zum Ausströmquerschnitt an der Unterseite, so ergibt sich

$$\frac{\rho_L}{2} \cdot u_3^2 = \Delta p_V + \rho_L \cdot g \cdot H. \quad (5.7)$$

Für die Strömungsgeschwindigkeit im abfließenden Querschnitt A_{Loch} folgt daraus:

$$u_3 = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p_V}{\rho_L} + 2 \cdot g \cdot H} \quad \text{mit } \Delta p_V < 0 \quad (5.8)$$

Diese Formulierung ist gleichbedeutend mit der Ausflussformel von Toricelli bei überlagerter Druckdifferenz Δp_V durch die aufsteigende Gasströmung.

Für die abfließende Menge aus dem Verteiler folgt

$$\dot{N}_L = \frac{\dot{M}_L}{M_{W,L}} = \frac{\rho_L \cdot u_3 \cdot A_{\text{Loch}}}{M_{W,L}} = \frac{\rho_L \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot H + \frac{2 \cdot \Delta p_V}{\rho_L}} \cdot A_{\text{Loch}}}{M_{W,L}}. \quad (5.9)$$

Mit dem Ansatz der druckgetriebenen Strömung ergibt sich der Widerstandsbeiwert der Flüssigkeit über

$$R_L \cdot \dot{N}_L = C_L \cdot (\Delta p_V + \rho_L \cdot g \cdot H). \quad (5.10)$$

Der Druck wird an dieser Stelle durch den hydrostatischen Druck der aufgestauten Flüssigkeit erhöht.

Als numerisch vorteilhaft hat sich das Ersetzen des Widerstandsbeiwerts R_L durch die Fluidgeschwindigkeit gemäß $R_L = u_3$ erwiesen und es folgt für den Leitwert C_L :

$$u_3 \cdot \dot{N}_L = C_L \cdot (\Delta p_V + \rho_L \cdot g \cdot H) \quad (5.11)$$

$$\frac{\rho_L \cdot A_{\text{Loch}} \cdot u_3^2}{M_{W,L}} = C_L \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \left(\frac{2 \cdot \Delta p_V}{\rho_L} + 2 \cdot g \cdot H \right) \quad (5.12)$$

$$C_L = \frac{2 \cdot A_{\text{Loch}}}{M_{W,L}} \quad (5.13)$$

Das erste Abfließen von Flüssigkeit im Verteiler tritt auf, sobald die Gewichtskraft die Druckkraft der Gasphase überwiegt. Für das Überblenden des Leitwerts der Flüssigphase von Null auf den Wert $\frac{2 \cdot A_{\text{Loch}}}{M_{W,L}}$ gilt daher die Bedingung

$$-\Delta p_V = \rho_L \cdot g \cdot H. \quad (5.14)$$

Unterhalb eines Packungsbetts befindet sich ein Tragsammler, der das Gewicht der Packungslagen abstützt und die Flüssigkeit zum Kernrohr des nächsten Verteilers leitet. Der Flüssigkeitsinhalt des Sammlersystems ist verglichen mit dem des Verteilers relativ klein, was aus Tab. 5.1 entnommen werden kann. Deshalb wird der zusätzliche Flüssigkeitsinhalt des offenen Gerinnes über eine korrigierte Flüssigkeitsfläche im Verteiler berücksichtigt. Mit der Bezeichnung Verteiler ist nachfolgend immer der Verbund aus Verteiler und Sammler zu verstehen.

Durch diesen Modellansatz kann ein rein flüssiges Bilanzvolumen für eine druckgetriebene Strömungssimulation verwendet werden. Dies ermöglicht es, den Einfluss von Auslegungsgrößen des Verteilersystems auf die Dynamik zu quantifizieren. Ist beispielsweise das vorgegebene Flüssigvolumen des Verteilers oder die freie Lochfläche für eine bestimmte Belastung zu klein gewählt, so läuft der Verteiler über. In der Simulation ist dies der Fall, wenn für den Flüssigkeitsstand $H > H_3$ gilt. Durch die isochore Randbedingung für den gesamten Kolonnenabschnitt ergibt sich aber kein numerischer Zustand, der zum Abbruch der Simulation führen würde. So kann über eine Fehlermeldung zwar detektiert werden, wenn eine falsche Auslegung für eine bestimmte Belastung vorliegt, die Simulation läuft aber weiter und kann für andere Studien noch verwendet werden.

Mit der Wahl eines ideal durchmischten Fluidinhalts werden Konzentrationsänderungen des Fluidinhalts sofort an die abfließenden Ströme weitergegeben. Im regulären Betrieb wird der Fluidinhalt eines Verteilers ca. alle 10 Sekunden durch die Flüssigströmung komplett ausgetauscht. Eine zusätzliche Diskretisierung des Flüssigkeitsinhalts zur Erhöhung der Modellgenauigkeit wird daher nicht verfolgt.

5.2 Kolonnensumpf

Der Sumpf eines Kolonnensystems beinhaltet eine signifikante Menge an kryogener Flüssigkeit, weshalb dieser einen Einfluss auf die Dynamik des Systems hat. In einer

Luftzerlegungsanlage existieren zwei Ausführungsvarianten des Kolonnensumpfs, die mit einem Modell abgebildet werden sollen. Dies sind:

- beheizter Sumpf
- unbeheizter Sumpf

Ein beheizter Sumpf befindet sich in der Niederdrucksäule, der Wärmeeintrag wird durch die Kondensation eines stickstoffreichen Gases aus der Drucksäule bereitgestellt und führt zu einem aufsteigenden Gasstrom. Für den Siedevorgang wird angenommen, dass beide Phasen im stofflichen Gleichgewicht stehen und dadurch eine Konzentrationsverschiebung der Komponenten auftritt. Deshalb wird für diesen Typ von Sumpf ein adaptiertes Modell der Gleichgewichtsstufe verwendet. Im Vergleich zu den Modellgleichungen in Kap. 4.2 wird der Leitwert der abfließenden Flüssigkeit und der des Gasstroms angepasst. Für die Gasströmung wird ein konstanter Widerstandsbeiwert angenommen, der die Druckverluste durch Umlenkungen bei der Zusp eisung repräsentiert.

Der Leitwert C_L der Flüssigkeit wird von der übergeordneten Modellstruktur durch einen Regler vorgegeben und über die Modulschnittstelle spezifiziert. Für den Anfahrvorgang wird dieser auf Null gesetzt, da noch keine Flüssigkeit im Sumpf vorhanden ist. Nach erfolgtem Aufbau des Flüssigkeitsstands wird dieser Wert über den in Kap. 5.5 aufgeführten PI-Regler adaptiert. Durch die auftretende Stofftrennung kann der Bruttoinhalt des Bilanzelements analog zur Gleichgewichtsstufe bilanziert werden und es existiert immer ein Fluidinhalt im Bilanzelement. Der Druck der abfließenden Flüssigkeit wird für alle Sumpfmodelle mit dem hydrostatischen Druck des aufgestauten Fluidinhalts korrigiert. Abhängig vom Füllstand H gilt

$$p = p_{\text{Sumpf},V} + \rho_L \cdot g \cdot H \quad (5.15)$$

für die Berechnung des Drucks.

Die Drucksäule selbst ist hingegen eine reine Verstärkungskolonie und besitzt keine Sumpfheizung. Im unbeheizten Sumpf ist die Gleichgewichtsannahme nicht gerechtfertigt, da keine vergrößerte Phasengrenzfläche durch den Siedevorgang entsteht. In einer ersten Version des Sumpfs wurden hierfür die Modellgleichungen des Verteilers aus Kap. 5.1 verwendet und die Geometrie entsprechend angepasst. Die Ersatzschaltung dieses Sumpfs ist in Abb. 5.3 dargestellt.

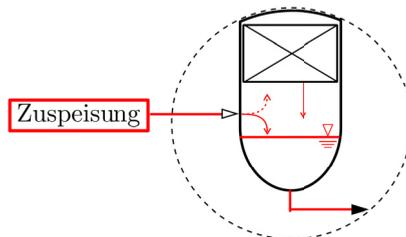


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des unbeheizten Sumpfmmodells für eine zweiphasige Zusp eisung

In diesem Modell wird der Zuspaisestrom anhand der Isofugazitätsbedingung getrennt und der Flüssigkeitsanteil mit der Flüssigkeit aus der Packung ideal gemischt. Das Gemisch wird am Boden des Behälters abgezogen. Die vorgetrennte Gasphase wird ohne weitere Stofftrennung in den darüberliegenden Packungsabschnitt geleitet. Problematisch hierbei stellte sich jedoch die Mischung zweier Flüssigphasen unterschiedlicher Konzentrationen am Siedepunkt heraus. Wie aus Abb. 5.4 hervorgeht, entsteht hierbei ein kleiner Anteil einer Gasphase.

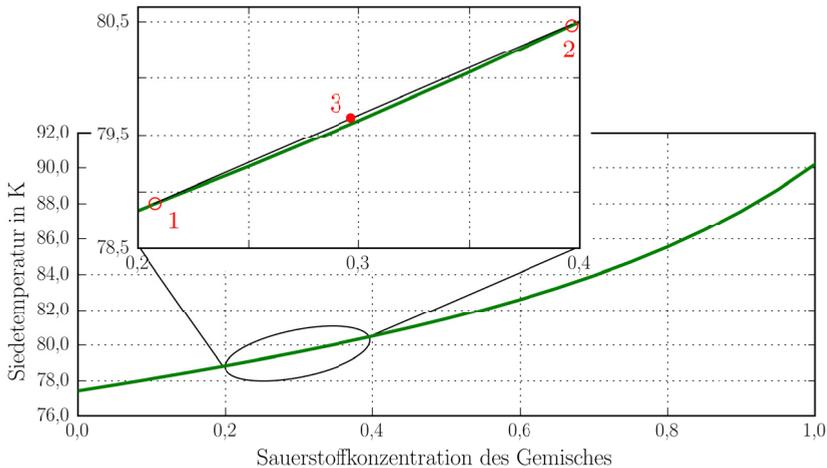


Abbildung 5.4: Siedetemperaturen eines Sauerstoff- und Stickstoffgemisches

Grund hierfür ist der konvexe Kurvenverlauf der Siedetemperaturen bei einer Konzentrationsänderung, der in Abb. 5.4 dargestellt ist. Mischt man, wie z.B. in der Vergrößerung gezeigt, die siedende Flüssigkeit 1 mit der siedenden Flüssigkeit 2, so ergibt sich je nach Mengenverhältnis ein Punkt auf der Geraden. Entsteht beispielsweise die Flüssigkeit 3, die oberhalb der Siedelinie liegt, wird ein Teil der Mischung gasförmig.

Bei einer getrennten Bilanzierung von Gas- und Flüssigphase kann das entstehende Gas nicht mehr aufsteigen und dem darüberliegenden Packungsabschnitt zugeführt werden. Als Konsequenz tritt ein zweiphasiger Strom am Sumpf der Säule aus und ein flüssiger Produktstrom würde beispielsweise einen Gasanteil enthalten. Um dieses Verhalten zu verbessern, wird für den Sumpf ohne Beheizung die Ersatzschaltung in Abb. 5.5 verwendet. Die Repräsentation eines Kolonnensumpfs erfolgt durch zwei getrennte Behälter, in denen die Gleichgewichtsannahme gültig ist. Diese Verschaltung ermöglicht zudem eine zweiphasige Zuspaisung in eine Destillationskolonne, die mit dem zuerst getesteten, modifizierten Verteilermodell ebenfalls nicht korrekt abbildbar ist.

Wie rechts in Abb. 5.5 dargestellt, wird in einem Behälter ① der Zuspaisestrom entsprechend der Gleichgewichtsbedingung aufgeteilt, falls sich dieser durch Vorverflüssigung im Zweiphasengebiet befindet. Dieser Behälter kann als Rohrleitung interpretiert werden, in der sich die Gas- und Flüssigphase im Gleichgewicht befinden. Die Gasphase wird

direkt in die darüberliegende Packungslage geleitet, bei zweiphasiger Einspeisung wird Flüssigkeit in den eigentlichen Sumpfbehälter ② geleitet.

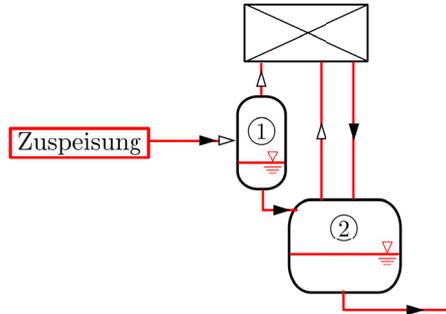


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des unbeheizten Sumpfmmodells für eine zweiphasige Zuspeisung

Dieser Sumpfbehälter ② wird von der Flüssigkeit des darüberliegenden Packungsbetts und der anfallenden Flüssigkeit in der Zuspeiseleitung befüllt. Für die Berechnung der Zusammensetzung der Gasphase wird die Gleichgewichtsannahme im Behälter ② erneut getroffen, da dieser Strom sehr klein und die Verweilzeit über der Flüssigkeitsoberfläche dadurch größer als bei einem stark durchströmten Behälter ist.

Durch diese Art der Modellierung kann Gas während der Mischung von Flüssigkeiten nach oben abgeführt werden. Die druckgetriebene Modellierung ermöglicht an dieser Stelle die stabile Berechnung eines Strömungszustands, der bei der vorgestellten Initialisierungsstrategie auftritt: Zu Beginn der Simulation wird das ganze Kolonnensystem mit Umgebungsdruck initialisiert. Könnte der gasförmige Strom zwischen dem Sumpfbehälter ② und dem Packungsbett nur in eine Richtung strömen, würde das initialisierte Gaspolster im Sumpf auf dem Ausgangsdruck verharren, da es nicht mit der bereits strömenden Gasphase kommunizieren kann. Durch die Strömungsumkehr fließt das Gas bei einem Druckaufbau in die andere Richtung und der Druck gleicht sich an.

Bei diesem Vorgang muss jedoch noch ein weiterer Aspekt im Modell berücksichtigt werden. Die zuströmende Gasmenge reicht nicht aus, um den warm initialisierten Fluidinhalt im Sumpf ② abzukühlen, da dieser nicht gespült wird. Über die einfache Wärmeleitungsgleichung nach *Fourier* [101] kann dieser Effekt über einen Wärmestrom gemäß

$$q = \lambda \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{l} \quad (5.16)$$

numerisch ausgeglichen werden. Dieser Wärmestrom wird zwischen den beiden Sumpfbehältern übertragen, solange die Fluidinhalte einphasig sind. Für den gasförmigen Fall folgt die Temperatur des Sumpfbehälters ② damit der Temperatur des Fluidinhalts des Behälters ① mit einer leichten Verzögerung. Der Betrag dieser Verzögerung kann über das Produkt der Wärmeleitfähigkeit und der Fläche $\lambda \cdot A$ angepasst werden.

Wird der Sumpf ② durch einen Flüssigkeitsstrom dauerhaft gespült, so wird diese Wärmekopplung relaxiert und die Temperatur ergibt sich über die Bilanzierung der Zuspiseströme.

Für den unbeheizten Sumpf einer Säule ist durch die Annahme des ideal durchmischten Fluidinhalts mit größeren Abweichungen im Vergleich zur Berücksichtigung von Mischungszeiten zu rechnen. Für eine exaktere Wiedergabe der realen Verhältnisse bleibt eine axiale Diskretisierung des unbeheizten Sumpfmodells zu überprüfen. Im Vergleich dazu erhöht die natürliche Konvektion bei einem beheizten Sumpf die Durchmischung, weshalb die Modellannahme besser mit den realen Verhältnissen übereinstimmt.

5.3 Metallmassen und Isolierung

Die Auswirkung der Speicherfähigkeit von Metallmassen auf das dynamische Verhalten einer Rektifikationskolonne wurde u.a. von *McGreavy* [122] untersucht. Es wurde ein signifikanter Einfluss der Kolonnenauslegung auf die Antwortzeit des Systems bei dynamischen Vorgängen identifiziert, weshalb auf diesen Einfluss näher eingegangen wird.

Metallische Masse ist neben den Packungsbetten auch in der Kolonnenwand sowie im Verteiler- und Sammlersystem vorhanden. Zusätzlich wird eine große Menge eines weiteren Feststoffs in Luftzerlegungsanlagen verbaut: Für eine gute Isolierung der tiefkalten Flüssigkeit zur Umgebung wird in einer Luftzerlegungsanlage eine Perlit-schüttung verwendet. Perlit ist ein hochporöser Feststoff, der in unterschiedlichen Korngrößen verfügbar ist. Die Isolierwirkung wird durch die Gaseinschlüsse innerhalb der Trägerstruktur erzeugt. Diese Schicht befindet sich zwischen dem Blechmantel und allen verfahrenstechnischen Einbauten.

Der Blechmantel einer Luftzerlegungsanlage ist auf dem Anlagenfoto in Abb. 5.6 zu sehen. Das Perlit ist hauptsächlich um die beiden Rektifikationssäulen gefüllt, die in den hohen Türmen im Hintergrund des Bildes verbaut sind. Zusätzlich ist die Isolierung der Speichertanks aus Perlit, die sich links im Bild befinden. Nicht in Abb. 5.6 zu sehen ist der Hauptwärmeübertrager, der auf die gleiche Weise gegen den Wärmeeintrag aus der Umgebung gedämmt wird.

Die Modellierung von thermischen Trägheiten kann durch die Verwendung zusätzlicher Bilanzräume und der Formulierung der Energieerhaltung erfolgen. Über den modular-hierarchischen Simulationsansatz kann die Wärmeübertragung durch Übergabe von Wärmeströmen zwischen den Bilanzelementen erfolgen. Berücksichtigt man alle Kapazitäten einer kryogenen Destillationssäule, so muss neben dem Bilanzraum für das Fluid auch die Packungsmasse, die Kolonnenaußenwand und das Isolationsmaterial betrachtet werden. Der Aufbau und die Kopplung dieser Schichten ist schematisch in Abb. 5.7 dargestellt. Für jeden zusätzlichen Bilanzraum erhöht sich die Anzahl der differenziellen Gleichungen um Eins.



Abbildung 5.6: Luftzerlegungsanlage der Firma *Linde* [123]

Neben der axialen Diskretisierung des Modells anhand des HETP-Werts sei an dieser Stelle auch auf die radiale Diskretisierung der genannten Bilanzräume hingewiesen. Nur dadurch kann die Annahme einer isothermen Isolierung aufgehoben und realitätsnäher simuliert werden. Der Wärmeeintrag aus der Umgebung erfolgt über die Isolationsschicht und die Kolonnenwand hin zum Fluid im Kolonneninneren. Zusätzlich dargestellt in Abb. 5.7 ist die Wärmeübertragung zwischen der Packungsmasse und dem Fluid.



Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Bilanzräume

Gemäß *Stephan et al.* [101] gilt für die Energieerhaltung eines Festkörpers

$$\frac{dE_S}{dt} = \sum \dot{Q}_{zu} - \sum \dot{Q}_{ab}. \quad (5.17)$$

Mit der Definition der zeitlichen Energieänderung

$$\frac{dE_S}{dt} = M_S \cdot c_p(T) \cdot \frac{dT}{dt} \quad (5.18)$$

kann die Änderung der Temperatur des Festkörpers anhand seiner Masse M_S und der Wärmekapazität c_p bestimmt werden. Die Wärmekapazität stellt hierbei eine Größe dar, die selbst abhängig von der aktuellen Systemtemperatur ist. Für Festkörper mit hoher isotroper Wärmeleitfähigkeit kann die Änderung des Energieinhalts mit einer einheitlichen Temperatur berechnet werden. Ist dies nicht der Fall, wie beispielsweise bei der Isolationsschicht, so muss ein orts aufgelöster Temperaturverlauf im inneren des Festkörpers berechnet werden [100]. Je nach notwendiger Modellierungstiefe kann alternativ auch Gl. 5.18 mit einer geeigneten Diskretisierung des Festkörpers verwendet werden.

Für einen zu- oder abgeführten Wärmestrom über die Bilanzgrenze gilt für den konvektiven Anteil nach *Stephan et al.* [101]:

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot \Delta T \quad (5.19)$$

Über die treibende Temperaturdifferenz kann der sich einstellende Wärmestrom anhand des Wärmeübergangskoeffizienten α bestimmt werden. Dieser ist über die aktuelle Nusselt-Zahl für unterschiedliche Strömungsformen bestimmt. Findet die Wärmeübertragung zwischen zwei Festkörpern (beispielsweise des Isolationsmaterials und der Kolonnenwand) statt, so gilt Gl. 5.16 für die konduktive Wärmeleitung nach Fourier. Für die Wahl der Modellierungstiefe sind vorab einige Grundüberlegungen zu den gezeigten Wärmeübertragungsmechanismen ausgeführt:

Wärmeübertragung zwischen der Packung und dem umliegenden Fluid Im normalen Betrieb einer Luftzerlegungsanlage ist die Packung aufgrund der sehr niedrigen Viskosität von kryogener Luft und dessen Fraktionen immer vollständig benetzt. Bedingt durch die große Fläche der dünnen Metallplatten und dem guten Wärmeübergang kann davon ausgegangen werden, dass Störungen im System, die mit Temperaturänderungen des Fluids verbunden sind, innerhalb weniger Sekunden zu einem Aufwärmen oder Abkühlen der Metallmasse führen. Für die Untersuchung von Anfahrprozessen im Minuten- und Stundenbereich hat dieser Vorgang daher keinen signifikanten Einfluss auf die Dynamik. Anders sieht es bei einem trockenen Anfahrprozess aus. Hier ist die Packung von einem gasförmigen Medium umgeben und der Wärmeübergang zwischen Metallmasse und Fluid ist folglich kleiner. Um die Signifikanz dieses Vorgangs einordnen zu können, ist in Tab. 5.1 das Verhältnis der thermischen Kapazitäten für eine Momentaufnahme des Kolonnenbetriebs einer typischen Drucksäule im trockenen und benetzten Zustand gezeigt. Die Säule hat einen Durchmesser von 2,5 m und ist 10 m hoch. Der warme Zustand liegt bei Umgebungstemperatur (300 K) vor, im benetzten Fall wird vereinfachend eine Temperatur von 100 K angenommen. Als thermische Kapazität wird das Produkt aus der Masse und der Wärmekapazität eines Stoffes bezeichnet.

Tabelle 5.1: Verhältnis der thermischen Kapazitäten im warmen trockenen und kalten benetzten Zustand einer typischen Drucksäule einer Luftzerlegungsanlage

	Volumen in m ³	benetzt in $\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$	trocken in $\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$
Fluidinhalt, Packung	3	5300	21
Fluidinhalt, Sumpf	5	8800	35
Fluidinhalt, Verteiler	1	1800	7
Fluidinhalt, Sammler	0,1	180	0,7
Metall, Packung	1,5	2000	3500
Kolonnenwand	1	1300	2300
Isolierung	100	2500	2500

Aus Tab. 5.1 wird deutlich, dass die thermische Kapazität des Fluids in der Packung mehr als doppelt so groß wie die der Metallmasse ist. Für den trockenen Zustand kehrt sich dieses Verhältnis jedoch um, da sich einerseits die Kapazität des rein gasförmigen Fluids stark verkleinert. Andererseits ist die Speicherfähigkeit von Aluminium bei Umgebungstemperatur nahezu doppelt so groß wie im kryogenen Bereich. Die thermische Speicherfähigkeit des Fluids beträgt in diesem Fall weniger als 1% der Kapazität der Packungsmasse.

Allerdings stellt diese Tabelle nur eine Momentaufnahme der thermischen Kapazitäten dar, die für ein geschlossenes Bilanzelement gelten würde. Berücksichtigt man den konvektiven Transport durch die Fluidströmung, ergibt sich ein Kapazitätsstrom von $0,03 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}$ für den gasförmigen Fall. Rechnet man überschlagsmäßig mit einer typischen Gasströmung von $1000 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$, so ergibt sich ein Kapazitätsstrom von $30 \frac{\text{kJ}}{\text{sK}}$. Innerhalb von 2 Minuten strömt typischerweise die gleiche thermische Kapazität durch das System wie sie in der Packungsmasse enthalten ist. Die Notwendigkeit der Berücksichtigung der thermischen Trägheit ist dadurch immer relativ zu sehen. Wird ein kleiner Gasstrom sehr schnell abgekühlt, so ist mit einer signifikanten Temperaturänderung durch die Packungsmasse zu rechnen. Bei einer Anfahrzeit einer Luftzerlegungsanlage aus dem warmen Zustand von 1 bis 2 Tagen ist durch die gezeigten Zahlenwerte von einem untergeordneten Effekt auszugehen.

Wärmeeintrag aus der Umgebung Je nach Umgebungsbedingungen wie Außentemperatur, Windgeschwindigkeit, Feuchte und Bewölkung ergibt sich ein bestimmter Wärmestrom aus der Umgebung in die kryogene Luftzerlegungsanlage. Dieser Wärmestrom wird konduktiv an das Isolierungsmaterial und die Kolonnenwand in den Fluidraum

übertragen. Im regulären Anlagenbetrieb ergibt sich ein Temperaturgang von etwa 200 K, der kontinuierlich für einen Wärmeeintrag sorgt. Für die dynamische Berücksichtigung der Speicherfähigkeit gelten die analogen Aussagen wie für die Packungsmasse. Aus Tab. 5.1 wird deutlich, dass die Speicherfähigkeit der Isolierung und der Kolonnenwand in etwa in der selben Größenordnung wie die der Packung liegt. Durch den konvektiven Transport von Fluiden durch das System ist eine Vernachlässigung der Speicherkapazität über lange Zeiträume möglich. Im Vergleich zur Packung steht aber nur die Kolonneninnenwand als Übertragungsfläche zur Verfügung, weshalb Ausgleichsprozesse zusätzlich gedämpft werden.

Unabhängig von der Berücksichtigung der Speicherfähigkeit der Isolationsschicht ergibt sich ein kontinuierlicher Wärmestrom aus der Umgebung. Dieser führt zu einer Beeinflussung der stationären Konzentrationsprofile durch Verschiebung der Temperaturen im Kolonnensystem und sollte daher immer berücksichtigt werden. Notwendig ist dies vor allem auch für den Stillstand einer kalten Luftzerlegungsanlage. Erst durch den Wärmeeintrag aus der Umgebung beginnt ein Teil des Sumpfprodukts kontinuierlich zu verdampfen und es stellt sich eine kleine Gasströmung ein. Durch die Berücksichtigung dieses Effekts können Abdampfraten und Konzentrationsverschiebungen berechnet werden, die die Produktausbeute einer flexibel betriebenen Luftzerlegungsanlage verringern. Formal kann das Wärmeübergangsproblem zwischen Fluid und Umgebung über einen konvektiven Wärmetransport an der Außenseite, zwei konduktiven Transportvorgängen in der Isolierung und der Kolonnenwand und einen konduktiv/konvektiven Wärmeübergang an der Kolonneninnenwand beschrieben werden. Letzterer Übergang kommt einerseits durch die ruhende Fluidschicht im Packungskragen, sowie der frei angeströmten Wandfläche neben einem Verteiler- und Sammlersystem zustande.

Aufgrund mangelhafter Messdaten zur exakten Beschreibung der thermischen Ausgleichsvorgänge wird an dieser Stelle folgende Modellannahme getroffen: Der maximale Wärmeeintrag \dot{Q}_{\max} der gesamten Luftzerlegungsanlage ist aus Messdaten bekannt. Dieser maximale Wärmestrom im Betrieb wird auf alle Gleichgewichtsstufen und den Kolonnensumpf aufgeteilt. Über das jeweilige Verhältnis der Aufteilung kann eine axiale Wärmeleitung der Kolonnenwand simuliert werden. Wird ein Großteil der Wärme im Kolonnensumpf eingebracht, ist dies gleichbedeutend mit einer guten axialen Wärmeleitung in der Kolonnenwand. Der aktuell eingebrachte Wärmestrom \dot{Q}_n in eine Gleichgewichtsstufe n wird daher mit dem folgenden empirischen Zusammenhang anhand der Sumpftemperatur abgeschätzt und es gilt:

$$\dot{Q}_n = (\dot{Q}_{\max} - \dot{Q}_{\text{Sumpf}}) \cdot \frac{T_{\infty} - T_{\text{Sumpf}}}{(T_{\infty} - T_{\text{ref}}) \cdot n} \quad (5.20)$$

Der Wärmeeintrag \dot{Q}_n ist folglich proportional zur Temperaturdifferenz zwischen Sumpf und Umgebung (∞) und wird nach Abzug des Wärmeeintrags \dot{Q}_{Sumpf} auf alle Stufen gleichmäßig aufgeteilt. Die Temperatur T_{ref} im Nenner ist die kryogene Temperatur des Kolonnensumpfs, bei welcher der Wärmeeintrag bestimmt wurde.

5.4 Kondensator/Verdampfer

Für die thermische Kopplung von Druck- und Niederdrucksäule in einer Luftzerlegungsanlage wird Stickstoff kondensiert und Sauerstoff verdampft. Dieser Vorgang ist aufgrund der unterschiedlichen Druckniveaus der beiden Säulen möglich. In Luftzerlegungsanlagen werden für diese Kopplung üblicherweise Kondensatoren verwendet, die es in den drei folgenden Bauarten gibt:

- Badkondensator
- Kaskadenkondensator
- Fallfilmkondensator

In der vorliegenden Arbeit wird ein Modell für einen Badkondensator vorgestellt. Dieses Grundmodell kann anschließend durch Stapelung für die Modellierung eines Kaskadenkondensators verwendet werden. Die deutlich unterschiedliche Fluidodynamik eines Fallfilmkondensators kann mit diesem Modell nicht hinreichend genau wiedergegeben werden. Aus sicherheitstechnischen Gründen ist dieser Typ in Luftzerlegungsanlagen der aktuellen Generation nicht mehr verbaut. Eine genauere Beschreibung der charakteristischen Konstruktionsmerkmale einiger Kondensatoren findet sich z.B. in *Hausen* [9]. Bei dem in Abb. 5.8 dargestellten Badkondensator einer Doppelsäule wird ein Wärmeübertrager im Sumpf der Niederdrucksäule platziert, der die notwendige Oberfläche für den Energietransport bereitstellt.

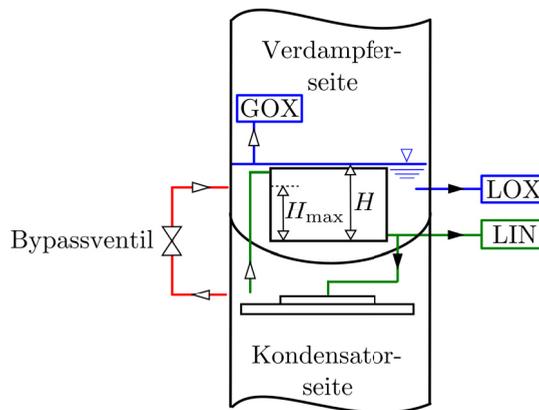


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung eines Badkondensators in einer Doppelsäule

In einem Fluidraum des Wärmeübertragers wird das stickstoffreiche Gas der Drucksäule an der Oberfläche kondensiert und läuft schwerkraftgetrieben nach unten zurück in den obersten Verteiler. Im zweiten Fluidraum wird ein sauerstoffreicher Flüssigkeitsstrom verdampft. Dabei reißen aufsteigende Gasblasen die Flüssigkeit mit nach oben, so

dass es zu einem Naturumlauf der Flüssigkeit kommt. Aus Gründen der Rechenzeit des Gesamtmodells wird auf eine detaillierte Modellierung der Hydrodynamik der Zweiphasenströmung bei den genannten Vorgängen verzichtet. Durch die große Übertragungsfläche eines Badkondensators wird sowohl auf der Gas- wie auch auf der Flüssigseite stoffliches Gleichgewicht angenommen.

Der Kondensator kann folglich auf beiden Seiten aufbauend auf dem Grundmodell der Gleichgewichtsstufe modelliert werden. Die fallspezifische Adaption des Modells erfolgt anhand der Widerstandsbeiwerte bzw. Leitwerte der Druckverlustelemente.

Verdampferseite Im Sumpf der Niederdrucksäule wird der Verdampfungsvorgang durch die Zufuhr eines Wärmestroms über

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot (T_{\text{Sumpf}} - T_{\text{Kopf}}) \quad (5.21)$$

abgebildet. Für die treibende Temperaturdifferenz wird einmal die Gastemperatur am Kopf der Drucksäule und die Siedetemperatur der Sumpfflüssigkeit am Eintritt in den Wärmeübertragerblock herangezogen. Die Güte der Wärmeübertragung kann anhand des Wärmeübergangskoeffizienten α und der Fläche A vorgegeben werden. Diese Kopplung wird in der Energieerhaltung nach Gl. 4.4 über die Zufuhr eines Wärmestroms in die Volumenphase berücksichtigt.

Für die Strömung der Gasphase wird ein konstanter Widerstandsbeiwert R_V verwendet. Dieser wird sowohl bei einphasiger als auch zweiphasiger Volumenphase gesetzt. Die Menge des aus dem Sumpf der Niederdrucksäule abgezogenen Produktstroms wird über einen PI-Regler eingestellt. Anhand des Füllstands des flüssigen Sauerstoffs wird eine Ventilstellung über die Manipulation eines Leitwerts C_L simuliert.

Durch das Aufstauen der Flüssigkeit im Sumpf der Niederdrucksäule erhöht sich der Verdampfungsdruck am Eintritt des Kondensatorblocks. Die damit einhergehende Verschiebung der Siedetemperatur und somit der treibenden Temperaturdifferenz aus Gl. 5.21 wird durch die Korrektur des Drucks mit dem hydrostatischen Druckaufbau gemäß

$$p_{\text{hyd}} = p_{\text{Sumpf,V}} + \rho_L \cdot g \cdot H \quad (5.22)$$

berücksichtigt. Der Füllstand H ist der Abstand zwischen der Unterkante des Kondensators sowie dem aktuellen Füllstand der Sumpfflüssigkeit und in Abb. 5.8 dargestellt. Über die Höhe des gefüllten Kondensators stellt sich eine quasi-lineare Druckschichtung ein, sodass die wärmste Siedetemperatur am unteren Eintritt der Flüssigkeit in den Verdampfer vorliegt. Bei einem Kolonnendruck von 6 bar am Kopf der Drucksäule und 1,5 bar im Sumpf der Niederdrucksäule ergibt sich für die Siede- und Taupunkttemperaturen der Reinstoffe der Verlauf in Abb. 5.9.

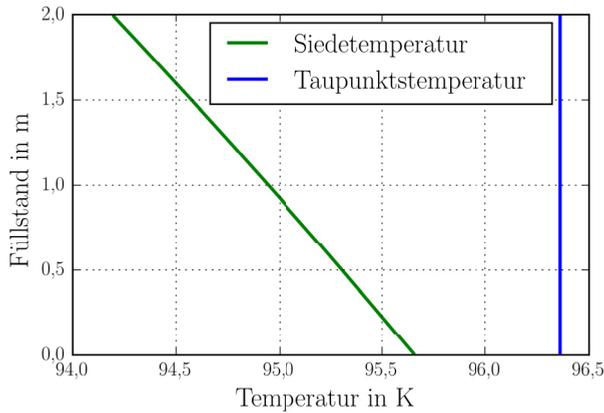


Abbildung 5.9: Verlauf der Siedetemperatur bei hydrostatischem Druckaufbau durch Füllstandsanstieg am Hauptkondensator und der Taupunkttemperatur am Kopf der Drucksäule

Während des dynamischen Auffüllvorgangs erhöht sich die Siedetemperatur und die treibende Temperaturdifferenz wird geringer. Die kleinste Temperaturdifferenz liegt immer am unteren Ende des Kondensators vor, an dem die Flüssigkeit in den Wärmeübertrager eintritt. Genau diese Temperatur wird in Gl. 5.21 für die Berechnung des Wärmestroms gewählt. Diese Annahme führt zu einer konservativen Auslegung der notwendigen Wärmeübertragerfläche, da die mittlere treibende Temperaturdifferenz über dem gewählten Minimalwert liegt. Aufgrund dieser Vereinfachung werden auch Sekundäreffekte bei der Entstehung von Gasblasen, wie z.B. die notwendige Überhitzung zur Überwindung der Grenzflächenspannung [100], nicht berücksichtigt.

Auf Basis von Betriebsdaten wird weiterhin angenommen, dass die maximale Wirksamkeit des Kondensators bereits vor dem kompletten Abtauchen des Kondensatorblocks erreicht wird. Bis zu einem Füllstand H_{\max} erhöht sich die aktive Fläche des Kondensators linear und wird beim Erreichen des Füllstands H_{\max} konstant gehalten. Im Anschluss nimmt die Wirksamkeit des Kondensators durch Verschiebung der Siedetemperatur bei weiterem Anstieg des Füllstands wieder ab.

Kondensatorseite Die notwendige Wärmemenge zur Verdampfung des flüssigen Sauerstoffs wird durch Kondensation von Stickstoff bei erhöhtem Druck bereitgestellt. Der abgeführte Wärmestrom ergibt sich aus Gl. 5.21 durch Umkehr des Vorzeichens. Für den Widerstandsbeiwert der Gasphase muss an dieser Stelle eine Fallunterscheidung für den einphasigen bzw. zweiphasigen Betrieb vorgenommen werden. Im einphasigen Fall steht keine Flüssigkeit im Sumpf der Niederdrucksäule zur Verfügung und der Stickstoff kann nicht kondensiert werden. Um das System dennoch spülen zu können und eine Abkühlung zu erreichen, wird in großen Luftzerlegungsanlagen ein Anfahrbypass zwischen Druck- und Niederdrucksäule verwendet, der in Abb. 5.8 zu sehen ist. Dieser

ist auf eine bestimmte Gasmenge dimensioniert und wird aus Gründen der Einfachheit mit einem konstanten Widerstandsbeiwert R_V simuliert. Sobald sich der Füllstand auf der Verdampferseite des Kondensators aufbaut, wird dieser Bypass durch Vorgabe des Leitwerts C_V auf Null geschlossen.

Ist das Bypassventil geschlossen, so ist die thermische Kopplung des Säulensystems aktiv und alle Fluidströme stellen sich anhand der vorgegebenen Kondensatorfläche, des Wärmeübergangskoeffizienten und der Druckniveaus der Säulen ein. Erst mit dem Schließen dieses Ventils sind die beiden Druckräume gaseitig entkoppelt und es fließen nur noch Flüssigkeitsströme von der Druck- in die Niederdrucksäule. Dies ist einmal die Sumpfflüssigkeit aus der Drucksäule sowie der flüssige Stickstoff, der am Kopf derselben Säule abgezogen wird. Beide Ströme und deren Zuspisungen in der Niederdrucksäule sind beispielhaft in Abb. 2.3 zu finden.

Die Hydrodynamik der Flüssigkeit auf der Kondensatorseite wird durch eine Filmströmung beschrieben. Es wird davon ausgegangen, dass die Gasphase an der Oberfläche des Wärmeübertragers kondensiert und an dieser rein schwerkraftgetrieben nach unten abläuft. Dieser Vorgang kann analog zur Gleichgewichtsstufe über eine Impulsbilanz für einen ausgebildeten Film mit innerer Reibung beschrieben werden. Es folgt aus der Impulserhaltung in Gl. 3.16 für die Geschwindigkeit in x_3 -Richtung an einer senkrechten Platte:

$$0 = \mu_L \cdot \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_2^2} + \rho_L \cdot g \quad (5.23)$$

Zweifache Integration in Richtung x_2 führt zu

$$\mu_L \cdot u_3 = -\rho_L \cdot g \cdot \frac{x_2^2}{2} + K_3 \cdot x_2 + K_4. \quad (5.24)$$

Mit den Randbedingungen:

- 1.) Haftbedingung an der Wand
- 2.) Keine Schubspannung an der Phasengrenzfläche $x_2 = \delta$

folgt direkt $K_4 = 0$ und die Bestimmungsgleichung für K_3 durch die Schubspannung an der Phasengrenzfläche lautet

$$0 = -\rho_L \cdot g \cdot \delta + K_3. \quad (5.25)$$

Es folgt für das quadratische Geschwindigkeitsprofil:

$$u_3(x_2) = \frac{1}{\mu_L} \cdot \left(-\rho_L \cdot g \cdot \frac{x_2^2}{2} + \rho_L \cdot g \cdot \delta \cdot x_2 \right) \quad (5.26)$$

Gemittelt über die Filmdicke δ folgt

$$\begin{aligned}\bar{u}_3 &= \frac{1}{\delta} \cdot \int_0^\delta u_3 \cdot dx_2 = \frac{\rho_L \cdot g}{\mu_L \cdot \delta} \cdot \left(-\frac{\delta^3}{6} + \frac{\delta^3}{2} \right) \\ &= \frac{1}{3 \cdot \mu_L} \cdot \rho_L \cdot g \cdot \delta^2.\end{aligned}\quad (5.27)$$

Aus diesem Ansatz ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem Flüssigkeitsinhalt im Kondensator und dem abfließenden Flüssigkeitsstrom. Mit Gl. 5.27 kann ein Zusammenhang für den Leitwert C_L des Kondensators abgeleitet werden. Über die Bestimmungsgleichung

$$C_L \cdot \Delta p = R_L \cdot \dot{N}_L \quad (5.28)$$

und einem Widerstandsbeiwert von $R_L = 1$ folgt für den Leitwert

$$C_L = \frac{\dot{N}_L}{\Delta p}. \quad (5.29)$$

Die treibende Druckdifferenz entsteht durch die Gewichtskraft des Films und wird über $\Delta p = \rho \cdot g \cdot H$ berechnet. Der Mengenstrom über die Kondensatorfläche A_{Kond} ergibt sich gemäß

$$\dot{N}_L = \frac{\rho_L \cdot \bar{u}_3 \cdot \delta \cdot b}{M_{\text{W,L}}} \quad (5.30)$$

mit b als äquivalenter Kondensatorbreite aus $A_{\text{Kond}} = H \cdot b$. Es folgt weiter für den bestimmenden Leitwert:

$$C_L = \frac{\bar{u}_3 \cdot \delta \cdot b}{M_{\text{W,L}} \cdot g \cdot H} = \frac{\rho_L \cdot \delta^3 \cdot b}{3 \cdot \mu_L \cdot M_{\text{W,L}} \cdot H} \quad (5.31)$$

Die aktuelle Filmdicke δ kann über die Phasentrennung des Bruttoinhalts analog zur Gleichgewichtsstufe berechnet werden. Es folgt für den Kondensator

$$\delta = \frac{N_L \cdot M_{\text{W,L}}}{\rho_L \cdot A_{\text{Kond}}} \quad (5.32)$$

und daraus für den Leitwert

$$C_L = \frac{N_L^3 \cdot M_{\text{W,L}}^2 \cdot b}{3 \cdot \mu_L \cdot \rho_L^2 \cdot A_{\text{Kond}}^3 \cdot H}. \quad (5.33)$$

Dieser Leitwert wird für den einphasigen Betriebszustand des Systems auf Null überblendet. Für das Schaltkriterium wird der generalisierte Dampfanteil $vf_{\text{gen}} = 1$ gewählt, der im nachfolgenden Kap. 6 definiert ist. Zusätzlich wird eine numerisch stabile Intervallbreite vorgegeben, die in Kap. 6.3 angegeben ist. Dadurch fließt die

Flüssigkeit auch ab, sobald diese entsteht und es gibt keine Verzögerung, wie sie bei der Gleichgewichtstufe durch Schubspannungen an der Phasengrenzfläche auftritt.

5.5 Regler

Für die Abbildung des realen Betriebs einer Luftzerlegungsanlage sind Regelungslogiken notwendig. Durch den Abgleich zwischen einem Sollwert und dem tatsächlichen Wert einer Prozessgröße manipuliert ein Regler eine Stellgröße, wie z.B. eine Ventilstellung, und passt die beiden Größen einander an. Für die Regelung der Drücke, der Füllstände in den Sumpfen des Säulensystems und der Einstellung der Produktreinheiten wird typischerweise ein **Proportional-Integral-Regler**, kurz PI-Regler, verwendet. Für die Berechnung der Stellgröße $s(t)$ eines Reglerausgangs gilt nach *Luyben* [124]

$$s(t) = K_p \cdot e(t) + \frac{K_p}{T_N} \cdot \int_0^t e(t) dt. \quad (5.34)$$

Der Parameter e bezeichnet die Regelabweichung zwischen der Führungsgröße $w(t)$ und der Regelgröße $y(t)$ und ist über

$$e(t) = w(t) - y(t) \quad (5.35)$$

definiert.

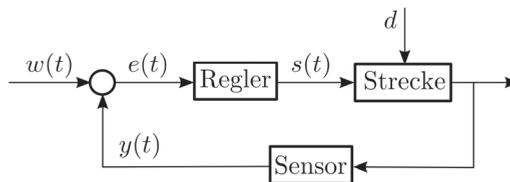


Abbildung 5.10: Blockschaltbild der Reglerstruktur

Alle genannten Größen sind im Blockschaltbild in Abb. 5.10 visualisiert. Die Regelgröße $y(t)$ wird über einen Sensor aus der Strecke abgegriffen und im Idealfall unverändert an den Regler übergeben. Die Störgröße d in Abb. 5.10 ist bei einer realen Luftzerlegungsanlage beispielsweise eine Veränderung der Prozessbedingungen durch Schwankungen der Umgebungsbedingungen.

Für die Einstellung des Reglers auf das gewünschte Betriebsverhalten können der Verstärkungsfaktor K_p und die Nachstellzeit T_N variiert werden.

Zusätzlich zur eigentlichen Übertragungsfunktion eines PI-Reglers nach Gl. 5.34 ist es notwendig, eine stetig differenzierbare Aktivierung ohne Schaltbedingungen zu implementieren. Als Beispiel soll der Füllstandsregler in Abb. 5.11 dienen.

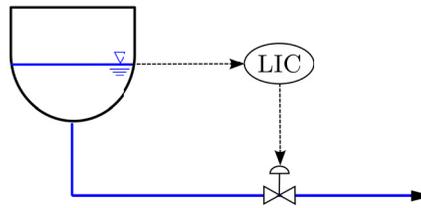


Abbildung 5.11: Einfache Regelung des Sumpffüllstands über ein Ventil

Für den warmen, trockenen Anfahrvorgang existiert beispielsweise kein Füllstand im Sumpf einer Rektifikationssäule, weshalb dieser Parameter nicht auf einen Sollwert eingeregelt werden kann. Ist der Regler nun bereits zu Beginn der Simulation aktiv, so wird die integrierte Abweichung zwischen der Führungsgröße und der Regelgröße immer größer und die berechnete Stellgröße divergiert. Um dieses Verhalten zu umgehen, wird der Reglerausgang mit einem konstanten Wert initialisiert und erst bei Erreichen eines bestimmten Schwellenwertes aktiviert. So wird verhindert, dass der Integralanteil bereits vor der eigentlichen Aktivierung des Reglers einen Wert ungleich Null besitzt. Realisiert wird der stetig differenzierbare Aktivierungsprozess über eine Regularisierungsfunktion.

6 Stabilisierung des Grundmodells

Zur Stabilisierung des Kolonnenmodells und der Abbildbarkeit einphasiger sowie zweiphasiger Strömungsformen sind mehrere Anpassungen des Grundmodells notwendig. Für jeden Wechsel der Berechnungsgleichungen wird eine Regularisierungsfunktion nach Kap. 3.5 verwendet, die einen stetig differenzierbaren Übergang ermöglicht. Für dieses Konzept ist es wichtig, eine allgemeingültige Schaltgröße zu definieren, mit der die Überblendungsfunktionen aktiviert werden. Für die vorliegende Simulationsaufgabe hat sich das Konzept des generalisierten Dampfanteils als besonders robust herausgestellt, welches gemäß *Thomas* [125] nachfolgend erläutert wird: Für den Dampfanteil eines Stromvektors gilt generell

$$vf = \frac{h - h'}{h'' - h'} \quad (6.1)$$

mit der vereinfachenden Schreibweise von h' für die Bedingung „Siedepunkt“ und h'' für den „Taupunkt“. Üblicherweise wird in der Verfahrenstechnik ein Strom, der vollständig flüssig ist, mit dem Dampfanteil $vf = 0$ charakterisiert, $vf = 1$ gilt für einen einphasig gasförmigen Stoff. Der genaue Zustand im Zweiphasengebiet wird analog über einen Dampfanteil $0 < vf < 1$ definiert. Aus numerischen Gründen ist es sinnvoll, auch außerhalb des Zweiphasengebiets eine eindeutige Definition des Zustands des Stromvektors zu verwenden, die stetig differenzierbar ist. Hierfür kann der Dampfanteil über die Phasenwechsellpunkte hinaus extrapoliert werden und es gilt für den gesamten Lösungsraum die Definition

$$vf_{\text{gen}} = \frac{h(z, p, T) - h'(x^*, p, T')}{h''(y^*, p, T'') - h'(x^*, p, T')} \quad (6.2)$$

Durch diese Formulierung nimmt vf_{gen} Werte größer 1 für einen überhitzten, gasförmigen und kleiner 0 für einen einphasigen, unterkühlten Strom an. Dadurch kann ein bevorstehender Phasenwechsel schon vor dem eigentlichen Auftreten detektiert werden und gegebenenfalls Maßnahmen für die Stabilisierung des Modells vor dem eigentlichen Schaltpunkt aktiviert werden.

6.1 Diskussion unterschiedlicher Regularisierungsfunktionen

Für das stetig differenzierbare Überblenden von Modellgleichungen unterschiedlicher Betriebszustände werden Regularisierungsfunktionen verwendet. Aufbauend auf den allgemeinen Informationen in Kap. 3.5 wird nachfolgend eine Auswahl an möglichen

Funktionen vorgestellt und deren praktische Anwendung diskutiert. Fokus der Untersuchungen sind dabei die Auswirkungen der Glättungsfunktionen auf das physikalische Verhalten des Kolonnenmodells.

Als Regularisierungsfunktionen werden alle Funktionen bezeichnet, mit denen der Parameter λ zwischen Null und Eins variiert werden kann. Dies führt dazu, dass ein Funktionsverlauf gemäß

$$f(x) = (1 - \lambda) \cdot f(x)_{x < x'} + \lambda \cdot f(x)_{x > x'} \quad (6.3)$$

abschnittsweise definiert werden kann und in einem bestimmten Bereich ineinander überblendet wird. Die einfachste Funktion, mit welcher der Parameter λ bestimmt werden kann, ist eine Geradengleichung. Als Beispiel zur Visualisierung der Eigenschaften von Regularisierungsfunktionen soll die Flüssigdicthe von Luft bei 1,0 bar am Siedepunkt auf die Gasdicthe am Taupunkt überblendet werden. Schaltvariable der Regularisierung ist der generalisierte Dampfanteil, der mit Gl. 6.2 eingeführt wurde. Die Überblendung erfolgt bei einem Anteil von $vf_{\text{gen}} = 1$ und einer Intervallbreite von $\varepsilon = 0,01$.

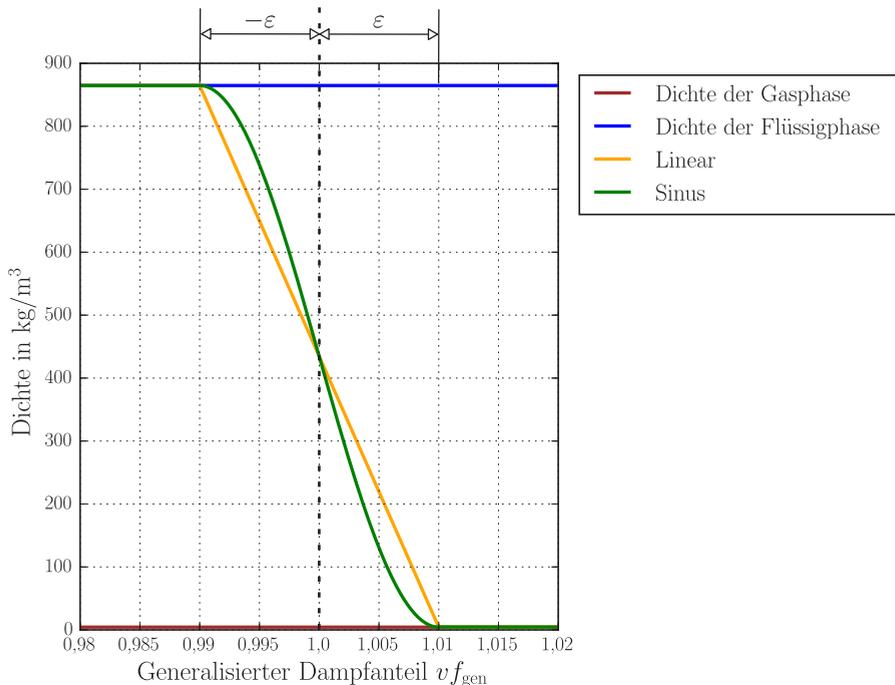


Abbildung 6.1: Beispielhafte Regularisierungen für die Überblendung der Flüssigdicthe auf die Gasdicthe am Phasenwechselfunkt ($vf_{\text{gen}} = 1$)

Wie aus Abb. 6.1 deutlich wird, führt die lineare Überblendung zu zwei Knickstellen bei $vf_{\text{gen}} = 0,99$ und $vf_{\text{gen}} = 1,01$. Diese Knicke können bei einer dynamischen

Prozesssimulation zu den in Kap. 3.5 genannten Problemen führen und sollten daher vermieden werden. Möglich ist die Vermeidung von Knickstellen unter anderem durch die Verwendung einer Sinusperiode als Regularisierungsfunktion. Über die Gleichung

$$\lambda = 0,5 + 0,5 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{x}{\varepsilon}\right) \quad (6.4)$$

für $-\varepsilon < x < \varepsilon$ kann der Parameter auch an den Rändern stetig differenzierbar zwischen 0 und 1 variiert werden. Die resultierende Überblendung ist in Abb. 6.1 grün dargestellt. Neben der Verwendung einer Sinusfunktion werden in der Literatur z.B. von *Cao* [126] oder von *Forner et al.* [57] Sigmoid-Funktionen wie beispielsweise der Arkustangens vorgeschlagen. In Abb. 6.2 ist die analoge Überblendung der Dichten für die Verwendung von unterschiedlichen Sigmoid-Funktionen dargestellt. Für alle Funktionen wird der gleiche Vorfaktor $K_{\text{reg}} = 200$ für die Bestimmung der Gradienten der Überblendung verwendet, was analog zu der Vorgabe einer Intervallbreite ε zu sehen ist.

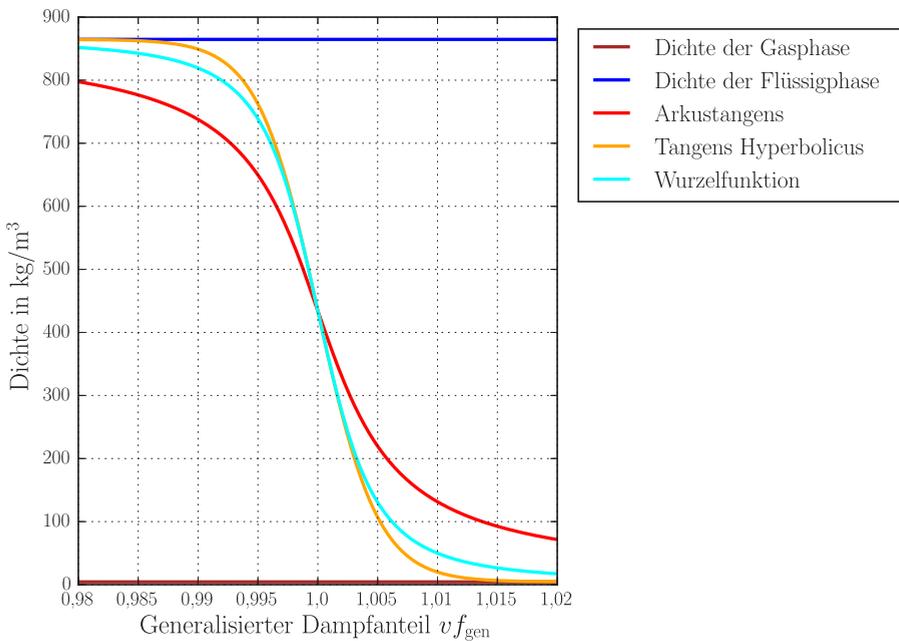


Abbildung 6.2: Verwendung von Sigmoid-Funktionen für die Überblendung der Flüssigdichte auf die Gasdichte

Die Abkürzungen beziehen sich auf folgende Regularisierungsfunktionen

- Arkustangens: $\lambda = 0,5 \cdot \left(\frac{2}{\pi} \cdot \arctan(K_{\text{reg}} \cdot x)\right)$
- Tangens Hyperbolicus: $\lambda = 0,5 \cdot (1 + \tanh(K_{\text{reg}} \cdot x))$

- Wurzelfunktion: $\lambda = 0,5 + 0,5 \cdot \left(\frac{K_{\text{reg}} \cdot x}{\sqrt{1 + (K_{\text{reg}} \cdot x)^2}} \right)$

Aus Abb. 6.2 wird deutlich, dass alle drei Überblendungsfunktionen zu ähnlichen Verläufen, wie bei der Verwendung einer Sinusperiode führen. Lediglich der größte Gradient des Funktionsverlaufs nimmt von der Tangens Hyperbolicus über die Wurzelfunktion zum Arkustangens hin ab.

Da aber der Gradient jeder Funktion durch die Adaption des Vorfaktors K_{reg} angepasst werden kann, verhalten sich alle Funktionen gleichwertig. Bei der Verwendung von Sigmoid-Funktionen haben sich die folgenden Punkte als nachteilig herausgestellt:

- Der Vorfaktor K_{reg} stellt einen Parameter dar, der abhängig vom gewünschten Regularisierungsintervall indirekt bestimmt werden muss. Diese indirekte Bestimmung ist bei einer Vielzahl an Regularisierungsfunktionen sehr zeitaufwändig und fehleranfällig.
- Die sehr flache Annäherung der Funktionswerte an die Grenzwerte Null und Eins führt zu einer Mischberechnung für den gesamten Modellbereich. Diese kleinen Fehler sind in vielen Fällen tolerierbar, können aber bei hohen Reinheiten zu Abweichungen der Konzentrationen zwischen einem konventionellen und dem geglätteten Modell führen.

Aus den genannten Gründen werden Sinus-Funktionen für alle Überblendungen von Funktionsverläufen verwendet. Ausschlaggebend sind die direkte Vorgabe der Regularisierungsbreite und die komplette Überblendung von Bestimmungsgleichungen außerhalb des Regularisierungsintervalls.

Eine weitere Besonderheit bei der Überblendung mit Regularisierungsfunktionen tritt bei sich im Regularisierungsintervall schneidenden Funktionen auf, wie z.B. die Überblendung eines konstanten Werts auf die Funktion $f(vf_{\text{gen}}) = vf_{\text{gen}}$. Das Regularisierungsintervall und der Schaltpunkt sind analog zu den zuvor genannten Studien gewählt. In Abb. 6.3 ist für diesen Fall das Ergebnis der Glättung über eine Sinus-Funktion in grün dargestellt. Durch die symmetrische Überblendung wird jeweils der gewichtete Anteil der beiden Funktionsverläufe berechnet, sodass sich im Regularisierungsintervall von $0,99 < vf_{\text{gen}} < 1,01$ immer Zwischenwerte der beiden Funktionen einstellen. Dies führt sowohl links als auch rechts vom Schaltpunkt zu einem Überschwingen des geglätteten Funktionsverlaufs.

Ist ein solches Verhalten aus physikalischen Gründen nicht tolerierbar, so kann die Regularisierung über eine Phasenverschiebung der Sinusperiode um $\frac{\pi}{2}$ angepasst werden. Gemäß

$$\lambda = 0,5 + 0,5 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{x}{\varepsilon} + \frac{\pi}{2}\right) \quad (6.5)$$

kann die Glättung auf den negativen Bereich des Regularisierungsintervalls für $-2 \cdot \varepsilon < x < 0$ verschoben werden was in Abb. 6.3 mit „Phasenverschiebung“ bezeichnet ist. Mit diesem Regularisierungsansatz ergeben sich keine Funktionswerte, die größer als der konstante Wert sind. Physikalisch hat dies z.B. eine Relevanz bei der Glättung von Konzentrationsverläufen für den ein- bzw. zweiphasigen Betrieb. Durch die

Extrapolation der Stofftrennung über das Zweiphasengebiet hinaus würde eine komplett symmetrische Glättung zu einer überschwingenden Konzentration des Leicht sieders in der Gasphase führen, bevor dieser den Wert der einphasigen Strömung annimmt. Mit der phasenverschobenen Glättungsfunktion kann dieses unphysikalische Verhalten verhindert werden.

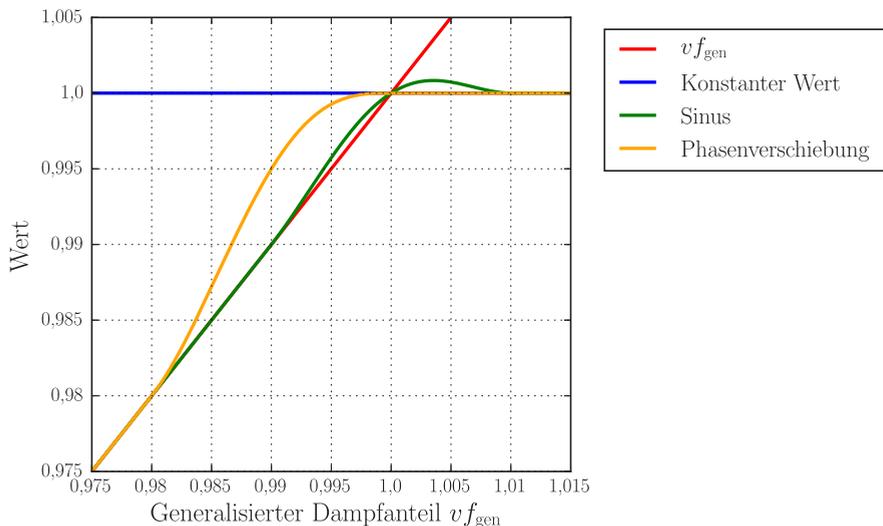


Abbildung 6.3: Überblendung von zwei sich schneidenden Funktionsverläufen

6.2 Stabilisierung der Gleichgewichtsstufe

Zur Stabilisierung der Gleichgewichtsstufe werden die Phasentrennung, das Abfließen der Flüssigkeit und die Verwendung der Auslegungskorrelationen für die unterschiedlichen Betriebsbereiche angepasst. Nachfolgend werden die Funktionsverläufe für die geglätteten Prozessgrößen gezeigt sowie auf Besonderheiten der Glättungen eingegangen. Für alle Abbildungen wurde eine einzelne Gleichgewichtsstufe mit der Packung Mellapak[®] 750YL untersucht, die genauen Packungsspezifikationen sind im Anhang A aufgelistet. Es wird ein 20 cm hoher Ausschnitt einer Kolonne mit 1,7 m Durchmesser verwendet, der zuerst ruhend mit Luft bei 1,01 bar und 300 K initialisiert wird. Durch das Anlegen einer Druckdifferenz von 1,4 mbar und der Abkühlung der Zusp eiseluft auf 100 K wird die Gleichgewichtsstufe zuerst konstant mit $320 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ durchströmt. Anschließend erfolgt die Abfuhr eines Wärmestroms von 500 kW mit einer linearen Erhöhung von Null innerhalb von 5 s aus dem Bilanzelement und der Fluidinhalt wird zweiphasig. Ab diesem Zeitpunkt setzt die Rektifikationswirkung ein und die nachfolgend diskutierten Glättungsfunktionen werden aktiv.

Entscheidend für das Modellverhalten ist die Wahl der Regularisierungsintervalle.

Falls nicht abweichend angegeben, sind diese nach den beiden folgenden Heuristiken gewählt:

- Bestimmung von physikalisch sinnvollen Funktionsverläufen über die Wahl der Regularisierungsfunktion
- Wahl einer möglichst engen Intervallbreite (limitiert über numerische Stabilität)

Um den Wechsel der Strömungsrichtung stetig differenzierbar zu gestalten, wird für den Nullzustand der Strömung ein arithmetischer Mittelwert aus den spezifischen Größen des Behälterinhalts stromaufwärts und stromabwärts gebildet. Alle Prozessströme werden innerhalb des Intervalls $|\dot{N}| < 1 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ symmetrisch mit einer Sinusfunktion regularisiert. So treten z.B. keine Sprünge in einem Konzentrationsverlauf bei Strömungsumkehr auf. Physikalisch begründet ist dieser Ansatz durch lokale Mischungseffekte. Sprünge in einer ungeglätteten Modellierung resultieren immer aus der Annahme eines ideal durchmischten Fluidinhalts in einem Bilanzelement.

Phasentrennung für die Gasphase Die Phasentrennung anhand der Isofugazitätsbedingung aus Kap. 4.2.4 wird immer unabhängig vom aktuellen Zustand des Bruttoinhalts im Bilanzelement berechnet. Auch im überhitzten Zustand werden virtuelle Zusammensetzungen aus extrapolierten Fugazitätskoeffizienten bestimmt, die keine physikalische Bedeutung haben. Daher muss die Zusammensetzung der abströmenden Gasphase im einphasigen Fall von den Gleichgewichtskonzentrationen auf die Konzentration der Volumenphase überblendet werden. Diese Konzentrationsverläufe sind beispielhaft in Abb. 6.4 für den Stickstoff in der Gasphase am Phasenwechsellpunkt dargestellt.

Eine rein gasförmiger Bruttoinhalt liegt bei einem generalisierten Dampfanteil $vf_{\text{gen}} > 1$ vor. Für diesen Bereich ist die Konzentration des abströmenden Gases gleich der Konzentration des Bruttoinhalts, weshalb der regularisierte Verlauf deckungsgleich ist. Im Zweiphasengebiet wird die Konzentrationsverschiebung anhand der Isofugazitätsbedingung berechnet, die mit „ y_{N_2} , Fugazität“ bezeichnet ist. Über eine phasenverschobene Regularisierungsfunktion wird der geglättete Konzentrationsverlauf „ y_{N_2} , Regularisiert“ mit einer Intervallbreite von $\varepsilon = 0,01$ überblendet. Die phasenverschobene Regularisierung kommt an dieser Stelle zum Einsatz, um eine unphysikalische Abreicherung des Stickstoffs für $vf_{\text{gen}} > 1$ zu verhindern.

Sobald die abfließende Gasströmung mit Leichtsieder angereichert wird, sinkt die Stickstoffkonzentration der Volumenphase. Der stationäre Endwert stellt sich anschließend zwischen dem Wert der im Gleichgewicht stehenden Gas- und Flüssigphase ein. Über dieses Regularisierungsintervall kann ebenfalls eine Degradierung des Phasengleichgewichts für starken Unterlastbetrieb approximiert werden. Über die Definition des Murphree-Wirkungsgrads in Kap. 4.2.1 kann das Erreichen des Gleichgewichtszustands unterdrückt werden. Je nach verwendeter Packung kann so das Unterlastverhalten für den spezifischen Einsatzbereich angepasst werden.

Nicht dargestellt, aber mit dem analogen Vorgehen geglättet, sind die Konzentrationsverläufe aller weiteren Komponenten in der Gasphase sowie der Verlauf der spezifischen Enthalpie für den abfließenden Gasstrom.

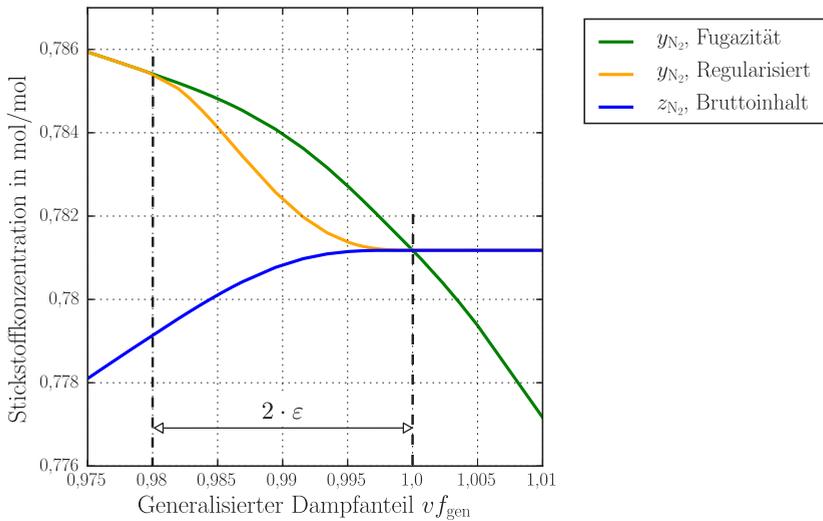


Abbildung 6.4: Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Gasphase am Phasenwechselfunkt ($v_{f_{\text{gen}}} = 1$)

Stabilisierung der Eigenschaften der Flüssigphase Für die Bestimmung der Zusammensetzung der aus einer Gleichgewichtsstufe abfließenden Flüssigkeit ist ebenfalls eine Fallunterscheidung zwischen trockener und aktiver Packung zu treffen. Aufgrund von hohen Gradienten bei einer Überblendung des unstetigen Verlaufs der Stoffdaten von der Gas- auf die Flüssigphase ist eine Glättung an dieser Stelle nicht zielführend. Deutlich wird dies in Abb. 6.5 für den Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Flüssigphase. Durch den Sprung in der Stickstoffkonzentration zwischen dem ein- und zweiphasigen Bereich weist der geglättete Verlauf einen hohen Gradienten auf. Dies führt bei enger Wahl des Regularisierungsintervalls zu numerischen Stabilitätsproblemen der verwendeten Prädiktor-Korrektor-Methode. Bei zu breiter Vorgabe des Regularisierungsintervalls hingegen konnte beobachtet werden, dass auch stationäre Lösungen innerhalb des Regularisierungsintervalls gefunden werden, die unphysikalisch sind. Es kommt hier zu keinem kompletten Schalten von der einphasigen auf die zweiphasige Berechnungsmethode, sondern zu einer Mischlösung. Als Alternative wird die Phasentrennung der abfließenden Flüssigkeit nicht regularisiert, sondern die folgende Implementierungsstrategie verfolgt: Aufgrund der Verwendung von zwei getrennten, druckgetriebenen Stromvektoren \vec{S}_p für die Gas- und Flüssigphase kann der einphasige Betriebsmodus hinreichend über die Gasphase beschrieben werden. Für diesen Strömungsweg ist es wichtig, dass auch eine Strömungsumkehr sinnvoll rechenbar ist. Mögliche Szenarien für eine solche Umkehr sind z.B. Störungen im Betrieb durch Fehlbedienung der Anlage.

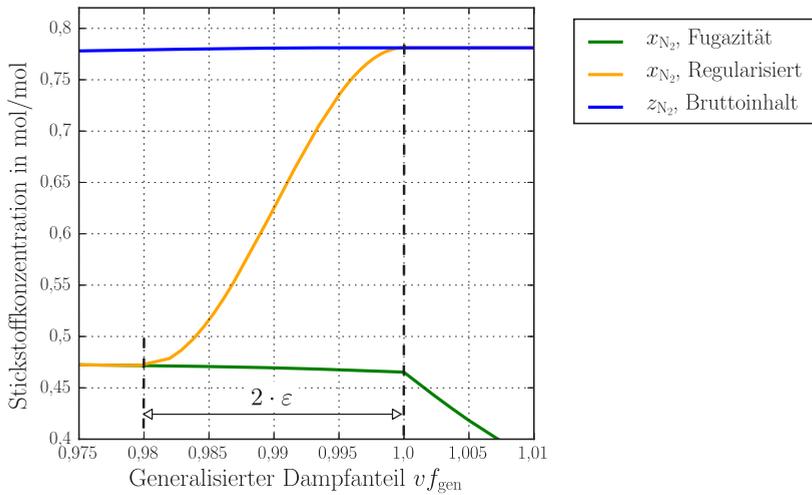


Abbildung 6.5: Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Flüssigphase am Phasenwechselfunkt ($v_{f_{gen}} = 1$)

Die Flüssigphase hingegen ist durch die hohe Dichte hauptsächlich schwerkraftgetrieben. Eine Strömungsumkehr ist zwar beim Fluten einer Rektifikationskolonne theoretisch denkbar, stellt aber einen Betriebsfall dar, der in einer Luftzerlegungsanlage nicht regulär angefahren wird. Daher werden sowohl die Konzentrationen als auch die spezifische Enthalpie immer über die Gleichgewichtsberechnung bestimmt. Um für den einphasigen Fall ein physikalisches Betriebsverhalten zu erhalten, wird der Leitwert C_L des Druckverlustelements der Flüssigphase auf Null gesetzt. Erst bei Erreichen des Kräftegleichgewichts des Flüssigkeitsfilms zwischen Gewicht-, Reibungs- und Druckkraft nach Gl. 4.20 wird dieser Wert auf $C_L \neq 0$ gesetzt. Die detaillierten Berechnungsgleichungen zur Bestimmung der wirkenden Kräfte, anhand derer die Schaltbedingung abgeleitet wird, sind in Kap. 4.2.3 zu finden.

Plottet man den Verlauf der Kräfte für den Betriebsbereich einer Gleichgewichtsstufe, so ergeben sich die in Abb. 6.6 gezeigten Kräfte auf einen Flüssigkeitsfilm. Zur Charakterisierung des Zustands der Volumenphase wird der generalisierte Dampfanteil verwendet. Evident ist, dass die Gewichtskraft bei ansteigendem Flüssigkeitsinhalt eine immer größere Rolle spielt und daher einen wesentlichen Einfluss auf die Hydrodynamik hat. Die Druckkraft ist hingegen immer um die Größenordnung einer Zehnerpotenz kleiner als die Gewichtskraft und daher ein untergeordneter Effekt. Am unteren Bildrand in Abb. 6.6 ist die Reibungskraft an der Filmoberfläche zu sehen, die mit einer kleineren Proportionalität wächst als die beiden anderen Kräfte.

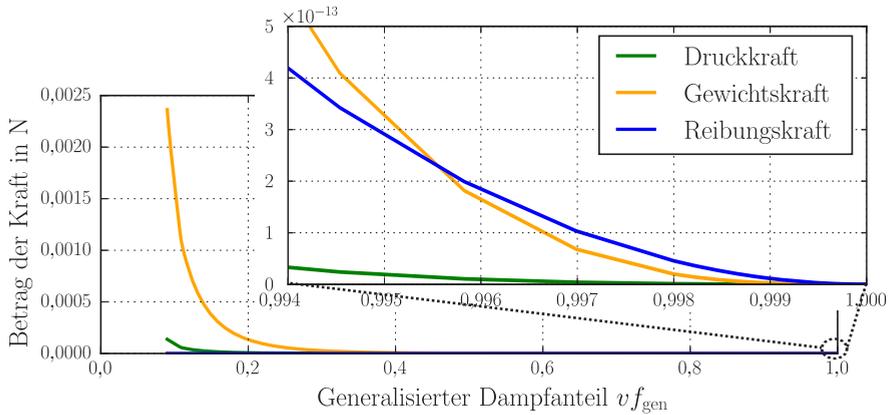


Abbildung 6.6: Verlauf der angreifenden Kräfte am Flüssigkeitsfilm für den gesamten Betriebsbereich mit vergrößertem Ausschnitt bei der Entstehung von Flüssigkeit

Um die Größenordnung der einzelnen Kraftvektoren für das Aufstauen der Flüssigkeit in einem Bilanzelement zu verstehen, sind die Beträge im vergrößerten Ausschnitt in Abb. 6.6 gezeigt. Erst bei dieser Auflösung wird deutlich, dass die Reibungskraft die dominante Kraft bei der ersten Flüssigkeitsausbildung ist. Durch die vergleichsweise hohen Kräfte zwischen der strömenden Gasphase und der kleinen Gewichtskraft zu Beginn der Flüssigkeitsbildung ergibt sich eine resultierende Kraft, die in Richtung der Gasströmung wirkt. So kann die Flüssigkeit nicht aus dem Bilanzelement abfließen und beginnt sich dort zu sammeln. Erst mit fortschreitender Kondensation und der Ansammlung von Flüssigkeit wird die Gewichtskraft stärker, bis sie die beiden anderen Kräfte überwiegt.

Genau dieses Kräftegleichgewicht wird als Schaltkriterium für die Erhöhung des Leitwerts C_L genutzt und führt so zu einer belastungsabhängigen Verzögerung zwischen Eintritts- und Austrittszeitpunkt der Flüssigkeit. Im gezeigten Beispiel beginnt die Flüssigkeitsströmung etwa ab einem generalisierten Dampfanteil von $v_{f_{gen}} < 0,995$ zu fließen.

Die Auswirkungen einer solchen Modellierung auf die Flüssigkeitsströmung sind beispielhaft in Abb. 6.7 dargestellt. Zu sehen ist die abfließende Flüssigkeitsmenge einer einzelnen Gleichgewichtsstufe aufgetragen über dem aktuellen Flüssigkeitsinhalt. Dieser Bereich ist für einen Flüssigkeitsinhalt $V_L < 0,12\%$ in Abb. 6.7 zu finden. In diesem Betriebsbereich sammelt sich Flüssigkeit in der Gleichgewichtsstufe, es fließt aber noch keine Menge in das nächste Bilanzelement ab.

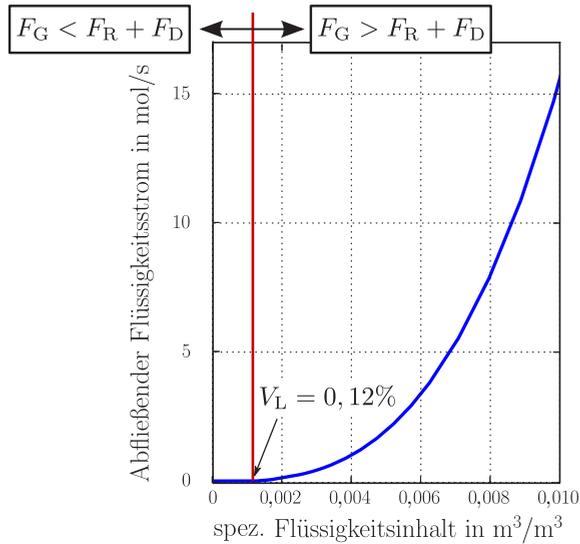


Abbildung 6.7: Darstellung der abfließenden Flüssigkeitsmenge in Abhängigkeit des Flüssigkeitsinhalts einer Gleichgewichtstufe

Zur Verdeutlichung der auftretenden Strömungsformen bis zum Abfließen der Flüssigkeit sind diese in Abb. 6.8 schematisch skizziert. Gezeigt ist ein Strömungskanal einer theoretischen Gleichgewichtsstufe mit Gasströmung (gestrichelter Pfeil) und Flüssigkeitsströmung (durchgezogener Pfeil).

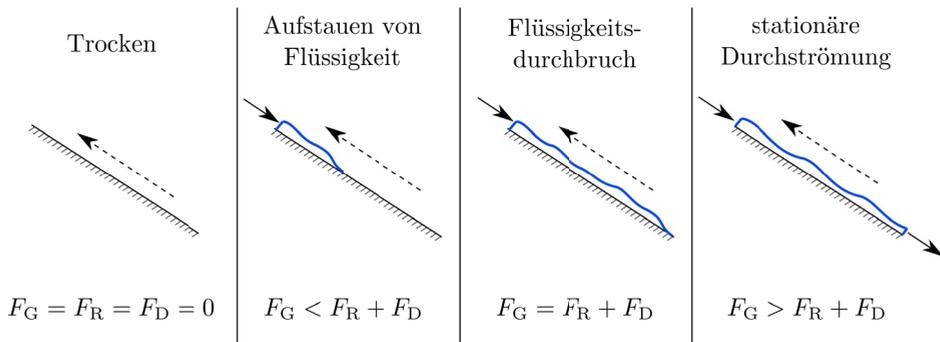


Abbildung 6.8: Darstellung der vier möglichen Strömungszustände in einer Packung: ganz links: reine Gasströmung, Mitte links: Flüssigkeitsansammlung Mitte rechts: Flüssigkeitsdurchbruch, ganz rechts: stationäre Strömung

Zuerst strömt eine reine Gasströmung durch die Packung und es existiert keine Flüssigkeit im Bilanzelement. Anschließend wechselt der Bruttoinhalt in das Zweiphasengebiet und es baut sich ein Film an der Oberfläche der Packung auf. Die Reibungs- und

Druckkräfte, die auf diesen Film wirken, sind in dieser Phase aber noch kleiner als die Gewichtskraft. Nach erfolgter Ansammlung von Flüssigkeit herrscht für einen Augenblick Kräftegleichgewicht ($F_G = F_R + F_D$) und der Film ruht, ehe die Flüssigkeit das darunterliegende Bilanzelement erreicht. Ab diesem Zeitpunkt wird der Leitwert der Flüssigkeit auf den berechneten Wert der Auslegungskorrelationen aus Kap. 3.4 für den Packungstyp Mellapak[®] 750YL überblendet.

Die Intervallbreite für die phasenverschobene Überblendung des Leitwerts der Flüssigphase wird anhand der Größenordnung der Kräfte in Abb. 6.6 auf $10^{-3} \cdot \delta^2$ gesetzt. Aus Gründen der Skalierung sind alle genannten Kräfte im Modell immer durch das Quadrat der Filmdicke δ geteilt.

Stabilisierung der Auslegungskorrelationen Aus den Zusammenhängen in Kap. 3.4 lassen sich für eine Belastung unterhalb des Staupunkts folgende Proportionalitäten für den Druckverlust und den Flüssigkeitsinhalt ableiten:

$$\Delta p \sim (u_V + u_L)^2 \quad (6.6)$$

$$V_L \sim u_L^{\frac{1}{3}} \quad (6.7)$$

Beide Proportionalitäten führen in Kombination mit einem gradientenbasierten Lösungsverfahren und einem kompletten Stillstand ($u \rightarrow 0$) zu folgenden Problemen:

- Für die Ableitung $\left. \frac{dV_L}{du_L} \right|_{u_L=0}$ ergibt sich eine unendliche Steigung und damit eine Singularität bei einem Anfahrvorgang aus dem trockenen Zustand.
- Ähnlich problematisch ist der Zusammenhang für die quadratische Abhängigkeit der Summe der Geschwindigkeiten vom Druckverlust. An dieser Stelle ergibt sich eine Steigung von Null, sodass der funktionale Zusammenhang der Gleichung über eine Bestimmung des Gradienten $\left. \frac{d\Delta p}{d(u_V+u_L)} \right|_{(u_V+u_L)=0} = 0$ nicht mehr vorhanden ist und eine Nullzeile in der Jakobi-Matrix entsteht.

Zur Beseitigung dieser Probleme bei der Berechnung von Gradienten für eine Nullströmung wird an dieser Stelle die Übergabe der aktuellen Belastungsparameter für die Berechnung der Auslegungskorrelationen limitiert. Dadurch kann die gewählte Auslegungskorrelation für Packungen durch eine beliebige andere Korrelation ausgetauscht werden, ohne die Modellgleichungen anpassen zu müssen. Weitere Möglichkeiten zur Beseitigung dieser numerischen Probleme sind in Kap. 6.3 näher beschrieben.

Modelltechnisch wird der aktuelle Flüssigkeitsinhalt V_L sowie der Druckverlust der Gasphase Δp_V an den Berechnungsblock der Auslegungskorrelationen übergeben. Diese berechnen passend zu der aktuellen Belastung Sollwerte für strömende Gas- und Flüssigkeitsmengen, die anschließend für die Berechnung der Widerstandsbei- bzw. Leitwerte herangezogen werden. Um die Singularitäten der Korrelationen zu umgehen, werden sowohl der Flüssigkeitsinhalt als auch der Druckverlust nach unten hin durch einen festen Wert begrenzt. Diskutiert wird im Nachfolgenden der Wert dieser konstanten Parameter.

Für die Bestimmung eines Minimalwerts $V_{L,\min}$ kann Abb. 6.7 als typischer Belastungsfall herangezogen werden. Ersichtlich ist, dass die Flüssigkeitsbelastung erst für $V_L > 0,12\%$ zu einem Abfließen der Flüssigkeit führt. Die Limitierung des Flüssigkeitsinhalts nach unten erfolgt anhand dieses Werts und wird zu $V_{L,\min} = 0,1\%$ bestimmt. Der tatsächliche Fluidinhalt wird anschließend mit einer symmetrischen Regularisierung und $\varepsilon = 10^{-4}$ auf den aktuellen Wert der Gleichgewichtsstufe überblendet. Durch diese Wahl wird das Verhalten des abfließenden Flüssigkeitsstroms immer über die Auslegungskorrelationen bestimmt. Die numerische Überblendung erfolgt in einem Bereich, in dem es laut Kräftebilanz keine abfließende Flüssigkeit gibt. Das Ergebnis dieser unteren Grenze ist als blaue Kurve in Abb. 6.9 dargestellt.

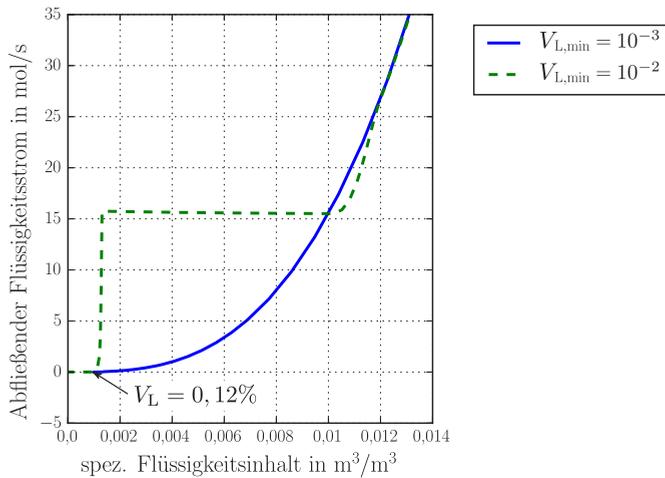


Abbildung 6.9: Vergleich der Flüssigkeitsströmung bei unterschiedlichen minimalen Flüssigkeitsinhalten $V_{L,\min}$

Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, ist in Abb. 6.9 ein Fall mit zu großem Minimalwert aufgenommen (grüne, gestrichelte Linie). Der Flüssigkeitsinhalt wird erst im Bereich $|F_G| > |F_R| + |F_D|$ auf den Wert der Auslegungskorrelationen überblendet. Möglich ist dies z.B. mit dem Minimalwert des Flüssigkeitsinhalts von $V_{L,\min} = 10^{-2}$, was in Abb. 6.9 im Vergleich zum ursprünglichen Wert mit $V_{L,\min} = 10^{-3}$ gezeigt ist. Der veränderte Wert führt nun dazu, dass die Flüssigkeit zuerst mit einem konstanten Leitwert abfließt, was einen abfließenden Flüssigkeitsstrom von ca. $16 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ zur Folge hat. Erst bei einem spezifischen Flüssigkeitsinhalt $> 1\%$ wird die zweite Überblendung für die Aktivierung der Auslegungskorrelationen aktiv. Dieser Verlauf ist insbesondere dargestellt, da genau dieser Effekt auch bei sehr kleinen Gasströmungen während des Anfahrprozesses auftreten kann. Durch die reduzierten Kräfte der Gas- auf die Flüssigphase ist ein Abfließen auch bei kleineren Flüssigkeitsmengen möglich. Auf der anderen Seite ist der untere Wert $V_{L,\min}$ von den Gradienten bei Annäherung an die Nullströmung abhängig und kann nicht beliebig verkleinert werden. Der Wert

von $V_{L,\min} = 0,001$ stellt folglich einen empirisch gefundenen Kompromiss der beiden genannten Phänomene dar und führt bei einem Großteil der getesteten Fälle zu einem physikalisch sinnvollen Verlauf.

Zusätzlich zur Flüssigphase muss auch die Singularität in den Auslegungskorrelationen bei einer Nullströmung der Gasphase umgangen werden. Es wird analog zur Flüssigkeit eine untere Schranke Δp_{\min} für die Übergabe des aktuellen Druckverlustbeiwerts vorgegeben. Unterhalb dieses Werts wird ein konstanter Druckverlust für die Berechnung des Sollwerts der Gasströmung übergeben. Dies führt zu einem linearen Zusammenhang zwischen Mengenstrom und Druckdifferenz. Der Verlauf des Gasmengenstroms im Verhältnis zum tatsächlichen Druckverlust ist für die unteren Schranken von $\Delta p_{\min} = 10^{-4}$, 10^{-5} und $10^{-6} \frac{\text{bar}}{\text{m}}$ in Abb. 6.10 dargestellt.

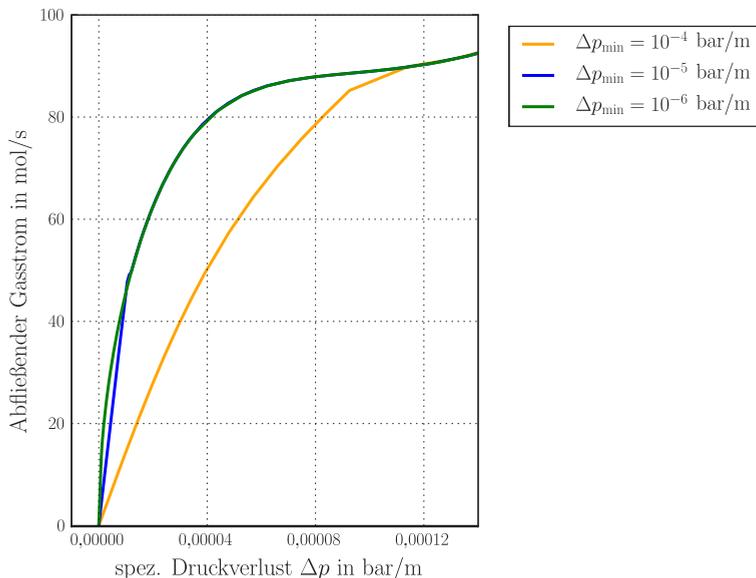


Abbildung 6.10: Darstellung des Strömungsbeginns einer einphasigen Gasphase bei unterschiedlichem minimalem Druckverlust Δp_{\min}

Die Überblendung des linearen auf den tatsächlichen Verlauf der Auslegungskorrelationen erfolgt für alle drei Fälle symmetrisch mit einer Intervallbreite, die einem Zehntel der unteren Schranke entspricht. Der Staupunkt des gezeigten Fallbeispiels liegt je nach Flüssigkeitsbelastung in etwa bei $800 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$, sodass der Ausschnitt der Abbildung in etwa dem Betriebsbereich von $< 10\%$ im Bezug zum Staupunkt entspricht. Deutlich wird, dass eine untere Schranke von $\Delta p_{\min} = 10^{-4} \frac{\text{bar}}{\text{m}}$ noch zu signifikanten Abweichungen des Verlaufs durch die Linearisierung führt. Diese Abweichung verringert sich im Vergleich zu den beiden kleineren Werten und führt für $\Delta p_{\min} = 10^{-5} \frac{\text{bar}}{\text{m}}$ noch zu einer Beeinflussung der Gasströmung im Belastungsbereich $< 5\%$. Da auch eine

Simulation für $\Delta p_{\min} = 10^{-6} \frac{\text{bar}}{\text{m}}$ keine Stabilitätsprobleme hervorruft, wird dieser Wert für eine möglichst geringe Abweichung von den Auslegungskorrelationen gewählt. Bei einer Strömungsumkehr der Gasphase bewegt sich diese von oben nach unten durch die Packung. Da für diesen Fall keine Messdaten verfügbar sind, werden ebenfalls die vorgestellten Auslegungskorrelationen ab einem Druckverlust von $|\Delta p| > \Delta p_{\min}$ verwendet.

Generell ist der Einfluss dieser unteren Schranke aber deutlich geringer als die der Flüssigphase. Grund hierfür ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gasdynamik im Vergleich zur Hydrodynamik. Ausgleichseffekte in der Gasströmung laufen generell schneller ab, sodass sich das Modell insgesamt kürzer im linearisierten Betriebsbereich der Gasphase befindet. Dies wird anhand der Verzögerungszeiten für die Gasdynamik in Kap. 7 deutlich.

Ein zusätzliches Problem durch die beschriebene Verwendung der Auslegungskorrelationen tritt bei der Simulation des Abschaltvorgangs auf. Hierfür ist in Abb. 6.11 eine beispielhafte An- und Abfahrtrajektorie in rot dargestellt.

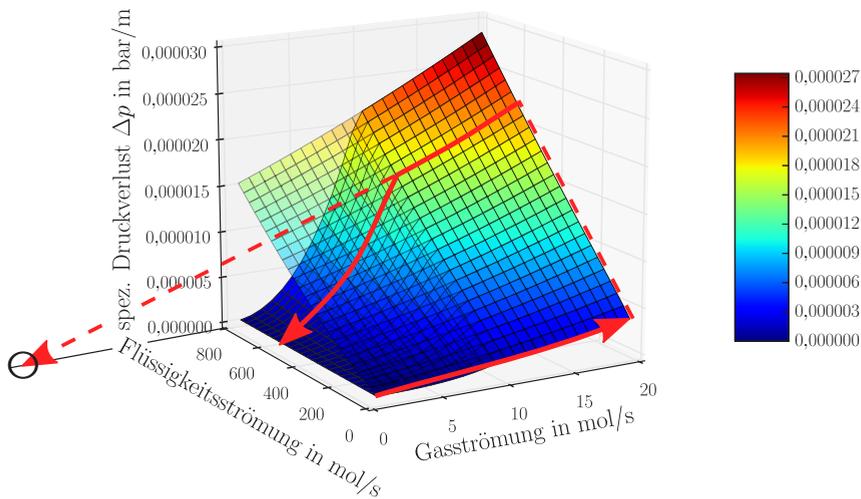


Abbildung 6.11: Detailausschnitt des Druckverlusts bei kleinen Gas- und großen Flüssigströmungen

Die Grafik wurde mit den in Kap. 4.2.4 genannten Spezifikationen der Packung erzeugt. Bei einem Anfahrvorgang wird die Kolonne zuerst einphasig mit Luft durchströmt, was durch den vorderen Pfeil bei $\dot{N}_L = 0$ verdeutlicht ist. Aufgrund des Ausschnitts ist der anschließende Wechsel ins Zweiphasengebiet und das Einsetzen der Benetzung der Packung nicht in Abb. 6.11 zu sehen.

Bei einem Abschaltvorgang bricht zuerst die Gasströmung zusammen, während die Flüssigkeit langsam von oben nach unten abläuft. Dieser Vorgang hat folgendes Stabilitätsproblem bei der Bestimmung der Widerstandsbeiwerte zur Folge: Gemäß der

unangepassten Korrelation ergibt sich ein positiver Druckverlust der Packung bei reiner Flüssigkeitsströmung (opaker Verlauf). Der aktuelle Druckverlust der Gleichgewichtsstufe nähert sich aber durch Zusammenbrechen der Gasströmung dem Wert Null an, weshalb das Gleichungssystem nur noch für einen negativen Sollwert der Gasströmung gelöst werden kann. Die gleichungsbasierte Formulierung führt bei unbeschränkter Verwendung der Korrelationen zu einer Extrapolation für Werte der Gasströmung mit $\dot{N}_V < 0$, die beispielhaft als schwarzer Kreis in Abb. 6.11 eingezeichnet ist.

Dieser Vorzeichenwechsel des Sollwerts der Gasströmung führt nun zu einer Singularität in der Bestimmungsgleichung für den Widerstandsbeiwert R_V . Um diese Singularität zu umgehen, werden die Druckverlustkorrelationen für eine Gasströmung $\dot{N}_V < 10 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ ungeachtet der Flüssigkeitsbelastung stetig differenzierbar auf Null überblendet. Der so angepasste Verlauf ist in Abb. 6.11 über die untere Fläche und den roten Pfeil einer möglichen Abfahrtrajektorie repräsentiert. Für den korrigierten Verlauf ergeben sich keine negativen Sollwerte für die Gasströmung und die zuvor vorgestellte Regularisierung über einen minimalen Druckverlust Δp_{\min} verhindert die Singularität in den Auslegungskorrelationen in allen Betriebsszenarien.

6.3 Beschreibung der regularisierten Funktionsverläufe für Kolonneneinbauten

Um den Anfahrvorgang für das gesamte Rektifikationssystem einer Luftzerlegungsanlage simulieren zu können, sind weitere Stabilisierungsmaßnahmen für alle Kolonneneinbauten notwendig. Diese werden im Folgenden vorgestellt.

Verteiler Das in Kap. 5.1 beschriebene Verteilermodell muss sowohl für den trockenen als auch für den Betrieb mit Flüssigkeitsstand rechenbar sein. Im Vergleich zur Gleichgewichtsstufe wird die Bilanzierung der Gas- und Flüssigphase getrennt vorgenommen. Dadurch verschwindet der Flüssigkeitsinhalt für den einphasigen Fall und der Füllstand H im Verteiler ist gleich Null.

Aus numerischer Sicht problematisch ist die adaptierte Ausflussbeziehung nach Toricelli in Gl. 5.8 mit der Steigung der Wurzelfunktion für $H \rightarrow 0$. Die unendliche Steigung für den Funktionswert Null führt zu einer Singularität in der Jakobi-Matrix und der gradientenbasierte Löser versagt. Abhilfe hierfür kann durch Quadrieren von Gl. 5.8 und Ersetzen des Quadrats der Flüssigkeitsgeschwindigkeit über

$$u_3^2 = u_3 \cdot (u_3 + B_1 \cdot e^{-B_2 \cdot |u_3|}) \quad (6.8)$$

geschaffen werden. Mit der Wahl des Parameters B_1 wird die Steigung $\left. \frac{du}{dH} \right|_{H=0}$ so bestimmt, dass das Lösungsverfahren konvergiert. Die Abweichung zum ursprünglichen Funktionsverlauf kann über die Wahl des Parameters B_2 eingestellt werden. Je größer dieser Wert ist, desto kleiner ist die absolute Abweichung.

In Abb. 6.12 ist der stabilisierte und der ursprüngliche Verlauf der Ausflussbeziehung nach Toricelli gezeigt. Gut zu sehen ist die manipulierte Anfangssteigung des stabilisierten Verlaufs für $H \rightarrow 0$. Für die Erzeugung des Diagramms wurde ein Verteiler in einer Kolonne mit 2,5 m Durchmesser und folgenden Auslegungsgrößen verwendet:

- $H_1 = H_2 = H_3 = 0,3 \text{ m}$
- $A_1 = 0,5 \cdot A_K$, $A_2 = 0,25 \cdot A_K$, $A_3 = 0,1 \cdot A_K$
- $A_{\text{Loch}} = 0,5 \% \cdot A_K$

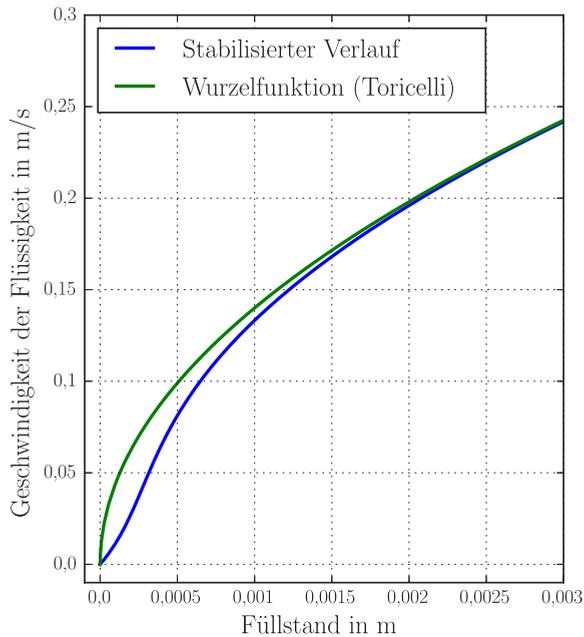


Abbildung 6.12: Darstellung des stabilisierten und des ursprünglichen Verlaufs der Ausflussgeschwindigkeit nach Toricelli

Über Sensitivitätsstudien wurden die Regularisierungsparameter zu $B_1 = 0,2$ und $B_2 = 20$ ermittelt. Mit diesen Werten ergibt sich eine moderate Anfangssteigung und die Abweichung zum ursprünglichen Verlauf ist ab einem Füllstand von 2 mm im Verteiler kleiner als 1%. Im Normalbetrieb hat ein Verteiler einen Flüssigkeitsstand von etwa 10 cm.

Die genannten Werte stellen lediglich eine mögliche Vorgabe der Regularisierungsparameter dar. Durch geringe Verschiebung dieser Parameter ändert sich das Gesamtergebnis einer Kolonnensimulation nur minimal, weshalb kein eindeutig definierbarer Wert der

Regularisierungsparameter angegeben werden kann. Es muss immer ein Kompromiss zwischen Rechenzeit, Genauigkeitsanforderungen und realitätsnaher Modellierung gefunden werden. Diese weichen Kriterien sind mit den angegebenen Parametern zufriedenstellend erfüllt.

Analog zur Gleichgewichtsstufe wird der Leitwert der Flüssigkeitsströmung von Null auf den in Kap. 5.1 beschriebenen Wert überblendet. Es wird eine phasenverschobene Sinusfunktion mit einem Regularisierungsintervall von $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-4}$ verwendet, um ein Abfließen der Flüssigkeit mit dem Schaltkriterium $p_{\text{hyd}} = \rho_L \cdot g \cdot H > \Delta p_V$ zu simulieren. Je nach Gegendruck durch die Gasströmung ergibt sich ein kurzes Aufstauen der Flüssigkeit, bevor diese zu fließen beginnt.

Eine weitere Singularität in der Bestimmungsgleichung des Widerstandsbeiwerts der Flüssigphase mit $R_L = u_3$ tritt auf, wenn kein Füllstand im Verteiler vorliegt. Ein Widerstandsbeiwert von Null würde bei jeder beliebigen Druckdifferenz zu einer Strömung führen, weshalb dieser Wert nach unten begrenzt wird. Über den Ansatz

$$R = u_3 + B_3 \cdot e^{-B_4 \cdot |u_3|} \quad (6.9)$$

wird durch den Parameter B_3 eine untere Schranke für den Widerstandsbeiwert angegeben. Über den Parameter B_4 wird gesteuert, wie schnell der additive Term im Bereich $u_3 > 0$ verschwindet. Die getroffenen Aussagen für die Bestimmung der Regularisierungsparameter der Ausflussbeziehung gelten auch an dieser Stelle, sodass kein hartes Kriterium für die Bestimmung angegeben werden kann. Derzeit Verwendung finden die folgenden Werte $B_3 = 0,1$ und $B_4 = 20$.

Bedingt durch die Einbindung des internen Stoffwertberechnungsprogramm GMPS[®] muss immer ein definierter Stromvektor für Stoffdatenberechnungen vorliegen. Bei einer warmen Gasströmung verschwindet die Flüssigphase jedoch komplett, sodass eine konventionelle Stromtypdefinition, wie sie in Kap. 3.2 vorgestellt wurde, an dieser Stelle nicht möglich ist. Umgangen wird dieses Problem durch eine angepasste Definition des Stromdatentyps für den Fluidinhalt der Flüssigphase. Über den Ansatz

$$\vec{S} = [\sum N_i, x_{i=1}, \dots, x_{i=n_c}, p, h] \quad (6.10)$$

wird die Flussinformation des Gesamtstoffstroms $\sum N_i$ getrennt von den Konzentrationen x_i und der spezifischen Enthalpie h gespeichert. Bei verschwindender Flüssigphase kann so die Zusammensetzung sowie die spezifische Enthalpie als Information erhalten bleiben. Mit diesen Zustandsgrößen können alle notwendigen Stoffdatenberechnungen durchgeführt werden.

Um die spezifischen Größen für eine nicht vorhandene Flüssigphase zu definieren, wird ein flüssiger Referenzzustand verwendet. Innerhalb einer Ansammlung von 0,15 mm Flüssigkeitsstand wird der Strom zur Berechnung der Stoffdatenaufrufe von einem Referenzzustand auf die bilanzierten Werte der Zu- und Abströmungen symmetrisch überblendet. Als Referenzzustand wird flüssige Luft mit 1 bar am Siedepunkt verwendet. Die Steifigkeit der Überblendung hängt folglich von der Änderungsgeschwindigkeit des

Füllstands und dem Unterschied des bilanzierten Flüssigkeitsinhalts zum Referenzzustand ab. Der angegebene Wert von 0,15 mm stellt hier eine untere Schranke dar, für welche alle getesteten Szenarien dynamisch gelöst werden konnten.

Die Modelle für den Sumpfbehälter und den Kondensator/Verdampfer verwenden die gleichen Regularisierungsfunktionen und -intervalle wie die Gleichgewichtsstufe. Die einzige Ausnahme ist der Zeitpunkt für das Abfließen der Flüssigkeit aus dem Kondensator. Hier wird der Leitwert der Flüssigkeitsströmung über den generalisierten Dampfanteil berechnet. Sobald Flüssigkeit an der Oberfläche kondensiert und ein Film entsteht, wird der Leitwert mit einem Regularisierungsintervall von $\varepsilon = 0,03$ von Null auf den Wert aus Gl. 5.33 symmetrisch überblendet.

Die gewählten Glättungsparameter der Regler sind immer fallspezifisch anzupassen und im Anhang A für die weiteren Simulationsstudien aufgeführt.

7 Simulationsergebnisse

Zur Simulation einer gesamten Kolonne werden die in Kap. 4 und 5 vorgestellten Einzelmodelle in einer übergeordneten Struktur zusammengefügt und logisch verknüpft. Für die nachfolgende Ergebnisdarstellung werden zuerst besondere Eigenschaften von Teilmodellen beschrieben, die notwendig sind, um ein Gesamtsystem zu verstehen. Im Anschluss werden die Simulationsergebnisse einer Drucksäule für einen warmen und kalten Anfahrvorgang sowie einen Anlagenstopp und einen Lastwechsel gezeigt. Im letzten Teil wird die Anfahrtrajektorie eines gekoppelten Doppelsäulensystems aus dem warmen Zustand gezeigt.

In den nachfolgenden Abschnitten wird der Begriff „Boden“ als Synonym für eine theoretische Gleichgewichtsstufe einer Packungskolonne verwendet. Weiterhin beziehen sich alle angegebenen Parameter eines Fluidstroms immer auf den aus einem Bilanzelement abfließenden Stoffstrom.

7.1 Erstvalidierung

Um die Interpretation der Simulationsergebnisse einer gesamten Rektifikationskolonne zu erleichtern, wird zunächst auf wichtige Ergebnisse der Einzelmodelle eingegangen. Dies sind der Druckverlauf einer Gleichgewichtsstufe am Phasenwechsellpunkt, das Verhalten des Verteilersystems über den Betriebsbereich sowie der Einfluss der Auslegungskorrelationen auf das Modellverhalten.

7.1.1 Druckverlauf der Gleichgewichtsstufe

Aus der isochoren Modellformulierung in Kap. 4 ergibt sich bei adiabater Betrachtung ein Drucksprung am Phasenwechsellpunkt. Dieser ist für eine einzelne Gleichgewichtsstufe exemplarisch in Abb. 7.1 dargestellt. Die genauen Randbedingungen der Simulation zur Erstellung des Diagramms sind analog zu der zuvor gezeigten Studie in Kap. 6.2. Auffällig in Abb. 7.1 ist der sprunghafte Druckanstieg beim ersten Auftreten von Flüssigkeit am Phasenwechsellpunkt $v_{f_{\text{gen}}} = 1$. Im gezeigten Beispiel erhöht sich der Druck während der Kondensation der ersten Gasmoleküle um 0,01 mbar.

Dieser sehr kleine Druckanstieg scheint auf den ersten Blick vernachlässigbar, führt aber bei der Simulation einer Stufe eines Packungsbetts zu einem ebenso sprunghaften Anstieg der Gasströmung um ca. $3 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$. Grund hierfür ist die hohe Steifigkeit des Zusammenhangs zwischen Druckverlust und Stoffströmung. Dieser Drucksprung führt bei allen nachfolgend gezeigten Simulationsergebnissen zu einer Schwankung in der Gasströmung bei einem Phasenwechsel einer Gleichgewichtsstufe. Jeder dieser Phasenwechsel hat bei der gewählten dynamischen Schrittweitensteuerung eine Verkleinerung der Zeitintervalle und lange Rechenzeiten zu Folge, da steile Gradienten auftreten.

Zur Visualisierung der sich ergebenden zeitlichen Diskretisierung ist jeder berechnete Zeitschritt als Kreis in Abb. 7.1 gezeigt.

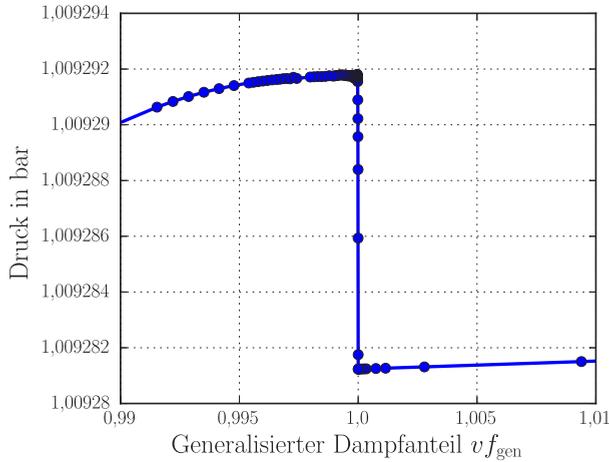


Abbildung 7.1: Druckverlauf im Bilanzelement beim Wechsel des Phasenzustands

Für den Drucksprung bei der Kondensation von Flüssigkeit in einer isochoren Gleichgewichtsstufe sind zwei gegenläufige Effekte zu berücksichtigen. Für jeden Zeitschritt muss der Bruttoinhalt des Bilanzvolumens genau das zur Verfügung stehende Behältervolumen einnehmen. Kommt es zur Kondensation, z. B. durch Flüssigkeitsaufnahme oder Wärmeabfuhr, so reduziert sich der Druck durch den hohen Dichteunterschied. Dieser Verlauf ist in Abb. 7.2 als grüne Linie eingezeichnet. Der in Abb. 7.2 dargestellte Dampfanteil der Volumenphase ist als Maß für die Anzahl der kondensierten Gasmoleküle zu interpretieren. Diesem Effekt gegenüber steht die frei werdende Phasenwechselenergie, auch Kondensationswärme genannt. Wechselt ein Molekül seinen Aggregatzustand, so wird diese Energie frei und muss vom gasförmig verbleibenden Fluidinhalt aufgenommen werden. Als Konsequenz ergibt sich eine Druckerhöhung, die quantitativ in Abb. 7.2 als gestrichelte Linie dargestellt ist. Zu sehen ist, dass die Zunahme des Drucks bei Aufnahme der Kondensationswärme immer größer als der Druckabfall durch Kondensation ist. In Summe folgt ein Druckanstieg, der in Abb. 7.1 wiederzufinden ist.

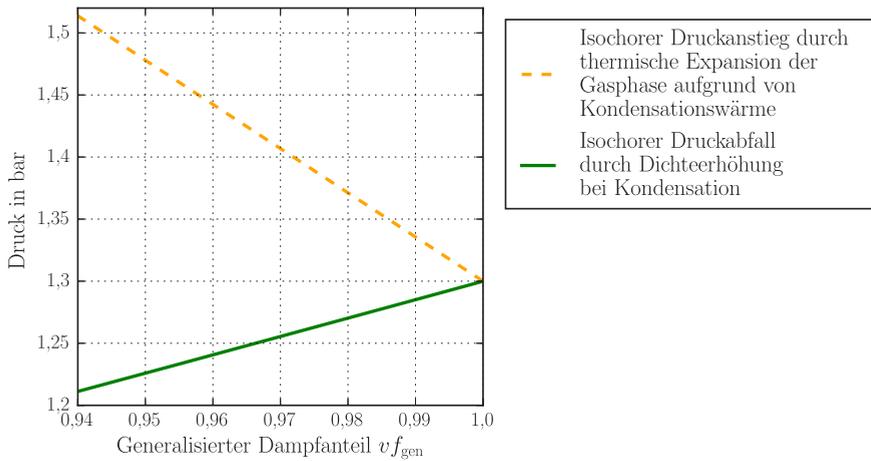


Abbildung 7.2: Gegenläufige Druckeffekte bei einem isochoren Kondensationsvorgang

7.1.2 Betriebsverhalten des Verteilers

Der Verteiler stellt ein reines Verzögerungsglied dar, das Flüssigkeit aufstaut und je nach Füllstand zu einem abfließenden Flüssigkeitsstrom führt. Durch die Vorgabe einer Verteilergeometrie variiert die zur Verfügung stehende Querschnittsfläche in Abhängigkeit vom Füllstand, was in Abb. 7.3 dargestellt ist.

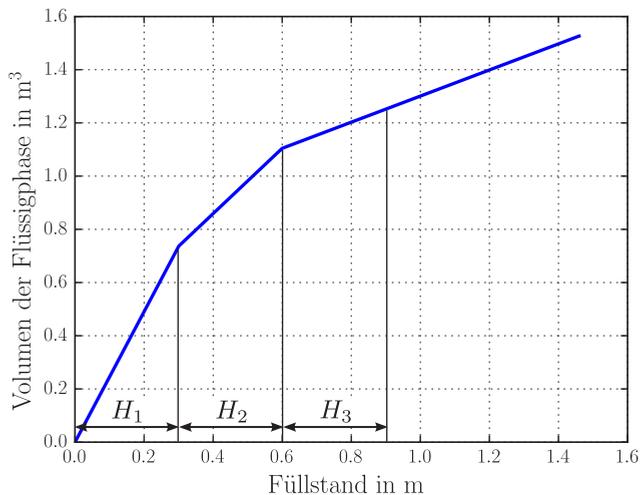


Abbildung 7.3: Aufbau des Flüssigkeitsstands im Verteiler für den gesamten Betriebsbereich

Für die Darstellung wurde die gleiche Verteilergeometrie wie in Kap. 6.3 gewählt. Es ergibt sich ein abschnittsweise definierter Zusammenhang zwischen dem Anstieg des Füllstands bei Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens. Ist der Füllstand $H < H_1$, so führt eine Volumenzunahme von $0,1 \text{ m}^3$ zu einem Füllstandsanstieg von ca. 5 cm. Befindet sich der Flüssigkeitspegel im Bereich $H_2 < H < H_3$, so führt dieselbe Volumenzunahme zu einem Anstieg um ca. 20 cm. Diese stärkere Füllstandzunahme bei hoher Flüssigkeitsbelastung sorgt wiederum für eine höhere Zunahme des hydrostatischen Drucks am Auslass des Verteilersystems. Nach Gl. 5.8 erhöht sich damit auch die Geschwindigkeit im Ausströmquerschnitt, was zu einer Zunahme der abfließenden Flüssigkeitsmenge führt. Dieser selbsthemmende Mechanismus sorgt dafür, dass der Verteiler für einen weiten Betriebsbereich einsetzbar ist.

Bewusst gezeigt in Abb. 7.3 ist der fortgeführte Verlauf des Zusammenhangs für Füllstände $H > H_3$. Wurde eine falsche Auslegung für einen bestimmten Lastfall gewählt, so kann der Füllstand rechnerisch auch über die maximal verfügbare Bauhöhe ansteigen. In der Realität würde dies einem Überlaufen des Verteilers und damit Fehlverteilung der Flüssigkeit über den Kolonnenquerschnitt entsprechen. In der Simulation wird lediglich eine Fehlermeldung an den Benutzer ausgegeben, die Simulation läuft aber weiter.

Möglich ist diese Fortführung nur durch die isobare Betrachtungsweise des Fluidraums. Wäre der Flüssigkeitsbilanzraum isochor und starr mit dem realen Volumen des Verteilers verbunden, so würde die Kompressibilität des Fluidinhalts bei vollständiger Füllung des Verteilers nahezu verloren gehen und die Simulation bricht ab. Durch die isobare Modellierung und den Austausch von Volumenänderungsarbeit mit der umliegenden Gasphase kann der Verteiler maximal bis zur kompletten Füllung des Kolonnenabschnitts mit Flüssigkeit berechnet werden. Durch den steilen Anstieg des Füllstands für $H > H_3$ ist dies rechnerisch nur bei einer sehr weit vom Auslegungspunkt entfernten Flüssigkeitsbelastung möglich.

7.1.3 Einfluss der Auslegungskorrelationen auf das Modellverhalten

Für die Bestimmung des Widerstandsbeiwerts der Gasströmung und des Leitwerts der Flüssigkeitsströmung werden die Auslegungskorrelationen in Kap. 3.4 für jeden Boden ausgewertet. Diese Einbindung führt pro Boden zu einer zusätzlichen Anzahl von 10 algebraischen Gleichungen, da neben den genannten Werten zusätzlich Stoffdaten oder weitere Auslegungsgrößen, wie beispielsweise eine Variable zur Detektion des Staupunkts, berechnet werden. Um zu untersuchen, wie sich die hydrodynamische Belastung in einer Kolonne über der Höhe ändert, ist in Abb. 7.4 der Widerstandsbeiwert der Gasphase R_V dargestellt.

Der gezeigte Verlauf ergibt sich für den stationären Betrieb der in Kap. 7.2 spezifizierten Drucksäule im unendlichen Rücklauf. Am untersten Boden der Säule wird ein Luftstrom eingespeist, als Produkt wird nur Flüssigkeit aus dem Kolonnensumpf entnommen. Aufgrund einer internen Skalierung der Grundgleichung für druckgetriebene Strömungen aus Gl. 4.31 sind die Werte um den Faktor 10^3 größer als im unskalierten Fall.

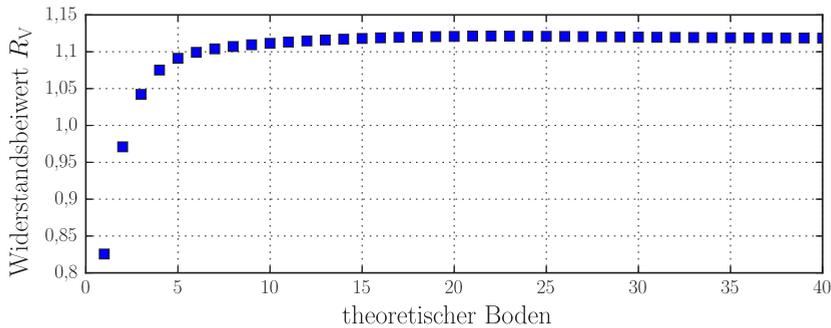


Abbildung 7.4: Verlauf des Widerstandsbeiwerts R_V über der Kolonnenhöhe (0. Boden = Sumpf, 40. Boden = Kopf) für den stationären Endzustand einer Drucksäule mit totalem Rücklauf

Zu erkennen ist, dass ein Großteil der Böden eine sehr ähnliche hydrodynamische Belastung aufweist. Die größten Abweichungen treten um die Einspeisestelle, d.h. auf den unteren Böden, auf. Grund hierfür sind die betragsmäßig größeren Konzentrationsverschiebungen und damit auch Änderungen der Stoffeigenschaften der Fluidströme im unteren Abschnitt. Im oberen Packungsbett, in welchem nur noch minimale Konzentrationsänderungen im ppm-Bereich stattfinden, ist keine signifikante Differenz zwischen unterschiedlichen Böden im System zu sehen. Ein typisches Konzentrationsprofil einer Drucksäule ist exemplarisch in Abb. 7.27 zu finden.

Für gleichmäßig belastete Betten ist eine Modellreduktion durch Zusammenfassen der Hydrodynamik mehrerer Böden ohne Verlust von Modellgenauigkeit zu erwarten. Für Säulen mit unterschiedlich belasteten Betten und starken Konzentrationsänderungen in axialer Richtung ist hingegen immer mit größeren Differenzen der Widerstands- und Leitwerte von benachbarten Böden zu rechnen, sodass die Verwendung der vollständigen Modellgleichungen notwendig ist. Für alle nachfolgend gezeigten Simulationsergebnisse wird deshalb die Hydrodynamik für jede theoretische Gleichgewichtsstufe separat ausgewertet.

7.2 Drucksäule

Die Funktionalitäten des dynamischen Kolonnenmodells werden nachfolgend anhand der Simulationsergebnisse einer freigeschnittenen Drucksäule einer Luftzerlegungsanlage vorgestellt. Der schematische Aufbau der Beispielsäule ist in Abb. 7.5 zu finden. Die Drucksäule besitzt 40 theoretische Gleichgewichtsstufen, die in 2 Betten mit jeweils einer Verteilereinheit platziert sind. Das Verteilersystem hat die gleichen Auslegungsgrößen wie der in Kap. 6.3 vorgestellte Verteiler. Zudem gibt es einen Kolonnensumpf, dessen Füllstand über ein Ventil V2 geregelt ist sowie einen Kondensator am Kopf der Drucksäule mit einem Bypassventil V1. Die zuströmende Luft kann über das Lufteinlassventil

V3 angepasst werden. Die Drucksäule wird mit einem konstanten Durchmesser von 2,5 m spezifiziert, die Kondensatorfläche beträgt 4000 m^2 bei einem Wärmeübergangskoeffizienten von $700 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$. Die typische Säule einer Luftzerlegungsanlage wird im stationären Fall mit totalem Rücklauf betrieben und lediglich Flüssigkeit im Kolonnensumpf entnommen.

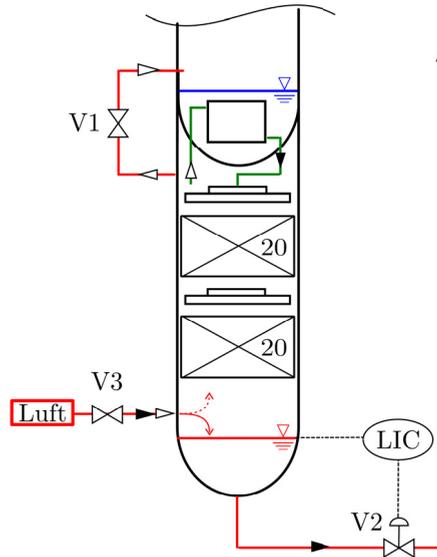


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung einer Drucksäule

Eine detaillierte Spezifikation der verwendeten Bauteile befindet sich in Anhang A. Für einen flexiblen Betrieb einer Luftzerlegungsanlage wurden die folgenden vier Szenarien über eine Betriebsoptimierung als relevant identifiziert:

- Warmer Anfahrvorgang
- Anlagenstopp
- Kalter Anfahrvorgang
- Lastwechsel im Betrieb

Alle Szenarien werden nachfolgend für eine Drucksäule simuliert und die Ergebnisse diskutiert.

Warmer Anfahrvorgang Die Bezeichnung „warmer Anfahrvorgang“ wird für folgendes Betriebsszenario verwendet: Eine Rektifikationskolonne ist mit Luft bei Umgebungsdruck und -temperatur gefüllt. Es liegt kein Druckgradient im System vor, d.h. alle Prozessströme ruhen und sind mit einer Nullströmung vorinitialisiert. Lediglich der

gasförmige Fluidinhalt der Kolonne wird für jedes Bilanzelement vorgegeben, in allen nachfolgenden Simulationen wird hierfür Luft bei 300 K und 1,01 bar verwendet.

Angefahren wird die ruhende Kolonne durch einen Druckaufbau im Zuspaisestrom und der Vorgabe einer Abkühlkurve bei geöffnetem Bypassventil V1 über die Absenkung der Temperatur der eintretenden Luft. Diese beiden Prozessgrößen ergeben sich durch die Maschinendynamik des Hauptluftverdichters und Betriebseigenschaften des Hauptwärmeübertragers. Beide Komponenten sind in der nachfolgenden Simulation nicht im Detail berücksichtigt, sondern werden über eine lineare Variation der bestimmenden Prozessgrößen abgebildet. Die gezeigten Kurven spiegeln somit nicht den realen Betrieb einer gesamten Luftzerlegungsanlage wieder. Perspektivisch ergibt sich die Abkühlgeschwindigkeit aus der Dynamik des Hauptluftverdichters, sobald die Wärmekopplungen der Prozessströme analog zu einer realen Anlage modelliert sind.

Zur Demonstration der Funktionalität des vorliegenden Modells werden exemplarisch folgende Trajektorien für die Simulationen gewählt. Der Druck am Eintritt in der Prozess wird innerhalb von 5 Minuten von 1,01 bar auf 6,00 bar erhöht. Gleichzeitig wird innerhalb von 400 s die Temperatur des eintretenden Luftstroms von 300 K auf 100,8 K reduziert. Im Anschluss erfolgt die Simulation der Vorverflüssigung durch eine weitere Abkühlung um 0,8 K innerhalb von 100 s. Diese Abkühlrate ist um ein Vielfaches höher als es bei der Inbetriebnahme einer Luftzerlegungsanlage üblich ist. Hier erfolgt die erste Abkühlung bis zur Bildung von Flüssigkeit im Zuspaisestrom innerhalb von 24 bis 48 Stunden. Diese Beschleunigung wurde zur Überprüfung des Modells hinsichtlich Stabilität bei hochdynamischen Vorgängen und aus Gründen der Darstellung der Zeitachse gewählt. Das Ventil V2 ist während des Anfahrvorgangs geschlossen, da noch kein Füllstand vorliegt und der Regler den Wert der unteren Schranke der Stellgröße setzt. Der warme Kondensator wird hingegen mit dem Bypassventil V1 im einphasigen Betrieb gespült.

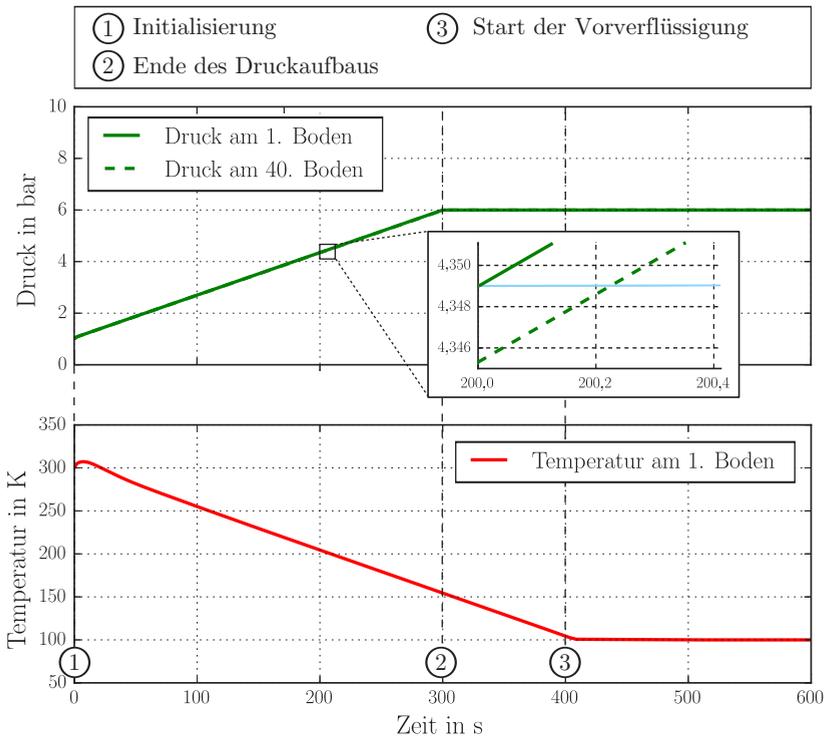
Zur besseren Übersicht der Ereignisse bei einem warmen Anfahrvorgang sind diese nummeriert und vorab in Tab. 7.1 zusammengefasst. Neben den vor der Simulation spezifizierten Zeitpunkten sind in Tab. 7.1 noch weitere, sich rein aus der Prozessdynamik ergebende Ereignisse aufgeführt.

Unter Vorgabe der genannten Parameter ergibt sich der in Abb. 7.6 dargestellte Verlauf für den Druck und die Temperatur des Fluidinhalts des untersten Bodens. Vergrößert man ein Detail des Druckverlaufs in Abb. 7.6, so sieht man die Geschwindigkeit, mit der sich eine Druckstörung im Kolonnenmodell ausbreitet. Zur Orientierung ist im Detailausschnitt von Abb. 7.6 eine Isobare in Hellblau dargestellt. Bei der vorgegebenen Druckerhöhung innerhalb von 5 Minuten ergibt sich in etwa eine Verzögerung von 0,22 s, bis die Druckänderung von der untersten zur obersten Gleichgewichtsstufe durchgegeben wurde.

Durch die lineare Druckerhöhung kommt es zu Beginn der Simulation zu einer Erhöhung der Temperatur am 1. Boden, die in Abb. 7.6 zu sehen ist. Grund ist die Kompression des Fluidinhalts und die damit einhergehende Erwärmung. Erst bei einem weiteren Aufbau der Strömung nach ca. 20 s sorgt die nachströmende, vorgekühlte Luft für ein Abkühlen des Fluidinhalts unter 300 K.

Tabelle 7.1: Charakteristische Zeitpunkte eines warmen Anfahrvorgangs

Zeit in s	Nummer	Ereignis
0	①	Initialisierung
300	②	Ende des Druckaufbaus
400	③	Start der Vorverflüssigung
1000	④	Befüllung des Kondensators
1200	⑤	Aktivierung der Kondensatorfläche
1230	⑥	Start des Ventilschließens (V1)
1260	⑦	Ende des Ventilschließens (V1)
1620-1650	⑧	Erreichen des Staupunkts
1710-2150	⑨	Flüssigkeitsmaximum bedingt durch Kondensatordynamik

**Abbildung 7.6:** Druckverlauf am 1. und 40. Boden und Temperaturverlauf des Fluidinhalts des 1. Bodens für den warmen Anfahrvorgang

Bei Vorgabe einer Temperatur von 100 K liegt der Zuspaisstrom bereits zweiphasig vor und ca. 25 % der Luft treten in flüssiger Form in die Rektifikationskolonne ein. Nach 500 s Simulationszeit ist der numerisch beschleunigte Druckaufbau- und Abkühlvorgang beendet und die Prozessgrößen sind konstant. Die dynamische Antwort des Kolonnensystems ist in Abb. 7.7 anhand der Gasströmung und dem Füllstand im Sumpf der Säule dargestellt.

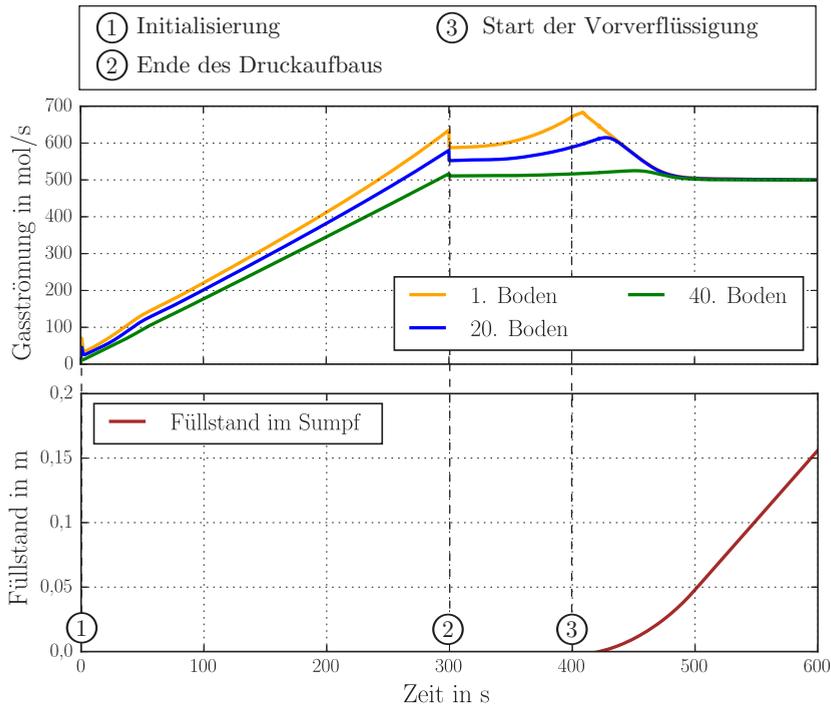


Abbildung 7.7: Verlauf der Gasströmung auf unterschiedlichen Böden in der Kolonne und Anstieg des Sumpffüllstands bei Vorverflüssigung

Verfolgt man den Verlauf für die Gasströmungen auf unterschiedlichen Böden, so ergibt sich eine Differenz zwischen der zu- und abfließenden Gasmenge während des ersten Anfahrprozesses. Vergleicht man beispielsweise den Gasstrom am untersten Boden mit dem am obersten Boden, so treten Differenzen von maximal ca. $200 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ auf. Grund hierfür ist der Druckaufbau und die Abkühlung der Moleküle in der Rektifikationsssäule. Durch beide Mechanismen erhöht sich die Dichte der Gasphase und es kann eine größere Stoffmenge im gleichen Volumen gespeichert werden. Erst nach weiterer Zuspaisung in das Bilanzelement wird diese Störung an die nächste Gleichgewichtsstufe weitergeben. Bei 300 s kommt es durch das abrupte Absinken der Druckänderungsrate auf Null zu einem kurzen Einbruch der Gasströmung. Ab diesem Punkt wird die Kolonne mit einem konstanten Druck von 6 bar gespeist. Ein nochmaliger Anstieg des Gasstroms auf den

unteren Böden erfolgt durch die weitere Abkühlung der zugespeisten Luft und der damit verbundenen Dichteänderung des Fluidinhalts. Erst beim Eintreten der Vorverflüssigung ab 400 s sinkt der Gasdurchsatz wieder ab. Die vorverflüssigte Luft beginnt sich im Sumpf der Drucksäule zu sammeln und verringert so die Gasströmung durch das Packungsbett. Dieser Vorgang setzt zuerst im Sumpf ein und ist mit einigen Sekunden Verzögerung auch am ersten Boden zu erkennen. Über einen längeren Zeitraum wird die Gasströmung stationär und der Sumpffüllstand steigt kontinuierlich an. Erreicht der Sumpffüllstand im weiteren Simulationsverlauf seinen Sollwert, so wird der PI-Regler aktiviert und öffnet bzw. schließt das Ventil am Sumpf der Drucksäule. Durch die isolierte Betrachtung der Drucksäule wird der Sumpfflussstrom verworfen. Sind die genannten Vorgänge abgelaufen, so ergibt sich eine stationäre Gasströmung durch das Säulensystem.

Das Auffüllen des Flüssigkeitsstands im Sumpf der Niederdrucksäule und damit eine Aktivierung des Hauptkondensators wird in einem nächsten Prozessschritt simuliert. Zum Zeitpunkt 1000 s wird die Badseite des Kondensators linear innerhalb von weiteren 1000 s mit 99,5%-igem Sauerstoff bei 1,4 bar am Siedepunkt gefüllt. Nach erfolgter Flüssigkeitszufuhr befinden sich 1,5 m Flüssigkeitsstand im Kondensator. Diese Trajektorie des Füllvorgangs wurde zur Demonstration der Modelleigenschaften gewählt und erfolgt deutlich schneller als bei einer realen Luftzerlegungsanlage.

Bei einem Füllstand von 0,3 m in der oberen Säule taucht erstmals der Kondensatorblock in die Flüssigkeit ab und die Wärmeübertragerfläche wird aktiv. Dieser Punkt ist in Abb. 7.8 durch eine Erhöhung der Gasströmung bei ca. 1200 s gekennzeichnet. Der vergrößerte Mengenstrom ergibt sich durch zusätzliche Kondensation von Gasmolekülen an der Kondensatoroberfläche und die damit einhergehende Dichteänderung des Fluidinhalts im Kondensator. Die freiwerdende Kondensationswärme sorgt an dieser Stelle nicht für eine sprunghafte Druckänderung, da es sich nicht um eine adiabate Kondensation handelt, wie sie bei einer Gleichgewichtsstufe auftritt. Durch die Dichteerhöhung kommt es zu einer Abnahme des Kopfdrucks und damit zu einer vergrößerten Druckdifferenz, die für den erhöhten Gasdurchsatz sorgt.

Kurz nach dem Einsetzen der Wirksamkeit des Kondensators wird das Bypassventil V1 bei 1230 s mit einer Schließzeit von 30 s geschlossen. Dieser Schließvorgang führt zu einer Abnahme des Gasdurchsatzes, die in Abb. 7.8 deutlich zu sehen ist.

Bereits während dieses Vorgangs fließt Flüssigkeit vom Kondensator nach unten in den Verteiler und anschließend in das obere Packungsbett. Im obersten Boden (40.) startet erstmals die Rektifikationswirkung und ein Boden nach dem anderen baut einen Flüssigkeitsinhalt auf. Während dieses Vorgangs steigt der Gasstrom weiter an, da die Badseite des Kondensators kontinuierlich befüllt wird und einen immer größer werdenden Wärmestrom am Kopf der Kolonne entzieht.

Diese Zunahme erfolgt bis zu einem Füllstand von 75 % des Kondensatorblocks. Ab diesem Stand wird angenommen, dass die komplette Fläche des Hauptkondensators durch den Naturumlauf mit Flüssigkeit benetzt ist und der maximale Wärmestrom übertragen wird. Dies ist in Abb. 7.8 bei ca. 1680 s der Fall.

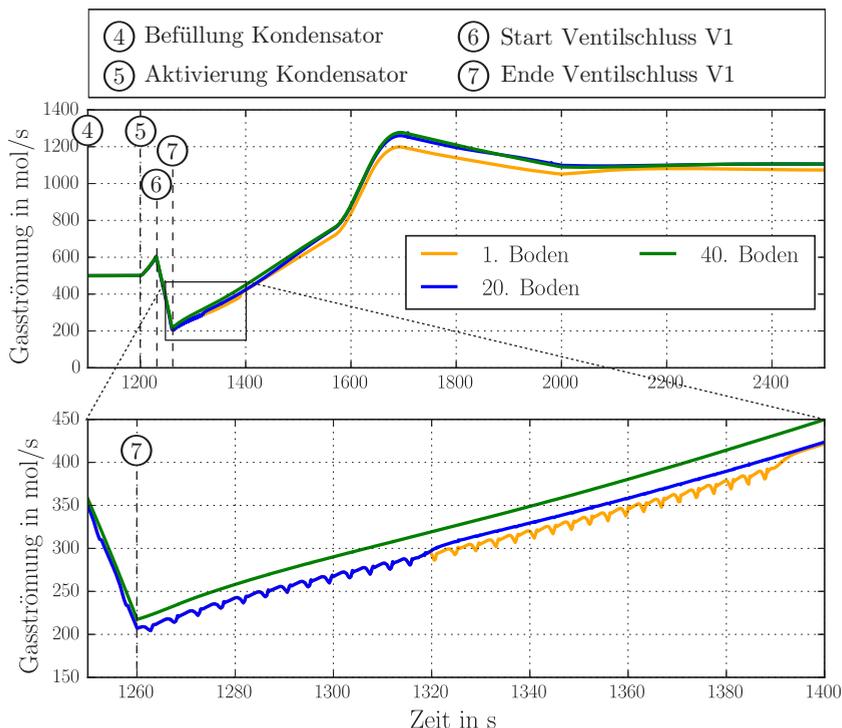


Abbildung 7.8: Verlauf des Gasstroms nach Aktivierung des Kondensators für verschiedene Gleichgewichtsstufen

Anschließend sorgt die hydrostatische Druckerhöhung durch den weiteren Füllstandsaufbau für eine Verschiebung der Siedetemperatur am Eintritt des Kondensators. Dadurch verringert sich die treibende Temperaturdifferenz des Wärmeübergangs und die Gasmenge nimmt bis zur kompletten Befüllung mit 1,5 m ab.

Der bereits in Kap. 7.1.1 beschriebene, während der Kondensation einsetzende Drucksprung ist auch in Abb. 7.8 bei Betrachtung des unteren Teilausschnitts erkennbar. Verfolgt man den Gasstrom in unterschiedlichen Böden, so sieht man in jedem Verlauf mehrere kleine Sprünge. Diese treten bei jedem Kondensationsvorgang auf einem Boden auf und beeinflussen auch alle darunterliegenden Böden. Erst nach dem Herabfließen der Flüssigkeit bis zum untersten Boden ergibt sich wieder ein glatter Verlauf für die Gasströmung, was nach ca. 1390 s der Fall ist.

Ein detailliert betrachteter Vorgang ist die Beschreibung der Hydrodynamik einer Packungskolonie. Nach Aktivierung des Hauptkondensators beginnt eine Flüssigkeitsströmung schwerkraftgetrieben in der Kolonne abzufließen. Dieser Vorgang ist in Abb. 7.9 anhand der aktuell abfließenden Flüssigkeitsströmung einer theoretischen Trennstufe dargestellt.

Kurz nach 1200 s Simulationszeit fließt erstmals Flüssigkeit am obersten Boden der Rektifikationskolonne ab und die Stofftrennung setzt ein. Je nach vorgegebenem Füll-

stands Aufbau im Hauptkondensator erhöht sich die abfließende Flüssigkeitsmenge und steigt nach einem ersten Anstieg linear an. Der sich ergebende Verlauf ist bedingt durch den vorgegebenen Füllstandsanstieg und der damit verbundenen linearen Erhöhung der abfließenden Flüssigkeitsmenge. Ca. 100 s nach dem Abfließen der Flüssigkeit am obersten Boden erreicht diese beispielsweise den 20. Boden. Dieser Versatz ergibt sich durch die Verzögerung des Abfließens der Flüssigkeit aus der Impulsbilanz, welche in Kap. 4.2.3 theoretisch ermittelt wurde. Je nach zuströmender Flüssigkeitsmenge und der aktuellen Gasbelastung während des Kondensationsvorgangs ergibt sich hierfür eine unterschiedliche Verzögerung. Würde beispielsweise eine deutlich schnellere Flüssigkeitsaufgabe bei einem konstant niedrigen Gasstrom aufgegeben, so breitet sich die Flüssigkeit schneller nach unten aus. Ein erhöhter Gasgegenstrom führt hingegen zu einer höheren Schubspannung an der Phasengrenzfläche und die Flüssigkeit wird stärker verzögert. Bis die Flüssigkeit erstmals komplett von oben nach unten abgelaufen ist und alle Böden benetzt sind, dauert es in etwa 170 s.

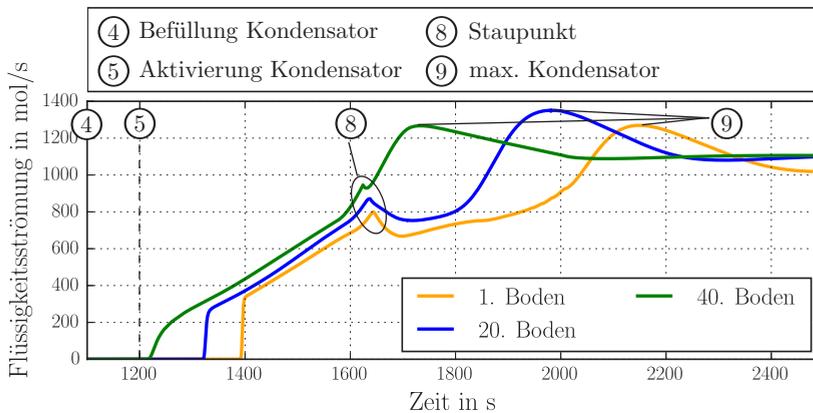


Abbildung 7.9: Aufbau der Flüssigkeitsströmung nach Aktivierung des Hauptkondensators

Erkennbar in Abb. 7.9 ist auch, dass die zeitliche Verzögerung z.B. für den Flüssigkeitsaufbau vom 40. zum 20. Boden größer als z.B. die Verzögerung zwischen dem 20. und 1. Boden ist. Diese Beschleunigung ergibt sich durch die kontinuierliche Erhöhung der abfließenden Flüssigkeitsmenge aus dem Kondensator. So steht mit zunehmender Zeit eine immer größere Menge an Flüssigkeit im System bereit, die nachfließen kann. Dadurch verkürzt sich die Verzögerungszeit und die Flüssigkeitsströmung am untersten Boden nimmt beispielsweise stark zu, bis der Anstieg wieder durch die Dynamik des Kondensators limitiert ist.

Ist die komplette Packung mit Flüssigkeit benetzt, erhöht sich die Strömungsmenge bis etwa zum Zeitpunkt 1630 s. An diesem Punkt kommt es zu einem kleinen Einbruch der Flüssigkeitsströmung am obersten Boden, der sich aber nach kurzer Zeit wieder ausgleicht, bis erneut ein Anstieg zu verzeichnen ist. Der Staupunkt des verwendeten Packungstyps ist erreicht, d.h. die Fluidbelastungen sind so hoch, dass es zu einem

Stauen von kryogener Flüssigkeit an den Stoßstellen der Packungslagen kommt. Der erhöhte Flüssigkeitsinhalt oberhalb des Staupunkts führt nun dazu, dass kurzzeitig weniger Flüssigkeit aus der Packung abfließt, da sich Fluidinhalt an den Stoßstellen aufstaut. Dies hat zur Folge, dass alle darunterliegenden Böden kurzzeitig weniger Flüssigkeit erreicht. Der Stauvorgang ist nach ca. 2000 s Simulationszeit auf allen Böden abgeschlossen, da der unterste Boden wieder die Flüssigkeitsbelastung von $\dot{N}_L > 920 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ erreicht hat.

Das zweite, globale Maximum des Verlaufs der Flüssigkeitsströmungen in Abb. 7.9 resultiert aus der Modellierung des Kondensators. Die aktive Fläche, und damit der übertragene Wärmestrom des Badkondensators, erreicht bereits bei einem Füllstand von 75 % den Maximalwert. Durch den hydrostatischen Druckaufbau nimmt die Kondensatorleistung und damit der Rücklauf bei weiterem Füllstandsanstieg wieder ab. Im Anschluss pendeln sich alle Strömungen langsam auf den stationären Wert ein und die Flüssigkeitsproduktion des Kondensators nimmt einen stationären Wert an.

Die stationäre Flüssigkeitsströmung des 1. Bodens weicht aufgrund der Konzentrations- und Temperaturänderungen stärker von den Endwerten der oberen Böden ab, an denen sich Konzentrationen nur noch marginal ändern. Aus Abb. 7.9 wird deutlich, dass sich keine konstante Änderungsgeschwindigkeit für die Ausbreitung einer Störung in der Flüssigkeitsströmung angeben lässt. Während das erste Abfließen mit einer Verzögerung von 170 s vom obersten zum untersten Boden wandert, verkürzt sich diese Zeit während des linearen Anstiegs auf 60 s. Bei Erreichen des Staupunkts vergrößert sich die zeitliche Verzögerung nochmals deutlich auf ca. 400 s, bis die erhöhte Flüssigkeitsmenge aus dem Kondensator durch alle Böden gewandert ist, was auf die Speicherung von Flüssigkeitsmolekülen bei Erreichen des Staupunkts zurückzuführen ist.

Entscheidend für die Inbetriebnahmephase einer Luftzerlegungsanlage ist der Aufbau des Konzentrationsprofils über der Säulenhöhe. Der Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Gasphase ist in Abb. 7.10 für unterschiedliche Böden dargestellt.

Alle zuvor erläuterten Beobachtungen in der Gas- und Flüssigkeitsströmung sind auch bei der Betrachtung der Konzentrationsverläufe wiederzufinden. So erhöht sich erstmals die Konzentration des Leichtsieders im System bei Einsetzen der Vorverflüssigung nach 400 s. Grund hierfür ist die erste Phasentrennung im Zuspaisestrom des Säulensystems. Vergleicht man die Konzentrationsänderung in der Gasphase bei diesem Effekt, so ergibt sich eine Verzögerungszeit von ca. 70 s, bis die erhöhte Stickstoffkonzentration vom untersten zum obersten Boden durch das System gewandert ist. Im Vergleich zur Verzögerung der Druckstörung, die in weniger als einer Sekunde abgelaufen ist, zeigt sich hier die Pufferwirkung des gasförmigen Fluidinhalts.

Die nächste signifikante Konzentrationsänderung tritt beim Einsetzen der Kondensation am obersten Kolonnenboden auf. Hier erhöht sich die Konzentration von Stickstoff immer weiter, da mit fortschreitender Zeit auch darunterliegende Böden in ihrer Trennwirkung aktiv werden.

Das Auftreten der Kondensationsstöße ist ebenfalls in den Konzentrationsverläufen wiederzufinden. Bei Phasenwechsel schwankt die Konzentration, die anhand des Verhältnisses der Gas- zur Flüssigkeitsmenge bei bestimmten Temperatur- und Druckwerten

definiert ist. Weiterhin erkennbar im Verlauf der Profile ist das Erreichen des Staupunkts und die Schwankung der Flüssigkeitsströme, die ihrerseits das Gleichgewicht verschieben und zu einem erneuten Absinken der Stickstoffkonzentration in der Gasphase führen. Erst bei vollständigem Aufbau der Flüssigkeitsströmungen im System nähert sich auch die Stickstoffkonzentration ihrem stationären Endwert an.

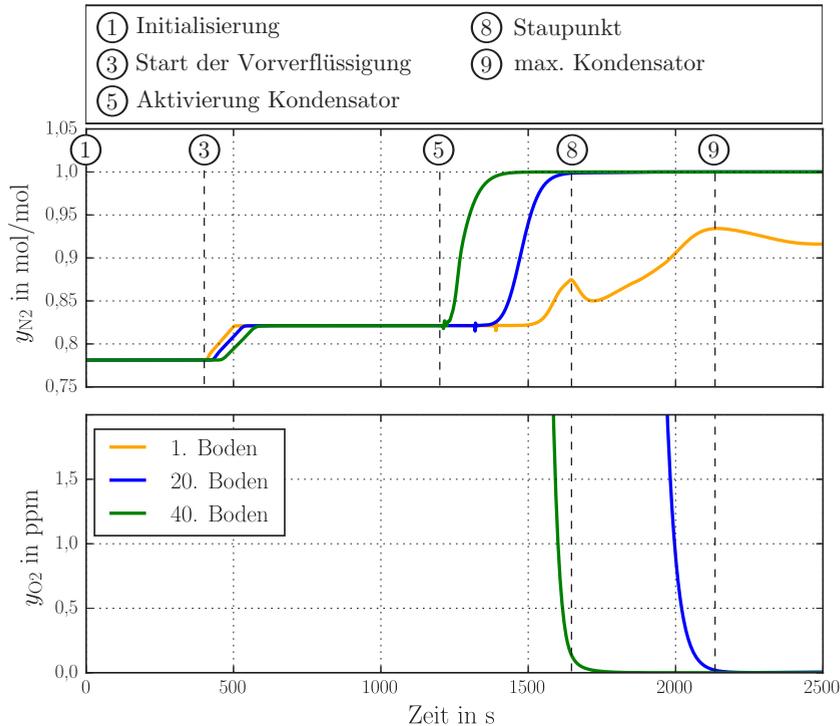


Abbildung 7.10: Verlauf der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration in der Gasphase bei Erreichen der geforderten Reinheit

Die Produktreinheit am Kopf der Rektifikationskolonne ist typischerweise bei einer Sauerstoffkonzentration von 1 ppm im Stickstoffprodukt erreicht. Zur Bestimmung der Anfahrzeit ist der Verlauf der Sauerstoffkonzentration für hohe Reinheiten vergrößert unten in Abb. 7.10 dargestellt. Der oberste Boden erreicht erstmals eine Konzentration unterhalb des geforderten Werts nach 1601 s Simulationszeit. Zwischen der Aktivierung des Kondensators und dem Erzielen der geforderten Reinheit sind in etwa 6,7 Minuten notwendig. Da die Rektifikationskolonne im unendlichen Rücklauf betrieben wird und keine Kopfprodukte entnommen werden, erhöht sich die Reinheit des Stickstoffs weiter, bis sich eine Konzentration von $y_{O_2} = 8 \cdot 10^{-17}$ am Kopf einstellt. Zwischen dem ersten Auftreten von Konzentrationsunterschieden bei Vorverflüssigung und dem Erreichen eines stationären Kolonnenprofils sind in etwa 35 Minuten notwendig. Die Dynamik der Konzentrationsverschiebungen besitzt somit die größten Verzögerungszeiten.

Neben gasförmigen Produkten werden in einer Luftzerlegungsanlage häufig kryogene Flüssigkeiten gewonnen. In der vorgestellten Drucksäule wird typischerweise flüssiger Stickstoff am Kopf der Kolonne entnommen. Zur Visualisierung der Konzentrationsverläufe der Flüssigphase sind die Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen für unterschiedliche Böden in Abb. 7.11 dargestellt.

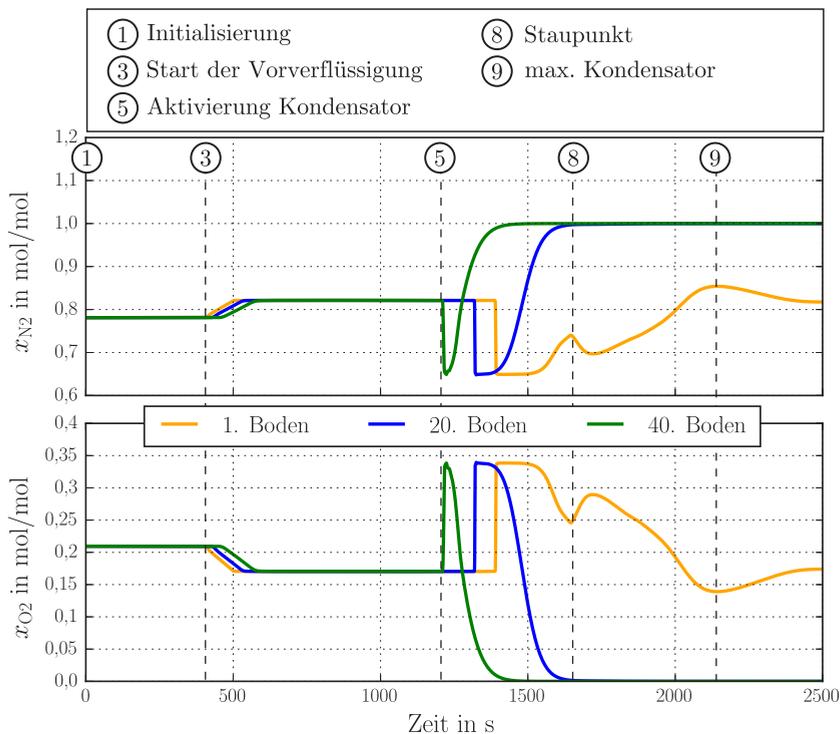


Abbildung 7.11: Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration in der Flüssigphase für unterschiedliche Böden

Verfolgt man den oberen Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Flüssigphase, so tritt die erste Änderung beim Einsetzen der Vorverflüssigung auf. Nach der Aktivierung des Kondensators und dem Einsetzen der Rektifikationswirkung nimmt die Stickstoffkonzentration auf allen Böden ab, da sich der Leichtsieder in der Flüssigphase abreichert. Durch die modellierte Korrektur des Gleichgewichts über den in Kap. 4.2 vorgestellten Murphree-Wirkungsgrad, hat die erste abfließende Flüssigkeit noch nicht den Gleichgewichtszustand erreicht. Am besten ist dieses Verhalten an der Konzentration der Flüssigkeit am 40. Boden oben in Abb. 7.11 zu erklären: Zuerst strömt die Flüssigkeit mit der Konzentration der Gasphase ab, bevor sich der Leichtsieder in der Flüssigphase über einen Zeitraum von ca. 15 s bis auf den Gleichgewichtswert abreichert.

Ab einer Belastung von 20 % relativ zum Staupunkt der Packung steht die Flüssigphase im thermischen, stofflichen und mechanischen Gleichgewicht mit der abströmenden Gasphase. Im weiteren Verlauf reichert sich der Stickstoff am Kopf der Säule immer weiter an, da die zuströmende Gasphase bereits durch die darunterliegenden Trennstufen an Schwesieder verarmt. Nach Durchlaufen des Minimums der Stickstoffkonzentration nähern sich alle Konzentrationen ihren stationären Endwerten. Erneut zu sehen ist die Störung in der Flüssigkeitsströmung bei Erreichen des Staupunkts in Abb. 7.11. Weiter ist die Abnahme der Rücklaufmenge bei vollständiger Befüllung des Badkondensators zu sehen.

Der Verlauf der Konzentration des Schwesieders ist unten in Abb. 7.11 gezeigt und nahezu invers zum Verlauf der Stickstoffkonzentration. Verfolgt man die Kurven für fortschreitende Zeitpunkte, so ergibt sich ein Maximum nach der Aktivierung des Kondensators. Im Anschluss verarmt der Kopf der Säule immer weiter an Schwesieder, im Sumpf ist eine erhöhte Konzentration an Sauerstoff enthalten. Über die Schließbedingung der Molenbrüche kann aus den beiden Verläufen die Argonkonzentration des ternären Gemisches berechnet werden.

Anlagenstopp Eine Analyse von Energiemarktdaten, wie sie beispielhaft in Kap. 2.2 vorgestellt ist, zeigt das Potential einer Luftzerlegungsanlage, die während der Produktion schnell angefahren und gestoppt werden kann. Auf den im vorangegangenen Abschnitt dargestellten, numerisch beschleunigten warmen Anfahrvorgang folgt nun ein schneller Abschaltvorgang der Drucksäule. Für die Berechnung dieses Vorgangs wird angenommen, dass der Verdichter nach 10000 s Simulationszeit abgeschaltet und das Lufteinlassventil V3 innerhalb von 30 s geschlossen wird. Nachdem der Hauptluftstrom zum Erliegen kommt, wird das Bypassventil um den Hauptkondensator V1 wieder geöffnet. Dieser Vorgang erfolgt 200 s nach dem Abschalten des Verdichters und dauert 100 s. In Tab. 7.2 sind die charakteristischen Zeitpunkte der Simulation für dieses Betriebsszenario zusammengefasst.

Tabelle 7.2: Charakteristische Zeitpunkte eines Anlagenstopps

Zeit in s	Nummer	Ereignis
10000	①	Abschalten des Verdichters
10030	②	Lufteinlassventil V3 geschlossen
10040	③	Passivierung des Kondensators
10200	④	Start der Bypassventilöffnung V1
10300	⑤	Bypassventil V1 offen

Die aus dem Anlagenstopp resultierenden Gas- und Flüssigkeitsströmungen sind in Abb. 7.12 dargestellt.

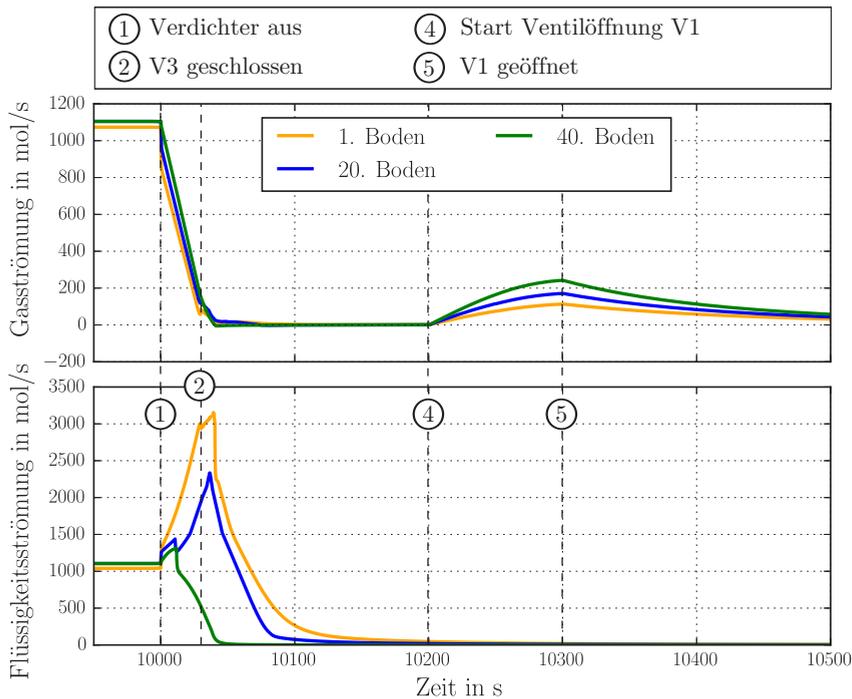


Abbildung 7.12: Verlauf der Gas- und Flüssigkeitsströmungen in der Drucksäule während des Abschaltvorgangs

Betrachtet man die Verläufe der Gasströmung, so reduziert sich deren Menge zuerst am untersten Boden. Alle darüberliegenden Bilanzelemente folgen mit einer kurzen Verzögerung. Bricht die Gasströmung in der Rektifikationskolonne zusammen, so kann der Druck in der Säule nicht gehalten werden und die Wärmekopplung des Hauptkondensators wird inaktiv. Dieser Vorgang tritt auf, sobald die Taupunkttemperatur des Kopfprodukts der Drucksäule über der Siedetemperatur der Flüssigkeit des Kondensators ist. Zur Bestimmung dieses Zeitpunkts ist der am Hauptkondensator übertragene Wärmestrom in Abb. 7.13 gezeigt. Bereits ca. 10 s nach dem kompletten Schließen des Lufteinlassventils V3 kommt die Wärmekopplung zum Erliegen. Bei der Passivierung des Kondensators ist der Kolonnendruck bereits auf 5 bar abgesunken und stagniert anschließend auf diesem Wert. Erst beim Öffnen des Bypassventils strömt wieder Gas aus der Säule und der Druck fällt weiter ab.

Dieser Vorgang wirkt sich direkt auf die unten in Abb. 7.12 dargestellten Flüssigkeitsströmungen aus. Betrachtet man zuerst den Verlauf der abfließenden Flüssigkeitsströmung am 40. Boden, so erhöht sich diese kurz, bevor sie stark absinkt. Die Erhöhung ergibt sich aufgrund des Absinkens der Gasströmung und damit einer Reduktion der Scher- und Druckkräfte der Gasphase auf die Flüssigphase. Dadurch verringert sich der Flüssigkeitsinhalt im System, was mit einer erhöhten Flüssigkeitsströmung einhergeht. Der steile Gradient im Verlauf bei ca. 10015 s markiert den Zeitpunkt, ab welchem der

angesammelte Flüssigkeitsinhalt abgelaufen ist und gleichzeitig keine Flüssigkeit aus dem Kondensator über den obersten Verteiler nachfließt. Mit fortschreitender Zeit läuft die Flüssigkeit weiter ab, bis der 40. Boden nach ca. 100 s wieder komplett trocken ist. Für den Verlauf am 20. Boden ergibt sich eine andere Hydrodynamik als für das oberste Bilanzelement. Grund ist die Position des Bodens im Säulensystem. Direkt unterhalb des zweiten Verteilers steigt die abfließende Flüssigkeitsmenge langsamer an, da der darüberliegende Verteiler als Puffer wirkt. Dieser sammelt die abfließende Flüssigkeitsmenge des 21. bis 40. Bodens und gibt sie verzögert nach unten auf den nächsten Boden weiter. Dadurch tritt die maximale Flüssigkeitsströmung im Vergleich zum obersten Boden später bei ca. 10030 s auf, ehe die Strömung danach zum Erliegen kommt. Der leichte Knick dieses Verlaufs nach dem Abklingen des Maximums ist auf die unterschiedlichen Querschnittsflächen des Verteilers zurückzuführen.

Der größte Flüssigkeitsstrom ergibt sich letztlich auf dem 1. Boden, da über diesen der Fluidinhalt aller darüberliegenden Böden ablaufen muss. Folglich kommt auch dieser Strom als letzter zum Erliegen.

Durch das Abfließen der Flüssigkeit ändert der Füllstandsregler der Drucksäule seinen Stellwert. Der sich einregelnde Sumpffüllstand ist unten in Abb. 7.13 dargestellt.

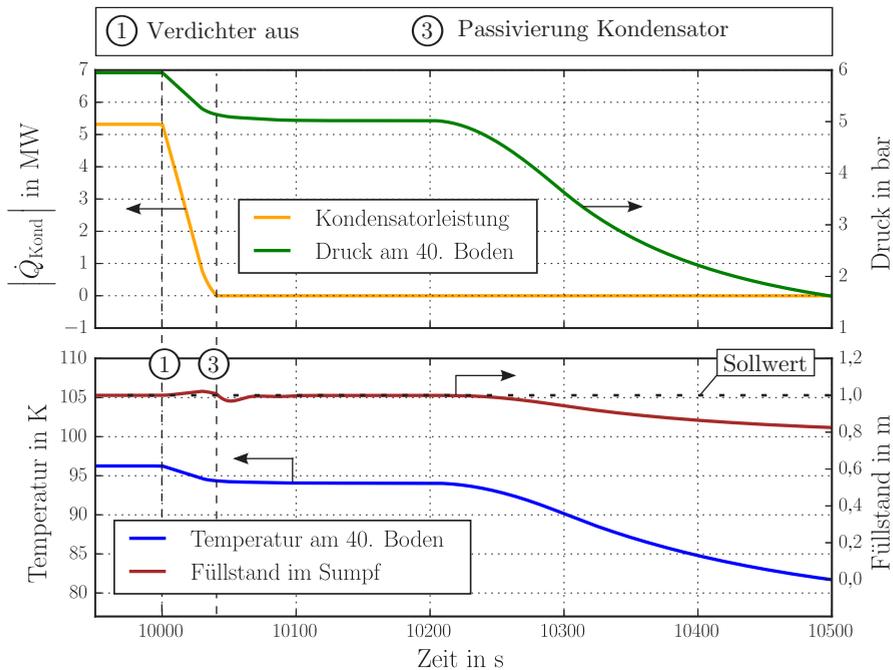


Abbildung 7.13: Verlauf der Kondensatorleistung, des Kopfdriucks, der Kopftemperatur und des Füllstands in der Drucksäule bei einem Anlagenstopp

Als Vorgabe wird 200 s nach dem Abschalten des Verdichters das Bypassventil V1 des Kondensators geöffnet. Dadurch ergibt sich erneut eine Gasströmung, die oben in Abb.

7.12 nach 10200 s dargestellt ist. Die Öffnung des Ventils V1 am Kopf der Säule erhöht die Strömung am obersten Boden, bis alle darunterliegenden Böden mit geringerer Amplitude folgen.

Dieser Druckabbau führt nun zu einer Reihe weiterer Änderungen der Zustände der Fluidströme und -inhalte im System. Wie aus Abb. 7.13 deutlich wird, baut sich der Druck in der Säule innerhalb von 5 Minuten ab. Dieser Druckabfall führt nun dazu, dass sich auch die Siedetemperatur der Sumpfflüssigkeit hin zu tieferer Temperatur verschiebt und das Säulensystem immer kälter wird. Einhergehend mit der Druckabsenkung ist ein Absinken des Füllstands durch die einsetzende Verdampfung von kryogener Flüssigkeit bei der Entspannung. Sobald der Füllstand unterhalb des Sollwerts sinkt, schließt der Füllstandsregler das Ventil V2. Nach durchgeführtem Maschinenstopp und der Druckentspannung steht die Drucksäule still und es ergibt sich eine kleine Gasströmung von ca. $1 - 2 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ durch den Wärmeeintrag aus der Umgebung.

Dieses Gas verdampft aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne und verursacht in etwa eine Füllstandsänderung von $2,5 \frac{\text{cm}}{\text{h}}$ oder einer Abdampftrate von $120 \frac{1}{\text{h}}$ an kryogener Flüssigkeit, die an die Umgebung ausströmt.

Zusätzlich ändert sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit im Sumpf bei einem Stillstand. Das bevorzugte Verdampfen des Leichtsieders führt zu einer Anreicherung von Sauerstoff. Je nach betrachtetem Szenario verweilt eine flexibel betriebene Luftzerlegungsanlage in diesem Modus wenige Stunden bis hin zu mehreren Tagen.

Kalter Anfahrvorgang Als kalter Anfahrvorgang wird eine Wiederinbetriebnahme einer Luftzerlegungsanlage nach einem Stillstand von mehreren Minuten bis hin zu wenigen Tagen verstanden. Wichtiger als die exakte Definition der Stillstandszeit ist das Vorhandensein von kryogener Flüssigkeit in der Anlage, sodass sich alle Fluid-, Metall- und Isolierungstemperaturen in der Nähe der regulären Betriebstemperatur befinden. Im vorangegangenen Beispiel wird der Hauptluftverdichter nach 13300 s Simulationszeit wieder gestartet und erreicht innerhalb von 5 Minuten seinen Enddruck von 6 bar. In der gleichen Zeit wird auch das Lufteinlassventil wieder gleichförmig geöffnet. Die Einlasstemperatur der Prozessluft beträgt während des Kaltstarts konstant 100 K. Diese Annahme vernachlässigt Effekte wie Temperatenausgleich des Hauptwärmeübertragers im Stillstand, welche erst bei der Simulation des Gesamtprozesses mit berücksichtigt werden können.

Der Füllstand im Kondensator auf der Niederdruckseite ist ebenfalls konstant während des kalten Anfahrvorgangs, sodass die Wärmekopplung alleine durch die Verschiebung der Kondensationstemperatur bei Druckaufbau am Kopf der Säule aktiv wird. Als letzte Vorgabe wird das Bypassventil V1 bei 13470 s innerhalb von 30 s geschlossen.

In Tab. 7.3 sind die charakteristischen Zeitpunkte des kalten Wiederanfahrvorgangs zusammengefasst, anhand derer die nachfolgenden Simulationsergebnisse erläutert werden.

Tabelle 7.3: Charakteristische Zeitpunkte bei einem kalten Wiederanfahrvorgang

Zeit in s	Nummer	Ereignis
13300	①	Start des Verdichters
13450	②	Aktivierung des Kondensators
13470	③	Start des Ventilschließens (V1)
13500	④	Ende des Ventilschließens (V1)
13600	⑤	Maximaler Verdichterbetrieb
13580-13800	⑥	Erreichen des Staupunkts

Für die Untersuchung des Vorgangs wird zuerst der Verlauf der Gas- und Flüssigkeitsströmungen in Abb. 7.14 für unterschiedliche Bilanzelemente gezeigt.

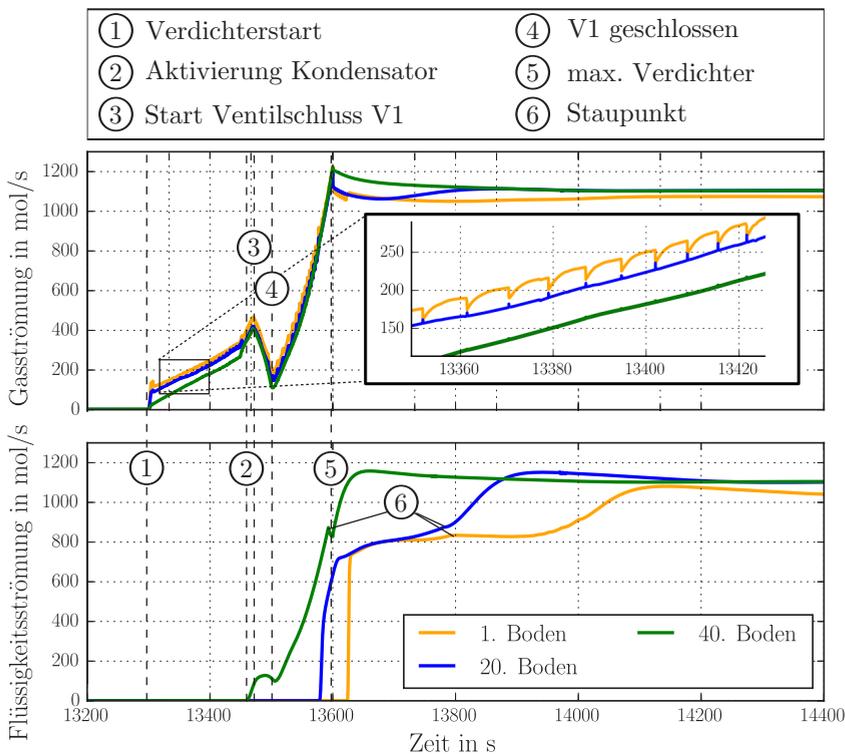


Abbildung 7.14: Darstellung der Gas- und Flüssigkeitsströme auf unterschiedlichen Böden während des kalten Anfahrvorgangs

Betrachtet man die Gasströmung, so erhöht sich diese kontinuierlich mit dem Start des Verdichters, bis das Bypassventil V1 geschlossen wird. Innerhalb der Schließzeit sinkt die Gasströmung stark ab, da sich der Widerstandsbeiwert des Ventils erhöht. Bei 13600 s ist die Anfahrttrajektorie des Verdichters beendet und die maximale Gasmenge der Säule erreicht. Anschließend fällt die Gasmenge wieder leicht, da die Rektifikationswirkung einsetzt und sich die Kondensationstemperatur am Kopf der Säule mit zunehmender Stickstoffkonzentration leicht verschiebt. Dieser Effekt sorgt für eine Verringerung der treibenden Temperaturdifferenz am Kondensator. Ein Abfall der Kondensatorleistung durch den Aufbau eines hydrostatischen Druckgradienten, wie er beim warmen Anfahrvorgang auftritt, kann hingegen nicht mehr beobachtet werden, da der Kondensator bereits komplett gefüllt ist.

Betrachtet man den Detailausschnitt in Abb. 7.14, so fällt auf, dass sich die Kondensationsstöße im Vergleich zu Abb. 7.8 leicht erhöht haben. Diese Änderung ergibt sich durch den Wechsel des Phasenzustands über die Druckerhöhung und den bereits vorhandenen Füllstand im Kondensator.

Wie erwähnt wird der Kondensator bei einem kalten Anfahrvorgang nur durch den Aufbau des Drucks im Kolonnensystem aktiviert. Bedingt durch die Dynamik des Hauptluftverdichters läuft dieser Vorgang deutlich schneller ab als bei einem Füllstandsaufbau durch Flüssigkeitszufuhr in den Kondensator. Dadurch steht eine größere Menge an Rücklauf zur Verfügung, was zum steilen Anstieg aller Flüssigkeitsströmungen in Abb. 7.14 führt. Erneut steigen alle Flüssigkeitsströmungen an, bis der Staupunkt am obersten Boden nach ca. 13590 s erreicht ist. Ab diesem Punkt nimmt der Flüssigkeitsinhalt auf jedem Boden nochmals deutlich zu und es dauert ca. 1000 s, bis sich nach dem ersten Auftreten einer Flüssigkeitsströmung am 40. Boden eine stationäre Strömung auf allen Böden eingestellt hat.

Auffallend in Abb. 7.14 ist der kurzzeitige Rückgang der Flüssigkeitsströmung am 40. Boden zwischen 13470 – 13500 s, der zeitgleich mit dem Schließen des Bypassventils auftritt. Dieser ist auf die Drosselung der Gasströmung zurückzuführen, die auch die Kondensatorleistung beeinflusst, welche in Abb. 7.15 dargestellt ist.

Aus Abb. 7.15 ist zudem zu erkennen, dass die Wärmekopplung bereits bei einem Kopfdruck von ca. 3,9 bar wieder aktiv ist und nach weiteren 150 s die maximale Wirksamkeit des Kondensators erreicht ist. Der Unterschied zwischen dem Druck von 5 bar bei der Deaktivierung der Wärmekopplung während des Anlagenstopps und diesem Wert ergibt sich aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen am Kopf der Säule. Der leichte Rückgang der Kondensatorleistung nach 13600 s ergibt sich ebenfalls durch die Verschiebung der Zusammensetzung hin zu reinerem Stickstoff und damit einer leichten Abnahme der treibenden Temperaturdifferenz für die Wärmekopplung. Die Aktivierung des Kondensators über eine Druckerhöhung führt im Vergleich zu einer externen Befüllung zu einem beschleunigten Aufbau der Flüssigkeitsströmungen innerhalb von 600 s. Für die Ausbildung aller Ströme werden in etwa 400 s weniger benötigt als bei einer linearen Befüllung mit kryogener Flüssigkeit während des warmen Anfahrvorgangs.

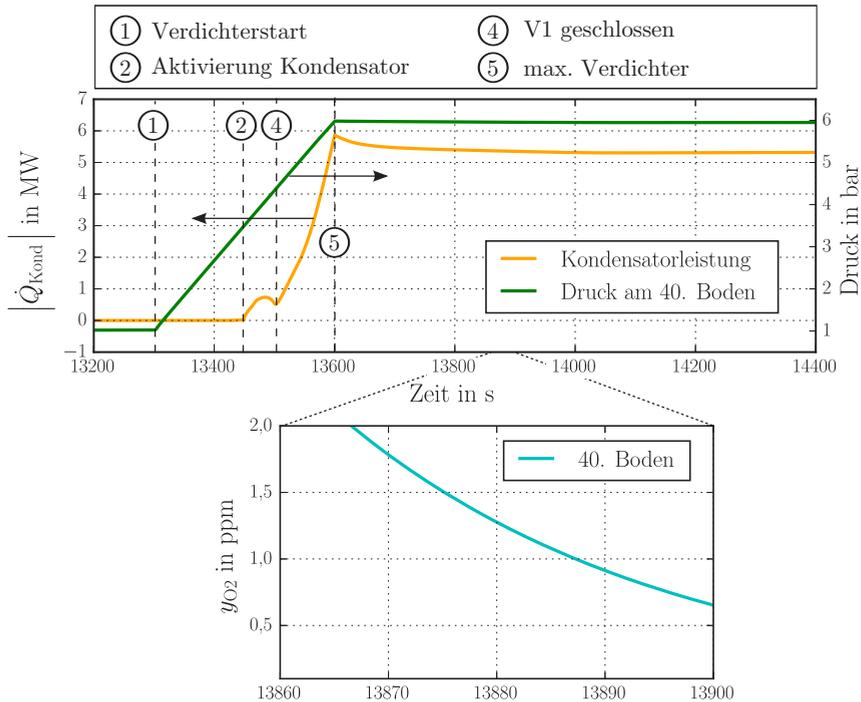


Abbildung 7.15: Verlauf der Kondensatorleistung, des Drucks und der Sauerstoffkonzentration am Kopf der Drucksäule

Im Detailausschnitt in Abb. 7.15 ist die Sauerstoffkonzentration am Kopf der Säule dargestellt. Die geforderte Reinheit von 1 ppm Sauerstoff wird bei einem kalten Anfahrvorgang nach 13887s Simulationszeit erreicht. Zwischen der Aktivierung des Hauptkondensators und dem Erreichen der Reinheit vergehen ca. 7,3 Minuten. Vergleicht man diesen Wert mit dem warmen Anfahrvorgang und dem Erreichen der Reinheit nach 6,7 Minuten, so verlangsamt sich der Konzentrationsaufbau.

An dieser Stelle zeigt sich die große Trägheit der flüssigen Speichermassen auf jedem Boden. Integral betrachtet, baut sich die Flüssigkeitsströmung bei einem kalten Anfahrvorgang zwar schneller auf, der Kondensator ist aber bereits bedeckt und eine erhöhte Rücklaufmenge über $1300 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ tritt nicht mehr auf. Durch das Fehlen eines hohen Rücklaufverhältnisses benötigt der erneute Aufbau der Stickstoffreinheit am Kopf einige Sekunden länger.

Lastwechsel Als viertes Szenario wird ein Lastwechsel der Hauptluftmenge für einen flexiblen Anlagenbetrieb betrachtet. Hierfür wird der Enddruck des Verdichters nach 20000s Simulationszeit innerhalb von 5 Minuten auf 5,7 bar abgesenkt und bei 23300s in der gleichen Zeit wieder auf 6,0 bar erhöht. Daraus resultiert in etwa ein Lastwechsel von 100 auf 70 % der Verdichterlast. Dies spiegelt den konventionellen Betriebsbereich eines

Turboverdichters wider. Für den Lastwechsel wird von einem druckgeregelten Verdichter ausgegangen, der die entsprechenden Fördermengen liefern kann. Eine detailliertere Simulation des Lastwechsels für z.B. eine drehzahlgeregelte Strömungsmaschine kann nur bei genauer Kenntnis und Integration der Maschinenkennfelder durchgeführt werden. Die charakteristischen Zeitpunkte der Simulation eines Lastwechsels sind in Tab. 7.4 als Übersicht aufgelistet.

Tabelle 7.4: Charakteristische Zeitpunkte bei einem Lastwechsel

Zeit in s	Nummer	Ereignis
20000	①	Start der Leistungsrücknahme
20300	②	Ende der Leistungsrücknahme
23300	③	Start der Leistungserhöhung
23450-23500	④	Erreichen des Staupunkts
23600	⑤	Ende der Leistungserhöhung

In Abb. 7.16 sind die resultierenden Gas- und Flüssigkeitsströmungen in der Drucksäule dargestellt. Für die Gasströmung ergibt sich eine lineare Ab- und Zunahme der Strömung, die direkt der vorgegebenen Lastwechselkurve folgt. Hier zeigt sich erneut, dass die Gasströmung einer Störung sehr schnell folgt. Anders verhält es sich bei der Flüssigkeitsströmung, die unten in Abb. 7.16 zu sehen ist. Durch die Rücknahme der Gasströmung erhöht sich die Flüssigkeitsströmung der entsprechenden Böden durch eine Reduktion der Reibungs- und Druckkräfte an der Filmoberfläche. Nach einem Anstieg um etwa $300 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ sinkt beispielsweise die Flüssigkeitsströmung des untersten Bodens erst 280s nach der Rücknahme der Verdichterleistung wieder ab.

Durch den Lastwechsel sinkt die Belastung der Packungsbetten und der Staupunkt wird unterschritten. Dies wird in Abb. 7.16 bei der erneuten Erhöhung der Verdichterleistung nach 23330s deutlich. Nach einer anfänglichen Zunahme der Flüssigkeitsströmungen sinken diese bei ca. 23500s Simulationszeit auf allen Böden unterhalb des obersten Bodens ab. Die Akkumulation von Flüssigkeit bei Erreichen des Staupunkts setzt ein und die Flüssigkeitsströmungen reduzieren sich, bevor der stationäre Zustand erreicht wird.

Zur Untersuchung des Lastwechselverhaltens wird ebenfalls die Sauerstoffkonzentration am Kopf der Säule für das gezeigte Beispiel betrachtet. Durch den Betrieb der Säule im unendlichen Rücklauf ergibt sich für den gesamten Lastwechsel ein numerisch kleiner Wert der Kopfreinheit, die in Abb. 7.17 dargestellt ist. Bei einer Rücknahme der Verdichterleistung sinkt die Sauerstoffkonzentration am Kopf durch den kurzzeitig erhöhten Flüssigkeitsrücklauf nochmals ab. Aus Darstellungsgründen ist dieser Bereich nicht in Abb. 7.17 erkennbar. Eine erhöhte Reinheit des Produktgases stellt in der Regel aber kein Problem für den Betrieb dar.

Hingegen gut zu erkennen in Abb. 7.17 ist der Abfall der Reinheit um zwei Zehnerpotenzen bei der Erhöhung der Verdichterleistung nach 23330s.

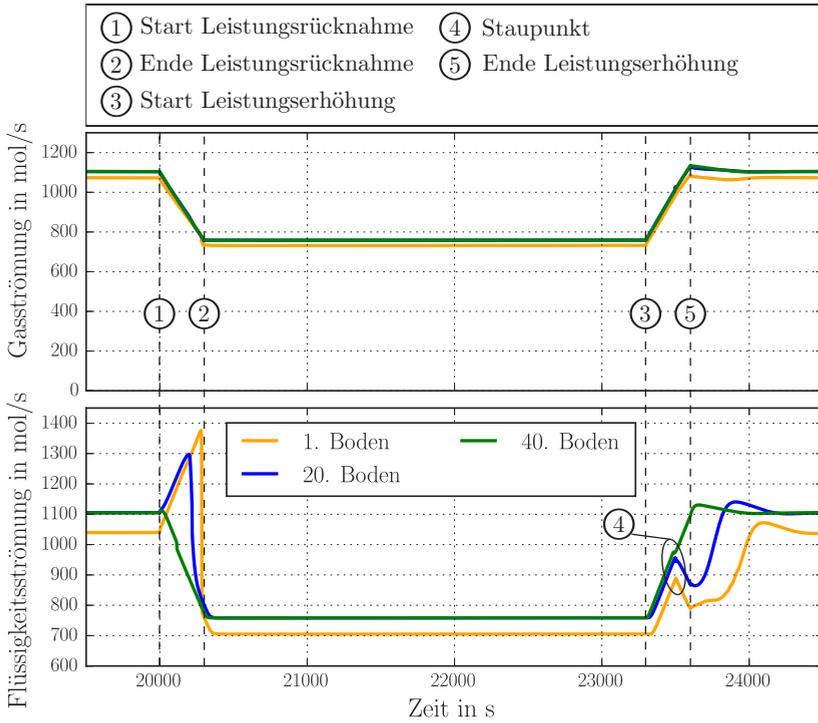


Abbildung 7.16: Verlauf der Gas- und Flüssigkeitsströmung auf unterschiedlichen Böden während eines Lastwechsels

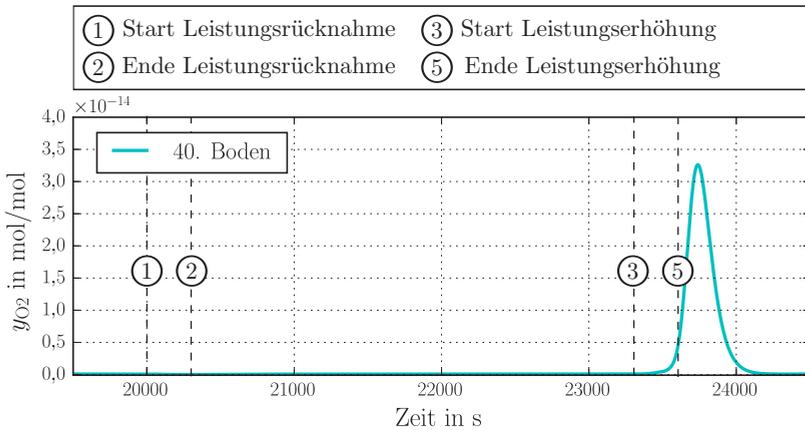


Abbildung 7.17: Verlauf der Sauerstoffkonzentration am obersten Boden bei einem typischen Lastwechsel

Erst nach erfolgter Erhöhung der Rücklaufmenge durch den Kondensator und der Verschiebung der Konzentrationen aller Flüssigkeiten sinkt die Sauerstoffkonzentration wieder ab und erreicht den stationären Endwert. Die Störung klingt in etwa in der gleichen Zeitskala wie die Flüssigkeitsströmung wieder ab und erreicht nach 500 s den stationären Endwert. Die stabile Berechnung der Simulation eines Lastwechsels mit unendlichem Rücklauf demonstriert an dieser Stelle die hohe Modellstabilität auch bei nahezu Reinstoffen im Rektifikationssystem.

7.3 Einfluss der Verteilerausführung

Mit dem vorgestellten Modellansatz können erstmals Studien zum Anfahrverhalten eines kryogenen Rektifikationssystems bei unterschiedlichen Auslegungs- und Betriebsweisen getroffen werden. Anhand ausgewählter Beispiele soll das Potential des Modells zur Optimierung des dynamischen Betriebsverhaltens gezeigt werden.

Neben der Wahl des Packungstyps hat die Verteilerauslegung den größten Einfluss auf das dynamische Verhalten einer typischen Packungskolonne. Die Haupteinflussgröße hierbei ist die freie Lochfläche A_{Loch} . Über diesen Parameter ist der Zusammenhang zwischen dem Füllstand und der abfließenden Flüssigkeitsmenge und damit das Betriebsverhalten des Verteilers definiert.

Variation der freien Lochfläche Um den Einfluss der Lochfläche auf die dynamischen Antwortzeiten zu quantifizieren, werden drei unterschiedliche Auslegungen untersucht. In Abb. 7.18 ist der Verlauf des Füllstands für den oberen Verteiler der Drucksäule (siehe Abb. 7.5) sowie die Sauerstoffkonzentration am Kolonnenkopf für den kalten Wiederanfahrvorgang aus Kap. 7.2 gezeigt. Der Wiederanfahrvorgang wird einmal mit 0,5 % freier Lochfläche des Kolonnenquerschnitts simuliert, was der bisher gezeigten Auslegung entspricht. Alle dynamisch vorgegebenen Prozessgrößen sind für diesen Fall analog zu den Größen in Kap. 7.2 gewählt. Zusätzlich wird die gleiche Simulation einmal mit 0,7 % und 1 % freier Lochfläche durchgeführt.

Am Füllstand im oberen Verteiler, der oben in Abb. 7.18 gezeigt ist, wird deutlich, dass die konstante Flüssigkeitsströmung von ca. $1100 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ gegen Ende des gezeigten Ausschnitts zu unterschiedlichen Füllständen führt. Für den gestrichelten Referenzfall ergibt sich der Endwert von 16 cm, was in etwa einen Flüssigkeitsinhalt von 400 Litern im Verteiler entspricht. Bei einer freien Lochfläche von 1 % befinden sich hingegen nur etwa 100 Liter bei gleicher Belastung im Verteiler. Diese unterschiedlichen Flüssigkeitsmengen führen nun dazu, dass Konzentrationsänderungen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch das System weitergegeben werden.

Die quantitative Änderung des Konzentrationsverlaufs bei modifizierter Verteilerauslegung ist unten in Abb. 7.18 dargestellt. Durch eine Vergrößerung der Lochfläche von 0,5 % auf 0,7 % wird beispielsweise die geforderte Produktreinheit von 1 ppm Sauerstoff bereits 45 s früher erreicht. Bei einer weiteren Vergrößerung auf 1 % stellt sich die

gewünschte Reinheit bereits 65s früher ein. Diese Änderung verkürzt die theoretische Anfahrzeit um etwa 10% durch Verkleinerung des Flüssigkeitsinhalts im System.

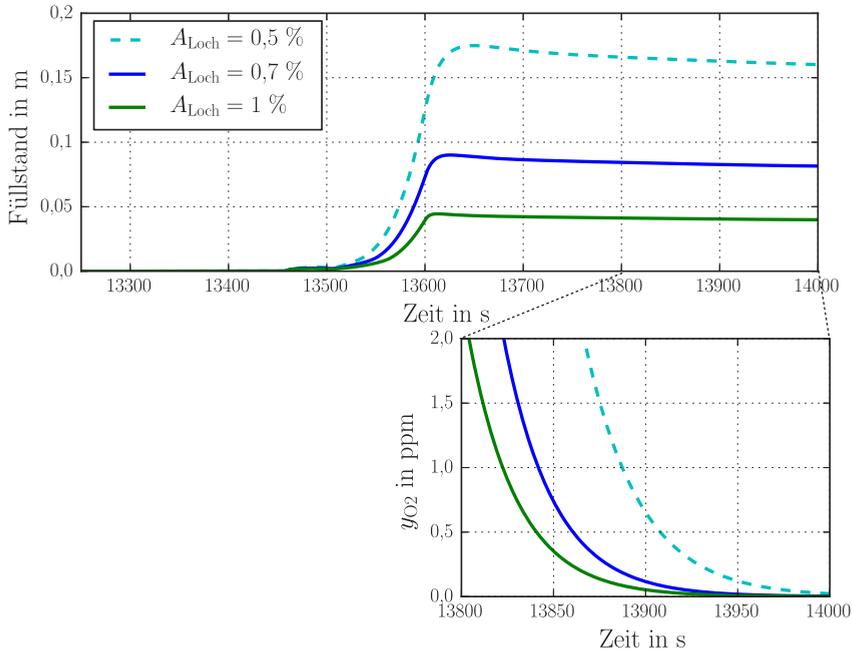


Abbildung 7.18: Verlauf des Füllstands im oberen Verteiler und der Sauerstoffkonzentration am Kolonnenkopf bei Variation der freien Lochfläche A_{Loch}

Kritisch geprüft werden muss bei einer solchen Vergrößerung der freien Lochfläche eine mögliche Fehlverteilung der Flüssigkeit bei kleiner Flüssigkeitsbelastung. Durch die niedrigere Stauhöhe kann es bei großen Kolonnendurchmessern und Fertigungstoleranzen dazu kommen, dass die Flüssigkeit nicht aus allen Tropfstellen gleichmäßig abfließt. Uneingeschränkt verbessert werden könnte die Dynamik eines Verteilers durch die Installation eines Verstellmechanismus für die Lochfläche oder einer sich bei variierendem Flüssigkeitsspiegel selbst regelnden Lochfläche.

Verschlussmechanismus Wie aus Abb. 7.12 zu erkennen, laufen alle Böden bei einem Anlagenstopp von oben nach unten leer und die Flüssigkeitsströmung kommt zum Erliegen. Bei diesem Vorgang mischen sich alle Flüssigkeiten im Sumpf des Säulensystems und ein Teil der bereits aufgebrauchten Trennleistung geht wieder verloren. Wird das Säulensystem aus dem kalten Zustand angefahren, so muss sich erst das komplette Konzentrationsprofil über der Kolonnenhöhe neu aufbauen. Abhilfe hierfür könnte ein verschließbares Verteilersystem schaffen, welches die Flüssigkeiten im Stillstand am Ablauf hindert und so als kryogener Pufferspeicher agiert.

Als Anwendungsbeispiel wird der obere Verteiler am Kopf und der untere Verteiler

zwischen dem 20. und 21. Boden (siehe Abb. 7.5) entsprechend angepasst. Mit einer über die Kolonnenhöhe getrennten Sammlung von Flüssigkeiten können einerseits die Konzentrationsprofile bei einem Anlagenstillstand zumindest teilweise erhalten bleiben und andererseits eine größere Rücklaufmenge für das Wiederanfahren bereitgestellt werden.

Zur Bewertung des Einflusses eines Verschlussmechanismus ist in Abb. 7.19 der Verlauf der Flüssigkeitsströmungen der beiden Böden unterhalb der Verteilersysteme gezeigt.

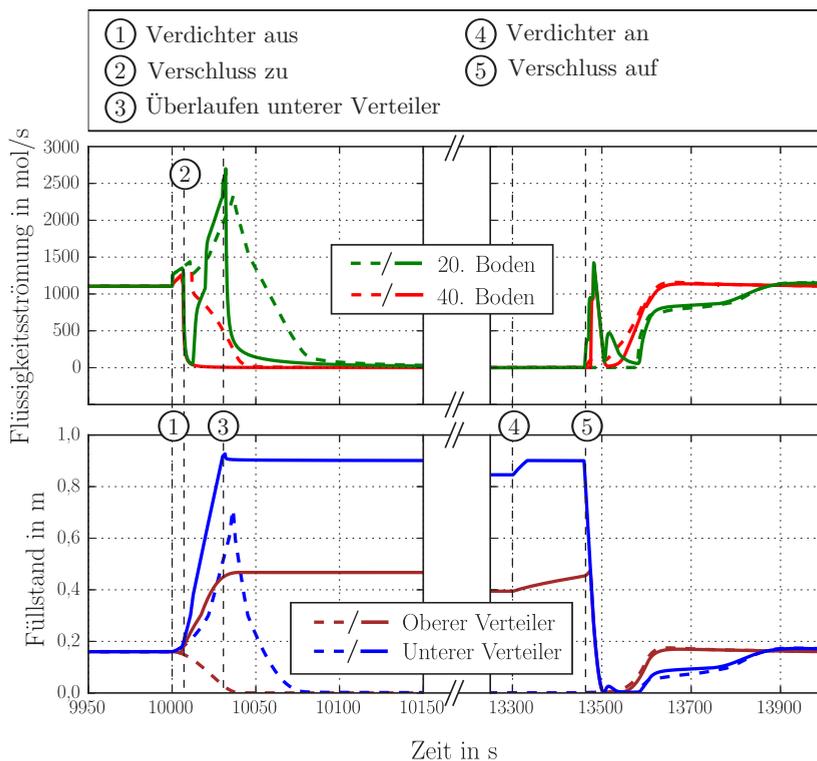


Abbildung 7.19: Verlauf der Flüssigkeitsströmungen auf dem Boden unterhalb des Verteilers einer konventionellen (gestrichelt) bzw. verschleißbaren (durchgezogen) Verteilerausführung sowie der sich einstellende Füllstand

Für die Simulation wurde eine Schließ- und Öffnungszeit des Mechanismus von 30 s angenommen. Bei einem Anlagenstopp werden beide Verteiler bis zum Erreichen der Simulationszeit von 10030 s komplett geschlossen. Der Vergleich eines konventionellen Abschaltvorgangs (gestrichelt) im Gegensatz zur hypothetischen Betriebsweise (durchgezogen) ist in Abb. 7.19 links oben dargestellt. Zur Übersicht der Vorgänge sind die charakteristischen Zeitpunkte eines verschleißbaren Verteilersystems während des Abschaltvorgangs und kalten Anlagenstarts in Tab. 7.5 zusammengefasst. Für alle Vorgänge, wie beispielsweise einem Maschinenstart, die eine gewisse Zeitspanne in

Anspruch nehmen, ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Zeitpunkt in Tab. 7.5 und Abb. 7.19 angegeben.

Tabelle 7.5: Charakteristische Zeitpunkte des verschleißbaren Verteilersystems

Zeit in s	Nummer	Ereignis
10000	①	Abschalten des Verdichters
10010	②	Mechanismus wird geschlossen
10030	③	Überlaufen des unteren Verteilers
13300	④	Start des Verdichters
13450	⑤	Mechanismus wird geöffnet

Das Verschließen führt zu einer schnellen Abnahme der Flüssigkeitsströmungen am 40. und 20. Boden. Der obere Verteiler erhöht durch diesen Vorgang seinen Füllstand von ca. 0,17 m auf 0,46 m, was links unten in Abb. 7.19 zu sehen ist. Ein weiterer Anstieg ist durch die Passivierung des Kondensators nicht möglich. Im Vergleich zum konventionellen Verteiler, der komplett leerläuft, können ca. 900 Liter an hochreinem Kopfprodukt gespeichert werden.

Deutlich unterschiedlich sehen die Verläufe für den Füllvorgang des unteren Verteilersystems aus. Auch dessen Ablauföffnungen werden zeitgleich verschlossen. Allerdings erreicht der Flüssigkeitsinhalt des kompletten oberen Packungsbetts diesen Verteiler. Zeitgleich mit dem vollständigen Verschließen besitzt der Verteiler bereits seinen maximalen Füllstand von 0,9 m und läuft anschließend über. Dies ist an der weiterfließenden Flüssigkeitsströmung am darunterliegenden Boden zu erkennen. Mit fortschreitender Zeit läuft die Flüssigkeit in der restlichen Packung von oben komplett nach unten ab, aber es verbleibt im Gegensatz zur konventionellen Simulation ein Füllstand an Flüssigkeit im Verteiler zurück. Im unteren Verteiler kann so die maximale Menge von 1250 Liter für den Wiederinbetriebnahmeprozess gespeichert werden. Wie links oben in Abb. 7.19 ersichtlich, verkürzt sich das schwerkraftgetriebene Abfließen von Flüssigkeit durch die Pufferung in etwa auf die halbe Zeitspanne.

Für die Wiederinbetriebnahme wird der Verschlussmechanismus nach vollständigem Druckaufbau des Hauptluftverdichters innerhalb von 30 s geöffnet, was rechts in Abb. 7.19 dargestellt ist. Bereits vor diesem Zeitpunkt wird der Hauptkondensator durch die Druckerhöhung wieder aktiv und der obere Verteiler füllt sich weiter mit kryogener Flüssigkeit. Ein steiler Anstieg beider Flüssigkeitsströmungen ist oben rechts in Abb. 7.19 bei der Öffnung der Verschlussmechanismen nach 13450 s Simulationszeit zu sehen. Der Öffnungszeitpunkt wurde für die durchgeführte Studie gleich dem Zeitpunkt der Aktivierung des Kondensators gesetzt. Beide Verteiler laufen anschließend kontinuierlich leer und werden ab 13550 s wieder maßgeblich von der Flüssigkeit aus dem Kondensator befüllt. Bei diesem Vorgang treten kaum Abweichungen in der Hydrodynamik im Vergleich zum konventionellen Anfahrvorgang auf. Lediglich am 20. Boden ergibt sich rechts oben in Abb. 7.19 nochmals ein Anstieg der Strömung durch die gedämpfte

Flüssigkeitsfront, die durch die Öffnung des oberen Verteilers durch das Säulensystem wandert.

Am Versatz der Linien zwischen der linken und der rechten Bildhälfte in Abb. 7.19 ist ein Abfall des Füllstands im Verteiler bei Stillstand zu erkennen. Dieser ist auf die Druckabsenkung und damit teilweiser Verdampfung der siedenden Flüssigkeit zurückzuführen. Der umgekehrte Effekt sorgt bereits vor dem Wirksamwerden des Hauptkondensators (vgl. Tab. 7.3) für einen moderaten Füllstandsanstieg. Die durch den Druckaufbau unterkühlte Flüssigkeit wirkt ab 13300 s als Wärmesenke im System und es kondensieren Gasmoleküle, die sich im Verteiler sammeln.

Für die Wiederinbetriebnahme ergibt sich durch die Änderung der Betriebsweise das in Abb. 7.20 dargestellte Konzentrationsprofil für die Sauerstoffkonzentration am obersten Boden.

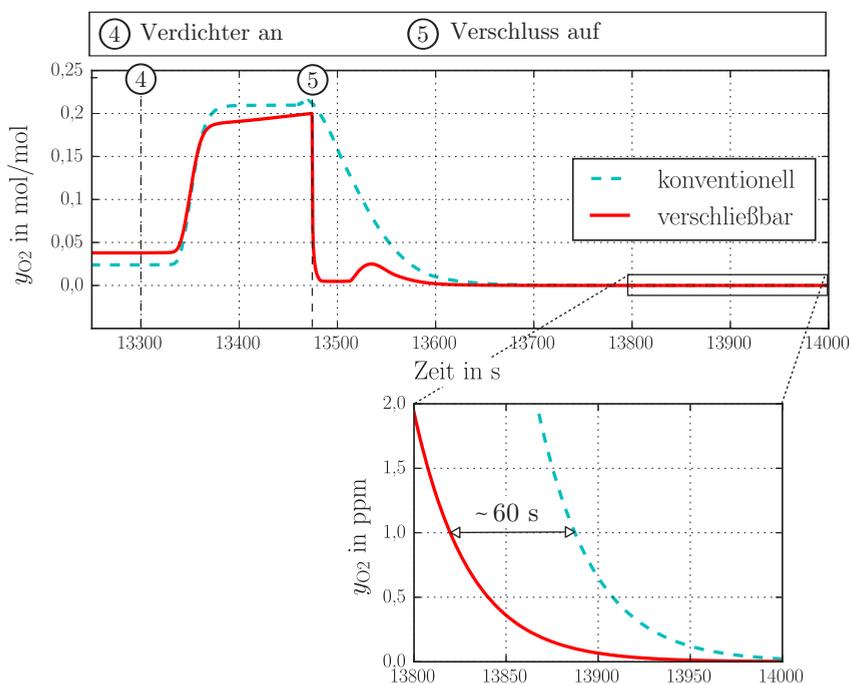


Abbildung 7.20: Konzentrationsverlauf von Sauerstoff am 40. Boden in der Gasphase für ein konventionelles (gestrichelt) und verschließbares (durchgezogen) Verteilersystem

Vergleicht man den Sauerstoffgehalt des im Stillstand durch den Wärmeeintrag aus der Umgebung entstehenden Gasstroms, so ist ein deutlicher Unterschied zwischen der konventionellen und der verschließbaren Konfiguration zu erkennen. Im Fall des konventionellen Verteilersystems läuft die Flüssigkeit komplett in den Sumpf ab, was zu einer stärkeren Verdünnung des Sumpfinhalts mit Stickstoff führt.

Bei 13330 s wird erneut Luft durch die Hauptleitung in das Säulensystem geleitet und die Sauerstoffkonzentration steigt mit einer gewissen Verzögerung am Kopf der

Säule wieder an. Sobald die Aktivierung des Kondensators durch die Druckerhöhung stattfindet, nimmt der Sauerstoffgehalt wieder ab und die Rektifikationswirkung startet nach und nach auf allen Böden. Durch das Öffnen des Verschlussmechanismus sinkt die Sauerstoffkonzentration rapide ab, ehe sie nach ca. 13520 s wieder leicht ansteigt, um danach abermals zu sinken. Der zweite Anstieg folgt aus dem gewählten Zeitpunkt und der Öffnungsdauer des Verschlussmechanismus von 30 s. Für den gezeigten Fall reicht die gespeicherte Flüssigkeitsmenge nicht aus und es steht zu wenig Rücklauf für eine Aufrechterhaltung der bereits erreichten Reinheit zur Verfügung.

Dennoch erreicht diese Konfiguration die geforderte Produktreinheit in etwa eine Minute früher als es beim konventionellen Wiederanfahrvorgang der Fall ist. Die Anfahrzeit zwischen der Wiederinbetriebnahme des Hauptluftverdichters und dem Erreichen der Produktreinheit kann somit um ca. 10 % reduziert werden. Der Verlauf der Konzentrationen in Abb. 7.20 zeigt aber auch, dass die gepufferte Flüssigkeitsmenge noch nicht ausreicht, um frühzeitig die geforderte Reinheit und eine kontinuierliche Rücklaufmenge zur Verfügung zu stellen. Weitere Anpassungen könnten durch die Änderung der Öffnungszeiten der Verteiler vorgenommen werden. Ein langsames Öffnen würde eine kleinere Rücklaufmenge über einen längeren Zeitraum zur Folge haben, was die Anfahrzeit ebenfalls verkürzt. Die ideale Stellgrößentrajektorie einer solchen Öffnung kann in einer weiterführenden Arbeit beispielsweise über eine dynamische Optimierung mit der Minimierung der Anfahrzeit als Zielfunktion gefunden werden. Methoden hierfür sind u.a. in [46, 57, 127, 128] zu finden.

Ebenfalls zu einer Verkürzung der Wiederanfahrzeit könnte eine erhöhte Puffermenge des Verteilersystems führen. Über konstruktive Änderung der Verteilerfläche A_1 bis A_3 kann mehr Flüssigkeit gespeichert werden. Der Einfluss zusätzlicher Pufferbehälter in einem Rektifikationssystem einer Luftzerlegungsanlage wurde bereits von *Miller et al.* [86] untersucht. Die Neuartigkeit der vorgestellten Anpassung ist durch die Integration des Speichersystems in das Verteilersystem und dessen verbesserte Auslegung gegeben.

7.4 Doppelsäulensystem

Die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff erfolgt in einem Doppelsäulensystem, dessen prinzipielle Funktionsweise in Kap. 2.1 beschrieben ist. Zur Demonstration der Anwendbarkeit des Modellansatzes auf thermisch gekoppelte Rektifikationssysteme wird nachfolgend die warme Anfahrtrajektorie einer gekoppelten Druck- und Niederdrucksäule vorgestellt. Das System ist in Abb. 7.21 schematisch dargestellt und besteht aus einer Drucksäule mit 40 Böden und einer Niederdrucksäule mit 66 Böden.

Die Drucksäule besitzt die gleichen Spezifikationen, wie die in Kap. 7.2 vorgestellte Kolonne. In der Niederdrucksäule sind 4 Kolonnensegmente und mehrere Zu- und Abspeiseströme realisiert. Die beiden unteren Packungsbetten enthalten 18 theoretische Trennstufen, die oberen beiden Betten repräsentieren jeweils 15 Stufen. Eine Zusp eisung von gasförmiger Luft erfolgt oberhalb des 36. Bodens und während des einphasigen Betriebs am 1. Boden durch den Anfahrbypass V1.

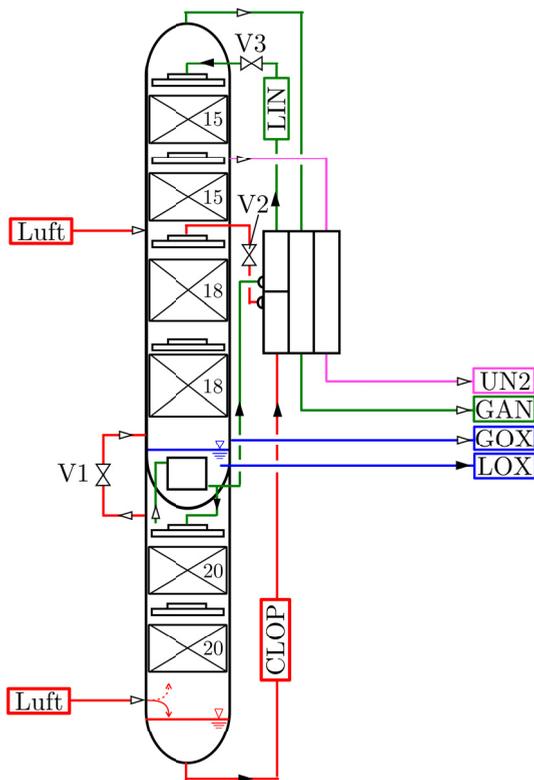


Abbildung 7.21: Doppelsäulensystem mit 40 Böden in der Drucksäule und 66 Böden in der Niederdrucksäule

Ein Teil der Flüssigkeit in der Niederdrucksäule wird oberhalb des 36. Bodens über das Sumpfprodukt der Drucksäule (CLOP) zugeführt. Weiterhin wird ein Teil der Rücklaufmenge des Kondensators aus der Drucksäule abgezogen und am Kopf der Niederdrucksäule aufgegeben. Diese stickstoffreiche Fraktion wird mit LIN abgekürzt. Beide Ströme werden vor dem Eintritt in die Niederdrucksäule in einem Wärmeübertrager gekühlt und jeweils in einem Ventil (V2 und V3) entspannt. Die Unterkühlung der kryogenen Flüssigkeit sorgt für eine Reduktion des Gasanteils am Austritt der isenthalpen Drosselung.

In der beschriebenen Niederdrucksäule werden drei Produktströme und ein unreiner Reststrom gewonnen:

- 1.) Am Kopf der Säule wird Stickstoff in gasförmiger Form abgezogen, der als GAN bezeichnet wird.

- 2.) Der erzeugte Sauerstoff wird im Sumpf in flüssiger und gasförmiger Form (LOX und GOX) entnommen.
- 3.) Ein unreiner, stickstoffreicher Strom wird als UN2 bezeichnet und oberhalb des 51. Bodens abgezogen. Dieser Strom wird in einer Luftzerlegungsanlage zur Regenerierung der Molsiebstationen verwendet.

Die detaillierten Auslegungsgrößen der verwendeten Packungsmaterialien, der Verteiler sowie des Kondensators sind im Anhang A aufgelistet. Dort sind ebenfalls die dynamisch parametrisierten Werte für die Vorgabe einer Abkühlkurve der zugeführten Prozessluft zu finden.

Da bisher noch kein druckgetriebenes Modell für einen Wärmeübertrager zur Verfügung steht, wird die Abkühlung der flüssigen Ströme aus der Drucksäule über die Vorgabe einer konstanten Abnahme der spezifischen Enthalpie simuliert. Für das Sumpfprodukt CLOP wird ein Wert von $0,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ verwendet. Der flüssige Stickstoff wird konstant mit $0,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gekühlt. Daraus ergeben sich im stationären Fall Austrittstemperaturen von 92,0 K bzw. 88,6 K.

Eine Aufstellung der charakteristischen Ereignisse eines warmen Anfahrvorgangs einer thermisch gekoppelten Doppelsäule befindet sich in Tab. 7.6. Neben den dynamisch vorgegebenen Prozessgrößen sind auch relevante Vorgänge, wie z.B. die Aktivierung des Kondensators, aufgeführt, die sich rein aus der Prozessdynamik ergeben.

Tabelle 7.6: Charakteristische Zeitpunkte eines warmen Anfahrvorgangs einer thermisch gekoppelten Doppelsäule

Zeit in s	Nummer	Ereignis
0	①	Initialisierung
300	②	Ende des Druckaufbaus
400	③	Start der Vorverflüssigung
3200	④	CLOP-Abzug durch Ventilöffnung (V2)
6100	⑤	Aktivierung des Kondensators
7950	⑥	Start des Ventilschließens (V1)
8200	⑦	Ende des Ventilschließens (V1)
8550	⑧	LIN-Abzug durch Ventilöffnung (V3)
12100	⑨	Flüssigkeitsmaximum bedingt durch Kondensatordynamik
12500	⑩	LOX-Abzug über Füllstandsregler

Die sich für die Simulation ergebenden Gasströmungen der Druck- und Niederdrucksäule sind in Abb. 7.22 dargestellt. Durch die seitliche Einspeisung eines Luftstroms über dem 36. Boden und der Verwendung der in Kap. 3.6 vorgestellten Initialisierungsstrategie ergibt sich eine kurzzeitige Strömungsumkehr, die im Anhang B detailliert beschrieben ist.

Für die Drucksäule ergibt sich ein erster Aufbau der Gasströmung durch die Erhöhung des Zuspaisedrucks im Luftstrom. Dieser wird innerhalb von 300 s von 1 auf 6 bar erhöht. Zur Vorgabe einer Abkühlkurve wird der Luftstrom über 400 s auf 100,7 K gekühlt und befindet sich kurz oberhalb des Taupunkts. Innerhalb von weiteren 100 s erfolgt die Simulation der Vorverflüssigung durch eine Reduktion der Zuspaisetemperatur auf 100,4 K. Insgesamt 10 % des Luftstroms treten so in flüssiger Form am untersten Boden in die Drucksäule ein und führen zu einem Füllstands Aufbau. Mit dem Einsetzen der Vorverflüssigung ergibt sich die typische Abnahme der Gasströmung, die bereits in Kap. 7.2 diskutiert wurde.

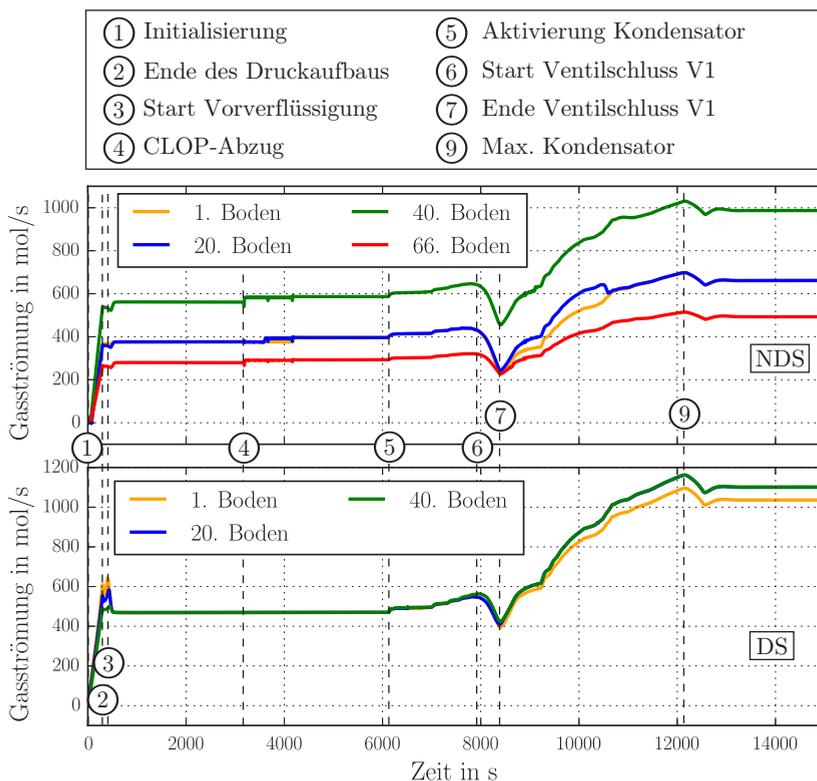


Abbildung 7.22: Darstellung der Gasströmung in der Niederdrucksäule (oben) und in der Drucksäule (unten) auf verschiedenen Bilanzebenen

Anders als bei den zuvor gezeigten Studien wird der Kondensator am Kopf der Drucksäule nicht mit einer externen Flüssigkeit befüllt, sondern wird mit CLOP über das Ventil V2 aktiviert. Bevor die Füllstandsregelung im Sumpf der Niederdrucksäule bei Überschreitung eines bestimmten Sollwerts aktiv wird, muss sich die eintretende, vorverflüssigte Luft zuerst im Sumpf der Drucksäule sammeln. Dieser Vorgang startet in etwa nach 3200 s Simulationszeit und führt zu einer ersten Rektifikationswirkung in der Niederdrucksäule. Der genaue Aufbau des Füllstands sowie die Flüssigkeitsmenge,

die der Regler vom Sumpf der Drucksäule in den Verteiler über dem 36. Boden leitet, sind in Abb. 7.23 zu finden.

Die durch die Flüssigkeitszuspeisung auftretenden Störungen der Gasströmungen in der Niederdrucksäule sind in Abb. 7.22 oben dargestellt. Durch die Kondensationsvorgänge entstehen die zuvor in Kap. 7.1.1 diskutierten Druckstöße, die zu Schwankungen in der strömenden Gasmenge führen.

Ebenfalls unten in Abb. 7.22 wird der Einfluss der Seitenabzüge oder Zuspeisungen der Niederdrucksäule deutlich. Zu Beginn der Simulation werden die beiden unteren Betten, die durch den 1. und den 20. Boden repräsentiert sind, nur von dem Gasstrom durch das Bypassventil V1 durchströmt. Oberhalb des 36. Bodens befindet sich die Zuspeisung eines weiteren Luftstroms, der für einen erhöhten Mengenstrom im dritten Packungsbett sorgt. Visualisiert ist dieses Bett durch den 40. Boden der Niederdrucksäule. Im obersten Bett und in Abb. 7.22 mit dem 66. Boden gezeigt, strömt eine deutlich reduzierte Gasmenge. Grund hierfür ist der Seitenabzug UN2.

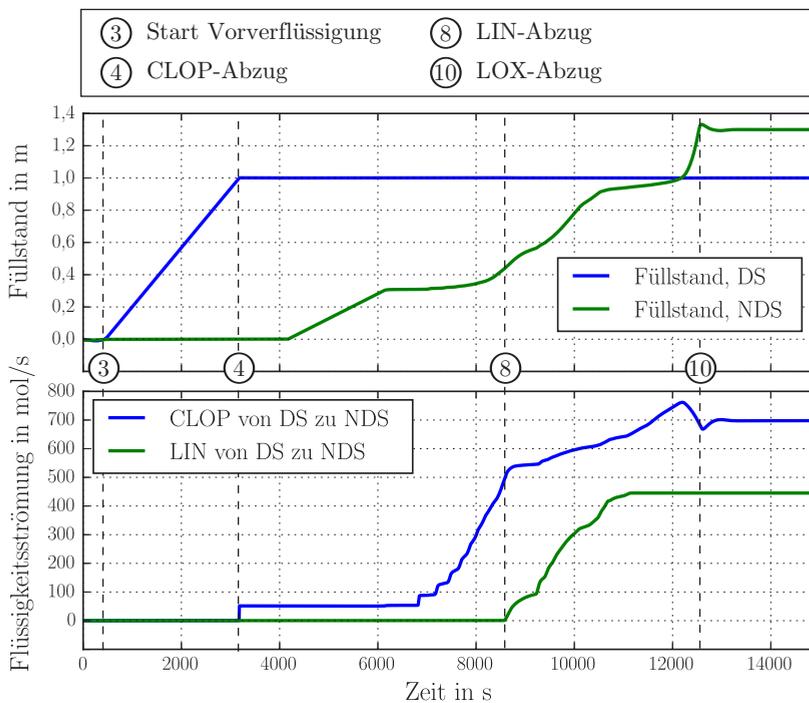


Abbildung 7.23: oben: Füllstand in der Drucksäule (DS) und Niederdrucksäule (NDS); unten: Flüssigkeitsströmung vom Sumpf der Drucksäule (CLOP) und vom Kopf (LIN) zur Niederdrucksäule

Der Aufbau von Flüssigkeitsströmungen im Säulensystem wird aus Abb. 7.24 ersichtlich. Aufgrund der Vorverflüssigung der zugespeisten Luft und der Aktivierung des

Füllstandsreglers in der Drucksäule wird Flüssigkeit zuerst am 20. Boden, ca. 800 s später auch am 1. Boden beobachtet. Durch den molaren Flüssigkeitsanteil von 10 % ergibt sich in den beiden unteren Packungsbetten der Niederdrucksäule eine konstante Flüssigkeitsbelastung von etwa $50 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$.

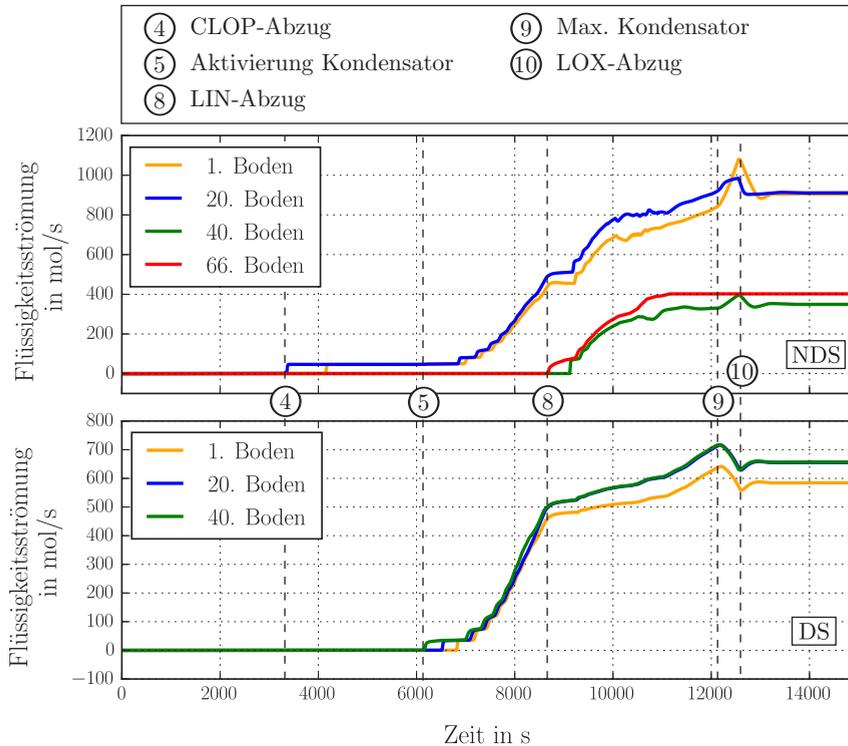


Abbildung 7.24: Darstellung der Flüssigkeitsströmung in der Niederdrucksäule (oben) und in der Drucksäule (unten) auf verschiedenen Böden

Diese Strömung führt zu einem Anstieg des Füllstands im Sumpf der oberen Säule, der gleichzeitig die Verdampferseite des Hauptkondensators darstellt. Der Anstieg des Füllstands ist oben in Abb. 7.23 zu sehen. Ab einer Füllhöhe von 0,3 m wird erstmals der Kondensatorblock in Flüssigkeit getaucht und die Wärmekopplung der beiden Kolonnen wird aktiv. Nach diesem Punkt ist der lineare Füllstandsaufbau beendet und die Heizleistung durch Kondensation von Stickstoff in der Drucksäule führt zur Verdampfung von Flüssigkeit. Die Aktivierung nach ca. 6100 s ist auch in Abb. 7.25 zu sehen. Hier erhöht sich erstmals die am Kopf der Drucksäule abgeführte Wärmemenge, deren Betrag der zugeführten Heizleistung im Kolonnensumpf der Niederdrucksäule entspricht.

Mit der Aktivierung des Hauptkondensators steigt gleichzeitig die Gasbelastung in Druck- und Niederdrucksäule auf allen Böden, was in Abb. 7.22 verfolgt werden kann.

Gleichzeitig erniedrigt sich der Kopfdruck der Drucksäule durch die diabate Abnahme des spezifischen Volumens.

Als nächstes bildet sich die Flüssigkeitsströmung in der Drucksäule aus, was durch den Anstieg der Mengenströme in Abb. 7.24 erkennbar ist. Die Zunahme der Flüssigkeitsströmung ergibt sich in diesem Beispiel rein durch die Zunahme der Kondensatorleistung, die aus dem Anstieg des Füllstands im Sumpf der Niederdrucksäule resultiert.

In einem nächsten Prozessschritt wird das Bypassventil V1 geschlossen. Da die Aktivierung des Hauptkondensators in diesem Beispiel nicht durch eine dynamisch parametrisierte Zustandsgröße vorgegeben wird, ist dieser Zeitpunkt im Vorfeld einer Simulation nicht bekannt. Aus diesem Grund wird das Schließen des Bypassventils an den Füllstandsaufbau gekoppelt. Für die vorliegende Simulation wird das Ventil zwischen einem Füllstand von 0,3 m und 0,4 m durch Verwendung einer symmetrischen Regularisierungsfunktion verschlossen. Dieser Schließvorgang ist mit einer Abnahme der Gasströmungen in beiden Säulen verbunden, was in Abb. 7.22 dargestellt ist. Nach Durchlaufen eines Minimums bei ca. 8400 s folgt ein erneuter Anstieg des Gasstroms, der rein an die Dynamik des Hauptkondensators gebunden ist.

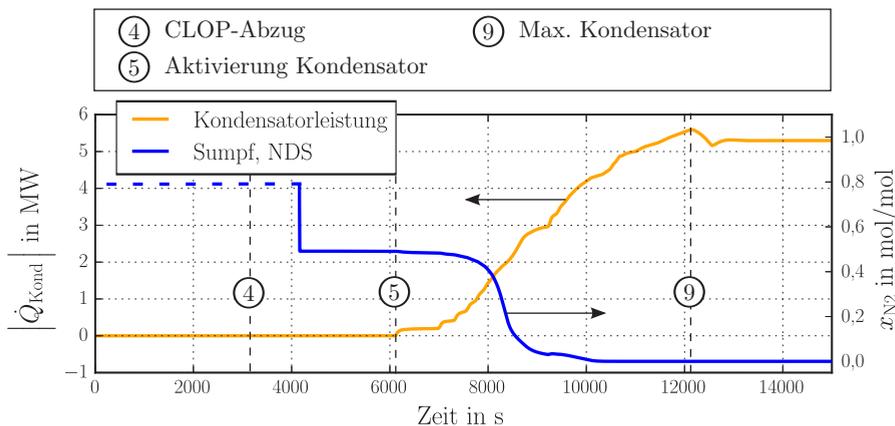


Abbildung 7.25: Verlauf der Kondensatorleistung und Veränderung der Stickstoffkonzentration in der Flüssigphase des Sumpfs der Niederdrucksäule

Das Verhalten des Füllstandsreglers im Sumpf der Drucksäule führt bei diesem Anstieg der Flüssigkeitsmengen zu einem leicht schwingenden Verhalten, was unten in Abb. 7.23 und in Abb. 7.24 zu sehen ist. Die daraus resultierenden Schwingungen in allen Prozessströmen sind auf die Instabilität der gewählten Regelung für das Säulensystem zurückzuführen.

Der nachfolgende Verlauf der Gasströmungen zwischen 8400 s und 12000 s resultiert aus einer Überlagerung von mehreren Effekten. Zum einen ändert sich die Zusammensetzung im Sumpf der Niederdrucksäule, die in Abb. 7.25 dargestellt ist, was zu einer Verschiebung der Siedetemperaturen im Kondensator hin zu höheren Temperaturen führt. Durch

den erhöhten Sauerstoffgehalt verringert sich die treibende Temperaturdifferenz der Wärmekopplung und damit auch die Kondensatorleistung. Parallel dazu führt das leicht schwingende Verhalten des Sumpfgreglers ebenfalls zu einem schwankenden Füllstand im Kondensator. Das Ergebnis der beiden überlagerten Effekte ist der Verlauf der Kondensatorleistung, der in Abb. 7.25 gezeigt ist.

Der Verlauf der Stickstoffkonzentration im Sumpf der Niederdrucksäule zu Beginn der Simulation, der in Abb. 7.25 abgebildet ist, lässt sich wie folgt erklären: Zuerst wird der Sumpf mit einem ruhenden Luftstrom initialisiert ($x_{N_2} = 0,78118$) und es liegt noch keine Flüssigkeit vor. Der Verlauf der Zusammensetzung für die Gasphase ist gestrichelt in Abb. 7.25 dargestellt. Eine erste steile Abnahme der Sumpfkonzentration resultiert aus der Flüssigkeit, die den Sumpf nach ca. 4050 s erreicht. Diese Flüssigkeit stammt aus dem Sumpf der Drucksäule und ist über die beiden unteren Packungsbetten in den Sumpf gelaufen. In den beiden Betten setzt erstmals die Rektifikationswirkung ein, da Luft im Gegenstrom durch die Packungslagen geleitet wird. Die Rektifikation sorgt für eine Zunahme des Schwersieders in der Flüssigphase und damit zu einer Abnahme der Stickstoffkonzentration im Sumpf.

Nachdem die Flüssigkeit bereits in der Drucksäule und in den beiden unteren Abschnitten der Niederdrucksäule strömt, fehlt noch der Rücklauf für die beiden oberen Packungsbetten. Dieser wird aus dem oberen Verteiler am Kopf der Drucksäule entnommen und am Kopf der Niederdrucksäule aufgegeben, was in Abb. 7.21 visualisiert ist. Zur Simulation dieses Vorgangs wird das Ventil V3 anhand des Füllstands des Verteilers geöffnet. Die Öffnung erfolgt zwischen drei und fünf Zentimetern Füllstand über eine symmetrische Sinusfunktion. Vorteilhaft bei dieser Wahl der Öffnungsbedingung ist, dass vor der Simulation kein fester Zeitpunkt angegeben werden muss, zu dem das Ventil geöffnet wird. Weiterhin kann durch diesen Ansatz ein Leerlaufen des Verteilers bei zu hoher Abzugsmenge verhindert werden, da die Strömung bei absinkender Füllmenge ebenfalls reduziert wird.

Die sich ergebende Flüssigkeitsströmung ist in Abb. 7.24 unten dargestellt. Erst durch die Öffnung dieses Ventils wird der komplett zweiphasige Betrieb des Rektifikationssystems aktiv und alle Konzentrationen stellen sich gemäß der Gas- zu Flüssigkeitsströmungen in den Packungslagen ein. Aufgrund der Änderung der Flüssigkeitsbelastung in der Drucksäule durch den Abzug von LIN kommt es abermals zu einem leichten Schwingen in Folge des Reglerverhaltens. Der resultierende Aufbau der Flüssigkeitsströmungen in den beiden oberen Packungsbetten ist in Abb. 7.24 mit dem Anstieg der Flüssigkeitsströmungen am 40. und 66. Boden zu sehen.

Die maximale Wirksamkeit des Kondensators ist bei einem Füllstand von ca. 1 m erreicht. Im Anschluss nimmt die übertragene Leistung durch den weiteren hydrostatischen Druckaufbau der Flüssigkeitssäule wieder ab. Dieser Vorgang ist in Abb. 7.25 zwischen 12100s und 12500s zu sehen und führt in allen Gas- und Flüssigkeitsströmungen nochmals zu einer Abnahme.

Erst mit dem Abzug des kryogenen Sauerstoffprodukts (LOX) stellen sich die finalen Reinheiten im Gesamtsystem ein. Der Abzug dieses Produktstroms erfolgt anhand eines Füllstandsreglers im Sumpf der Niederdrucksäule, der bei 1,3 m Flüssigkeitspegel aktiv wird. Dies passiert nach ca. 12500s Simulationszeit und ist durch das Einpendeln des Füllstands der Niederdrucksäule zu erkennen.

Ist die Kondensatorleistung konstant, so stellen sich alle Flüssigkeits- und Gasströme in Abb. 7.22 und 7.24 anhand des thermodynamischen Gleichgewichts ein und es ergeben sich nach ca. 13000s keine Änderungen mehr und die hydrodynamischen Ausgleichsvorgänge sind abgeschlossen.

Aus allen zuvor vorgestellten Strömungsverhältnissen resultieren die in Abb. 7.26 gezeigten Verläufe der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen der Gasphase in der Niederdrucksäule.

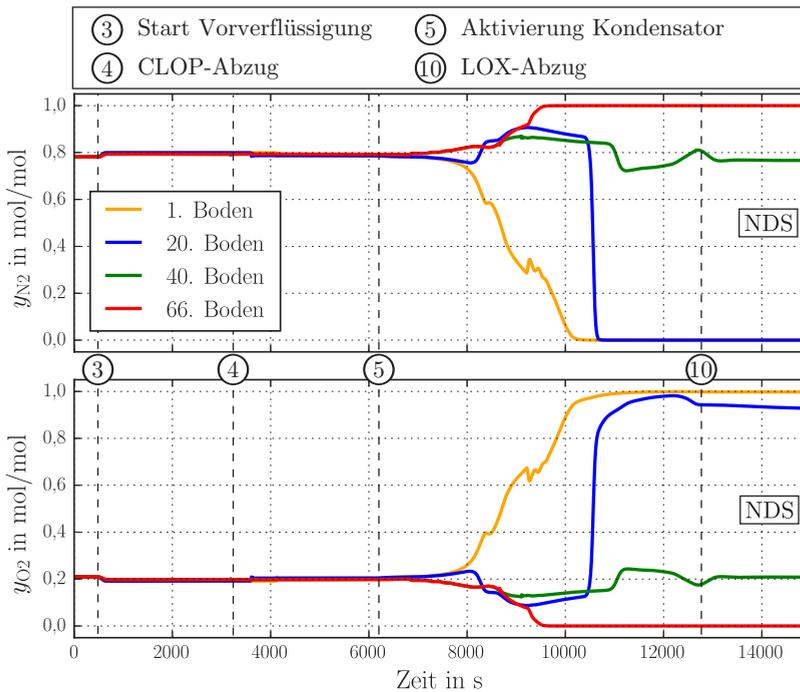


Abbildung 7.26: Verlauf der Stickstoffkonzentration (oben) und der Sauerstoffkonzentration (unten) in der Gasphase für unterschiedliche Böden der Niederdrucksäule

In Abb. 7.26 oben ist der Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Niederdrucksäule gezeigt. Zuerst ergibt sich die bereits zuvor erklärte Erhöhung der Konzentration nach 400s durch das Einsetzen der Vorverflüssigung. Eine signifikante Konzentrationsverschiebung folgt anschließend bei der Aktivierung des Hauptkondensators nach 6100s Simulationszeit. Die zuvor strömenden Flüssigkeitsmengen sorgen nur für eine kleine Rücklaufmenge und verursachen keine signifikante Änderung in der Stickstoffkonzentration der Gasströmung.

Im Anschluss erfolgt eine Anreicherung des Leichtsieders am Kopf der Kolonne und eine Abreicherung dieser Komponente im Sumpf. Die schwingenden Verläufe sind durch die zuvor vorgestellten Strömungsverhältnisse im System zu erklären.

Auffallend in Abb. 7.26 ist der starke Abfall der Stickstoffkonzentration am 20. Boden nach etwa 10600 s Simulationszeit. Diese Abreicherung des Leichtsieders entsteht durch die Öffnung des Ventils V3 und der daraus resultierenden Verschiebung der Flüssigkeitsbelastung hin zu den beiden oberen Packungsbetten. Eine Reinheit von 1 ppm Sauerstoff am Kopf der Niederdrucksäule wird nach 9950 s Simulationszeit erreicht. Zwischen der ersten Konzentrationsverschiebung durch die Vorverflüssigung und dem Erreichen der Stickstoffreinheit vergehen 2 h und 45 min. Diese Zeit ist maßgeblich vom Grad der Vorverflüssigung abhängig, da der Auffüllvorgang aller Packungsbetten, Verteiler und Sumpfbehälter sich proportional dazu verhält.

Betrachtet man die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase, die in Abb. 7.26 unten dargestellt ist, so ergeben sich die nahezu inversen Profile. Der Schwersieder reichert sich im Sumpf des Säulensystems an, am Kopf ist dieser nur noch in Spuren zu finden. Nach 11300 s Simulationszeit erreicht der gasförmige Sauerstoffproduktstrom die technische Reinheit von 99,5 %. Zwischen der ersten Konzentrationsverschiebung aufgrund der Vorverflüssigung und dem Erreichen der Produktreinheit sind 3,03 h notwendig.

Interessant in Abb. 7.26 ist weiterhin die leichte Steigung der Sauerstoffkonzentration am 20. Boden, die für den gezeigten Ausschnitt keinen konstanten Wert annimmt. Dieser Effekt ist auf die Trennung von Argon und Sauerstoff in diesem Bereich der Packung zurückzuführen. Das eng siedende Gemisch verursacht die größte Verzögerungszeit, da immer nur eine sehr kleine Konzentrationsverschiebung pro theoretischem Boden auftritt. So dauert es insgesamt etwa 34000 s oder 9,5 h, bis die Argonkonzentration einen stationären Endwert auf allen Böden annimmt.

Zur Visualisierung der sich stationär einstellenden Profile sind in Abb. 7.27 die Konzentrationen der Gasphase aller Komponenten im Stoffsystem über die Kolonnenhöhe aufgetragen.

Mit Abb. 7.27 kann gezeigt werden, dass es möglich ist, die stationären Profile einer typischen Doppelsäule alleine durch die Vorgabe einer Druck- und Temperaturänderung des zugespeisten Luftstroms zu simulieren. Dieses Verhalten ist analog zur wirklichen Inbetriebnahme einer Luftzerlegungsanlage zu sehen, sodass der Modellierungsansatz ein physikalisches Verhalten des Rektifikationssystems abbildet. Auch der Verlauf der Argonkonzentration in Abb. 7.27 oben entspricht den bekannten Profilen einer Niederdrucksäule mit dem Maximum um den 30. Boden. Die Abweichung der Konzentrationsprofile, die sich im Vergleich zu einem konventionellen, stationären Prozessmodell ergeben sind im Anhang B erläutert.

Die sich stationär einstellenden ein- und austretenden Prozessströme sind in Tab. 7.7 aufgelistet. Die vorliegende Doppelsäule produziert aus einem Luftstrom von insgesamt $1328,7 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ eine flüssige Sauerstoffmenge von $128,8 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ und zusätzlich $117,1 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ an gasförmigem Sauerstoff mit einer Reinheit $> 99,5 \%$. Zusätzlich wird am Kopf der Niederdrucksäule ein Stickstoffstrom von $547,0 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ gewonnen, dessen Reinheit größer als 1 ppm Sauerstoff im Stickstoff ist. Alle Prozessströme in Tab. 7.7 sind die direkten Zuspense- und Produktströme am Stutzen der Kolonne.

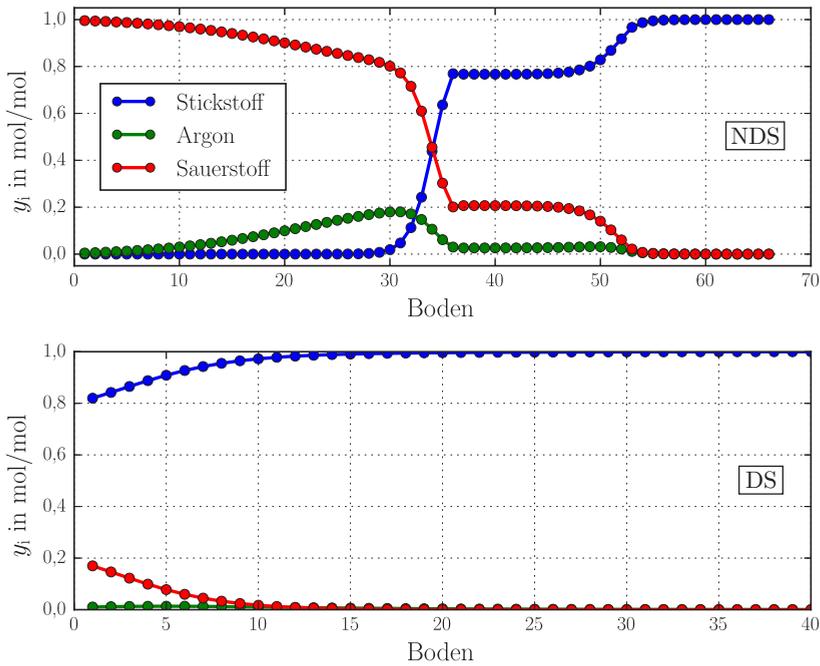


Abbildung 7.27: Stationäres Endprofil der Niederdrucksäule (oben) und der Drucksäule (unten) nach 34000 s Simulationszeit

Tabelle 7.7: Stationäre Prozessströme

Strom	Mengenstrom in $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$	N ₂ -Konzentration	Ar-Konzentration	O ₂ -Konzentration	Temperatur in K	Druck in bar
Luft, DS	1142,7	0,78118	0,00932	0,2095	100,403	6,000
Luft, NDS	186,0	0,78118	0,00932	0,2095	100,147	1,334
UN ₂	547,0	0,91801	0,02151	0,0604	81,433	1,305
GAN	535,8	0,99996	0,00004	$6 \cdot 10^{-8}$	79,701	1,300
GOX	117,1	$2 \cdot 10^{-15}$	0,00301	0,99700	93,409	1,390
LOX	128,8	$6 \cdot 10^{-16}$	0,00191	0,99809	93,405	1,534

Das vorgestellte Doppelsäulenmodell besteht insgesamt aus 16689 algebraischen und 492 differentiellen Gleichungen. Diese Anzahl resultiert aus dem hierarchischen Modellierungsansatz und der Verwendung von druckgetriebenen Strömung mit Prozessgrößen für beide Strömungsrichtungen. Für die Berechnung der gesamten Anfahrtrajektorie benötigt ein Intel[®]Core i5-4570 Prozessor (bei 3,2GHz) mit 8 GB Arbeitsspeicher ca. 5 Stunden.

8 Zusammenfassung

Luftzerlegungsanlagen stellen einen großindustriellen Energieverbraucher dar, der zur Unterstützung der Netzstabilität bei neuartigen Energiemärkten beitragen kann. Besonders interessant ist dieser Prozess durch die Kombination einer hohen Leistungsaufnahme mit der Speicherdichte von kryogenen Produktspeichern. Der flexible Betrieb einer solchen Anlage kann anhand einer Betriebsoptimierung bestimmt werden, was dem Stand der Technik entspricht. Besonders ein Anlagenbetrieb mit einem kompletten Abschalten der Anlage erzeugt hierbei die größten Einsparungspotentiale, da eine maximale Variation der Anschlussleistung erfolgt. Durch eine energiepreisgesteuerte Produktionsplanung können die Betriebskosten einer Luftzerlegungsanlage typischerweise im einstelligen Prozentbereich reduziert werden [13]. Die aus den Marktanreizen resultierende Betriebsweise führt zu der Herausforderung eines hochdynamischen Anlagenbetriebs, dessen praktische Realisierbarkeit es zu demonstrieren gilt.

Die größte Trägheit in einer Luftzerlegungsanlage besitzt das Rektifikationssystem, welches daher im Fokus der vorliegenden Arbeit steht. Speziell das Erreichen der Produktreinheiten ist mit längeren Ausgleichsvorgängen verbunden und daher bestimmend für die Lastwechselgeschwindigkeit der gesamten Anlage. Zur Abbildung der dynamischen Vorgänge wurde basierend auf dem Modellansatz der druckgetriebenen Strömungssimulation ein neuartiges Kolonnenmodell entwickelt. Mit diesem konnte erstmals ein detaillierter Anfahr- und Abfahrvorgang einer Rektifikationskolonne ausgehend vom kompletten Stillstand bis hin zum stationären Betrieb mit einem Modell simuliert werden. Möglich ist dies durch die Berücksichtigung von Nullströmen und der Strömungsumkehr von Prozessströmen sowie Berechnungsgleichungen für den einphasigen und zweiphasigen Kolonnenbetrieb. Hierfür wurden alle auftretenden Singularitäten bei der Betrachtung einer Nullströmung beseitigt. Der Wechsel von Berechnungsgleichungen erfolgt immer mit der Verwendung von Regularisierungsfunktionen, die einen stetig differenzierbaren Funktionsverlauf garantieren. Über eine hierarchische Programmstruktur kann der Aufbau komplexer Rektifikationssysteme durch die Verschaltung von in sich geschlossenen Teilsystemen zusammengefügt werden.

Die detaillierten Bestimmungsgleichungen für die Teilmodelle Gleichgewichtsstufe, Verteilersystem, Kolonnensumpf, Kondensator sowie Regler sind in Kap. 4 und 5 beschrieben.

Zur Abbildung einer Packungskolonne erfolgt die Diskretisierung anhand einer Gleichgewichtsstufe, die einer bestimmten Bauhöhe von Packungselementen entspricht. Für die dynamische Bilanzierung des gasförmigen und flüssigen Fluidinhalts werden sowohl die Massen- als auch Energieerhaltung für eine Volumenphase formuliert. Über eine isochore Betrachtung erfolgt die implizite Druckbestimmung anhand des Abgleichs von Behälter- und Fluidvolumen. Es wird stoffliches, thermisches und mechanisches Gleichgewicht der abfließenden Gas- und Flüssigkeitsströmungen für die Gleichgewichtsstufe angenommen. Die Auswirkungen der Anpassung dieser Annahmen bei starker Unterlast bzw. bei

einphasiger Gasströmung in der Kolonne werden in Kap. 6 beschrieben. Für den zweiphasigen Betrieb des Säulensystems werden Auslegungskorrelationen für Druckverlust und Fluidinhalt verwendet, die den Staupunkt einer Packung berücksichtigen. Hieraus leiten sich Widerstandsbeiwerte zur Modellierung der druckgetriebenen Strömungen ab. Über eine Impulsbilanz am Flüssigkeitsfilm in einem Packungskanal wird ein Kriterium für das lastabhängige Abfließen von Flüssigkeiten bestimmt. Mit diesem Vorgehen können dynamische Anlaufvorgänge, die zu Unterschieden zwischen den ein- und austretenden Flüssigkeitsmengen führen, über stationäre Korrelationen abgebildet werden.

Das Verteilersystem wird mit einer getrennten Bilanzierung der Gas- und Flüssigphase modelliert. Es tritt kein Stofftransport zwischen den beiden Phasen auf. Durch das Fehlen der Flüssigphase bei einem trockenen Anfahrvorgang wird von einer isochoren auf eine isobare Formulierung für dieses Bilanzelement gewechselt. Die Druckbestimmung erfolgt stattdessen über die umliegende Gasphase. Anhand einer höhenabhängigen Verteilergeometrie ändert sich die Steifigkeit einer adaptierten Ausflussbeziehung nach Toricelli mit der Flüssigkeitsbelastung. Mit dem entwickelten Verteilermodell kann sowohl ein Leerlaufen als auch ein Überlaufen des Verteilers numerisch stabil abgebildet werden.

Die Modellierung eines Kolonnensumpfs sowie eines Kondensators erfolgt analog zu einer Gleichgewichtsstufe mit angepassten Widerstandsbeiwerten der Prozessströme. Ein gasförmiger und flüssiger Fluidinhalt wird folglich für alle Modelle dynamisch berücksichtigt. Stabilisierende Maßnahmen für alle Betriebsbereiche der weiteren Teilm-odelle sind in Kap. 6.3 aufgeführt.

Mit den getroffenen Modellannahmen können erstmals detaillierte Anfahr- und Abschaltvorgänge in einer kryogenen Rektifikationssäule über einen weiten Lastbereich simuliert werden. Im Hinblick auf eine Lastflexibilisierung werden die vier Muster-Szenarien

- Warmer Anfahrvorgang
- Lastwechsel im Betrieb
- Anlagenstopp
- Kalter Anfahrvorgang

definiert, die in der vorliegenden Arbeit für eine typische Drucksäule simuliert und diskutiert wurden. Es konnte anhand typischer Verzögerungszeiten gezeigt werden, dass sich Druckschwankungen in weniger als einer Sekunde über die verwendeten 40 Packungsböden ausbreiten. Das erste Abfließen von Flüssigkeiten vom obersten Boden bis in den Sumpf läuft hingegen mit einer Verzögerungszeit von etwa drei Minuten ab. Bei Erreichen des Staupunkts und einer weiteren Ansammlung von Flüssigkeiten in der Packung ergeben sich Zeitskalen von 10 Minuten bis zum vollständigen Wechsel der Strömungsregime auf allen Kolonnenböden. Die größte Trägheit haben die Konzentrationsverläufe bei hochreinen Anlagen bis zum Erreichen des stationären Zustands. Vom Start der Rektifikationswirkung am obersten Boden dauert es in etwa 20 Minuten, bis eine konstante Reinheit auf allen Böden erreicht wird.

Durch die Simulation eines Anlagenstopps konnten Temperatur- und Konzentrationsänderungen bei der Entspannung des Säulendrucks unter Berücksichtigung eines

Wärmeeintrags aus der Umgebung bestimmt werden. Für das gezeigte Säulensystem ergibt sich in etwa eine Abdampftrate von 2,5 % des Flüssigkeitsinhalts pro Stunde, die als Produktverlust gewertet werden kann.

Bei einem kalten Anfahrvorgang konnte die Aktivierung eines Kondensators alleine durch den erneuten Druckaufbau im System simuliert werden. Dies führte zu einer Verkürzung der kompletten Ausbildung der Flüssigkeitsströmung um 400 Sekunden, was in etwa 40 % schneller als beim Betriebsszenario eines warmen Anfahrvorgangs ist. Ebenfalls konnte die Anfahrzeit einer Drucksäule durch Sensitivitätsstudien um 10 % durch die Veränderung von Auslegungsparametern verkürzt werden. Hierfür wurde die freie Lochfläche des Ausflussquerschnitts von 0,5 % auf 1 % des Kolonnenquerschnitts erhöht. Diese Maßnahme führt zu einer Verringerung des Fluidinhalts in einem belasteten Verteiler von 75 %.

Zusätzlich zur statischen Veränderung der Lochfläche wurde ebenfalls untersucht, ob eine Speicherung von kryogenen Flüssigkeiten in einem Verteilersystem bei Anlagenstopp vorteilhaft ist. Durch die Pufferung zwischen den Packungsbetten werden Mischungseffekte, die bei der konventionellen Sammlung der kompletten Flüssigkeit im Kolonnensumpf auftreten, verhindert. Für einen Wiederanfahrvorgang aus dem kalten Zustand konnte bei einer Öffnung des Verteilers parallel zur Aktivierung des Kondensators eine 10 %-ige Zeitersparnis erreicht werden. Generell zeigten die durchgeführten Anpassungen der Verteilerauslegung, dass sich eine verstellbare Lochfläche des Verteilersystems positiv auf die Dynamik einer Rektifikationskolonne auswirken kann und für einen hochflexiblen Betrieb angestrebt werden sollte.

Zur Demonstration der Anwendbarkeit des gewählten Modellansatzes für eine Luftzerlegungsanlage wurde in Kap. 7.4 die Anfahrtrajektorie einer klassischen Doppelsäule simuliert. Stellvertretend für Verdichter und Hauptwärmeübertrager wurde eine Vorverflüssigung des Hauptluftstroms von 10 % gewählt. An den Ergebnissen für die Gas- und Flüssigkeitsströmungen innerhalb der Rektifikationskolonnen wird deutlich, wie eng die Prozessgrößen eines wärmegekoppelten Systems miteinander verbunden sind. Besonders die Dynamik des Hauptkondensators hat einen großen Einfluss auf den Verlauf aller Prozessgrößen und ist wiederum stark von Aufbau der Flüssigkeitsströmungen und -stände im System abhängig. Eine exakte Simulation dieser Vorgänge ist daher für einen hochflexiblen Anlagenbetrieb unumgänglich. Auch die Berücksichtigung der Gasdynamik verbessert die physikalischen Eigenschaften des Modells. Mit dieser Modellierungstiefe können Effekte wie die Auswirkung einer Druckänderung auf das Betriebsverhalten des Kondensators untersucht werden.

Im Vergleich zur Simulation der Drucksäule ergeben sich im zweiten Beispielsystem deutlich längere Verzögerungszeiten. Für die komplette Ausbildung der Hydrodynamik im vorgestellten Doppelsäulensystem sind etwa 3,5 h notwendig. Das Erreichen der geforderten Produktreinheiten erfolgt in etwa in der gleichen Zeit. Bis sich eine stationäre Argonkonzentration in den beiden unteren Packungsbetten einstellt, vergehen etwas mehr als 9 h. Grund ist das enge Sieverhalten von Sauerstoff und Argon und die damit verbundenen langsamen Ausgleichsvorgänge.

Generell ergibt sich durch den vorgestellten Modellansatz eine vereinfachte Initialisierungsroutine für komplexe Rektifikationssysteme. Für einen gleichungsbasierten

Simulationsansatz ist es häufig aufwändig, Startwerte für die Konvergenz eines Newton-Verfahrens zu finden. Durch die Berechnung eines warmen Anfahrvorgangs kann die Zeit als Homotopieparameter für die Bestimmung aller Prozessgrößen eines stationären Zustands verwendet werden. So muss zu Beginn einer Simulation das Gleichungssystem lediglich mit Nullströmungen vorgelegt werden. Die ruhenden Fluidinhalte eines jeden Bilanzelements können anhand eines einphasigen Referenzstrom, beispielsweise Umgebungsluft, gesetzt werden. Diese Angaben reichen aus, um eine konvergente Startlösung zu generieren. Belastungsabhängige Zustandsgrößen, wie z.B. die Konzentration eines rektifizierten Prozessstroms, müssen so nicht in Startwertroutrinen bestimmt werden, was die Modellierung deutlich vereinfacht.

Nachteilig ist hingegen die problemspezifische Modellierung mit Regularisierungsparametern. Diese sind speziell für eine Packungskolonne und das ternäre Gemisch aus Stickstoff, Sauerstoff und Argon bestimmt und müssen für andere Einsatzbereiche erneut angepasst werden. Für die Bestimmung dieser Parameter ist eine interdisziplinäre Integration verschiedener Fachbereiche notwendig: Neben Aspekten der numerischen Mathematik und der Thermodynamik sind auch Probleme der Fluidmechanik für die Parameterbestimmung zu berücksichtigen.

Durch die hierarchische Modellstruktur erfolgt die eigentliche Modellierung über in sich geschlossene Teilsystem, die anschließend zu einer größeren Struktur zusammengefügt werden. Problematisch hierbei ist die optimale Skalierung von Berechnungsgleichungen, die Bestandteil der durchgeführten Modellierung ist. Die optimale Wahl der Skalierung für ein Teilsystem kann sich beim Zusammenfügen des Gesamtsystems als unzulänglich herausstellen, was mit erneutem Modellierungsaufwand verbunden ist. Gerade bei sehr großen Systemen führt dies zu zeitintensiven Untersuchungen bei einem Abbruch der Simulation.

9 Abstract

Cryogenic air separation units are large industrial energy consumers and can be used for grid stabilization of volatile energy markets. The combination of an energy intensive process with the capability to store energy in terms of cryogenic liquids is advantageous. As described in literature, the flexible operation of an air separation can be determined by solving a scheduling problem. It was found to be most beneficial to operate the system with complete shut-downs and a full power drop due to market requirements. This typically leads up to 10 % savings in operational costs of an air separation unit [13]. As a consequence, the practicability of highly dynamic plant operation has to be demonstrated.

Due to its slow dynamic response, the rectification system is bottleneck for a flexible operation. In order to quantify the dynamic behavior, a new column model has been developed based on pressure-driven flows. For the first time, this approach is used to derive a column model for air separation units that is able to simulate detailed start-up and shut-down scenarios. It is possible due to the consideration of zero flow and flow reversal as well as using model equations for single and two phase flow inside the column. Occurring singularities are removed and all switching functions are smoothed by regularization functions resulting in a continuously differentiable model for the complete operating range. In order to reduce complexity, hierarchical modeling is applied by interconnecting sub-models to get a specific rectification system.

The sets of equations determining the sub-models (equilibrium stage, liquid distributor system, column sump, condenser and controller) are provided in chap. 4 and 5.

The modeled packed bed column is represented by several equilibrium stages which correspond to a total packing height. For representing fast dynamic responses, the vapor and liquid holdup are fully considered in mass and energy conservation. The pressure is implicitly set by adjusting the fluid volume to the actual volume of the corresponding column section. Full thermal, mechanical and phase equilibrium is assumed in two phase operation for the vapor and liquid streams leaving an equilibrium stage.

Single flow or part load is considered by adapting these equilibrium conditions according to chap. 6. The actual pressure drop and liquid holdup are described by correlations that take the loading point of the packing material into account [102]. These correlations are used to calculate the resistance coefficients for the pressure driven flow approach. To use the stationary correlations for dynamic start-ups, a load dependent criterion for the behavior of a liquid film is determined by considering a momentum balance. With this approach, a delay of the incoming and outgoing liquid can be represented.

The liquid distributor system is modeled by balancing a separate vapor and liquid phase without any mass transfer. For stability reasons, the pressure determination needs to be changed from an isochoric to an isobaric formulation and the pressure is set by the surrounding gas phase. According to an adaption of the law of Toricelli, the stiffness of the pressure flow relation changes over the height dependent distributor geometry. Therefore, the developed distributor model can simulate draining or overflow in a numerically stable way.

Column sumps as well as condensers are modelled in analogy to an equilibrium stage with adapted resistance coefficients. Consequently, vapor and liquid holdup are dynamically considered for all sub-models. The utilized stabilizing measures for the sub-models are also described in chap. 6.

For the first time, detailed start-up and shut-down scenarios of cryogenic rectification columns can be simulated by applying this modeling approach. In terms of load flexibility, the four operating cases

- warm start-up
- load change
- plant shut-down
- cold start-up

are identified.

Within this thesis, they are simulated and discussed for a typical pressure column of an air separation unit. Results showed that the delay times for pressure fluctuations are in the range of less than one second for 40 equilibrium stages. On the other hand, the first liquid flow from the condenser reaching the sump has a delay time of about three minutes. Time scales of 10 minutes can be obtained between the first and last stage for reaching the loading point and accumulating liquid inside the packing. The slowest dynamics in high-purity plants occur in the concentration profiles. It takes about 20 minutes from the start of the rectification process until a constant concentration profile arises on all stages.

By simulating a plant shut-down, temperature and concentration changes due to pressure relief and heat loss were determined. For the presented column system, approximately 2.5 % of the liquid volume in the sump are evaporated per hour and can be regarded as product loss.

Furthermore, the activation of the condenser during a cold start-up could be simulated by only increasing the pressure. This resulted in an accelerated liquid build-up within 400 seconds which is roughly 40 % faster than in case of a warm start-up.

A shortening of the start-up time by 10 % could also be realized by varying design parameters of the pressure column with sensitivity studies. For this case, the free area of the liquid distributor was increased from 0.5 % to 1 % of the column cross sectional area. This action resulted in a reduction of the liquid holdup of 75 %.

A consecutive study was performed to quantify, if the storage of cryogenic liquids in the distributor system during plant shut-down can have a positive impact to the cold start-up time. This kind of buffering reduces conventional back-mixing of the separated liquids in the column sump. Again, a 10 % time reduction could be generated by opening the distributor system parallel to the activation of the condenser during cold restart. In general, an (self-)adjustable free distributor area has a positive impact on the dynamics of the rectification column and should be realized for highly flexible plant operation.

To demonstrate the applicability of the chosen modeling principles to an air separation plant, the start-up trajectory of a classical double column system is presented in chap. 7.4.

A pre-liquefaction of the main air stream of 10% was selected to represent the behavior of the compressors and main heat exchangers. The resulting vapor and liquid flows inside the columns show the close interaction of all process variables for heat-integrated rectification systems. In particular, the dynamics of the main condenser have a significant impact on all process variables and are strongly dependent on the liquid flows and levels in the system themselves. A detailed simulation of these interactions is therefore indispensable for highly flexible plant operation. The used full consideration of the vapor holdup improves the physical behavior of the model for those scenarios. Coupled effects like the influence of a pressure change on the operating behavior of the main condenser can be investigated with this modeling depth.

Compared to the pressure column, significantly longer start-up time is required for the double column system. The complete development of the hydrodynamics takes about 3,5 h. The required product purity can be achieved in approximately the same time. A steady state argon concentration in the two lower packing sections is established in slightly more than 9 h. Reasons are the close boiling temperatures of oxygen and argon and the associated concentrations in equilibrium.

In general, the presented modeling approach leads to a simplified initialization routine for complex rectification systems. This is particularly of interest for an equation-based simulation and the difficulty to find good starting values for a Newton method. By calculating a warm start-up process, the time can be used as a homotopy parameter and all process variables of the steady state solution can be calculated. Therefore, all streams are set to zero flow at the beginning of a simulation. The initial fluid holdup of each sub-model can be set by a reference state, for example ambient air. This information is sufficient to generate a first trivial solution. Load dependent process variables, e.g. the concentration profiles inside the column, do not need to be determined in a separate routine which simplifies modeling a lot.

However, the problem specific modeling with regularization parameters has its disadvantages. The costly derived parameters are only suitable for a packed column and the ternary mixture of nitrogen, oxygen and argon, and need adaption for other applications. For that, an interdisciplinary integration of different fields of research is necessary: in addition to aspects of numerical mathematics and thermodynamics, the field of fluid mechanics needs to be considered.

Due to the hierarchical structure of the model, the actual column system is comprised of individual sub-models. For this approach, finding the optimal scaling of equations which was performed within the sub-models is a challenging task. The choice of equation scaling in the sub-models may be insufficient for the assembled system and this leads to an iterative, time-consuming determination.

10 Ausblick

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass das dynamische Verhalten einer Doppelsäule einer Luftzerlegungsanlage für Anfahrvorgänge geschlossen vom Stillstand im Warmen bis hin zum stationären Betrieb im Kalten simuliert werden kann. Um das Verhalten einer Gesamtanlage abzubilden sind weitere Prozessmodelle notwendig. Es ist v.a. die Entwicklung eines Wärmeübertragermodells auf Basis eines druckgetriebenen Strömungsansatzes vorzunehmen. Mit diesem können zusätzliche, bisher vom Benutzer vorgegebene Zustandsgrößen berechnet und eine Luftzerlegungsanlage realitätsnäher simuliert werden. Um die Maschinendynamik einer Luftzerlegungsanlage im Detail berechnen zu können, ist ebenfalls die Kenntnis und Abbildung von Verdichter- und Turbinenwirkungsgraden über Kennfelder notwendig. Erst mit diesen Prozessmodellen kann die Dynamik einer kompletten Luftzerlegungsanlage berechnet und die Leistungsaufnahme der Strömungsmaschinen bestimmt werden. Für die Simulation einer realen Anlage sind außerdem zusätzliche Regelungskonzepte in das Gesamtmodell zu integrieren.

Generell sollte das Auftreten der Kondensationsstöße durch die isochore Modellbetrachtung noch verbessert werden. Schlüssel hierfür ist eine stetig differenzierbare Volumenberechnungsmethode zwischen dem ein- und zweiphasigen Bereich. Ein weiterer Ansatz wäre die Relaxierung der isochoren Bedingung um den Phasenwechsellpunkt mit einer passend zu wählenden Verzögerungszeit. Als dritte Möglichkeit könnte die freiwerdende Kondensationswärme nicht nur auf ein Bilanzelement, sondern auch auf die umliegende Gasphase oberhalb und unterhalb des kondensierenden Fluidraums aufgeteilt werden. So könnte das reale Verhalten besser getroffen und die langen Rechenzeiten durch das Auftreten der hohen Gradienten verbessert werden.

Im Anschluss muss eine Validierung des Gesamtmodells anhand von Messdaten durchgeführt werden. Nach erfolgtem Abgleich können weitere Anpassungen von Modellparametern, wie z.B. dem Murphree-Wirkungsgrad, vorgenommen werden. Mit einem Abgleich des Modellverhaltens anhand von Messdaten können ebenfalls die Regularisierungsparameter, die anhand von Heuristiken bestimmt wurden, überprüft und gegebenenfalls angepasst werden. Dieser Schritt wird auch von *Pistikopoulos et al.* [97] als notwendiges nächstes Arbeitspaket zur Verbesserung der Modellgüte vorgeschlagen. Ein weiterer offener Punkt ist die Verbesserung der Rechenzeiten des Modells. Dies könnte einerseits durch die Parallelisierung der Simulationssoftware OPTISIM[®] und die gleichzeitige Verwendung mehrerer Prozessorkerne erfolgen. Ein anderer Ansatz wäre die Reduktion der Modellkomplexität und eine Verringerung der Anzahl der Gleichungen. Ansätze hierfür wurden bereits in Kap. 2.3 zum Stand der Technik der dynamischen Kolonnenmodellierung vorgestellt.

In Bezug zum gewählten Simulationsansatz ist hier die Methode der Compartment-Modellierung besonders vielversprechend. Durch Zusammenfassen mehrerer Gleichgewichtsstufen kann der Rechenaufwand der Auslegungskorrelationen deutlich reduziert werden. Ebenfalls könnte die Diskretisierung der Gasphase anhand von größeren

Gaspolstern erfolgen. Je größer ein Diskretisierungselement ist, desto kleiner sind die in Kap. 7 beschriebenen Drucksprünge der isochoren Modellierung. Kritisch bei dem Zusammenfassen mehrere Stufen ist die Beschreibung der Stofftrennung, da die Modellannahme des stofflichen Gleichgewichts an dieser Stelle nicht mehr gültig ist. Zielführend könnte an dieser Stelle eine gemischte Betrachtung der Diskretisierung der Bilanzgleichungen sein. Hierfür müssten die abströmenden Konzentrationen eines zusammengefassten Bilanzelements wie bisher mit dem Stufenansatz berechnet werden. Für die dynamische Bilanzierung der Gas- und Flüssigkeitsinhalte und der Bestimmung der Fluidodynamik werden hingegen zusammengefasste Bilanzelemente berücksichtigt. Denkbar an dieser Stelle ist auch die Verwendung eines Nicht-Gleichgewichtsansatzes, der in Kap. 4.2.1 kurz vorgestellt wurde. Mit dieser Beschreibung kann eine beliebige axiale Diskretisierung gewählt werden.

Aus den Antwortzeiten der simulierten Doppelsäule lässt sich an dieser Stelle bereits ableiten, dass eine Luftzerlegungsanlage mit Argonproduktion in der jetzigen Form nicht für einen lastflexiblen Betrieb geeignet ist. Zumindest müssten zusätzliche Prozesseinheiten in das Rektifikationssystem integriert werden, um den Argonübergang bei Lastwechseln und eventuell auftretenden Anlagenstopps aufrecht zu erhalten. Ein kompletter Neuaufbau der Hydrodynamik und die Einstellung der Produktreinheiten würde bei einem flexiblen Anlagenbetrieb einen Großteil der Produktionszeit in Anspruch nehmen. Im Mittel würde sich so ein starker Rückgang der Argonausbeute und damit der Gewinnmarge einer Luftzerlegungsanlage ergeben.

Ein weiteres mögliches Forschungsfeld ist die Bestimmung der schnellstmöglichen Anfahrtrajektorie. Um diese zu finden, kann eine dynamische Optimierung von Stellgrößen der Reglerstrukturen vorgenommen werden. Gängige Ansätze hierfür sind beispielsweise in [46, 57, 127] oder [128] zu finden. Mit dieser Methodik ist es ebenfalls möglich, variable Auslegungsgrößen einer Rektifikationskolonne auf eine Verkürzung der Anfahrzeit hin zu optimieren. Kritisch zu prüfen ist dabei aber immer die Regelbarkeit der Gesamtanlage. Viele Anpassungen, wie beispielsweise die Verkleinerung von Fluidinhalten im Kolonnensystem, führen zwar zu einer Beschleunigung der Prozessdynamik. Auf der anderen Seite helfen gewisse Puffermengen für den regulären Betrieb, um natürliche Schwankungen der Betriebsparameter auszuregeln. Bei zu kleinen Flüssigkeitsinhalten kann es schnell zu einem instabilen Kolonnenbetrieb und damit dem Verlieren von Produktreinheiten kommen.

Sind alle Prozessmodelle entwickelt und die Hauptregelkreise programmiert, so kann mit diesem Ansatz ein digitales Abbild einer real existierenden oder geplanten Luftzerlegungsanlage geschaffen werden. Dieser *digitale Zwilling* kann vielfältig eingesetzt werden. Zum einen ist damit eine modellprädiktive Regelung implementierbar. Bei diesem Ansatz wird die Systemantwort auf eine Störung bereits im Voraus berechnet und die Regelungslogik kann proaktiv auf eintretende Reglerabweichungen reagieren. Weiterführende Aspekte zu diesem Regelungsansatz sind z.B. von *Camacho und Bordons* [129] publiziert und in der Dissertation von *Huang* [130] zu finden. Darüber hinaus kann dieses virtuelle Abbild für die Schulung von Betriebspersonal benutzt werden. So könnte das Anlagenverhalten und die Reaktion auf Störungen im Anlagenbetrieb erlernt werden, ohne einen Produktausfall an der realen Anlage zu riskieren.

Das dynamische Modell der Gesamtanlage ist ebenfalls notwendig, um einen vollautomatisierten, flexiblen Anlagenbetrieb zu ermöglichen, der sich aus künftigen Energiemärkten ergibt. Aus den Vergütungsmodellen (z.B. Regelenergie und schwankende Energiepreise) ergibt sich eine ideale Betriebsplanung für einen zukünftigen Zeithorizont. Dieser wird je nach Datenlage und Forderungen des Energiebetreibers laufend geändert und die Fahrweise der Luftzerlegungsanlage angepasst. Nur durch eine parallele Simulation der Anlage kann über ein dynamisches Optimierungsproblem auch bestimmt werden, ob die energieoptimale Lastwechselkurve unter Einhaltung aller Randbedingungen realisiert werden kann. So ist es beispielsweise nicht zielführend, einen gewissen Betrag durch das Anbieten von Regelenergie zu erwirtschaften, ein Vielfaches davon aber durch Produktverunreinigungen wieder zu verlieren. Mit dem vorliegenden Modell ist die Kernkomponente einer Luftzerlegungsanlage hinreichend genau modelliert, um einen flexiblen Betrieb einer Luftzerlegungsanlage zu simulieren und das größtmögliche Einsparungspotential zu bestimmen.

Eine weitere Anwendung einer flexibilisierten Luftzerlegungsanlage ist der Einsatz im Kraftwerksbereich. Neuartige Verbrennungstechnologien mit erhöhtem Sauerstoffbedarf (*Oxyfuel*-Kraftwerke) oder vorgelagerten Vergasungsreaktionen (IGCC-Kraftwerke, [131]) profitieren ebenfalls von schnelleren Lastwechselgeschwindigkeiten oder kürzeren An- und Abfahrvorgängen.

A Erster Anhang

Für alle Berechnungen wird folgender Stoffstrom für Umgebungsluft verwendet, der auch für die Initialisierung aller ruhenden Fluidinhalte verwendet wird:

Tabelle A.1: Luft bei Umgebungsdruck

	Wert
Stickstoffkonzentration y_{N_2}	0,78118
Argonkonzentration y_{Ar}	0,00932
Sauerstoffkonzentration y_{O_2}	0,20950
Druck p	1,01 bar
Temperatur T	300 K
Enthalpie H	47,23 J

Es folgt die detaillierte Auflistung der weiteren Spezifikationen der durchgeführten Simulationen. Falls nicht abweichend angegeben, wird für einen Widerstandsbeiwert oder Leitwert der Wert 1 verwendet.

A.1 Drucksäule

Alle vier relevanten Szenarien für den flexiblen Betrieb einer Luftzerlegungsanlage wurden mit einer Simulation durchgeführt. Diese wird mit einer Toleranz von $9 \cdot 10^{-5}$ durchgeführt und die polynomiale Ordnung des Ausgleichspolynoms ist drei. Alle dynamisch parametrisierten Prozessgrößen sowie die Spezifikation des verwendeten Equipments sind nachfolgend aufgeführt. Für Zwischenwerte der dynamisch parametrisierten Prozessgrößen wird eine lineare Interpolation vorgenommen.

Dynamisch parametrisierte Prozessgrößen

Tabelle A.2: Dynamische Vorgabe von Zustandsgrößen zur Simulation des Verdichterverhaltens

Zeit in s	0	300	10000	10300	13300	13600	20000	20300	23300	23600
Verdichter- enddruck in bar	1,01	6,0	6,0	1,01	1,01	6,0	6,0	5,7	5,7	6,0
Öffnung, Luft- einlassventil in %	0	100	100	0	0	100	100	100	100	100

Tabelle A.3: Dynamische Vorgabe von Zustandsgrößen zur Simulation des Hauptwärmeübertragers

Zeit in s	0	400	500
Eintrittstemperatur in K	300	100,738	100

Tabelle A.4: Dynamische Vorgabe von Zustandsgrößen zur Simulation des Hauptkondensators

Zeit in s	0	1000	1230	1260	2000	10200	10300	13470	13500
Kondensator- füllstand	0	0	0,345	0,39	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Öffnung, Bypassventil in %	100	100	100	0	0	0	100	100	0

Spezifikation der verwendeten Bauteile

Packungsdaten:

Tabelle A.5: Charakterisierung der Mellapak[®] 750YL Packung

	Wert	Quelle
Kolonndurchmesser D_K	2,5 m	
Lückengrad ε	0,95	[132]
Spezifische Oberfläche	$750 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$	[133]
HETP-Wert	0,20 m	[133]
Ersatzquerschnitt s	0,008 m	[102]
Neigungswinkel der Packung ϑ	45°	[133]

Verteilerspezifikationen:

Tabelle A.6: Auslegungsgrößen des Verteilers

	Wert
Höhen H_1, H_2, H_3	0,3 m
Höhe, Kolonnenabschnitt	1 m
Fläche A_1	$2,46 \text{ m}^2$
Fläche A_2	$1,23 \text{ m}^2$
Fläche A_3	$0,49 \text{ m}^2$
Fläche A_{Loch}	$0,0246 \text{ m}^2$
Widerstandsbeiwert R_V	Wert des darunterliegenden Bodens

Für die Berechnung von Stoffdaten bei verschwindendem Flüssigkeitsvolumen wird folgender Referenzstrom verwendet:

Tabelle A.7: Flüssiger Referenzstrom

	Wert
Stickstoffkonzentration y_{N_2}	0,999
Argonkonzentration y_{Ar}	0,000999
Sauerstoffkonzentration y_{O_2}	$1 \cdot 10^{-6}$
Druck p	1,01 bar
Temperatur T	70,15 K
Enthalpie H	-12,60 kJ

Kondensatorspezifikationen:

Tabelle A.8: Auslegungsgrößen des Kondensators

	Wert
Höhe H	1 m
Höhe über Sumpfboden	0,3 m
Wärmeübergangs- koeffizient α	$700 \frac{W}{m^2K}$
Fläche A_{Kond}	$4000 m^2$
max. Leitwert C_{Bypass}	0,1

Sumpfspezifikationen:

Tabelle A.9: Auslegungsgrößen des ersten Sumpfbehälters

	Wert
Höhe H	1 m
Durchmesser D_{Rohr}	0,5 m
Leitwert C_V	1000
Widerstandsbeiwert R_V	1
Leitwert C_L	0,5
Wärmekopplung, einphasig: $\lambda \cdot \frac{A}{l}$	0,1 $\frac{\text{MW}}{\text{K}}$

Tabelle A.10: Auslegungsgrößen des zweiten Sumpfbehälters

	Wert
Höhe H	1,5 m
Durchmesser D_{Sumpf}	2,5 m
Leitwert C_V	1000
Widerstandsbeiwert R_V	0,01
Leitwert C_L	Reglerausgang
Wärmekopplung, einphasig: $\lambda \cdot \frac{A}{l}$	0,1 $\frac{\text{MW}}{\text{K}}$

Reglerspezifikationen:

Tabelle A.11: Füllstandsregler, Sumpf

	Wert
Führungsgröße $w(t)$	1 m
Verstärkungsfaktor K_p	5
Nachstellzeit T_n	5 s
Ausgangsgröße C_L vor Aktivierung	0
Aktivierungsintervall ε	0,05 m

Wärmeeintrag aus der Umgebung:

- Wärmeeintrag in den Sumpf: $\dot{Q}_{\text{Sumpf}} = 5 \text{ kW}$
- Maximaler Wärmeeintrag aus der Umgebung: $\dot{Q}_{\text{max}} = 5 \text{ kW}$

A.2 Doppelsäule

Nachfolgend sind alle vorgegebenen Eingangsgrößen für die Simulation eines warmen Anfahrvorgang einer gekoppelten Doppelsäule aufgeführt. Für die Drucksäule wird dieselbe Kolonne wie in allen vorangegangenen Studien verwendet. Auch die untersuchte Packung, das Verteilersystem und der Kondensator sind identisch, weshalb für die genauen Spezifikationen der Drucksäule auf A.1 verwiesen wird. Die Simulation der Doppelsäule wird mit einer Toleranz von $1 \cdot 10^{-4}$ und der polynomiale Ordnung des Ausgleichspolynoms von drei durchgeführt. Die Zwischenwerte der dynamisch parametrisierten Prozessgrößen für nicht angegebene Zeitpunkte werden ebenfalls linear interpoliert. **Dynamisch parametrisierte Prozessgrößen**

Tabelle A.12: Dynamische Vorgabe von Zustandsgrößen zur Simulation des Verdichterverhaltens

Zeit in s	0	300	34000
Verdichterenddruck in bar	1,01	6,0	6,0
Luftstrom am 36. Boden, NDS in mol/s	0	186	186

Tabelle A.13: Dynamische Vorgabe der Lufteintrittstemperatur (beide Luftströme) zur Simulation des Hauptwärmeübertragers

Zeit in s	0	400	500
Eintrittstemperatur in K	300	100,738	100,403

Spezifikation der verwendeten Bauteile

Packungsdaten:

Auch in der Niederdrucksäule wird die Packung Mellapak[®] 750 mit unterschiedlichen Querschnitten verwendet. Die Niederdrucksäule besitzt in den drei unteren Packungsbetten einen Durchmesser von $D_K = 2,6$ m. Lediglich das oberste Bett (Stickstoffabschnitt) besitzt einen kleineren Querschnitt mit $D_K = 2,2$ m. Alle nicht genannten Packungsdaten sind unverändert im Vergleich zur Drucksäule.

Verteilerspezifikationen:

Tabelle A.14: Auslegungsgrößen des oberen Verteilers

	Wert
Höhen H_1, H_2, H_3	0,3 m
Höhe, Kolonnenabschnitt	1 m
Fläche A_1	1,90 m ²
Fläche A_2	0,95 m ²
Fläche A_3	0,38 m ²
Fläche A_{Loch}	0,0246 m ²
Widerstandsbeiwert R_V	Wert des darunterliegenden Bodens

Tabelle A.15: Auslegungsgrößen der drei unteren Verteiler

	Wert
Höhen H_1, H_2, H_3	0,3 m
Höhe, Kolonnenabschnitt	1 m
Fläche A_1	2,65 m ²
Fläche A_2	1,33 m ²
Fläche A_3	0,53 m ²
Fläche A_{Loch}	0,0246 m ²
Widerstandsbeiwert R_V	Wert des darunterliegenden Bodens

Wärmeübertrager:

Tabelle A.16: Unterkühlgegenströmer

Strom	spez. Enthalpieabnahme	Ventil	max. Leitwert C_L
<i>CLOP</i>	0,75 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	V2	150
<i>LIN</i>	0,5 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	V3	95

Sumpfspezifikationen:

Tabelle A.17: Auslegungsgrößen des Sumpfs

	Wert
Höhe H	1,5 m
Durchmesser D_{Sumpf}	2,6 m
Leitwert C_V	1000
Widerstandsbeiwert R_V	1
Leitwert C_L	Reglerausgang

Reglerspezifikationen:

Tabelle A.18: Kopfdruck, NDS

	Wert
Führungsgröße $w(t)$	1,3 bar
Verstärkungsfaktor K_p	10
Nachstellzeit T_n	1 s
Ausgangsgröße C_V vor Aktivierung	0,05
Aktivierungsintervall ε	0,05 bar

Tabelle A.19: Füllstandsregler, Sumpf, NDS

	Wert
Führungsgröße $w(t)$	1,3 m
Verstärkungsfaktor K_p	15
Nachstellzeit T_n	300 s
Ausgangsgröße C_L vor Aktivierung	0
Aktivierungsintervall ε	0,05 m

Tabelle A.20: Füllstandsregler, Sumpf, DS

	Wert
Führungsgröße $w(t)$	1 m
Verstärkungsfaktor K_p	5
Nachstellzeit T_n	300 s
Ausgangsgröße C_L vor Aktivierung	0
Aktivierungsintervall ε	0,01 m

Wärmeeintrag aus der Umgebung:

- Wärmeeintrag pro Sumpf: $\dot{Q}_{\text{Sumpf}} = 5 \text{ kW}$

- Maximaler Wärmeeintrag aus der Umgebung: $\dot{Q}_{\text{max}} = 5 \text{ kW}$

B Zweiter Anhang

Strömungsumkehr Ein Beispiel für eine Strömungsumkehr der Gasphase tritt bei der Simulation des Doppelsäulensystems in Kap. 7.4 auf. Dieses ergibt sich durch die seitliche Einspeisung eines Luftstroms über dem 36. Boden und der in Kap. 3.6 vorgestellten Initialisierungsstrategie. Der ruhende, gasförmige Fluidinhalt wird durch Anlegen einer Druckdifferenz zum Strömen gebracht und der Prozessdruck anhand des dynamisch parametrisierten Drucks der zugeführten Luft erhöht. Durch die Druckerhöhung kommt es auf dem Zuspaisboden ebenfalls zu einem Druckanstieg. Dadurch entsteht eine Strömung in Richtung Kopf und ebenfalls in Richtung Sumpf der Säule. Zur Visualisierung sind in Abb. B.1 die Gasströme an mehreren Stellen der Niederdrucksäule im Bereich der Zuspaisestelle gezeigt. Für die Darstellung wurde der Druck des Zuspaisstroms innerhalb von 300 s von 1,01 auf 1,5 bar erhöht.

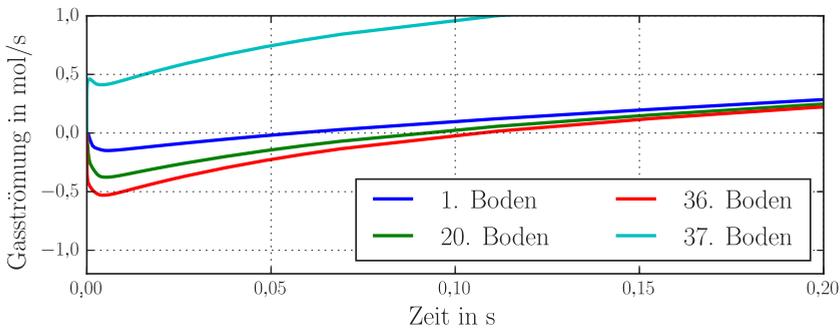


Abbildung B.1: Strömungsumkehr der Gasphase bei Seiteneinspeisung eines Luftstroms

Erkennbar ist, dass der Gasstrom aller Böden unterhalb der Einspeisestelle zuerst einen negativen Wert annimmt, da der Druck der darunterliegenden Böden niedriger, als der Druck des Zuspaisstroms ist. Gleichzeitig zur Erhöhung des Einspeisedrucks wird aber auch der Druck am Sumpf der Drucksäule mit der gleichen Änderungsgeschwindigkeit erhöht und es ergibt sich eine Strömung über das geöffnete Bypassventil V1. Durch die Strömung aus der Drucksäule und dem weiteren Druckaufbau durch die auftretende Strömungsumkehr gleichen sich die Prozessdrücke schnell wieder an und die Strömung der Niederdrucksäule wechselt ihre Richtung. Bereits nach 0,1 s ruht der gasförmige Fluidinhalt am 36. Boden für einen Moment erneut, ehe die Strömung in der üblichen Richtung vom Kolonnensumpf zum Kolonnenkopf strömt. Die Abbildbarkeit dieses Vorgangs wäre mit einer konventionellen Strömungssimulation und ohne die Berücksichtigung von Nullströmungen und Strömungsumkehr nicht gegeben.

Vergleich der stationären Kolonnenprofile Zur Überprüfung der Endprofile im Doppelsäulensystem (siehe Kap. 7.4) werden diese einer rein stationären Prozesssimulation gegenübergestellt. Für den Vergleich werden die Packungsbetten isoliert betrachtet und dieselben Zuspaiseströme für beide Simulationen verwendet. Die rein stationäre Prozesssimulation wird mit einem Stufenmodell einer Rektifikationskolonne durchgeführt, das einen konstanten Druckverlust pro Boden und die Gleichgewichtsbedingung aus Kap. 4.2.4 verwendet. Aufgrund der neuartig modellierten Sumpfbehälter und dem Hauptkondensator werden diese für den Vergleich nicht berücksichtigt, da eine vollständig gleichwertige Betrachtung im stationären Prozessmodell nicht vorgenommen werden kann. Die Unterschiede der beiden Modelle werden über die Konzentrationsdifferenz gemäß

$$\Delta y_i = y_{i,\text{dyn} \rightarrow \text{stat}} - y_{i,\text{stat}} \quad (\text{B.1})$$

berechnet.

Zur Visualisierung sind die Abweichungen Δy_i in Abb. B.2 und in logarithmischer Darstellung in Abb. B.3 für die Druck- und Niederdrucksäule dargestellt. Ausgewertet wurde die Konzentration jeder Komponente in der Gasphase auf allen Böden.

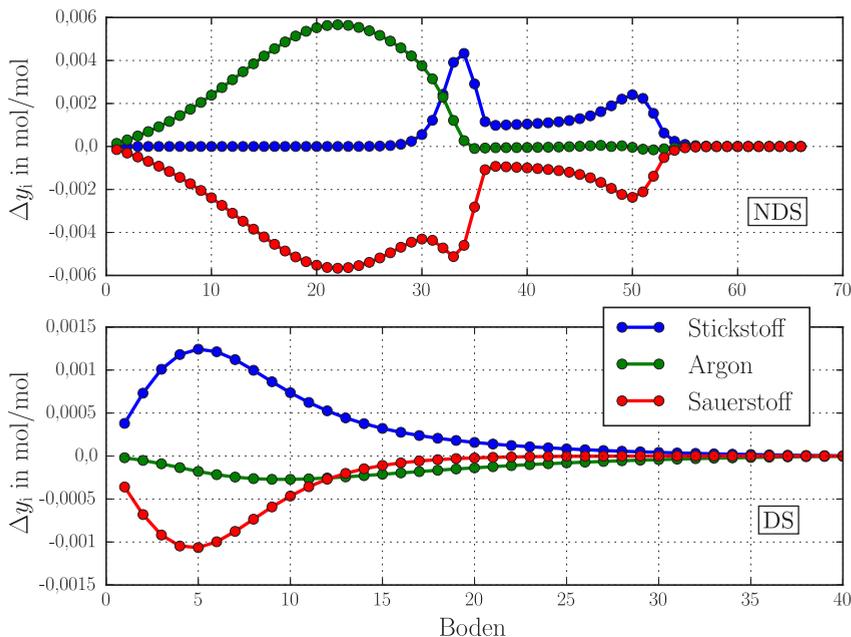


Abbildung B.2: Abweichungen der Konzentrationsverläufe für das stationäre Endprofil

Für die Drucksäule ergeben sich die größten Abweichungen auf dem 5. Boden im Verlauf der Sauerstoff- und Stickstoffkonzentration. Die maximale Abweichung beträgt 0,12 % und wird in Richtung Kopf der Säule immer geringer. Bei der Niederdrucksäule stellen

sich die größten Abweichungen in der Differenz der Argon- und Sauerstoffkonzentrationen am 22. Boden ein. Diese beträgt 0,59 % und ist damit höher als in der Drucksäule. Größere Abweichungen in den Verläufen sind auch um die Zu- und Abspeiseböden (36. und 51. Boden) zu verzeichnen.

In der logarithmischen Darstellung in Abb. B.3 ist zudem erkennbar, dass die Abweichungen auch bei hohen Reinheiten im ppm-Bereich nicht maßgeblich von der stationären Referenzlösung abweichen.

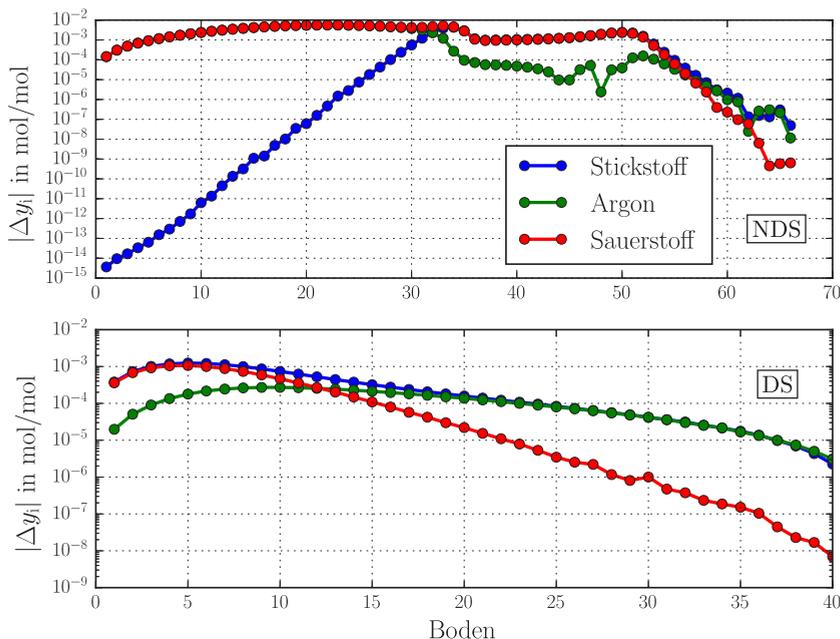


Abbildung B.3: Logarithmische Darstellung der Abweichungen der Konzentrationsverläufe für das stationäre Endprofil

Insgesamt ergeben sich nahezu die gleichen Konzentrationsprofile aus den beiden Simulationsmodellen. Die kleineren Unterschiede in den Profilen lassen sich auf die folgenden Effekte zurückführen:

- Druckprofil in den Säulen: Das dynamische Kolonnenmodell berechnet einen Druckverlust, der von der aktuellen Gas- und Flüssigkeitsbelastung abhängig ist und die Verteiler separat berücksichtigt. Für das stationäre Modell wird der gesamte Druckverlust auf alle Stufen gleichmäßig aufgeteilt. Unterschiede in den Drücken führen immer zu einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts und damit der Konzentrationen.
- Simulationstoleranz: Die gewählte Toleranz von $1 \cdot 10^{-4}$ für beide Simulationen führt zu numerischen Ungenauigkeiten und damit auch zu Abweichungen.

Tabellenverzeichnis

3.1	Referenzen für die Stoffdatenberechnung	23
4.1	Stoffdaten am Eintritt der Drucksäule für Luft bei $p = 5,6$ bar, $T = 99,5$ K	42
5.1	Werte der thermischen Kapazitäten im warmen trockenen und kalten benetzten Zustand einer typischen Drucksäule einer Luftzerlegungsanlage	64
7.1	Charakteristische Zeitpunkte eines warmen Anfahrvorgangs	98
7.2	Charakteristische Zeitpunkte eines Anlagenstopps	106
7.3	Charakteristische Zeitpunkte bei einem kalten Wiederanfahrvorgang .	110
7.4	Charakteristische Zeitpunkte bei einem Lastwechsel	113
7.5	Charakteristische Zeitpunkte des verschleißbaren Verteilersystems . . .	118
7.6	Charakteristische Zeitpunkte eines warmen Anfahrvorgangs einer thermisch gekoppelten Doppelsäule	122
7.7	Stationäre Prozessströme	130
A.1	Luft bei Umgebungsdruck	145
A.2	Dynamische Vorgabe von Zustandsgrößen zur Simulation des Verdichterverhaltens	146
A.3	Dynamische Vorgabe von Zustandsgrößen zur Simulation des Hauptwärmeübertragers	146
A.4	Dynamische Vorgabe von Zustandsgrößen zur Simulation des Hauptkondensators	146
A.5	Charakterisierung der Mellapak [®] 750 Packung	147
A.6	Auslegungsgrößen des Verteilers	147
A.7	Flüssiger Referenzstrom	148
A.8	Auslegungsgrößen des Kondensators	148
A.9	Auslegungsgrößen des ersten Sumpfbehälters	149
A.10	Auslegungsgrößen des zweiten Sumpfbehälters	149
A.11	Füllstandsregler, Sumpf	150
A.12	Dynamische Vorgabe von Zustandsgrößen zur Simulation des Verdichterverhaltens	150
A.13	Dynamische Vorgabe der Lufteintrittstemperatur (beide Luftströme) zur Simulation des Hauptwärmeübertragers	151
A.14	Auslegungsgrößen des oberen Verteilers	151
A.15	Auslegungsgrößen der drei unteren Verteiler	152
A.16	Unterkühlgegenströmer	152
A.17	Auslegungsgrößen des Sumpfs	152
A.18	Kopfdruck, NDS	153
A.19	Füllstandsregler, Sumpf, NDS	153
A.20	Füllstandsregler, Sumpf, DS	153

Abbildungsverzeichnis

2.1	Konventionelle Rektifikation (links), Brüdenkompression (Mitte) und Doppelsäulenverschaltung (rechts, mit $p_1 > p_2$) für die Herstellung von Stickstoff (GAN) und Sauerstoff (GOX) sowie Druckstickstoff (PGAN)	3
2.2	Siedetemperaturen von Sauerstoff und Stickstoff bei Variation des Drucks	4
2.3	Vereinfachte Verfahrensdarstellung einer kryogenen Luftzerlegungsanlage; 1: Luftvorbereitung, 3: Verdichter, 4: Hauptwärmeübertrager, 8: Pumpe, 9: Rohargonsäule, 10: Reinargonsäule, LOX: flüssiger Sauerstoff, LIN: flüssiger Stickstoff, LAR: flüssiges Argon [13]	5
2.4	Prinzipielle Darstellung der Flexibilisierung einer Luftzerlegungsanlage	7
2.5	Übersicht der unterschiedlichen Speichertechnologien nach [13]	7
2.6	Verlauf der Energiepreise für den deutschen Day-Ahead-Markt 2016 und daraus resultierende Fahrweise einer Luftzerlegungsanlage mit identischem Produktausstoß; oben: 6 Stunden Wiederanfahrzeit; unten: 15 Minuten Wiederanfahrzeit [17]	9
3.1	Beispiel zur Verdeutlichung der Besonderheiten einer druckgetriebenen Strömungssimulation	25
3.2	Veranschaulichung einer Regularisierung anhand des Verhaltens eines BDF-Lösers	32
3.3	Hierarchische Programmstruktur des Kolonnenmodells	35
4.1	Prinzipieller Aufbau einer Packungskolonne mit allen möglichen Seitenströmen; Fl. = Flüssigkeit	37
4.2	links: Übereinandergelegte Packungsteile, rechts: kleinere Packung mit Packungskragen vor der Montage in der Rektifikationskolonne [103]	38
4.3	Prinzipiskizze des Bilanzelements	39
4.4	Bilanzelement der Gleichgewichtsstufe; links: getrennter Bilanzraum; rechts: zusammengefasstes Bilanzvolumen	41
4.5	Ein um ϑ zur Horizontalen gedrehtes Bilanzelement eines Strömungskanals in einer Packungslage	43
4.6	Prinzip der Gleichgewichtsmodellierung	48
4.7	Visualisierung des Druckverlusts Δp bei unterschiedlichen Gas- zu Flüssigkeitsbelastungen	50
5.1	Verteilersystem in einer Rektifikationskolonne einer Luftzerlegungsanlage (Draufsicht), [121]	53
5.2	Schematische Darstellung des Verteilers in einem Kolonnenabschnitt	54
5.3	Schematische Darstellung des unbeheizten Sumpfmmodells für eine zwei-phasige Zusp eisung	58
5.4	Siedetemperaturen eines Sauerstoff- und Stickstoffgemisches	59
5.5	Schematische Darstellung des unbeheizten Sumpfmmodells für eine zwei-phasige Zusp eisung	60

5.6	Lufterlegungsanlage der Firma <i>Linde</i> [123]	62
5.7	Schematische Darstellung der Bilanzräume	62
5.8	Schematische Darstellung eines Badkondensators in einer Doppelsäule	66
5.9	Verlauf der Siedetemperatur bei hydrostatischem Druckaufbau durch Füllstandsanstieg am Hauptkondensator und der Taupunkttemperatur am Kopf der Drucksäule	68
5.10	Blockschaltbild der Reglerstruktur	71
5.11	Einfache Regelung des Sumpffüllstands über ein Ventil	72
6.1	Beispielhafte Regularisierungen für die Überblendung der Flüssigdichte auf die Gasdichte am Phasenwechsellpunkt ($v_{f_{gen}} = 1$)	74
6.2	Verwendung von Sigmoid-Funktionen für die Überblendung der Flüssigdichte auf die Gasdichte	75
6.3	Überblendung von zwei sich schneidenden Funktionsverläufen	77
6.4	Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Gasphase am Phasenwechsellpunkt ($v_{f_{gen}} = 1$)	79
6.5	Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Flüssigphase am Phasenwechsellpunkt ($v_{f_{gen}} = 1$)	80
6.6	Verlauf der angreifenden Kräfte am Flüssigkeitsfilm für den gesamten Betriebsbereich mit vergrößertem Ausschnitt bei der Entstehung von Flüssigkeit	81
6.7	Darstellung der abfließenden Flüssigkeitsmenge in Abhängigkeit des Flüssigkeitsinhalts einer Gleichgewichtstufe	82
6.8	Darstellung der vier möglichen Strömungszustände in einer Packung: ganz links: reine Gasströmung, Mitte links: Flüssigkeitsansammlung Mitte rechts: Flüssigkeitsdurchbruch, ganz rechts: stationäre Strömung	82
6.9	Vergleich der Flüssigkeitsströmung bei unterschiedlichen minimalen Flüssigkeitsinhalten $V_{L,min}$	84
6.10	Darstellung des Strömungsbeginns einer einphasigen Gasphase bei unterschiedlichem minimalem Druckverlust Δp_{min}	85
6.11	Detailausschnitt des Druckverlusts bei kleinen Gas- und großen Flüssigströmungen	86
6.12	Darstellung des stabilisierten und des ursprünglichen Verlaufs der Ausflussgeschwindigkeit nach Toricelli	88
7.1	Druckverlauf im Bilanzelement beim Wechsel des Phasenzustands	92
7.2	Gegenläufige Druckeffekte bei einem isochoren Kondensationsvorgang	93
7.3	Aufbau des Flüssigkeitsstands im Verteiler für den gesamten Betriebsbereich	93
7.4	Verlauf des Widerstandsbeiwerts R_V über der Kolonnenhöhe (0. Boden = Sumpf, 40. Boden = Kopf) für den stationären Endzustand einer Drucksäule mit totalem Rücklauf	95
7.5	Schematische Darstellung einer Drucksäule	96
7.6	Druckverlauf am 1. und 40. Boden und Temperaturverlauf des Fluidinhalts des 1. Bodens für den warmen Anfahrvorgang	98

7.7	Verlauf der Gasströmung auf unterschiedlichen Böden in der Kolonne und Anstieg des Sumpffüllstands bei Vorverflüssigung	99
7.8	Verlauf des Gasstroms nach Aktivierung des Kondensators für verschiedene Gleichgewichtsstufen	101
7.9	Aufbau der Flüssigkeitsströmung nach Aktivierung des Hauptkondensators	102
7.10	Verlauf der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration in der Gasphase bei Erreichen der geforderten Reinheit	104
7.11	Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration in der Flüssigphase für unterschiedliche Böden	105
7.12	Verlauf der Gas- und Flüssigkeitsströmungen in der Drucksäule während des Abschaltvorgangs	107
7.13	Verlauf der Kondensatorleistung, des Kopfdrucks, der Kopftemperatur und des Füllstands in der Drucksäule bei einem Anlagenstopp	108
7.14	Darstellung der Gas- und Flüssigkeitsströme auf unterschiedlichen Böden während des kalten Anfahrvorgangs	110
7.15	Verlauf der Kondensatorleistung, des Drucks und der Sauerstoffkonzentration am Kopf der Drucksäule	112
7.16	Verlauf der Gas- und Flüssigkeitsströmung auf unterschiedlichen Böden während eines Lastwechsels	114
7.17	Verlauf der Sauerstoffkonzentration am obersten Boden bei einem typischen Lastwechsel	114
7.18	Verlauf des Füllstands im oberen Verteiler und der Sauerstoffkonzentration am Kolonnenkopf bei Variation der freien Lochfläche A_{Loch}	116
7.19	Verlauf der Flüssigkeitsströmungen auf dem Boden unterhalb des Verteilers einer konventionellen (gestrichelt) bzw. verschließbaren (durchgezogen) Verteilerausführung sowie der sich einstellende Füllstand	117
7.20	Konzentrationsverlauf von Sauerstoff am 40. Boden in der Gasphase für ein konventionelles (gestrichelt) und verschließbares (durchgezogen) Verteilersystem	119
7.21	Doppelsäulensystem mit 40 Böden in der Drucksäule und 66 Böden in der Niederdrucksäule	121
7.22	Darstellung der Gasströmung in der Niederdrucksäule (oben) und in der Drucksäule (unten) auf verschiedenen Bilanzebenen	123
7.23	oben: Füllstand in der Drucksäule (DS) und Niederdrucksäule (NDS); unten: Flüssigkeitsströmung vom Sumpf der Drucksäule (CLOP) und vom Kopf (LIN) zur Niederdrucksäule	124
7.24	Darstellung der Flüssigkeitsströmung in der Niederdrucksäule (oben) und in der Drucksäule (unten) auf verschiedenen Böden	125
7.25	Verlauf der Kondensatorleistung und Veränderung der Stickstoffkonzentration in der Flüssigphase des Sumpfs der Niederdrucksäule	126
7.26	Verlauf der Stickstoffkonzentration (oben) und der Sauerstoffkonzentration (unten) in der Gasphase für unterschiedliche Böden der Niederdrucksäule	128

7.27	Stationäres Endprofil der Niederdrucksäule (oben) und der Drucksäule (unten) nach 34000 s Simulationszeit	130
B.1	Strömungsumkehr der Gasphase bei Seiteneinspeisung eines Luftstroms	155
B.2	Abweichungen der Konzentrationsverläufe für das stationäre Endprofil .	156
B.3	Logarithmische Darstellung der Abweichungen der Konzentrationsverläufe für das stationäre Endprofil	157

Literaturverzeichnis

- [1] *Human development report 2007: Fighting climate change : human solidarity in a divided world.* UNDP, New York, 2007. ISBN: 978-0-230-54704-9.
- [2] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE: *Erneuerbare Energien auf einen Blick*, <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Erneuerbare-Energien/erneuerbare-energien-auf-einen-blick.html>, 11.12.2016.
- [3] REGELLEISTUNG.NET: *Internetplattform zur Vergabe von Regelleistung: Marktinformation*, <https://www.regelleistung.net/ext/static/market-information>, 11.12.2016.
- [4] EEX: *Europäische Energiebörse: Spotmarktpreise für den deutschen Energiemarkt*, <http://www.eex.com/en/market-data/power/spot-market/auction#!/2016/12/09>, 09.12.2016.
- [5] THE LINDE GROUP: *Corporate Responsibility Report 2015.* 2015.
- [6] AUSFELDER, FLORIAN, CHRISTIAN BEILMANN, MARTIN BERTAU, SIGMAR BRÄUNINGER, ANGELIKA HEINZEL, RENATE HOER, WOLFRAM KOCH, FALKO MAHLENDORF, ANJA METZELTHIN, MARCELL PEUCKERT, LUDOLF PLASS, KONSTANTIN RÄUCHLE, MARTIN REUTER, GEORG SCHAUB, SEBASTIAN SCHIEBAHN, EKKEHARD SCHWAB, FERDI SCHÜTH, DETLEF STOLTEN, GISA TESSMER, KURT WAGEMANN und KARL-FRIEDRICH ZIEGAHN: *Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung.* Chemie Ingenieur Technik, 87(1-2):17–89, 2015.
- [7] ZHANG, QI, IGNACIO E. GROSSMANN und JOSE M. PINTO: *Optimal Demand Side Management for Cryogenic Air Separation Plants.* In: KOPANOS, GEORGIOS M., PEI LIU und MICHAEL C. GEORGIADIS (Herausgeber): *Advances in Energy Systems Engineering*, Seiten 535–564. Springer International Publishing, 2017. ISBN: 978-3-319-42802-4.
- [8] GROSSMANN, I. E., K. P. HALEMANE und R. E. SWANEY: *Optimization strategies for flexible chemical processes.* Computers & Chemical Engineering, 7(4):439–462, 1983.
- [9] HAUSEN, HELMUTH und HERMANN LINDE: *Tiefemperaturtechnik: Erzeugung sehr tiefer Temperaturen, Gasverflüssigung und Zerlegung von Gasgemischen.* Springer, Berlin and New York, 2., völlig neubearbeitete Auflage, 1985. ISBN: 3-540-13972-9.
- [10] MERSMANN, ALFONS, MATTHIAS KIND und JOHANN STICHLMAIR: *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden.* Chemische Technik / Verfahrenstechnik. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2., wesentlich erw. und aktualisierte Auflage, 2005. ISBN: 978-3-540-28052-1.

- [11] FLYNN, THOMAS M.: *Cryogenic engineering*. Marcel Dekker, New York, 2. erweiterte und aktualisierte Auflage, 2005. ISBN: 978-0-8247-5367-2.
- [12] ZOGG, MARTIN: *Geschichte der Wärmepumpe: Schweizer Beiträge und internationale Meilensteine*. Zogg, Verfahrens- und Energietechnik, Oberburg, 2009. ISBN: 9783033021549.
- [13] WUNDERLICH, B., J. FERSTL, D. GOLOUBEV, CH. WINDMEIER und S. GROHMANN: *Lastflexibilisierung einer Luftzerlegungsanlage*. Deutsche Kälte- und Klimatagung vom 18.-20.11.2015, 2015.
- [14] HÄRING, HEINZ-WOLFGANG: *Industrial gases processing*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2008. ISBN: 978-3-527-31685-4.
- [15] LEVINE, JONAH G. und FRANK S. BARNES: *Large energy storage systems handbook*. Mechanical engineering series. CRC Press, Boca Raton, 2011. ISBN: 978-1-4200-8601-0.
- [16] WINDMEIER, CHRISTOPH und RANDALL F. BARRON: *Cryogenic Technology*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Seiten 1–71. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000. ISBN: 9783527306732.
- [17] WINDMEIER, CHRISTOPH (LINDE ENGINEERING): *Studie zur Betriebsoptimierung einer flexibel betriebenen Luftzerlegungsanlage: Persönliches Gespräch*, München, 06.12.2016.
- [18] TONG, LI, ROBA THIERRY und BASTID MARC: *Production Scheduling of Air Separation Processes*, 2012.
- [19] ZHANG, QI, IGNACIO E. GROSSMANN, CLARA F. HEUBERGER, ARUL SUNDARAMOORTHY und JOSE M. PINTO: *Air separation with cryogenic energy storage: Optimal scheduling considering electric energy and reserve markets*. *AIChE Journal*, 61(5):1547–1558, 2015.
- [20] MITRA, SUMIT, IGNACIO E. GROSSMANN, JOSE M. PINTO und NIKHIL ARORA: *Optimal production planning under time-sensitive electricity prices for continuous power-intensive processes*. *Computers & Chemical Engineering*, 38:171–184, 2012.
- [21] MITRA, SUMIT, LIGE SUN und IGNACIO E. GROSSMANN: *Optimal scheduling of industrial combined heat and power plants under time-sensitive electricity prices*. *Energy*, 54:194–211, 2013.
- [22] MITRA, SUMIT, JOSE M. PINTO und IGNACIO E. GROSSMANN: *Optimal multi-scale capacity planning for power-intensive continuous processes under time-sensitive electricity prices and demand uncertainty. Part I: Modeling*. *Computers & Chemical Engineering*, 65:89–101, 2014.
- [23] ZHANG, QI, ARUL SUNDARAMOORTHY, IGNACIO E. GROSSMANN und JOSE M. PINTO: *A discrete-time scheduling model for continuous power-intensive process networks with various power contracts*. *Computers & Chemical Engineering*, 84:382–393, 2016.

- [24] CASTRO, PEDRO M., IIRO HARJUNKOSKI und IGNACIO E. GROSSMANN: *Optimal scheduling of continuous plants with energy constraints*. Computers & Chemical Engineering, 35(2):372–387, 2011.
- [25] CASTRO, PEDRO M., IIRO HARJUNKOSKI und IGNACIO E. GROSSMANN: *New Continuous-Time Scheduling Formulation for Continuous Plants under Variable Electricity Cost*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(14):6701–6714, 2009.
- [26] KOPANOS, GEORGIOS M., PEI LIU und MICHAEL C. GEORGIADIS (Herausgeber): *Advances in Energy Systems Engineering*. Springer International Publishing, Cham, 2017. ISBN: 978-3-319-42802-4.
- [27] IERAPETRITOU, M. G., D. WU, J. VIN, P. SWEENEY und M. CHIGIRINSKIY: *Cost Minimization in an Energy-Intensive Plant Using Mathematical Programming Approaches*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41(21):5262–5277, 2002.
- [28] KARWAN, MARK H. und MATTHEW F. KEBLIS: *Operations planning with real time pricing of a primary input*. Computers & Operations Research, 34(3):848–867, 2007.
- [29] ZHU, YU, SEAN LEGG und CARL D. LAIRD: *A multiperiod nonlinear programming approach for operation of air separation plants with variable power pricing*. AIChE Journal, 57(9):2421–2430, 2011.
- [30] ZHU, YU, SEAN LEGG und CARL D. LAIRD: *Optimal operation of cryogenic air separation systems with demand uncertainty and contractual obligations*. Chemical Engineering Science, 66(5):953–963, 2011.
- [31] SIRDDESHPANDE, AVINASH R., MARIANTHI G. IERAPETRITOU, MARK J. ANDRECOVICH und JOSEPH P. NAUMOVITZ: *Process synthesis optimization and flexibility evaluation of air separation cycles*. AIChE Journal, 51(4):1190–1200, 2005.
- [32] SWANEY, R. E. und I. E. GROSSMANN: *An index for operational flexibility in chemical process design. Part I: Formulation and theory*. AIChE Journal, 31(4):621–630, 1985.
- [33] ZHANG, QI, IGNACIO E. GROSSMANN, ARUL SUNDARAMOORTHY und JOSE M. PINTO: *Data-driven construction of Convex Region Surrogate models*. Optimization and Engineering, 17(2):289–332, 2016.
- [34] PATTISON, RICHARD C. und MICHAEL BALDEA: *Equation-oriented flowsheet simulation and optimization using pseudo-transient models*. AIChE Journal, 60(12):4104–4123, 2014.

- [35] RICHARD C. PATTINSON, MICHAEL BALDEA: *Optimal Design of Air Separation Plants with Variable Electricity Pricing*. In: EDEN, MARIO, JOHN D. SIIROLA und GAVIN TOWLER (Herausgeber): *Proceedings of the 8th International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design*, Band v.34 der Reihe *Computer Aided Chemical Engineering*, Seiten 393–398. Elsevier Science, Burlington, 2014. ISBN: 9780444634429.
- [36] SKOGESTAD, SIGURD: *Dynamics and Control of Distillation Columns - A Critical Survey*. Modeling, Identification and Control: A Norwegian Research Bulletin, 18(3):177–217, 1997.
- [37] SORENSEN, E. und S. SKOGESTAD: *Optimal Startup Procedures for Batch Distillation*. Computers & Chemical Engineering, (20):1257–1262, 1996.
- [38] GANI, R., C. A. RUIZ und I. T. CAMERON: *A generalized model for distillation columns—I*. Computers & Chemical Engineering, 10(3):181–198, 1986.
- [39] CAMERON, I. T., C. A. RUIZ und R. GANI: *A generalized model for distillation columns—II*. Computers & Chemical Engineering, 10(3):199–211, 1986.
- [40] RUIZ, C. A., I. T. CAMERON und R. GANI: *A generalized dynamic model for distillation columns—III. Study of startup operations*. Computers & Chemical Engineering, 12(1):1–14, 1988.
- [41] EDEN, MARIO R., ARNE KOGGERSBØL, LOUIS HALLAGER und STEN B. JØRGENSEN: *Dynamics and control during startup of heat integrated distillation column*. Computers & Chemical Engineering, 24(2-7):1091–1097, 2000.
- [42] FIEG, G., G. WOZNY und CHR. KRUSE: *Experimental and theoretical studies of the dynamics of startup and product switchover operations of distillation columns*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 32(5):283–290, 1993.
- [43] KRUSE, CH., G. FIEG und G. WOZNY: *A new time-optimal strategy for column startup and product changeover*. Journal of Process Control, 6(2-3):187–193, 1996.
- [44] FLENDER, M., G. FIEG und G. WOZNY: *Classification of new product changeover strategy (NPS) for different application of distillation columns*. Computers & Chemical Engineering, 20:S1131–S1136, 1996.
- [45] FLENDER, MATTHIAS, PU LI, GÜNTER WOZNY und GEORG FIEG: *Modellgestützte Entwicklung einer zeitoptimalen Produktwechselstrategie für Rektifikationskolonnen*. Chemie Ingenieur Technik, 69(6):827–830, 1997.
- [46] LI, PU und GÜNTER WOZNY: *Dynamische Optimierung großer chemischer Prozesse mit Kollokationsverfahren am Beispiel der Batch-Destillation*. Automatisierungstechnik, (45):136–143, 1997.
- [47] LÖWE, K. und G. WOZNY: *A new strategy for product switchover and startup for a heat- and mass-integrated distillation system*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 40(3):295–302, 2001.

- [48] LÖWE, KATHARINA: *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über das Anfahren und die Prozeßführung energetisch und stofflich gekoppelter Destillationskolonnen*, Band 678 der Reihe *Fortschritt-Berichte // VDI Reihe 3, Verfahrenstechnik*. VDI-Verl., Düsseldorf, Als Ms. gedr Auflage, 2001. ISBN: 3-18-367803-9.
- [49] WOZNY, GÜNTER und PU LI: *Optimisation and experimental verification of startup policies for distillation columns*. *Computers & Chemical Engineering*, 28(1-2):253–265, 2004.
- [50] VARBANOV, P.: *Distillation and absorption: Startup Analysis of Mass- and Heat-Intergrated two Column-System*. Institution of Chemical Engineers, Rugby, 152 Auflage, 2006. ISBN: 0-85295-505-7.
- [51] VARBANOV, P., A. KLEIN, J.-U. REPKE und G. WOZNY: *Minimising the startup duration for mass- and heat-integrated two-column distillation systems: A conceptual approach*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(9-10):1456–1469, 2008.
- [52] WANG, LIN, PU LI, GÜNTER WOZNY und SHUQING WANG: *A startup model for simulation of batch distillation starting from a cold state*. *Computers & Chemical Engineering*, 27(10):1485–1497, 2003.
- [53] PROCESS SYSTEMS ENGINEERING: *gProms Homepage*, <https://www.psenderprise.com/products/gproms>, 30.08.2016.
- [54] REEPMAYER, FRAUKE: *Dynamik und Anfahrverhalten reaktiver Destillationsprozesse*. *Berichte aus der Verfahrenstechnik*. Shaker, Aachen, 2004. ISBN: 3-8322-3327-X.
- [55] REEPMAYER, FRAUKE, JENS-UWE REPKE und GÜNTER WOZNY: *Time optimal start-up strategies for reactive distillation columns*. *Chemical Engineering Science*, 59(20):4339–4347, 2004.
- [56] REEPMAYER, F., J.-U. REPKE und G. WOZNY: *Analysis of the Start-up Process for Reactive Distillation*. *Chemical Engineering & Technology*, 26(1):81–86, 2003.
- [57] FORNER, F., M. DÖKER, J. GMEHLING, J.-U. REPKE und G. WOZNY: *Anfahrstrategien für die Reaktivrektifikation in Boden- und Packungskolonnen*. *Chemie Ingenieur Technik*, 79(4):367–376, 2007.
- [58] SCENNA, N. J., C. A. RUIZ und S. J. BENZ: *Dynamic simulation of start-up procedures of reactive distillation columns*. *Computers & Chemical Engineering*, 22:S719–S722, 1998.
- [59] WU, H.-X., Z.-G. TANG, H.-B. GAO, H. HU, X.-C. LU und S.-Y. LI: *Effects of Liquid Holdup in Condensers on the Start-Up of Reactive Distillation Columns*. *Chemical Engineering & Technology*, 29(11):1316–1322, 2006.
- [60] DE LA FUENTE, RODRIGO LOPEZ-NEGRETE und ANTONIO FLORES TLACUAHUAC: *Optimal Start-Up and Product Transition Policies of a Reactive Distillation Column*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(7):2092–2111, 2007.

- [61] SKOGESTAD, S. und M. MORARI: *The Dominant Time Constant for Distillation Columns*. Computers & Chemical Engineering, (11, No 6):607–617, 1987.
- [62] HANKE, R., F. HANNEMANN und K. SUNDMACHER: *Dynamic Simulation of a Low-Temperature Rectification Column as Part of an IGCC Power Plant*. Chemical Engineering & Technology, 26(11):1126–1130, 2003.
- [63] SELIGER, BEATE, RICHARD HANKE-RAUSCHENBACH, FRANK HANNEMANN und KAI SUNDMACHER: *Modelling and dynamics of an air separation rectification column as part of an IGCC power plant*. Separation and Purification Technology, 49(2):136–148, 2006.
- [64] DOMINIC, S. und U. MAIER: *Dynamic Modeling and Simulation of Compressor Trains for an Air Separation Unit*. IFAC Proceedings Volumes, 47(3):432–437, 2014.
- [65] ENGL, G., A. KRÖNER, TH. KRONSEDER und O. VON STRYK: *Numerical Simulation and Optimal Control of Air Separation Plants*. Proceedings of the International FORTWIHR Conference on HPSEC, Seiten 221–231, 1998.
- [66] KRÖNER, A., TH. KRONSEDER, G. ENGL und O. V. STRYK: *Dynamic optimization for air separation plants*. Computer Aided Chemical Engineering, 34th European Symposium of the Working Party on Computer Aided Process Engineering(9):433–438, 2001.
- [67] ARENS, T., F. HETTLICH, KARPFINGER, CH. KOCKELKORN, U., K. LICHTENEGGER und H. STACHEL: *Mathematik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1. Aufl Auflage, 2008. ISBN: 978-3-8274-1758-9.
- [68] KRONSEDER, THOMAS: *Towards nonlinear model based online optimal control of chemical engineering plants: Parameterised controls and sensitivity functions for very large-scale index-2 DAE systems with dependent discontinuities*, Band Nr. 977 der Reihe *Fortschritt-Berichte / VDI Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik*. VDI-Verl., Düsseldorf, Als Ms. gedr Auflage, 2003. ISBN: 3-18-397708-7.
- [69] CAO, YANAN, CHRISTOPHER L.E. SWARTZ und MICHAEL BALDEA: *American Control Conference (ACC), 2011: June 29 - July 1 2011, San Francisco, CA, USA: Design for Dynamic Performance_ Application to an Air Separation Unit*. IEEE, Piscataway, NJ, 2011. ISBN: 978-1-4577-0080-4.
- [70] CAO, YANAN, CHRISTOPHER L.E. SWARTZ, MICHAEL BALDEA und STÉPHANE BLOUIN: *Optimization-based assessment of design limitations to air separation plant agility in demand response scenarios*. Journal of Process Control, 33:37–48, 2015.
- [71] CAO, YANAN, SWARTZ, CHRISTOPHER L. E. und JESUS FLORES-CERRILLO: *Optimal Dynamic Operation of a High-Purity Air Separation Plant under Varying Market Conditions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(37):9956–9970, 2016.

- [72] GILLES, E. D. und B. RETZBACH: *Reduced models and control of distillation columns with sharp temperature profiles*. 19th IEEE Conference on Decision and Control including the Symposium on Adaptive Processes, 1980.
- [73] ZHU, G.: *Low-order dynamic modeling of cryogenic distillation columns based on nonlinear wave phenomenon*. Separation and Purification Technology, 24(3):467–487, 2001.
- [74] FU, YAO und XINGGAO LIU: *Nonlinear wave modeling and dynamic analysis of high-purity heat integrated air separation column*. Separation and Purification Technology, 151:14–22, 2015.
- [75] KIENLE, ACHIM: *Low-order dynamic models for ideal multicomponent distillation processes using nonlinear wave propagation theory*. Chemical Engineering Science, 55(10):1817–1828, 2000.
- [76] BENALLOU, A., D. E. SEBORG und D. A. MELLICHAMP: *Dyanmic compartmental models for separation processes*. AIChE Journal, 32(7):1067–1078, 1986.
- [77] BIAN, SHOUJUN, SUABTRAGOOL KHOWINIJ, MICHAEL A. HENSON, PAUL BELANGER und LAWRENCE MEGAN: *Compartmental modeling of high purity air separation columns*. Computers & Chemical Engineering, 29(10):2096–2109, 2005.
- [78] KHOWINIJ, SUABTRAGOOL, MICHAEL A. HENSON, PAUL BELANGER und LAWRENCE MEGAN: *Dynamic compartmental modeling of nitrogen purification columns*. Separation and Purification Technology, 46(1-2):95–109, 2005.
- [79] MATHWORKS: *Matlab Homepage*, <http://de.mathworks.com/products/matlab/>, 30.08.2016.
- [80] ASPENTECH: *Aspen Plus Dynamics Homepage*, <http://www.aspentech.com/products/aspens-dynamics.aspx>, 30.08.2016.
- [81] WONG, KIN TUCK und REIN LUUS: *Model reduction of high-order multistage systems by the method of orthogonal collocation*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 58(3):382–388, 1980.
- [82] CAO, YANAN, SWARTZ, CHRISTOPHER L. E., JESUS FLORES-CERRILLO und JINGRAN MA: *Dynamic modeling and collocation-based model reduction of cryogenic air separation units*. AIChE Journal, 62(5):1602–1615, 2016.
- [83] PATTISON, RICHARD C., CARA R. TOURETZKY, IIRO HARJUNKOSKI und MICHAEL BALDEA: *Moving horizon closed-loop production scheduling using dynamic process models*. AIChE Journal, 2016.
- [84] TED JOHANSSON: *Integrated Scheduling and Control of an Air Separation Unit Subject to Time-Varying Electricity Prices*. Dissertation, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2015.
- [85] CHANG, LIANG und XINGGAO LIU: *Dynamic behaviours and control of full tower heat integrated air separation columns*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 93(5):855–862, 2015.

- [86] MILLER, JASON, WILLIAM L. LUYBEN, PAUL BELANGER, STEPHANE BLOUIN und LARRY MEGAN: *Improving Agility of Cryogenic Air Separation Plants*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(2):394–404, 2008.
- [87] HANKE-BOURGEOIS, MARTIN: *Grundlagen der numerischen Mathematik und des wissenschaftlichen Rechnens*. Studium. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 3., aktualisierte Auflage, 2009. ISBN: 978-3-8348-0708-3.
- [88] DEUFLHARD, PETER und ANDREAS HOHMANN: *Eine algorithmisch orientierte Einführung: Peter Deuflhard ; Andreas Hohmann*. De-Gruyter-Lehrbuch. De Gruyter, Berlin [u.a.], 2., überarb. Auflage, 1993. ISBN: 3-11-013975-8.
- [89] HAIRER, E. und GERHARD WANNER: *Solving ordinary differential equations II*, Band 14 der Reihe *Springer series in computational mathematics*. Springer-Verlag, Berlin and New York, 1991. ISBN: 3-540-53775-9.
- [90] BIEGLER, LORENZ T.: *Recent Advances in Chemical Process Optimization*. Chemie Ingenieur Technik, 86(7):943–952, 2014.
- [91] SOAVE, GIORGIO: *Equilibrium constant from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chemical Engineering Science, (27):1197–1203, 1972.
- [92] HONEYWELL: *UNISIM Design Suite, Version R440*, <http://unisim.supportportal.com/link/portal/4238/4738/ArticleFolder/170/UniSim-Design-Suite-R440>, 20.02.2017.
- [93] PÉNELOUX, ANDRÉ, EVELYNE RAUZY und RICHARD FRÉZE: *A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes*. Fluid Phase Equilibria, 8(1):7–23, 1982.
- [94] DAUBERT, THOMAS E und RONALD P DANNER: *API technical data book-petroleum refining*. American Petroleum Institute (API), Washington DC, 1997.
- [95] WEINAUG, C. F. und D. L. KATZ: *Surface tensions of methane-propane mixtures*. Industrial & Engineering Chemistry, (35.2):239–246, 1943.
- [96] *IEEE Standard for Floating-Point Arithmetic*. IEEE, Piscataway, NJ, USA, 2008. ISBN: 978-0-7381-5752-8.
- [97] PISTIKOPOULOS, EFSTRATIOS N., MICHAEL C. GEORGIADIS und VIVEK DUA: *Process systems engineering Vol. 7: Dynamic Process Modeling*. Wiley-VCH and John Wiley [distributor], Weinheim and Chichester, 2010. ISBN: 978-3-527-31696-0.
- [98] THOMAS, INGO (LINDE ENGINEERING): *Einführung in die druckgetriebene dynamische Prozesssimulation: Persönliche Gespräche*, München, 2014 - 2015.
- [99] SIGLOCH, HERBERT: *Technische Fluidmechanik: Mit 61 Tabellen*. Springer, Berlin and Heidelberg and New York and Hongkong and London and Mailand and Paris and Tokio, 5., durchges. Auflage, 2005. ISBN: 3-540-22008-9.
- [100] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: *VDI-Wärmeatlas*. VDI Buch. Springer, Berlin, 10., bearbeitete und erweiterte Auflage, 2006. ISBN: 978-3-540-25504-8.

- [101] STEPHAN, PETER, KARLHEINZ SCHABER, KARL STEPHAN und FRANZ MAYINGER: *Thermodynamik*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-642-30097-4.
- [102] KOOLJMAN, H.A., K.R. KRISHNAMURTY und M.W. BIDDULPH: *A NEW PRESSURE DROP MODEL FOR STRUCTURED PACKING: 634th Event of the European Federation of Chemical Engineering*. GVC - VDI-Society of Chemical and Process Engineering, Germany, 2002, 2002.
- [103] SULZER GMBH: *Produkthomepage der Firma Sulzer*, <https://www.sulzer.com/de/Products-and-Services/Separation-Technology/Structured-Packings/Mellapak-MellapakPlus-Mellapak-Plastic>, 31.10.2016.
- [104] ROCHA, J. ANTONIO, JOSE L. BRAVO und JAMES R. FAIR: *Distillation columns containing structured packings: a comprehensive model for their performance. 1. Hydraulic models*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 32(4):641–651, 1993.
- [105] BIRD, R. BYRON: *Transport phenomena*. Wiley, New York, 1960. ISBN: 0-471-07392-X.
- [106] KRAUME, MATTHIAS: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen*. Springer Vieweg, Berlin [u.a.], 2., bearb. Auflage, 2012. ISBN: 978-3-642-25148-1.
- [107] DURAN, M. A. und I. E. GROSSMANN: *Simultaneous Optimization and Heat Integration of Chemical Processes*. AIChE Journal, 32(1):123–138, 1986.
- [108] WAYBURN, T. L. und J. D. SEADER: *Homotopy continuation methods for computer-aided process design*. Computers & Chemical Engineering, 11(1):7–25, 1987.
- [109] THOMAS, INGO: *A Process Unit Modeling Framework within a Heterogeneous Simulation Environment*. 21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE 21, 2011.
- [110] EGOSHI, NOBUAKI, HIROSHI KAWAKAMI und KOICHI ASANO: *Heat and mass transfer model approach to optimum design of cryogenic air separation plant by packed columns with structured packing*. Separation and Purification Technology, 29(2):141–151, 2002.
- [111] KRISHNAMURTHY, R. und R. TAYLOR: *A nonequilibrium stage model of multi-component separation processes; Part I: Model description and method of solution*. AIChE Journal, 31(3):449–456, 1985.
- [112] KRISHNAMURTHY, R. und R. TAYLOR: *A nonequilibrium stage model of multi-component separation processes. Part II: Comparison with experiment*. AIChE Journal, 31(3):456–465, 1985.
- [113] HENDRIK ADRIAAN KOOLJMAN: *Dynamic Nonequilibrium Column Simulation*. Dissertation, Clarkson University, Clarkson, 1995.

- [114] BAUR, R., R. TAYLOR und R. KRISHNA: *Dynamic behaviour of reactive distillation columns described by a nonequilibrium stage model*. Chemical Engineering Science, 56(6):2085–2102, 2001.
- [115] MURPHREE, E. V.: *Rectifying Column Calculations*. Industrial & Engineering Chemistry, 17(7):747–750, 1925.
- [116] CHOE, YOUNG SOON und WILLIAM L. LUYBEN: *Rigorous dynamic models of distillation columns*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 26(10):2158–2161, 1987.
- [117] TRUCKENBRODT, ERICH: *Lehrbuch der angewandten Fluidmechanik*. Springer Berlin Heidelberg, 1988. ISBN: 978-3-540-17676-3.
- [118] NUSSELT, WILHELM: *Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes*. VDI 60, Seiten 541–546; 569–575, 1916.
- [119] MICHELSEN, MICHAEL L. und JØRGEN M. MOLLERUP: *Thermodynamic models: Fundamentals & computational aspects*. Tie-Line Publications, Holte, Denmark, 2. Auflage, 2007. ISBN: 8798996134.
- [120] MAĆKOWIAK, JERZY: *Fluidodynamik von Füllkörpern und Packungen: Grundlagen der Kolonnenauslegung*. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2., wesentlich erweiterte und aktualisierte Auflage Auflage, 2003. ISBN: 978-3-642-62449-0.
- [121] GÓRAK, ANDRZEJ: *Distillation: Operation and application*. Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2014. ISBN: 978-0-12-386876-3.
- [122] MCGREAVY, C.: *Dynamics and control of chemical reactors and distillation columns: Selected papers from the IFAC symposium, Bournemouth, UK, 8-10 December 1986, Effect of Process and mechanical Design on the Dynamics of Distillation Columns*, Band 4 der Reihe *IFAC proceedings series*. Published for the International Federation of Automatic Control by Pergamon Press, Oxford, England and New York, 1. Auflage, 1988. ISBN: 0-08-034917-X.
- [123] LINDE AG: *Bildarchiv der Firma Linde*, 2016.
- [124] LUYBEN, WILLIAM L.: *Practical distillation control*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1992. ISBN: 0-442-00601-2.
- [125] THOMAS, INGO (LINDE ENGINEERING): *Diskussion über generalisierten Dampfanteil: Persönliches Gespräch*, München, 02.02.2015.
- [126] CAO, YANAN: *Design for Dynamic Performance: Application to an Air Separation Unit*. Dissertation, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, 2011.
- [127] ZHU, YU und CARL D. LAIRD: *A Parallel Algorithm for Structured Nonlinear Programming*. Proceedings, Foundations of Computer-Aided Process Operations, (5th Edition Boston, June 29-July 2):345–348, 2008.

- [128] ANEESH, V., RAHUL ANTONY, GANESH PARAMASIVAN und N. SELVARAJU: *Distillation technology and need of simultaneous design and control: A review*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 104:219–242, 2016.
- [129] CAMACHO, E. F. und C. BORDONS: *Model predictive control*. Advanced textbooks in control and signal processing. Springer, London and New York, 2. Auflage, 2007. ISBN: 978-0-85729-398-5.
- [130] HUANG, RUI: *Nonlinear Model Predictive Control and Dynamic Real Time Optimization for Large-scale Processes*. Dissertation, Carnegie Mellon University, Pittsburg, 2010.
- [131] GUO, YUN, ZHIQIANG HUANG und ZHIGUAN ZHOU: *Technology Roadmap of IGCC Industry in China*. Energy and Power Engineering, 07(11):535–545, 2015.
- [132] SIMINICEANU, ILIE, MIHAELA DRAGAN, ANTON FIREDL und MICHAEL HARASEK: *Measuring the Effective Mass Transfer Area of Structured Packing by a Chemical Method*. In: *Revista de Chimie 2008*, Band 59, Nr. 10, Seiten 1117–1121.
- [133] SULZER GMBH: *Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation*, https://www.sulzer.com/de/-/media/Documents/ProductsAndServices/Separation_Technology/Distillation_Absorption/Brochures/Structured_Packings.pdf, 28.11.2016.

ISBN 978-3-7315-0760-4



9 783731 507604 >

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier