Neue Betriebsweisen und Prozessführungskonzepte für chromatographische Prozesse mit simuliertem Gegenstrom

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. Henning Schramm

geb. am 06. Mai 1974 in Bad Saarow

genehmigt durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter:
- Prof. Dr.-Ing. Achim Kienle
- Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern
- Prof. Dr.-Ing. Günter Wozny

Promotionskolloquium am 17. Oktober 2005

Forschungsberichte aus dem Max-Planck-Institut
für Dynamik komplexer technischer Systeme

Band 12

Henning Schramm

Neue Betriebsweisen und Prozessführungskonzepte für chromatographische Prozesse mit simuliertem Gegenstrom

Shaker Verlag
Aachen 2005

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.

Zugl.: Magdeburg, Univ., Diss., 2005

Copyright Shaker Verlag 2005
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-4650-9
ISSN 1439-4804

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Vorwort

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Systemdynamik und Regelungstechnik der Universität Stuttgart und am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme in Magdeburg.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. E.D. Gilles danke ich für die Ermöglichung meiner Arbeit und die Schaffung eines entsprechenden Rahmens an beiden Instituten. Für die interessante Aufgabenstellung sowie die ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung bei der Erstellung der Arbeit möchte ich mich insbesondere bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Achim Kienle bedanken. Weiterhin trugen zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen mit Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei, wofür ich mich ebenfalls herzlich bedanken möchte.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Günter Wozny danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Schließlich möchte ich mich bei den Kolleginnen und Kollegen am Stuttgarter und am Magdeburger Institut bedanken, die mir durch Ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie Ihren Einsatz bei gemeinsamen Projekten die Fertigstellung meiner Arbeit erleichterten. Meiner Familie und Bianka danke ich nicht zuletzt für die geleistete Motivationshilfe und die mir entgegengebrachte Unterstützung.

Frankfurt am Main, 6. November 2005 Henning Schramm

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung **1**

1.1 Motivation und Aufgabenstellung 1

1.2 Gliederung der Arbeit 3

2 Kontinuierliche Gegenstromchromatographie **5**

2.1 Funktionsweise 5

2.2 Versuchsanlage und Stoffsysteme 8

2.3 Modellierung der Gegenstromchromatographie 11

2.3.1 Echter Gegenstrom (TMB) 12

2.3.2 Simulierter Gegenstrom (SMB) 15

2.3.3 Performance-Maße 16

2.3.4 Modellparameter 17

2.3.5 Experimentelle Validierung des Modells 22

2.4 Auslegung von Betriebsbedingungen 25

2.4.1 Triangle Theory 27

2.4.2 Auslegung der Trennung an der Technikumsanlage 29

3 Prozessführungskonzepte **31**

3.1 Problemstellung 31

3.1.1 Prozessführungsaufgabe 33
3.2 Inferential Control 36
3.2.1 Prinzip und Simulationsstudien 36
3.2.2 Experimentelle Erprobung 49
3.2.3 Diskussion 52
3.3 Modellbasierte Regelung 53
3.3.1 Prinzip und Simulationsstudien 54
3.3.2 Zustandsschätzung 64
3.3.3 Experimentelle Erprobung 73
3.3.4 Diskussion 77

4 Neue Betriebsweisen für SMB-Prozesse 79
4.1 Stand der Technik 79
4.2 Vorüberlegungen 80
4.3 *PowerFeed*-Betriebsweise 86
4.3.1 Simulationsstudien 86
4.3.2 Experimentelle Erprobung 93
4.4 *ModiCon*-Betriebsweise 95
4.4.1 Simulationsstudien 96
4.4.2 Experimentelle Erprobung 99
4.5 Diskussion 106

5 Zusammenfassung und Ausblick 111

A Modell- und Betriebsparameter 115

B Ortsdiskretisierung mit finiten Volumen 121

Liste der verwendeten Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

A	Querschnittsfläche	cm^2
A	Systemmatrix	$-$
B	Eingangsmatrix	$-$
b_i	Adsorptionsparameter (Glg. 2.12)	$vol\%^{-1}$
C	Ausgangsmatrix	$-$
c	Konzentration in Flüssigphase	kg/m^3 bzw. $vol\%$
$\bar{c}$	mittlere Konzentration	$vol\%$
D	Durchgangsmatrix	$-$
$D_{ap,i}$	scheinbarer Dispersionskoeffizient	m^2/s
D_{num}	numerische Dispersion	m^2/s
EC	Spezifischer Lösungsmittelverbrauch	ml/ml
F	Phasenverhältnis	$-$
H_i	Henry-Koeffizient (Glg. 2.12)	$-$
J	Massenstrom	kg/min
k_i	Korrekturvektor Beobachter, Komponente i	$-$
kf_i^j	Kalibrierfaktor für Detektor j, Komponente i	$V/vol\%$
K_P	Verstärkungsfaktor PI-Regler	$-$
L	Säulenlänge	cm
l	Ortskoordinate	cm
m	Masse	kg
m^k	Stromverhältnis entsprechend Triangle Theory	$-$
N	Stufenzahl	$-$
NC	Anzahl Gemischkomponenten	$-$
n_C	Anzahl Trennsäulen	$-$

PR	Produktivität	$\frac{ml}{min \cdot cm^3}$
PUR	Produktreinheit	$\%$
q	Konzentration in Adorbensphase	kg/m^3 bzw. $vol\%$
r_i	empirische Parameter (Glg. 4.2)	$-$ bzw. min
t	Zeit	min
t_d	Totzeit	min
T_I	Nachstellzeit PI-Regler	min
t_R	Retentionszeit	min
T_s	Schaltzeit	min
T_u	Umschaltzeitpunkt zwischen Vorlagebehältern bei der ModiCon-Betriebsweise	min
u	Eingangsvektor	$-$
u	Strömungsgeschwindigkeit Adsorbens	cm/min
V	Volumen	ml
$\dot{V}$	Volumenstrom	ml/min
v	Strömungsgeschwindigkeit Bulk-Fluid	cm/min
w	Wellengeschwindigkeit	cm/min
x	Zustandsvektor	$-$
y	Messwert	V
y	Ausgangsvektor	$-$
z	Ortskoordinate	cm
z	Störgröße	$-$

Griechische Buchstaben

Δz	Gitterweite für Ortsdiskretisierung	$-$
ε	Leerraumanteil	$-$
ω	transformierte Koordinate	$-$

Tiefgestellte Indizes

A	Austausch
a	Ausgang
A, B	Komponenten

ab	Ablauf
C	Trennsäule (column)
D	Diffusion
e	Eingang
i	Komponente
K	Konvektion
k	Index für Ortsgitter
$konv$	konventionell
$korr$	Korrektur
$krit$	kritisch
liq	liquid
s	solid
set	Sollwert
$total$	gesamt
zu	Zulauf

Hochgestellte Indizes

0	Anfangszustand
E	Equilibrium
Ex	Extrakt
Fe	Feed
j	Detektornummer
k	Zonen-bzw. Säulennummer
Lsm	Lösemittel
P	Plateau
p	Zulauf- bzw. Ablauf-Nummer
Ra	Raffinat

Kapitel 1

Einführung

1.1 Motivation und Aufgabenstellung

Ständig wachsende Reinheitsanforderungen und die zunehmende Komplexität der Trennungen bzw. der aufzutrennenden Substanzen förderten in den letzten Jahren den Einsatz chromatographischer Trennprozesse in der pharmazeutischen Industrie, der Feinchemie oder Biotechnologie. Die zu separierenden Komponenten werden hier aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zu einer festen Phase getrennt. Signifikante Nachteile der präparativen Chromatographie, wie hohe Apparate- und Lösungsmittelkosten, lassen chromatographische Trennprozesse jedoch häufig als Mittel der letzten Wahl erscheinen [72]. Ein vielversprechender Ansatz zur Beseitigung dieser Nachteile liegt in der Entwicklung eines kontinuierlichen chromatographischen Verfahrens, der simulierten Gegenstromchromatographie. Mit Hilfe dieser sogenannten Simulated Moving Bed (SMB)-Prozesse ist es möglich, eine kontinuierliche Trennung bei verbesserter Ausnutzung der stationären Phase zu erreichen. Typische Anwendungen finden sich heute bei der Trennung von C_8-Aromaten in der Petrochemie [9], bei Zuckertrennungen in der Lebensmittelindustrie [37] oder bei der Enantiomeren-Separation in der Biotechnologie [72].

Das SMB-Verfahren wurde bereits in den frühen sechziger Jahren durch Universal Oil Products [10] patentiert und großtechnisch für einfache Trennungen mit hohen Selektivitäten oder linearen Isothermen eingesetzt. Mitte der achtziger Jahre wurde erstmals eine geschlossen Theorie zur Auslegung des Prozesses entwickelt [63, 76] und man begann, das Verfahren auch für schwierigere Trennungen einzusetzen. Um die nach wie vor hohen Trennkosten zu senken, wurden danach weitere umfangreiche Untersuchungen zur

numerischen Simulation und Optimierung durchgeführt (z.B. [12, 24, 35, 73]).

Trotz eines heute weitgehenden Verständnisses des Prozesses ergeben sich im praktischen Betrieb einer SMB-Anlage verschiedene Probleme. Soll die Anlage bei im Voraus bestimmten festen Betriebsparametern im wirtschaftlichen Optimum betrieben werden, so zeigt sich eine starke Sensitivität der Produktspezifikationen gegenüber Störungen. Bereits geringe Schwankungen der eingestellten Flussraten, der Zulaufkonzentrationen oder Veränderungen des Adsorptionsgleichgewichtes führen zu einer Verringerung der Produktreinheiten, die unter Umständen nicht mehr tolerierbar sind. Aus diesem Grunde werden die Betriebsparameter von SMB-Prozessen heute mit Sicherheitsfaktoren ausgelegt, die einen Betrieb auch in Anwesenheit von Störungen gestatten. Diese Vorgehensweise führt jedoch zu einem Verlust an Produktivität oder einer Erhöhung des Lösungsmittelverbrauchs, was wiederum eine deutliche Erhöhung der Trennkosten nach sich ziehen kann. Um dies zu vermeiden und eine gleichbleibende Qualität und Ausbeute der Produkte bei maximaler Produktivität sicherzustellen, ist eine automatische Prozessführung erforderlich.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sind zwei verschiedene Strategien zur Regelung von chromatographischen Gegenstromprozessen entwickelt worden. Die erste Methode ist ein indirektes Verfahren (inferential control) und war motiviert von einer etablierten Technik zur Regelung von Destillationskolonnen. Es wird kein mathematisches Modell des Prozesses benötigt. Nachteil dieser Methode ist die indirekte Regelung der Produktreinheiten selbst, wodurch unter bestimmten Umständen Abweichungen der Produktkonzentrationen von den gewünschten Spezifikationen entstehen können. Um die Produktreinheiten direkt einstellen zu können, wurde deshalb ein weiteres Regelschema entwickelt. Dieser modellbasierte Ansatz nutzt die nichtlineare Wellentheorie zur automatischen Anpassung der Stellgrößen an die Betriebsbedingungen. Es wird gezeigt, dass die geregelte Anlage für die gewählte Fahrweise mit maximaler Produktivität und minimalem Lösungsmittelverbrauch arbeitet.

Entgegen der herkömmliche Fahrweise mit konstanten Betriebsparametern wird in neuerer Zeit versucht, die Effizienz von SMB-Prozessen durch Variation von Parametern während des Betriebes der Anlagen noch weiter zu steigern. Durch die Anwendung von Lösungsmittelgradienten [2, 4, 33], durch Variation von Volumenströmen während der Schalttakte [36, 41, 82, 89], oder durch asynchrones Schalten [46, 47] wurden teilweise erhebliche Einsparungen von Lösungsmittel und Produktivitätssteigerungen erreicht. Durch die Einführung einer weiteren neuen Betriebsweise mit zyklischer Modulation der Feedkonzentration [70] während der Schaltintervalle konnte im Rahmen der hier vorlie-

genden Arbeit eine zusätzliche Möglichkeit zur Steigerung der Trennleistung aufgezeigt werden. So war bei den hier untersuchten Stoffsystemen eine Steigerung der Produktivität im dreistelligen Prozentbereich möglich.

Die in dieser Arbeit entwickelten Prozessführungskonzepte und die neue Betriebsweise für SMB-Prozesse könnten durch eine weitere Kostensenkung und bessere Beherrschbarkeit der Trennung neue Anwendungen der SMB-Technologie erschließen bzw. die weitere Verbreitung dieses Verfahrens unterstützen.

1.2 Gliederung der Arbeit

Nach einer Beschreibung der Funktionsweise von kontinuierlichen Moving Bed Chromatographieprozessen erfolgt eine Herleitung der Modellgleichungen zur numerischen Simulation der Prozesse in Kapitel 2. Dieses Kapitel enthält außerdem Ausführungen zur experimentellen Bestimmung der Modellparameter sowie zur Auslegung der Verfahren.

Das anschließende Kapitel 3 ist der Prozessführung gewidmet. Die in dieser Arbeit vorgestellten Konzepte werden zunächst am Beispiel eines vereinfachten Prozesses mit echtem Gegenstrom zwischen fester und fluider Phase (True Moving Bed, TMB) entwickelt, bevor sie in einem zweiten Schritt auf den technisch interessanten Fall eines simulierten Gegenstromes (SMB) angewandt werden. Nach einer Motivation und der Formulierung der Prozessführungsaufgabe wird der indirekte sowie der modellbasierte Regelalgorithmus für beide Prozesse abgeleitet. Für letzteren war im vorliegenden Fall die Anwendung eines Zustandsschätzverfahrens notwendig. Die Methoden werden experimentell erprobt.

Aus den Untersuchungen zum dynamischen Verhalten des SMB-Prozesses entstand neben den Arbeiten zur Regelung die Idee zu einer neuen Betriebsweise – der zyklischen Modulation der Zulaufkonzentrationen. Eine theoretische und experimentelle Studie hierzu ist in Kapitel 4 enthalten. Auf der theoretischen Seite ist dabei weniger Wert auf eine mathematische, sondern mehr auf eine phänomenologische Betrachtungsweise mit Blick auf die Ausbreitung von nichtlinearen Wellen gelegt worden. Dies ermöglicht gleichzeitig ein gewisses Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen. Wegen der dabei beobachteten Äquivalenz der Wirkungsweisen, wird neben der Darstellung der Betriebsweise mit veränderlichen Zulaufkonzentrationen außerdem eine Betriebsweise mit veränderlichem Zulaufstrom betrachtet. Diese entstand auf Grundlage der Arbeiten von Kearney und Hieb [36] sowie Kloppenburg und Gilles [41] und ist kürzlich unter den Namen *PowerFeed* [88] bzw. *Partial Feed* [82] bekannt geworden.

Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurde bereits an anderer Stelle vorab veröffentlicht [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71].

Kapitel 2

Kontinuierliche Gegenstromchromatographie

In vielen verfahrenstechnischen Anwendungen wird eine Gegenstromfahrweise zur besseren Ausnutzung bestehender Triebkräfte angewandt. Im Rahmen dieser Arbeit sollen zwei chromatographische Trennprozesse behandelt werden, die auf diesem Prinzip beruhen: echter (TMB, true moving bed) und simulierter Gegenstrom (SMB, simulated moving bed).

2.1 Funktionsweise

Chromatographische Trennverfahren basieren auf unterschiedlichen Affinitäten der Komponenten eines aufzutrennenden Gemisches zu einer festen Phase, welche in der Adsorptionschromatographie als Adsorbens bezeichnet wird. In klassischer Weise werden chromatographische Trennungen als Batch-Prozess, d.h. diskontinuierlich, durchgeführt (vgl. Abb. 2.1). Hierbei wird eine mit Adsorbens gepackte Trennsäule von einem Lösungsmittel (Eluent) durchströmt. In diesen Lösungsmittelstrom wird von Zeit zu Zeit eine begrenzte Menge Feedgemisch injiziert.

Die aufzutrennenden Komponenten bewegen sich mit dem Lösungsmittelstrom durch die Trennsäule. Aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkungen mit dem Adsorbens besitzen sie hierbei unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten und verlassen die Säule zeitlich getrennt. Hierdurch ist eine Separation in verschiedene Fraktionen möglich.

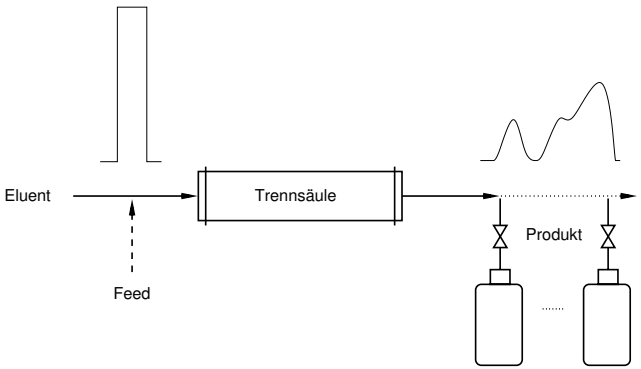


Abbildung 2.1: Batch-Chromatographie

Durch einen Einsatz dieses Trennverfahrens können hohe Produktreinheiten erzielt werden. Neben dem Nachteil der diskontinuierlichen Fahrweise ist die Trennung jedoch durch einen hohen Lösungsmittelverbrauch bei vergleichsweise geringer Produktivität gekennzeichnet. Als Alternative zu diskontinuierlichen Verfahren wurden deshalb Konzepte für die kontinuierliche chromatographische Trennung bei verbesserter Produktivität und geringerem Lösungsmittelverbrauch entwickelt. Hierzu kann ein Gegenstrom zwischen flüssiger und fester Phase ausgenutzt werden (Abb. 2.2), d.h. das Adsorbens wird bewegt.

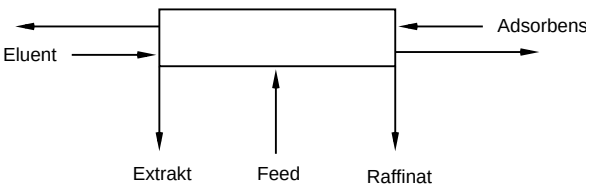


Abbildung 2.2: Kontinuierlicher chromatographischer Trennprozess

Das Feedgemisch wird nun kontinuierlich in der Mitte der Säule eingebracht. Bei geeigneter Einstellung der Stromverhältnisse zwischen fester und flüssiger Phase bewegen sich stärker vom Feststoff adsorbierte Komponenten in Richtung Extrakt, sowie schwächer adsorbierte Komponenten in Richtung Raffinat. Sie können dort in aufgereinigter Form abgezogen werden. Dies führt auf den in Abb. 2.3 dargestellten “True Moving Bed”-Prozess. Durch zwei zusätzliche Regenerationszonen wird eine Rückführung von Adsorbens- und

Lösungsmittelphase ermöglicht und damit eine Senkung der Trennkosten erzielt. Der TMB-Prozess besteht so im Allgemeinen aus vier Trennzonen, die durch jeweils zwei Zulauf- und Abzugsstellen begrenzt werden. In diesen Zonen werden feste und fluide Phase im echten Gegenstrom zueinander bewegt. Werden die Stromverhältnisse in geeigneter Weise eingestellt, können die aufgetrennten Komponenten A und B kontinuierlich am Extrakt bzw. am Raffinat entnommen werden. Den Trennzonen können hierbei verschiedene Aufgaben zugeordnet werden: Auftrennung der Komponenten in den mittleren Zonen II und III, sowie Regeneration von Lösungsmittel und Adsorbens in den äußeren Zonen I und IV.

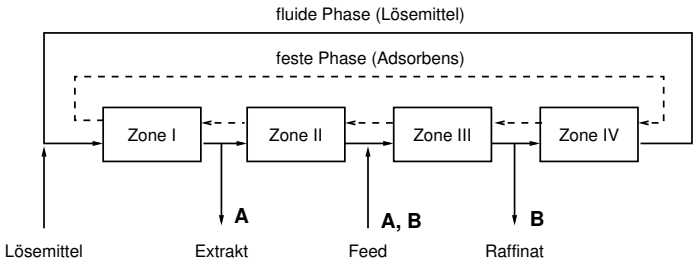


Abbildung 2.3: Prinzip des True Moving Bed-Prozesses

Das Prinzip des TMB-Prozesses kann jedoch nicht problemlos in die Praxis übertragen werden. Eine Bewegung des Adsorbens ist wegen der hohen mechanischen Beanspruchung des Adsorbens nur schwer bzw. nicht möglich. Aus diesem Grund wird in praktischen Anwendungen der “Simulated Moving Bed”-Prozess realisiert. Hier werden die vier Trennzonen in eine Anzahl chromatographischer Säulen mit stationärem Adsorbens unterteilt (Abb. 2.4). Die Zulauf- und Abzugsstellen werden in festen Zeitabständen um jeweils eine Säule in Richtung des Fluidstromes weitergeschalten (gepunktete Pfeile in Abb. 2.4). Dies entspricht einer Bewegung des Adsorbens entgegen der Strömungsrichtung des Lösungsmittels, es wird ein scheinbarer Gegenstrom zwischen Lösungsmittel und Adsorbens erzeugt.

In herkömmlicher Weise werden die Zu- und Ablaufstellen gleichzeitig um eine Position verschoben, wobei die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Schaltvorgängen als Takt bezeichnet wird. Durch die Umschaltvorgänge erreicht der SMB-Prozess im Gegensatz zum TMB keinen stationären Zustand für $t \to \infty$, sondern einen zyklisch stationären (periodischen) Zustand. Die Produkt- und inneren Konzentrationen variieren innerhalb

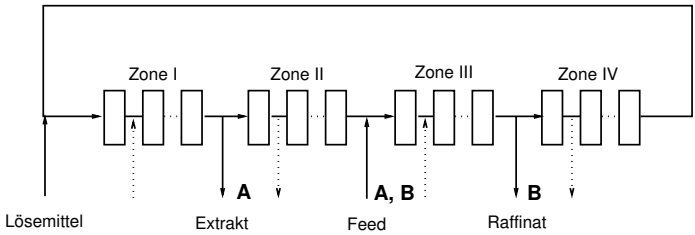


Abbildung 2.4: Prinzip des Simulated Moving Bed-Prozesses

der Takte. Der SMB-Prozess kann als praktische Umsetzung des TMB-Prinzips verstanden werden, ein TMB stellt lediglich ein vereinfachtes Modell des SMB-Verfahrens dar.

2.2 Versuchsanlage und Stoffsysteme

Für die experimentelle Erprobung der in dieser Arbeit entwickelten Methoden stand eine präparative SMB-Anlage der Firma Knauer, Berlin zur Verfügung. Mit der Produktionsanlage CSEP© C912 (Abb. 2.5) ist es möglich, maximal 1000 kg Reinsubstanz pro Jahr herzustellen.

Die Anlage ist mit 8 Einzelsäulen ausgerüstet. Um die SMB-Konfiguration zu realisieren, sind die Säulen über ein Multifunktionsventil (Abb. 2.5, a) verbunden, das über eine Drehung der Säulen relativ zur Position der Zulauf- und Abzugsstellen ein gleichzeitiges Weiterschalten ermöglicht. Vier präparative HPLC-Pumpen ($P1 \ldots P4$) vom Typ K-1800 (Knauer, Berlin) sind entsprechend Abb. 2.6 verschalten. Hierdurch können unabhängig voneinander vier verschiedene Flussraten als Stellgrößen für die SMB-Anlage gewählt werden.

Die Produktabzüge werden mit zwei UV-Detektoren, $UV1$ und $UV2$, überwacht. Zusätzlich ist die Anlage mit zwei Detektoren ($UV3$ und $UV4$) ausgestattet, die über ein zweites Rotationsventil (Abb. 2.6, b) bestimmten Säulen im zirkulierenden Flüssigkeitsstrom fest zugeordnet sind. Die Auswahl der Sensorpositionen wurde mit Blick auf die Implementierung von geeigneten Regelungsstrategien entsprechend [39] und [53] getroffen (vgl. Abschnitt 3.1.1).

Die theoretischen und experimentellen Betrachtungen dieser Arbeit wurden anhand zweier Stoffsysteme angestellt. Es wurde – entsprechend des eingesetzten Adsorbens – eine

Abbildung 2.5: SMB-Anlage CSEP© C912

normalphasige und eine umkehrphasige Trennung untersucht. Als Normalphasen werden in der Chromatographie Kieselgele oder Aluminiumoxide bezeichnet, an denen reine

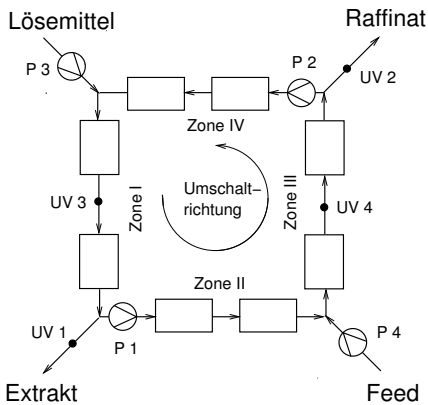


Abbildung 2.6: Aufbau der SMB-Anlage

Adsorptionsvorgänge an den polaren OH-Gruppen zur Trennung ausgenutzt werden. Im Gegensatz dazu sind die Polaritätsverhältnisse bei Umkehrphasen "umgekehrt" im Vergleich zu den Normalphasen. Unpolare Seitenketten sind an ein Kieselgelgerüst oder an ein Polymer gebunden.

Für **Stoffsystem 1** (Normalphase) standen 8 Säulen (YMC, Schermbeck) der Länge $25cm$ und einem Durchmesser von $2cm$ zur Verfügung. Diese sind mit Silica-Gel der Partikelgröße $12\mu m$ und einer Porengröße von $120\mathring{A}$ gepackt. Es wurden Trennungen binärer Mischungen aus Cyclopentanon (Komponente A) und Cycloheptanon (B) in einer Mischung aus $85\ vol\%$ n-Hexan und $15\ vol\%$ Ethylacetat als Lösungsmittel untersucht.

Bei den experimentellen Untersuchungen mit diesem normalphasigen Stoffsystem traten größere Probleme auf. Aufgrund des hohen Dampfdruckes von n-Hexan kam es vermehrt zu Kavitationseffekten innerhalb der Zulaufleitungen der Anlage. Außerdem waren laut Hersteller der Anlage elektrostatische Effekte, die die Funktion der Rücklaufventile der Kolbenpumpen beeinträchtigten, nicht auszuschliessen. Hierdurch traten zufällige Fluktuationen der Pumpenflussraten auf, die nicht modelliert werden konnten. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde für den experimentellen Teil der Arbeit ein weiteres, umkehrphasiges **Stoffsystem 2** betrachtet. Die Anlage wurde hierzu mit 8 Säulen der Länge $10cm$ und einem Durchmesser von $2,12cm$ (Merck, Darmstadt) ausgerüstet. Diese sind mit einer LiChroprep RP-18 Phase der Partikelgröße $25 - 40\mu m$ gefüllt. Es wurde die Trennung von Cyclohexanon (Komponente A) und Cyclopentanon (Komponente B) mit einem Gemisch aus $70\ vol\%$ Wasser und $30\ vol\%$ Methanol als Lösungsmittel untersucht. Mit Stoffsystem 2 konnten konstante Flussraten realisiert werden. Nachteilig war jedoch eine starke zeitliche Veränderung des Adsorptionsgleichgewichtes, die durch Alterungsprozesse des Adsorbens hervorgerufen wurde. Stimmen die Experimente zur Modellvalidierung aus Kapitel 2 noch gut mit der Simulation überein, so lassen die Versuche zur Erprobung der Prozessführungsstrategien im folgenden Kapitel 3 eine starke Abweichung von Simulation und Realität erkennen. Die Versuche zur Erprobung der Regelkonzepte und der periodischen Betriebsweisen (Kapitel 4) lassen demnach nur qualitative Aussagen über die Machbarkeit der gefundenen Konzepte zu. Eine detaillierte experimentelle Untersuchung mit ständiger Anpassung des Adsorptionsgleichgewichts sprengt den Rahmen der hier vorliegenden Arbeit und steht für zukünftige Arbeiten noch aus.

In den Tabellen A.1 und A.2 im Anhang sind alle für die Simulation der Trennungen erforderlichen Parameter zusammengestellt. Hierbei sei erwähnt, dass Totvolumina in die geometrischen und thermodynamischen Kennzahlen mit einbezogen wurden (vgl. Abschnitt 2.3.4).

2.3 Modellierung der Gegenstromchromatographie

Grundlage für die Untersuchungen dieser Arbeit ist eine ausreichend detaillierte Modellierung des Systems. Hierzu sind in den letzten Jahren eine Vielzahl von Arbeiten veröffentlicht worden (z.B. [21, 24, 73, 75]). Dabei wurden verschiedene Modelle entwickelt, wobei die unterschiedlichen Ansätze entsprechend dem jeweiligen Anwendungsgebiet und den Genauigkeitsanforderungen ausgewählt werden müssen. Den einfachsten Fall stellen hierbei die sogenannten *Gleichgewichtsmodelle* dar. Neben der Annahme von homogener Packung, Isothermie, konstanter Fluidgeschwindigkeit und -dichte, der Vernachlässigung von radialen Konzentrationsgradienten und chemischen Reaktionen, gehen diese von einem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase zu jeder Zeit und an jeder Stelle der Trennsäule aus [73]. Sämtliche Stofftransportwiderstände und Rückvermischungseffekte werden vernachlässigt. Im Gegensatz dazu enthalten *kinetische Modelle* Ansätze zur Berücksichtigung von Stofftransportwiderständen und sind außerdem in der Lage, Rückvermischungseffekte zu beschreiben [73].

In Anbetracht der Fülle der bisherigen Veröffentlichungen zu diesem Thema soll an dieser Stelle auf eine umfassende Gegenüberstellung der Modellansätze verzichtet werden. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit war es notwendig, ein Modell auszuwählen, das hinreichend genau ist und gleichzeitig eine schnelle Simulation der Anlage gestattet. Diesen Anforderungen wird das *Gleichgewichts-Dispersions*-Modell gerecht. Dieses Modell setzt das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen fester und flüssiger Phase voraus. Zusätzlich zum konvektiven Stofftransport wird ein entgegen gerichteter Diffusionstransport angenommen, der eine Veränderung des Konzentrationsprofiles entlang der Ortskoordinate durch Rückvermischung verursacht (axiale Dispersion). In den Arbeiten von Guiochon et al. [24] wurde dieser Ansatz zur Beschreibung von endlich schnellen Kinetiken erweitert, indem sämtliche Stofftransportwiderstände und die axiale Dispersion in einem einzigen Parameter, dem scheinbaren (apparent) Dispersionskoeffizienten $D_{ap,i}$ zusammengefasst werden. Diese Annahme ist besonders für das Vorliegen hoher Konzentrationen gerechtfertigt, da hier das Retentionsverhalten der Komponenten überwiegend durch thermodynamische Effekte beeinflusst wird [42]. Dieses *modifizierte Gleichgewichts-Dispersionsmodell* liefert für die in dieser Arbeit betrachteten präparativen Trennungen gute Ergebnisse und wurde für alle Simulationen dieser Arbeit verwandt.

2.3.1 Echter Gegenstrom (TMB)

Grundlage für die Formulierung der Modellgleichungen nach dem Gleichgewichts-Dispersionsmodell ist die Massenbilanz um ein differentielles Volumenelement einer Trennsäule mit echtem Gegenstrom zwischen fester und fluider Phase (Abb. 2.7).

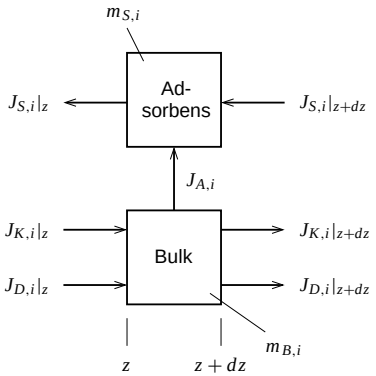


Abbildung 2.7: Differentielles Volumenelement für das Modell eines TMB-Abschnitts (B=Bulk, S=Solid, K=Konvektion, D=Diffusion, A=Austausch).

Die innerhalb des Volumenelementes im Bulk (B) bzw. im Feststoff (S) gespeicherte Masse an Komponente i ergibt sich aus:

$$m_{B,i} = \varepsilon \cdot A \cdot dz \cdot c_i \qquad \text{bzw.} \tag{2.1}$$

$$m_{S,i} = (1-\varepsilon) \cdot A \cdot dz \cdot q_i. \tag{2.2}$$

Hierbei bezeichnet A die Querschnittsfläche der Säule, ε den Leerraumanteil (Glg. 2.23), c_i ist die Konzentration der Komponente i in der Flüssigphase und q_i die Konzentration in der festen Phase. Unter Verwendung der Massenströme J (Abb. 2.7) folgt hieraus die Bilanz im betrachteten Volumenelement für den Bulk:

$$\varepsilon \cdot A \cdot dz \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} = J_{K,i}|_z - J_{K,i}|_{z+dz} + J_{D,i}|_z - J_{D,i}|_{z+dz} - J_{A,i} \tag{2.3}$$

und für die Adsorbensphase:

$$(1-\varepsilon)\cdot A\cdot dz\cdot\frac{\partial q_i}{\partial t}=J_{S,i}|_{z+dz}-J_{S,i}|_z+J_{A,i}. \tag{2.4}$$

Eine Elimination des Austauschstromes $J_{A,i}$ führt nach einer Division durch dz und dem Grenzübergang $dz\to 0$ zu folgender partieller Differentialgleichung an der Stelle z:

$$\varepsilon\cdot A\cdot\frac{\partial c_i}{\partial t}+(1-\varepsilon)\cdot A\cdot\frac{\partial q_i}{\partial t}=-\frac{\partial J_{K,i}}{\partial z}-\frac{\partial J_{D,i}}{\partial z}+\frac{\partial J_{S,i}}{\partial z}. \tag{2.5}$$

Der konvektive Massenstrom $J_{K,i}(z,t)$ ergibt sich mit v als linearer Strömungsgeschwindigkeit des Bulk-Fluids aus:

$$J_{K,i}=v\cdot\varepsilon\cdot A\cdot c_i. \tag{2.6}$$

Mit u als Strömungsgeschwindigkeit des Adsorbens kann der mit dem Feststoff transportierte Massenstrom der Komponente i aus

$$J_{S,i}=u\cdot(1-\varepsilon)\cdot A\cdot q_i \tag{2.7}$$

berechnet werden. Der diffusive Massenstrom folgt aus dem Fick'schen Diffusionsgesetz und wird angegeben mit:

$$J_{D,i}=-D_{ap,i}\cdot\varepsilon\cdot A\cdot\frac{\partial c_i}{\partial z}, \tag{2.8}$$

wobei $D_{ap,i}$ den scheinbaren Diffusionskoeffizienten bezeichnet, der alle peakverbreiternden Effekte, d.h. Diffusion und Stofftransportwiderstände zusammenfasst. Nach Einführung des Phasenverhältnisses

$$F=\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \tag{2.9}$$

kann Gleichung (2.5) in der folgenden Form geschrieben werden, die allgemein als Gleichgewichts-Dispersionsmodell für eine Säule mit Gegenstrom von Fluid- und Adsorbensphase bezeichnet wird.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t}+F\frac{\partial q_i}{\partial t}+v\frac{\partial c_i}{\partial z}-u\cdot F\frac{\partial q_i}{\partial z}=D_{ap}\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \tag{2.10}$$

Die Feststoffkonzentration q_i der Komponente i ist im allgemeinen Fall mit den Fluidkonzentrationen c_i aller NC Gemischkomponenten gekoppelt. Dieser funktionale Zusammenhang wird für konstante Temperaturen durch die Adsorptionsisotherme ausgedrückt, für die in allgemeiner Form gilt:

$$q_i = q_i(c_1 \dots c_{NC}), \qquad i = 1 \dots NC. \tag{2.11}$$

Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stoffsysteme konnte zur Beschreibung dieses Phasengleichgewichtes eine Multi-Langmuir-Isotherme mit den Parametern H_i und b_i angesetzt werden.

$$q_i(c_1 \dots c_{NC}) = \frac{H_i c_i}{1 + \sum_{j=1}^{NC} b_j c_j} \tag{2.12}$$

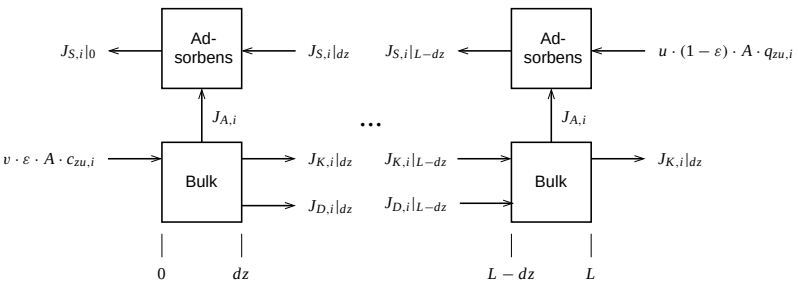


Abbildung 2.8: Linkes und rechtes Randelement einer Trennsäule mit echtem Gegenstrom (S=Solid, K=Konvektion, D=Diffusion, A=Austausch).

Zur Lösung von Glg. (2.10) werden Randbedingungen für den linken und rechten Rand der Trennsäulen benötigt. Für die Betrachtungen dieser Arbeit wurden die bekannten *Danckwerts*-Randbedingungen [14] genutzt, die von der Annahme ausgehen, dass Stofftransport über die Säulenränder hinaus nur durch Konvektion stattfindet (Abb. 2.8). Eine Komponenten-Massenbilanz für differentielle Randelemente und der Grenzübergang $dz \to 0$ führt auf den folgenden Ausdruck für den linken Rand:

$$0 = v \cdot (c_{zu,i} - c_i|_0) + D_{ap,i} \frac{\partial c_i}{\partial z}|_0 \tag{2.13}$$

und für den rechten Rand einer TMB-Trennsäule:

$$0 = u \cdot F \cdot (q_{zu,i} - q_i|_L) - D_{ap,i} \frac{\partial c_i}{\partial z}|_L. \tag{2.14}$$

Zusätzlich sind folgende Anfangsbedingungen zur Lösung der partiellen Differentialgleichung (2.10) zu berücksichtigen:

$$c_i(z, t = 0) = c_i^0(z); \qquad q_i(z, t = 0) = q_i^0(z). \tag{2.15}$$

Zur Simulation des verteilten Systems wurde ein Method-of-Lines-Algorithmus genutzt. Die partiellen Differentialgleichungen (2.10, 2.13, 2.14) wurden mit einer Finiten-Volumen-Methode [43] diskretisiert, die im Anhang B näher erläutert wird.

Um den TMB-Prozess vollständig zu modellieren, müssen die Modellgleichungen zur Beschreibung jeder einzelnen Trennzone (2.10, 2.13, 2.14) über Bilanzgleichungen für die Zulauf- und Abzugsstellen zwischen den Zonen gekoppelt werden. Hierbei bezeichnet $\dot{V}^k$ den Fluid-Volumenstrom in Zone k:

$$\begin{aligned}
\text{Lösungsmittel-Zulauf:} \quad \dot{V}^I &= \dot{V}^{IV} + \dot{V}^{Lsm}, \\
c_{ab,i}^{IV} \cdot \dot{V}^{IV} &= c_{zu,i}^{I} \cdot \dot{V}^{I}, \\
\text{Extrakt-Abzug:} \quad \dot{V}^I - \dot{V}^{Ex} &= \dot{V}^{II}, \\
\text{Feed-Zulauf:} \quad \dot{V}^{II} + \dot{V}^{Fe} &= \dot{V}^{III}, \\
c_{ab,i}^{II} \cdot \dot{V}^{II} + c_i^{Fe} \cdot \dot{V}^{Fe} &= c_{zu,i}^{III} \cdot \dot{V}^{III}, \\
\text{Raffinat-Abzug:} \quad \dot{V}^{III} - \dot{V}^{Ra} &= \dot{V}^{IV}.
\end{aligned} \tag{2.16}$$

2.3.2 Simulierter Gegenstrom (SMB)

Das Aufstellen der Modellgleichungen für den SMB-Prozess erfolgt in gleicher Weise wie beim TMB-Prozess. Das Gesamt-Modell wird aus den indizierten Modellen für die Einzelsäulen durch Kombination mit den Knotenbilanzgleichungen (2.16) gebildet. Das Weiterschalten der Zu- und Abflüsse in festen Zeitabständen T_s wird in Form von Modellumschaltungen realisiert, die über zeitexplizite Events gesteuert werden [5, 39]. Hieraus ergibt sich eine hybride, d.h. gemischt kontinuierlich/diskrete Modellstruktur.

Die Modellformulierung für eine Einzelsäule folgt wie beim TMB aus der Massenbilanz um ein differentielles Volumenelement (vgl. Abb. 2.7) mit dem Unterschied, dass

keine Konvektion der festen Phase vorliegt, d.h. $J_{S,i} = 0$. Hieraus ergibt sich für das Gleichgewichts-Dispersionsmodell folgende partielle Differentialgleichung zur Beschreibung einer SMB-Säule:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + F\frac{\partial q_i}{\partial t} + v\frac{\partial c_i}{\partial z} = D_{ap}\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}. \tag{2.17}$$

Analog können die Danckwerts-Randbedingungen formuliert werden:

$$0 = v \cdot (c_{zu,i} - c_i|_0) + D_{ap,i}\frac{\partial c_i}{\partial z}|_0 \qquad \text{bzw.} \qquad 0 = \frac{\partial c_i}{\partial z}|_L. \tag{2.18}$$

Das Adsorptionsgleichgewicht wird ebenfalls mit einer Multi-Langmuir-Isotherme (Glg. 2.12) beschrieben. Die Modellgleichungen wurden mit finiten Volumen gemäß Anhang B diskretisiert.

2.3.3 Performance-Maße

Um in der Lage zu sein, unterschiedliche Betriebsweisen und Prozessführungskonzepte miteinander zu vergleichen und die untersuchten Prozesse zu bewerten, kann eine Reihe von Leistungskennzahlen [42] herangezogen werden. Hierzu zählen die Produktkonzentrationen c_i^p, die Produktreinheiten PUR_i^p, die Produktivität PR_i^p und der spezifische Lösungsmittelverbrauch EC_i^p für beide aufzutrennenden Komponenten i. Bei TMB-Prozessen sind diese Kennzahlen im stationären Betrieb konstant, beim SMB-Prozess jedoch variabel innerhalb eines jeden Schaltintervalls. Da für die Produktion einer Komponente im Allgemeinen jedoch nur die mittlere Konzentration relevant ist, sind alle hier benutzten Performance-Maße integral über das Schaltintervall T_s gemittelt. Für die mittlere Produktkonzentration $\bar{c}_i^p$ bedeutet dies beispielsweise:

$$\bar{c}_i^p = \frac{\int\limits_{T_s} c_i^p dt}{T_s}, \qquad p = Ex, Ra. \tag{2.19}$$

Die Produktreinheit folgt aus dem Verhältnis der mittleren Konzentration der gewünschten Komponente i zur Summe der Konzentrationen beider Komponenten am betrachteten Ausgang p (Raffinat oder Extrakt).

$$PUR_i^p = \frac{\bar{c}_i^p}{\sum_{j=1}^{NC} \bar{c}_j^p} \tag{2.20}$$

Die Produktivität bezeichnet die produzierte Menge an Zielkomponente i pro Zeit und Adsorbensvolumen. Für eine Anzahl von n_C Säulen gilt:

$$PR_i^p = \frac{\bar{c}_i^p \cdot \dot{V}^p}{n_C \cdot V_C \cdot (1-\varepsilon)}. \tag{2.21}$$

Schließlich quantifiziert der spezifische Lösungsmittelverbrauch die Menge an Lösungsmittel – inklusive der Menge Lösungsmittel im Feedstrom – die notwendig ist, um eine bestimmte Menge Produkt herzustellen.

$$EC_i^p = \frac{\bar{\dot{V}}^{Sv} + \bar{\dot{V}}^{Fe}(1 - \sum_{j=1}^{NC} \bar{c}_j^{Fe})}{\bar{c}_i^p \cdot \dot{V}^p} \tag{2.22}$$

Bei der Untersuchung von Betriebsweisen mit variierenden Parametern (Kapitel 4) repräsentieren die Flussraten bzw. Feedkonzentrationen in den Glgn. (2.21) und (2.22) ebenfalls integrale Mittelwerte.

2.3.4 Modellparameter

Für die numerische Simulation der betrachteten Prozesse ist die Kenntnis verschiedener Modellparameter Voraussetzung. Für beide in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme wurden diese einmalig experimentell bestimmt und anschließend für alle Simulationen verwendet. Eine Liste aller Kenngrößen findet sich im Anhang A.

Berücksichtigung von Totvolumina

In einer Vielzahl von Publikationen (z.B. [7, 19, 34, 57, 61, 81]) wurde der Einfluss von Totvolumina auf die Trennleistung untersucht. Bei den hier betrachteten Trennungen werden diese Volumenanteile – in denen eine Rückvermischung und Zeitverzögerung der Komponenten-Massenströme stattfindet – durch die Kapillarleitungen zwischen den Säulen, vor allem aber durch die beiden Multifunktionsventile und das innere Volumen

der Pumpen definiert. Wegen des vergleichsweise hohen Anteils dieser Totvolumina am Gesamtvolumen der Säulen können sie bei der Simulation nicht vernachlässigt werden.

Um Totvolumina bei der Modellierung der Trennung zu berücksichtigen, sind verschiedene Ansätze denkbar [7]. Eine Möglichkeit stellt die explizite Modellierung dar. Hierbei werden den Trennsäulen im SMB-Modell zusätzliche Rührkessel- bzw. Strömungsrohr-Modelle vorgeschalten. In diesen befindet sich kein Adsorbens, d.h. der Leerraumanteil ε ist gleich Eins. Es findet keine Adsorption statt. Bei der praktischen Anwendung dieser Methode stellt es sich jedoch als schwierig dar, die unterschiedlichen Anteile (Strömungsrohr, Rührkessel) des Totvolumens exakt zu spezifizieren. Weiterhin werden dem Simulationsmodell eine meist beträchtliche Anzahl von Zuständen hinzugefügt, was den Rechenaufwand erheblich erhöhen kann. Aus diesen Gründen soll in dieser Arbeit eine andere Möglichkeit genutzt werden: die Einrechnung dieser Effekte in die physikalischen Parameter der Modellgleichungen. Durch die Annahme von fiktiven Trennsäulen mit scheinbarer Porosität, Säulenlänge und fiktiven Isothermenparametern können die ursprünglichen Modellgleichungen ohne die Einführung zusätzlicher Zustände zur Simulation der Trennung genutzt werden. Hierzu werden die Modellparameter nicht an einer einzelnen Trennsäule, sondern an der vollständig installierten SMB-Anlage vermessen. Die zwischen den Trennsäulen vorhandenen Totzeiten werden nicht – wie sonst üblich – vor der Parameterbestimmung spezifiziert und von den gemessenen Retentionszeiten subtrahiert, sondern die Trennsäulen inklusive Totvolumen als homogene Säule betrachtet [4]. Um einen repräsentativen Mittelwert für jede Säule zu erhalten, empfiehlt sich für die vorhandene SMB-Anlage aufgrund der symmetrischen Säulenverschaltung eine Messung der Parameter nach vier Säulen, inklusive einer Pumpe und eines UV-Detektors im umlaufenden Fluidstrom (vgl. Abb. 2.9).

Im Gegensatz zur expliziten Modellierung der Totvolumina sind die gemessenen Parameter nur in der Nähe des gewählten Betriebspunktes gültig. Sollen stark unterschiedliche Betriebspunkte angefahren werden, müssen die Parameter für jeden Punkt neu bestimmt werden. Für die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen hat sich jedoch das oben dargestellte Vorgehen als hinreichend genau erwiesen (vgl. Abschnitt 2.3.5).

Absolute Porosität

Der Leerraumanteil ε für die (fiktiven) Trennsäulen berechnet sich aus dem Quotienten von Flüssigkeitsvolumen in den Säulen und absolutem Säulenvolumen.

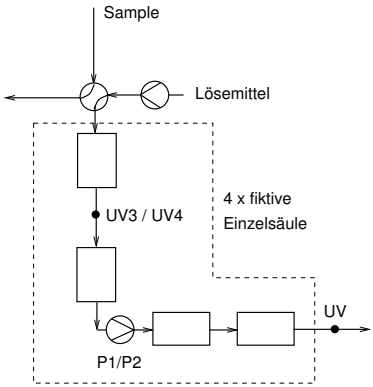


Abbildung 2.9: Messung der Modellparameter zur Berücksichtigung der Totvolumina

$$\varepsilon = \frac{V_{liq}}{V_{total}} \tag{2.23}$$

Zur Bestimmung des Flüssigkeitsvolumens V_{liq} wird ein nicht adsorbierender Stoff (Hexan für Stoffsystem 1 und Thioharnstoff bzw. Uracil für Stoffsystem 2) in den Lösungsmittelstrom injiziert (Abb. 2.9, Sample). Das Fluidvolumen folgt aus der Retentionszeit dieser Substanz und der eingestellten Flussrate. Zur Spezifikation des absoluten Säulenvolumens muss der Anteil des Totvolumens zwischen den Säulen bestimmt werden. Hierzu wurden die Trennsäulen in Anordnung 2.9 entfernt und die resultierende Retentionszeit gemessen. Das Volumen V_{total} ergibt sich dann als Summe von Leervolumen der Säulen und Totvolumen. Wird für die fiktive Einzelsäule die Querschnittsfläche A der realen Säule angenommen, ergibt sich als Konsequenz aus dem größeren Gesamtvolumen eine höhere Säulenlänge der fiktiven gegenüber der realen Einzelsäule.

Dispersionskoeffizient

Für die im betrachteten Fall sehr effizienten Säulen mit kleiner Dispersion kann der Dispersionskoeffizient einfach aus der theoretischen Bodenzahl N eines analytischen (lineares Adsorptionsgleichgewicht bei geringen Injektionsmengen) Peaks ermittelt werden [15, 24].

$$D_{ap,i} = \frac{vL}{2N} \tag{2.24}$$

Eine einfache Beziehung zur Abschätzung der Bodenzahl N basiert auf der Auswertung des (Gauss-) Peaks und verwendet die Retentionszeit des Peakmaximums $t_{R,max}$ und die Peakbreite in halber Höhe $w_{1/2}$ [73]:

$$N = 5,54\frac{t_{R,max}^2}{w_{1/2}^2} \tag{2.25}$$

Für die in dieser Arbeit zur Lösung der partiellen Differentialgleichungen (2.10) und (2.17) verwendete Finite-Volumen-Methode mit stückweise konstanter Profilannahme entspricht die theoretische Bodenzahl der Anzahl der Volumenelemente. Die physikalische Dispersion wird dann durch die numerische Dispersion beschrieben (vgl. Anhang B, Godunov-Methode).

Aus experimentellen Daten ergeben sich für beide untersuchten Stoffsysteme Bodenzahlen von etwa 500 pro (fiktiver) Säule. Die damit verbundene hohe Anzahl von Modellzuständen bei der Simulation der Trennungen erweist sich für die Zwecke dieser Arbeit als zu hoch. Für die Simulationen liegt vielmehr eine Grenze von 100 Böden (Trennstufen) je Säule fest. Die bei der Diskretisierung der Modellgleichungen entstehende numerische Dispersion ist damit höher als die tatsächlich vorhandene physikalische Dispersion, was einen Fehler bei der numerischen Lösung der Differentialgleichungen verursacht. Dieser Fehler ist jedoch im Hinblick auf die Ziele dieser Arbeit zu vernachlässigen, was in vorangegangenen Studien und in Abb. 2.10 anhand einer beispielhaften Trennung belegt wird. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten SMB-Simulationsstudien wurden daher einheitlich mit Bodenzahlen von 100 je Säule erstellt. Um den Einfluss des Diskretisierungsfehlers zu minimieren, ist dabei der Dispersionsterm $D_{ap,i}$ in der Modellgleichung (2.17) zu null zu setzen. Hier sei auch auf die Ausführungen zur numerischen Dispersion im Anhang B verwiesen.

Adsorptionsisothermen

Adsorptionsisothermen beschreiben die Verteilung der in den Trennsäulen befindlichen Komponenten zwischen fester und fluider Phase wenn sich beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Das Adsorptionsgleichgewicht konnte für die untersuchten Stoffsysteme mit einer Multi-Langmuir-Isothermengleichung (Glg. 2.12) charak-

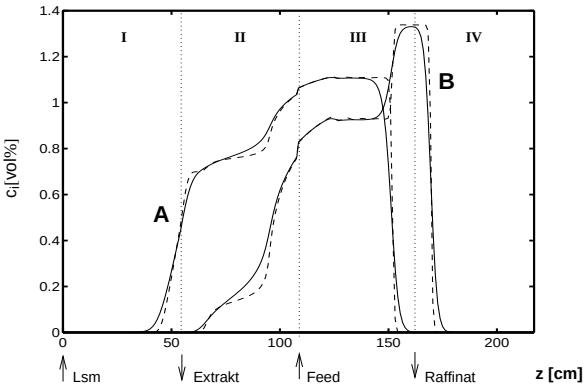


Abbildung 2.10: Vergleich der Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand zur Mitte eines Schaltintervalls für Bodenzahlen (ja Säule) von 100 (durchgezogen) und 500 (gestrichen). Simulation für Stoffsystem 1, Parameter in Tab. A.1 und A.4.

terisiert werden. Zur experimentellen Bestimmung der Parameter H_i und b_i existieren eine Vielzahl von Methoden, auf deren näheren Beschreibung an dieser Stelle verzichtet werden soll. Umfangreiche Untersuchungen hierzu sind an anderer Stelle (z.B. [59, 73]) enthalten. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde eine *Frontalanalyse* [45, 74] zur Identifikation der Isothermenparameter für beide Stoffsysteme genutzt. Hierbei wurden die aufzutrennenden Komponenten nicht als Einzelstoffe sondern als Gemisch eingebracht, um Effekte der konkurrierenden Adsorption zu berücksichtigen.

Bei der Frontalanalyse werden verschieden konzentrierte Feedlösungen stufenweise und kontinuierlich am Eingang der Trennsäulen aufgegeben. Aus der Retentionszeit einer jeden am Säulenausgang gemessenen Durchbruchsfront kann jeweils ein Punkt der Isothermen berechnet werden. Die Grundlage hierfür bildet die integrale Massenbilanz um die betrachtete Säulenanordnung. Mit V_{total} als Gesamtvolumen der Säulen entsprechend Abb. 2.9 und $\dot{V}$ als Volumenstrom der Lösung ergibt sich folgende Beziehung [73]:

$$\varepsilon \cdot V_{total}(c_i^E - c_i^0) + (1-\varepsilon) \cdot V_{total}(q_i^E - q_i^0) = \dot{V} \int_0^\infty (c_i^E - c_i(t))dt. \tag{2.26}$$

Der Index E bezeichnet hierbei die für die Isotherme zu ermittelnden Gleichgewichtskon-

zentrationen und 0 die Konzentrationen vor Aufgabe der Störung. Nach Aufzeichnung der Isothermen $q_i^E(c_i^E)$ können die Gleichungsparameter durch geeignete numerische Verfahren angepasst werden.

Im Falle der hier praktizierten Messung von Gemischisothermen kommt es aufgrund der konkurrierenden Adsorption zu Verdrängungseffekten, die bei der Aufstellung der Bilanz (2.26) als negative Beiträge bei der Integration berücksichtigt werden müssen. Für ein 2-Komponenten System lässt sich die Beladung q_i, ausgehend von einer unbeladenen Säule, im neuen Gleichgewichtszustand E folgendermassen berechnen [44]:

$$\begin{aligned} q_i^E &= \frac{(t_{R,i}^* - t_0)c_i^E}{Ft_0} \\ \text{mit} & \\ t_{R,1}^* &= \frac{t_R^{S1}c_1^P + t_R^{S2}(c_1^E - c_1^P)}{c_i^E} \\ \text{und} & \\ t_{R,2}^* &= t_R^{S2}. \end{aligned} \tag{2.27}$$

Hierbei ist c_i^E gleichbedeutend mit der jeweiligen Feedkonzentration und c_1^P die aufgrund der Verdrängungseffekte resultierende Plateaukonzentration der schnelleren Komponente (Abb. 2.11).

Für eine ausführliche Darstellung der Methode sei auf [24, 44, 45, 73] verwiesen.

2.3.5 Experimentelle Validierung des Modells

Die Rechenmodelle sollen für beide Stoffsysteme an der Technikumsanlage verifiziert werden. Hierzu wurden die SMB-Trennungen für verschiedene Produktreinheiten ausgelegt (vgl. Abschnitt 2.4) und praktisch realisiert. Nach Ablauf jeweils eines kompletten Umschaltzyklus, d.h. 8 Schalttakten, wurden am Extrakt und Raffinat-Abzug Proben entnommen. Die Produktkonzentrationen in diesen Proben wurden mit einer analytischen HPLC-Anlage der Firma Dionex, Sunnyvale, USA, analysiert. Anschließend erfolgte der Vergleich mit Simulationsdaten.

Das in Abb. 2.12 dargestellte Experiment zeigt die normalphasige Trennung von Stoffsystem 1. Im Bild sind die Produktreinheiten sowie die Produktkonzentrationen an Extrakt und Raffinat im Vergleich zur Simulation dargestellt. Die Anlage wurde mit unbeladenen

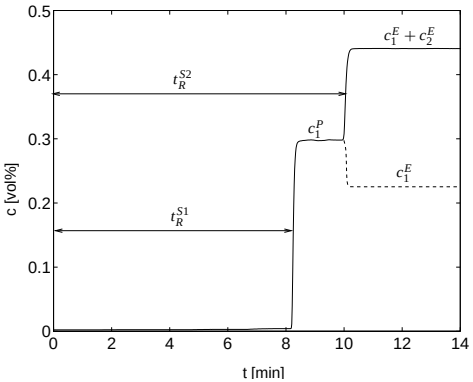


Abbildung 2.11: Auswertung der Frontalanalyse für ein binäres Stoffgemisch bei anfangs unbeladenen Säulen

Säulen angefahren und bis zum Erreichen des zyklisch stationären Zustandes mit konstanten Betriebsparametern betrieben. Hierbei ist Komponente A (Cyclopentanon) mit Quadraten und Komponente B (Cycloheptanon) mit Kreuzen markiert. Es zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation.

Für die Trennung von Stoffsystem 2 wurden ebenfalls isokratische Experimente mit konstanten Betriebsparametern durchgeführt. Hierbei wurde außerdem das dynamische Übergangsverhalten des Prozesses nach Wechsel des Betriebspunktes untersucht. Abbildung 2.13 zeigt Produktreinheiten und Produktkonzentrationen für eine Trennung bei der die Taktzeit nach $221\ min$ um 15% erhöht wurde. Quadrate markieren in der Abbildung die Komponente Cyclohexanon (Komponente A), Kreuze Cyclopentanon (Komponente B).

Die Simulation vermag das reale Prozessverhalten recht gut abzubilden. Durch die Erhöhung der Taktzeit werden die Konzentrationsfronten nach rechts verschoben, was zunächst eine Verringerung der Raffinat-Reinheit und anschließend eine Beeinträchtigung der Extrakt-Reinheit zur Folge hat. Sowohl Produktreinheiten als auch Produktkonzentrationen werden im Anfahrverhalten und im Übergang zum neuen stationären Zustand gut wiedergegeben.

In Abb. 2.14 wurde der Wechsel in einen neuen Betriebspunkt bei gleichbleibenden Taktzeiten untersucht. Nach einer Zeit von $210\ min$ wurden Extrakt-, Feed- und Raffinatstrom sprungförmig verändert. Qualitativ stimmen Simulation und Experiment auch bei diesem Versuch gut überein. Lediglich die Konzentration der Raffinat-Komponente Cyclopenta-

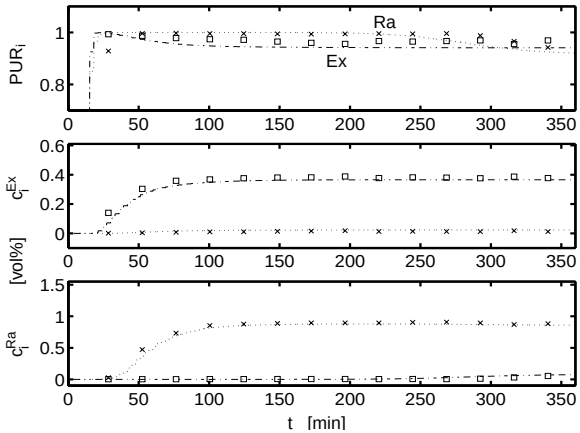


Abbildung 2.12: Vergleich der Reinheiten und Produktkonzentrationen in Messung und Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.4.

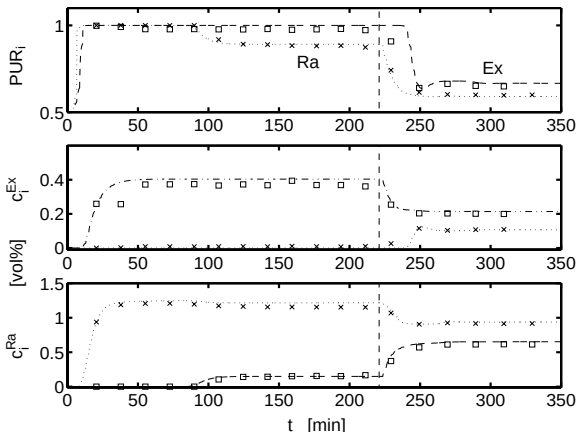


Abbildung 2.13: Vergleich der Reinheiten und Produktkonzentrationen in Messung und Simulation für Stoffsystem 2, Betriebsparameter (a) und (b) in Tab. A.2 und A.4. Wechsel der Taktzeit nach $221\ min$.

non wird im ersten Betriebspunkt (a) etwas über- bzw. unterschätzt. Dies deutet auf eine im Mehrkomponentengleichgewicht leicht überbewertete Adsorption dieser Komponente hin. Die Produktreinheiten werden hingegen sehr gut wiedergegeben.

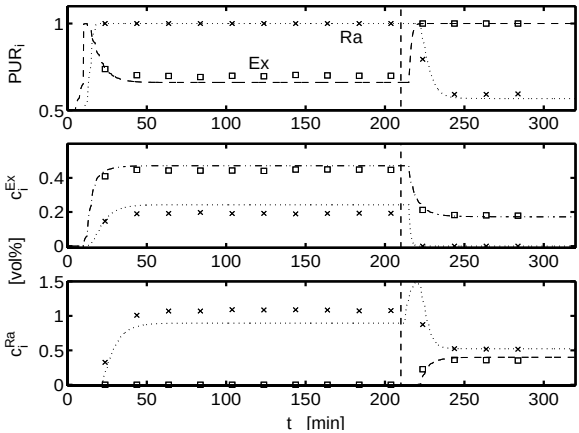


Abbildung 2.14: Vergleich der Reinheiten und Produktkonzentrationen in Messung und Simulation für Stoffsystem 2, Betriebsparameter (a) und (b) in Tab. A.2 und A.4. Sprungförmige Änderung von Extrakt-, Feed- und Raffinatstrom nach $210\ min$.

2.4 Auslegung von Betriebsbedingungen

Infolge der Komplexität und Nichtlinearität von Moving Bed-Chromatographieprozessen ist eine empirische Auslegung – insbesondere von präparativen Trennungen – nahezu unmöglich. Zur Bestimmung von geeigneten Betriebsbedingungen existieren deshalb in der Literatur eine Vielzahl von Algorithmen (z.B. [12, 35, 77]), die auf der numerischen Simulation der Trennung basieren. Hierbei ist die Auswahl einer geeigneten Feedkonzentration eine wichtige Frage. Es wurde bereits mehrfach gezeigt (z.B. [8, 12, 56]), dass sich die Produktivität eines SMB-Prozesses mit steigender Feedkonzentration erhöht. Der spezifische Lösungsmittelverbrauch verringert sich gleichzeitig (Abb. 2.15).

Die beiden Leistungskennzahlen Produktivität und Lösungsmittelverbrauch zeigen ein Sättigungsverhalten bei hohen Feedkonzentrationen. Der Verlauf beider Kurven legt den

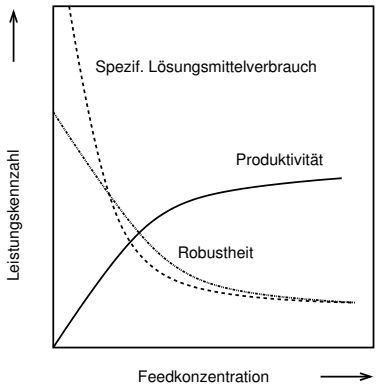


Abbildung 2.15: Qualitative Darstellung der Abhängigkeit der Produktivität, des spezifischen Lösungsmittelverbrauchs und der Robustheit der Trennung von der gewählten Feedkonzentration bei einer vorgegebenen Produktreinheit (nach [56]).

Schluss nahe, dass jeweils die höchstmögliche Feedkonzentration ausgewählt werden sollte (begrenzt durch die Löslichkeit der Komponenten im Lösungsmittel), um die wirtschaftlichste Trennung zu erhalten. In vielen Fällen ist dieses Vorgehen jedoch nicht praktikabel. Die Robustheit, d.h. das Vermögen des Systems, in Anwesenheit von verschiedenen Störungen in einem bestimmten Betriebspunkt zu verharren, sinkt mit steigender Feedkonzentration. Höhere Konzentrationen erfordern typischerweise einen geringeren Feedstrom, welcher sich dann häufig nicht mit ausreichender Genauigkeit einstellen lässt. Bereits geringe Abweichungen der Flussraten, der Temperatur oder der Zulaufkonzentration können eine signifikante Verunreinigung der Produktströme zur Folge haben. Aus diesem Grund muss häufig eine geringere Feedkonzentration (deutlich unter der Löslichkeitsgrenze) gewählt werden. Oft ist eine Verdünnung des Feedgemisches erforderlich, um eine zufriedenstellende Robustheit zu ermöglichen.

Neben der Auswahl der Feedkonzentration sowie der geometrischen Abmessungen und Art des Trennsystems besitzt die Bestimmung optimaler Flüssigkeitsströme und der Schaltzeit besondere Bedeutung. Dazu wird häufig die sogenannte “Triangle Theory” [77] verwendet, die im folgenden Abschnitt kurz zusammengefasst wird.

2.4.1 Triangle Theory

Die Auswahl der Betriebsparameter für eine vorhandene SMB oder TMB-Anlage erfolgt bei der Triangle Theory durch Berechnung der Stromverhältnisse m^k für jede Trennzone k. Diese m-Werte sind definiert als das Verhältnis zwischen Fluid- und Adsorbensvolumenstrom in der jeweiligen Trennzone. Für den TMB-Prozess gilt:

$$m^k_{TMB} = \frac{\varepsilon v}{(1-\varepsilon)u}, \qquad k = I, II, III, IV. \tag{2.28}$$

Hierbei ist v die Leerraum-Strömungsgeschwindigkeit der fluiden und u die Strömungsgeschwindigkeit der festen Phase. Für einen SMB-Prozess muss der Transport von Flüssigkeit in Richtung der festen Phase infolge des zyklischen Umschaltens berücksichtigt werden:

$$m^k_{SMB} = \frac{\varepsilon v}{(1-\varepsilon)u} - \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)}, \qquad k = I, II, III, IV. \tag{2.29}$$

Die Geschwindigkeit u kann in dieser Gleichung als fiktive Strömungsgeschwindigkeit (äquivalent zum TMB-Prozess) verstanden werden. Mit der Maßgabe einer vollständigen Trennung, können für die Stromverhältnisse m^k explizite Bereiche berechnet werden, die eine Produktreinheit von jeweils 100% garantieren. Hierfür ist nur die Kenntnis des Adsorptionsgleichgewichtes und der Zulaufbedingungen erforderlich. Die berechneten Grenzen können im Diagramm der m-Werte für die mittleren Trennzonen (m^{II}-m^{III}-Diagramm, Abb. 2.16) als sogenannte “Trennregionen” grafisch dargestellt werden. Bei Auswahl von Betriebspunkten im Inneren der “Region vollständiger Trennung” (Abb. 2.16) und gleichzeitiger Erfüllung der Kriterien für die äußeren Zonen (Glgn. 2.33, 2.34) können reine Produkte hergestellt werden.

In Abbildung 2.16 bezeichnet der Punkt W den Punkt höchster Produktivität für eine Produktreinheit von 100%. Dieser Punkt liegt innerhalb der Region vollständiger Trennung am weitesten von der Diagonalen $m^{II} = m^{III}$ entfernt, was einem größtmöglichen Durchsatz an Feedgemisch entspricht. In der vorliegenden Arbeit wird das Adsorptionsgleichgewicht mit einer Multi-Langmuir-Isothermen (Glg. 2.12) beschrieben. Basierend auf der Gleichgewichtstheorie [62] kann der optimale Punkt W in diesem Fall mit folgenden Beziehungen berechnet werden [55]:

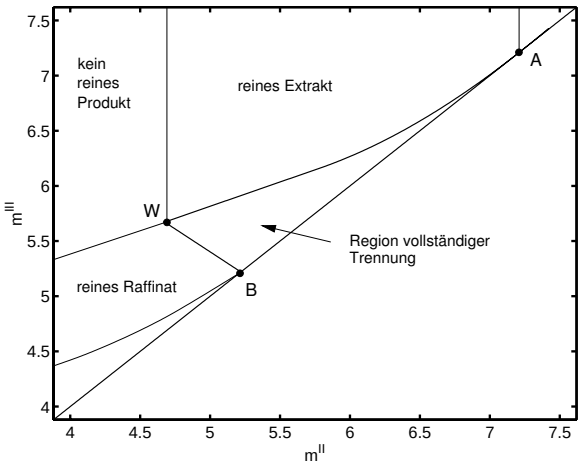


Abbildung 2.16: Trennregionen entsprechend der Triangle Theory für Stoffsystem 1. Feedkonzentrationen: $c_{A/B}^{Fe} = 1,25\ vol\%$.

$$m^{II} = \frac{H_B \omega_G}{H_A} \tag{2.30}$$

$$m^{III} = \frac{\omega_G \left(\omega_F (H_A - H_B) + H_B (H_B - \omega_F)\right)}{H_B (H_A - \omega_F)} \tag{2.31}$$

mit ω_F und ω_G als Lösung der quadratischen Gleichung ($0 \leq \omega_F \leq \omega_G$):

$$(1 + b_B c_B^{Fe} + b_A c_A^{Fe})\omega^2 - \left(H_B(1 + b_A c_A^{Fe}) + H_A(1 + b_B c_B^{Fe})\right)\omega + H_A H_B = 0. \tag{2.32}$$

In den äußeren Zonen I und IV muss die vollständige Regeneration von Adsorbens bzw. Lösungsmittel sichergestellt sein. Hierzu ergeben sich folgende Kriterien:

$$m^{I} > H_A \tag{2.33}$$

$$m^{IV} < \frac{1}{2}[H_B + m^{III} + b_B c_B^{Fe}(m^{III} - m^{II}) - \sqrt{\left(H_B + m^{III} + b_B c_B^{Fe}(m^{III} - m^{II})\right)^2 - 4 H_B m^{III}}\ ] \tag{2.34}$$

Analog zur Maximierung des Feed-Durchsatzes, kann ein minimaler Lösungsmittelverbrauch für minimale Differenzen von m^I und m^{IV} erreicht werden.

2.4.2 Auslegung der Trennung an der Technikumsanlage

Um die vorhandene Technikumsanlage betreiben zu können, ist für jedes Stoffsystem die Spezifikation der vier Pumpenflussraten, der Feedkonzentrationen und der Schaltzeit notwendig. Aus der Triangle Theory folgen hierbei optimierte Betriebsbedingungen, die für TMB-Prozesse Gültigkeit besitzen, wenn keine peakverbreiternden Effekte berücksichtigt werden müssen. Für reale SMB-Anlagen ergeben sich teilweise erhebliche Abweichungen von den Betriebsparametern der Triangle Theory [35]. Prinzipiell kann die Bestimmung optimaler Betriebsbedingungen deshalb durch die Anwendung einer numerischen Optimierung erfolgen. Startwerte hierfür liefern short cut-Methoden wie beispielsweise die Triangle Theory.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wird jedoch ein anderer, schnellerer, Ansatz verfolgt. Der in Abschnitt 3.3 entwickelte modellbasierte Regelalgorithmus wird mit einem verifizierten Prozessmodell gekoppelt. Der Regler bewirkt, dass die Anlage im zyklisch stationären Zustand automatisch mit maximaler Produktivität bei gleichzeitig minimalem Lösungsmittelverbrauch [64, 65, 66] arbeitet. Dies wurde durch einen Vergleich mit einer rigorosen Optimierung bestätigt. Für detaillierte Ausführungen sei hierzu auf Abschnitt 3.3 verwiesen.

Infolge spezifischer Gegebenheiten an der SMB-Anlage wurde die Auslegung der Trennungen unter Berücksichtigung der folgenden Beschränkungen durchgeführt:

- Der maximale Druckverlust in der Anlage ist auf 50 bar begrenzt. Hieraus resultiert ein maximaler Fluidvolumenstrom in Zone I von etwa $60\ ml/min$ für beide Stoffsysteme.
- Infolge einer limitierten Genauigkeit der Pumpen in der Anlage, ist ein minimaler Volumenstrom von 8 ml/min nicht zu unterschreiten. Hieraus resultiert typischerweise eine maximal zu verarbeitende Zulaufkonzentration c_i^{Fe}.

Zum erstgenannten Punkt sei angemerkt, dass im Allgemeinen die Dispersion innerhalb der Trennsäulen mit steigendem Fluidstrom ansteigt [73]. Bei wenig effizienten Säulen ist es deshalb unter Umständen vorteilhaft, die Anlage nicht mit den – entsprechend des

Druckverlustes – maximalen Volumenströmen zu betreiben. Dies trifft jedoch auf die in dieser Arbeit untersuchten sehr effizienten Trennsäulen mit geringer Dispersion nicht zu. Die aufgrund des Druckverlustes maximal möglichen Volumenströme in der Anlage führen zu maximaler Produktivität [56].

Zusätzliche Annahmen zur Auslegung der SMB-Trennungen waren:

- Identische Feedkonzentrationen für beide aufzutrennende Komponenten,
- Sicherheitsfaktoren von 10% auf die Fluidströme in den äußeren Zonen, um eine vollständige Regeneration von Adsorbens und Lösungsmittel in den Außenzonen auch bei Anwesenheit von Störungen oder Modellfehlern zu garantieren.

Aus den hier aufgeführten Beschränkungen und Annahmen konnten für unterschiedliche Sollreinheiten optimale Betriebsbedingungen hinsichtlich Lösungsmittelverbrauch und Produktivität ermittelt werden. Das Verfahren wurde für beide in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme angewandt.

Kapitel 3

Prozessführungskonzepte

3.1 Problemstellung

Im praktischen Betrieb einer SMB-Anlage ergeben sich in jedem Fall Abweichungen vom nominalen Betriebspunkt, der durch das Auslegungsverfahren vorgegeben wurde. Gründe hierfür liegen hauptsächlich in Differenzen zwischen Auslegungsmodell und realer Anlage infolge nicht exakt bekannten Modellparametern und vereinfachenden Modellannahmen. Bei nicht durchflussgeregelten Pumpen können signifikante Unterschiede zwischen tatsächlichen Volumenströmen und Sollwerten auftreten. Störungen wie Veränderungen des Adsorptionsgleichgewichtes durch Alterung des Adsorbens oder Temperaturschwankungen, sowie Störungen in der Zulaufzusammensetzung besitzen ebenfalls erhebliche praktische Relevanz [40].

Die Auswirkungen solcher Störungen auf den Trennbetrieb lassen sich bereits aus dem $m^{II} - m^{III}$-Diagramm der Triangle Theory in Abb. 2.16 abschätzen. Wird die Anlage im optimalen Punkt W betrieben, so verursachen bereits geringe Abweichungen von den nominalen Parametern eine Verschiebung des Betriebspunktes aus der Region vollständiger Trennung in eine der benachbarten Regionen, in denen mindestens ein Produktstrom verunreinigt ist. Die Produktreinheiten reagieren im ökonomischen Optimum sehr sensitiv auf Störungen. Dies ist in Abb. 3.1 für eine stufenweise Erhöhung des Feedstromes demonstriert, wobei die inneren Konzentrationsprofile stark nach rechts verschoben werden. Hieraus resultiert eine erhebliche Beeinträchtigung der Raffinat-Reinheit.

Um eine mögliche Veränderung der Produktspezifikationen tolerieren zu können, werden SMB-Prozesse üblicherweise in einer gewissen Entfernung vom optimalen Punkt betrie-

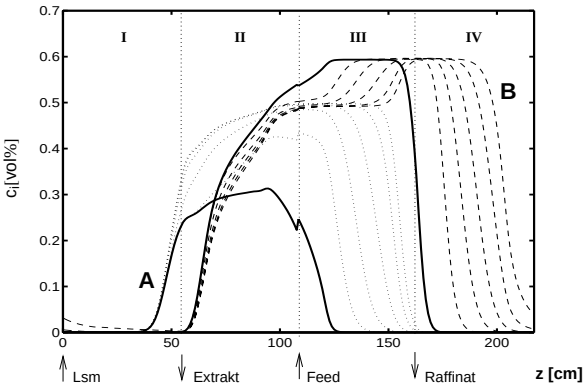


Abbildung 3.1: Sprungantwort der Konzentrationsprofile auf eine Erhöhung des Feedstromes um 10%. Die Konzentrationsfronten sind zur Mitte der Schaltintervalle im Abstand von 24 min aufgenommen. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter vor der Störung in den Tab. A.1 und A.4.

ben ([37, 38, 77]), d.h. die Fluidvolumenströme in den einzelnen Trennzonen werden mit Sicherheitsfaktoren beaufschlagt. Dies führt im Allgemeinen zu einem Absinken der Produktivität und einem Ansteigen der Trennkosten. Soll die Anlage dennoch möglichst kostensparend am Optimum betrieben und eine gleichbleibende Qualität und Ausbeute der Produkte sichergestellt werden, ist eine automatische Prozessführung erforderlich. Diese muss die Betriebsparameter beim Auftreten von Störungen in geeigneter Weise modifizieren.

Besondere Probleme ergeben sich hierbei aus der gemischt kontinuierlich/diskreten Natur von SMB-Prozessen, wodurch Standard-Entwurfsverfahren nicht ohne weiteres zur Reglerauslegung verwendet werden können [39]. Eine Online-Messung des Prozesszustandes, d.h. von Konzentrationsprofilen innerhalb der Anlage, erweist sich in den meisten Fällen als schwierig, wobei nur für bestimmte Stoffsysteme spezifische Messverfahren existieren [18, 53, 86]. Die allgemein in der Chromatographie verwendeten Detektoren ermitteln jeweils nur ein Maß für die Gesamtkonzentration der Komponenten in der Mischung, z.B. über ein UV-Spektrum. Messungen sind zudem nur an diskreten Punkten zwischen den Chromatographiesäulen möglich.

Die Fragestellung nach der Regelung von SMB-Prozessen erlangte in den letzten Jahren zunehmende Aufmerksamkeit. In der Literatur wurden verschiedene Regelkonzepte

veröffentlicht. So befassen sich die Patente [3, 13, 31] mit der Stabilisierung der internen Flussraten, wobei die Größe dieser Ströme noch von außen vorgeben werden muss. In den Patenten [11, 29, 30] wird dagegen die Einstellung von Reinheit oder Ausbeute durch die Auswertung von Konzentrationsmessungen vorgeschlagen. Deutlich komplexere Konzepte wurden in den folgenden Jahren in Fachzeitschriften vorgestellt. Einige dieser Verfahren basieren auf Input/Output-Linearisierung (z.B. [6, 41]), wobei diese davon ausgehen, dass der zu regelnde SMB-Prozesses durch ein vereinfachendes TMB-Modell approximiert werden kann. Das zyklische Verhalten des Prozesses selbst wird hierbei vernachlässigt, was bei SMB-Prozessen mit einer geringen Anzahl von Trennsäulen kritisch sein kann [37]. Andere Methoden bauen deshalb auf einem SMB-Modell auf, wobei die Regelung des Prozesses mit einem modellprädiktiven Ansatz realisiert wird (z.B. [1, 20, 38, 37, 39, 58, 79]).

Als Alternative zu den genannten Vorgehensweisen werden in dieser Arbeit zwei vergleichsweise einfache Regelungskonzepte mit herkömmlichen PI-Reglern vorgestellt. Die erste Methode ist ein indirektes Regelverfahren, welches ohne mathematisches Modell auskommt. Dieses sogenannte “Inferential Control”-Verfahren [64, 69] eignet sich vor allem zur Stabilisierung von schwankenden Flussraten. Weiterhin wurde ein zweites, modellbasiertes, Verfahren entwickelt, das eine direkte Einstellung der Produktreinheiten – bei Anwesenheit jeglicher Art von Störungen – ermöglicht [65, 69].

3.1.1 Prozessführungsaufgabe

Für die am Institut bestehende SMB-Anlage (vgl. Abschnitt 2.2) sollte mit Blick auf eine spätere industrielle Implementierung nach möglichst einfachen Konzepten zur automatischen Prozessführung gesucht werden. Durch die Auslegung der Anlage liegt ein gewisser Soll-Betriebspunkt vor, der bei Einhaltung der Produktspezifikationen die Produktivität maximiert und gleichzeitig den spezifischen Lösungsmittelverbrauch minimiert. Durch eine automatische Prozessführung soll der optimale Betrieb der Anlage unter Einhaltung der Produktspezifikationen sichergestellt werden. Hierzu stehen als **Stellgrößen** folgende Eingriffsmöglichkeiten zur Verfügung:

- die internen Fluid-Volumenströme in den einzelnen Trennzonen,
- die vier externen Ströme Feed, Lösungsmittel, Extrakt und Raffinat, sowie
- die Schaltzeit (SMB) bzw. der Solid-Volumenstrom (TMB).

Die Fluid-Volumenströme sind hierbei über die Gesamtmassenbilanz gekoppelt, so dass vier Fluidströme und die Schaltzeit (Solidstrom) zur Regelung der Anlage verwendet werden können. Als Stellgrößen verbleiben damit fünf voneinander unabhängige Parameter.

Da SMB-Trennungen häufig in pharmazeutischen Prozessen eingesetzt werden, bei denen die Komponenten in hoher Qualität hergestellt werden müssen, besitzen die Reinheiten der Zielkomponenten am Extrakt und Raffinat besonderes Gewicht. Die Produktspezifikationen sind deshalb **Regelgrößen**. Dabei wird in der hier vorliegenden Arbeit davon ausgegangen, dass beide Zielkomponenten gleichwertig in hoher Reinheit gewonnen werden sollen. Dieses ist, bei Erfüllung der Massenbilanz im eingeschwungenen Zustand, äquivalent mit der Vorgabe von Reinheit und Ausbeute von nur einer Komponente. Zusätzlich zur Erfüllung der Produktspezifikationen soll die Produktivität der Trennung maximiert und gleichzeitig der spezifische Lösungsmittelverbrauch minimiert werden.

Voraussetzung für eine automatische Prozessführung ist die Online-Verfügbarkeit von Informationen über den Prozesszustand. Die direkte Messung der Konzentrationen, z.B. durch chromatographische Analysenmethoden, ist im hier betrachteten Fall nicht ohne Zeitverzögerung möglich. Die Anlage ist statt dessen mit vier UV-Detektoren (Knauer, Berlin) ausgestattet, die die Absorption von ultraviolettem Licht einer voreingestellten Wellenlänge in der untersuchten Probe bestimmen. Die für die Regelung als **Messgrößen** eingesetzten UV-Signale repräsentieren die gewichtete Summe der Konzentrationen der Einzelkomponenten, wobei die in den Versuchen getrennten Cycloketone ein sehr ähnliches UV-Absorptionsverhalten besitzen. In vorausgehenden Untersuchungen wurde die Konzentrationsabhängigkeit des UV-Signals als linear charakterisiert (vgl. Abb. 3.2).

Für jeden Detektor j und jede Komponente A oder B existiert ein Kalibrierfaktor kf mit dem das UV-Signal y^j aus den Einzelkonzentrationen der Komponenten berechnet werden kann. Für beide Stoffsysteme können die experimentell bestimmten Kalibrierfaktoren Tab. A.3 im Anhang entnommen werden.

$$y^j = kf_A^j \cdot c_A + kf_B^j \cdot c_B \tag{3.1}$$

In Abb. 3.3 ist die Anordnung der Messstellen bezüglich der Komponenten-Konzentrationsprofile in der Anlage dargestellt. Zwei der Sensoren, UV 1 und UV 2, befinden sich an den Produktabzügen Extrakt und Raffinat. Die übrigen beiden Detektoren, UV 3 und UV 4, sind dagegen im umlaufenden Fluidstrom zwei gegenüberliegenden Trennsäulen fest zugeordnet, d.h. verändern ihre Position relativ zu diesen Säulen nicht.

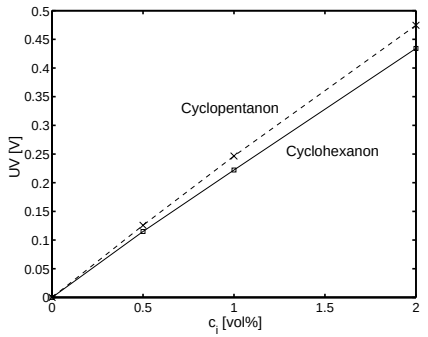


Abbildung 3.2: Experimentell ermittelte Kalibrierkurve zur Umrechnung des UV-Signals von Detektor 1 in absolute Konzentrationen von Cyclopentanon bzw. Cyclohexanon. Stoffsystem 2.

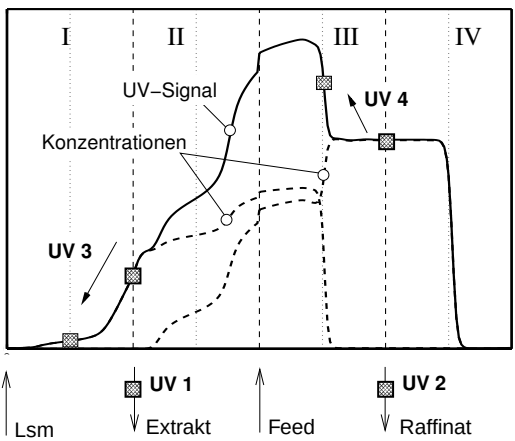


Abbildung 3.3: Anordnung der UV-Messstellen in der SMB-Anlage.

Infolge der Relativbewegung des Konzentrationsprofiles zu den Trennsäulen, tasten die Sensoren UV 3 und UV 4 nach einer bestimmten Anzahl von Umschaltungen das komplette UV-Profil ab. Dagegen verändern die Detektoren UV 1 und UV 2 ihre Position nicht. Mit der vorhandenen Messanordnung ist damit eine ständige Überwachung der Produktabzüge und eine komplette Abtastung des UV-Profiles nach jeweils 4 Umschaltungen möglich. Die Auswahl der Sensorpositionen erfolgte entsprechend den Überlegungen aus [39] und [53].

In den folgenden Abschnitten werden die beiden im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Regelungsstrategien am Beispiel eines TMB-Modells entwickelt und auf den SMB-Prozess übertragen. In den dargestellten Simulationen ist das Verhalten des ungeregelten Systems zum Vergleich angegeben. Die in dieser Arbeit entwickelten Konzepte wurden bereits an anderer Stelle [64, 65, 66] vorab veröffentlicht.

3.2 Inferential Control

3.2.1 Prinzip und Simulationsstudien

Das Inferential-Control-Konzept stellt einen sehr einfachen Weg zur Regelung eines Moving-Bed-Chromatographieprozesses dar. Die Technik wurde durch ein übliches Regelungsverfahren für Destillationskolonnen motiviert, bei dem Konzentrationsfronten durch Temperaturmessungen auf spezifischen Kolonnenböden stabilisiert werden [48]. Werden die Temperatursensoren durch UV-Messungen in der Mitte der Trennzonen des chromatographischen Gegenstromprozesses ersetzt, führt dies zu einem äquivalenten Regelverfahren für TMB oder SMB-Anlagen. Da die Konzentrationsfronten – und damit die Produktreinheiten – von den UV-Sensoren nicht direkt abgebildet werden, stellt das Konzept ein indirektes Regelverfahren dar.

Das zugrunde liegende Prinzip ist in Abb. 3.4 für einen TMB-Prozess dargestellt. Das UV-Profil als gewichtete Summe der Konzentrationen der Einzelkomponenten (Glg. 3.1) wird durch die Sensoren 3 und 4 im umlaufenden Fluidstrom aufgezeichnet. Typischerweise können vier verschiedene Trennfronten sowohl im Konzentrations- als auch im UV-Profil beobachtet werden. Falls diese Fronten in verschiedenen Trennzonen liegen, können diese durch vier voneinander unabhängige PI-Regler (proportional integral) stabilisiert werden. Diese PI-Regler vergleichen Messwerte y^k mit Sollwerten y^k_{set} und stellen die Strom-

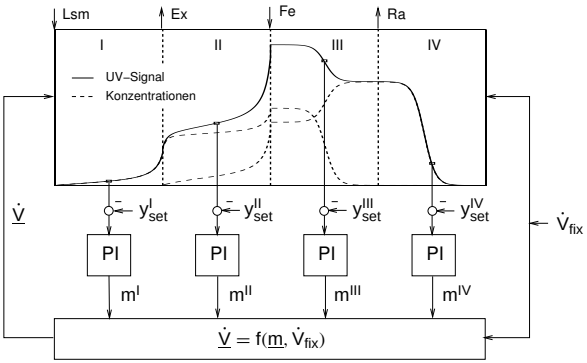


Abbildung 3.4: Inferential-Control-Konzept.

verhältnisse m^k (Glgn. 2.28, 2.29) in den einzelnen Trennzonen ein. Die Verstärkung K_P und die Nachstellzeit T_I dienen als Tuning-Parameter der Regler:

$$m^k(t) = K_P \left(\left(y^k_{set} - y^k(t)\right) + \frac{1}{T_I} \int_0^t \left(y^k_{set} - y^k(t)\right) dt \right) + m^k_0. \tag{3.2}$$

Aus den vier m-Werten können die Stellgrößen, d.h. die Flussraten $\underline{\dot{V}}$, berechnet werden. Hierzu dient ein System aus den Glgn. (2.28) bzw. (2.29). Da zur Bestimmung von fünf voneinander unabhängigen Stellgrößen nur vier Gleichungen existieren, muss zur eindeutigen Lösung eine Flussrate $\dot{V}_{fix}$ von außen vorgegeben werden. Diese kann ein beliebiger Volumenstrom sein, der möglicherweise schon durch vor- oder nachgeschaltete Prozesse festliegt. Für einen TMB-Prozess ergibt sich beispielsweise bei fest liegendem Solidstrom folgendes Gleichungssystem zur Berechnung eines vollständigen Satzes an Stellgrößen:

$$\begin{aligned} \dot{V}^{Z1} &= \dot{V}_s m^I \\ \dot{V}^{Ex} &= \dot{V}_s (m^I - m^{II}) \\ \dot{V}^{Fe} &= \dot{V}_s (m^{III} - m^{II}) \\ \dot{V}^{Ra} &= \dot{V}_s (m^{III} - m^{IV}). \end{aligned} \tag{3.3}$$

Die Anlage wird bis zum Erreichen eines stationären bzw. zyklisch stationären Zustandes im open-loop-Betrieb angefahren. Die Flussraten werden im Voraus durch eine geeignete Auslegungsprozedur bestimmt. Die UV-Signale in den Mitten der einzelnen Trennzonen

werden während der Anfahrphase aufgezeichnet und können in der Folge als Sollwerte y_{set}^{k} für die PI-Regler genutzt werden. Ist schließlich der stationäre Zustand erreicht und sind die Anforderungen an die Reinheiten der Produkte an Extrakt und Raffinat erfüllt, kann der Regler aktiviert werden. Störungen, wie sie beispielsweise durch schwankende Pumpenflussraten auftreten, werden nun automatisch kompensiert und die Konzentrationsfronten an ihren Positionen stabilisiert.

Dieses Vorgehen wird in der Simulation zunächst auf einen echten Gegenstromprozess angewandt. Aus Gründen der Einfachheit soll bei diesem eher theoretischen Fall davon ausgegangen werden, dass der TMB-Prozess mit vier ortsfesten Messsensoren ausgestattet ist. Im Gegensatz zum realen SMB-Prozess, liefern diese Messstellen kontinuierliche UV-Signale (Abb. 3.4), die zur Regelung mit konstanten Sollwerten verglichen werden können. Voraussetzung für die Regelbarkeit des Prozesses mit voneinander unabhängigen Eingrößenreglern (SISO-Regler, single input single output) sind dabei folgende Punkte:

- Positionierung der Messstellen und Trennfronten an den Zonenmitten um eine maximale Entkoppelung der Einzelregler zu erreichen. Eine geringe Verschiebung der Trennfronten verursacht in beiden Richtungen eine möglichst gleich starke Veränderung des Messsignals (weitgehend lineares Verhalten).
- Ausreichend hohe Sensitivität der Messsignale gegenüber den Störungen.

Die vier PI-Regler können dann unter Nutzung eines Standard-Entwurfsverfahrens für SISO-Systeme getunt werden. Beispielhaft soll nun die TMB-Trennung des Stoffsystems 2 (Umkehrphase) betrachtet werden. Entsprechende Ergebnisse für Stoffsystem 1 sind an anderer Stelle publiziert worden [64]. Die Auslegung des Prozesses erfolgte äquivalent zur realen Trennung mit den Parametern aus Tab. A.2, wobei die Produktreinheiten jeweils 99% betragen. Das Konzentrationsprofil des TMB-Prozesses im stationären Zustand ist für diesen Betriebspunkt in Abb. 3.5 mit gestrichelten, die Summe der Konzentrationen als (skaliertes) UV-Signal mit durchgezogenen Linien dargestellt.

Die Volumenströme in den äußeren Trennzonen wurden bei dieser Auslegung mit keinerlei Sicherheitsfaktoren beaufschlagt. Jedoch erscheint dieses Konzentrationsprofil für die indirekte Regelung als ungeeignet, da sich an den Zonenmitten I, III und IV keine Konzentrationsfronten befinden. Eine entsprechende Verschiebung der steilen Konzentrationsfronten in die Mitte der Zonen führt in diesem Fall zu einer deutlichen Abweichung der Betriebsbedingungen vom wirtschaftlichen Optimum, wobei die Produktspezifikationen übererfüllt werden (Reinheiten 100%). Eine solche Vorgehensweise kommt einer

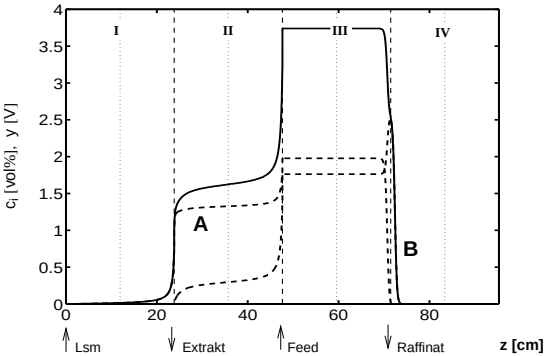


Abbildung 3.5: Konzentrations- (gestrichelt) und skaliertes UV-Profil (durchgezogen) für einen TMB-Prozess mit geringer Dispersion. Produktreinheiten jeweils 99%. Simulationsparameter äquivalent zu Trennung von Stoffsystem 2, vgl. Tab. A.2, Betriebspunkt in Tab. A.5.

Auslegung der Betriebsbedingungen mit Sicherheitsfaktoren gleich, wodurch eine automatische Prozessführung hinfällig wird. Der in Abb. 3.5 behandelte theoretische Prozess würde so jedoch kaum in der Praxis anzutreffen sein. Die Trennung ist nicht wirtschaftlich ausgelegt, da gleiche Trennergebnisse mit wesentlich kürzeren Säulen erreicht werden könnten.

Alternativ hierzu wird deshalb in den folgenden Untersuchungen eine äquivalente Trennung betrachtet (Abb. 3.6), die durch eine größere Dispersion gekennzeichnet ist. Trotz der Verwendung eines wesentlich preiswerteren Adsorbens kann dieser Prozess die Produkte in gleicher Qualität wie in Abb. 3.5 herstellen und besitzt deshalb im Vergleich zum vorherigen Fall eine wesentlich höhere praktische Relevanz. Die Zonenlängen werden nun vollständig für die Stofftrennung genutzt, wobei der Prozess nun gut für die Regelung geeignet erscheint. Die Konzentrationsfronten befinden sich an den Zonenmitten, eine Verschiebung der Fronten nach links oder rechts bewirkt eine gleichmäßige Veränderung des jeweiligen Messsignals.

Zum Tuning der vier unabhängigen PI- Regler soll die *Methode der Stabilitätsreserve nach Ziegler/Nichols* [22] angewandt werden. In der Simulation wird das dynamische Verhalten der Messsignale als Reaktion auf eine 10%ige Erhöhung und Verringerung des Solidstromes aufgezeichnet, da dieser sich gleichmäßig auf die Konzentrations- bzw. UV-Fronten in jeder Zone auswirkt. Die Regler werden zunächst als reine P-Regler betrieben.

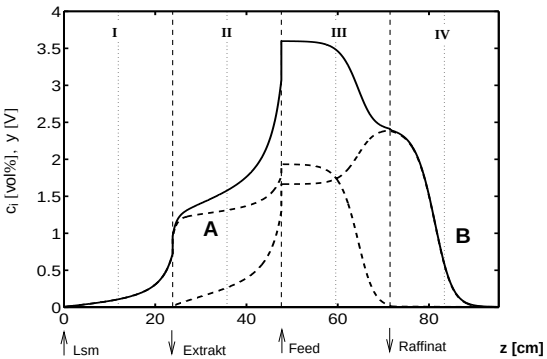


Abbildung 3.6: Konzentrations- und skaliertes UV-Profil (durchgezogen) für einen TMB-Prozess mit hoher Dispersion. Produktreinheiten jeweils 99%. Simulationsparameter in Tab. A.2, Stoffsystem 2, $D_{ap,i} = 0,6 \cdot v \ \ cm^2/min$, Betriebspunkt in Tab. A.5.

Um eine gegenseitige Beeinflussung der vier Regelkreise auszuschließen, wird nur der jeweils untersuchte Kreis geschlossen. Durch eine bei kleinen Werten beginnende Erhöhung der Reglerverstärkung K_P wird im Simulationsexperiment bei $K_{P,krit}$ die Stabilitätsgrenze des Regelkreises erreicht, bei dem das Messsignal mit konstanter Amplitude schwingt. Mit der Periodendauer dieser Schwingung T_{krit} berechnen sich die Parameter eines PI-Reglers nach Ziegler/Nichols mit folgenden Faustformeln:

$$K_P = 0,45 \cdot K_{P,krit} \qquad T_I = 0,85 \cdot T_{krit}. \tag{3.4}$$

Für das untersuchte Beispiel ergeben sich damit die in Tab. A.7 dargestellten Parameter.

Um nun die in dieser Arbeit gefundenen Regelkonzepte zu erproben, wurde in allen Simulationen und Experimenten eine Störung des Feedvolumenstromes als Referenzstörung betrachtet. Diese wurde sowohl für TMB- als auch für SMB-Prozesse untersucht und ermöglicht damit einen gewissen Vergleich der einzelnen Konzepte. Der Feedvolumenstrom ist hierbei gleichzeitig auch Stellgröße für den geregelten Prozess. Die Störung ist für den betrachteten Regler nicht sichtbar und muss durch den Regelalgorithmus erkannt und automatisch kompensiert werden. Abb. 3.7 zeigt das dynamische Verhalten des geregelten TMB-Prozesses aus Abb. 3.6 nach einer Erhöhung des Feedvolumenstromes um 10% zum Zeitpunkt $t = 20 \ min$. Der Regler ist in der Lage, die Störung innerhalb kurzer Zeit wieder auszugleichen. Alle Stellgrößen werden auf Ihren ursprünglichen Niveau

stabilisiert, wobei die Regelabweichungen $\Delta y^k = y^k_{set} - y^k$ auf null zurück gehen. Im ungeregelten Fall würde die Störung des Feedstromes eine Verringerung der Produktreinheiten auf etwa 90% verursachen (dünne Linien).

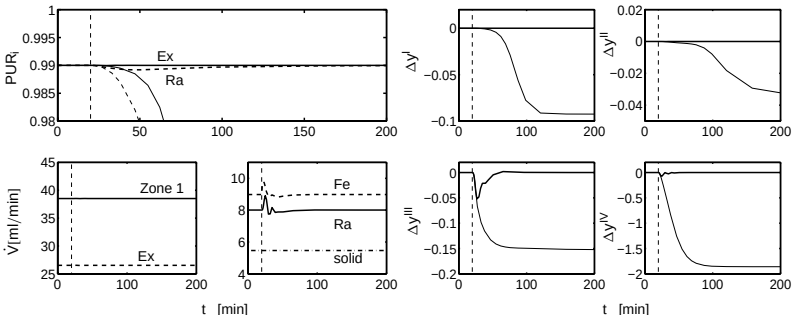


Abbildung 3.7: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und Regelabweichungen (rechts) für den TMB-Prozess ausgehend vom Betriebspunkt in Abb. 3.6. Sprungförmige Erhöhung des Feedstromes um 10%. Inferential Control (Parameter vgl. A.7). Dünne Linien bezeichnen zum Vergleich das open-loop Verhalten.

Abb. 3.8 zeigt den zeitlichen Verlauf der Produktreinheiten, Flussraten und Regelabweichungen für den geregelten TMB-Prozess nach einer Störung des Solidvolumenstromes, der im Gegensatz zur vorher betrachteten Störung keine Stellgröße ist. Der Solidstrom, der für die Umrechnung der m-Werte fest vorgegeben wurde, wird nach $t = 20\ min$ um 10% verringert. Obwohl die Störung für den Regler nicht direkt sichtbar ist, konnte die sprungförmige Änderung des Solidvolumenstromes vollständig ausgeregelt werden. Die Produktreinheiten an Extrakt und Raffinat werden nach Auftreten der Störung auf dem ursprünglichen Niveau von 99% stabilisiert. Um die Störung auszugleichen, wurden die Stellgrößen automatisch angepasst. Dabei erfolgte der Regeleingriff in solcher Weise, dass die Messgrößen ihren ursprünglichen Wert erreichen. Die Reinheiten im ungeregelten Fall würden auf ca. 85% fallen.

Im Gegensatz dazu wird in Abb. 3.9 eine Störung untersucht, wie sie durch Alterungsprozesse des Adsorbens hervorgerufen werden könnte. Nach $t = 20\ min$ wird der Henry-Koeffizient (H_A, vgl. Glg. 2.12) von Cyclohexanon um 10% verringert, d.h. die Selektivität der Trennung sinkt sprungförmig ab. Obwohl die Messgrößen auf dem ursprünglichen Wert stabilisiert werden, erreichen die Produktreinheiten nicht das ursprüngliche

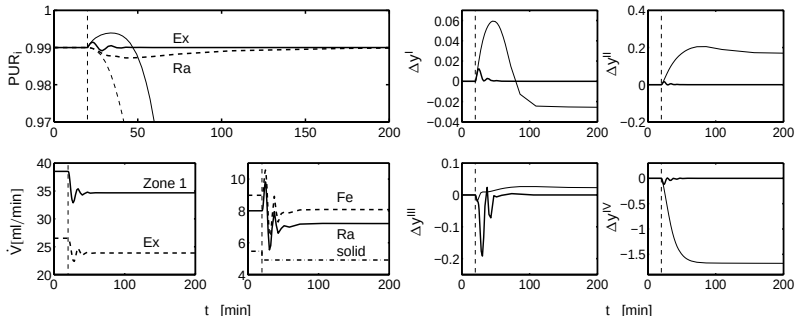


Abbildung 3.8: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und Regelabweichungen (rechts) für den TMB-Prozess ausgehend vom Betriebspunkt in Abb. 3.6. Sprungförmige Verringerung des Solidstromes um 10%. Inferential Control (vgl. A.7). Dünne Linien bezeichnen zum Vergleich das open-loop Verhalten.

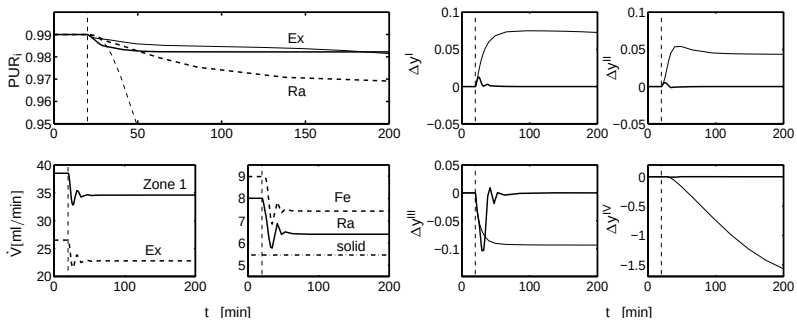


Abbildung 3.9: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und Regelabweichungen (rechts) für den TMB-Prozess ausgehend vom Betriebspunkt in Abb. 3.6. Sprungförmige Verringerung des Henry-Koeffizienten von Cyclohexanon um 10%. Inferential Control (vgl. A.7). Dünne Linien bezeichnen zum Vergleich das open-loop Verhalten.

Soll-Niveau von 99%. Grund für diese Abweichung ist eine geringe Formänderung der UV-Fronten. Vergleicht man jedoch dieses Ergebnis mit dem Verhalten des ungeregelten Systems, so zeigt sich dennoch eine wesentliche Verbesserung. Im open-loop-Fall wäre ein Einbruch der Raffinat-Reinheit auf etwa 82% zu beobachten. Ein ähnliches Resultat ergibt sich ebenfalls für die Störung der Zulaufkonzentrationen [64, 69].

Das Inferential-Control-Konzept soll nun auf den simulierten Gegenstromprozess übertragen werden. Im Unterschied zum bisher betrachteten TMB-Fall sind die Konzentrations- und UV-Profile nun nicht mehr ortsfest, sondern bewegen sich in Richtung des Fluidstromes fort. Die Zu- und Ablaufstellen werden zyklisch repositioniert, was einer Bewegung des Bezugssystems entspricht. Messstellen liefern somit keine konstanten, sondern zyklisch veränderliche Signale. Für die Zonenmitten können Messwerte nur durch die Detektoren 3 und 4 (Abb. 3.3) aufgezeichnet werden, die sich mit dem Trennsäulen relativ zum Konzentrationsprofil bewegen. Immer nur dann, wenn sich ein Sensor in der Mitte einer Trennzone befindet, kann ein Signal ausgewertet werden. Für eine jede Trennzone ist dies in einem Abstand von vier Umschaltungen der Fall.

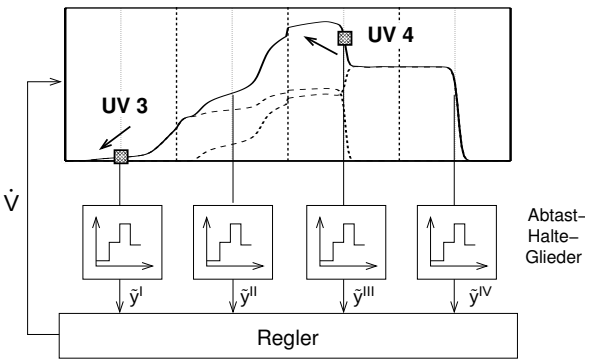


Abbildung 3.10: Abtasten der Messwerte in den vier Trennzonen durch Abtast-Halte-Glieder beim Inferential-Control-Verfahren.

Um das rein kontinuierliche Regelungskonzept unter diesen Voraussetzungen auf den SMB-Prozess anwenden zu können, werden “Abtast-Halte-Glieder” genutzt. Sobald ein Messwert vorliegt, wird dieser gespeichert, bis ein neuer Wert verfügbar ist (Abb. 3.10). Hierdurch können stufenweise konstant abgetastete Messungen zur Regelung wie bisher mit konstanten Sollwerten verglichen werden.

Beispielhaft soll die SMB-Separation für Stoffsystem 2 betrachtet werden. Die Trennung wurde für Produktreinheiten von 99% ausgelegt, wobei die Fluidströme in den äußeren Zonen mit Sicherheitsfaktoren von 10% beaufschlagt wurden. Bei der Auslegung wurde von einer vorgegebenen Feedkonzentration von jeweils $1,5\ vol\%$ für jede Komponente ausgegangen.

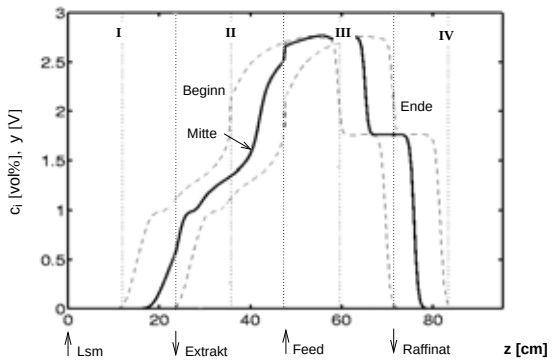


Abbildung 3.11: Skaliertes UV-Profil (durchgezogen) für einen SMB-Prozess zur Mitte der Schaltintervalle. Zusätzlich sind die UV-Profile zu Beginn und zum Ende des Taktes dünn gestrichelt eingezeichnet. Produktreinheiten jeweils 99%. Simulationsparameter in Tab. A.2, Stoffsystem 2, Betriebspunkt in Tab. A.5.

Die durchgezogene Linie in Abb. 3.11 zeigt das (skalierte) UV-Profil in der Mitte der Schaltintervalle. Dieses erscheint abermals nicht für die Anwendung von Inferential Control geeignet, da sich keine Trennfronten an den Zonenmitten befinden. Es bietet sich jedoch im Gegensatz zum TMB-Prozess in Abb. 3.5 eine Möglichkeit, das Regelverfahren dennoch einzusetzen. Da sich beim SMB-Prozess die Trennfronten relativ zu den Detektorposition bewegen, können Messwerte zu verschiedenen Zeitpunkten innerhalb eines Schalttaktes abgetastet werden. In Abb. 3.11 sind deshalb die UV-Profile zu Beginn und zum Ende eines Schaltintervalles als gestrichelte Linien eingezeichnet. Um eine geeignete Messung zu erhalten, können die Messstellen in den Zonen I bis III offensichtlich zum Taktanfang und in Zone IV zum Taktende abgetastet werden. Das Tuning der Reglerparameter kann nun abermals nach Ziegler/Nichols erfolgen. Da im Unterschied zur vorher betrachteten TMB-Trennung nun wesentlich seltener eine aktuelle Messinformation vorliegt, wird hierzu eine geringere Störung von $\pm 5\%$ der Taktzeit untersucht. Zusätzlich

wurden die Messwerte additiv mit einem weißen Messrauschen einer maximalen Amplitude von $0,001\ V$ überlagert, wobei dieses etwa 30 mal höher als das vom Hersteller der Detektoren (Knauer, Berlin) angegebene Rauschen ist.

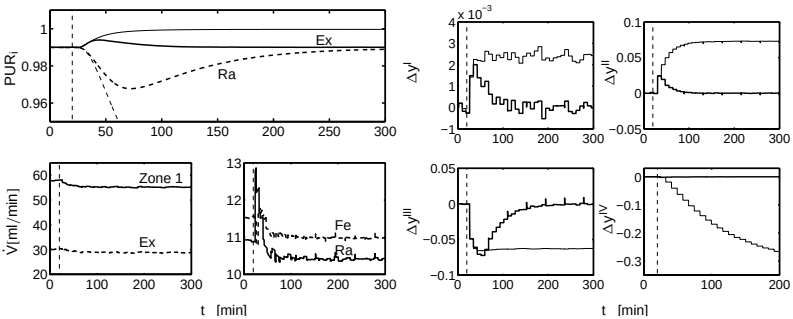


Abbildung 3.12: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und Regelabweichungen (rechts) für den SMB-Prozess ausgehend vom Betriebspunkt in Abb. 3.11. Sprungförmige Erhöhung der Taktzeit um 5%. Inferential Control (vgl. A.7). Dünne Linien bezeichnen zum Vergleich das open-loop Verhalten.

Abb. 3.12 zeigt das dynamische Verhalten des SMB-Prozesses als Reaktion auf die zum Tuning der Regler verwendete Störung, d.h. der sprungförmigen Erhöhung der Taktzeit um 5% nach $t = 20\ min$. Der Regelalgorithmus kann die Störung vollständig ausgleichen. Extrakt- und Raffinat-Reinheit werden auf dem ursprünglichen Niveau von 99% stabilisiert. Im Falle des ungeregelten Systems würde die Raffinat-Reinheit auf 88% fallen. Der Regler benötigt etwa 100 Takte um die hier untersuchte Störung auszugleichen.

In der folgenden Abb. 3.13 wird wie vorher im TMB-Fall die Antwort des geregelten Systems auf die Referenzstörung des Feedstromes untersucht. Der Feedstrom ist wiederum eine Stellgröße und wird bei $t = 20\ min$ um 10% erhöht. Der Regler kann die Produktreinheiten auf einem Niveau von 99% stabilisieren, wobei alle Volumenströme auf den ursprünglichen Wert gestellt werden. Im open-loop-Betrieb würde die Raffinat-Reinheit auf 90% zurück gehen. Im Gegensatz zur Regelung des TMB-Prozesses in Abb. 3.7 konvergieren die Regelgrößen wesentlich langsamer, da weniger Messinformationen vorliegen. Die Zeit bis zur Einstellung des neuen stationären Zustandes beträgt etwa 100 Takte.

Soll die Geschwindigkeit des Reglers verbessert werden, muss die Dichte der Messinformationen erhöht werden. Dies erfordert bei Anwendung des Regelverfahrens in der

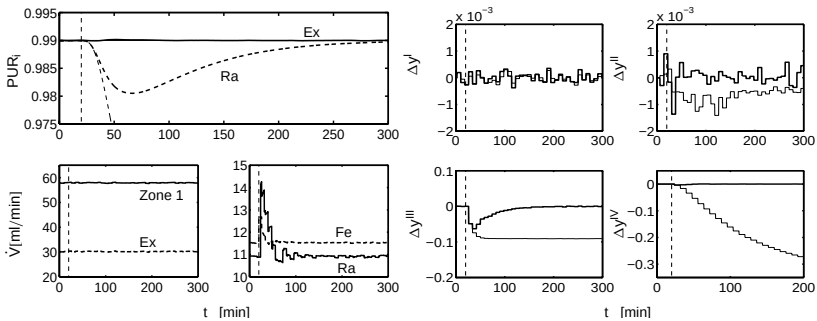


Abbildung 3.13: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und Regelabweichungen (rechts) für den SMB-Prozess ausgehend vom Betriebspunkt in Abb. 3.11. Sprungförmige Erhöhung des Feedstromes um 10%. Inferential Control (vgl. A.7). Dünne Linien bezeichnen zum Vergleich das open-loop Verhalten.

bisher beschriebenen Form zusätzliche UV-Detektoren, die nach jeder Säule im umlaufenden Fluidstrom angeordnet werden können. Dem Gewinn an Geschwindigkeit stehen dann höhere Investitionskosten gegenüber.

Modifiziertes Inferential-Control-Schema

Bei einer Implementierung des Regelkonzeptes an der Technikums-Anlage stellt sich aus Kostengründen die Frage, ob die **vorhandenen Messinformationen intensiver ausgenutzt** werden können. Bisher wurden nur zwei der vier Detektoren verwendet, um Informationen über den Anlagenzustand zu erhalten. Zudem wurde die Messung nur zu diskreten Zeitpunkten ausgewertet. Die Detektoren stellen im Gegensatz dazu jedoch kontinuierliche Signale bereit, die Informationen über die Wanderung der Fronten innerhalb eines vollständigen Schaltintervalles enthalten. Durch Verwendung einer **Sollwert-Trajektorie** anstelle eines einzelnen Sollwertes je PI-Regler könnte sich so eine signifikante Verbesserung der Regelgeschwindigkeit erreichen lassen. Dabei bewegen sich die UV-Profile während eines Schalttaktes von links nach rechts fort, so dass ein Detektor einen ganzen Bereich von jeweils einer Säulenlänge vor seiner jeweiligen Position “sehen” kann. So liefert der Extrakt-Detektor 1 ständig ein Messsignal über die Wanderung der Trennfronten in Zone I, der Raffinat-Detektor 2 ein äquivalentes Signal für Zone III. Informationen über die Trennzonen II und IV können dagegen nur von den Detektoren 3 und 4 in

einem bestimmten Zeitfenster gewonnen werden (vgl. Abb. 3.3). Damit können beim modifizierten Inferential-Control-Schema die zur Verfügung stehenden Messinformationen folgendermassen verarbeitet werden:

- Regelung des Stromverhältnisses in *Trennzone* I durch ausschließliche Auswertung des Signals von Detektor 1 am Extrakt-Ausgang.
- Überwachung von *Zone* II durch die "umlaufenden" Detektoren 3 und 4, wenn diese sich in der Trennzone befinden.
- Stabilisierung der Konzentrationsfronten in *Trennzone* III durch ausschließliche Auswertung des Signals von Detektor 2 am Raffinat.
- Regelung von *Zone* IV durch die Detektoren 3 und 4, wenn diese sich in der Trennzone befinden.
- Um eine gegenseitige Beeinflussung der Sensoren bei redundanten Messungen zu vermeiden, soll das Signal der umlaufenden Detektoren 3 und 4 ausgeblendet werden, wenn sich diese in den Trennzonen I bzw. III befinden.

Zur Speicherung der Sollwert-Trajektorien kann die Anlage wie bisher im open-loop-Betrieb angefahren werden. Hierbei wird die gesamte Zykluszeit, d.h. die Zeit bis sich die Zu- und Ablaufstellen nach achtmaligem Umschalten wieder an ihrer ursprünglichen Position befinden, in eine Anzahl n äquidistanter Abtastpunkte unterteilt. Die Signale der 4 UV-Detektoren werden auf n-dimensionalen Vektoren abgelegt, wobei das i-te Element einem bestimmten Zeitpunkt t_i innerhalb des vollständigen Umschaltzyklus entspricht.

Nach Generierung der Sollwert-Vektoren kann der Regler aktiviert werden. Der Abgleich zwischen Soll- und Messwerten kann nun leicht für jeden Detektor j anhand des aktuellen Zeitpunktes t_i innerhalb des Schaltzyklus erfolgen. Die Differenzen $y^j_{set} - y^j$ sind entsprechend den obigen Vorschriften auf die PI-Regler in den einzelnen Trennzonen zu führen (Abb. 3.14). Um eine SISO-Auslegung mit konstanten Reglerparametern zu ermöglichen, wird das arithmetische Mittel der Messabweichungen über die Zeitspanne eines vollständigen Umschaltzyklus (8 Schaltvorgänge) gebildet. Hierdurch erfolgt gleichzeitig ein Glätten der Signale gegenüber Messrauschen. Zum Tuning der Regelparameter kann die Methode der Stabilitätsreserve nach Ziegler/Nichols angewendet werden.

Abb. 3.15 zeigt die Antwort des mit dem modifizierten Inferential-Control-Verfahren geregelten Prozesses auf eine Erhöhung des Feedstromes um 10% nach $20\ min$. Ausgangspunkt war dabei wieder der stationäre Betriebspunkt aus Abb. 3.11, die Taktzeit beträgt

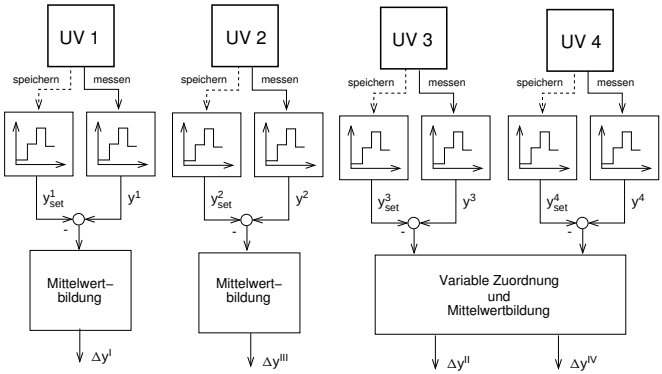


Abbildung 3.14: Gewinnung der Messinformation beim Modifizierten Inferential-Control-Schema.

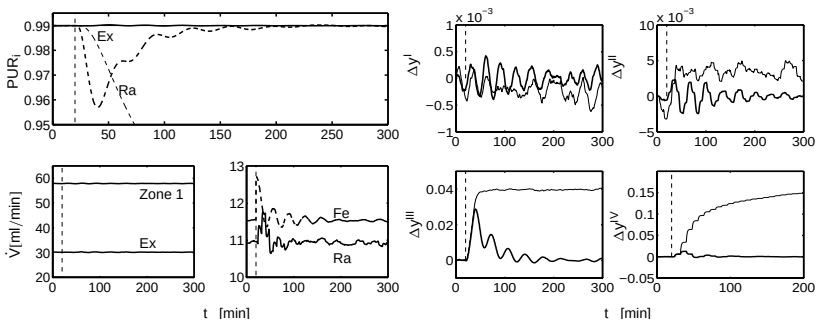


Abbildung 3.15: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und mittlere Regelabweichungen (rechts) für den SMB-Prozess ausgehend vom Betriebspunkt in Abb. 3.11. Sprungförmige Erhöhung des Feedstromes um 10%. Modifiziertes Inferential-Control-Verfahren (vgl. A.7). Dünne Linien bezeichnen zum Vergleich das open-loop Verhalten.

konstant $2\ min$. Die Messwerte wurden mit einem Messrauschen von $\pm 0,001\ V$ überlagert. Der Regler kann die Störung wie beim ursprünglichen Inferential-Control-Verfahren in Abb. 3.13 durch Anpassung der Stellgrößen kompensieren. Dabei werden die mittleren Regelabweichungen in den vier Zonen auf null reduziert. Der Regeleingriff ist nach etwa 50 Takten wesentlich eher abgeschlossen, da die zur Verfügung stehende Messinformation intensiver ausgenutzt werden kann.

3.2.2 Experimentelle Erprobung

Im folgenden soll das Inferential Control-Verfahren an der Technikums-Anlage realisiert werden. Dabei wird die Systemantwort auf die Referenzstörung des Feedstromes unter realen Bedingungen untersucht. Als Ausgangspunkt dient hierbei wie bei den theoretischen Betrachtungen die Trennung des Stoffsystems 2, wobei die Betriebsbedingungen für einen Arbeitspunkt mit einer Spezifikation von 99% an beiden Produktabzügen ausgelegt wurden (vgl. Abb. 3.11).

Die SMB-Anlage ist mit einem Prozessleitsystem Simatic PCS7 der Firma Siemens ausgerüstet. Die Sensorsignale der vier UV-Detektoren werden durch ein Unterprogramm periodisch in ein ASCII-File geschrieben, das durch externe Programme gelesen werden kann. Die zur Regelung notwendigen numerischen Berechnungen wurden mit Hilfe der Simulationsumgebung Diva [51] realisiert, wobei aus den Messdaten Stellgrößen in Form von Pumpenströmen berechnet wurden. Die Stellgrößen wurden in einem weiteren ASCII-File abgelegt und durch das Prozessleitsystem gelesen. Eine zeitliche Synchronisation des Leitsystems und der externen Simulationen erfolgte durch das Einbinden in Matlab® (The MathWorks, Inc., Natick, USA).

Im einem ersten Experiment ist zunächst das dynamische Verhalten der ungeregelten Anlage untersucht worden. Hierzu wurde die Anlage bis zum Erreichen eines ersten stationären Zustandes angefahren. In dieser Phase trat keinerlei Störung auf. Zu einem Zeitpunkt von $t = 220\ min$ wurde der Feedstrom um 10% erhöht. In der Abb. 3.16 sind die resultierenden Produktreinheiten, Stell- und Messgrößen dargestellt.

Die Sprungantwort des realen Systems zeigt eine deutliche Verringerung der Produktreinheiten von ursprünglich 98% am Extrakt und 85% am Raffinat auf 85% bzw. 75%. Ein Vergleich mit den Simulationsdaten aus Abb. 3.13 und 3.15 zeigt größere Unterschiede zwischen Messung und Simulation (Auslegung: Produktreinheiten 99%), d.h. die für die

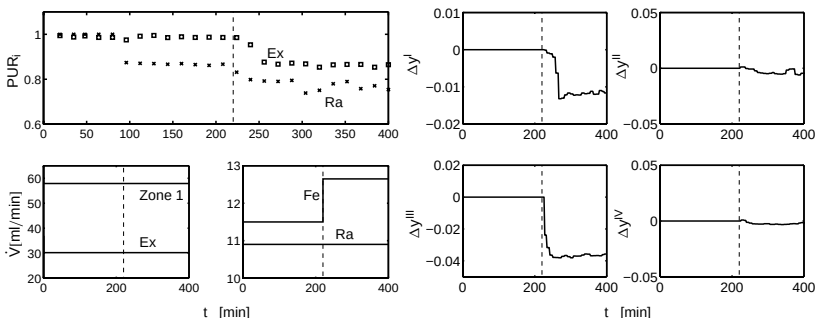


Abbildung 3.16: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und Abweichungen von Soll- und Messwert (rechts) bei der ungeregelten SMB-Anlage. 0 bis $220\ min$: Anfahren; ab $220\ min$: Sprungförmige Erhöhung des Feedstromes um 10%. Betriebspunkt vor der Störung vgl. Tab. A.5.

Simulationsrechnungen genutzten Modellparameter können die Realität nicht mit hinreichender Genauigkeit wiedergeben. Grund hierfür ist die in Abschnitt 2.2 angesprochene Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes infolge von Alterungsprozessen des Adsorbens. Aufgrund dieser signifikanten Unterschiede sind die allein auf der Basis der Simulation ausgelegten Reglerparameter nicht ohne weiteres für die reale Anlage anwendbar. Die Reglerparameter für die folgenden Experimente wurden daher gegenüber der Simulation mit geeigneten Sicherheitsfaktoren belegt (vgl. Anhang A.7). Die durchgeführten Experimente lassen demnach nur eine qualitative Bewertung der Regelalgorithmen zu. Eine nochmalige, detailliertere experimentelle Untersuchung zur Validierung der Regelkonzepte sprengt den Rahmen der hier vorliegenden Arbeit und steht für die Zukunft noch aus.

Das Verhalten der geregelten Anlage nach Auftreten der gleichen Störung ist im folgenden Experiment in Abb. 3.17 untersucht worden. Hierzu wurde das Regelschema in seiner ursprünglichen Version implementiert, wobei Messungen ausschließlich in den Zonenmitten durch die Detektoren 3 und 4 erfolgten. Die Versuchsanlage wurde wiederum open-loop bis zum Erreichen des stationären Zustandes angefahren. Während dieser Zeit erfolgte in Matlab® eine Speicherung der Messinformationen in Messvektoren, die im folgenden als Sollwerte fungierten. Für Zone 4 wurde eine Messung zum Taktende und in den übrigen Zonen 1 bis 3 eine Messung zum Taktanfang ausgewertet. Nach Schließung des Kreises bei $t = 200\ \mathrm{min}$ war der Regler in der Lage, den Arbeitspunkt unter realen

Bedingungen zu halten. Nach Aufgabe der sprungförmigen Störung bei $220\ min$ erfolgte eine automatische Anpassung der Stellgrößen durch den Regelalgorithmus. Das Experiment ist mit dem in der Simulation untersuchten Szenario in Abb. 3.13 vergleichbar, geht jedoch aufgrund der Abweichungen von Experiment und Simulation von veränderten Reglerparametern aus.

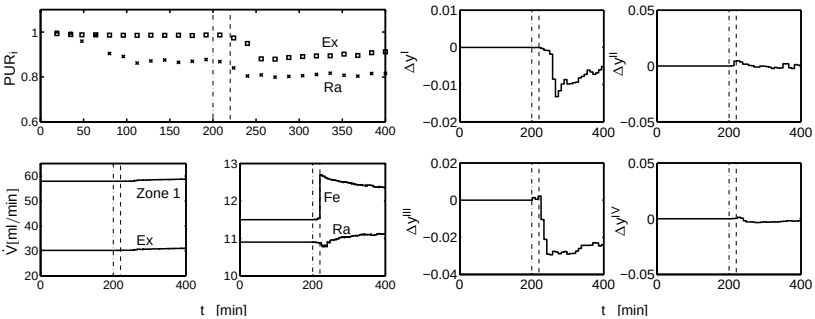


Abbildung 3.17: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und Regelabweichungen (rechts). Inferential Control. 0 bis $200\ min$: Anfahren, Aufzeichnung der Sollwerte; 200 bis $220\ min$: closed loop, keine Störung; ab $220\ min$: Sprungförmige Erhöhung des Feedstromes um 10%. Betriebspunkt vor der Störung vgl. Tab. A.5.

Der Regler antwortet nur langsam auf die Störung, so dass die Versuchszeit für eine vollständige Kompensation der Störung nicht ausreichte. Tendenziell ist jedoch eine korrektes Verhalten des Algorithmus ersichtlich: der Feedvolumenstrom wird nach der sprungförmigen Erhöhung wieder verringert. Die Messgrößen und auch die Produktreinheiten streben (sehr langsam) hin zu ihren ursprünglichen Werten.

Die Störung des Feedvolumenstromes wurde auch für das modifizierte Inferential-Control-Schema untersucht (Abb. 3.18). Die Reglerparameter wurden dabei wiederum mit Sicherheitsfaktoren gegenüber der ursprünglichen Auslegung belegt (Tab. A.7). Erwartungsgemäß (vgl. Simulation in Abb. 3.15) kann die Regelgeschwindigkeit gegenüber dem vorher untersuchten Fall wegen der intensiveren Ausnutzung der Messinformationen erhöht werden. Bei der Extrakt-Reinheit ist im Gegensatz zum ursprünglichen Regelverfahren sogar keinerlei Verletzung der Spezifikationen als Folge der Störung zu beobachten.

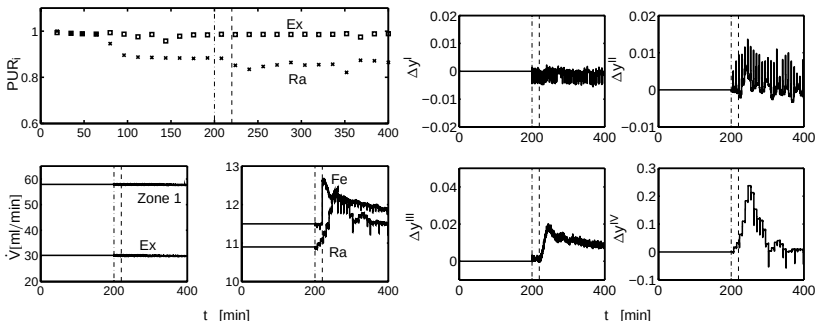


Abbildung 3.18: Modifiziertes Inferential-Control-Schema. Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und mittleren Regelabweichungen (rechts). 0 bis $200\ min$: Anfahren, Aufzeichnung der Sollwerte; 200 bis $220\ min$: closed loop, keine Störung; ab $220\ min$: Sprungförmige Erhöhung des Feedstromes um 10%. Betriebspunkt vor der Störung vgl. Tab. A.5.

Um zukünftig die Geschwindigkeit und Robustheit des Reglers zu steigern, muss eine Verdichtung der Messinformationen, d.h. eine Erhöhung der Anzahl der Detektoren, vorgenommen werden. Weiterhin wurde in den bisherigen experimentellen Untersuchungen nur eine Art von Störung, nämlich die sprungförmige Veränderung des Feedvolumenstromes untersucht. Eine umfassendere Studie ist zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

3.2.3 Diskussion

Mit dem Inferential-Control-Verfahren ist ein für die Regelung von Destillationskolonnen etabliertes und vergleichsweise sehr einfaches Regelschema auf den SMB-Prozess übertragen worden. Dabei ist es zum Ausgleich von Flussratenstörungen geeignet, wobei die Produktreinheiten wieder vollständig auf das ursprüngliche Niveau vor Auftreten der Störung geregelt werden können. Für Störungen der Feedkonzentrationen oder Veränderungen des Adsorptionsgleichgewichtes ist das Regelverfahren nur bedingt anwendbar, da infolge der indirekten Regelung der Produktreinheiten Abweichungen zwischen Soll- und Istwerten entstehen können. Dennoch ist das dynamische Verhalten der geregelten Anlage auch für diese Art von Störungen als deutlich günstiger im Vergleich zum ungeregelten Fall einzuschätzen.

Ein wesentlicher Vorteil des Inferential-Control-Schemas liegt in seiner Modellfreiheit.

Lediglich für das Tuning der Reglerparameter ist in dieser Arbeit ein nicht notwendigerweise sehr genaues Modell verwendet worden. Der Aufwand zur Bestimmung von Modellparametern ist minimal. Da die Sollwerte während der Anfahrphase der Anlage gespeichert werden, haben insbesondere Totzeiten zwischen Säulen und Detektoren keinen Einfluss auf das Regelergebnis. Infolge seiner Modellfreiheit kann durch Inferential Control jedoch nur ein bestehender Arbeitspunkt stabilisiert werden, eine Optimierung der Betriebsbedingungen in Abhängigkeit von sich verändernden Parametern erfolgt nicht. Gegebenenfalls ist während des laufenden Betriebes eine manuelle Nachjustierung der Sollwerte erforderlich.

Die Geschwindigkeit des Reglers bis zum vollständigen Ausgleich der Störung ist bei Anwendung des Verfahrens in seiner ursprünglichen Form – wegen der begrenzten Dichte an genutzter Messinformation – als gering einzuschätzen. Während des Regelvorganges können die Produktreinheiten unter den vorgegebenen Spezifikationen liegen, weshalb die Regelzeit in jedem Fall zu minimieren ist. Dies kann durch eine Verdichtung der Messinformationen erfolgen, was zusätzliche Detektoren im umlaufenden Fluidstrom erfordert. Ist dies nicht möglich, kann auch das modifizierte Regelverfahren zur Anwendung kommen.

Ein Problem, das in den praktischen Überlegungen bisher noch nicht behandelt wurde, resultiert aus der in der Chromatographie gewöhnlich vorkommenden Drift der Detektorsignale. Bei UV-Detektoren ist hierdurch nach längerem Betrieb eine deutliche Veränderung der Messsignale ohne äußere Einwirkungen möglich. Dies lässt sich quantitativ schwer beschreiben, was eine periodische Neujustierung der Detektoren im laufenden Betrieb der Anlage erfordert. Bei den umlaufenden Detektoren 3 und 4 ist dies relativ unproblematisch. Da sich die Sensoren über das Konzentrationsprofil bewegen, können sie immer dann zurückgesetzt werden, wenn sie sich am Lösungsmittelzulauf, d.h. bei einer Komponentenkonzentration von null, befinden. Die Detektoren 1 und 2 am Extrakt- und Raffinatabzug können hingegen nur über Referenzmessungen neu justiert werden. Denkbar wäre hier die Verwendung von 2-Kanal-Detektoren, die automatisch über den Vergleich mit einer definierten Referenzprobe kalibriert werden können.

3.3 Modellbasierte Regelung

Um in der Lage zu sein, die Produktreinheiten direkt zu regeln, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine zweite, modellbasierte, Regelungsstrategie entwickelt. Im Gegensatz zu

Inferential Control werden anstelle der UV-, nun die Konzentrationsprofile zur Charakterisierung des Anlagenzustandes herangezogen. Da diese durch die an der Anlage installierten Sensoren nicht direkt zugänglich sind, muss eine modellbasierte Messung in Form eines Zustandsschätzers mit dem Regelverfahren kombiniert werden. Für die folgenden theoretischen Vorüberlegungen soll jedoch in einem ersten Schritt davon ausgegangen werden, dass die zur Regelung benötigten Konzentrationen bekannt sind. Das Konzept wird für die Anwendung auf echte Gegenstromprozesse entwickelt und anschließend auf SMB-Prozesse übertragen.

3.3.1 Prinzip und Simulationsstudien

Grundlage für die Entwicklung des Regelschemas bildet die Betrachtung der Konzentrationsfronten in der Anlage als nichtlineare Wellen [26, 27, 28]. Allgemein können unter nichtlinearen Bedingungen zwei verschiedene Arten von Wellen unterschieden werden: expansive und formstabile Wellen. Expansive Wellen sind dadurch gekennzeichnet, dass jeder Punkt auf dieser Welle konzentrationsabhängig mit unterschiedlicher Geschwindigkeit wandert. Im Gegensatz dazu wandern die Konzentrationspunkte innerhalb einer formstabilen oder “Schock”-Welle mit gleicher Geschwindigkeit, d.h. die Welle verändert ihre Form nicht (vgl. Abb. 3.19).

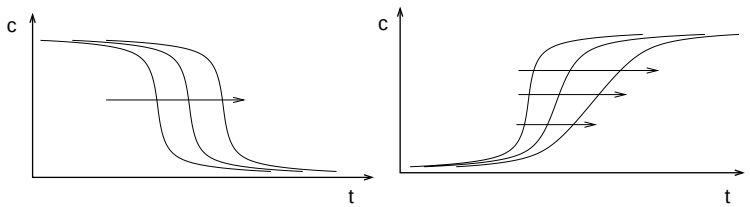


Abbildung 3.19: Ausbreitung einer formstabilen (links) und einer expansiven Welle (rechts).

Für einen chromatographischen Trennprozess mit echtem Gegenstrom zwischen fester und fluider Phase (TMB) kann die Geschwindigkeit w eines Punktes $\underline{c}^*$ einer expansiven Welle mit folgender Gleichung berechnet werden (k=Trennzonen-Nummer) [27]:

$$w^k = \frac{F\ u\ \frac{dq_i(\underline{c})}{dc_i}|_{\underline{c}^*} - v^k}{1 + F\frac{dq_i(\underline{c})}{dc_i}|_{\underline{c}^*}}, \quad i = A, B, \tag{3.5}$$

mit $F = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$. Die Geschwindigkeit einer Schock-Front folgt aus:

$$w^k = \frac{F\, u\, \frac{[q_i(\underline{c})]}{[c_i]} - v^k}{1 + F\frac{[q_i(\underline{c})]}{[c_i]}}, \quad i = A, B. \tag{3.6}$$

Aus Gründen der Konsistenz mit früheren Arbeiten [65, 66] bezeichnen diese Gleichungen Geschwindigkeiten in Richtung de Solidstromes. Im Falle des in dieser Arbeit betrachteten Langmuir-Adsorptionsgleichgewichtes (Glg. 2.12) sinken diese mit höherer Konzentration bzw. Konzentrationsdifferenz, da der Anstieg der Isothermen mit höheren Konzentrationen abnimmt. Eine Ausbreitung in Richtung der Flüssigphase wird damit beschleunigt. Die Konzentrationsfronten in Zonen I und II sind expansive Wellen und in den Zonen III und IV Schockwellen (vgl. Abb.3.20).

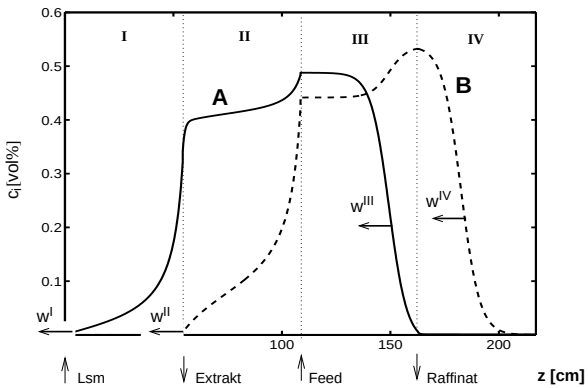


Abbildung 3.20: Konzentrationsfronten im TMB-Prozess. Stoffsystem 1 (vgl. Tab. A.1, A.5).

Durch geeignete Einstellung der Feststoff- bzw. Fluid-Geschwindigkeiten u und v kann die Geschwindigkeit der Wellen zu null reduziert werden. Dieses kann zur Auslegung der Trennung genutzt werden ("Standing Wave"-Design [32, 49, 50]). Da bei expansiven Wellen kleine Konzentrationen mit der geringsten Geschwindigkeit nach rechts wandern, ist für den Term $dq_i(\underline{c})/dc_i|_{\underline{c}^*}$ aus Gleichung (3.5) der Anstieg der Adsorptionsisothermen für die Konzentrationen am linken Rand der Zonen I bzw. II zu setzen. Unter der Voraussetzung, dass Flüssig- und Feststoffphase in den äußeren Zonen komplett regeneriert werden,

sind dies die Konzentrationen $\underline{c}^* = 0$ für Zone I bzw. $\underline{c}^* = \underline{c}^{Ex}$ für Zone II. Im Gegensatz dazu repräsentiert der Term $[q_i(\underline{c})]/[c_i]$ in Glg. (3.6) das Verhältnis der Differenzen zwischen größter und kleinster Konzentration eines Schocks, d.h. der Schockhöhen in Fluid- und Feststoffphase. Für Zone III kann die Geschwindigkeit der Wellen somit aus den Konzentrationen am Zulauf zu Zone III, $\underline{c}^f$, den Raffinat-Konzentrationen $\underline{c}^{Ra}$ und der Adsorptionsisothermen zur Beschreibung der Feststoffbeladungen berechnet werden. In Zone IV resultiert die Wellengeschwindigkeit aus den Raffinatkonzentrationen $\underline{c}^{Ra}$. Das Kohärenz-Prinzip von Helfferich und Whitley [28] besagt, dass alle Wellen an einer bestimmten Ortskoordinate der Anlage mit der selben Geschwindigkeit wandern. Es ist daher ausreichend, für die Regelung einer einzelnen Trennzone in der Anlage nur die Geschwindigkeit der "Schlüsselkomponenten" zu betrachten. Für die Trennzonen I und III ist dies Komponente A und für die Trennzonen II und IV Komponente B.

Mit $w^I = w^{IV} = 0$ und durch Einsetzen von Glg. (2.28) in die Glgn. (3.5) und (3.6) resultieren damit die folgenden Ausdrücke für die m-Werte in den einzelnen Zonen einer TMB-Anlage:

$$m^I = H_A, \tag{3.7}$$

$$m^{II} = \frac{dq_B(\underline{c})}{dc_B}\Big|_{\underline{c}^{Ex}} - \frac{w^{II}}{F\,u}\left(1 + F\,\frac{dq_B(\underline{c})}{dc_B}\Big|_{\underline{c}^{Ex}}\right), \tag{3.8}$$

$$\begin{aligned} m^{III} &= \frac{q_A(\underline{c}^f) - q_A(\underline{c}^{Ra})}{c_A^f - c_A^{Ra}} \\ &\quad - \frac{w^{III}}{F\,u}\left(1 + F\,\frac{q_A(\underline{c}^f) - q_A(\underline{c}^{Ra})}{c_A^f - c_A^{Ra}}\right), \end{aligned} \tag{3.9}$$

$$m^{IV} = \frac{q_B^{Ra}(\underline{c}^{Ra})}{c_B^{Ra}}. \tag{3.10}$$

Analog zum Inferential-Control-Verfahren kann ein vollständiger Satz Stellgrößen aus den vier m-Werten berechnet werden, falls eine Flussrate $\dot{V}_{fix}$ fest vorgegeben wird (z.B. Glg. 3.3).

Im folgenden Gedankenexperiment soll davon ausgegangen werden, dass eine TMB-Anlage eine vollständige Trennung erreicht, die Produktreinheiten also 100% betragen. Die m-Werte in den einzelnen Trennzonen werden nach den Gleichungen (3.7) bis (3.10) berechnet. Wenn die Wellenwanderungsgeschwindigkeiten w^k in jeder Zone null sind, so befinden sich die Fronten in der Mitte der Zone in einem (ausbalancierten) Gleichgewicht. Würde der Fluidstrom $\dot{V}^k$ in den Zonen I oder II geringfügig verringert, so

wandern die Konzentrationsfronten der Komponenten A bzw. B nach links bis sie die entsprechende Zonengrenze erreichen. Hieraus würde ein Durchbruch von Komponente A in Zone IV bzw. eine Verunreinigung des Extrakt-Stromes durch Komponente B resultieren. Eine vollständige Trennung der Komponenten wird nicht erreicht. Folglich beschreiben die Gleichungen (3.7) und (3.8) bei vollständiger Trennung und Frontwanderungsgeschwindigkeiten von null gerade minimale Fluidvolumenströme, d.h. minimale m-Werte in den Zonen I und II. Analoge Überlegungen können für die Fronten in den Trennzonen III und IV angestellt werden. Wanderungsgeschwindigkeiten von null führen hier zu maximalen m-Werten. Hieraus folgt gleichzeitig eine maximale Differenz der Stromverhältnisse in den inneren Zonen, sowie eine minimale Differenz der Stromverhältnisse in den äußeren Zonen. Bei vollständiger Trennung und Wellenwanderungsgeschwindigkeiten von $w^j = 0$ bedeuten m-Werte nach Glgn. (3.7) bis (3.10) somit maximalen Feeddurchsatz bei gleichzeitig minimalem Lösungsmittelverbrauch.

Für die meisten praktischen Anwendungen ist es nicht sinnvoll, eine vollständige Trennung, d.h. Produktreinheiten von 100% zu erreichen. Vor allem aus wirtschaftlichen Gründen sind meist geringere Reinheitsanforderungen zu erfüllen. Für die Einstellung gewünschter Produktreinheiten können die Konzentrationsfronten in den Zonen II und III in geeigneter Weise verschoben werden. Ist beispielsweise die Extrakt-Reinheit zu klein, müssen die Fronten in Zone II nach rechts verschoben werden. Eine zu große Extrakt-Reinheit erfordert dagegen eine Verschiebung der Fronten nach links. Äquivalente Überlegungen können für die Einstellung der Raffinat-Reinheit angestellt werden. Hierzu können die Positionen der Fronten in Zone III angepasst werden. Eine Verschiebung der Konzentrationsfronten kann mit Hilfe einfacher PI-Regler vorgenommen werden. Regelgrößen sind in diesem Fall die Produktreinheiten, Stellgrößen die Wellenwanderungsgeschwindigkeiten w^k in den Zonen II und III. Die Optimalität der eingestellten Ströme hinsichtlich maximalem Feeddurchsatz (Produktivität) und minimalem Lösungsmittelverbrauch besteht auch nach einer zusätzlichen Verschiebung der Fronten in diesen Zonen weiter. Dies wird später durch einen Vergleich mit einer rigorosen numerischen Optimierung bestätigt.

Aufbauend auf diesen Überlegungen, kann das in Abb. 3.21 dargestellte Signalflussdiagramm für eine modellbasierte Regelstrategie abgeleitet werden. Unter der Voraussetzung, dass die Konzentrationsprofile innerhalb des Prozesses bekannt sind, können die Produktreinheiten PUR_i^j am Extrakt- und Raffinatabzug berechnet und mit Sollwerten $PUR_{i,set}^j$ verglichen werden. Zwei unabhängige PI-Regler bestimmen die Wellenwanderungsgeschwindigkeiten w^{II} und w^{III} in den inneren Zonen. Mit den Glgn. (3.7)

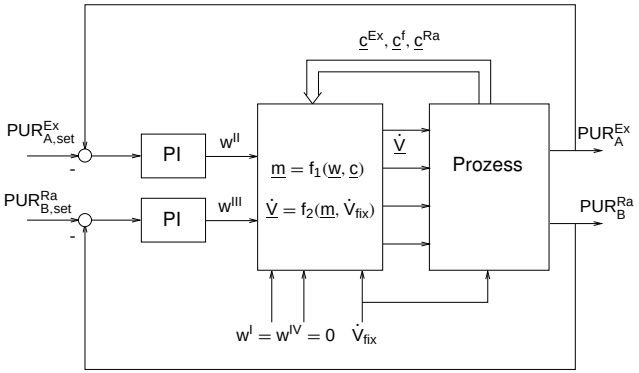


Abbildung 3.21: Modellbasiertes Regelschema.

bis (3.10) können nun die vier m-Werte in den einzelnen Zonen berechnet werden. Hierzu werden die Produktkonzentrationen $\underline{c}^{Ex}$ und $\underline{c}^{Ra}$, sowie die Zulaufkonzentrationen zu Zone III, $\underline{c}^{f}$, benötigt. Für die äußeren Zonen wurden Wellenwanderungsgeschwindigkeiten von null vorausgesetzt, was zu optimalen Flussraten bei gleichzeitig vollständiger Regeneration der Fluid- und Solidphase in diesen Zonen führt. Über die Vorgabe einer beliebigen Flussrate $\dot{V}_{fix}$, können anschließend aus den vier m-Werten vier Stellgrößen $\underline{\dot{V}}$ zur Regelung des Prozesses berechnet werden.

Das Verfahren soll zunächst am Beispiel einer TMB-Trennung von Stoffsystem 2 erprobt werden. Hierbei wird wieder von einem TMB-Prozess mit den Originalparametern der SMB-Anlage ausgegangen, um die Anwendbarkeit des modellbasierten Regelverfahrens auch für Prozesse mit steilen Konzentrationsfronten zu demonstrieren. Da die Position der Konzentrationsfronten in den äußeren Zonen I und IV bei diesem Regelverfahren nicht direkt über eine Rückführung stabilisiert, sondern über die Vorgabe der Wanderungsgeschwindigkeiten gesteuert wird, müssen die Fluidvolumenströme in diesen Zonen mit geeigneten Sicherheitsfaktoren belegt werden. In dieser Arbeit werden hierzu jeweils 10% veranschlagt, d.h. der m-Wert in Zone I wird um 10% gegenüber dem minimalen Wert aus Glg. (3.7) vergrößert, der m-Wert in Zone IV gegenüber dem Maximalwert aus Glg. (3.10) verringert. Die Notwendigkeit dieser Maßnahme wird in den folgenden Ausführungen deutlicher werden.

Zunächst soll wieder die Störung des Feedvolumenstromes untersucht werden. Hierzu wurde die Stellgröße Feedstrom in Abb. 3.22 bei $t = 20\ min$ um einen Wert von 10%

erhöht. Die Auslegung der PI-Regler erfolgte im vorab nach Ziegler/Nichols.

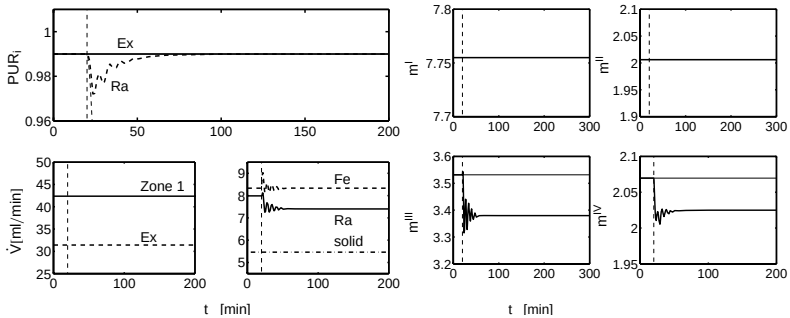


Abbildung 3.22: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und m-Werten in den einzelnen Zonen (rechts) für den TMB-Prozess. Sprungförmige Erhöhung des Feedstromes um 10%. Modellbasierte Regelung (vgl. Tab. A.2, A.5, A.7). Dünne Linien bezeichnen zum Vergleich das open-loop Verhalten.

Der Regler ist in der Lage, die Produktspezifikationen nach kurzer Zeit wieder einzuhalten, wobei die Raffinat-Reinheit bei einer ungeregelten Anlage auf etwa 90% sinken würde. Hierzu werden die m-Werte und Liquidströme in den Zonen III und IV verändert. Die Notwendigkeit der Sicherheitsfaktoren für die Auslegung der äußeren Zonen zeigt sich nun an der eigentlich nicht notwendigen Anpassung des Raffinat-Stromes, der keiner Störung ausgesetzt war. Grund hierfür ist das Fehlen einer Rückführung für Zone IV wobei sich aus dem Stelleingriff zum Ausgleich der Feedstörung eine Abweichung des m^{IV}-Wertes vom vorher eingestellten Wert ergibt.

Um eine Szenario zu behandeln, bei dem ein Parameter gestört wird, der gleichzeitig nicht Stellgröße ist, wurde in Abb. 3.23 das dynamische Verhalten des Prozesses für eine sprungförmige Verringerung des Solidstromes um 10% untersucht. Wie beim vorangegangenen Szenario, kann der Prozess auf dem ursprünglichen Reinheitsniveau von 99% stabilisiert werden. Im open-loop-Fall würden die Produktreinheiten um etwa 15% abnehmen. Im Gegensatz zur Störung des Feedstromes erreichen alle Stromverhältnisse die vorher eingestellten Werte.

Beim Inferential Control-Verfahren (Abschnitt 3.2) waren die Produktreinheiten nicht direkt regelbar und eine Veränderung des Adsorptionsgleichgewichtes oder der Feedkonzentration führte zu Abweichungen der Produktspezifikationen von den gewünsch-

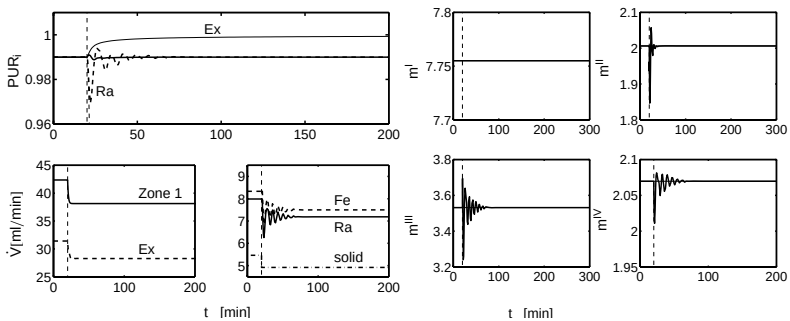


Abbildung 3.23: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und m-Werten in den einzelnen Zonen (rechts) für den TMB-Prozess. Sprungförmige Verringerung des Solidstromes um 10%. Modellbasierte Regelung (vgl. Tab. A.2, A.5, A.7). Dünne Linien bezeichnen zum Vergleich das open-loop Verhalten.

ten Werten. Dieser Nachteil wird mit dem modellbasierten Regelschema beseitigt – eine direkte Vorgabe von gewünschten Reinheiten ist nun möglich. In Abb. 3.24 ist das Verhalten der TMB-Anlage nach einer Verringerung der Soll-Reinheit am Raffinat von 99 auf 95% untersucht. Die geregelte Anlage kann dabei nach kurzer Zeit auf das neue Reinheitsniveau geführt werden. Hierzu werden insbesondere Feed- und Raffinatstrom automatisch erhöht.

Die TMB-Anlage befindet sich auch nach dem Führungssprung im optimalen Zustand hinsichtlich minimalem Lösungsmittelverbrauch und maximalem Durchsatz. Der Regler kann demnach sowohl in der Simulation als auch direkt an der Anlage zur Bestimmung geeigneter Betriebsbedingungen eingesetzt werden – solange die Stellgrößen keinen Störungen unterworfen sind. Dies wird in der folgenden Tabelle 3.1 bestätigt, in der der Regler mit den Ergebnissen einer rigorosen numerischen Optimierung verglichen wird. Hierzu sind die m-Werte, die sich für verschiedene Sollreinheiten ergeben, gegenübergestellt. Die bei der rigorosen Optimierung zu minimierende Zielfunktion obj als Quotient von Lösungsmittel- und Feedstrom, führt wie der Regelalgorithmus zu einer gleichzeitigen Maximierung der Produktivität bei minimalem Lösungsmittelverbrauch. Die numerische Optimierung wurde mit der Simulationsumgebung Diva unter Nutzung eines SQP- (sequential quadratic programming) Algorithmus durchgeführt. Die Tabelle zeigt eine weitestgehende Übereinstimmung zwischen den unterschiedlich ermittelten m-Werten bei verschiedenen Produktreinheiten, welche allerdings für m^{IV} bei geringeren

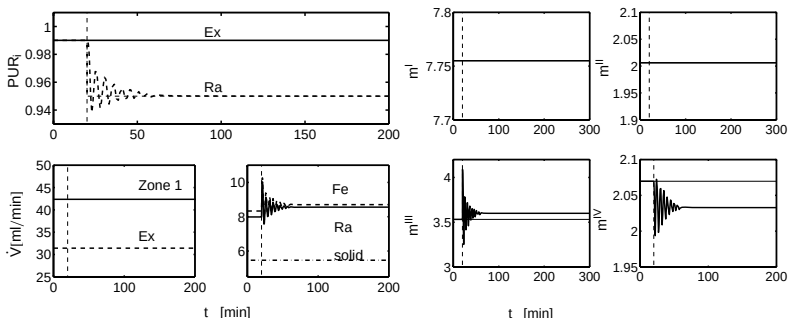


Abbildung 3.24: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und m-Werten in den einzelnen Zonen (rechts) für den TMB-Prozess. Sprungförmige Verringerung Sollreinheit am Extrakt von 99 auf 95%. Modellbasierte Regelung (vgl. Tab. A.2, A.5, A.7).

Reinheiten abnimmt. Dies ist dadurch zu erklären, dass die rigorose Optimierung einen Durchbruch von Komponente B in Zone I zugelassen hat, der Regler dagegen nicht. Um den Durchbruch der anderen Komponente A (Cyclohexanon) aus Zone I in Zone IV im Voraus zu vermeiden, wurden die m-Werte in Zone I bei beiden Optimierungen auf die Henry-Konstante der Komponente fixiert, d.h. m^I wurde nicht optimiert. Dieses resultiert sowohl aus den Betrachtungen zur Triangle Theory (Glg. 2.33) als auch aus Glg. (3.7) und gilt nur für hohe Produktreinheiten. Bei geringeren Reinheiten liefert der Regler auf der Basis von $w^I = 0$ keine optimalen Betriebsbedingungen mehr, da ein Durchbruch von Komponente A hier vorteilhaft sein kann. Für geringe Reinheiten muss die Auslegung geeigneter Betriebsbedingungen deshalb weiterhin auf herkömmlichem Wege, d.h mit der rigorosen numerischen Optimierung erfolgen.

Das modellbasierte Regelverfahren kann nun auf SMB-Prozesse übertragen werden. Das zyklische Umschalten der Zu- und Ablaufstellen führt hier zu periodisch variierenden Konzentrationen, die für die Anwendung des Regelverfahrens integral innerhalb eines Schaltintervalls gemittelt werden. Nimmt man abermals an, dass das Konzentrationsprofil in der SMB-Anlage zu jedem Zeitpunkt bekannt ist, können die mittleren Konzentrationen $\underline{\bar{c}}^{Ex}$,$\underline{\bar{c}}^{Ra}$ und $\underline{\bar{c}}^{f}$ auf den Regler entsprechend Bild 3.21 geführt werden. Die m-Werte folgen wie bisher aus den Glgn. (3.7) bis (3.10), wobei zur Berechnung der eigentlichen Stellgrößen, d.h. der Flussraten $\underline{\dot{V}}$, Glg. (2.29) genutzt werden muss. In Abb. 3.25 wurde die Antwort des so geregelten SMB-Prozesses auf die Referenzstörung des Feedstromes

	$PUR^{Ex/Ra}$	m^I	m^{II}	m^{III}	m^{IV}	$obj = \frac{\dot{V}^{Lsm}}{\dot{V}^{Fe}}$
Triangle Theory	100,0%	7.050	2,324	3,886	2,414	
Optimierung	99,0%	7,050	2,069	3,798	2,347	2,721
Regler		7,050	2,069	3,798	2,339	2,725
Optimierung	95,0%	7,050	1,725	3,767	2,274	2,339
Regler		7,050	1,725	3,767	2,234	2,358
Optimierung	90,0%	7,050	1,441	3,840	2,235	2,007
Regler		7,050	1,441	3,840	2,151	2,042

Tabelle 3.1: Vergleich von rigoroser numerischer Optimierung und Optimierung mit dem modellbasierten Regelalgorithmus für einen TMB-Prozess entsprechend Abb. 3.5. Fest vorgegebener m^I-Wert.

untersucht. Infolge der Mittelwertbildung liegen aktuelle Konzentrationswerte nur noch einmal pro Schaltintervall vor, wobei diese über Abtast-Halte-Glieder gespeichert werden können. Der Regler reagiert deshalb im Vergleich zum TMB-Prozess in Abb. 3.22 entsprechend langsamer.

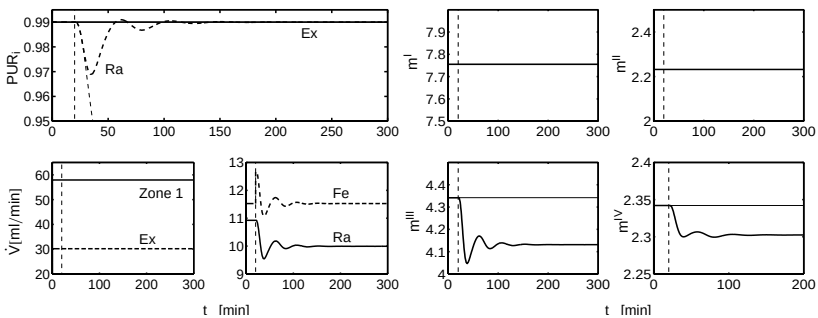


Abbildung 3.25: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und m-Werten in den einzelnen Zonen (rechts) für den SMB-Prozess ausgehend vom Betriebspunkt in Abb. 3.11. Sprungförmige Erhöhung des Feedstromes um 10%. Modellbasierte Regelung (vgl. Tab. A.2, A.5, A.7). Dünne Linien bezeichnen zum Vergleich das open-loop Verhalten.

Der Regler ist auch im SMB-Fall in der Lage, die Reinheiten auf dem ursprünglichen Wert zu halten. Die Störung würde bei einer ungeregelten Anlage zu einer Verringerung

der Raffinat-Reinheit um etwa 10% führen. Wieder führt jedoch die Störung des Feedstromes, der gleichzeitig auch Stellgröße ist, zu einer suboptimalen Einstellung der Betriebsbedingungen. Der Feedstrom wird nach Auftreten der Störung zwar richtig auf das vorherige Niveau zurück gestellt, gleichzeitig wird jedoch auch der Raffinatstrom verringert. Da diese Größe nicht gestört wurde, wäre keine Veränderung dieses Stromes zu erwarten.

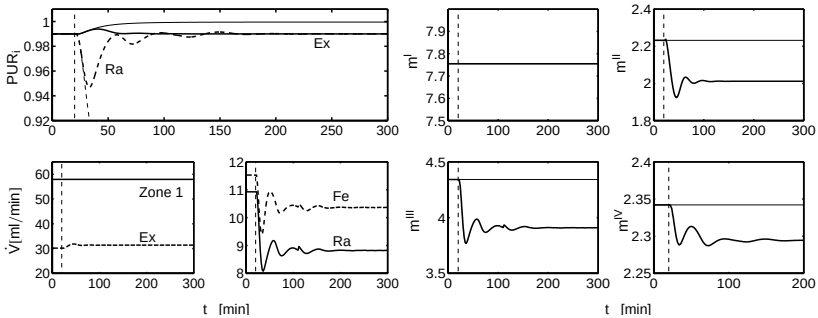


Abbildung 3.26: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und m-Werten in den einzelnen Zonen (rechts) für den SMB-Prozess ausgehend vom Betriebspunkt in Abb. 3.11. Sprungförmige Verringerung der Henry-Koeffizienten beider Komponenten um jeweils 10%. Modellbasierte Regelung (vgl. Tab. A.2, A.5, A.7). Dünne Linien bezeichnen zum Vergleich das open-loop Verhalten (Abnahme der Raffinat-Reinheit um 15%).

Ebenso hat eine Veränderung des Adsorptionsgleichgewichtes durch Alterung des Adsorbens Einfluss auf die m-Werte in den einzelnen Zonen (Glgn. 3.7 bis 3.10). In Abb. 3.26 werden die Henry-Koeffizienten beider Komponenten nach $20\ min$ sprungförmig um 10% verringert. Wie bisher werden in den beiden mittleren Zonen II und III korrekte m-Werte eingestellt, die die gewünschte Produktreinheit garantieren. Abweichungen von dem durch die Isotherme bekannten Adsorptionsgleichgewicht führen jedoch zu Fehlern bei der Einstellung der Ströme in den äußeren Zonen.

Unter der Voraussetzung, dass das Adsorptionsgleichgewicht bekannt ist und die Stellgrößen nicht fehlerbehaftet sind, werden jedoch wie in den Betrachtungen zum TMB-Prozess optimale Betriebsbedingungen hinsichtlich maximaler Produktivität bei gleichzeitig minimalem Lösungsmittelverbrauch eingestellt. Hierzu enthält Tabelle 3.2 einen

Vergleich zwischen den eingestellten Betriebsbedingungen bei rigoroser numerischer Optimierung und Regelung der Anlage mit dem modellbasierten Ansatz für verschiedene Produktreinheiten. Die Tabelle zeigt abermals eine gute Übereinstimmung beider Verfahren, was eine Verwendung des modellbasierten Regelschemas zur Auslegung des SMB-Prozesses bei hohen Reinheiten bestätigt. Die Abweichungen in den äußeren Zonen nehmen wie im TMB-Fall mit geringeren Reinheiten leicht zu, da hier eine unvollständige Regeneration von Lösungsmittel und Adsorbens vorteilhaft wird.

	$PUR^{Ex/Ra}$	m^I	m^{II}	m^{III}	m^{IV}	$obj = \frac{\dot{V}^{Lsm}}{\dot{V}^{Fe}}$
Triangle Theory (TMB)	100,0%	7,755	2,324	3,886	2,1726	
Optimierung	99,0%	7,755	2,230	4,339	2,310	2,582
Regler		7,755	2,230	4,339	2,342	2,567
Optimierung	95,0%	7,755	1,901	4,362	2,273	2,227
Regler		7,755	1,902	4,363	2,271	2,228
Optimierung	90,0%	7,755	1,637	4,509	2,248	1,918
Regler		7,755	1,639	4,491	2,213	1,943

Tabelle 3.2: Vergleich von rigoroser numerischer Optimierung und Optimierung mit dem modellbasierten Regelalgorithmus für den SMB-Prozess entsprechend Abb. 3.11. Fest vorgegebener m^I-Wert, 10% Sicherheitsfaktoren für m^I und m^{IV}.

In den bisherigen Untersuchungen wurde davon ausgegangen, dass die inneren Konzentrationsprofile zur Regelung der Chromatographieanlagen bekannt waren. In vielen Fällen sind die benötigten Konzentrationswerte $\underline{c}^{Ex}$, $\underline{c}^{Ra}$ und $\underline{c}^{f}$ jedoch nicht direkt messbar, sondern können nur durch ein modellbasiertes Messverfahren, d.h. einer Zustandsschätzung, bestimmt werden.

3.3.2 Zustandsschätzung

Die Online-Verfügbarkeit von Messinformation stellt einen entscheidenden Aspekt bei der Implementierung des Regelalgorithmus dar. Im vorliegenden Fall können die benötigten Konzentrationen mit Hilfe eines Zustandsbeobachters basierend auf einem mathematischen Prozessmodell aus den UV-Signalen rekonstruiert werden (Abb. 3.27).

Hierbei werden die Komponentenkonzentrationen durch den Vektor $\underline{x}(t)$ repräsentiert, welcher durch das Messverfahren auf den Messvektor $\underline{y}(t)$ abgebildet wird. Äquivalente

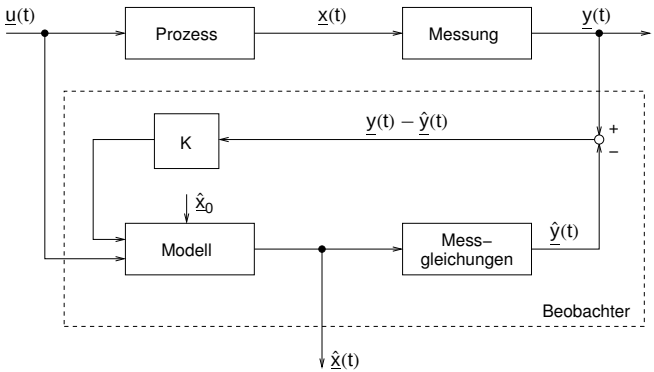


Abbildung 3.27: Signalflussdiagramm für einen Prozess mit Beobachter [85].

Größen werden durch ein parallel angeordnetes Beobachtermodell bereitgestellt, wobei der Vektor $\underline{\hat{y}}(t)$ über geeignete Messgleichungen aus den Modellzuständen $\underline{\hat{x}}(t)$ berechnet wird. Die Differenz zwischen berechneten und realen Messgrößen wird schließlich auf das Modell zurück geführt, wodurch die geschätzten Zustände (Konzentrationen) bei geeigneter Auslegung der Korrektur K gegen die realen Konzentrationen konvergieren. Die Eingänge $\underline{u}(t)$ wirken sowohl auf den Prozess, als auch auf das Beobachtermodell mit den Anfangsbedingungen $\underline{\hat{x}}_0$. Die geschätzten Zustände können für die Regelung des realen Prozesses verwendet werden, wenn diese hinreichend schnell gegen die tatsächlichen Zustände konvergieren.

In der Literatur werden im wesentlichen zwei Ansätze zur Realisierung eines Zustandsschätzers für SMB-Anlagen beschrieben. Dabei wird das System entweder als echter oder simulierter Gegenstromprozess modelliert. In den Arbeiten von Kloppenburg [39, 40] wurde ein erweitertes Kalman-Bucy-Filter basierend auf einem TMB-Modell entwickelt. Dieses wurde zur Zustandsbeobachtung eines SMB-Prozesses mit 24 Trennsäulen eingesetzt. In der fachspezifischen Literatur (z.B. [1, 20, 37, 38, 79]) wird allerdings davon ausgegangen, dass TMB-Modelle für die Beschreibung von SMB-Prozessen mit einer geringen Anzahl von Trennsäulen (wie im vorliegenden Fall) nicht geeignet sind. Im Rahmen dieser Arbeit soll deshalb zunächst der Ansatz von Kloppenburg und anschließend ein weiterer Ansatz auf der Grundlage eines SMB-Modells betrachtet werden. Der letztere physikalisch motivierte Beobachterentwurf basiert auf einer Publikation von Mangold und Zeitz [52].

Erweitertes Kalman-Bucy-Filter basierend auf einem TMB-Modell

Als Entwurfsmodell für die Zustandsschätzung wird das zeitkontinuierliche TMB-Modell (Abschnitt 2.3.1) verwendet. Eine bestmögliche Übereinstimmung von TMB-Modell und SMB-Prozess wird dabei an den Mitten der Schaltintervalle erreicht, weshalb eine Auswertung der Messinformationen ausschließlich zu diesen Zeitpunkten sinnvoll ist. Dies kann wie beim Inferential-Control-Verfahren (Abb. 3.10) durch Abtast-Halte-Glieder erfolgen, die ein Ausgangssignal bis zum Vorliegen eines neuen Messwertes halten. Die zyklische Bewegung der SMB-Konzentrationsprofile während der Schaltintervalle wird vernachlässigt und ist für den Beobachter nicht sichtbar.

Da die beiden internen Messzellen UV 3 und UV 4 (Abb. 3.3) relativ zu den Ortsprofilen im SMB-Prozess wandern, können diese durch 8 fiktive Messstellen im TMB-Modell repräsentiert werden, die im Abstand von einer Säulenlänge angeordnet sind. Dies entspricht beim äquivalenten SMB-Prozess einer Messung zwischen jeweils zwei aufeinanderfolgenden Säulen. Diese Messstellen werden jeweils nach einer Zeit von vier Umschaltungen in der Mitte des jeweiligen Schaltintervalls abgetastet. Die beiden Messorte an Extrakt- und Raffinat-Ausgang liefern dagegen in der Mitte jeden Schaltintervalles einen aktuellen Wert, da diese durch die Detektoren 1 und 2 abgetastet werden können. Um ein rein zeitkontinuierliches Filter zu erhalten, werden die Messgrößen im Entwurfsmodell als kontinuierliche Signale betrachtet. Bei der Auslegung der Filterkorrektur K müssen dann die unterschiedlichen Abtastfrequenzen der Messstellen berücksichtigt werden.

Ausgangspunkt für die Auslegung des Kalman-Bucy-Filters bildet ein um den Arbeitspunkt linearisiertes TMB-Modell. Hierbei ist System- und Messrauschen zu berücksichtigen. In Zustandsform ergibt sich mit den Ausgängen y, Eingängen u, Zuständen x, sowie weißen Rauschprozessen v und w:

$$\dot{x} = Ax + Bu + Gw, \tag{3.11}$$

$$y = Cx + Du + v. \tag{3.12}$$

Gemäß der in Diva gültigen Konvention für Ausgänge (Ausgänge sind ausgewählte Zustände) ist die Durchgangsmatrix D per Definition nur mit Nullen besetzt. Wird das Systemrauschen G mit der Einheitsmatrix I modelliert, lauten die zugehörigen Gleichungen für das erweiterte Kalman-Bucy-Filter entsprechend:

$$\dot{\hat{x}} = A\hat{x} + Bu + K(y - \hat{y}), \tag{3.13}$$

$$\hat{y} = C\hat{x}, \tag{3.14}$$

wobei sich die Korrekturmatrix K aus

$$K = \Sigma C^T R^{-1} \tag{3.15}$$

ergibt. Für die Berechnung von K wird die Lösung Σ der algebraischen Matrix-Ricatti-Gleichung verwendet:

$$0 = -A\Sigma - \Sigma A^T + \Sigma C^T R^{-1} C\Sigma - Q. \tag{3.16}$$

Kernproblem bei der Filterauslegung ist die Festlegung der Werte der Kovarianzmatritzen $Q = E[ww']$ und $R = E[vv']$ von System- und Messrauschen. Für das vorliegende System ist eine Bestimmung durch geeignete Heuristiken nicht möglich, weshalb ein wiederholter Entwurf mit anschließender Kontrolle des Beobachter-Verhaltens (Trial & Error) erforderlich ist [39]. Dabei sollte der Schätzfehler $y - \hat{y}$ ausreichend schnell abklingen, was durch einen Vergleich der Eigenwerte der Systemmatritzen von Beobachter und Prozess überprüft werden kann. Weiterhin müssen die unterschiedlichen Abtastfrequenzen der Messgrößen berücksichtigt werden. Frequenzen in den Messsignalen oberhalb der halben Abtastfrequenz müssen stark gedämpft werden [39].

Da für den Filterentwurf ein Modell mit möglichst geringer Ordnung verwendet werden muss, wurden die TMB-Modellgleichungen (Glg. 2.10) bei einer vergleichsweise niedrigen Anzahl von 50 Stützstellen je Zone mit der Finiten-Volumen-Methode (Anhang B) diskretisiert. Dies entspricht gleichzeitig der für die Berechnungen mit Matlab® maximal möglichen Stützstellenanzahl. Wegen des hohen Anteils der durch die Diskretisierung verursachten numerischen Dispersion, wurde der Dispersionskoeffizient im vereinfachten Entwurfsmodell zu null gesetzt. Ausgehend von einem Arbeitspunkt entsprechend der SMB-Auslegung für 99% Produktreinheit und Feedkonzentrationen von $1,5\ vol\%$, wurde das erweiterte Kalman-Bucy-Filter mit Hilfe der Matlab-Funktion `lqe` ausgelegt. Für Kovarianzmatritzen $Q = I \cdot 100$ und $R = [400\ 50\ 400\ 400\ 400\ 50\ 400\ 400]$ ergibt sich damit der in Abb. 3.28 gezeigte Plot der größten singulären Werte der Übertragungsfunktionen von den Messgrößen zu den geschätzten Zuständen. Die Durchtrittsfrequenzen liegen unterhalb der mit einer vertikalen Linie gekennzeichneten halben Abtastfrequenz, was auf

eine geeignete Dämpfung der höherfrequenten Messsignale hinweist. Die Eigenwerte des Beobachtersystems liegen gleichzeitig unterhalb der Werte des Prozesssystems, das Filter ist folglich schneller als der Prozess.

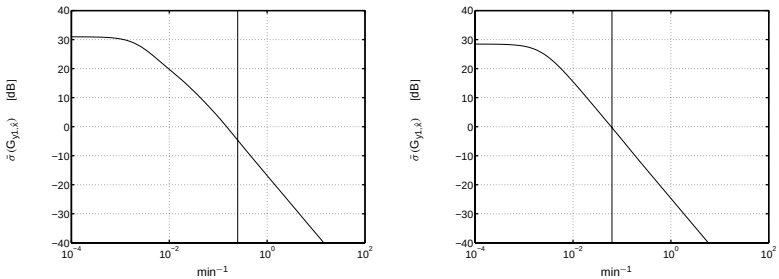


Abbildung 3.28: Größte singuläre Werte der Übertragungsfunktionen von den Messgrößen zu den geschätzten Zuständen. Links: schnell abgetastete Messgrößen an Extrakt- und Raffinat-Ausgang, rechts: langsam abgetastete Messgrößen.

Physikalisch motivierter Beobachterentwurf basierend auf einem SMB-Modell

Im folgenden soll ein weiterer Ansatz – ein Beobachter auf der Grundlage eines SMB-Modells verfolgt werden. In [52] wird ein physikalisch motivierter Entwurf mit einem TMB-Modell genutzt. Die Methode soll hier auf ein SMB-Entwurfsmodell erweitert werden. Entsprechend dem allgemeinen Signalflussdiagramm in Abb. 3.27 wird die Differenz der Messwerte $\underline{y}(t) - \underline{\hat{y}}(t)$ wie bisher über eine ortsabhängige Korrekturmatrix K auf das Beobachtermodell zurück geführt. Um eine Konvergenz der Modellzustände gegen die Zustände des realen Prozesses zu erreichen, wurde von Zeitz [85] eine physikalisch motivierte Methode zur Auslegung der Korrekturvektoren $k_i(z), i = A, B$ vorgeschlagen. Die Korrekturterme beschreiben hierbei einen fiktiven Stoffübergang zwischen Referenzsystem und Beobachter mit einem entsprechenden Stoffübergangskoeffizenten $\hat{\beta}$ [52].

$$k_i^T(z)(\underline{y}(t) - \underline{\hat{y}}(t)) = \hat{\beta}(c_i(z,t) - \hat{c}_i(z,t)); \quad i = A, B \tag{3.17}$$

Diese Gleichung kann nur zur Berechnung der Korrekturterme gelöst werden, wenn die Konzentrationen $c_i(z,t)$ im Referenzprozess über die gesamte Ortskoordinate z bekannt

sind. Da dies im Allgemeinen nicht gegeben ist und zudem nur UV-Signale an diskreten Messpunkten gemessen werden können, muss das örtliche Profil des Beobachtungsfehlers $c_i(z,t) - \hat{c}_i(z,t)$ zwischen den Messpunkten z_k über Wichtungsfunktionen $w_k(z)$ aus den m UV-Messwerten approximiert werden.

$$c_i(z,t) - \hat{c}_i(z,t) \approx \sum_{k=1}^{m} (y(z_k,t) - \hat{y}(z_k,t)) w_k(z); \quad i = A, B \tag{3.18}$$

Durch die Verwendung von UV-Messungen zur Charakterisierung des Systemzustandes geht hier die Unterscheidbarkeit zwischen den Komponenten verloren, d.h. beide Komponentenkonzentrationen werden in gleicher Weise korrigiert. Um einen robusten Betrieb des Beobachters zu gewährleisten, ist dies bei der Wahl des fiktiven Stoffübergangskoeffizenten $\hat{\beta}$ zu berücksichtigen. Die Größe des Koeffizienten sollte an der Größe des kleinsten Eigenwertes des linearisierten Systems orientiert werden [52]. Die Auswahl der m Gewichtsfunktionen w_k ist komplizierter. Die Beobachterprofile können direkt an den Messpunkten am besten korrigiert werden, wodurch das Wichtungsprofil an diesen Punkten maximal ist. In steigender Entfernung von einem Messpunkt sind die Beobachterfehler weniger stark zu gewichten. Da sich die Konzentrationsprofile während des Betriebs von links nach rechts fortbewegen, ist eine Korrektur der Beobachterprofile nur mit den Messwerten in Fließrichtung sinnvoll. Dies führt zu den in Abb. 3.29 dargestellten Profilen $w_k(z)$, wobei sich zur Berechnung der Profile ein exponentieller Ansatz (Glg. 3.19) als vorteilhaft erwiesen hat [52]:

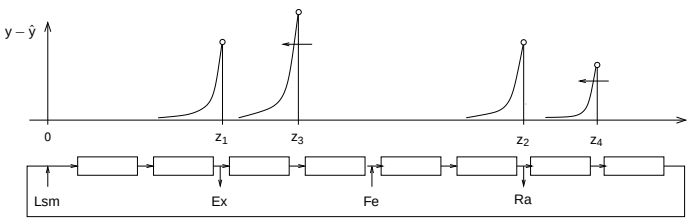


Abbildung 3.29: Approximation des Schätzfehlers $y(z_k,t) - \hat{y}(z_k,t)$ zwischen den Messpunkten durch exponentielle Wichtungsprofile.

$$w_k(z) = \begin{cases} exp\left(-\frac{z_k - z}{\alpha(z_k - z_{k-1})}\right) & \text{für} \quad z_{k-1} < z \leq z_k \\ 0 & \text{andernfalls.} \end{cases} \tag{3.19}$$

Das Wichtungsprofil besitzt demnach nur zwischen zwei Messpunkten z_k und z_{k-1}, d.h. einer Säulenlänge, einen Wert. Der Parameter α steuert hierbei die Steilheit der Exponentialfunktion. Im hier untersuchten Fall muss außerdem das unterschiedliche Abtastverhalten der Messungen berücksichtigt werden. Die Detektoren 1 und 2 am Extrakt- und Raffinat-Ausgang verändern Ihre Position relativ zum Konzentrationsprofil innerhalb der Anlage nicht. Die zugehörigen Wichtungsprofile $w_1(z)$ und $w_2(z)$ sind deshalb ortsfest. Im Gegensatz dazu ist die Position der Messstellen 3 und 4 im umlaufenden Fluid veränderlich. Die Wichtungsprofile $w_3(z)$ und $w_4(z)$ sind deshalb mit jedem Schaltvorgang um eine Säule nach links zu verschieben (vgl. Abb. 3.29). Für das hier untersuchte Stoffsystem erwiesen sich Werte von $\alpha = 0,5$ und $\hat{\beta} = 0,1$ als geeignet.

Vergleich und Auswahl des Beobachters

Beide Methoden, erweiterter Kalman-Bucy-Filter und physikalisch motivierter Beobachter, sollen im folgenden gegenüber gestellt werden. Hierzu wird ein SMB-Prozessmodell mit dem jeweiligen Beobachter gekoppelt und das Übergangsverhalten analysiert. In einem ersten Schritt, sollen alle Parameter wie Adsorptionsisothermen, geometrische Parameter und Betriebsbedingungen des Originalsystems bekannt sein. Beobachter und System gehen lediglich von verschiedenen Anfangsbedingungen aus: der zu beobachtende Prozess befindet sich in einem stationären Zustand für Produktspezifikationen von jeweils 99%, während der Beobachter von unbeladenen Säulen ausgeht. Die Messwerte des zu beobachtenden Prozesses sind mit einem weißen Rauschen von $\pm 0,001\ V$ überlagert. In Abb. 3.30 sind für einen Vergleich der Beobachter nur die für die modellbasierte Regelung wesentlichen Zustände betrachtet, hierzu zählen die Produktreinheiten und Produktkonzentrationen, sowie die Konzentrationen am Zulauf zu Zone III. Fette Linien bezeichnen in der Abbildung den “realen” SMB-Prozess, dünne Linien den jeweiligen Beobachter. Cyclohexanon wurde mit durchgezogenen Linien, Cyclopentanon mit gestrichelten Linien markiert.

Die mit dem physikalisch motivierten Beobachter auf Grundlage des SMB-Modells geschätzten Konzentrationen nähern sich nach etwa $400\ min$ den “realen” Zuständen an. Mit dem Kalman-Filter auf Basis des TMB-Modells ist dagegen keine hinreichend genaue Konvergenz zu erreichen, die geschätzten Reinheiten weichen um bis zu 5% von den tatsächlichen Reinheiten ab. Das TMB-Modell des Kalman-Filters ist wegen der vorliegenden geringen Säulenanzahl zu weit vom realen Prozess entfernt. Für die weiteren experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit soll deshalb der physikalisch motivierte

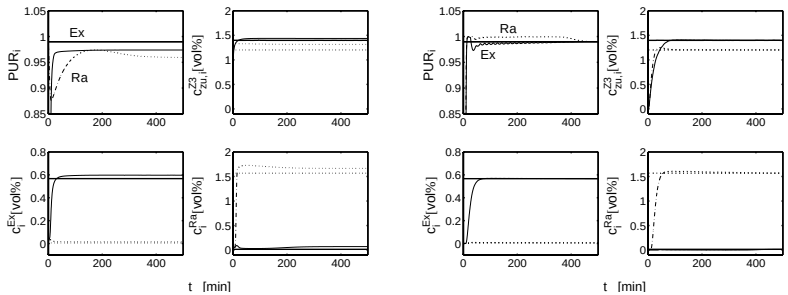


Abbildung 3.30: Vergleich des dynamischen Verhaltens der wesentlichen Beobachterzustände bei unterschiedlichen Anfangsbedingungen von Beobachter und Prozess. Links: Erweitertes Kalman-Bucy-Filter (TMB), rechts: physikalisch motivierter Beobachter (SMB).

Beobachterentwurf verwendet werden. Die Zeit bis zum Erreichen der tatsächlichen Konzentrationen ist mit $400\ min$ recht lang, was an der nur begrenzt zur Verfügung stehenden Messinformation liegt. Abb. 3.31 zeigt jedoch, dass der physikalisch motivierte Beobachter dennoch eine schnellere Dynamik als der zu beobachtende Prozess besitzt. Mit dünnen Linien ist hier das dynamische Verhalten eines identischen SMB-Prozesses markiert, der ebenfalls von unbeladenen Säulen in den stationären Zustand für 99% Reinheit gefahren wird. Nach $500\ min$ ist dieser stationäre Zustand noch nicht erreicht (Raffinat-Reinheit).

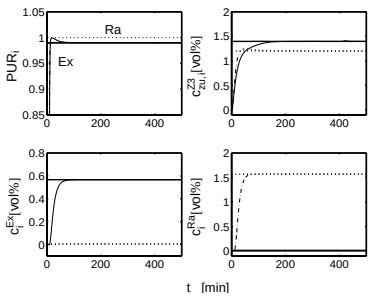


Abbildung 3.31: Dynamischen Verhalten des SMB-Prozesses (dünne Linien) beim Anfahren in den stationären Zustand (dicke Linien) Es findet keine Beobachterkorrektur statt.

Bisher wurde der Beobachter nur an einem SMB-Prozess getestet, bei dem alle physi-

kalischen Parameter und Eingangsgrößen bekannt waren. In der Praxis kommen neben diesen Prozessen, bei denen eine Verschiebung dieser Parameter während des Betriebes vernachlässigbar ist, auch Systeme mit sich verändernden Parametern vor. Insbesondere die Veränderung des Adsorptionsgleichgewichtes durch Alterungsprozesse des Adsorbens besitzt praktische Relevanz. Deshalb soll der physikalisch motivierte Beobachter auch anhand einer Störung getestet werden, die an dieses Szenario angelehnt ist. In Abb. 3.32 wird der SMB-Prozess in der Simulation ausgehend vom stationären Zustand für eine Produktreinheit von 99% einer Störung des Adsorptionsgleichgewichtes ausgesetzt. Der Henry-Koeffizient der stärker adsorbierenden Komponente Cyclohexanon wird nach $20\ min$ um 5% verringert, wobei diese Störung dem Beobachter nicht sichtbar ist.

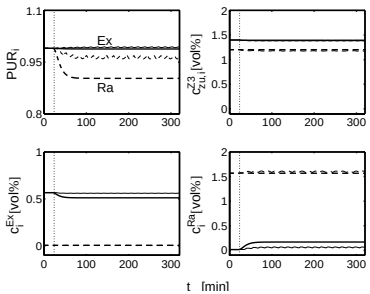


Abbildung 3.32: Dynamisches Verhaltens der wesentlichen Beobachterzustände nach einer Verringerung des Henry-Koeffizienten der Extrakt-Komponente Cyclohexanon um 5% nach $20\ min$. Physikalisch motivierter Beobachter (SMB).

Die sehr deutliche Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes führt hier zu teilweise recht erheblichen Abweichungen der geschätzten von den tatsächlichen Zuständen, da Beobachter- und Prozessmodell nach der Störung nicht mehr ausreichend überein stimmen. Der Beobachter in seiner ursprünglichen Form ist für solche Prozesse mit sich stark verändernden Isothermenparametern nur bedingt geeignet. Für eine Anwendung des Beobachters in realen Anlagen ist deshalb die genaue Kenntnis der Modellparameter von großer Bedeutung.

Für die Verbesserung der Zustandsschätzung sind generell zwei Wege denkbar. Zum einen kann durch die Implementierung von zusätzlichen Detektoren die Güte der Messinformation verbessert werden. Falls geeignete Messverfahren für das zu untersuchende Stoffsystem verfügbar sind, wäre insbesondere eine Konzentrationsmessung vorteilhaft, um

die Abhängigkeit vieler Parameter von den Einzelkomponenten zu berücksichtigen. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Implementierung eines Störgrößenbeobachters. Durch eine ständige Anpassung der Isothermenparameter bzw. der internen oder externen Fluidströme werden zusätzliche Freiheitsgrade genutzt, die eine Konvergenz der Beobachterzustände in Richtung der realen Zustände erleichtern.

3.3.3 Experimentelle Erprobung

Das in den vorausgegangenen Betrachtungen entwickelte modellbasierte Regelschema soll am Beispiel der Trennung des Stoffsystem 2 an der Technikumsanlage erprobt werden. Dieses Stoffsystem ist durch eine relativ starke zeitliche Veränderung des Adsorptionsgleichgewichtes durch Alterung des Adsorbens gekennzeichnet (vgl. Kapitel 2.2). Die Isothermenparameter sind nicht hinreichend genau bekannt. Wie den obigen Untersuchungen zu entnehmen ist (Abb. 3.32), ist damit der Zustandsbeobachter wenig geeignet, um die benötigten Konzentrationen in der SMB-Anlage richtig zu schätzen. Die zur Erprobung des modellbasierten Regelverfahrens durchgeführten Experimente lassen demnach nur eine qualitative Bewertung des Regelschemas zu. Stellvertretend für alle möglichen Störungen soll deshalb an dieser Stelle nur die Referenzstörung des Feedvolumenstromes untersucht werden. Eine entsprechende Simulation zu diesem Szenario findet sich in Abb. 3.25. Es wird wie bei den Untersuchungen zum indirekten Regelverfahren (vgl. Abschnitt 3.2.2) vom Betriebspunkt aus Abb. 3.11 ausgegangen, d.h. die Trennung wurde für Produktreinheiten von jeweils 99% ausgelegt.

Eine experimentelle Untersuchung des dynamischen Verhaltens des ungeregelten Prozesses nach einer Störung des Feedstromes um $+10\%$ wurde bereits bei den Betrachtungen zur Erprobung des Inferential-Control-Verfahrens durchgeführt (vgl. Abb. 3.16). Der zugehörige zeitliche Verlauf der Messsignale der vier UV-Detektoren (Abb. 3.33, durchgezogene Linien) zeigt hierbei starke Unterschiede zwischen Simulation (gestrichelte Linien, mit Beobachterkorrektur) und Experiment auf. Insbesondere im Bereich des Extrakt- und Raffinatausganges sind starke niederfrequente Schwankungen der Signale zu beobachten, die aus der Anordnung der Pumpen in der Anlage resultieren. Die Produktabzüge befinden sich jeweils auf der Saugseite der Kreislaufpumpen (vgl. Abb. 2.6), wodurch die langsamen Saugbewegungen der Pumpenkolben in den Detektorsignalen sichtbar werden.

Da diese Pumpenbewegungen nicht modelliert wurden, müssen die Störfrequenzen mit einem Tiefpass gefiltert werden. Eine einfache Möglichkeit bietet sich dabei durch ein PT1-Glied der Form:

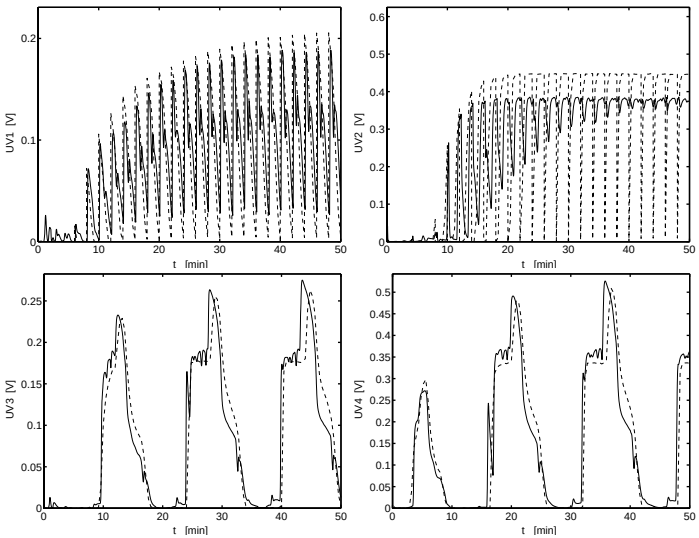


Abbildung 3.33: Zeitlicher Verlauf der realen (durchgezogen) und simulierten Messsignale (gestrichelt, mit Beobachterkorrektur) zum Experiment aus Abb. 3.16. Kalibrierfaktoren finden sich in Anhang A.3.

$$T_1 \dot{x}_a(t) + x_a(t) = x_e(t), \tag{3.20}$$

wobei x_e die zu filternden Messsignale und x_a die Ausgänge repräsentieren. Durch den Parameter T_1 kann die Stärke der Dämpfung eingestellt werden. Dabei erwies es sich als sinnvoll, wenn beide Signale, gemessen und geschätzt, gefiltert werden. Geeignete Parameter T_1 wurden in dieser Arbeit unter Nutzung von Matlab® Simulink durch Minimierung der quadratischen Abweichung beider Signale bestimmt (Tab. 3.3). Hierbei musste vereinfachend davon ausgegangen werden, dass das Prozessmodell ohne die Anwesenheit von Störungen eine genaue Abbildung der Realität ist. Die gefilterten Signale sind in Abb. 3.34 dargestellt.

Das modellbasierte Regelschema wurde nun unter Verwendung des physikalisch motivierten Beobachters an der Technikumsanlage realisiert. Der Datenaustausch zwischen Prozessleitsystem und dem Simulator Diva erfolgte wie bisher durch ein ASCII-File, wobei die zeitliche Synchronisation von Diva und Leitsystem durch Matlab® ermöglicht

UV^j	Messung	Simulation
1	2,0	4,0
2	2,0	4,0
3	0,5	0,0
4	0,5	0,0

Tabelle 3.3: Parameter T_1 $[min]$ für die Filterung realer und geschätzter Messwerte mit einem PT1-Glied entsprechend Glg. (3.20) für die verschiedenen Detektorsignale.

wurde.

Im Experiment in Abb. 3.35 wurde die Versuchsanlage nun open loop bis zum Erreichen eines stationären Zustandes angefahren. Die Zustandsschätzung war in dieser Phase aktiv, wobei Beobachter und Prozess von gleichen Anfangsbedingungen, d.h. von unbeladenen Trennsäulen, ausgingen. Nach $180\ min$ wurde der Regler zugeschaltet, wobei die Produktreinheiten innerhalb von $60\ min$ auf den Sollwert von 99% eingestellt werden soll-

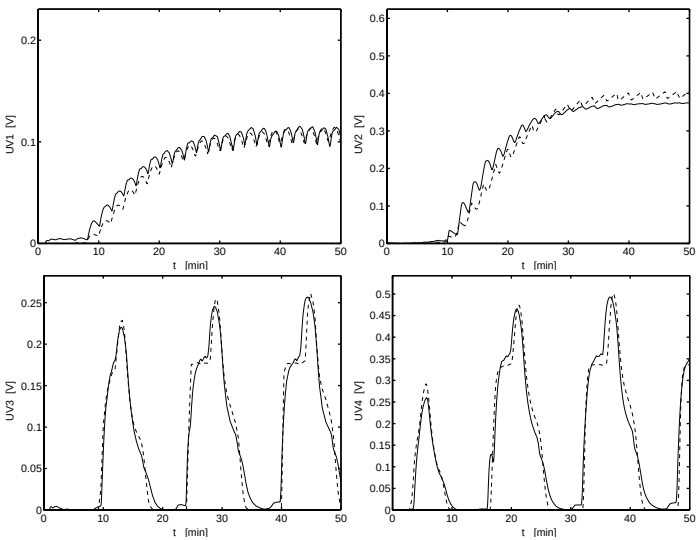


Abbildung 3.34: Zeitlicher Verlauf der realen (durchgezogen) und simulierten Messwerte (gestrichelt, mit Beobachterkorrektur) zum Experiment aus Abb. 3.16. Die Signale wurden mit einem PT1-Glied gefiltert (Parameter in Tab. 3.3).

ten. Zum Zeitpunkt $240\ min$ wurde der Feedstrom wie im Experiment zum Inferential-Control-Verfahren um 10% erhöht. Diese Störung war für den Beobachter nicht sichtbar.

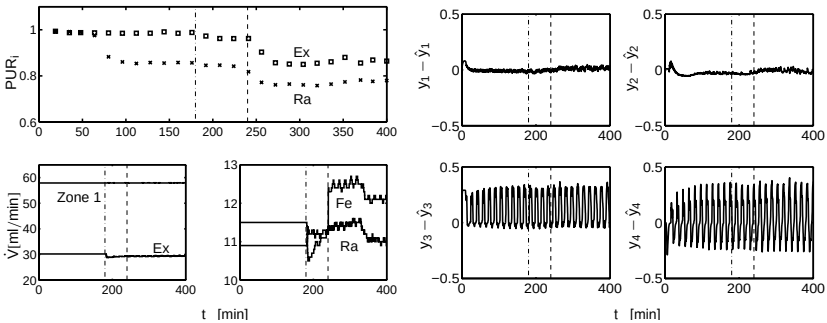


Abbildung 3.35: Verlauf von Regel- (oben links, Produktreinheiten), Stellgrößen (unten links) und Beobachterfehler (rechts). Modellbasierte Regelung. 0 bis $180\ min$: Anfahren, open loop; 180 bis $240\ min$: closed loop, Sollwerte Produktreinheiten jeweils 99%, keine Störung; ab $240\ min$: Sprungförmige Erhöhung des Feedstromes um 10%. Dünne Linien bezeichnen zum Vergleich das dynamische Verhalten in der Simulation. Betriebspunkt vor der Störung vgl. Tab. A.5.

Insbesondere die geschätzten Messsignale der "umlaufenden" Detektoren 3 und 4 zeigen in der Simulation deutliche Abweichungen von den realen Werten (Abb. 3.35 rechts), was durch eine räumliche Abweichung der (steilen) Konzentrationsfronten hervorgerufen wird. Diese Verschiebung kann durch Fehler in der Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes oder Abweichungen der internen Kreislaufströme verursacht werden. Um dennoch einen stabilen Betrieb des Beobachters zu gewährleisten, wurde der fiktive Stoffübergangskoeffizient $\hat{\beta}$ deshalb mit dem geringen Wert von $0,01$ angegeben (Auslegung durch Simulation: $\hat{\beta} = 0,1$), was jedoch die Geschwindigkeit des Beobachters gegenüber der Simulation zusätzlich verringert. Aufgrund der Abweichungen von Simulation und Experiment wurden außerdem verringerte Reglerverstärkungen (Tab. A.7) verwendet.

Aufgrund der schlechten Konvergenz des Beobachters erfolgt erwartungsgemäß auch eine langsame Reaktion des Regelalgorithmus auf die Störung. Der Feedstrom wird zwar in Richtung des ursprünglichen Wertes korrigiert, die Versuchszeit war dabei jedoch für einen vollständigen Ausgleich der Störung nicht ausreichend. Im Vergleich zum open-

loop Verhalten in Abb. 3.16 ist eine geringe Verbesserung der Produktreinheiten ersichtlich. Da der Beobachter wegen des unbekannten Adsorptionsgleichgewichtes wenig zur Zustandsschätzung des vorliegenden Prozesses geeignet ist, können keine quantitativen Aussagen zur Leistung des Regelalgorithmus gemacht werden. Eine umfassende experimentelle Studie mit genauer Erfassung der Veränderung des Adsorptionsgleichgewichtes sprengt den Rahmen der hier vorliegenden Arbeit und steht deshalb noch aus.

3.3.4 Diskussion

Durch eine Kombination von herkömmlichen PI-Reglern mit einer modellbasierten Messtechnik zur Bestimmung der internen Konzentrationsprofile ist es mit dem zweiten Regelverfahren möglich, die Produktreinheiten direkt zu regeln. Hierbei ist auch die Vorgabe einer gewünschten Produktspezifikation denkbar. Der Regler ist in der Lage, Störungen selbstständig zu kompensieren. Unter Beachtung der nichtlinearen Wellenausbreitung wird die geregelte Anlage automatisch mit maximaler Produktivität und minimalem Lösungsmittelverbrauch betrieben falls die Modellparameter mit der Realität übereinstimmen. Diese Eigenschaft wurde durch einen Vergleich mit einer rigorosen numerischen Optimierung bestätigt. Da der Regler selbst ohne jeden numerischen Optimierungsalgorithmus auskommt, könnte er somit auch zur schnellen Auslegung von Betriebsbedingungen einer SMB-Anlage, etwa in Softwareprogrammen zur Assistenz von Anlagenfahrern, genutzt werden. Der Regler wurde deshalb im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit auch zur Auslegung neuer Betriebsweisen (vgl. Kapitel 4) angewandt.

Der modellbasierte Regelalgorithmus kann nur so präzise arbeiten wie der Beobachter, der zur Bestimmung der internen Konzentrationsprofile in der Anlage verwendet wurde. Da die ausschließlich gemessenen Größen im vorliegenden Fall UV-Signale sind, können bei Modellfehlern Abweichungen zwischen realen und geschätzten Produktreinheiten entstehen. Eine möglichst genaue Bestimmung der Modellparameter, wie Adsorptionsisothermen, ist daher im Voraus erforderlich.

Für die Regelung ist nicht die Kenntnis des gesamten Konzentrationsprofiles, sondern nur der Zulaufkonzentrationen zu Zone III und der Produktkonzentrationen notwendig. In einigen Fällen ist es – durch ein geeignetes Verfahren – sogar möglich, diese Konzentrationen direkt zu messen. Auf einen Beobachter kann dann verzichtet werden. Hierzu ist bei Enantiomeren beispielsweise eine Kombination aus Polarimeter und UV-Detektor [86] denkbar. Eine verbreitete Möglichkeit besteht auch in der zweimaligen UV-Messung

bei verschiedenen Wellenlängen etwa durch Reihenschaltung zweier UV-Detektoren. Dieses Verfahren konnte jedoch im vorliegenden Fall nicht angewandt werden, da beide zu detektierenden Komponenten bei allen Wellenlängen ein sehr ähnliches Absorptionsverhalten für UV-Strahlung aufweisen.

In der bisher untersuchten Form des Regelalgorithmus sind die mittleren Zonen II und III über eine Rückführung der Produktreinheiten geregelt. Falls diese Reinheiten durch den Beobachter genau bestimmt werden können, werden in diesen Zonen damit korrekte Stromverhältnisse eingestellt. Im Gegensatz dazu sind die Stromverhältnisse in den äußeren Zonen I und IV nur gesteuert, weshalb Modellfehler in diesen Zonen zu fehlerbehafteten Stelleingriffen führen können. Ebenso bewirken ungenaue Stellgrößen selbst, d.h. dem Regler nicht bekannte Störungen der einzustellenden Pumpenströme, in diesen Zonen das Auftreten von Offsets. Um diese tolerieren zu können, ist die Einführung von Sicherheitsfaktoren für die m-Werte der äußeren Zonen auf Kosten eines höheren Lösungsmittelverbrauchs notwendig. Der Regler geht dabei davon aus, dass in diesen Trennzonen eine vollständige Regeneration von Lösungsmittel- bzw. Adsorbensphase stattfindet. Für Betriebspunkte, bei denen eine unvollständige Regeneration, d.h. ein Durchbruch von Komponenten in die angrenzende Zone, sinnvoll ist, stößt der Regler damit an seine Grenzen. Dies ist für Betriebspunkte mit geringen Produktreinheiten zutreffend, bei denen deshalb kein optimaler Betrieb erreicht wird. Die Einführung von Sicherheitsfaktoren für Trennungen mit hohen Produktspezifikationen ist ein weit verbreitetes Vorgehen zur Auslegung von Betriebsbedingungen, könnte aber auch durch zusätzliche Positionsregler für die Konzentrationsfronten in den äußeren Zonen ersetzt werden. Dieses setzt die Messung der Frontpositionen voraus.

Kapitel 4

Neue Betriebsweisen für SMB-Prozesse

4.1 Stand der Technik

Infolge ständig steigender Anforderungen an die Effizienz der Trennung und zunehmendem Kostendruck wurden in den letzten Jahren umfangreiche Untersuchungen zur Simulation und Optimierung von SMB-Prozessen angestellt, die einen Einsatz des Verfahrens auch für schwierige Trennungen erlauben [12, 24, 35, 73]. Hierbei wird der Prozess in klassischer Weise mit konstanten Betriebsparametern gefahren. In neuerer Zeit wird hingegen versucht, SMB-Anlagen durch Variation einiger dieser Parameter zusätzlich zu optimieren. Hierzu werden allgemein zwei Ansätze verfolgt:

- Gezielte Beeinflussung des Adsorptionsgleichgewichtes durch Veränderungen der Lösungsmittelstärke (Lösungsmittelgradienten [2, 4, 33]) innerhalb der verschiedenen Trennzonen des Apparats. Bei sogenannten SFC-Anlagen [16, 17, 23], die mit überkritischen Gasen als Lösungsmittel arbeiten, Veränderung der Temperatur oder des Drucks in den verschiedenen Zonen.
- Modulation von Betriebsparametern während der Schalttakte.

Die letztere Variante wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Hierbei bietet der SMB-Prozess mehrere Möglichkeiten zur Verbesserung der Trennleistung durch Variation von Parametern während der Schaltintervalle. Insbesondere bei Anwendungen aus der Zuckerindustrie sind Verfahren bekannt, die eine Teilung des Schaltintervalls in eine Anzahl Teilintervalle beinhalten, in denen unterschiedliche Betriebsmodi (z.B. Feed-Phase, Kreislauf-Phase, Extrakt-Phase, usw.) realisiert werden [25, 54, 78].

Über die Anwendungen in der Zuckerindustrie hinaus existieren weitere vielversprechende Ansätze zur Leistungssteigerung des SMB-Prozesses. Hierzu zählt das sogenannte *VariCol*-Konzept [46, 47], das auf asynchronen Schaltstrategien basiert. Durch eine nicht mehr gleichzeitige, sondern zeitversetzte Umschaltung der Zu- und Ablaufstellen wird eine Variation der einzelnen Zonenlängen während des Betriebes bewirkt. Es wurde bereits mehrfach gezeigt (z.B. [46, 47, 80, 87, 88]), dass mit dieser Betriebsweise im Vergleich zum konventionellen Betrieb gleiche Trennleistungen mit weniger Adsorbensmaterial, d.h. weniger Säulen erreicht werden können.

Eine weitere Prozessvariante wurde durch Kearney und Hieb 1992 patentiert [36]. Durch die Variation aller Fluid-Volumenströme innerhalb der (konstanten) Schaltintervalle wurde ein zusätzlicher Freiheitsgrad für die Optimierung der Trennung genutzt. Unabhängig davon wurde ein ähnliches Verfahren von Kloppenburg und Gilles [41] vorgeschlagen. Mit Hilfe von Optimierungsrechnungen wurden günstige Flussratenprofile bestimmt und so gezeigt, dass der Lösungsmittelverbrauch einer Trennung signifikant verringert werden kann. In diesem Zusammenhang wurde in Simulationsstudien deutlich, dass die Modulation des Feedstromes den weitaus größten Anteil an der Verbesserung der Trennleistung hat. Konsequenterweise wurde kürzlich eine hierauf basierende Betriebsweise durch Morbidelli und Mazzotti [88, 90] unter dem Namen *PowerFeed* vorgestellt. Eine identische Betriebsweise wurde durch Zang und Wankat [82, 83, 84] als *Partial Feed* beschrieben.

Bei der Variation von Volumenströmen in einer SMB-Anlage werden Anlagenkomponenten, wie die Pumpen oder die feste Trennphase, einer ständig wechselnden Beanspruchung ausgesetzt. Dies könnte unter Umständen zu einer verkürzten Lebensdauer führen. Um diesen Nachteil zu vermeiden, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine alternative Betriebsweise unter Variation der Feedkonzentrationen entwickelt [67, 68, 70], welche im Folgenden mit *ModiCon* (Modified Feed Concentration) bezeichnet wird.

Im dieser Arbeit sollen beide Betriebsweisen, die auf einer Modulation des Feedstromes bzw. der Feedkonzentration basieren, näher untersucht werden.

4.2 Vorüberlegungen

In früheren Untersuchungen wurden SMB-Prozesse häufig in Analogie zum entsprechenden kontinuierlichen TMB-Prozess gesehen. Die Abweichungen vom idealen TMB-Verhalten wurden dabei oft als zu minimierende Nichtlinearitäten betrachtet [41]. Hierbei

wurde jedoch übersehen, dass in dem von außen aufgeprägten zyklischen Verhalten des SMB-Prozesses gerade ein besonderes Potential liegt. Dieses wird durch die neuen Betriebsweisen mit modulierten Parametern ausgenutzt.

Grundlage für die phänomenologische Betrachtung des Wirkprinzips bildet hierbei die Wellentheorie (vgl. Abschnitt 3.3), bei der die Konzentrationsfronten innerhalb des Trennapparates als nichtlineare Wellen betrachtet werden. Während jeden Schalttaktes bewegen sich diese in Richtung des Fluidstromes, d.h. von links nach rechts, fort. In dem Moment, in dem die Fronten die Feedzulaufstelle passieren, erfolgt eine Mischung mit dem Feedstrom. Infolge dessen wirkt eine Modulation von Zulaufparametern zunächst auf das Konzentrationsprofil in Zone III, d.h. rechts vom Feedzulauf, ein. Durch das Umschalten um eine Säule nach rechts, werden die Konzentrationsfronten in der ersten Trennsäule von Zone III schließlich in Trennzone II repositioniert.

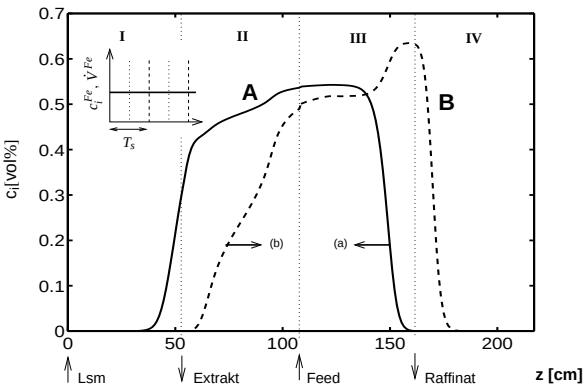


Abbildung 4.1: Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand und zur Mitte eines Schaltintervalls für die konventionelle Betriebsweise mit konstanten Zulaufparametern. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.6.

Aus dem Konzentrationsprofil des konventionell betriebenen SMB-Prozesses in Abb. 4.1 sind zwei Möglichkeiten zur Verbesserung der Trennung offensichtlich. Diese sind in der Abbildung durch Pfeile markiert.

(a) Durch eine gezielte Verschiebung der Konzentrationsfront von Komponente A in Trennzone III nach links wird eine Erhöhung der Raffinat-Reinheit erzielt.

(b) Alternativ hierzu kann die Extrakt-Reinheit durch Beeinflussung der Konzentrationsfront von Komponente B in Zone II verbessert werden.

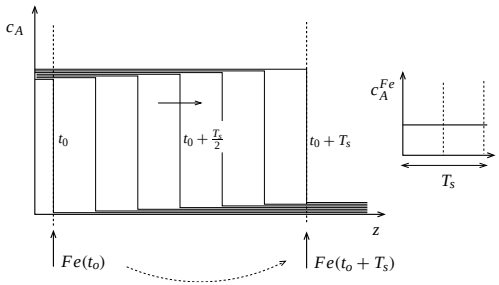
Für eine **Steigerung der Raffinat-Reinheit** muss die Geschwindigkeit der Konzentrationsfront von Komponente A in Zone III verringert werden. Für das in dieser Arbeit betrachtete Langmuir-Adsorptionsverhalten ist diese Konzentrationsfront eine Schockwelle, deren Geschwindigkeit sowohl von der Differenz zwischen maximaler und minimaler Konzentration der Welle als auch der Fluid-Strömungsgeschwindigkeit abhängt (Glg. 3.6). Allgemein zieht eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit durch Absenkung des Fluid-Stromes in Zone III eine Senkung der Produktivität der Trennung nach sich. Das Verschieben der Schockfront nach links sollte deshalb vorzugsweise durch eine Verringerung der Konzentrationsdifferenz innerhalb des Schocks, d.h. der Schockhöhe erfolgen. Dies kann durch Beeinflussung der Konzentration $c_{i,zu}^{III}$ am Zulauf zu Trennzone III erfolgen. Hierbei gilt folgende einfache Mischungsregel (Glg. 4.1), wobei c_i^{Fe} die Feedkonzentrationen und $c_{i,ab}^{II}$ die Ablaufkonzentrationen aus Zone II sind.

$$c_{i,zu}^{III} \cdot (\dot{V}^{II} + \dot{V}^{Fe}) = c_{i,ab}^{II} \cdot \dot{V}^{II} + c_i^{Fe} \cdot \dot{V}^{Fe} \tag{4.1}$$

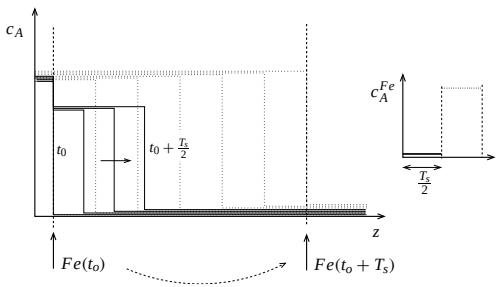
Für die in dieser Arbeit untersuchten Stofftrennungen waren die Feedkonzentrationen jeweils höher als die Ablaufkonzentration aus Zone II. Durch eine Verringerung des Feedstromes folgt entsprechend dieser Gleichung auch eine Absenkung der Konzentration $c_{i,zu}^{III}$. Nachdem die Frontposition von Komponente A in Zone III zu Beginn eines Schaltintervalls nahe der Feedzulauf-Stelle ist, kann somit entweder der Feedstrom oder die Feedkonzentration zu Beginn eines Taktes verringert werden. Die Vorderseite der Konzentrationsfront wird entsprechend der Mischungsregel Glg. (4.1) verdünnt. Im Gegenzug kann, um gleiche Durchsätze zu erreichen, die Feedkonzentration bzw. der Feedstrom zum Ende des Schaltintervalls wieder angehoben werden. Da sich die Front zu diesem Zeitpunkt bereits weit entfernt vom Feedzulauf befindet, kann diese Erhöhung die Raffinat-Reinheit nicht mehr entscheidend beeinflussen. Infolge des Umschaltens befindet sich die Front zu Beginn des folgenden Schaltintervalls wieder in der Nähe des Feedzulaufes und die Modulation kann wiederholt werden.

Die Auswirkung eines variablen Zulaufes auf die Frontausbreitung in Zone III ist in Abb. 4.2 qualitativ am Beispiel einer Konzentrationsmodulation illustriert. Es wird eine idealisierte Schockfront in Trennzone III betrachtet, die an der entsprechenden Zulaufstelle Fe mit Feedlösung vermischt wird. Die Ablaufkonzentration aus Zone II soll in dieser vereinfachten Betrachtung konstant sein.

(a)



(b1)



(b2)

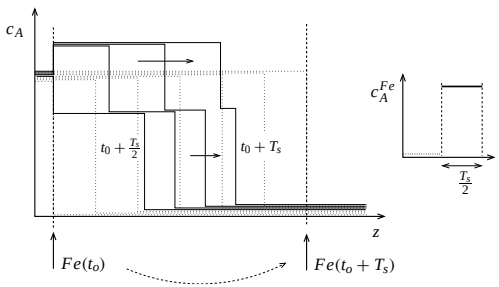


Abbildung 4.2: Ausbreitung einer idealen Schockfront in Zone III. (a) konventioneller Betrieb mit konstanter Feedkonzentration, (b1) Modulation der Feedkonzentration, erste Hälfte des Schaltintervalls: $c_i^{Fe} = 0$, (b2) Modulation der Feedkonzentration, zweite Hälfte des Schaltintervalls: c_i^{Fe} hoch. Fall (a) ist für den Bildern (b1) und (b2) gepunktet wiedergegeben.

Abb. 4.2a betrachtet die Wanderung dieser Schockfront für den konventionellen Fall, d.h. für konstante Feedkonzentration. Die Position der Feedzulaufstelle zu Beginn eines Taktes ist in der Abbildung durch $Fe(t_0)$ gekennzeichnet. Zum Ende des Schaltintervalls wird die Feedposition an die Stelle $Fe(t_0 + T_s)$ verschoben. Während dieser Schaltperiode wandert die Konzentrationsfront, die eine konstante Höhe besitzt, mit konstanter Geschwindigkeit von Position t_0 zu Position $t_0 + T_s$ durch Zone III. Dies ist durch gleiche Abstände zwischen den einzelnen Frontpositionen gekennzeichnet. Der Fluidvolumenstrom in Zone III ist so gewählt, dass die Konzentrationsfront zum Ende des Schaltintervalls genau das Säulenende erreicht.

In Abb. 4.2b wird eine Konzentrationsmodulation am Feedzulauf betrachtet. In der ersten Hälfte des Schaltintervalls (b1) soll reines Lösungsmittel an der Stelle $Fe(t_0)$ zugeführt werden. Infolge dessen wird die Konzentration am Eingang zu Trennzone III verringert. Da das Verhältnis der Konzentrationsdifferenzen $\frac{[g]}{[c]}$ beim vorliegenden Langmuir-Adsorptionsgleichgewicht mit niedrigeren Konzentrationen zunimmt (Abb. 4.3) folgt aus Glg. (3.6) eine Absenkung der Frontgeschwindigkeit (in Richtung des Fluidstromes) im Vergleich zum konventionellen Fall. Dies wird in Abb. 4.2b1 durch kürzere Abstände zwischen den einzelnen Frontpositionen verdeutlicht.

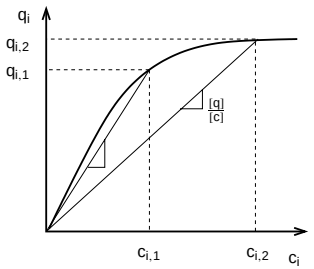


Abbildung 4.3: Langmuir-Adsorptionsisotherme

In der zweiten Hälfte des Schaltintervalls (Abb. 4.2b2) wird eine Feedlösung höherer Konzentration zugeführt. Die Fronthöhe am Zulauf zu Trennzone III wird deshalb im Vergleich zum konventionellen Betrieb gesteigert. Damit bewegen sich jetzt zwei verschiedene Wellenfronten durch den Apparat. Die untere Konzentrationswelle bewegt sich mit der gleichen geringen Geschwindigkeit wie im ersten Teil des Schaltintervalles fort und kann das Säulenende nicht erreichen. Die obere Front wandert dagegen mit einer höheren Geschwindigkeit als im konventionellen Fall, kann aber in der kurzen verblei-

benden Zeitspanne bis zum nächsten Umschaltvorgang ebenfalls nicht bis zum Ausgang der Säule gelangen. Durch das Neupositionieren der Feedzulaufstelle werden beide Wellen wieder nach links verschoben. Die betrachtete Feedmodulation führt somit zu einer Verlagerung von Masse an aufzutrennenden Komponenten nach links. In einem periodischen Betrieb wird dieser Effekt in den nachfolgenden Schaltintervallen verstärkt und es kommt zu einer deutlichen Erhöhung der Raffinat-Reinheit.

Um die **Extrakt-Reinheit zu steigern**, können analoge Überlegungen zur Wanderung von Fronten in Trennzone II angestellt werden. Zur Verlagerung von Komponentenmasse nach rechts muss entweder der Feedstrom oder die Feedkonzentration zum Ende des Schaltintervalls verringert werden. Um einen gleichbleibenden Durchsatz zu erzielen, kann eine entsprechende Erhöhung zu Beginn des Taktes erfolgen. Hierbei muss auf einen Unterschied zur vorher betrachteten Vorgehensweise zur Steigerung der Raffinat-Reinheit hingewiesen werden: die Konzentrationsfronten in Zone II sind im Falle von Langmuir-Isothermen expansive Wellen. Jeder Punkt auf diesen Wellen wandert entsprechend seiner Konzentration mit einer spezifischen Geschwindigkeit – kleine Konzentrationen langsamer als große. Durch eine Konzentrationsveränderung im rechten Bereich der expansiven Welle kann im Gegensatz zu Schockwellen nicht die Geschwindigkeit aller Punkte auf der Wellenfront beeinflusst werden. Die kleinen Konzentrationen in der Nähe des Extrakt-Ausgangs wandern deshalb mit unveränderter Geschwindigkeit. Durch die Modulation werden jedoch die Konzentrationen im weiteren Verlauf der Wellenfront verringert. Dies kann zu einer Steigerung der Extrakt-Reinheit führen, da sich im Verlaufe eines Schalttaktes ein größerer Abschnitt der Front über den Extrakt-Abzug hinweg bewegt.

Diese theoretischen Überlegungen werden in den Fallstudien der nachfolgenden Abschnitte illustriert. Zunächst für die Modulation des Feedstromes und anschließend für die Modulation der Feedkonzentration werden beide Optionen, Erhöhung zu Beginn und Erhöhung zum Ende des Schaltintervalls, qualitativ untersucht. In einem ersten Schritt sollen die Modulationen an einem Prozess angewandt werden, der mit identischen Betriebsbedingungen und damit gleichen Produktivitäten wie ein konventioneller Referenzprozess betrieben wird. Die Modulationen führen hier zu einer Veränderung der Produktreinheiten. In einem zweiten Schritt wird ein Prozess mit gleichen Produktreinheiten betrachtet. In diesem Fall führt eine Modulation der Feedparameter auf verbesserte Betriebsbedingungen, d.h. höhere Produktivität und geringeren Lösungsmittelverbrauch. Ein Vergleich mit den Leistungsparametern des konventionellen Prozesses zeigt das Potential der neuen Betriebsweisen. Beide Methoden werden experimentell erprobt.

4.3 *PowerFeed*-Betriebsweise

4.3.1 Simulationsstudien

Konventioneller Referenzprozess

Die folgenden Untersuchungen zur zyklischen Modulation von Parametern sollen auf der Grundlage eines Vergleiches mit einer konventionell betriebenen Trennung durchgeführt werden. Für die theoretischen Untersuchungen wurde dazu die Trennung des Stoffsystems 1, d.h. die Trennung von Cyclopentanon und Cycloheptanon auf einer Silica-Gel Normalphase mit n-Hexan/Ethylacetat (vgl. Abschnitt 2.2) gewählt.

Die Auslegung erfolgte durch Anwendung des modellbasierten Regelverfahrens (Kapitel 3.3) und unter Beachtung der in Abschnitt 2.4.2 angegebenen Beschränkungen. Der Fluidvolumenstrom in Zone I liegt entsprechend des maximalen Druckverlustes bei etwa $60\ ml/min$, wobei die Anlage für eine Sollreinheit von $95\ \%$ an beiden Produktabzügen ausgelegt wurde. Hieraus resultiert das in Abb. 4.1 dargestellte Konzentrationsprofil bei den in Tab. A.6 angegebenen Betriebsparametern. Aus der Beschränkung für den minimal realisierbaren Fluidvolumenstrom von $8\ ml/min$ ergab sich insbesondere eine maximale Feedkonzentration von $0,55\ vol\%$ für jede aufzutrennende Komponente. Bei Einhaltung der Produktspezifikationen ist eine Trennung mit höheren Feedkonzentrationen nur noch mit einem Feedstrom möglich, der kleiner als $8\ ml/min$ ist.

Modulation des Feedstromes

Zum leichteren Verständnis soll hier zunächst der einfachste Fall untersucht werden – die Unterteilung des Schaltintervalles in zwei gleiche Teile.

In einem ersten Simulationsexperiment wird in der ersten Hälfte der Schalttakte ein hoher Feedstrom realisiert. Dieser Strom ist doppelt so hoch wie im konventionellen Fall (Abb. 4.1). Um äquivalente Durchsätze zu erzielen, ist der Feedstrom in der zweiten Hälfte des Schaltintervalls null. Hierbei sei angemerkt, dass dies nicht die Bedingung für die Einhaltung der minimalen Volumenströme (vgl. Abschnitt 2.4.2) verletzt, da Volumenströme von null sehr einfach realisiert werden können. Um die Materialbilanzen zu erfüllen, wird der Lösungsmittelfluss entsprechend der Variation des Feedstromes verändert, d.h. Schwankungen des Feedstromes werden durch den Lösungsmittelstrom

ausgeglichen. Dem gegenüber sind die Produktströme am Extrakt- und Raffinat-Ausgang konstant. Damit sind die internen Fluidströme in den Zonen I und II unveränderlich, die Ströme in den Zonen III und IV dagegen variabel. Die Mittelwerte aller Ströme sind in dieser ersten Simulationsstudie mit den Strömen im konventionellen Betrieb identisch, beide Betriebsweisen erreichen somit den gleichen Durchsatz. Das resultierende Konzentrationsprofil in der Mitte eines Schaltintervalles ist in Abb. 4.4 mit durchgezogenen Linien dargestellt. Zum Vergleich ist das entsprechende Konzentrationsprofil für die konventionelle Betriebsweise gestrichelt eingezeichnet.

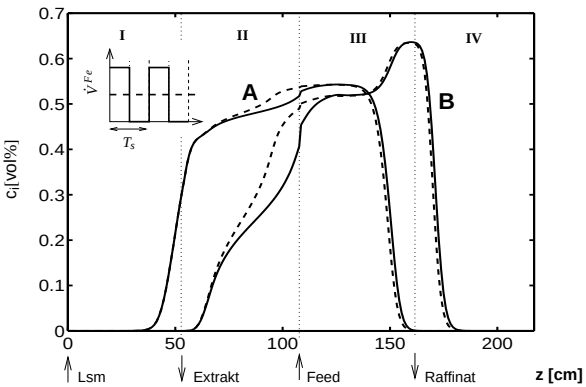


Abbildung 4.4: Vergleich der Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand und zur Mitte eines Schaltintervalls für die PowerFeed- (durchgezogen) und die konventionelle Betriebsweise (gestrichelt). Hoher Feedstrom in der ersten Hälfte des Schaltintervalls. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.6.

Bei der Betrachtung des Konzentrationsprofiles in Abb. 4.4 wird deutlich, dass sich die Form der expansiven Front von Komponente B in Zone II verändert hat. Da während des gesamten Taktes eine größere Bandbreite der Konzentrationsfront über den Extrakt-Ausgang streicht, bewirkt die Formänderung eine leichte Erhöhung der Extrakt-Reinheit von $95,0\ \%$ auf $95,4\ \%$. Im Gegensatz hierzu werden die Schockfronten der Komponenten rechts vom Feedzulauf kaum beeinflusst, wodurch die Raffinat-Reinheit nahezu unverändert bleibt. In Zone III befinden sich Konzentrationsplateaus in Höhe der Feedkonzentrationen, die sich zu Beginn des Schaltintervalles an der Feedzulaufstelle befinden. Entsprechend der Mischungsregel in Glg. (4.1) kann eine Veränderung des Feedstromes

damit keine Veränderung der Schockhöhe bewirken, die Geschwindigkeit der Schockfronten in Zone III wird somit nicht beeinflusst.

Ein gegenteiliges Szenario wird in Abb. 4.5 betrachtet. Der Feedstrom wird nun während der ersten Hälfte des Schaltintervalls gestoppt, in der zweiten Hälfte wird der doppelte Volumenstrom im Vergleich zum konventionellen Fall zugeführt. Wie in Abb. 4.4, werden die Fronten in Zone III kaum beeinflusst, die Raffinat-Reinheit bleibt nahezu konstant. Da sich höhere Konzentrationen innerhalb der expansiven Wellen in Zone II auch mit höheren Geschwindigkeiten nach rechts bewegen, beeinflussen diese die geringen Konzentrationen am linken Rand der Welle nicht. Die Extrakt-Reinheit bleibt konstant. Für den betrachteten Prozess kann somit keine Verbesserung der Trennleistung erreicht werden. In den folgenden Untersuchungen zur Optimierung des PowerFeed-Prozesses soll deshalb ausschließlich die Erhöhung des Feedstromes zu Beginn des Taktes betrachtet werden.

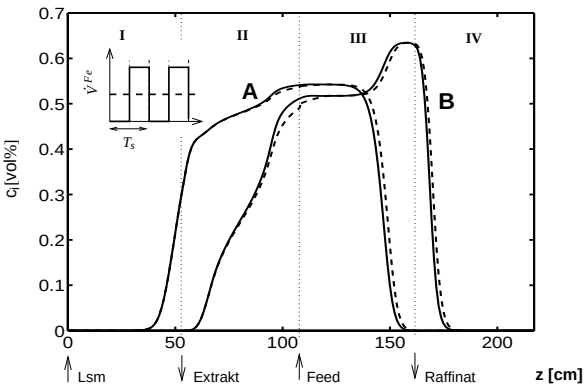


Abbildung 4.5: Vergleich der Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand und zur Mitte eines Schaltintervalls für die PowerFeed- (durchgezogen) und die konventionelle Betriebsweise (gestrichelt). Hoher Feedstrom in der zweiten Hälfte des Schaltintervalls. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.6.

Bisher wurde durch die Modulation des Feedstromes eine Verbesserung der Extrakt-Reinheit erreicht. Der Durchsatz an aufzutrennendem Stoffgemisch war jedoch identisch zum konventionellen Fall. Anstelle verbesserter Produktreinheiten bei im Mittel gleichen

Flussraten können bei gleichen Reinheiten auch die Betriebsbedingungen verbessert werden. Hierdurch sollten eine höhere Produktivität und gleichzeitig ein geringerer spezifischer Lösungsmittelverbrauch erreicht werden. Zur Optimierung der Betriebsbedingungen wurde analog Abschnitt 2.4.2 vorgegangen. Der Feedstrom in der ersten Hälfte des Schaltintervalls und die übrigen konstanten Flussraten wurden durch den modellbasierten Regler (vgl. Abschnitt 3.3) in solcher Weise eingestellt, dass die Produktreinheiten an beiden Auslässen exakt $95\ \%$ erreichten. Die Feedkonzentration wurde im Vergleich zum konventionellen Fall zunächst nicht verändert. Dies führt zu dem in Abbildung 4.6 dargestellten PowerFeed-Prozess mit optimierten Flussraten. Das Konzentrationsprofil unterscheidet sich hierbei kaum vom Profil in Abb. 4.4, entsprechend dessen konnte die Produktivität der Trennung gegenüber dem konventionellen Prozess nur minimal gesteigert werden (ca. 1% vgl. Tabelle 4.1). Weiterhin wird mit dem Lösungsmittelstrom in der ersten Hälfte des Taktes die Beschränkung über die minimale Flussrate verletzt, was die PowerFeed-Betriebsweise in diesem Fall als nicht praktikabel erscheinen lässt.

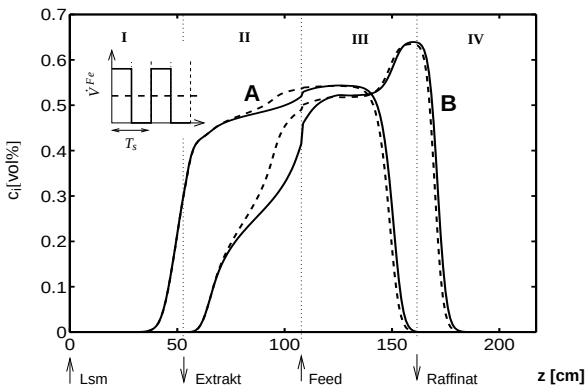


Abbildung 4.6: Vergleich der Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand und zur Mitte eines Schaltintervalls für die optimierte PowerFeed- (durchgezogen) und die konventionelle Betriebsweise (gestrichelt). Hoher Feedstrom in der ersten Hälfte des Schaltintervalls, gleiche Feedkonzentrationen gegenüber dem konventionellen Fall. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.6.

Bei genauerer Betrachtung bieten sich allerdings durchaus Ansätze zur weiteren Optimierung der Betriebsbedingungen. Da sich der Feedvolumenstrom nicht mehr an der Grenze

zum minimal realisierbaren Strom von $8\ ml/min$ befindet, können die Feedkonzentrationen erhöht werden. Dies führt entsprechend Bild 2.15 zu einer zusätzlichen Steigerung der Produktivität. Die Feedkonzentration kann in Abb. 4.7 gegenüber der konventionellen Betriebsweise von $0,55\ vol\%$ auf $0,7\ vol\%$ angehoben werden. Der Feedstrom in der ersten Hälfte des Schaltintervalles liegt bei $15,2\ ml/min$ (Raffinatstrom jetzt $8\ ml/min$) und damit geringer als in Abb. 4.4. Da die Feedkonzentration jedoch signifikant höher liegt, kann eine deutliche Produktivitätssteigerung um $20\ \%$ im Vergleich zum konventionellen Betrieb erzielt werden (vgl. Tabelle 4.1).

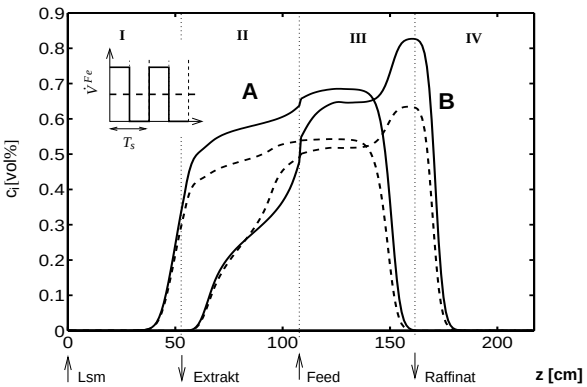


Abbildung 4.7: Vergleich der Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand und zur Mitte eines Schaltintervalls für die optimierte PowerFeed- (durchgezogen) und die konventionelle Betriebsweise (gestrichelt). Hoher Feedstrom in der ersten Hälfte des Schaltintervalls, Maximierung der Feedkonzentration. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.6.

Zur Realisierung der PowerFeed-Betriebsweise sind noch weitere Möglichkeiten denkbar, die im Folgenden untersucht werden sollen. Anstatt die Schwankungen des Feedstromes mit dem Lösungsmittelstrom auszugleichen, kann dies ebenfalls durch die Produktströme geschehen. In Abb. 4.8 ist das Konzentrationsprofil für einen optimierten Betriebspunkt gezeigt, bei dem die Feedvariationen einzig mit dem Extrakt-Strom ausgeglichen werden. Raffinat- und Lösungsmittel-Volumenstrom bleiben konstant. Durch dieses Vorgehen sind innerhalb der Anlage alle m-Werte mit Ausnahme des Stromverhältnisses m^{II} konstant. Bei der Optimierung wurden die Feedkonzentrationen maximiert und die Minimalstrom-Bedingung für alle Volumenströme innerhalb der Anlage beachtet.

Parameter	Konventionell Abb. 4.1	PowerFeed $\dot{V}^{Lsm} \neq const.$ Abb. 4.6	PowerFeed $\dot{V}^{Lsm} \neq const.$ Abb. 4.7	PowerFeed $\dot{V}^{Ex} \neq const.$ Abb. 4.8
c_A^{Ex} $[vol\%]$ c_B^{Ra}	$0,28$ $0,49$	$0,28\ (+0\%)$ $0,49\ (+0\%)$	$0,32\ (+14\%)$ $0,63\ (+29\%)$	$0,32\ (+14\%)$ $0,63\ (+29\%)$
PUR_A^{Ex} $[-]$ PUR_B^{Ra}	$95,0$	$95,0$	$95,0$	$95,0$
$PR_A^{Ex,Ra}$ $[\frac{ml}{min \cdot cm^3}]$ PR_B^{Ra}	$3,92 \cdot 10^{-4}$	$3,95 \cdot 10^{-4}\ (+1\%)$	$4,73 \cdot 10^{-4}\ (+20\%)$	$4,73 \cdot 10^{-4}\ (+20\%)$
EC_A^{Ex} $[\frac{ml}{ml}]$ EC_B^{Ra}	563	$560\ (-1\%)$	$465\ (-17\%)$	$464\ (-18\%)$

Tabelle 4.1: Vergleich der innerhalb eines Schaltintervalls integral gemittelten Leistungsparameter für verschiedene PowerFeed-Varianten. Die Werte in Klammern markieren Veränderungen im Vergleich zum konventionellen Referenzfall. Parameter: Produktkonzentrationen $\bar{c}_i^p$, Reinheit PUR_i^p, Produktivität PR_i^p und spezifischer Lösungsmittelverbrauch EC_i^p.

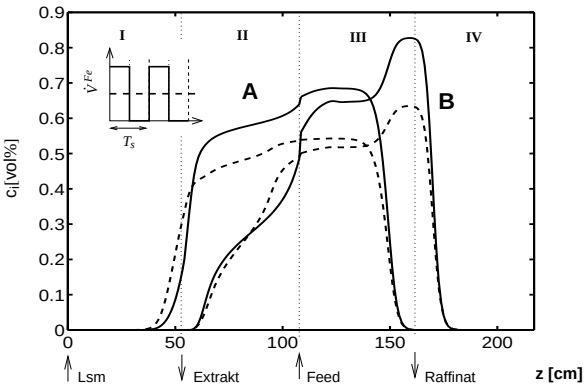


Abbildung 4.8: Vergleich der Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand und zur Mitte eines Schaltintervalls für optimierte PowerFeed- (durchgezogen) und konventionelle Betriebsweise (gestrichelt). Hoher Feedstrom zu Beginn des Schaltintervalls, konstanter Lösungsmittel- und Raffinat-Strom. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.6.

Die Konzentrationsprofile in den Abbildungen 4.7 und 4.8 unterscheiden sich wenig. Beide Varianten des PowerFeed-Prozesses erreichen bei gleichen Produktspezifikationen etwa gleiche Produktivität und gleichen Lösungsmittelverbrauch (vgl. Tabelle 4.1). Hierbei wird noch einmal deutlich, dass für die Leistungssteigerung der Trennung die Variation des Feedstromes maßgeblich ist.

Ein Betrieb des PowerFeed-Prozesses mit einer Variation aller Volumenströme wurde bereits in den früheren Publikationen von Kearney und Hieb [36] sowie Kloppenburg und Gilles [41] untersucht. Dies führt auf komplexere Optimierungsprobleme die den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Neuere Untersuchungen zur Optimierung aller Flussratenprofile unter Nutzung eines genetischen Optimierungsalgorithmus wurden beispielsweise in [89, 90] angestellt, wobei die Feedkonzentrationen der aufzutrennenden Komponenten dort keine Optimierungsvariable waren. Eine weitere interessante Fragestellung ergibt sich auch nach der günstigsten Form der Feedstromänderung während des Schaltintervalles. Ein möglichst schmaler Impuls zu Beginn des Taktes sollte, entsprechend den Betrachtungen im vorangegangenen Abschnitt, die Steigerung der Trennleistung noch unterstützen. Dieses wird bei der hier untersuchten Beispieltrennung durch die Beschränkungen über minimale und maximale Volumenströme in der Anlage be-

grenzt. Weiterhin wurden bisher nur stufenweise Änderungen in Betracht gezogen. Kontinuierliche Variationen könnten sich hingegen für den praktischen Betrieb der Anlage als wesentlich günstiger erweisen, hier fehlen noch jegliche Untersuchungsergebnisse bzw. praktische Erfahrungen. Eine globale Optimierung des Prozesses wäre in jedem Falle wünschenswert.

4.3.2 Experimentelle Erprobung

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Einstellung von korrekten Flussraten bei Stoffsystem 1 (vgl. Abschnitt 2.2), wurde zur experimentellen Erprobung der PowerFeed-Betriebsweise die Trennung des Stoffsystems 2, d.h. die Trennung von Cyclopentanon und Cyclohexanon mit Methanol/Wasser auf einer Umkehrphase, untersucht. In vorab durchgeführten Simulationen zeigte sich hierbei im Vergleich zu Stoffsystem 1 ein deutlich geringeres Potential zur Verbesserung der Trennleistung. Waren mit zweistufigen Flussratenprofilen bei Stoffsystem 1 Produktivitätssteigerungen von bis zu 20% erreichbar (Tab. 4.1), so konnten für System 2 praktisch keine Verbesserungen erzielt werden. Eine Unterteilung des Schaltintervalles in vier Abschnitte und die Zuführung der maximalen Feedmenge im ersten Viertel des Taktes, bewirkte jedoch immerhin eine Steigerung der Produktivität um 8%, wobei der Lösungsmittelverbrauch gleichzeitig um 7% gegenüber der konventionellen Auslegung sinkt. Infolge der bei der PowerFeed-Trennung möglichen höheren Feedkonzentrationen steigen die Produktkonzentrationen um etwa 8%. Alternativ zur Erhöhung der Produktivität war die Steigerung der Produktreinheit ebenfalls nur durch eine Viertelung der Schaltintervalle möglich. Beide Szenarien sollen im Folgenden experimentell untersucht werden, wobei die Experimente aufgrund der nur unzureichend genau bekannten Isothermen (Alterung des Adsorbens, vgl. Abschnitt 2.2) nur qualitative Aussagen zur Bestätigung von Trends liefern können.

In einem ersten Experiment (Abb. 4.9), wurde die SMB-Anlage im PowerFeed-Betrieb bis zum Erreichen des zyklisch stationären Zustandes angefahren. Hierbei wurde im ersten Viertel des Taktes eine hohe Feedmenge verarbeitet, während der Feedstrom in den letzten drei Vierteln null war. Der Ausgleich der relativ großen Schwankung des Feedstromes war durch eine alleinige Modulation des Lösungsmittelstromes nicht mehr möglich. Zusätzlich zur Veränderung des Lösungsmittelzulaufes wurde deshalb der Extraktstrom variiert. Nach einer Zeit von $240\ min$ wurde die Anlage in konventioneller Fahrweise betrieben. Die nunmehr konstanten Volumenströme entsprachen den Mittelwerten der modulierten Ströme im ersten Teil des Experiments. Beide Betriebsweisen erreichten somit

identischen Durchsatz.

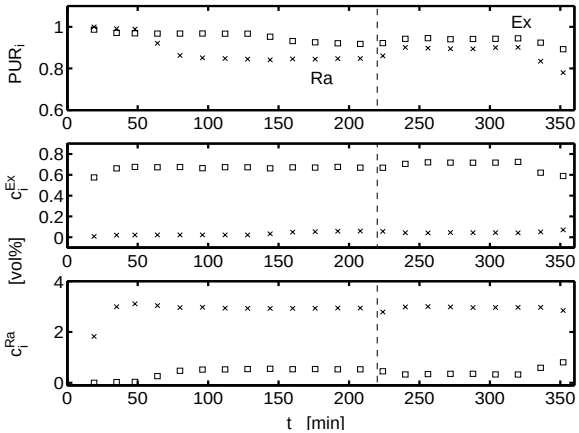


Abbildung 4.9: Experimentell erzielte Reinheiten und Produktkonzentrationen für PowerFeed (a, Anfahrphase) und konventionelle Betriebsweise (b). Stoffsystem 2, Betriebsparameter in Tab. A.2 und A.6. Wechsel von (a) nach (b) bei $240\ min$.

In der Anfahrphase des PowerFeed-Prozesses wird ein stationärer Zustand erreicht, der durch konstante Konzentrationen und Produktreinheiten gekennzeichnet ist. Die Reinheiten liegen nach der Umschaltung auf die konventionelle Betriebsweise zunächst etwas höher, fallen dann aber auf wesentlich geringere Werte zurück. Für die im Experiment erreichten Durchsätze ist also nur ein Betrieb in der PowerFeed-Fahrweise möglich. Damit wird die Möglichkeit der Steigerung der Produktreinheiten qualitativ bestätigt.

Ein zweiter Versuch betrachtet den entgegengesetzten Ansatz, d.h. die Steigerung der Produktivität bei konstanten Produktspezifikationen (Abb. 4.10). Das Anfahren der Anlage erfolgte hier zunächst mit konstanten Volumenströmen, nach $220\ min$ wurde auf variable Ströme umgestellt. Feed wurde nur im ersten Viertel des Taktes zugeführt, der Ausgleich der Feedmodulation erfolgte wie beim ersten Versuch über Extrakt und Lösungsmittelstrom. PowerFeed- und konventioneller Prozess wurden für gleiche Produktreinheiten von jeweils 99% ausgelegt, die in der Realität jedoch nicht erreicht werden.

Nachdem sich in der Anfahrphase ein stationärer Zustand einstellte, wurde durch den PowerFeed-Betrieb ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht. Die Reinheiten und Pro-

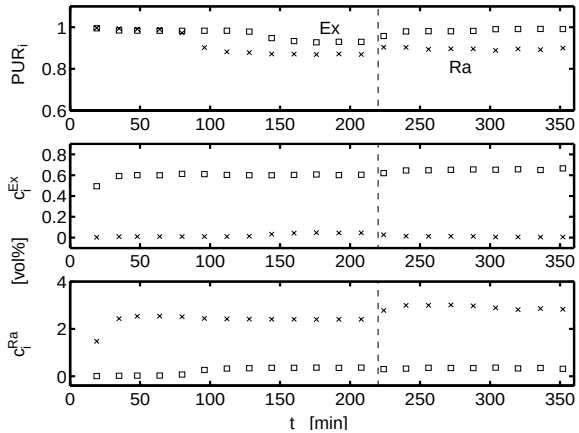


Abbildung 4.10: Experimentell erzielte Reinheiten und Produktkonzentrationen für konventionelle (a, Anfahrphase) und PowerFeed-Betriebsweise (b). Stoffsystem 2, Betriebsparameter in Tab. A.2 und A.6. Wechsel von (a) nach (b) bei $220\ min$.

duktkonzentrationen des PowerFeed-Prozesses sind bei 8% höherer Produktivität im Vergleich zum konventionellen Fall nicht gesunken, sondern eher noch gestiegen. Der spezifische Lösungsmittelverbrauch konnte für gleiche Produktspezifikationen um 7% gesenkt werden.

Die Anwendbarkeit der Betriebsweise konnte kürzlich auch in einer experimentellen Studie anderer Autoren nachgewiesen werden [91], in der der PowerFeed-Betrieb am Beispiel einer Enantiomerentrennung untersucht wurde.

4.4 *ModiCon*-Betriebsweise

Die Untersuchungen, die im vorhergehenden Abschnitt für die PowerFeed-Betriebsweise angestellt wurden, sollen jetzt analog für den ModiCon-Betrieb, d.h. einer Modulation der Feedkonzentrationen, durchgeführt werden. Wieder wird für die theoretischen Betrachtungen Stoffsystem 1, für die Experimente System 2 herangezogen.

4.4.1 Simulationsstudien

Zum besseren Verständnis wird zunächst wieder der einfachste Fall, d.h. eine Unterteilung des Schaltintervalles in zwei gleiche Teile, untersucht. Ausgehend vom stationären Zustand, den die Anlage im konventionellen Betrieb für eine Produktreinheit von 95% erreicht (vgl. Abb. 4.1), wird die Zulaufkonzentration während jedes Schaltintervalls in zwei Stufen variiert. Mit Ausnahme der Feedkonzentrationen bleiben die übrigen Betriebsparameter im Vergleich zur konventionellen Fahrweise unverändert.

Abb. 4.11 zeigt das stationäre Konzentrationsprofil für eine Modulation zwischen doppelten Feedkonzentrationen in der ersten Hälfte und null in der zweiten Hälfte der Schaltintervalle. Mit der ModiCon-Betriebsweise werden im Vergleich zur konventionellen Fahrweise in Abb. 4.1 in gleicher Zeit gleiche Mengen Feedgemisch verarbeitet.

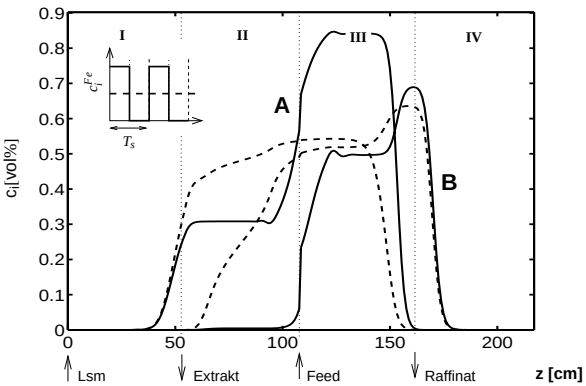


Abbildung 4.11: Vergleich der Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand und zur Mitte eines Schaltintervalls für die ModiCon- (durchgezogen) und die konventionelle Betriebsweise (gestrichelt). Hohe Feedkonzentrationen am Taktanfang. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.6.

Die Modulation führt zu einer Erhöhung der Extrakt-Reinheit von 95% auf $99,7\%$ aber einer deutlichen Senkung der Raffinat-Reinheit von 95% auf 78%. Da im hier betrachteten Beispiel beide Produkte in hoher Qualität produziert werden sollen, ist dies nicht erwünscht. Eine entgegengesetzte Modulation sollte entsprechend den Vorüberlegungen aus Abschnitt 4.2 insgesamt zu einer Verbesserung der Trennleistung führen. Dies wird in

Abb. 4.12 untersucht. Die Feedkonzentrationen werden hier zum Ende der Takte erhöht, während zu Beginn der Schaltintervalle reines Lösungsmittel zugeführt wird. Der Pfeil bezeichnet die deutliche Verschiebung der Konzentrationsfront von Komponente A in Trennzone III nach links. Diese Konzentrationsfront wird gebremst, während die Wanderungsgeschwindigkeiten der übrigen Fronten kaum beeinflusst werden. Die Raffinat-Reinheit steigt auf 100%, während die Extrakt-Spezifikation nahezu unverändert bleibt.

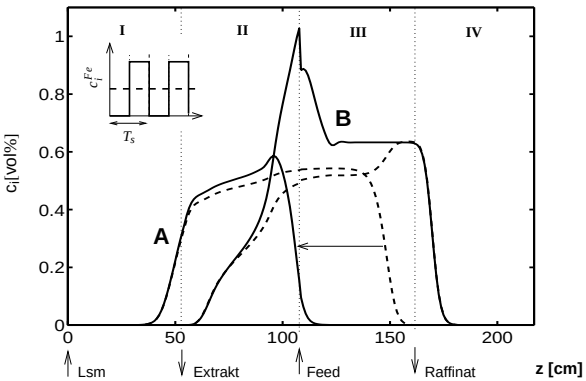


Abbildung 4.12: Vergleich der Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand und zur Mitte eines Schaltintervalls für die ModiCon- (durchgezogen) und die konventionelle Betriebsweise (gestrichelt). Hohe Feedkonzentrationen am Taktende. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.6.

Da die Erhöhung der Feedkonzentration zum Taktende offensichtlich eine deutliche Verbesserung der Trennleistung bewirkte, soll dies in weiterführenden Optimierungsuntersuchungen betrachtet werden. Dabei wurden die Volumenströme innerhalb der Anlage so eingestellt, dass die Produktreinheiten wie bei der konventionellen Auslegung exakt 95% betrugen. Da die Feedkonzentrationen ohnehin freie Parameter bei der Auslegung der ModiCon-Trennung sind, wurden diese zusätzlich maximiert, um eine größtmögliche Produktivität zu gewährleisten (vgl. Abb. 2.15). Abb. 4.13 zeigt die Konzentrationsprofile innerhalb der Anlage für den resultierenden Betriebspunkt. Die Produktivität der Trennung kann um 120% gesteigert werden. Der spezifische Lösungsmittelverbrauch sinkt gleichzeitig im Vergleich zur konventionellen Fahrweise um 51% (vgl. Tabelle 4.2).

Trotz dieser recht deutlichen Verbesserung der Trennleistung ist das Potential der

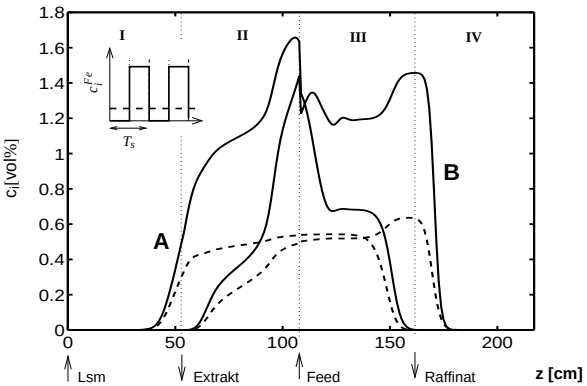


Abbildung 4.13: Vergleich der Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand und zur Mitte eines Schaltintervalls für die optimierte ModiCon- (durchgezogen) und die konventionelle Betriebsweise (gestrichelt). Maximierte Feedkonzentrationen am Taktende. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.6.

ModiCon-Betriebsweise möglicherweise noch nicht voll ausgeschöpft. Bisher wurde die Form der Konzentrationsmodulation fest vorgegeben. Im Folgenden soll deshalb der Einfluss der Breite der "Feedinjektion" zum Ende des Taktes untersucht werden. Die ModiCon-Trennung wurde hierzu in Abb. 4.14 für einen Konzentrationsimpuls im letzten Viertel des Taktes optimiert. Der Prozess erreicht ebenfalls Produktreinheiten von 95%, wobei die Höhe des Impulses maximiert wurde. Die Produktivität der Trennung kann nun in der Simulation um 165% gesteigert werden (vgl. Tabelle 4.2), während der spezifische Lösungsmittelverbrauch um 58% gegenüber dem konventionellen Fall absinkt. Damit wurde die Trennleistung weiter erhöht. Dies legt die Vermutung nahe, dass ein möglichst schmaler und hoher Impuls zum Ende des Taktes eine maximale Verbesserung bewirkt. Die Konzentrationsmodulation kann aufgrund disperser Effekte jedoch nicht beliebig schmal gestaltet werden. Eine diesbezügliche Untersuchung mit Blick auf die praktische Realisierbarkeit ist von Fall zu Fall erforderlich (vgl. Abschnitt 4.4.2).

Darüberhinaus ist die Feedkonzentration in vielen Fällen durch die Löslichkeit der Feedkomponenten im Lösungsmittel nach oben begrenzt. Um ein solches Szenario zu betrachten, wurde in Abb. 4.15 deshalb willkürlich eine maximale Feedkonzentration von $1\ vol\%$ festgelegt, die im zweiten Teil des Schaltintervalls verarbeitet werden soll. Der Zeitpunkt

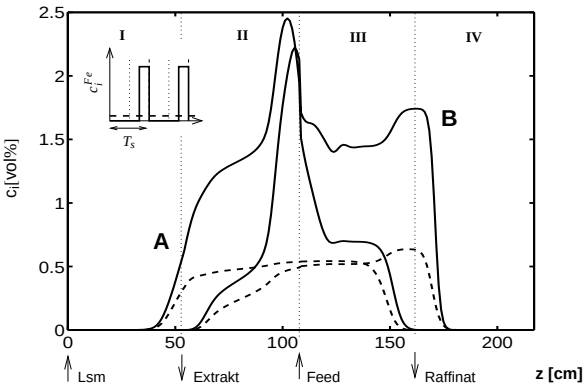


Abbildung 4.14: Vergleich der Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand und zur Mitte eines Schaltintervalls für die optimierte ModiCon- (durchgezogen) und die konventionelle Betriebsweise (gestrichelt). Maximierte Feedkonzentrationen im letzten Viertel des Schaltintervalls. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.6.

des Umschaltens zwischen reinem Lösungsmittel und der $1\ vol\%$igen Feedlösung wurde optimiert. Auch durch diese wesentlich weniger starke Modulation der Feedkonzentrationen wurde eine deutliche Steigerung der Produktivität um 51% erreicht (vgl. Tabelle 4.2). Gleichzeitig verringert sich der spezifische Lösungsmittelverbrauch um 32% gegenüber der konventionellen Trennung. Der vergleichsweise schmale Lösungsmittelimpuls zu Beginn der Schaltintervalle könnte bei der praktischen Implementierung dieses Betriebspunktes Probleme bereiten. Gegebenenfalls könnte eine feste Unterteilung der Schaltintervalle in zwei gleiche Hälften günstiger sein. In diesem Fall kann in der ersten Hälfte der Takte anstelle reinem Lösungsmittel auch eine Feedlösung geringerer Konzentration zugeführt werden. Auf eine Simulation dieses Szenarios soll an dieser Stelle verzichtet werden.

4.4.2 Experimentelle Erprobung

Wegen der besseren Reproduzierbarkeit der Versuche (vgl. Abschnitt 2.2) wurde die zyklische Modulation der Zulaufkonzentration im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit an Stoffsystem 2 experimentell erprobt. Ein erster experimenteller Nachweis zur Machbar-

Parameter	Konventionell Abb. 4.1	ModiCon Takt halbiert Abb. 4.13	ModiCon Takt geviertelt Abb. 4.14	ModiCon Breite des Konzentrations- pulses optimiert Abb. 4.15
c_A^{Ex} $[vol\%]$ c_B^{Ra}	$0,28$ $0,49$	$0,53\ (+89\%)$ $1,15\ (+135\%)$	$0,61\ (+118\%)$ $1,39\ (+184\%)$	$0,39\ (+39\%)$ $0,78\ (+59\%)$
PUR_A^{Ex} [-] PUR_B^{Ra}	$95,0$	$95,0$	$95,0$	$95,0$
$PR_A^{Ex,Ra}$ $[\frac{ml}{min \cdot cm^3}]$ PR_B^{Ra}	$3,92 \cdot 10^{-4}$	$8,65 \cdot 10^{-4}\ (+120\%)$	$1,04 \cdot 10^{-3}\ (+165\%)$	$5,91 \cdot 10^{-4}\ (+51\%)$
EC_A^{Ex} $[\frac{ml}{ml}]$ EC_B^{Ra}	563	$275\ (-51\%)$	$235\ (-58\%)$	$382\ (-32\%)$

Tabelle 4.2: Vergleich der innerhalb eines Schaltintervalls integral gemittelten Leistungsparameter für verschiedene ModiCon-Varianten. Die Werte in Klammern markieren Veränderungen im Vergleich zum konventionellen Referenzfall. Parameter: Produktkonzentrationen $\bar{c}_i^p$, Reinheit PUR_i^p, Produktivität PR_i^p und spezifischer Lösungsmittelverbrauch EC_i^p.

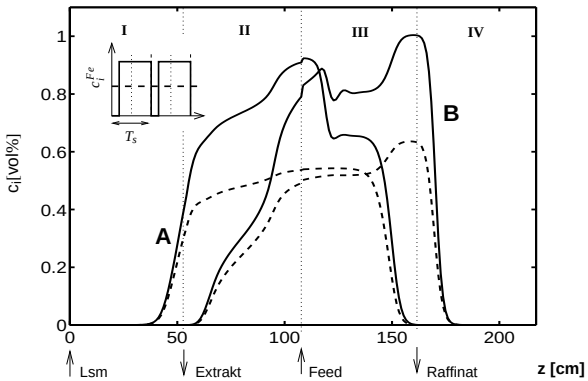


Abbildung 4.15: Vergleich der Konzentrationsprofile innerhalb der SMB-Anlage im zyklisch stationären Zustand und zur Mitte eines Schaltintervalls für die optimierte ModiCon- (durchgezogen) und die konventionelle Betriebsweise (gestrichelt). Die Feedkonzentrationen im zweiten Teil der Schaltintervalle liegen mit $1\ vol\%$ fest. Dauer des Zulaufs von reinem Lösungsmittel zu Beginn des Taktes $0,5\ min$. Simulation für Stoffsystem 1, Betriebsparameter in Tab. A.1 und A.6.

keit der ModiCon-Betriebsweise für Stoffsystem 1 findet sich an anderer Stelle [68]. Für die Experimente wurde die Feedpumpe der SMB-Anlage (vgl. Abschnitt 2.2) mit einer handelsüblichen Niederdruck-Gradientenmischeinrichtung (Knauer, Berlin) ausgerüstet.

Wie bei der PowerFeed-Betriebsweise, zeigte sich in vorangegangenen Simulationen bei Stoffsystem 2 ein geringeres Potential zur Verbesserung der Trennleistung als bei System 1 (vgl. Tab. 4.2). In den Berechnungen zu Stoffsystem 2 konnten für zweistufige Konzentrationsmodulationen Produktivitätssteigerungen von bis zu 16% bei gleichzeitiger Senkung des spezifischen Lösungsmittelverbrauchs um 13% erzielt werden. Gegenüber der konventionellen Betriebsweise waren außerdem um 10 bis 20% höhere Produktkonzentrationen möglich. Aufgrund der durch Alterungsprozesse des Adsorbens hervorgerufenen Abweichungen der tatsächlichen Isothermenparameter von den in der Simulation genutzten Parametern, liefern die folgenden Experimente nur eine qualitative Bestätigung der vorangegangenen theoretischen Überlegungen. Eine umfassende experimentelle Untersuchung mit genauer Erfassung des sich verändernden Adsorptionsgleichgewichtes sprengt den Rahmen der hier vorliegenden Arbeit. Die nachfolgenden Ausführungen betrachten dennoch wichtige praktische Aspekte, die bei der Umsetzung

des ModiCon-Verfahrens an realen SMB-Anlagen berücksichtigt werden müssen.

In den bisher durchgeführten Simulationen wurden die Konzentrationsänderungen immer als Stufenprofil angenommen. Dies ist jedoch für die reale Trennung eine unzulässige Vereinfachung. Infolge dispersiver Effekte werden scharfe Konzentrationsfronten in einem erheblichen Maße verbreitert. Um dies quantitativ beschreiben zu können, wurde das UV-Signal einer zweistufigen Konzentrationsmodulation zwischen 0 und $6\ vol\%$ am Zulauf der ersten Trennsäule aufgezeichnet. Abb. 4.16 zeigt das in Konzentrationen umgerechnete Signal in durchgezogenen Linien. Die Dauer der Konzentrationspulse beträgt dabei $1\ min$, was einem ModiCon-Betrieb bei einer Taktzeit von $2\ min$ entspricht. Es zeigt sich ein wellenförmiges Profil, dass sich von einem Stufengradienten stark unterscheidet.

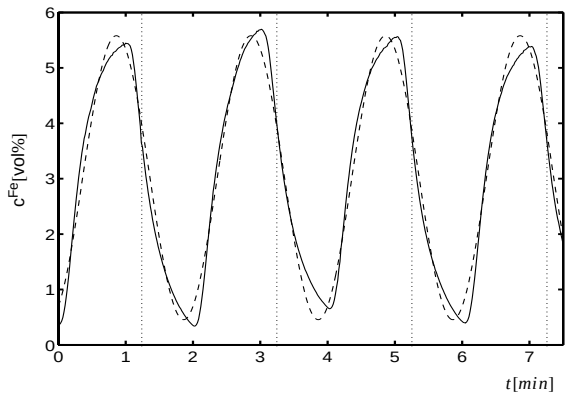


Abbildung 4.16: Zulaufkonzentrationsprofil an der ersten Trennsäule bei einer stufenweisen Modulation der Feedkonzentration zwischen 0 und $6\ vol\%$ nach jeweils $1\ min$ (entspricht einer Taktzeit von $2\ min$). Weitere Betriebsparameter in Tab. A.6.

Das Konzentrationsprofil kann in erster Näherung mit einer Sinusschwingung (gestrichelte Linien in Abb. 4.16) beschrieben werden:

$$c_i^{Fe} = \bar{c}_i^{Fe} \cdot (r_1 \sin\left(\frac{2\pi}{T_s}(t + r_2)\right) + r_3). \tag{4.2}$$

Hierbei bezeichnet $\bar{c}_i^{Fe}$ die mittlere Feedkonzentration der Komponente i. Die Parameter r_1 bis r_3 konnten für den dargestellten Fall mit Hilfe einer least-square-Anpassung zu

$r1 = 0,854$, $r2 = 1,639$ und $r3 = 1,006$ bestimmt werden. Der Parameter r_2 bezeichnet hierbei die horizontale Positionierung der Konzentrationsmodulation. Durch geeignete Bestimmung dieses Parameters kann die zeitliche Anpassung der Modulation an die Schaltvorgänge der SMB-Anlage vorgenommen werden. Durch einfache heuristische Überlegungen ist dies im Gegensatz zu einem echten Stufenprofil nicht mehr möglich. In Abbildung 4.17 wurde deshalb der Einfluss des Parameters r_2 auf die Produktreinheiten am Extrakt und Raffinat auf numerischem Wege untersucht. Hierzu wurde das Modell der Anlage durch ein zusätzliches Modul zur Erzeugung einer Konzentrationsmodulation nach Glg. (4.2) erweitert. Ausgehend von einem konventionellen stationären Zustand mit 95% Produktreinheit wurden in der ModiCon-Fahrweise unter Variation des Parameters r_2 neue Reinheiten erreicht.

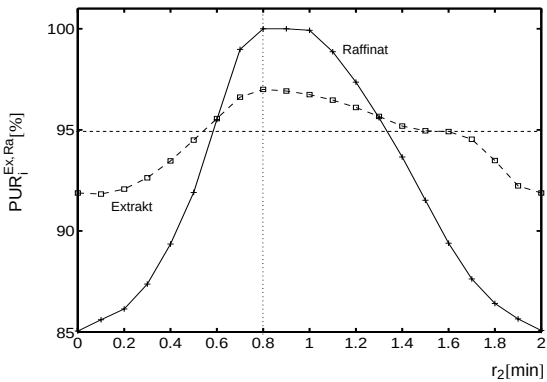


Abbildung 4.17: Einfluss des Parameters r_2 auf die Produktreinheiten bei der ModiCon-Betriebsweise. Gestrichelte Linie: konventionelle Fahrweise. Simulation für Stoffsystem 2, Betriebsparameter in Tab. A.2 und A.6.

Es ergibt sich ein optimales r_2 von $0,8$, für das die Produktreinheiten deutlich höher als im konventionellen Fall (95%) liegen. In Abb. 4.16 sind die zugehörigen Schaltzeitpunkte durch gepunktete Linien gekennzeichnet. Im praktischen Betrieb sind Totvolumina zwischen Feedbehälter und Zulauf zur ersten Trennsäule als Totzeit in solcher Weise zu berücksichtigen, dass die Konzentrationsmodulation exakt auf das Schaltintervall abgestimmt ist. An der bestehenden Technikums-Anlage unterteilt sich das Totvolumen hierbei in einen Anteil von der Feedpumpe bis zum Erreichen des umlaufenden Fluids (dieses wird nur vom Feed durchströmt) und einen Anteil innerhalb des Kreislaufstromes

bis zum Erreichen der ersten Säule (Volumenstrom in Zone III). In vorab durchgeführten Messungen konnten diese mit $9\ ml$ (Feed) bzw. $1,5\ ml$ (Kreislauf) spezifiziert werden.

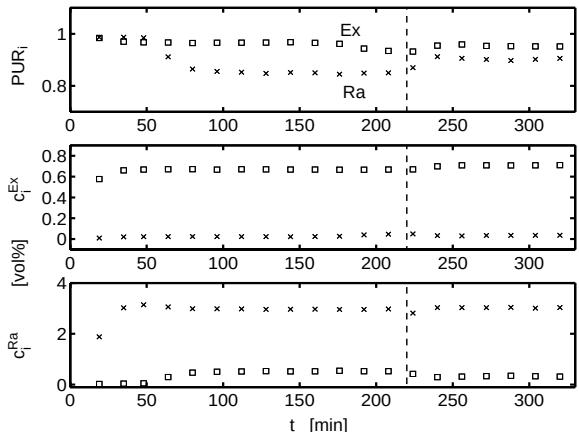


Abbildung 4.18: Experimentell erzielte Reinheiten und Produktkonzentrationen für konventionelle (a, Anfahrphase) und ModiCon-Betriebsweise (b). Stoffsystem 2, Betriebsparameter in Tab. A.2 und A.6. Wechsel von (a) nach (b) bei $220\ min$.

Nach Abschluss dieser Voruntersuchungen sind Auslegung und Betrieb der Anlage mit dem ModiCon-Verfahren möglich. In einem ersten Experiment (Abb. 4.18) wurde die Anlage nun isokratisch angefahren, wobei die konstanten Betriebsparameter für Produktreinheiten von 95% ausgelegt wurden. Nachdem ein stationärer Zustand erreicht war, erfolgte bei gleichen Volumenströmen ein Wechsel zur ModiCon-Betriebsweise. Hierbei wurden in der ersten Hälfte der Schaltintervalle jeweils doppelte Feedkonzentrationen und in der zweiten Hälfte reines Lösungsmittel zugeführt. Die Umschaltung zwischen den Vorlagebehältern mit den verschiedenen Feedkonzentrationen wurde mit der Gradientenmischeinrichtung der Feedpumpe realisiert. Die experimentellen Daten bestätigen qualitativ die theoretischen Überlegungen aus dem vorhergehenden Abschnitt. Obwohl bei beiden Betriebsweisen in gleicher Zeit die gleichen Mengen an Feedkomponenten verarbeitet werden, zeigt sich nach dem Wechsel zur ModiCon-Fahrweise eine signifikante Steigerung der Extrakt- und Raffinatreinheit um ca. 6%.

In einem zweiten Experiment (Abb. 4.19) wurde die Fragestellung untersucht, ob durch eine geringere Modulation zwischen $\frac{1}{2}c^{Fe}_{i,konv}$ und $\frac{3}{2}c^{Fe}_{i,konv}$ ebenfalls eine signifikante Stei-

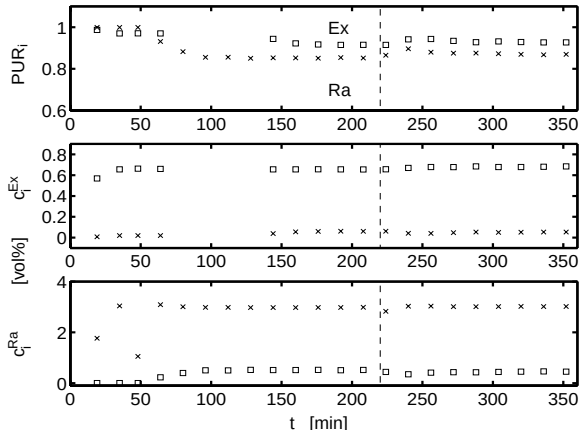


Abbildung 4.19: Experimentell erzielte Reinheiten und Produktkonzentrationen für konventionelle (a, Anfahrphase) und ModiCon-Betriebsweise (b). Stoffsystem 2, Betriebsparameter in Tab. A.2 und A.6. Wechsel von (a) nach (b) bei $220\ min$. In der Anfahrphase mussten vier Extrakt-Proben wegen Messfehlern verworfen werden.

gerung der Produktreinheiten erzielt werden kann. Die Anlage wurde – mit Ausnahme der Feedkonzentrationen – mit den selben Parametern wie im vorangegangenen Experiment betrieben. Auch hier zeigt sich nach dem Wechsel zur ModiCon-Betriebsweise eine Steigerung der Produktreinheiten, die im Vergleich zur vorherigen Modulation weniger stark ist (ca. 3%).

In Abb. 4.20 ist ein umgekehrter Fall dargestellt, bei dem die Anlage im ModiCon-Betrieb angefahren wurde. Wie bisher erfolgte die Modulation in zwei Schritten (Halbierung des Taktes) mit reinem Lösungsmittel und einer hohen Feedkonzentration. Nach Erreichen des stationären Zustandes wurde – im konventionellen Betrieb – bei gleichen Volumenströmen eine konstante Feedkonzentration zugeführt, die der mittleren Konzentration bei der ModiCon-Betriebsweise entsprach. Obwohl beide Fahrweisen abermals in gleicher Zeit gleiche Mengen an Feedgemisch verarbeiteten, sank die Reinheit im isokratischen Fall deutlich um etwa 5%.

Schließlich belegt ein weiterer Versuch die Möglichkeit der Produktivitätssteigerung bei gleichbleibenden Produktreinheiten. Die Betriebsbedingungen wurden hierzu sowohl für den isokratischen, als auch für den ModiCon-Betrieb optimiert. Abermals ist von ei-

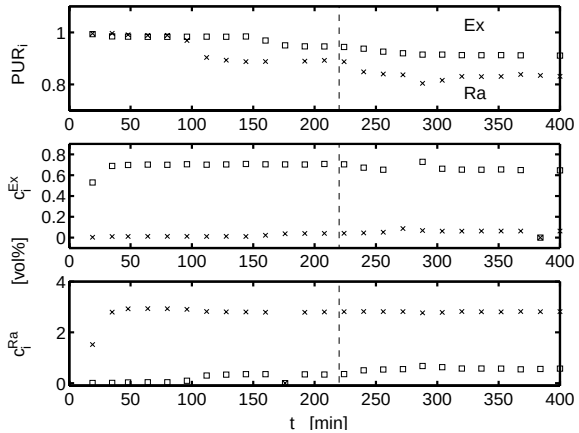


Abbildung 4.20: Experimentell erzielte Reinheiten und Produktkonzentrationen für ModiCon (a, Anfahrphase) und konventionelle Betriebsweise (b). Stoffsystem 2, Betriebsparameter in Tab. A.2 und A.6. Wechsel von (a) nach (b) bei $220\ min$.

ner zweistufigen Konzentrationsmodulation zwischen reinem Lösungsmittel und einer hohen Konzentration ausgegangen worden. In der Simulation erreicht die Trennung im ModiCon-Betrieb eine Produktivitätssteigerung um 16% bei gleichzeitiger Senkung des spezifischen Lösungsmittelverbrauches um 13%. Die Produktkonzentrationen nehmen gleichzeitig um 10 bis 20% zu. Obwohl die Produktreinheiten in der Realität wegen der Abweichungen der Modellparameter nicht mit den Spezifikationen von 99% aus der Auslegung übereinstimmen, wird aus den experimentellen Daten klar ersichtlich, dass die Reinheiten trotz der deutlich höheren Produktivität bei der ModiCon-Betriebsweise im Vergleich zur konventionellen Fahrweise konstant bleiben.

4.5 Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten 4.3 und 4.4 wurde sowohl die Modulation des Feedstromes als auch die Modulation der Feedkonzentrationen untersucht. Das theoretisch nachgewiesene Potential der neuen Betriebsweisen zur Steigerung der Trennleistung konnte experimentell zumindest qualitativ bestätigt werden.

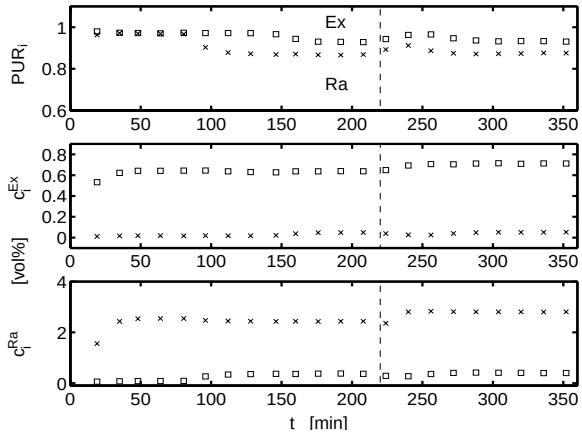


Abbildung 4.21: Experimentell erzielte Reinheiten und Produktkonzentrationen für ModiCon (a, Anfahrphase) und konventionelle Betriebsweise (b). Stoffsystem 2, Betriebsparameter in Tab. A.2 und A.6. Wechsel von (a) nach (b) bei $220\ min$.

Die Ergebnisse der Simulationsstudien sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 zusammengefasst und sollen hier zur Bewertung beider Betriebsweisen herangezogen werden. Im Vergleich zum konventionell betriebenen Prozess mit konstanten Parametern konnte für Stoffsystem 1 eine signifikante Steigerung der Produktivität um bis zu 20% (PowerFeed) bzw. 165% (ModiCon) erreicht werden. Gleichzeitig sank der spezifische Lösungsmittelverbrauch um bis zu 18% (PowerFeed) bzw. 58% (ModiCon). Außerdem konnten die Extrakt- und Raffinatkomponenten in höherer Konzentration produziert werden, was eine Aufarbeitung der Produkte in der Realität vereinfacht. Dabei fällt auf, dass für das hier gewählte Beispiel mit der ModiCon-Betriebsweise deutlich größere Verbesserungen als mit der PowerFeed-Betriebsweise erreichbar waren.

Allgemein kann mit einem Stoffmengen-Impuls zum Ende der Schalttakte aufzutrennendes Material nach links verlagert und damit die Raffinat-Reinheit gesteigert werden. Dagegen führt ein Impuls zu Beginn der Schalttakte zu einer Steigerung der Extrakt-Reinheit. Entsprechend den thermodynamischen Verhältnissen kann es dabei zu einer Verschlechterung der jeweils anderen Produktreinheit kommen. Das Auffinden der optimalen Konzentrations- oder Volumenstrommodulation muss in jedem Fall abhängig vom untersuchten Trennproblem erfolgen. Anhaltspunkte hierfür wurden im Rahmen dieser

Arbeit gegeben.

Generell ist ein möglichst schmaler und hoher Impuls an Feedstrom bzw. Feedkonzentration zu Beginn bzw. am Ende der Schalttakte vorteilhaft, was jedoch bei der praktischen Implementierung durch verschiedene Faktoren begrenzt wird. So verursachen Totvolumen innerhalb der Anlage bei der ModiCon-Betriebsweise ein Verschmieren der Konzentrationsfronten – eine allzu scharfe Modulation des Feedstromes ist wegen der Trägheit der Pumpen oder Kompressibilität der fluiden Phase ebenfalls nicht realisierbar. Von der Vielzahl der verschiedenen Möglichkeiten zur Modulation der Zulaufparameter konnte in den Simulationsstudien nur eine geringe Anzahl untersucht werden. Neben sprungförmigen Variationen der Parameter sind kontinuierliche Veränderungen der Praxis näher und bergen ebenfalls ein hohes Potential zur Verbesserung der Trennleistung. Dies wurde in Abb. 4.17 für die ModiCon-Betriebsweise anhand einer sinusförmigen Konzentrationsmodulation beispielhaft untersucht.

Die ModiCon-Betriebsweise stellt eine gezielte Ausnutzung des nichtlinearen thermodynamischen Gleichgewichtes dar und ist deshalb nicht auf die Anwendung für Systeme mit Langmuir-Isothermen (Glg. 2.12) beschränkt. Für jedes nichtlineare Gleichgewicht existiert somit eine Input-Konzentrationsfunktion, die die Trennung optimiert. Beim Finden dieser Funktion müssen praktische Aspekte wie Löslichkeit der Komponenten, Totvolumen und Dispersion berücksichtigt werden. Das ModiCon-Verfahren kann mit einfachen Mitteln an bestehenden Anlagen realisiert werden – hierfür stehen einfache Ventilschaltungen oder Gradientenmischeinrichtungen zur Verfügung. Eine gegenüber dem konventionellen Betrieb zusätzlich auftretende mechanische Belastung der Anlagenkomponenten besteht nicht. Dagegen entsteht bei der Messung von Isothermenparametern ein erhöhter Aufwand, da die Isotherme einen großen Konzentrationsbereich abdecken muss. Das Verfahren kann prinzipiell auf alle nichtlinearen Trennungen angewandt werden, die mit ihrer Feedkonzentration im konventionellen Fall nicht an der Löslichkeitsgrenze liegen. Eine Anwendung auf lineare Trennungen erscheint hingegen nicht sinnvoll, da hier die Feedkonzentration schon in konventioneller Fahrweise – unabhängig von der Produktreinheit – beliebig bis zur Löslichkeitsgrenze gesteigert werden kann.

Das PowerFeed-Konzept kann dagegen auch auf lineare Systeme oder Trennungen an der Löslichkeitsgrenze der Feedkomponenten angewandt werden. Wie in [82] gezeigt, können für lineare Trennungen beispielsweise beide Produktreinheiten durch einen Feedimpuls in der Mitte des Schaltintervalles gesteigert werden. Nachteil der PowerFeed-Betriebsweise ist die wechselnde Beanspruchung der Anlagenkomponenten, was unter Umständen zu einem höheren Verschleiß führen kann.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen lassen Raum für weitergehende Betrachtungen der neuen Betriebsweisen. Neben der Anwendung auf Systeme mit anderen Isothermenformen erscheint insbesondere die Kombination der Verfahren untereinander, mit dem VariCol-Prozess, oder einer Trennung mit Lösungsmittelgradienten vielversprechend für eine weitere Optimierung. Kontinuierliche Formen der Inputfunktionen sollten hierbei neben Stufenprofilen betrachtet werden. Eine globale Optimierung der Trennung kann mit numerischen Algorithmen erfolgen. Erste Untersuchungen hierzu sind beispielsweise in [90] mit Hilfe eines genetischen Optimierungsalgorithmus durchgeführt worden.

Neue Betriebsweisen und Regelung

Allgemein ist eine automatische Prozessführung von SMB-Trennungen sinnvoll (vgl. Kapitel 3). Um eine möglichst hohe Produktivität zu gewährleisten, ist eine Stabilisierung des Betriebspunktes im optimalen Zustand auch für die neuen Betriebsweisen mit veränderlichen Volumenströmen oder Konzentrationen wünschenswert. Da die in dieser Arbeit vorgestellten Regelungskonzepte insbesondere auch auf den Feedstrom als Stellgröße zurückgreifen, müssen die Regler für die Anwendung von PowerFeed oder ModiCon-Betriebsweise modifiziert werden.

Für die PowerFeed-Betriebsweise ist dies ohne weiteres möglich. Die in Kapitel 3 behandelten Regler liefern entsprechend den integral gemittelten Regelgrößen mittlere Volumenströme, die durch Einfügen eines Umrechnungsschrittes in modulierte Größen konvertiert werden können. Diese werden dann dem SMB-Prozess als Stellgrößen zugeführt. Die Form der Feedstrom-Modulation muss vorgegeben werden, hierbei sind verschiedene Ansätze wie stufenweise oder kontinuierliche Modulation des Feedstromes um den Mittelwert denkbar. Die Feedstrom-Modulation muss durch mindestens einen weiteren Volumenstrom ausgeglichen werden. Durch den Regeleingriff können wie im konventionellen Fall optimale Betriebsbedingungen eingestellt werden. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Publikationen [1] und [20] interessant, die in der Simulation eine PowerFeed-Betriebsweise mit einem modellprädiktiven Regler für SMB-Prozesse mit linearen Isothermen realisiert haben.

Prinzipiell können die Regelkonzepte auch bei der ModiCon-Betriebsweise angewandt werden. Die Stellausgänge der Regler (Volumenströme) können direkt auf den SMB-Prozess geführt werden. Die Feedkonzentrationen können unabhängig vom Regeleingriff gesteuert werden. Praktisch ergibt sich jedoch ein Problem aus dem Totvolumen zwischen

Vorlagebehältern und Eingang der ersten Trennsäule in der Anlage. Bei einer Veränderung des Feedstromes und der inneren Kreislaufströme verändert sich infolge eines Regeleingriffes auch die Totzeit bis zum Erreichen der Säulen in der Anlage. Da eine exakte zeitliche Abstimmung der Konzentrationsmodulation auf den Schalttakt erforderlich ist (vgl. Abb. 4.17), muss bei einem Regeleingriff der Zeitpunkt des Umschaltens zwischen den verschiedenen Vorlagebehältern korrigiert werden. Beispielsweise soll die Feedkonzentration bei Halbierung des Taktes zweistufig variiert werden. Zum Zeitpunkt des Umschaltens zwischen den Vorlagebehältern ergibt sich der nächste Umschaltzeitpunkt T_u aus halber Taktzeit und Korrekturzeit t_{korr}:

$$T_u = \frac{T_s}{2} + t_{korr}. \tag{4.3}$$

Geht man davon aus, dass der Umschaltzeitpunkt vor dem Regeleingriff korrekt eingestellt war, so ergibt sich die Korrektur aus der Veränderung der Totzeit bis zum Erreichen der ersten Säule t_d. Die Totzeiten $t_{d,alt}$ beim vorangegengenen und $t_{d,neu}$ beim aktuellen Umschaltvorgang können aus den Volumenströmen und Totvolumen zwischen Vorlagebehälter und Säuleneingang berechnet werden.

$$t_{korr} = t_{d,alt} - t_{d,neu}. \tag{4.4}$$

Durch Einbindung dieser Gleichungen (4.3) und (4.4) in das automatische Prozessführungskonzept gelingt es, die Anlage trotz schwankender Volumenströme mit der ModiCon-Betriebsweise zu betreiben. Ist das Totvolumen oder sind die Volumenströme zur Berechnung der Totzeit nach Glg. (4.4) nicht hinreichend genau bekannt, könnte der Umschaltzeitpunkt T_u auch aus einer Auswertung des Konzentrationssignales am Eingang der ersten Säule korrigiert werden. Hierzu wäre ein zusätzlicher Detektor an dieser Säule erforderlich.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden einfache Konzepte zur automatischen Prozessführung von Moving-Bed-Chromatographieanlagen entwickelt und experimentell erprobt. Aus den Betrachtungen zum dynamischen Verhalten von SMB-Prozessen konnte weiterhin eine neue Betriebsweise mit modulierter Feedkonzentration abgeleitet werden, die eine wesentliche Produktivitätssteigerung bei gleichzeitiger Senkung des spezifischen Lösungsmittelverbrauchs ermöglicht. Das Verfahren wurde gemeinsam mit dem alternativen Ansatz eines variablen Feedstromes theoretisch und experimentell untersucht. Es kann eingeschätzt werden, dass die gefundenen Methoden vielversprechend für einen Einsatz in weiteren SMB-Anlagen sind, wobei umfangreichere Untersuchungen mit industriell relevanten Systemen noch ausstehen. Hinsichtlich der **Prozessführungskonzepte** können die folgenden Punkte zusammengefasst werden:

- Das Inferential-Control-Verfahren ist für den Ausgleich von Flussratenstörungen in der Anlage geeignet, wobei die Konzentrationsfronten nach Möglichkeit in den Zonenmitten positioniert sein müssen. Der Vorteil des Verfahrens liegt in seiner Modellfreiheit; nachteilig ist die indirekte Regelung der Produktreinheiten selbst, weshalb es bei Störungen des Feedstromes oder der Adsorptionsparameter zu Abweichungen von den gewünschten Produktreinheiten kommen kann. Bisher wurden zur Regelung der vier Trennzonen vier unabhängige Eingrößenregler (SISO) verwendet. Eine weitere Verbesserung ist durch den Einsatz von Mehrgrößenreglern zu erwarten.
- Das modellbasierte Regelverfahren zeichnet sich durch eine direkte Regelbarkeit der Reinheiten aus. Für hohe Produktspezifikationen wird automatisch ein optima-

ler Betriebszustand hinsichtlich Produktivität und Lösungsmittelverbrauch erreicht, wodurch das Verfahren auch zur schnellen Optimierung und Auslegung von SMB-Prozessen eingesetzt werden kann. Zur Regelung des Prozesses war im vorliegenden Fall ein Zustandsbeobachter notwendig, der für die Implementierung an weiteren Anlagen jedoch verbessert werden muss. Das grundlegende Problem hierbei ist die Rekonstruktion des Konzentrationsprofiles aus den vorhandenen UV-Signalen, wobei sich die genaue Kenntnis der Adsorptionsisothermen als notwendig erweist. In anderen Fällen ist – abhängig vom untersuchten Stoffsystem – jedoch auch eine direkte Konzentrationsmessung an den Zonenrändern denkbar, die die Regelung auch ohne Zustandsbeobachter ermöglichen.

- Generell kann die Güte der Regelung durch die Verdichtung der Messinformationen, d.h. durch zusätzliche UV-Detektoren, oder durch Konzentrationsmessungen anstelle der UV-Sensoren gesteigert werden. Für den Betrieb einer SMB-Anlage empfiehlt sich außerdem die Verwendung von durchflussgeregelten Pumpen um die Störeinflüsse zu minimieren.

Hinsichtlich der **Betriebsweisen mit modulierten Feedparametern** lässt sich folgendes sagen:

- Die PowerFeed-Methode kann auf alle SMB-Trennungen angewandt werden, wenn keine Flussratenbeschränkungen verletzt werden. Das Potential zur Steigerung der Produktivität ist dabei von der untersuchten Trennung abhängig und sollte im Voraus durch Simulationsstudien abgeschätzt werden. Nachteilig wirkt sich die wechselnde mechanische Beanspruchung der Anlagenkomponenten aus, die zu einer verkürzten Lebensdauer der Anlage führen kann.

- Das ModiCon-Verfahren ist auf nichtlineare Trennungen anwendbar, die nicht an der Löslichkeitsgrenze betrieben werden. Bei der Auslegung des Verfahrens sind Totvolumen und Dispersionseffekte im Zulauf zu beachten, um eine optimale Positionierung der Input-Konzentrationsfunktion zu gewährleisten. Da die Trennung mit erhöhten Zulaufkonzentrationen durchgeführt wird, muss bei der Messung von Adsorptionsisothermen ein entsprechend hoher Konzentrationsbereich abgedeckt werden.

- Die Verfahren wurden bisher nur mit einfachen Konzentrations- bzw. Volumenstrommodulationen untersucht. Für die Zukunft ist eine Optimierung der Zulauf-

profile wünschenswert. Außerdem sind kombinierte Verfahren vielversprechend für die weitere Entwicklung der SMB-Technologie.

Mit den durchgeführten Untersuchungen sollte ein Beitrag zur weiteren Effizienzsteigerung von kontinuierlichen Simulated-Moving-Bed-Chromatographieprozessen geleistet werden. Es zeigte sich bei allen Untersuchungen, dass die endgültige Entscheidung für ein Verfahrenskonzept nur für ein konkretes Trennproblem möglich ist. Eine Entscheidung kann dabei unter Nutzung von numerischen Simulationen erfolgen.

Die theoretischen Untersuchungen dieser Arbeit haben ein erhebliches Verbesserungspotential für Simulated-Moving-Bed-Chromatographieprozesse aufgezeigt. Dies gilt sowohl für die gefundenen Regelungsstrategien für den konventionellen Betrieb mit konstanten Prozessparametern als auch für die fortgeschrittenen Konzepte mit periodischer Modulation von Parametern. Erste experimentelle Untersuchungen haben diesen Trend bestätigt. Eine umfassende experimentelle Validierung der gefundenen Konzepte ist zukünftigen Untersuchungen vorbehalten.

Anhang A

Modell- und Betriebsparameter

Physikalische und thermodynamische Parameter

Anzahl der Säulen pro Zone	2/2/2/2
Säulenlänge	27,138 cm
Säulendurchmesser	2,0 cm
Absolute Porosität ε	0,843
Scheinbarer Dispersionskoeffizient $D_{ap,i}$ (TMB)	0,136·v cm^2/min
Bodenzahl je Säule (SMB)	100
Langmuir-Parameter (Glg. 2.12)	H_A =7,21; b_A =0,167 $vol\%^{-1}$
	H_B =5.22; b_B =0.121 $vol\%^{-1}$

Tabelle A.1: Parameter zur Simulation der Trennung von Stoffsystem 1 (Normalphase). Die geometrischen und thermodynamischen Parameter wurden zur Berücksichtigung von Totvolumina modifiziert.

Anzahl der Säulen pro Zone	2/2/2/2
Säulenlänge	11,91 cm
Säulendurchmesser	2,12 cm
Absolute Porosität ε	0,74
Scheinbarer Dispersionskoeffizient $D_{ap,i}$ (TMB)	0,060$\cdot v$ cm^2/min
Bodenzahl je Säule (SMB)	100
Langmuir-Parameter (Glg. 2.12)	H_A =7,05; b_A =0,312 $vol\%^{-1}$
	H_B =3,19; b_B =0,141 $vol\%^{-1}$

Tabelle A.2: Parameter zur Simulation der Trennung von Stoffsystem 2 (Umkehrphase). Die geometrischen und thermodynamischen Parameter wurden zur Berücksichtigung von Totvolumina modifiziert.

Kalibrierfaktoren

UV^j	Cyclopentanon	Cycloheptanon
1	0,33	0,39
2	0,31	0,37
3	0,29	0,35
4	0,30	0,36

UV^j	Cyclopentanon	Cyclohexanon
1	0,17	0,19
2	0,25	0,29
3	0,11	0,12
4	0,21	0,24

Tabelle A.3: Kalibrierfaktoren zur Abbildung der Sensorsignale bei der Trennung von Stoffsystem 1 (Normalphase, $\lambda = 280nm$, oben) und Stoffsystem 2 (Umkehrphase, $\lambda = 254nm$, unten).

Betriebspunkte

Abb. Nr.	$\dot{V}^{Z1}$ $[ml/min]$	$\dot{V}^{Ex}$ $[ml/min]$	$\dot{V}^{Ra}$ $[ml/min]$	$\dot{V}^{Fe}$ $[ml/min]$	$\dot{V}^{Lsm}$ $[ml/min]$	$c^{Fe}_{A/B}$ $[vol\%]$	T_s $[min]$
2.10	59,3	15,5	7,2	5,7	17,0	1,25	3,0
2.12	59,3	16,1	7,1	7,6	15,6	0,85	3,0
2.13 (a)	58,3	28,5	10,7	9,0	30,2	1,46	2,17
(b)							2,5
2.14 (a)	50,4	34,0	8,7	11,0	31,1	1,46	2,5
(b)	50,4	16,7	23,1	8,3	31,5		

Tabelle A.4: Betriebspunkte für die Simulationen und Experimente aus Kapitel 2

Abb. Nr.	$\dot{V}^{Z1}$ $[ml/min]$	$\dot{V}^{Ex}$ $[ml/min]$	$\dot{V}^{Ra}$ $[ml/min]$	$\dot{V}^{Fe}$ $[ml/min]$	$c^{Fe}_{A/B}$ $[vol\%]$	T_s $[min]$	$\dot{V}_s$ $[ml/min]$
3.1	59,3	15,5	7,2	5,7	1,25	3,0	–
3.5	38,5	27,2	8,0	9,4	2,15	–	5,46
3.6	38,5	26,5	8,0	9,0	2,15	–	5,46
3.11	57,9	30,2	10,9	11,5	1,5	2,0	–
3.16	57,9	30,2	10,9	11,5	1,5	2,0	–
3.17	57,9	30,2	10,9	11,5	1,5	2,0	–
3.18	57,9	30,2	10,9	11,5	1,5	2,0	–
3.20	43,3	14,5	8,8	9,4	0,5	–	6,0
3.22	42,4	31,4	8,0	8,3	2,6	–	5,46
3.23	42,4	31,4	8,0	8,3	2,6	–	5,46
3.24	42,4	31,4	8,0	8,3	2,6	–	5,46
3.25	57,9	30,2	10,9	11,5	1,5	2,0	–
3.26	57,9	30,2	10,9	11,5	1,5	2,0	–
3.35	57,9	30,2	10,9	11,5	1,5	2,0	–

Tabelle A.5: Betriebspunkte für die Simulationen und Experimente aus Kapitel 3

Abb. Nr.	$\dot{V}^{Z1}$ $[ml/min]$	$\dot{V}^{Ex}$ $[ml/min]$	$\dot{V}^{Ra}$ $[ml/min]$	$\dot{V}^{Fe}$ $[ml/min]$	$\dot{V}^{Lsm}$ $[ml/min]$	$c^{Fe}_{A/B}$ $[vol\%]$	T_s $[min]$
4.1	59,3	15,1	8,6	8,0	15,1	0,55	3,0
4.4	59,3	15,1	8,6	16,0/0	7,7/23,7	0,55	3,0
4.5	59,3	15,1	8,6	0/16,0	23,7/7,7	0,55	3,0
4.6	59,3	15,2	8,6	16,2/0	7,6/23,8	0,55	3,0
4.7	59,3	15,6	8,0	15,2/0	8,4/23,6	0,7	3,0
4.8	59,3	23,2/8,0	8,0	15,2/0	16,0	0,7	3,0
4.9 (a)	57,9	57,9/25,1	8,2	38,8/0	27,3/33,3	2,8	2,0
(b)	57,9	33,3	8,2	9,7	31,8	2,8	2,0
4.10 (a)	57,9	31,1	8,3	8,6	30,8	2,6	2,0
(b)	57,9	57,9/23,0	8,1	27,5/0	38,5/31,1	3,45	2,0
4.11	59,3	15,1	8,6	8,0	15,1	1,1/0	3,0
4.12	59,3	15,1	8,6	8,0	15,1	0/1,1	3,0
4.13	59,3	17,6	8,0	8,5	17,1	0/2,3	3,0
4.14	59,3	18,4	8,0	8,8	17,6	0/5,35	3,0
4.15	59,3	16,2	8,1	8,0	16,3	0/1,0	3,0
4.16	57,9	33,4	8,0	9,5	31,9	0/6,0	2,0
4.17	57,9	33,4	8,0	9,5	31,9	0/6,0	2,0
4.18 (a)	57,9	33,1	8,3	9,8	31,6	2,8	2,0
(b)	57,9	33,1	8,3	9,8	31,6	0/5,6	2,0
4.19 (a)	57,9	33,3	8,2	9,7	31,8	2,8	2,0
(b)	57,9	33,3	8,2	9,7	31,8	1,4/4,2	2,0
4.20 (a)	57,9	32,0	8,2	8,8	31,4	0/5,8	2,0
(b)	57,9	32,0	8,2	8,8	31,4	2,9	2,0
4.21 (a)	57,9	31,1	8,3	8,6	30,8	2,6	2,0
(b)	57,9	32,0	8,2	8,8	31,4	0/5,8	2,0

Tabelle A.6: Betriebspunkte für die Simulationen und Experimente aus Kapitel 4

Reglerparameter

Abb.	Regler in Trennzone	K_P [–]	T_I $[min]$
3.7, 3.8, 3.9	I	-65	10
	II	-20	10
	III	2,5	10
	IV	3	10
3.12, 3.13	I	-20	15
	II	-1,3	17
	III	0,5	35
	IV	30	45
3.15	I	-50	25
	II	-6	30
	III	6	30
	IV	20	25
3.17	I	-5	50
	II	-1,3	50
	III	0,5	50
	IV	10	50
3.18	I	-10	50
	II	-3	50
	III	3	50
	IV	1	50
3.22, 3.23, 3.24	II	-100	10
	III	15	10
3.25, 3.26	II	-60	20
	III	10	20
3.35,	II	-10	30
	III	3	30

Tabelle A.7: Tuningparameter für die PI-Regler der Simulationen und Experimente aus Kapitel 3

Anhang B

Ortsdiskretisierung mit finiten Volumen

Die Modellgleichungen für SMB und TMB-Prozess bestehen neben algebraischen Gleichungen aus partiellen Differentialgleichungen, die zur numerischen Lösung örtlich diskretisiert werden müssen. Hierzu wurde die Finite-Volumen-Methode (FVM) [60] genutzt. Da die Massenbilanzen des ortsdiskretisierten Systems unabhängig von der Wahl des Ortsgitters bei der FVM grundsätzlich erfüllt sind, ist diese Methode auch für solche chromatographische Systeme geeignet, an denen an den Rändern des Systems steile Konzentrationsverläufe vorliegen [39]. An dieser Stelle soll nur auf die hier zur Lösung der PDGL'en verwendete äquidistante Variante der FVM und ihre Anwendung auf die hier betrachteten Trennprobleme eingegangen werden. Eine umfassendere Darstellung der Methode ist in [39, 43, 75] enthalten.

Für die FVM wird der betrachtete Ortsbereich $[0, L]$ zunächst in eine Anzahl von N Teilintervallen unterteilt. Die Teilintervalle mit den Grenzen l_k können als Bilanzräume interpretiert werden. Innerhalb dieser Bilanzräume werden Gitterpunkte z_k festgelegt, an denen eine Approximation der Lösung berechnet wird. Für die betrachteten chromatographischen Trennprozesse werden Zustände an den Rändern der Trennsäulen benötigt. Um zusätzliche Gleichungen zur Berechnung der Randwerte zu vermeiden, empfiehlt es sich daher, die Gitterpunkte auf den linken und rechten Rand der Trennsäule und die Intervallgrenzen mittig zwischen die einzelnen Gitterpunkte zu legen (Abb. B.1).

In einem ersten Schritt wird nun die partielle Differentialgleichung über einem Teilintervall k, Intervallgrenzen l_k bis l_{k+1}, integriert. Für den TMB-Prozess (Glg. 2.10) ergibt sich dann die folgende Beziehung:

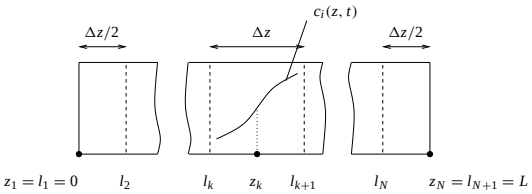


Abbildung B.1: Wahl der Gitterpunkte z und Intervallgrenzen l bei der FVM

$$\int_{l_k}^{l_{k+1}} \frac{\partial c_i}{\partial t} dz + F \cdot \int_{l_k}^{l_{k+1}} \frac{\partial q_i}{\partial t} dz = -v(c_i|_{l_{k+1}} - c_i|_{l_k}) + uF(q_i|_{l_{k+1}} - q_i|_{l_k}) + D_{ap,i} \left(\frac{\partial c_i|_{l_{k+1}}}{\partial z} - \frac{\partial c_i|_{l_k}}{\partial z} \right). \quad \text{(B.1)}$$

Die darin enthaltenen Integrale werden mit den Werten an den Gitterpunkten approximiert:

$$\int_{l_k}^{l_{k+1}} \frac{\partial c_i}{\partial t} dz \approx \Delta z \frac{dc_i|_{z_k}}{dt} \quad \text{und} \quad \text{(B.2)}$$

$$\int_{l_k}^{l_{k+1}} \frac{\partial q_i}{\partial t} dz \approx \Delta z \frac{dq_i|_{z_k}}{dt}. \quad \text{(B.3)}$$

Die Konzentrationen an den Elementgrenzen werden durch Interpolation aus den Werten der benachbarten Gitterpunkte gewonnen. Hierbei sind verschiedene Profilannahmen [39, 43, 75] denkbar, wobei im Rahmen dieser Arbeit ein stückweise konstanter Ansatz angewandt wurde (Abb. B.2 links). Dieser einfachste Fall geht davon aus, dass der Ausgang aus einem Volumenelement k durch die Konzentration $c_i|_{z_k}$ innerhalb des Volumens und der Eingang durch die Konzentration stromaufwärts (upwind) bestimmt wird. Die Ableitungen $\frac{\partial c_i}{\partial z}$ der Konzentrationen an den Elementgrenzen werden hingegen durch einen linearen Ansatz (Abb. B.2 rechts)) approximiert.

Hieraus ergeben sich für äquidistante Ortsgitter folgende Beziehungen:

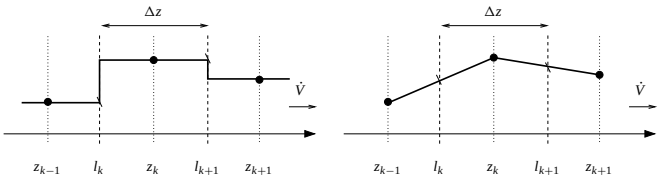


Abbildung B.2: Stückweise konstante (links, upwind scheme) und stückweise lineare Profilannahme (rechts, central scheme)

$$\begin{array}{lcllcl} c_i|_{l_k} & \approx & c_i|_{z_{k-1}}, & c_i|_{l_{k+1}} & \approx & c_i|_{z_k}, \\ q_i|_{l_k} & \approx & q_i|_{z_k}, & q_i|_{l_{k+1}} & \approx & q_i|_{z_{k+1}}, \\ \frac{\partial c_i|_{l_k}}{\partial z} & \approx & \frac{c_i|_{z_k} - c_i|_{z_{k-1}}}{\Delta z}, & \frac{\partial c_i|_{l_{k+1}}}{\partial z} & \approx & \frac{c_i|_{z_{k+1}} - c_i|_{z_k}}{\Delta z}. \end{array} \tag{B.4}$$

Ein Einsetzen von Glg. (B.4) in Glg. (B.1) führt auf die folgende gewöhnliche Differentialgleichung zur numerischen Lösung des TMB-Modells:

$$\begin{aligned} \Delta z \frac{dc_i|_{z_k}}{dt} + F \cdot \Delta z \frac{dq_i|_{z_k}}{dt} &= -v(c_i|_{z_k} - c_i|_{z_{k-1}}) + uF(q_i|_{z_{k+1}} - q_i|_{z_k}) \\ &\quad + \frac{D_{ap,i}}{\Delta z}(c_i|_{z_{k+1}} - 2c_i|_{z_k} + c_i|_{z_{k-1}}). \end{aligned} \tag{B.5}$$

Die Randbedingungen können direkt aus Gleichung (B.1) für $k = 1$ bzw. $k = N$ gewonnen werden. Hierbei ist zu beachten, dass ein Volumenelement am Rand nur eine Breite von $\Delta z/2$ besitzt. Die diskretisierte linke Randbedingung für das TMB-Modell lautet:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta z}{2} \frac{dc_i|_{z_1}}{dt} + F \cdot \frac{\Delta z}{2} \frac{dq_i|_{z_1}}{dt} &= -v(c_i|_{z_1} - c_{zu,i}) + uF(q_i|_{z_2} - q_i|_{z_1}) \\ &\quad + \frac{D_{ap,i}}{\Delta z}(c_i|_{z_2} - c_i|_{z_1}). \end{aligned} \tag{B.6}$$

Die rechte Randbedingung ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta z}{2} \frac{dc_i|_{z_N}}{dt} + F \cdot \frac{\Delta z}{2} \frac{dq_i|_{z_N}}{dt} &= -v(c_i|_{z_N} - c_{z_{N-1}}) + uF(q_{zu,i} - q_i|_{z_N}) \\ &\quad - \frac{D_{ap,i}}{\Delta z}(c_i|_{z_N} - c_i|_{z_{N-1}}). \end{aligned} \tag{B.7}$$

Zur Diskretisierung der partiellen Differentialgleichung (2.17) des SMB-Modells entfällt der konvektive Term für die feste Phase. Die diskretisierten Gleichungen für den SMB-Fall ergeben sich aus den Gleichungen (B.5), (B.6) und (B.7) nach Setzen von $u = 0$.

Numerische Dispersion

Die durch Diskretisierung ermöglichte numerische Lösung der partiellen Differentialgleichungen (2.10) und (2.17) ist nicht exakt, sie stellt nur eine Näherung für die genaue Lösung dar. Bei der Diskretisierung zeigt sich ein Fehler als zusätzliche Dispersion, der als numerische Dispersion bezeichnet wird. Diese ist dabei stets vorhanden, sinkt aber mit der Gitterfeinheit Δz [73]. Für die rückwärtige Diskretisierung (upwind scheme) gilt dabei:

$$D_{num,SMB} = v\frac{\Delta z}{2}, \qquad D_{num,TMB} = (v+u)\frac{\Delta z}{2}. \tag{B.8}$$

Bei der Lösung der Modellgleichungen des TMB-Prozesses muss deshalb eine ausreichend kleine Ortsschrittweite Δz gewählt werden, um den Einfluss der numerischen Dispersion – die in beiden Phasen auftritt – im Vergleich zur physikalischen Dispersion möglichst gering zu halten. Dies führt auf eine hohe Anzahl von Modellzuständen, die eine hohe Rechenleistung und damit Simulationszeit erfordern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für TMB-Prozesse eine Stützstellenzahl von 1000 je Zone gewählt. Wegen der aufwändigeren Rechnungen konnte dagegen für SMB-Prozesse nur eine maximale Stützstellenanzahl von 100 pro Trennsäule realisiert werden. Die dadurch entstehende numerische Dispersion ist größer als die tatsächlich auftretende physikalische Dispersion (vgl. Kapitel 2). Der hierdurch entstehende Fehler wird vernachlässigt. Verschiedene Falluntersuchungen (vgl. Abschnitt 2.3.5) haben gezeigt, dass der SMB-Prozess für die Zwecke dieser Arbeit mit hinreichender Genauigkeit simuliert werden kann. Um den Einfluss des Diskretisierungsfehlers zu minimieren, ist dann bei SMB-Simulationen der Dispersionsterm $D_{ap,i}$ in der Modellgleichung (2.17) zu null zu setzen.

Literatur

[1] ABEL, S., G. ERDEM, M. MAZZOTTI, M. MORARI und M. MORBIDELLI: *Optimizing Control of Simulated Moving Beds – Linear Isotherm*. J. Chromatogr. A, 1033:229–239, 2004.

[2] ABEL, S., M. MAZZOTTI und M. MORBIDELLI: *Solvent gradient operation of simulated moving beds. I. Linear isotherms*. J. Chromatogr. A, 944:23–39, 2002.

[3] ANDO, M. und M. TANIMURA: *Method for controlling simulated moving bed system*. US patent 4599115, 1986.

[4] ANTOS, D. und A. SEIDEL-MORGENSTERN: *Application of gradients in the simulated moving bed process*. Chemical Engineering Science, 56:6667–6682, 2001.

[5] BARTON, P.I. und C.C. PANTELIDES: *Modeling of combined discrete/continuous processes*. AIChE J., 40:966–979, 1994.

[6] BENTHABET, M., M. BAILLY und J. P. CORRIOU: *Nonlinear Control of a Simulated Moving Bed*. In: *AIChE Annual Meeting*, Sacramento, 1997.

[7] BESTE, Y. A., M. LISSO, G. WOZNY und W. ARLT: *Optimization of simulated moving bed plants with low efficient stationary phases: separation of fructose and glucose*. J. Chromatogr. A, 868:169–188, 2000.

[8] BIRESSI, G., O. LUDEMANN-HOMBOURGER, M. MAZZOTTI, R.-M. NICOUD und M. MORBIDELLI: *Design and optimisation of a simulated moving bed unit: role of deviations from equilibrium theory*. J. Chromatogr. A, 876:3–15, 2000.

[9] BROUGHTON, D. B., R. W. NEUZIL, J.M. PHARIS und C. S. BREARLEY: *The Parex process for recovering Paraxylene*. Chem. Eng. Progress, 66(9):70–75, 1970.

[10] BROUGHTON, D.B. und C.G. GERHOLD: *Continuous sorption process employing fixed bed of sorbent and moving inlets and outlets*. US patent 2,985,589, 1961.

[11] CANSELL, F., G. HOTIER, P. MARTEAU und N. ZANIER: *Method for regulating a process for the separation of isomers of aromatic hydrocarbons having from 8 to 10 Carbon atoms*. US patent 5569808, 1996.

[12] CHARTON, F. und R.-M. NICOUD: *Complete design of a simulated moving bed*. J. Chromatogr. A, 702:97–112, 1995.

[13] COHEN, C., R. JACOB, G. BUREAU DU COLUMBIER und G. HOTIER: *Process for regulationg at least one fluid flow circulating in a simulated moving bed chromatographic separation loop*. US patent 5685992, 1997.

[14] DANCKWERTS, P. V.: *Continuous Flow Systems; Distribution of Residence Times*. Chemical Engineering Science, 2:1–13, 1953.

[15] DEEMTER, J.J. VAN, F.J. ZUIDERWEG und A. KLINKENBERG: *Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography*. Chemical Engineering Science, 5:271–289, 1956.

[16] DENET, F., W. HAUCK, R.M. NICOUD, O. DI GIOVANNI, M. MAZZOTTI, J.N. JAUBERT und M. MORBIDELLI: *Enantioseparation trough Supercritical Fluid Simulated Moving Bed (SF-SMB) Chromatography*. Ind. Eng. Chem. Res., 40(21):4603–4609, 2001.

[17] DEPTA, A., T. GIESE, M. JOHANNSEN und G. BRUNNER: *Separation of stereoisomers in a simulated moving bed-supercritical fluid chromatography plant*. J. Chromatogr. A, 865:175–186, 1999.

[18] DÜNNEBIER, G., F. HANISCH, K.-U. KLATT und S. ENGELL: *Modellbasierte Regelung von Batch-Chromatographieprozessen*. at-Automatisierungstechnik, 47(10):466–476, 1999.

[19] DÜNNEBIER, G., A. JUPKE und K.-U. KLATT: *Optimaler Betrieb von SMB- Chromatographieprozessen*. Chemie Ingenieur Technik, 72(6):589–593, 2000.

[20] ERDEM, G., S. ABEL, M. MORARI, M. MAZZOTTI, M. MORBIDELLI und J.H. LEE: *Automatic Control of Simulated Moving Beds*. Ind. Eng. Chem. Res., 43(2):405–421, 2004.

[21] GANETSOS, G. und P. E. BARKER: *Preparative and production scale chromatography*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.

[22] GILLES, E.D. und U. KNÖPP: *Skriptum zur Vorlesung Regelungstechnik I*. Universität Stuttgart, Stuttgart, 1991.

[23] GIOVANNI, O. DI, M. MAZZOTTI, M. MORBIDELLI, F. DENET, W. HAUCK und R.M. NICOUD: *Supercritical fluid simulated moving bed chromatography II. Langmuir isotherm*. J. Chromatogr. A, 919:1–12, 2001.

[24] GUIOCHON, G., S.G. SHIRAZI und A.M. KATTI: *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*. Academic Press, Boston, USA, 325–517, 1994.

[25] HEIKKILÄ, H., G. HYÖKY und J. KULSMA: *A method for the fractionation of molasses*. European patent 1 018 561, 2000.

[26] HELFFERICH, F. G.: *Non-linear waves in Chromatography III. Multicomponent Langmuir and Langmuir-like systems*. J. Chromatogr. A, 768:169–205, 1997.

[27] HELFFERICH, F. G. und P. W. CARR: *Non-linear waves in Chromatography I. Waves, shocks, and shapes*. J. Chromatogr., 629:97–122, 1993.

[28] HELFFERICH, F. G. und R. D. WHITLEY: *Non-linear waves in Chromatography II. Wave interference and coherence in multicomponent systems*. J. Chromatogr. A, 734:7–47, 1996.

[29] HOLT, R. E.: *Control process for simulated moving adsorbent bed separations*. US patent 5457260, 1995.

[30] HOLT, R. E.: *Control process for simulated moving bed Para-xylene separation*. US patent 5470482, 1995.

[31] HOTIER, G.: *Process for simulated Moving bed separation with a constant recycle rate*. US patent 5,762,806, 1998.

[32] HRITZKO, B.J., Y. XIE, R.J. WOOLEY und N.-H.L. WANG: *Standing-Wave Design of Tandem SMB for Linear Multicomponent Systems*. AIChE J., 48(12):2769–2787, 2002.

[33] JENSEN, T. B., T. G. P. REIJNS, H. A. H. BILLIET und L. A. M. VAN DER WIELEN: *Novel simulated moving-bed method for reduced solvent consumption*. J. Chromatogr. A, 873:149–162, 2000.

[34] JUPKE, A., A. EPPING, J. FRICKE und M. SCHULTE: *Experimentell verifizierte Prozessmodelle als Grundlage zur Synthese chromatographischer Prozesse*. Chemie Ingenieur Technik, 72(6):593–598, 2000.

[35] JUPKE, A., A. EPPING und H. SCHMIDT-TRAUB: *Optimal design of batch and simulated moving bed chromatographic separation processes*. J. Chromatogr. A, 944:93–117, 2002.

[36] KEARNEY, M.M. und K.L. HIEB: *Time variable simulated moving bed process*. US patent 5,102,553, 1992.

[37] KLATT, K.-U., F. HANISCH und G. DÜNNEBIER: *Model-based control of a simulated moving bed chromatographic process for the separation of fructose and glucose*. J. Phys. Chem., 12:203–219, 2002.

[38] KLATT, K.-U., F. HANISCH, G. DÜNNEBIER und S. ENGELL: *Model-based optimization and control of chromatographic processes*. Computers Chem. Engng., 24:1119–1126, 2000.

[39] KLOPPENBURG, E.: *Modellbasierte Prozessführung von Chromatographieprozessen mit simuliertem Gegenstrom*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2000.

[40] KLOPPENBURG, E. und E.-D. GILLES: *Automatic Control of the Simulated Moving Bed Process for C_8 Aromatics Separation using Asymptotically Exact Input/Output-Linearization*. Journal of Process Control, 9(1):41–50, November 1998.

[41] KLOPPENBURG, E. und E. D. GILLES: *Ein neues Prozessführungskonzept für die Chromatographie mit simuliertem Gegenstrom*. Chemie Ingenieur Technik, 70(12):1526–1529, 1998.

[42] KNIEP, H.: *Vergleich verschiedener verfahrenstechnischer Konzepte zur Durchführung der präparativen Flüssigchromatographie*. Doktorarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1998.

[43] KÖHLER, R., K.D. MOHL, H. SCHRAMM, M. ZEITZ, A. KIENLE, M. MANGOLD, E. STEIN und E.D. GILLES: *Method of Lines within the Simulation Environment DIVA for Chemical Processes*. In: VANDE WOUWER, A., PH. SAUCEZ und W.E. SCHIESSER (Herausgeber): *Adaptive Method of Lines*, Kapitel 13, Seiten 371–406. Chapman & Hall/CRC, New York, 2001.

[44] LISEC, O.: *Frontalanalyse zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen für die Berechnung der präparativen Chromatographie*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1999.

[45] LISEC, O., P. HUGO und A. SEIDEL-MORGENSTERN: *Frontal analysis method to determine competitive adsorption isotherms*. J. Chromatogr. A, 908(1–2):19–34, 2001.

[46] LUDEMANN-HOMBOURGER, O., R.M. NICOUD und M. BAILLY: *The "VariCol" Process: A New Multicolumn Continuous Chromatographic Process*. Separation Science and Technology, 35(12):1829–1862, 2000.

[47] LUDEMANN-HOMBOURGER, O., G. PIGORINI, R.M. NICOUD, D.S. ROSS und G. TERFLOTH: *Application of the "VariCol" process to the separation of the isomers of the SB-553261 racemate*. J. Chromatogr. A, 947:59–68, 2002.

[48] LUYBEN, W.L., B.D. TYRÉUS und M.L. LUYBEN: *Plantwide Process Control*. McGraw-Hill, New York, USA, 1999.

[49] MA, Z. und N.-H. L. WANG: *Standing wave analysis of SMB chromatography: Linear systems*. AIChE J., 43(10):2488–2508, 1997.

[50] MALLMANN, T., B. D. BURRIS, Z. MA und N. H. L. WANG: *Standing wave design of nonlinearSMB systems for Fructose purification*. AIChE J., 44(12):2628–2642, 1998.

[51] MANGOLD, M., A. KIENLE, E.D. GILLES und K.D. MOHL: *Nonlinear computation in DIVA-methods and applications*. Chemical Engineering Science, 55:441–454, 2000.

[52] MANGOLD, M., G. LAUSCHKE, J. SCHAFFNER, M. ZEITZ und E.-D. GILLES: *State and parameter estimation for adsorption columns by nonlinear distributed parameter state observers*. J. Proc. Cont., 4(3):163–172, 1994.

[53] MARTEAU, P., G. HOTIER, N. ZANIER-SZYDLOWSKI, A. AOUFI und F. CANSELL: *Advanced Control of C_8 Aromatics Separation with Real-Time Multipoint On-Line Raman Spectroscopy*. Process Control and Quality, 6:133–140, 1994.

[54] MASUDA, T., T. SONOBE, F. MATSUDA und M. HORIE: *Process for fractional separation of multi-component fluid mixture*. US patent 5,198,120, 1993.

[55] MAZZOTTI, M., G. STORTI und M. MORBIDELLI: *Robust design of binary countercurrent adsorption separation processes: 3. Nonstoichiometric systems*. AIChE J., 42(10):2784–2796, 1996.

[56] MAZZOTTI, M., G. STORTI und M. MORBIDELLI: *Optimal operation of simulated moving bed units for nonlinear chromatographic separations*. J. Chromatogr. A, 769:3–24, 1997.

[57] MIGLIORINI, C., M. MAZZOTTI und M. MORBIDELLI: *Simulated moving-bed units with extra-column dead Volume*. AIChE J., 45(7):1411–1421, 1999.

[58] NATARAJAN, S. und J. H. LEE: *Repetitive model predictive control applied to a simulated moving bed chromatography system*. Computers Chem. Engng., 24:1127–1133, 2000.

[59] NICOUD, R.M. und A. SEIDEL-MORGENSTERN: *Adsorption Isotherms: Experimental Determination and Application to Preparative Chromatography*. Isolation & Purification, 2:165–200, 1996.

[60] PATANKAR, S.V.: *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. McGraw-Hill, New York, 1980.

[61] PEDEFERRI, M., G. ZENONI, M. MAZZOTTI und M. MORBIDELLI: *Experimental analysis of a chiral separation through simulated moving bed chromatography*. Chemical Engineering Science, 54:3735–3748, 1999.

[62] RHEE, H. K., R. ARIS und N. R. AMUNDSON: *Multicomponent Adsorption in Continuous Countercurrent Exchangers*. Phil. Trans. Roy. Soc. London, 269:187–215, 1971.

[63] RUTHVEN, D. M. und C.B. CHING: *Counter-current and simulated countercurrent adsorption separation processes*. Chemical Engineering Science, 44(5):1011–1038, 1989.

[64] SCHRAMM, H., S. GRÜNER und A. KIENLE: *New Control Strategies for Moving Bed Chromatographic Processes*. In: *3rd European Congress of Chemical Engineering ECCE '01*, Nuremberg, Germany, 2001.

[65] SCHRAMM, H., S. GRÜNER, A. KIENLE und E.D. GILLES: *Control of Moving Bed Chromatographic Processes*. In: *European Control Conference ECC '01*, Porto, Portugal, 2001.

[66] SCHRAMM, H., ST. GRÜNER und A. KIENLE: *Optimal operation of simulated moving bed chromatographic processes by means of simple feedback control*. J. Chromatogr. A, 1006:3–13, 2003.

[67] SCHRAMM, H., M. KASPEREIT, A. KIENLE und A. SEIDEL-MORGENSTERN: *Improving Simulated Moving Bed Processes by Cyclic Modulation of the Feed Concentration*. Chem. Eng. Technol., 25(12):1151–1155, 2002.

[68] SCHRAMM, H., M. KASPEREIT, A. KIENLE und A. SEIDEL-MORGENSTERN: *Simulated moving bed process with cyclic modulation of the feed concentration*. J. Chromatogr. A, 1006:77–86, 2003.

[69] SCHRAMM, H., M. KASPEREIT, A. KIENLE und A. SEIDEL-MORGENSTERN: *Verbesserter Betrieb von Simulated Moving Bed-Prozessen durch zyklische Modulation der Feedkonzentration*. Chemie Ingenieur Technik, 75(4):379–383, 2003.

[70] SCHRAMM, H., A. KIENLE, M. KASPEREIT und A. SEIDEL-MORGENSTERN: *Verfahren und Vorrichtung zur chromatographischen Trennung von Komponenten*. German patent DE 102 35 385, 2002.

[71] SCHRAMM, H., A. KIENLE, M. KASPEREIT und A. SEIDEL-MORGENSTERN: *Improved Operation of Simulated Moving Bed Processes through Cyclic Modulation of Feed Flow and Feed Concentration*. Chemical Engineering Science, 58:5217–5227, 2003.

[72] SCHULTE, M., J. N. KINKEL, R. M. NICOUD und F. CHARTON: *Simulierte Gegenstromchromatographie - eine effiziente Technik zur Herstellung optisch aktiver Verbindungen im industriellen Maßstab*. Chemie Ingenieur Technik, 68(6):670–683, 1996.

[73] SEIDEL-MORGENSTERN, A.: *Mathematische Modellierung der präparativen Flüssigchromatographie*. Deutscher Universitätverlag, Wiesbaden, 1995.

[74] SEIDEL-MORGENSTERN, A. und G. GUIOCHON: *Modelling of the competitive isotherms and the chromatographic separation of two enantiomers*. Chemical Engineering Science, 48(15):2787–2797, 1993.

[75] SPIEKER, A., E. KLOPPENBURG und E.-D. GILLES: *Computer modeling of chromatographic bioseparation*. In: SUBRAMANIAN, G. (Herausgeber): *Bioseparation & Bioprocessing*, Kapitel 13, Seiten 329–362. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

[76] STORTI, G., M. MASI, S. CARRA und M. MORBIDELLI: *Optimal design of multicomponent countercurrent adsorption separation processes involving nonlinear equilibria*. Chemical Engineering Science, 44(6):1329–1345, 1989.

[77] STORTI, G., M. MAZZOTTI, M. MORBIDELLI und S. CARRA: *Robust Design of binary countercurrent adsorption separation processes*. AIChE J., 39(3):471–492, 1993.

[78] THEOLEYRE, M.A., G. KONETZKE, K. SCHMIDT und R. WEIDEMANN: *Verfahren zur Herstellung von Sorbitolen aus Standard-Glucose*. German patent DE 100 36 189, 2000.

[79] TOUMI, A. und S. ENGELL: *Optimierungsbasierte Regelung eines integrierten reaktiven chromatographischen Trennprozesses*. at-Automatisierungstechnik, 52(1):13–22, 2004.

[80] TOUMI, A., S. ENGELL, O. LUDEMANN-HOMBOURGER, R. M. NICOUD und M. BAILLY: *Optimization of simulated moving bed and Varicol processes*. J. Chromatogr. A, 1006:15–31, 2003.

[81] WU, D.-J., Y. XIE, Z. MA und N.-H. L. WANG: *Design of simulated moving bed chromatography for amino acid separations*. Ind. Eng. Chem. Res., 37(10):4023–4035, 1998.

[82] ZANG, Y. und P.C. WANKAT: *SMB Operation Strategy–Partial Feed*. Ind. Eng. Chem. Res., 41(10):2504–2511, 2002.

[83] ZANG, Y. und P.C. WANKAT: *Three-Zone Simulated Moving Bed with Partial Feed and Selective Withdrawal*. Ind. Eng. Chem. Res., 41(21):5283–5289, 2002.

[84] ZANG, Y. und P.C. WANKAT: *Variable Flow Rate Operation for Simulated Moving Bed Separation Systems: Simulation and Optimization*. Ind. Eng. Chem. Res., 42(20):4840–4848, 2003.

[85] ZEITZ, M.: *Nichtlineare Beobachter für chemische Reaktoren*. Fortschritt-Berichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 8, Nr. 27. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1977.

[86] ZENONI, G., M. PEDEFERRI, M. MAZZOTTI und M. MORBIDELLI: *On-line monitoring of enantiomer concentration in chiral simulated moving bed chromatography*. J. Chromatogr. A, 888:73–83, 2000.

[87] ZHANG, Z., K. HIDAJAT, A.K. RAY und M. MORBIDELLI: *Multiobjective Optimization of SMB and Varicol Process for Chiral Separation*. AIChE J., 48(12):2800–2816, 2002.

[88] ZHANG, Z., M. MAZZOTTI und M. MORBIDELLI: *Multiobjective optimization of simulated moving bed and Varicol processes using a genetic algorithm*. J. Chromatogr. A, 989:95–108, 2003.

[89] ZHANG, Z., M. MAZZOTTI und M. MORBIDELLI: *PowerFeed operation of simulated moving bed units: changing the flow-rates during the switching interval*. J. Chromatogr. A, 1006:87–99, 2003.

[90] ZHANG, Z., M. MAZZOTTI und M. MORBIDELLI: *Continuous Chromatographic Processes with a Small Number of Columns: Comparison of Simulated Moving Bed with Varicol, PowerFeed, and ModiCon*. Korean Journal of Chemical Engineering, 21(2):454 – 464, 2004.

[91] ZHANG, Z., M. MORBIDELLI und M. MAZZOTTI: *Experimental Assessment of PowerFeed Chromatography*. AIChE J., 50(3):625 – 632, 2004.