



# KAPITEL 1

---

## Einleitung

---

Die Anforderungen an Produktionsprozesse der Chemischen Industrie werden durch die wachsende Globalisierung, Währungsschwankungen sowie striktere Umweltauflagen immer umfangreicher. Die Produktpalette der Chemischen Industrie ist groß und damit existiert eine Vielzahl an Prozessen. Zum einen gibt es die Grund- und Zwischenprodukte. Deren Herstellungsprozesse zeichnen sich durch große Produktmengen und lange Laufzeiten der Anlagen aus. Zum anderen ist eine Vielzahl an Spezial- und Feinchemikalien vorhanden. Diese besitzen häufig kleinere Produktionsmengen und sind vergleichsweise kurzlebig, jedoch ist die Gewinnspanne deutlich größer als bei den Grundchemikalien [Vogel, 2002]. Im Vergleich zu den Grundchemikalien ist das Budget für Forschungsaktivitäten deutlich höher für Feinchemikalien, obwohl die Grundprodukte durch die höheren Produktionsmengen einen viel größeren Investitionsraum für Kapitalkosten haben [Burghardt, 2008]. Bei der Produktion von Feinchemikalien sind häufig die Zeit zum Markteintritt sowie die Produktqualität wichtige Faktoren für die Wirtschaftlichkeit [Vogel, 2002]. So wird beispielsweise eine Reduktion der Zeitspanne von der Produktidee zur fertigen Produktionsanlage durch die 50 % Idee untersucht [Kussi et al., 2000]. Flexible Anlagen sowie eine modulare Bauweise von Produktionsprozessen können diesen Zeitraum ebenfalls reduzieren [Lier et al., 2015]. Jedoch spielen zunehmend auch Sicherheits-, Gesundheits- und Umweltaspekte eine Rolle.

Um die Anforderungen an die Vielfalt der Chemischen Industrie erfüllen zu können, existieren auch andere große Forschungsfelder. Hier sei u. a. die Prozessintensivierung ([Stankiewicz und Moulijn, 2000], [Lutze et al., 2010]) genannt. Es werden Prozesse effizienter gestaltet durch das Ausnutzen von Synergien, im Kontrast zu dem Konzept der Unit-Operations [Sundmacher et al., 2005].

Diese Betrachtungen behandeln meist das Entwickeln von Neuanlagen. Viele der bestehenden Prozesse, gerade für Grundchemikalien, sind zu einem Zeitpunkt gebaut worden, als die Profit-Marge groß war und Energie- und Rohstoffpreise geringer [Portha et al., 2014]. Dies hat sich in der heutigen Zeit gewandelt. Dadurch liegt in dem Anpassen von bestehenden Anlagen an veränderte Randbedingungen ein großes Potenzial. Dieses Vorgehen wird als Retrofit bezeichnet [Grossmann et al., 1987]. Während in der industriellen Forschung und Entwicklung ein Großteil



der Projekte Retrofits sind, ist das akademische Forschungsfeld relativ klein [Rong et al., 2000]. Die vorliegende Arbeit versucht diese Diskrepanz zwischen akademischer und industrieller Forschung bei systematischen Retrofits zu verkleinern.

In der Verfahrenstechnik ist Retrofit häufig auf Wärmeübertragernetzwerke beschränkt. W hingegen der Retrofit von kontinuierlichen chemischen Anlagen in wenigen Forschungsarbeiten behandelt wird.

Durch die hohe kombinatorische Vielzahl an Prozessverschaltungen behandeln die meisten Arbeiten lediglich Teilaspekte eines Retrofits. So werden häufig Kapazitätserweiterungen (Debottlenecking) oder Effizienzsteigerungen betrachtet. Zudem sind in der akademischen Literatur meist vergleichsweise einfache Beispielprozesse vorgestellt. Jedoch sind die Anforderungen in der Industrie durch eine höhere Komplexität sowie das reale Betriebsverhalten davon deutlich verschieden. Die vorliegende Arbeit stellt ein systematisches Vorgehen, unter Berücksichtigung des realen Anlagenverhaltens und der ökonomischen, prozesstechnischen und betrieblichen Randbedingungen, vor. Die betrachteten Fallstudien demonstrieren die Leistungsfähigkeit der entwickelten Systematik.

In Kapitel 2 wird eine ausführliche Übersicht über den aktuellen Forschungsstand des Retrofits von verfahrenstechnischen Prozessen gegeben. Es werden weiterhin wichtige Grundlagen zur mathematischen Optimierung, der thermodynamischen Beschreibung von Gemischen und zur Reaktionstechnik erläutert. Das Kapitel schließt mit einer Einordnung der vorliegenden Arbeit in die aktuelle Forschungslandschaft. Die neue hybride Systematik für einen anlagenweiten Retrofit wird in Kapitel 3 detailliert vorgestellt. Eine speziell für die Anforderungen von Retrofits entwickelte Toolbox wird in Kapitel 4 beschrieben. Es werden Programme implementiert, die heuristische und mathematische Methoden für die Analyse, Optimierung und Synthese von Anlagen beinhalten. Um die Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit der entwickelten Systematik zu demonstrieren, werden zwei unterschiedliche Fallbeispiele vorgestellt: In Kapitel 5 wird der Retrofit eines existierenden World-Scale-Prozess für ein Zwischenprodukt beschrieben, während Kapitel 6 den Retrofit eines theoretischen Beispielprozesses mit mehreren Destillationskolonnen behandelt. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung sowie einem Ausblick über weiterführende Forschungsarbeiten in Kapitel 7.

Mit dieser Arbeit wird erstmals eine umfassende Systematik für den Retrofit von kontinuierlichen Prozessen in der Chemischen Industrie vorgestellt, die gerade auch für sehr komplexe Prozesse, ohne ein detailliertes Modell des Gesamtprozesses, Anwendung finden kann.



## KAPITEL 2

---

### Grundlagen und Stand des Wissens

---

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen zu dem Retrofit von kontinuierlichen Prozessen vorgestellt. Zudem wird eine Übersicht über den aktuellen Forschungsstand gegeben. Grundlegende Betrachtungen zu der mathematischen Optimierung von Prozessen, dem thermodynamischen Verhalten von Gemischen und reaktionstechnischen Grundlagen werden durchgeführt. Das Kapitel schließt mit einer Einordnung der vorliegenden Arbeit in die aktuelle Forschungslandschaft.

#### 2.1. Retrofit von chemischen Anlagen

Retrofit bezeichnet generell ein Nachrüsten, nachträglich Ausstatten oder Modernisieren. In der Verfahrenstechnik wird der Begriff häufig mit Wärmeübertragernetzwerken oder einzelnen Teilen von Produktionsprozessen in Verbindung gebracht. Nach [Grossmann et al., 1987] wird als Retrofit in der Verfahrenstechnik das Anpassen von bestehenden Anlagen an veränderte Anforderungen verstanden. Dieses Anpassen von verfahrenstechnischen Prozessen ist in der Industrie ein wichtiges Thema.

Durch die Vielfalt an Anwendungen gehen die Interpretationen von Retrofits weit auseinander. Bei dem Retrofit von chemischen Anlagen werden häufig nur Teilaspekte berücksichtigt. Die vorliegende Arbeit berücksichtigt neben einer umfangreichen Breite an verschiedenen Retrofit-Zielstellungen auch die Implementierung von Modifikationen in die bestehende Anlage. Für ein besseres Verständnis werden in den folgenden Abschnitten der Umfang und die Besonderheiten von Retrofits sowie die Unterschiede zum Neu-Design detailliert diskutiert. Anschließend werden bekannte Forschungsarbeiten vorgestellt und deren Limitierungen herausgearbeitet.

##### 2.1.1. Allgemeine Anmerkungen

Die folgenden Einordnungen des Begriffs des Retrofits für verfahrenstechnische Prozesse sind an [Grossmann et al., 1987] angelehnt. Ein Retrofit kann die folgenden Punkte umfassen:

- Erweiterung der Produktionskapazität
- Änderungen der Feedzusammensetzung und der eingesetzten Rohstoffe
- Änderungen in den geforderten Spezifikationen für Produkt- und Abfallströme
- Steigerung der Prozesseffizienz (Energie- und Rohstoffeffizienz)
- Erhöhung der Prozessausbeute (Reaktions- und Aufarbeitungsteil)
- bessere Betreibbarkeit des Prozesses
- Verringerung der Umweltbeeinflussung; Änderung der Umweltauflagen

Um für diese Anwendungen einen neuen optimalen Prozess zu identifizieren, stehen folgende Alternativen zur Auswahl:

1. Änderung der Betriebsführung, bei gleicher Prozessanordnung (keine Designänderung)
2. Änderung der Equipmentreihenfolge
3. Änderung der Dimension und des Aufbaus von Equipment
4. Integration von neuem Equipment

Verglichen mit dem Design von neuen Prozessen *auf der grünen Wiese* liegen bei dem Retrofit veränderte Randbedingungen vor. Bei dem Planen neuer Prozesse sind die Freiheitsgrade zu Beginn sehr hoch, und mit dem Voranschreiten der Entwicklung wird erst die Prozessreihenfolge (Prozessschritte, Stoffwandlungen, Trennsequenzen) festgelegt, wonach eine detaillierte Auslegung des Equipments folgt. Bei dem Retrofit hingegen ist es zweckmäßig, einen Großteil des vorhandenen Equipments erneut einzusetzen. Zudem ist für die Bewertung eine genaue Charakterisierung bzw. Modellierung des aktuellen Betriebszustandes notwendig, da dieser häufig von dem theoretisch idealen Auslegungsfall abweicht. Limitierungen, beispielsweise durch die vorliegende Infrastruktur, müssen in die Entwicklung miteinbezogen werden. So kann eine Back-up-Strategie durch minimale Einschnitte in die bestehende Prozessstruktur bei komplexen Prozessen zu einer Minimierung des Risikos führen [Rong et al., 2000]. Daher kann die Anwendung von Methoden für das Neu-Design auf Retrofit-Problemstellung zu suboptimalen Lösungen führen. Das Implementieren in die bestehende Anlage kann komplexer sein als das theoretische Identifizieren von geeigneten Prozessalternativen [Rong et al., 2000].

Um die Dimensionen von Retrofit-Problemen zu verdeutlichen, wird ein Beispiel für die Anzahl an Möglichkeiten bei einer destillativen Auftrennung eines Feedstroms mit  $N$  Komponenten betrachtet. Es werden nur scharfe Trennungen angenommen. Nach [Thompson und King, 1972] kann die Anzahl an Trennsequenzen  $T$  nach Gleichung 2.1 bestimmt werden. Dies entspricht der Anzahl an Möglichkeiten der Reihenfolge der Trennschnitte bei einer Neuplanung eines Prozesses.

$$T = \frac{[2(N-1)]!}{N!(N-1)!} \quad (2.1)$$



Bei einem Retrofit werden existierende Anlagen betrachtet. Während bei einem Neudesign für jeden Trennschnitt passende Kolonnen ausgelegt werden, können bei einem Retrofit die vorhandenen Kolonnen für die Anlagenplanung mitberücksichtigt werden. Dadurch wird die Anzahl an möglichen Prozesskonfigurationen  $P$  durch die unterschiedlichen Kolonnenanordnungen  $K$  erhöht (Gleichung 2.2).

$$P = K \cdot T = \frac{[2(N-1)]!}{N!} \quad (2.2)$$

Werden zusätzlich noch Neuinvestitionen (hier beispielsweise eine Kolonne) mitberücksichtigt, steigt die Anzahl an Prozessvarianten ( $P^*$ ) nochmals stark an (Gleichung 2.3).

$$P^* = N \cdot N! \cdot T \quad (2.3)$$

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die Vielzahl an Alternativen für eine verschiedene Anzahl an Komponenten. Es ist somit offensichtlich, dass bei der Betrachtung von realen Prozessen nicht alle Alternativen einzeln bewertet werden können, sondern eine zweckmäßige Vorauswahl getroffen werden muss.

### 2.1.2. Bekannte Systematiken für anlagenweite Retrofits

Die meisten bisher veröffentlichte Systematiken für einen anlagenweiten Retrofit von chemischen Anlagen lassen sich grob in drei Gruppen unterteilen [Leimkühler, 2010]:

- erfahrungsbasierte Methoden
- modellbasierte Methoden
- hybride Methoden

Die Einteilung der Methoden erfolgt in Bezug auf die Ermittlung von Retrofit-Potenzial bzw. -Prozessalternativen. So können auch in den erfahrungsbasierten Methoden computergestützte Hilfsmittel (Prozesssimulationen) verwendet werden. Der aktuelle Stand der Forschung wird für diese Gruppen im Folgenden dargestellt.

#### Erfahrungsbasierte Methoden

Die erste bekannte Systematik für einen anlagenweiten Retrofit ist von [Fisher et al., 1987] publiziert. [Fisher et al., 1987] stellen eine fünfstufige hierarchische Vorgehensweise vor, mit der

**Tabelle 2.1.:** Anzahl möglicher Trennprozesse, zeotrope Gemische, scharfe Trennungen, nach [Thompson und King, 1972] und [Grossmann et al., 1987]

$N$	$T$	$K$	$P$	$P^*$
3	2	2	4	36
4	5	6	30	480
5	14	24	336	8400
6	42	120	5040	181440



die wirtschaftliche Effizienz von existierenden Prozessen erhöht werden kann. Auf Basis von einem Betriebskostendiagramm werden potenzielle Prozessstellen für Modifikationen ermittelt. Durch das Anwenden von heuristischen Regeln nach [Douglas, 1985] und [Douglas und Woodcock, 1985] werden Prozessalternativen erstellt und evaluiert. Als Grenzbetrachtungen dienen die Kosten für den Bau einer Neuanlage mit der aktuellen sowie einer veränderten Trennsequenz. Dem Evaluieren von geeigneten Prozessalternativen liegt die Überlegung zu Grunde, dass der aktuelle Betrieb durch veränderte Rohstoffpreise nicht mehr dem Optimum zwischen Betriebs- und Investitionskosten entspricht. So können durch Anpassen der Betriebspunkte eventuell vorhandene Bottlenecks im Equipment identifiziert und Neuinvestitionen abgeschätzt werden. Für die vielversprechendste Variante erfolgt in einem letzten Schritt die Detailauslegung. Die Systematik wird an dem bekannten HDA-Prozess (Hydroalkylierung von Toluol) angewandt. Ein Fließbild des Prozesses ist in Anhang C.1 angegeben. Jedoch wird bei diesem Retrofit kein Einfluss der vorhandenen Erfahrungen im Betrieb, beispielsweise Betriebsstörungen, berücksichtigt, da es sich um einen theoretischen Beispielprozess handelt. Weiterhin behandelt die Systematik lediglich einen wirtschaftlichen Retrofit.

Eine Weiterentwicklung dieser Systematik stellen [Nelson und Douglas, 1990] vor. Das Implementieren von realen Betriebsdaten in eine entwickelte Softwareumgebung sowie das Hinzufügen von neuem Equipment wird zusätzlich beschrieben. Weiterhin beziehen die Betrachtungen auch andere Ziele für einen Retrofit mit ein. Die Vorgehensweise der Systematik wird ebenfalls an dem HDA-Prozess vorgestellt. In diesem Fall wird eine mögliche Änderung in der Reaktionsführung, bei der dann eine Xylene-Mischung das Hauptprodukt darstellt, diskutiert. Die Bewertung erfolgt auf Basis von wirtschaftlichen Kenngrößen.

Eine weitere Systematik wird in [Rapoport et al., 1994] vorgestellt. Auf Basis von heuristischen Regeln werden in verschiedenen hierarchischen Ebenen Retrofit-Alternativen für den betrachteten Prozess entworfen. Es werden kleine Modifikationen an dem bestehenden Prozess sowie ein hinzufügen neuer Units betrachtet. Die Systematik ist für petrochemische Prozesse entwickelt und wird an einer existierenden Aromaten-Anlage für einen wirtschaftlichen Retrofit angewandt (siehe Anhang C.2).

[Fonyo et al., 1994] haben die in [Douglas, 1992] vorgestellten Heuristiken für die Minimierung von Abfall bei der Prozesssynthese auf Retrofit-Betrachtungen übertragen. Hierfür sind Erfahrungen aus 26 industriellen Prozessen verwendet worden. Die Ergebnisse werden an einer Polypropylen-Produktion vorgestellt. Die resultierenden Regeln werden in [Kürüm et al., 1997] und [Kürüm, 1996] an zwei existierenden industriellen Prozessen, einem Prozess zur Rückgewinnung von Essigsäure aus einem wässrigen Strom (siehe Anhang C.3) und einer Methyl-Butynol-Produktion (siehe Anhang C.4), zur Reduktion der Prozessabfälle angewandt.

[Long und Lee, 2013] und [Long und Lee, 2014] stellen Arbeiten vor, mit denen bei thermisch gekoppelten Destillationssequenzen durch die Einführung von hydraulischen Indikatoren mögliche Bottlenecks identifiziert werden. Das Vorgehen wird für eine Sequenz mit zwei Kolonnen vorgestellt.

[Errico et al., 2008] und [Errico, 2008] betrachten ein Retrofit von Destillationssequenzen (siehe Anhang C.5) in Hinblick auf Reduktion des Energiebedarfs bei minimalen Investitionskosten. Die Bewertung der thermisch gekoppelten Prozessalternativen erfolgt durch rigorose Simulationen in Aspen Plus<sup>TM</sup>.



[Wei et al., 2012] beschreiben eine heuristisch basierte Systematik für die Kapazitätserweiterung von Destillationssystemen. Für die Generierung von Alternativen werden hydraulische Kenngrößen eingeführt, um mögliche Bottlenecks zu identifizieren.

Diese bisher vorgestellten heuristischen Methoden werden an wenig komplexen Systemen angewandt. Weiterhin gibt es Methoden, die speziell für einzelne Trennoperationen, meist Destillationen, entwickelt worden sind. Dadurch ist eine Übertragbarkeit auf Prozesse mit einer hohen Komplexität nicht möglich.

### Modellbasierte Methoden

Neuere Arbeiten behandeln einen systematischen Retrofit von verfahrenstechnischen Prozessen, welche auf Prozessmodellen beruhen. Der aktuelle Forschungsstand wird im Folgenden vorgestellt.

[Jaksland et al., 1995] stellen eine Methode für das Design von Prozessalternativen auf Basis der physikochemischen Eigenschaften der Moleküle und Mischungen vor. Trennoperationen werden bestimmten Eigenschaften zugeordnet. So kann ein Potenzial identifiziert und können Prozessalternativen entwickelt werden. Nach [Jaksland et al., 1995] kann diese Methodik auch für Retrofit-Betrachtungen angewandt werden, jedoch wird nicht speziell auf die spezifischen Unterschiede zu dem Neu-Design eingegangen. [Carvahlo et al., 2008] stellen eine spezielle Retrofit-Methodik vor, bei der auf Basis einer Fließbild-Dekomposition in Prozessgraphen nach [Friedler et al., 1993] (vgl. [Uerdingen, 2002]) durch definierte Indikatoren Stellen mit hohem Retrofit-Potenzial identifiziert werden. Durch eine detaillierte Analyse können so konkrete Prozessgrößen ermittelt werden, um definierte Ziele zu erreichen. Die Generierung von Prozessalternativen erfolgt nach den vorgestellten Methoden von [Jaksland et al., 1996], [D'Anterrosches und Gani, 2005] und [Harper und Gani, 2000]. Eine abschließende Validierung hinsichtlich der definierten Ziele komplettiert die Systematik. Der Vinyl-Chlorid-Monomer-Prozess (siehe Anhang C.6) dient als komplexe Fallstudie (mehr als 50 Ströme und 35 Komponenten), in der eine Profitsteigerung erfolgen soll. Jedoch werden keine Angaben über die Prozessdaten gemacht. [Rashed und Gani, 2009] kombinieren die Methoden von [Jaksland et al., 1995] und [Carvahlo et al., 2008] für einen modellbasierten Retrofit von petrochemischen Prozessen. In einer dreistufigen Vorgehensweise wird als Fallbeispiel der TAME(tert-amyl-methyl-ether)-Prozess hinsichtlich Nachhaltigkeitsbetrachtungen verbessert. Bei gleichbleibender Trennsequenz werden einzelne Unit-Operations ausgetauscht, um die Nachhaltigkeit des Prozesses zu erhöhen. [Andersen et al., 2003] wenden diese indikatorbasierte Systematik auf den HDA-Prozess an. In [Tula et al., 2014] wird eine Methodik vorgestellt, die auf einer Gruppenbeitragsmethode für die Vorausberechnung von Stoffdaten beruht, um Prozesse zu designen. Der Vergleich von Alternativen nach [Jaksland et al., 1996] erfolgt durch eine Superstrukturoptimierung.

[Rodríguez-Martínez et al., 2004] und [López-Arévalo et al., 2007] stellen eine Multi-Level-Systematik vor, bei der das Prozessverständnis und daraus resultierende Identifikation von Retrofit-Potenzial durch die Abstraktion des Prozesses auf verschiedenen Ebenen generiert wird. Jedoch wird für diese Methodik eine Limitierung der Größe und der Art des betrachteten Prozesses erwähnt.

Eine dreistufige Systematik wird in [Enríquez et al., 2011] beschrieben. Hier werden in einer simulativen Sensitivitätsstudie die Prozessvariablen mit einem hohen Einfluss auf die Zielgröße



identifiziert. Der optimale Betriebspunkt des Retrofit-Prozesses wird über ein reduziertes Prozessmodell durch eine an einen statistischen Versuchsplan (DoE - engl. design of experiments) angelehnte Studie ermittelt. Die Funktionsweise wird an dem Natural-Gas-Liquids(NGL)-Prozess demonstriert (siehe Anhang C.7). [Enríquez et al., 2011] geben als einen Vorteil die Anwendung auf große, industriell relevante Prozesse mit einem annehmbaren Rechenaufwand an. Jedoch wird auf den Umfang der implementieren Retrofit-Möglichkeiten sowie eine Extrapolation auf neue Betriebspunkte durch das reduzierte Modell nicht eingegangen.

[Liu et al., 2006] stellen eine anlagenweite Methodik für den Retrofit von biochemischen Prozessen vor. Auf Basis von Prozessgraphen nach [Friedler et al., 1993] wird eine Superstruktur entwickelt und hinsichtlich einer Zielgröße optimiert. Durch das Vorgehen ist eine komplette Umstrukturierung des Prozesses möglich.

In [Jackson und Grossmann, 2002] wird eine Methodik vorgestellt, die auf Basis linearer Black-Box-Prozessmodelle Retrofit-Optionen von Prozessnetzwerken für verschiedene Zeitintervalle hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit beurteilt. Die Betriebsbedingungen werden konstant gehalten. Nach [Jackson und Grossmann, 2002] ist keine Systematik bekannt, die auf hohen Ebenen (anlagenweite Betrachtungen oder Prozessnetzwerke) alle Teilsysteme detailliert bei einem Retrofit betrachtet. Für die Prozessnetzwerke werden MILP(engl. mixed integer linear programming)-Modelle entwickelt, [Sawaya und Grossmann, 2005] haben das Modell mit einer neuen Methode zur Einteilung in Subprozesse modifiziert.

[Kralj et al., 2000] stellen eine dreistufige Methodik vor, bei der durch die Kombination von einer Pinch-Analyse und algorithmischen Betrachtungen eine Superstruktur entwickelt wird. Diese wird durch die Umformung einer MINLP-(engl. mixed integer non-linear programming)- in eine NLP(engl. non-linear programming)-Optimierung mittels eines *direct search*-Algorithmus optimiert. Es wird ein Methanol-Produktionsprozess betrachtet (siehe Anhang C.8).

Der Retrofit von petrochemischen Prozessnetzwerken wird unter Berücksichtigung von Unsicherheiten, beispielsweise in den Rohstoffkosten, in [Suh et al., 2001] durch eine Multiszenario-Pareto-Optimierung beschrieben.

Die Minimierung von Prozessabfällen einer Methylchlorid-Produktion durch einen Retrofit beschreiben [Dantus und High, 1996]. Eine Superstruktur wird hierfür entwickelt und optimiert.

[Harsh et al., 1989] stellen eine dreistufige Systematik vor, um Anlagen zu debottleneck. Nach der Analyse des vorhandenen Equipments und die Identifizierung von Bottlenecks über Flowsheetsimulationen erfolgt eine MINLP-Optimierung, wobei die Randbedingungen durch das vorhandene Equipment erweitert werden. Als Fallstudie wird die Ammoniak-Produktion gewählt (siehe Anhang C.9). [Fraser und Hallale, 2000] übertragen die Pinch-Technologie auf den Retrofit von Netzwerken von Massenströmen. Weitere Arbeiten zu modellbasiertem Retrofit stellen [Tahouni et al., 2013], [Bozkurt et al., 2014], [Enríquez-Gutiérrez et al., 2014] sowie [Al-Thubaiti, 2007] vor.

Basis für die hier beschriebenen modellgestützten Methoden zum Retrofit ist ein Prozessmodell. Dadurch ist die Anwendbarkeit auf Prozesse ohne ein zuverlässiges Modell nicht möglich. Weiterhin ist für Prozesse, bei denen nicht alle Einflüsse oder Randbedingungen mathematisch beschrieben und in ein Modell implementiert werden können, die Aussagekraft der Ergebnisse eingeschränkt. Daher ist gerade bei komplexen Problemstellungen eine Verknüpfung von er-



fahrungsbasiertem und modellgestütztem Vorgehen in einer hybriden Systematik sinnvoll. Nur wenige Arbeiten haben dies im Bereich des Retrofits von chemischen Anlagen betrachtet. Diese werden im Folgenden vorgestellt.

### Hybride Methoden

In der Arbeit von [Guinand, 2001] wird erstmals auch vorhandene Prozesserfahrung mit in die Methodik integriert. Auf Basis von Simulationen kann die bestehende Anlage analysiert werden und durch eine Dekomposition des Prozesses werden Retrofit-Alternativen entwickelt. Die Bewertung und Auswahl der Alternativen erfolgt durch eine Superstruktur-Optimierung. Es werden drei theoretische Fallstudien, unter anderem der HDA-Prozess, vorgestellt. [Guinand, 2001] weist darauf hin, dass eine Validierung der Methodik durch eine reale Anlage fehlt.

[Uerdingen, 2002] stellt eine auf [Fisher et al., 1987] und [Guinand, 2001] aufbauende dreistufige indikator-basierte Systematik vor. Diese wird neben dem theoretischen HDA-Prozess auch auf einen realen Feinchemikalien-Prozess (siehe Anhang C.10) angewandt. Grundlage bilden geschlossene Komponenten- und Energiebilanzen. Die Units werden als Black-Box implementiert. Es erfolgt eine Dekomposition des Prozesses auf Basis der *graph Theory* nach [Friedler et al., 1993] in Prozessgraphen (vgl. [Uerdingen et al., 2003]). So werden definierte Indikatoren jedem Strom zugeordnet. Damit können Prozessstellen mit hohem Retrofit-Potenzial identifiziert werden. Es folgt eine heuristische Umsetzung dieser Erkenntnisse in mögliche Prozessalternativen. Diese Systematik liefert dieselben Prozessvorschläge für den HDA-Prozess wie in [Fisher et al., 1987]. Für die gefundenen Alternativen werden in [Uerdingen et al., 2005] anschließend rigorose Simulationsmodelle erstellt, optimiert und bewertet. Vorhandenes Equipment wird auch hier in den neuen Prozess eingegliedert.

[Mendivil, 2003] erweitert die von Uerdingen entwickelte Systematik hinsichtlich Nachhaltigkeitsbewertungen der Prozessalternativen am Beispiel von einem Blausäure-Prozess (siehe Anhang C.11).

Bei den vorgestellten hybriden Methoden ist die Basis für die Ermittlung von Retrofit-Potenzialen oder Prozessalternativen ein Modell des Prozesses. Dadurch ist auch bei diesen Methoden keine Anwendbarkeit auf Prozesse ohne ein Modell möglich.

Aus der Zusammenstellung der bekannten Systematiken für einen Retrofit wird ersichtlich, dass bisher keine allgemeingültige Systematik veröffentlicht wurde, die auf jeden verfahrenstechnischen Prozess anwendbar ist. Es sind meist Limitierungen in der Komplexität der Prozesse vorhanden oder es wird ein Modell des Gesamtprozesses als Basis benötigt. Diese Lücke wird durch die vorliegende Arbeit verringert. Es wird eine Systematik vorgestellt, die speziell für Prozesse mit einer hohen Komplexität ohne ein vorhandenes Modell entwickelt ist.

## 2.2. Optimierung

Modellgestützte Methoden beinhalten meist einen Schritt, bei dem für ein Gleichungssystem eine mathematische Optimierung durchgeführt wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird



eine Retrofit-Toolbox entwickelt (vgl. Kapitel 4), die gerade an die hohe Komplexität von Problemstellungen wie einem Retrofit angepasst ist. In den folgenden Abschnitten werden daher grundlegende Betrachtungen zu mathematischer Optimierung sowie der in die entwickelte Toolbox implementierte Lösungsalgorithmus vorgestellt.

### 2.2.1. Gemischt ganzzahlige Optimierung

Die mathematische Formulierung eines Optimierungsproblems beinhaltet bei verfahrenstechnischen Betrachtungen neben der Zielfunktion  $F_{obj}$  auch Nebenbedingungen  $h$  und  $g$  [Biegler und Grossmann, 2004]. Die Gleichungen der Nebenbedingungen  $h$  beinhalten alle Modellgleichungen, die das gesamte Modell beschreiben;  $g$  berücksichtigt die Begrenzungen und Spezifikationen.  $h$  ist bei verfahrenstechnischen Anwendungen häufig ein differentiell-algebraisches nichtlineares Gleichungssystem [Li, 2007]. Gleichung 2.4 gibt eine allgemeine MINLP-Optimierung an.

$$\begin{aligned}
 \min \quad & F_{obj}(x, y) \\
 \text{i.B.} \quad & h(x, y) = 0 \\
 & g(x, y) > 0 \\
 & x \in \mathbb{R} \\
 & y \in \mathbb{Z}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Die kontinuierlichen Variablen  $x$  stellen dabei meist physikalische Größen, wie Temperaturen oder Durchflüsse, dar [Biegler et al., 1997]. Bei strukturellen Untersuchungen, wie dem Prozessdesign, werden zusätzlich diskrete Variablen  $y$ , wie beispielsweise die Stufenanzahl, notwendig [Smith, 2005].

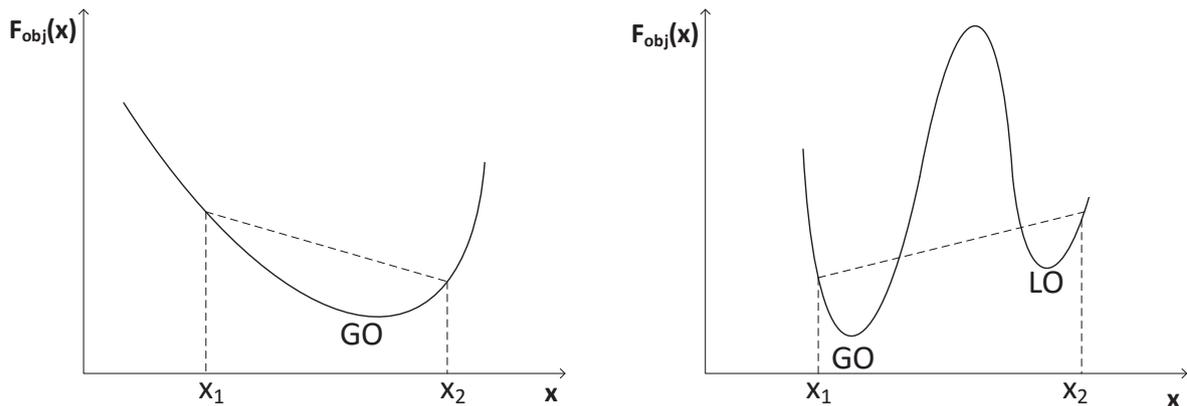
Weiterführende Informationen zu mathematischer Optimierung sind beispielsweise in [Edgar et al., 2001], [Floudas, 1995], [Papageorgiou, 1996] zu finden.

Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Lösungsalgorithmen von Optimierungsproblemen vorgestellt.

### 2.2.2. Lösungsalgorithmen

Für die Lösung von Optimierungsproblemen werden zuverlässige und robuste Algorithmen benötigt. Um einen für diese Problemstellung geeigneten Algorithmus auswählen zu können, ist eine Einteilung in konvexe und nicht-konvexe Funktionen von nichtlinearen Optimierungsproblemen notwendig. Nicht-konvexe Funktionen besitzen im Gegensatz zu konvexen Funktionen in dem betrachteten Bereich neben dem globalen Optimum (GO) auch ein oder mehrere lokale Optima (LO). Abbildung 2.1 zeigt eine Gegenüberstellung von konvexen und nicht-konvexen Funktionen.

Für die Lösung von NLP-Gleichungssystemen werden häufig gradientenbasierte Algorithmen verwendet. Beispiele hierfür sind der Branch-and-Bound-Algorithmus [Lee et al., 1970], Levenspiel-Marquardt-Algorithmus, Active-Set oder *sequential quadratic programming* (SQP). Detaillierte



**Abbildung 2.1.:**  $F_{obj}$  = Zielfunktion, LO = lokales Minimum, GO = globales Minimum, nach [Jahn, 2007] (S. 11-13); links: konvexe Funktion; rechts: nicht-konvexe Funktion

Beschreibungen der Algorithmen werden beispielsweise in [Edgar et al., 2001] angegeben. Diese Methoden finden jedoch nur für konvexe Probleme zuverlässig das globale Optimum [Grossmann et al., 1999]. Bei Problemstellungen mit vielen lokalen Minima ist die Lösung häufig von den Startwerten abhängig.

Bei komplexen Optimierungen kann das Bilden der Ableitungen analytisch nicht möglich und numerisch sehr aufwendig sein. Dadurch kann das globale Optimum nicht gefunden werden. Eine Alternative bieten gradientenfreie stochastische Optimierungsalgorithmen. Diese werden im Folgenden detailliert beschrieben. Bei diesen Algorithmen liegt der Fokus häufig auf dem zuverlässigen Finden einer geeigneten Lösung, statt auf dem Auffinden des globalen Optimums [Zabinsky, 1998].

Aus diesen Gründen sind stochastische Optimierungsalgorithmen für sehr komplexe Betrachtungen, welche bei Retrofits häufig auftreten, sinnvoll. Ein weiterer Vorteil ist, dass diese Algorithmen für Systeme ohne ein detailliertes Modell (Black-Box-Systeme) anwendbar sind. Dadurch eignen sich diese Algorithmen auch für das Optimieren in externen Programmen von Prozessen, die in kommerziellen Fließbildsimulatoren abgebildet sind.

### Stochastische Algorithmen

Stochastische Lösungsalgorithmen sind häufig von biologischen Prozessen inspiriert. Zu den bekanntesten Algorithmen gehört der Ameisenalgorithmus (*Ant Colony Algorithm*). Dieser simuliert die Suche von Ameisen nach Futter. Der Partikelschwarmalgorithmus wurde von [Kennedy und Eberhart, 1995] vorgestellt und simuliert die Bewegung von Individuen in einem Schwarm. Andere stochastische Algorithmen sind an technische Anwendungen angelehnt. So wird die Abkühlung von flüssigem Metall in dem von [Metropolis et al., 1953] vorgestellten *Simulated Annealing Algorithmus* modelliert. Gerade bei komplexen Systemen können stochastische Algorithmen verwendet werden [Groß, 1999]. Stochastische Optimierungen werden beispielsweise in [Steimel et al., 2014], [Roth et al., 2013] und [Shokrian und High, 2014] beschrieben.

Aufgrund der beschriebenen Vorteile eines stochastischen Algorithmus wird im Rahmen dieser Arbeit der Molecular-inspired-parallel-Tempering-Algorithmus (MIPT-Algorithmus) verwendet. Dieser wurde speziell für anlagenweite Betrachtungen von [Ochoa, 2010] entwickelt und wird im Folgenden detailliert beschrieben.

### Molecular-inspired-parallel-Tempering(MIPT)

Der MIPT-Algorithmus wurde erstmals von [Ochoa et al., 2010] vorgestellt. Die Grundidee basiert auf dem ebenfalls stochastischem Parallel-Tempering(PT)-Algorithmus von [Swendsen und Wang, 1986]. Hier wird das individuelle Abkühlen und Erwärmen von Lösungen simuliert. Der globale Charakter von PT rührt aus einer Kombination aus einer Standard-Monte-Carlo-Bewegung und dem Wechsel auf unterschiedlichen Temperaturniveaus [Ochoa, 2010]. Der PT-Algorithmus wurde bereits erfolgreich bei unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt [Li et al., 2009] und ist gerade für komplexe Systeme mit vielen lokalen Minima geeignet [Ochoa, 2010]. Ein Nachteil von PT ist jedoch, dass der Rechenaufwand sowie der Erfolg der globalen Suche von den Temperaturniveaus sowie der höchsten gewählten Temperatur abhängt [Earl und Deem, 2005].

Der MIPT-Algorithmus verbindet die molekulare dynamischen Simulation mit dem PT [Ochoa et al., 2010]. Durch diese Kombination wird eine globale Betrachtung des gesamten Lösungsraums ermöglicht, und die Wahrscheinlichkeit, das globale Optimum zu finden verglichen mit dem PT, erhöht [Ochoa, 2010].

Der MIPT-Algorithmus simuliert das Verhalten von geladenen Molekülen in einer Lösung. Die Moleküle suchen in dem definierten Lösungsraum das globale Optimum. Hierfür wird jedes Molekül  $i$  drei verschiedenen Kräften ausgesetzt (siehe Abbildung 2.2): der Reibungskraft  $F_R$ , der Abstoßungskraft  $F_A$  und einer Zufallskraft  $F_Z$  (Gleichung 2.5 - 2.7).

$$\mathbf{F}_A(i) = -K_1 \sum_{j \neq i} \frac{\hat{\mathbf{d}}_{ij}}{d_{ij}^2} \quad (2.5)$$

$\hat{\mathbf{d}}_{ij}$  ist der normalisierte Einheitsvektor,  $d_{ij}$  der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Moleküle,  $K_1$  die Abstoßungskraftkonstante. Die Zufallskraft  $F_Z$  berechnet sich über Gleichung 2.6.

$$\mathbf{F}_Z(i) = K_2 \boldsymbol{\xi}_G \quad (2.6)$$

$\boldsymbol{\xi}_G$  ist die normalisierte Gauß-Verteilung,  $K_2$  die Zufallskraftkonstante. Die Summe aus  $F_Z$  und  $F_A$  ist entgegen der Reibungskraft gerichtet und proportional zu der Geschwindigkeit  $v$ .

$$\mathbf{F}_R(i) = -\gamma(i) \mathbf{v} \quad (2.7)$$

$\gamma$  wird als Reibungsparameter bezeichnet. Dieser lässt sich nach [Ochoa, 2010] durch eine logarithmische Verteilung nach Gleichung 2.8 bestimmen.

$$\gamma(i) = \exp[\ln(\gamma_{min}) + (\ln(\gamma_{max}) - \ln(\gamma_{min})) \cdot (N_m - rank(i)) \cdot Feasible(i) / (N_m - 1)] \quad (2.8)$$

Neben den vorgegebenen Grenzen  $\gamma_{min}$  und  $\gamma_{max}$  wird der Rank des Moleküls  $i$  hinsichtlich des Wertes der Zielfunktion sowie einer Beurteilung, ob die Position des Moleküls in dem lösbaren Raum liegt ( $Feasible(i) \in [0, 1]$ ), benötigt.

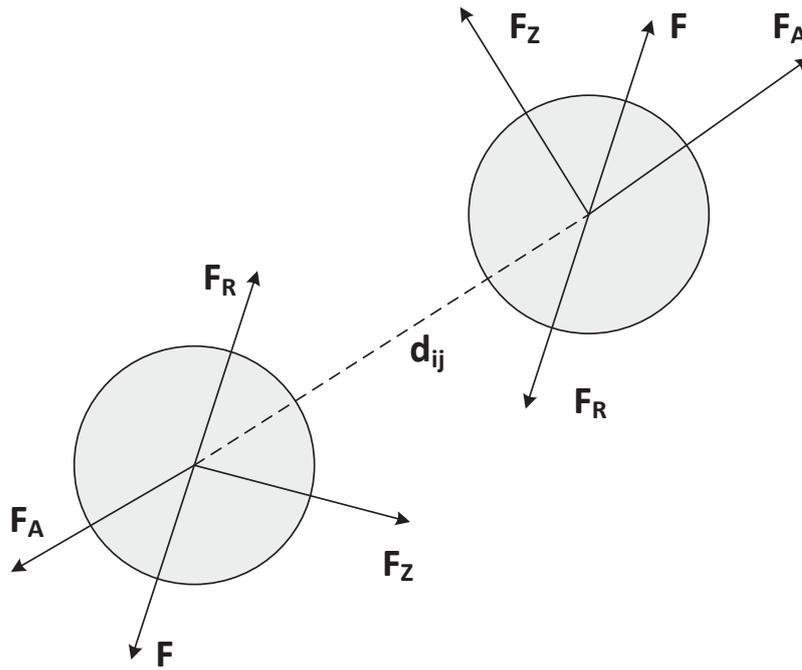


Abbildung 2.2.: Wechselwirkung an Molekülen durch auftretende Kräfte, bearbeitet nach [Ochoa, 2010]

Die resultierende Molekülgeschwindigkeit kann über das Kräftegleichgewicht an einem Molekül (Gleichung 2.9) abgeschätzt werden.

$$\sum \mathbf{F}(i) = \mathbf{F}_A(i) + \mathbf{F}_Z(i) + \mathbf{F}_R(i) = 0 \quad (2.9)$$

Für die Reibungskraft ergibt sich damit:

$$\mathbf{F}_R(i) = -(\mathbf{F}_A(i) + \mathbf{F}_Z(i)) \approx -\gamma(i) \frac{\Delta \mathbf{x}(i)}{\Delta t} \quad (2.10)$$

Einsetzen von Gleichungen 2.5 und 2.6 in Gleichung 2.10 ergibt die resultierende Verschiebung  $\Delta \mathbf{x}(i)$  des Moleküls  $i$  ( $\Delta t = 1$ ).

$$\Delta \mathbf{x}(i) = \frac{-K_1 \sum_{j \neq i} \hat{\mathbf{d}}_{ij} / d_{ij}^2 + K_2 \boldsymbol{\xi}_G}{\gamma(i)} \quad (2.11)$$

Die neue Position  $\mathbf{x}_{neu}$  des Moleküls  $i$  ist demnach:

$$\mathbf{x}_{neu}(i) = \mathbf{x}(i) + \Delta \mathbf{x}(i) \quad (2.12)$$

Für die Position des Moleküls wird eine normalisierte Änderung der freien Energie  $\Delta G(i)$  über Gleichung 2.13 bestimmt.

$$\Delta G(i) = \frac{F_{obj}^{neu}(i) - F_{obj}(i)}{\max(F_{obj}) - \min(F_{obj})} \quad (2.13)$$



Für die Positionen, bei denen  $\Delta G(i) \geq 0$  ist, wird die berechnete Position des Moleküls über die Metropolisbedingung (Gleichung 2.14) validiert.

$$P = \min(1, \exp(-K_3 \gamma(i) \Delta G(i))) \quad (2.14)$$

$K_3$  wird als Metropoliskonstante bezeichnet. Es ist auch möglich, dass schlechtere Positionen eines Moleküls akzeptiert werden, um lokale Optima verlassen zu können.

In dem MIPT-Algorithmus sind zwei unterschiedliche Moleküle definiert: die *Explorermoleküle* und die *Refinermoleküle*. Die *Explorer* repräsentieren den globalen Charakter der Suche. Die dominierenden Kräfte sind die Abstoßungseffekte der Moleküle, wohingegen die Reibungskräfte sehr gering sind. Dadurch kommt es zu großen Positionsänderungen ( $\Delta \mathbf{x}(i)$ ), wodurch sichergestellt wird, dass der gesamte Lösungsraum betrachtet wird und die Moleküle mögliche lokale Optima verlassen können. *Explorer* können auch den ungültigen Bereich (nicht alle Randbedingungen werden erfüllt) absuchen, da eine Beschränkung des Suchraums zu Behinderung bei der Suche nach dem globalen Optimum führen kann [Groß, 1999]. Die *Refiner* stellen den lokalen Charakter des Algorithmus dar. Die Reibungskräfte sind bei diesen Molekülen die dominierenden Kräfte, wodurch es nur zu kleinen Positionsänderungen kommt. Dadurch kann sichergestellt werden, dass die *Refiner* den Bereich um lokale Optima detailliert absuchen. *Refiner* sind nur im gültigen Bereich zulässig.

In [Ochoa et al., 2010] wird die doppelte Anzahl von Entscheidungsparametern als Molekülanzahl empfohlen und eine Festsetzung von mindestens 50 % *Explorer*. Je nach Wert der zu evaluierenden Zielfunktion  $F_{obj}$  wird der Reibungsbeiwert  $\gamma(i)$  angepasst, wodurch die Moleküle in *Refiner* und *Explorer* eingeteilt werden.

Eine detaillierte Beschreibung des Algorithmus sowie weitere Anwendungsbeispiele können in [Ochoa, 2010] nachgelesen werden.

In [Ochoa, 2010] wird keine Integer-Betrachtung mit dem MIPT-Algorithmus beschrieben, daher ist es notwendig, die Parameter auf diese zusätzliche Anwendung zu optimieren. Eine Studie für die Anpassung der Einstellparameter des MIPT-Algorithmus ( $\gamma$ -Bereich,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ) ist in Abschnitt 4.2 beschrieben.

Durch die beschriebenen Vorteile eignet sich der stochastische MIPT-Algorithmus für die Optimierung von komplexen Problemstellungen mit einem hochdimensionalen Lösungsraum. Daher wird dieser im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

## 2.3. Thermodynamische Phasengleichgewichte

Für das Verständnis von Prozessen und die Auslegung von Trennoperationen ist eine thermodynamische Charakterisierung des Stoffgemisches notwendig. Daher ist auch für Retrofit-Betrachtungen ein Verständnis des thermodynamischen Verhaltens unabdingbar. Ein etablierter Weg zur Beschreibung von Gemischen ist die Annahme vom thermodynamischen Gleichgewicht



(GGW). Im folgenden Abschnitt werden die theoretischen Zusammenhänge sowie die experimentelle Bestimmung des Gleichgewichtsverhaltens beschrieben.

### 2.3.1. Theoretische Beschreibung

Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen zwei Phasen  $I$  und  $II$  ist definiert durch das thermische, mechanische und stoffliche Gleichgewicht:

- $T' = T''$  (thermisches GGW)
- $P' = P''$  (mechanisches GGW)
- $\mu'_i = \mu''_i$  (stoffliches GGW)

Das chemische Potential  $\mu_i$  entspricht der partiell molaren Ableitung von der freien Enthalpie  $G$  [Gmehling und Kolbe, 1992]:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.15)$$

Für einen realen Stoff  $i$  kann  $\mu_i$  über die Fugazität  $f_i$  beschrieben werden (Gleichung 2.16).

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T, P^0) + RT \ln \left( \frac{f_i(P, T)}{P^0} \right) \quad (2.16)$$

Bei gleich gewähltem Bezugszustand für beide Phasen ergibt sich daraus die Isofugazitätsbeziehung (Gleichung 2.17).

$$f'_i = f''_i \quad (2.17)$$

Die Fugazität  $f_i$  kann durch den Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$  beschrieben werden.

$$f_i^V = \varphi_i P_i = y_i \varphi_i P \quad (2.18)$$

Die Berechnung von  $\varphi_i$  erfolgt über geeignete thermische Zustandsgleichungen. Aufgrund der Genauigkeit der bekannten Zustandsgleichungen wird dieser Weg häufig für die Beschreibung von Gas- bzw. Dampffugazitäten verwendet. Die Fugazität einer Flüssigphase wird meist über die Aktivität  $a_i$  beschrieben (Gleichung 2.19).

$$f_i^L = a_i f_i^0 = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (2.19)$$

Für die Bezugfugazität  $f_i^0$  kann ein Bezugszustand frei gewählt werden. Der klassische Weg für die Beschreibung von  $f_i^L$  erfolgt mit dem Zustand der reinen siedenden Flüssigkeit bei  $T$  und  $P$ .

$$f_i^0 = P_{0i}^{LV} \varphi_{0i}^{LV} \pi_i \quad (2.20)$$

Wobei  $P_{0i}^{LV}$  der Dampfdruck,  $\varphi_{0i}^{LV}$  der Fugazitätskoeffizient der reinen Komponente  $i$  ist.  $\pi_i$  wird als Poyntingfaktor bezeichnet. Einsetzen von Gleichung 2.18 und 2.20 in Gleichung 2.17 ergibt für ein Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE):

$$y_i \varphi_i P = x_i \gamma_i P_{0i}^{LV} \varphi_{0i}^{LV} \pi_i \quad (2.21)$$

Bei geringen Drücken ( $P < 10 \text{ bar}$ ) können die Fugazitätskoeffizienten und bei kleinen Druckdifferenzen ( $|P - P_{0i}^{LV}| < 10 \text{ bar}$ ) kann der Poyntingfaktor  $\pi_i$  vernachlässigt werden.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_{0i}^{LV} \quad (2.22)$$

Ausführliche Beschreibungen können beispielsweise in [Stephan et al., 2010] oder [Pfennig, 2004] nachgelesen werden.

Stehen zwei flüssige Phasen im Gleichgewicht, ergibt sich aus Gleichung 2.17:

$$\gamma_i^{L1} x_i^{L1} = \gamma_i^{L2} x_i^{L2} \quad (2.23)$$

Den Zusammenhang zwischen den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  und der freien Exzessenthalpie  $G^E$  gibt Gleichung 2.24 wieder.

$$\ln \gamma_i = \left( \frac{\partial \frac{G^E}{RT}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.24)$$

Für die Beschreibung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von  $\gamma_i$  sind verschiedene  $G^E$ -Modelle bekannt. Ein universell einsetzbares Modell, welches auch für komplexe Gleichgewichte geeignet ist, ist das *Non-Random-Two-Liquids-Modell* (NRTL) [Renon und Prausnitz, 1968]. Für ein Mehrkomponentensystem kann der Aktivitätskoeffizient nach NRTL über Gleichung 2.25 bestimmt werden.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{j,i} G_{j,i} x_j}{\sum_{j=1}^N G_{j,i} x_j} + \frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{j,i}}{\sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N G_{l,j} x_l \left( \sum_{j=1}^N \tau_{i,j} - \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N G_{l,j} x_l \tau_{l,j}}{\sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N G_{l,j} x_l} \right)} \quad (2.25)$$

Dabei ist

$$\ln G_{i,j} = -\alpha_{i,j} \tau_{i,j} \quad (2.26)$$

$\tau_{ij}$  wird mit:

$$\tau_{i,j} = \frac{\Delta g_{i,j}}{RT} \quad (2.27)$$

berechnet. Die binären Wechselwirkungsparameter  $\Delta g_{i,j}$  bzw.  $\Delta g_{j,i}$  sowie  $\alpha$  werden an Gleichgewichtsdaten angepasst oder vorhergesagt (siehe Abschnitt 2.3.2). Die Druckabhängigkeit von  $\gamma_i$  kann häufig vernachlässigt werden.