

Forschungsarbeit

MINLP-Optimierung des Hybridverfahrens Destillation/Schmelzkristallisation

Meik Franke

DOI: 10.1002/cite.201000201

Herrn Prof. Dr. Andrzej Górak zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Hybridverfahren aus Destillation und Schmelzkristallisation bietet bei engsiedenden Gemischen eine kostengünstige Alternative zur herkömmlichen Destillation. In dieser Arbeit wird die systematische Auslegung und kostenoptimale Gestaltung dieses Kombinationsverfahrens behandelt. Besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der optimalen Wahl der betrieblichen und strukturellen Freiheitsgrade.

Schlagwörter: Auslegung, Destillation, Kombinationsverfahren, Prozessoptimierung, Schmelzkristallisation*Eingegangen:* 20. November 2010; *revidiert:* 05. Januar 2011; *akzeptiert:* 21. Januar 2011

MINLP Optimization of the Hybrid Separation Process Distillation/Melt Crystallization

The hybrid separation process distillation/melt crystallization offers a cost wise attractive alternative compared to conventional distillation processes. In this work, the systematic and cost optimal design of this combination process is considered. The focus is on the optimal choice of operating and structural degrees of freedom.

Keywords: Combination process, Design, Distillation, Melt crystallization, Process optimization

1 Einleitung

Das Hybridverfahren aus Destillation und Schmelzkristallisation bietet bei engsiedenden Gemischen eine kostengünstige Alternative zur herkömmlichen Destillation, deren Energieaufwand mit kleiner werdendem Trennfaktor stark zunimmt. Der hohe Energieaufwand kann durch Kombination mit der Schmelzkristallisation kompensiert werden, die es erlaubt, mit wenigen Stufen sehr hohe Reinheiten zu erreichen, aber ihrerseits aufgrund von Eutektika in der Ausbeute beschränkt ist. In der Literatur sind einige Beispiele dokumentiert [1–6], die sich mit dem Prozess und den Vorteilen beschäftigen, aber die systematische Auslegung und kostenoptimale Gestaltung dieser Prozesse nicht oder nur am Rande behandeln. Diese Arbeit soll deshalb einen Beitrag zur systematischen Auslegung und kostenoptimalen Gestaltung am Beispiel von zwei Isomergemischen liefern.

Bei der Auslegung von hybriden Trennverfahren hat sich eine dreistufige Vorgehensweise als vorteilhaft herausgestellt [7]. Sie erlaubt es, das komplexe Optimierungs-/Trennproblem in weniger komplexe Unterprobleme zu zerlegen. Im ersten Schritt werden auf der Fließbildebene verschiedene Prozessvarianten generiert. Dieser Schritt ist bis auf wenige Ausnahmen nicht automatisiert und bedingt die Kreativität des Ingenieurs oder Ingenieurin. Daran schließt sich im zweiten Schritt eine Shortcut-Optimierung an, die auf vereinfachte, aggregierte Modelle der Grundoperationen zurückgreift. Optimierungsvariablen sind die sogenannten Übergabereinheiten, die so gewählt werden, dass die Zielgröße Energiebedarf minimal wird. Im dritten Schritt werden schließlich aussichtsreiche Prozesse, d. h. Prozesse mit geringem Energieverbrauch, hinsichtlich der Gesamtkosten optimiert, wobei sowohl kontinuierliche als auch diskrete Variablen in den Raum der Optimierungsvariablen einbezogen werden. Man spricht von der gemischt-ganzzahligen Optimierung oder auch Mixed Integer Nonlinear Programming (MINLP). In dieser Arbeit wird dazu ein modifizierter Generalized-Benders-Decomposition-Algorithmus verwendet [8, 9].

Dr. Meik Franke (meik.franke@bayer.com), Bayer MaterialScience (China), Bayer Integrated Site Shanghai, Shanghai Chemical Industry Park, No. 82 Muhua Road, Shanghai 201507, China.

2 Hybridprozess zur Trennung eines binären Isomerengemisches

2.1 Trennproblem

Ein binäres Isomerengemisch, das zu 67% aus leichtsiedendem *para*-Isomer und zu 33% aus schwersiedendem *ortho*-Isomer besteht, soll mit einer Reinheit von 99 Mol.-% in seine Einzelbestandteile zerlegt werden. Der Trennfaktor ist mit etwa 1,09 sehr gering, weshalb eine destillative Trennung alleine nicht in Frage kommt.

2.2 Generierung von Prozessalternativen

Abb. 1 zeigt beispielhaft einen Hybridprozess aus Destillation und Schmelzkristallisation. Das übereutektische Feedgemisch wird in diesem Fall zuerst der Kristallisation unterworfen, wo das *p*-Isomer rein gewonnen wird. Mit Hilfe der Destillation wird dann das Sättigungsgebiet gewechselt, um das *o*-Isomer rein darzustellen.

Unter der Annahme, dass man mit Hilfe der Destillation entweder das Sättigungsgebiet wechseln oder mindestens ein Produkt rein gewinnen kann sowie in der Kristallisation maximal ein Produkt rein darstellen kann, können insgesamt sechs Trennsequenzen, fünf hybride Trennsequenzen und eine rein destillative Sequenz, generiert werden (s. Abb. 2).

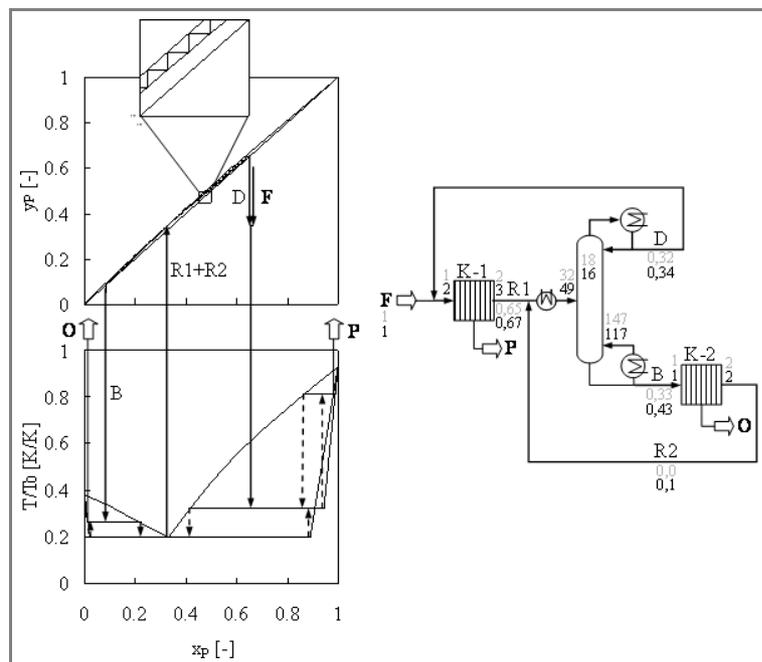


Abbildung 1. Darstellung der Sequenz K-P-D-K-O im McCabe-Thiele-Diagramm und im Phasendiagramm nach der rigorosen Optimierung. Die gestrichelten Linien repräsentieren die internen Ströme der Kristaller K-1 und K-2; die obere und untere Zahl im Fließbild geben die Mengenströme, Feedstellen, Stufenzahlen und Rücklaufverhältnisse vor bzw. nach der Optimierung an.

2.3 Shortcut-Optimierung

Grundlage der Shortcut-Optimierung sind vereinfachte, aggregierte Modelle, wie in diesem Fall die Underwood-Gleichung und ein einstufiges Shortcut-Modell der Kristallisation, das von vollständiger Ausbeute und keinen Verunreinigungen im Kristallisat ausgeht [8, 9]. Als Optimierungsvariablen werden die Übergabereinheiten, d. h. die Konzentrationen einer Schlüsselkomponente in den internen Prozessströmen, definiert. Mit Festlegung des Übergabereinheiten ist auch die Massenbilanz des Prozesses festgelegt. Prinzipiell ist es auch möglich, direkt die Massenströme oder die Massenbilanz indirekt über Betriebsparameter wie Rücklaufverhältnisse festzulegen; es hat sich aber als übersichtlicher herausgestellt, die Übergabereinheiten zu verwenden.

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, dass die Sequenz K-P-D-O den geringsten minimalen Energiebedarf besitzt, wobei der Energiebedarf der Sequenz K-P-D-K-O nur geringfügig größer ist. Die Sequenzen D-O-K-P und D-K-P-K-O sowie D-P-O und D-P-K-O besitzen einen Energiebedarf, der mindestens 50% bzw. 100% größer ist als der Energiebedarf der energetisch günstigsten Sequenz K-P-D-O.

2.4 Rigorose Optimierung

Die rigorose Optimierung basiert auf Stufenmodellen und ist deshalb wesentlich aufwendiger, weil sowohl kontinuierliche als auch diskrete Variablen berücksichtigt werden müssen. Im Falle von Sequenz K-P-D-K-O müssen die Übergabereinheiten des *p*- und *o*-Isomers im Kopfproduktstrom D bzw. Sumpfproduktstrom B sowie die Übergabereinheiten des *p*- und *o*-Isomers im Restschmelzestrom R1 bzw. R2 festgelegt werden. Als interne, kontinuierliche Optimierungsvariablen kommen die Ausbeuten der Kristaller K-1 und K-2 dazu, die ab der dritten Stufe frei eingestellt werden können. Die diskreten Optimierungsvariablen werden durch die Stufenzahl und die Feedstufe der Destillationskolonne sowie der Kristaller K-1 und K-2 repräsentiert.

Das Ergebnis der rigorosen Prozessoptimierung für Sequenz K-P-D-K-O ist im McCabe-Thiele-Diagramm und im Phasendiagramm in Abb. 1 dargestellt. Wie in Abb. 1 gezeigt, entsprechen die Zusammensetzungen der Restschmelzeströme R1 und R2 auch nach der rigorosen Optimierung der eutektischen Zusammensetzung. Dies ist ein Ergebnis der rigorosen Optimierung und gilt für alle untersuchten Hybridprozesse, die die Kristallisation umfassen [8, 10]. Die *para*- und *ortho*-Übergabereinheit im Kopf- bzw. Sumpfprodukt der Destillationskolonne sind nach der Optimierung von 0,67 auf

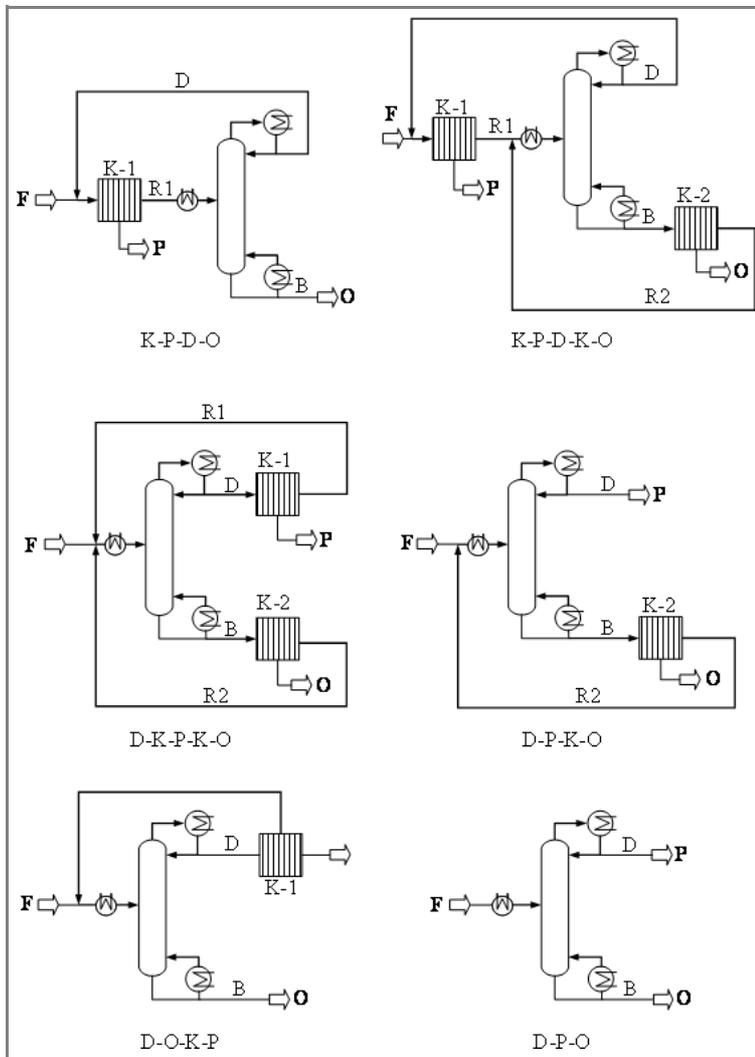


Abbildung 2. Generierte Trennsequenzen zur Trennung eines binären Isomeren-gemischs mit dem Hybridprozess Destillation/Schmelzkristallisation.

Tabelle 1. Übergabereinheiten und minimaler Energiebedarf der generierten Trennsequenzen nach der Shortcut-Optimierung (Optimierungsvariablen hervorgehoben).

Sequenz	$x_{D,P}$	$x_{B,O}$	$\frac{\dot{Q}_D}{\dot{Q}_{ges,min}}^a)$	$\frac{\dot{Q}_{K-1}}{\dot{Q}_{ges,min}}^a)$	$\frac{\dot{Q}_{K-2}}{\dot{Q}_{ges,min}}^a)$	$\frac{\dot{Q}_{ges}}{\dot{Q}_{ges,min}}$
K-P-D-O	0,673	0,99	0,94	0,06	0,00	1,00
K-P-D-K-O	0,675	0,99	0,94	0,06	0,04	1,04
D-O-K-P	0,55	0,99	1,44	0,06	0,00	1,50
D-K-P-K-O	0,55	0,99	1,43	0,06	0,04	1,53
D-P-O	0,99	0,99	2,07	0,00	0,00	2,07
D-P-K-O	0,99	0,99	2,07	0,00	0,04	2,11

a) Der minimale Energiebedarf der Destillationskolonne und der Kristaller ist unter der Annahme üblicher Energiekosten für Dampf und Kälte gewichtet.

0,65 bzw. von 0,99 auf 0,91 gesunken. Damit erhöhen sich zwar die Recycleströme D und R2, aber der Energiebedarf und damit die Gesamtkosten des Prozesses verringern sich, weil das *p*- und *o*-Isomer in der Destillation weniger scharf getrennt werden. Als zweites Ergebnis kann man festhalten, dass für die Übergabereinheit ein Kostenoptimum existiert. Die Lage des Optimums ist abhängig von der installierten Trennleistung, wie in Abschn. 2.5 gezeigt wird.

In Tab. 2 ist zu sehen, dass die Sequenz K-P-D-K-O die geringsten annualisierten Gesamtkosten besitzt. Die Gesamtkosten der Sequenz K-P-D-O, bei der auf den zusätzlichen Kristaller K-2 verzichtet wird, sind nur unwesentlich höher. Aufgrund der Ungenauigkeit der Kostenmodelle ist hier keine Aussage möglich und beide Varianten müssen detailliert ausgearbeitet werden. Die Gesamtkosten aller anderen Sequenzen sind mindestens 38 % höher. Die Aussage aus der Shortcut-Optimierung, dass es vorteilhaft ist, zuerst das *p*-Isomer durch Kristallisation zu gewinnen, wird durch die rigorose Optimierung bestätigt.

Die Gesamtkosten werden von den Destillationskosten dominiert. Ihr Anteil beträgt bei allen Sequenzen mindestens 75 % (s. Tab. 2). Dabei werden etwa 80 % der Destillationskosten durch die Betriebskosten verursacht, was durch den geringen Trennfaktor und das damit verbundene hohe Rücklaufverhältnis zu erklären ist. Für die Sequenz K-P-D-K-O hat die Kolonne D-1 (117 Stufen mit Feed auf der 49. Stufe) ein Rücklaufverhältnis von 16, was nur 3 % größer als das minimale Rücklaufverhältnis ist.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die rigorose Optimierung die Ergebnisse der Shortcut-Bewertung bestätigt. Obwohl sich die Reihenfolge der Sequenzen verändert hat, können die Sequenzen in drei Gruppen, wie bei der Shortcut-Optimierung, eingeteilt werden: In der ersten Gruppe, zu der die Sequenzen K-P-D-K-O und K-P-D-O mit den geringsten Gesamtkosten gehören, wird das *p*-Isomer in einem Kristallisationsschritt vor der Destillation gewonnen, bei der zweiten Gruppe (Sequenz D-O-K-P und D-K-P-K-O) ist der *para*-Kristaller am Kopf der Destillationskolonne angeordnet, und bei der dritten Gruppe (Sequenzen D-P-K-O und D-P-O) wird das *p*-Isomer gar nicht kristallisiert.

2.5 Sensitivitätsanalyse

Im Folgenden wird der Einfluss der kontinuierlichen und diskreten Optimierungsvariablen der

Tabelle 2. Übergabereinheiten, annualisierte Kosten der Destillationskolonne, der Kristaller K-1 und K-2 sowie annualisierte Gesamtkosten aller Trennsequenzen nach der rigorosen Optimierung (Optimierungsvariablen hervorgehoben).

Sequenz	$x_{D,P}$	$x_{B,O}$	$\frac{K_D}{K_{ges,min}}$	$\frac{K_{K-1}}{K_{ges,min}}$	$\frac{K_{K-2}}{K_{ges,min}}$	$\frac{K_{ges}}{K_{ges,min}}$
K-P-D-K-O	0,65	0,91	0,75	0,20	0,05	1,00
K-P-D-O ^a	0,68	0,99	0,81	0,20	0,00	1,01
D-O-K-P ^a	0,57	0,99	1,15	0,23	0,00	1,38
D-K-P-K-O	0,57	0,98	1,15	0,23	0,04	1,42
D-P-K-O ^a	0,99	0,86	2,42	0,00	0,07	2,49
D-P-O ^a	0,99	0,99	3,56	0,00	0,00	3,56

a) Die Stufenzahl ist in der Optimierung auf 150 Stufen beschränkt.

Sequenz K-P-D-K-O auf die Gesamtkosten untersucht. In den Sensitivitätsanalysen wird jeweils eine Optimierungsvariable variiert, während alle anderen Optimierungsvariablen an ihrem optimalen Wert (s. Abb. 1) konstant gehalten werden.

Wie in Abb. 3 gezeigt, ist die optimale Übergabereinheit von der Stufenzahl der Destillationskolonne abhängig. Wenn die Stufenzahl im Verstärkungsteil um 15 Stufen verringert wird, verschiebt sich die optimale Übergabereinheit zu einem Wert von 0,6. Wird die Stufenzahl im Verstärkungsteil um 15 Stufen erhöht, liegt die optimale Übergabereinheit bei 0,72. Dabei wirken sich zu wenig Stufen im Verstärkungsteil wesentlich stärker auf die Gesamtkosten aus als zu viele Stufen, wobei der Einfluss der Stufenzahl absolut betrachtet sehr gering ist. Die optimale Übergabereinheit ist also von der installierten Trennleistung abhängig. Je mehr Stufen installiert sind, desto weniger wirkt sich eine nicht optimal gewählte Übergabereinheit aus, d. h. das Betriebsfenster vergrößert sich.

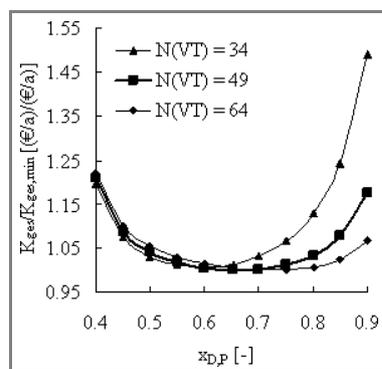


Abbildung 3. Sequenz K-P-D-K-O: Annualisierte Gesamtkosten als Funktion der *para*-Übergabereinheit bei verschiedenen Stufenzahlen im Verstärkungsteil.

Abb. 4a zeigt, dass die Verdampferleistung der Destillationskolonne für eine Übergabereinheit unter 0,6 annähernd konstant ist, d. h. in diesem Bereich wird die Einsparung im Rücklaufverhältnis durch die Zunahme des Destillatstromes, der sich aus der sinkenden Übergabereinheit ergibt, aufgehoben. Für höhere Übergabereinheiten steigt die Verdampferleistung relativ stark an, was zu den steigenden

Destillationskosten in Abb. 3 führt. Die steigenden Destillationskosten im Bereich kleiner Übergabereinheiten sind auf den höheren Energiebedarf des Vorwärmetauschers zurückzuführen, weil mit dem zurückgeführten Destillatstrom auch der Feedstrom der Destillationskolonne steigt, der aufgewärmt werden muss (s. Abb. 4b).

Bei unendlich vielen Stufen und konstantem Trennfaktor, der in Abb. 4a zu 1,09 angenommen wird, ist die Verdampferleistung sogar unabhängig von der Übergabereinheit. Clasen [11] hat für die minimale Verdampferleistung folgenden Ausdruck analytisch abgeleitet:

$$\dot{Q}_{V,min} = \dot{F}(1 - x_{F,P}) \frac{1 + (a - 1)x_{E,P}}{(a - 1)(1 - x_{E,P})} \Delta h_v \quad (1)$$

der nur von Eingangsgrößen, d. h. Feedstrom und -zusammensetzung, und Stoffdaten, d. h. Trennfaktor, Verdampfungsenthalpie und Eutektikumszusammensetzung, abhängig ist.

Bei konstantem Trennfaktor liegt die optimale Übergabereinheit immer am oberen Rand ihres Definitionsbereiches, d. h. bei der Produktspezifikation von 0,99, weil dann der Feedstrom und damit der Energiebedarf des Vorwärmetauschers minimal werden. Die Invarianz der Verdampferleistung von der Übergabereinheit im Kopf- und Sumpfstrom bei unendlichen Stufenzahlen ist ein generelles Problem des Hybridprozesses Destillation/Schmelzkristallisation und macht die Notwendigkeit einer Beschreibung mit rigorosen Stufenmodellen deutlich.

Bei der Neuplanung von hybriden Trennprozessen müssen die Gesamtkosten, d. h. die Investitions- und Betriebskosten aller Apparate, berechnet werden. Zur Berechnung der optimalen Gesamtkosten muss die Stufenzahl der Destillationskolonne als Optimierungsvariable berücksichtigt werden. Abb. 5 zeigt, dass die Betriebskosten bei kleineren Stufenzahlen aufgrund des steigenden Rücklaufverhältnisses überproportional ansteigen. Die Investitionskosten wachsen dagegen fast linear. Aus der Addition dieser beiden Kostenarten ergibt sich das Minimum der Gesamtkosten. In Abb. 5 wird auch deutlich, dass die Gesamtkosten vor allem im Bereich hoher Stufenzahlen wenig sensitiv sind, weil sich Investitions- und Betriebskosten ausgleichen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Einbeziehung von Stufenzahlen die MINLP-Optimierung erheblich erschwert, weil das Optimierungsproblem nichtkonvex wird. In dieser Arbeit wird ein modifizierter Generalized-Benders-Decomposition-Algorithmus verwendet, der der Nichtkonvexität Rechnung trägt [8, 9]. In der Praxis steht häufig kein MINLP-Algorithmus zur Verfügung, da Simulationswerkzeuge wie AspenPlus oder VTPlan, der Inhouse-Simulator und -Optimierer der Bayer AG, diesen Fall (noch) nicht abdecken. Es empfiehlt sich dann, größere Stufenzahlen wählen, um Fehler bei der Auslegung zu vermeiden.

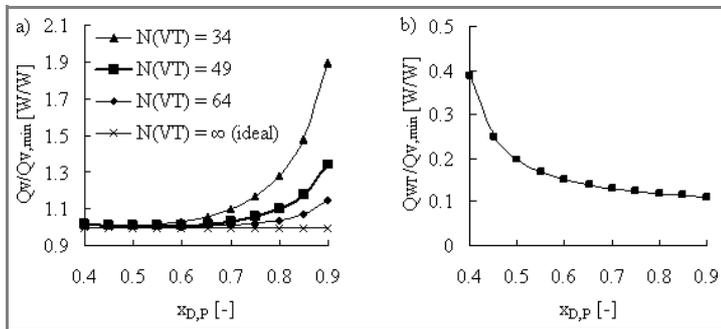


Abbildung 4. Sequenz K-P-D-K-O: a) Verdampferleistung (V) bei verschiedenen Stufenzahlen im Verstärkungsteil (VT) und b) Energiebedarf des Vorwärmetauschers (WT) als Funktion der $para$ -Übergabereinheit.

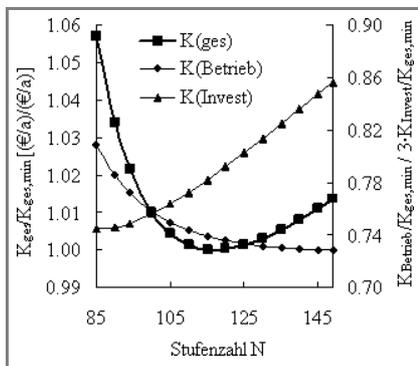


Abbildung 5. Annualisierte Gesamtkosten, annualisierte Betriebs- und Investitionskosten als Funktion der Stufenzahl der Destillationskolonne. Die Investitionskosten sind mit dem Faktor 3 gewichtet.

Im Gegensatz zur Stufenzahl der Destillation hat die Stufenzahl des Kristallers einen erheblichen Einfluss auf die Gesamtkosten. Weil die Kristallisation selten mehr als fünf Stufen umfasst, ist die Wahl meistens einfach.

2.6 Verallgemeinerte Optimierungsstudien

Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit sich die Ergebnisse auf unterschiedliche Feed- und Eutektikum-Zusammensetzungen übertragen lassen, um generelle Aussagen zu treffen.

In guter Näherung kann das Einsparungspotenzial der Hybridsequenzen K-P-D-O und K-O-D-P durch das Verhältnis der Verdampferleistungen ausgedrückt werden. Die Verdampferleistung für die Destillation eines flüssig siedenden Feedgemisches bei vollständiger Trennung der Komponenten berechnet sich nach Kaibel [12]:

$$\dot{Q}_{V,min,D-P-O} = \dot{F} \left(\frac{1}{a-1} + x_{F,P} \right) \Delta h_v \quad (2)$$

Die Verdampferleistung des Hybridprozesses K-P-D-O und kann mit Gl. (1) berechnet werden. Aus Gl. (1) und

Gl. (2) kann man unter der Annahme, dass die Trennfaktoren klein sind, die Energieeinsparung der Hybridsequenz K-P-D-O gegenüber der rein destillativen Sequenz bei übereutektischer Feedmischung berechnen:

$$x_{F,P} > x_{E,P} : 1 - \frac{\dot{Q}_{V,min,K-P-D-O}}{\dot{Q}_{V,min,D-P-O}} \approx 1 - \frac{1 - x_{F,P}}{1 - x_{E,P}} \quad (3)$$

Aus Gl. (3) folgt: Je weiter der Feedpunkt und das Eutektikum auseinander liegen, desto vorteilhafter ist der Hybridprozess. Analog ergibt sich für die Sequenz K-O-D-P bei untereutektischer Feedmischung:

$$x_{F,P} < x_{E,P} : 1 - \frac{\dot{Q}_{V,min,K-P-D-O}}{\dot{Q}_{V,min,D-P-O}} \approx 1 - \frac{x_{F,P}}{x_{E,P}} \quad (4)$$

Mit den Gln. (3) und (4) kann man auf einfache Weise das Einsparungspotenzial des Hybridprozesses abschätzen. Dabei reicht es aus, die Sequenzen K-P-D-O und K-O-D-P zu betrachten, denn Clasen [11] hat gezeigt, dass die Sequenzen D-O-K-P bzw. D-P-K-O hinsichtlich ihres minimalen Energiebedarfs höchstens gleich, aber niemals besser als die Sequenzen K-P-D-O bzw. K-O-D-P sind. Die rigorosen Optimierungsrechnungen unter Betrachtung der Gesamtkosten bestätigen diese Ergebnisse [8].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es für ein binäres ideales Isomergemisch sowohl aus Energie- als auch Kostengründen immer vorteilhaft ist, die Kristallisation vor der Destillation anzuordnen. Es mag aber für einen konkreten Prozess, wenn z. B. die Restschmelze nicht zurückgeführt werden soll, Gründe geben, warum der Kristaller hinter der Destillation angeordnet werden sollte.

3 Hybridprozess zur Trennung eines ternären Isomergemisches

3.1 Trennproblem

Das Trennproblem aus den vorangegangenen Abschnitten wird erweitert, indem das m -Isomer als Minderkomponente neben den Hauptkomponenten, p - und o -Isomer, berücksichtigt wird. Die Trennfaktoren des Feedgemisches, nun bestehend zu 0,88 % aus leichtsiedendem m -Isomer, zu 66,14 % aus mittelsiedendem p -Isomer und zu 32,98 % aus schwertsiedendem o -Isomer, sind in Tab. 3 gezeigt.

3.2 Generierung von Prozessalternativen

Wie im vorherigen Beispiel werden einfache Regeln definiert, um verschiedene Sequenzen zu generieren:

Tabelle 4. Ranking der Trennsequenzen nach der Shortcut-Optimierung. Die Nummerierung der Destillationskolonnen und Kristaller erfolgt in der Reihenfolge ihres Auftretens in Abb. 6.

Rang	Sequenz	Bezeichnung	$\frac{\dot{Q}_{D-1}^a)}{\dot{Q}_{ges,min}}$	$\frac{\dot{Q}_{D-2}^a)}{\dot{Q}_{ges,min}}$	$\frac{\dot{Q}_{K-1}^a)}{\dot{Q}_{ges,min}}$	$\frac{\dot{Q}_{K-2}^a)}{\dot{Q}_{ges,min}}$	$\frac{\dot{Q}_{ges}}{\dot{Q}_{ges,min}}$
1	15	K-P-D-O-D-M	0,913	0,034	0,053	0,000	1,000
2	17	K-P-D-O-D-K-M	0,913	0,034	0,053	0,001	1,001
3	12	K-P-D-M-D-O	0,135	0,831	0,053	0,000	1,019
4	13	K-P-D-K-M-D-O	0,135	0,831	0,053	0,001	1,020
5	16	K-P-D-K-O-D-M	0,913	0,034	0,053	0,034	1,034
6	14	K-P-D-M-D-K-O	0,135	0,831	0,053	0,034	1,053
7	6	D-M-K-P-D-O	0,205	0,947	0,053	0,000	1,205
8	10	D-K-M-K-P-D-O	0,228	0,929	0,001	0,053	1,211
9	8	D-M-K-P-D-K-O	0,208	0,944	0,053	0,034	1,239
10	1	D-O-K-P-D-M	1,197	0,250	0,053	0,000	1,500
11	3	D-O-K-P-D-K-M	1,197	0,250	0,053	0,001	1,501
12	5	D-K-O-K-P-D-M	1,197	0,251	0,033	0,053	1,534
13	18	D-O-D-M-P	1,978	0,137	0,000	0,000	2,115
14	2	D-O-D-P-K-M	1,978	0,142	0,000	0,000	2,120
15	4	D-K-O-D-M-P	1,978	0,139	0,033	0,000	2,150
16	19	D-M-D-P-O	0,331	1,837	0,000	0,000	2,168
17	9	D-K-M-D-P-O	0,331	1,837	0,000	0,000	2,168
18	7	D-M-D-P-K-O	0,342	1,836	0,033	0,000	2,211
19	11	D-K-M-D-P-K-O	0,344	1,836	0,000	0,033	2,213

a) Der minimale Energiebedarf der Destillationskolonnen und Kristaller ist unter der Annahme üblicher Energiekosten fuer Dampf und Kälte gewichtet.

Auf der Basis von Tab. 4 werden die Sequenzen 12 bis 17 zur rigorosen Optimierung ausgewählt. Die Sequenzen 1, 6 sowie die Destillationssequenzen 18 and 19 werden in der rigorosen Optimierung untersucht, um zu überprüfen, ob der minimale Energiebedarf ein geeignetes Kriterium zur Vorauswahl von viel versprechenden Varianten ist.

3.4 Rigorose Optimierung

Die rigorose Optimierung wird am Beispiel von Sequenz 16 erläutert. Als Übergabereinheiten müssen die Reinheiten des *p*-, *o*- und *m*-Isomers im Strom D1, B1 bzw. B2 sowie die Reinheiten des *p*- und *o*-Isomers in den Restschmelzströmen R1 bzw. R2 festgelegt werden. Als interne, kontinuierliche Optimierungsvariablen kommen die Ausbeuten der Kristaller K-1 und K-2 ab der dritten Kristallerstufe hinzu. Interne, diskrete Optimierungsvariablen sind die Stufenzahlen und die Feedstellen der Destillationskolonnen D-1 und D-2 sowie der Kristaller K-1 und K-2.

Die Sequenz 16 vor und nach der MINLP-Optimierung ist im Fließbild in Abb. 7 und im Dreiecksdiagramm in

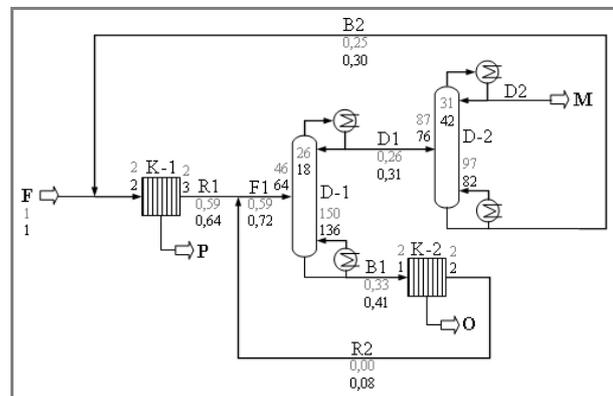


Abbildung 7. Fließbild der Sequenz 16. Die obere und untere Zahl gibt die Mengenströme, Feedstellen, Stufenzahlen oder Rücklaufverhältnisse vor bzw. nach der Optimierung an.

Abb. 8 dargestellt. Nach der Optimierung sind der Gesamtenergiebedarf und damit die Gesamtkosten des Prozesses gesunken, obwohl die Recycleströme B2 and R2 der optimierten Sequenz im Vergleich zur nicht optimierten

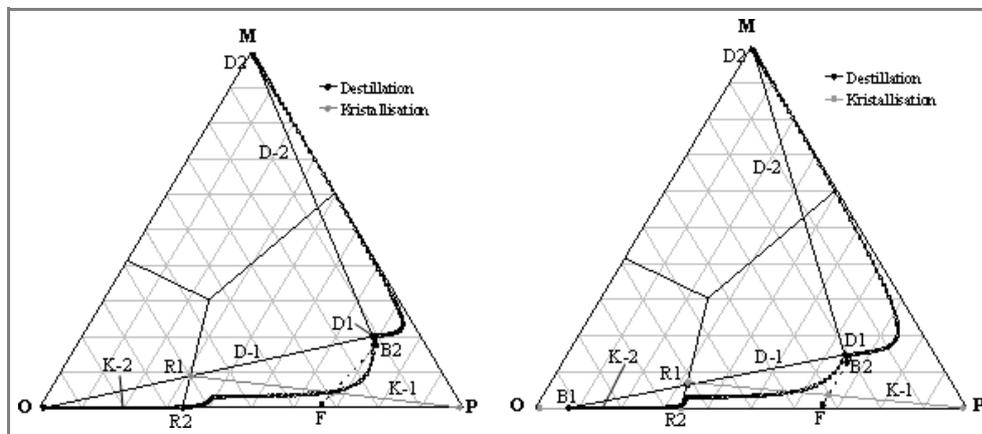


Abbildung 8. Sequenz 16 vor der Optimierung (links) und nach der Optimierung (rechts).

Sequenz größer geworden sind. Der Grund liegt darin, dass die Trennschärfe der Destillationskolonne D-1 abgenommen hat.

Die Hauptkolonne D-1, in der das *p*- und *o*-Isomer getrennt werden, benötigt 136 Stufen, wobei der Feed auf der 64. Stufe zugeführt wird. Die Kolonne D-2 ist kleiner und schlanker (82 Stufen mit dem Feed auf der 76. Stufe) und besteht hauptsächlich aus Verstärkungsstufen zur Gewinnung des leichtsiedenden *m*-Isomers. Beide Kolonnen, D-1 and D-2, arbeiten etwa 4 % bzw. 5 % von ihrem minimalen Rücklaufverhältnis entfernt, wobei das Rücklaufverhältnis 18,1 bzw. 41,7 beträgt. Obwohl das Rücklaufverhältnis der Kolonne D-2 sehr hoch ist, ist der Energiebedarf im Vergleich zur Kolonne D-1 moderat, weil nur ein kleiner Kopfproduktstrom abgezogen wird.

Tab. 5 zeigt, dass die Gesamtkosten der Sequenzen 12 bis 17 sehr ähnlich sind. Die indirekte Variante, bei der zuerst

das *o*-Isomer in der Destillation gewonnen wird oder in das *o*-Sättigungsgebiet gewechselt wird, ist dabei leicht bevorzugt, wie für die Sequenzen 15, 16 and 17 gezeigt. Dieses Ergebnis stimmt mit der bekannten Heuristik überein, dass Minderkomponenten zuletzt abgetrennt werden sollten. Der zweite Kristaller zur Gewinnung des *o*-Isomers in Sequenz 16, die von allen Sequenzen die niedrigsten Gesamtkosten besitzt, und in Sequenz 14 ist im Vergleich zu den Sequenzen 12 und 15 ohne zusätzlichen Kristaller vorteilhaft, weil sowohl der Energiebedarf als auch die Stufenzahlen der Destillationskolonne D-1 gesenkt werden.

Ein zusätzlicher Kristaller zur Gewinnung des *m*-Isomers, wie für die Sequenzen 13 and 17 gezeigt, ist nicht vorteilhaft. Die Sequenzen 1 und 6 sind 15 % bzw. 46 % teurer als Sequenz 16 und stellen damit keine Alternative dar, genauso wie die indirekte und direkte Sequenz 18 bzw. 19, die fast viermal höhere Gesamtkosten aufweisen.

Tabelle 5. Annualisierte Kosten der Destillationskolonnen D-1 und D-2, der Kristaller K-1 und K-2 und Gesamtkosten ausgewählter Trennsequenzen nach der rigorosen Optimierung^{a)}.

Sequenz	Beschreibung	$\frac{K_{D-1}}{K_{ges.min}}$	$\frac{K_{D-2}}{K_{ges.min}}$	$\frac{K_{K-1}}{K_{ges.min}}$	$\frac{K_{K-2}}{K_{ges.min}}$	$\frac{K_{ges}}{K_{ges.min}}$
16	K-P-D-K-O-D-M	0,710	0,045	0,200	0,045	1,000
15	K-P-D-O-D-M	0,756	0,045	0,205	0,000	1,006
17	K-P-D-O-D-K-M	0,756	0,045	0,205	0,002	1,008
14	K-P-D-M-D-K-O	0,117	0,654	0,204	0,045	1,020
12	K-P-D-M-D-O	0,119	0,693	0,210	0,000	1,022
13	K-P-D-K-M-D-O	0,119	0,693	0,210	0,002	1,024
6	D-M-K-P-D-O	0,164	0,768	0,220	0,000	1,152
1	D-O-K-P-D-M	1,051	0,166	0,242	0,000	1,459
18	D-O-D-M-P	3,255	0,533	0,000	0,000	3,788
19	D-M-D-P-O	0,773	3,190	0,000	0,000	3,963

Der Hauptteil der Kosten wird bei den untersuchten Sequenzen durch die Destillation des *o*-Isomers verursacht. Der Anteil der Betriebskosten an den Gesamtkosten beträgt für die hybriden Trennsequenzen etwa 70 %. Das Ranking hat sich nach der rigorosen Optimierung im Vergleich zur Shortcut-Optimierung leicht verändert, weil die Sequenzen 14 und 16 kostenmäßig besser bewertet werden. Die generellen Aussagen bleiben aber erhalten: Die Kristallisation des *p*-Isomers als erster Trennschritt und die indirekte Destillationsvariante sind vorteilhaft, und der hybride Trennprozess ist der rein destillativen Sequenz eindeutig überlegen.

4 Fazit

Die MINLP-Optimierung von hybriden Trennverfahren ist ein mathematisch anspruchsvolles Problem. Die Übergabereinheiten sind die wichtigsten Optimierungsparameter, für die ein eindeutiges Optimum existiert, was von der installierten Trennleistung (Stufenzahl) abhängig ist. Die NLP-Optimierung, d. h. die Optimierung bei festen Stufenzahlen, kann als Suche nach einem kostenoptimalen Kompromiss zwischen Recyclemenge und Trennschärfe der Destillationskolonnen interpretiert werden.

Die Stufenzahl der Destillation ist von untergeordneter Bedeutung, solange sie groß gewählt wird. Wenn kein Algorithmus zur Verfügung steht, sollte sie so gewählt werden, dass das tatsächliche Rücklaufverhältnis nicht mehr als 5 % vom minimalen Rücklaufverhältnis entfernt liegt, um Fehler bei der Auslegung zu vermeiden. Bei steigenden Energiekosten wird dieser Wert kleiner werden. Die Stufenzahl der Kristallisation spielt eine wesentliche Rolle. Da es sich aber bei Kristallisationsprozessen in den meisten Fällen um wenige Stufen handelt, kann die optimale Stufenzahl über Parameterstudien ermittelt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Shortcut-Optimierung geeignet ist, um aussichtsreiche Varianten zu ermitteln. Aufgrund der Invarianz der Verdampferleistung gegenüber der Übergabereinheit bei Shortcut-Modellen mit unendlichen Stufenzahlen ist es notwendig, rigorose Modelle zu benutzen und eine Stufenzahl festzulegen. Dabei ist es oft ausreichend Parameterstudien verwenden, wenn kein MINLP-Algorithmus zur Verfügung steht.

Der Hybridprozess Destillation/Schmelzkristallisation ist erwartungsgemäß erheblich kostengünstiger als der rein destillative Prozess. Die Gesamtkosten werden dabei von den Energiekosten dominiert, wo auch der Schwerpunkt zukünftiger Optimierungsarbeiten liegen sollte. Generell ist es für ein binäres Isomerengemisch immer vorteilhaft, die Kristallisation vor der Destillation anzuordnen. Es mag aber für einen konkreten Prozess Gründe geben, eine andere Verschaltung zu wählen.

Literatur

- [1] R. L. Jenkins, *US* 2 489 215, 1949.
- [2] J. A. Weedman, *US* 3 067 270, 1962.
- [3] M. Stepanski, U. Haller, *Sulzer Tech. Rev.* **2000**, 3, 8.
- [4] S. Rittner, R. Steiner, *Chem. Ing. Tech.* **1985**, 57 (2), 91.
- [5] P. J. Ruegg, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* **1989**, 11, 83.
- [6] M. Stepanski, P. Fässler, *Sulzer Tech. Rev.* **2002**, 4, 14.
- [7] W. Marquardt et al., *Chin. J. Chem. Eng.* **2008**, 16 (3), 333.
- [8] M. Franke, *Dissertation*, TU Dortmund **2006**.
- [9] M. Franke et al., *AIChE J.* **2008**, 54 (11), 2925. DOI: 10.1002/aic.11605
- [10] M. Franke et al., *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76 (3), 199. DOI: 10.1002/cite.200406150
- [11] H. Clasen, *Chem. Ing. Tech.* **1967**, 39 (22), 1279.
- [12] G. Kaibel, *Dissertation*, TU München **1987**.
- [13] S. M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth, Stoneham, MA **1985**.