

Optimalisatie glycolproductie : voorstudie (fase 1)

Citation for published version (APA):

Jong, de, J. L. (1992). *Optimalisatie glycolproductie : voorstudie (fase 1)*. (IWDE report; Vol. 9209). Technische Universiteit Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1992

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.



Technische
Universiteit
Eindhoven

Instituut Wiskundige Dienstverlening Eindhoven

Report 92-09

OPTIMALISATIE GLYCOLPRODUCTIE

Voorstudie (Fase 1)

J.L. de Jong

Augustus 1992



Den Dolech 2
Postbus 513
5600 MB Eindhoven

PROJECT OPTIMALISATIE GLYCOLPRODUKTIE

Resultaten van de voorstudie (Fase 1)

door

J.L. de Jong

Instituut voor Wiskundige Dienstverlening Eindhoven

Faculteit Wiskunde & Informatica

Technische Universiteit Eindhoven

Eindhoven

Augustus 1992

Samenvatting

In dit rapport worden de resultaten beschreven van de voorstudie (Fase 1) voor de door het IWDE in opdracht van de Shell Nederland Chemie Moerdijk uit te voeren Project Optimalisatie Glycolproductie.

Een grondige analyse van het probleem is gemaakt. Het voorgestelde model is getest en in overeenstemming bevonden met het door Shell gehanteerde "ASPEN"-model. Aangetoond is dat voor het te produceren computerprogramma de problemen van numerieke en algoritmische aard opgelost zijn.

De resultaten geven aan dat het gestelde doel: *'Het analyseren van het probleem van de optimalisatie van de glycolproductie en het produceren van een (interactief) computer programma dat voor iedere combinatie van de probleemparameters (marktprijzen, beperkingen) de optimale instelling van de glycolfabricage levert'* binnen een redelijke termijn van een aantal maanden zonder noemenswaardige moeilijkheden volgens de eerder besproken lijnen (prototype bouw, testen en definitieve versie) zal kunnen worden bereikt.

Inhoudsopgave

1. **Inleiding**
2. **Modelvorming, mathematische analyse, numerieke oplossingen. Alternatieven en uiteindelijke keuzen.**
3. **Voorstellen voor het verdere verloop van het project**
4. **Conclusie**
5. **Literatuur**

Bijlagen:

- 1: **Contract Shell Chemie Moerdijk - IWDE Eindhoven m.b.t fase 1 van het Project Optimalisatie Glycolproductie**
- 2: **Project omschrijving van het Project Optimalisatie Glycolproductie**
- 3: **The mathematical model of the EG-plant (Second Preliminary version)**

1. Inleiding

In vervolg op een aantal besprekingen in het voorjaar van 1991 tussen vertegenwoordigers van het Instituut Wiskundige Dienstverlening Eindhoven (IWDE) van de Technische Universiteit Eindhoven en vertegenwoordigers van de Technologische Afdeling van Shell Chemie Nederland BV, Vestiging Moerdijk (Shell Chemie) te Moerdijk werd op 3 mei 1991 door Shell Chemie opdracht verstrekt aan het IWDE om Fase 1 van het Project "Optimalisatie Glycolproductie" uit te voeren (Bijlage 1).

Volgens de overeengekomen projectomschrijving van het gehele Project "Optimalisatie Glycolproductie" (Bijlage 2) bestond Fase 1 uit een voorstudie, welke zou moeten leiden tot de probleemformulering en een voorstel voor de te implementeren optimalisatieprocedure. Na voltooiing van Fase 1 zou er een tussenrapportage plaats vinden, op grond waarvan zou kunnen worden beslist of en hoe met de volgende fasen van het project:

Fase 2: Mathematische analyse van het probleem en het produceren en testen van een prototype computerprogramma, en

Fase 3: Implementatie van de eindversie van het computerprogramma, samenstellen van de programmadocumentatie, rapportage van de analyse en presentatie van de resultaten

kon worden doorgedaan. Na, of eventueel parallel aan Fase 3 zou een Fase 4 kunnen volgen, die een stochastische uitbreiding van de deterministische optimalisatie zou betreffen met als doel bij de optimalisatie van de glycolproductie op statistische gronden te kunnen anticiperen op de marktprijsontwikkelingen.

De voorgestelde termijnen voor de uitvoering van het project waren respectievelijk als volgt:

Fase 1: 1 september 1991 - 30 september 1991

Fase 2: 1 oktober 1991 - 30 november 1991

Fase 3: 1 december 1991 - 31 december 1991

Overigens mocht het IWDE bij diverse gelegenheden van vertegenwoordigers van Shell Chemie de verzekering ontvangen, dat overschrijden van deze termijnen geen probleem betekende.

Afgesproken was dat bij het project stagiaires betrokken zouden kunnen worden, afkomstig van één van de Technische Universiteiten. Voor wat betreft Fase 1 betekende dit, dat de stagiair R. van Esch (Bedrijfskunde TUE), die aan de Eindhovense kant mede werd begeleid door de Eindhovense projectleider van het IWDE, begon met een inventarisatie van de problematiek. Dit resulteerde erin dat al in een vroeg stadium een eerste formulering van het optimalisatieprobleem van het reactorgedeelte ([van Esch, 1991]) beschikbaar kwam. Dit had tot gevolg, dat ook al vroeg een aanvang kon worden gemaakt met een eerste versie van het computerprogramma, dat dit reactorgedeelte kon doorrekenen. Door het IWDE werd Shell Chemie in een brief (27 september

1991) van de projectleider aan de heer Van der Giessen van Shell Chemie van de stand van zaken op de hoogte gebracht.

In reactie op bovengenoemde brief is van Shell Chemie zijde de wens te kennen gegeven de volgende aspecten in de projectomschrijving op te nemen:

- een degelijke formulering voor de berekening van de benodigde hoeveelheid stoom die nodig is om de overmaat aan water uit de reactor output te verwijderen, en
- een degelijke formulering voor de berekening van de fractie van de gevormde MEG (Mono Ethyleen Glycol), die, doordat de output van de flash destillatie wordt teruggevoerd naar de ingang van de reactor, terugkeert in de voeding van die reactor. Deze ge'recycled'e MEG fractie is van grote invloed op de eindsamenstelling van de reactor output.

Het ontbreken van een goede technologische beschrijving van het flash destillatie proces veroorzaakte een vertraging in de uitvoering van het project. Echter, een tweede stagiair bij Shell Chemie, J. Groot Wassink van de TU te Delft, die over de technologische problematiek van het verwijderen van het water uit het reactiemengsel rapporteerde in [Groot Wassink (1992)], voorzag op dit punt in de benodigde assistentie. Met de door deze stagiair gegeven technologische beschrijving van de ontwatering is de voor de optimalisatie nodige probleembeschrijving praktisch voltooid.

In de tussen gelegen periode werd verder gewerkt aan een nadere mathematische analyse van het reactor probleem (Bijlage 3). Deze analyse leidde tot een aanzienlijke versnelling van het rekenproces. Een hieruit resulterende werkversie van een interactief computerprogramma voor het doorrekenen van het reactordeel van de glycolproductie werd vertrouwelijk aan Shell Chemie ter beschikking gesteld. Met dit programma, dat via Shell Chemie ook aan de eerder genoemde stagiair J. Groot Wassink ter beschikking werd gesteld, kon deze zijn technologische berekeningen uitvoeren. In samenwerking met hem werd het programma verder ontwikkeld zodat nu ook het waterscheidings-gedeelte van de glycolproductie kan worden doorgerekend.

Het voorliggende rapport vormt de afsluiting van Fase 1 van het project. Het geeft een opsomming van de bereikte resultaten, en geeft een overzicht van de mogelijkheden die continueren van het project biedt.

De indeling van dit rapport is als volgt: in Hoofdstuk 2 wordt ingegaan op de activiteiten verricht in het kader van het project, en de keuzen die daarvan het gevolg waren. In Hoofdstuk 3 wordt, aan de hand van de tot nu toe bereikte resultaten, een voorstel gedaan voor de vorm van het te ontwikkelen eindresultaat. In Hoofdstuk 4 worden de conclusies samengevat. De drie toegevoegde Bijlagen bevatten achtereenvolgens

- 1) een kopie van de overeenkomst tussen Shell Chemie en het IWDE,
- 2) een kopie van de projectomschrijving en
- 3) een als onderdeel van het eindrapport bedoelde (voorlopige), beschrijving van het mathematisch model van de glycolproductie, dat als basis zal dienen voor de optimalisatie.

2. Modelvorming, mathematische analyse, numerieke oplossingen. Alternatieven en uiteindelijke keuzen.

Reeds voor de formele begindatum van het project, 1 september 1991, werd door het IWDE aandacht besteed aan de problematiek van de glycolproductie, zowel door het bestuderen van de door Shell Chemie ter beschikking gestelde literatuur als door het begeleiden van de Eindhovense stagiair R. van Esch. Mede door deze laatste activiteit werd zelfs al voor die begindatum inzicht verkregen in de kinetiek van de glycolreactie in de glycolreactor R-401. Een weerslag hiervan kan worden gevonden in het eerste deel, Sectie 3.1: 'The R-401-reactor', van de in Bijlage 3 gegeven voorlopige versie van het voor de eindrapportage bestemde hoofdstuk 'Mathematical Model of the EG-plant'.

Zoals in Bijlage 3 in meer detail is beschreven werd een onderzoek gedaan naar de mogelijkheid om de reactievergelijkingen, waarvan de directe oplossing in [van Esch 1991] middels een regressie procedure werd omzeild, numeriek op te lossen met een 5e orde Runge-Kutta numerieke-integratie procedure met automatische stapgrootte aanpassing. Dit gaf aanleiding tot numerieke resultaten, die goede, telkens tot in meerdere decimalen, overeenstemming te zien gaven met de in Bijlagen 4 en 5 van [van Esch (1991)] weergegeven simulatie resultaten bepaald door M.J.Gilde met het ASPEN programma toegepast voor het Arnoldy model. Dit bevestigde aldus de overeenkomst tussen het huidige model en het als referentie gehanteerde ASPEN-model.

Het bleek echter dat onder zekere, gebruikelijke, aannamen omtrent het constant zijn van de reactieconstanten dezelfde resultaten ook expliciet analytisch gevonden zouden kunnen worden. Dit resulteerde in de mogelijkheid de eerder gevonden resultaten telkens in verwaarloosbare tijd te genereren. De praktische uitwerking voor de generatie van MEG, DEG, TEG en PEG en hogere glycolen (voor resp. Mono-, Di-, Tri- en Poly-Ethyleen-Glycol) is weergegeven in Subsectie 3.1.2. 'Analytical Solution of the Differential Equations' van Bijlage 3.

De implementatie van de hierboven weergegeven resultaten zijn mogelijk met de speciaal voor PC toepassingen toegeruste programmeertaal Turbo Pascal. In verband met het wijd verbreid zijn van deze bijzonder gebruikersvriendelijke programmeertaal is in eerste instantie voor deze programmeertaal gekozen. Deze keuze heeft als bijkomend voordeel dat IWDE standaard routines voor een menu-schil, het plotten, en optimalisatie toepasbaar zijn. Nadat deze routines voor de voorziene toepassing waren aangepast, kon een werkversie van een interactief programma worden ontwikkeld, waarmee het model van de glycolproductie zonder de ontwateringssectie kon worden getest.

Zoals in de Inleiding al vermeld werd een nadere analyse doorgevoerd van het flash destillatie proces. In samenwerking met de stagiair J. Groot Wassink kon een mathematisch model van het ontwateringsdeel van de glycolproductie worden opgesteld en getest nadat het in het eerder genoemde computerprogramma was geïmplementeerd. Een beschrijving van dit model is gegeven in Subsectie 3.2 'The water removal section' van Bijlage 3, dat o.m. gebaseerd is op [Groot Wassink (1992)].

3. Voorstellen voor het verdere verloop van het project

Op grond van de tot nu toe opgedane ervaringen met het model door zowel het IWDE als door de stagiair J.Groot Wassink (zie zijn commentaar op het programma in [Groot Wassink(1992)]) kan worden geconcludeerd, dat een definitieve versie van het programma zonder moeilijkheden kan worden ontwikkeld, zodat het afhankelijk van de interactief in te voeren beperkingen en prijzen van grondstoffen, eindprodukten en stoom, de optimale instellingen kan bepalen van de voornaamste probleem parameter van de glycolproductie, t.w. de (massa) ratio van de EO en het water in de voeding van de glycolreactor. Deze definitieve versie zal voorzien zijn van een interactieve grafische ondersteuning, die vooral interessant kan zijn voor onderzoek naar de gevoeligheid van de gevonden optimale oplossingen.

Voor de hiervoor besproken optimalisering wordt uitgegaan dat volstaan kan worden met het mathematisch model weergegeven in Bijlage 3, d.w.z het model, waarbij rekening gehouden wordt met de hoeveelheid MEG, die, als resultaat van het flash destillatie proces, teruggevoerd wordt naar de invoer van de glycolreactor en waarbij voorlopig de tweede mogelijk interessante 'instel parameter', t.w. de hoeveelheid stoom die wordt toegevoerd aan de eerste reboiler van het flash destillatie als een gegeven wordt ingevoerd. Nagegaan moet nog worden in hoeverre het nuttig en/of nodig is om ook deze tweede te variëren parameter in de optimalisering te betrekken en op welke wijze dit dan zou moeten geschieden.

Het thans voorgestelde computerprogramma zou ook zonder veel moeilijkheden kunnen worden uitgebreid voor het interactief doorrekenen van de glycolproductie, afhankelijk van de diverse andere 'vaste' instelparameters, zoals de temperaturen en/of drukken van de verschillende onderdelen van de produktie-unit. Hierover zou nog nader overleg met Shell Chemie dienen te worden gevoerd.

4. Conclusie

Op grond van de ervaringen opgedaan met de voorstudie, de testresultaten van het pilot-programma en de verder uitgevoerde analyses kan worden geconcludeerd, dat het mathematische model aan de door Shell gestelde eisen voldoet. Een op dit model gebaseerd interactief computerprogramma in Turbo Pascal voor toepassing op PC is binnen een termijn van een aantal maanden te voltooien, zodanig dat het voldoet aan het in de project omschrijving beschreven einddoel:

'Het produceren van een (interactief) computer programma dat voor iedere combinatie van de probleem parameters (marktprijzen, beperkingen) de optimale instelling van de glycolfabricage levert'

5. Literatuur

- van Esch, R. "Economische optimalisatie van de glycolproductie (met behulp van niet lineaire optimalisering)".
Stage verslag Bedrijfsstage Shell Nederland Chemie, Vestiging Moerdijk, 28 juni 1991 (Vertrouwelijk)
- Groot Wassink J. "Economische optimalisatie van de glycolproductie. Implementatie van procestechnologische berekeningen."
Stage verslag Bedrijfsstage Shell Nederland Chemie, Vestiging Moerdijk , 15 juli 1992 (Vertrouwelijk)

Bijlage 1

**Contract Shell Chemie Moerdijk - IWDE Eindhoven m.b.t fase 1 van het Project
Optimalisatie Glycolproduktie**



Instituut Wiskundige Dienstverlening Eindhoven

Stichting Wiskundige Dienstverlening

Drs. A. van der Giessen
Manager Technologische Afdeling
Shell Nederland Chemie B.V. Moerdijk
Zuidelijke Randweg 1
4791 RK KLUNDERT

Den Dolech 2
Postbus 513
5600 MB Eindhoven

Telefoon: (040) 472750
Telex: 51163 tuehv nl
Telefax: (040) 436685

Uw kenmerk

Ons kenmerk
WDC132/SWR/ck

Datum
23 april 1991

Onderwerp
contract

Geachte heer Van der Giessen,

In aansluiting op de bespreking die op 3 januari j.l. heeft plaatsgevonden tussen u en de heer Te Raa namens Shell Chemie en de heren Wessels, De Jong en Rienstra namens het Instituut Wiskundige Dienstverlening Eindhoven (IWDE) en het daarop volgend overleg tussen de heren Te Raa en Rienstra, bevestigen wij namens de Stichting Wiskundige Dienstverlening (WD) het navolgende met U te zijn overeengekomen:

1. De Stichting WD laat in haar naam en onder haar verantwoordelijkheid fase 1 van het project "Optimalisatie Glycolproductie" uitvoeren. De projectomschrijving is bijgevoegd als bijlage 1. Afhankelijk van de resultaten van fase 1 zal worden besloten of en hoe het project vervolgd wordt met fase 2.
2. Het onderzoek wordt uitgevoerd door de werkgroep WD van de faculteit Wiskunde en Informatica van de TUE. Het onderzoek staat onder leiding van dr. J.L. de Jong. Contactpersoon voor Shell Chemie, Moerdijk, m.b.t. technische aspecten is ir. A.J. Te Raa.
3. De aanvangsdatum van het project is 1 september 1991.
De oplevering van fase 1 is 1 oktober 1991.
4. De prijs van fase 1 bedraagt f 15.000,-, excl. BTW, excl. eventuele reis- en verblijfkosten, incl. rekentijd op universitaire computers.
Ter zake zal u een rekening worden gezonden voor 50 % bij aanvaarding van de overeenkomst en voor 50% vermeerderd met evt. reis- en verblijfkosten na afloop van het project.
5. Het project wordt uitgevoerd onder de algemene voorwaarden zoals opgenomen in bijlage 2.



Indien U zich met de inhoud van deze overeenkomst kunt verenigen verzoeken wij U bijgaand exemplaar van de overeenkomst voor akkoord te tekenen en te retourneren.

Namens de Stichting WD,

dr. ir. A. Heijligers
secretaris/penningmeester

prof. dr. M. Rem ,
voorzitter

Voor akkoord:

Bijlage 1: Projectomschrijving
Bijlage 2: Algemene Voorwaarden

cc: ir. A. Te Raa
dr. S.W. Rienstra
dr. ir. J.L. de Jong
prof. dr. J. Wessels

Bijlage 2

Algemene voorwaarden betreffende contracten Stichting Wiskundige Dienstverlening met een derde (contractpartner)

1. De kennis door het uitvoerend personeel van de TUE opgedaan in het kader van de uitvoering van het contract kan door de TUE in eigen onderwijs en onderzoek worden aangewend en de TUE is tevens gerechtigd tot publikatie hiervan. Indien hierbij verwezen wordt naar Shell of door Shell toegepaste produktiemethoden zal dit echter niet geschieden dan na instemming van contractpartner.
2. Indien door de uitvoerders in het kader van de uitvoering van het contract een octrooierbare uitvinding wordt gedaan zullen nadere afspraken worden gemaakt m.b.t. de aanspraak daarop en de daarvoor te betalen vergoeding. Hetzelfde geldt voor auteursrecht indien een werk van letterkunde, wetenschap of kunst wordt vervaardigd.
3. De Stichting WD aanvaardt geen aansprakelijkheid voor schade/letsel toegebracht aan contractpartner dan wel derden of eigendommen van contractpartner dan wel derden door uitvoerenden van het onderzoek e.e.a. behoudens opzet of grove schuld/nalatigheid van de zijde van de uitvoerenden.
4. De Stichting WD aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de door de Stichting WD ingevolge de overeenkomst te leveren goederen of te geven adviezen.

Bijlage 2

Project omschrijving van het Project Optimalisatie Glycolproductie

Project: "Optimalisatie Glycolproductie".

Opdrachtgever: Shell Chemie, Moerdijk

Probleemomschrijving:

Onder "glycolen" worden verstaan: de produkten mono-, di-, tri-, tetra-,(etc.)-ethyleenglycol (afgekort MEG, DEG, TEG, TETEG, etc.). Deze worden gemaakt door hydratatie (reactie met water) van ethyleenoxide (EO), dat zelf weer is ontstaan door een gekatalyseerde partiële oxidatie van ethyleen. Deze waterreactie vindt trapsgewijs plaats: EO wordt gemengd met water, waardoor MEG gaat ontstaan. Zodra echter MEG gevormd wordt reageert de EO ook hiermee waardoor DEG ontstaat. Een deel hiervan reageert weer door met de EO tot TEG, enzovoort. Tenslotte stopt het proces als alle EO omgezet is, en een mengsel van water en glycolen overblijft. Door destillatie van dit mengsel worden vervolgens het water en de verschillende glycolen gescheiden.

De kinetiek van bovenstaande reactie is vrij goed bekend. Een stelsel gewone differentiaalvergelijkingen dat het mechanisme goed beschrijft in termen van concentraties en temperatuur als functie van de tijd kan worden gevonden in bijv. [1]. Ervaring met dit type modellen is opgedaan bij Shell door implementatie in het processimulatie pakket "ASPEN".

De factor die de eindsamenstelling domineert is de beginverhouding EO/water. De temperatuur speelt ook wel mee, maar in mindere mate. Naarmate het mengsel meer water bevat, is de kans groter dat een EO-molecule met een watermolecule zal reageren, zodat er dus meer MEG in het eindmengsel zal overblijven. Omgekeerd zal met weinig water meer hogere glycolen overblijven. Door de temperatuur wordt de snelheid van de reactie bepaald, en daarmee dus de capaciteit van de reactor.

Het probleem betreft nu de afweging tussen de kosten en opbrengsten bij gegeven beperkingen, die moet leiden tot een optimale instelling van de startconcentratie van het water, capaciteit (opbrengst per tijdseenheid), en insteltemperatuur. De niet-lineaire relaties tussen de verschillende grootheden maken dit probleem tot een niet-lineair optimalisatie probleem, waarvoor geen standaardmethoden bestaan.

- In hoofdzaak worden de *kosten* gevormd door de energiekosten voor het verwijderen van het water (ongeveer lineair met de hoeveelheid water), met daarnaast eventueel de ethyleenoxideproduktiekosten en de glycolopslagkosten.

- De *opbrengsten* worden bepaald door de verkoopprijzen van de verschillende produkten. Een gunstige opbrengst levert vooral de geproduceerde MEG en TEG. Economisch minder waard is de (chemisch hier tussen gelegen) DEG.

Een belangrijke factor is het feit dat de marktprijzen vrij sterk variëren in de tijd, waardoor een deterministische optimalisatie gebaseerd op huidige cijfers i) altijd achterloopt voor wat betreft de trend, maar ook ii) in sommige gevallen het risico in zich draagt dat gekozen wordt voor een instabiele instelling, dwz. één die weliswaar nominaal optimaal is, maar bij prijswijzigingen snel veel slechter is dan andere minder gevoelige sub-optimale instellingen.

Met statistische technieken uit o.a. tijdreeksanalyse kunnen deze prijsfluctuaties worden geanalyseerd, waardoor bij de optimalisatie geanticipeerd kan worden op prijs- en vraagveranderingen, zowel wat betreft niveau (trend) als spreiding. Instellingen kunnen dan worden gekozen die robuust zijn t.o.v. te verwachten mogelijke veranderingen, zodat risico's worden vermeden.

Tenslotte kan een analyse van de prijsvariaties leiden tot het kiezen van een verstandig moment waarop een instelling wordt aangepast. Hierdoor kan de opbrengst nog verder worden geoptimaliseerd.

- *Beperkingen* worden gevormd door de maximale doorvoercapaciteit (welke bepaald wordt door de maximumcapaciteit van de waterpomp, van de EO-pomp, van de glycolreactor en van de destillatie-installatie), de minimaal af te nemen hoeveelheid EO, en een eventueel minimaal te produceren hoeveelheid MEG, en/of DEG, en/of TEG, etc. .

[1] A.M. Ryzhenko, V.S. Moschenko, A.L. Shapiro, B.L. Vorob'ez
"Noncatalytic hydration of ethylene oxide"
Vertaling uit: Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol. 51, no. 10, pp. 2316-2320, 1978
(naam tijdschrift ontbreekt) pp. 2201-2205, 1979, Plenum Publishing Corp.

Projectomschrijving:

Doel: Het analyseren van bovenstaand probleem van de optimalisatie van glycolproductie, en het produceren van een computerprogramma dat voor iedere combinatie van probleemparameters (marktprijzen, beperkingen) de optimale instelling van de glycolfabricage levert. Het programma wordt voorzien van menusturing, zodat interactieve uitvoering het mogelijk maakt een gevoeligheidsanalyse te doen voor de verschillende componenten van het fabricageproces, en zodoende de financiële bedrijfsvoering verder kan worden verbeterd.

Wiskundige disciplines: niet-lineaire optimalisatie, numerieke analyse, statistiek, tijdrecksanalyse.

Fasering: teneinde wensen en mogelijkheden efficiënt op elkaar af te stemmen wordt de volgende viervoudige fasering voorgesteld.

Fase 1. Voorstudie voor een deterministische optimalisatie. Vaststelling van een nauwkeurige definitie van het te optimaliseren proces, met name de keuze van het model van de kinetiek, en de minimaliseren kostenfunctie met de beperkingen. Onderzocht zal worden in hoeverre het huidige model (nl. in het simulatiepakket "ASPEN") gekoppeld kan worden aan de te ontwikkelen optimalisatie routine. Indien zo'n koppeling op problemen stuit, en het model beter middels een eigen integratie geëvalueerd kan worden, is analyse van het stelsel reactievergelijkingen en een numerieke oplosmethode noodzakelijk. Inventarisatie van de procesgegevens, zoals het toelaatbare bereik en de typische waarden van de verschillende parameters. Afspraak over enkele testgevallen. Voorstel voor de te implementeren optimalisatie procedure. Tussenrapportage.

Fase 2. Mathematische analyse van het in Fase 1 gestelde probleem, en de productie van een prototype computerprogramma voor PC, dat door de opdrachtgever kan worden getest, zodat wensen op het gebied van uitvoering, presentatie en (zo mogelijk) geldigheidsgebied kunnen worden opgenomen in de eindversie. Het programma zal bestaan uit een niet-systeemgebonden basisroutine in Fortran 77, onderdeel van een speciaal voor PC geschikte menu-schil. Tussenrapportage.

Fase 3. Implementatie van de eindversie van het onder Fase 2 ontwikkelde programma. Programmadocumentatie, en rapportage van de analyse met presentatie van resultaten, en verantwoording van de gebruikte methoden.

Bovenstaande drie fasen vormen op zich een zelfstandig geheel voor de deterministische variant. In aansluiting hierop, maar eventueel ook parallel aan Fase 3, kan Fase 4 volgen, waarin de optimalisatie wordt uitgebreid met het op statistische wijze anticiperen op de marktprijzontwikkeling.

Fase 4. Met de deterministische variant als uitgangspunt wordt een uitgebreide versie ontwikkeld, waar de geschiedenis van de marktprijzen in betrokken worden. De optimalisatie wordt zo goed mogelijk verscherpt door (i) die te baseren op de te verwachte prijzen, en (ii) het moment waarop een instelling wordt aangepast gunstig te kiezen. De optimalisatie wordt robuuster gemaakt door de te verwachten spreiding mee te wegen. Een en ander kan dan, al dan niet automatisch, opgenomen worden in de optimalisatie routine.

Bijlage 3

The mathematical model of the EG-plant (Second Preliminary version)

3 The mathematical model of the EG-plant

(Second preliminary version : August 1992)

The EG-plant may be modelled as described by van Esch [1991,p.8] into three (or four) subsequent parts:

- 1) The R-401-glycolreactor, in which the reactions by which MEG, DEG, TEG and PEG is formed, take place.
- 2) The water removal section, consisting of the flash distillation vessels V-410 and V-420, the flash heater E-402 and the condensers C-401 and C-402.
- 3) The separation section, consisting of the separation columns C-501, C-502, C-503, C-504 and C-505,

together with an addition to the third part consisting of

- 4) The TEG-reactor R-551, in which DEG and EO together react to form TEG and higher EG's together described as PEG (Poly Ethylene Glycols).

The mathematical procedures to determine the output of these units, as a function of both the input and the governing main parameters, are discussed in the following subsections.

3.1 The R-401-reactor

The reaction between EO and (a surplus of) H₂O, in which subsequently MEG, DEG, TEG and PEG is formed, can be described by the system of first order differential equations (for the mole quantities) presented by van Esch [1991,p.5]:

$$\begin{aligned} \frac{d(EO)}{dt} &= -k_1 \cdot (H_2O) \cdot (EO) - k_2 \cdot (MEG) \cdot (EO) \\ &\quad - k_3 \cdot (DEG) \cdot (EO) - k_4 \cdot (TEG) \cdot (EO) \end{aligned}$$

$$\frac{d(H_2O)}{dt} = -k_1 \cdot (H_2O) \cdot (EO)$$

$$\frac{d(MEG)}{dt} = k_1 \cdot (H_2O) \cdot (EO) - k_2 \cdot (MEG) \cdot (EO)$$

$$\frac{d(DEG)}{dt} = k_2 \cdot (MEG) \cdot (EO) - k_3 \cdot (DEG) \cdot (EO)$$

$$\frac{d(TEG)}{dt} = k_3 \cdot (DEG) \cdot (EO) - k_4 \cdot (TEG) \cdot (EO)$$

$$\frac{d(PEG)}{dt} = k_4 \cdot (TEG) \cdot (EO)$$

This set of equations, which can be extended to include the generation of higher Ethylene Glycols, may be solved by

- Direct numerical integration of these differential equations.
- Determination of the analytical solution and evaluation of that solution for the given data.

3.1.1 Numerical integration of the differential equations

For a numerical solution use may be made of one of the better known algorithms for numerical integration. For the precise choice of the algorithm as well as for the choice of the parameters to be used with the algorithm, some practical experimentation is necessary in general.

An obvious first choice for a numerical integration routine for the differential equations listed above is a fifth order Runge-Kutta integration procedure with self adjusting stepsize. A particular PASCAL-implementation of such procedure is the procedure RK1N which can be found in the TUE-PLIB-library of the TU Eindhoven.

Actual experimentation with this procedure learned, that the equations given above could indeed be integrated numerically, be it that the numerical integration of the differential equations until the EO quantity was reduced to (almost) zero costed on the average, and depending on the situation, from a fraction of a second to a few seconds. Such integration times are for an application as an inner part of an optimization procedure in general too long and should be improved upon.

If for the initial quantity of MEG in the feed, use was made of the following equation (which was deduced to fit the numerical input data given in Bijlage 5 of van Esch [1991, p.b5])

$$MEG(0) = ((1 + R) * (1 + Mgfr) * Mgfr)$$

where R represents the H_2O/EO -ratio of the input feed and Mgfr represents the MEG-fraction of the same input (both as listed in Bijlage 5 of van Esch [1991, p.b5]), then the numerical output data listed in Bijlage 5 of van Esch [1991, p.b5] as the output of the ASPEN simulation program, could be reproduced fairly accurately (i.e. within 4 digits). This gave some confidence in the correctness of the differential equations listed above.

As, as will be described below, it turned out also possible to solve the differential equations listed analytically, the numerical integration was not further investigated in detail as the use of the analytical solutions not only yield more precise solutions, but also offer the possibility of generating the actual (numerical) solution in a small fraction of the numerical integration time.

3.1.2 Analytical solution of the differential equations

As a result of the special structure of the differential equations and the constancy of the ratio between the reaction constants k_2 , k_3 , and k_4 , and k_1 , i.e. the fact that

$$\frac{k_2}{k_1}, \frac{k_3}{k_1}, \frac{k_4}{k_1} = \text{constant},$$

the analytical solution can be derived as outlined below.

For notational convenience we introduce the following variables

$$\begin{aligned} y &:= EO, & z_1 &:= MEG, & z_3 &:= TEG, \\ x &:= H_2O, & z_2 &:= DEG, & z_4 &:= PEG. \end{aligned}$$

The equations for the present 4 ethylene glycols indicate by their form already how the system may be generalised for any (finite) number n . So we generically introduce the higher order variables z_5, \dots, z_n to solve the equations for the general case. The solution will appear to give more insight than for the particular case of 4. This leads to the system of differential equations

$$\begin{aligned} \dot{y} &= -y \left(k_1 x + \sum_{i=1}^{n-1} k_{i+1} z_i \right), \\ \dot{x} &= -y k_1 x, \\ \dot{z}_1 &= -y (k_2 z_1 - k_1 x), \\ \dot{z}_2 &= -y (k_3 z_2 - k_2 z_1), \\ &\dots \\ \dot{z}_i &= -y (k_{i+1} z_i - k_i z_{i-1}), \\ &\dots \\ \dot{z}_n &= y k_n z_{n-1}. \end{aligned}$$

Now it is important to note the following.

First, the above equations are autonomous, i.e. they are not explicitly dependent of the time variable. Therefore, the order of the system may be reduced by one if we consider one of the dependent variables as the new independent variable. The new equations will describe the behaviour of the solution in a phase plane. A (not necessary but) suitable choice for the new independent variable is a variable which varies strictly monotonically in the time domain of the solution.

Second, since we are basically not interested in the detailed time history but only

in the limiting values for $t \rightarrow \infty$ of the solution, it is indeed just sufficient to solve the equations in the phase plane, rather than in the time domain.

Now, a reduction of the order from n to $n - 1$ is of course not something to really worry about, were it not for the rather fortunate instance that if we take x as the new independent variable (which is suitable, because x , the amount of water H_2O , is indeed monotonically decreasing for increasing t) the reduced equations are just exactly soluble. Furthermore, since we know the value of y (i.e. EO) for $t \rightarrow \infty$, namely $y(\infty) = 0$, we appear to be able to find a sequence of algebraic equations which can be solved one by one. Only the last one is to be solved numerically, but this may be easily done by a simple standard zero-seeking routine.

We start with the slightly more general case where the above introduced α is not the same for all k_i . We introduce

$$\alpha_i = \frac{k_{i+1}}{k_1}, \quad i = 1, \dots, n-1$$

and by convention

$$\alpha_0 = 1, \quad \alpha_n = 0, \quad z_0 = x,$$

After dividing all equations by the one for \dot{x} we obtain simply

$$\frac{dy}{dx} = \sum_{i=0}^{n-1} \alpha_i \frac{z_i}{x}$$

$$\frac{dz_i}{dx} = \alpha_i \frac{z_i}{x} - \alpha_{i-1} \frac{z_{i-1}}{x} \quad \text{for } i = 1, \dots, n.$$

The solution for $i = 1, \dots, n-1$ may be found to be

$$z_i = \frac{1}{\alpha_i} \sum_{j=0}^i (-1)^{i-j} C_j \alpha_j x^{\alpha_j} \prod_{k=j+1}^i \frac{\alpha_k}{\alpha_j - \alpha_k}$$

with the conventions

$$C_0 = 1 \quad \text{and} \quad \prod_{k=i+1}^i = 1.$$

The solutions for z_n and y are

$$z_n = C_n + \sum_{j=0}^{n-1} (-1)^{n-j} C_j x^{\alpha_j} \prod_{k=j+1}^{n-1} \frac{\alpha_k}{\alpha_j - \alpha_k},$$

$$y = y_0 + \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^i (-1)^{i-j} C_j x^{\alpha_j} \prod_{k=j+1}^i \frac{\alpha_k}{\alpha_j - \alpha_k}.$$

The integration constants y_0 and C_i (apart from $i = 0$) are found from the initial conditions (i.e. for $t = 0$), given by

$$\text{at } x = R \text{ is } z_1 \neq 0, \quad z_i = 0 \text{ for } i = 2, \dots, n, \text{ and } y = 1$$

(for some given initial ratio R). This yields

$$C_1 = \left(z_1(R) + \frac{R}{\alpha_0 - \alpha_1} \right) R^{-\alpha_1},$$

$$C_i = - \sum_{j=0}^{i-1} (-1)^{i-j} C_j \frac{\alpha_j}{\alpha_i} R^{\alpha_j - \alpha_i} \prod_{k=j+1}^i \frac{\alpha_k}{\alpha_j - \alpha_k},$$

$$C_n = - \sum_{j=0}^{n-1} (-1)^{n-j} C_j R^{\alpha_j} \prod_{k=j+1}^{n-1} \frac{\alpha_k}{\alpha_j - \alpha_k}.$$

$$y_0 = 1 - \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^i (-1)^{i-j} C_j R^{\alpha_j} \prod_{k=j+1}^i \frac{\alpha_k}{\alpha_j - \alpha_k}.$$

In the important special case of all α 's equal (except for $i = 0$ and $i = n$)

$$\alpha_i = \alpha, \quad i = 1, \dots, n-1,$$

we have expressions which allow further simplifications. For $i = 1, \dots, n-1$ we have

$$z_i = \frac{\alpha^{i-1}}{(\alpha-1)^i} x + z_1(R) (x/R)^\alpha \frac{(\log(x/R)^{-\alpha})^{i-1}}{(i-1)!}$$

$$- R (x/R)^\alpha \sum_{j=0}^{i-1} \frac{\alpha^{i-j-1}}{(\alpha-1)^{i-j}} \frac{(\log(x/R)^{-\alpha})^j}{j!}$$

and for $i = n$

$$z_n = R - \frac{\alpha^{n-1}}{(\alpha-1)^{n-1}} x - z_1(R) (x/R)^\alpha \sum_{i=1}^{n-1} \frac{(\log(x/R)^{-\alpha})^{i-1}}{(i-1)!}$$

$$+ R (x/R)^\alpha \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=0}^{i-1} \frac{\alpha^{i-j-1}}{(\alpha-1)^{i-j}} \frac{(\log(x/R)^{-\alpha})^j}{j!}$$

where use may be made of the relation

$$\sum_{i=1}^n \frac{dz_i}{dx} = -1.$$

Finally, y , (in a sense the most important part of the solution) is given by

$$y = 1 - nR - (n-1)z_1(R) + \left(1 - \alpha + \frac{\alpha^n}{(\alpha-1)^{n-1}} \right) x$$

$$\begin{aligned}
& +z_1(R)(x/R)^\alpha \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=0}^{i-1} \frac{(\log(x/R))^{-\alpha k}}{k!} \\
& -R(x/R)^\alpha \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=0}^{i-1} \frac{\alpha^{i-j-1}}{(\alpha-1)^{i-j}} \sum_{k=0}^j \frac{(\log(x/R))^{-\alpha k}}{k!}.
\end{aligned}$$

The final question to be solved is the value of x that remains for $t \rightarrow \infty$. Since we know that y tends to zero for increasing time, this amounts to solving for the zero of y , or: solve for given R

$$y(x) = 0$$

The found x is then to be substituted in the other expressions to obtain the corresponding values of z_i .

Finally we note that an interesting result may be derived from the above expressions, for the limiting case of an infinite number of species z_i . The model is expected to be such that for increasing index i , the corresponding z_i will become negligible. This is indeed the case, but not in an entirely uniform way. It appears that z_i has, very close to $x = 0$, a maximum of order $1/\sqrt{i}$ which tends only slowly to zero. On the other hand, however, a value of x very close to zero is rather unlikely.

More explicitly, we have the following alternative expression for z_i

$$z_i = z_1(R)(x/R)^\alpha \frac{(\log(x/R))^{-\alpha i-1}}{(i-1)!} + R \frac{\alpha^{i-1}}{(\alpha-1)^i} (x/R)^\alpha \sum_{j=i}^{\infty} \frac{(\log(x/R))^{1-\alpha j}}{j!}$$

of which the part

$$(x/R)^\alpha \frac{(\log(x/R))^{-\alpha i-1}}{(i-1)!}$$

has the maximum

$$\frac{e^{i-1}(i-1)^{i-1}}{(i-1)!} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi(i-1)}} \quad \text{at} \quad x = Re^{-(i-1)/\alpha}.$$

3.2 The Water Removal Section

The reaction by which the ethylene-glycols are formed takes place in the R-401 reactor in a surplus of water. This water has to be removed in the water removal section, consisting of the two flash distillation units V-410 and V-420, the flash heater E-402, the glycolconcentrator C-401 and the glycol dehydration column C-402. The operation of these units are of importance for the economical optimization as their operation determines the amount of MEG in the water input of the R-401-reactor and

the amount of steam to be ordered from the steam plant. A schematic sketch of the glycol production unit (taken from [Groot Wassink(1992), p.2a] is given in Figure 1 .

The principal operation of the first three water removal units (the two flash distillation units V-410 and V-420 and the flash heater E-402) is *equilibrium* or *flash distillation*. This implies that fluid mixtures are brought into an environment, where the pressure is lower and/or the temperature higher, so that the fluid components in the mixture partially evaporate. As the fractions that evaporate are much larger for the volatile components than for the less volatile ones, the fraction of the volatile components in the vapor mixtures will be (much) larger than the corresponding fraction in the liquid mixture. The liquid mixture that results will have a smaller fraction of the volatile components than before.

After the vapor and liquid mixtures in the flash units are separated, the liquid mixtures are sent as input to the succeeding units, the vapor mixtures, which for the main part consist of steam, are condensed by cooling and sent to the input side of the R-401 reactor. There they are mixed again with new water and new EO to form the new input (flow) to the reactor. The condensation of these vapor mixtures is partly realized in the reboilers of the following units (See Fig.1). The vapor mixtures thus sent back to the R-401 reactor contains fractions of MEG (and higher EG's) and these 'recycled' fractions, in particular the MEG fraction, do play an important role in the actual operation (and thus also for the actual output) of the R-401 reactor. For that reason, the 'recycling' of MEG has to be included in the model of the glycol production that has to be considered for economic optimization purposes.

In the operation of the flash units use is made of sizeable amounts of steam which is condensed in heat exchangers and reboilers for heating purposes. In particular, the fractions of the inputs to the flash units that are evaporated in these units are directly dependent on the amounts of steam which are supplied to the production process. For the economic optimization the cost of the steam is an important factor.

The two remaining water separation units, the glycolconcentrator C-401 and the glycol dehydration column C-402, are regular distillation columns, in which distillation takes place at different levels in the columns. These units are operated in such a way that the outputs satisfy certain preset specifications. In relation with the economic optimization they are of interest as their operation requires steam for heating purposes via the reboiler E-405 (See Fig.1).

Below we will outline the mathematical model of this part of the EG-plant. We follow thereby very closely the description of the model for the EG-plant given by Groot Wassink [Groot Wassink(1992)]. This model to be described has been implemented in the preliminary version of the interactive IWDE computerprogram GLCLPROD for the economic optimization of the glycol production. This implementation was extensively used by Groot Wassink for the generation of his numerical results. A

description of this preliminary version of the IWDE computer program GLCLPROD may be found, together with some comments and advices (relating to the version of July 1992) in the earlier mentioned reference [Groot Wassink(1992)].

3.2.1 The Mathematical Model of the Flash Units

In order to explain how the output of the flash (distillation) units can be determined quantitatively the following notation will be used:

x_i : mole fraction of component i in the liquid phase

y_i : mole fraction of component i in the vapor phase

z_i : mole fraction of component i in the input (liquid)

and

l : the mole fraction of the input that remains in the liquid phase

v : the mole fraction of the input that goes over in the vapor phase

From the Law of Conservation of Material it immediately follows that for the total mass flow

$$l + v = 1$$

and for each component similarly

$$z_i = l x_i + v y_i$$

As a result of the physical equilibrium in the individual flash units, there exists for each component i an equilibrium relation between the mole fraction x_i in the liquid phase and the mole fraction y_i of the same component i in the vapor phase. This equilibrium relation is known as the *Law of Raoult* [Groot Wassink(1992), p.6], which can be written down as

$$y_i P = x_i P_i^{sat}$$

where

P : the total pressure (of the vapor phase), and

P_i^{sat} : the pure (saturation) vapor pressure of component i .

If, as is more often done in the chemical literature, one defines the 'K-value' of component i in the mixture as

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

then the equation for the relationship between the mole fraction of component i in the vapor phase and the mole fraction of component i in the liquid phase can be rewritten as

$$y_i = K_i x_i$$

and the equation for the total mole fraction in the mixture, similarly, as

$$z_i = (\ell + K_i v) x_i$$

3.2.2 Numerical Calculations for the Water Removal Units

In order to use the derived relations, which link the mole fractions z_i of the input of the flash units with the mole fractions x_i of the (liquid part of) output, for numerical calculations, one needs to know the K -values K_i and the (overall) vapor and/or liquid fractions (v and/or ℓ) in the flash units. To determine these one needs to know, in turn, the saturation vapor pressures P_i^{sat} , which depend on the (end-)temperature in the flash units, together with the total pressure P of the vapor, which in addition depends on the composition of the liquid part of the mixture in the flash units (as well as the (overall) vapor fraction v). All these data are related to the 'output' of the flash distillation operation, and the above formula's will have to be inverted to calculate the output from the input data. Such an inversion will in practice be done numerically, for example by some Newton-Raphson type algorithm.

In the following this inversion operation will be considered in two steps: first, it will be considered for assumed fixed values of the (overall) vapor fractions v ; second, the (overall) vapor fractions v will be correctly determined as a function of the amount of heat (by means of steam) that is supplied to the process. The first inversion operation will yield the correct values of the recycled MEG-quantities, the second inversion will deal with the total amount of steam supplied to the production process.

The determination of the amount of 'recycled' MEG

For the determination of the saturation vapor pressures use can be made of the *Equation of Antoine*, [Groot Wassink(1992), p.7], which gives an expression for the vapor pressure in a still with both the liquid and the vapor phase as a function of the temperature T :

$$\log P_i^{sat} \quad (\text{in mm Hg}) = A_i - \frac{B_i}{C_i + T}$$

where A_i , B_i and C_i are given constants for each different component i . Numerical values for these constants for the chemical compounds of interest in the glycol production may be found in [Groot Wassink(1992),p.7].

If one has evaluated the individual (saturation) vapor pressures and one assumes an ideal mixture then the total pressure P of the vapor is given by the expression

$$P = \sum_{i=1}^n x_i P_i^{sat}$$

For the calculation of the saturation pressures P_i^{sat} one needs to know the (end-)temperature T . For the pressure P is the (end-)temperature T as well as the mole fractions x_i of the components in the liquid phase of the output necessary. Since the K_i -values are determined by the saturation vapor pressures P_i^{sat} of all components i and the total pressure P of the vapor, it is therefore just sufficient to know the (end-)temperature T , the mole fractions x_i of the components in the liquid phase of the output and the (overall) vapor fraction v in order to calculate the mole fractions z_i of the components in the input.

Using a Newton-Raphson type of algorithm this calculation procedure can be inverted to solve the problem:

'Given the (overall) vapor fraction v , the (end-)temperature T and the mole fractions z_i in the input of any flash unit, determine the mole fractions x_i in the liquid phase of the output of that flash unit'.

(Once these mole fractions x_i are calculated, the corresponding mole fractions y_i in the vapor phase may readily be calculated together with the resulting total pressure P in the flash unit).

In the practical operation of the flash units V-401, V402 and E-402 not the end-temperature, but rather the (end-)pressure P is kept at a preset fixed value. In principle it might be possible to include the determination of the proper value T for a given fixed value of P in the Newton-Raphson operation described above. This, however, would complicate the calculations in a severe way and that in a situation, where there exists a direct relation between the (end-) temperature T and the (end-) pressure P of the flash unit for a given set of mole fractions x_i via the earlier given equation for the total pressure P . In particular, as the constants A_i , B_i and C_i have different values for the different components i in a mixture, one can also use the Equation of Antoine to determine the (end-)temperature T , which corresponds to a given total vapor pressure P and given mole fractions x_i of the components i in the liquid phase of the output.

The described calculations make it possible to determine for given assumed values of the (overall) vapor fraction v accurately the mass flow of MEG that is returned to the input of the R-401 reactor when the initial input mass flow of H₂O, EO and MEG is given. The mass flow of MEG in the input of the R-401 reactor that results in exactly the same 'recycled' MEG mass flow as output may be determined by a simple iterative procedure that, in the spirit of the Newton-Raphson algorithm, adjusts the input so as to obtain in the end the desired same MEG mass flow as output in return.

A discussion of the results of the determination of this 'Recycled-MEG mass flow' by Groot Wassink with the July 1992 implementation of the described program may be found in the earlier mentioned reference [Groot Wassink(1992), p.6].

The determination of the steam supply

In the glycol production plant steam is supplied to the production process at three locations (See Fig.1).

at the input side of the R-401 reactor to warm up the input mass flow to the desired temperature value. (This is an amount of heat, the actual value of which depends directly on the total input mass flow, which is therefore easy to evaluate.)

at the reboiler of flash unit V-401 in order to take care of the required amount of heat required for evaporation of the volatile parts of the mass flow(s) through the flash units. (It is this amount of heat, that in the end determines the (overall) vapor fraction v in the subsequent flash units).

at the reboiler of the second regular distillation column C-402 in order to take care of the required heat for the distillation conform the preset specifications of the remaining mass flow. (This amount of heat may be determined relatively simple as soon as the composition of the end mass flow is known)

At these locations there are heat exchangers and/or reboilers, where the supplied steam is condensed and the resulting water cooled off. The amount of heat, that comes available in this way at these locations is given by the expression

$$\Delta H_{Steam} = C_{v,Steam} m_{Steam} + C_{p,Steam} \Delta T m_{Steam}$$

where

ΔH_{Steam} : amount of heat (enthalpy) in kJoule/hr

m_{Steam} : mass flow of steam in ton/hr

$C_{v,Steam}$: heat of vaporization of steam per °K/ton

$C_{p,Steam}$: heat capacity of steam per °K/ton

ΔT : temperature difference in °K

The heat of vaporization $C_{v,Steam}$ and the heat capacity $C_{p,Steam}$ both depend on the temperature. Detailed data on this temperature dependence can be found in the chemical literature. (See e.g. [Reid a.o.(1977)]).

The heat supply by the condensation of steam is not the only heat supply to the glycol production. The other source of heat is the chemical reaction heat, that comes

free during the chemical reaction in the R-401-reactor. This reaction heat is used in full in the reactor to warm up the output mixture. The result is a certain exit temperature of the R-401 reactor which is of importance for amount of heat derived from the steam which is still to be added in order to get the (specified) (end-)temperatures (and/or (end-)pressures) of the flash units and the (overall) (specified) fractions v of the input that are vaporized in the flash units.

A third source for the heat supply of the glycol production is the heat that is supplied by the output vapor mixtures of the flash units V-410 and V-420 and E-402, which serve the same role as the steam from outside in the reboilers of, respectively, the flash units V-420 and E-402 and the glycolconcentrator C-401. In this way the heat supplied by the steam of the steam plant is in a sense used 'more than once'.

The heat which is supplied to the glycol production process is used for two purposes.

- 1 To evaporate the volatile components of the input mixtures to the flash distillation units, the the glycolconcentrator and the glycol dehydration column.
- 2 To warm up or (cool down) the liquid and vapor mixtures that are generated in the different units.

If the (overall) vapor fraction v and the (end-)temperature T (or (end-)pressure) P is known, then it is straightforward to calculate the required amount of heat that should be supplied to each of the (flash) distillation operations. The expression to be used is similar to the one given above with only the strings 'steam' replaced by the strings 'mixture'

$$\Delta H_{mixture} = C_{v,mixture} m_{mixture} + C_{p,mixture} \Delta T m_{mixture}$$

The coefficients $C_{v,mixture}$ and $C_{p,mixture}$ in these expressions are in this case not only dependent on the (end-)temperature T , but also on the actual composition of the mixtures involved. The actual value will be the sum of the individual coefficients for the components each time multiplied by the fraction that that particular component represents in the total of the mixture.

The actual (overall) vapor fraction v , that is a major output parameter that characterizes the output of a (flash) distillation unit, is in general not given but instead depends in practice on the amount of heat supplied to the unit. The determination of the vapor fraction as a function of the heat (or steam) input if one use again a Newton-Raphson algorithm approach as discussed before. It should be remarked at this point, however, that the multiple use of 'nested' Newton Raphson procedures as in this case for the calculation of the glycol production may be time consuming. Good guesses for the starting values for these Newton-Raphson algorithms are in this situation important in order to keep the computing times at a reasonable level.

3.3 The Separation Section

In the separation section of the EG-plant the dehydrated output is split up into the various ethylene-glycoles. The cost of this operation is proportional to the amounts of the different products that are recovered. For the economic optimization it would suffice in principle to take these costs into account as a correction of the price of the individual products.

A special part of the separation section is the DEG-reactor R-551. In this reactor DEG is upgraded to TEG by letting it react with EO. The amount of DEG, that can be upgraded is limited by the capacity of the reactor. As long as the price of TEG relative to the price of DEG is such, that is profitable to upgrade DEG, then the optimal economic solution will be to upgrade much DEG as possible. A more detailed consideration of the costs may shed light on the question when and when not choose for this option. Possibly also attention might be paid to the evaluation of the amount of heat to be delivered by the use of steam for heating purposes by this part of the plant.

References

- [1] VAN ESCH, R, "Economische optimalisatie van de glycol productie", Stageverslag 28 juni 1991. (Vertrouwelijk)
- [2] GROOT WASSINK, J, " Economische optimalisatie van de glycol productie", Stageverslag 15 juli 1992. (Vertrouwelijk)
- [3] REID, R.C, PRAUSNITZ, J.M and SHERWOOD, T.K., "The properties of gases and liquids", McGraw-Hill Co, NY (1977) 3rd Ed.

Vereenvoudigd Processchema

UNIT 400

