



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Doktorska disertacija

**REKONSTRUKCIJSKI NAČRTI IN STRATEŠKE  
ODLOČITVE V OBSTOJEČIH INDUSTRIJSKIH PROCESIH**



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Jernej Hosnar

**REKONSTRUKCIJSKI NAČRTI IN STRATEŠKE  
ODLOČITVE V OBSTOJEČIH INDUSTRIJSKIH PROCESIH**

Doktorska disertacija

Maribor, 2016



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

# **REKONSTRUKCIJSKI NAČRTI IN STRATEŠKE ODLOČITVE V OBSTOJEČIH INDUSTRIJSKIH PROCESIH**

Doktorska disertacija

Študent: Jernej Hosnar

Študijski program: doktorski študijski program III. stopnje Kemija in  
kemijska tehnika

Študijska smer: Kemijska tehnika

Predvideni znanstveni naslov: doktor znanosti

Mentor: doc. dr. Anita Kovač Kralj

Komentar: red. prof. dr. Zdravko Kravanja

Maribor, 2016

UNIVERZA V MARIBORU  
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

**Izjava doktorskega kandidata**

Podpisani **Jernej Hosnar**, vpisna številka **K3000481**

izjavljam,

da je doktorska disertacija z naslovom **Rekonstrukcijski načrti in strateške odločitve v obstoječih industrijskih procesih**

- rezultat lastnega raziskovalnega dela,
- da predložena disertacija v celoti ali v delih ni bila predložena za pridobitev kakršnekoli izobrazbe po študijskih programih drugih fakultet ali univerz,
- da so rezultati korektno navedeni in
- da nisem kršil avtorskih pravic in intelektualne lastnine drugih.

Podpis doktorskega kandidata



## Kazalo

Izjava doktorskega kandidata .....	III
Kazalo .....	I
Zahvala.....	VII
Povzetek.....	IX
Abstract .....	XIII
Seznam slik .....	XV
Seznam tabel.....	XVI
1 UVOD .....	1
1.1 Smernice trajnostnega razvoja in izhodišča doktorske disertacije .....	1
1.2 Doseganje trajnostne proizvodnje z rekonstrukcijskimi tehnikami.....	2
1.3 Doktorska teza .....	2
1.4 Namen in cilji.....	3
2 TEORETIČNI DEL .....	5
2.1 Načrtovanje trajnostno naravnanih kemijskih obratov .....	5
2.2 Problematika učinkovite rabe surovin in energentov .....	6
2.3 Pomen razvoja v kemijskem obratu in življenjska doba procesa .....	6
2.4 Integracija in sinteza procesov .....	7
2.4.1 Integracija procesov .....	7
2.4.2 Sinteza procesov.....	8
2.4.3 Uščipna metoda in matematično programiranje .....	8
2.5 Matematično programiranje.....	11
2.5.1 Mešano-celoštevilsko nelinearno programiranje.....	13
2.5.2 Programski jezik GAMS .....	16
2.6 Koncept načrtovanja rekonstrukcije .....	17
2.6.1 Narava znanih rekonstrukcijskih načrtov .....	17
2.6.2 Potek procesa rekonstrukcije .....	17
2.6.3 Primerjava sinteznih tehnik za načrtovanje novih in rekonstrukcije obstoječih kemijskih procesov.....	19
2.6.4 Uščipni pristopi za rekonstrukcije obstoječih procesov .....	21
2.6.5 Modeli za prenovo celovitih procesov – pristopi na podlagi matematičnega programiranja .....	22
2.7 Pregled literature .....	24
2.7.1 Sinteza reakcijskih omrežij.....	24
2.7.2 Sinteza separacijskih omrežij .....	25
2.7.3 Sinteza omrežja toplotnih prenosnikov.....	26
2.7.4 Rekonstrukcija reakcijskih omrežij .....	26
2.7.5 Rekonstrukcija separacijskih omrežij.....	26
2.7.6 Rekonstrukcija omrežja toplotnih prenosnikov .....	27
3 METODOLOGIJA REKONSTRUKCIJSKO-SINTEZNEGA NAČRTA .....	29

3.1	Koncept rekonstrukcijsko-sinteznega problema .....	29
3.2	Ocena stanja kemijskega procesa .....	35
3.2.1	Opis obstoječega kemijskega procesa .....	35
3.2.2	Analiza obstoječega kemijskega procesa .....	36
3.3	Generiranje procesnih alternativ za rekonstrukcijsko-sintezni načrt .....	38
3.3.1	Več-produktni proizvodni procesi .....	39
3.4	Ocenjevanje ustreznosti generiranih alternativ .....	40
4	APLIKACIJA KONCEPTA REKONSTRUKCIJSKO-SINTEZNEGA NAČRTA NA INDUSTRIJSKEM PRIMERU .....	43
4.1	Opis industrijskega procesa sinteze MeOH z obstoječo tehnologijo .....	43
4.2	Analiza industrijskega procesa .....	46
4.3	Generiranje procesnih alternativ za industrijski primer.....	50
4.3.1	Preproste in kompleksne procesne alternative .....	52
4.3.2	Surovinske, produktne in tehnološke izboljšave.....	60
5	REKONSTRUKCIJSKO-SINTEZNI MATEMATIČNI MODEL.....	77
5.1	Kemijske komponente .....	77
5.2	Splošne matematične zveze za sistem .....	77
5.3	Procesne enote.....	79
5.3.1	Procesna enota mešalnik .....	79
5.3.2	Procesna enota toplotni prenosnik.....	79
5.3.3	Procesna enota hladilnik .....	80
5.3.4	Procesna enota grelnik .....	81
5.3.5	Procesna enota destilacijska kolona .....	82
5.3.6	Procesna enota črpalka .....	84
5.3.7	Procesna enota adiabatni kompresor .....	84
5.3.8	Procesna enota razpenjalnik.....	85
5.3.9	Procesna enota reaktor oziroma reformer .....	86
5.3.10	Razdelilnik procesnih tokov .....	90
5.3.11	Procesna enota ekspanzijski ventil.....	90
5.4	Pogonska sredstva in simultana toplotna integracija .....	90
5.5	Namenska funkcija .....	92
5.6	Modificiran superstrukturni matematični model .....	95
5.7	Potek reševanja matematičnih modelov.....	102
5.7.1	Optimiranja osnovnega matematičnega modela kemijskega procesa.....	102
5.7.2	Optimiranja superstrukturnega matematičnega modela.....	103
6	REZULTATI Z DISKUSIJO .....	105
6.1	Rezultati rekonstrukcije industrijskega primera na podlagi drevesne superstrukture.....	105
6.1.1	Preprosta tehnološka alternativa A .....	105
6.1.2	Preprosta tehnološka alternativa B .....	106

6.1.3	Preprosta tehnološka alternativa C .....	107
6.1.4	Preprosta tehnološka alternativa D .....	108
6.1.5	Kompleksna tehnološka alternativa E .....	110
6.1.6	Kompleksna tehnološka alternativa F .....	111
6.1.7	Primerjava letnih dobičkov in vračilnih rokov predlaganih tehnoloških alternativ A – F glede na obstoječ proces .....	112
6.2	Rezultati rekonstrukcije industrijskega primera na podlagi mrežne superstrukture .....	113
6.2.1	Izbor najustreznejše alternative iz superstrukturnega modela za industrijski primer .....	114
6.2.2	Kvalitativni rezultati na podlagi surovinskih, produktnih in tehnoloških izboljšav .....	117
7	ZAKLJUČEK IN SUGESTIJE ZA NADALJNJE RAZISKAVE.....	121
8	VIRI IN LITERATURA .....	125
9	PRILOGE.....	141
9.1	Priloga 1: Problemska tabela temperaturnih intervalov procesnih tokov obstoječega MeOH procesa na podlagi ušcipne metode (IChemE, 2012) .....	141
9.2	Priloga 2: Simulacija procesne alternative 1 proizvodnje SNG iz ZP .....	143
9.3	Priloga 3: Rezultati simulacije procesne alternative 1 proizvodnje SNG iz ZP .....	144
9.4	Priloga 4: Simulacija procesne alternative 2 proizvodnje MeOH iz BP .....	145
9.5	Priloga 5: Rezultati simulacije procesne alternative 2 proizvodnje MeOH iz BP .....	146
9.6	Priloga 6: Simulacija procesne alternative 3 proizvodnje DME posredno iz ZP pri nizkem tlaku .....	147
9.7	Priloga 7: Rezultati simulacije procesne alternative 3 proizvodnje DME posredno iz ZP pri nizkem tlaku .....	148
9.8	Priloga 8: Simulacija procesne alternative 4 proizvodnje DME posredno iz ZP pri visokem tlaku .....	149
9.9	Priloga 9: Rezultati simulacije procesne alternative 4 proizvodnje DME posredno iz ZP pri visokem tlaku.....	150
9.10	Priloga 10: Simulacija procesne alternative 5 proizvodnje DME neposredno iz ZP .....	151
9.11	Priloga 11: Rezultati simulacije procesne alternative 5 proizvodnje DME neposredno iz ZP .....	152
9.12	Priloga 12: Simulacija procesne alternative 6 proizvodnje EtOH posredno iz ZP .....	153
9.13	Priloga 13: Rezultati simulacije procesne alternative 6 proizvodnje EtOH posredno iz ZP.....	154



9.14	Priloga 14: Simulacija procesne alternative 7 proizvodnje EtOH neposredno iz ZP .....	155
9.15	Priloga 15: Rezultati simulacije procesne alternative 7 proizvodnje EtOH neposredno iz ZP .....	156
9.16	Priloga 16: Modificirane enačbe mrežnega superstrukturnega matematičnega modela .....	157
9.17	Priloga 17: Skupek rezultatov alternativ A – F .....	177
9.18	Priloga 18: Skupek rezultatov alternativ 1 – 7.....	179
9.19	Priloga 19: Ostali vhodni podatki matematičnih modelov .....	180
10	ŽIVLJENJEPIS .....	181

*Ta disertacija je posvečena moji hčerki Žali*

*"Vsa naša znanost je v primerjavi z resničnostjo primitivna in nebogljena  
- a vendar je najdragocenejše, kar imamo." [A. Einstein]*



## Zahvala

Med nastajanjem doktorske disertacije in raziskovalnim delom sem imel priložnost spoznati mnogo čudovitih ljudi, ki so mi brezpogojno pomagali na profesionalnem in osebnostnem področju.

V prvi vrsti se zahvaljujem Javni agenciji za razvoj Republike Slovenije (ARRS), Ministrstvu za izobraževanje, znanost, kulturo in šport, ki mi je omogočilo financiranje.

Iskreno bi se rad zahvalil mentorici Aniti Kovač Kralj za priložnost nadgradnje mojega znanja in osebne rasti ter podporo pri realizaciji mnogih idej. Hvala za vse nasvete, znanstvene kritike in skupne brezčasne pogovore.

Hvala somentorju Zdravku Kravanji za ustvarjalne kritike, za podporo in številne diskusije. Hvala za vsa pridobljena znanja, izkustva in modrosti.

Zahvala gre vsem sodelavcem na FKKT, še posebej Milošu Bogataju in Lidiji Čuček. Hvala za vajine modre ideje, svobodne poglede, naše skupaj preživete dragocene minute in vse popite kave. Zahvaljujem se tudi Tadeju Lešerju in Elvisu Ahmetoviću za dobro delovno ozračje v pisarni in dragocene življenjske napotke.

Prav tako se zahvaljujem vsem študijskim prijateljem, s katerimi smo preživeli čudovito obdobje brezskrbnosti. Hvala, da ste me poleg dela venomer opominjali na vsakodnevne radosti življenja, a s pozornostjo na naš boljši jutri.

Zahvala gre mojim študentom, s katerimi sem lahko delil svoje znanje in izkustva.

Zahvala tudi moji učiteljici joge Jelki Ciglarič in celotni jogijski skupini, ki mi je v težkih časih pomagala ukrotiti zbegane misli ter umiriti um in duha.

Zahvaljujem se družini Jazbec: Mii, Mariji in Milanu za vsakršno pomoč, skrb in nasvete.

Posebno se zahvaljujem svojim bližnjim dragemu očetu Danilu, dragi mami Miri in babici Mariji. Hvala za šolanje, finančno pomoč, delovna načela in spodbude pri študiju. Hvala bratu Mateju za najine brezskrbne otroške in mladostniške dni in podporo pri učenju.

Iskreno se zahvaljujem dragi Tei, ki mi je v tem času stala ob strani. Hvala za vso brezpogojno pomoč in vero vame.

Na koncu se zahvaljujem še hčerki Zali. Oprosti mi za ves pretekli čas, ko si me potrebovala. S svojim nagajivim otroškim smehom in pogledi si mi vlivala novih moči, s svojo neustrašnostjo in spontanostjo pa kazala voljo po iskanju še neraziskanega.





Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo  
Smetanova ulica 17  
2000 Maribor, Slovenija

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 44/2015) in sklepa Senata 11. redne seje Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru z dne 6. 6. 2016

izdajam

SKLEP O IMENOVANJU KOMISIJE ZA ZAGOVOR DOKTORSKE DISERTACIJE

z naslovom:

»Rekonstrukcijski načrti in strateške odločitve v obstoječih industrijskih procesih«,

ki jo je predložil Jernej Hosnar, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

V komisijo imenujem naslednje člane:

red. prof. dr. Željko Knez, UM FKKT, predsednik  
doc. dr. Anita Kovač Kralj, UM FKKT, mentorica-članica  
red. prof. dr. Zdravko Kravanja, UM FKKT, somentor-član  
red. prof. dr. Janvit Golob, UL FKKT, član

**Zagovor je v torek, 28. 6. 2016 ob 13. uri v sejni sobi B-305.**

Če imenovani član komisije zavrne sodelovanje v komisiji za zagovor doktorske disertacije, mora o tem v roku 5 delovnih dni po prejemu tega sklepa pisno obvestiti dekana članice.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na senat članice univerze v roku 5 delovnih dni.

Datum: 21. 6. 2016

Kraj: Maribor



Dekan:

red. prof. dr. Zdravko Kravanja

Obvestiti:

- člane komisije,
- kandidata-tko,
- arhiv.



FAKULTETA ZA KEMIJO IN  
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO



## Povzetek

V doktorski disertaciji obravnavamo tematiko s področja rekonstruiranja obstoječih industrijskih procesov. Pri tem podrobneje predstavljamo predlagan koncept za rekonstrukcijo, ki zajema ključne aktivnosti za doseganje izboljšav nerentabilnih kemijskih procesov. Aktivnosti so zajete v predvidenih korakih, kot so spoznavanje procesa, matematično modeliranje, optimiranje, generiranje alternativ in ocena ustreznosti generiranih alternativ. Kompleksna infrastruktura, veliko število nemerljivih podatkov in alternative, ki jih je potrebno v naprej preučiti, so omejitve, ki zahtevajo kompleksen pristop k rekonstrukcijskemu načrtovanju.

Obrati v preteklosti niso bili prilagojeni tipičnim rekonstrukcijskim zahtevam, ki bi omogočale večjo energijsko učinkovitost, zadovoljivo produktivnost in rentabilnost. Z ustreznimi modifikacijami se lahko bistveno izboljšajo omenjeni dejavniki in podaljša življenjska doba obstoječih kemijskih procesov. Pri tem imajo ustrezno razviti rekonstrukcijski načrti pomembno vlogo za doseganje konkurenčnosti ob upoštevanju negotovosti, trendov prihodnjih cen in zanimanj po tržnih produktih.

Znotraj koncepta sta v prvem delu generiranja alternativ predlagana preprosti in kompleksni sklop tehnoloških izboljšav, ki temeljita na rekonstrukciji obstoječega procesa v smeri novih produktov. Drugi del generiranja alternativ zajema modifikacije v smeri surovinskih, produktnih in tehnoloških izboljšav.

Za preprosti in kompleksni sklop izboljšav smo razvili matematične modele na podlagi simulacij kemijskih procesov in matematičnega programiranja za vsako izmed predlaganih alternativ posebej. Sintezni pristop je omogočal hkratno optimiranje procesnih parametrov in koriščenje morebitnih interakcij med procesnimi podsistemi, ki so na videz ločeni. Za surovinske, produktne in z njimi povezane tehnološke izboljšave smo razvili drevesno in mrežno superstrukturo z matematičnimi modeli, ki predstavljajo ustrezno orodje za simultano iskanje najprimernejše procesne alternative glede na optimizacijski kriterij.

Razviti koncept za rekonstrukcijsko načrtovanje in prenovo obstoječih kemijskih procesov ter ustvarjene matematične modele smo aplicirali na realnem industrijskem procesu proizvodnje metanola. Rezultati kažejo, da je predlagani rekonstrukcijski koncept na podlagi matematičnih modelov privedel do izboljšav v primeru proizvodne novega produkta dimetil etra z neposredno potjo sinteze iz zemeljskega plina in višjo tržno ceno novega produkta.

Prispevek raziskav lahko umestimo na področje rekonstrukcijskega načrtovanja v procesni sistemski tehniki. Načrtovanje zajema veliko količino podatkov na podlagi realnih kemijskih procesov, simulacij, heurističnih pravil in spoznanj dobljenih tekom generiranja procesnih alternativ. Disertacija ne temelji na strateškem odločanju, temveč na razvoju orodij in tehnik za rekonstruiranje obstoječih procesov in procesnih linij v kemičnih in procesnih industrijah.



**Ključne besede:** rekonstrukcija, sintezni pristop, matematično programiranje, obstoječ industrijski proces, generiranje procesnih alternativ

**UDK:** 519.8:[606:62](043.3)

## Abstract

This doctoral dissertation deals with the topic in the field of reconstruction of the existing industrial processes. It represents in details the proposed concept for the retrofit, which includes key activities for achieving improvements for non-profitable chemical processes. Activities are included within several steps, which are obtaining the knowledge about the process, mathematical modelling, optimization, generation of alternatives and the assessment of the appropriateness of generated alternatives. A complex infrastructure, a large number of non-measurable data and alternatives, which need to be studied in advance, are restrictions that require a complex approach to reconstruction.

In the past, chemical plants were not adapted to typical reconstruction requirements that would lead to greater energy efficiency, satisfactory productivity and profitability. By suitable modifications these factors could be significantly improved and the lifetime of chemical processes could be prolonged. Taking into account uncertainty, future price trends and interests for commercial products, suitably developed reconstruction plans play an important role in achieving competitiveness.

The first part of generating alternatives proposes simple and complex set of technological improvements. Both sets are based on reconstruction of the existing process so to produce the new products. The second part of generation of alternatives includes modifications in the direction of improvements in raw materials, products and technologies.

For simple and complex set of improvements, mathematical models were developed on the basis of simulations of chemical processes and mathematical programming for each proposed alternative separately. Synthesis approach enables simultaneous optimization of process parameters and utilization of potential interactions between those process subsystems that seem to be separated. For improvements in raw materials, products and related technological improvements, a superstructure-based model was developed as a tool for simultaneously determining the most suitable alternative with regard to optimization criterion.

The developed concept for reconstruction planning and retrofit of existing chemical processes, and developed mathematical model were applied to an industrial process of methanol production. The results show that the proposed concept of retrofit on the basis of mathematical models led to improvements in the case of production of a new product that has higher price in the market.

The contribution of this research may be placed on the field of reconstruction planning in process system engineering. Planning includes a large amount of data on the basis of realistic chemical processes, simulations, heuristic rules and knowledge during generation of alternatives. This dissertation is not based on strategic decision-making, but on the development of tools and techniques for retrofitting of industrial processes.

**Key words:** retrofit, synthesis approach, mathematical programming, generated alternatives, industrial process, generation of process alternatives

**UDK:** 519.8:[606:62](043.3)

## Seznam slik

Slika 2-1. Postopek iskanja optimuma splošne MINLP formulacije (Duran, 1986b) .....	14
Slika 2-2. Primerjava načrtovanja OTP za nove kemijske procese (B) in rekonstrukcija obstoječih (A) (Kemp, 2006).....	21
Slika 2-3. Celoviti procesni sistem (Pistikopoulos, 1998).....	22
Slika 3-1. Predpostavljen primer nerentabilnega kemijskega procesa (A) in optimalnejše stanje obratovanja (B).....	30
Slika 3-2. Ilustrativni koncept algoritma za rekonstrukcijsko načrtovanje procesov v kemičnih in procesnih industrijah.....	31
Slika 3-3. Shematski koncept rekonstruiranja procesov v kemični in procesnih industrijah s predvidenimi aktivnostmi .....	34
Slika 3-4. Splošni opis obstoječega kemijskega procesa .....	36
Slika 3-5. Vključevanje izboljšav v obstoječ proces v kemični in procesnih industrijah .....	39
Slika 3-6. Več-produktno proizvodni kemijski proces.....	40
Slika 4-1. Tehnološke faze procesa proizvodnje MeOH iz ZP in vodne pare .....	43
Slika 4-2. Industrijski proces proizvodnje MeOH iz ZP in vodne pare .....	44
Slika 4-3. Topla in hladna SK procesnih tokov obstoječega MeOH procesa na podlagi prevzetih računalniških orodij (IChemE, 2012) .....	48
Slika 4-4. Velika sestavljena krivulja MeOH procesa na podlagi prevzetih orodij (IChemE, 2012) .....	48
Slika 4-5. Odstotna porazdelitev denarnih tokov MeOH procesa pri dejanski porabi PS .....	49
Slika 4-6. Odstotna porazdelitev denarnih tokov MeOH procesa pri minimalni porabi PS ..	50
Slika 4-7. Splošni pregled transformacij ZP v predvidene produkte oz. energente .....	51
Slika 4-8. Preproste in kompleksne tehnološke izboljšave za rekonstrukcijo obstoječega industrijskega procesa sinteze MeOH .....	52
Slika 4-9. Nizko-tlačni sintezni postopek proizvodnje DME iz surovega MeOH.....	53
Slika 4-10. Visoko-tlačni sintezni postopek proizvodnje DME iz surovega MeOH .....	54
Slika 4-11. Proizvodnji proces sinteze DME iz surovega MeOH na katalizatorju H-ZSM-5 .	55
Slika 4-12. Visoko-temperaturni proizvodnji proces sinteze DME iz surovega MeOH .....	56
Slika 4-13. Nizko-temperaturni proizvodnji proces sinteze DME neposredno iz SNG.....	57
Slika 4-14. Visoko-temperaturni proizvodnji proces sinteze DME neposredno iz sintetičnega plina .....	58
Slika 4-15. Superstruktura rekonstrukcijsko-sinteznega modela za industrijski primer .....	61
Slika 4-16. Sintezni postopek proizvodnje sintetičnega plina iz ZP .....	62
Slika 4-17. Sintezni postopek proizvodnje MeOH iz BP .....	64

Slika 4-18. Posredni nizko-tlačni sintezni postopek proizvodnje DME iz ZP .....	66
Slika 4-19. Posredni visoko-tlačni sintezni postopek proizvodnje DME iz ZP .....	68
Slika 4-20. Neposredni sintezni postopek proizvodnje DME iz ZP.....	70
Slika 4-21. Posredni sintezni postopek proizvodnje EtOH iz ZP .....	72
Slika 4-22. Neposredni sintezni postopek proizvodnje EtOH iz ZP .....	74
Slika 6-1. Denarni tokovi alternative A v primerjavi z obstoječim MeOH procesom .....	106
Slika 6-2. Denarni tokovi alternative B v primerjavi z obstoječim MeOH procesom .....	107
Slika 6-3. Denarni tokovi alternative C v primerjavi z obstoječim MeOH procesom .....	108
Slika 6-4. Denarni tokovi alternative D v primerjavi z obstoječim MeOH procesom .....	109
Slika 6-5. Denarni tokovi alternative E v primerjavi z obstoječim MeOH procesom.....	111
Slika 6-6. Denarni tokovi alternative F v primerjavi z obstoječim MeOH procesom.....	112
Slika 6-7. Primerjava letnih dobičkov in vračilnih rokov predlaganih tehnoloških alternativ glede na obstoječ proces .....	113
Slika 6-8. Izbrana procesna shema alternative 5 iz superstrukture. ....	114
Slika 6-9. Odstotna porazdelitev denarnih tokov izbrane alternative 5 .....	115
Slika 6-10. Topološke modifikacije obstoječega procesa za realizacijo izbrane alternative 5	116

## Seznam tabel

Tabela 2-1. Primerjava reševanja sinteznih problemov z uščipno metodo in matematičnim programiranjem .....	9
Tabela 2-2. Klasifikacija optimizacijskih tehnik .....	12
Tabela 4-1. Tabela identificiranih procesnih tokov obstoječega kemijskega procesa .....	47
Tabela 4-2. Pregledna tabela ključnih razlik predlaganih alternativ.....	59
Tabela 4-3. Pregledna tabela razlik predlaganih alternativ za mrežni superstrukturni model .....	76
Tabela 6-1. Preglednica kvalitativnih ocen generiranih alternativ .....	117

## Uporabljeni simboli in kratice

### Simboli v 2. in 3. poglavju

$f(t)$	časovno pogojena funkcija (-)
$FC_p$	pretok toplotne kapacitete (W/K)
$\mathbf{g}(\mathbf{x})$	sistem (nelinearnih) pogojnih neenačb (-)
$\mathbf{h}(\mathbf{x})$	sistem (nelinearnih) pogojnih enačb (-)
$I(t)$	preostala vrednost investicije procesne opreme (EUR)
$I_0$	investicijska vrednost nakupa procesne opreme (EUR)
$m$	števnik kompleksnih tehnoloških izboljšav (-)
$n$	števnik preprostih tehnoloških izboljšav (-)
$p$	števnik nastalih polproduktov (-)
$u$	števnik surovin na vtoku v proces (-)
$v$	števnik produktov na iztoku iz procesa (-)
$Z$	(nelinearna) namenska funkcija (-)
$\mathbf{x}$	vektor zveznih spremenljivk (-)
$xp_m$	dejavnik vpliva na preostalo vrednost procesne opreme (-)
$\mathbf{y}$	vektor binarnih spremenljivk (-)
$Y_{ik}$	<i>Bool-ove</i> spremenljivke (-)

### Simboli v 5. poglavju

$A_c^{\text{heh}}$	površina toplotne izmenjave grelnika (m <sup>2</sup> )
$A_{c,h}^{\text{hex}}$	velikost površine toplotnega izmenjevalca (m <sup>2</sup> )
$A_h^{\text{hec}}$	površina toplotne izmenjave hladilnika (m <sup>2</sup> )
A,B	kemijska komponenta reaktant (-)
$a, b, c, d$	stehiometrijski koeficient (-)
$c_{\text{fix}}^{\text{comp}}$	konstanta v investicijski vrednosti procesne opreme (EUR)
$C_{\text{dr}}$	drugi letni stroški pri rekonstruiranju kem. procesa (EUR/a)
$C_{\text{dr}}^{\text{opts}}$	drugi letni stroški pri rekonstruiranju kem. procesa za alternativo (EUR/a)
$c^{\text{emissions}}$	takse emisij (EUR/g)
$c^{\text{HV}}$	cena hladilne vode na enoto dela (EUR/J)
$C^{\text{mod}}$	nepredvideni letni stroški kot posledica modifikacij na obstoječi procesni opremi (EUR/a)
$C_{\text{obr}}$	obratovalni strošek - posledica nakupa surovin in PS (EUR/a)
$c_{p,k}$	specifična toplotna kapaciteta komponente $k$ pri konstantnem tlaku (J/(g K))
$c^u$	cena surovine na enoto mase (EUR/g)
$c_{\text{var}}^{\text{unit-n}}$	spremenljiv koeficient v investicijski vrednosti procesne opreme (EUR/m <sup>3</sup> , EUR/W)

$c_v$	specifična toplotna kapaciteta pri konstantnem volumnu (J/(g K))
$c^v$	cena produkta na enoto mase (EUR/g)
$c^{STP}$	cena srednje-tlačne vodne pare na enoto dela (EUR/J)
$C^{tax}$	takse - posledica nastajanja emisij toplogrednih plinov in drugih onesnažil (EUR/a)
$c^{tax}$	cena okoljske takse na enoto produkta (EUR/g)
$C, D$	kemijska komponenta - produkt (-)
$CF_p$	toplotna kapaciteta (W/K)
$CFC_c$	toplotna kapaciteta hladnega procesnega toka $c$ (W/K)
$CFH_h$	toplotna kapaciteta toplega procesnega toka $h$ (W/K)
$cppure$	toplotna kapaciteta čiste komponente (J/(g K))
$^{kk}consum_{ref}^{opts}$	proizvodnost kemijske reakcije (mol/s)
$^{str}cpstr^{opts}$	toplotna kapaciteta procesnega toka (J/g K)
$D_{amort}$	amortizacijska vrednost nakupa dodatne procesne opreme (EUR/a)
$D_{amort}^{opts}$	amortizacijska vrednost nakupa dodatne procesne opreme za alternativo (EUR/a)
$D^{dest}$	premer destilacijske kolone (m)
$dt$	diferencial časa (s)
$dQ$	diferencial toplote (J)
$E1$	skalar monotone aproksimacije (K)
$ER1$	napaka monotone aproksimacije (K)
$h_{CU}$	koeficient toplotnega prestopa za hladilnik (W/(m <sup>2</sup> K))
$h_{HU}$	koeficient toplotnega prestopa za grelnik (W/(m <sup>2</sup> K))
$h_h, h_c$	koeficienta toplotnega prestopa hladnega in toplega procesnega toka (W/(m <sup>2</sup> K))
$I$	toplotna kapaciteta (W)
$^{str}inlet_k^{opts}$	konstanten masni pretok surovine v komponentni sestavi na vtoku v proces (g/s)
$I^{heh}, I^{hec}, I^{hex}$	investicijska vrednost nakupa grelnika, hladilnika in toplotnega izmenjevalca (EUR)
$I^{reac}, I^{dest}, I^{comp}$	investicijska vrednost reaktorja, destilacijske kolone in kompresorja (EUR)
$I^{unit-n}$	investicijska vrednost nakupa procesnih enot (EUR)
$[k]$	množina $k$ komponente, ki sodeluje v ravnotežni kemijski reakciji (mol)
$k'$	pretvorba iz J v kWh (-)
$k^{EUR}$	ekonomska pretvorba iz EUR v MEUR (-)
$K_{eq}$	konstanta kemijskega ravnotežja (-)
$K_{ref}$	konstanta ravnotežne sestave v reformerju (-)
$K_{ref}$	konstantna vrednost hitrosti kemijske reakcije (mol/s)
$kr_{ref}^{opts}$	hitrost kemijske reakcije (mol/s)
$\bar{M}$	povprečna molska masa (g/mol)
$p'_{H_2}$	parcialni tlak vodika na vtoku v reaktor (bar)

$p''_{H_2}$	parcialni tlak vodika na iztoku iz reaktorja (bar)
$P^{comp}$	moč kompresorja s predvidenim izkoristkom (W)
$P_{ideal}^{comp}$	idealna moč kompresorja (W)
$p_k^{par}$	parcialni tlak komponente v mešanici plina (bar)
$P^{pump}$	moč črpalke (W)
$p^{out}, p^{in}$	iztočni/vtočni tlak (bar)
$p^{out1}$	tlak na iztoku iz kondenzatorja (bar)
$p^{out2}$	tlak na iztoku iz uparjalnika (bar)
$^{str} p_{LO}^{opts}$	spodnja globalna meja vrednosti tlaka procesnega toka (bar)
$^{str} p_0^{opts}$	inicializacijska vrednost tlaka procesnega toka (bar)
$^{str} p_{UP}^{opts}$	zgornja globalna meja vrednosti tlaka procesnega toka (bar)
$q_{m,k}^C$	komponentni masni pretok komponente $k$ (g/s)
$q_m^{Ckey}$	masni pretok ključne kemijske komponente (g/s)
$q_m^{C,out}$	komponentni masni pretok (g/s)
$q_m^{C,out1}$	komponentni masni iztok za kondenzator (g/s)
$q_m^{C,out2}$	komponentni masni iztok za uparjalnik (g/s)
$q_m^{in}$	masni pretok na vtoku (g/s)
$q_m^{LO}$	minimalen masni pretok (g/s)
$q_m^{UP}$	maksimalen masni pretok (g/s)
$^{str} q_{m,LO}^{opts}$	spodnja globalna meja za masni pretok procesnega toka (g/s)
$^{str} q_{m0}^{opts}$	inicializacijska vrednost masnega pretoka procesnega toka (g/s)
$^{str} q_{m,UP}^{opts}$	zgornja globalna meja za masni pretok procesnega toka (g/s)
$r$	proizvodnost kemijske reakcije (mol/s)
$R^{in}$	prihodki kot posledica prodaje produktov in presežnih energentov (EUR/a)
$R^{ref}$	refluksno razmerje (-)
$R_m$	splošna plinska konstanta ( $m^3 \text{ bar}/(\text{mol K})$ )
$t_{amort}$	čas amortizacije (a)
$T_C^{in}, T_C^{out}$	temperatura hladnega toka na vtoku in iztoku ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_C^{out1}$	temperatura na iztoku iz kondenzatorja ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_H^{out2}$	temperatura na iztoku iz uparjalnika ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_H^{in}, T_H^{out}$	temperatura toplega toka na vtoku in iztoku ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{ph}^{in}$	topli uščipni kandidat ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{pc}^{in}$	hladni uščipni kandidat ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{pc}^{in}, T_{ph}^{in}$	temperature potencialnih uščipov ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T^{out}, T^{in}$	iztočna/vtočna temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )



$str T_{LO}^{opts}$	spodnja globalna meja vrednost temperature proc. toka ( $^{\circ}\text{C}$ )
$str T_0^{opts}$	inicializacijska vrednost temperature proc. toka ( $^{\circ}\text{C}$ )
$str T_{UP}^{opts}$	zgornja globalna meja vrednost temperature procesnega toka ( $^{\circ}\text{C}$ )
$t_{obr}$	obratovalni čas kemijskega procesa (h/a)
$T^{ref}$	referenčna temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
$TM1$	zgornja meja zvezne aproksimacije (K)
$U_{c,h}$	koeficient toplotnega prestopa ( $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ )
$U_{c,HU}$	koeficient toplotnega prestopa iz grelnika na hladni procesni tok ( $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ )
$U_{h,CU}$	koeficient toplotnega prestopa na topli procesni tok ( $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ )
$V^{react}$	volumen reaktorja ( $\text{m}^3$ )
$V^{react'}$	velikost reaktorja določena na podlagi kinetičnega izraza ( $\text{m}^3$ )
$V^{ref'}$	velikost reformerja določena na podlagi kinetičnega izraza ( $\text{m}^3$ )
$\bar{v}_p$	povprečna hitrost hlapnih komponent ( $\text{m}/\text{s}$ )
$Z_{obj}$	ekonomski letni dobiček (EUR/a)
$w^{C,out}$	komponentni masni delež (-)
$w^{C,out1}$	komponentni masni delež za parno fazo (-)
$w_k$	masni delež komponente na vtoku (-)
$w_{kk}$	masni delež pri reakciji aktivne kemijske komponente (-)
$X_A^{key}$	molska presnova ključne komponente v ravnotežni reakciji (-)
$y_{unit-inlet}^{opts}$	binarna spremenljivka za aktivacijo vtoka surovine $\{0,1\}$
$y_{unit}^{opts}$	binarna spremenljivka obstoja procesne enote $\{0,1\}$

## Drugi napisi in podpisi

$k$	kemijska komponenta (-)
$opts$	ime generirane alternative (-)
$str$	ime procesnega toka (-)
$unit$	ime procesne enote (-)

## Grški simboli

$\alpha_1$	tlačni padec pri prehodu skozi ločilnik in kondenzator (-)
$\alpha_2$	tlačni padec pri prehodu skozi ločilnik in uparjalnik (-)
$\Delta_r G$	sprememba proste <i>Gibbsove</i> energije ( $\text{J}/\text{mol}$ )
$\Delta_r H$	sprememba reakcijske entalpije ( $\text{J}/\text{mol}$ )
$\Delta S$	sprememba reakcijske entropije ( $\text{J}/(\text{mol K})$ )
$\Delta T$	sprememba temperature/temperaturni interval ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\Delta_{HRAT} T$	minimalna ušcipna temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\Delta_{ln} T$	srednja logaritemska temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\Delta_{\min} T$	temperaturna razlika med procesnimi tokovi (°C)
$\Delta_h H$	entalpija toplega procesnega toka kondenzatorja (W)
$\Delta_{\text{vap}} H_k^{\text{in}}$	izparilna toplota čiste komponente (J/mol)
$\varepsilon^{\text{outl}}$	masni delež posameznega komponentnega iztoka glede na komponentni vtok (-)
$\eta_{\text{comp}}$	dejanski izkoristek kompresorja (-)
$\eta_{\text{pump}}$	dejanski izkoristek črpalke (-)
$\mathcal{G}_C$	ciljna temperatura (°C)
$\mathcal{G}_D$	dobavna temperatura (°C)
$\mathcal{G}_U$	temperatura uščipa (°C)
$\kappa$	razmerje toplotnih kapacitet (-)
$\mu^{\text{STP}}$	potencialni izkoristek toplotne energije za proizvodnjo ST vodne pare (-)
$\mu_{\text{ret}}^{\text{opts}}$	izkoristek toplotne energije za proizvodnjo ST vodne pare v superstrukturnem modelu (-)
$\rho_k$	masna gostota komponente (g/m <sup>3</sup> )
$\tau$	bivalni čas komponente v reaktorju (s)
$\Phi$	toplotni tok (W)
$\Phi_C$	poraba hladiva v kondenzatorju (W)
$\Phi_C^*$	toplotni tok pri hlajenju eksotermne kemijske reakcije (W)
$\Phi_{c,h}$	izmenjan toplotni tok med toplim $h$ in hladnim $c$ procesnim tokom (W)
$\Phi_c^{\text{HEAT}}$	toplotni tok za gretje hladnega procesnega toka (W)
$\Phi_H$	toplotni tok pri gretju v uparjalniku (W)
$\Phi_H^*$	toplotni tok pri gretju endotermne kemijske reakcije (W)
$\Phi_h^{\text{COOL}}$	toplotni tok za hlajenje toplega procesnega toka (W)
$\Phi^{\text{COOL-min}}$	minimalna poraba hladnega PS (W)
$\Phi^{\text{COOL,STP}}$	predvidena moč proizvedene vodne pare (W)
$\Phi^{\text{HEAT-min}}$	minimalna poraba vročega PS (W)
$\Omega(\mathbf{Y})$	logični pogoji (-)

## Kratice

ABS	procesna enota absorpcijska kolona
BM	formulacija veliki M ( <i>Big M</i> )
BP	bioplin
COMP	kompresor
CONOPT	algoritem v programu GAMS
COOL	procesna enota hladilnik
CPU	računalniški čas reševanja modela
CU	hladno pogonsko sredstvo

DEST	procesna enota destilacijska kolona
DICOPT	algoritem v programu GAMS
DISTC	kondenzator
DISTR	uparjalnik
DME	dimetil eter (kemijska formula: $\text{H}_3\text{C-O-CH}_3$ )
DNLP	nelinearno programiranje z diskontinuirnimi derivati
ER	relaksacija enačb ( <i>Equation-Relaxation</i> )
EtOH	etanol (kemijska formula: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ )
FLSH	procesna enota razpenjalnik
FSPLIT	procesna enota razpenjalnik
GAMS	programski jezik ( <i>General Algebraic Modelling System</i> )
GBD	splošna <i>Benders</i> -ova dekompozicija ( <i>General Benders Decomposition</i> )
GDP	splošno disjunktno programiranje ( <i>Generalized Disjunctive Programming</i> )
GRG	algoritem zmanjšane gradienta ( <i>General Reduced Gradient</i> )
HDA	matematični model procesne sheme ( <i>Synthesis: Hydrodealkylation of Toluene into benzene and methane</i> )
HEAT	procesna enota grelnik
HEC	procesna enota hladilnik
HEH	procesna enota grelnik
HPS	hladno pogonsko sredstvo
HU	vroče pogonsko sredstvo
H-ZSM-5	katalizator (Aluminijev-Silikatni zeolit)
KONDENS	procesna enota kondenzator
LP	linearno programiranje
MCP	mešano komplementarno programiranje
MeOH	metanol (kemijska formula: $\text{CH}_3\text{-OH}$ )
MES	procesna enota mešalnik
MFMP	več-vtočni/več-produktni ( <i>Multi-Feed/Multi-Product</i> )
MILP	mešano-celoštevilsko linearno programiranje
MINLP	mešano-celoštevilsko nelinearno programiranje
MIPSYN	procesni sintetizer ( <i>mixed-integer process synthesizer</i> )
MIX	procesna enota mešalnik
MXR	procesna enota mešalnik
NLP	nelinearno programiranje
NT	nizko-tlačna
OA	zunanja poenostavitve ( <i>Outer-Approximation</i> )
OTP	omrežje toplotnih prenosnikov

PS	pogonska sredstva
PUMP	procesna enota črpalka
QCP	kvadratično-pogojeno programiranje
RCF	procesna enota reformer
RCT	procesna enota reaktor
RCT_II	procesna enota reaktor
REAC	procesna enota reformer
REAC_1	procesna enota reaktor
REAK	procesna enota reaktor
REBOIL	procesna enota uparjalnik
REDUC	procesna enota ekspanzijski ventil
REFORMER	procesna enota reformer
rMINLP	relaksirano mešano-celoštevilsko nelinearno programiranje
rMIP	relaksirano mešano-celoštevilsko programiranje
SEP	procesna enota masni ločilnik
SFMP	eno-vtočni/več-produktni ( <i>Single-Feed/Multi-Product</i> )
SK	sestavljena krivulja
SN	pod-mreža temperaturnih intervalov
SNG	sintetični plin ( <i>Syngas</i> )
SNP	semi-neskončni program
SPL	procesna enota razdelilnik procesnih tokov
SPLI	procesna enota razdelilnik procesnih tokov
SPL1	procesna enota logični razdelilnik procesnih tokov
ST	srednje-tlačna
TI	toplotna integracija
VALV	procesna enota ekspanzijski ventil
VPS	vroče pogonsko sredstvo
VSK	velika sestavljena krivulja
ZP	zemeljski plin
ZPS	zunanje pogonsko sredstvo



## 1 UVOD

Naraščajoča svetovna populacija, klimatske spremembe in pomanjkanje fosilnih goriv so pripeljali do potrebe in zanimanj po bolj gospodarnem ravnanju z naravnimi viri. Zaradi splošne globalizacije, novih okoljskih in socialnih zahtev postaja velik del obstoječe kemijske industrije, razvite v zadnjih 30-ih letih, ekonomsko, energetsko in okoljsko nezadostne. Obrati v preteklosti niso bili prilagojeni tipičnim rekonstrukcijskim zahtevam, ki bi omogočale večjo energijsko učinkovitost in zadovoljivo produktivnost. Danes so surovine za proizvodnjo, rekonstrukcijski materiali in procesna oprema dostopnejši, kakor v preteklosti. To je dodaten razlog, ki omogoča ustreznejše iskanje tehnoloških niš in strateških priložnosti. Ni pogosto, da bi kemijske procese gradili na novo. Večinoma gre za uvedbe modifikacij na že obstoječih. Tako je pogostejše izziv razvijati optimizacijske modele za rekonstruiranje obstoječih kemijskih obratov. Ustrezno razviti rekonstrukcijski načrti imajo pomembno vlogo za doseganje konkurenčnosti ob upoštevanju negotovosti, trendov prihodnjih cen in zanimanj po tržnih produktih. Uspešno trženje kemijskih produktov in dvig konkurenčnosti sta glavna pokazatelja uspešnosti odločanja na podlagi izvedenih rekonstrukcij. Z ustreznimi modifikacijami se lahko bistveno podaljša življenjska doba obstoječih kemijskih procesov.

Rekonstruirani kemijski procesi in predvideni rekonstrukcijski načrti morajo v splošnem zagotavljati ustrezno obratovanje iz okoljskega, varnostnega, ekonomskega vidika in področja ravnanja z odpadki.

### 1.1 Smernice trajnostnega razvoja in izhodišča doktorske disertacije

V zgodnjih fazah načrtovanja industrijskih procesov obstaja več alternativ proizvodnje produktov, ki so omejene s tehničnim znanjem in kompetencami. Ustrezne razvojne odločitve so na strani stroke; inženirjev in razvojnikov.

Industrijski procesi v začetku obratovalne faze delujejo z določeno neprekinjeno proizvodno kapaciteto z visokimi letnimi dobički. Takrat je pomembno, da notranje ali zunanje službe začnejo iskati možnosti za nova prilagajanja. Te morajo temeljiti na osnovnih načelih trajnostno naravnane družbe in težiti k: i) ekonomski učinkovitosti, ii) povečevanju proizvodnih kapacitet produktov, iii) nižanju emisij toplogrednih plinov, iv) nižanju obratovalnih stroškov, v) nižanju rabe zunanjih pogonskih sredstev (ZPS), vi) odpravljanju varnostnih vprašanj in vii) menjavi odslužene procesne opreme (Krajnc, 2008).

Izhodišča doktorske disertacije temeljijo na: i) uporabi in razvoju rekonstrukcijskih načrtov za posodobitev več-proizvodnih procesov, katerih obrati so nerentabilni in okoljsko zastareli, ii) možnosti nadgradnje in zamenjave obstoječih kemijskih proizvodov s tržno zanimivejšimi in okoljsko primernejšimi, iii) maksimiranju energijske učinkovitosti na podlagi simultane toplotne integracije (TI) procesnih tokov in procesnih omrežij, iv) razvoju matematičnega modela za obravnavanje ponovnega načrtovanja in pridobitev odgovora o nadaljnji usodi

obravnavanega procesa ali obstoječi obrat razširiti in spremeniti ali obrat zgraditi na novo in v) na osnovi matematičnega modela pridobiti rešitve, ki z vključitvijo generiranih procesnih alternativ, prinašajo dodano vrednost iz ekonomskega, okoljskega in tehnološkega vidika.

Pri tem smo hkrati upoštevali že znane rekonstrukcijske načine:

- spremenimo obratovalne pogoje v procesu, kjer ostane procesna oprema nedotaknjena;
- ohranimo obstoječo procesno opremo, spremenimo pa procesno ocevje, ki povezuje posamezne procesne enote v novo topologijo;
- ohranimo proizvodno kapaciteto obrata, vendar ponovno dimenzioniramo že obstoječo procesno opremo;
- dokupimo novo procesno opremo z namenom izboljšanja topologije obstoječega procesa, delovanja procesa, ali proizvodnje novih produktov;
- postavimo popolnoma nov obrat.

## 1.2 Doseganje trajnostne proizvodnje z rekonstrukcijskimi tehnikami

Povečana industrijska aktivnost z novimi okoljskimi, ekonomskimi in socialnimi omejitvami je privedla do povečanega zanimanja glede zmanjšane porabe energentov, večje učinkovitosti presnove surovin in izboljšanja okoljskih kazalcev. Zaradi vse splošne globalizacije je potrebno kemijske procese razviti do te mere, da omogočajo identifikacijo ozkih grl in aktivno ukrepanje, nadgradnjo in možnost za prilagajanje. Novi kemijski procesi in rekonstrukcijske tehnike pa morajo zagotoviti ustrezeni pristop iz okoljskega, varnostnega in ekonomskega vidika ter področja ravnanja z odpadki.

Omenjene tehnike so izjemno kompleksni in težavni delovni procesi. Vzroki so dobro poznavanje obstoječega stanja procesa, procesne sistemske tehnike, integracije procesov, veliko število procesnih parametrov, ki jih je potrebno uskladiti, veliko procesnih veličin je nemerljivih, ali niso na razpolago, veliko kontinuirnih procesov ima po vrhu vključeno še negotovost in kompleksno infrastrukturo.

## 1.3 Doktorska teza

Delovne hipoteze doktorske disertacije so, da:

1. z uporabo metodologije za kombinirano rekonstrukcijsko-sintezo obstoječih procesov na osnovi superstrukturnega pristopa, omogočamo optimalno iskanje ustreznih načrtov rekonstruiranja in s tem lažje odločanje pri strateških vprašanjih;
2. z nadgradnjo oz. prenovo obstoječega stanja industrijskih procesov lahko zagotovimo večjo tržno fleksibilnost na področju več-produktnega obratovanja in iskanja energetsko učinkovitih in okoljsko primernih rešitev;
3. s sočasnim optimiranjem lahko zagotavljamo ustrezno izbiro med predvidenimi alternativami in možnimi sistemskimi rešitvami;
4. s hkratnim upoštevanjem kombiniranega rekonstrukcijsko-sinteznega pristopa

zagotavljamo zadovoljive lokalne rešitve in posledično boljše strateške možnosti pri odločanju o usodi procesov;

5. kompleksne rekonstrukcijske probleme lahko klasificiramo na več preprostejših pod-problemov, kar lahko ob upoštevanju pogojev, procesnih specifikacij in drugih pogojev bistveno poenostavi postopek iskanja rešitev pri idejnem načrtovanju rekonstruiranja obstoječih procesov v kemičnih in procesnih industrijah.

Problematika rekonstrukcije procesov je izjemno kompleksna in težavna, ker je za kvalitetno reševanje rekonstrukcijskih problemov potrebno dobro poznavanje obstoječega stanja procesa z razmeroma kompleksno infrastrukturo. Glavni omejitvi raziskave sta se nanašali na:

- 1) upoštevanje obstoječega stanja industrijskega procesa, procesnih in drugih pogojev ter
- 2) doseganje zgolj lokalno optimalnih rezultatov, kot posledica velikega števila nelinearnosti in posledično nekonveksnosti optimiranja modela.

Pri raziskavah smo upoštevali druge pogoje glede na zvrst zastavljenih rekonstrukcijskih problemov:

- veliko prostostnih stopenj v začetnih stadijih ponovnega načrtovanja industrijskih procesov;
- veliko število predlaganih procesnih rekonstrukcijskih alternativ in njihovih kombinacij;
- neznana ocena obratovalnih parametrov vgrajene procesne opreme pod novimi pogoji;
- težko zagotavljanje obratovalnih zahtev iz vidika kvalitete proizvedenih produktov;
- rekonstrukcijski problemi vsebujejo bistveno večje število načrtovalskih in optimizacijskih pogojev, kakor gradnje novih kemijskih procesov;
- predvideno dolgi računalniški časi reševanja ustvarjenih modelov.

#### **1.4 Namen in cilji**

Namen doktorske disertacije je bil razviti metodologijo z matematičnimi modeli za lažje odločanje pri rekonstrukciji obstoječih procesov v kemični in procesni industriji. Matematični modeli predstavljajo uporabno orodje, s katerimi smo odgovoriti na večino zastavljenih vprašanj:

1. ali/in v kolikšni meri industrijski proces ali del procesa zgraditi na novo;
2. katero obstoječo procesno opremo modificirati in kako;
3. ali je možno predvideti ustrezni rekonstrukcijski načrt že ob načrtovanju postavitve novega industrijskega procesa in pripraviti plane za strateške odločitve v primeru negotovih tržnih in okoljskih pogojev.

Razviti matematični modeli vključujejo tehnološke, okoljske in ekonomske pogoje. Raziskave vključujejo problematiko obstoječih nerentabilnih industrijskih procesov z zastarelimi tehnologijami.



Razvili smo preproste in kompleksne rekonstrukcijske načrte ter orodja za napovedovanje rešitev na različnih nivojih modifikacij industrijskih procesov. Na podlagi predlaganega koncepta smo razvili metodologijo procesne superstrukture (drevesne in mrežne) za rekonstruiranje obstoječih in v kombinaciji s sintezo oz. vključevanjem alternativ za nove procesne linije in procese. Predvsem smo se osredotočili na potencialne topološke modifikacije z ohranitvijo večjega deleža obstoječe procesne opreme. Funkcionalnost metodologije in matematične modele smo ilustrirali na kemijskem procesu, delo pa aplicirali na realnem industrijskem procesu sinteze metanola (MeOH).

## 2 TEORETIČNI DEL

Zaradi vse splošne globalizacije je v kemijskih procesih potrebno zagotavljati ustrezen razvoj za hitro identifikacijo in posledično aktivno ukrepanje, kontinuirno nadgrajevanje in prilagajanje potrebam tržišča.

Med teoretičnimi osnovami smo preučili načrtovanje trajnostno naravnanih kemijskih obratov, problematiko učinkovite rabe surovin in energentov, pomen razvoja v kemijskem obratu, integracijo in sintezo procesov, matematično programiranje in koncept rekonstruiranja obstoječih kontinuirnih kemijskih procesov.

### 2.1 Načrtovanje trajnostno naravnanih kemijskih obratov

Težnje po učinkoviti rabi surovin in energentov, zmanjšanih izpustih toplogrednih plinov in drugih onesnažil ter nižji prodajni ceni produktov so osrednji cilji strateških načrtov in odločanj o modifikacijah na obstoječih kemijskih procesih (Carvalho, 2008). Podjetja in procesi, ki želijo v zadostni meri doseči koncept uspešne proizvodnje morajo dolgoročno načrtovati, distribuirati, proizvajati, odstranjevati in reciklirati produkte do take mere, da so okoljski vplivi vsake omenjene faze v skladu z ocenjenimi normativi zmogljivosti naravnih virov (O'Brien, 1999). Trajnostno naravnano razmišljanja pri načrtovanju kemijskih procesov mora težiti k prehodu tehnologij čiščenja na čiste tehnologije. Za doseganje globalnega trajnostnega razvoja bo potrebno tako do leta 2040 zmanjšati porabo surovin in energije ter omejiti izpuste emisij v okolje za 90 % (Krajnc, 2008). S tem pristopom bo mogoče zadovoljiti potrebe naraščajoče svetovne populacije. Za doseganje ambicioznih ciljev bo potrebno spremeniti trenutne poglede na industrijske navade. Težnja po čistejšem okolju mora biti tako vključena v vseh stopnjah načrtovanja, proizvodnje in recikliranja produktov. V preteklosti je bilo načrtovanje produktov in proizvodnih procesov usmerjeno h kvalitetnim produktom ob minimalnih obratovalnih stroških. Koncepti obtakanja nezreagiranih reaktantov in ponovne uporabe produktov niso bili vključeni v strateško načrtovanje. Procesni so bili iz globalnega vidika konkurenčnejši. Osnovne težnje razvojnih načrtov pa so bile tako zgolj ekonomske odločitve.

Podjetja kljub svarilom pogosto zavračajo ideje o rekonstrukcijskih spremembah znotraj industrijskih procesov iz finančne plati (Krajnc, 2008). Po raziskavah to ni tehten razlog za odrekanje razvojnim načrtom, ki omogočajo preživetje industrijskih procesov na daljši rok. Pri raziskavah vračilnih rokov, povezanih s trajnostnim načrtovanjem rekonstrukcij procesov, ti v povprečju ne presegajo dobe daljše od 3 let (Carvalho, 2008).

## 2.2 Problematika učinkovite rabe surovin in energentov

Družba je v neposredni meri močno odvisna od rudnih bogastev, goriv, vode, lesa, kovin, prsti in čistega zraka. Ti segmenti so pomembni za ohranitev gospodarstva v družbi. Poraba omenjenih virov je v zadnjih desetletjih v strmem porastu, kar je zaskrbljujoče iz vidika obnavljanja in rabe v prihodnje. S sprenevedanji in neaktivnostmi bodo posledice občutno pomanjkanje. Tako bi bilo do leta 2020 potrebno uvesti načrte, cilje in predloge, ki predstavljajo vizijo strukturnih in tehnoloških sprememb v procesih kemične in procesne industrije. Do leta 2050 bi bilo potrebno z implementacijo zahtevanih sprememb žeti prve pozitivne rezultate ter uvesti dodatne dolgoročne ukrepe za doseganje zelenih ciljev. V središču so presečne teme, kot sta obnašanje pri porabi in potrebe po večjih naložbah v razvoj (Krajnc, 2008).

Učinkovita raba surovin in energije sta osrednja temelja modifikacij pri načrtovanju prenove obstoječih kemijskih procesov in prispevata k:

- nižji ceni končnega produkta,
- nižjim obratovalnim stroškom procesa,
- manjšim izpustom nevarnih snovi v okolje, kot posledica ustrezne kemijske presnove,
- manjšim izpustom toplogrednih plinov,
- nižjemu ogljičnemu odtisu v življenjskem procesu produkta,
- večji fleksibilnosti in
- večji družbeni odgovornosti.

## 2.3 Pomen razvoja v kemijskem obratu in življenjska doba procesa

Osrednja naloga aktivnega razvoja in sistematičnega načrtovanja prenove kemijskih procesov je podaljševanje življenjske dobe obrata na podlagi smernic trajnostnega razvoja (Heinzle, 1997). Tipične aktivnosti razvojne panoge temeljijo na:

- ekonomski učinkovitosti tehnologije na globalnih tržiščih (nižji obratovalni stroški),
- rešitvah na področju vse manj ohlapne okoljske zakonodaje (nižanje emisij),
- rešitvah doseganja nižjih cen energentov,
- izboljšanju delovanja in modernizaciji procesne opreme,
- varnostnih vprašanjih in vprašanjih v zvezi s tveganjem in
- iskanju vzrokov morebitnih okvar ter posledicah le teh.

Življenjska doba procesa je časovno pogojeno trajanje proizvodnje kemijskega produkta, ki zajema osnovno idejo produkcijske proizvodnje, kemijske raziskave, procesno in plansko načrtovanje, zagon obrata in procesno obratovanje (Linnhoff, 1986). Doba je v veliki meri odvisna od upoštevanih smernic trajnosti (Fisher, 1987). Razvoj kemijskega procesa sledi različnim fazam od inicializacije ideje do proizvodnosti. Pri kemijskih raziskavah in zgodnjih načrtovalskih fazah imajo pomembno vlogo fizikalno-kemijske lastnosti komponent in mehanizmi kemijskih reakcij. V načrtovalskem procesu je glavna omejitev veliko število

procesnih alternativ. Te je potrebno formulirati, oceniti in izbrati peščico najprimernejših (Hungerbühler, 1999). Načrtovanje obrata zahteva podrobne masne in energijske bilance, izbiro procesne opreme in identifikacijo optimalnih obratovalnih parametrov. V zadnji fazi čaka kemijski obrat zagon in utečeno delovanje. Ob nemotenem obratovanju je potrebno sprotno preverjanje tržnih niš, okoljske zakonodaje in tehnoloških napredkov za nenehne izboljšave in modifikacije ter podaljševanje življenjske dobe procesa.

V zgodnjih stadijih je razvoj in ponovno načrtovanje obstoječih kemijskih procesov omejeno z znanjem in izkušnjami, ki so ključne pri sprejemanju načrtovalskih odločitev. V tem stadiju je na razpolago veliko prostosti načrtovalskih spremenljivk. V končnih stadijih pred dokončnim zagonom prenovljenega procesa je na razpolago dovolj znanja, vendar večje število pogojev, ki so posledica že sprejetih odločitev načrtovanja. Te omejitve so: proizvodnja že določenih produktov, načrtovanje specifičnih surovin, že vgrajena procesna oprema in regulacija.

## **2.4 Integracija in sinteza procesov**

Procesna integracija predstavlja metodologijo učinkovitih in uporabnih pristopov za sistemsko orientirane in integrirane algoritme za industrijsko procesno načrtovanje (El-Halwagi, 2012). Metodologija je uporabna tako za načrtovanje novih kemijskih procesov, kot tudi za rekonstruiranje obstoječih procesov. Obravnavana metodologija zajema matematične, termodinamske in ekonomske modele, metode ter tehnike. Različni raziskovalni primeri in študije lahko vključujejo umetno inteligenco, hierarhično analizo, analizo uščipa in matematično programirne tehnike. Eno izmed področij, ki dopolnjuje omenjeni pojem, je sinteza procesov. Ta omogoča snovno in energetsko spajanje procesnih enot v procesne sheme ter iskanje najboljših tehnoloških rešitev. Te omogočajo čistejšo proizvodnjo, racionalno rabo energije, optimalno obratovanje in omejevanje izpustov onesnažil.

### **2.4.1 Integracija procesov**

Kemijski proces je integriran sistem medsebojnih povezav procesnih enot in tokov. Integracija procesov predstavlja celostni pristop pri procesnem načrtovanju, rekonstruiranju in obratovanju s poudarkom na enotnosti kemijskega procesa (El-Halwagi, 1998). Pojem se je tekom let spreminjal in še danes predstavlja sintezo in načrtovanje omrežja pri izmenjavi mase in energije (El-Halwagi, 2006), omrežja separacijskih sistemov (Engelien, 2004) ter splošnih lastnosti integriranja procesnih enot (Eden, 2003). Integracija predstavlja celoto učinkovitih pristopov za trajnostno načrtovanje, rekonstruiranje in vodenje proizvodnih procesov. Zajema razvoj in uporabo konceptov, metodologij, algoritmov, tehnike sintetiziranja, rekonstruiranja in vodenja procesov ter uporabo učinkovitih računalniških orodij. Procesna integracija zajema identifikacijo in sprejemanje ciljev, koncept usmerjenega iskanja procesnih zmogljivosti, generiranje, izbiro najprimernejših alternativ pri omejitvah in

analizo izbranih alternativ (El-Halwagi, 2006). Zadnje raziskave in pregled novosti iz področja integracije procesov so predstavili v delu Klemeš in drugi (2013).

#### **2.4.2 Sinteza procesov**

Sinteza procesov je osrednja načrtovalska aktivnost in teži k ustvarjanju alternativnih možnosti in novih sistemskih rešitev (Hostrup, 1999). Je uporabno orodje za razvoj in načrtovanje procesov v stadiju novo-gradenj ali pri rekonstrukcijah kemijskih procesov in procesnih linij. Načrtovanje lahko poteka po hevrističnem, osnovnem fizikalnem načinu, ali s pomočjo matematično programirnih tehnik. Pri matematičnem programiranju se izvajajo diskretne in zvezne odločitve z uporabo mešano-celoštevilskega nelinearnega programiranja (MINLP). Optimalnost preučevanih procesnih shem je mogoče zagotoviti le s simultanim pristopom reševanja matematičnih problemov, kar zagotavlja napredna programska oprema GAMS (GAMS, 2016). Simultani pristop v veliki meri predstavlja ozko grlo pri reševanju in iskanju realnih industrijskih problemov, ki postanejo iz kombinatoričnega vidika zelo zahtevni, včasih tudi nerešljivi. Predvsem so v ospredju težave z nelinearnostmi, nekonveksnostmi in dolgim računalniškim časom reševanja. Pregled tehnik procesne sinteze pri načrtovanju kemijskih procesov je bil v preteklih letih narejen s strani avtorjev Biegler (1997); Westerberg (2004); Seider (2004); Smith (2005) in El-Halwagi (2006).

#### **2.4.3 Uščipna metoda in matematično programiranje**

Povzetek primerjave reševanja sinteznih problemov z uščipno metodo in matematičnim programiranjem je predstavljen v tabeli 2–1.

Tabela 2-1. Primerjava reševanja sinteznih problemov z uščipno metodo in matematičnim programiranjem

	Uščipna metoda	Matematično programiranje
PRISTOP	Tri-stopenjski pristop: 1. minimiranje porabe zunanjih pogonskih sredstev (ZPS); 2. načrtovanje strukture omrežja za zagotavljanje minimalnega števila procesnih enot; 3. uporaba numeričnih zank in ustaljenih praks za oceno ustreznosti rešitve.	Simultana optimizacija porabe pogonskih sredstev (PS) in konfiguracija omrežja.
KRITERIJ NAČRTOVANJA	Simultano minimiranje stroškov PS in kapitalskih naložb, vendar v hierarhični ureditvi (najprej optimiranje porabe PS, nato načrtovanje topologije omrežja).	Simultano minimiranje stroškov PS in kapitalskih naložb.
PRINCIP NAČRTOVANJA	Pričetek načrtovanja temelji na točki uščipa; področje nad in pod uščipom se načrtuje ločeno.	Celotno omrežje je načrtovano v enem modelu z enkratnim zagonom. Toplota lahko prehaja tudi skozi uščip.
CILJ REKONSTRUKCIJE/PRENOVE	Izvedemo z uporabo ocene stroškov glede na skupno dodano površino npr. toplotnih izmenjevalnikov.	Ne uporablja ciljnih korakov.
NAČRTOVANJE REKONSTRUKCIJE	Dobra začetna (inicializacijska) točka za načrtovanje rekonstrukcije so rezultati modelov pri načrtovanju novih procesov.	Celotno omrežje je načrtovano v enem modelu z enkratnim zagonom. Toplota lahko prehaja skozi uščip. Modeli lahko izračunajo in napovedo novo procesno enoto, nov razcep, novi rezervoar itd.
POSEBNI PRIMERI	Potrebne so posebne obravnave, ko so identificirani procesni tokovi s spremenljivo toplotno kapaciteto, več-uščipni problemi in drugi.	Avtomatizirano obravnavanje tokov s spremenljivo toplotno kapaciteto, primeri več PS hkrati, ne-izotermično mešanje procesnih tokov.
UPORABNOST	Zahteva strokovnjake, ki so pripravljeni sprejemati tehtne načrtovalske odločitve pri cepljenju tokov in pri upoštevanju uščipnih pravil. Načrtovanje takšnih procesov je časovno pogojeno še posebej za	Zahteva strokovnjake. Uporabnik lahko nadzira omrežno strukturo z ustreznimi vrednostmi parametrov. Programi za industrijske primere se lahko rešujejo na prenosnih računalnikih v doglednem

Začetniki metodologije uščipa Linnhoff in drugi (1979) so postavili prve temelje razumevanja koncepta tehnologije uščipa. Koncept dvojnega temperaturnega algoritma je predstavil Challand (1981). Linnhoff in Hindmarsh (1983) sta predstavila metodo načrtovanja omrežja toplotnih prenosnikov (OTP). Linnhoff (1984) je predstavil temperaturni gradient in grafično prikazal potencial prenosa toplote na posameznih temperaturnih intervalih OTP. Za doseganje maksimalne energijske samooskrbe procesa z minimalno potrebno površino in številom toplotnih prenosnikov je Nishida (1971) predstavil povezavo na podlagi velike sestavljene krivulje (VSK). Pristop je temeljil na enakosti koeficientov toplotnega prestopa med vozlišči omrežja in sestavljeno krivuljo. Delo razširi Townsend (1984) s »špagetastim« omrežjem. Ahmad in Linnhoff (1984) sta se v raziskavah ukvarjala z iskanjem ekonomsko najugodnejše uščipne temperature ( $\Delta_{\min}T$ ). Metode na podlagi uščipa so se razvijale v smeri iskanja minimalnega števila toplotnih prenosnikov in porabe PS za celokupno nižanje obratovalnih stroškov (Ahmad, 1989). Hall (1990) je razvil metodo na podlagi modela za iskanje najprimernejše omrežne topologije z vključevanjem različnih konstrukcijskih materialov, obratovalnih tlakov in tipov toplotnih prenosnikov v model. Linnhoff in Ahmad (1990) sta uporabila superstrukturni model za napovedovanje minimalne uščipne temperature in konstruiranje OTP. Prvi koncept kombinirane tehnike superstrukturnega pristopa na podlagi uščipa in matematičnega programiranja za potrebe načrtovanja OTP sta razvila Marechal in Kalitventzeff (1990). Wood (1991) je s sodelavci razvil nepravo uščipno načrtovalsko metodo. Z njo sta nadaljevala Suaysompol in Wood (1991) z dodatkom fleksibilnega načrtovanja. Polley in Shahi (1991) sta razvila metodo usmerjeno za načrtovanje z vključitvijo omrežja črpalk. Jegede in Polley (1992) sta razvila proceduro za optimiranje posameznih toplotnih prenosnikov. Polley (1995) je v svojem delu predstavil metodo selekcioniranja cepljenih procesnih tokov v omrežju toplotnih prenosnikov na podlagi števila toplih in hladnih tokov. Zhu (1995) predstavi hevristično metodo, ki ne temelji na uščipni točki. Namesto sestavljene krivulje (SK) je problem razdelili na blokovno shemo. Amidpour in Polley (1997) sta raziskala in utemeljila metodo za velike probleme in iskanje optimuma za vsak pod-problem posebej. Westphalen (2003) je s sodelavci poiskal kompromis pri načrtovalski metodi med kontrolabilnostjo in toplotno integracijo. Pregleden razvoj tehnik iz področja uščipne tehnologije in matematičnega programiranja je bil predstavljen v delu Klemeš in Kravanja (2013). Obstaja več pristopov, kako pridobiti podatke za TI na podlagi uščipne metode (Nguyen, 2014).

Prvotna uporabnost optimizacijskih tehnik je bila zasnovana za potrebe iskanja optimalnih parametrov obratovalnih in velikostnih spremenljivk opreme v kemijski in procesni industriji. Ideja iskanja optimalne topologije z matematično podprtimi programirnimi tehnikami temelji na dveh temeljnih vprašanjih:

- kako predstaviti velikost formuliranega problema in
- kako uporabiti učinkovito optimizacijsko tehniko na zastavljenem optimizacijskem problemu?

Papoulous in Grossmann (1983) ter Cerda (1983) so prvi predstavili članek s formulacijo za OTP znano pod imenom transportni problem z linearnim programiranjem (LP). Cerda in Westerburg (1983) sta uporabila predhodni model za izračun minimalne porabe ZPS. Floudas in Ciric (1989) sta predlagala pristop za dokončno dekompozicijo sinteznega problema z dvo-stopenjsko izpeljavo minimalnega števila konfiguracij v omrežju. Delo je bilo predstavljeno na podlagi hiper-strukture, ki je bila rešena z MINLP optimizacijsko tehniko. Yee in Grossmann (1990a, 1990b) sta predstavila metodo, ki se ni nanašala na sekvenčno dekompozicijo, ampak na simultano zvezo med energijskimi stroški, konstantnimi stroški OTP ter stroški zaradi površine toplotnih prenosnikov. Ciric in Floudas (1991) sta predlagala pristop brez dekompozicijske strategije iskanja porabe PS. Briones in Kokossis (1999) sta nadomestila metodo transportnega problema s hiper-ciljnim pristopom. Zhu (1995) je avtomatiziral optimizacijsko metodo bločne dekompozicije pred nelinearnim programiranjem (NLP). Daichendt in Grossmann (1994) sta opisala kompleksno metodo z MINLP formulacijo. Načrt je ustrezna določitev zgornje meje. Pettersson (2005) in Björk (2002) sta predstavila metodo na podlagi matematičnega programiranja za veliko število procesnih tokov. Metoda ni zagotavlja globalnih optimumov. Mizutani (2003) je s sodelavci predstavil optimizacijski model z vključitvijo podrobnega načrtovanja OTP.

Veliko raziskav se je usmerilo tudi na genetske algoritme (Lewin 1998), grafično-teoretične principe (Shivakumar, 2002) in naključno-avtomatizirane tehnike (Chakraborty, 1999).

## **2.5 Matematično programiranje**

Pojem matematičnega programiranja predstavlja zvrst optimiranja, ki se uporablja pri iskanju rešitev kompleksnih in zapletenih optimizacijskih problemov (Rao, 2000). V splošnem so optimizacijske tehnike in metode klasificirane v skupine, kot prikazuje tabela 2-2.



Tabela 2-2. Klasifikacija optimizacijskih tehnik

Matematično programiranje/ optimizacijska tehnika		Stohastične procesne tehnike	Statistične metode	Moderne optimizacijske tehnike
- računsko metoda,	- dinamično programiranje,	- teorija statističnega	- regresijska analiza,	- genetski algoritem,
- variacijski izračun,	- celo-številsko programiranje,	odločanja,	- grozdna analiza	- simulirana regresija,
- nelinearno	- stohastično programiranje,	- <i>Markov</i> proces,	prepoznavanje vzorcev,	- optimizacija kolonije mravelj,
programiranje,	- ločljivostno programiranje,	- teorija čakanja,	- eksperimentalni načrt,	- optimizacija jate delcev,
- geometrično	- več-kriterijsko programiranje,	- teorija obnove,	- diskriminatorna analiza.	- nevronske mreže.
programiranje,	- mrežne metode in	- simulacijska metoda,		
- kvadratno	- teorija iger.	- teorija zanesljivosti.		
programiranje,				
- linearno programiranje,				

Poznane optimizacijske tehnike so matematično programiranje, stohastično procesne tehnike, statistične metode in moderne ali netradicionalne optimizacijske tehnike. Eno iz med najbolj uveljavljenih področij optimizacije je matematično programiranje, kamor spada MINLP matematično programiranje.

Klasične optimizacijske metode so v uporabi za iskanje optimumov brez-omejitvenih problemov z mnogo spremenljivkami. To pa ni mogoče pri zahtevnih nelinearnih problemih ali nelinearnih omejitvah. Pri optimizaciji tehnoloških problemov so v uporabi tehnike nelinearnega programiranja (NLP), ali MINLP. Reševanje NLP in MINLP problemov je zahteven delovni proces (Biegler, 2010). Modeliran sistem določenega kemijskega procesa predstavlja: namenska funkcija (eksplicitna matematična zveza s katero opišemo kriterij optimiranja) in enakostni ter neenakostni pogoji v obliki enačbnih in neenačbnih zapisov. Vse rešitve sistema, ki ustrezajo pogojnim enačbam in neenačbam, imenujemo dopustne rešitve. Množica vseh rešitev z navedenimi lastnostmi se imenuje dopustno območje. Pri optimiranju je naloga, da iz dopustnega področja izberemo original,  $\mathbf{x} \in D$ , ki nam daje najboljšo funkcijsko vrednost namenske funkcije. Ta je, glede na zastavljeno problematiko optimizacijskega problema maksimalna ali minimalna.

### 2.5.1 Mešano-celoštevilsko nelinearno programiranje

Pri optimiranju zastavljenih optimizacijskih problemov z različnimi tehnikami pogosto obravnavamo sisteme z MINLP formulacijo. Problemi so specificirani, kot nelinearni tedaj, ko preučujemo nelinearno namensko funkcijo in/ali nelinearne pogojne enačbe ter neenačbe. V procesu reševanja MINLP formulacije gre za izbiro med potencialnimi procesnimi enotami (binarnimi spremenljivkami: 0, 1) in zveznimi spremenljivkami ter za povezovanje med enotami standardnih dimenzij konstrukcijskih materialov.

Splošno matematično formulacijo modela MINLP zapišemo v obliki 2.1:

$$Z = \min(c^T \cdot \mathbf{y} + f(\mathbf{x})) \quad (2.1)$$

Pri pogojih:

$$A\mathbf{y} + \mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0$$

$$B\mathbf{y} + \mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq 0$$

$$C\mathbf{y} + D\mathbf{x} \leq \mathbf{b}$$

$$\mathbf{x} \in \mathbf{X} = \{\mathbf{x} \mid \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n, \mathbf{x}^{\text{LO}} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}^{\text{UP}}\}$$

$$\mathbf{y} \in \mathbf{Y} = \{0, 1\}^m$$

kjer je:

**X** vektor zveznih spremenljivk

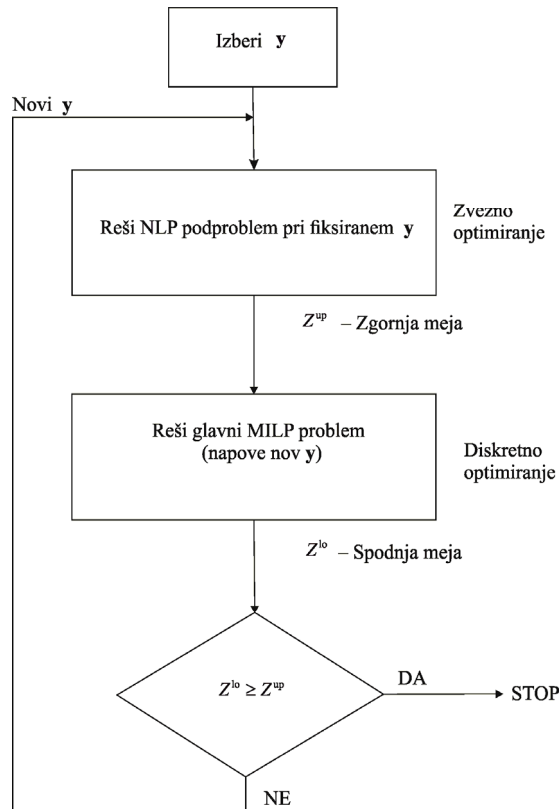
**Y** vektor binarnih spremenljivk

**Z** (nelinearna) namenska funkcija

**h(x)** sistem (nelinearnih) pogojnih enačb

**g(x)** sistem (nelinearnih) pogojnih neenačb.

MINLP formulacijo uporabljamo pri sintezi procesnih enot; v OTP, v reaktorskem in separacijskem omrežju kompleksov več procesov. Z vektorjem zveznih spremenljivk podamo lastnosti procesnih enot, obratovalne pogoje, presnove v reaktorju, pretoke, temperature in tlake. Z vektorjem diskretnih spremenljivk nakažemo obstoj določene procesne enote znotraj superstrukture. Namensko funkcijo opišemo s kriterijem, ki je lahko ekonomski ali tehnološki. MINLP matematično programiranje je med optimizacijskimi tehnikami najzahtevnejša oblika iskanja optimuma. Njegovo iskanje je predstavljeno na sliki 2-1.



Slika 2-1. Postopek iskanja optimuma splošne MINLP formulacije (Duran, 1986b)

Metode reševanja MINLP problemov vključujejo inovativne pristope v kombinaciji z uveljavljeno metodo MILP: i) nelinearna metoda vejiranja in omejevanja (*Branch-and-Bound*), ii) dekompozicijska metoda kot sta Benders-ove dekompozicija (*General Benders Decomposition* – GBD) in zunanja poenostavitev (*Outer-Approximation* – OA) (Kocis, 1989). Z *nelinearno metodo vejiranja in omejevanja* rešujemo v vsakem vozlišču relaksiran NLP problem. Ta temelji na fiksnih diskretnih spremenljivkah. V vsakem vozlišču posebej se rešuje zaporedje generiranih zveznih podproblemov NLP. Z naraščanjem števila binarnih spremenljivk narašča število kombinacij NLP pod-problemov. GBD in OA temeljita na reševanju iterativnega zaporedja optimizacijskih podproblemov NLP in MILP. Pri parametričnem zveznem optimiranju NLP fiksiramo binarne spremenljivke. NLP predstavlja zgornjo mejo MINLP pri minimizirani namenski funkciji. Glavni problem MILP napove spodnjo mejo ter izračuna nov vektor binarnih spremenljivk. Z naraščanjem števila opravljenih iteracij spodnja mejo MINLP problema raste. Metoda konvergira, ko napovedana spodnja mejo doseže ali preseže trenutno najboljšo zgornjo mejo. Glavna razlika med metodama obstaja v definiciji MILP problema: pri GBD je podan v dualni predstavitvi zveznega prostora, pri OA pa z linearno aproksimacijo. OA običajno napove boljšo spodnjo mejo kot GBD, zato neprimerno hitreje konvergira. Algoritem zunanje poenostavitve s sprostitvijo enačb (OA/ER) je eden najučinkovitejših algoritmov za reševanje obsežnih in izrazito nelinearnih MINLP problemov. Zagotavlja neprimerljivo hitro konvergenco optimizacijskih problemov k optimalni rešitvi. V splošnem algoritmu OA/ER ne zagotavlja globalnega optimuma. Prisotnost nekonveksnih funkcij v modelu lahko optimum odreže.

Sodobni pristopi za izboljšanje rešitvene strategije MINLP problemov so bili predstavljeni v delu Kraemer (2007), sodobnejši pa pod avtorstvom Su (2015). V delu Hosnar (2016) je bila predstavljena MINLP koordinatna tehnika zmanjšane porabe sveže vode pri procesu sinteze MeOH.

### 2.5.1.1 Splošno disjunktno programiranje

Eden izmed načinov opisa MINLP problema je uporaba splošnega disjunktne programiranja (*Generalized Disjunctive Programming* – GDP). Koncept metode temelji na opisu diskretnih odločitev v zveznem prostoru z logičnimi trditvami in je opisan s formulacijo 2.2. Razlika med modelom MINLP in GDP je, da slednji dopušča kombinacijo algebraičnih in logičnih enačb in olajša opis diskretnih odločitev. GDP model vsebuje *Bool*-ove spremenljivke, disjunkcije in druge pogoje.

$$Z = \min \left( \sum_k \sum_i c_{ik} + f(\mathbf{x}) \right) \quad (2.2)$$

Pri pogojih:

$$\begin{array}{l} \mathbf{h}^g(\mathbf{x}) \leq \mathbf{0} \\ \mathbf{A}^g(\mathbf{x}) \leq \mathbf{b}^g \end{array} \quad \vee \quad \begin{array}{l} Y_{ik} \\ h_{ik}(\mathbf{x}) \leq 0 \\ A^{ik}(\mathbf{x}) \leq b^{ik} \\ c_{ik} = \gamma_{ik} \end{array} \quad \begin{array}{l} \Omega(\mathbf{Y}) = true \\ \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n, \mathbf{c} \in \mathbb{R}^m \\ \mathbf{Y} \in \{true, fals\}^m \end{array}$$

kjer je:

$Y_{ik}$	Bool-ove spremenljivke
$\mathbf{h}^g(\mathbf{x}) \leq \mathbf{0}$ in $\mathbf{A}^g(\mathbf{x}) \leq \mathbf{b}^g$	globalna pogoja za diskretne odločitve
$\Omega(\mathbf{Y})$	logični pogoji
$i$	predstavlja različne alternative.

### 2.5.1.2 Modeliranje s formulacijo »veliki M«

Formulacija veliki M (BM) predstavlja način transformacije modela GDP v MINLP in je prikazana v obliki BM-MINLP (Nemhauser, 1988) s formulacijo 2.3. Proces transformacije poteka na zamenjavi *Boole*-ovih spremenljivk  $\mathbf{Y}$  z vektorjem binarnih spremenljivk  $\mathbf{y}$ . Pogoji disjunkcije se transformirajo v pogoje veliki M. Logične predloge  $\Omega(\mathbf{Y})$  zamenjamo z vektorjem linearnih neenačb. V modelu BM-MINLP so  $M_{i,k}$  izbrani skalarji, ki omogočajo zadovoljitev pogoju  $h_{i,k}(\mathbf{x}) \leq 0$ , če alternativa ni izbrana ( $y_{i,k} = 0$ ). To pomeni, če je  $y_{i,k} = 0$ , je pogoj  $h_{i,k}(\mathbf{x}) \leq M_{i,k}$  izpolnjen za kateri koli pogoj za vektor  $\mathbf{X}$ . V primeru, da je alternativa izbrana ( $y_{i,k} = 1$ ) mora biti izpolnjen tudi pogoj  $h_{i,k}(\mathbf{x}) \leq 0$ . Formulacija veliki M zagotavlja ohranitev modela iz vidika spremenljivk in neenačb. Njena slabost je v primeru nepravilno izbranih vrednosti skalarjev  $M_{i,k}$ . Prevelika ohlapnost dopustnega prostora lahko

vodi do numeričnih težav in zapletov pri napredovanju po drevesu odločanja. Manj ohlapna in bolj uporabna za optimiranje velikih kompleksnih sistemov je formulacija konveksne lupine avtorjev (Lee, 1999) in alternativna konveksna lupina avtorjev (Ropotar, 2006). Slednji formulaciji omogočata doseganje ostrejših mej zveznih in diskretnih spremenljivk.

$$Z = \min_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} \left( \sum_k \sum_i c_{i,k} \cdot y_{i,k} + f(\mathbf{x}) \right) \quad (2.3)$$

Pri pogojih:

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq \mathbf{0}$$

$$h_{i,k}(\mathbf{x}) \leq M_{i,k} \cdot (1 - y_{i,k})$$

$$\sum_i y_{i,k} = 1$$

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{y} \leq \mathbf{e}$$

$$\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n, y_{i,k} \in \{0, 1\}^m, c_{i,k} \geq 0 \text{ in } i \in D_k$$

### 2.5.2 Programski jezik GAMS

GAMS® je visoko razvit programski jezik, namenjen za zgoščeno posredovanje modelnih enačb z algebrskimi izrazi v indeksirani obliki (GAMS, 2016). Sestavljata ga modelirni jezik in posrednik med uporabnikom ter optimizacijskimi programi. Pri oblikovanju modela omogoča precej prostosti. Najobičajnejša oblika zapisa je definicija vhodnih podatkov, oblikovanje modela z definiranjem enačb in neenačb ter ukaz načina reševanja konstruiranega modela.

Uporabljamo ga lahko pri optimizacijskih tehnikah:

- i) LP – linearnega programiranja,
- ii) QCP – kvadratično pogojenega programiranja,
- iii) NLP – nelinearnega programiranja,
- iv) rMIP – relaksirano mešano-celoštevilskega programiranja,
- v) MIP – mešano-celoštevilskega programiranja,
- vi) MINLP – mešano-celoštevilskega nelinearnega programiranja,
- vii) rMINLP – relaksirano mešano-celoštevilskega nelinearnega programiranja in
- viii) MCP – mešano komplementarnega programiranja.

Programski paket GAMS omogoča modeliranje velikih kompleksnih optimizacijskih problemov. Prednosti programskega jezika pred drugimi se kažejo v:

- podajanju matematičnih enačb, ki so lahko v implicitni obliki. Tako se izognemo morebitnim napakam pri transformiranju dolgih in zahtevnih enačb v druge oblike;
- modifikaciji in spreminjanju že napisanega modela za reševanje in iskanje optimumov novih modelov, ki je enostavna in hitra;
- izhodnih podatkih, ki so enostavni za branje in uporabo – izpis je avtomatiziran;

- izbiri med različnimi optimizacijskimi programi za zelen tip programiranja;
- GAMS-prevajalniku, ki nam prikaže konsistentnost matematičnih enačb, kar bistveno zmanjša možnost napak in skrajša čas razvijanja programa.

## 2.6 Koncept načrtovanja rekonstrukcije

Kemijski procesi v preteklosti niso imeli matematičnih modelov, na podlagi katerih bi delovali optimalno in učinkovito. Tako so bila hevristična pravila in učenje iz napak osrednji moto razvoja in pridobivanja novih znanj (Terwiesch, 1994).

Premalo strokovnega znanja in razpoložljivega časa za učinkovito ponavljajoče optimiranje sta glavna razloga za razvoj ustrezne rekonstrukcijske metodologije ob pomoči napredne informacijske tehnologije. Za doseganje zastavljenih inženirskih ciljev mora metodologija zajemati ustrezne pristope, ki se dajo opisati na sistematičen, enostaven in učinkovit način.

### 2.6.1 Narava znanih rekonstrukcijskih načrtov

Področje rekonstrukcijskih načrtov v osnovi temelji na doseganju zastavljenih strateških ciljev, ki so lahko doseženi z že znanimi načini rekonstrukcijskega načrtovanja kemijskih procesov (Grossmann, 1987). Tipi znanih zvrsti modifikacij v procesih kemične in procesne industrije so:

- sprememba obratovalnih pogojev v procesu, kjer ostane procesna oprema nedotaknjena;
- ohranitev obstoječe procesne opreme, sprememba procesnega ocevja, ki povezuje posamezne procesne enote v novo topologijo;
- ohranitev proizvodne kapacitete obrata, vendar ponovno dimenzioniranje že obstoječo procesne opreme;
- dokup nove procesne opreme z namenom izboljšanja topologije obstoječega procesa, delovanja procesa, ali proizvodnje novih produktov;
- postavitve popolnoma nove procesne linije ali dela procesa.

### 2.6.2 Potek procesa rekonstrukcije

Pri rekonstrukcijskem načrtovanju so v uporabi obstoječe metodologije ustvarjene za načrtovanje novih kemijskih procesov. Temeljna faza rekonstruiranja je odstranitev obstoječih delov procesne strukture, ki ni ustrezna za načrt prenove. Zatem se načrtujejo manjkajoči deli procesne sinteze, kot če bi načrtovali celoten proces z novo procesno opremo. Končna faza procesa prenove je vgradnja zdaj »nove« procesne opreme s pozornostjo na razpoložljivosti in umestitvi v procesno shemo. V tej fazi je rezultat ustrezno ali neustrezno prileganje predvidene modifikacije na obstoječem industrijskem procesu ali procesni liniji.

Potek rekonstrukcije temelji na sosledju med seboj povezanih delovnih aktivnosti. Sprva moramo kemijski proces raziskati in modelirati vse znane fizikalne, kemijske, tehnološke, ekonomske in druge matematične zveze. Modeliranje je nepogrešljivo orodje za povečanje

procesne učinkovitosti. Zagotavlja globlji pogled v razumevanje procesnega delovanja (Dobre in Sanchez Marcano, 2007). Modeli z reaktorskimi procesi predstavljajo sklop podatkov in enačb, ki v najboljši možni meri predstavljajo realno konfiguracijo. Enačbe predstavljajo kemijsko stehiometrijo in hitrost kemijske reakcije, fenomene prenosa mase in toplote, fazna ravnotežja, termodinamske lastnosti, pogoje obratovanja ter masne in energijske bilance. Kompleksnost optimizacijskih modelov za namene rekonstruiranja kemijskih procesov je v naprej nedoločena. Zajemati mora glavne značilnosti preučenih procesov in biti kar se da poenostavljena. Znano je, da poenostavitve pri optimiranju zagotavljajo lažje iskanje rešitve, ki pa ni nujno vedno točna (Perry in Green, 2008). Splošna klasifikacija načrtovalskih strategij in orodij za ponovno načrtovanje v procesnem inženirstvu temelji na razvoju optimizacijskih tehnik in uporabniku, ki sprejema načrtovalske odločitve. Te temeljijo na obstoječem sistemu, ki je inicializacijska točka za nadaljnje podrobnejše raziskave.

Osnovna orodja za rekonstrukcijsko načrtovanje na podlagi matematičnega programiranja in hevrističnih pravil predstavljajo:

- 1) cilje in pogoje, ki so oporne točke za potencialno izboljšanje obstoječih industrijskih procesov;
- 2) fizikalne zakonitosti, ki pomagajo odkrivati omejitve in nezaželene lastnosti načrtovanja topoloških modifikacij;
- 3) obstoječo zasnovo in predlagane modifikacije, ki zagotavljajo ustrezne izboljšave na področju ekonomije, fleksibilnosti, regulacije in varnosti;
- 4) analizo občutljivosti za iskanje negotovih spremenljivk;
- 5) enostavne načrtovalske modele za hitro napovedovanje velikostnih sprememb na procesni opremi;
- 6) rigorozne matematične modele potrjevanja dopustnosti in obstoja predlaganih rešitev;
- 7) optimizacijske tehnike za aktivnosti pri odločanju na podlagi diskretnih in zveznih spremenljivk ter
- 8) interaktivno računalniško opremo z možnostjo grafičnega prikaza.

Vsi omenjeni pripomočki so pokazatelji kompleksnosti rekonstrukcijskega načrtovanja in predstavljajo dejstvo, da za enkrat še ne obstaja splošna metodologija za pristop k reševanju omenjene rekonstrukcijske tematike.

Modeliranje je tako osrednja aktivnost pri razumevanju:

- analize vhodnih podatkov,
- rekonstrukcijskem načrtovanju procesa,
- eksperimentalnih meritev za potrebe načrtovanja in
- inženirskega načrtovanja ter implementaciji predlaganih modifikacij.

Omenjeni segmenti so nepogrešljivi temelji ponovnega načrtovanja ali razširitve proizvodnje v industrijske namene (Guinand 2001). Pomembna aktivnost pri rekonstruiranju je analiza procesa in možnost vključevanja procesnih alternativ. Te so rezultat koncepta procesne sinteze, ki omogoča generiranje procesnih shem za kontinuirne in šaržne kemijske procese. Koncept temelji na treh pristopih: hevrističnem, matematičnem z optimizacijskimi tehnikami in kombiniranem. Hierarhičen potek ponovnega načrtovanja temelji na izkustvenih pravilih in fizikalnih zakonitostih zbranih v preprostih modelih. Začetniki metodologije iz tega področja so bili Douglas (1985) in Rapoport (1994). Hevristična pravila pomagajo strokovnjakom pri odločanju, doseganju zastavljenih ciljev in pri preverjanju dobljenih rezultatov. Osnovni moto hevrističnega pristopa ponovnega načrtovanja je ustvarjanje izboljšav na podlagi vnašanja popravkov v osnovni model. Hevristične metode ne temeljijo le na empirično dobljenih zvezah, temveč so posledica izkustev drugih temeljnih znanj ali obsežnih računalniških simulacij.

Matematični koncepti in optimizacijske tehnike namenjene za rekonstrukcijsko načrtovanje so se začele razvijati v 80-ih letih prejšnjega stoletja z MINLP programirnimi tehnikami. Razvite so bile za specifične potrebe strukturne optimizacije diskretnih in zveznih spremenljivk (Grossmann in Santibanez, 1980).

Danes so za preučevanje velikih realističnih problemov v rabi tako hevristične metode, simulacije kemijskih procesov in matematično programiranje (Lee, 1996). Teoretični modeli v kombinaciji s hevrističnimi metodami zagotavljajo odlično modelirno orodje za praktične industrijske probleme. Orodja so primerna za obravnavo velikega obsega informacij z minimalno količino eksperimentalno pridobljenih podatkov (Wakeman in Tarleton, 2007).

Ustvarjene matematične modele za načrtovanje novih kemijskih procesov in rekonstruiranje je potrebno testirati z občutljivostnimi analizami. Te so uporabne za preučevanje vplivov negotovih vrednosti spremenljivk določenega sistema. Fleksibilno obratovanje in modeliranje takšnih procesov predstavlja sposobnost uspešnega delovanja, kljub temu da so pogoji obratovanja skozi čas spremenljivi. V praksi se inženirji pogosto spopadajo z variabilnimi vhodnimi podatki, ki se dinamično spreminjajo in jih ni mogoče vnaprej predvideti. Obstajajo intervali za predvidene procesne parametre na katerih se z določeno pogostostjo pojavljajo njihove vrednosti. Optimalen procesni načrt bi lahko v primeru ne upoštevanja fleksibilnosti postal neoptimalen, ali tudi nedopusten (Kiparissides, 2009).

### **2.6.3 Primerjava sinteznih tehnik za načrtovanje novih in rekonstrukcije obstoječih kemijskih procesov**

Pri načrtovanju novih kemijskih procesov obstaja veliko sinteznih tehnik. Dobro klasifikacijsko predstavitev teh je v delu predstavil Gundersen (1989). Metode sinteznih tehnik za načrtovanje novih kemijskih procesov združujejo sisteme znanj, načrtovalske metode, ki temeljijo na hevrističnih pravilih, optimizacijskih ter ušcipnih metodah. Metode so med seboj lahko kvalitativno ali kvantitativno avtomatizirane. Različni avtorji so



okarakterizirali metode v svojih raziskavah. Douglas (Douglas, 1985) hevristična načrtovalska metoda, Kirkwood (1988) ekspertni sistemi, Kocis in Grossmann (1989) MINLP optimizacija procesnih tokov, Linhoff (1982) tehnologija uščipa za minimiranje porabe PS.

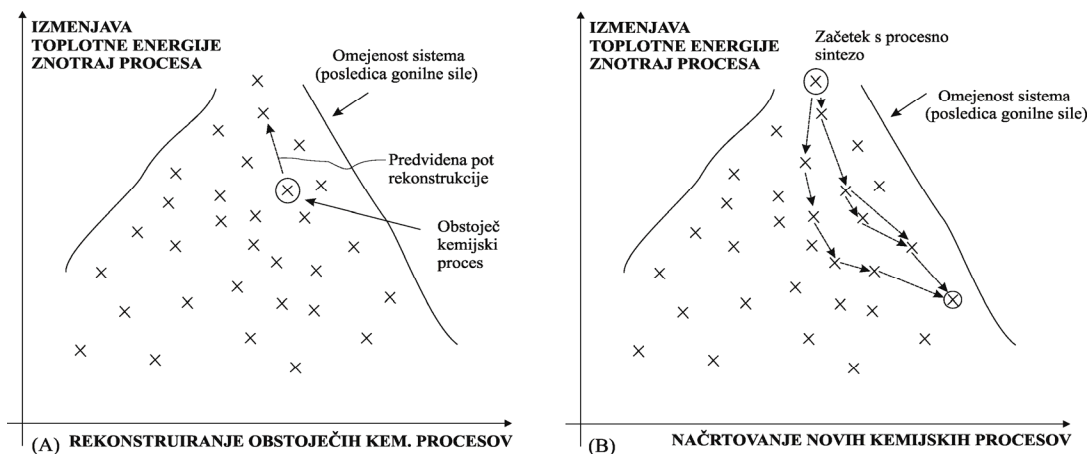
Tehnike načrtovanja rekonstrukcij temeljijo na razvitih orodjih, ki so bila v osnovi zasnovana za načrtovanje novih kemijskih procesov (Grossmann, 1987). Obstajajo temeljne razlike med obema načrtovalskima pristopoma. Rekonstrukcijsko načrtovanje ima posledico pre-določenega območja z dopustnimi rešitvami, ki ne ustrezajo prostostnim stopnjam problema. Pri tem so omejitve z dopustnim področjem iskanja optimumov še zoožane, zaradi specifikacij v infrastrukturi, naravi obstoječega kemijskega obrata, ekonomskih zahtevah in okoljskih pričakovanjih. Kombinatorična velikost problemov pri rekonstrukcijah hitro presega zmogljivosti reševanja z naprednimi računalniki. Pri načrtovanju takšnih tipov problemov so zaželeno ustrezna znanja in uporaba matematičnih orodij, ki so temelj kompleksnih načrtovalskih modelov. Na podlagi razvitih matematičnih algoritmov lahko načrtovalski modeli preverjajo dopustnost in ustreznost dobljenih rešitev.

Praktične izkušnje v procesnem obratovanju, procesne simulacije in rezultati matematičnih modelov so pomemben vir informacij pri rekonstruiranju. Takšna izkustva hitro in enostavno zmanjšajo velikost kombinatoričnega problema. Hkrati pa tvorijo uporabna hevristična pravila, ki so povezovalni člen pri iskanju odgovorov na sodobna vprašanja in ambicije razvoja.

Večina načrtovalskih metod za načrtovanje novih kemijskih procesov je usmerjena na procesno shemo, ki temelji na hierarhični proceduri. V prvem koraku procedure je reaktorski sistem, v drugem separacijski sistem in v tretjem OTP. V vseh pogledih imajo ključno vlogo:

- interakcijski učinki med vključenimi procesnimi sistemi in
- interakcije na vseh nivojih ter med vsemi vključenimi optimizacijskimi metodami (Uerdingen, 2002).

Slika 2-2 predstavlja primerjavo pristopov za načrtovanje OTP za nove kemijske procese (B) in rekonstrukcijo obstoječih (A). Z maksimiranjem toplotnih prenosov znotraj poljubnega kemijskega procesa se večajo omejitve na ta proces. Pri načrtovanju novih kemijskih procesov je toplotna samozadostnost procesnih tokov znotraj procesa ob načrtovanju maksimalno optimalna. Pri rekonstruiranju je iskanje optimalnejših stanj zahtevnejše, zaradi številnih pogojev. Vzrok je v večji omejenosti iz vidika že vgrajene procesne opreme.



Slika 2-2. Primerjava načrtovanja OTP za nove kemijske procese (B) in rekonstrukcija obstoječih (A) (Kemp, 2006)

#### 2.6.4 Uščipni pristopi za rekonstrukcije obstoječih procesov

V praksi je pogosto, da na osnovi analize obstoječega kemijskega obrata izvajamo izboljšave v smeri manjšanja energetske izgub, večanja presnove surovin, nižanja izpustov onesnažil in izboljšanja splošne ekonomičnosti (Kemp, 2006).

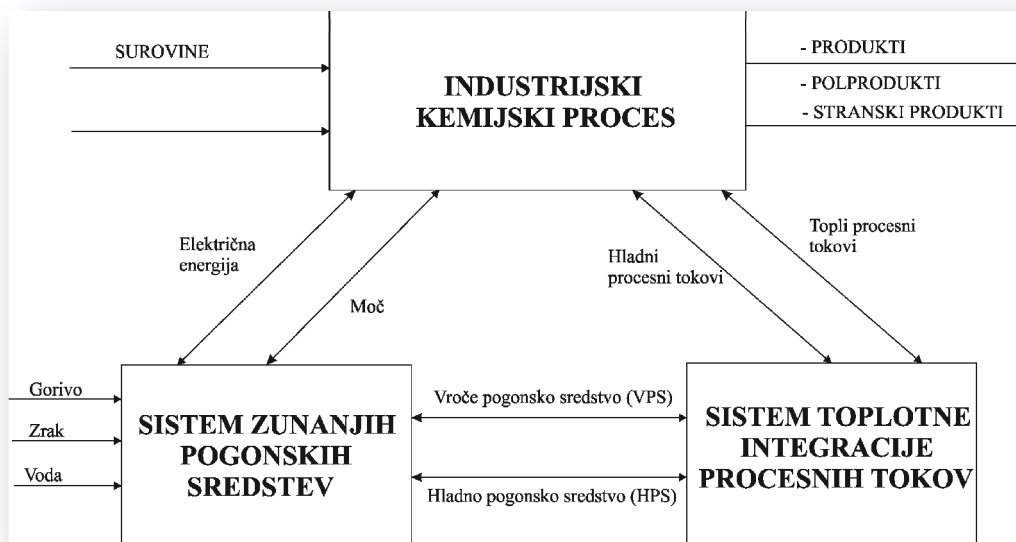
Tjoe in Linnhoff (1986) sta bila prva, ki sta predstavila model za rekonstrukcijsko načrtovanje z uščipno tehnologijo. Prvič je bil predstavljen pristop za napovedovanje minimalne temperaturne razlike med procesnimi tokovi  $\Delta_{\min}T$ . Tako kot pri načrtovanju novih procesov sta uporabila formulo za izračun zahtevanih vrednosti  $\Delta_{\min}T$  tudi za rekonstrukcijsko načrtovanje. Cilj optimiranja je bila minimalna poraba PS na obstoječem omrežju in omrežju na novo preračunanih površin toplotnih prenosnikov. Uvedla sta razmerje minimalne zahtevane površine toplotnih prenosnikov in dejanske površine ter razmerje poimenovala površinska učinkovitost. Krivulja konstantne površinske učinkovitosti je bila uporabljena kot najslabši možni scenarij pri napovedovanju porabe PS in stroškov nastalih pri ponovnem načrtovanju obstoječega OTP. Predlagani pristop je temeljil na izmenjavi toplotnih prenosov preko uščipne točke in omogočal načrtovanje nove topologije. Tjoe (1986) je predstavil sintezni postopek na poljubno zastavljenem OTP. Towsen in Linnhoff (1984) sta nadgradila raziskavo na posameznem toplotnem prestopu s tako imenovanim »špagetnim omrežjem«.

Ahmad in Polley (1990) sta model razširila z vključitvijo vplivov povečanega tlaka v omrežju in iskala učinke na načrtovano omrežja. Polley in Panjel Shahi (1990) sta razložila učinke padcev tlaka v omrežju in pridobljene energijske prihranke. Nie in Zhu (1999) sta predstavila dvo-stopenjsko dekompozicijsko metodo. Van Reisen (1995) je predstavil metodo analiziranih poti za izbiro delov pod-sistema za obstoječo in ponovno načrtovano OTP. V model sta bila vključena 2 kriterija: toplotna bilanca omrežja in razpoložljivi hladilniki in grelniki. Koncept uščipnega omrežja sta razvijala Asante in Zhu

(1996). Omrežje je vsebovalo tako procesne tokove, kot tudi topologijo OTP. Tri-stopenjska procedura je temeljila na uščipu in odkrivanju možnih topoloških sprememb, določitvi ekonomskih stroškov modifikacije in sprejemanju kompromisa med investicijskimi stroški in stroški porabe PS. Nadaljnje raziskave so temeljile na metodologiji uščipa na industrijskih primerih. Raziskovalci so prišli do odkritij, da je umeščanje procesnih enot toplotnih prenosnikov na podlagi SK zelo pomembna aktivnost, ki omogoča identifikacijo potencialnih rekonstrukcijskih sprememb za ponovno načrtovanje. Na uščipni metodi rekonstruiranja celovitih kemijskih procesov je uporabo sodobnih orodij prikazal Martinez-Hernandez (2013).

### 2.6.5 Modeli za prenovo celovitih procesov – pristopi na podlagi matematičnega programiranja

Celovit procesni sistem, predstavljen na sliki 2-3, vključuje 3 preučevane podsisteme: kemijski proces, energijsko samozadostnost in sistem zunanjih PS. Kemijski obrat predstavlja reaktorski in separacijski sistem ter sistem obtakanja nezreagiranih reaktantov. Energijska samozadostnost temelji na OTP, kjer se ob termodinamskih zakonitostih vrši izmenjava toplote med toplimi in hladnimi procesnimi tokovi. Sistem ZPS predstavlja energente, ki so zahtevani za pretvorbo surovin v proizvodne produkte (Pistikopoulos, 1998).



Slika 2-3. Celoviti procesni sistem (Pistikopoulos, 1998)

Interakcije med omenjenimi podsistemi imajo pomembno vlogo pri določitvi metodologije za rekonstrukcijsko načrtovanje z uporabo optimizacijskih tehnik. Reakcijski podsistem predstavlja potencialne možnosti izboljšav na strani učinkovite presnove surovin do nastalih produktov in/ali polproduktov ter stranskih produktov. Separacijski sistem v povezavi z reakcijskim in podsistemom obtakanja nezreagiranih reaktantov omogoča zadovoljivo čistoto

produktov. Podsystem OTP zagotavlja maksimalno možno izmenjavo toplotne energije znotraj procesa in zagotavlja minimalno rabo ZPS.

Matematično programiranje za sinteze rekonstrukcij celovitih kemijskih procesov temelji na dveh korakih. Korak 1 predstavlja skupek dopustnih alternativ znotraj ene superstrukture. Ta omogoča povezavo vseh vključenih procesnih enot in interakcije med njimi. Korak 2 predstavlja matematični model z ustrezno formulacijo predvideno superstrukture. Ključna naloga razvijalca modela je narediti dovolj »dober« model, ki se enostavno reši. Rekonstrukcijsko načrtovanje v obstoječih kemičnih in procesnih industrijah je temelj za izboljšanje neučinkovitosti. Modeli za rekonstruiranje celovitih procesov morajo zajemati (Hallale, 2001):

- učinkovito rabo surovin (ponovno načrtovanje na področju reaktorskega omrežja, reakcijskih in separacijskih sistemov za obtakanje nezreagiranih vhodnih surovin, na področju topnostno-pogojene separacije);
- učinkovito upravljanje z energenti (rekonstruiranje kompleksnih destilacijskih omrežij, rekonstrukcijsko načrtovanje OTP, ponovno načrtovanje termodinamskih analiz, absorpcijskih in separacijskih sistemov ter načrtovanje vključevanja kogeneracijskih sistemov);
- nižanje izpustov emisij (rekonstruiranje sistemov za nižje izpuste toplogrednih plinov, drugih onesnažil in strupenih odpadkov ter ponovno načrtovanje rabe sveže vode).

Metode v smeri povečanja fleksibilnosti za rekonstruiranje kemijskih procesov sta analizirala avtorja Pistikopoulos in Grossmann (1988) ter Pistikopoulos in Grossmann (1989). Kürüm (1997) se je osredotočil na optimalno izbiro PS, Guntern (1998) na reakcijska omrežja in njihovo optimizacijo, Simon (2006) na rekonstruiranje šaržnega reaktorskega omrežja, Halim (2006) na minimiranje onesnažil. Raziskovalci so doumeli, da problematika velikosti in kompleksnosti zastavljenih problemov pri rekonstrukcijskih načrtih ni rešljiva brez sistematičnosti. Rekonstrukcijski načrti morajo iz stališča prakse vključevati tudi empirično dognana dejstva. Na področju metodologije sistematičnega rekonstruiranja so se ukvarjali še Kokossis (2000), Jegla (2003) in Uerdingen (2003). Velika pozornost je bila posvečena determinističnim pristopom z MINLP problemsko formulacijo. Z determinističnim pristopom optimiranja celovitih kemijskih procesov sta začela Papageorgaki in Reklaitis (1993). Pristopi so omogočali dodajanje nove procesne opreme v obstoječo in napovedi za vključene predlaganih modifikacij (Yoo, 1999). S formulacijami in MINLP pristopi optimiranja celovitih procesov se je ukvarjal tudi Montagna (2003), Lee (2000) in Goel (2004). Ena izmed sodobnih uveljavljenih metod za reševanje MINLP rekonstrukcijskih formulacij je genetski algoritem, kjer je formulacija za rekonstrukcijsko načrtovanje oblika gena in predstavlja tako hevristične, kot matematično pristope (Dedieu, 2003). S superstrukturo ni enostavno opisati vseh možnosti rekonstrukcijskega sistema. Ravno s tem dejstvom so bile razvite metodologije, ki obravnavajo le specifične dele procesa in procesnih shem. Metodologija, ki temelji na rekonstrukcijskem načrtovanju s ciljem zmanjšati porabo

PS v OTP omrežju, je bila razvita s strani Gundersen in Grossmann (1990). Kovač in Glavič (1995) sta razvila kombiniran pristop, ki je vključeval dve zaporedni metodi termodinamski in algoritemski korak. V prvem koraku so bile neperspektivne strukture odpravljene in dodane nove obetajoče topološke strukture, na podlagi VSK. V drugem koraku se je superstruktura optimirala z MINLP optimizacijsko tehniko. Bjork in Nordman (2005) sta razvila razširjen model za načrtovanje in prenavo velikega števila toplotnih prenosnikov ter razvila rigorozno optimizacijsko shemo, ki temelji tako na genetskem algoritmu, kot tudi na determinističnem MINLP pristopu. Ponce-Ortega (2008) je pokazal novo formulacijo za rekonstrukcijo načrtovanja OTP in celotnih procesov. Raziskave so bile narejene tudi na področju modelov z vključevanjem večjega števila med seboj povezanih procesov (Jackson in Grossmann, 2002). Uerdingen (2003) je predstavil novo sistematsko metodologijo za rekonstrukcijsko načrtovanje ekonomične proizvodnje kontinuirnih kemijskih procesov. Jensen (2003) je dodal obstoječi metodologiji še oceno vključenih alternativ na podlagi trajnostne metrike in varnostnih indeksov. Razvoj na področju logično podprtega programiranja celovitih procesov je predstavil Grossmann (2004).

Na področju modeliranja so se Uerdingen (2005), Liu (2006), Simon (2006) in Klemeš ter Kravanja (2013) osredotočali na razvoj analiznih metod za ponovno načrtovanje celovitih kemijskih procesov.

## 2.7 Pregled literature

V tem poglavju je podan pregled literature, ki obravnava okvirno časovno sosledje dosedanjih raziskav in smernic razvoja iz umestitvenega področja. Literaturni pregled zajema tematiko sinteze in rekonstrukcije reakcijskih omrežij, separacijskih omrežij in omrežij toplotnih prenosnikov.

### 2.7.1 Sinteza reakcijskih omrežij

Sinteza reakcijskih omrežij velja za eno izmed klasičnih področij v procesni sistemski tehniki, ki jo je obravnaval Biegler (1997). Na področju sinteze reakcijskih omrežij in MINLP matematičnega programiranja je bilo objavljenih relativno malo raziskav (Pistikopulous, 1998). Malo je bilo narejenega na sistematičnem pristopu reševanja problemov s tega področja. Glavni razlogi so v zahtevnosti iskanja rešitev optimizacijskih problemov. Razvita so bila številna hevristična pravila, ki lahko pripeljejo do rezultatov pri problemih z manj kompleksnimi reakcijskimi mehanizmi. Mnogo študij se je osredotočalo na sisteme z enim reaktorjem, s specifično sestavo mešanice in z iskanjem temperaturnih in katalitsko pogojenih učinkov na hitrost presnove. Tekom let so bili narejeni številni sintezni modeli za procese izotermičnega in ne-izotermičnega obratovanja. Pri sintezi reakcijskih omrežij je mogoče optimirati število in tipe reaktorjev v omrežju, velikost reaktorjev, količine vtoka in obtakanje ter mimotoke, topologijo reaktorskega omrežja in optimalne vrednosti sestav. Pregled starejših del je predstavljen v delu Pistikopulous (1998).

Novejša dela in raziskave na temo sinteze reakcijskih omrežij so opisane v delih: Pahor in Kravanja (1995), Floudas (1999), Glavič (1997). Z več-stopenjsko strategijo reševanja kombinatornih problemov je bil razvit algoritem za velike probleme (Kravanja in Grossmann, 1997). Pahor in Kravanja (1995) sta predstavila pristop za reševanje sinteze reaktorskih omrežij skupaj s sintezo celotnega procesa, kjer je obsežna dobljena formulacija konveksni MINLP-problem. Koncept dosegljivega območja je bil uveden za sintezo reakcijskih sistemov z zunanjim hlajenjem in gretjem (Nicol, Hernier, Hildebrandt & Glasser, 2001). V kasnejših raziskavah (Nicol, Hildebrandt in Glasser, 2002) je bil izveden koncept dosegljivega območja za optimalno postavitev reaktorjev in notranjih toplotnih izmenjevalcev v adiabatnem sistemu. Algoritem so kasneje povzeli Kauchali in drugi (2002) ter ga izvedli na avtomatizirani sintezi reakcijskih omrežij. Kombinirani MINLP matematični algoritem je bil prvič predstavljen v delu Bedenik (2001). Ker je koncept definiran v koncentracijskem območju z uporabo tehnoloških kriterijev (presnova oziroma selektivnost).

Do sedaj so bile na področju sinteze reaktorskih omrežij razvite bolj strogo določene optimizacijske metode načrtovanja, ki jih je pregledal Peschel (2010). Med novjšimi sintezni metodami z robustno stabilnostjo se je ukvarjal Xiao Zhao (2015). V svojem delu je predstavil pregled dosedanjih del na temo sinteze reakcijskih omrežij in predstavil superstrukturni pristop optimiranja več reaktorjev na podlagi algoritmov v semi-neskončnem programu (SNP).

### 2.7.2 Sinteza separacijskih omrežij

Pravo zaporedje destilacijskih kolon je ena izmed osrednjih tem sinteze separacijskih omrežij. Ta je odlična iztočnica za doseganje želene čistote produktov in oceno obratovalnih stroškov raziskovanega kemijskega procesa. Separacijski sistemi veljajo poleg reakcijskih za najdražje (Douglas, 1988). V procesu sinteze separacijskih omrežij imajo principi po katerih pride uporabnik do pravega zaporedja destilacijskih kolon večji pomen, kot rezultati optimalne topologije. Eden iz med začetnikov sinteze separacijskih sistemov je bil Westenberg (1985). Smith in Linnhoff (1988) sta v splošnem pregledala sintezne probleme iz separacijskega področja. MINLP sintezni pristopi načrtovanja separacijskih omrežij v osnovnem temeljijo na poenostavljenih in kompleksnih modelih. Začetnika ideje superstrukturnega pristopa sta bila Floudas in Paules (1988). Razvila sta preprost matematični model na enostavni procesni shemi. Vključila sta masno, energijsko bilanco, definirala sta porabo PS, temperaturne intervale, logične pogoje ter druge omejitve in preučila vložene investicijske stroške za učinkovito toplotno izmenjavo ter obratovalne stroške porabe PS. Optimizacijska metoda za zaporedje separacijskih kolon je bila predstavljena v delu Isafiade in Fraser (2009). Na temo sinteze separacijskih omrežij z matematičnim programiranjem je bilo narejenih veliko raziskav tudi s strani avtorjev Cabalero in Grossmann (2004), Ivapur in Kasiri (2009), Shah in Agrawal (2010). Pregled najnovejših raziskav na tem področju je predstavila v svojem delu Linlin Liu (2013).

### 2.7.3 Sinteza omrežja toplotnih prenosnikov

Najpogosteje uporabljena metoda za strukturo OTP omrežja je uščipna metoda (Linnhoff 1983), ki pa ne zagotavlja optimalnih rezultatov. Optimalno strukturo je po drugi strani moč zagotoviti z optimizacijskimi algoritmi (MINLP), ki deluje na principu algoritma OA/ER (Kocis 1987). Pri načrtovanju OTP ločimo sekvenčno in simultano načrtovanje postavitve toplotnih prenosnikov. Eden najbolj uveljavljenih modelov za simultano sintezo OTP je Yee in Grossmann (1990). Z metodami za reševanje OTP z večjim številom procesnih tokov, sintezo fleksibilnih omrežij in globalnim optimiranjem so se ukvarjali številni avtorji: Bergamini (2008) z globalnim optimizacijskim kriterijem, Bogataj in Kravanja (2012) sta razvila dvo-nivojsko strategijo globalnega reševanja, Verheyen in Zhang (2006) sta razvila več periodno MINLP formulacijo. Nemet (2012) je razvila deterministični in stohastični več-periodni MINLP model za sintezo OTP z vključevanjem trendov prihodnjih cen PS. Laukkanen in Fogelholm (2011) sta predstavila dvo-smerno optimizacijsko metodo za simulacijo srednje velikih in velikih omrežij OTP. Ta temelji na grupiranju procesnih tokov. Ponce-Ortega (2008) je predstavil nov pristop sinteze procesov za celotno toplotno integracijo, sintezo procesa z uporabo nove verzije procesnega sintetizerja MIPSYN-a z MINLP optimiranjem pa Kravanja (2010).

### 2.7.4 Rekonstrukcija reakcijskih omrežij

V literaturi je zelo malo raziskav objavljenih na temo metodologije in pristopov za rekonstruiranje reakcijskih omrežij. V svojem delu je Simon (2007) predstavil pregled metod rekonstrukcijskega načrtovanja reakcijskega omrežja za namene izboljšanja produktivnosti proizvodnje, kot tudi težnje po zamenjavi obstoječih surovin z novimi. Ostale pregledane metode so bile zasnovane v precej bolj splošnih oblikah.

### 2.7.5 Rekonstrukcija separacijskih omrežij

Destilacija spada v enega izmed osnovnih in najpomembnejših separacijskih postopkov z veliko energijsko porabo (Smith, 2005). Pomembno je iskati ekonomsko učinkovite alternative za izboljšanje toplotne integracije ter minimalne ekonomske vložke za rekonstruiranje in tako učinkovitejšo separacijo.

Do danes so se številni avtorji ukvarjali z rekonstrukcijami separacijskih sistemov (Liu 2004, Long 2010 in Wankat 2015). V splošnem je rekonstruiranje destilacijskih kolon veliko težji problem, kot načrtovanje na novo. Osrednji problem se kaže v obstoječi procesni opremi, ki se ne da nadgraditi. Razlog omejitve je lahko lokacijski oz. infrastrukturni. Narejeni so bili številni matematični modeli in razviti številni optimizacijski algoritmi za doseganje maksimalne čistote, ekonomičnosti, varnosti in okoljske sprejemljivosti (Kovač, 2000, Uerdingen, 2005, Aguilar, 2007 in Ruiz, 2010). Kljub temu še zdaj ni sprejete in potrjene enovite metodologije, ki bi v splošnem veljala za rekonstrukcijsko načrtovanje obstoječih omrežij destilacijskih kolon (Dowling, 2015). Večina znanih poenostavljeni matematičnih

modelov temeljijo na »*short-cut*« metodologiji, ki s poenostavljenimi strukturami omogoča zadovoljivo pridobitev količine podatkov za učinkovito optimizacijo.

### **2.7.6 Rekonstrukcija omrežja toplotnih prenosnikov**

Zanimanje za ponovno načrtovanje obstoječih OTP se je začelo v poznih 70-ih letih prejšnjega stoletja. Sprva so metode temeljile na sistemih za načrtovanje novih omrežij. Glavna razlika med rekonstrukcijskim načrtovanjem in načrtovanjem za nova omrežja je v številu pogojev in omejitev, ki ga predstavlja obstoječi kemijski proces, zaradi obstoječe procesne infrastrukture. Z rekonstrukcijami na OTP se je v preteklih letih ukvarjalo mnogo avtorjev (Nishida 1971, Amidpour in Polley 1997, Kovač 2000, Soršak 2002, Soršak 2004, Simon 2007 in Tokos 2011). Mejia-Suarez (2013) sta naredila pregled dosedanjih raziskav in razvila metodologijo, ki omogoča iskanje alternativnih rešitev pri rekonstrukciji. Pristop je temeljil na rezultatih ušcipne metode OTP. Optimizacijo rekonstrukcije velikih OTP je preučeval Pan (2013). Učinkovitejši prenos toplote v procesni integraciji ima veliko prednosti iz trajnostnega vidika (Pan, 2013). V zvezi z OTP za ponovno načrtovanje je bil narejen podrobnejši pregled še s strani (Bonhivers, 2014 in Stuart, 2014). Na področju minimiranja stroškov z več-periodnimi OTP za namene rekonstrukcije se je ukvarjal Kang (2015). Z rekonstrukcijami OTP brez topoloških modifikacij pa Akpomiemie (2015). Z rekonstrukcijskim načrtovanjem OTP velikih industrijskih sistemov ob pogojih negotovosti sta se ukvarjala Čuček in Kravanja (2015a) in s fiksnim ter fleksibilnim načrtovanjem za rekonstruiranje velikih sistemov v obstoječi rafineriji Čuček (2015b). Na področju matematičnih programiranih tehnik je bil razvit pristop za celovite sisteme OTP, predstavljen v delu Čuček in Kravanja (2016).





### 3 METODOLOGIJA REKONSTRUKCIJSKO-SINTEZNEGA NAČRTA

V raziskavi smo sledili predvidenemu poteku dela:

- pregledali smo literaturo na temo rekonstrukcijskih načrtov in pristopov z ušcipno metodo in matematično programirnimi tehnikami. Preučili smo literaturo na tematiko procesne systemske tehnike, matematičnega programiranja in optimiranja pri rekonstruiranju obstoječih ter za sintezo novih kemijskih procesov;
- za obstoječe industrijske procese smo predlagali rekonstrukcijski koncept z metodologijo, ki omogoča učinkovit način optimiranja kompleksnih industrijskih procesov;
- z obtokom nezreagiranih reaktantov v reaktor in zaporedjem niza destilacijskih kolon smo obravnavali različne topološke modifikacije, na podlagi vključevanja TI pa minimiranje rabe PS;
- raziskave smo razširili na področje več-produktne proizvodnje, z vključevanjem obnovljivih vrst surovin, ki pripomore k bolj trajnostno naravnanim kemijskim procesom.

#### 3.1 Koncept rekonstrukcijsko-sinteznega problema

Osrednja aktivnost in težnja po trajnostno naravnanih kemijskih procesih zahteva sistematično in konceptualno načrtovanje modifikacij. Smernice trajnostnega razvoja omogočajo identifikacijo segmentov, ki bodo načrtovani za doseg ciljev zelenega razvoja. Za strateške odločitve v obstoječih procesih kemične in procesne industrije je potrebno zagotavljati ustrezne kriterije na podlagi katerih se sprejemajo strateške odločitve. Optimizacijski kriterij matematičnega programiranja temelji na kvantitativnem vrednotenju. Tako zahtev po večji energijski učinkovitosti, boljši presnovi surovin, minimalnih izpušnih emisij in onesnažil, porabi sveže vode ter rabi energentov ni mogoče neposredno predstaviti v namenski funkciji. Z matematično-ekonomskimi zvezami je mogoče dobiti oceno prihodkov in odhodkov v obliki letnih denarnih tokov.

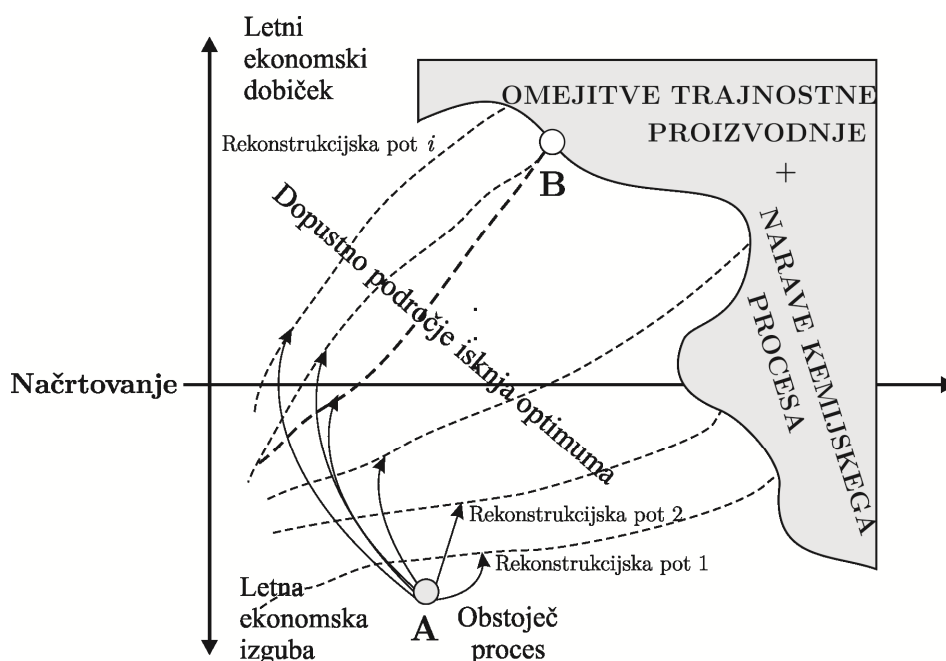
Rekonstruiranje kemijskih procesov predstavlja ponovno načrtovanje, ki temelji na navidezni rekonstrukcijski poti s predvidenimi aktivnostmi. Za lažje razumevanje rekonstrukcijskega načrtovanja pri danih omejitvah smo predstavili ilustracijo na sliki 3-1. Ta zajema več možnih rekonstrukcijskih poti načrtovanja glede na zastavljen koncept rekonstruiranja. Navidezna rekonstrukcijska pot ni enoznačna. Zajema razvita računalniška orodja na podlagi hevrističnih pravil in matematično-programirnih tehnik. Vsaka izmed poti zajema:

- 1) opredelitev ciljev in omejitev, ki so oporne točke za potencialno izboljšanje obstoječih procesov;
- 2) vključevanje fizikalnih zakonitosti, ki pomagajo odkrivati omejitve in neželene lastnosti načrtovanja v predvidenih strukturnih modifikacijah;

- 3) modifikacije na podlagi generiranja alternativ v obliki procesnih shem, ki predvidevajo izboljšave na področju ekonomije, fleksibilnosti, okoljske primernosti in varnosti;
- 4) razvoj matematičnih modelov za napovedovanje velikostnih in topoloških modifikacij procesne opreme;
- 5) matematično modeliranje, ki temelji na potrjevanju dopustnosti predlaganih modifikacij;
- 6) optimizacijske algoritme, ki omogočajo izbor rešitev na podlagi diskretnih in zveznih spremenljivk.

Glede na naravo obstoječega kemijskega procesa je cilj rekonstrukcije optimalnejše obratovalno stanje. Ožje kot je dopustno področje iskanja optimuma, težje je iskanje optimalnejšega stanja.

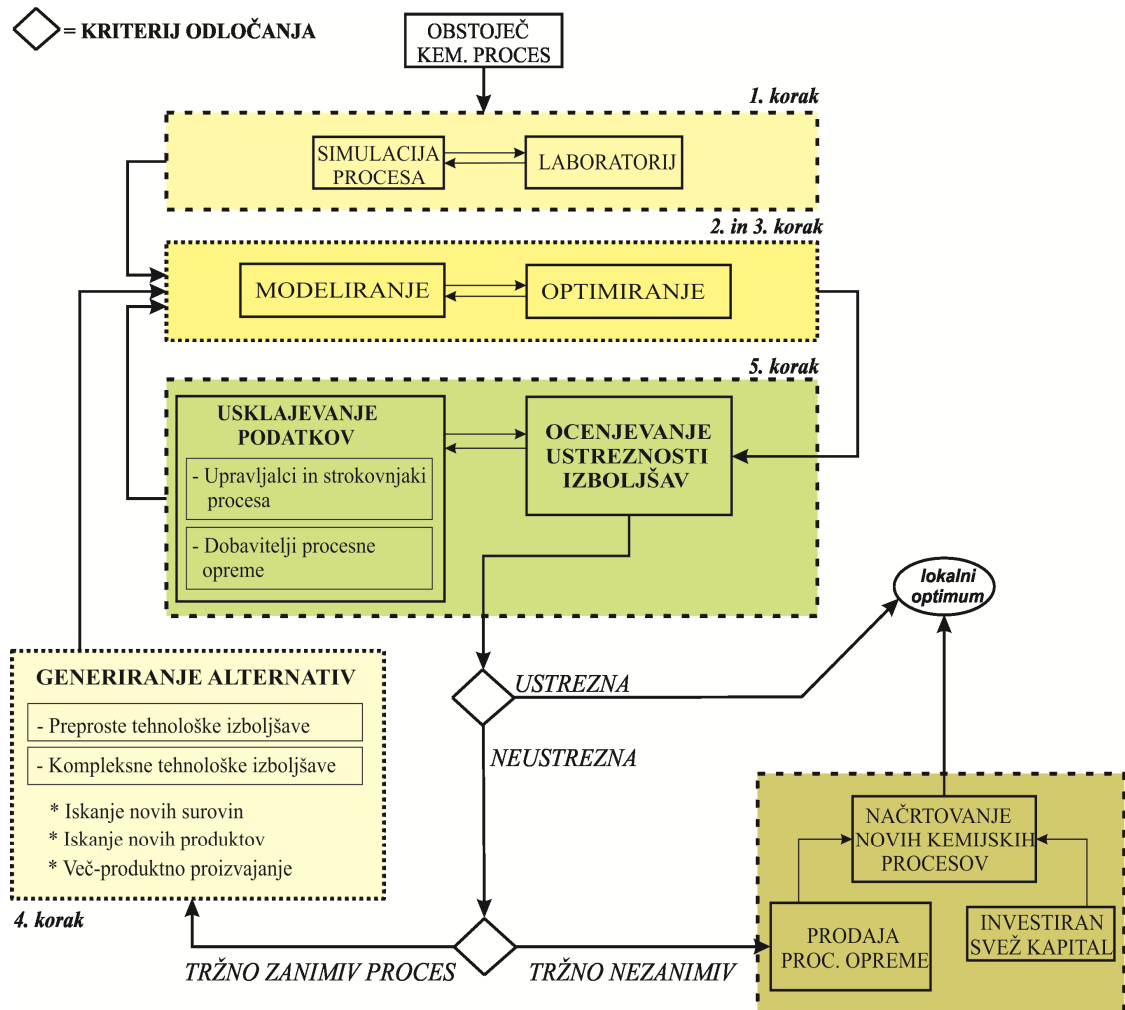
Na sliki 3-1 je primer obstoječega kemijskega procesa. Ta je po predpostavki zadovoljivo tehnološko, ekonomsko in okoljsko optimiran (točka A), vendar nerentabilen. Vzrok je lahko nizka tržna cena proizvedenih produktov, visoki stroški porabe primarnih energentov in/ali visoka cena surovin. Željeno stanje procesa je točka B z višjim letnim ekonomskim dobičkom. Področje dopustnega iskanja je omejeno s termodinamskimi, infrastrukturnimi, ekonomskimi, okoljskimi in varnostnimi vprašanji. Tako je izziv ustvariti metodologijo za enostaven, vendar učinkovit pristop na podlagi koncepta, ki lahko privede do omenjenega optimalnejšega stanja (točka B).



Slika 3-1. Predpostavljen primer nerentabilnega kemijskega procesa (A) in optimalnejše stanje obratovanja (B)

Za pomoč pri rekonstrukcijskem načrtovanju in nadaljnjem strateškem odločanju je smotrno uvesti pregleden načrtovalski koncept. Ta mora zajemati analizo obstoječega stanja procesa, modeliranje in optimizacijo, generiranje in iskanje novih procesnih alternativ ter oceno in potrjevanje dopustnosti predlaganih alternativ.

Predlagamo pristop pri rekonstruiranju procesov v kemičnih in procesnih industrijah, ki je predstavljen na sliki 3-2. Temelji na vključenih smernicah in ciljih trajnostno naravnanega načrtovanja.



Slika 3-2. Ilustrativni koncept algoritma za rekonstrukcijsko načrtovanje procesov v kemičnih in procesnih industrijah

Predlagani koncept zajema področji integracije in sinteze procesov. Obravnava spoznavanje in analizo obstoječega procesa, razširitev načrtovanja z modifikacijami v smeri novih produktov, naprednejših tehnologij in možnostjo vključevanja obnovljivih vrst surovin, rekonstruiranje procesa na energijskem področju in proizvodnjanje dodatnih stranskih produktov ter vrednotenje preostale investicijske vrednosti procesne opreme v primeru njene odprodaje. Predlagani koncept zajema korake s predvidenimi aktivnostmi:

**Prvi korak** koncepta rekonstrukcijskega načrtovanja predstavlja spoznavanje procesa s komunikacijo z upravljavci obrata za pridobitev realnih podatkov in tehnološko analizo obstoječega procesa za namene simulacij. Simulacije procesov se izvajajo s programsko opremo Aspen Plus (2015) in drugimi simulatorji procesnih shem. Simulacije služijo za ustrezen zajem nemerljivih in/ali manjkajočih procesnih parametrov ter zagotavljajo podlago za ustvarjanje rigoroznih matematičnih modelov. Analiza stanja, procesne simulacije in preostali vhodni podatki so osnova za matematično modeliranje in izvajanje aktivnosti znotraj koncepta za namene rekonstruiranja.

**Drugi korak** zajema matematično modeliranje, ki ga izvajamo s programsko opremo GAMS ali podobnimi programskimi paketi za modeliranje in optimiranje. Osnovni matematični model zveznih in diskretnih spremenljivk se rešuje simultano. Model zajema kemijske podatke (vrsta, hitrost kemijske reakcije, vpliv katalizatorjev itd.), fizikalno-kemijske podatke (molska masa, gostota, specifična toplotna kapaciteta, izparilna entalpija, tlak, temperatura, reakcijski pogoji itd.), ekonomske podatke (cene surovin, produktov, energentov, okoljske takse itd.), tehnološke podatke (specifikacije in velikost procesne opreme itd.). Model vsebuje enačbe za celotne in komponentne masne bilance, energijske bilance in enačbe za določitev velikostnih spremenljivk procesnih enot. Vključuje osnovne zakonitosti procesnih enot, ki so med seboj povezane s procesnimi tokovnicami z ohranitvijo mase in energije.

**Tretji korak** izhaja iz matematičnega modela opisanega stanja obstoječega kemijskega procesa. Predstavlja uporabo optimizacijskih tehnik in orodij za doseg (lokalno) optimalnih rešitev. Optimizacija zajema TI procesnih tokov, optimiranje velikostnih spremenljivk procesne opreme, procesnih parametrov itd. Duran in Grossmann (1986) sta pokazala, da simultana TI omogoča velike surovinske, energijske in stroškovne prihranke v kemični ter procesnih industrijah.

Za doseg učinkovitega rekonstrukcijskega načrtovanja sta modeliranje in nadaljnja optimizacija pglavitnega pomena. Pri enostavnih matematičnih modelih brez ustreznega opisa medsebojnih interakcij (npr. povezava reaktorski sistem – separacijski sistem, reaktorski sistem – obtoki/mimotoki, separacijski sistem – obtoki) predvidena optimizacija ne privede do točnih rešitev iz dopustnega območja. Pri kompleksnih modelih z vključevanjem prepodrobnih opisov interakcij med procesnimi podsistemi pa optimizacijski problemi lahko postanejo nerešljivi. Pri konceptu rekonstrukcijskega načrtovanja ponazarjata modeliranje in optimizacija ozko grlo. Zato je smiselno iskanje kompromisa med enostavnostjo in kompleksnostjo ustvarjenega modela, ki da »prave« rezultate.

V **četrtem koraku** predlaganega koncepta je glavna aktivnost generiranje alternativ v obliki procesnih shem iz vidika surovinskih, produktnih in tehnološko izvedljivih modifikacij. Na vtoku v proces je možno izbirati med alternativnimi surovinami, ki so

ekonomsko primerne oz. dostopne. Poleg fosilnih goriv (nafta, zemeljski plin (ZP) in premog) se lahko uporabljajo tudi biomasa, bioplin (BP) ali njihova kombinacija.

Trajnostno naravnani obrati so usmerjeni k vključevanju obnovljivih virov surovin in energije v proces. Tako pripomorejo nadomeščati rabo energije iz klasičnih virov. V obstoječih procesih nastajajo tekom proizvodnje glavnih kemijskih produktov in energentov še stranski produkti. Te je možno zajeti, prečistiti in dodatno prodati na trgu. Glavni dejavniki soproizvodnje stranskih produktov so zadostna količina, enostavno in ekonomično čiščenje ter zadovoljiva tržna cena.

Iste produkte lahko proizvajamo po različnih reakcijskih mehanizmih z različnimi tehnologijami. Te omogočajo, z uporabo različnih vrst katalizatorjev, nastajanje enakih produktov pri različnih vložkih energije. Kot posledica so različni proizvodni stroški na enoto proizvedenega produkta. Med procesne mehanizme spadajo npr.: homogena kataliza, heterogena kataliza, encimsko katalizirani procesi in super-kritični kemijski procesi.

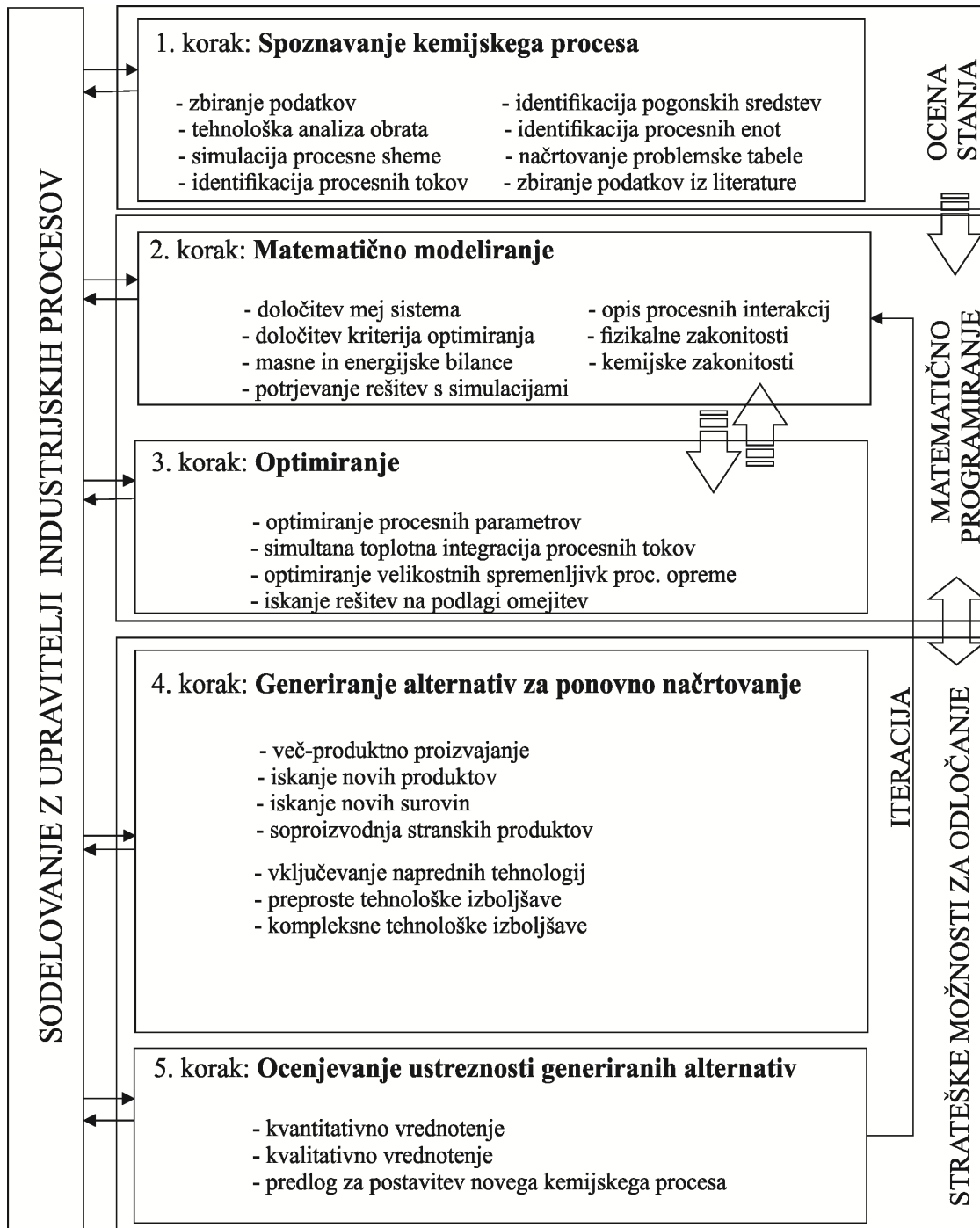
Glede na optimizacijski kriterij predstavlja generirana alternativa lokalno optimalno stanje. Tega je potrebno potrditi še na podlagi usklajevanja podatkov. To poteka med upravljavci in strokovnjaki procesa ter ponudniki procesne opreme. Tako potrjeni podatki z vsemi omejitvami in pogoji služijo za ponovno modeliranje. Dobljeni modeli predstavljajo s to fazo bolj realistične in za prakso uporabnejše tehnološke izboljšave in rešitve. Na podlagi usklajevanja podatkov in ponovnem modeliranju lahko zdaj bolj realen optimizacijski model privede do slabših rezultatov. Obravnavana alternativa pa se lahko izključi iz nabora možnih tehnoloških rešitev. Preostale alternative ostajajo potencialni kandidati za nadaljnje podrobnejše študije.

V **petem koraku** sledi ocenjevanje ustreznosti generiranih alternativ. Ocenjevanje temelji na kvantitativni vrednosti optimizacijskega kriterija (npr. maksimiran letni dobiček). Kvalitativno vrednotenje predstavlja ocenjevanje ustreznosti generirane alternative glede na njene prednosti in slabosti iz različnih vidikov. Glede na omenjena kriterija lahko iz nabora alternativ izpostavimo najustreznejšo alternativo v primerjavi z obstoječim stanjem kemijskega procesa. Pred morebitno izvedbo predlaganega rekonstrukcijskega projekta se ta še podrobneje analizira na podlagi simulacij in podrobnejših matematičnih modelov in testov. Ta faza omogoča pridobitev dovolj podrobnih načrtov, ki so ustrezna podlaga za implementacijo modifikacij v realni proces.

V primeru, da obstoječ kemijski proces več ni zanimiv iz vidika obratovanja, obstaja možnost za načrtovanje novega kemijskega procesa. Ta temelji na investiranem kapitalu od prodaje obstoječe procesne opreme ter svežem kapitalu investitorja. Za okvirni izračun preostale vrednosti obstoječe procesne opreme smo povzeli podatke glede na starost opreme iz podrobnejših raziskav (Ge, 2010).

Povzetek predlaganega koncepta s predvidenimi aktivnostmi predstavlja slika 3-3. Njegovi ključni segmenti so ocena trenutnega stanja kemijskega procesa, matematično

programiranje in optimiranje ter generiranje alternativ in ocena njihove ustreznosti. Vsi koraki v konceptu rekonstrukcijskega načrtovanja temeljijo na dialogu med razvijalci modelov (programerji), načrtovalci modifikacij in upravljavci obstoječega procesa. Tako zastavljen dialog in tok informacij pa zagotavljata zadovoljivo ustreznost v praksi.



Slika 3-3. Shematski koncept rekonstruiranja procesov v kemični in procesnih industrijah s predvidenimi aktivnostmi

## 3.2 Ocena stanja kemijskega procesa

V tem poglavju sledimo zastavljenemu konceptu rekonstrukcijskega načrta za ustrezen razvoj metodologije. Ta zajema oceno stanja kemijskega procesa z opisom in analizo ter vsebuje informacije možnih modifikacij.

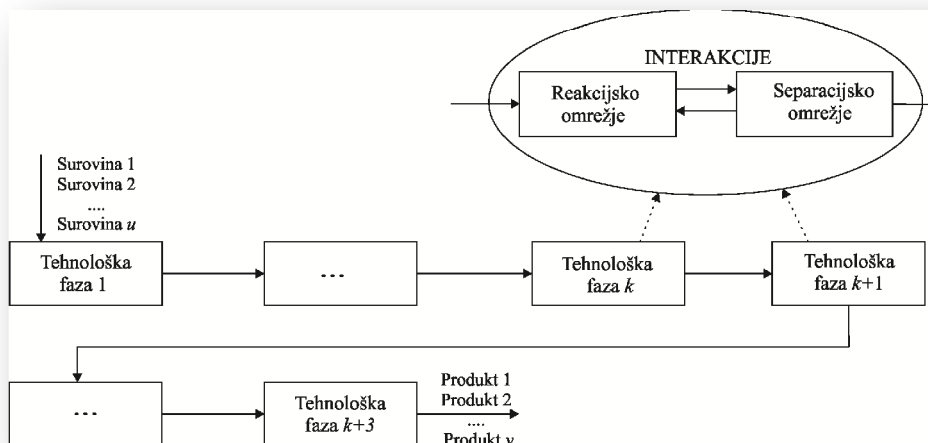
V konceptu rekonstrukcijskega načrtovanja je pomembna aktivnost zbiranje in urejanje informacij obstoječega kemijskega procesa. Omenjena aktivnost predstavlja opis in analizo proizvodnega procesa ter temelji na sodelovanju s poznavalci in upravitelji obrata. Zahtevane so podrobnejše informacije o tehnologiji v vseh fazah proizvodnje, obstoječi procesni opremi, vhodno-izhodnih podatkih za masne in volumske pretoke, deležih posameznih komponent, temperaturi in tlaku procesnih tokov. Omenjeni podatki so ključni za masno in toplotno bilanco, izražajo dejansko porabo surovin in energentov ter dejanske količine proizvedenih produktov. Na podlagi ocene stanja kemijskega procesa in načrtov z vključenimi modifikacijami se prične iskanje oz. generiranje procesnih alternativ, ki so podlaga za nadaljnje strateško odločanje o usodi procesa.

Obstoječi kemijski procesi so iz energetskega vidika analizirani na podlagi uščipne metode. Ta teži k idealnemu toplotno integriranemu procesu, kjer je poraba ZPS minimalna. Literatura (Alfa Laval, 2012) navaja zmanjšano rabo PS po toplotni integraciji procesnih tokov, ki pa teoretično gledano ne presega 50 % toplotnih prihrankov.

### 3.2.1 Opis obstoječega kemijskega procesa

Opis obstoječega kemijskega procesa temelji na sistematičnem inženirskem pristopu. Pri pridobivanju informacij za celovit opis posamezne tehnološke faze so uporabni sklopi tehnoloških podatkov. Ti so pridobljeni s strani poznavalcev procesa, literature, eksperimentov in/ali sodobnih simulacijskih orodij (Vocciante, 2014). Realni podatki s strani upravljavcev so dobljeni na podlagi tehnične dokumentacije in hevrističnih pravil. Literatura omogoča pridobitev neznanih podatkov na podlagi eksperimentov in laboratorijskih meritev. Sodobna računalniška orodja omogočajo iskanje nemerljivih in ustrezno harmonizacijo podatkov na podlagi predvidenih simulacij kemijskih procesov. Ustrezen opis obstoječega kem. procesa mora obravnavati vse tehnološke faze proizvodnje (Smith, 2015). Zaželeno je dobro poznavanje posamezne faze in interakcij med posameznimi (na sliki 3-4). Znotraj posamezne tehnološke faze se preučijo kemijske, tehnične specifikacije in določijo pogoji za preučevan proces.





Slika 3-4. Splošni opis obstoječega kemijskega procesa

Kemijske specifikacije predstavljajo:

- i) tehnologijo proizvodnje,
- ii) vhodne surovine in njihove lastnosti,
- iii) ravnotežje kemijskih reakcij,
- iv) kinetiko kemijskih reakcij,
- v) vmesne surovine in njihove lastnosti,
- vi) vključene energente in njihove lastnosti,
- vii) nastale produkte in njihove lastnosti.

Tehnične specifikacije predstavljajo:

- i) dimenzije procesne opreme,
- ii) princip delovanja in obratovalne pogoje procesne opreme,
- iii) topologijo procesnih enot,
- iv) lokacijsko umestitev procesnih enot,
- v) starost procesnih enot.

### 3.2.2 Analiza obstoječega kemijskega procesa

Analiza obstoječega kemijskega procesa za potrebe TI zajema identifikacijo procesnih tokov, njihove toplotne kapacitete, dobavne in ciljne temperature ter specifikacije PS. Podatki so podlaga za načrtovanje tople in hladne sestavljene krivulje (SK) ter velike sestavljene krivulje (VSK) za določitev ušcipne temperature ( $\mathcal{Q}_T$ ).

Evolucijsko načrtovanje v kemijskih procesih zmanjšuje porabo energije na enoto proizvedenega produkta. Razvita metoda termodinamska analiza uščipa omogoča določitev optimalne porabe toplote s pomočjo SK. Tople in hladne procesne tokove kontinuirnih procesov prikazujemo na diagramu  $T/I$ . Naklon krivulje v diagramu imenujemo (pre)tok toplotne kapacitete in je predstavljen z enačbo 3.1.

$$FC_p = \frac{dI}{dT} = \frac{\Phi}{\Delta T} \quad (3.1)$$

kjer je:

$FC_p$  pretok toplotne kapacitete (W/K)

$dI$  diferencial entalpijskega toka (W)

$dT$  diferencial temperature (K)

$\Phi$  toplotni tok (W)

$\Delta T$  temperaturni interval (K).

Toplo/hladno SK dobimo s seštevanjem toplih/hladnih toplotnih tokov v temperaturnih intervalih. VSK dobimo iz tople in hladne SK tako, da vse temperature hladne SK zvišamo za  $\Delta_{\min}T/2$  in vse temperature tople SK znižamo za  $\Delta_{\min}T/2$ . Tako spremenjene temperature imenujemo intervalne temperature. VSK predstavlja razlike entalpijskih tokov obeh SK glede na temperaturo in nam kaže, kje lahko proces sam pokriva svoje potrebe po toploti, in kje je potreben prenos toplote med procesom in PS. Prenos toplote je možen povsod tam, kjer je temperatura toplega toka vsaj enaka temperaturi hladnega toka. S SK določamo minimalno porabo energij; grelno in hladilno, ki pa nista primerna pokazatelja izbire PS. Izbiro slednjega nam zagotavlja VSK. Uščip nastane tam, kjer se stikata topla in hladna SK. VSK predstavlja razlike entalpijskih tokov SK proti intervalnim temperaturam. Nad uščipom je potreba hladnih tokov po energiji večja, kot je ponudba toplih tokov, zato je tu opraviti s toplotnimi ponori. Pod uščipom prevladuje energijski višek toplih tokov, torej področje toplotnih virov.

Uščip razdeli proces na topli in hladni del. V toplem delu se nahajajo tokovi s temperaturami, ki so višje od  $\mathcal{Q}_U$  in ta del potrebuje gretje z vročim PS. Temperature tokov v hladnem delu so nižje od  $\mathcal{Q}_U$  in poleg toplotnega prenosa zahtevajo dodatno hlajenje. Temperaturo uščipa določimo s problemsko tabelo, v kateri so tokovi po temperaturah razdeljeni v pod-mreže (SN), ki so omejene z dobavnimi ( $\mathcal{Q}_D$ ) in ciljnim ( $\mathcal{Q}_C$ ) temperaturami. Toplota lahko teče od vročega k mrzlemu toku, le če je razlika med njima vsaj  $\Delta_{\min}T$ . Vsaka SN ima lahko višek ali primanjkljaj toplote, vendar ne obojega hkrati. Vtok v  $SN_1$  podaja potrebo po vročem PS, iztok iz zadnje, najhladnejše  $SN_n$ , pa potrebo po mrzlem PS. Uščip predstavlja kritično področje načrtovanja, saj nastopa  $\Delta_{\min}T$  med vsemi toplimi in hladnimi tokovi. Zato je številčnost stičišč ob uščipu strogo omejena. Pogosto najdemo »usodno« stičišče – če ga ne označimo, bo toplota tekla skozi uščip in povečevala porabo obeh PS. Zato sprva poiščemo uščip in nato načrtujemo shemo ob uščipu tako, da posebej obravnavamo topli oz. hladni del. Dalje od uščipa je več svobode in lahko optimiramo brez dodatnih omejitev. Uščipna metoda načrtovalcu ne predlaga, katera stičišča naj izbere, temveč ga informira o omejitvah navidezno svobodne izbire (Kemp, 2006).

### 3.3 Generiranje procesnih alternativ za rekonstrukcijsko-sintezni načrt

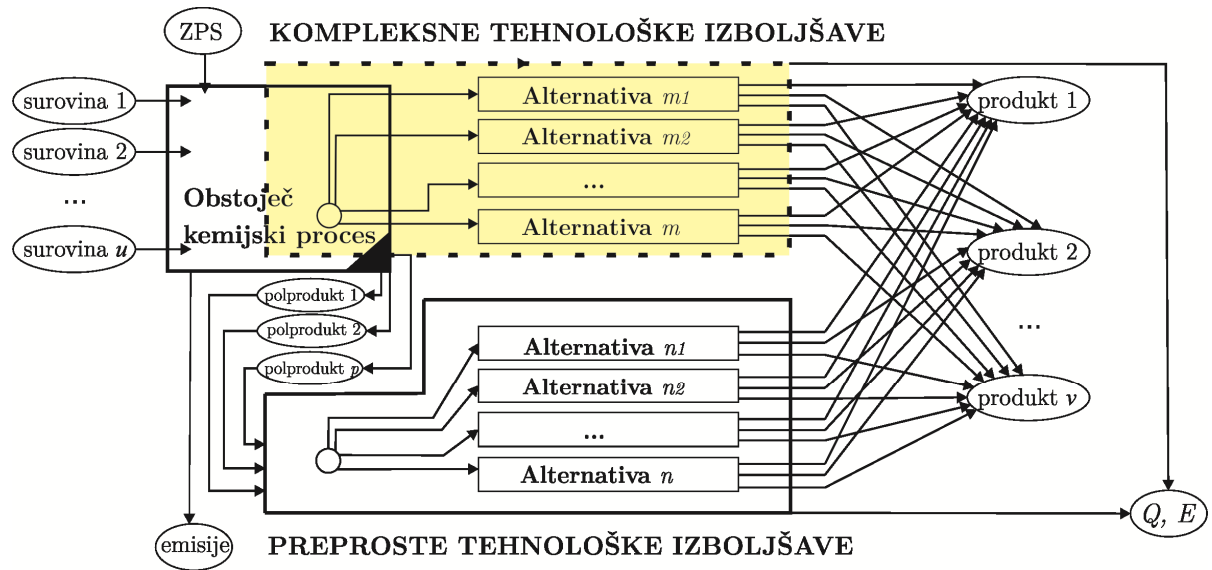
Obstoja in konkurenčnosti nerentabilnih kemijskih procesov velikokrat ni mogoče doseči le z nižjo porabo in vrsto energentov, učinkovitejšim prenosom toplote in/ali topološkimi modifikacijami procesnih enot. Iskanje izboljšav je potrebno razširiti še na področje surovin, proizvedenih produktov in naprednejših tehnologij. Pri tem je potrebna dobra seznanitev z že obstoječo tehnologijo. Spremembe pa so pogojene z obstoječim stanjem:

- ✓ procesne opreme in možnih kapacitet,
- ✓ prilagodljivosti obrata za možnost vključitve nove tehnologije v smeri nadgradnje ali razširitve procesa (preproste in kompleksne tehnološke izboljšave),
- ✓ prilagodljivosti za nove surovine (je možno dano surovino popolnoma/delno zamenjati z drugo),
- ✓ prilagodljivosti proizvodnje za sintezo novih produktov (je možno trenutni produkt delno/popolnoma nadomestiti z drugim ali je možna več-produktna proizvodnja).

Delna ali popolna zamenjava trenutnega produkta ali več-produktna proizvodnja sta povezani z vključitvijo nove tehnologije ali nadgradnjo že obstoječe. Pri tem se poskuša vključiti že obstoječo procesno opremo ali jo z majhnimi modifikacijami prilagoditi potrebam nove tehnologije. Tudi modifikacije na strani surovinskih izboljšav posegajo v obstoječo tehnologijo. Delna ali popolna zamenjava trenutne surovine s cenejšo, dostopnejšo ali okoljsko sprejemljivejšo zahteva prilagoditev obstoječe procesne opreme, njen dokup ali vključitev povsem nove tehnologije.

Na sliki 3-5 predstavljamo rekonstrukcijski načrt za obstoječe procese v kemični in procesnih industrijah z dvema predlaganima zvrstema tehnoloških izboljšav. Te so pogojene z naravo procesa in vnaprej predvideno obsežnostjo posega za doseg izboljšanega stanja.

V nerentabilen proces vstopa  $u, u \in U$  različnih surovin. Te so lahko hkrati tudi energenti kemijskega procesa (npr. ZP, vodna para,...). Poleg surovin zahteva proces ZPS, ki jih je lahko več in predstavljajo rabo po hlajenju oz. gretju, ki ga proces ne more zagotoviti sam. Proces je nerentabilen zato ga rekonstruiramo na podlagi generiranih alternativ. Alternative  $m, m \in M$  v obliki procesnih shem, ki spadajo v sklop kompleksnih tehnoloških izboljšav predstavljajo zahtevnejši poseg v obstoječe stanje procesa. Pri tem izbrani del opreme nadomestimo z novo za možnost vključitve tehnologije v smeri proizvodnje novega produkta. Omenjen sklop alternativ lahko predstavlja zamenjavo obstoječega reaktorskega, separacijskega sistema, zamenjavo vrste katalizatorja in/ali topološke spremembe obstoječih procesnih enot. Ta sklop je kompleksen in zahtevnejši tudi iz vidika načrtovanja. Zahtevajo se ponovne študije optimizacije procesnih parametrov v obstoječem procesu in iščejo možnosti o vključevanju predlaganih modifikacij v skladu z zmožnostmi procesne opreme, njene fleksibilnosti in obstoječe regulacije. Nastali produkti  $v, v \in V$  so pogojeni s predlagano tehnologijo, naravo obstoječega procesa in optimizacijskimi pogoji.



Slika 3-5. Vključevanje izboljšav v obstoječ proces v kemični in procesnih industrijah

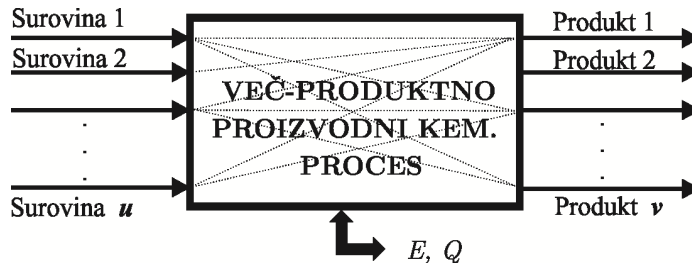
Drugi sklop tehnoloških izboljšav je iz vidika rekonstruiranja tehnično gledano preprostejši. Pri rekonstrukciji in implementaciji preprostega sklopa tehnoloških izboljšav se osredotoča na naravo obstoječega kemijskega procesa. Tekom procesa proizvodnje nastajajo produkti oz. pol-produkti  $p, p \in P$ , ki predstavljajo surovine za razširjen kemijski proces. Preproste tehnološke izboljšave so iz praktičnega vidika pogostokrat manj učinkovite, kot posledica ohranitve večine topoloških lastnosti obstoječega dela procesa in so predstavljene z alternativami  $n, n \in N$ . Preprosti sklop tehnoloških izboljšav ne posega »globlje« v že konfiguriran proces, temveč na podlagi dekompozicije vključuje novo predvidene procesne podsisteme ali procesne linije. Prav tako je zaradi odsotnosti modifikacij znotraj ohranjenega dela procesa manjši potencial za prilagajanje zahtevam novih tehnologij. Obstoječ proces ohranimo iz vidika procesne opreme nedotaknjene, lahko v manjši meri spremenimo obratovalne pogoje in za namene proizvodnje novega produkta razširimo obstoječ proces z dodano procesno opremo. Primer preprostejših tehnoloških izboljšav so menjava posamezne destilacijske kolone, zaporedje niza destilacijskih kolon, obtakanje nezreagiranih reaktantov v reaktor, vračanje destilata nazaj v obtok. Tekom procesa nastajajo pri proizvodnji produktov in polproduktov še emisije, druge odpadne snovi in presežna energija v obliki toplote in električne energije.

### 3.3.1 Več-produktni proizvodni procesi

Zunanji dejavniki; gospodarska kriza, povpraševanje na tržišču, konkurenca, odjemalci in razpoložljive ter dostopne tehnologije privedejo do razmišljanja o vključevanju modifikacij v kemijski proces. V konceptu zasnove rekonstrukcijskega načrtovanja je več-produktna proizvodnja osrednja ideja pri generiranju procesnih alternativ (Hosnar, 2014). Težnja po so-proizvodnji različnih produktov omogoča obstoj kemijskega procesa tudi na daljše časovno obdobje. Več-produktna proizvodnja vključuje spreminjanje in prilagajanje

proizvodnje glede na potrebe trga. Cilj je doseganje večje raznovrstnosti in prožnosti ter povečanje učinkovitosti poslovanja.

Prikaz več-produktnega proizvodnega kemijskega procesa predstavlja slika 3-6. V proces vstopa  $u, u \in U$  surovin, iz procesa pa izstopa  $v, v \in V$  kemijskih produktov in proizvedena energija.



Slika 3-6. Več-produktno proizvodni kemijski proces

Med več-produktno obratovanje spadata eno-vtočno/več-produktni (ang. SFMP – *single-feed/multi-product*) in več-vtočni/več-produktni (ang. MFMP – *multi-feed/multi-product*) sistem. Obratovanje SFMP predstavlja eno surovino na vtoku in več nastalih produktov na iztoku iz procesa. Za razliko pri MFMP vstopa v proces več različnih surovin in izstopa več produktov. V splošnem je večina kemijskih obratov osnovana več-vtočno. Proizvodnost je odvisna od kemijskih potencialov in povpraševanja na trgu. Na vtoku v proces je možno izbirati med alternativnimi surovinami, ki so ekonomsko primerne oz. dostopne. Z vtokom surovin (fosilno gorivo, BP, premog, biomasa, ZP, vodna para in zrak) lahko nastaja v kemijskem procesu več sinteznih produktov, kot so metanol (MeOH), dimetil-eter (DME), etanol (EtOH),  $H_2$ , olefini, bencin in drugi.

### 3.4 Ocenjevanje ustreznosti generiranih alternativ

Za izboljšanje obstoječega stanja kemijskega procesa je v naboru generiranih alternativ smiselna tista, ki prinaša največje izboljšanje iz ekonomskega, tehnološkega in okoljskega vidika hkrati (Gundersen, 2013).

Ocenjevanje ustreznosti generiranih alternativ temelji na vrednosti optimizacijskega kriterija (npr. letnega dobička). Ta predstavlja razliko denarnih tokov med prihodki in odhodki. Na strani prihodkov je zajeta prodaja produktov in proizvedena presežna toplotna energija. Na strani odhodkov so denarni tokovi povezani z nakupom vtočnih surovin, ZPS, amortizacijo procesne opreme za namene rekonstruiranja, nepredvidenimi drugimi stroški ter okoljskimi taksami, kot posledica izpustov emisij.

Za učinkovito in rentabilno poslovanje sta količina in cena proizvedenega produkta ključnega pomena. Pri več-produktni proizvodnji nastaja med kemijskim procesom več različnih produktov. Njihova proizvodna kapaciteta predstavlja možno fleksibilnost na trgu. Z zagotavljanjem proizvodnje dražjih produktov se denarni tok na strani prihodkov lahko znatno poveča. Na količino proizvedenih produktov vplivamo:

- ✓ z izborom primernih katalizatorjev v reaktorskih sistemih lahko povečamo presnovo,
- ✓ z obtokom nezreagiranih reaktantov,
- ✓ z učinkovitejšo ločljivostjo v separacijskih sistemih.

Presežno toplotno energijo proizvedeno tekom kemijskega procesa lahko pretvorimo v visoko-tlačno (VT), srednje-tlačno (ST) in nizko-tlačno (NT) vodno paro, ki predstavlja denarni tok na strani prihodkov, kot posledica prodaje energentov. Količina ZPS predstavlja porabo, ki je ni moč zagotoviti znotraj procesa. Cena ZPS je odvisna od vrste medija (NT, ST, VT vodna para, dimni plin, hladilna voda, ekstremno hladivo, vroče olje, zrak itd.). Odhodek predstavlja amortizacijo za nakup procesne opreme nadgrajenega ali razširjenega procesa. Glede na vrsto tehnoloških izboljšav je amortizacijska vrednost nakupa dodatne procesne opreme pogojena z modifikacijami na reaktorskem, separacijskem omrežju, OTP in za tehnološko pripravo surovin. Med nepredvidene druge letne stroške spadajo stroški vezani na sklope tehnoloških modifikacij (stroški izvedbe rekonstrukcijskih del). Vrednost namenske funkcije je zmanjšana za vrednost dajatev in okoljskih taks. Te so vezane na okoljsko sprejemljivost tehnologij in količino ter vrsto izpustov emisij. Med negativne vplive na okolje spadajo onesnaževala in toplogredni plini (Hg, prašni delci, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>,...). Glede na kriterij posameznih alternativ v primerjavi z obstoječim stanjem kemijskega procesa lahko predlagamo najustreznejšo generirano alternativo. Vsako iz med predlaganih lahko kvalitativno ovrednotimo. Vrednotenje zajema prednosti in slabosti iz vidika:

- ✓ povpraševanja po produktu,
- ✓ transporta surovin in produktov,
- ✓ skladiščenja surovin in produktov,
- ✓ infrastrukture,
- ✓ ohranitve obstoječe procesne opreme,
- ✓ dostopnost PS,
- ✓ kvalitete produktov (čistota),
- ✓ fleksibilnosti.

V primeru, da obstoječ kemijski proces ni več zanimiv iz vidika obratovanja, obstaja možnost načrtovanje novega kemijskega procesa. Ta temelji na investiranem kapitalu od prodaje obstoječe procesne opreme ter svežem kapitalu investitorja. Za okvirni izračun preostale vrednosti obstoječe procesne opreme lahko povzamemo podatke iz literature. Vrednost cen procesne opreme z leti upada (Ge, 2010). Vzroki so v večji meri povezani s staranjem procesnih enot in naravo kemijskega procesa. Razmerje investicijske vrednosti po določenem času  $I(t)$ , glede na investirano vrednost  $I_0$ , podaja funkcijska odvisnost 3.2 dejavnikov,  $xp_m$ . Ti so: korozijske spremembe na procesnem materialu, obraba gonilnih delov, nastajanje oblog na grelnih in hladilnih telesih, daljša izpostavljenost visokim obratovalnim temperaturam in tlakom, izpostavljenost jedkim snovem ter druge poškodbe. V splošnem so vsi omenjeni dejavniki časovno pogojeni,  $f(t)$ . Tekom staranja procesne

opreme je izpostavljenost negativnim obratovalnim vplivom večja in tako nižja preostala vrednost. Ta po podatkih razvidnih iz strokovne literature ne predstavlja več kot 40 % nižjo ekonomsko vrednost glede na vrednost ob nakupu.

$$\frac{I(t)}{I_0} = F(xp_1, xp_2, \dots, xp_m) = f(t) \quad (3.2)$$

kjer je:

$I(t)$  preostala vrednost investicije procesne opreme (EUR)

$I_0$  investicijska vrednost nakupa procesne opreme (EUR)

$xp_m$  dejavnik vpliva na preostalo vrednost procesne opreme (-)

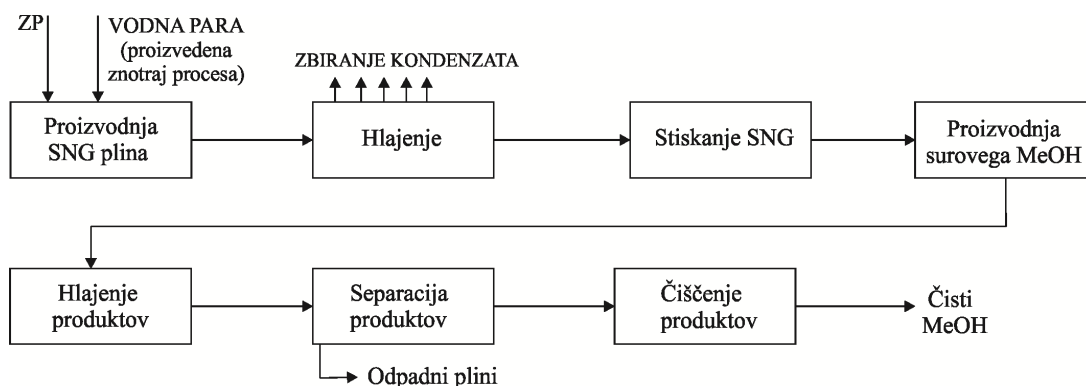
$f(t)$  časovno pogojena funkcija (-).

## 4 APLIKACIJA KONCEPTA REKONSTRUKCIJSKO-SINTEZNEGA NAČRTA NA INDUSTRIJSKEM PRIMERU

Prevzet obstoječ kemijski proces smo opisali, ga analizirali in iz literature povzeli sklope tehnoloških izboljšav. Pri generiranju alternativ smo se opredelili na preproste in kompleksne modifikacije. Obstoječ kemijski proces smo ob njegovih omejitvah razširili za možnost več-produktno proizvodnje. Na podlagi rekonstrukcijskega koncepta smo generirane alternative v obliki procesnih shem zapisali z matematičnim modelom drevesne oziroma mrežne superstrukture.

### 4.1 Opis industrijskega procesa sinteze MeOH z obstoječo tehnologijo

Tehnologija sinteze MeOH zajema faze razžveplanja ZP, parni reforming in sintezo SNG, hlajenje nastale mešanice plinov, stiskanje, sintetiziranje MeOH, hlajenje produktov in čiščenje surovega MeOH. Surovini predstavljata ZP in vodna para, nastala tekom procesa proizvodnje produkta MeOH. Tehnološke faze procesa so predstavljene na sliki 4-1.



Slika 4-1. Tehnološke faze procesa proizvodnje MeOH iz ZP in vodne pare

1. faza procesa sinteze: razžveplanje ali desulfurizacija ZP je katalitično pogojen kemijski proces in poteka na ZnO katalizatorju. Žveplo, ki je najpogosteje vezano v obliki spojine H<sub>2</sub>S, se veže na katalizator in pri tem nastane ZnS. Ta se odstranjuje z dodajanjem Co-Mo in svežega H<sub>2</sub> z reverzibilno reakcijo do nastanka H<sub>2</sub>S. Razžveplanje je nujen proces za obstoj Cu-katalizatorja v nadaljevanju sinteze.
2. faza procesa sinteze: predhodno očiščen ZP teče v reformer. Tu z dodatkom vodne pare poteka parni reforming na NiO katalizatorju. Obogatena mešanica z CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> in CO se tekom prehoda skozi reformer pretvori v CO in H<sub>2</sub> ostaja pa tudi CO<sub>2</sub>. Optimalno utežno razmerje CO in H<sub>2</sub> je doseženo z regulacijo ZP oziroma H<sub>2</sub>. V primeru dodajanja ZP je potrebno za doseganje zelenega množinskega razmerja ključnih reaktantov (H<sub>2</sub>:CO = 2,2:1) dodajati še CO<sub>2</sub>.

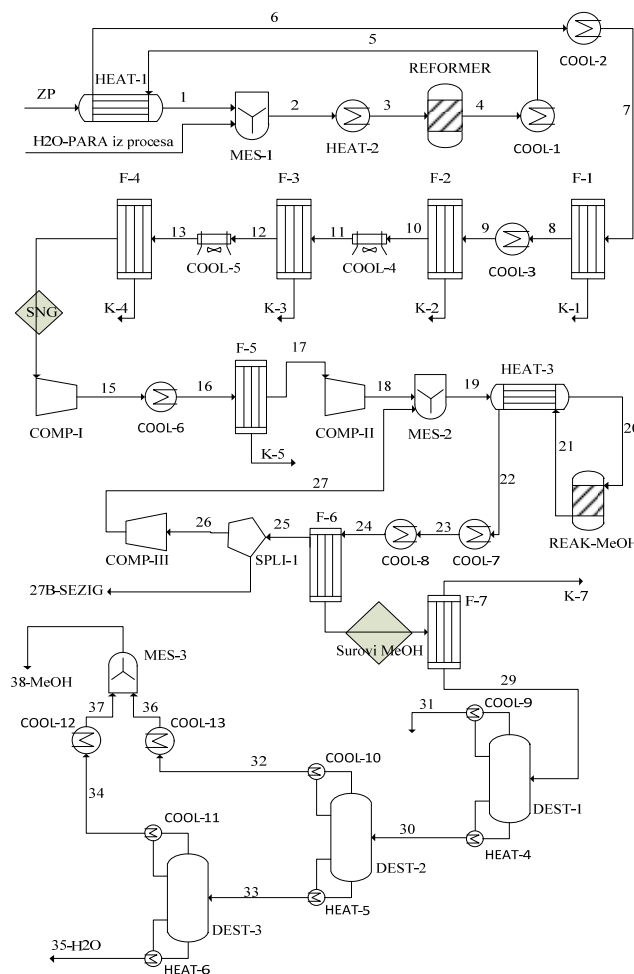
Reakcija nastajanja SNG je endotermni proces. Za doseganje predvidene temperature reakcije je potrebno dovajati toploto z ZPS. Dobava toplote poteka preko cevnega



toplotnega izmenjevalca, neposredno z izgorevanjem odpadnih plinov nastalih med sintezo produkta.

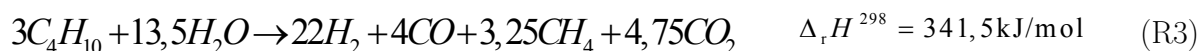
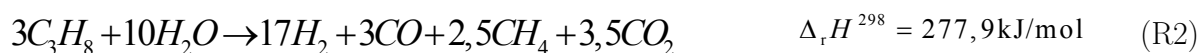
3. faza procesa sinteze: nastali SNG se preko sistema toplotnih izmenjevalcev, hladilnikov in kondenzatorjev ohlaja iz visokih temperatur na 40 °C. Pri tem se kondenzirana voda iz kondenzatorjev zbira za proizvodnjo vodne pare.
4. faza procesa sinteze: pripravljena mešanica plinov se vodi v cevni reaktor pri tlaku 50 bar, kjer poteče reakcija sinteze MeOH iz SNG pri temperaturi okrog 270 °C. Pri reakciji se sprošča velika količina toplote. Ta je uporabna za pripravo ST vodne pare.
5. faza procesa sinteze: je separacija nastalih produktov od nezreagiranih reaktantov in vode. Ker je stopnja pretvorbe iz ZP do nastalega produkta nizka, se nezreagirani plini vračajo z obtokom nazaj v reaktor sinteze MeOH.
6. faza procesa sinteze: nastali surovi MeOH vsebuje H<sub>2</sub>O, druge alkohole in lahko hlapne nečistoče. Za dokončno čiščenje je v rabi niz destilacijskih kolon, kjer poteka destilacijski postopek za doseg optimalne čistote.

Prevzeli smo obstoječ kemijski proces za sintezo MeOH iz ZP. Procesna shema je prikazana na sliki 4-2.



Slika 4-2. Industrijski proces proizvodnje MeOH iz ZP in vodne pare

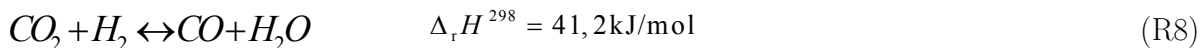
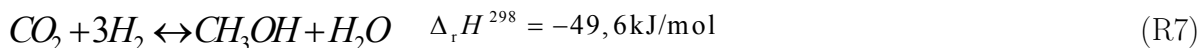
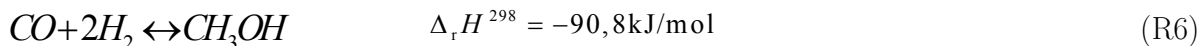
V preučnem primeru predstavlja ZP surovino in vstopa v kemijski proces pri tlaku 24,5 bar in temperaturi 0 °C. Njegova povprečna kapaciteta znaša 10500 kg/h. Po predhodnem razžveplanju na ZnO katalizatorju in odstranitvi žveplovih spojin na hidrogeniziranem katalizatorju Ni-Mo vstopa plin skozi toplotni izmenjevalec (HEAT-1) v mešalnik (MES-1). Para, ki vstopa v MES-1 iz parne turbine je vir H<sub>2</sub>O pri temperaturi 450 °C, tlaku 22,2 bar in kapaciteti 33000 kg/h. Temperatura pare je posledica prehoda kondenzata skozi cevni kanal, kjer izgorevajo odpadni dimni plini. Na podlagi zbranega kondenzata iz obstoječega procesa, ki se po potrebi čisti in kemično obdela, se proizvaja vodna para za namene parne turbine in kot surovina za reakcijo vodnega reforminga. Proces proizvodnje vodne pare v obstoječem procesu v disertaciji ni podrobneje predstavljen. ZP in vodna para nadaljujeta pot na vrh reformerja (REFORMER), kjer se predhodno ogrejeta na 400 °C v HEAT-2. Reformer predstavlja vertikalno postavljene cevi napolnjene s katalizatorjem NiO. Tu potečejo kemijske reakcije (R1 – R5).



Reakcije (parnega reforminga) so endotermne. Potrebna toplota se dovaja z neposrednim izgorevanjem odpadnih plinov iz molekularnih sit in dodajanjem manjšega deleža ZP. Tako reformirana mešanica plinov zapušča reformer pri tlaku 15 bar in temperaturi 825 °C. Reformirani SNG se v seriji toplotnih prenosnikov ohladi na 420 – 450 °C v COOL-1. Proizvedena toplota se v prenosniku porablja za proizvodnjo 37 bar nasičene vodne pare. SNG nadaljuje pot v predgrelnik HEAT-1, kjer odda toploto vstopajočemu ZP in se dodatno ohladi na 350 – 400 °C.

Plin se hladi še v nizu dveh vodnih hladilnikov (COOL-2, COOL-3), pot nadaljuje skozi razpenjalnika (F-1, F-2). Kondenzata se zbirata, toplota odvzeta hladilnikom se uporablja za predgrevanje napajalne vode na 210 °C in segrevanje prisotnega deionata in kondenzata na 85 °C. SNG se hladi v zaporedju dveh zračnih hladilnikov vezanih pred vstopom v razpenjalnika (COOL-4, F-3, COOL-5, F-4). Nazadnje se odstrani še preostali kondenzat v F-5 ob pomoči vodnega hladilnika COOL-6. Tako posušen in ohlajen SNG pri 40 °C in 13,5 bar je pripravljen za stiskanje. V COMP-I se plinska mešanica stisne na 20 bar. V drugi stopnji se tlak dvigne s pomočjo kompresorja COMP-II na 51,5 bar. Dodatno hlajenje mešanice ni potrebno, saj se SNG pri temperaturi 120 °C meša z znatno večjo količino recikliranega nezreagiranelega plina v MES-2. Mešanica nadaljuje pot skozi toplotni prenosnik HEAT-3. Tu se v protitoku z vročim PS iz sinteznega reaktorja REAK-MeOH segreje na 225 °C. Reakcija sinteze MeOH poteka v cevem reaktorju. Cevi so nameščene vzporedno in

napolnjene s katalizatorjem CuO. Reakcije, ki potekajo v reaktorju so predstavljene z R6 – R8.



Ključni reakciji sinteze MeOH sta eksotermni. Sproščena toplota se porablja za proizvodnjo vodne pare. Ta način omogoča večjo kontrolo nad temperaturo reakcije in preprečuje nevarnost poškodb na katalizatorju. Na podlagi regulacije tlaka pare v reaktorju je enostavno uravnati temperaturo na iztoku iz reaktorja. Nastali produkti predgreva vtočno mešanico preko HEAT-3. Tako dobljena temperatura zmesi znaša 83 °C. Nadaljnji kemijski proces poteka z hlajenjem nezreagirane plinske zmesi in MeOH ter vodnih hlapov v vodnih hladilnikih COOL-7 in COOL-8. Kondenzirane pare se ločijo v metanolnem separatorju F-6. Te potujejo preko ekspanzijske posode F-7 na destilacijo. Za preprečitev koncentriranja inertnih snovi del le-te sežigamo v gorilnikih cevnega reformerja. Preostanek recikliramo nazaj preko kompresorja COMP-III v MES-2.

Destilacija in čiščenje surovega MeOH potekata v nizu zaporedja destilacijskih kolon. Surovi MeOH vsebuje vodo, raztopljene pline in manjše količine alkoholov, ki jih ločimo z destilacijo. Mešanico uvajamo v kolono DEST-1. Hladilnik COOL-9 zagotavlja visoki izkoristek in preprečuje metanolne izgube. Vsebino iz dna destilacijske kolone (DEST-1) uvajamo preko grelnika HEAT-4 na drugo destilacijsko kolono (DEST-2). Produkt čisti MeOH iz vrha destilacijske kolone se kondenzira in hladi v COOL-10 do 35 °C. Preostanek iz dna DEST-2 gre na destilacijo DEST-3. Tu se ločuje preostali MeOH v destilatu in prisotni višji alkoholi ter voda v destilacijskem ostanku. Destilata iz druge in tretje kolone se zbirata ohlajena z vodnima hladilnikoma COOL-12 in COOL-13 v rezervoarju. Preostanek iz dna DEST-3 je odpadna voda.

## 4.2 Analiza industrijskega procesa

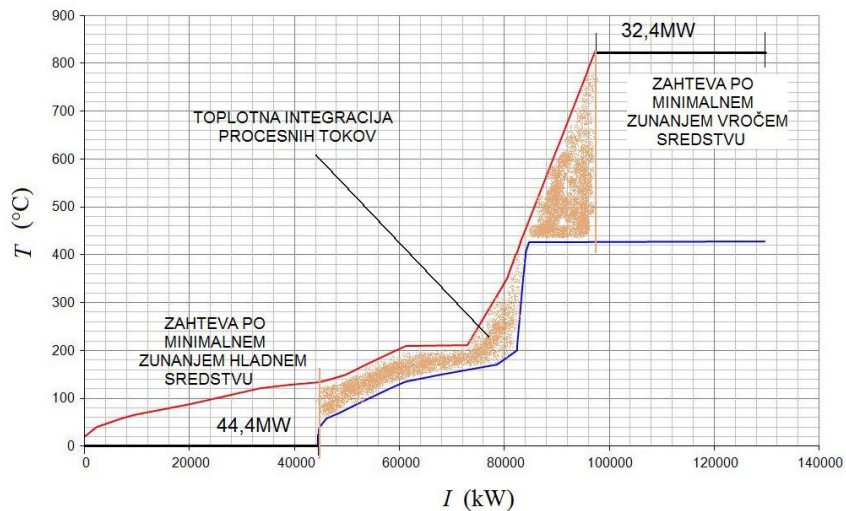
V industrijskem procesu se proizvaja ST vodna para pri tlaku 40 bar in temperaturi 450 °C in NT vodna para pri tlaku 5 bar in 280 °C uporabna za gretje procesnih tokov v obratu. Hladilna voda pri temperaturi okrog 20 °C je osrednji vir za hlajenje procesnih tokov. Zmogljivost pretoka znaša 3500 m<sup>3</sup>/h. Obstoječ kemijski proces zagotavlja komprimiran zrak na podlagi batnega in vijačnega kompresorja. Njuna kapaciteta znaša 1800 Nm<sup>3</sup>/h pri tlaku med 7,5 in 8,5 bar.

Za industrijski proces smo identificirali tople in hladne procesne tokove in jih zbrali v tabeli 4-1.

Tabela 4-1. Tabela identificiranih procesnih tokov obstoječega kemijskega procesa

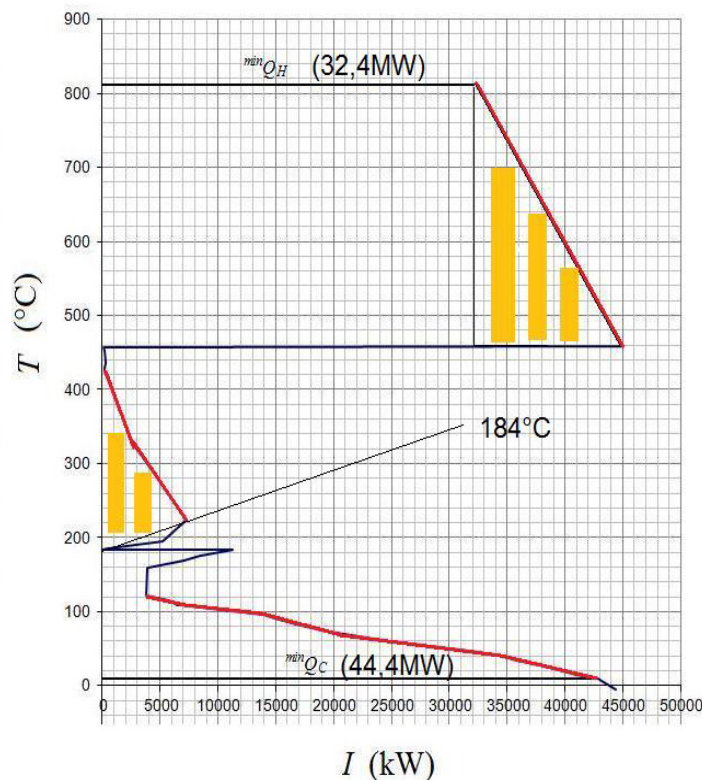
Ime procesnega toka	Specifikacija procesnega toka	Lokacija proc. toka	Dobavna temperatura $\mathcal{Q}_D / (^\circ\text{C})$	Ciljna temperatura $\mathcal{Q}_C / (^\circ\text{C})$	Uščipna temperatura $\mathcal{Q}_U / (^\circ\text{C})$	Toplotna kapaciteta $I / (\text{kW})$
H1	Hladni	ZP_1	0	400	25	3324
H2	Hladni	2_3	405	427	25	665
H3	Hladni	3_4	427	428	30	44912
H4	Hladni	19_20	57	200	25	16731
H5	Hladni	29_30	40	134	35	6341
H6	Hladni	30_33	134	150	25	4955
H7	Hladni	33_35	150	170	25	8289
T1	Topli	4_5	825	450	15	13309
T2	Topli	5_6	450	351	25	3324
T3	Topli	6_7	351	135	25	11751
T4	Topli	8_9	135	128	13	1961
T5	Topli	10_11	128	65	20	7460
T6	Topli	12_13	65	40	25	991
T7	Topli	15_16	139	35	25	2350
T9	Topli	20_21	211	210	27	11611
T10	Topli	21_22	210	87	25	16731
T11	Topli	22_23	87	65	25	5523
T12	Topli	23_24	65	40	30	4825
T13	Topli	29_31	40	20	25	2146
T14	Topli	30_32	134	121	25	5153
T15	Topli	32_36	121	35	30	629
T16	Topli	33_34	150	69	35	9006
T17	Topli	34_37	69	34	25	421

Z identifikacijo procesnih tokov smo na podlagi razvitih uščipnih orodij (ICHEME, 2012) ustvarili problemsko tabelo (Priloga 1) in konstruirali diagram s SK. Iz diagrama na sliki 4-3 lahko določimo minimalno porabo vročega in hladnega PS. Prekrivanje obeh SK ponazarja možno izmenjavo toplotne energije znotraj procesa med procesnimi tokovi. Iz področja, kjer se krivulji ne prekrivata, je razvidna poraba po teoretični minimalni porabi hladiva na levi in grela na desni strani diagrama.



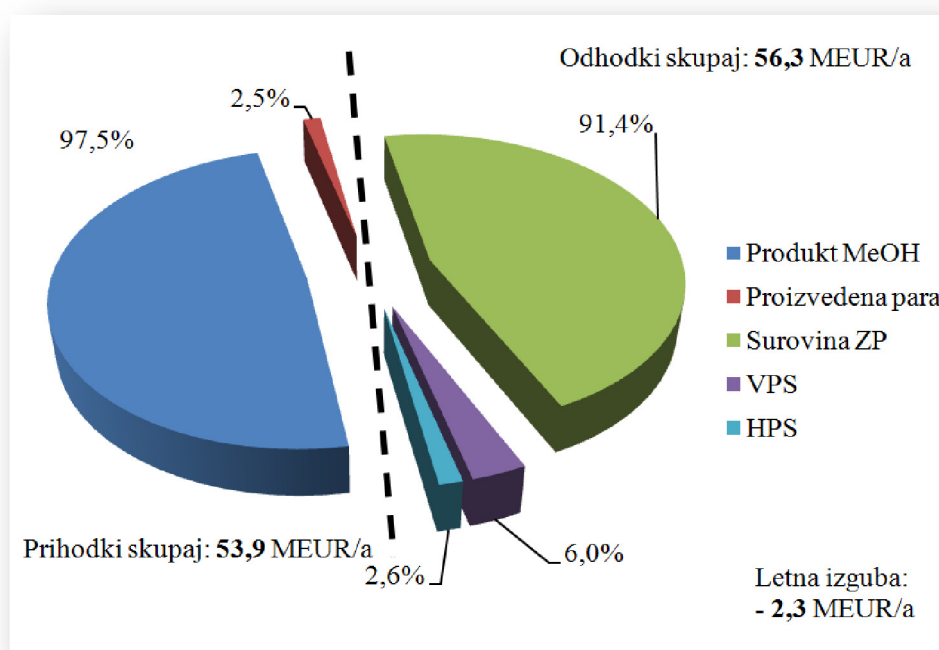
Slika 4-3. Topla in hladna SK procesnih tokov obstoječega MeOH procesa na podlagi prevzetih računalniških orodij (IChemE, 2012)

Na podlagi SK lahko konstruiramo VSK. S pomočjo te se identificira minimalna količina in vrsta zunanje PS. Za obstoječ primer je iz diagrama na sliki 4-4 razvidno, da je možna proizvodnja ST vodne pare, ki je posledica presežka toplote znotraj procesa. Obstoječ proces že izkorišča toploto za proizvodnjo omenjenega energenta. Ta je gonilna sila parne turbine pri proizvodnji električne energije za lastne potrebe kemijskega procesa. Večji del energije ST pare se pretvori v električno energijo, preostanek pa predstavlja ST in NT vodna para uporabna za gretje.



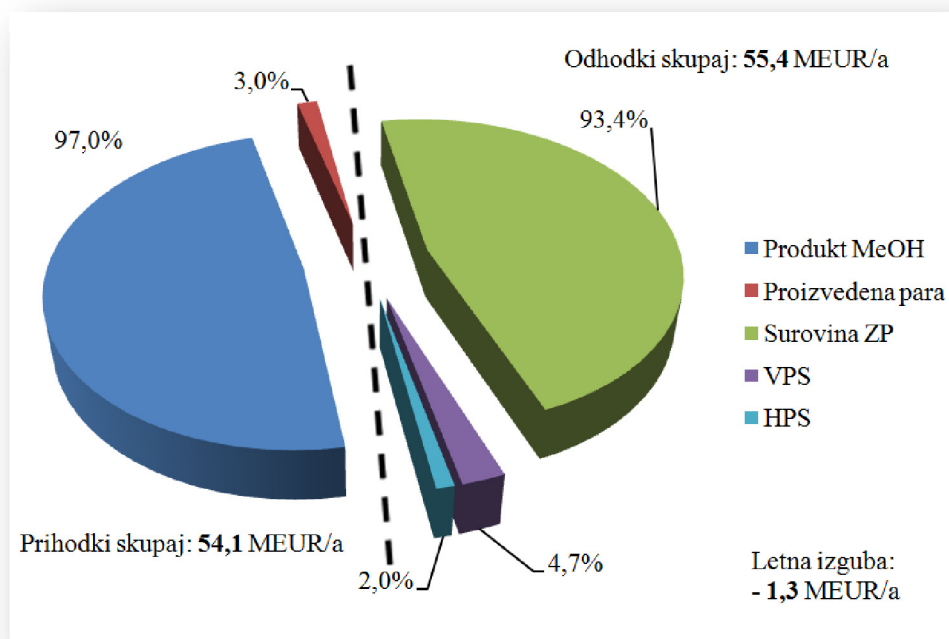
Slika 4-4. Velika sestavljena krivulja MeOH procesa na podlagi prevzetih orodij (IChemE, 2012)

Za industrijski proces proizvodnje MeOH znaša realna poraba vročega PS (VPS) 42,0 MW, poraba hladnega PS (HPS) pa slabih 60,0 MW. Za preučen primer smo naredili osnovno stroškovno analizo prihodkov in odhodkov in jo prikazali na sliki 4-5. Diagram predstavlja letni prihodek z 53,9 MEUR/a od tega predstavlja 97,5 % prihodka prodaja produkta (MeOH) in 2,5 % prodaja presežne toplotne energije iz MeOH reaktorja v obliki ST vodne pare. Skupni ocenjeni odhodki predstavljajo 56,3 MEUR/a. Od tega 91,4 % za nakup surovine, 6 % odhodkov predstavlja nakup VPS in 2,6 % nakup HPS. Letni dobiček je v tem primeru negativen in predstavlja letno izgubo -2,3 MEUR/a.



Slika 4-5. Odstotna porazdelitev denarnih tokov MeOH procesa pri dejanski porabi PS

Za preučen primer smo na podlagi energijske analize procesnih tokov z uščipno metodo izračunali minimalno porabo PS. Poraba VPS se je zmanjšala iz 42,0 MW na 32,4 MW, poraba HPS pa iz 60,0 MW na 44,4 MW. Za primer smo naredili stroškovno analizo prihodkov in odhodkov na podlagi minimalne porabe PS in jo prikazali na sliki 4-6. Diagram predstavlja letni prihodek z 54,1 MEUR/a od tega predstavlja 97,0 % prihodka prodaja produkta (MeOH) in 3 % prodaja presežne toplotne energije iz MeOH reaktorja v obliki vodne pare. Skupni ocenjeni odhodki predstavljajo 55,4 MEUR/a. Od tega 93,4 % za nakup surovine, 4,7 % odhodkov predstavlja nakup VPS in 2,0 % nakup HPS. Letni dobiček je tudi v TI procesu negativen in predstavlja letno izgubo v višini -1,3 MEUR/a.



Slika 4-6. Odstotna porazdelitev denarnih tokov MeOH procesa pri minimalni porabi PS

Pri stroškovni analizi smo se omejili na kemijski proces, ki ne obratuje. Pri določitvi vrednosti namenske funkcije smo zajeli prihodke na strani odprodaje produktov in odhodke zaradi nakupa surovin ter ZPS. Za okvirno oceno rentabilnosti obstoječega procesa smo prevzeli podatke za možne proizvodnje kapacitete. V primeru obratovanja bi proizvodnji proces obsegal 15800 kg/h proizvedenega MeOH, 10500kg/h surovine ZP, 33000 kg/h vodne pare in 42,0 MW grela ter 60,0 MW hladiva. Vrednost letnega dobička bi za ta primer znašala -2,3 MEUR/a. V idealnem primeru načrtovanja TI za dosego minimalne porabe ZPS bi vrednost letnega dobička pri enakem obsegu proizvodnje kapacitet znašala -1,3 MEUR/a. Ta vrednost ni zagotovljena iz praktičnega vidika, niti ne upošteva amortizacije OTP za TI in dosego minimalne porabe PS. Vrednosti tako ni mogoče drastično izboljšati na področju optimiranja PS.

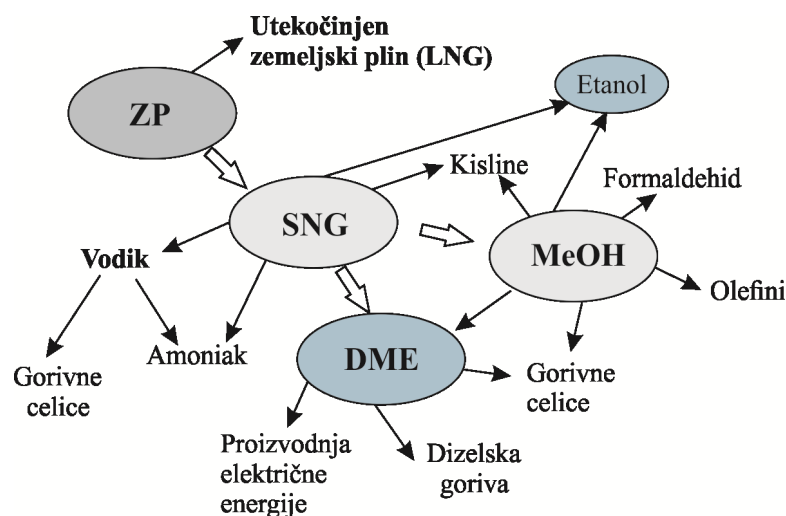
Ker vrednosti ZPS na strani odhodkov v namenski funkciji predstavljajo manjši delež (od 2 – 6 %), je iskanje izboljšav na strani minimiranja porabe ZPS in rekonstruiranje v tej smeri nesmiselno. Predlagamo kompleksnejše iskanje rešitev na strani vključevanja novih surovin, proizvodnje novih produktov in z njimi povezanih tehnologij.

### 4.3 Generiranje procesnih alternativ za industrijski primer

Obstoječ kemijski proces sinteze MeOH je več-vtočno/eno-produktni, nerentabilen in ne obratuje. Za obstoj in prilagajanje tržišču na podlagi rekonstrukcijskega načrtovanja smo s pomočjo literature iskali možnosti za bolj fleksibilno obratovanje glede na naravo procesa.

Na sliki 4-7 smo zbrali iz literature najpogosteje obravnavane, okoljsko primerne in energetske učinkovite produkte/polprodukte/energente (WASTETOENERGY, 2015). Ti

so alternativa za proizvodnjo v obravnavanem primeru nerentabilnega kemijskega procesa. Poleg MeOH smo se osredotočili še na SNG, DME, in EtOH.



Slika 4-7. Splošni pregled transformacij ZP v predvidene produkte oz. energente

**Metanol.** S kemijsko formulo  $\text{CH}_3\text{OH}$  je MeOH najenostavnejši alkohol. Pri standardnih pogojih je lahko hlapna, brezbarvna in vnetljiva kapljevina s podobno aromo kot etanol. Njegovo vrelišče je  $64,7\text{ }^\circ\text{C}$ . Komponenta se meša z vodo in večino organskih topil. Toplotna kapaciteta pri konstantnem tlaku znaša  $81,1\text{ J}/(\text{mol K})$ . Kurilna vrednost pri izgorovanju 1 mol substance sprosti pri standardnih pogojih približno  $0,66\text{ MJ}$  energije.

**Etanol.** Je alkohol s kemijsko formulo  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Pri sobni temperaturi je EtOH brezbarvna kapljevina uporabna snov kot topilo ali energent. Pogosti postopek pridobivanja iz naftnih derivatov je proces oksidacije etilena. Njegova temperatura vrelišča je okoli  $78,5\text{ }^\circ\text{C}$ . Problem zagotavljanja čistote EtOH je povezan s tvorjenjem azeotropne zmesi. Tako dobljeni produkt z destilacijo ni čistejši od  $95,7\%$ . Toplotna kapaciteta pri konstantnem tlaku znaša  $112,4\text{ J}/(\text{mol K})$ . Kurilna vrednost pri izgorovanju 1 mol substance sprosti pri standardnih pogojih približno  $1,37\text{ MJ}$  energije.

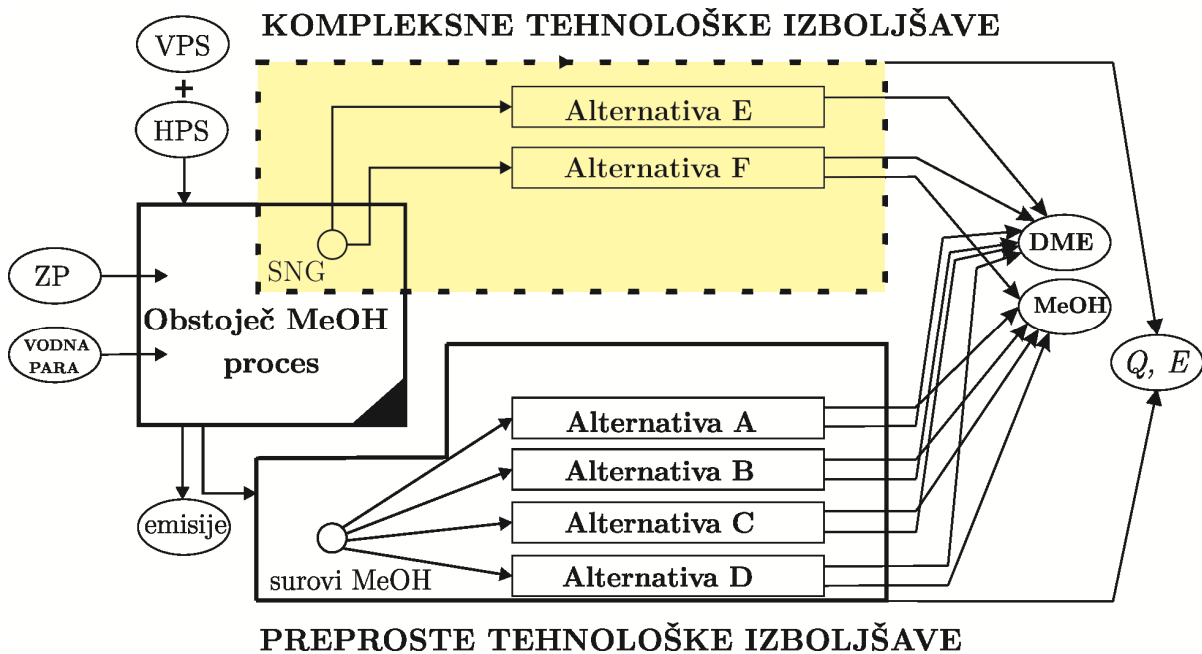
**Dimetil eter.** DME je organska spojina z molekulsko formulo  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ . Najpreprostejši eter je brezbarvni plin pri standardnih pogojih. Je odlična organska spojina in velja za enega izmed odličnih topil. Njegove primerne fizikalne in kemijske lastnosti ga uvrščajo kot nadomesten energent oz. gorivo propanu in utekočinjenemu naftnemu plinu. Njegovo vrelišče je pri  $-24\text{ }^\circ\text{C}$ . Toplotna kapaciteta pri standardnih pogojih znaša  $65,6\text{ J}/(\text{mol K})$ , kurilna vrednost pa  $1,46\text{ MJ}$  na mol substance. Slabost omenjenega produkta/energenta je nizka temperatura samovžiga, zelo lahka vnetljivost in plinasto stanje pri standardnih pogojih, kar otežuje transport in povečuje z njim nastale stroške.

**Sintetični plin.** SNG plin je energent in se proizvaja iz obnovljivih in fosilnih vrst surovin. Predstavlja mešanico  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  in  $\text{CH}_4$  ter drugih plinov. Njegova kurilna vrednost znaša okoli  $7,8\text{ MJ}/\text{Nm}^3$ . Je pri standardnih pogojih v plinasti obliki.



### 4.3.1 Preproste in kompleksne procesne alternative

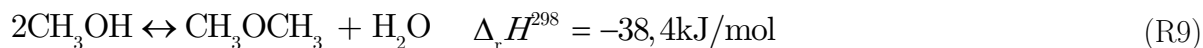
Med strateškimi možnostmi smo se osredotočili na iskanje takšnih, ki omogočajo prehod iz več-vtočno/eno-produktno v več-vtočno/več-produktno proizvodnjo. V obstoječem procesu proizvodnje MeOH narava obrata omogoča več-produktno proizvodnjo. Poleg že proizvedenega MeOH še DME. Znale tehnologije razbrane iz literature so razvrščene na preproste in kompleksne tehnološke izboljšave v obliki alternativ s procesnimi shemami, ki so bile optimirane vsaka posebej v obliki drevesne superstrukture in so predstavljene na sliki 4-8.



Slika 4-8. Preproste in kompleksne tehnološke izboljšave za rekonstrukcijo obstoječega industrijskega procesa sinteze MeOH

Na podlagi vključevanja alternativ zaporedja in topologije destilacijskih kolon, obtakanja nezreagiranih reaktantov nazaj v reaktor, obratovanja novega reaktorja pri različnih tlakih in temperaturah smo iz literature prevzeli procesne sheme. Za posredno sintezo DME iz MeOH smo predvideli 4 različne alternative neposredne sinteze novega produkta. Opisali smo jih na procesnih shemah od A – D. Preprosta tehnološka izboljšava v smeri ponovnega načrtovanja je dekompozicija destilacijskega sistema MeOH procesa in razširitev procesa v smeri proizvodnje novega produkta. Surovine predstavljata ZP in vodna para, nastala tekom procesa proizvodnje produkta DME in polprodukt/produkt MeOH.

Pri posredni poti sinteze se DME sintetizira iz ZP v 3 stopnjah. V prvi stopnji nastaja v obstoječem reformerju SNG plin. V drugi stopnji v obstoječem reaktorju nastaja surovi MeOH, v tretji stopnji poteka katalitično pogojena reakcija dehidracije MeOH v DME in je predstavljena z reakcijo R9. Reakcija poteka v novo načrtovanem reaktorju, ki predstavlja osrednji del razširjenega procesa.

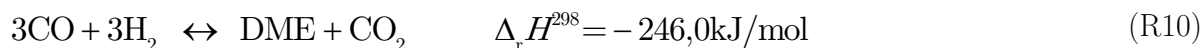


Osnovne tehnološke operacije sinteze DME so predgrevanje surovega MeOH, reakcija dehidracije, separacija in čiščenje nastalih produktov ter vračanje ne-zreagiranih reaktantov z obtokom nazaj v reaktor. Dehidracija surovega MeOH do novega produkta poteka v osnovi na katalizirani površini amorfnega katalizatorja Al z 10,2 % Si v obliki  $\text{Al}_2\text{SiO}_2$  in je eksotermna. V praksi potrjena presnova glede na množinski pretok reaktanta MeOH znaša okoli 80,0 % (Nasehi, 2006). Deaktiviranje katalizatorja poteka pri temperaturah višjih od 410 °C. Tako je iz vidika stabilnosti in zagotavljanja učinkovitosti katalizatorja pomembna regulacija temperature reaktorskega sistema.

Kompleksne tehnološke izboljšave so v praksi učinkovitejši od preprostih, saj vključevanje naprednejše tehnologije v obstoječ kemijski proces zagotavlja večjo presnovo reaktantov, čistoto produktov in večjo sproščeno energijo tekom kemijskih reakcij. Dolgoročno gledano so te vrste izboljšav učinkovitejše, kljub visokim investicijam za nakup procesne opreme. Kompleksne tehnološka izboljšava je primer neposredne sinteze produkta iz surovine.

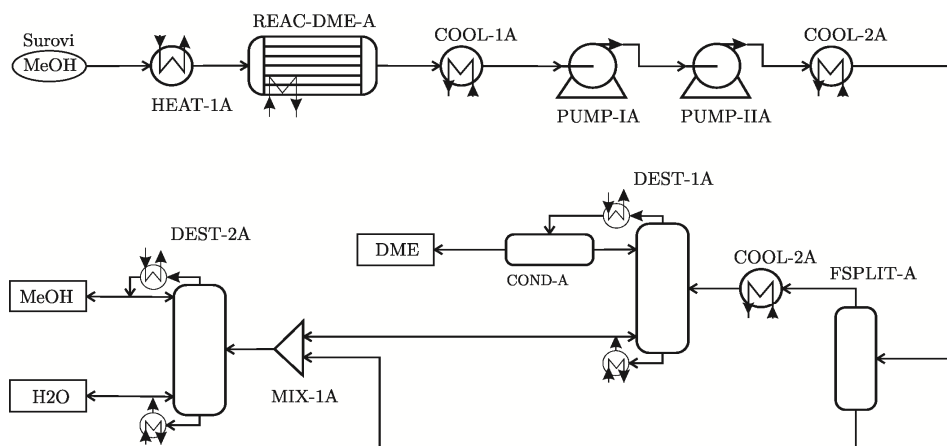
Za kompleksne tehnološke izboljšave je bila predvidena modifikacija na obstoječem MeOH reformerju, za obe procesni alternativni (E, F). Predvideni so bili dodatni amortizacijski stroški in obratovanje reformerja pri višji temperaturi. Surovini predstavljata ZP in vodna para, nastala tekom procesa proizvodnje produktov DME in MeOH.

Pri neposredni sintezi nastaja DME s katalizirano reakcijo dehidracije neposredno iz SNG plina. Katalizator v enem reaktorju omogoča z 2-aktivnima mestoma hkratno formacijo ter dehidracijo SNG plina preko MeOH do nastalega produkta (Ju, 2009). Tvorbo produkta iz SNG predstavljajo reakcije (R6, R8 – R10).



#### 4.3.1.1 Alternativa A

Nizko-tlačni sintezni postopek procesa proizvodnje DME iz surovega MeOH je predstavljen na alternativni procesni shemi A na sliki 4-9.

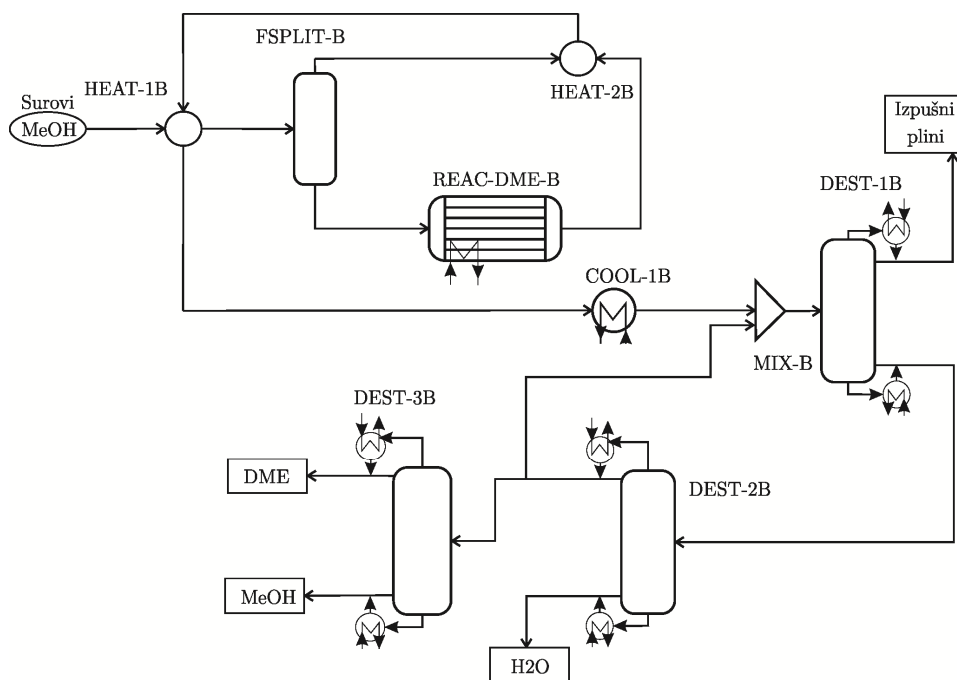


Slika 4-9. Nizko-tlačni sintezni postopek proizvodnje DME iz surovega MeOH

Procesna shema je bila podrobneje preučena s strani avtorjev (Turton, 2009). Vtok surovega MeOH vteka v proces pri temperaturi 40 °C. Plak znaša 1,2 bar. Mešanica se predgreva na 125 °C v HEAT-1A. Sledi reaktor REAC-DME-A za dehidracijo MeOH do DME. Reakcija poteka pri 250 °C. Tri-komponentna mešanica nadaljuje pot skozi hladilnik COOL-1A, kjer se ohladi na 120 °C ter stisne z 2-stopenjskim kompresorjem PUMP-IA, PUMP-IIA na 15,0 bar. Vroči plini se ohladijo in parcialno kondenzirajo pri 80 °C v FSPLIT-A. Naslednji korak je ločitev parne in tekoče faze, ki poteka v DEST-1A. Plinska faza je obogatena z DME, tekoča faza pa mešanica ne-zreagirane MeOH in H<sub>2</sub>O. Tekoči produkti iz dna destilacijske kolone se zbirajo skupaj s tekočim preostankom iz razpenjalnika in uvajajo na kolono DEST-2A. Tu poteka ločitev MeOH in H<sub>2</sub>O.

#### 4.3.1.2 Alternativa B

Visoko-tlačni sintezni postopek procesa proizvodnje DME iz surovega MeOH je predstavljen na alternativni procesni shemi B na sliki 4-10.



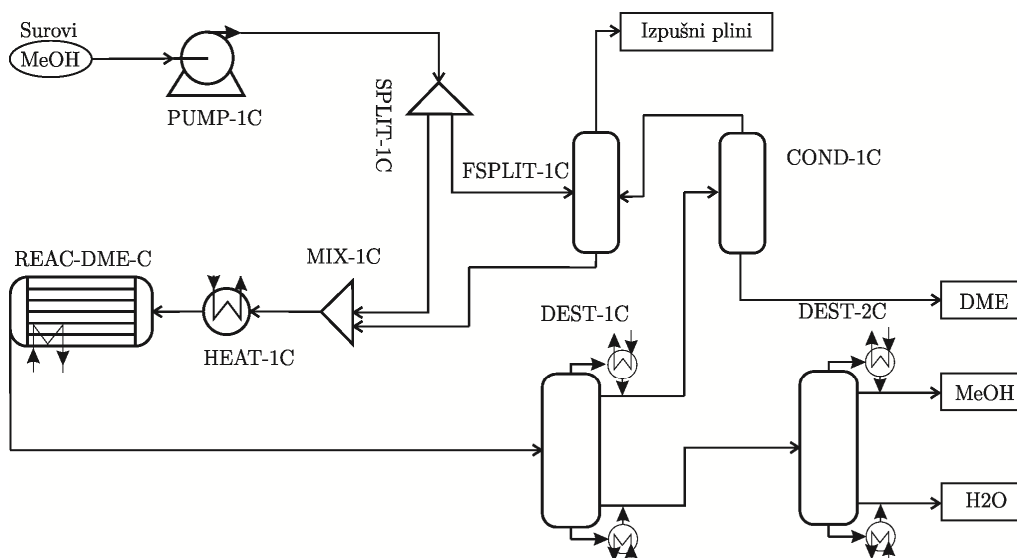
Slika 4-10. Visoko-tlačni sintezni postopek proizvodnje DME iz surovega MeOH

Predhodno sintetiziran surovi MeOH vstopa v toplotni izmenjevalec HEAT-1B pri tlaku 60,0 bar. Procesu predgrevanja sledi dehidracijski reaktor REAC-DME-B v kombinaciji z grelnikom HEAT-2B. Med procesom sinteze produkta se zagotavlja konstantna obratovalna temperatura reakcije in vračanje toplote s predgrevanjem vtoka surovega MeOH. Temperatura na prehodu v reaktor znaša okoli 220 °C, reakcija poteka pri 250 °C. Na iztoku iz reaktorja ostajajo še ne-zreagirani CO, MeOH, CO<sub>2</sub> ter H<sub>2</sub>O. Nastali produkt in druge prisotne snovi se ohlajajo v hladilniku COOL-1B in potujejo na čiščenje. Separacija poteka v nizu 3 destilacijskih kolon DEST-1B, DEST-2B in DEST-3B. V 1. separacijski koloni

(DEST-1B) poteka absorpcija DME v vodo ter izločanje ostalih prisotnih plinov iz procesa. DME in preostali MeOH se lahko enostavno ločujeta od prisotne H<sub>2</sub>O v destilacijski koloni DEST-2B. V tretji koloni DEST-3B se ločuje DME od prisotnega MeOH, separacija pa zagotavlja ločitev produktov do ustrezne čistote.

#### 4.3.1.3 Alternativa C

Sintezni postopek procesa proizvodnje DME iz surovega MeOH na predpostavljenem katalizatorju H-ZSM-5<sup>1</sup> je predstavljen z alternativo na procesni shemi C, kot prikazuje slika 4-11.



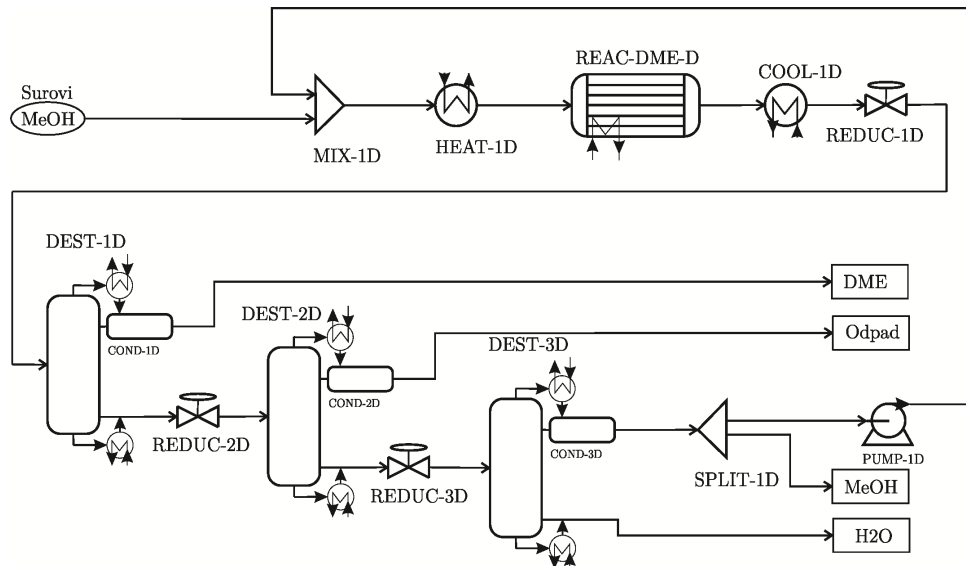
Slika 4-11. Proizvodnji proces sinteze DME iz surovega MeOH na katalizatorju H-ZSM-5

Procesna shema je bila podrobneje preučena s strani avtorjev (Yomamoto, 1995). Predhodno sintetiziran surovi MeOH vstopa preko črpalke PUMP-1C pri tlaku 15 bar v toplotni izmenjevalec HEAT-1C. Procesu predgrevanja sledi dehidracijski reaktor REAC-DME-C z nasutjem katalizatorja H-ZSM-5. Temperatura reakcije znaša 270 °C. Nastali produkt in nezreagirane snovi se uvajajo na separacijsko kolono DEST-1C. Iz vrha te kolone se uvajajo hlapne komponente v kondenzator COND-1C, kjer nastaja komponenta DME, pri visokem tlaku in nizki temperaturi. Iz vrha kolone se reciklirajo nezreagirani plini. V 2. destilacijski koloni DEST-2C poteka separacija MeOH in prisotne vode.

<sup>1</sup> Aluminijski-Silikatni zeolit ( $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ )

#### 4.3.1.4 Alternativa D

Visoko-temperaturni sintezni postopek procesa proizvodnje DME iz surovega MeOH je predstavljen z alternativno na procesni shemi D, kot prikazuje slika 4-12.

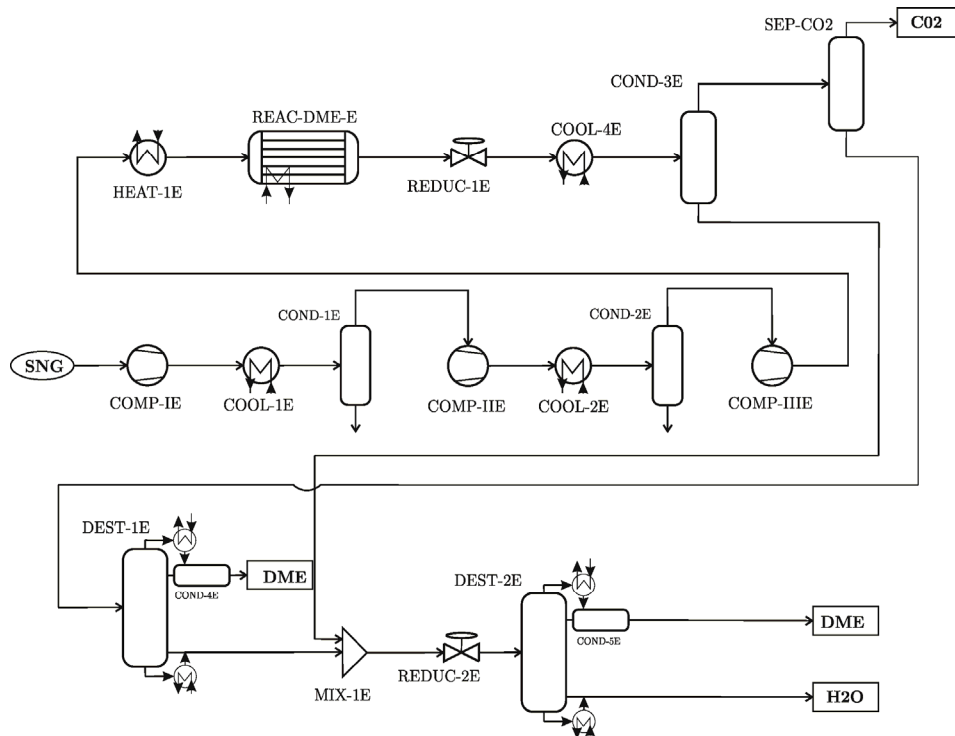


Slika 4-12. Visoko-temperaturni proizvodni proces sinteze DME iz surovega MeOH

Procesna shema je bila podrobneje preučena s strani avtorjev (Aktas, 2012). Predhodno sintetiziran surovi MeOH vstopa v toplotni izmenjevalec HEAT-1D pri tlaku 16,0 bar in je predgret na 250 °C. Eksotermna reakcija dehidracije in nastajanja DME poteka na katalizatorju  $\text{Al}_2\text{SiO}_2$  pri 365 °C v REAC-DME-D. Produkti iz reaktorja so hlajeni v toplotnem izmenjevalcu COOL-1D, tlak pa znižan na 10,0 bar v REDUC-1D. Separacija DME poteka v prvi destilacijski koloni DEST-1D. Destilacijski preostanek iz dna destilacijske kolone se uvaja na drugo separacijsko kolono DEST-2D. V njej se ločujejo prisotni plini na vrhu kolone ter mešanica prisotnega MeOH in  $\text{H}_2\text{O}$  na dnu destilacijske kolone. Oba nadaljujeta pot v 3. kolono DEST-3D. V njej se ločujeta MeOH na vrhu ter  $\text{H}_2\text{O}$  na dnu kolone. Nastali MeOH je možno vračati z obtokom nazaj v modificiran razširjen proces ali pa ga uvajati na dodatno destilacijsko kolono za zagotavljanje visoke čistote.

#### 4.3.1.5 Alternativa E

Nizko-temperaturni sintezni postopek procesa proizvodnje DME neposredno iz SNG je predstavljen na alternativni procesni shemi E na sliki 4-13.

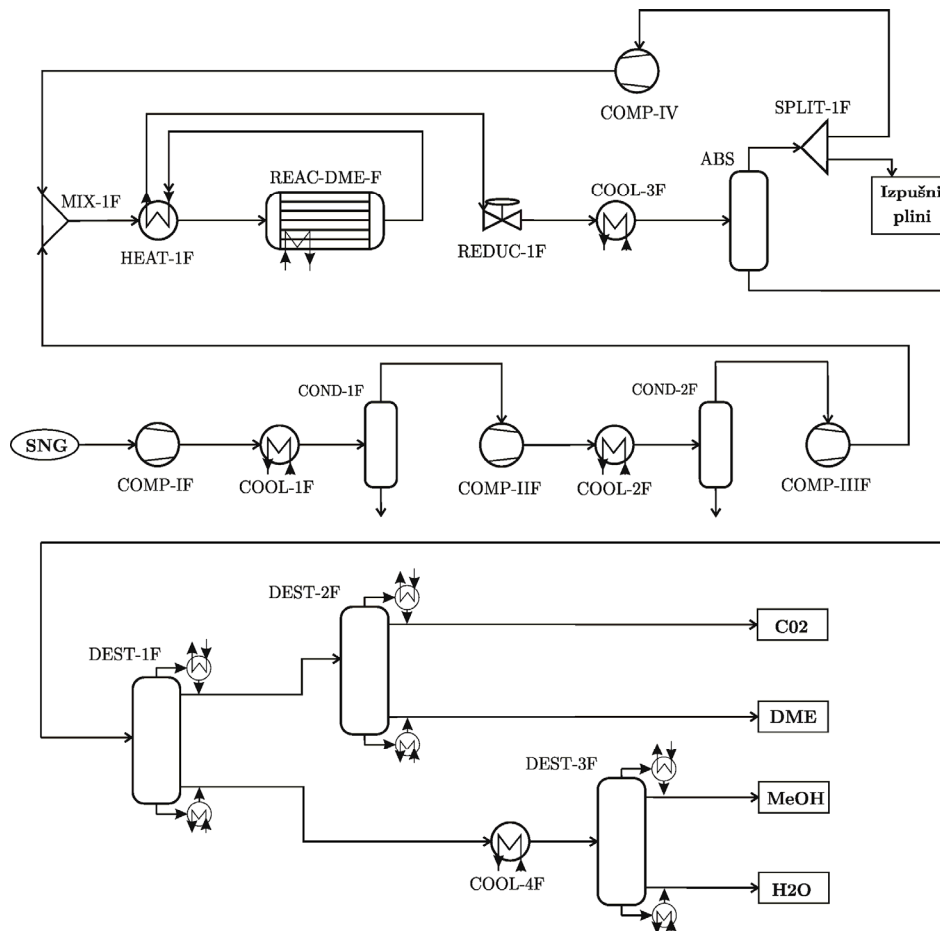


Slika 4-13. Nizko-temperaturni proizvodnji proces sinteze DME neposredno iz SNG

Procesna shema je bila podrobneje preučena s strani avtorjev (Clausen, 2011). Predhodno formiran SNG se med 3-stopenjskih stiskanjem v kompresorjih COMP-1E, COMP-2E in COMP-3E na 68,0 bar, hladi na 120 °C. Hlajenje mešanice je potrebno zaradi odvajanja prisotne H<sub>2</sub>O. Vtok v reaktor REAC-DME-E se predgreva na 190 °C. Ravnotežna kemijska reakcija formiranja DME poteka pri temperaturi 210 °C v 3 stopnjah. Proizvodni produkti iz reaktorja so ohlajeni v hladilniku COOL-4E na 65 °C. Separacija plinskih produktov se izvaja v absorpcijski koloni SEP-CO<sub>2</sub> pri -45 °C, kjer poteka odstranjevanje nastalega CO<sub>2</sub>. Mešanica nadaljuje pot skozi reducirni ventil REDUC-2E. Nadaljnja ločitev tekoče mešanice poteka v nizu 2 destilacijskih kolon DEST-1E in DEST-2E. V prvi koloni nastaja DME, preostanek DME in H<sub>2</sub>O pa se ločuje v drugi destilacijski koloni, kjer na vrhu iz kolone izhaja čisti DME, na dnu pa H<sub>2</sub>O.

#### 4.3.1.6 Alternativa F

Visoko-temperaturni sintezni postopek procesa proizvodnje DME neposredno iz SNG je predstavljen na alternativni procesni shemi F na sliki 4-14.



Slika 4-14. Visoko-temperaturni proizvodnji proces sinteze DME neposredno iz sintetičnega plina

Procesna shema je bila podrobneje preučena s strani avtorjev (Zheng, 2007). Predhodno formiran SNG iz reformerja se stisne do 50 bar v 3-stopenjskem kompresorju. SNG se meša z reciklirano mešanico plinov in vstopa skozi pred-grelnik v reaktor REAC-DME-F. Temperatura se dvigne iz 100 °C na 220 °C. Ravnotežna kemijska reakcija formiranja DME poteka pri tlaku 50 bar in temperaturi 280 °C. Produktom iz reaktorja se zniža tlak (REDUC-1F), mešanica se ohladi. Sledi absorpcija nezreagiranih plinov v ABS. Produkti in primesi nadaljujejo pot v destilacijsko kolono DEST-1F, kjer se ločujeta hlapne snovi od tekočih komponent. DME in nastali CO<sub>2</sub> v parni fazi se ločujeta v DEST-2F. V tretji destilacijski koloni (DEST-3F) se ločuje prisoten MeOH in H<sub>2</sub>O.

#### 4.3.1.7 Kratek pregled predlaganih procesnih alternativ

V tabeli 4-2 je predstavljen kratek pregled predlaganih procesnih alternativ in ključnih razlik med njimi. Pri tem smo se opredelili na vrsto tehnološke izboljšave, način sinteze novega produkta, tip procesne proizvodnje, vrsto nastalih produktov in zahtevanih PS.

Tabela 4-2. Pregledna tabela ključnih razlik predlaganih alternativ

	Alternativa A	Alternativa B	Alternativa C	Alternativa D	Alternativa E	Alternativa F
<b>Vrsta tehnološke izboljšave</b>	preprosta	preprosta	preprosta	preprosta	kompleksna	kompleksna
<b>Način sinteze novega produkta</b>	posredna	posredna	posredna	posredna	neposredna	neposredna
<b>Tip procesne proizvodnje</b>	nizko-tlačni	visoko-tlačni	na katalizatorju H-ZSM-5	visoko- temperturni	nizko- temperturni	visoko- temperturni
<b>Nastali produkti</b>	MeOH, DME	MeOH, DME	MeOH, DME	MeOH, DME	DME	MeOH, DME
<b>vrsta PS</b>	HV, ST para	HV, ST para	HV, ST para	HV, ST para	ekstremno hladivo, ST para	HV, ST para



### 4.3.2 Surovinske, produktne in tehnološke izboljšave

V tem poglavju smo se osredotočili na generiranje alternativ, ki zajemajo večjo pestrost iz vidika surovinskih, produktnih in tehnoloških izboljšav. Pri rekonstruiranju kemijskega procesa na strani surovin smo predlagali alternativo, ki trenutno fosilno surovino (ZP) v celoti zamenja z obnovljivo (BP), ki je cenejša. Ponovno načrtovanje obstoječega procesa na področju produktnih modifikacij zajema alternative za kontinuirno proizvodnjo novih produktov z višjo prodajno ceno. Za zagotavljanje večje fleksibilnosti in obratovanja obstoječega procesa smo izpostavili alternative z možnostjo več-produktne proizvodnje. Tehnološke izboljšave so neposredno povezane s surovinskimi in produktnimi modifikacijami. Iz sklopa tehnoloških izboljšav smo predlagali alternative v obliki procesnih shem v smeri posredne in neposredne reakcijske poti sinteze. Surovine predstavljata ZP in vodna para, nastala tekom procesa proizvodnje produktov DME, EtOH, polprodukta/produkta MeOH in polprodukta/produkta SNG.





Predstavljena mrežna superstruktura, uporabljena za matematični model, na sliki 4-15 predstavlja vse generirane alternative v obliki procesnih shem, ki so opisane v točkah 4.3.2.1 – 4.3.2.7.

Vključena procesna shema alternative 1 je ponazorjena z oranžno barvo. Alternativa 2 je ponazorjena z rumeno barvo. Alternativa 3 je ponazorjena s temno zeleno barvo. Alternativa 4 je ponazorjena z modro barvo. Alternativa 5 je ponazorjena z vijolično barvo. Alternativa 6 je ponazorjena s svetlo zeleno barvo. Alternativa 7 je ponazorjena z rdečo barvo.

Iz superstrukture so razvidne vstopne surovine, izstopni produkti, osnovne procesne enote za zagotavljanje tehnoloških operacij in procesne tokovnice, ki povezujejo posamezne procesne enote.

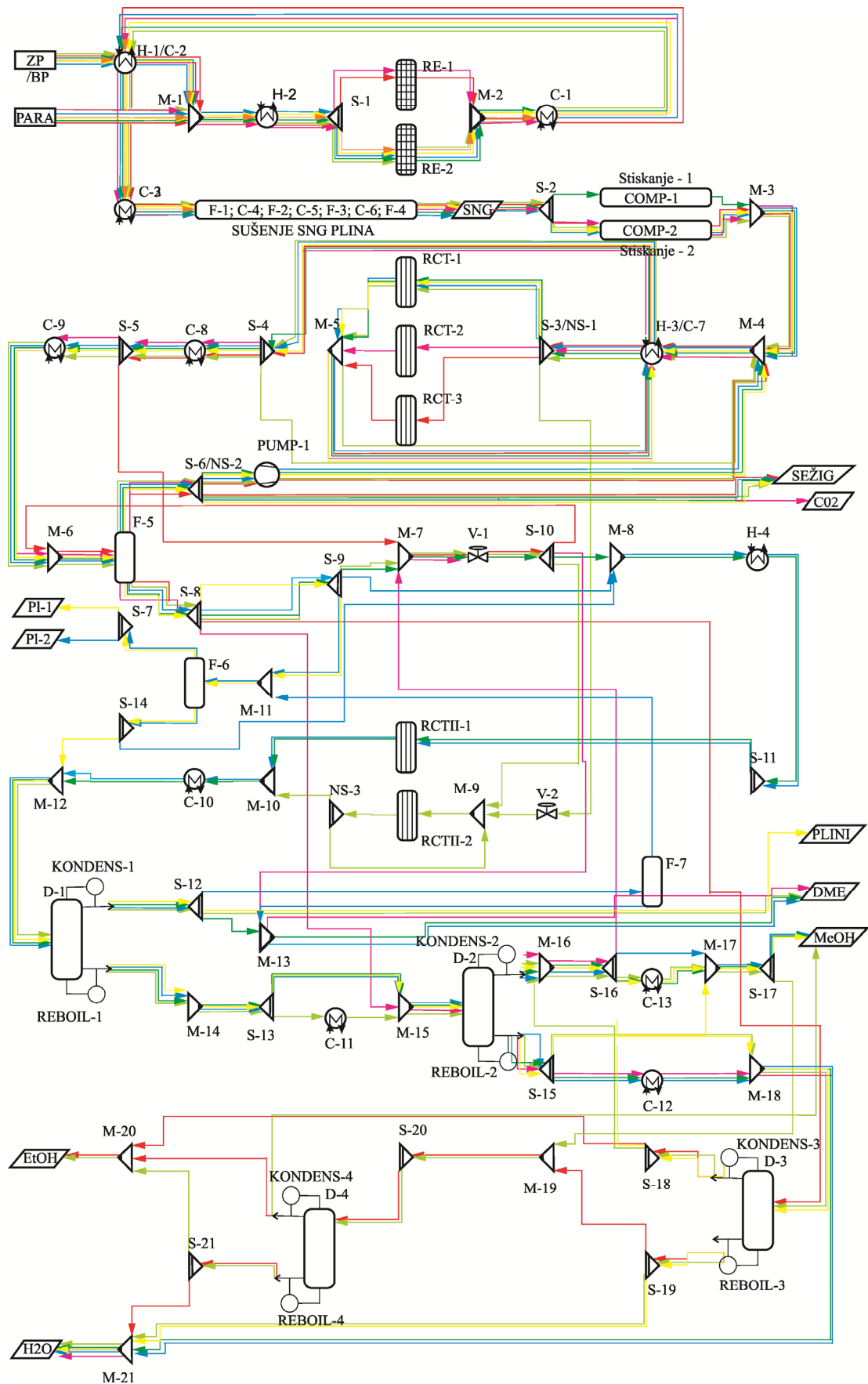
#### Legenda:

##### ALTERNATIVE PROC. SHEM

Alternativa 1	
Alternativa 2	
Alternativa 3	
Alternativa 4	
Alternativa 5	
Alternativa 6	
Alternativa 7	

##### PROCESNE ENOTE

H - procesna enota grelnik
C - procesna enota hladilnik
M - procesna enota mešalnik
S - procesna enota logični razdelilnik tokov
NS - procesna enota razdelilnik tokov
COMP - procesna enota kompresor
F - procesna enota razpenjalnik
PUMP - procesna enota črpalka
V - procesna enota ekspanzijska posoda
D - procesna enota destilacijska kolona
RCT - procesna enota reaktor
RCTII - procesna enota reaktor
KONDENZER - procesna enota kondenzator
REBOILER - procesna enota uparjalnik

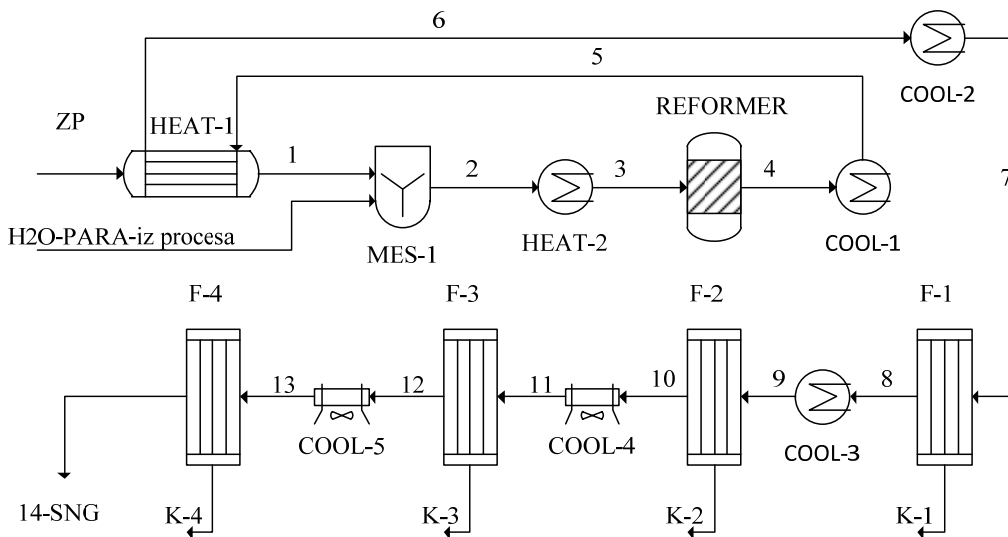


Slika 4-15. Superstruktura rekonstrukcijsko-sinteznega modela za industrijski primer

### 4.3.2.1 Alternativa 1

Rekonstrukcijski predlog izboljšave obstoječega procesa predstavljen na 4-16 predpostavlja zaprtje večjega dela obstoječega procesa. Ohraniti nameravamo le 1. del MeOH procesa, ki predstavlja parni reforming ZP do nastanka suhega SNG plina. V prilogi 2 je predstavljena simulacija procesne sheme generirane alternative 1, v prilogi 3 pa tabelarično prikazani obratovalni pogoji in rezultati simulacije.

ZP vstopa skozi predgrelnik HEAT-1 v mešalnik MES-1. Tu se toku pridruži vodna para za parni reforming. Mešanica plinov se predgreva v HEAT-2. Endotermna reakcija vodnega reforminga poteka v procesni enoti REFORMER. Potrebno toploto dovajamo preko plašča reformerja s kurjenjem določenega utežnega deleža ZP. Nastalo SNG uvajamo preko toplotnih izmenjevalcev COOL-1, HEAT-1, COOL-2 do niza zaporedja razpenjalnikov (F-1, F-2, F-3, F-4) in vodnega ter zračnih hladilnikov (COOL-3, COOL-4, COOL-5), kjer se ločuje prisoten kondenzat. Dobljena mešanica plinov je suhi SNG plin s prisotnostjo manjšega utežnega deleža CO<sub>2</sub>.

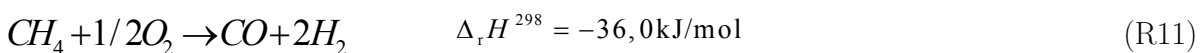


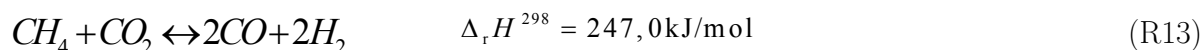
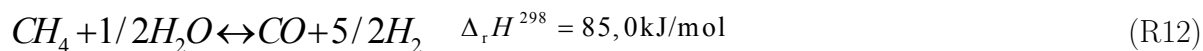
Slika 4-16. Sintezni postopek proizvodnje sintetičnega plina iz ZP

### 4.3.2.2 Alternativa 2

Rekonstrukcijski predlog izboljšave obstoječega procesa predstavljen na sliki 4-17 predpostavlja zamenjavo ZP z BP. V prilogi 4 je predstavljena simulacija procesne sheme generirane alternative 2, v prilogi 5 pa tabelarično prikazani obratovalni pogoji in rezultati simulacije.

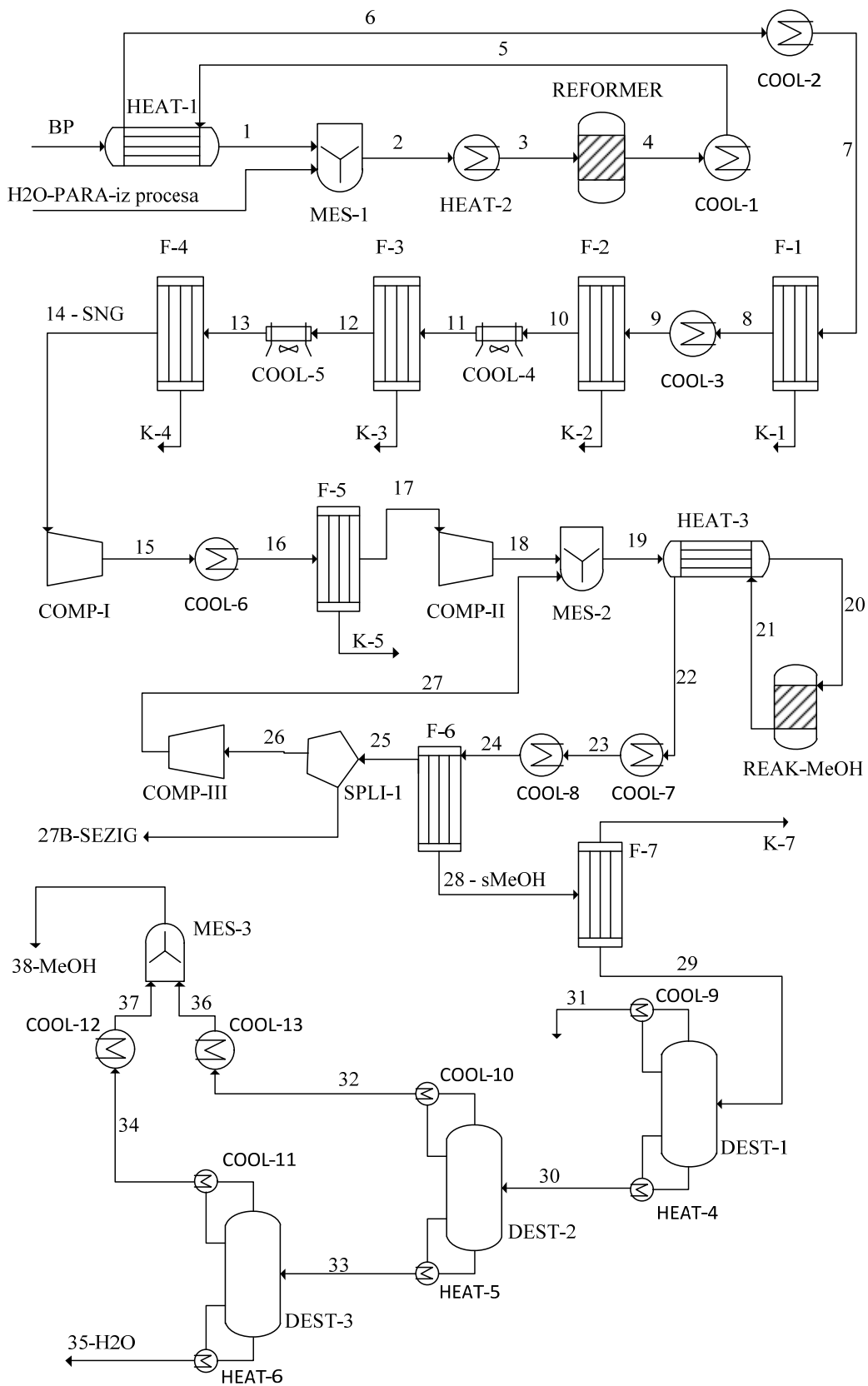
Očiščen BP z 15 % povečanim masnim vtokom glede na obstoječe stanje zagotavlja ustrezno količino CH<sub>4</sub> in vstopa skozi predgrelnik HEAT-1 v mešalnik MES-1. Povečana vstopna kapaciteta surovine je še sprejemljiva obratovalna kapaciteta. V MES-1 se toku pridruži vodna para za parni reforming. Mešanica plinov se predgreva v HEAT-2. Reakcije parnega reforminga, delne oksidacije, avtotermnega reforminga in sušilnega reforminga metana potekajo v procesni enoti REFORMER in so prikazane z R4, R11 – R13.





Potrebno toploto dovajamo preko plašča reformerja s kurjenjem odpadnih plinov nastalih tekom procesa. Nastalo SNG uvajamo preko toplotnih izmenjevalcev COOL-1, HEAT-1, COOL-2 do niza zaporedja razpenjalnikov (F-1, F-2, F-3, F-4) in vodnega ter zračnih hladilnikov (COOL-3, COOL-4, COOL-5), kjer se ločuje prisoten kondenzat. Dobljena mešanica plinov je suhi SNG plin. Tega stisnemo v 2-stopenjskem adiabatnem kompresorju (COMP-I, COMP-II) in mešamo z nezreagiranimi reaktanti iz obtoka reaktorja.

Mešanica plinov se predgreva v HEAT-3, reakcija sinteze MeOH iz SNG pa poteka v REAK-MeOH. Nastali produkti in nezreagirane snovi se hladijo v COOL-7 in COOL-8. Surovi MeOH se razpenja v F-6. Nastali plini se odstranjujejo na vrhu razpenjalnika in vračajo v MeOH reaktor, produkti iz dna razpenjalnika pa potujejo na čiščenje. Destilacija iz surovega MeOH potekata v nizu zaporedja destilacijskih kolon. Surovi MeOH vsebuje vodo in raztopljene pline, ki jih ločimo z destilacijo. Mešanico uvajamo v kolono DEST-1. Hladilnik COOL-9 zagotavlja visoki izkoristek. Vsebino iz dna destilacijske kolone (DEST-1) uvajamo drugo destilacijsko kolono (DEST-2). Produkt čisti MeOH iz vrha destilacijske kolone se kondenzira in hladi v COOL-10. Preostanek iz dna DEST-2 gre na destilacijo DEST-3. Tu se ločuje preostali MeOH v destilatu in prisotnih višjih alkoholov ter vode na dnu destilacijske kolone. Destilata iz druge in tretje kolone se zbirata ohlajena z COOL-12 in COOL-13 v rezervoarju. Preostanek iz dna DEST-3 je odpadna voda.



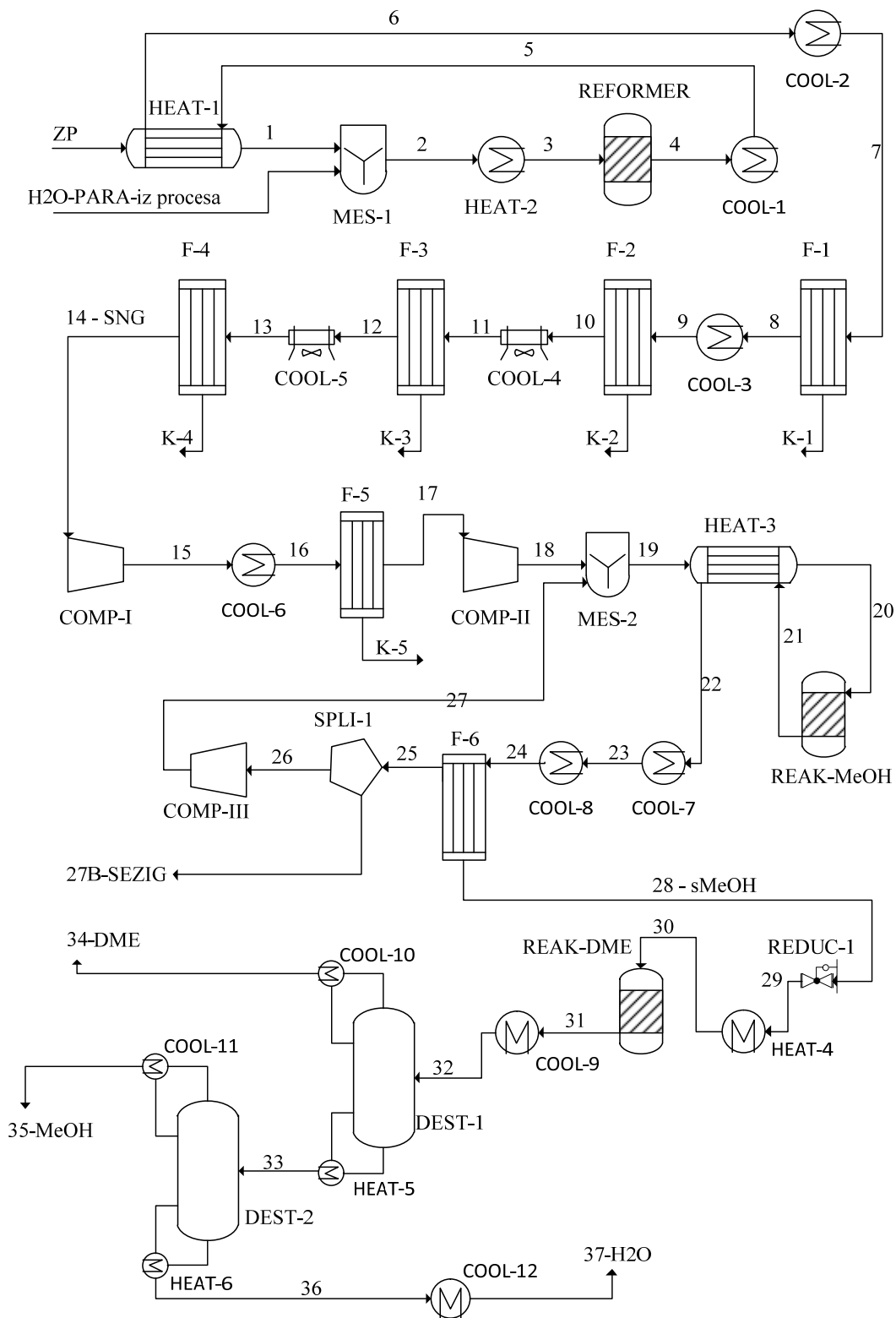
Slika 4-17. Sintezni postopek proizvodnje MeOH iz BP

### 4.3.2.3 Alternativa 3

Rekonstrukcijski predlog izboljšave obstoječega procesa predstavljen na sliki 4-18 predpostavlja tehnološko izboljšavo v smeri novih produktov in več-produktne proizvodnje. Predstavljena je tehnologija za nizko-tlačno proizvodni proces sinteze DME iz surovega MeOH. Alternativa je izvzeta iz preprostega sklopa tehnoloških izboljšav opisanih v podpoglavju 4.3.1.1 in predstavlja alternativo A. V prilogi 6 je predstavljena simulacija procesne sheme generirane alternative 3, v prilogi 7 pa tabelarično prikazani obratovalni pogoji in rezultati simulacije.

ZP vstopa skozi predgrelnik HEAT-1 v mešalnik MES-1. Tu se toku pridruži vodna para za parni reforming. Mešanica plinov se predgreva v HEAT-2. Endotermna reakcija vodnega reforminga poteka v procesni enoti REFORMER. Potrebno toploto dovajamo preko plašča reformerja s kurjenjem določenega utežnega deleža ZP. Nastalo SNG uvajamo preko toplotnih izmenjevalcev COOL-1, HEAT-1, COOL-2 do niza zaporedja razpenjalnikov (F-1, F-2, F-3, F-4) in vodnega ter zračnih hladilnikov (COOL-3, COOL-4, COOL-5), kjer se ločuje prisoten kondenzat. Dobljena mešanica plinov je suhi SNG plin. Tega stisnemo v 2-stopenjskem adiabatnem kompresorju (COMP-I, COMP-II) in mešamo z nezreagiranimi reaktanti iz obtoka reaktorja.

Mešanica plinov se predgreva v HEAT-3, reakcija sinteze MeOH iz SNG pa poteka v REAK-MeOH. Nastali produkti in nezreagirane snovi se hladijo v COOL-7, COOL-8. Surovi MeOH se razpenja v F-6. Nastali plini se odstranjujejo na vrhu razpenjalnika in vračajo v MeOH reaktor, produkti iz dna razpenjalnika (surovi MeOH v plinasti fazi) pa se uvaja v razširjen obstoječ proces sinteze novega produkta DME. Tlak predhodne plinske mešanice se zniža pri prehodu skozi reducirni ventil REDUC-1. Mešanica se predgreva v HEAT-4. Pot nadaljuje v DME reaktor (REAK-DME), kjer poteče eksotermna kemijska reakcija dehidracije MeOH do DME. Nastali plinski produkti in nezreagirane snovi potujejo preko hladilnika COOL-9. Tako ohlajeni produkti se čistijo v zaporedju 2 destilacijskih kolon. V prvi nastaja v destilatu zelo čisti DME z nizko vsebnostjo CO<sub>2</sub>, v drugi DEST-2 pa se ločujeta med reakcijo dehidracije ostali in nezreagirani MeOH ter prisotna voda.



Slika 4-18. Posredni nizko-tlačni sintezni postopek proizvodnje DME iz ZP

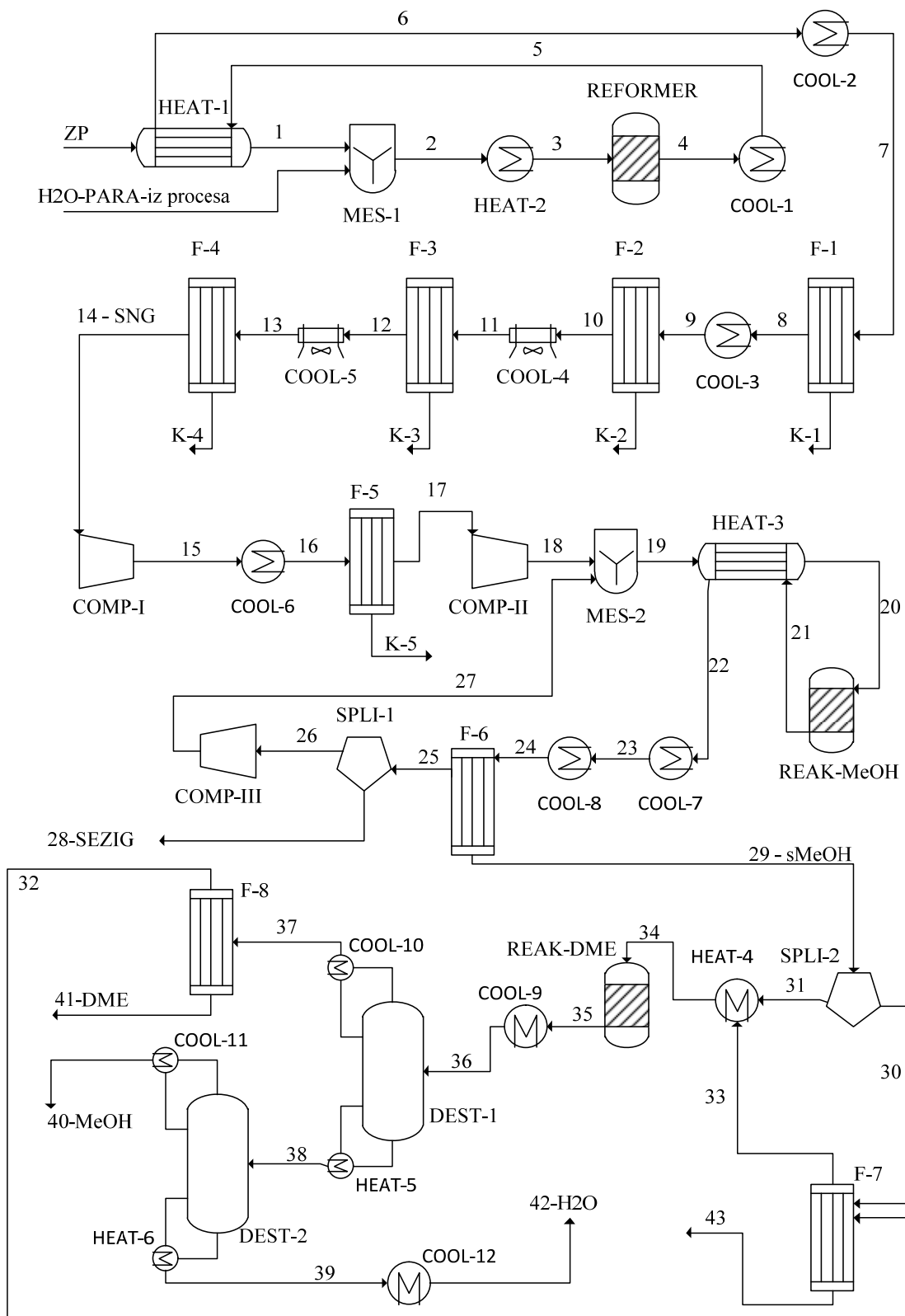
#### 4.3.2.4 Alternativa 4

Rekonstrukcijski predlog izboljšave obstoječega procesa predstavljen na sliki 4–19 predpostavlja tehnološko izboljšavo v smeri novih produktov in več-produktne proizvodnje. Predstavljena je tehnologija za visoko-tlačni proizvodnji proces sinteze DME iz surovega MeOH. Alternativa je izvzeta iz preprostega sklopa tehnoloških izboljšav opisana v podpoglavju 4.3.1.2 in predstavlja alternativo B. V prilogi 8 je predstavljena simulacija procesne sheme generirane alternative 4, v prilogi 9 pa tabelarično prikazani obratovalni pogoji in rezultati simulacije.

ZP vstopa skozi predgrelnik HEAT-1 v mešalnik MES-1. Tu se toku pridruži vodna para za parni reforming. Mešanica plinov se predgreva v HEAT-2. Endotermna reakcija vodnega reforminga poteka v procesni enoti REFORMER. Potrebno toploto dovajamo preko plašča reformerja s kurjenjem določenega utežnega deleža ZP. Nastalo SNG uvajamo preko toplotnih izmenjevalcev COOL-1, HEAT-1, COOL-2 do niza zaporedja razpenjalnikov (F-1, F-2, F-3, F-4) in vodnega ter zračnih hladilnikov (COOL-3, COOL-4, COOL-5), kjer se ločuje prisoten kondenzat. Dobljena mešanica plinov je suhi SNG plin. Tega stisnemo v 2-stopenjskem adiabatnem kompresorju (COMP-I, COMP-II) in mešamo z nezreagiranimi reaktanti iz obtoka reaktorja.

Mešanica plinov se predgreva v HEAT-3, reakcija sinteze MeOH iz SNG pa poteka v REAK-MeOH. Nastali produkti in nezreagirane snovi se hladijo v COOL-7, COOL-8. Surovi MeOH se razpenja v F-6. Nastali plini se odstranjujejo na vrhu razpenjalnika in vračajo v MeOH reaktor, produkti iz dna razpenjalnika (surovi MeOH v plinasti fazi) pa se uvaja v razširjen proces sinteze novega produkta DME. Visoki tlak plinske mešanice se ohrani modificiran del razširjenega procesa pa se nadaljuje za proizvodnjo DME. Tok skozi SPLI-2 se loči. Del plinov potuje v razpenjalnik F-7, kjer se ločijo prisotne nečistoče. Preostali del plina nadaljuje pot skozi predgrelnik HEAT-4. Reakcija dehidracije MeOH do nastanka DME poteka pri visokem tlaku. Ohlajeni produkti in nezreagirane snovi, kot posledica prehoda skozi hladilnik COOL-9, nadaljujejo pot na čiščenje v zaporedje 2 destilacijskih kolon DEST-1 in DEST-2. Snovi iz vrha DEST-1 gredo v razpenjalnik F-8, kjer se ločuje DME od prisotnih plinov. V DEST-2 poteka destilacija prisotnega MeOH od H<sub>2</sub>O.





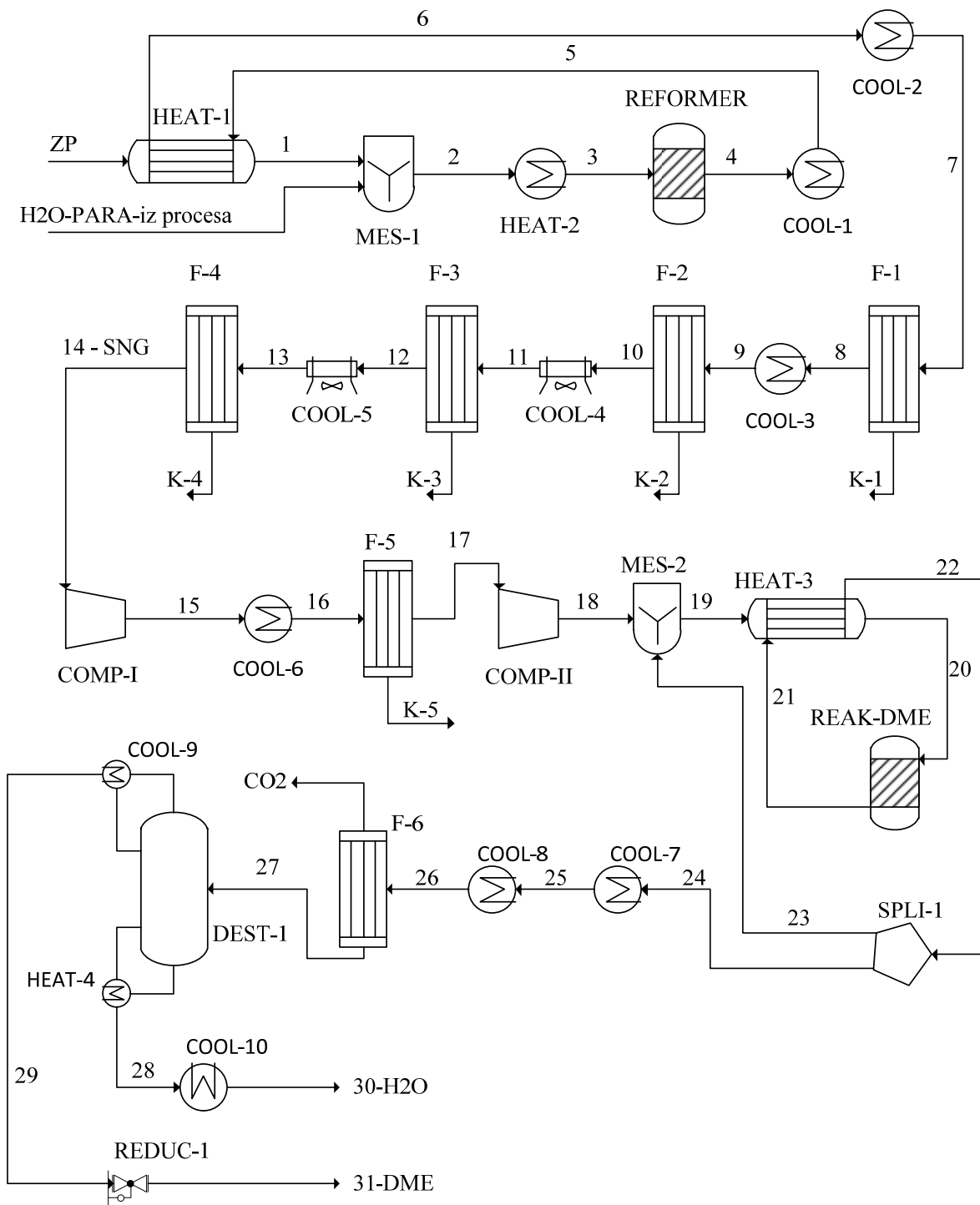
Slika 4-19. Posredni visoko-tlačni sintezni postopek proizvodnje DME iz ZP

#### **4.3.2.5 Alternativa 5**

Rekonstrukcijski predlog izboljšave obstoječega procesa predstavljen na sliki 4-20 predpostavlja tehnološko izboljšavo v smeri novih produktov in kompleksnih tehnoloških izboljšav. Predstavljena je tehnologija za proizvodnji proces sinteze DME neposredno iz SNG plina. Alternativa je izvzeta iz kompleksnega sklopa tehnoloških izboljšav opisanih v podpoglavju 4.3.1.5 in predstavlja alternativo E. V prilogi 10 je predstavljena simulacija procesne sheme generirane alternative 5, v prilogi 11 pa tabelarično prikazani obratovalni pogoji in rezultati simulacije.

ZP vstopa skozi predgrelnik HEAT-1 v mešalnik MES-1. Tu se toku pridruži vodna para za parni reforming. Mešanica plinov se predgreva v HEAT-2. Endotermna reakcija vodnega reforminga poteka v procesni enoti REFORMER, ki je modificiran za potrebe obratovanja pri višji temperaturi. Potrebno toploto dovajamo preko plašča reformerja s kurjenjem določenega utežnega deleža ZP in odpadnih plinov nastalih med procesom sinteze produkta. Nastali SNG uvajamo preko toplotnih izmenjevalcev COOL-1, HEAT-1, COOL-2 do niza zaporedja razpenjalnikov (F-1, F-2, F-3, F-4) in vodnega ter zračnih hladilnikov (COOL-3, COOL-4, COOL-5), kjer se ločuje prisoten kondenzat. Dobljena mešanica plinov je suhi SNG z drugačno sestavo glede na predhodno generirane alternative. SNG stisnemo v 2-stopenjskem adiabatnem kompresorju (COMP-I, COMP-II) in mešamo z nezreagiranimi reaktanti iz obtoka reaktorja.

Mešanica plinov se predgreva v HEAT-3, reakcija neposredne katalize nastajanja DME iz SNG plina, pa poteka v REAK-DME. Nastali produkti potujejo preko razcepa SPLI-1 do toplotnih izmenjevalcev COOL-7 in COOL-8, kjer se hladijo. Prisotne količine CO<sub>2</sub> se ločujejo v razpenjalniku F-6, preostali plini in v H<sub>2</sub>O pa potujejo v destilacijsko kolono DEST-1, kjer ločujemo nastali produkt DME od prisotne vode.



Slika 4-20. Neposredni sintezni postopek proizvodnje DME iz ZP

#### 4.3.2.6 Alternativa 6

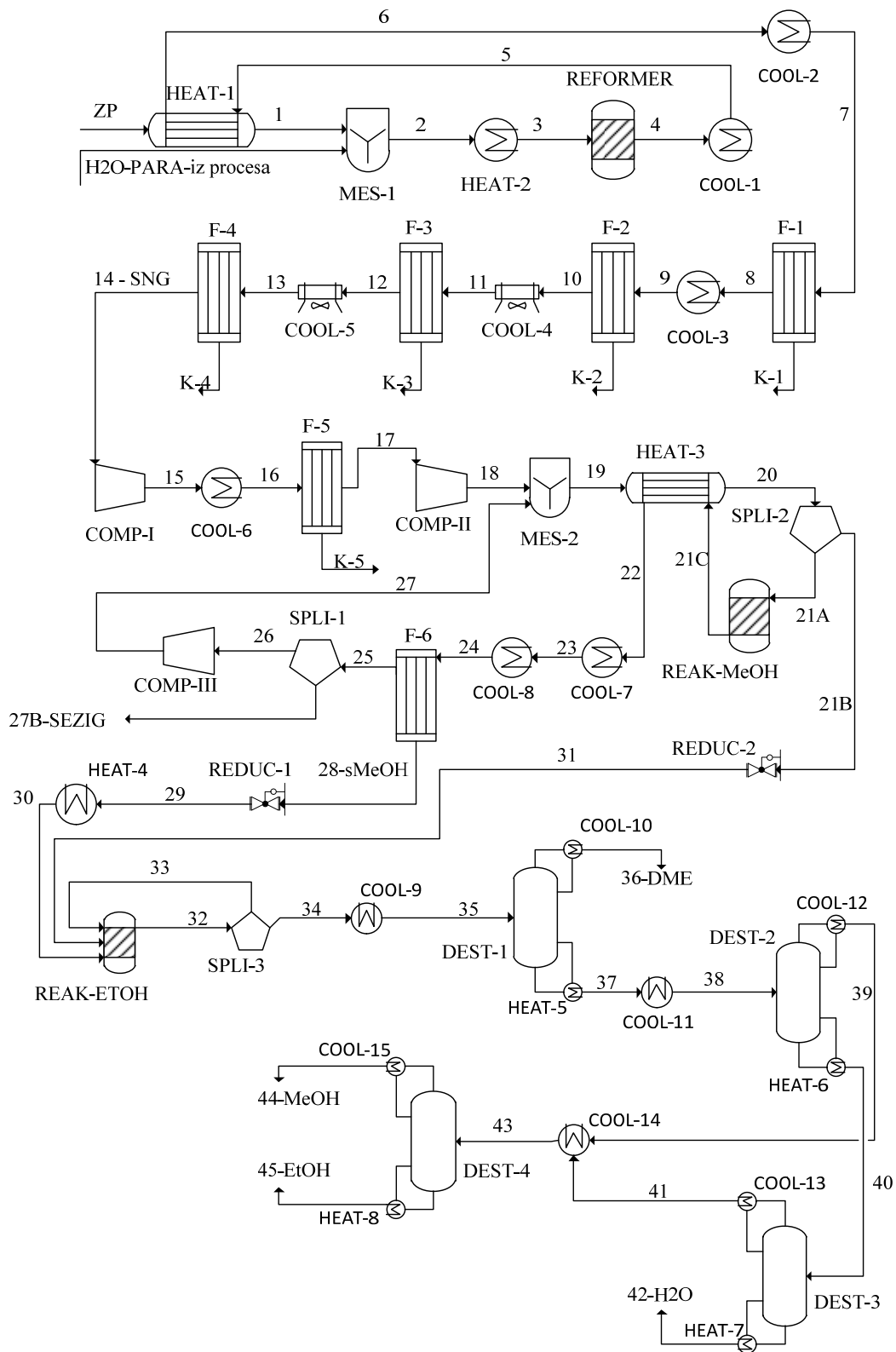
Rekonstrukcijski predlog izboljšave obstoječega procesa predstavljen na sliki 4-21 predpostavlja tehnološko izboljšavo v smeri novih produktov in več-produktne proizvodnje. Predstavljena je tehnologija za proizvodnji proces sinteze EtOH iz surovega MeOH. V prilogi 12 je predstavljena simulacija procesne sheme generirane alternative 6, v prilogi 13 pa tabelarično prikazani obratovalni pogoji in rezultati simulacije.

ZP vstopa skozi predgrelnik HEAT-1 v mešalnik MES-1. Tu se toku pridruži vodna para za parni reforming. Mešanica plinov se predgreva v HEAT-2. Endotermna reakcija vodnega reforminga poteka v procesni enoti REFORMER. Potrebno toploto dovajamo preko plašča reformerja s kurjenjem določenega utežnega deleža ZP. Nastalo SNG uvajamo preko toplotnih izmenjevalcev COOL-1, HEAT-1, COOL-2 do niza zaporedja razpenjalnikov (F-1, F-2, F-3, F-4) in vodnega ter zračnih hladilnikov (COOL-3, COOL-4, COOL-5), kjer se ločuje prisoten kondenzat. Dobljena mešanica plinov je suhi SNG plin. Tega stisnemo v 2-stopenjskem adiabatnem kompresorju (COMP-I, COMP-II) in mešamo z nezreagiranimi reaktanti iz obtoka reaktorja.

Mešanica plinov se predgreva v HEAT-3, reakcija sinteze MeOH iz SNG pa poteka v REAK-MeOH. Nastali produkti in nezreagirane snovi se hladijo v COOL-7, COOL-8. Surovi MeOH se razpenja v F-6. Nastali plini se odstranjujejo na vrhu razpenjalnika in vodijo na sežig. Produkt iz dna razpenjalnika F-6 (surovi MeOH v plinasti fazi) se uvaja v razširjen proces sinteze novega produkta EtOH preko predgrelnika HEAT-4. V reaktor REAK-ETOH vstopa za učinkovitejšo presnovo del SNG plina iz MeOH dela procesa ter nezreagirani reaktanti iz EtOH reaktorja. Sklop reakcij, ki poteče (R9 in R14) na Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorju:



Produkti se hladijo preko toplotnega izmenjevalca COOL-9 pred vstopom na čiščenje zaporedja 4 destilacijskih kolon. V prvi destilacijski koloni DEST-1 ločujemo plin DME od preostale tekoče mešanice. V DEST-2 ločujemo v destilatu bolj hlapne komponente na vrhu kolone in manj hlapne na dnu kolone. Snovi iz dna DEST-2 gredo na tretjo destilacijsko kolono (DEST-3), kjer v destilatu dobimo azeotropno mešanico EtOH in H<sub>2</sub>O. Ta tok vodimo dalje v DEST-4, kjer se pridruži destilat iz vrha DEST-2. V destilacijski koloni DEST-4 ločujemo na vrhu čisti MeOH na dnu pa EtOH, ki ni povsem čist (prisotna voda).

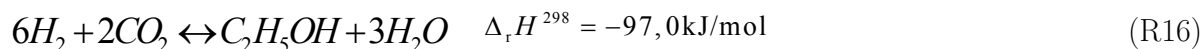
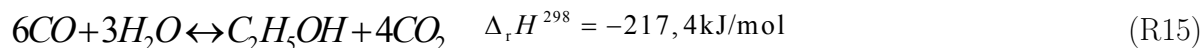


Slika 4-21. Posredni sintezni postopek proizvodnje EtOH iz ZP

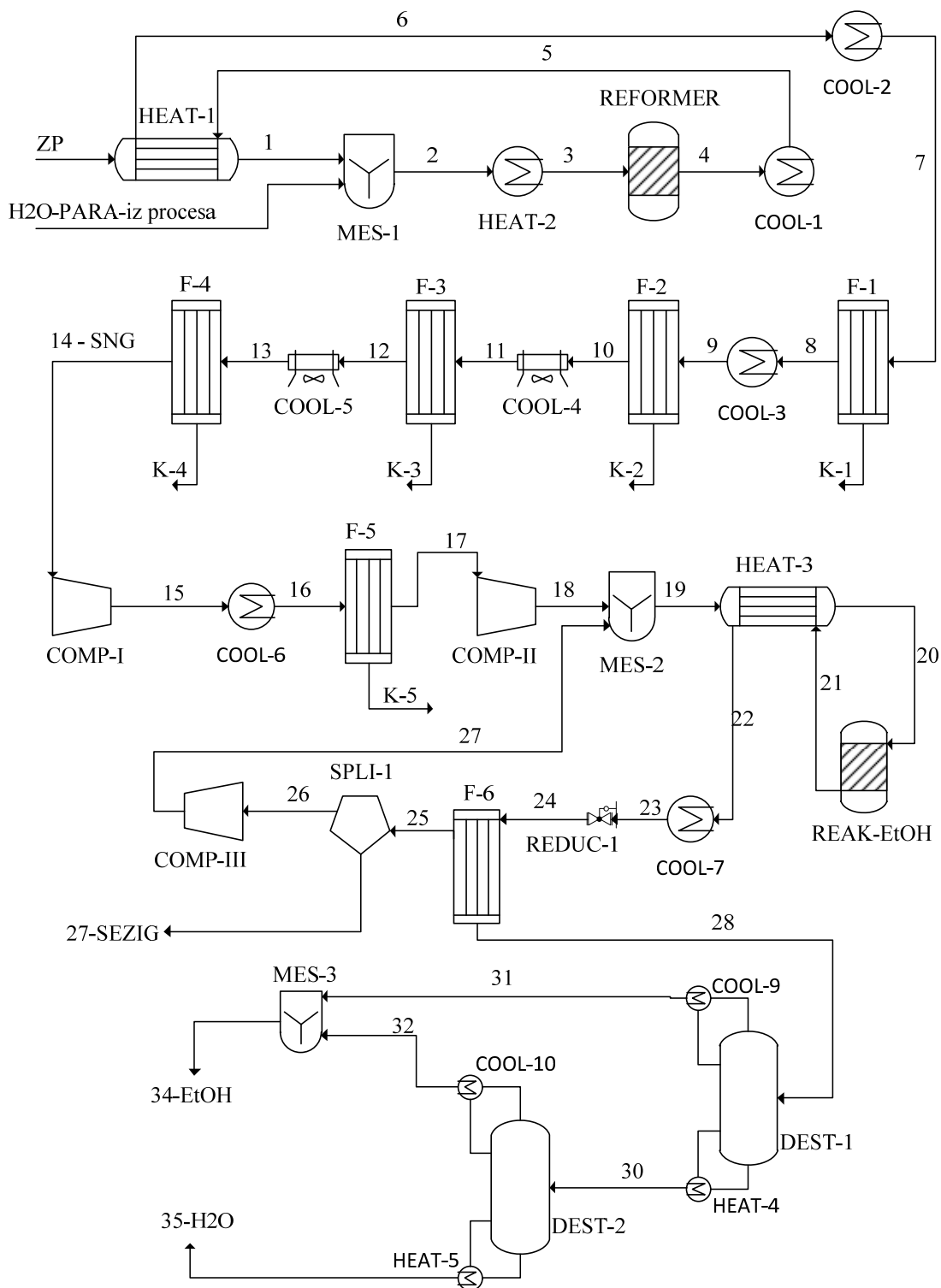
#### 4.3.2.7 Alternativa 7

Rekonstrukcijski predlog izboljšave obstoječega procesa predstavljen na sliki 4-22 predpostavlja tehnološko izboljšavo v smeri novih produktov. Predstavljena je tehnologija za proizvodnji proces neposredne sinteze EtOH iz ZP. V prilogi 14 je predstavljena simulacija procesne sheme generirane alternative 7, v prilogi 15 pa tabelarično prikazani obratovalni pogoji in rezultati simulacije.

ZP vstopa skozi predgrelnik HEAT-1 v mešalnik MES-1. Tu se toku pridruži vodna para za parni reforming. Mešanica plinov se predgreva v HEAT-2. Endotermna reakcija vodnega reforminga poteka v procesni enoti REFORMER, ki je modificiran za potrebe obratovanja pri višji temperaturi. Potrebno toploto dovajamo preko plašča reformerja s kurjenjem določenega utežnega deleža ZP in odpadnih plinov nastalih med procesom sinteze produktov. Nastali SNG uvajamo preko toplotnih izmenjevalcev COOL-1, HEAT-1, COOL-2 do niza zaporedja razpenjalnikov (F-1, F-2, F-3, F-4) in vodnega ter zračnih hladilnikov (COOL-3, COOL-4, COOL-5), kjer se ločuje prisoten kondenzat. Dobljena mešanica plinov je suhi SNG plin z novo sestavo. Tega stisnemo v 2-stopenjskem adiabatnem kompresorju (COMP-I, COMP-II) in mešamo z nezreagiranimi reaktanti iz obtoka reaktorja. V modificiranem reaktorju za neposredno sintezo EtOH iz SNG plina potečeta 2 eksotermni ravnotežni reakciji (R15 in R16) na predvidenem katalizatorju CuCo/MoOx (Prieto, 2014):



Produkti iz reaktorja se hladijo v COOL-7. Z znižanjem tlaka v REDUC-1 in razpenjanjem v F-6, ločujemo nastale pline, ki gredo v obtok in delno na sežig. Preostala mešanica potuje v zaporedje 2 destilacijskih kolon DEST-1 in DEST-2. V prvi nastaja v destilatu produkt EtOH. V drugi koloni se ločuje zmes vode in EtOH. Nastali azeotrop je težko ločiti, zato se zadovoljimo z nižjo čistoto destilata (92,0 %).



Slika 4-22. Neposredni sintezni postopek proizvodnje EtOH iz ZP

#### ***4.3.2.8 Kratek pregled predlaganih alternativ mrežne superstrukture***

V tabeli 4-3 je predstavljen kratek pregled predlaganih alternativ vključenih v mrežni superstrukturni model ter ključnih razlik med njimi. Pri tem smo se opredelili na vrsto modifikacije (produktna, surovinska) in tehnološke izboljšave, način sinteze proizvodnje novih produktov, tip procesne proizvodnje, vrsto nastalih produktov ter vrsto zahtevanih PS.



Tabela 4-3. Pregledna tabela razlik predlaganih alternativ za mrežni superstrukturni model

	Alternativa 1	Alternativa 2	Alternativa 3	Alternativa 4	Alternativa 5	Alternativa 6	Alternativa 7
<b>Modifikacija</b>	produktna	surovinska	produktna	produktna	produktna	produktna	produktna
<b>Vrsta tehnološke izboljšave</b>	preprosta	preprosta	preprosta	preprosta	kompleksna	preprosta	kompleksna
<b>Način sinteze novega produkta</b>	neposredna	neposredna	posredna	posredna	neposredna	posredna	neposredna
<b>Tip procesne proizvodnje</b>	-	-	nizko-tlačni	visoko-tlačni	nizko- temperaturni	-	-
<b>Nastali produkti</b>	SNG	MeOH	MeOH, DME	MeOH, DME	DME	DME, MeOH in EtOH	EtOH
<b>vrsta PS</b>	HV, ST para	HV, ST para	HV, ST para	HV, ST para	ekstremno hladivo, ST para	HV, ST para	HV, ST para

## 5 REKONSTRUKCIJSKO-SINTEZNI MATEMATIČNI MODEL

S pomočjo podatkov zbranih iz literature in praktičnih informacij upravljavcev oz. poznavalcev procesa smo ustvarili alternative v obliki posplošenih procesnih shem. Te predstavljajo poenostavljene rigorozne modele za ustrezen opis kemijskih procesov v praksi. Alternative so bile simulirane na podlagi termodinamskih, fizikalnih, kemijskih in procesnih zakonitosti s programsko opremo Aspen Plus. Linearni modeli vzeti iz simulatorjev so služili kot dober približek za generiranje rigoroznih matematičnih modelov.

Alternative smo modelirali na podlagi osnovnih zakonitosti sinteze procesov. Matematični modele smo zapisali v programskem jeziku GAMS. Za različne procesne sheme smo na podlagi simulacij izdelali formulirane probleme, ki predstavljajo masne in energijske bilance, enačbe za velikostne spremenljivke procesnih enot, proizvodne specifikacije, ekonomiko obratovanja in druge matematične zveze ob okoljskih omejitvah.

V ustvarjenih matematičnih modelih smo procesne enote opisali s sklopi matematičnih zvez (Hosnar, 2013) in jih med seboj povezali s tokovnicami v celovito procesno shemo. Nekatero procesne enote smo poenostavili z ustreznimi bilancami za lažje računanje in iskanje optimalnih vrednosti parametrov. Matematični modeli drevesne in mrežne superstrukture so omogočali simultano optimiranje obratovalnih procesnih parametrov in TI procesnih tokov.

### 5.1 Kemijske komponente

V modelu smo definirali prisotne kemijske komponente  $k \in K_8$  s fizikalnimi in kemijskimi lastnostmi ter predvideli realne masne pretoke surovin in energentov ter ustrezne obratovalne parametre na podlagi obstoječega industrijskega procesa.

$k_1 = \text{CH}_4$	metan
$k_2 = \text{H}_2$	vodik
$k_3 = \text{CO}$	ogljikov monoksid
$k_4 = \text{CO}_2$	ogljikov dioksid
$k_5 = \text{H}_2\text{O}$	voda
$k_6 = \text{N}_2$	dušik
$k_7 = \text{MeOH}$	metanol
$k_8 = \text{DME}$	dimetil-eter

### 5.2 Splošne matematične zveze za sistem

Vtok surovin v kemijski proces smo definirali z enačbama 5.1 in 5.2. Skupni masni pretok vseh komponent v določeno procesno enoto je bil definiran z enačbo 5.3.

$$q_{m,k}^C = q_m^{\text{in}} \cdot w_k \quad \forall k \in K \quad (5.1)$$

$$q_m^{\text{LO}} \leq q_m \leq q_m^{\text{UP}} \quad (5.2)$$

$$q_m = \sum_k q_{m,k}^C \quad (5.3)$$

kjer je:

$q_{m,k}^C$  komponentni masni pretok komponente  $k$  (kg/h)

$q_m^{\text{in}}$  masni pretok na vtoku (kg/h)

$w_k$  masni delež komponente na vtoku (-)

$q_m^{\text{LO}}$  minimalni masni pretok (kg/h)

$q_m^{\text{UP}}$  maksimalni masni pretok (kg/h).

Energijska enačba 5.4 predstavlja toplotno kapaciteto posameznega procesnega toka. Diferencial toplote po času predstavlja fizikalno količino znano kot toplotni tok.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T \cdot \sum_k q_{m,k}^C \cdot c_{p,k}}{3600} = CF_p \cdot \Delta T = \Phi \quad (5.4)$$

kjer je:

$dQ$  diferencial toplote (kJ)

$dt$  diferencial časa (s)

$\Delta T$  sprememba temperature (K)

$c_{p,k}$  specifična toplotna kapaciteta komponente  $k$  pri konstantnem tlaku (J/kg K)

$CF_p$  toplotna kapaciteta (kW/K)

$\Phi$  toplotni tok (kW).

Enačba 5.5 predstavlja osnovno masno bilanco za večino procesnih enot. Masa na vtoku v procesno enoto je enaka masi na iztoku iz procesne enote.

$$q_m^{\text{C,out}} = q_m^{\text{C,in}} \quad (5.5)$$

Zveza 5.6 predstavlja enakost vrednosti tlaka na vtoku in iztoku za večino procesnih enot.

$$p^{\text{out}} = p^{\text{in}} \quad (5.6)$$

### 5.3 Procesne enote

Definirali smo procesne enote in jih uporabili za modeliranje posameznih alternativ v obliki procesnih shem. Procesne enote v modelu smo poimenovali z oznakami MIX-mešalnik, SPLI-razdelilnik tokov, REAC-reformer, REAC\_1-reaktor, HEH-grelnik, HEC-hladilnik, FLSH-razpenjalnik, COMP-kompresor, PUMP-črpalka, VALV-ekspanzijski ventil, SEP-ločilnik, DISTC-kondenzator, DISTR-uparjalnik, HU-vročje PS, CU-hladno PS. V matematičnem modelu smo definirali fizikalne in kemijske ter druge zakonitosti, ki veljajo za vse procesne enote in tiste, ki so specifične za predvideno procesno enoto.

#### 5.3.1 Procesna enota mešalnik

V primeru mešanja različnih procesnih tokov veljata enačbi 5.3 in 5.7. Temperatura na iztoku iz mešalnik se izračuna po zvezi 5.8. Tlak nastale mešanice se preračuna po matematični zvezi 5.9.

$$q_m^{C,out} = \sum_{in} q_m^{C,in} \quad (5.7)$$

$$(T^{out} + 273) \cdot \sum_k q_{m,k}^{C,out} \cdot c_{p,k}^{out} = \sum_{in,k} q_m^{C,in} \cdot c_{p,k}^{in} \cdot (T^{in} + 273) \quad (5.8)$$

$$p^{out} \cdot q_m^{C,out} = \sum_{in} p^{in} \cdot q_m^{C,in} \quad (5.9)$$

kjer je:

$T^{out}$ ,  $T^{in}$  iztočna/vtočna temperatura (°C)

$p^{out}$ ,  $p^{in}$  iztočni/vtočni tlak (bar).

#### 5.3.2 Procesna enota toplotni prenosnik

Za preračun velikosti toplotnega prenosnika velja enačba 5.10. Toplotna prehodnost je funkcija prenosa toplote iz toplega na hladni medij in je predstavljena z enačbo 5.11. Matematična zveza za srednjo logaritemsko temperaturo je opisana z zvezo 5.12.

$$A_{c,h}^{hex} = \frac{\Phi_{c,h}}{U_{c,h} \cdot \Delta_{ln} T} \quad (5.10)$$

$$\frac{1}{U_{c,h}} = \frac{1}{h_h} + \frac{1}{h_c} \quad (5.11)$$

$$\Delta_{\ln} T = \frac{(T_H^{\text{in}} - T_C^{\text{out}}) - (T_H^{\text{out}} - T_C^{\text{in}})}{\ln \frac{T_H^{\text{in}} - T_C^{\text{out}}}{T_H^{\text{out}} - T_C^{\text{in}}}} \quad (5.12)$$

kjer je:

- $A_{c,h}^{\text{hex}}$  velikost površine toplotnega izmenjevalca ( $\text{m}^2$ )
- $\Phi_{c,h}$  izmenjan toplotni tok med toplim  $h$  in hladnim  $c$  procesnim tokom (kW)
- $\Delta_{\ln} T$  srednja logaritemska temperatura (K)
- $U_{c,h}$  koeficient toplotnega prestopa ( $\text{kW}/(\text{m}^2 \text{K})$ )
- $h_h, h_c$  koeficienta toplotnega prestopa toplega  $h$  in hladnega  $c$  procesnega toka ( $\text{kW}/(\text{m}^2 \text{K})$ )
- $T_H^{\text{in}}, T_H^{\text{out}}$  temperatura toplega toka na vtoku in iztoku iz prenosnika ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $T_C^{\text{in}}, T_C^{\text{out}}$  temperatura hladnega toka na vtoku in iztoku iz prenosnika ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Za odpravo numeričnih zapletov, zaradi nelinearnosti pri reševanju modela z logaritemsko funkcijo, je uvedena *Chen*-ova poenostavitev (Chen,1987) opisana z enačbo 5.13.

$$\Delta_{\ln} T \approx \sqrt[3]{(T_H^{\text{in}} - T_C^{\text{out}}) \cdot (T_H^{\text{out}} - T_C^{\text{in}}) \cdot \frac{(T_H^{\text{in}} - T_C^{\text{out}}) + (T_H^{\text{out}} - T_C^{\text{in}})}{2}} \quad (5.13)$$

### 5.3.3 Procesna enota hladilnik

Matematično zvezo prenosa toplote skozi hladilnik opisuje enačba 5.14. Produkt toplotne kapacitete toplega procesnega toka in razlika med dobavno in ciljno temperaturo toplega procesnega toka je enaka toplotnemu toku potrebnemu za hlajenje in je predstavljena z zvezo 5.15.

$$CFH_h = \sum_k q_{m,k}^{C,h,\text{in}} \cdot c_{p,k}^{\text{in}} / 3600 \quad (5.14)$$

$$\Phi_h^{\text{COOL}} = CFH_h \cdot (T_H^{\text{in}} - T_H^{\text{out}}) \quad (5.15)$$

kjer je:

- $CFH_h$  toplotna kapaciteta toplega procesnega toka (kW/K)
- $\Phi_h^{\text{COOL}}$  toplotni tok za hlajenje toplega procesnega toka (kW).

Dimenzioniranje velikostne spremenljivke površine hladilnika se lahko določi po matematični zvezi 5.16. Pomembno vlogo ima toplotna prestopnost iz hladnega medija na topli procesni tok, ki se določi z zvezo 5.17.

$$A_h^{\text{hec}} = \frac{\Phi_h^{\text{COOL}}}{U_{h,\text{CU}} \cdot \Delta_{\ln} T} \quad (5.16)$$

$$\frac{1}{U_{h,\text{CU}}} = \frac{1}{h_{\text{CU}}} + \frac{1}{h_h} \quad (5.17)$$

kjer je:

- $A_h^{\text{hec}}$  površina toplotne izmenjave hladilnika ( $\text{m}^2$ )  
 $U_{h,\text{CU}}$  koeficient toplotnega prestopa iz hladilnika na topli procesni tok ( $\text{kW}/(\text{m}^2 \text{K})$ )  
 $h_{\text{CU}}$  koeficient toplotnega prestopa za hladilnik ( $\text{kW}/(\text{m}^2 \text{K})$ ).

### 5.3.4 Procesna enota grelnik

Matematično zvezo za toplotni tok skozi grelnik opisuje enačba 5.18. Produkt toplotne kapacitete hladnega procesnega toka in razlika med ciljno in dobavno temperaturo hladnega toka je enaka toplotnemu toku potrebnemu za gretje procesnega toka in je predstavljena z zvezo 5.19.

$$CFC_c = \sum_k q_{m,k}^{C_c, \text{in}} \cdot c_{p,k} / 3600 \quad (5.18)$$

$$\Phi_c^{\text{HEAT}} = CFC_c \cdot (T_c^{\text{out}} - T_c^{\text{in}}) \quad (5.19)$$

kjer je:

- $CFC_c$  toplotna kapaciteta hladnega  $c$  procesnega toka ( $\text{kW}/\text{K}$ )  
 $\Phi_c^{\text{HEAT}}$  toplotni tok za gretje hladnega procesnega toka ( $\text{kW}$ ).

Dimenzioniranje velikostne spremenljivke površine grelnika se določi po matematični zvezi 5.20. Pomembno vlogo ima toplotna prestopnost iz vročega medija na hladni procesni tok, ki se določi z zvezo 5.21.

$$A_c^{\text{heh}} = \frac{\Phi_c^{\text{HEAT}}}{U_{c,\text{HU}} \cdot \Delta_{\ln} T} \quad (5.20)$$

$$\frac{1}{U_{c,\text{HU}}} = \frac{1}{h_{\text{HU}}} + \frac{1}{h_c} \quad (5.21)$$

kjer je:

- $A_c^{\text{heh}}$  površina toplotne izmenjave grelnika ( $\text{m}^2$ )

$U_{c,HU}$  koeficient toplotnega prestopa iz grelnika na hladni procesni tok (kW/(m<sup>2</sup> K))

$h_{HU}$  koeficient toplotnega prestopa za grelnik (kW/(m<sup>2</sup> K)).

### 5.3.5 Procesna enota destilacijska kolona

Destilacijsko kolono smo opredelili s sklopom matematičnih zvez, ki veljajo ločeno za komponentni ločilnik, kondenzator in uparjalnik. Znotraj matematičnih zvez smo upoštevali masno in energijsko bilanco na podlagi simulacij predvidenih procesnih shem.

Za komponentni ločilnik smo določili 1. komponentni iztok z zvezo 5.22, ki predstavlja vtok za kondenzator. 2. komponentni iztok predstavlja vtok v uparjalnik in je predstavljen z matematično zvezo 5.23.

$$q_m^{C,out1} = q_m^{C,in} \cdot w^{C,out} \quad (5.22)$$

$$q_m^{C,out2} = q_m^{C,in} \cdot (1 - w^{C,out}) \quad (5.23)$$

kjer je:

$q_m^{C,out1}$  komponentni masni iztok za kondenzator (kg/h)

$q_m^{C,out2}$  komponentni masni iztok za uparjalnik (kg/h)

$w^{C,out}$  komponentni masni delež vtoka (-).

Skozi kondenzator smo uporabili splošno masno bilanco 5.5. Na podlagi izparilne toplote za posamezno komponento in refluksnega razmerja smo v matematični model vključili zvezi 5.24 in 5.25.

$$\Delta_h H = \sum_k \frac{q_m^{C,out1}}{M_k} \cdot \Delta_{vap} H_k^{in} \cdot \frac{1}{3600} \quad (5.24)$$

$$\Phi_C = \Delta_h H \cdot (1 + R^{ref}) \quad (5.25)$$

kjer je:

$\Delta_{vap} H_k^{in}$  izparilna toplota čiste komponente (kJ/mol)

$\Delta_h H$  entalpija toplega procesnega toka kondenzatorja (kW)

$\Phi_C$  poraba hladiva v kondenzatorju (kW)

$R^{ref}$  refluksno razmerje (-).

Med pretokom mešanice skozi komponentni ločilnik in kondenzator smo upoštevali tlačni padec po zvezi 5.26. Tlačni padec smo predpostavili z vrednostjo 8 %.

$$p^{\text{out1}} = p^{\text{in}} \cdot (1 - \alpha_1) \quad (5.26)$$

kjer je:

$p^{\text{out1}}$  tlak na iztoku iz kondenzatorja (bar)

$\alpha_1$  tlačni padec pri prehodu skozi ločilnik in kondenzator (-).

Skozi uparjalnik smo uporabili splošno masno bilanco 5.5. Na podlagi poenostavljene matematične zveze 5.27 smo vključili uparjalnik in kondenzator v skupno energijsko bilanco za preračun toplotnega toka skozi uparjalniku.

$$\begin{aligned} (\Phi_H - \Phi_C) \cdot 3600 = & (T_H^{\text{out2}} - T^{\text{ref}}) \cdot \sum_k q_{m,k}^{\text{C,out2}} \cdot c_{p,k} + (T_C^{\text{out1}} - T^{\text{ref}}) \cdot \sum_k q_{m,k}^{\text{C,out1}} \cdot c_{p,k} \\ & - (T^{\text{in}} - T^{\text{ref}}) \cdot \sum_k q_{m,k}^{\text{C,in}} \cdot c_{p,k} \end{aligned} \quad (5.27)$$

kjer je:

$\Phi_H$  poraba po gretju v uparjalniku (kW)

$T^{\text{ref}}$  referenčna temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_C^{\text{out1}}$  temperatura na iztoku iz kondenzatorja ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_H^{\text{out2}}$  temperatura na iztoku iz uparjalnika ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Med procesom prehajanja komponent skozi komponentni ločilnik in uparjalnik smo upoštevali tlačni padec po zvezi 5.28. Tlačni padec smo predpostavili z vrednostjo 10 %.

$$p^{\text{out2}} = p^{\text{in}} \cdot (1 - \alpha_2) \quad (5.28)$$

kjer je:

$p^{\text{out1}}$  tlak na iztoku iz uparjalnika (bar)

$\alpha_2$  tlačni padec pri prehodu skozi ločilnik in uparjalnik (-).

Preračun za velikost destilacijske kolone smo določili z matematično zvezo 5.29. Predpostavili smo hitrost hlapnih komponent v destilacijski koloni z 0,6 m/s po viru (Novak-Pintarič, 2014).



$$D^{\text{dest}} = \sqrt{\frac{4 \cdot (1 + R) \cdot \sum_k \frac{q_{m,k}^{\text{C,in}}}{3600 \cdot \rho_k}}{\bar{v}_p \cdot 3,14}} \quad (5.29)$$

kjer je:

- $D^{\text{dest}}$  premer destilacijske kolone (m)  
 $\rho_k$  masna gostota komponente (kg/m<sup>3</sup>)  
 $\bar{v}_p$  povprečna hitrost hlapnih komponent (m/s).

### 5.3.6 Procesna enota črpalka

Za črpalko smo v matematičnem modelu uporabili osnovni zvezi 5.5 in 5.30. Moč črpalke smo predstavili z enačbo 5.31 ob upoštevanju realnega tlačnega izkoristka 0,67, tlačno razliko pa z neenačbo 5.32.

$$T^{\text{out}} = T^{\text{in}} \quad (5.30)$$

$$P^{\text{pump}} = \frac{\sum_k \frac{q_{m,k}^{\text{C,in}}}{3600 \cdot \rho_k} \cdot (p^{\text{out}} - p^{\text{in}})}{1000 \cdot \eta_{\text{pump}}} \quad (5.31)$$

$$p^{\text{out}} > p^{\text{in}} \quad (5.32)$$

kjer je:

- $P^{\text{pump}}$  moč procesne enote črpalke (kW)  
 $\eta_{\text{pump}}$  dejanski izkoristek črpalke (predpostavljena vrednost 0,67).

### 5.3.7 Procesna enota adiabatni kompresor

Za masno bilanco skozi adiabatni kompresor smo uporabili funkcijsko zvezo 5.5. Temperatura na iztoku iz kompresorja je posledica adiabatnega razpenjanja plinske mešanice podana z enačbama 5.33 in 5.34.

$$T^{\text{out}} + 273. = \left( \frac{p^{\text{out}}}{p^{\text{in}}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \cdot (T^{\text{in}} + 273.) \quad (5.33)$$

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (5.34)$$

kjer je:

- $\kappa$  razmerje toplotnih kapacitet (-)  
 $C_v$  specifična toplotna kapaciteta pri konstantnem volumnu (kJ/(kg K)).

Moč kompresorja smo preračunali po matematični zvezi 5.35. Realno moč adiabatnega kompresorja pa predstavili z zvezo 5.36.

$$P_{\text{ideal}}^{\text{comp}} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot \frac{\sum_k q_{m,k}^C}{3600 \cdot 1000} \cdot R_m \cdot (T^{\text{in}} + 273) \cdot \left[ \left( \frac{p^{\text{out}}}{p^{\text{in}}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad (5.35)$$

$$P^{\text{comp}} = \frac{P_{\text{ideal}}^{\text{comp}}}{\eta_{\text{comp}}} \quad (5.36)$$

kjer je:

- $P_{\text{ideal}}^{\text{comp}}$  idealna moč kompresorja (kW)  
 $P^{\text{comp}}$  moč kompresorja s predvidenim realnim izkoristkom (kW)  
 $R_m$  splošna plinska konstanta (m<sup>3</sup>bar/(kmol K))  
 $\eta_{\text{comp}}$  izkoristek kompresorja predpostavljen z vrednostjo 0,7 (-).

### 5.3.8 Procesna enota razpenjalnik

Za razpenjalnik smo uporabili poenostavljeno matematično zvezo na podlagi simulacij z Aspen Plus. Tlak v razpenjalniku se preračuna po zvezah 5.26 in 5.28. Splošna komponentna masna bilanca na iztoku iz razpenjalnika je enaka masnemu vtoku komponente v razpenjalnik in je podana z 5.37 in 5.38. Predpostavljamo da se temperatura na iztoku iz razpenjalnika ne spremeni (5.39).

$$q_m^{\text{C,out1}} + q_m^{\text{C,out2}} = q_m^{\text{C,in}} \quad (5.37)$$

$$q_m^{\text{C,out1}} = \sum_{k \in K} q_{m,k}^{\text{C,in}} \cdot w_k^{\text{C,razp}} \quad (5.38)$$

$$T^{\text{out1}} = T^{\text{out2}} = T^{\text{in}} \quad (5.39)$$

kjer je:

- $w_k^{\text{C,razp}}$  komponentni masni delež v parni fazi na podlagi simulacije (-).

### 5.3.9 Procesna enota reaktor oziroma reformer

Realni matematični modeli za reaktorske sisteme so izjemno kompleksni. V matematičnem modelu smo predpostavili ravnotežne kemijske reakcije na podlagi simulacij s programsko opremo Aspen Plus in realnih podatkov iz obstoječega kemijskega procesa ter preučene literature.

Reaktorje smo modelirali na podlagi predpostavljene oblike ravnotežne kemijske reakcije predstavljene z R17.



kjer je:

A,B      kemijska komponenta reaktant (-)

C,D      kemijska komponenta produkt (-)

a,b,c,d    stehiometrijski koeficient (-).

Na podlagi termodinamske zveze 5.40, predpostavke ravnotežnega termodinamskega stanja ( $\Delta S = 0$ ) in zveze 5.41, poznavanja splošne konstante kemijskega ravnotežja 5.42 ter zveze za preračun proste *Gibbsove* energije 5.43 smo v matematični model vključili temperaturni vpliv na ravnotežno sestavo reaktantov in produktov, ki je predstavljena z enačbo 5.44.

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta S \quad (5.40)$$

$$\Delta_r G \approx \Delta_r H \quad (5.41)$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (5.42)$$

$$\Delta_r G = -R_m \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) \quad (5.43)$$

$$-R_m \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}\right) = \Delta_r H \quad (5.44)$$

kjer je:

$\Delta_r G$       sprememba proste *Gibbs-ove* energije (kJ/mol)

$\Delta_r H$       sprememba reakcijske entalpije (kJ/mol)

$\Delta S$       sprememba entropije (kJ/(mol K))

$K_{\text{eq}}$       konstanta kemijskega ravnotežja (-)

[k]      množina *k* komponente, ki sodeluje pri ravnotežni kemijski reakciji (kmol).

Upoštevali smo celo-kupno masno bilanco za ravnotežni reaktor opisano z matematično zvezo 5.5 in ohranitvijo tlaka 5.6. Za komponentno masno bilanco inertnih komponent  $ki$  smo uporabili enačbo 5.45.

$$q_{m,ki}^{C,out} = q_{m,ki}^{C,in} \quad (5.45)$$

Na podlagi ravnotežne kemijske reakcije R17 smo za aktivno sodelujoče komponente  $kk$  v kemijski reakciji predvideli sklop komponentnih masnih pretvorb predstavljenih z zvezami 5.46 – 5.49.

$$q_m^{A,out} = (1 - X_A^{key}) \cdot q_m^{A,in} \quad (5.46)$$

$$q_m^{B,out} = q_m^{B,in} - \frac{b \cdot M_B}{a \cdot M_A} \cdot X_A^{key} \cdot q_m^{A,in} \quad (5.47)$$

$$q_m^{C,out} = q_m^{C,in} + \frac{c \cdot M_C}{a \cdot M_A} \cdot X_A^{key} \cdot q_m^{A,in} \quad (5.48)$$

$$q_m^{D,out} = q_m^{D,in} + \frac{d \cdot M_D}{a \cdot M_A} \cdot X_A^{key} \cdot q_m^{A,in} \quad (5.49)$$

kjer je:

$X_A^{key}$  ravnotežna molska presnova ključne komponente pri kemijski reakciji (-).

Energijsko bilanco za reaktor smo opisali glede na tip kemijske reakcije (eksotermna, endotermna) z matematičnima zvezama 5.50 oz. 5.51.

Eksotermni reaktor:

$$\begin{aligned} \Phi_C^* \cdot 3600 = & (T_C^{in} - T^{ref}) \cdot \sum_k q_{m,k}^{C,in} \cdot c_{p,k} - (T_H^{out} - T^{ref}) \cdot \sum_k q_{m,k}^{C,out} \cdot c_{p,k} \\ & - \frac{q_m^{C^{key}}}{M_{C^{key}}} \cdot \Delta_r H \end{aligned} \quad (5.50)$$

Endotermni reaktor:

$$\begin{aligned} \Phi_H^* \cdot 3600 = & (T_H^{in} - T^{ref}) \cdot \sum_k q_{m,k}^{C,in} \cdot c_{p,k} - (T_C^{out} - T^{ref}) \cdot \sum_k q_{m,k}^{C,out} \cdot c_{p,k} \\ & + \frac{q_m^{C^{key}}}{M_{C^{key}}} \cdot \Delta_r H \end{aligned} \quad (5.51)$$

kjer je:

$\Phi_C^*$	toplotni tok pri hlajenju eksotermne kemijske reakcije (kW)
$\Phi_H^*$	toplotni tok pri gretju endotermne kemijske reakcije (kW)
$q_m^{C^{key}}$	masni pretok ključne kemijske komponente (kg/h).

Vpliv temperature na ravnotežno kemijsko sestavo v reaktorju predstavlja matematična zveza 5.52 in je izpeljava enačbe 5.44.

$$-R \cdot T^{\text{ref}} \cdot \ln \frac{\left(\frac{q_m^C}{M_C}\right)^c \cdot \left(\frac{q_m^D}{M_D}\right)^d}{\left(\frac{q_m^A}{M_A}\right)^a \cdot \left(\frac{q_m^B}{M_B}\right)^b} = \Delta_r H \quad (5.52)$$

Velikostno spremenljivko (volumen reaktorja) smo opisali z matematično zvezo 5.53. Za različne tipe reaktorjev in vrsto kemijske reakcije smo prevzeli predpostavljene podatke bivalnih časov iz literature.

$$V^{\text{reac}} = \frac{\tau}{0,8} \cdot \sum_k \frac{q_{m,k}^{C,\text{out}}}{3600 \cdot \rho_k} \quad (5.53)$$

kjer je:

$V^{\text{reac}}$	volumen reaktorja ( $\text{m}^3$ )
$\tau$	bivalni čas komponente v reaktorju (s).

V matematičnem modelu smo testirali tudi kinetiko katalitično pogojene kemijske reakcije sinteze MeOH iz SNG. Kinetični izraz sinteze produkta na Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorju smo prevzeli iz literature (Rozovski, 2003), ki je predstavljen z matematično zvezo 5.54.

$$\left(1 + k_2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{par}} + \frac{k_2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{par}}}{k_1 \cdot p_{\text{CO}_2}^{\text{par}}}\right) \cdot r = k_3 \cdot p_{\text{H}_2}^{\text{par}} \cdot \left(1 - \frac{p_{\text{MeOH}}^{\text{par}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{par}}}{K_{\text{MeOH}} \cdot p_{\text{H}_2}^{\text{par}} \cdot p_{\text{CO}_2}^{\text{par}}}\right) \quad (5.54)$$

Splošna matematična zveza proizvodnosti za predvideno kemijsko reakcijo je predstavljena z zvezo 5.55

$$r = \sum_{kk} \left( \frac{w_{kk} \cdot \bar{M}}{M_{kk}} \cdot \frac{q_{m,kk}^C}{M_{kk}} \right) \quad (5.55)$$

Ker smo v modelu uporabljali osnovno komponentno masno bilanco, je za kinetični izraz potrebno izpeljati zvezo za parcialni tlak pri reakciji aktivne komponente  $kk$  (5.56)

$$p_{kk}^{\text{par}} = R_m \cdot T^{\text{ref}} \cdot \left( \frac{w_{kk} \cdot \rho_{kk}}{M_{kk}} \right) \quad (5.56)$$

kjer je:

$r$	proizvodnost pri kemijski reakciji (kmol/s)
$p_{kk}^{\text{par}}$	parcialni tlak kemijske komponente v mešanici plina (bar)
$W_{kk}$	masni delež pri reakciji aktivne kemijske komponente (-)
$\bar{M}$	povprečna molska masa (kg/kmol).

Vrednosti parametrov oz. konstant za kinetični izraz 5.54 so prevzete po viru Rozovski (2003) in znašajo:

$$k_1 = 9,98(\text{bar})^{-1}$$

$$k_2 = 5,10(\text{bar})^{-1}$$

$$k_3 = 0,003(\text{bar} \cdot \text{h})^{-1}$$

$$K_{\text{MeOH}} = 0,39$$

Na podlagi kinetičnega izraza smo ponovno določali velikostno spremenljivko reaktorja po matematični zvezi 5.57.

$$V^{\text{reac}'} = \frac{q_{\text{m,H}_2}^{\text{C}}}{3600 \cdot M_{\text{H}_2}} \int_{p'_{\text{H}_2}}^{p''_{\text{H}_2}} \frac{dp^{\text{par}}_{\text{H}_2}}{-r} = \frac{q_{\text{m,H}_2}^{\text{C}}}{3600 \cdot M_{\text{H}_2}} \cdot \left[ \frac{-\left(k_1 K_{\text{MeOH}} p^{\text{par}}_{\text{CO}_2} + k_2 K_{\text{MeOH}} p^{\text{par}}_{\text{H}_2\text{O}} + k_1 k_2 K_{\text{MeOH}} p^{\text{par}}_{\text{CO}_2} p^{\text{par}}_{\text{H}_2\text{O}}\right) \cdot \left[ \text{Log} \left[ \frac{k_1 k_3 p^{\text{par}}_{\text{H}_2\text{O}} p^{\text{par}}_{\text{MeOH}} - k_1 k_3 K_{\text{MeOH}} p^{\text{par}}_{\text{CO}_2} p^{\text{par}}_{\text{H}_2} \right]}{k_1 k_3 K_{\text{MeOH}} p^{\text{par}}_{\text{CO}_2}} \right]}{k_1 k_3 K_{\text{MeOH}} p^{\text{par}}_{\text{CO}_2}} \right]_{p'_{\text{H}_2}}^{p''_{\text{H}_2}} \quad (5.57)$$

kjer je:

$V^{\text{reac}'}$  velikost reaktorja določena na podlagi kinetičnega izraza ( $\text{m}^3$ )

$p''_{\text{H}_2}$  parcialni tlak  $\text{H}_2$  na iztoku iz reaktorja (bar)

$p'_{\text{H}_2}$  parcialni tlak  $\text{H}_2$  na vtoku v reaktor (bar).

Velikostno spremenljivko reformerja smo računali na podlagi matematične zveze 5.58.

$$1 - X_{\text{CH}_4}^{\text{key}} = \left( 1 + 0,372 \cdot K_{\text{ref}} \cdot V^{\text{ref}'} \cdot \sqrt{\left( \frac{q_{\text{m,CH}_4}^{\text{C}}}{M_{\text{CH}_4}} \cdot \left( \frac{\sum q_{\text{m,k}}^{\text{C}}}{M_{\text{CH}_4}} \right)^{\frac{-3}{2}} \right)^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.58)$$

kjer je:

$V^{\text{ref}'}$  velikost reformerja določena na podlagi kinetičnega izraza ( $\text{m}^3$ )

$K_{\text{ref}}$  konstanta ravnotežne sestave v reformerju ( $= K_{\text{eq}}$ ) (-).

### 5.3.10 Razdelilnik procesnih tokov

Za razdelilnik procesnih tokov smo modelirali sklop matematičnih zvez 5.59 – 5.61. Dva ali več iztokov iz razdelilnika opisuje komponentna masna bilanca 5.59. Komponentna masa posameznega iztoka je definirana s predvidenim masnim deležem za omenjeni procesni tok 5.60. Pri tem se ohranja komponentna masna sestava posameznega procesnega iztoka, kot predstavlja enačba 5.61.

$$\sum_{out} q_m^{C,out} = q_m^{C,in} \quad (5.59)$$

$$q_{m,k}^{C,out1} = q_{m,k}^{C,in} \cdot \varepsilon^{out1} \quad \forall k \in K \quad (5.60)$$

$$\frac{q_m^{C,in1}}{q_m^{in1}} = \frac{q_m^{C,out1}}{q_m^{out1}} \quad (5.61)$$

kjer je:

$\varepsilon^{out1}$  masni delež posameznega komponentnega iztoka glede na komponentni vtok (-).

### 5.3.11 Procesna enota ekspanzijski ventil

Za ekspanzijski ventil poleg osnovne masne bilance 5.5 velja temperaturno-tlačna funkcijska zveza opisana z enačbo 5.62.

$$\frac{T^{out} + 273}{(p^{out} \cdot 10^5)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = \frac{T^{in} + 273}{(p^{in} \cdot 10^5)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} \quad (5.62)$$

## 5.4 Pogonska sredstva in simultana toplotna integracija

V matematični model so bila vključena različna PS. Kot vroče PS (HU) je bila v uporabi ST vodna para, za potrebe hlajenja procesnih tokov (CU) pa hladilna voda in ekstremni hladilni medij v primeru zagotavljanja nižjih ciljnih temperatur.

Za simultano TI velja minimalna poraba zunanjih PS na podlagi uščipne metode. Duran in Grossmann (1986) sta opisala formulacijo, ki predstavlja toplotni primanjkljaj med toplimi in hladnimi uščipnimi kandidati in je predstavljena z neenačbama 5.63 in 5.64. Pri tem je uporabljen izraz za gladko poenostavitev (ang. *Smooth Approximation*) avtorjev Kravanja in Grossmann (1990).

$$\begin{aligned}
 \Phi^{\text{HEAT-min}} &\geq \sum_{c \in C} CFC_c \cdot \left( \max \left( \min \left( ER1 \cdot e^{\min \left( TM1, \frac{T_c^{\text{out}} - (T_{ph}^{\text{in}} - \Delta_{\text{HRAT}} T)}{E1} \right)}, E1 \right), T_c^{\text{out}} - (T_{ph}^{\text{in}} - \Delta_{\text{HRAT}} T) \right) - \right. \\
 &\quad \left. \max \left( \min \left( ER1 \cdot e^{\min \left( TM1, \frac{T_c^{\text{in}} - (T_{ph}^{\text{in}} - \Delta_{\text{HRAT}} T)}{E1} \right)}, E1 \right), T_c^{\text{in}} - (T_{ph}^{\text{in}} - \Delta_{\text{HRAT}} T) \right) \right) - \\
 \sum_{h \in H} CFH_h &\cdot \left( \max \left( \min \left( ER1 \cdot e^{\min \left( TM1, \frac{T_h^{\text{in}} - T_{ph}^{\text{in}}}{E1} \right)}, E1 \right), T_h^{\text{in}} - T_{ph}^{\text{in}} \right) - \right. \\
 &\quad \left. \max \left( \min \left( ER1 \cdot e^{\min \left( TM1, \frac{T_h^{\text{out}} - T_{ph}^{\text{in}}}{E1} \right)}, E1 \right), T_h^{\text{out}} - T_{ph}^{\text{in}} \right) \right)
 \end{aligned} \tag{5.63}$$

$$\begin{aligned}
 \Phi^{\text{HEAT-min}} &\geq \sum_{c \in C} CFC_c \cdot \left( \max \left( \min \left( ER1 \cdot e^{\min \left( TM1, \frac{T_c^{\text{out}} - T_{pc}^{\text{in}}}{E1} \right)}, E1 \right), T_c^{\text{out}} - T_{pc}^{\text{in}} \right) - \right. \\
 &\quad \left. \max \left( \min \left( ER1 \cdot e^{\min \left( TM1, \frac{T_c^{\text{in}} - T_{pc}^{\text{in}}}{E1} \right)}, E1 \right), T_c^{\text{in}} - T_{pc}^{\text{in}} \right) \right) - \\
 \sum_{h \in H} CFH_h &\cdot \left( \max \left( \min \left( ER1 \cdot e^{\min \left( TM1, \frac{T_h^{\text{in}} - (T_{pc}^{\text{in}} + \Delta_{\text{HRAT}} T)}{E1} \right)}, E1 \right), T_h^{\text{in}} - (T_{pc}^{\text{in}} + \Delta_{\text{HRAT}} T) \right) - \right. \\
 &\quad \left. \max \left( \min \left( ER1 \cdot e^{\min \left( TM1, \frac{T_h^{\text{out}} - (T_{pc}^{\text{in}} + \Delta_{\text{HRAT}} T)}{E1} \right)}, E1 \right), T_h^{\text{out}} - (T_{pc}^{\text{in}} + \Delta_{\text{HRAT}} T) \right) \right)
 \end{aligned} \tag{5.64}$$

kjer je:

- $T_{ph}^{\text{in}}$  topli ušcipni kandidat (K)  
 $T_{pc}^{\text{in}}$  hladni ušcipni kandidat (K)  
 $T_c^{\text{out}}, T_h^{\text{out}}$  hladni in topli iztočni temperaturi (K)



$T_c^{\text{out}}, T_h^{\text{out}}$	hladni in topli vtočni temperaturi (K)
$T_{pc}^{\text{in}}, T_{ph}^{\text{in}}$	temperature potencialnih uščipov (K)
$\Delta_{\text{HRAI}} T$	minimalna uščipna temperatura (K)
$ER1$	napaka monotone aproksimacije (K)
$TM1$	zgornja meja zvezne aproksimacije (K)
$E1$	skalar monotone aproksimacije (K)
$\Phi^{\text{HEAT-min}}$	minimalna poraba vročega PS (kW).

Minimalna poraba mrzlega PS je povezana s celotno toplotno bilanco predstavljeno z enačbo 5.65.

$$\Phi^{\text{COOL-min}} - \Phi^{\text{HEAT-min}} = \sum_{h \in H} CFH_h \cdot (T_h^{\text{in}} - T_h^{\text{out}}) - \sum_{c \in C} CFC_c \cdot (T_c^{\text{out}} - T_c^{\text{in}}) \quad (5.65)$$

kjer je:

$\Phi^{\text{COOL-min}}$  minimalna poraba hladnega PS (kW).

## 5.5 Namenska funkcija

Za kriterij optimiranja modeliranih procesnih shem smo predlagali namensko funkcijo – neobdavčen letni dobiček. Ta predstavlja razliko med prihodki in odhodki predvidenega kemijskega procesa na letni ravni. Vrednost se določi po matematični zvezi 5.66.

$$Z_{\text{obj}} = \max \left( \sum_{in} R^{in} - C_{\text{obr}} - D_{\text{amort}} - C_{\text{dr}} \right) \quad (5.66)$$

kjer je:

$Z_{\text{obj}}$	ekonomski letni dobiček (MEUR/a)
$R^{in}$	prihodki posledica prodaje produktov in presežnih energentov (MEUR/a)
$C_{\text{obr}}$	obratovalni stroški posledica nakupa surovin in PS (MEUR/a)
$D_{\text{amort}}$	amortizacijska vrednost nakupa dodatne procesne opreme za namene rekonstruiranja (MEUR/a)
$C_{\text{dr}}$	drugi letni stroški; takse emisij in stroški povezani z modifikacijami pri rekonstruiranju kemijskega procesa (MEUR/a).

Na strani prihodkov predstavlja pozitiven denarni tok prodaja produktov, ki je podana z enačbo 5.67. Prihodki od prodaje presežnih energentov so predstavljeni z matematično zvezo 5.68. Proizvedena toplotno moč, kot posledica presežne toplote eksotermne kemijske reakcije, je predstavljena z enačbo 5.69.

$$R^{\text{products}} = \left( \sum_v q_{m,v}^{\text{C,out}} \cdot c^v \right) \cdot t_{\text{obr}} / k^{\text{EUR}} \quad (5.67)$$

$$R^{\text{energets}} = \Phi^{\text{COOL,STP}} \cdot c^{\text{STP}} \cdot t_{\text{obr}} \cdot 3600 / (k^{\text{EUR}} \cdot k') \quad (5.68)$$

$$\Phi^{\text{COOL,VTP}} = \mu^{\text{VTP}} \cdot \Phi_C^* \quad (5.69)$$

kjer je:

$c^v$	cena produkta na enoto njegove mase (EUR/kg)
$t_{\text{obr}}$	čas obratovanja kemijskega procesa na letni osnovi (h/a)
$k^{\text{EUR}}$	ekonomska pretvorba iz EUR v MEUR (-)
$k'$	pretvorba iz J v kWh (-)
$\Phi^{\text{COOL,STP}}$	predvidena toplotna moč proizvedene vodne pare (kW)
$\mu^{\text{VTP}}$	potencialni izkoristek toplotne energije za proizvodnjo ST vodne pare pri eksotermni reakciji (-).

Obratovalni stroški predstavljeni z zvezo 5.70 zajemajo odhodke, ki so posledica nakupa surovin in ZPS.

$$C_{\text{obr}} = \left( \sum_u q_{m,u}^{\text{in}} \cdot c^u + \frac{\Phi^{\text{HEAT}} \cdot c^{\text{STP}} + \Phi^{\text{COOL}} \cdot c^{\text{HV}} + \Phi^{\text{COOL}} \cdot c^{\text{EHV}}}{k'} \cdot 3600 \right) \cdot \frac{t_{\text{obr}}}{k^{\text{EUR}}} \quad (5.70)$$

kjer je:

$c^u$	cena surovine na enoto mase (EUR/kg)
$c^{\text{STP}}$	cena ST vodne pare na enoto dela (EUR/GJ)
$c^{\text{HV}}$	cena hladilne vode na enoto dela (EUR/GJ)
$c^{\text{EHV}}$	cena ekstremnega hladiva na enoto dela (EUR/GJ).

Na strani odhodkov je amortizacija, ki je posledica nakupa dodatne procesne opreme za namene rekonstruiranja kemijskega procesa. Ta je na podlagi enakomernega amortiziranja predvidena ob nakupu novih procesnih enot in predstavljena z matematično zvezo 5.71.

$$D_{\text{amort}} = \sum_{\text{unit}-n} \frac{I^{\text{unit}-n}}{t_{\text{amort}}} \quad (5.71)$$

kjer je:

$D_{\text{amort}}$	amortizacijska vrednost nakupa dodatnih procesnih enot (MEUR/a)
$I^{\text{unit}-n}$	investicijska vrednost nakupa procesnih enot (kEUR, MEUR)
$t_{\text{amort}}$	čas amortizacije (a).

Okvirna ocena nakupa predvidenih procesnih enot se preračuna na podlagi velikostnih spremenljivk; z enačbo 5.72 za reaktor, 5.73 za destilacijsko kolono, 5.74 za nakup kompresorja in s 5.75 - 5.77 za toplotne prenosnike.

$$I^{\text{reac}} = c_{\text{var}}^{\text{reac}} \cdot V^{\text{reac}} + c_{\text{fix}}^{\text{reac}} \quad (5.72)$$

$$I^{\text{dest}} = c_{\text{var}}^{\text{dest}} \cdot D^{\text{dest}} + c_{\text{fix}}^{\text{dest}} \quad (5.73)$$

$$I^{\text{comp}} = c_{\text{var}}^{\text{comp}} \cdot P^{\text{comp}} + c_{\text{fix}}^{\text{comp}} \quad (5.74)$$

$$I^{\text{heh}} = c_{\text{var}}^{\text{hex}} \cdot (A^{\text{heh}})^{\beta} \quad (5.75)$$

$$I^{\text{hec}} = c_{\text{var}}^{\text{hex}} \cdot (A^{\text{hec}})^{\beta} \quad (5.76)$$

$$I^{\text{hex}} = c_{\text{var}}^{\text{hex}} \cdot (A^{\text{hex}})^{\beta} \quad (5.77)$$

kjer je:

$I^{\text{reac}}$ ,  $I^{\text{dest}}$ ,  $I^{\text{comp}}$  investicijska vrednost reaktorja, destilacijske kolone in kompresorja (kEUR, MEUR)

$I^{\text{heh}}$ ,  $I^{\text{hec}}$ ,  $I^{\text{hex}}$  investicijska vrednost nakupa grelnika, hladilnika in toplotnega izmenjevalca (kEUR, MEUR)

$c_{\text{var}}^{\text{unit-n}}$  spremenljiv koeficient v investicijski vrednosti procesne opreme (kEUR/m<sup>3</sup>, kEUR/m, kEUR/kW)

$c_{\text{fix}}^{\text{comp}}$  konstantna vrednost v investicijski vrednosti procesne opreme (kEUR, MEUR).

Drugi obratovalni stroški so predstavljeni z zvezo 5.78. Ti zajemajo odhodke v obliki taks (5.79), kot posledica emisij in drugih nastalih škodljivih snovi med procesom proizvodnje produktov ter stroške, ki so povezani z izvedbo modifikacij na obstoječi procesni opremi v primeru rekonstruiranja kemijskega procesa.

$$C_{\text{dr}} = C^{\text{tax}} + C^{\text{mod}} \quad (5.78)$$

$$C^{\text{tax}} = q_{\text{m}}^{\text{CO}_2, \text{out}} \cdot c^{\text{tax}} \cdot t_{\text{obr}} / k^{\text{EUR}} \quad (5.79)$$

kjer je:

$C^{\text{tax}}$  takse, posledica nastajanja emisij toplogrednih plinov in drugih onesnažil (kEUR/a, MEUR/a)

$C^{\text{mod}}$	letni stroški, povezani z modifikacijami na obstoječi procesni opremi v primeru rekonstruiranja (kEUR/a, MEUR/a)
$c^{\text{tax}}$	cena okoljske takse na enoto količine produkta (EUR/kg).

## 5.6 Modificiran superstrukturni matematični model

Matematični model HDA, ki sta ga razvila Kocis in Grossmann (1989) smo prevzeli iz GAMS-ove knjižnjice, ga razširili in preoblikovali za potrebe rekonstrukcijsko-sinteznega problema. Znotraj superstrukture smo ustvarili stike za vključevanje procesne enote v predvideno alternativo in stike med procesno enoto ter procesnimi tokovnicami.

Definirali smo procesne enote in jih uporabili za modeliranje predvidenih procesnih shem. Procesne enote smo v modelu poimenovali z oznakami MXR-mešalnik, SPL-navadni razdelilnik procesnih tokov, SPL1-logični razdelilnik procesnih tokov, RCF-reformer, RCT-reaktor 1. dela, RCT\_II-reaktor 2. dela, EXCH-toplotni izmenjevalec, HEH-grelnik, HEC-hladilnik, FLSH-razpenjalnik, COMP-kompresor, PUMP-črpalka, VALV-ekspanzijski ventil, DEST-destilacijska kolona, KONDENS-kondenzator, REBOIL-uparjalnik.

V superstrukturni model smo vključili 4 procesne enote grelnikov  $heh = \{1, \dots, 4\}$ , 21 procesnih enot mešalnikov procesnih tokov  $mxr = \{1, \dots, 21\}$ , 21 logičnih razdelilnikov tokov  $spl1 = \{1, \dots, 21\}$ , 2 procesni enoti reformerja  $rcf = \{1, 2\}$ , 13 procesnih enot hladilnikov  $hec = \{1, \dots, 13\}$ , 1 toplotni izmenjevalec  $exch = \{1\}$ , 7 procesnih enot razpenjalnikov  $flsh = \{1, \dots, 7\}$ , 2 procesni enoti kompresorja  $comp = \{1, 2\}$ , 1 črpalko  $pump = \{1\}$ , 3 navadne procesne enote razdelilnikov tokov  $spl = \{1, 2, 3\}$ , 3 procesne enote reaktorjev v 1. delu superstrukture  $rct = \{1, 2, 3\}$ , 2 procesni enoti reaktorjev v 2. delu superstrukture  $rct\_II = \{1, 2\}$ , 2 ekspanzijski posodi  $valv = \{1, 2\}$ , 4 destilacijske kolone  $dest = \{1, \dots, 4\}$ , 4 procesne enote uparjalnikov  $reboil = \{1, \dots, 4\}$  in 4 kondenzatorje  $kondens = \{1, \dots, 4\}$ .

$$unit = \left\{ \begin{array}{l} heh, hec, mxr, spl, spl1, rcf, rct, rct\_II, exch \\ flsh, comp, pump, valv, dest, kondens, reboil \end{array} \right\} \in UNIT$$

Za vsako iz med procesnih enot  $unit \in UNIT$  smo definirali stik tokovnice s predvideno procesno enoto na vtoku  $^{str}IUNIT_{unit}^{opts}$  in na iztoku iz procesne enote  $^{str}OUNIT_{unit}^{opts}$ . Kjer  $str \in STR$  predstavlja ime procesnega toka in  $opts \in OPTS$  predstavlja procesno alternativo.

V superstrukturno smo vključili 7 procesnih alternativ v obliki predvidenih procesnih shem  $opts = \{A1, \dots, A7\} \in OPTS_7$ , ki predstavljajo sklop potencialne izboljšave za obstoječ industrijski proces in so bile podrobneje obravnavane v pod poglavju 4.3.2.

Za procesno alternativo 1 iz množice  $opts = \{A1, \dots, A7\} \in OPTS_7$ , smo definirali procesne enote  $unit \in UNIT$ :

- iz podmnožice grelnikov  $heh = \{1, 2\}$ ,
- iz podmnožice mešalnikov tokov  $mxr = \{1, 2\}$ ,
- iz podmnožice logičnih razdelilnikov tokov  $spl1 = \{1\}$ ,
- iz podmnožice reformerjev  $rcf = \{2\}$ ,
- iz podmnožice hladilnikov  $hec = \{1, \dots, 6\}$ ,
- iz podmnožice toplotnih izmenjevalcev  $exch = \{1\}$ ,
- iz podmnožice razpenjalnikov  $flsh = \{1, \dots, 4\}$ .

Za procesno alternativo 2 iz množice  $opts = \{A1, \dots, A7\} \in OPTS_7$ , smo definirali procesne enote  $unit \in UNIT$ :

- iz podmnožice grelnikov  $heh = \{1, \dots, 3\}$ ,
- iz podmnožice mešalnikov tokov  $mxr = \{1, \dots, 6, 11, 12, 14, \dots, 18, 21\}$ ,
- iz podmnožice logičnih razdelilnikov tokov  $spl1 = \{1, \dots, 9, 12, \dots, 19\}$ ,
- iz podmnožice navadnih razdelilnikov tokov  $spl = \{2\}$ ,
- iz podmnožice reformerjev  $rcf = \{2\}$ ,
- iz podmnožice hladilnikov  $hec = \{1, \dots, 9, 13\}$ ,
- iz podmnožice toplotnih izmenjevalcev  $exch = \{1\}$ ,
- iz podmnožice razpenjalnikov  $flsh = \{1, \dots, 6\}$ ,
- iz podmnožice reaktorjev 1. del  $rct = \{1\}$ ,
- iz podmnožice destilacijskih kolon  $dest = \{1, \dots, 3\}$ ,
- iz podmnožice kondenzatorjev  $kondens = \{1, \dots, 3\}$ ,
- iz podmnožice uparjalnikov  $reboil = \{1, \dots, 3\}$ ,
- iz podmnožice kompresorjev  $comp = \{2\}$ .

Za procesno alternativo 3 iz množice  $opts = \{A1, \dots, A7\} \in OPTS_7$ , smo definirali procesne enote  $unit \in UNIT$ :

- iz podmnožice grelnikov  $heh = \{1, \dots, 4\}$ ,
- iz podmnožice mešalnikov tokov  $mxr = \{1, \dots, 8, 10, 12, \dots, 18\}$ ,
- iz podmnožice logičnih razdelilnikov tokov  $spl1 = \{1, \dots, 6, 8, \dots, 13, 15, \dots, 17\}$ ,
- iz podmnožice navadnih razdelilnikov tokov  $spl = \{2\}$ ,

- iz podmnožice reformerjev  $rcf = \{2\}$ ,
- iz podmnožice hladilnikov  $hec = \{1, \dots, 10, 12, 13\}$ ,
- iz podmnožice toplotnih izmenjevalcev  $exch = \{1\}$ ,
- iz podmnožice razpenjalnikov  $flsh = \{1, \dots, 5\}$ ,
- iz podmnožice reaktorjev 1. del  $rct = \{1\}$ ,
- iz podmnožice reaktorjev 2. del  $rct\_II = \{1\}$ ,
- iz podmnožice destilacijskih kolon  $dest = \{1, 2\}$ ,
- iz podmnožice kondenzatorjev  $kondens = \{1, 2\}$ ,
- iz podmnožice uparjalnikov  $reboil = \{1, 2\}$ ,
- iz podmnožice kompresorjev  $comp = \{1\}$ ,
- iz podmnožice ekspanzijskih posod  $valv = \{1\}$ .

Za procesno alternativo 4 iz množice  $opts = \{A1, \dots, A7\} \in OPTS_7$  smo definirali procesne enote  $unit \in UNIT$ :

- iz podmnožice grelnikov  $heh = \{1, \dots, 4\}$ ,
- iz podmnožice mešalnikov tokov  $mxr = \{1, \dots, 6, 8, 10, \dots, 18, 21\}$ ,
- iz podmnožice logičnih razdelilnikov tokov  $spl1 = \{1, \dots, 9, 11, \dots, 17\}$ ,
- iz podmnožice navadnih razdelilnikov tokov  $spl = \{2\}$ ,
- iz podmnožice reformerjev  $rcf = \{2\}$ ,
- iz podmnožice hladilnikov  $hec = \{1, \dots, 10, 12\}$ ,
- iz podmnožice toplotnih izmenjevalcev  $exch = \{1\}$ ,
- iz podmnožice razpenjalnikov  $flsh = \{1, \dots, 7\}$ ,
- iz podmnožice reaktorjev 1. del  $rct = \{1\}$ ,
- iz podmnožice reaktorjev 2. del  $rct\_II = \{1\}$ ,
- iz podmnožice destilacijskih kolon  $dest = \{1, 2\}$ ,
- iz podmnožice kondenzatorjev  $kondens = \{1, 2\}$ ,
- iz podmnožice uparjalnikov  $reboil = \{1, 2\}$ ,
- iz podmnožice kompresorjev  $comp = \{2\}$ .

Za procesno alternativo 5 iz množice  $opts = \{A1, \dots, A7\} \in OPTS_7$  smo definirali procesne enote  $unit \in UNIT$ :

- iz podmnožice grelnikov  $heh = \{1, \dots, 3\}$ ,

- iz podmnožice mešalnikov tokov  $mxr = \{1, \dots, 7, 13, 15, 16, 18, 21\}$ ,
- iz podmnožice logičnih razdelilnikov tokov  $spl1 = \{1, \dots, 6, 8, 10, 15, 16\}$ ,
- iz podmnožice navadnih razdelilnikov tokov  $spl = \{2\}$ ,
- iz podmnožice reformerjev  $rcf = \{1\}$ ,
- iz podmnožice hladilnikov  $hec = \{1, \dots, 9, 12\}$ ,
- iz podmnožice toplotnih izmenjevalcev  $exch = \{1\}$ ,
- iz podmnožice razpenjalnikov  $flsh = \{1, \dots, 5\}$ ,
- iz podmnožice reaktorjev 1. del  $rct = \{2\}$ ,
- iz podmnožice destilacijskih kolon  $dest = \{2\}$ ,
- iz podmnožice kondenzatorjev  $kondens = \{2\}$ ,
- iz podmnožice uparjalnikov  $reboil = \{2\}$ ,
- iz podmnožice kompresorjev  $comp = \{2\}$ ,
- iz podmnožice črpalka  $pump = \{1\}$ ,
- iz podmnožice ekspanzijskih posod  $valv = \{1\}$ .

Za procesno alternativo 6 iz množice  $opts = \{A1, \dots, A7\} \in OPTS_7$  smo definirali procesne enote  $unit \in UNIT$ :

- iz podmnožice grelnikov  $heh = \{1, \dots, 3\}$ ,
- iz podmnožice mešalnikov tokov  $mxr = \{1, \dots, 7, 9, 10, 12, 14, \dots, 21\}$ ,
- iz podmnožice logičnih razdelilnikov tokov  $spl1 = \{1, 2, 4, 5, 7, \dots, 10, 12, 13, 15, \dots, 21\}$ ,
- iz podmnožice navadnih razdelilnikov tokov  $spl = \{1, 2, 3\}$ ,
- iz podmnožice reformerjev  $rcf = \{2\}$ ,
- iz podmnožice hladilnikov  $hec = \{1, \dots, 11, 13\}$ ,
- iz podmnožice toplotnih izmenjevalcev  $exch = \{1\}$ ,
- iz podmnožice razpenjalnikov  $flsh = \{1, \dots, 5\}$ ,
- iz podmnožice reaktorjev 1. del  $rct = \{1\}$ ,
- iz podmnožice reaktorjev 2. del  $rct\_II = \{2\}$ ,
- iz podmnožice destilacijskih kolon  $dest = \{1, \dots, 4\}$ ,
- iz podmnožice kondenzatorjev  $kondens = \{1, \dots, 4\}$ ,
- iz podmnožice uparjalnikov  $reboil = \{1, \dots, 4\}$ ,
- iz podmnožice kompresorjev  $comp = \{2\}$ ,
- iz podmnožice ekspanzijskih posod  $valv = \{1, 2\}$ ,

Za procesno alternativo 7 iz množice  $opts = \{A1, \dots, A7\} \in OPTS_7$  smo definirali procesne enote  $unit \in UNIT$ :

- iz podmnožice grelnikov  $heh = \{1, \dots, 3\}$ ,
- iz podmnožice mešalnikov tokov  $mxr = \{1, \dots, 7, 19, \dots, 21\}$ ,
- iz podmnožice logičnih razdelilnikov tokov  $spl1 = \{1, \dots, 6, 8, 10, 18, \dots, 21\}$ ,
- iz podmnožice navadnih razdelilnikov tokov  $spl = \{2\}$ ,
- iz podmnožice reformerjev  $rcf = \{1\}$ ,
- iz podmnožice hladilnikov  $hec = \{1, \dots, 9\}$ ,
- iz podmnožice toplotnih izmenjevalcev  $exch = \{1\}$ ,
- iz podmnožice razpenjalnikov  $flsh = \{1, \dots, 5\}$ ,
- iz podmnožice reaktorjev 1. del  $rct = \{3\}$ ,
- iz podmnožice destilacijskih kolon  $dest = \{3, 4\}$ ,
- iz podmnožice kondenzatorjev  $kondens = \{3, 4\}$ ,
- iz podmnožice uparjalnikov  $reboil = \{3, 4\}$ ,
- iz podmnožice kompresorjev  $comp = \{2\}$ ,
- iz podmnožice ekspanzijskih posod  $valv = \{1\}$ .

Poleg obstoječih komponent smo v model vključili še komponento EtOH. Tako sistem predstavlja skupno 9 kemijskih komponent ( $k \in K_9$ ).

$k_9 = \text{EtOH}$       etanol

Toplotno kapaciteto posameznega procesnega toka za predlagano alternativo v obliki procesne sheme smo predstavili z enačbo 5.80.

$${}^{str}cpstr^{opts} = \sum_{k \in K_9} cppure_k \cdot {}^{str}w_k^{opts} \quad (5.80)$$

kjer je:

${}^{str}cpstr^{opts}$       toplotna kapaciteta procesnega toka  $str$  v procesni alternativni  $opts$  (J/(kg K))  
 $cppure_k$       toplotna kapaciteta čiste komponente  $k$  (J/(kg K)).

Z enačbo 5.81 smo zagotovili vtočno kapaciteto surovin v procesno shemo, z enačbo 5.82 pa celokupni masni pretok procesnega toka v posamezni alternativni.

$${}^{str}inlet_k^{opts} = q_{m,k}^{C,in} \quad \forall k \in K_9 \quad (5.81)$$



$${}^{str}q_m^{opts} = \sum_{k \in K_g} {}^{str}q_{m,k}^{C,opts} \quad \forall str \in STR \text{ in } \forall opts \in OPTS_7 \quad (5.82)$$

kjer je:

${}^{str}inlet_k^{opts}$  konstanten masni pretok surovine v komponentni sestavi na vtoku v procesno shemo (kg/h).

Posamezno surovino smo v obliki komponentne sestave  ${}^{str}inlet_k^{opts}$  vnesli v naprej predvideno procesno enoto in jo aktivirali z binarno spremenljivko, kot prikazuje zveza 5.83.

$${}^{str}q_m^{opts} = {}^{str}inlet_k^{opts} \cdot y_{unit-inlet}^{opts} \quad \forall k \in K_g \quad (5.83)$$

kjer je:

$y_{unit-inlet}^{opts}$  binarna spremenljivka za aktivacijo vtoka surovine v predvideno procesno enoto  $\{0,1\}$ .

Za aktivacijo procesnega toka določene alternative smo zvezno spremenljivko pomnožili z binarno, kot prikazuje neenačba 5.84.

$${}^{str}q_m^{opts} \leq y_{unit}^{opts} \cdot {}^{str}q_{m,UP}^{opts} \quad (5.84)$$

kjer je:

$y_{unit}^{opts}$  binarna spremenljivka obstoja procesne enote za določeno alternativo  $\{0,1\}$   
 ${}^{str}q_{m,UP}^{opts}$  zgornja meja celotnega masnega pretoka procesnega toka (kg/h).

Procesne tokovnice z masnimi, temperaturnimi in tlačnimi vrednostmi parametrov, ki so povezane s predvidenimi procesnimi enotami znotraj superstrukture, smo zapisali na podlagi splošnih matematičnih neenačb predstavljenih v zvezah od 5.85 – 5.90.

$${}^{str}q_m^{opts} \geq {}^{str}q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{unit}^{opts}) + {}^{str}q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{unit}^{opts} \quad (5.85)$$

$${}^{str}q_m^{opts} \leq {}^{str}q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{unit}^{opts}) + {}^{str}q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{unit}^{opts} \quad (5.86)$$

$${}^{str}T^{opts} \geq {}^{str}T_0^{opts} \cdot (1 - y_{unit}^{opts}) + {}^{str}T_{LO}^{opts} \cdot y_{unit}^{opts} \quad (5.87)$$

$${}^{str}T^{opts} \leq {}^{str}T_0^{opts} \cdot (1 - y_{unit}^{opts}) + {}^{str}T_{UP}^{opts} \cdot y_{unit}^{opts} \quad (5.88)$$

$${}^{str}p^{opts} \geq {}^{str}p_0^{opts} \cdot (1 - y_{unit}^{opts}) + {}^{str}p_{LO}^{opts} \cdot y_{unit}^{opts} \quad (5.89)$$

$${}^{str}p^{opts} \leq {}^{str}p_0^{opts} \cdot (1 - y_{unit}^{opts}) + {}^{str}p_{UP}^{opts} \cdot y_{unit}^{opts} \quad (5.90)$$

kjer je:

$^{str} q_{m0}^{opts}$	inicializacijska vrednost masnega pretoka procesnega toka (kg/h)
$^{str} q_{m,LO}^{opts}$	spodnja globalna meja za masni pretok procesnega toka (kg/h)
$^{str} q_{m,UP}^{opts}$	zgornja globalna meja za masni pretok procesnega toka (kg/h)
$^{str} T_0^{opts}$	inicializacijska vrednost temperature procesnega toka (K)
$^{str} T_{LO}^{opts}$	spodnja globalna meja vrednost temperature procesnega toka (K)
$^{str} T_{UP}^{opts}$	zgornja globalna meja vrednost temperature procesnega toka (K)
$^{str} p_0^{opts}$	inicializacijska vrednost tlaka procesnega toka (bar)
$^{str} p_{LO}^{opts}$	spodnja globalna meja vrednost tlaka procesnega toka (bar)
$^{str} p_{UP}^{opts}$	zgornja globalna meja vrednost tlaka procesnega toka (bar)
$y_{unit}^{opts}$	binarna spremenljivka obstoja procesne enote $\{0,1\}$ .

Aktivacija predvidenih procesnih enot za alternativo se izvede na podlagi ustvarjenih stikov pomnoženih z binarno spremenljivko. Zvezo predstavlja enačba 5.91.

$$\text{ACTIVE } y_{unit}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{unit}^{opts} \cdot ^{str} IUNIT_{unit}^{opts} \quad \text{za } \forall unit \in UNIT \quad (5.91)$$

Aktivacijo grelnika znotraj superstrukture za predvideno alternativo smo definirali na podlagi matematične zveze 5.92.

$$\sum_{opts \in OPTS} \text{ACTIVE } y_{heh}^{opts} \leq 1 \quad \text{za } \forall heh \in HEH_4 \quad (5.92)$$

Za preostale procesne enote smo uporabili analogne matematične zveze podane s splošno neenačbo 5.93.

$$\sum_{opts \in OPTS} \text{ACTIVE } y_{unit}^{opts} \leq 1 \quad \text{za } \forall unit \in UNIT \quad (5.93)$$

Za logični razdelilnik procesnih tokov smo poleg predvidene masne bilance tokov uporabili še logično zvezo 5.94. Ta se navezuje na specifični razdelilnik z določenimi tokovnicami, ki so ničelne. (Npr. za prvi razdelilnik tokov velja, da je pri 5 in 7 alternativni ničelni iztok 7.)

$$^{str} q_m^{opts} = \sum_{k \in K_9} ^{str} q_{m,k}^{C,opts} \quad \text{in pogoj: } spl1 = \{1\} \wedge \neg \{opt \in \{A5, A7\} \vee str \in \{7\}\} \quad (5.94)$$

Enačbi za reformer smo zapisali v obliki osnovnih matematičnih zvez, ki opisujejo temperaturno pogojenost ravnotežja kemijske reakcije 5.95 in njeno proizvodnost 5.96.

$$krcf_{ref}^{opts} = K_{ref} \cdot e^{\frac{-E_{a,ref}}{R_m \cdot T_{ref}^{opts} + \epsilon}} \quad (5.95)$$

$$^{kk} consum_{ref}^{opts} = \frac{^{kk} X_{ref}^{opts} \cdot ^{kk} q_m^{C,opts}}{^{kk} M} \quad (5.96)$$

kjer je:

$K_{ref}$	konstantna vrednost za hitrost kemijske reakcije (kmol/s),
$krcf_{ref}^{opts}$	hitrost kemijske reakcije (kmol/s),
$^{kk}consum_{ref}^{opts}$	proizvodnost kemijske reakcije (kmol/h)
$\varepsilon$	majhno pozitivno število.

Preostale matematične zveze, enačbne in neenačbne pogoje ustvarjenega matematičnega modela smo zbrali v prilogi 16.

## 5.7 Potek reševanja matematičnih modelov

Za različne generirane alternative smo na podlagi simulacij izdelali matematične modele, ki predstavljajo masne in energijske bilance. S posameznimi vrednosti parametrov (Priloga 19) smo drevesno superstrukturo predlaganih alternativ (A-F) modelirali sekvenčno, mrežno superstrukturo pa simultano v programskem jeziku GAMS z ustrežno sintakso. Optimirali smo jih z algoritmoma CONOPT oziroma DICOPT. Pri programiranju smo uporabljali osebni računalnik Intel® Pentium™2, s procesorjem 3,0 GB pomnilnika.

### 5.7.1 Optimiranja osnovnega matematičnega modela kemijskega procesa

Matematični model zveznih spremenljivk, enačbenih in neenačbnih matematičnih zvez ter pogojev je temeljil na diskontinuirni NLP (DNLP) formulaciji. Ta omogoča razširitev osnovnega NLP problema v smeri uporabe matematičnih argumentov za minimiranje, maksimiranje in iskanje absolutnih vrednosti tudi znotraj razvitega modela.

Potek reševanja DNLP formulacije v programskem jeziku GAMS je temeljil na algoritmu CONOPT. Ta ni primeren za iskanje globalno optimalnih rešitev (GAMS, 2016). Primeren je za velike, obširne in razvejene modele, ki vsebujejo veliko število pogojev v obliki enačb in neenačb. Primeren je za modele z velikim številom nelinearnih omejitev in malim številom prostostnih stopenj. Temelji na algoritmu zmanjšanega gradienta (GRG), ki vključuje naslednje korake:

- 1) inicializacijo in iskanje možne rešitve;
- 2) računanje *Jacobijeve* matrike omejitev modela;
- 3) izbiro temeljnih spremenljivk za zagotavljanje regularnosti matrik;
- 4) iskanje multiplikatorjev *Jacobijeve* pod-matrike;
- 5) računanje zmanjšanega gradienta;
- 6) iskanje optimalnejše vrednosti namenske funkcije.

Za vsako izmed generiranih alternativ smo ustvarili sintezni matematični model načrtovanih procesnih enot in ga reševali sekvenčno po drevesni superstrukturi. Posamezni matematični model je za vsako alternativo predstavljal več kot 2400 enačb in približno 2100 zveznih

spremenljivk. Računalniški čas reševanja matematičnega modela z algoritmom CONOPT je znašal okoli 3,0 s.

### 5.7.2 Optimiranja superstrukturnega matematičnega modela

Pri razvoju matematičnega modela uporabnega za rekonstrukcijske namene smo uporabili mrežno-superstrukturni pristop. Ta zajema definiranje rekonstrukcijsko-sintezne superstrukture vključenih alternativ v obliki procesnih shem. Vsaka izmed vključenih alternativ predstavlja določeno zaporedje oziroma topologijo procesnih enot. Za predlagano mrežo smo uporabili MINLP matematični model, ki smo ga rešili z algoritmom DICOPT. Rekonstrukcijsko-sintezni matematični model zveznih spremenljivk, funkcijskih zvez v obliki enačbenih in neenačbnih pogojev ter binarnih spremenljivk je temeljil na MINLP formulaciji. Reševanje modela v programu GAMS je potekalo z uporabo osebnega računalnika Intel® Pentium™2, s procesorjem 3,0 GB pomnilnika. Model je predstavljalo več kot 380 000 enačb, približno 13 800 zveznih spremenljivk, čas reševanja modela (CPU) je znašal okoli 25 minut. V uporabi je bil algoritem DICOPT. Ta je primeren za velike in obširne modele, ki vključujejo zvezne in diskretne spremenljivke (GAMS, 2016). Potek reševanja z algoritmom DICOPT temelji na:

- 1) reševanju NLP problema relaksirane MINLP formulacije,
- 2) določitvi binarnih spremenljivk glavnega MIP problema za določitev optimalne vrednosti namenske funkcije,
- 3) fiksiranju binarnih spremenljivk in reševanju novo nastalega NLP problema,
- 4) iskanju celo-številske rešitve glavnega MIP problema,
- 5) ponavljanju korakov 3 in 4 do maksimiranja vrednosti namenske funkcije NLP podproblema.

Slabost reševanja problemov z algoritmom DICOPT je nezmožnost zagotavljanja globalnih optimumv, kljub temu da je bil razvit za namene optimiranja nekonveksnih in obširnih matematičnih modelov. Slabost algoritma se kaže v primeru nerešljivega NLP pod-problema, ki onemogoča potek linearizacije in nadaljnje iskanje binarnih spremenljivk MIP problema.



## 6 REZULTATI Z DISKUSIJO

Predlagani koncept namenjen za rekonstrukcijo procesov v kemični in procesni industriji ter razviti matematični modeli omogočajo pridobitev različnih kvalitativnih in kvantitativnih rezultatov. Ti služijo, kot dobra podlaga za strateško odločanje o usodi procesov. V prvem sklopu predstavljajo rezultati opis in spoznavanje obstoječega stanja kemijskega procesa ter izsledke analize obstoječega stanja kemijskega procesa, ki so bili podrobneje obravnavani v 4. poglavju. Drugi sklop rezultatov predstavljajo posamezne modelne alternative (v obliki procesnih shem), ki so predstavljene v podpoglavju 6.1. Rezultati predstavljajo preproste in kompleksne tehnološke izboljšave in primerjavo med njimi. Tretji sklop rezultatov, predstavljen v podpoglavju 6.2., zajema uporabo superstrukturnega modela za ustrezno izbiro predlagane alternative ter ostale rešitve zastavljenega optimizacijskega problema.

### 6.1 Rezultati rekonstrukcije industrijskega primera na podlagi drevesne superstrukture

Na podlagi predlaganih preprostih tehnoloških izboljšav, ki predstavljajo preprostejši poseg v obstoječ kemijski proces in predlagajo njegovo razširitev, smo preučili alternative (A – D) za posredno sintezo DME iz ZP. Med kompleksnimi izboljšavami smo analizirali alternativni (E in F). Predpostavili smo konstanten vtok ZP za vse predlagane alternative. Tekom procesa sinteze produktov se odvečna toplotna energija porablja za proizvodnjo ST vodne pare. V modelu smo njeno proizvodnjo upoštevali pri vseh alternativah, nismo je upoštevali v namenski funkciji kot dodaten strošek na strani surovin. Posamezne procesne alternative omenjenega sklopa smo neodvisno (vsako posebej) modelirali v programskem jeziku GAMS skupek rezultatov pa zbrali v prilogi 17.

#### 6.1.1 Preprosta tehnološka alternativa A

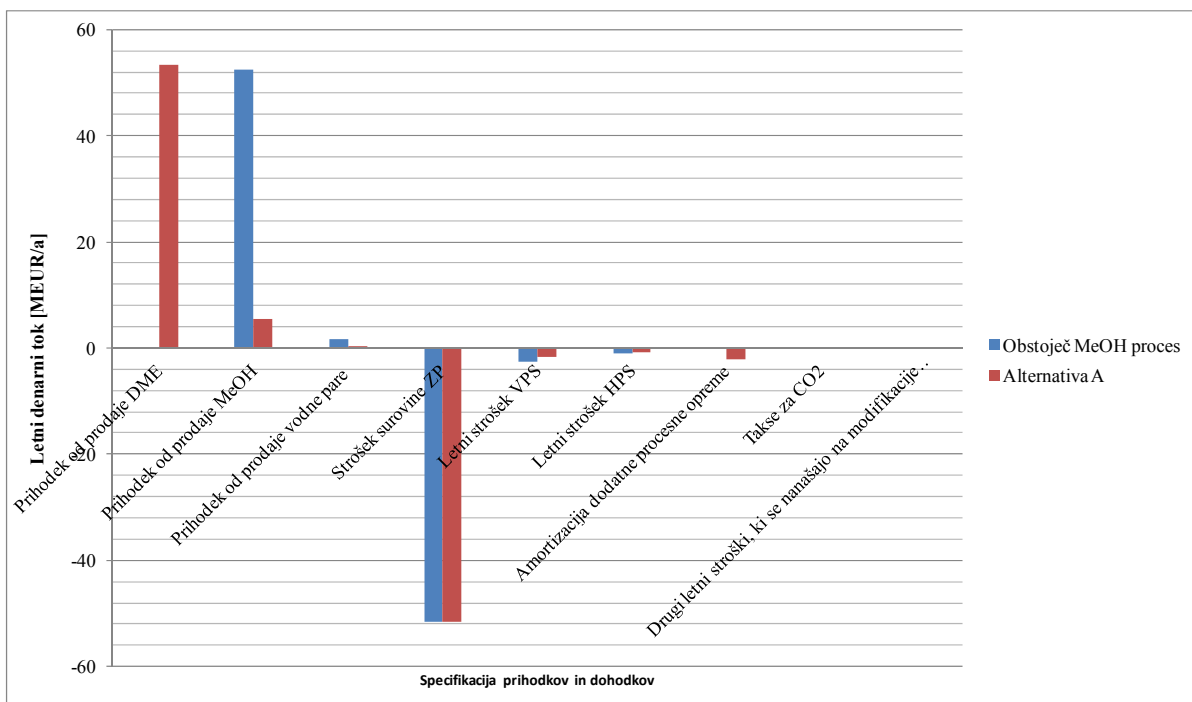
Preprostejša rešitev rekonstrukcije obstoječega procesa je alternativa pod oznako A, ki predstavlja nizko-tlačni sintezni postopek sinteze DME iz neочиščenega MeOH.

Obratovalni pogoji reaktorja v razširjenem delu procesa zagotavljajo ustrezno presnovo MeOH in omogočajo sintezo DME z maksimalno proizvodno kapaciteto 9580 kg/h. Tekom sinteznega procesa se proizvaja tudi MeOH s kapaciteto 1650 kg/h, presežek odvečne toplotne energije pa se lahko pretvori za proizvodnjo ST pare z močjo 2,4 MW. Kot posledica več-produktne proizvodnje (MeOH in DME) glede na obstoječ proces se prihodki od prodaje produktov zvišajo za 11,8 %. Preučena alternativa zniža proizvodno kapaciteto MeOH za slabih 90 % na račun sinteze novega produkta DME z višjo prodajno ceno. Na podlagi minimalne porabe ZPS se poraba le-teh v primerjavi z obstoječim MeOH procesom spremeni. Minimalna poraba VPS se pri alternativni A zniža za dodatnih 35,8 %, kar je lahko razlog v temperaturnih intervalih (obratovnih pogojih) in pripadajočih toplotnih kapacitetah procesnih tokov. Minimalna poraba HPS se poveča za 23,1 %. Vzrok po večji količini hladiva je dodatna eksotermna reakcija dehidracije MeOH do DME. Dodatna

toplotna energija, ki je posledica reakcijske entalpije dehidracije doprinese zahtevo po dodatnem hlajenju, kljub proizvodnji ST pare.

Glede na zahteve modificiranega procesa, bi bilo potrebno v obstoječo procesno topologijo vključiti 1 dodaten reaktor za proizvodnjo DME, 2 grelnika in 2 toplotna izmenjevalca ter nadomestiti obstoječo destilacijsko kolono z novo, ki omogoča ustrezno ločljivost nastalih produktov. Glede na velikostne spremenljivke načrtovane procesne opreme za rekonstrukcijske namene bi vrednost dodatne investicije znašala 21,4 MEUR.

Glede na optimizacijski kriterij bi vrednost letnega dobička generirane alternative A znašal +2,82 MEUR/a. Na diagramu slika 6-1 so primerjalno predstavljeni denarni tokovi alternative A in obstoječega procesa.



Slika 6-1. Denarni tokovi alternative A v primerjavi z obstoječim MeOH procesom

### 6.1.2 Preprosta tehnološka alternativa B

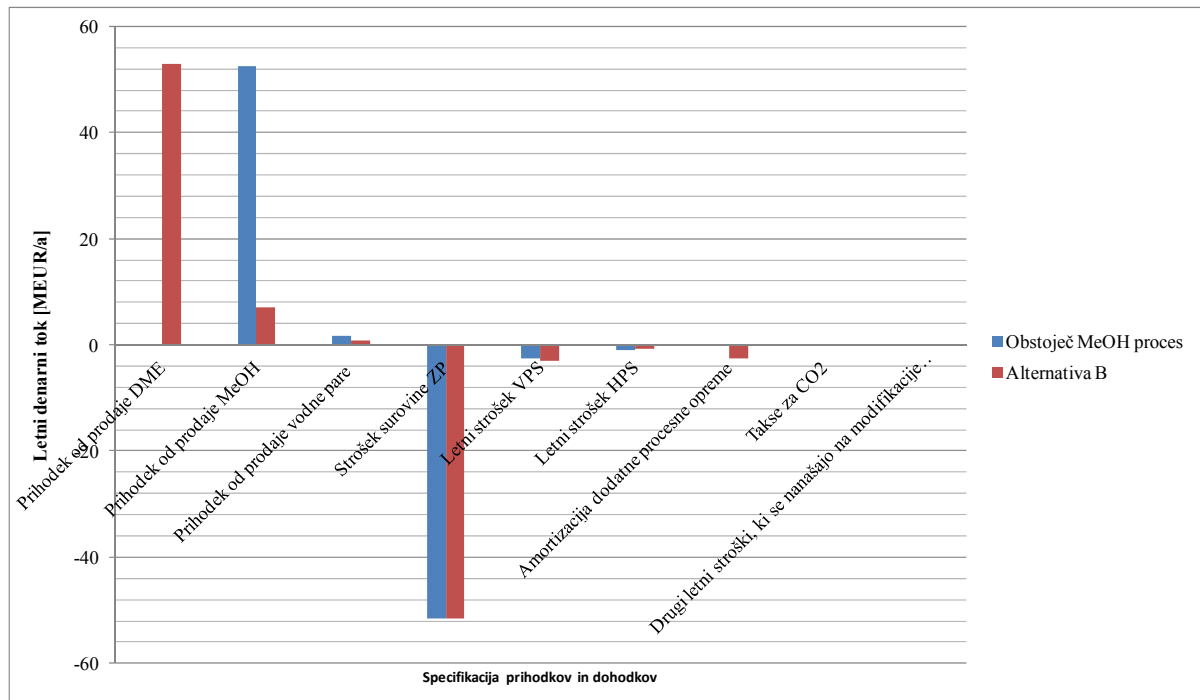
Preprostejša rešitev rekonstrukcije obstoječega procesa je alternativa pod oznako B, ki predstavlja visoko-tlačni sintezni postopek sinteze DME iz neočiščenega MeOH.

Obratovalni pogoji reaktorja v razširjenem delu procesa zagotavljajo ustrezno presnovo MeOH in omogočajo sintezo DME z maksimalno proizvodno kapaciteto 9500 kg/h. Tekom sinteznega procesa se proizvaja tudi MeOH s kapaciteto 2150 kg/h, presežek odvečne toplotne energije pa se lahko pretvori za proizvodnjo ST pare z močjo 9,6 MW. Kot posledica več-produktne proizvodnje (MeOH in DME) glede na obstoječ proces se prihodki od prodaje produktov zvišajo za 14,2 %. Preučena alternativa zniža proizvodno kapaciteto MeOH za slabih 84 % na račun sinteze novega produkta DME z višjo prodajno ceno. Na podlagi minimalne porabe ZPS se poraba le-teh v primerjavi z obstoječim MeOH procesom spremeni. Minimalna poraba VPS se pri alternativni B poveča za dodatnih 11,5 %, kar je

lahko razlog v temperaturnih intervalih (obratovalnih pogojih) in pripadajočih toplotnih kapacitetah procesnih tokov. Minimalna poraba HPS se poveča za 7,0 %. Vzrok po večji količini hlada je dodatna eksotermna reakcija dehidracije MeOH do DME. Dodatna toplotna energija, ki je posledica reakcijske entalpije dehidracije doprinese zahtevo po dodatnem hlajenju, kljub proizvodnji ST pare.

Glede na zahteve modificiranega procesa, bi bilo potrebno v obstoječo procesno topologijo vključiti 1 dodaten reaktor za proizvodnjo DME, 1 grelnik, 1 hladilnik, 1 toplotni izmenjevalec, vključiti 1 črpalko ter nadomestiti obstoječo destilacijsko kolono z novo, ki omogoča ustrezno ločljivost nastalih produktov. Glede na velikostne spremenljivke načrtovane procesne opreme za rekonstrukcijske namene bi vrednost dodatne investicije znašala 24,5 MEUR.

Glede na optimizacijski kriterij bi vrednost letnega dobička generirane alternative B znašal +3,15 MEUR/a. Na diagramu slika 6-2 so primerjalno predstavljeni denarni tokovi alternative B in obstoječega procesa.



Slika 6-2. Denarni tokovi alternative B v primerjavi z obstoječim MeOH procesom

### 6.1.3 Preprosta tehnološka alternativa C

Preprostejša rešitev rekonstrukcije obstoječega procesa je alternativa pod oznako C, ki predstavlja postopek sinteze DME na katalizatorju H-ZSM-5 iz neočiščenega MeOH.

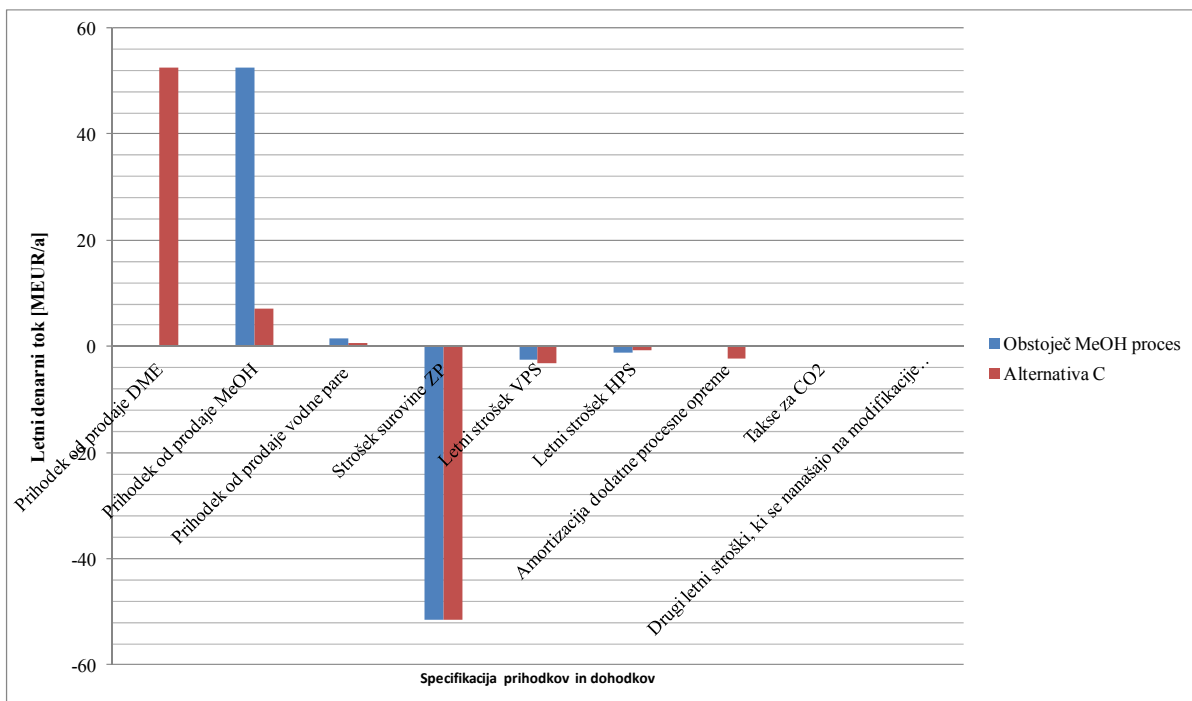
Obratovalni pogoji reaktorja v razširjenem delu procesa zagotavljajo ustrezno presno MeOH in omogočajo sintezo DME z maksimalno proizvodno kapaciteto 9450 kg/h. Tekom sinteznega procesa se proizvaja tudi MeOH s kapaciteto 2140 kg/h, presežek odvečne toplotne energije pa se lahko pretvori za proizvodnjo ST pare z močjo 8,4 MW. Kot posledica več-produktne proizvodnje (MeOH in DME) glede na obstoječ proces se prihodki



od prodaje produktov zvišajo za 13,6 %. Preučena alternativa zniža proizvodno kapaciteto MeOH za slabih 87 % na račun sinteze novega produkta DME z višjo prodajno ceno. Na podlagi minimalne porabe ZPS se poraba le-teh v primerjavi z obstoječim MeOH procesom spremeni. Minimalna poraba VPS se pri alternativni A poveča za dodatnih 15,9 %, kar je lahko razlog v temperaturnih intervalih (obratovnih pogojih) in pripadajočih toplotnih kapacitetah procesnih tokov. Minimalna poraba HPS se poveča za 28,8 %. Vzrok po večji količini hladiva je dodatna eksotermna reakcija dehidracije MeOH do DME. Dodatna toplotna energija, ki je posledica reakcijske entalpije dehidracije doprinese zahtevo po dodatnem hlajenju, kljub proizvodnji ST pare.

Glede na zahteve modificiranega procesa, bi bilo potrebno v obstoječo procesno topologijo vključiti 1 dodaten reaktor za proizvodnjo DME, 1 grelnik in 2 toplotna izmenjevalca ter nadomestiti obstoječo destilacijsko kolono z novo, ki omogoča ustrezno ločljivost nastalih produktov. Glede na velikostne spremenljivke načrtovane procesne opreme za rekonstrukcijske namene bi vrednost dodatne investicije znašala 21,9 MEUR.

Glede na optimizacijski kriterij bi vrednost letnega dobička generirane alternative C znašal +2,70 MEUR/a. Na diagramu slika 6-3 so primerjalno predstavljeni denarni tokovi alternative C in obstoječega procesa.



Slika 6-3. Denarni tokovi alternative C v primerjavi z obstoječim MeOH procesom

#### 6.1.4 Preprosta tehnološka alternativa D

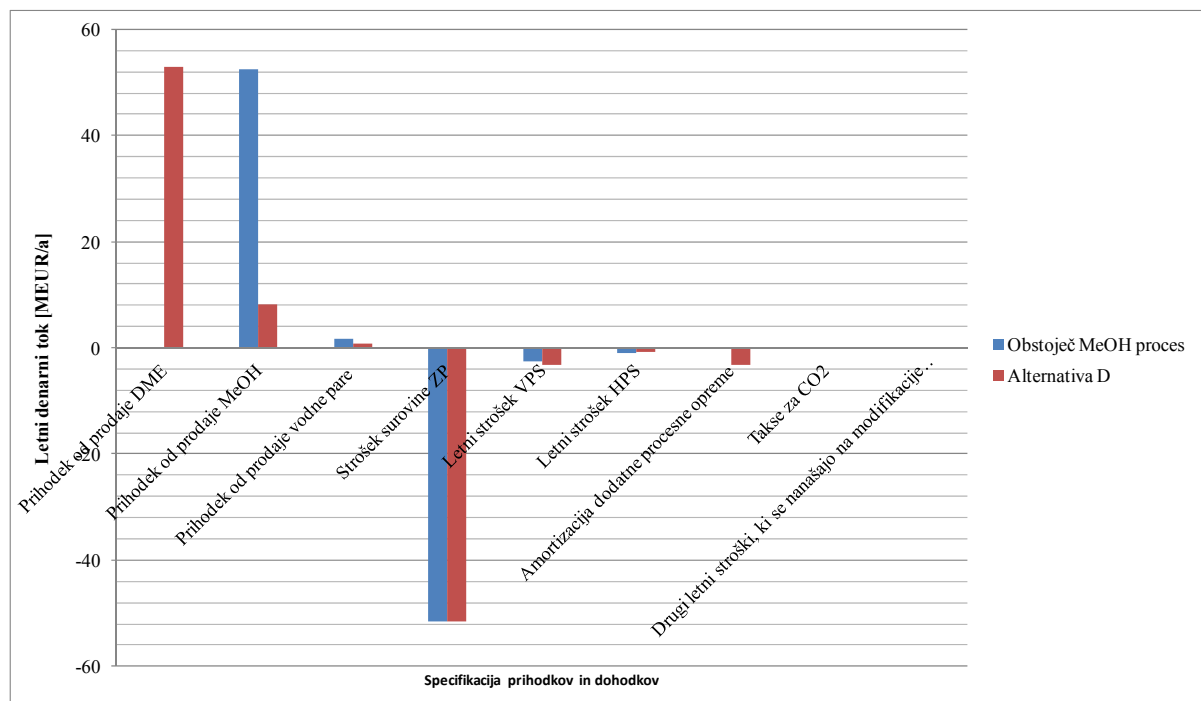
Preprostejša rešitev rekonstrukcije obstoječega procesa je alternativa pod oznako D, ki predstavlja visoko-temperaturni sintezni postopek sinteze DME iz neочиščenega MeOH.

Obratovni pogoji reaktorja v razširjenem delu procesa zagotavljajo ustrezno presnovo MeOH in omogočajo sintezo DME z maksimalno proizvodno kapaciteto 9500 kg/h. Tekom

sinteznega procesa se proizvaja tudi MeOH s kapaciteto 2480 kg/h, presežek odvečne toplotne energije pa se lahko pretvori za proizvodnjo ST pare z močjo 9,6 MW. Kot posledica več-produktne proizvodnje (MeOH in DME) glede na obstoječ proces se prihodki od prodaje produktov zvišajo za 16,3 %. Preučena alternativa zniža proizvodno kapaciteto MeOH za slabih 84 % na račun sinteze novega produkta DME z višjo prodajno ceno. Na podlagi minimalne porabe ZPS se poraba le-teh v primerjavi z obstoječim MeOH procesom spremeni. Minimalna poraba VPS se pri alternativni D poveča za dodatnih 24,5 %, kar je lahko razlog v temperaturnih intervalih (obratovnih pogojih) in pripadajočih toplotnih kapacitetah procesnih tokov. Minimalna poraba HPS se poveča za 56,9 %. Vzrok po večji količini hlada je dodatna eksotermna reakcija dehidracije MeOH do DME. Dodatna toplotna energija, ki je posledica reakcijske entalpije dehidracije doprinese zahtevo po dodatnem hlajenju.

Glede na zahteve modificiranega procesa, bi bilo potrebno v obstoječo procesno topologijo vključiti 1 dodaten reaktor za proizvodnjo DME, 1 grelnik, 1 hladilnik in 2 toplotna izmenjevalca ter nadomestiti 2 obstoječi destilacijski koloni z novima, ki omogoča ustrezno ločljivost nastalih produktov. Glede na velikostne spremenljivke načrtovane procesne opreme za rekonstrukcijske namene bi vrednost dodatne investicije znašala 33,4 MEUR.

Glede na optimizacijski kriterij bi vrednost letnega dobička generirane alternative D znašal +2,81 MEUR/a. Na diagramu slika 6-4 so primerjalno predstavljeni denarni tokovi alternative D in obstoječega procesa.



Slika 6-4. Denarni tokovi alternative D v primerjavi z obstoječim MeOH procesom

### 6.1.5 Kompleksna tehnološka alternativa E

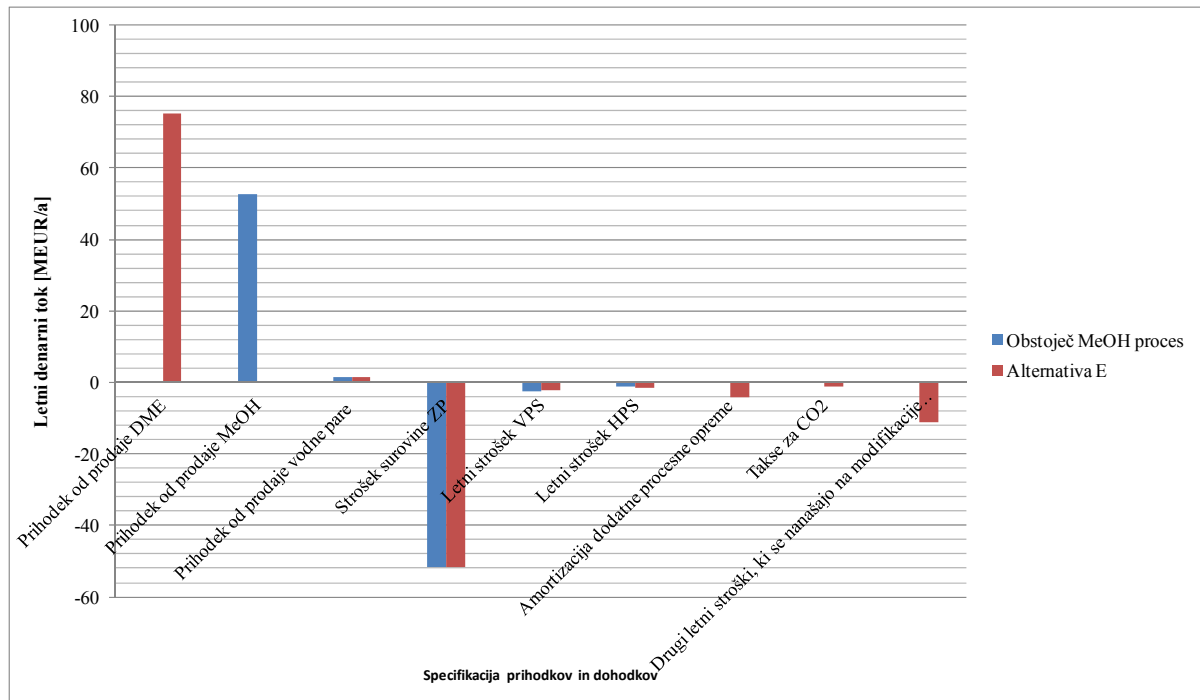
Kompleksnejša rešitev rekonstrukcije obstoječega procesa je alternativa pod oznako E, ki predstavlja neposredni sintezni postopek proizvodnje DME iz sintetičnega plina.

Obratovalni pogoji modificiranega MeOH reaktorja zagotavljajo ustrezno presnovo SNG plina in omogočajo sintezo DME z maksimalno proizvodno kapaciteto 13500 kg/h. Ta alternativa v primerjavi z obstoječo ne omogoča proizvodnje produkta MeOH. Presežek odvečne toplotne energije pa se lahko pretvori za proizvodnjo ST pare z močjo 17,6 MW. Denarni tok na strani prodaje produkta se zviša za 43,2 %. Preučena alternativa zniža proizvodno kapaciteto MeOH v celoti na račun sinteze novega produkta DME z višjo prodajno ceno.

Minimalna poraba ZPS se v primerjavi z obstoječim MeOH procesom spremeni. Minimalna poraba VPS se pri alternativni E zniža za dodatnih 10,0 %, kar je lahko razlog v temperaturnih intervalih (obratovalnih pogojih) in pripadajočih toplotnih kapacitetah procesnih tokov. Minimalna poraba HPS se poveča za 65 %. Vzrok po večji količini hladiva je močno eksotermna reakcija sinteze DME neposredno iz SNG.

Glede na zahteve modificiranega procesa, bi bilo v obstoječi procesni topologiji potrebno zamenjati obstoječ MeOH reaktor z DME reaktorjem, dodatno vključiti 2 grelnika in 2 toplotna izmenjevalca ter nadomestiti obstoječi destilacijski koloni z novima, ki omogočata ustrezno ločljivost nastalih produktov. Glede na velikostne spremenljivke načrtovane procesne opreme (toplotni prenosniki, destilacijsko kolono, kompresor) za rekonstrukcijske namene bi vrednost dodatne investicije znašala 42 MEUR. Poleg tega bi znašala okvirna investicija v modificiran MeOH reaktor za namene sinteze novega produkta in modifikacija obstoječega reformerja skupaj okoli 112 MEUR. Med procesom sinteze nastaja toplogredni plin CO<sub>2</sub>. Tako so za predstavljeno alternativo med odhodki v namenski funkciji predstavljene takse za emisije toplogrednih plinov.

Glede na optimizacijski kriterij bi vrednost letnega dobička generirane alternative E znašal +5,60 MEUR/a. Na diagramu slika 6-5 so primerjalno predstavljeni denarni tokovi alternative E in obstoječega procesa.



Slika 6-5. Denarni tokovi alternative E v primerjavi z obstoječim MeOH procesom

### 6.1.6 Kompleksna tehnološka alternativa F

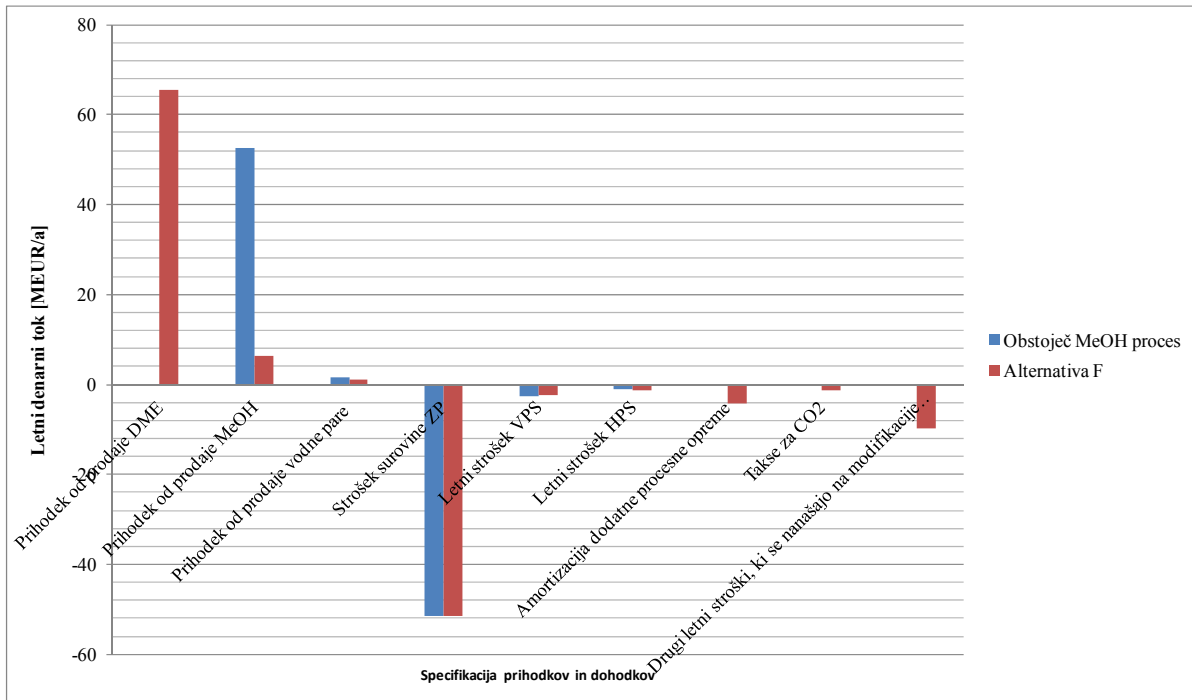
Kompleksnejša rešitev rekonstrukcije obstoječega procesa je alternativa pod oznako F, ki predstavlja neposredni sintezni postopek proizvodnje DME iz sintetičnega plina pri nizki temperaturi reakcije.

Obratovalni pogoji modificiranega MeOH reaktorja zagotavljajo ustrezno presnovo SNG plina in omogočajo sintezo DME z maksimalno proizvodno kapaciteto 11800 kg/h. Ta alternativa v primerjavi z obstoječo omogoča tudi proizvodnjo produkta MeOH (približno 1800 kg/h). Presežek odvečne toplotne energije eksotermne reakcije pa se lahko pretvori za proizvodnjo ST pare z močjo 14,5 MW. Denarni tok na strani prodaje produkta se v primerjavi z obstoječim procesom zviša za 36 %. Minimalna poraba ZPS se v primerjavi z obstoječim MeOH procesom spremeni. Minimalna poraba VPS se pri alternativni F zniža za 7,1 %, kar je lahko razlog v temperaturnih intervalih (obratovnih pogojih) in pripadajočih toplotnih kapacitetah procesnih tokov. Minimalna poraba HPS se poveča za 61,5 %. Vzrok po večji količini hladiva je močno eksotermna reakcija sinteze DME neposredno iz SNG.

Glede na zahteve modificiranega procesa, bi bilo v obstoječi procesni topologiji potrebno zamenjati obstoječ MeOH reaktor z DME reaktorjem, dodatno vključiti 1 grelnik in 2 toplotna izmenjevalca, nadomestiti obstoječi destilacijski koloni z novima, ki omogočata ustrezno ločljivost nastalih produktov ter dokupiti 1 kompresor. Glede na velikostne spremenljivke načrtovane procesne opreme (toplotni prenosniki, destilacijski koloni, kompresor) za rekonstrukcijske namene bi vrednost dodatne investicije znašala 41,3 MEUR. Poleg tega bi znašala okvirna investicija v modificiran MeOH reaktor za namene sinteze novega produkta in modifikacija obstoječega reformerja skupaj okoli 98 MEUR. Med

procesom sinteze nastaja toplogredni plin CO<sub>2</sub>. V primerjavi z alternativo E ga nastaja več, saj temperatura močno vpliva na sestavo. Tako so za predstavljeno alternativo med odhodki v namenski funkciji predstavljene takse za emisije toplogrednih plinov.

Glede na optimizacijski kriterij bi vrednost letnega dobička generirane alternative F znašal +3,57 MEUR/a. Na diagramu slika 6-6 so primerjalno predstavljeni denarni tokovi alternative F in obstoječega procesa.



Slika 6-6. Denarni tokovi alternative F v primerjavi z obstoječim MeOH procesom

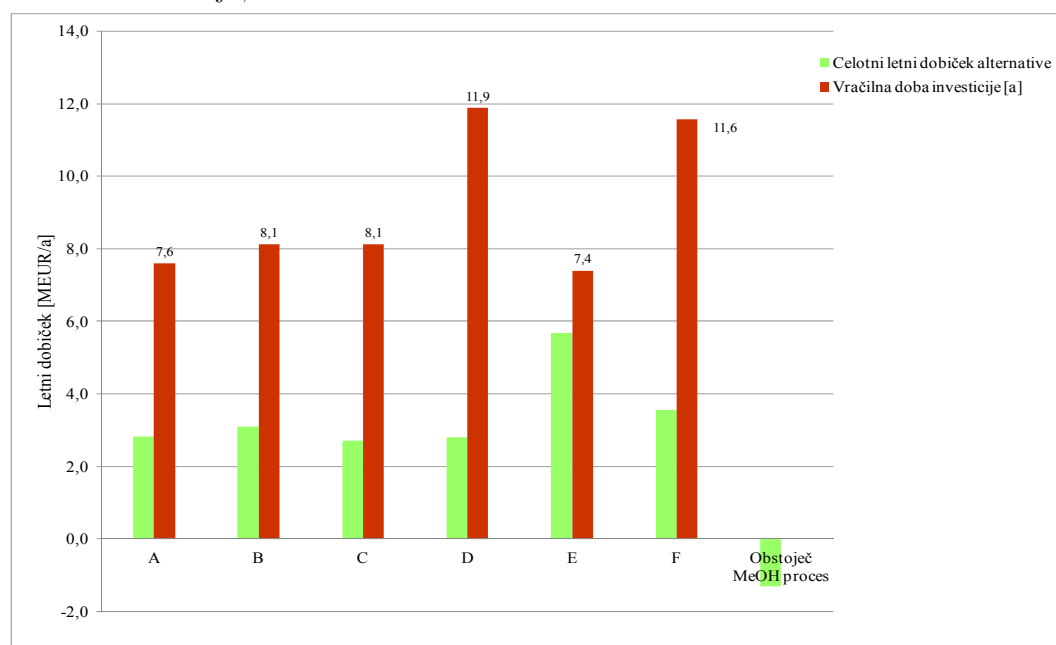
### 6.1.7 Primerjava letnih dobičkov in vračilnih rokov predlaganih tehnoloških alternativ A – F glede na obstoječ proces

Iz nabora procesnih alternativ smo na diagramu predstavljenem na sliki 6-7 podali letne ekonomske dobičke in vračilne dobe investirane opreme. Zeleno obarvani stolpci predstavljajo letne ekonomske dobičke z upoštevanimi prihodki in odhodki na letni osnovi. Za primerjavo smo navedli vrednost ekonomske izgube obstoječega nerentabilnega MeOH procesa.

Glede na predvideno investicijo v procesno opremo za rekonstrukcijske namene smo izračunali vračilno dobo ter jih ustrezno predstavili ob letnih dobičkih posamezne alternative. Iz diagrama je razvidno, da vse generirane alternative, ki težijo k proizvodnji novega produkta povečajo letni dobiček in s tem nerentabilni obstoječ kemijski proces lahko pretvorijo v dobičkonosen. Rezultati kažejo, da so preproste tehnološke izboljšave (A-D) v primerjavi s kompleksnejšimi manj učinkovite glede na optimizacijski kriterij. Kljub večjemu tehnološkemu posegu in s tem višjimi investicijskimi stroški pri kompleksnem sklopu izboljšav (E, F), so te alternative bolj dobičkonosne. Višji dobiček brez upoštevanja obdavčitve je posledica večje presnove reaktantov v produkte in posledično njihova višja

proizvodna kapaciteta. Ker vse predlagane alternative v primerjavi z obstoječim procesom prinašajo pozitivni letni dobiček smo izračunali vračilne roke. Ti predstavljajo smotrnost investicije pri rekonstruiranju. Doba vračanja mora biti čim krajša glede na celotno življenjsko dobo procesa. Z upoštevanom 10-letno amortizacijsko dobo so vračilni roki predlaganih rekonstrukcijskih alternativ 7 – 12 let pri konstantnih denarnih tokovih.

Iz ekonomskega vidika je alternativa E najprimernejša izbira, saj ima najkrajšo vračilno dobo 7,4 leta in največji letni dobiček +5,60 MEUR/a. Kljub vsemu je vračilna doba 7,4 let relativno visoka, kar lahko pripisujemo visokim investicijskim vložkom v procesno opremo in relativno nizkim dobičkom preučenga procesa. Omenjeni dobički so značilni za kontinuirne kemijske procese, ki surovino (energent) pretvarjajo v produkt (energent) brez višje dodane vrednosti. Sprejemljivost izvedbe ponovnega načrtovanja v smeri predlagane alternative E, iz vidika dobe vračanja, tako sloni na strateški odločitvi.



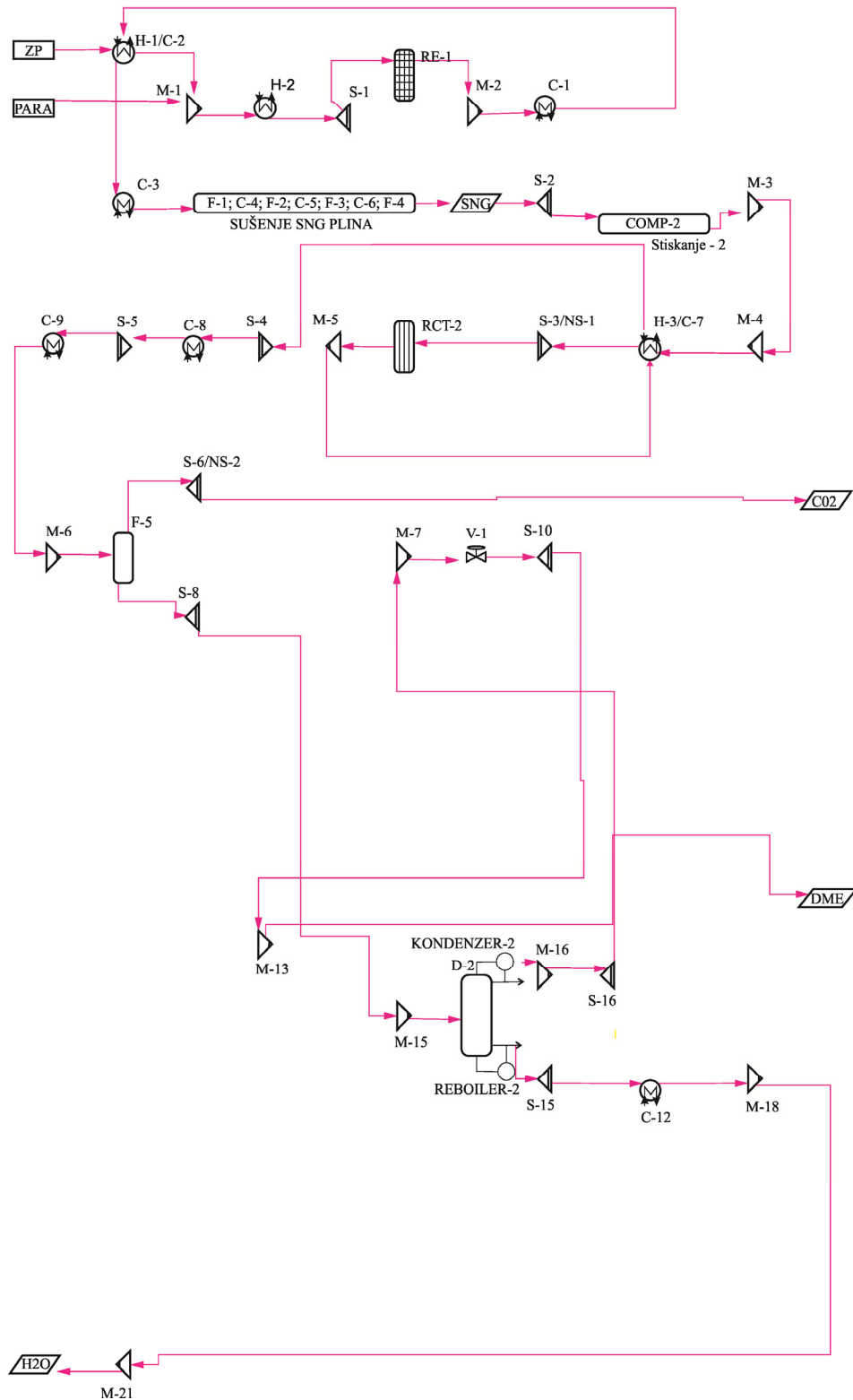
Slika 6-7. Primerjava letnih dobičkov in vračilnih rokov predlaganih tehnoloških alternativ glede na obstoječ proces

## 6.2 Rezultati rekonstrukcije industrijskega primera na podlagi mrežne superstrukture

Rezultati predstavljajo uporabo superstrukturnega pristopa za ustrezno izbiro alternative (optimalne procesne sheme iz nabora predlaganih), ki predstavljajo način rekonstrukcije procesa na podlagi implementiranih modifikacij. Mrežna superstruktura na podlagi zveznih in diskretnih spremenljivk zajema 7 generiranih alternativ, ki so med seboj prepletene iz vidika topologije in vključenih procesnih enot. Procesne alternative smo iz vidika surovinskih, produktnih in tehnoloških izboljšav simultano optimirali v programskem jeziku GAMS. Tako ustvarjen matematični model omogoča izbiro ene izmed predlaganih alternativ, glede na optimizacijski kriterij – maksimiran letni dobiček.

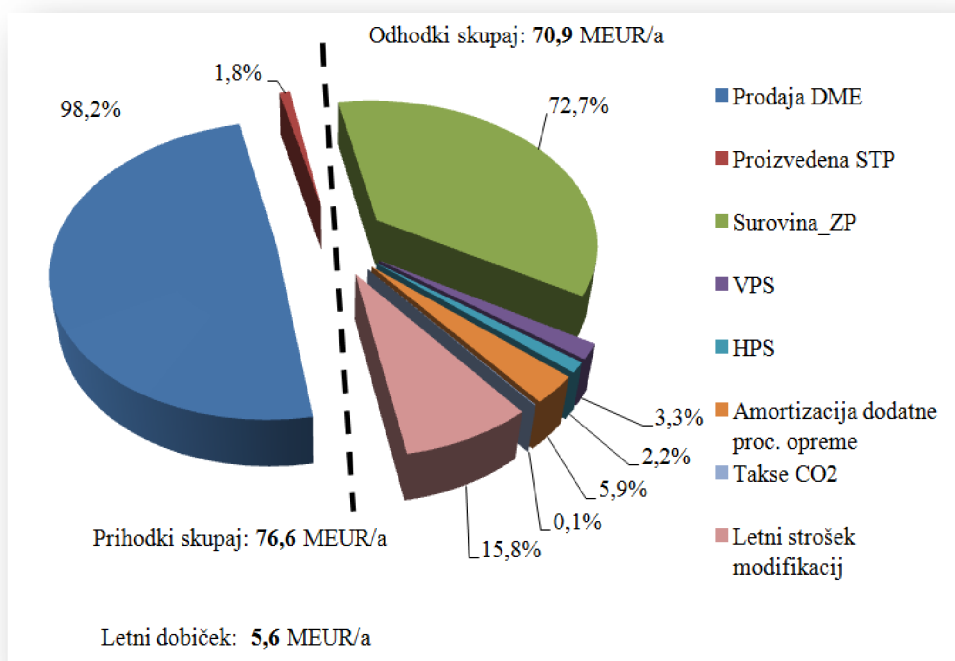
### 6.2.1 Izbor najustrežnejše alternative iz superstrukturnega modela za industrijski primer

Rezultat rekonstrukcijsko-sinteznega modela je alternativa 5 kot najustrežnejša (Priloga 18). To je neposredna sinteza DME, predstavljena s procesno shemo na sliki 6-8 in podrobneje predstavljena v točki 4.3.2.5 in spada pod kompleksnejše tehnološke izboljšave.



Slika 6-8. Izbrana procesna shema alternative 5 iz superstrukture.

Predviden letni dobiček izbrane alternative znaša 5,6 MEUR. Predstavlja razliko med letnimi prihodki in odhodki. Na strani prihodkov 76,6 MEUR je zajeta prodaja DME z deležem 98,2 % in prodaja ST vodne pare. Na strani odhodkov 70,9 MEUR največji delež 72,7 % predstavlja nakup surovin, 15,8 % predstavlja strošek modifikacije obstoječe procesne opreme, vsi ostali odhodki pa predstavljajo manjši delež. Glede na obstoječ proces izbrana alternativa popolnoma zamenja obstoječ produkt MeOH z DME, tekom procesa nastaja toplogredni plin CO<sub>2</sub>, manjši delež hladnega pogonskega sredstva pa je potrebno nadomestiti z ekstremnim hladivom. Deleži posameznih denarnih tokov izbrane alternative so predstavljeni na sliki 6-9.

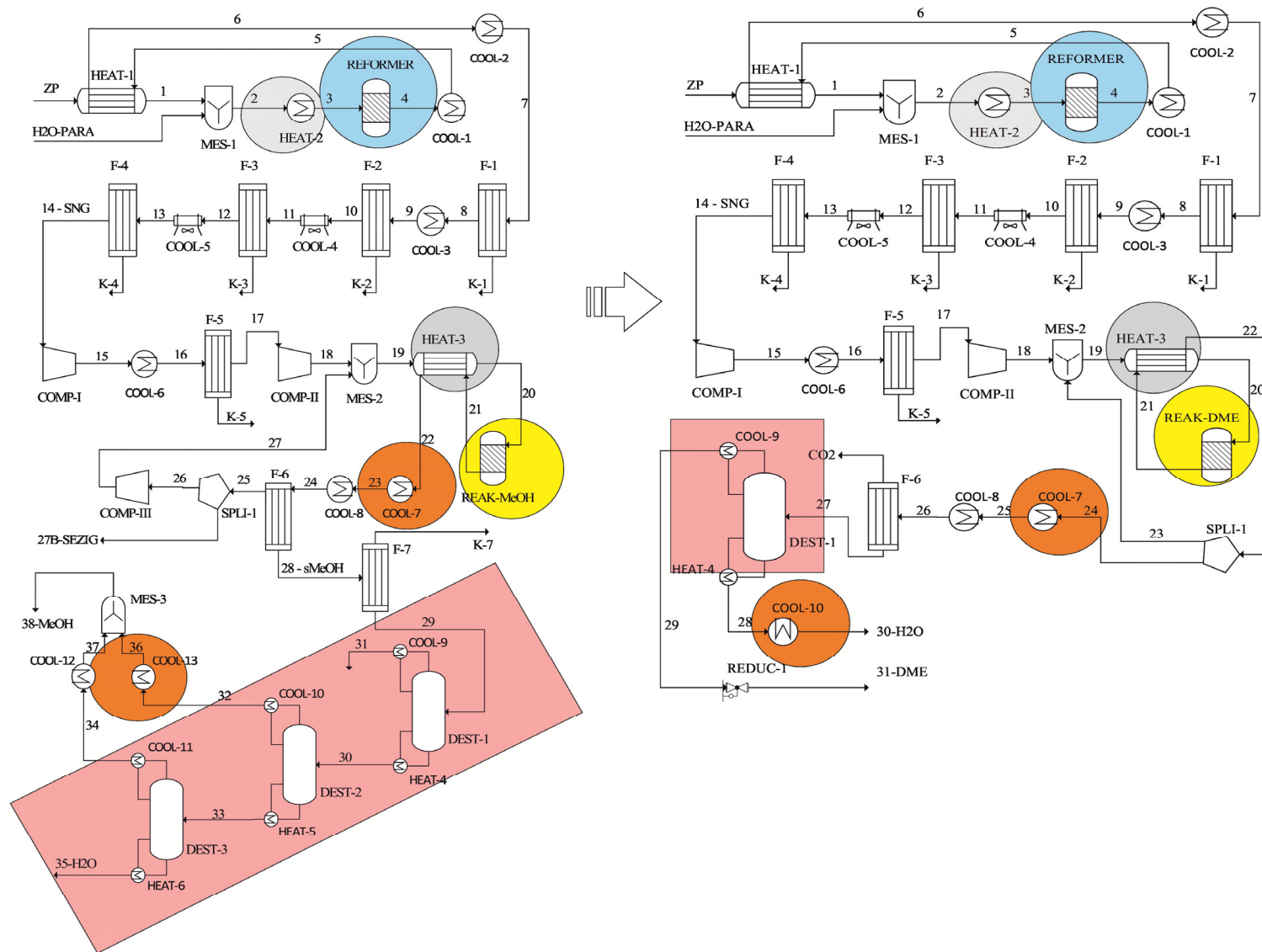


Slika 6-9. Odstotna porazdelitev denarnih tokov izbrane alternative 5

S sočasnim optimiranjem smo zagotovili ustrezno izbiro med predvidenimi alternativami in možnimi sistemskimi rešitvami. S hkratnim upoštevanjem superstrukturnega pristopa rekonstrukcijsko-sinteznega modela je bila zaradi številnih nelinearnosti in posledičnih nekonveksnosti dobljena le lokalno optimalna rešitev. Z nadgradnjo obstoječega MeOH procesa lahko zagotovimo energetsko učinkovitejši, okoljsko primernejši in tržno bolj fleksibilen industrijski proces.

Pri ponovnem načrtovanju težimo k ohranitvi večjega deleža obstoječe procesne opreme. Pri tem jo v celoti uporabimo ali modificiramo le posamezne enote. Na sliki 6-10 so prikazane potrebne modifikacije posameznih procesnih enot v izbrani alternativni 5 glede na obstoječe stanje.





Slika 6-10. Topološke modifikacije obstoječega procesa za realizacijo izbrane alternative

Toplotna izmenjevalca HEAT-2 in HEAT-3 je potrebno nadomestiti z novima, saj obstoječa glede na njuni površini ne omogočata zadostne količine toplotne izmenjave. Obstoječ reformer je potrebno modificirati v smeri zagotavljanja višjih obratovalnih temperatur (iz 825 °C na 1100 °C), ki so za obstoječ proces še sprejemljivi. Obstoječ MeOH reaktor je potrebno modificirati v smeri nasutja novega katalizatorja za namene sinteze novega produkta DME. Ohišje reaktorja se ohrani pri tem pa se upošteva strošek za nov katalizator, ki predstavlja večji del celotne investicije. Obstoječa hladilnika COOL-7 in COOL-10 ne zagotavljata učinkovitega prenosa toplote iz procesnih tokov za izbrano alternativo, zaradi predhodnega dimenzioniranja za specifični MeOH proces. V izbrani alternativni je reakcija nastanka produkta DME bolj eksotermna, kot pri sintez MeOH. To posledično zahteva nakup zmogljivejših hladilnikov z večjo površino. V obstoječem procesu je zaporedje treh destilacijskih kolon za izbrano alternativo neuporabno. Obstoječi niz destilacijskih kolon ne omogoča ekstremnega hlajenja do nizkih temperatur, ki so potrebne za separacijo produkta DME.

Odvečna obstoječa procesna oprema, ki je za izbrano alternativo neuporabna se lahko odproda. Predpostavljamo, da se lahko prihodek od prodaje odvečne procesne opreme uporabi pri zagonu predlagane procesne alternative. Ta prihodek ne predstavlja konstantnega denarnega toka, ampak le enkratni denarni znesek, zato ga pri izračunu letnega dobička nismo upoštevali.

### 6.2.2 Kvalitativni rezultati na podlagi surovinskih, produktnih in tehnoloških izboljšav

Tekom generiranja alternativ na podlagi surovinskih, produktnih in tehnoloških izboljšav smo te kvalitativno ocenili. Ocena zajema prednosti in slabosti posameznih alternativ. Mednje spadajo agregatno stanje produkta in z njim povezana infrastruktura ter stroški transporta, kurilna vrednost nastalega produkta (energenta), emisije nastale pri proizvodnji produkta, nabor PS, zahtevnost topoloških modifikacij, stabilnost in čistota produktov, dostopnost surovin, cena produktov itd.

Kvalitativna ocena za posamezne generirane alternative ne zadostuje povsem za strateško odločanje o najustreznejši, služi pa kot pomoč pri odločanju na podlagi superstrukturnega pristopa. Rezultati ustvarjenega modela se morajo ovrednotijo še na podlagi kvalitativne ocene alternativ. Lahko se zgodi, da izbrana alternativa na podlagi modela ne ustreza strateškim ciljem iz vidika kvalitativne ocene. V tem primeru se alternativa izloči iz nabora generiranih predlogov. Pri trajnostno naravnanih procesih ekonomski kriterij ni nujno najustreznejši. Tako je smotrno odločanje iz perspektive superstrukturnega pristopa ob kvalitativni oceni procesne alternative.

Preglednica 6-1 zajema kvalitativno oceno generiranih alternativ.

Tabela 6-1. Preglednica kvalitativnih ocen generiranih alternativ

	Prednosti	Slabosti
Alternativa 1	- ohranimo del obstoječe procesno	- proizveden produkt SNG je plin,

	<p>opreme,</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ohranimo že obstoječo velikost procesne opreme,</li> <li>- znižamo obratovalne stroške porabljenih hladnih PS,</li> <li>- SNG plin je po procesu desulfurizacije čistejši (preprečitev nastajanja SO<sub>x</sub> spojin pri nadaljnji uporabi)</li> </ul>	<p>ki ga težje hranimo,</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- uporabnost plina je negotova zaradi infrastrukture, ki ni na razpolago,</li> <li>- za zagotavljanje vročega PS moramo sežigati del ZP za proizvodnjo pare in segrevanje reformerja</li> </ul>
Alternativa 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ohranimo vso obstoječo procesno opremo,</li> <li>- ohranimo procesne parametre obstoječega MeOH procesa,</li> <li>- ohranimo že obstoječo velikost procesne opreme,</li> <li>- cenejša surovina BP in dostopen vir H<sub>2</sub>,</li> <li>- ni potrebnih dodatnih modifikacij na obstoječem reformerju,</li> <li>- proizveden produkt je MeOH, ki ga enostavno hranimo v rezervoarjih</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- vsebnost CH<sub>4</sub> v BP je nižja kakor v ZP,</li> <li>- dostopnost vira BP je negotova,</li> <li>- potrebno predhodno čiščenje BP za uporabo v procesu</li> </ul>
Alternativa 3	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ohranimo velik del obstoječe procesne opreme,</li> <li>- ohranimo procesne parametre obstoječega procesa do proizvodnje surovega MeOH,</li> <li>- ohranimo že obstoječo velikost procesne opreme,</li> <li>- ni potrebnih dodatnih modifikacij na obstoječem reformerju,</li> <li>- ohrani se del proizvodnje MeOH,</li> <li>- višja tržna cena novega produkta DME</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nov produkt je v plinasti obliki (problematika za transport),</li> <li>- za uporabo produkta ni zagotovljena infrastruktura,</li> <li>- dokup novega reaktorja z nasutjem katalizatorja DME,</li> <li>- zamenjava obstoječe oz. dokup separacijske kolone za ločitev DME od plinske mešanice,</li> <li>- dokup 2 toplotnih prenosnikov in 2 grelnikov</li> </ul>
Alternativa 4	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ohranimo velik del obstoječe procesne opreme,</li> <li>- ohranimo procesne parametre obstoječega procesa do proizvodnje surovega MeOH,</li> <li>- ohranimo že obstoječo velikost procesne opreme,</li> <li>- ni potrebnih dodatnih</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- novi produkt je v plinasti obliki (problematika za transport),</li> <li>- infrastruktura ni zagotovljena za uporabo produkta,</li> <li>- dokup novega reaktorja z nasutjem katalizatorja DME,</li> <li>- dokup 1 toplotnega prenosnika, 1 hladilnika in 1 grelnika</li> </ul>

	<p>modifikacij na obstoječem reformerju,</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ohrani se del proizvodnje MeOH,</li> <li>- višja tržna cena novega produkta</li> </ul>	
Alternativa 5	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ohranimo velik del obstoječe procesne opreme,</li> <li>- ohranimo že obstoječo velikost večjega dela procesne opreme,</li> <li>- višja tržna cena novega produkta DME,</li> <li>- nižja poraba VPS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- dodatne modifikacije na obstoječem reformerju,</li> <li>- dodatne modifikacije na obstoječem reaktorju za sintezo DME,</li> <li>- produkt je v plinasti obliki (problematika za transport),</li> <li>- infrastruktura ni zagotovljena za uporabo produkta,</li> <li>- proizvodnja toplogrednega plina CO<sub>2</sub></li> </ul>
Alternativa 6	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ohranimo velik del obstoječe procesne opreme,</li> <li>- ohranimo že obstoječo velikost velikega dela procesne opreme,</li> <li>- ohrani se del proizvodnje MeOH,</li> <li>- višja tržna cena novega produkta EtOH,</li> <li>- EtOH uporaben energent pri mešanju z neosvinčenim bencinom,</li> <li>- EtOH je pri normalnih pogojih tekočina (enostavno hranjenje v rezervoarjih)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- dodaten nakup destilacijske kolone,</li> <li>- pri destilaciji dobimo azeotrop (visoki stroški za doseg želeno čistote),</li> <li>- več-produktna proizvodnja je vzrok slabše presnove surovin</li> </ul>
Alternativa 7	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ohranimo velik del obstoječe procesne opreme,</li> <li>- ohranimo že obstoječo velikost velikega dela procesne opreme,</li> <li>- višja tržna cena novega produkta EtOH,</li> <li>- EtOH uporaben energent pri mešanju z neosvinčenim bencinom,</li> <li>- visoka učinkovitost presnove surovine po neposredni poti sinteze,</li> <li>- EtOH je pri normalnih pogojih tekočina (enostavno hranjenje v rezervoarjih)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- dodaten nakup destilacijske kolone,</li> <li>- pri destilaciji dobimo azeotrop (visoki stroški za doseg želeno čistote),</li> <li>- uporabnost produkta EtOH ni zagotovljena</li> </ul>

Iz preglednice 6-1 je razvidno, da alternativa 2 ohrani vso obstoječo procesno opremo, vse ostale alternative pa njihov večinski del. Iz vidika vključitve obstoječe opreme za procesno obratovanje je najmanj primerna alternativa 1. Pri tej bi večji del procesne opreme ostal neaktiven.

Vključitev procesne opreme v procesno alternativo lahko opredelimo na njeno uporabnost v celoti ali na modifikacije za ponovno uporabo. Največji poseg v obstoječi proces predstavljata alternativni 5 in 7 z vključitvijo kompleksnejših tehnoloških izboljšav. Te zahtevajo večje modifikacije na obstoječi opremi (reformer, reaktor, destilacijska kolona).

Iz okoljskega vidika je pretvorba surovine ZP v nastale produkte (MeOH, DME in/ali EtOH) v vseh alternativah smotrnejša. Nastali produkti imajo višjo kurilno vrednost in manjšo vsebnost primesi ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ). V primeru uporabnosti produktov v energetske namene ti v primerjavi z ZP znižajo vrednost nastalih emisij  $\text{CO}_2$ .

Več-produktno proizvodnjo ponazarjajo alternative 3, 4 in 6, ostale procesne alternative pa so usmerjene v proizvodnjo enega produkta. Nastali produkt DME v alternativah 3, 4 in 5 je pri standardnih pogojih v plinastem agregatnem stanju, kar predstavlja višje stroške skladiščenja in transporta. Nastali produkt MeOH v alternativah 2, 3, 4 in 6 je pri standardnih pogojih v tekočem agregatnem stanju, kar ne predstavlja večjih težav pri skladiščenju in transportu.

Pri alternativah 6 in 7 je nastali EtOH pri standardnih pogojih v tekočem agregatnem stanju in tvori azeotropno mešanico. Zahteve po višji čistoti za nadaljnjo uporabo predstavljajo dodaten strošek, ki v raziskavah ni bil podrobneje analiziran.

## 7 ZAKLJUČEK IN SUGESTIJE ZA NADALJNJE RAZISKAVE

V doktorski disertaciji smo predstavili koncept za rekonstrukcijo kontinuirnih procesov v kemični in procesnih industrijah. Koncept predstavlja ključne delovne aktivnosti pri rekonstrukciji za doseganje izboljšav nerentabilnih kemijskih procesov. V rekonstrukcijski koncept smo zajeli temelje sinteze in integracije procesov. V njem smo aktivnosti predstavili s koraki, ki vključujejo spoznavanje procesa, matematično modeliranje, optimiranje, generiranje alternativ in ocenjevanje ustreznosti generiranih alternativ. Koncept je možno razširiti in nadgraditi oziroma ga prilagoditi uporabnikovim zahtevam. Rekonstrukcijo s konceptom smo aplikativno (teoretično) predstavili na nerentabilnem in nedelujočem MeOH procesu.

Kompleksna infrastruktura in veliko število nemerljivih ter neharmoniziranih podatkov so omejitve, ki zahtevajo specifičen pristop k rekonstruiranju kemijskih procesov in optimizacijskih problemov iz prakse. Realni primer iz prakse je bil po predpostavki že zadovoljivo optimiran, vendar kljub vsemu nerentabilen, zaradi visoke tržne cene surovine in nizke cene produkta. Tako je bilo smiselno iskanje izboljšav v smeri večje fleksibilnosti (nove surovine in produkti, proizvodnja več produktov hkrati). Predpostavili smo modifikacije z ohranitvijo večine obstoječe procesne opreme. Znotraj koncepta smo v prvem delu predlagali preprosti in kompleksni sklop tehnoloških izboljšav z drevesno superstrukturo, ki temelji na rekonstruiranju obstoječega procesa v smeri proizvodnje novega produkta DME. V drugem delu smo na podlagi mrežne superstrukture preučili alternative, ki vključujejo surovinske, produktne in tehnološke modifikacije.

Za preprosti in kompleksni sklop modifikacij smo ustvarili matematične modele na podlagi simulacij kemijskih procesov, ki so bili optimirani sekvenčno. Sintezni pristop drevesne superstrukture je omogočal hkratno optimiranje procesnih parametrov in koriščenje interakcij med procesnimi enotami, ki so na videz ločene. Za surovinske, produktne in z njimi povezane tehnološke izboljšave smo razvili superstrukturni model, ki predstavlja učinkovito orodje za simultano iskanje najustreznejše alternative glede na optimizacijski kriterij. Razvita mrežna superstruktura je rekonstrukcijsko-sinteznega značaja. Predstavlja sintezo integriranih procesnih enot v matematičnem modelu, ki je uporaben za namene rekonstruiranja kontinuirnih kemijskih procesov v kemični in procesnih industrijah.

Na podlagi generiranih alternativ je pri ponovnem načrtovanju in uvajanju izboljšav zahtevano sodelovanje z upravitelji, strokovnjaki procesa in dobavitelji procesne opreme. Na ta način so ustvarjeni rigorozni modeli bolj realistični, viri informacij pri strateškem odločanju bolj točni, rezultati implementacij predlaganih modifikacij pa bolj verjetni.

Rezultati kažejo, da je predlagan koncept za ponovno načrtovanje, uporabljen na obstoječem industrijskem procesu, privedel do izboljšav. Med preprostimi in kompleksnimi izboljšavami je bila izbrana neposredna proizvodnja novega produkta DME neposredno iz SNG. Ta spada v sklop kompleksnih tehnoloških izboljšav opisana po procesno alternativo E. Iz nabora surovinskih, produktnih in tehnoloških izboljšav je bila prav tako predlagana ista alternativa

(alternativa 5). Rezultati naloge kažejo težnjo po pretvorbi surovin (energentov) v energetsko in trajnostno gledano učinkovitejše produkte.

Rekonstruiranje obstoječih kemijskih procesov je sila zapleteno in obširno področje. Pravilno zasnovani rekonstrukcijski koncept, napredna programska oprema, optimizacijska orodja in drugi dejavniki morajo omogočati relevantne pristope na podlagi katerih so možne izboljšave in odprava ozkih grl.

Tekom nastajanja in generiranja alternativ je mogoče iz hevrističnih spoznanj in strokovne ter znanstvene literature izluščiti kvalitativne prednosti in slabosti predvidenih procesnih alternativ. Omenjena ocena je prav tako, kot vrednost optimizacijskega kriterija, pomemben faktor za strateško odločanje o usodi procesa.

Pomemben dejavnik modeliranja je ustrezen zapis modela, ki ni enoznačen. Optimizacijske modele je potrebno pisati v takšni obliki, da so ustrezno približani dejanskemu stanju, so rešljivi in dajejo uporabne rezultate. Ustvarjen rekonstrukcijsko-sintezni model zaradi številnih nelinearnosti in posledično nekonveksnosti ne zagotavlja globalno optimalnih rešitev. Ozko grlo modeliranja pri ponovnem načrtovanju obstoječih kemijskih procesov je vključevanje alternativ, ki jih ne more predvideti programska oprema samodejno, temveč uporabnikov razum. Sodobna programska orodja in napredni optimizacijski algoritmi omogočajo razširitev ožin v smislu odpravljanja nekonveksnosti in nelinearnosti ustvarjenih modelov. Ti in predlagane alternative pa še ne zagotavljajo povsem zanesljivih izboljšanj. Zagotavljajo lahko le dodatna orodja, kar pomaga pri ogromnem številu informacij in podatkov ter omogoča ustrezno primerjavo med različnimi možnostmi. Izkušnje, dobljene tekom priprave na doktorsko disertacijo, kažejo na veliko uporabnost matematično programirnih tehnik v primerjavi s tradicionalnimi pristopi. Slednji ne omogočajo ustrezne sistematičnosti in simultaneosti izvajanja zveznih in diskretnih odločitev.

Ocena ustreznosti generiranih alternativ še ne podaja odločitve o izbiri najprimernejše, temveč predstavlja skupek pomembnih informacij za dokončno strateško odločanje o usodi obstoječega procesa. Tako je ob morebitni implementaciji predlaganih izboljšav komunikacija med upravljavci procesa in uporabniki modela nepogrešljiv povezovalni člen, ki zagotavlja uporabnost rešitev tudi iz praktičnega vidika.

Prispevek raziskav lahko umestimo na področje rekonstrukcijskega načrtovanja v procesni sistemski tehniki. Rekonstruiranje temelji na veliki količini podatkov na podlagi realnih kemijskih procesov, simulacij, hevrističnih pravil in spoznanj dobljenih tekom generiranja alternativ. Sama naloga ni temeljila na strateškem odločanju, temveč na razvoju orodij in tehnik za ponovno načrtovanje procesov v kemični in procesnih industrijah.

### **Sugestije za nadaljnje raziskave**

Superstrukturni model bi bilo smiselno razviti do te mere, da bi omogočal iskanje interakcij med predlaganimi alternativami in omogočal avtomatično generiranje nepredvidenih alternativ z vključevanjem umetne inteligence. Namensko funkcijo bi bilo smiselno nadgraditi v več-kriterijsko, ki zajema še okoljske, varnostne indekse in druge kvalitativne vrednosti.

Smiselno bi bilo podrobneje dodelati rekonstrukcijsko-sintezni matematični model na področju avtomatičnega ocenjevanja predlaganih alternativ v smislu, kdaj kemijski proces zapreti, procesno opremo pa odprodati.

V rekonstrukcijski algoritem bi bilo dobro implementirati iteracijo, ki predlagane alternative ovrednoti iz vidika varnosti delovanja procesov v kemičnih in procesnih industrijah.

Programska orodja bi bilo smiselno razviti do te mere, da bi bili rekonstrukcijski scenariji že vključeni v sintezne modele ob načrtovanju novih kemijskih procesov in procesnih linij.





## 8 VIRI IN LITERATURA

### A

- Aguilar O. *Design and Optimization of Flexible Utility Systems Subject to Variable Conditions: Part 1: Modelling Framework*. Chemical Engineering Research and Design, 2007. 85(8): str. 1136-1148.
- Ahmad S. in Linnhoff B. *Overall cost targets for heat exchanger networks*. In ICheme Annl. Res. Mtg. 1984. Bath, England.
- Ahmad S. in Polley G. T. *Debottlenecking of Heat-Exchanger Networks*. Heat Recovery Systems & CHP, 1990. 10(4): str. 369-385.
- Ahmad S. in Smith R. *Targets and Design for Minimum Number of Shells in Heat Exchanger Networks*. Chemical Engineering Research & Design, 1989. 67: str. 481-494.
- Akpomiemie M. O. in Smith R. *Retrofit of heat exchanger networks without topology modifications and additional heat transfer area*. Applied Energy, 2015. 159: str. 381-390.
- Aktas B. *Production of Dimethyl Ether: Feasibility Study*, Free Docs, 2012, str. 1-7.
- Alfa Laval, *Waste heat recovery – Optimizing your energy system*, 2012  
<<http://local.alfalaval.com/en-gb/about-us/news/Documents/PPI00443EN%20Optimising%20your%20energy%20system.pdf>>  
dostop: 04.02.2016.
- Amidpour M. in Polley G. T. *Application of problem decomposition in process integration*. Chemical Engineering Research & Design, 1997. 75(A1): str. 53-63.
- Asante N. D. K. in Zhu X. X. *An automated approach for heat exchanger network retrofits featuring minimal topology modifications*. Computers & Chemical Engineering, 1996. Str. 7-12.
- ASPEN Plus, *User Manual Release*. Cambridge: USA: Aspen Technology Inc., 2015.

### B

- Bedenik-Iršič N., Pahor B. in Kravanja Z. *Synthesis of reactor networks in overall process flowsheets within the multilevel MINLP approach*. Computers & Chemical Engineering, 2001. 25(4–6): str. 765-774.
- Bergamini M. L., Grossmann I. E., Scenna N., Aguirre P., *An improved piecewise outer-approximation algorithm for the global optimization of MINLP models involving concave and bilinear terms*. Comput. Chem. Eng. 2008. 32: str. 477–493.
- Biegler L. T. *Nonlinear Programming: Concepts, Algorithms and Applications to Chemical Processes*, SIAM, Philadelphia, 2010.

- Biegler L. T., Grossmann, I. E. in Westerberg A. W. *Systematic methods of chemical process design, in Recycle Partitioning and Tearing*, Amundson, N.R. (ed) (Prentice Hall PTR, New Jersey, USA), 1997. Str. 271–282.
- Bikic D. in Glavič P. *Towards Automatic Generation of Novel Reactor-Separator Networks with Multiple Multi-Component Feeds*. Comput. Chem. Eng. 1997, 21: str. 1–41.
- Bjork K. M. in Nordman R. *Solving large-scale retrofit heat exchanger network synthesis problems with mathematical optimization methods*, Chemical Engineering and Processing, 2005. 44: str. 869–876.
- Bjork K. M. in Westerlund T. *Global optimization of heat exchanger network synthesis problems with and without the isothermal mixing assumption*. Computers & Chemical Engineering, 2002. 26(11): str. 1581-1593.
- Bogataj M. in Kravanja Z. *An alternative strategy for global optimization of heat exchanger networks*. Appl. Therm. Eng. 2012. 43: str. 75–90.
- Bonhivers J. C. *Comparison between pinch analysis and bridge analysis to retrofit the heat exchanger network of a kraft pulp mill*. Applied Thermal Engineering, 2014. 70(1): str. 369-379.
- Briones V. in Kokossis A. C. *Hypertargets: a Conceptual Programming approach for the optimisation of industrial heat exchanger networks--I. Grassroots design and network complexity*. Chemical Engineering Science, 1999. 54(4): str. 519-539.

## C

- Carvalho A., Gani R. in Matos H. *Design of sustainable chemical processes: Systematic retrofit analysis generation and evaluation of alternatives*. Process Safety and Environmental Protection, 2008. 86(B5): str. 328–346.
- Cerda J. in Westerburg A. W. *Synthesizing heat exchanger networks having restricted stream/stream matches using transportation problem formulations*. Chemical Engineering Science, 1983. 38(10): str. 1723-1740.
- Cerda J. *Minimum utility usage in heat exchanger network synthesis - A transportation problem*. Chemical Engineering Science, 1983. 38(3): str. 373-387.
- Chakraborty S. in Ghosh P. *Heat exchanger network synthesis: the possibility of randomization*. Chemical Engineering Journal, 1999. 72(3): str. 209-216.
- Challand T. B., Colbert R. W. in Venkatesh C. K. *Computerized Heat Exchanger Networks*. Chemical Engineering Progress, 1981. Str. 65-71.
- Chen J. J. J. *Comments on improvements on a replacement for the logarithmic mean*. Chemical Engineering Science 42, 1987. Str. 2488–2489.

Ciric A. R. in Floudas C. A. *Heat exchanger network synthesis without decomposition*. Computers & Chemical Engineering, 1991. 15(6): str. 385-396.

Clausen L. R. *Thermodynamic analysis of small-scale dimethyl ether (DME) and methanol plants based on the efficient two-stage gasifier*. Energy, 2011. 36(10): str. 5805-5814.

## Č

Čučec, L., Mantelli V., Yong J. Y., Varbanov P. S., Klemeš J. J. in Kravanja Z. *A Procedure for the Retrofitting of Large-Scale Heat Exchanger Networks for Fixed and Flexible Designs applied to Existing Refinery Total Site*. Chemical Engineering Transactions, 2015b. 45: str. 109-114.

Čuček L. in Kravanja Z. *Retrofit of Total Site Heat Exchanger Networks by Mathematical Programming Approach*, In: Martín M. (Editor), *Alternative Energy Sources and Technologies, Process Design and Operation*. Springer International Publishing, 2016.

Čuček L. in Kravanja Z. *Retrofitting of large-scale heat exchanger networks within total sites under uncertainty by considering trade-offs between investment and operating cost*, Chemical Engineering Transactions, 2015a. 4: str. 1723-1728.

## D

Daichendt M. M. in Grossmann I. E. *A Preliminary Screening-Procedure for MINLP Heat-Exchanger Network Synthesis Using Aggregated Models*. Chemical Engineering Research & Design, 1994. 72(A5): str. 708-709.

Dedieu S., Pibouleau L., Azzaro-Pantel C., Domenech S. *Design and Retrofit of Multiobjective Batch Plants Via a Multicriteria Genetic Algorithm*. Computers & Chemical Engineering, 2003. 27(12): str. 1723.

Dobre T. G. in Sanchez Marcano J. G. *Chemical Engineering: Modelling, Simulation and Similitude*. Wiley, Weinheim, 2007.

Douglas J. M. *A hierarchical decision procedure for process synthesis*. AIChE Journal, 1985. 31: str. 353-362.

Douglas J. M. *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill, New York, 1988.

Dowling A. W. *Optimization of sub-ambient separation systems with embedded cubic equation of state thermodynamic models and complementarity constraints*. Computers & Chemical Engineering, 2015. 81: str. 323-343.

Duran M. A. in Grossmann I. E. *Simultaneous optimization and heat integration of chemical processes*, AIChE, 1986a. 32: str. 123.

Duran M. A. in Grossmann I. E. *An Outer-Approximation Algorithm for a Class of Mixed-Integer Nonlinear programs*, Mathematical Programming, 1986b. 36(3): str. 307-339.

## E

- Eden M. R. *Property Based Process and Product Synthesis and Design*. Technical University of Denmark: Copenhagen, 2003.
- El-Halwagi M. M. *Sustainable design through process integration: Fundamentals and applications to industrial pollution prevention, resource conservation, and profitability enhancement*. Oxford: Butterworth-Heinemann/Elsevier, 2012.
- El-Halwagi M. S. *Process Integration Process Systems Engineering*, M.E.-H. Mahmoud, Texas, USA, 2006. Str. 15 – 17.
- El-Halwagi M. S. *Solve design puzzles with mass integration*. Chemical engineering progress, 1998. Str. 25-44.
- Engelien H. *Process Integration Applied to the Design and Operation of Distillation Columns, in Institutt for kjemisk prosessteknologi*. 2004, Norwegian. University of Science and Technology: Trondheim.

## F

- Fisher W. R., Doherty M. F. in Douglas J. M. *Screening of Process Retrofit Alternatives*, Ind. Eng. Chem. Res. 1987. 26 (11): str. 2195-2204.
- Floudas C. A. in Ciric A. R. *Strategies for overcoming uncertainties in heat exchanger network synthesis*. Computers & Chemical Engineering, 1989. 13(10): str. 1133-1152.
- Floudas C. A. *Optimization framework for the synthesis of chemical reactor networks*. Indust Eng Chem Res, 1999. 38: str. 744–766.
- Floudas C. A., Paules IV G. E. *A Mixed-Integer Nonlinear Programming Formulation for the Synthesis of Heat-Integrated Distillation Sequences*. Computers and Chemical Engineering 1988. 12(6): str. 531-546.

## G

- GAMS, *The solver manuals*. Gams Development Corporation. Washington, DCA, USA, 2016.
- Ge H. *Maintenance optimization for substations with aging equipment*. Ph. D. Thesis. The University of Nebraska, 2010.
- Goel H. D., Weijnen, M. P. C. in Grievink J. *Optimal Reliable Retrofit Design of Multiproduct Batch Plants*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004. 43(14): str. 37-99.
- Grossmann I. E. in Biegler L. T. *Part II. Future perspective on optimization*. Comput. Chem. Eng. 2004. 28(8): str. 1193–1218.

- Grossmann I. E. in Santibanez J. *Applications of mixed-integer linear programming in process synthesis*. Computers&Chemical Engineering 1980. 4(4): str. 205–214.
- Grossmann I. E., Westerberg A. W. in Biegler L.T. *Retrofit Design of Chemical Processes*. Proceedings of Foundations of Computer Aided Process Operations (Eds. G.V. Reklaitis and H. D. Spriggs, Elsevier), 1987. Str. 403.
- Guinand E. A. *Optimization and Network Sensitivity Analysis for Process Retrofitting*, Ph.D.-thesis, Massachusetts Institute of Technology (MIT), Chemical Engineering Department, Boston, 2001.
- Gundersen T. *Analysis and Design of Heat Recovery Systems for Grassroots and Retrofit Situations*. In: Klemeš J.J. (ed.) Handbook of Process Integration (PI): Minimisation of Energy and Water Use, Waste and Emissions. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2013.
- Gundersen T. in Grossmann I. E. *Improved optimization strategies for automated heat exchanger network synthesis through physical insights*, Computers and Chemical Engineering, 1990. 14(9): str. 925-944.
- Gundersen T. *Retrofit Process Design Research and Applications of Systematic Methods*, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Foundations of Computer Aided Process Design, New York, 1989. Str. 213-240.
- Guntern C., Keller A. H. in Hungerbühler K. *Economic Optimization of an Industrial Semibatch Reactor Applying Dynamic Programming*. Industrial & Engineering Chemistry Research 1998. 37(10): str. 4017.

## H

- Halim I. in Srinivasan R. *Systematic Waste Minimization in Chemical Processes. 3. Batch Operations*. Ind. Eng. Chem. Res. 2006. 45(13): str. 46-93.
- Hall S. G., Ahmad S. in Smith R. *Capital cost Targets for Heat-Exchanger Networks Comprising Mixed Materials of Construction, Pressure Ratings and Exchanger Types*. Computers & Chemical Engineering, 1990. 14(3): str. 319-335.
- Hallale N. *Burning briht: Trends in process integration*. Chem. Eng. Prog., 2001. 97(7): str. 30-41.
- Heinzle E. in Hungerbühler K. *Integrated Process Development: The Key to Future Production of Chemicals*. 1997. 51(5): str. 176-183.
- Hohmann E. C. *Optimum Networks for Heat Exchange*. PhD-thesis, Univerza v J. Kaliforniji, Kalifornija - USA, 1971.
- Hosnar J. in Kovač Kralj A. *Mathematical modelling and MINLP programming of a hydro system for power generation*. Journal of Cleaner Production, 2013. 65(0): str. 194-201.

Hosnar J. in Kovač Kralj A. *The reconstruction technique of multi-product production and MINLP mathematical modelling*. Journal of materials science and chemical engineering, 2015. 3: str. 59-74.

Hosnar J. in Kovač Kralj A. *Reduction of water usage in industry by using the MINLP coordinates technique*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2016. 43: str. 158-164.

Hostrup M., Harper P. M. in Gani R. *Design of environmentally benign processes: Integration of solvent design and process synthesis*, Computers and Chemical Engineering, 1999. 23: str. 1394-1405.

Hungerbühler K., Ranke J. in Mettler T. *Chemische Produkte und Prozesse*. Springer, Berlin, 1999.

## I

ICHEME: *Heat Integration Excel Spreadsheet*. United Kingdom: Institute of Chemical Engineers, 2012.

Isafiade A. in Fraser D. *Interval Based MINLP Superstructure Synthesis of Multi-Period Mass Exchange Networks*, in Computer Aided Chemical Engineering, J. Jacek and T. Jan, Editors, 2009. Str. 877-881.

## J

Jackson J. R. in Grossmann I. E. *High Level Optimization Model for the Retrofit Planning of Process Networks*, I&EC Research, 2002.

Jean Christophe B., Srinivasan B. in Stuart P. R. *New analysis method to reduce the industrial energy requirements by heat-exchanger network retrofit: Part 1 - Concepts*. Applied Thermal Engineering, 2014.

Jegade F. O. in Polley G. T. *Optimum heat exchanger design*. Chemical Engineering Research & Design, 1992. 70(2): str. 133-141.

Jegla Z., Kohoutek J. in Stehlik P. *Global Algorithm for Systematic Retrofit of Tubular Process Furnaces*. Applied Thermal Engineering 2003. 23(14): str. 1797.

Jensen N., Coll N. in Gani R. *An integrated computer-aided system for generation and evaluation of sustainable process alternatives*, Clean Techn Environ Policy, 2003. 5: str. 209-225.

Ju F. *Process simulation of single-step dimethyl ether production via biomass gasification*. Biotechnology Advances, 2009. 27(5): str. 599-605.

## K

- Kang L. in Liu Y. *Minimizing investment cost for multi-period heat exchanger network retrofit by matching heat transfer areas with different strategies*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015. 23(7): str. 1153-1160.
- Kauchali S., Hausberger B., Mitova E., Hildebrandt D., in Glasser D. *Automating reactor network synthesis: Finding a candidate attainable region for water-gas shift (WGS) reaction*. Computer Aided Process Engineering. Amsterdam, 2002. 10: str. 217-222.
- Kemp I. C. *Pinch Analysis and Process Integration: A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy*, 2<sup>nd</sup> edition, 2006. Str. 16 – 29 in 132 – 137.
- Kiparissides A., Kucherenko S. S., Mantalaris A. in Pistikopoulos E. N. *Global Sensitivity Analysis Challenges in Biological Systems Modeling*. Ind. Eng. Chem. Res., 2009. 48(15): str. 7168-7180.
- Kirkwood R. L., Locke M. H. in Douglas J. M. *A Prototype Expert System for Synthesizing Chemical Process Flowsheets*, Comput. Chem. Eng. 1988, 12(4): Str. 329-343.
- Klemeš J. J., Varbanov P. S. in Kravanja Z. *Recent developments in Process Integration*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. 91(10): str. 2037-2053.
- Klemeš J. J. in Kravanja Z. *Forty years of Heat Integration: Pinch Analysis (PA) and Mathematical Programming (MP)*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2013. 2(4): str. 461-474.
- Kocis G. R., Grossmann I. E. *A modeling and decomposition strategy for the MINLP optimization of process flowsheets*. Computers & Chemical Engineering, 1989. 13: str. 797-819 (Knjižnjica programa GAMS: *GAMS Model Library model hda*).
- Kovač Kralj A. in Glavič P. *Retrofit of complex and energy intensive processes – I*, Comput. Chem. Eng, 1995. 19(12): str. 1255-1270.
- Kovač Kralj A., Glavič P. in Kravanja Z. *Retrofit of complex and energy intensive processes II: stepwise simultaneous superstructural approach*. Computers & Chemical Engineering, 2000. 24(1): str. 125-138.
- Kovač Kralj A. in Glavič P. *Simultaneous retrofit of complex and energy intensive processes-III*. Comput. Chem. Eng., 2000. 24(2-7): str. 1229.
- Kraemer K., Kossack S. in Marquardt W. *An efficient solution method for the MINLP optimization of chemical processes*, in Computer Aided Chemical Engineering, 2007. Str. 105-110.
- Krajnc D. *Upravljanje z okoljem*. Zbrano gradivo. Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, 2009.
- Krajnc Turton R., Bailie R. C. in Whiting W. B. *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*, Prentice Hall, 2009.



- Kravanja S., Soršak A., Kravanja Z. *Efficient multilevel MINLP strategies for solving large combinatorial problems in engineering*. Optimization and engineering, no. 1/2, 2003, str. 97-151.
- Kravanja Z. and Grossmann I. E. *Prosyn—an MINLP process synthesizer*. Computers & Chemical Engineering, 1990. **14**(12): str. 1363-1378
- Kravanja Z. *Challenges in sustainable integrated process synthesis and the capabilities of an MINLP process synthesizer MipSyn*. Comput. Chem. Eng., 2010. 34: str. 1831–1848.
- Kravanja Z. in Grossmann I. E. *Multilevel-hierarchical MINLP Synthesis of Process Flowsheets*, Computers and Chemical Engineering, 1997. 21: str. 421-426.
- Kürüm S., Heinzle E. in Hungerbühler K. *Plant Optimisation by Retrofitting Using a Hierarchical Method: Entrainer Selection, Recycling and Heat Integration*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 1997. 70(1): str. 29.

## L

- Laukkanen T., Fogelholm C. J. *A bilevel optimization method for simultaneous synthesis of medium-scale heat exchanger networks based on grouping of process streams*. Comput. Chem. Eng. 2011. 35(11): str. 2389-2400.
- Lee H. K. in Lee I. B. *A synthesis of multiproduct batch plants considering both in-phase and out-of-phase modes*. Comput. Chem. Eng. , 1996. 20: str. 195-200.
- Lee H. K., Lee I. B., Reklaitis G. V. *Capacity Expansion Problem of Multisite Batch Plants with Production and Distribution*. Computers & Chemical Engineering, 2000. 24(2-7): str. 1597.
- Lee S. in Grossmann I. E. *Nonlinear Convex Hull Reformulation and Algorithm for Generalized Disjunctive Programming*, submitted for publication, 1999.
- Lewin D. R. *A generalized method for HEN synthesis using stochastic optimization -- II.: The synthesis of cost-optimal networks*. Computers & Chemical Engineering, 1998. 22(10): str. 1387-1405.
- Linnhoff B. in Ahmad S. *Cost Optimum Heat-Exchanger Networks. 1. Minimum Energy and Capital Using Simple-Models for Capital Costs*. Computers & Chemical Engineering, 1990. 14(7): str. 729-750.
- Linnhoff B. in Ahmad S. *SUPERTARGETING, Or the Optimisation of Heat Exchanger Networks Prior to Design*. In 3<sup>rd</sup> World Conference on Chemical Engineering, 1986, Tokyo, Japan.
- Linnhoff B. in Hindmarsh E. *The pinch design method for heat exchanger networks*. Chemical Engineering Science, 1983. 38(5): str. 745-763.

- Linnhoff B. in Vredeveld D. R. *Pinch Technology Has Come of Age*. Chemical Engineering Progress, 1984. Str. 33-40.
- Linnhoff B., Mason D. R. in Wardle I. *Understanding heat exchanger networks*. Computers & Chemical Engineering, 1979. 3(1-4): str. 295-302.
- Linnhoff B., Townsend D. W., Boland D., Hewitt G. F., Thomas B. E. A., Guy A. R., Marsland R. H. *User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy*, Pergamon 1982, London.
- Liu J., Fan L. T., Seib P., Friedler F. in Bertok B. *Holistic Approach to Process Retrofitting: Application to Downstream Process for Biochemical Production of Organics*. Ind. Eng. Chem. Res., 2006.
- Liu L. *Synthesis of Multi-component Mass-exchange Networks*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2013. 21(4): str. 376-381.
- Liu Z. Y. in Jobson M. *Retrofit Design for Increasing the Processing Capacity of Distillation Columns: 1. A Hydraulic Performance Indicator*. Chemical Engineering Research and Design, 2004. 82(1): str. 3-9.

## M

- Marcoulaki E. C. in Kokossis A. C. *On the Development of Novel Chemicals Using a Systematic Optimisation Approach*. Part li. Solvent Design. Chemical Engineering Science, 2000. 55(13): str. 2547.
- Marechal F. in Kalitventzeff B. *Energy integration of industrial sites: tools, methodology and application*. Applied Thermal Engineering, 1998. 18(11): str. 921-933.
- Martinez Hernandez E., Sadhukhan J. in Campbell G. M. *Integration of bioethanol as an in-process material in biorefineries using mass pinch analysis*. Applied Energy, 2013. 104: str. 517-526.
- Mejia-Suarez D. A., Zamora-Mata J. M., Serna-Gonzalez M., Lugo-Leyte R. in Ponce-Ortega J. M. *Synthesis of alternative designs in the retrofit of heat exchanger network*. Rev Mex Ing Quim, 2010, 9: str. 99-123.
- Mitzutani F. T. *Mathematical Programming Model for Heat-Exchanger Network Synthesis Including Detailed Heat-Exchanger Designs. 2. Network Synthesis*. Ind. Eng. Chem. Res, 2003. 42(17): str. 4019-4027.
- Montagna J. M. *The Optimal Retrofit of Multiproduct Batch Plants*. Computers & Chemical Engineering, 2003. 27(8-9): str. 1277.

## N

- Nasehi S. M. *Simulation of DME Reactor from Methanol*. Proceedings of the 11<sup>th</sup> Chemical Engineering Conference Iran, Kish Island, 2006.
- Nemet A., Klemeš J. J. in Kravanja Z. *Minimisation of a heat exchanger networks' cost over its lifetime*. Energy, 2012. 45: str. 264–276.
- Nemhauser G. L. in Wolsey L. A. *Integerand Combinatorial Optimization*, Wiley-Interscience, 1988.
- Nguyen T. V., Fülöp T. G., Breuhaus P. in Elmegaard B. *Life performance of oil and gas platforms: Site integration and thermodynamic evaluation*. Energy, 2014. 73: str. 282–301.
- Nicol W., Hernier M., Hildebrandt D. in Glasser D. *The attainable region and process synthesis: reaction systems with external cooling and heating*. Chemical Engineering Science, 2001. 56: str. 173-191.
- Nicol W., Hildebrandt D. in Glasser D. *The cost of crossing equilibrium in a system that is overall adiabatic*. Computers and Chemical Engineering, 2002. 26: str. 803-809.
- Nie X. R. in Zhu X. X. *Heat Exchanger Network Retrofit Considering Pressure Drop and Heat-Transfer Enhancement*. AIChE Journal, 1999. 45(6): str. 1239-1254.
- Nishida N., Kobayashi S. in Ichikawa A. *Optimal synthesis of heat exchange systems Necessary conditions for minimum heat transfer area and their application to systems synthesis*. Chemical Engineering Science, 1971. 26(11): str. 1841-1856.
- Novak Pintarič Z. *Razvoj produktov in procesov: zbrano gradivo*. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, 2014.

## O

- O'Brien C. *Sustainable production—a new paradigm for a new millennium*. Int. J. Prod. Econ., 1999. 60(61): str. 1–7.

## P

- Pahor B. in Kravanja Z. *Simultaneous solution and MINLP synthesis of DAE / Process problem PFR networks in overall processes*. Computers Chem. Eng. , 1995. 19: str. 181-188.
- Pan M. *New insights to implement heat transfer intensification for shell and tube heat exchangers*. Energy, 2013. 57: str. 208-221.
- Pan M., Bulatov I., Smith R. *Exploiting tube inserts to intensify heat transfer for the retrofit of heat exchanger network considering fouling mitigation*. Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52: str. 2925-2943.

- Papageorgaki S., Reklaitis G. V. *Retrofitting a General Multipurpose Batch Chemical Plant*. Ind. Eng. Chem. Res. 1993. 32: str. 345.
- Papoulias S. A. in Grossmann I. E. *A Structural Optimization Approach in Process Synthesis. Part I: Utility Systems*. Computers and Chemical Engineering, 1983. 695(7).
- Perry R. H. in Green D. W. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill, Inc., New York, 2008.
- Peschel A., Freund H. in Sundmacher K. *Methodology for the design of optimal chemical reactors based on the concept of elementary process functions*, Ind. Eng. Chem. Res., 2010. 49: str. 10535-10548.
- Pettersson F. *Synthesis of large-scale heat exchanger networks using a sequential match reduction approach*. Computers & Chemical Engineering, 2005. 29(5): str. 993-1007.
- Pistikopoulos E. N. in Floudas C. A. *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization. Fundamentals and Applications*. Journal of Global Optimization, 1998. 12(1): str. 108-110, 240, 420.
- Pistikopoulos E. N., Grossmann I. E. *Optimal Retrofit for Improving Process Flexibility in Non-Linear Systems*, Comput. Chem. Eng. 1988. 12(7): str. 719-731.
- Pistikopoulos E. N., Grossmann I. E. *Optimal Retrofit for Improving Process Flexibility in Nonlinear Systems – I. Fixed Degree of Flexibility*, Comput. Chem. Eng. 1989, 13(9), str. 1003-1016.
- Polley G. T. in Panjeh Shahi M. H. *Interfacing heat exchanger network synthesis and detailed heat exchanger design*. Trans. ICheme, 1991. 69: str. 445 - 457.
- Polley G. T. *Selecting stream splits in heat-exchanger network design*. Heat Recovery Systems and & CHP, 1995. 15(1): str. 85-94.
- Ponce-Ortega J. M., Jiménez-Gutiérrez A. in Grossmann I. E. *Simultaneous Retrofit and Heat Integration of Chemical Processes*, Ind. Eng. Chem. Res., 2008. 47: str. 5512-5528.
- Ponce-Ortega J. M., Jimenez-Gutierrez A., Grossmann I. E. *Optimal synthesis of heat exchanger networks involving isothermal process streams*. Comput. Chem. Eng. 2008. 32(8): str. 1918-1942.
- Prieto G., Beijer S., Smith M. L., He M., Au Y., Wang Z., Bruce D. A., de Jong K. P., Spivey J. J. in de Jongh P. E. *Design and Synthesis of Copper-Cobalt Catalysts for the Selective Conversion of Synthesis Gas to Ethanol and Higher Alcohols*. Angew. Chem. Int. Ed., 2014. 53: str. 6397-6401.

- Raman R. in Grossmann I. E. *Modelling and Computational Techniques for Logic Based Integer Programming*, Computers and Chemical Engineering, 1994. 18: str. 563.
- Rao S. S. *Engineering Optimization – Theory and Practice*, Third Edition, New Age International Limited, New Delhi, 2000. Str. 52.
- Rapoport H., Lavie R. in Kehat E. *Retrofit Design of New Units into an Existing Plant: Case Study: Adding New Units to an Aromatics Plant*, Comput. Chem. Eng., 1994. 18: str. 743-753.
- Ropotar M. in Kravanja Z. *Implementation of efficient logic-based techniques in the MINLP process synthesizer MIPSYN*, in *Computer Aided Chemical Engineering*, W. Marquardt and C. Pantelides, 2006, str. 233-238.
- Rozovski A. Y. in Lin G. I. *Fundamentals of methanol synthesis and decomposition*, Top Catal., 2003. 22(3-4): str. 137-150.
- Ruiz G. J. *Design and optimization of energy efficient complex separation networks*. Computers & Chemical Engineering, 2010. 34(9): str. 1556-1563.

## S

- Seider W. D., Seader J. D. in Lewin D. R. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation*. JohnWiley, New York, 2004.
- Shivakumar K. in Narasimhan S. *A robust and efficient NLP formulation using graph theoretic principles for synthesis of heat exchanger networks*. Computers & Chemical Engineering, 2002. 26(11): str. 1517-1532.
- Simon L. L, Fischer U. in Hungerbühler K. *Modeling of a Three-Phase Industrial Batch Reactor Using a Hybrid First-Principles Neural-Network Model*. Industrial & Engineering Chemistry Research 2006. 45(21): str. 7336.
- Simon L. L., Osterwalder N., Fischer U. in Hungerbuhler K. *Systematic Retrofit Method for Chemical Batch Processes Using Indicators, Heuristics, and Process Models*, Ind. Eng. Chem. Res. , 2006. 47: str. 66-80.
- Smith R. *Chemical Process Design and Integration*, John Wiley&Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO198SQ, England, 2005.
- Smith R. *Chemical Process Design*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2015. Str. 1-29.
- Smith R. in Linnhoff B. *The design of separators in the context of overall processes*. Chemical Engineering Research and Design, 1988. 66(3), str. 195-228.
- Soršak A. in Kravanja Z. *MINLP Retrofit of Heat Exchanger Networks Comprising Different Exchanger Types*, in *Computer Aided Chemical Engineering*, G. Johan and S. Jan van, Editors. 2002, Str. 349-354.

- Soršak A. in Kravanja Z. *MINLP Retrofit of Heat Exchanger Networks Comprising Different Exchanger Types*, in *Computer Aided Chemical Engineering*, G. Johan and S. Jan van, 2004, str. 349-354.
- Su L., Tang L. in Grossmann I. E. *Computational strategies for improved MINLP algorithms*. *Computers & Chemical Engineering*, 2015. 75: str. 40-48.
- Suaysompol K. in Wood R. M. *The flexible pinch design method for heat exchanger networks. Part I. Heuristic guidelines for free hand design*. *Trans. IChemE*, 1991. 69: str. 458-470.

## T

- Terwiesh P. *Dynamic Optimization of Batch Process Operations with Imperfect modeling*. Ph.D. thesis, ETH, No. 10857, Zürich, Switzerland, 1994.
- Tjoe T. N. in Linnhoff B. *Using pinch technology for process retrofit*. *Chem. Engng.*, 1986. 28: str. 47-60.
- Tjoe T. N. *Retrofit of Heat Exchanger Networks*, in *Department of Chemical Engineering*. UMIST: Manchester, 1986. Str. 234.
- Tokos H., Pintarič Z. N., Yang Y. and Kravanja Z. *Multilevel strategies for the retrofit of a large industrial water system*, in *Computer Aided Chemical Engineering*, M.C.G. E.N. Pistikopoulos and A.C. Kokossis, Editors. 2011, Str. 1165-1169.
- Townsend D. W. in Linnhoff B. *Surface Area Targets for Heat Exchanger Networks*. In IChemE Annual Meeting. England, 1984.

## U

- Uerdingen E. *Retrofit design of continuous chemical processes for the improvement of production cost-efficiency*, Ph.D.-Thesis, ETH-Zürich, Switzerland, 2002.
- Uerdingen E., Fischer U., Gani R. in Hungerbühler K. *A New Retrofit Design Methodology for Identifying, Developing, and Evaluating Retrofit Projects for Cost- Efficiency Improvements in Continuous Chemical Processes*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005. 44(6): str. 1842.
- Uerdingen E., Fischer U., Hungerbühler K. in Gani R. *Screening for Profitable Retrofit Options of Chemical Processes: A New Method*. *AIChE Journal* 2003. 49(9): str. 2400.

## V

- Van Duc Long N., Lee S. in Lee M. *Design and optimization of a dividing wall column for debottlenecking of the acetic acid purification process*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2010. 49(8): str. 825-835.

- Van Reisen J. L. B. *The placement of two-stream and multi-stream heat exchangers in an existing network through path analysis*. Computers & Chemical Engineering, 1995. Str. 143-148.
- Verheyen W. in Zhang N. *Design of flexible heat exchanger network for multiperiod operation*. Chem. Eng. Sci., 2006. 61: str. 7730–7753.
- Voccianti M., Mantelli V., Aloï N., Dovì V. in Reverberi A. *Process data reconciliation in the presence of non uniform measurement errors*. Clean Technologies and Environmental Policy, 2014. 16(7): str. 1287–1294.

## W

- Wakeman R. J. in Tarleton E. S. *Solid/liquid separation: equipment selection and process design*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2007.
- Wankat P. C. *Decreasing costs of distillation columns with vapor feeds*. Chemical Engineering Science, 2015. 137: str. 955-963.
- WASTETOENERGY, *Syn-gas: A versatile and renewable fuel*. Posted in Education, Gasification, 2015 <<http://wastetoenergysystems.com/syn-gas-a-versatile-and-renewable-fuel/>> dostop: 01.02.2016.
- Westerberg A. W. *A retrospective on design and process synthesis*. Computers & Chemical Engineering, 2004. 28(4): str. 447-458.
- Westerberg A. W. *The Synthesis of Distillation Based Separation Sequences*. Computers and Chem. Eng. 1985. 9: str. 421.
- Westphalen D. L., Young B. in Svrcek W. Y. A. *Controllability index for Heat Exchange Networks*. Ind. Eng. Chem. Res., 2003. 42: str. 4659-4667.
- Wood R. M. *A new option for heat exchanger network design*. Chem. Engng. Prog., 1991. 9: str. 38-43.

## Y

- Yee T. F. in Grossmann I. E. *Simultaneous optimization models for heat integration--II. Heat exchanger network synthesis*. Computers & Chemical Engineering, 1990b. 14(10): str. 1165-1184.
- Yee T. F., Grossmann I. E. in Kravanja Z. *Simultaneous optimization models for heat integration--I. Area and energy targeting and modeling of multi-stream exchangers*. Computers & Chemical Engineering, 1990a. 14(10): str. 1151-1164.
- Yomamoto Y. S. *Ullmann's encyclopedie of industrial chemistry*, Frfth, Completely Revised Edition, Kalifornija, 1995. 8: str. 540-543.

Yoo D. J., Lee H. K., Ryu J. H. in Lee I. B. *Generalized Retrofit Design of Multiproduct Batch Plants*. Computers & Chemical Engineering 1999. 23(6): str. 683.

## Z

Zhao X. in Marquardt W. *Reactor network synthesis with guaranteed robust stability*. Computers & Chemical Engineering, 2016. 86: str. 75-89.

Zheng D. in Cao W. *Retrofitting for DME process by energy-flow framework diagram*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2007. 46(1): str. 2-9.

Zhu X. X. *A new method for heat exchanger network synthesis using area targeting procedures*. Computers & Chemical Engineering, 1995. 19(2): str. 197-222.

Zhu X. X. O. N., Roach B. K., Wood J. R. *A method for automated heat exchanger network synthesis using block decomposition and non-linear optimization*. Trans ICemE, 1995. 73(Part A): Str. 919-930.





## 9 PRILOGE

### 9.1 Priloga 1: Problemska tabela temperaturnih intervalov procesnih tokov obstoječega MeOH procesa na podlagi ušcipne metode (ICHEM, 2012)

Hot Pinch	196,5 °C
Cold Pinch	171,5 °C

Min Hot Utility	32441,44 kW
Min Cold Utility	44415,44 kW

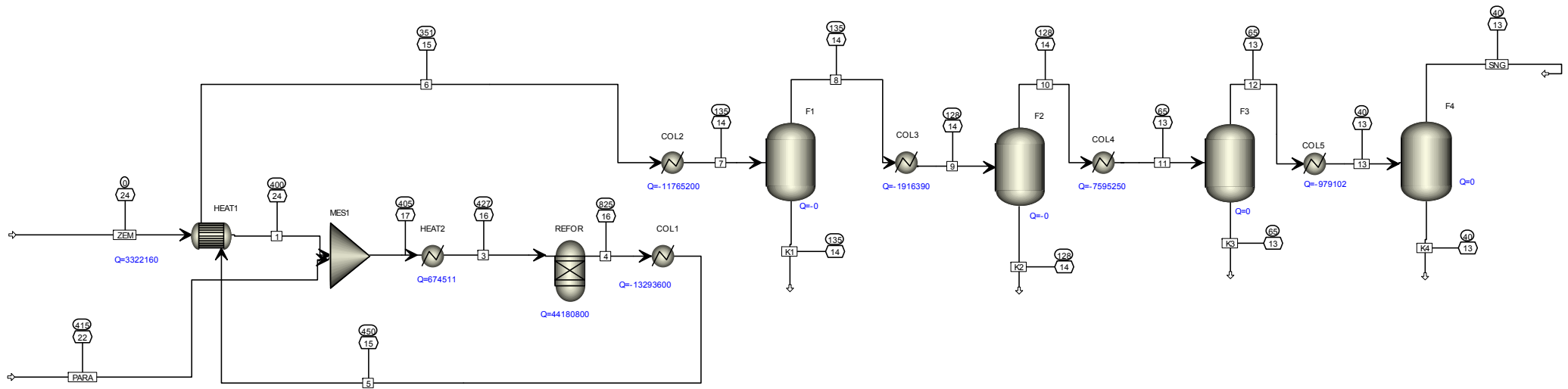
#### SINGLE PINCH PROBLEM

Shift Temperature °C	Interval	$T_{(i+1)}^-$ $T_i$ °C	$mCp_{net}$ kW/K	dH kW		Infeasible Cascade	Feasible Cascade
810						▼ 0	▼ 32441
	1	352	35,4907	12492,7147	surplus	12492,71	12492,71
458						▼ 12493	▼ 44934
	2	1	-	-	demand	-44876,5	-
			44876,5093	44876,5093			44876,51
457						▼ -32384	▼ 57,646
	3	5	35,4907	177,4533	surplus	177,4533	177,4533
452						▼ -32206	▼ 235,1
	4	17	5,2634	89,4777	surplus	89,4777	89,4777
435						▼ -32117	▼ 324,58
	5	5	-30,2273	-151,1364	demand	-151,136	-
							151,1364
430						▼ -32268	▼ 173,44
	6	5	0,0	0,0	demand	0	0
425						▼ -32268	▼ 173,44
	7	99	25,2658	2501,31	surplus	2501,31	2501,31
326						▼ -29767	▼ 2674,8
	8	101	46,0928	4655,3706	surplus	4655,371	4655,371
225						▼ -25111	▼ 7330,1
	9	30	-70,9072	-2127,2167	demand	-2127,22	-
							2127,217
195						▼ -27239	▼ 5202,9
	10	10	-485,3572	-4853,5722	demand	-4853,57	-
							4853,572
185						▼ -32092	▼ 349,33
	11	1	-349,3328	-349,3328	demand	-349,333	-
							349,3328
184						▼ -32441	▼ 0
	12	1	11261,6672	11261,6672	surplus	11261,67	11261,67
183						▼ -21180	▼ 11262
	13	8	-349,3328	-2794,6627	demand	-2794,66	-
							2794,663

Problemska tabela se nadaljuje na naslednji strani.

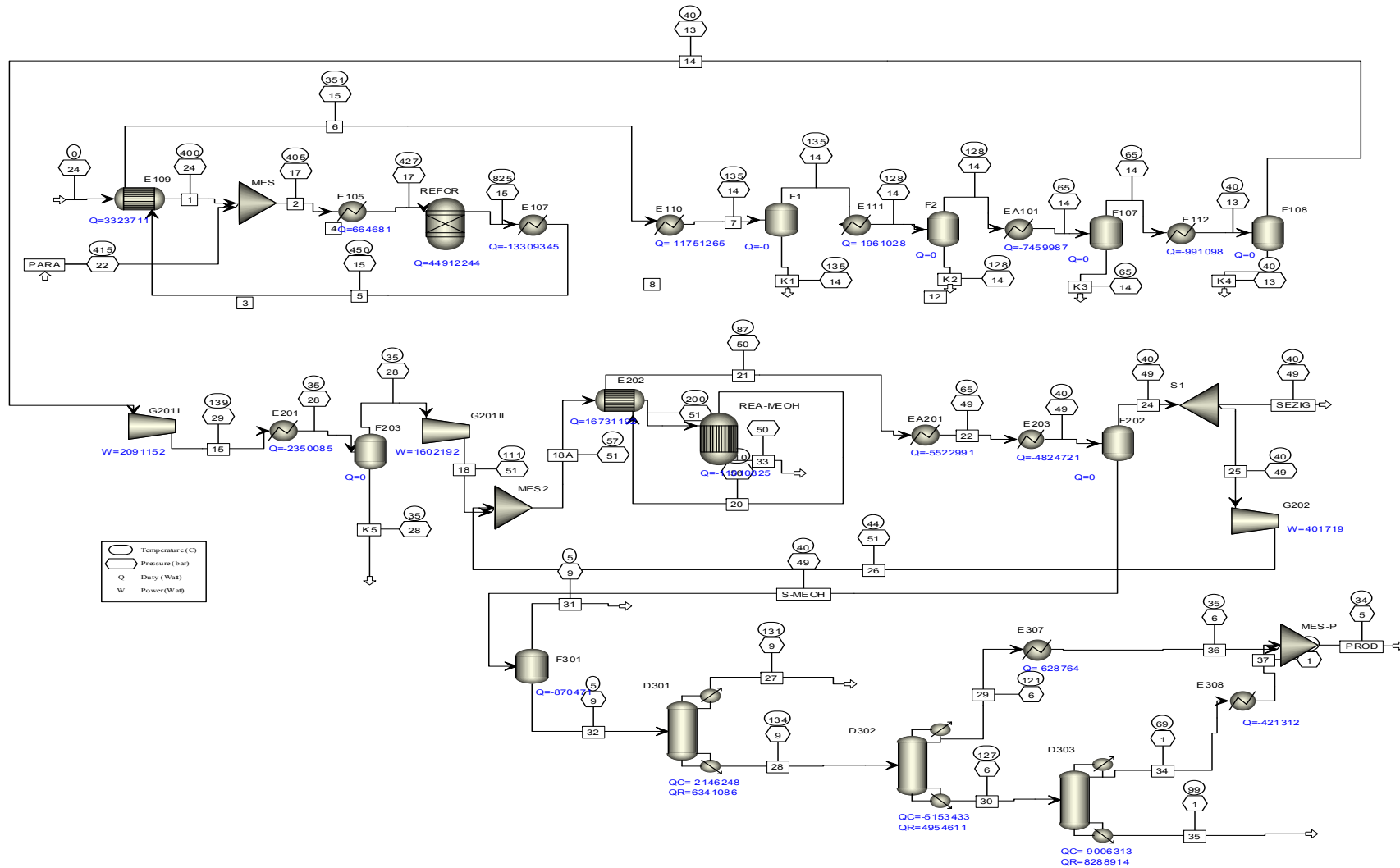
175						▼	-23974	▼	8467
	14	6	-244,5703	-1467,422	demand	-1467,42		-	1467,422
169						▼	-25442	▼	6999,6
	15	10	-312,0278	-3120,2778	demand	-3120,28		-	3120,278
159						▼	-28562	▼	3879,3
	16	37	-2,3403	-86,5903	demand	-86,5903		-	86,59032
122						▼	-28649	▼	3792,7
	17	7	277,8026	1944,618	surplus	1944,618			1944,618
115						▼	-26704	▼	5737,3
	18	1	108,8449	108,8449	surplus	108,8449			108,8449
114						▼	-26595	▼	5846,2
	19	4	131,4411	525,7642	surplus	525,7642			525,7642
110						▼	-26069	▼	6371,9
	20	1	77,0383	77,0383	surplus	77,03828			77,03828
109						▼	-25992	▼	6449
	21	1	473,4229	473,4229	surplus	473,4229			473,4229
108						▼	-25519	▼	6922,4
	22	12	591,8356	7102,0272	surplus	7102,027			7102,027
96						▼	-18417	▼	14024
	23	5	195,451	977,2549	surplus	977,2549			977,2549
91						▼	-17440	▼	15002
	24	9	202,7649	1824,8844	surplus	1824,884			1824,884
82						▼	-15615	▼	16827
	25	7	319,7649	2238,3545	surplus	2238,355			2238,355
75						▼	-13377	▼	19065
	26	13	387,2224	5033,891	surplus	5033,891			5033,891
62						▼	-	▼	-
	27	17	502,2434	8538,1386	surplus	8538,139	8342,6	▼	24099
45						▼	195,51	▼	32637
	28	1	383,8307	383,8307	surplus	383,8307			383,8307
44						▼	579,34	▼	33021
	29	4	395,8593	1583,4373	surplus	1583,437			1583,437
40						▼	2162,8	▼	34604
	30	5	184,4539	922,2693	surplus	922,2693			922,2693
35						▼	3085	▼	35526
	31	1	377,4539	377,4539	surplus	377,4539			377,4539
34						▼	3462,5	▼	35904
	32	9	266,2687	2396,4181	surplus	2396,418			2396,418
25						▼	5858,9	▼	38300
	33	10	274,5787	2745,7868	surplus	2745,787			2745,787
15						▼	8604,7	▼	41046
	34	5	342,2387	1711,1934	surplus	1711,193			1711,193
10						▼	10316	▼	42757
	35	1	126,6425	126,6425	surplus	126,6425			126,6425
9						▼	10443	▼	42884
	36	4	114,614	458,4558	surplus	458,4558			458,4558
5						▼	10901	▼	43342
	37	10	107,3	1073,0	surplus	1073			1073
-5						▼	11974	▼	44415

## 9.2 Priloga 2: Simulacija procesne alternative 1 proizvodnje SNG iz ZP



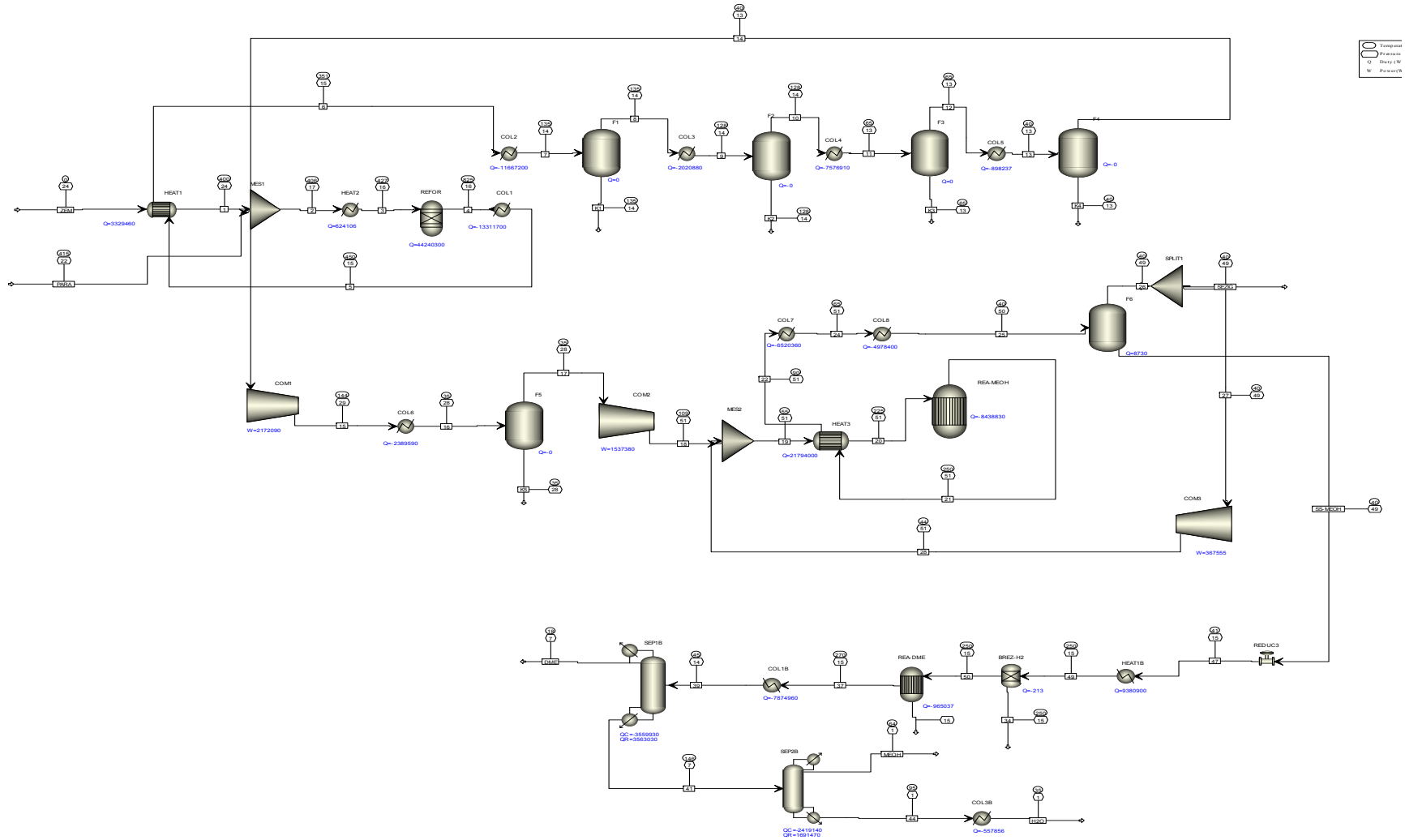


### 9.4 Priloga 4: Simulacija procesne alternative 2 proizvodnje MeOH iz BP





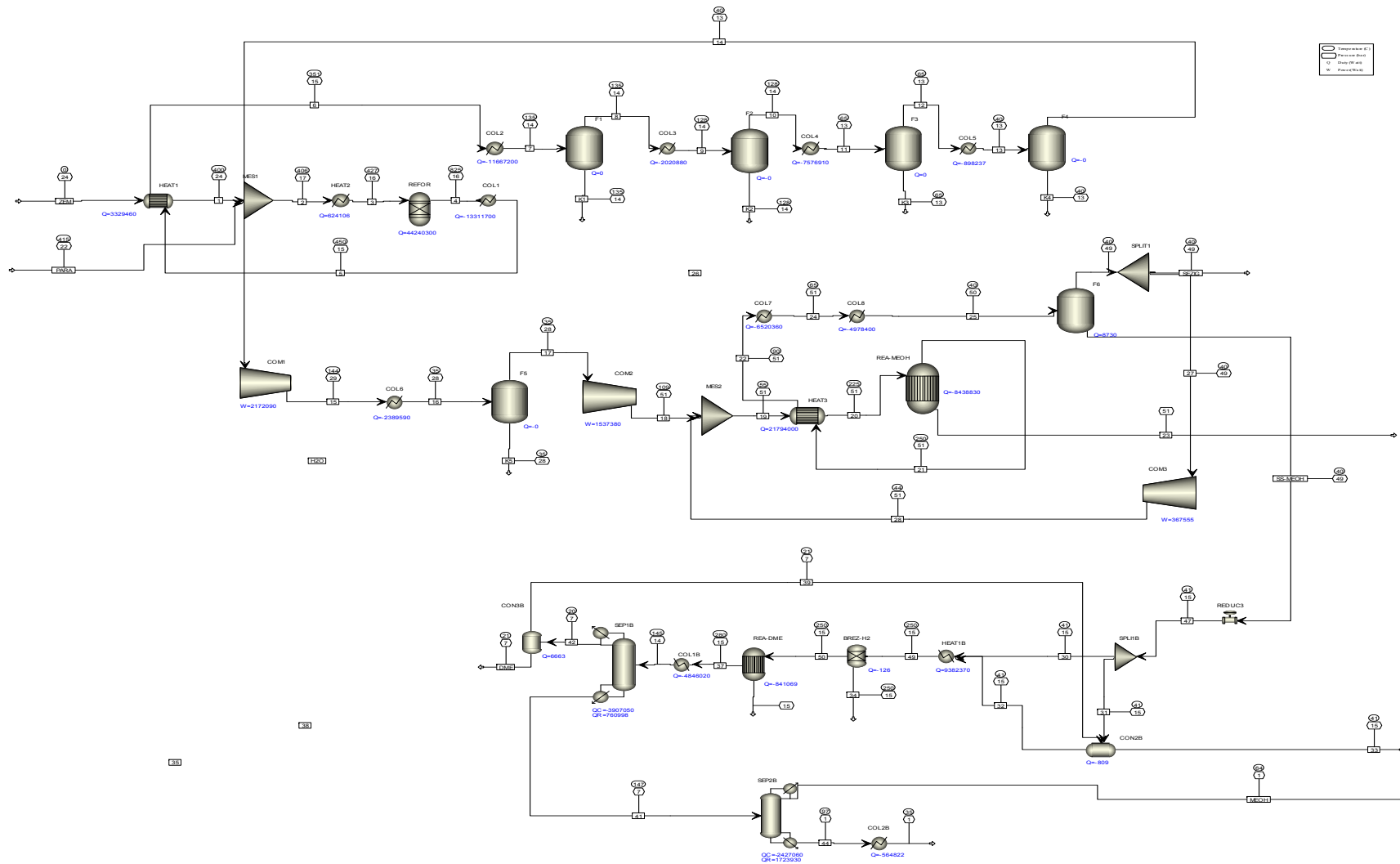
### 9.6 Priloga 6: Simulacija procesne alternative 3 proizvodnje DME posredno iz ZP pri nizkem tlaku





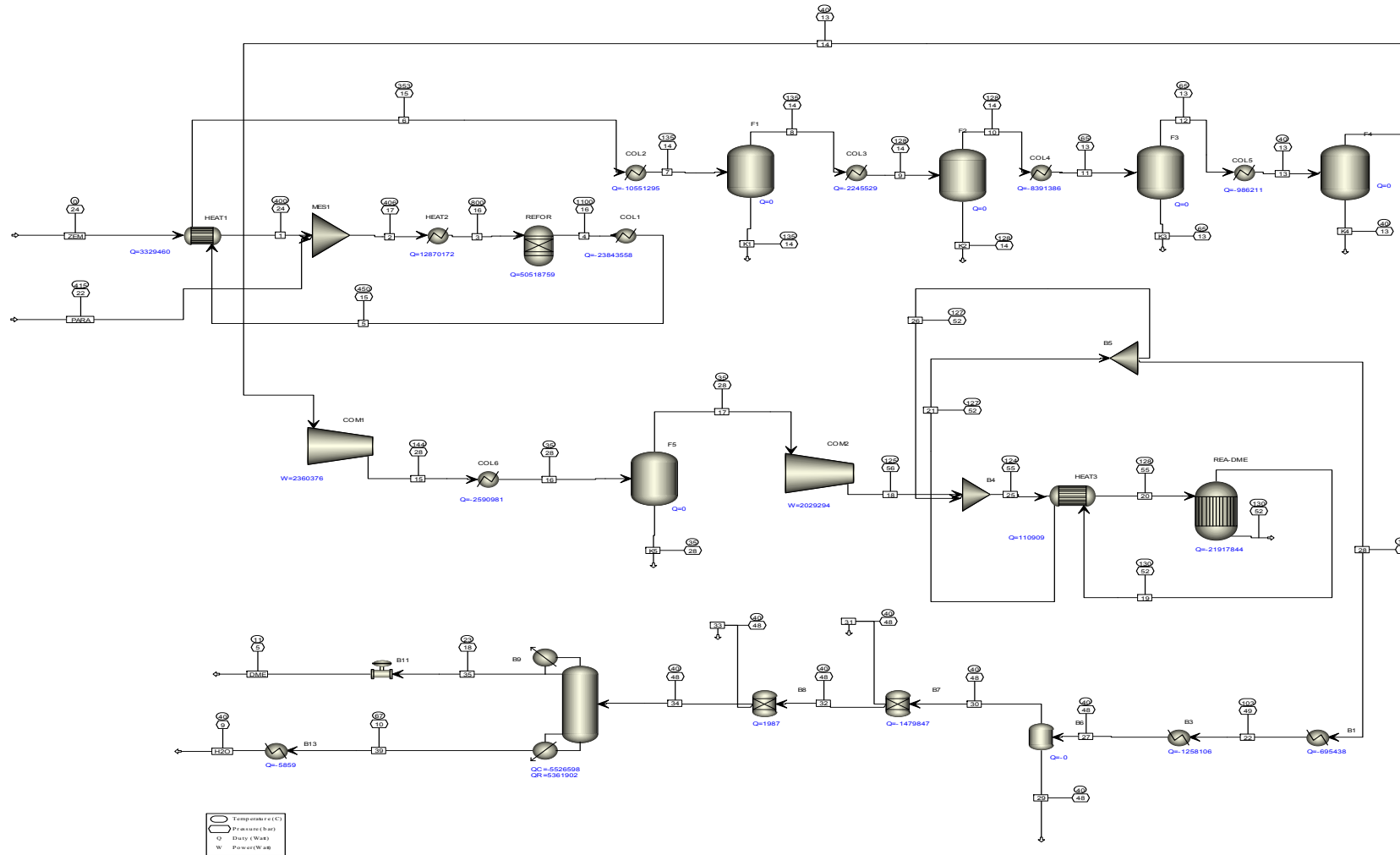


### 9.8 Priloga 8: Simulacija procesne alternative 4 proizvodnje DME posredno iz ZP pri visokem tlaku



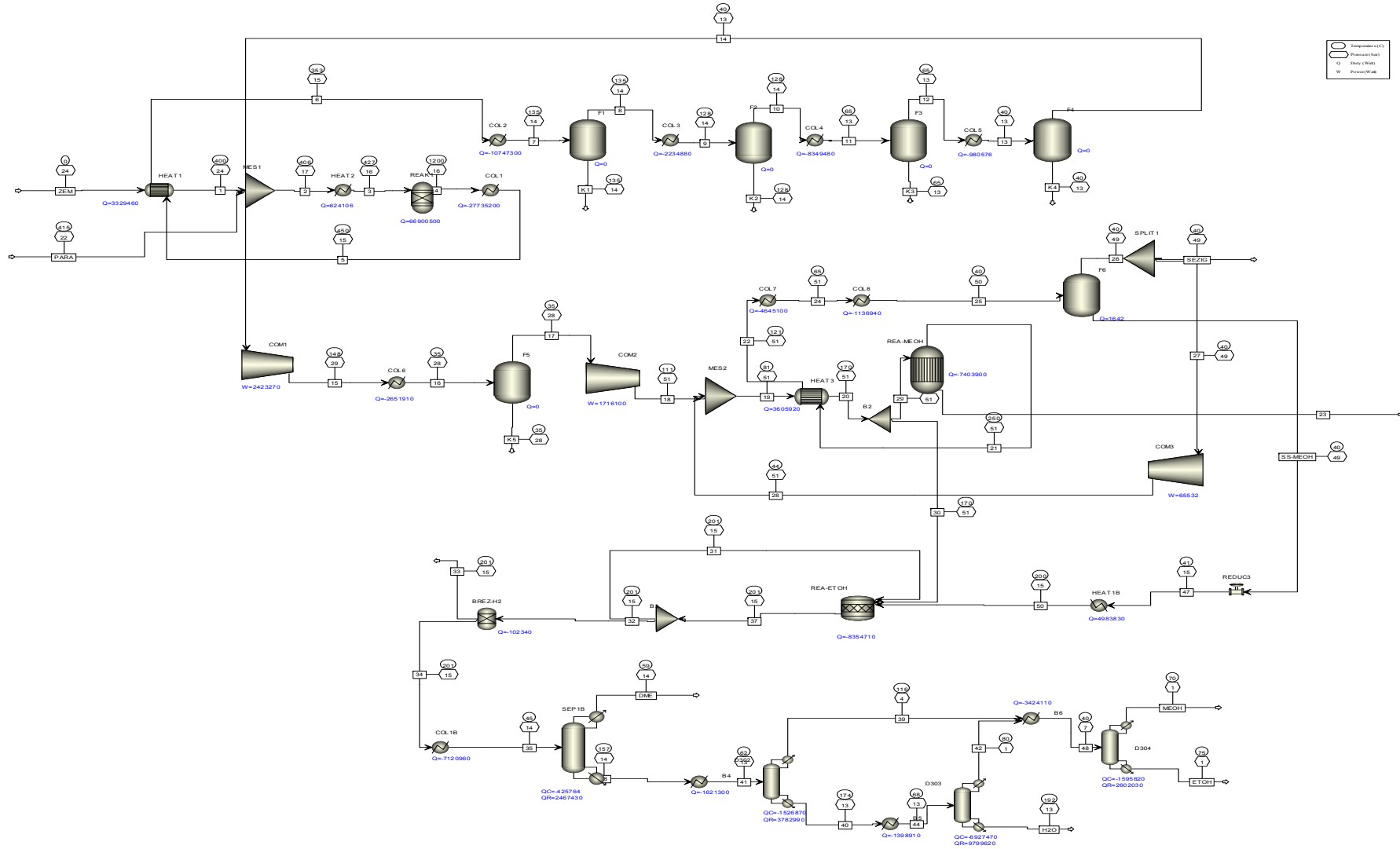


### 9.10 Priloga 10: Simulacija procesne alternative 5 proizvodnje DME neposredno iz ZP



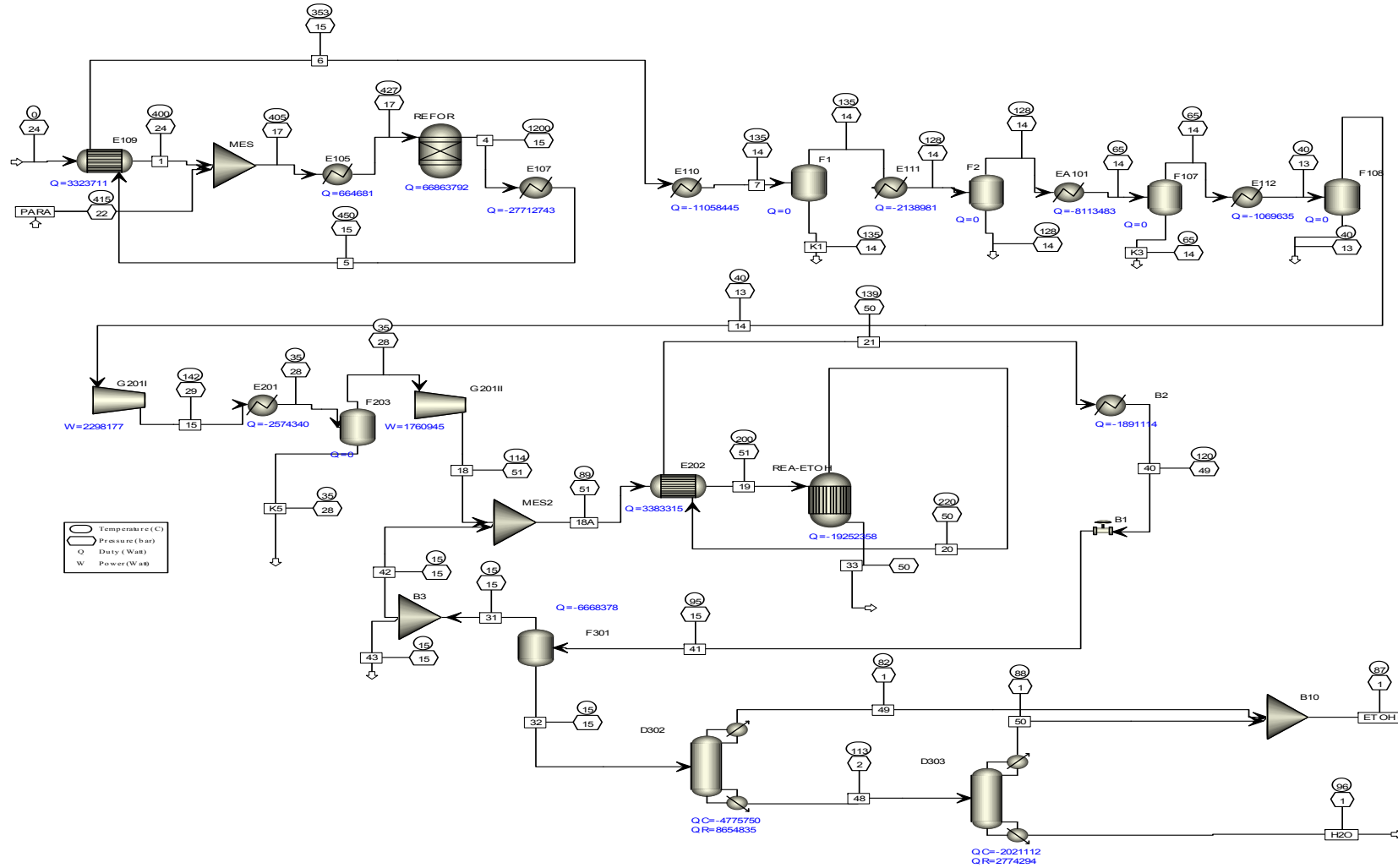


### 9.12 Priloga 12: Simulacija procesne alternative 6 proizvodnje EtOH posredno iz ZP





9.14 Priloga 14: Simulacija procesne alternative 7 proizvodnje EtOH neposredno iz ZP







### 9.16 Priloga 16: Modificirane enačbe mrežnega superstrukturnega matematičnega modela

Definiran stik za grelnik:

$${}^{str}IHEH_{heh}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad \text{in} \quad heh \in HEH_4$$

$${}^{str}OHEH_{heh}^{opts}$$

Definiran stik za mešalnik tokov:

$${}^{str}IMXR_{mxr}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad \text{in} \quad mxr \in MXR_{21}$$

$${}^{str}OMXR_{mxr}^{opts}$$

Definiran stik za logični razdelilnik tokov:

$${}^{str}ISPL_{spl1}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad \text{in} \quad spl1 \in SPL_{20}$$

$${}^{str}OSPL_{spl1}^{opts}$$

Definiran stik za reformer:

$${}^{str}IRCF_{rcf}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad \text{in} \quad rcf \in RCF_2$$

$${}^{str}ORCF_{rcf}^{opts}$$

Ključna komponenta v reformerju za preračun presnove:

$${}^{str}RRKEY_{rcf}^{opts,k}$$

Definiran stik za hladilnik:

$${}^{str}IHEC_{hec}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad \text{in} \quad hec \in HEC_{13}$$

$${}^{str}OHEC_{hec}^{opts}$$

Definiran stik za toplotni prenosnik:

$${}^{str}ICEXCH_{exch}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad \text{in} \quad exch \in EXCH_1$$

$${}^{str}OCEXCH_{exch}^{opts}$$

$${}^{str}IHEXCH_{exch}^{opts}$$

$${}^{str}OHEXCH_{exch}^{opts}$$

Definiran stik za razpenjalnik:

$${}^{str}IFLSH_{flsh}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad \text{in} \quad flsh \in FLSH_7$$

$${}^{str}VFLSH_{flsh}^{opts}$$

$${}^{str}LFLSH_{flsh}^{opts}$$

Ključna komponenta v razpenjalniku:

$${}^{str}FKEY_{flsh}^{opts,k}$$

Definiran stik za kompresor:

$${}^{str}ICOMP_{comp}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad in \quad comp \in COMP_2$$

$${}^{str}OCOMP_{comp}^{opts}$$

Definiran stik za črpalko:

$${}^{str}IPUMP_{pump}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad in \quad pump \in PUMP_1$$

$${}^{str}OPUMP_{comp}^{opts}$$

Za logični razdelilnik tokov:

$${}^{str}ISPL_{spl}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad in \quad spl \in SPL_3$$

$${}^{str}OSPL_{spl}^{opts}$$

Definiran stik za reaktor I del:

$${}^{str}IRCT_{rct}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad in \quad rct \in RCT_3$$

$${}^{str}ORCT_{rct}^{opts}$$

Ključna komponenta v reaktorju (I del) za preračun presnove

$${}^{str}RKEY_{rct}^{opts,k}$$

Definiran stik za reaktor II del:

$${}^{str}IRCT_{rct\_II}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad in \quad rct\_II \in RCT\_II_1$$

$${}^{str}ORCT_{rct\_II}^{opts}$$

Ključna komponenta v reaktorju (II del) za preračun presnove

$${}^{str}RKEY_{rct\_II}^{opts,k}$$

Definiran stik za ekspanzijski ventil:

$${}^{str}IVALVE_{valve}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad in \quad valve \in VALVE_2$$

$${}^{str}OVALVE_{valve}^{opts}$$

Definiran stik za destilacijsko kolono:

$${}^{str}IDEST_{dest}^{opts} \quad str \in STR, \quad opts \in OPTS_7 \quad in \quad dest \in DEST_4$$

$${}^{str}VDEST_{dest}^{opts}$$

$${}^{str}LDEST_{dest}^{opts}$$

Ključna komponenta za ločitev v destilacijski koloni:

$${}^{str}DKEY_{dest}^{opts,k}$$

Za uparjalnik:

$${}^{str}IREBOIL_{reboil}^{opts} \quad {}^{str} \in STR, \quad {}^{opts} \in OPTS_7 \quad \text{in} \quad reboil \in REBOIL_4$$

$${}^{str}OREBOIL_{reboil}^{opts}$$

Za kondenzler:

$${}^{str}ICONDENS_{condens}^{opts} \quad {}^{str} \in STR, \quad {}^{opts} \in OPTS_7 \quad \text{in} \quad condens \in CONDENS_4$$

$${}^{str}OCONDENS_{condens}^{opts}$$

### **Binarne spremenljivke za celotno superstrukturo matematičnega modela**

Procesne tokovnice (masa, temperatura in tlak), ki so povezane z predvideno procesno enoto znotraj superstrukture smo zapisali na podlagi neenačb.

Za procesno enoto grelnik:

$${}^{str}q_m^{opts} \geq {}^{str}q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{heh}^{opts}) + {}^{str}q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{heh}^{opts} \quad (9.1)$$

$${}^{str}q_m^{opts} \leq {}^{str}q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{heh}^{opts}) + {}^{str}q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{heh}^{opts} \quad (9.2)$$

$${}^{str}T^{opts} \geq {}^{str}T_0^{opts} \cdot (1 - y_{heh}^{opts}) + {}^{str}T_{LO}^{opts} \cdot y_{heh}^{opts} \quad (9.3)$$

$${}^{str}T^{opts} \leq {}^{str}T_0^{opts} \cdot (1 - y_{heh}^{opts}) + {}^{str}T_{UP}^{opts} \cdot y_{heh}^{opts} \quad (9.4)$$

$${}^{str}p^{opts} \geq {}^{str}p_0^{opts} \cdot (1 - y_{heh}^{opts}) + {}^{str}p_{LO}^{opts} \cdot y_{heh}^{opts} \quad (9.5)$$

$${}^{str}p^{opts} \leq {}^{str}p_0^{opts} \cdot (1 - y_{heh}^{opts}) + {}^{str}p_{UP}^{opts} \cdot y_{heh}^{opts} \quad (9.6)$$

Mešalnik tokov:

$${}^{str}q_m^{opts} \geq {}^{str}q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{mxr}^{opts}) + {}^{str}q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{mxr}^{opts} \quad (9.7)$$

$${}^{str}q_m^{opts} \leq {}^{str}q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{mxr}^{opts}) + {}^{str}q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{mxr}^{opts} \quad (9.8)$$

$${}^{str}T^{opts} \geq {}^{str}T_0^{opts} \cdot (1 - y_{mxr}^{opts}) + {}^{str}T_{LO}^{opts} \cdot y_{mxr}^{opts} \quad (9.9)$$

$${}^{str}T^{opts} \leq {}^{str}T_0^{opts} \cdot (1 - y_{mxr}^{opts}) + {}^{str}T_{UP}^{opts} \cdot y_{mxr}^{opts} \quad (9.10)$$

$${}^{str}p^{opts} \geq {}^{str}p_0^{opts} \cdot (1 - y_{mxr}^{opts}) + {}^{str}p_{LO}^{opts} \cdot y_{mxr}^{opts} \quad (9.11)$$

$${}^{str}p^{opts} \leq {}^{str}p_0^{opts} \cdot (1 - y_{mxr}^{opts}) + {}^{str}p_{UP}^{opts} \cdot y_{mxr}^{opts} \quad (9.12)$$

Hladilnik:

$${}^{str}q_m^{opts} \geq {}^{str}q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{hec}^{opts}) + {}^{str}q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{hec}^{opts} \quad (9.13)$$

$${}^{str}q_m^{opts} \leq {}^{str}q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{hec}^{opts}) + {}^{str}q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{hec}^{opts} \quad (9.14)$$

$${}^{str}T^{opts} \geq {}^{str}T_0^{opts} \cdot (1 - y_{hec}^{opts}) + {}^{str}T_{LO}^{opts} \cdot y_{hec}^{opts} \quad (9.15)$$

$${}^{str}T^{opts} \leq {}^{str}T_0^{opts} \cdot (1 - y_{hec}^{opts}) + {}^{str}T_{UP}^{opts} \cdot y_{hec}^{opts} \quad (9.16)$$

$${}^{str}p^{opts} \geq {}^{str}p_0^{opts} \cdot (1 - y_{hec}^{opts}) + {}^{str}p_{LO}^{opts} \cdot y_{hec}^{opts} \quad (9.17)$$

$$str p^{opts} \leq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{hec}^{opts}) + str p_{UP}^{opts} \cdot y_{hec}^{opts} \quad (9.18)$$

Toplotni prenosnik:

$$str q_m^{opts} \geq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{exch}^{opts}) + str q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{exch}^{opts} \quad (9.19)$$

$$str q_m^{opts} \leq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{exch}^{opts}) + str q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{exch}^{opts} \quad (9.20)$$

$$str T^{opts} \geq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{exch}^{opts}) + str T_{LO}^{opts} \cdot y_{exch}^{opts} \quad (9.21)$$

$$str T^{opts} \leq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{exch}^{opts}) + str T_{UP}^{opts} \cdot y_{exch}^{opts} \quad (9.22)$$

$$str p^{opts} \geq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{exch}^{opts}) + str p_{LO}^{opts} \cdot y_{exch}^{opts} \quad (9.23)$$

$$str p^{opts} \leq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{exch}^{opts}) + str p_{UP}^{opts} \cdot y_{exch}^{opts} \quad (9.24)$$

Razpenjalnik:

$$str q_m^{opts} \geq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{flsh}^{opts}) + str q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{flsh}^{opts} \quad (9.25)$$

$$str q_m^{opts} \leq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{flsh}^{opts}) + str q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{flsh}^{opts} \quad (9.26)$$

$$str T^{opts} \geq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{flsh}^{opts}) + str T_{LO}^{opts} \cdot y_{flsh}^{opts} \quad (9.27)$$

$$str T^{opts} \leq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{flsh}^{opts}) + str T_{UP}^{opts} \cdot y_{flsh}^{opts} \quad (9.28)$$

$$str p^{opts} \geq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{flsh}^{opts}) + str p_{LO}^{opts} \cdot y_{flsh}^{opts} \quad (9.29)$$

$$str p^{opts} \leq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{flsh}^{opts}) + str p_{UP}^{opts} \cdot y_{flsh}^{opts} \quad (9.30)$$

Navadni razdelilnik:

$$str q_m^{opts} \geq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{spl}^{opts}) + str q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{spl}^{opts} \quad (9.31)$$

$$str q_m^{opts} \leq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{spl}^{opts}) + str q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{spl}^{opts} \quad (9.32)$$

$$str T^{opts} \geq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{spl}^{opts}) + str T_{LO}^{opts} \cdot y_{spl}^{opts} \quad (9.33)$$

$$str T^{opts} \leq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{spl}^{opts}) + str T_{UP}^{opts} \cdot y_{spl}^{opts} \quad (9.34)$$

$$str p^{opts} \geq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{spl}^{opts}) + str p_{LO}^{opts} \cdot y_{spl}^{opts} \quad (9.35)$$

$$str p^{opts} \leq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{spl}^{opts}) + str p_{UP}^{opts} \cdot y_{spl}^{opts} \quad (9.36)$$

Kompresor:

$$str q_m^{opts} \geq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{comp}^{opts}) + str q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{comp}^{opts} \quad (9.37)$$

$$str q_m^{opts} \leq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{comp}^{opts}) + str q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{comp}^{opts} \quad (9.38)$$

$$str T^{opts} \geq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{comp}^{opts}) + str T_{LO}^{opts} \cdot y_{comp}^{opts} \quad (9.39)$$

$$str T^{opts} \leq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{comp}^{opts}) + str T_{UP}^{opts} \cdot y_{comp}^{opts} \quad (9.40)$$

$$str p^{opts} \geq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{comp}^{opts}) + str p_{LO}^{opts} \cdot y_{comp}^{opts} \quad (9.41)$$

$$str p^{opts} \leq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{comp}^{opts}) + str p_{UP}^{opts} \cdot y_{comp}^{opts} \quad (9.42)$$

Črpalka:

$$str q_m^{opts} \geq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{pump}^{opts}) + str q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{pump}^{opts} \quad (9.43)$$

$$str q_m^{opts} \leq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{pump}^{opts}) + str q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{pump}^{opts} \quad (9.44)$$

$$str T^{opts} \geq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{pump}^{opts}) + str T_{LO}^{opts} \cdot y_{pump}^{opts} \quad (9.45)$$

$$str T^{opts} \leq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{pump}^{opts}) + str T_{UP}^{opts} \cdot y_{pump}^{opts} \quad (9.46)$$

$$str p^{opts} \geq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{pump}^{opts}) + str p_{LO}^{opts} \cdot y_{pump}^{opts} \quad (9.47)$$

$$str p^{opts} \leq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{pump}^{opts}) + str p_{UP}^{opts} \cdot y_{pump}^{opts} \quad (9.48)$$

Ekspanzijski ventil:

$$str q_m^{opts} \geq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{valve}^{opts}) + str q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{valve}^{opts} \quad (9.49)$$

$$str q_m^{opts} \leq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{valve}^{opts}) + str q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{valve}^{opts} \quad (9.50)$$

$$str T^{opts} \geq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{valve}^{opts}) + str T_{LO}^{opts} \cdot y_{valve}^{opts} \quad (9.51)$$

$$str T^{opts} \leq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{valve}^{opts}) + str T_{UP}^{opts} \cdot y_{valve}^{opts} \quad (9.52)$$

$$str p^{opts} \geq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{valve}^{opts}) + str p_{LO}^{opts} \cdot y_{valve}^{opts} \quad (9.53)$$

$$str p^{opts} \leq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{valve}^{opts}) + str p_{UP}^{opts} \cdot y_{valve}^{opts} \quad (9.54)$$

Destilacijska kolona:

$$str q_m^{opts} \geq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{dest}^{opts}) + str q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{dest}^{opts} \quad (9.55)$$

$$str q_m^{opts} \leq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{dest}^{opts}) + str q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{dest}^{opts} \quad (9.56)$$

$$str T^{opts} \geq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{dest}^{opts}) + str T_{LO}^{opts} \cdot y_{dest}^{opts} \quad (9.57)$$

$$str T^{opts} \leq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{dest}^{opts}) + str T_{UP}^{opts} \cdot y_{dest}^{opts} \quad (9.58)$$

$$str p^{opts} \geq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{dest}^{opts}) + str p_{LO}^{opts} \cdot y_{dest}^{opts} \quad (9.59)$$

$$str p^{opts} \leq str p_0^{opts} \cdot (1 - y_{dest}^{opts}) + str p_{UP}^{opts} \cdot y_{dest}^{opts} \quad (9.60)$$

Uparjalnik:

$$str q_m^{opts} \geq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{reboil}^{opts}) + str q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{reboil}^{opts} \quad (9.61)$$

$$str q_m^{opts} \leq str q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{reboil}^{opts}) + str q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{reboil}^{opts} \quad (9.62)$$

$$str T^{opts} \geq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{reboil}^{opts}) + str T_{LO}^{opts} \cdot y_{reboil}^{opts} \quad (9.63)$$

$$str T^{opts} \leq str T_0^{opts} \cdot (1 - y_{reboil}^{opts}) + str T_{UP}^{opts} \cdot y_{reboil}^{opts} \quad (9.64)$$

$${}^{str} p^{opts} \geq {}^{str} p_0^{opts} \cdot (1 - y_{reboil}^{opts}) + {}^{str} p_{LO}^{opts} \cdot y_{reboil}^{opts} \quad (9.65)$$

$${}^{str} p^{opts} \leq {}^{str} p_0^{opts} \cdot (1 - y_{reboil}^{opts}) + {}^{str} p_{UP}^{opts} \cdot y_{reboil}^{opts} \quad (9.66)$$

Kondenzer:

$${}^{str} q_m^{opts} \geq {}^{str} q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{condens}^{opts}) + {}^{str} q_{m,LO}^{opts} \cdot y_{condens}^{opts} \quad (9.67)$$

$${}^{str} q_m^{opts} \leq {}^{str} q_{m0}^{opts} \cdot (1 - y_{condens}^{opts}) + {}^{str} q_{m,UP}^{opts} \cdot y_{condens}^{opts} \quad (9.68)$$

$${}^{str} T^{opts} \geq {}^{str} T_0^{opts} \cdot (1 - y_{condens}^{opts}) + {}^{str} T_{LO}^{opts} \cdot y_{condens}^{opts} \quad (9.69)$$

$${}^{str} T^{opts} \leq {}^{str} T_0^{opts} \cdot (1 - y_{condens}^{opts}) + {}^{str} T_{UP}^{opts} \cdot y_{condens}^{opts} \quad (9.70)$$

$${}^{str} p^{opts} \geq {}^{str} p_0^{opts} \cdot (1 - y_{condens}^{opts}) + {}^{str} p_{LO}^{opts} \cdot y_{condens}^{opts} \quad (9.71)$$

$${}^{str} p^{opts} \leq {}^{str} p_0^{opts} \cdot (1 - y_{condens}^{opts}) + {}^{str} p_{UP}^{opts} \cdot y_{condens}^{opts} \quad (9.72)$$

kjer je:

${}^{str} q_{m0}^{opts}$	inicializacijska vrednost masnega pretoka procesnega toka (kg/h)
${}^{str} q_{m,LO}^{opts}$	spodnja globalna meja za masni pretok procesnega toka (kg/h)
${}^{str} q_{m,UP}^{opts}$	zgornja globalna meja za masni pretok procesnega toka (kg/h)
${}^{str} T_0^{opts}$	inicializacijska vrednost temperature proc. toka (K)
${}^{str} T_{LO}^{opts}$	spodnja globalna meja vrednost temperature proc. toka (K)
${}^{str} T_{UP}^{opts}$	zgornja globalna meja vrednost temperature proc. toka (K)
${}^{str} p_0^{opts}$	inicializacijska vrednost tlaka proc. toka (bar)
${}^{str} p_{LO}^{opts}$	spodnja globalna meja vrednost tlaka proc. toka (bar)
${}^{str} p_{UP}^{opts}$	zgornja globalna meja vrednost tlaka proc. toka (bar)
$y_{unit}^{opts}$	binarna spremenljivka obstoja procesne enote $\{0,1\}$ .

Aktivacija posameznih binarnih spremenljivk procesnih enot na podlagi ustvarjenih stikov.

$${}^{ACTIVE} y_{heh}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{heh}^{opts} \cdot {}^{str} IHEH_{heh}^{opts} \quad (9.73)$$

$${}^{ACTIVE} y_{hec}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{hec}^{opts} \cdot {}^{str} IHEC_{hec}^{opts} \quad (9.74)$$

$${}^{ACTIVE} y_{mxr}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{mxr}^{opts} \cdot {}^{str} IMXR_{mxr}^{opts} \quad (9.75)$$

$${}^{ACTIVE} y_{rcf}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{rcf}^{opts} \cdot {}^{str} IRCF_{rcf}^{opts} \quad (9.76)$$

$${}^{ACTIVE} y_{exch}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{exch}^{opts} \cdot {}^{str} IEXCH_{exch}^{opts} \quad (9.77)$$

$$\text{ACTIVE } y_{flsh}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{flsh}^{opts} \cdot {}^{str} IFLSH_{flsh}^{opts} \quad (9.78)$$

$$\text{ACTIVE } y_{comp}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{comp}^{opts} \cdot {}^{str} ICOMP_{comp}^{opts} \quad (9.79)$$

$$\text{ACTIVE } y_{pump}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{pump}^{opts} \cdot {}^{str} IPUMP_{pump}^{opts} \quad (9.80)$$

$$\text{ACTIVE } y_{exch}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{exch}^{opts} \cdot {}^{str} IEXCH_{exch}^{opts} \quad (9.81)$$

$$\text{ACTIVE } y_{comp}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{comp}^{opts} \cdot {}^{str} ICOMP_{comp}^{opts} \quad (9.82)$$

$$\text{ACTIVE } y_{pump}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{pump}^{opts} \cdot {}^{str} IPUMP_{pump}^{opts} \quad (9.83)$$

$$\text{ACTIVE } y_{spl}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{spl}^{opts} \cdot {}^{str} ISPL_{spl}^{opts} \quad (9.84)$$

$$\text{ACTIVE } y_{rct}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{rct}^{opts} \cdot {}^{str} IRCT_{rct}^{opts} \quad (9.85)$$

$$\text{ACTIVE } y_{rct\_II}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{rct\_II}^{opts} \cdot {}^{str} IRCT\_II_{rct\_II}^{opts} \quad (9.86)$$

$$\text{ACTIVE } y_{dest}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{dest}^{opts} \cdot {}^{str} ICOMP_{dest}^{opts} \quad (9.87)$$

$$\text{ACTIVE } y_{reboil}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{reboil}^{opts} \cdot {}^{str} IREBOIL_{reboil}^{opts} \quad (9.88)$$

$$\text{ACTIVE } y_{condens}^{opts} = \sum_{str \in STR} y_{condens}^{opts} \cdot {}^{str} ICONDENS_{condens}^{opts} \quad (9.89)$$

### Modificirane enačbe procesnih enot v superstrukturnem modelu

Matematične zveze za grelnik:

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OHEH_{heh}^{opts}}} {}^{str} q_m^{C,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IHEH_{heh}^{opts}}} {}^{str} q_m^{C,opts} \quad (9.90)$$

$$\Phi_{heh}^{H,opts} = \frac{\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OHEH_{heh}^{opts}}} \left( {}^{str} q_m^{opts} \cdot {}^{str} cpstr^{opts} \cdot {}^{str} T^{opts} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IHEH_{heh}^{opts}}} \left( {}^{str} q_m^{opts} \cdot {}^{str} cpstr^{opts} \cdot {}^{str} T^{opts} \right)}{3600} \quad (9.91)$$

$$\binom{str}{OHEH_{heh}^{opts}} p^{opts} = \binom{str}{IHEH_{heh}^{opts}} p^{opts} \quad (9.92)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} \text{ACTIVE } y_{heh}^{opts} \leq 1 \quad \text{za } \forall heh \in HEH_4 \quad (9.93)$$



Matematične zveze za mešalnik tokov:

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OMXR_{mrx}^{opts}}} q_m^{C,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IMXR_{mrx}^{opts}}} q_m^{C,opts} \quad (9.94)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OMXR_{mrx}^{opts}}} \left( q_m^{opts} \cdot cpstr^{opts} \cdot T^{opts} \right) = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IMXR_{mrx}^{opts}}} \left( q_m^{opts} \cdot cpstr^{opts} \cdot T^{opts} \right) \quad (9.95)$$

$$\binom{str}{OMXR_{mrx}^{opts}} p^{opts} \geq \binom{str}{IMXR_{mrx}^{opts}} p^{opts} \quad (9.96)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} \text{ACTIVE } y_{mrx}^{opts} \leq 1 \text{ za } \forall mrx \in MXR_{21} \quad (9.97)$$

Matematična zveza za logični razdelilnik tokov:

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OSPL1_{spl1}^{opts}}} q_m^{C,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ISPL1_{spl1}^{opts}}} q_m^{C,opts} \quad (9.98)$$

$$\binom{str}{OSPL1_{spl1}^{opts}} T^{opts} = \binom{str}{ISPL1_{spl1}^{opts}} T^{opts} \quad (9.99)$$

$$\binom{str}{OSPL1_{spl1}^{opts}} p^{opts} = \binom{str}{ISPL1_{spl1}^{opts}} p^{opts} \quad (9.100)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} \text{ACTIVE } y_{spl1}^{opts} \leq 1 \text{ za } \forall spl1 \in SPL1_{20} \quad (9.101)$$

Matematične zveze, ki veljajo za reformer:

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCF_{ref}^{opts}}} q_m^{opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCF_{ref}^{opts}}} q_m^{opts} \quad (9.102)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCF_{ref}^{opts}}} \left( q_m^{CH_4,opts} / M_{CH_4} \right) = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCF_{ref}^{opts}}} \left( q_m^{CH_4,opts} / M_{CH_4} \right) - CH_4 \text{consum}_{ref}^{opts} \quad (9.103)$$

$$\begin{aligned} \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{H_2,opts}}{M_{H_2}} \right) &= \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{H_2,opts}}{M_{H_2}} \right) + 3 \cdot CH_4 consum_{ref}^{opts} + \\ \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{CO_2,opts}}{M_{CO_2}} \right) &- \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{CO_2,opts}}{M_{CO_2}} \right) \end{aligned} \quad (9.104)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{N_2,opts}}{M_{N_2}} \right) = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{N_2,opts}}{M_{N_2}} \right) \quad (9.105)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{DME,opts}}{M_{DME}} \right) = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{DME,opts}}{M_{DME}} \right) \quad (9.106)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{MeOH,opts}}{M_{MeOH}} \right) = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{MeOH,opts}}{M_{MeOH}} \right) \quad (9.107)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{EtOH,opts}}{M_{EtOH}} \right) = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{EtOH,opts}}{M_{EtOH}} \right) \quad (9.108)$$

$$\begin{aligned} \Delta_I H_{ref}^{opts} \cdot kk consum_{ref}^{opts} &= \frac{\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{opts}}{3600} \cdot str cpstr^{opts} \cdot str T^{opts} \right) - \\ &\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCF_{ref}^{opts}}} \left( \frac{str q_m^{opts}}{3600} \cdot str cpstr^{opts} \cdot str T^{opts} \right)}{3600} \end{aligned} \quad (9.109)$$

$$\Phi_{ref}^{H,opts} = \Delta_I H_{ref}^{opts} \cdot CH_4 consum_{ref}^{opts} \cdot t_{obrat} \cdot 1E-06 \quad (9.110)$$

$$\binom{str}{ORCF_{ref}^{opts}} p^{opts} = \binom{str}{IRCF_{ref}^{opts}} p^{opts} \quad (9.111)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} ACTIVE y_{ref}^{opts} \leq 1 \quad \text{za } \forall ref \in RCF_2 \quad (9.112)$$

Matematične zveze, ki veljajo za reaktor 1. del:

Zveze, ki veljajo za vse  $rct \in \{1, 2, 3\}$ :

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} str q_m^{opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} str q_m^{opts} \quad (9.113)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} q_m^{CH_4,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{CH_4,opts} \quad (9.114)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} q_m^{N_2,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{N_2,opts} \quad (9.115)$$

$$\binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}} = \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}} \quad (9.116)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} y_{rct}^{ACTIVE,opts} \leq 1 \quad \text{za } \forall rct \in RCT_3 \quad (9.117)$$

Zveze, ki veljajo le za  $rct \in \{1\}$ :

$$\begin{aligned} \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} q_m^{MeOH,opts} &= \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{MeOH,opts} + \\ &\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{CO,opts} \cdot \frac{M_{MeOH}}{M_{CO}} \cdot X^{CO \rightarrow MeOH} + \\ &\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{CO_2,opts} \cdot \frac{M_{MeOH}}{M_{CO_2}} \cdot X^{CO_2 \rightarrow MeOH} \end{aligned} \quad (9.118)$$

$$\begin{aligned} \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} q_m^{H_2,opts} &= \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{H_2,opts} - \\ &2 \cdot \left( \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{CO,opts} \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{CO}} \cdot X^{CO \rightarrow MeOH} \right) - \\ &4 \cdot \left( \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{CO_2,opts} \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{CO_2}} \cdot X^{CO_2 \rightarrow MeOH} \right) \end{aligned} \quad (9.119)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} q_m^{CO,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{CO,opts} \cdot (1 - X^{CO \rightarrow MeOH}) \quad (9.120)$$

$$\begin{aligned} \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} q_m^{H_2O,opts} &= \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{H_2O,opts} + \\ &2 \cdot \left( \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{CO_2,opts} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} \cdot X^{CO \rightarrow MeOH} \right) \end{aligned} \quad (9.121)$$

Zveze, ki veljajo le za  $rct \in \{2\}$ :

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ ORCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{DME,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{DME,opts} + 1/2 \cdot \left[ \begin{array}{l} \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{CO,opts} \cdot \frac{M_{DME}}{M_{CO}} \cdot X^{CO \rightarrow DME} + \\ \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{MeOH,opts} \cdot \frac{M_{DME}}{M_{MeOH}} \cdot X^{MeOH \rightarrow DME} \end{array} \right] \quad (9.122)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ ORCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{H_2,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{H_2,opts} - 2 \cdot \left( \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{CO,opts} \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{CO}} \cdot X^{CO \rightarrow DME} \right) - 2 \cdot \left( \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{CO_2,opts} \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{MeOH}} \cdot X^{MeOH \rightarrow DME} \right) \quad (9.123)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ ORCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{CO,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{CO,opts} \cdot (1 - X^{CO \rightarrow DME}) \quad (9.124)$$

Zveze, ki veljajo le za  $rct \in \{3\}$ :

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ ORCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{EtOH,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{EtOH,opts} + 1/2 \cdot \left[ \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{CO,opts} \cdot \frac{M_{EtOH}}{M_{CO}} \cdot X^{CO \rightarrow EtOH} \right] \quad (9.125)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ ORCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{MeOH,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{MeOH,opts} \quad (9.126)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ ORCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{H_2,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{H_2,opts} - 2 \cdot \left( \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{CO,opts} \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{CO}} \cdot X^{CO \rightarrow EtOH} \right) \quad (9.127)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ ORCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{CO,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \begin{smallmatrix} str \\ IRCT_{rct}^{opts} \end{smallmatrix} \right)} str q_m^{CO,opts} \cdot (1 - X^{CO \rightarrow EtOH}) \quad (9.128)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} q_m^{H_2O,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{H_2O,opts} + 1/2 \cdot \left( \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{CO,opts} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CO}} \cdot X^{CO \rightarrow EtOH} \right) \quad (9.129)$$

velja za  $rct \in \{1,2\}$ :

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} q_m^{EtOH,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{EtOH,opts} \quad (9.130)$$

velja za  $rct \in \{1,3\}$ :

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} q_m^{DME,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} q_m^{DME,opts} \quad (9.131)$$

Masno-energijske bilance za reaktor 1. del:

Zveza, ki velja le za  $rct \in \{1\}$ :

$$0 = \frac{\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} \left( q_m^{opts} \cdot cpstr^{opts} \cdot T^{opts} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} \left( q_m^{opts} \cdot cpstr^{opts} \cdot T^{opts} \right)}{3600} + \Phi_{rct}^{C,opts} + \Delta_r^{CO \rightarrow MeOH} H_{rct}^{opts} \frac{\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} \left( q_m^{CO,opts} / M_{CO} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} \left( q_m^{CO,opts} / M_{CO} \right)}{3,6} \cdot X^{CO \rightarrow MeOH} + \Delta_r^{CO_2 \rightarrow MeOH} H_{rct}^{opts} \frac{\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ORCT_{rct}^{opts}}} \left( q_m^{CO_2,opts} / M_{CO_2} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IRCT_{rct}^{opts}}} \left( q_m^{CO_2,opts} / M_{CO_2} \right)}{3,6} \cdot X^{CO_2 \rightarrow MeOH} \quad (9.132)$$

Zveza, ki velja le za  $rct \in \{2\}$ :

$$\begin{aligned}
 0 = & \frac{\sum_{str \in STR \wedge (str ORCT_{rct}^{opts})} \left( str q_m^{opts} \cdot str cpstr^{opts} \cdot str T^{opts} \right) - \sum_{str \in STR \wedge (str IRCT_{rct}^{opts})} \left( str q_m^{opts} \cdot str cpstr^{opts} \cdot str T^{opts} \right)}{3600} \\
 & + \Phi_{rct}^{C,opts} + \Delta_r^{CO \rightarrow DME} H_{rct}^{opts} \frac{1}{2} \frac{\sum_{str \in STR \wedge (str ORCT_{rct}^{opts})} \left( str q_m^{CO,opts} / M_{CO} \right) - \sum_{str \in STR \wedge (str IRCT_{rct}^{opts})} \left( str q_m^{CO,opts} / M_{CO} \right)}{3,6} \cdot X^{CO \rightarrow DME} \\
 \Delta_r^{CO \rightarrow MeOH} H_{rct}^{opts} & \frac{\sum_{str \in STR \wedge (str ORCT_{rct}^{opts})} \left( str q_m^{CO,opts} / M_{CO} \right) - \sum_{str \in STR \wedge (str IRCT_{rct}^{opts})} \left( str q_m^{CO,opts} / M_{CO} \right)}{3,6} \cdot X^{CO \rightarrow MeOH}
 \end{aligned} \tag{9.133}$$

Zveza, ki velja le za  $rct \in \{3\}$ :

$$\begin{aligned}
 0 = & \frac{\sum_{str \in STR \wedge (str ORCT_{rct}^{opts})} \left( str q_m^{opts} \cdot str cpstr^{opts} \cdot str T^{opts} \right) - \sum_{str \in STR \wedge (str IRCT_{rct}^{opts})} \left( str q_m^{opts} \cdot str cpstr^{opts} \cdot str T^{opts} \right)}{3600} \\
 & + \Phi_{rct}^{C,opts} + \Delta_r^{CO \rightarrow EtOH} H_{rct}^{opts} \frac{1}{2} \frac{\sum_{str \in STR \wedge (str ORCT_{rct}^{opts})} \left( str q_m^{CO,opts} / M_{CO} \right) - \sum_{str \in STR \wedge (str IRCT_{rct}^{opts})} \left( str q_m^{CO,opts} / M_{CO} \right)}{3,6} \cdot X^{CO \rightarrow EtOH}
 \end{aligned} \tag{9.134}$$

Matematične zveze, ki veljajo za reaktor 2. del:

Zveze, ki veljajo za  $rct\_II \in \{1,2\}$ :

$$\sum_{str \in STR \wedge (str ORCT\_II_{rct\_II}^{opts})} str q_m^{opts} = \sum_{str \in STR \wedge (str IRCT\_II_{rct\_II}^{opts})} str q_m^{opts} \tag{9.135}$$

$$\sum_{str \in STR \wedge (str ORCT\_II_{rct\_II}^{opts})} str q_m^{CH_4,opts} = \sum_{str \in STR \wedge (str IRCT\_II_{rct\_II}^{opts})} str q_m^{CH_4,opts} \tag{9.136}$$

$$\sum_{str \in STR \wedge (str ORCT\_II_{rct\_II}^{opts})} str q_m^{N_2,opts} = \sum_{str \in STR \wedge (str IRCT\_II_{rct\_II}^{opts})} str q_m^{N_2,opts} \tag{9.137}$$

$$\left( str p^{opts} \right)_{str ORCT\_II_{rct\_II}^{opts}} = \left( str p^{opts} \right)_{str IRCT\_II_{rct\_II}^{opts}} \tag{9.138}$$

$$\sum_{opts \in OPTS} ACTIVE y_{rct\_II}^{opts} \leq 1 \quad \text{za } \forall rct\_II \in RCT\_II_2 \tag{9.139}$$

Zveze veljajo le za  $rct\_II \in \{1\}$ :

$$\sum_{str \in STR \wedge (str \text{ ORCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{DME,opts} = \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{DME,opts} + 1/2 \cdot \left[ \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{MeOH,opts} \cdot \frac{M_{DME}}{2 \cdot M_{MeOH}} \cdot X^{MeOH \rightarrow DME} \right] \quad (9.140)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge (str \text{ ORCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{EtOH,opts} = \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{EtOH,opts} \quad (9.141)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge (str \text{ ORCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{MeOH,opts} = \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{MeOH,opts} \cdot (1 - X^{MeOH \rightarrow DME}) \quad (9.142)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge (str \text{ ORCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{H_2O,opts} = \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{H_2O,opts} + 1/3 \cdot \left[ \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{MeOH,opts} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{MeOH}} \cdot X^{MeOH \rightarrow DME} \right] \quad (9.143)$$

Zveze veljajo le za  $rct\_II \in \{2\}$ :

$$\sum_{str \in STR \wedge (str \text{ ORCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{DME,opts} = \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{DME,opts} \quad (9.144)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge (str \text{ ORCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{EtOH,opts} = \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{EtOH,opts} + \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{MeOH,opts} \frac{M_{EtOH}}{M_{MeOH}} \cdot X^{MeOH \rightarrow EtOH} \quad (9.145)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge (str \text{ ORCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{MeOH,opts} = \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{MeOH,opts} \cdot (1 - X^{MeOH \rightarrow EtOH}) \quad (9.146)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge (str \text{ ORCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{H_2O,opts} = \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{H_2O,opts} + \sum_{str \in STR \wedge (str \text{ IRCT\_II}^{opts}_{rct\_II})} str \, q_m^{MeOH,opts} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{MeOH}} \cdot X^{MeOH \rightarrow EtOH} \quad (9.147)$$

Zveze veljajo za  $rct\_II \in \{1, 2\}$ :

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{ORCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \overset{str}{q}_m^{H_2,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{IRCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \overset{str}{q}_m^{H_2,opts} \quad (9.148)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{ORCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \overset{str}{q}_m^{CO,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{IRCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \overset{str}{q}_m^{CO,opts} \quad (9.149)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{ORCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \overset{str}{q}_m^{CH_4,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{IRCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \overset{str}{q}_m^{CH_4,opts} \quad (9.150)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{ORCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \overset{str}{q}_m^{N_2,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{IRCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \overset{str}{q}_m^{N_2,opts} \quad (9.151)$$

Masno-energijski bilanci za reaktor 2. del:

Zveza, ki velja le za  $rct\_II \in \{1\}$ :

$$0 = \frac{\sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{ORCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \left( \overset{str}{q}_m^{opts} \cdot \overset{str}{cpstr}^{opts} \cdot \overset{str}{T}^{opts} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{IRCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \left( \overset{str}{q}_m^{opts} \cdot \overset{str}{cpstr}^{opts} \cdot \overset{str}{T}^{opts} \right)}{3600} - \frac{\left( \overset{str}{q}_m^{MeOH,opts} / M_{MeOH} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{ORCT} \overset{opts}{rct} \right)} \sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{IRCT} \overset{opts}{rct} \right)} \left( \overset{str}{q}_m^{MeOH,opts} / M_{MeOH} \right)}{3,6} \cdot X^{MeOH \rightarrow DME} + \Phi_{rct\_II}^{C,opts} + \Delta_r^{MeOH \rightarrow DME} H_{rct\_II}^{opts} \quad (9.152)$$

Zveza, ki velja le za  $rct\_II \in \{2\}$ :

$$0 = \frac{\sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{ORCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \left( \overset{str}{q}_m^{opts} \cdot \overset{str}{cpstr}^{opts} \cdot \overset{str}{T}^{opts} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{IRCT\_II} \overset{opts}{rct\_II} \right)} \left( \overset{str}{q}_m^{opts} \cdot \overset{str}{cpstr}^{opts} \cdot \overset{str}{T}^{opts} \right)}{3600} - \frac{\sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{ORCT} \overset{opts}{rct} \right)} \left( \overset{str}{q}_m^{MeOH,opts} / M_{MeOH} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{IRCT} \overset{opts}{rct} \right)} \left( \overset{str}{q}_m^{MeOH,opts} / M_{MeOH} \right)}{3,6} \cdot X^{MeOH \rightarrow EtOH} + \Phi_{rct\_II}^{C,opts} + \Delta_r^{MeOH \rightarrow EtOH} H_{rct\_II}^{opts} \quad (9.153)$$

Matematične zveze za destilacijsko kolono:

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{IDEST} \overset{opts}{dest} \right)} \overset{str}{q}_m^{C,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{VDEST} \overset{opts}{dest} \right)} \overset{str}{q}_m^{C,opts} + \sum_{str \in STR \wedge \left( \overset{str}{IDEST} \overset{opts}{dest} \right)} \overset{str}{q}_m^{C,opts} \quad (9.154)$$



$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{VDEST_{dest}^{opts}}} str q_m^{C,opts} = str edest_{dest}^{opts} \cdot \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IDEST_{dest}^{opts}}} str q_m^{C,opts} \quad (9.155)$$

$$\binom{str}{VDEST_{dest}^{opts}} p^{opts} = \binom{str}{LDEST_{dest}^{opts}} p^{opts} = \binom{str}{IDEST_{dest}^{opts}} p^{opts} \quad (9.156)$$

$$\binom{str}{VDEST_{dest}^{opts}} T^{opts} = \binom{str}{LDEST_{dest}^{opts}} T^{opts} = \binom{str}{IDEST_{dest}^{opts}} T^{opts} \quad (9.157)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} ACTIVE y_{dest}^{opts} \leq 1 \quad za \quad \forall dest \in DEST_4 \quad (9.158)$$

Matematične zveze za hladilnik:

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OHEC_{hec}^{opts}}} str q_m^{C,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IHEC_{hec}^{opts}}} str q_m^{C,opts} \quad (9.159)$$

$$\Phi_{hec}^{C,opts} = \frac{\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IHEC_{hec}^{opts}}} \left( str q_m^{opts} \cdot str cpstr^{opts} \cdot str T^{opts} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OHEC_{hec}^{opts}}} \left( str q_m^{opts} \cdot str cpstr^{opts} \cdot str T^{opts} \right)}{3600} \quad (9.160)$$

$$\binom{str}{OHEC_{hec}^{opts}} p^{opts} = \binom{str}{IHEC_{hec}^{opts}} p^{opts} \quad (9.161)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} ACTIVE y_{hec}^{opts} \leq 1 \quad za \quad \forall hec \in HEC_{13} \quad (9.162)$$

Matematične zveze za toplotni izmenjevalec:

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OEXCH_{exch}^{opts}}} str q_m^{C,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ICEXCH_{exch}^{opts}}} str q_m^{C,opts} \quad (9.163)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OHEXCH_{exch}^{opts}}} str q_m^{C,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IHEXCH_{exch}^{opts}}} str q_m^{C,opts} \quad (9.164)$$

$$\Phi_{exch}^{opts} = \frac{\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OCEXCH}_{exch}^{opts}} \left( \binom{str}{q_m}^{opts} \cdot \binom{str}{cpstr}^{opts} \cdot \binom{str}{T}^{opts} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ICEXCH}_{exch}^{opts}} \left( \binom{str}{q_m}^{opts} \cdot \binom{str}{cpstr}^{opts} \cdot \binom{str}{T}^{opts} \right)}{3600} \quad (9.165)$$

$$\Phi_{exch}^{opts} = \frac{\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IHEXCH}_{exch}^{opts}} \left( \binom{str}{q_m}^{opts} \cdot \binom{str}{cpstr}^{opts} \cdot \binom{str}{T}^{opts} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OHEXCH}_{exch}^{opts}} \left( \binom{str}{q_m}^{opts} \cdot \binom{str}{cpstr}^{opts} \cdot \binom{str}{T}^{opts} \right)}{3600} \quad (9.166)$$

$$\binom{str}{OCEXCH}_{exch}^{opts} \geq \binom{str}{IHEXCH}_{exch}^{opts} - \Delta_u T \quad (9.167)$$

$$\binom{str}{OEXCH}_{exch}^{opts} = \binom{str}{IEXCH}_{exch}^{opts} \quad (9.168)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} \text{ACTIVE } y_{exch}^{opts} \leq 1 \text{ za } \forall exch \in EXCH_1 \quad (9.169)$$

Matematične zveze, ki veljajo za razpenjalnik:

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IFLSH}_{flsh}^{opts}} \binom{str}{q_m}^{C,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{VFLSH}_{flsh}^{opts}} \binom{str}{q_m}^{C,opts} + \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IFLSH}_{flsh}^{opts}} \binom{str}{q_m}^{C,opts} \quad (9.170)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{VFLSH}_{flsh}^{opts}} \binom{str}{q_m}^{C,opts} = \binom{str}{eflsh}_{flsh}^{opts} \cdot \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IFLSH}_{flsh}^{opts}} \binom{str}{q_m}^{C,opts} \quad (9.171)$$

$$\binom{str}{VFLSH}_{flsh}^{opts} = \binom{str}{LFLSH}_{flsh}^{opts} = \binom{str}{IFLSH}_{flsh}^{opts} \quad (9.172)$$

$$\binom{str}{T}^{opts} = \binom{str}{T}^{opts} = \binom{str}{T}^{opts} \quad (9.173)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} \text{ACTIVE } y_{flsh}^{opts} \leq 1 \text{ za } \forall flsh \in FLSH_7 \quad (9.174)$$

Matematične zveze, ki veljajo za kompresor:

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OCOMP_{comp}^{opts}}} str q_m^{C,opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ICOMP_{comp}^{opts}}} str q_m^{C,opts} \quad (9.175)$$

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OCOMP_{comp}^{opts}}} str T^{opts} = presrat_{comp}^{opts} \cdot \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ICOMP_{comp}^{opts}}} str T^{opts} \quad (9.176)$$

$$\left( presrat_{comp}^{opts} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = \frac{\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OCOMP_{comp}^{opts}}} str p^{opts}}{\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{ICOMP_{comp}^{opts}}} str p^{opts} + \varepsilon} \quad (9.177)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} ACTIVE y_{comp}^{opts} \leq 1 \quad \text{za} \quad \forall comp \in COMP_2 \quad (9.178)$$

Matematična zveza za navadni razdelilnik tokov:

$$str q_m^{C,opts} = \sum_{str2 \in STR \wedge \binom{str2}{ISPL_{spl}^{opts}}} str2 q_m^{C,opts} \cdot str e^{opts} \quad (9.179)$$

$$\sum_{str2 \in STR \wedge \binom{str2}{OSPL_{spl}^{opts}}} str2 q_m^{opts} = \sum_{str2 \in STR \wedge \binom{str2}{ISPL_{spl}^{opts}}} str2 q_m^{C,opts} \quad (9.180)$$

$$\binom{str T^{opts}}{str OSPL_{spl}^{opts}} = \binom{str T^{opts}}{str ISPL_{spl}^{opts}} \quad (9.181)$$

$$\binom{str p^{opts}}{str OSPL_{spl}^{opts}} = \binom{str p^{opts}}{str ISPL_{spl}^{opts}} \quad (9.182)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} ACTIVE y_{spl}^{opts} \leq 1 \quad \text{za} \quad \forall spl \in SPL_3 \quad (9.183)$$

Matematična zveza za ekspanzijski ventil:

$$\sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{OVALVE_{valve}^{opts}}} str q_m^{opts} = \sum_{str \in STR \wedge \binom{str}{IVALVE_{valve}^{opts}}} str q_m^{C,opts} \quad (9.184)$$

$$\left( \underset{str\ OVALVE_{valve}^{opts}}{str\ T^{opts}} / \left[ \underset{str\ P^{opts}}{str\ P^{opts}} \right]^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right) = \left( \underset{str\ IVALVE_{valve}^{opts}}{str\ T^{opts}} / \left[ \underset{str\ P^{opts}}{str\ P^{opts}} \right]^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right) \quad (9.185)$$

$$\left( \underset{str\ OVALVE_{valve}^{opts}}{str\ p^{opts}} \right) < \left( \underset{str\ IVALVE_{valve}^{opts}}{str\ p^{opts}} \right) \quad (9.186)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} \text{ACTIVE } y_{valve}^{opts} \leq 1 \quad \text{za } \forall valve \in VALVE_2 \quad (9.187)$$

Matematična zveza za uparjalnik:

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \underset{str\ OREBOIL_{reboil}^{opts}}{str\ OREBOIL_{reboil}^{opts}} \right)} \underset{str\ q_m^{C,opts}}{str\ q_m^{C,opts}} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \underset{str\ IREBOIL_{reboil}^{opts}}{str\ IREBOIL_{reboil}^{opts}} \right)} \underset{str\ q_m^{C,opts}}{str\ q_m^{C,opts}} \quad (9.188)$$

$$\Phi_{reboil}^{H,opts} = \frac{\sum_{str \in STR \wedge \left( \underset{str\ OREBOIL_{reboil}^{opts}}{str\ OREBOIL_{reboil}^{opts}} \right)} \left( \underset{str\ q_m^{opts}}{str\ q_m^{opts}} \cdot \underset{str\ cpstr^{opts}}{str\ cpstr^{opts}} \cdot \underset{str\ T^{opts}}{str\ T^{opts}} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \left( \underset{str\ IREBOIL_{reboil}^{opts}}{str\ IREBOIL_{reboil}^{opts}} \right)} \left( \underset{str\ q_m^{opts}}{str\ q_m^{opts}} \cdot \underset{str\ cpstr^{opts}}{str\ cpstr^{opts}} \cdot \underset{str\ T^{opts}}{str\ T^{opts}} \right)}{3600} \quad (9.189)$$

$$\left( \underset{str\ OREBOIL_{reboil}^{opts}}{str\ p^{opts}} \right) = \left( \underset{str\ IREBOIL_{reboil}^{opts}}{str\ p^{opts}} \right) \quad (9.190)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} \text{ACTIVE } y_{reboil}^{opts} \leq 1 \quad \text{za } \forall reboil \in REBOIL_4 \quad (9.191)$$

Matematična zveza za kondenzler:

$$\sum_{str \in STR \wedge \left( \underset{str\ OCONDENS_{condens}^{opts}}{str\ OCONDENS_{condens}^{opts}} \right)} \underset{str\ q_m^{C,opts}}{str\ q_m^{C,opts}} = \sum_{str \in STR \wedge \left( \underset{str\ ICONDENS_{condens}^{opts}}{str\ ICONDENS_{condens}^{opts}} \right)} \underset{str\ q_m^{C,opts}}{str\ q_m^{C,opts}} \quad (9.192)$$

$$\Phi_{condens}^{C,opts} = \frac{\sum_{str \in STR \wedge \left( \sum_{ICONDENS_{condens}^{opts}} \right)} \left( \sum_{str} q_m^{opts} \cdot \sum_{cpstr^{opts}} \cdot \sum_{T^{opts}} \right) - \sum_{str \in STR \wedge \left( \sum_{OCONDENS_{condens}^{opts}} \right)} \left( \sum_{str} q_m^{opts} \cdot \sum_{cpstr^{opts}} \cdot \sum_{T^{opts}} \right)}{3600} \quad (9.193)$$

$$\left( \sum_{str \in OCONDENS_{condens}^{opts}} p^{opts} \right) = \left( \sum_{str \in ICONDENS_{condens}^{opts}} p^{opts} \right) \quad (9.194)$$

$$\sum_{opts \in OPTS} y_{condens}^{ACTIVE,opts} \leq 1 \quad \text{za } \forall reboil \in REBOIL_4 \quad (9.195)$$

### Namenska funkcija superstrukturnega modela

Namenska funkcija predstavlja razliko med prihodki in odhodki na letni osnovi. Maksimiran letni dobiček je pokazatelj ustreznosti izbrane alternative iz sklopa predlaganih tehnoloških izboljšav.

$$Z_{obj} = \max \left[ \begin{aligned} & + \left( \sum_{v \in V} \sum_{opts \in OPTS} str q_m^{v,opts} \cdot c^v \right) \cdot t_{obr} / k^{EUR} \\ & + \left( \sum_{opts \in OPTS} \sum_{rct, rct\_II} \left( \Phi_{rct}^{C,opts} \cdot \mu_{rct}^{opts} + \Phi_{rct\_II}^{C,opts} \cdot \mu_{rct}^{opts} \right) \cdot c^{VTP} \right) \cdot t_{obr} \cdot 3600 / (k^{EUR} \cdot k') \\ & - \left( \sum_{u \in U} \sum_{opts \in OPTS} str q_m^{u,opts} \cdot c^u \right) \cdot t_{obr} / k^{EUR} \\ & - \left( \sum_{opts \in OPTS} \left( \sum_{heh \in HEH} \Phi_{heh}^{H,opts} + \sum_{reboil \in REBOIL} \Phi_{reboil}^{H,opts} \right) \right) \cdot c^{VTP} \cdot t_{obr} \cdot 3600 / (k^{EUR} \cdot k') \\ & - \left( \sum_{opts \in OPTS} \left( \sum_{hec \in HEC} \Phi_{hec}^{C,opts} + \sum_{reboil \in CONDENS} \Phi_{condens}^{C,opts} \right) \right) \cdot c^{HV} \cdot t_{obr} \cdot 3600 / (k^{EUR} \cdot k') \\ & - \left( \sum_{emissions \in U} \sum_{opts \in OPTS} str q_m^{emissions,opts} \cdot c^{emissions} \right) \cdot t_{obr} / k^{EUR} \\ & - \left( \sum_{opts \in OPTS} \left( D_{amort}^{opts} + C_{dr}^{opts} \right) \right) \end{aligned} \right] \quad (9.196)$$

V model zaradi številnih nelinearnosti in posledičnih konveksnosti ni vključena simultana TI procesnih tokov in računanje velikostnih spremenljivk za namene računanja investicije v dodatno procesno opremo.

## 9.17 Priloga 17: Skupek rezultatov alternativ A – F

			ENOSTAVNI SKLOP TEHNOLOŠKIH IZBOLJŠAV				KOMPLEKSEN SKLOP TEHNOLOŠKIH IZBOLJŠAV							
			A		B		C		D		E		F	
			Posredna sinteza	Posredna sinteza	Posredna sinteza	Posredna sinteza	Posredna sinteza	Posredna sinteza	Neposredna sinteza	Neposredna sinteza	Neposredna sinteza	Neposredna sinteza	Neposredna sinteza	Neposredna sinteza
			nizko-tlačni proces	visoko-tlačni proces	proces sinteze na katalizatorju (H-ZSM-5)	visoko-temperaturni proces	visoko-temperaturni proces	modifikacije reformerja za višjo T	modifikacije reformerja za višjo T	visoka temperatura sintezne reakcije	visoka temperatura sintezne reakcije	majhne modifikacije reformerja	majhne modifikacije reformerja	nizja temperatura sintezne reakcije
P	Temperatura reakcije (v novem oz. modificiranem reaktorju)	[°C]	230,0	270,0	280,0	365,0	240,0	270,0						
	Tlak reakcije (v novem oz. modificiranem reaktorju)	[bar]	1,2	15,0	15,0	16,0	68,0	50,0						
R	Kapaciteta proizvodnje DME	[kg/h]	9578	9503	9448	9502	13522	11800						
		[t/a]	81411	80776	80308	80767	114936	100300						
I	Prihodek od prodaje DME	[kEUR/a]	53243	52827	52521	52822	75168	65596						
		[MEUR/a]	53,24	52,83	52,52	52,82	75,17	65,60						
H	Kapaciteta proizvodnje MeOH	[kg/h]	1645	2149	2142	2485,199	0	1880						
		[t/a]	13983	18267	18207	21124	0	15980						
D	Prihodek od prodaje MeOH	[kEUR/a]	5453	7124	7101	8238	0	6232						
		[MEUR/a]	5,45	7,12	7,10	8,24	0,00	6,23						
K	Dodatna kapaciteta proizvedene vodne pare iz novega oz. modificiranega reaktorja	[MW]	2,4	9,6	8,4	9,6	17,6	14,5						
	Prihodek od prodaje vodne pare	[kEUR/a]	192	770	673	770	1411	1162						
I		[MEUR/a]	0,19	0,77	0,67	0,77	1,41	1,16						
			11,8	14,2	13,6	16,3	43,2	36,8						
O	Kapaciteta zemeljskega plina	[kg/h]	10527	10527	10527	10527	10527	10527						
		[t/a]	89480	89480	89480	89480	89480	89480						
D	Strošek surovine ZP	[kEUR/a]	51540	51540	51540	51540	51540	51540						
		[MEUR/a]	-51,54	-51,54	-51,54	-51,54	-51,54	-51,54						
H	Kapaciteta vodne pare (vtok v reformer)	[kg/h]	33000	33000	33000	33000	33000	33000						
		[t/a]	280500	280500	280500	280500	280500	280500						
O	Odhodek zaradi vtoka vodne pare	[kEUR/a]	0	0	0	0	0	0						
	Strošek surovine	[MEUR/a]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
D	Minimalna kapaciteta potrebnih pogonskih sredstev (PS) kot posledica simultane toplotne integracije													
K	Minimalna poraba vročnega PS (VPS)	[kW]	20807	36123	37549	40324	29147	30100						
	Minimalna poraba hladnega PS (HPS)	[kW]	54665	47524	57166	69661	73210	71700						
I	Minimalna poraba vročnega PS (VPS)	[MW]	20,8	36,1	37,5	40,3	29,1	30,1						
	Minimalna poraba hladnega PS (HPS)	[MW]	54,7	47,5	57,2	69,7	73,2	71,7						
O	Letni strošek VPS	[kEUR/a]	1668	2896	3102	3331	2336	2413						
	Letni strošek HPS	[kEUR/a]	713	685	758	813	1555	1340						
D	Letni strošek VPS	[MEUR/a]	-1,67	-2,90	-3,10	-3,33	-2,34	-2,41						
	Letni strošek HPS	[MEUR/a]	-0,71	-0,69	-0,76	-0,81	-1,56	-1,34						
P	Strošek porabe ZPS	[kEUR/a]	2381	3581	3860	4144	3891	3753						
		[MEUR/a]	-2,38	-3,58	-3,86	-4,14	-3,89	-3,75						
R	Nakup dodatne procesne opreme za namene rekonstrukcije (tip) reaktor		-35,8	11,5	15,9	24,5	-10,0	-7,1						
	toplotni prenosnik, grelnik, hladilnik		23,1	7,0	28,8	56,9	64,9	61,5						
E	destilacijska kolona	-	1	1	1	1	0	0						
	kompresor	-	4	3	3	4	4	3						
M	črpalka	-	1	1	1	2	1	2						
	špačka	-	0	0	0	0	1	1						
A	Ve likostna spremenljivka dodatne procesne opreme		0	1	0	1	0	0						
	volumen reaktorja	[m³]	80,0	85,0	80,0	76,0	0,0	0,0						

Tabela skupek rezultatov se nadaljuje na naslednji strani.

Priloge - Rekonstrukcijski načrti in strateške odločitve v obstoječih industrijskih procesih

	površina toplotnega prenosnika, grelnika, hladilnika	[m <sup>2</sup> ]	10,0	15,0	15,0	35,0	33,0	42,0
			26,0	20,0	18,0	27,0	42,0	80,0
			62,0	33,0		55,0	50,0	75,0
			34,0			70,0	75,0	
	premer destilacijske kolone	[m]	15,0	17,0	16,0	17,0	33,0	30,0
						15,0	22,0	25,0
	moč kompresorja	[kW]	0,0	0,0	0,0	0,0	4005,0	3505,0
O	moč črpalke	[kW]	0,0	1602,0	0,0	890,0	0,0	0,0
D								
H	<b>Investicija v dodatno procesno opremo za namene rekonstrukcije</b>							
O	reaktor	[kEUR]	11030,0	11405,0	11030,0	10730,0	0,0	0,0
D	toplotni prenosnik, grelnik, hladilnik	[kEUR]	419,0	291,0	264,8	460,3	470,0	387,8
K	destilacijska kolona	[kEUR]	9985,0	11299,0	10642,0	21284,0	36265,0	36395,0
I	kompresor	[kEUR]	0,0	0,0	0,0	0,0	5106,3	4481,3
	črpalka	[kEUR]	0,0	1544,8	0,0	896,9	0,0	0,0
	<b>Skupaj investicijska vrednost rekonstrukcije</b>	[kEUR]	21434,0	24539,8	21936,8	33371,2	41841,3	41264,0
		[MEUR]	21,4	24,5	21,9	33,4	41,8	41,3
	<b>Amortizacija dodatne procesne opreme</b>	[kEUR/a]	2143,4	2454,0	2193,7	3337,1	4184,1	4126,4
		[MEUR/a]	-2,14	-2,45	-2,19	-3,34	-4,18	-4,13
	Kapaciteta proizvodnje CO2	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	600,4	800,0
		[t/a]	0,0	0,0	0,0	0,0	5103,7	6800,0
	<b>Takse za CO2</b>	[kEUR/a]	0,0	0,0	0,0	0,0	153,1	204,0
		[MEUR/a]	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,15	-0,20
	<b>Drugi letni stroški, ki se nanašajo na modifikacije obstoječe opreme</b>							
	MODIFIKACIJE OBSTOJEČEGA REFORMERJA	[kEUR]	0,0	0,0	0,0	0,0	1700,0	1200,0
	MODIFIKACIJE OBSTOJEČEGA REAKTORJA	[kEUR]	0,0	0,0	0,0	0,0	112000,0	98020,0
	<b>SKUPAJ</b>	[kEUR/a]	0,0	0,0	0,0	0,0	112000,0	9802,0
		[MEUR/a]	0	0	0	0	-11,2	-9,802
	<b>PRIHODKI</b>	[kEUR/a]	58889	60721	60296	61830	76579	72991
		[MEUR/a]	58,89	60,72	60,30	61,83	76,58	72,99
	<b>ODHODKI</b>	[kEUR/a]	56064	57575	57594	59022	70969	69425
		[MEUR/a]	56,06	57,58	57,59	59,02	70,97	69,43
	<b>Celotni letni dobiček</b>	[kEUR/a]	2824	3146	2702	2808	5611	3565
		[MEUR/a]	2,82	3,15	2,70	2,81	5,61	3,57
	<b>Vračilna doba investicije [a]</b>	[a]	7,6	7,8	8,1	11,9	7,5	11,6

## 9.18 Priloga 18: Skupek rezultatov alternativ 1 – 7

Procesna alternativa	Oznaka	Vtok surovin		Poraba VPS	Poraba HPS	Poraba EL energije	Takse CO2	Proizvodnja produktov				Energent ST para
		ZP/BP kg/h	PARA kg/h	MW	MW	MW	kg/h	SNG kg/h	MeOH kg/h	DME kg/h	EtOH kg/h	MW
1	sinteza SNG	10527	33000	32,4	22,3	0	3000	23984	0	0	0	0,0
2	sinteza MeOH iz BP	12100	33000	31,2	49,7	0	720	0	11590	0	0	5,0
3	sinteza DME; posredno; nizki p	10527	33000	20,8	54,7	0	0	0	2200	9500	0	2,4
4	sinteza DME; posredno; visoki p	10527	33000	36,1	47,5	0	0	0	3200	9700	0	9,6
5	sinteza DME; neposredno	10527	33000	29,1	93,2	0	850	0	0	12194	0	17,6
6	sinteza EtOH; posredno	10527	33000	45,7	38,0	0	0	0	1015	2400	8500	11,1
7	sinteza EtOH; neposredno	10527	33000	40,0	42,1	0	723	0	0	0	11350	15,3

Procesna alternativa	Oznaka	Investicija dodatne proc. opreme	stroški modifikacij	Prihodki produkti energenti		Odhodki surovine energent ST para		VPS	HPS	takse	Profit
		MEUR	MEUR	MEUR/a	MEUR/a	MEUR/a	MEUR/a	MEUR/a	MEUR/a	MEUR/a	MEUR/a
1	sinteza SNG	0,0	0,0	44,9	0,0	50,7	0,00	4,5	0,3	0,77	-11,5
2	sinteza MeOH iz BP	0,0	0,0	38,4	0,4	40,1	0,00	4,3	0,7	0,18	-6,5
3	sinteza DME; posredno; nizki p	60,0	0,5	60,1	0,2	50,7	0,00	2,9	0,8	0,00	-0,2
4	sinteza DME; posredno; visoki p	75,0	1,0	64,5	0,8	50,7	0,00	5,0	0,7	0,00	1,3
5	sinteza DME; neposredno	80,0	3,0	67,8	1,4	50,7	0,00	4,0	1,4	0,22	4,5
6	sinteza EtOH; posredno	75,0	1,0	66,6	0,9	50,7	0,00	6,3	0,6	0,00	2,2
7	sinteza EtOH; neposredno	80,0	2,5	66,6	1,2	50,7	0,00	5,5	0,6	0,18	2,5



## 9.19 Priloga 19: Ostali vhodni podatki matematičnih modelov

Energent	Oznaka	Cena na enoto	Enota	Kurilna vrednost na enoto	Enota	Vir	Leto
Bioplin	BP (67% CH4)	0,39	EUR/kg				
Zemeljski plin(a)	ZP (96% CH4)	0,567	EUR/kg		9,500 kWh/*Nm <sup>3</sup>		2015
Propan-butan	LPG	0,969	EUR/L		7,200 kWh/L		
Kurilno olje	KO	1,052	EUR/L		10,000 kWh/L		
Rjavi premog	RP	278,0	EUR/t		5600,0 kWh/t		
Sekanci	SEK	16,0	EUR/Nm <sup>3</sup>		800,0 kWh/Nm		
Mazut	MAZ	191,3	EUR /t		41,5 MJ/kg		
Metanol	MeOH	390,0	EUR/t		20,4 MJ/kg		
Dimetil-eter	DME	654,0	EUR/t		28,4 MJ/kg		
Etanol	EtOH	690,0	EUR/t		26,8 MJ/kg		
Sintezni dizel	DIZEL	989,0	EUR/t		45,0 MJ/kg		
Sintezni bencin	LPG	724,0	EUR/t		44,0 MJ/kg		
Sintezni plin	SNG	220,0	EUR/t		7880,0 kJ/Nm <sup>3</sup>	<a href="http://www.syntes.eu/products/">http://www.syntes.eu/products/</a>	
Električna energija	EL	0,130	EUR/kWh	-	-		
Visoko-tlačna para	VT; (100-225 Bar, 540°C)	4,510	EUR /GJ	-	-		
Srednje-tlačna para	ST; (12-40 Bar, 350-540°C)	2,620	EUR /GJ	-	-		
Nizko-tlačna para	NT; (5-12 Bar, 300°C)	2,280	EUR /GJ	-	-		
Hladilna voda	HV; 10 °C	0,490	EUR /GJ	-	-		
Ekstremna hladiva	EH; ** - 25°C	5,240	EUR /GJ	-	-		
Takse CO2		30,0	EUR /t	-	-		

<b>Molska masa</b>	M(povp)	MeOH	32,04	kg/kmol
		DME	32,04	
		EtOH	46,07	
		PROPAN	44,09	
		DIZEL	102	
		CH4	16	
<b>Kurilna vrednost</b>	cp(sez)	MeOH	19,8	MJ/kg
		DME	28,8	
		EtOH	26,8	
		PROPAN	45,0	
		DIZEL-LPG	44,0	
		LPG	44,0	
		ZP	67,8	
<b>Vrednosti emisij pri kurjenju</b>	emisijski faktor	MeOH	< 10	%
	zmanjšanje	DME	> 10	
	CO2 za:	EtOH	< 10	
		PROPAN	< 10	
		DIZEL	10	
		LPG	10	
		ZP	0	

\* Enota pri normalnih pogojih

\*\* Dvakratna cena ST pare

<sup>a</sup> Razmerje cene ZP plina glede na malo in veliko potrošnjo znaša 19/13; kar pomeni, da je ZP za industrijo 31,5 %-cenejši, kakor za male uporabnike!

## 10 ŽIVLJENJEPIS



### Curriculum vitae

© Evropska unija, 2002-2016 | [europass.cedefop.europa.eu](http://europass.cedefop.europa.eu)

#### OSEBNI PODATKI



#### Jernej Hosnar

📍 Gmajna 34, 2373 Šentjanž pri Dravogradu, Slovenija (stalno prebivališče)  
Mariborska ulica 20, 2314 Zgornja Polskava, Slovenija (začasno prebivališče)

✉ [jernej.hosnar@gmail.com](mailto:jernej.hosnar@gmail.com)

Spol Moški | Datum rojstva 04/10/1986 | Državljanstvo Slovensko

#### DELOVNE IZKUŠNJE

12/2012 – 4/2015

#### Asistent na dodiplomskem študiju

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenija ( <http://www.fkkt.um.si/sl/Lab/psstr.htm> )

- Vodenje laboratorijskih vaj na dodiplomskem študiju pri predmetih Regulacija procesov in Dinamika procesov.

Vrsta dejavnosti ali sektor Laboratorij za procesno sistemsko tehniko in trajnostni razvoj Univerze v Mariboru

11/2011 – 4/2015

#### Mladi raziskovalec (MR)

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenija ( <http://www.fkkt.um.si/sl/Lab/psstr.htm> )

- Raziskave na področju procesne systemske tehnike;
- programiranje in optimizacija obstoječih kemijskih procesov;
- analiziranje in iskanje rešitev učinkovitejše proizvodnje produktov ter rabe energije;
- iskanje sinergijskih učinkov procesnih in tehnoloških parametrov;
- iskanje realnih tehnoloških rešitev zastarelih industrijskih obratov z računalniško podprto programsko opremo;
- predstavitev del na številnih mednarodnih in domačih simpozijih ter konferencah doma in v tujini;
- pisanje izvirmih znanstvenih prispevkov in člankov za revije s faktorjem vpliva.

Vrsta dejavnosti ali sektor Laboratorij za procesno sistemsko tehniko in trajnostni razvoj Univerze v Mariboru

9/2008 – 3/2011

#### Laborant v analiznem laboratoriju

Institut "Jožef Stefan", Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenija ( <https://www.ijs.si/ijsw/Environmental%20Sciences%20O2> )

- Opravljanje meritev transformacij živega srebra (Hg) v emisijah;

- uporaba standardnih analitskih metod pri analiziranju kemijsko pripravljenih vzorcev;
- priprava ter analiza vzorcev z atomsko absorpcijsko spektrometrijo hladnih past (AAS HP);
- delo na področju ravnanja z nevarnimi odpadki in poznavanje ustrezne okoljske zakonodaje ter evropskih normativov in smernic o ravnanju z odpadki;
- načrtovanje, modeliranje ter optimizacija industrijskih procesov za odstranjevanje nevarnih kemijskih spojin iz okolja;
- pisanje diplomskega dela in znanstvenih prispevkov na problematiko Hg v procesih izgorevanja.

Vrsta dejavnosti ali sektor Raziskovalni nacionalni laboratorij, Znanost o okolju O2

7/2007 – 11/2007

### Laborant v analitskem laboratoriju

Zavod za zdravstveno varstvo Maribor (obstoječi Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano), Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor (<http://www.nlzoh.si/index.php/organiziranost/center-za-okolje-in-zdravje>)

- Opravljanje obvezne študijske prakse;
- priprava vzorcev za analizo nevarnih organskih spojin v hrani, vodi in emisijah;
- delo in kemijska analiza vzorcev s tehniko plinske kromatografije z masno selektivnim detektorjem (GC/MS),
- sodelovanje pri pripravi poročil o meritvah;
- vnos rezultatov in splošno poznavanje interne informacijske baze podatkov.

Vrsta dejavnosti ali sektor Inštitut za varstvo okolja

## IZOBRAŽEVANJE IN USPOSABLJANJE

11/2011 – 6/2016

### Doktor znanosti

EOK  
raven 8

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

- Programiranje, matematično modeliranje in optimizacija zahtevnih kemijskih procesov;
- izkušnje na področju kemijske procesne tehnike; delovanje in regulacije procesov ter
- iskanje rešitev in izboljšav v obstoječih kemijskih procesih s pomočjo matematično-programiranih tehnik in računalniško podprte programske opreme na podlagi rekonstrukcijskih načrtov.

10/2005 – 10/2010

### Univerzitetni diplomirani inženir kemije in kemijske tehnologije (UNI)

EOK  
raven 7

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

- Široko znanje iz področja kemije in kemijske tehnike

9/2001 – 7/2005

### Gimnazijski maturant

EOK  
raven 4

Splošna gimnazija Ravne na Koroškem, Na gradu 4, 2390 Ravne na Koroškem

- Splošno gimnazijsko znanje

KOMPETENCE

Materni jezik Slovenščina

Tuji jeziki

	RAZUMEVANJE		GOVORJENJE		PISNO SPOROČANJE
	Slušno razumevanje	Bralno razumevanje	Govorno sporazumevanje	Govorno sporočanje	
Angleščina	B2	B1	B1	B1	B1
	1.				
Nemščina	B1	B1	A2	A2	A2
	2.				

Stopnja: A1/A2: Osnovni uporabnik - B1/B2: Samostojni uporabnik - C1/C2: Usposobljeni uporabnik

Socialna znanja in kompetence

- Komunikacijske sposobnosti razvil z učno pomočjo za otroke in mladostnike;
- javno nastopanje z narodno-zabavnim glasbenim ansamblom Mlinarji.

Organizacijska znanja in kompetence

- Nadzor in vodenje laboratorijskih vaj za študente na matični fakulteti;
- zunanji član šolske maturitetne komisije za splošno maturo v Šolskem centru Ravne na Koroškem, Gimnazija Ravne na Koroškem (za obdobje 04/2015 – 11/2015);
- predstavitev matične fakultete na srednjih šolah (Gimnazija Ormož, Ravne na Koroškem,...);
- član in vodja glasbenega ansambla Mlinarji.

Tehnična znanja in kompetence

- Dobro poznavanje regulacijske procesne tehnike ter »feed-back« in »feed-forward« regulacijskih sistemov;
- dobro poznavanje laboratorijskih in manjših pilotnih sistemov kemijskih procesov;
- dobro poznavanje energetskih postrojev za sodobno in učinkovito proizvodnjo električne energije (sodelovanje na mednarodni konferenci *Komunalna energetika*).

Digitalna pismenost

SAMOVREDNOTENJE				
Obdelava informacij	Komunikacija	Ustvarjanje vsebin	Varnost	Reševanje problemov
USPOSOBLJENI UPORABNIK	USPOSOBLJENI UPORABNIK	USPOSOBLJENI UPORABNIK	USPOSOBLJENI UPORABNIK	USPOSOBLJENI UPORABNIK

Stopnja: Osnovni uporabnik - Samostojni uporabnik - Usposobljeni uporabnik  
[Digitalne kompetence - Samoocenjevalna lestvica](#)

Računalniška znanja in kompetence

- Dobro poznavanje operacijskega sistema Microsoft Windows;
- dobro poznavanje programa Microsoft Office™ (Word, Excel in PowerPoint);
- dobro poznavanje modelirnega sistema za matematično programiranje in optimiranje (GAMS – *General Algebraic Modelling System*);
- programiranje zahtevnih matematičnih modelov in sistemov linearnih ter nelinearnih enačb (*Wolfram Mathematica*);
- izkušnje s HTML kodo in izdelavo spletnih strani;
- ustrezno poznavanje aplikacij za grafično oblikovanje (*Corel Draw*).

Umetniška znanja in

- Igranje kitare (Glasbena šola Slovenj Gradec).

kompetence

Vozniško dovoljenje

Kategorije A, B, G in H.

DODATNI PODATKI

BIBLIOGRAFIJA

Izvirni znanstveni članki v mednarodnih revijah s faktorji vpliva

1. HOSNAR, Jernej, KOVAČ KRALJ, Anita. Reduction of water usage in industry by using the MINLP coordinates technique. *Journal of loss prevention in the process industries*, ISSN 0950-4230, Sep. 2016, vol. 43, str. 158-164.

2. HOSNAR, Jernej, KOVAČ KRALJ, Anita. The reconstruction technique of multi-product production and MINLP mathematical modelling. *Journal of materials science and chemical engineering*, ISSN 2327-6053, Jul. 2015, vol. 3, no. 7, str. 59-74.

3. HOSNAR, Jernej, KOVAČ KRALJ, Anita. Mathematical modelling and MINLP programming of a hydro system for power generation. *Journal of cleaner production*, ISSN 0959-6526. [Print ed.], Available online 12 September 2013, str. 1-8.

4. KOVAČ KRALJ, Anita, HOSNAR, Jernej. Water condensate collection system by using MINLP model. V: KARIMI, Iftekhar A. (ur.), SRINIVASAN, Rajagopalan (ur.). *11th International symposium on process systems engineering, (Computer-aided chemical engineering)*, ISSN 1570-7946, Vol. 31 (2012). Amsterdam ... [et al.]: Elsevier, cop. 2012, vol. 31, part A, str. 685-689.

5. KOVAČ KRALJ, Anita, HOSNAR, Jernej. Replacing the existing methanol production within DME production by using biogas. V: *3rd International Conference on Industrial biotechnology, 24-27 June, 2012 Palermo, Italy*. BARDONE, Enrico (ur.). IBIC2012, (Chemical Engineering transactions, ISSN 1974-9791, Vol. 27, 2012). Milano: AIDIC, cop. 2012, str. 25-30.

Objavljeni znanstveni prispevki na konferencah

6. HOSNAR, Jernej, KOVAČ KRALJ, Anita. Uporaba matematičnega programiranja pri rekonstrukciji industrijskih procesov. V: *24. mednarodno posvetovanje Komunalna energetika, 12. do 14. maj 2015, Maribor, Slovenija = 24th International Expert Meeting Power Engineering, May 12th to 14th 2015, Maribor, Slovenia*. Maribor: Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko, 2015, str. 1-7.

7. HOSNAR, Jernej, KOVAČ KRALJ, Anita. Rekonstrukcija energetsko-kemijskih procesov. V: *23. mednarodno posvetovanje Komunalna energetika, 13. do 15. maj 2014, Maribor, Slovenija = 23rd International Expert Meeting Power Engineering, May 13th to 15th 2014, Maribor, Slovenia*. Maribor: Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko, 2014, str. 1-11.

8. HOSNAR, Jernej. Matematično modeliranje in programiranje hidro sistema. V: VORŠIČ, Jože (ur.). *Komunalna energetika : oskrba z energijo*. Maribor: Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko, 2013, str. 1-11.

9. HOSNAR, Jernej, KOVAČ KRALJ, Anita. Reconstruction of existing chemical plants for the production of DME. V: RAZAK, Bella (ur.). *PSE ASIA 2013*. [S. l.: s. n., 2013], str. 1004-1009.

10. HOSNAR, Jernej, KOVAČ KRALJ, Anita. Izbor najustreznejše alternative DME proizvodnje. V: KRAVANJA, Zdravko (ur.), BRODNJAK-VONČINA, Darinka (ur.), BOGATAJ, Miloš (ur.). *Slovenski kemijski dnevi 2013*, Maribor, 10.-12.

11. HOSNAR, Jernej, KOVAČ KRALJ, Anita, BENCIK, Dejan. Zamenjava proizvodnje metanola z DME. V: KRAVANJA, Zdravko (ur.), BRODNJAK-VONČINA, Darinka (ur.), BOGATAJ, Miloš (ur.). *Slovenski kemijski dnevi 2012, Portorož, 12.-14. september 2012 = Slovenian Chemical Days 2012, Portorož, September 12-14, 2012*. Maribor: FKKT, 2012,

str. 1-9.

12. HOSNAR, Jernej. *Proizvodnja električne energije z mikroturbino*. V: 21. Mednarodno posvetovanje *Komunalna energetika*, 15. do 17. maj 2012, Maribor, Slovenija. VORŠIČ, Jože (ur.). Zbornik = *Proceedings*. Maribor: Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko, 2012, str. 1-9.

13. NEMET, Andreja, HOSNAR, Jernej, KLEMEŠ, Jiri, KRAVANJA, Zdravko. *Synthesizing Total Site networks for direct and indirect inter-process heat exchange*. V: 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014 [and] 17th Conference PRES 2014, 23 - 27 August 2014, Praha, Czech Republic. Praha: [s. n.], 2014.

(Diplomsko delo)

14. HOSNAR, Jernej. *Optimizacija in modeliranje odstranjevanja živega srebra iz dimnih plinov* : diplomsko delo. Maribor, 2011. 124 str.

#### Predstavitve

(Predavanje na tuji univerzi)

HOSNAR, Jernej. *The computer-aided software for decision-making and optimization of energetic processes* : predavanje v okviru projekta *Planiranje potpuno obnovljivih lokalnih zajednica korištenjem i kombinacijom Total Site integration i Renewislands metodologija v sodelovanju Hrvaške in Slovenije, na Sveučilištu v Zagrebu, na Fakultetu strojarstva i brodogradnje*, 18. 12. 2014.

#### Projekti

(Sodelovanje pri projektu)

*Research project L2 – 3645; Applied research project sustainable optimization of integrated bio-refineries (Process Systems Engineering and Sustainable Development)*

#### Konference

- 3. mednarodna konferenca v Palermo: *ADIC*, Italija (2012);
- 21. mednarodno posvetovanje: *Komunalna energetika*, Maribor (2012);
- 11<sup>th</sup> *International Symposium on Process Systems Engineering: PSE*, Singapur (2012) ;
- *Slovenski kemijski dnevi 2012*, Portorož (2012);
- 22. mednarodno posvetovanje: *Komunalna energetika*, Maribor (2013);
- *International Conference on Process Systems Engineering: PSE, ASIA* v Maleziji (2013);
- *Slovenski kemijski dnevi 2013*, Maribor (2013);
- 23. mednarodno posvetovanje: *Komunalna energetika*, Maribor (2014);
- bilateralni projekt *SLOCRORES* (MZOS 2014 - 2015), Zagreb (2014);
- 24. mednarodno posvetovanje: *Komunalna energetika*, Maribor (2015).

#### Članstva

- Zunanji član komisije za splošno maturo na gimnaziji Ravne na Koroškem;
- član narodno-zabavnega glasbenega ansambla Mlinarji.

**UNIVERZA V MARIBORU  
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO**

**IZJAVA O OBJAVI ELEKTRONSKE VERZIJE DOKTORSKE DISERTACIJE IN OSEBNIH  
PODATKOV, VEZANIH NA ZAKLJUČEK ŠTUDIJA**

Ime in priimek doktoranda: **Jernej Hosnar**

Vpisna številka: **K3000481**

Študijski program: **Kemija in kemijska tehnika**

Naslov doktorskega dela: **Rekonstrukcijski načrti in strateške odločitve v obstoječih  
industrijskih procesih**

Mentorica: Anita Kovač Kralj

Somentor: Zdravko Kravanja

Podpisani soglašam z objavo doktorske disertacije v Digitalni knjižnici Univerze v Mariboru.

Tiskana verzija doktorske disertacije je istovetna elektronski verziji, ki sem jo oddal-a v Digitalno knjižnico Univerze v Mariboru.

Podpisani-a hkrati izjavljam, da dovoljujem objavo osebnih podatkov, vezanih na zaključek študija (ime, priimek, leto in kraj rojstva, datum diplomiranja, naslov diplomskega dela) na spletnih straneh in v publikacijah Univerze v Mariboru.

Datum in kraj:

**11.07.2016, Maribor**

Podpis doktoranda:

\_\_\_\_\_