

Optimal Design of Combined Reaction Distillation Processes

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)**

von M. Tech. Jignesh Gangadwala

geb. am 11. October 1978 in Surat, Indien

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

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Achim Kienle
Prof. Dr.-Ing. Sanjay M. Mahajani

Promotionskolloquium am 03. Mai 2007

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

Band 17

Jignesh Gangadwala

**Optimal Design of Combined
Reaction Distillation Processes**

Shaker Verlag
Aachen 2007

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Magdeburg, Univ., Diss., 2007

Copyright Shaker Verlag 2007

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-6261-7

ISSN 1439-4804

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Acknowledgments

This thesis originated while I was working as a research assistant at the Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Magdeburg. I could not have arrived at this remarkable milestone of my career alone. Many individuals have supported me in my way to this accomplishment.

First of all, my sincere thanks to my supervisor Prof. Dr.-Ing. Achim Kienle for allowing me to work on this interesting topic and permitting to access lavish facilities of the institute. Moreover, I am truly appreciative of his continuous scientific help, many in-depth discussions and his critiques in final stages of the thesis which gave it a perfect finishing touch. I will always feel proud about being an alumnus of his group. I would also like to thank Prof. Sanjay Mahajani for his selfless help on various aspects of this work. At the same time, I would like to recognize the support of his group members during the joint experimental work. In spite of the large physical distance, I received their prompt response whenever I shouted my queries. Further, I want to extend my gratitude to Prof. Robert Weismantel and his colleagues. Because of their support, the methodological aspects of this thesis has strengthened enormously. Not to exaggerate, I will hardly forget many interesting discussion on the topic with Utz-Uwe Haus and Dennis Michaels.

Among others, I would like to express my gratitude to Gabriel Radulescu, Frank Steyer and Erik Stein who showed up at various turning points during this thesis to help me. Next, I feel obliged to all of my group members for their kind cooperation. Here, Carolyn Mangold, Klaus Peter Zeyer and Malte Kaspereit are worth mentioning for their help in the proof reading. Among other group members, I want to thank Michael Mangold and Ilknur Disli-Uslu for their readiness to sort out many of my routine problems.

Further, my cordial gratitude to all my Indian friends in Magdeburg. The relaxed moments we enjoyed and trips we made across the cities of Europe together are a few of the best memories that I will remember for a long time.

Finally, I would like to thank my parents and my two adoring sisters for giving me the much needed love and moral support. In my heart, they belong forever and I know very well that the reverse is also true. I am also grateful to my love Rita for staying close to my heart and supporting me through difficult times. A final word of thanks also for her parents for their love and encouragement.

Magdeburg, May 2007

Jignesh Gangadwala

To my parents

Contents

1	Introduction	1
1.1	Problem outline	1
1.2	Solution approaches	3
1.3	Thesis outline	5
2	Isomerization process	9
2.1	Introduction	9
2.2	Reaction kinetics and phase equilibrium	10
2.2.1	Materials	10
2.2.2	Experimental procedure and analysis	10
2.2.3	Side product analysis	11
2.2.4	Influence of mass transport	11
2.2.5	Kinetics data fitting	13
2.2.6	Phase equilibrium	15
2.3	Local optimization	15
2.3.1	Suitable process candidates	15
2.3.2	MINLP model formulations	16
2.3.3	Objective function	20
2.3.4	Local optimization results	20

2.4	Global optimization	22
2.4.1	Local optimization from multiple starting points	22
2.4.2	Global bounds on optimal solution	25
2.5	Global sensitivity analysis	27
2.6	Summary	33
3	Esterification process	35
3.1	Introduction	35
3.2	Reaction kinetics	37
3.3	Phase equilibrium models	37
3.4	RD model and model validation	39
3.5	Parameter studies for a detailed process insight	40
3.5.1	Reboiler heat duty	41
3.5.2	Catalyst loading	43
3.5.3	Feed tray location	43
3.5.4	Reaction zone location for RDC	44
3.5.5	Pump around location for SRC	44
3.5.6	Discussion	44
3.6	Local optimization	45
3.6.1	MINLP models for RDC and SRC	46
3.6.2	Results and Discussions	47
3.7	Global optimization	56
3.7.1	Local optimization from multiple starting points	56
3.8	Summary	59

4	Reactive distillation with potential phase splitting of the liquid phase	61
4.1	Introduction	61
4.2	Mathematical model	64
4.2.1	Model verification	66
4.2.2	Model with phase split vs. model without phase split	68
4.2.3	Solution procedure	70
4.3	Alternative process candidates	71
4.4	Proposed process candidates	73
4.4.1	Configuration 1	74
4.4.2	Configuration 6	78
4.4.3	Extreme AcH concentrations (1 wt% and 65 wt%)	80
4.4.4	Comparison of estimated total annual costs (TAC)	82
4.4.5	Dynamic simulations	83
4.4.6	Nonlinear dynamic analysis	88
4.5	Summary	90
5	Conclusions	91
A	Cost functions for isomerization example	95
B	MINLP model formulation for esterification example	99
	Bibliography	105

Notation

A	heat transfer area	m^2
a	activity	
B	bottom flow rate	kmol/hr
$\mathbb{C}$	capital cost	money unit
C	cost factors	[-] or money unit
D	distillate flow rate	kmol/hr
$\mathcal{D}$	diameter	m
Da	Damköhler number	
E	activation energy	kJ/kmol
F	feed flow rate	kmol/hr
F_c	F-factor	$\text{Pa}^{0.5}$
fb	tray number into which the recycle is entering	
H^0	height accounted for reboiler and condenser	m
H	enthalpy	kJ/kmol
H^v	enthalpy of vaporization	kJ/kmol
$\mathcal{H}$	height	m
I	binary variable acting as a switch 1 = ON, 0 = OFF	
K_{eq}	equilibrium constant	
k_f	forward reaction rate constant	kmol/kg hr or kmol/kg s
K_s	adsorption constant	
K_W	heat transfer coefficient	$\text{kJ/s m}^2 \text{ K}$
L	liquid flow	kmol/hr
M_{cat}	total catalyst mass	kg cat
MW	molecular weight	kg/kmol
N_R	number of reactive stages	
N_{Rx}	number of reactors	
N_T	number of column stages	
n_c	number of components	
$\mathbb{O}$	operating cost	money unit
P	pressure	bar
Q	heat duty	kJ/s
r	reaction rate	kmol/s
R	gas constant	kJ/kmol K

Rf	reflux ratio	
sd	tray number from which sidedraw is withdrawn	
$\mathbb{T}$	total cost (capital + operating)	money unit
T	temperature	K
V	vapor flow rate	kmol/hr
$\mathcal{V}$	volume	m ³
x	liquid mole fraction	
y	vapor mole fraction	

Greek Letters

α	relative volatility	
γ	activity coefficient	
ν	stoichiometric coefficient	
ρ_{cat}	catalyst density	kg/m ³
ϕ	phase split fraction	

Subscripts

B	bottom
CON	condenser
col	column
CW	cooling water
D	distillate
F	feed
HW	steam
he	heat exchanger
p	nonreactive packing
R	reactor or reflux
REB	reboiler
rp	reactive packing
s	stage
sh	column shell
T	total

Superscripts

<i>g</i>	vapor
<i>I</i>	input
<i>l</i>	liquid
<i>O</i>	output
<i>org</i>	organic phase

Abbreviations

CMO	constant molar overflow
FTL	feed tray location
NPHSP	column model without consideration of liquid-liquid phase split
PHSP	column model with consideration of liquid-liquid phase split
RDC	reactive distillation column
RDCSR	reactive distillation column coupled with a side reactor
RPLUSC	reactor coupled with a distillation column
REACREB	reactive reboiler at the bottom of the distillation column
nSRC	"n" side reactors coupled to the column

Zusammenfassung

Kontinuierliche Produktionsanlagen mit chemischen Reaktions- und Destillationsprozessen spielen in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle. Eine Frage, die oft auftritt, ist, wie diese Funktionseinheiten in optimaler Weise kombiniert werden sollen. Typische Möglichkeiten sind beispielsweise konventionelle Reaktor-Destillations-Systeme mit Recycle, Reaktivdestillationskolonnen oder Seitenreaktor-Konfigurationen.

Um diese Frage zu beantworten, wird ein algorithmischer Ansatz basierend auf mathematischer Modellierung und Optimierung in dieser Doktorarbeit verfolgt. Die Modelle basieren auf Mengen- und Energiebilanzen. Sie sind typischerweise nichtlinear. Mögliche Quellen für Nichtlinearitäten sind beispielsweise die Reaktionskinetik oder das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht. Typische Design-Variablen sind entweder kontinuierliche Variablen, wie z.B. Rücklauf- und Aufdampfverhältnisse, Katalysatorbelastungen und Recycle-Flüsse; oder diskrete Variablen, wie z.B. die Anzahl und die Position der Feedböden, die Anzahl und Position von reaktiven Zonen und die Gesamtzahl der Kolonnenböden. Dies führt zu gemischt ganzzahligen Nichtlinearen Optimierungsproblemen (*Mixed-Integer-Nonlinear-Problems* (MINLP)), die in der Regel schwer zu lösen sind.

In der vorliegenden Doktorarbeit wurden neue Lösungsstrategien für die vorliegende Klasse von Problemen untersucht. Die vorgeschlagene Designstrategie folgt einem dreistufigem Ansatz. In einem ersten Schritt werden geeignete Prozesskandidaten mit Hilfe von graphischen Methoden, wie beispielsweise Rückstandskurven, und unter physikalisch-chemischen Gesichtspunkten, ausgewählt. In einem zweiten Schritt wird durch Modellierung und Simulation der Einfluss der Prozessparameter auf die Prozessperformance untersucht. In diesem Stadium ist oft eine experimentelle Validierung des Modells erforderlich. In einem dritten Schritt wird das endgültige optimale Design durch rigorose Optimierung erhalten. Dazu werden zunächst etablierte lokale Optimierungsverfahren eingesetzt, um ein schnelles vorläufiges Ranking der Prozesskandidaten zu erhalten. Der Vorteil lokaler Optimierer ist, dass sie große MINLP-Probleme effizient behandeln können, gleichwohl haben sie eine Tendenz, bei lokalen Optima steckenzubleiben. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, werden anschließend globale Methoden eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine große Herausforderung, die bisher wenig untersucht wurde. Erste Schritte in dieser Richtung werden im Rahmen dieser Doktorarbeit durch Anwendung von zwei verschiedenen Ansätzen untersucht. Der erste Ansatz basiert auf der Kombination von stochastischen und deterministischen Methoden. Dabei handelt es sich um den Multi-Start-Algorithmus OQNLP [Greenberg & Lasdon, *J. Glob. Op-*

tim., 36:319-338, 2006]. Der zweite Ansatz ist rein deterministischer Art und bestimmt eine globale Schranke für die Zielfunktion eines gegebenen MINLP-Problems durch Benutzung von polyedrischen Relaxierungen. Der letztere Ansatz wurde im Rahmen einer DFG-Forschergruppe in der Gruppe von Herrn Prof. Weismantel an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg entwickelt. In gemeinsamer Forschungsarbeit wurde er auf ein Fallbeispiel, das in dieser Doktorarbeit betrachtet wird, angewandt.

Zur Illustration der oben erwähnten modellbasierten Design-Strategien werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit drei Fallbeispiele mit steigender Komplexität betrachtet. Als ein erstes innovatives Fallbeispiel, wird die Isomerisierung von 2,3-Dimethyl-2-buten (DMB-2) zu 2,3-Dimethyl-1-buten (DMB-1) betrachtet. DMB-1 ist ein hochwertiges Lösungsmittel für die Fein- und Spezialchemie. Diese Isomerisierung ist das einfachste Reaktionssystem, das man sich vorstellen kann. Es ist ein Zweikomponenten-System mit einem idealen Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht und linearer chemischer Kinetik. Als ein zweites Standard-Beispiel, wird die Veresterung von Essigsäure mit Butanol betrachtet. Im Vergleich zum ersten Beispiel hat die Komplexität deutlich zugenommen. Dieses System hat fünf Komponenten, dies bedeutet eine höhere Dimensionalität, ein hochgradig nichtideales Phasengleichgewicht und eine nichtlineare chemische Kinetik. Gleichwohl kann für beide Beispiele eine homogene Flüssigphase angenommen werden. Daher wird ein drittes Fallbeispiel eingeführt, welches das Auftreten eines möglichen Phasenzерfalls der Flüssigphase berücksichtigt. Als chemische Reaktion wird wiederum die Veresterung von Essigsäure mit Butanol betrachtet, die in diesem Falle aber zur Abwasserreinigung eingesetzt wird. Durch die veränderten Rahmenbedingungen kann es bei diesem Anwendungsbeispiel zu dem erwähnten Flüssig-Flüssig-Phasenzерfall kommen. Es wird gezeigt, dass die Reaktivdestillation eine elegante und ökonomisch attraktive Technologie ist, um Essigsäure aus Industrieabwässern zu entfernen. Zu der Komplexität durch die Wechselwirkung zwischen Reaktion und Destillation, kommt bei diesem Prozess die Komplexität durch einen möglichen Phasenzерfall der Flüssigphase hinzu, was ein zusätzliches Umschalten der zugrundeliegenden Modellstruktur erfordert.

Durch die modellbasierte Designstrategie werden im Rahmen der Arbeit für alle drei Fallbeispiele verbesserte und innovative Prozessentwürfe erhalten. Shortcut-Methoden, Modellierung und Simulation funktionieren bei allen drei Fallbeispielen gut. Für die Optimierung treten jedoch Einschränkungen auf. Die lokalen Optimierungsmethoden sind effizient für ein vorbereitendes Prozess-Screening, jedoch versagen sie oft bei der Ermittlung des globalen Optimums. Für ihre effektive Anwendung ist es notwendig, eine gute Initialisierung, geeignete obere und untere Schranken für alle Variablen und

eine geeignete Modellformulierung zu erstellen. Durch den Einsatz des Multi-Start-Optimierungsalgorithmus wurde gezeigt, dass mehrfache lokale Lösungen mit unterschiedlichen Designs existieren. Der Multi-Start-Algorithmus konnte z.T. verbesserte lokale Lösungen ermitteln. Diese Methode kann jedoch keine Garantie für die Globalität der gefundenen Lösung geben. Im Gegensatz dazu, liefert die auf polyedrischen Relaxierungen basierende Methode rigorose globale Schranken für die optimale Lösung. Sie ist jedoch auf Grund der kombinatorischen Komplexität rechenzeitaufwändig. Eine Anwendung war nur für den Isomerisierungsprozess möglich. Für die Anwendung auf komplexere Beispiele sind Weiterentwicklungen erforderlich, die jedoch den Rahmen der Arbeit übersteigen.

Zusätzliche Komplexität tritt im dritten Fallbeispiel durch Modellumschaltung auf. Es konnten daher nur vorläufige Simulationsergebnisse erhalten werden, die jedoch die Attraktivität der vorgeschlagenen Technologie belegen. Eine Optimierung, weder lokal noch global, war nicht möglich und erfordert ebenfalls Weiterentwicklungen, die deutlich über den Rahmen dieser Doktorarbeit hinausgehen.

Abstract

Continuous production plants involving chemical reaction and distillation functionalities have vast applications in the chemical engineering world. A question that often arises is how these functionalities should be combined in an optimal way. Typical possibilities are conventional reactor-distillation systems with recycles, reactive distillation columns or side reactor configurations, for example.

To answer this question, an algorithmic approach based on mathematical modeling and optimization is applied in this thesis. The models are derived from first principles. They are typically nonlinear. Potential sources for nonlinearities are either reaction kinetics or vapor-liquid equilibrium, for example. Typical design variables are either continuous variables such as reflux and reboil ratios, catalyst loading and recycle flows; or discrete variables such as the number and position of feeds, the number and position of reactive zones and the total number of column stages, for example. This will lead to *mixed integer nonlinear problems* (MINLP), which are usually difficult to solve.

In the present thesis, new solution strategies for this class of problems are explored. The proposed design strategy follows a three step approach. In a first step, suitable process candidates are selected based on graphical methods such as residue curve maps and physical/chemical insight. In a second step, the influence of process parameters on process performance is studied through modeling and simulation. At this stage, experimental validation of the model is often required. In a third step, the final optimal design is obtained through rigorous optimization. In the beginning state-of-the-art local optimizers are applied in order to get a quick ranking of the process candidates. The advantage of local optimizers is that they can handle large MINLP problems efficiently, nonetheless, they have a tendency of getting stuck at some inferior local optimum. In order to overcome this difficulty, global methods are applied to perform exhaustive optimization for the promising candidates. This, however, is a challenging task, which has hardly been tackled so far. First steps in this direction are explored in this thesis by applying two different approaches. The first approach is based on the combination of stochastic and deterministic methods, namely, the multi-start algorithm OQNLP [Greenberg & Lasdon, *J. Glob. Optim.*, 36:319-338, 2006]. The second approach is fully deterministic in nature and it determines a global bound of a given MINLP problem by using polyhedral relaxations. The latter approach was developed within a joint DFG research project by the group of Prof. Weismantel from the Otto-von-Guericke-University Magdeburg. In joint research it was applied to the benchmark problems considered in this thesis.

To demonstrate the above-mentioned model based design strategy the following three benchmark problems are considered with increasing level of complexity. As a first innovative benchmark problem isomerization of 2,3-dimethylbutene-2 (DMB-2) to 2,3-dimethylbutene-1 (DMB-1) is considered. DMB-1 is a high value added solvent, which is used in the fine and speciality chemistry. This isomerization system is the most simple reaction system one can think of. It is a two component system with an ideal vapor-liquid equilibrium and linear chemical kinetics. As a second benchmark example, esterification of acetic acid with butanol is considered. Compared to the first example, complexity has increased considerably. This system has five components, i.e. higher dimensionality, highly non-ideal phase equilibrium and nonlinear chemical kinetics. Nevertheless, in both examples, a homogeneous liquid phase can be assumed. Therefore, a third benchmark example is introduced, which accounts for a potential phase split of the liquid phase. Again, esterification of acetic acid with butanol is considered as a chemical reaction. However, the application is concerned with waste water treatment, which can lead to liquid-liquid phase split. It is shown, that reactive distillation is a rather elegant and economically attractive technology for removing acetic acid from waste waters. However, apart from the complexity due to the interaction between reaction and distillation, in this process, complexity is further increased due to the potential phase splitting of the liquid phase, which requires additional switching of the underlying model structure.

Through the model based design procedure innovative and improved designs are obtained for all three benchmark problems. Shortcut methods, modeling and simulation work well for all three benchmark examples. However, limitations occur for the optimization. The local optimization methods are efficient for preliminary process screening but often fail to provide the global optimum. It is necessary to provide a good initialization, appropriate upper and lower bounds on all variables and an appropriate model formulation for their efficient use. It has been shown by the use of the multi-start optimization algorithm that multiple local solutions exist which correspond to different designs. The multi-start algorithm can provide improved local solutions. However, this method can not give any guarantee for the globality of the solution. In contrast to this, the method based on polyhedral relaxations provides rigorous global bounds for the optimal solution. However, it is computationally expensive due to combinatorial complexity. Application was only possible for the isomerization process. Further research is required for application to more challenging process applications.

Additional complexity arises in the third benchmark problem due to model switching. Hence, only preliminary simulation results could be obtained, which indicate the attrac-

tiveness of the proposed technology. Optimization was not yet possible, neither local nor global, and requires further developments, which are clearly beyond the scope of this thesis.