



---

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Vegyipari Műveletek Tanszék

# **Anyagcserélő Hálózatok Tervezése Matematikai Programozással**

A Ph.D. értekezés tézisei

Szitkai Zsolt

Témavezető:

**Prof. Dr. Fonyó Zsolt**  
az MTA levelező tagja

2004. február

# Bevezetés

A vegyi üzemek környezetkárosító hatását nem célszerű pusztán a szennyvíz és a füstgáz utólagos tisztításával kiküszöbölni. A folyamattervezés (Smith, 1995; Biegler et al., 1997; Mizsey and Fonyó, 1990) egyik új ágának, a folyamatintegrációnak segítségével a technológiák anyag és energiafelhasználása, így egyben szennyezőanyag kibocsátása is még a tervezés fázisában csökkenthető. A hőcserélő hálózatok elméletének analógiájára, 1989-től indult meg az anyagcserélő hálózatok elméletének kifejlesztése (El-Halwagi, 1997).

Az anyagcserélő hálózatok (AH) lehetővé teszik, hogy a vegyi üzemek részegységeinek egyes anyagáramai között megvalósított anyagintegrációval az üzem teljes szennyező kibocsátását minimalizáljuk. Az anyagcserélő hálózatok ezáltal csökkentik a végső hulladékfeldolgozás költségeit is.

Az optimumszámító algoritmusok (Floudas, 1995; Grossmann and Kravanja, 1997) és a számítástechnika rohamos fejlődésének köszönhetően a kilencvenes évek elejétől lehetővé vált, hogy bonyolultabb folyamattervezési problémákat is optimumszámítási (matematikai programozási, MP) feladatok formájában fogalmazzunk meg. E megközelítési mód segítségével a folyamattervezésből kiküszöbölhetjük a próbálgatásos elemeket és túlléphetünk a heurisztikus (Douglas, 1998) és „pinch” (Linnhoff, 1993) alapú tervezési módszerek korlátain.

A matematikai programozás alapú folyamattervezés három fő részből áll (Biegler et al., 1997; Friedler et al., 1993). Elsőként meg kell alkotni egy úgynevezett szuperstruktúrát, mely a feladat összes elképzelhetőnek tartott megoldását magában foglalja. Ezután meg kell fogalmazni a szuperstruktúrának megfelelő matematikai programozási feladatot. Végül meg kell oldani a matematikai programozási feladatot. E három részfeladat megoldása szorosan összefügg. A matematikai programozás alapú folyamattervezés mind a mai napig élénk kutatás tárgyát képezi. Hatékonyabb optimumszámító algoritmusokra és a különböző tervezési feladatok megoldását segítő újabb optimumszámítási modellek kidolgozására egyaránt szükség van. Ennek oka főként az, hogy napjainkban a nemlineáris programozási feladatok bizonyos típusaira garantálható csak a globális optimum megtalálása.

Munkám kezdetekor már több matematikai programozási és „pinch” alapú módszer is létezett anyagcserélő hálózatok tervezésére. Ezek közül a legjobban kidolgozottak a következők voltak:

1. El-Halwagi (1997) „pinch” alapú tervezési módszere és ennek Hallale és Fraser (1998, 2000), által továbbfejlesztett változata.
2. Papalexandri et al. (1994) vegyes egészértékű nemlineáris programozási modellje
3. Comeaux (2000) nemlineáris programozási modellje

A „pinch” alapú tervezési módszer két fő részből áll. Elsőként az anyagáramok adatai alapján termodinamikai alapon becsléseket adhatunk az optimális hálózat bizonyos tulajdonságaira. Ezek segítségével a tervező később ellenőrizheti, hogy a második tervezési lépcsőben, a „pinch” irányelvek alapján megtervezett hálózat valóban az elképzelhető legjobbak között van-e. El-Halwagi (1997) eredeti „pinch” módszerével a külső segédáramok (pl. tiszta víz, adszorbensek) mennyisége és a szükséges készülékek (pl. abszorber, extraktor) száma volt előre megbecsülhető. Hallale és Fraser 1998-ban ill. 2000-ben publikált cikkei módszert adnak a beruházási költségek becslésére, így a pinch módszerrel az anyagcserélő hálózat teljes éves költsége is becslhető lett. Ez azért volt fontos, mert a költség számítási egyenletektől függően nem feltétlenül a legkevesebb készüléket tartalmazó hálózatnak van a legkisebb éves összköltsége. A „pinch” módszer csak irányelveket ad az anyagcserélő hálózat megtervezésére, ezért sok esetben hosszas próbálgatások árán lehet csak olyan hálózatot tervezni, melynek költsége az elméletileg megjósolt legjobb (legolcsóbb) hálózatéhoz közeli. Nagy és több szennyező komponenst tartalmazó feladatok „pinch” alapú megoldása nehézségekbe ütközik, ezért nőtt meg az érdeklődés e téren is a matematikai programozási módszerek iránt.

A matematikai programozás alapú tervezési módszer segítségével a legkisebb éves összköltségű hálózat próbálgatások nélkül, elvileg egy lépésben megtervezhető. Papalexandri et al. (1994) vegyes egészértékű nemlineáris programozási modellje volt az első, mely ezt lehetővé tette. E bináris változókat is tartalmazó erősen nemlineáris modell alternatívájaként Comeaux 2000-ben javasolt egy újabb modellt, melynek szuperstruktúráját „pinch” elvek alapján vezette le. Bár ezáltal sikerült csökkentenie a megoldandó matematikai feladat méretét, modellje erősen nemlineáris maradt.

# A munka célja

Munkám fő célkitűzése az volt, hogy új matematikai programozási modelleket fejlesszek ki anyagcserélő hálózatok ill. más elválasztástechnikai műveletek tervezésére.

Munkám kezdetekor nem létezett olyan átfogó, sok tervezési feladat megoldásán alapuló összehasonlítás, mely a fent említett módszerek hatékonyságát rangsorolni tudta volna. A matematikai programozási modellek szerzői általában csak néhány példa megoldásával illusztrálták módszerük hatékonyságát. Első célom így az volt, hogy Hallale (1998) mintapéldáinak ismert MP modellekkel való megoldásával egy ilyen összehasonlítást tegyek. Az irodalmi modelleket tovább kellett fejleszteni, mivel néhány tervezési feladat esetében Hallale új pinch módszere jobb megoldásokat adott, mint Paplexandri MP módszere. A MP modellek szerzői nem publikálták a modell változók kezdeti értékeinek megadási módját, és megoldásaikat a „pinch” szerzőkkel ellentétben az egységek elméleti tényérszámának kerekítése nélkül adták meg.

Munkám második célja az volt, hogy egy új, amennyire csak lehet lineáris matematikai programozási modellt fejlesszek ki az anyagcserélő hálózatok tervezésére. Az optimumszámítás alapú tervezési módszerek ugyanis gyakran azért nem adnak a „pinch” módszer által tervezettnél jobb megoldásokat, mert nemlineáris modelljük globális optimumának megtalálása a jelenlegi algoritmusokkal nem garantálható. Lineáris programozási feladatok esetén e probléma nem áll fenn.

Munkám harmadik célja az volt, hogy MP alapú módszereket fejlesszek ki konkrét elválasztástechnikai műveletek tervezésére is. Választásom az egyre nagyobb jelentőségű hibrid desztillációs-pervaporációs műveletre és a kigőzölésre (sztrippelésre) esett. E modellek kifejlesztésekor különös gondot fordítottam arra, hogy szigorú fázisegyensúly számítási összefüggéseket alkalmazzak.

# Alkalmazott módszerek

Munkám során vegyes egészértékű nemlineáris programozási modelleket dolgoztam ki, majd ezeket a GAMS programcsomagban (Brook et al., 1992) megtalálható DICOPT++ (GAMS Development Corporation, 2000), nevű program segítségével, számítógéppel oldottam meg. A választás azért esett a GAMS programcsomagra, mert az felhasználóbarát, jól dokumentált és viszonylag olcsón hozzáférhető.

Az etil-alkohol abszolútizálására használt desztillációs-pervaporációs berendezés tervezéséhez szükséges kísérleti adatokat az irodalomból vettem. A modell helyességét üzemi adatok segítségével ellenőriztem. A modellben felhasznált főbb méret és költség adatokat ugyancsak ipari forrásokból merítettem.

# Új tudományos eredmények

1. Kimutattam, hogy az anyagcserélő hálózatok tervezésére kifejlesztett matematikai programozási modellekben az egységek elméleti tényérszámának számítására használt Kremser egyenlet szakadásának figyelembe vétele jobb megoldásokat eredményez. A megszüntethető szakadású függvények matematikai kezelésére új formalizmust javasoltam, mely az irodalmiakkal ellentétben csak egy új bináris modell változó bevezetését igényli. A mintafeladatok megoldásán alapuló összehasonlítás azt mutatta, hogy nagy nemkonvex modellek esetén az új formalizmus használata lerövidíti a megoldási időt, így nagyobb anyagcserélő hálózat tervezési feladatok megoldását teszi lehetővé. A formalizmus sikeresen használható hőcserélő hálózatok MP modelljeiben előforduló szakadásos függvények kezelésére is. A szakadásos függvények MP modellen belüli kezelésére azért van szükség, mert az alkalmazott GAMS programcsomag ezt a hagyományos programozási nyelvekben megszokott módon nem teszi lehetővé.
2. Összehasonlítottam két, az irodalomban megtalálható AH tervezésére szolgáló MP modellt. Mindkét modellt kiegészítettem a Kremser egyenletre talált új formalizmussal és egy a tényérszámok kerekítésére szolgáló számítási eljárással is. A modell változók kezdeti értékeinek megadására gyakorlatias módszert találtam. A mintapéldák megoldásán alapuló összehasonlítás azt mutatta, hogy Papalexandri 1994-es vegyes egészértékű nemlineáris modellje jobban alkalmazható, mint Comeaux bináris változókat nem tartalmazó nemlineáris modellje. Ennek okát abban találtam meg, hogy a Comeaux által javasolt szuperstruktúra a generálásakor alkalmazott "pinch" technikából ismert tervezési elvekből adódóan túl egyszerű.
3. Papalexandri általam több helyen is kiegészített MP modelljét használva számos AH tervezési mintapéldát oldottam meg azért, hogy a megoldásokat összehasonlíthassam a Hallale (1998) által "pinch" technikával tervezett hálózatokkal. A mintapéldák megoldásainak összehasonlítása azt mutatta, hogy a két tervezési módszer nagyjából

hasonló eredményekhez vezet, egyik módszer sem mondható egyértelműen jobbnak a másiknál. Ennek oka abban rejlik, hogy Papalexandri 1994-es MP modellje főként bilineáris egyenlőség típusú korlátokból áll, ezért az alkalmazott megoldó algoritmus nem találja meg a MP feladat globális optimumát.

4. Az anyagcserélő hálózatok tervezésére kidolgoztam egy új, nemlineáris korlátokat csak alig tartalmazó vegyes egészértékű nemlineáris programozási modellt. Az új MP modell könnyebben megoldható és egyszerű szerkezetű anyagcserélő hálózatokhoz vezet. A kevés nemlineáris korlátnak köszönhetően a modell változóinak kezdeti érték adása Papalexandri modelljével ellentétben nem okoz problémát. A MP modell főként lineáris korlátokként történő megfogalmazhatóságát az teszi lehetővé, hogy a szuperstruktúra csak azonos koncentrációjú áramok keverését feltételezi. A modell a legegyszerűbben a töltött oszlopoknál használatos méretezési egyenleteket alkalmazva oldható meg, de kiegészíthető a Kremser egyenlettel is, továbbá több komponensű feladatok megoldására is alkalmas.
5. Szigorú MP modellt fejlesztettem ki a hibrid, desztillációs-pervaporációs művelet tervezésére. Segítségével adott etil-alkohol - víz elegy és tisztasági követelmény esetére optimálisan meghatározható a desztilláló oszlop elméleti tányérszáma, a betáplálás helye, a refluxarány, és a pervaporációs membránok összes felülete ill. elrendezése. A modell a desztilláló oszlopra tányérról-tányérra számítást alkalmaz, a pervaporációs membránokat pedig kísérleti adatok alapján modellezi. A modellt használva vizsgálhatók a különböző permeát recirkulációs kapcsolások gazdasági vonatkozásai is. A MP modell fejlesztése során számos új modellezési megoldást alkalmaztam, melyek segítségével lehetővé vált a bináris modell változók számának csökkentése ill. a szigorú modellezhetőség.
6. Az új MP modell lehetővé teszi egy etanol abszolútizálásra használt ipari berendezés költség optimalizálását. 12 %-os költségcsökkentést lehetne elérni az üzemben, ha a refluxarányt 3.3-ról 1.4-re csökkentenék és egyidejűleg 32 %-kal nagyobb membrán felületet alkalmaznának. Számításaim szerint a pervaporációs membránok árának

csökkenése nem befolyásolja jelentősen a költség optimumon működő berendezés működési paramétereit. A modell segítségével tanulmányoztam a permeát recirkuláltatásának különböző módozatait. Azt találtam, hogy általában a permeát teljes recirkulációja optimális, kivéve néhány olyan esetet, amikor nagyon alacsony etanol kitermelés van csak előírva ill. nagyon olcsó a pervaporációs membrán.

7. MP modellt dolgoztam ki szennyvizek tisztítására használt sztripperek elméleti tányérszámának meghatározására. A sztrippert tányérról-tányérra számítással modelleztem, szigorú gőz-folyadék fázisegyensúlyi összefüggést alkalmazva. A modell segítségével egy három illékony szerves szennyezőt eltávolító szennyvíztisztítási berendezést terveztem meg.

## Az új tudományos eredmények jelentősége

E disszertáció keretében új MP módszereket fejlesztettem ki optimális anyagcserélő hálózatok és elválasztástechnikai műveletek tervezésére. A korábbiaknál hatékonyabb új módszerek sok olyan tervezési feladatra alkalmazhatóak, ahol szennyező komponensek eltávolítása szükséges, például a vegyipari alapanyagok gyártásánál, a finomkémiai iparoknál és a szénhidrogénipari technológiáknál. Alkalmazásukkal csökkenteni lehet a fenti iparok szennyezőanyag kibocsátását ill. beruházási és működtetési költségeit.



# Irodalmi hivatkozások

**Biegler, L.T., Grossmann, I.E. and Westerberg, A.W. (1997).** Systematic Methods of Chemical Process Design. Prentice Hall, International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences.

**Brook, A., Kendrick, D., Maereus, A. (1992).** GAMS A User's Guide. Release 2.25, Scientific Press, Palo Alto.

**Comeaux, R.G. (2000).** Synthesis of MENs With Minimum Total Cost. MSc thesis, Dept. of Process Integration, UMIST, Manchester, England.

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

**El-Halwagi, M.M. (1997).** Pollution Prevention Through Process Integration. Academic Press, 525 B Street, Suite 1900, San Diego, California 92101-4495, USA.

**Floudas, C.A. (1995).** Non-linear and Mixed-Integer Optimisation: Fundamentals and Applications. Oxford University Press, New York.

**Friedler, F., K. Tarjan, Y. W. Huang, and L. T. Fan (1993)** Graph-theoretic approach to process synthesis: polynomial algorithm for maximal structure generation. *Computers Chem. Engng.*, **17**, 929-942

**GAMS Development Corporation (2000).** GAMS The Solver Manuals, 1217 Potomac Street Washington, DC 20007, USA.

**Grossmann, I.E. and Kravanja, Z. (1997).** Mixed-integer Nonlinear Programming: A Survey of Algorithms and Applications, The IMA Volumes in Mathematics and its Applications, Vol.93, Large-Scale Optimization with Applications. Part II: Optimal Design and Control (eds, Biegler, Coleman, Conn, Santosa) pp.73-100, Springer Verlag.

**Hallale, N. (1998).** Capital Cost Targets for the Optimum Synthesis of Mass Exchange Networks. PhD thesis, Dept. of Chemical Engineering, University of Cape Town, South Africa.

**Hallale, N. and Fraser, D.M., (1998).** Capital cost targets for mass exchange networks, Part I-II., *Chem. Eng. Sci.*, **53**(2), 293-313.

**Hallale, N. and Fraser, D.M., (2000).** Supertargeting for mass exchange networks, Part I-II., *Trans IChemE*, **78**, Part A, 202-216.

**Linnhoff, B. (1993).** Pinch analysis. A state-of-the-art overview. *Trans IChemE*, **71** Part A, 503-522.

**Mizsey, P. and Fonyo, Z. (1990).** Toward a more realistic overall process synthesis - The combined approach. *Computers. Chem. Engng.*, Vol. **14**, No. 11, 1213-1236.

**Papalexandri, K.P., Pistikopoulos, E.N. and Floudas, C.A. (1994).** Mass exchange networks for waste minimization. *Trans IChemE*, **72**, Part A, 279-294.

**Smith, R. (1995).** Chemical Process Design. McGraw Hill, International Editions.

# Közlemények

## Tudományos folyóiratokban megjelent cikkek

1. **Z. Szitkai**, Z. Lelkes, E. Rev, Z. Fonyo  
Handling of removable discontinuities in MINLP models for process synthesis problems, formulations of the Kremser equation  
*Computers and Chemical Engineering*, (**26**) pp. 1501-1516, (2002)
2. **Z. Szitkai**, A.K. Msiza, D.M. Fraser, E. Rev, Z. Lelkes, Z. Fonyo:  
Comparison of mathematical programming and pinch-based techniques for mass exchange network synthesis  
*Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, (**30**), pp. 149-154, (2002)
3. **Z. Szitkai**, Z. Lelkes, E. Rev, Z. Fonyo  
Optimization of hybrid ethanol dehydration systems  
*Chemical Engineering and Processing*, (**41**), pp. 631-646, (2002)
4. E. Rév, M. Emtir, **Z. Szitkai**, P. Mizsey, Z. Fonyó:  
Energy savings of integrated and coupled distillation systems  
*Computers and Chemical Engineering*, (**25**), pp. 119-140 (2001)
5. Z. Lelkes, **Z. Szitkai**, E. Rev, Z. Fonyo:  
Rigorous MINLP model for ethanol dehydration system  
*Computers and Chemical Engineering*, (**24**) pp. 1331-1336, (2000)
6. N. Benko, E. Rev, **Z. Szitkai**, Z. Fonyo:  
Optimal water use and treatment allocation  
*Computers and Chemical Engineering*, pp. S157-S160 (1999)
7. Z.Fonyó, E.Rév, **Z.Szitkai**, M.Emtir and P.Mizsey:  
Energy savings of integrated and coupled distillation systems  
*Computers and Chemical Engineering*, pp. S89-S92 (1999)

## Szerkesztett, Elsevier kiadású könyvekben megjelent konferencia cikkek

8. **Z. Szitkai**, T. Farkas, Z. Kravanja, Z. Lelkes, E. Rev and Z. Fonyo:  
A new MINLP model for mass exchange network synthesis  
European Symposium on Computer Aided Process Engineering-13,  
A.Kraslawski and I. Turunen (Editors), Elsevier Science B.V., pp. 323-328, 2003
9. Z. Lelkes, **Z. Szitkai**, T. Farkas, E. Rev, Z. Fonyo:  
Short-cut design of batch extractive distillation using MINLP  
European Symposium on Computer Aided Process Engineering-13,  
A.Kraslawski and I. Turunen (Editors), Elsevier Science B.V., pp. 203-208, 2003
10. **Z. Szitkai**, A.K. Msiza, D.M. Fraser, E. Rev, Z. Lelkes, Z. Fonyo:  
Comparison of different mathematical programming techniques  
for mass exchange network synthesis  
European Symposium on Computer Aided Process Engineering-12,  
R. J. Grievink and J. van Schijndel (Editors),  
Elsevier Science B.V., pp. 361-366, 2002
11. **Z. Szitkai**, Z. Lelkes, E. Rev, Z. Fonyo:  
Optimisation of an industrial scale ethanol dehydration plant: A case study  
European Symposium on Computer Aided Process Engineering-11,  
R. Gani and S.B. Jorgensen (Editors), Elsevier Science B.V., pp. 553-558, 2001
12. **Z. Szitkai**, Z. Lelkes, E. Rev, Z. Fonyo:  
Solution of MEN synthesis problems using MINLP:  
Formulations of the Kremser equation  
European Symposium on Computer Aided Process Engineering-11,  
R. Gani and S.B. Jorgensen (Editors), Elsevier Science B.V., pp. 1109-1114, 2001
13. **Z. Szitkai**, Z. Lelkes, E. Rev, Z. Fonyo:  
Optimisation of distillation and pervaporation system for ethanol dehydration  
European Symposium on Computer Aided Process Engineering-10,  
S.Pierucci (Editor), Elsevier Science B.V., pp. 643-648, 2000

## Egyéb konferencia cikkek és előadások

14. P. Mizsey, **Z. Szitkai** and Z. Fonyo:  
Analysis for energy integrated separations and synthesis of mass exchange networks  
CAPE Forum 2004, Challenges for East-West European Cooperation in Process  
Modelling, Control, Synthesis and Optimization. 13-14 February, 2004, Veszprém

15. Zsolt Szitkai  
Planung von Stoffübertragenden Netzwerken durch  
mathematische Programmierung  
Frühlingsakademie der Hanns Seidel Stiftung,  
Hotel Uni, Balatonfüred, 7. Juni 2001
16. **Z. Szitkai**, Z. Lelkes, E. Rev, Z. Fonyo:  
Rigorous MINLP model for ethanol dehydration system  
Proceedings of the CHISA 2000 conference, Prague, 27-31 August, 2000
17. Zsolt Fonyó, Zoltán Lelkes, **Zsolt Szitkai**, Endre Rév:  
Optimisation of hybrid ethanol dehydration system  
Presentation at the 2000 AIChE Annual Meeting in Los Angeles,  
Session 261, Computer Integrated Manufacturing, November 13, 2000
18. Rév Endre, Fonyó Zsolt, Benkő Norbert, **Szitkai Zsolt**:  
Vegyüzemek vízforgalmának optimális kapcsolási rendje  
PURE konferencia, Budapest, 2000. január 28.
19. Fonyó Zsolt, Rév Endre, **Szitkai Zsolt**:  
Ipari vízháztartások optimalizálása  
DAT'99, Magyar Adatbázisforgalmazók IX. Konferenciája és Kiállítása,  
Thermal Hotel Helia, Budapest, 1999. november 8-12.
20. **Szitkai Zsolt**, Benkő Norbert, Rév Endre, Fonyó Zsolt:  
Anyagcserélő hálózatok tervezése matematikai programozással  
Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 1999. április 27-29.
21. M. Roos, **Z. Szitkai**, H.-J. Bart:  
Reactive Extraction of Organic Acids - Influence of Salts  
Proceedings of the CHISA '98 conference, Prague, 22-28. August, 1998