

Dipl.-Ing. Christian Redepenning,  
Aachen

## Pinch-based Methods for Absorption and Extraction Process and Solvent Screening

## Pinch-basierte Methoden für Absorptions- und Extraktions-Prozess- und Lösungsmittelscreening





# **Pinch-based Methods for Absorption and Extraction Process and Solvent Screening**

---

## **Pinch-basierte Methoden für Absorptions- und Extraktions- Prozess- und Lösungsmittelscreening**

Von der Fakultät für Maschinenwesen der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften  
genehmigte Dissertation vorgelegt von

Christian Redepenning

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Wolfgang Marquardt  
Universitätsprofessor Dr.-Ing. André Bardow

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2017



# Fortschritt-Berichte VDI

Reihe 3

Verfahrenstechnik

Dipl.-Ing. Christian Redepenning,  
Aachen

Nr. 955

Pinch-based Methods  
for Absorption and  
Extraction Process and  
Solvent Screening

Pinch-basierte Methoden  
für Absorptions- und  
Extraktions-Prozess- und  
Lösungsmittelscreening



Redepenning, Christian

## **Pinch-based Methods for Absorption and Extraction Process and Solvent Screening**

### **Pinch-basierte Methoden für Absorptions- und Extraktions-Prozess- und Lösungsmittelscreening**

Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 955. Düsseldorf: VDI Verlag 2018.

206 Seiten, 62 Bilder, 30 Tabellen.

ISBN 978-3-18-395503-9, ISSN 0178-9503,

€ 71,00/VDI-Mitgliederpreis € 63,90.

**Keywords:** shortcut method – extraction – absorption – rectification – process design – solvent screening – conceptual design

This thesis introduces shortcut methods for the conceptual design of absorption and extraction columns. The simplified design relies on the existence of so-called pinch points which indicate vanishing thermodynamic driving force in general counter-current devices, and therefore allow for direct conclusions on energy-efficient operation at minimum energy or solvent demand. In particular, this thesis introduces the first mathematically-sound description of the pinch-based model for general counter-current separation columns. Reliable solution procedures are introduced and implemented to solve the shortcut model in a fully automated manner. The potential of the novel methods is illustrated by three case studies. Several thousand of solvents are screened for absorption and extraction processes under the consideration of multiple separation units, heat-integration as well as optimization of the operating point.

#### **Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter [www.dnb.de](http://www.dnb.de) abrufbar.

#### **Bibliographic information published by the Deutsche Bibliothek**

(German National Library)

The Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliographie (German National Bibliography); detailed bibliographic data is available via Internet at [www.dnb.de](http://www.dnb.de).

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2018

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Fotokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, im Internet und das der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 0178-9503

ISBN 978-3-18-395503-9

---

## Vorwort

Die hier vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit von Januar 2011 bis Januar 2017 als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Aachener Verfahrenstechnik - Prozesstechnik, der RWTH Aachen.

Mein Dank gilt zuerst meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr.-Ing. Wolfgang Marquardt für die Förderung und Unterstützung in einer wechselhaften Zeit am Lehrstuhl. Besonders herausstellen möchte ich meinen Dank für seine gute Ideen, aber auch für viele kritische Fragen, welche diese Arbeit und mich besser gemacht haben.

Weiterhin danke ich Herrn Professor Dr.-Ing. André Bardow für die Übernahme des Konferats und die sehr bereichernde Zusammenarbeit mit ihm und seinem Team. Hervorheben möchte ich dabei die Unterstützung durch Kai Leonhard, Jan Scheffczyk und Christian Jens, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre. Außerdem gilt mein Dank Professor Alexander Mitsos Ph.D. und seinem Team, wodurch mir die Transferphase vom Lehrstuhl für Prozesstechnik zur Systemverfahrenstechnik sehr leicht fiel.

Dankbar hervorheben möchte ich auch die Unterstützung von Dominik Bongartz, Tobias Ploch, Moll Glass, Adrian Caspari, Sebastian Recker, Mirko Skiborowski, Andreas Harwardt und Franca Janssen, welche mir Verbesserungsideen zu Manuskripten und Dissertation gegeben haben, oder stets für fachlichen Austausch herhielten und so zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Arno Saxena hat mich geduldig in die Welt der Programmierung und Softwareentwicklung eingeführt, wofür ich ihm sehr dankbar bin. Dankbar betonen möchte ich auch die Unterstützung aller Studenten durch HiWi-Tätigkeiten und studentische Abschlussarbeiten. Besonderer Dank gilt dabei Lukas Mertens, Daniel Penner und Matthias Hoffmann für ihre Unterstützung. Danken möchte ich meinen Bürokollegen Arno Saxena, Moll Glass, Jennifer Puschke und Jeff Cumpston für eine angenehme Zeit.

Zuletzt gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, Ulrike und Karl-Heinz, und meinen Brüdern, Robert und Felix.

Ich habe meine Zeit am Lehrstuhl nie als langweilige Büroarbeit empfunden. Für eine aufregende und großartige Zeit bin ich meinen Bürokollegen, Studenten, allen Mitarbeitern des Lehrstuhls, meinen Forschungspartnern, Professor Bardow, Professor Mitsos und Professor Marquardt sehr dankbar.

Aachen, im Sommer 2018

*Christian Redepenning*



---

# Contents

<b>1. Introduction</b>	<b>1</b>
1.1. Conceptual process design	5
1.1.1. Identification of alternatives	7
1.1.2. Rigorous models	9
1.1.3. Optimization techniques	10
1.2. The pinch-based design approach	12
1.3. Scope of this thesis	17
1.4. Outline and structure	18
1.5. Previous publication of results	19
<b>2. Pinch-based shortcut method for the design of adiabatic absorption columns</b>	<b>21</b>
2.1. Comparison of rigorous and established shortcut model	22
2.1.1. Rigorous model	23
2.1.2. Established shortcut models	26
2.2. Pinch-based shortcut model	29
2.2.1. Basic model	29
2.2.2. Improved shortcut model	33
2.3. Analysis of the shortcut model	34
2.3.1. Stable pinch	34
2.3.2. Saddle-node pinch	36
2.3.3. Saddle pinch	37
2.3.4. Improved shortcut model	38
2.4. Solution of the shortcut model	40
2.4.1. Identification of feasible initial solution	41

2.4.2.	Continuation of the shortcut model . . . . .	44
2.5.	Illustrating case studies . . . . .	48
2.6.	Screening of solvents . . . . .	53
2.7.	Conclusions . . . . .	58
<b>3.</b>	<b>Pinch-based shortcut method for the design of isothermal extraction columns</b>	<b>59</b>
3.1.	Shortcut model . . . . .	63
3.2.	Solution of the shortcut model . . . . .	65
3.2.1.	Reduced shortcut model . . . . .	66
3.2.2.	Initial solutions for the continuation . . . . .	72
3.2.3.	Results of the basic shortcut model . . . . .	78
3.2.4.	Results of the improved shortcut model . . . . .	80
3.3.	Screening of solvents . . . . .	84
3.4.	Conclusions . . . . .	89
<b>4.</b>	<b>Pinch-based solvent screening for absorption and extraction processes</b>	<b>90</b>
4.1.	Methods . . . . .	93
4.1.1.	Identification of solvent candidates . . . . .	93
4.1.2.	Estimation of thermodynamic data . . . . .	94
4.1.3.	Pinch-based methods for rectification columns . . . . .	95
4.1.4.	Pinch-based heat integration . . . . .	97
4.1.5.	Optimization of pinch-based processes . . . . .	97
4.1.6.	Flowsheet evaluation . . . . .	99
4.2.	Illustrating case study 1: Carbon dioxide absorption process . . . . .	101
4.2.1.	Screening of solvents for a specified operating point . . . . .	103
4.2.2.	Screening of solvents for an optimized operating point . . . . .	106
4.2.3.	Exemplary results for the solvent 2-butanone . . . . .	110
4.3.	Case study 2: Dimethyl ether absorption process . . . . .	114
4.4.	Case study 3: Acetone-butanol-ethanol extraction process . . . . .	124
4.5.	Conclusions . . . . .	135
<b>5.</b>	<b>Software</b>	<b>137</b>
<b>6.</b>	<b>Recommendations for further research</b>	<b>143</b>
6.1.	Solving shortcut models by global optimization techniques . . . . .	144
6.2.	Robust optimization-based design of rigorous models . . . . .	146
6.3.	Integrating diffusion limitations in pinch-based methods . . . . .	150

<b>7. Conclusions</b>	<b>157</b>
<b>Appendix</b>	<b>158</b>
<b>A. General linear approximate solution of the stage-to-stage recurrence</b>	<b>159</b>
<b>B. Thermodynamic models</b>	<b>163</b>
<b>C. Non-equilibrium model</b>	<b>165</b>
<b>Bibliography</b>	<b>173</b>

---

# Notation

## Variables

A	absorption factor
C	total number of components
CC	cooling costs
e	eigenvector
h	enthalpy
HC	heating costs
K	phase equilibrium
M	additional stages
N	total number of stages
O	additional stages
OC	operating costs
S	stripping factor
SC	solvent costs
V	vapor flow rate
L	liquid flow rate
n	stage
p	pressure
<b>p</b>	set of pinch equations
Q	energy duty

T	temperature
<b>u</b>	set of variables
x	liquid composition
y	vapor composition
<b>w</b>	null vector

### **Greek letters**

$\varepsilon$	small distance
$\gamma$	activity coefficient
$\lambda$	eigenvalue
$\mu$	length of eigenvector
$\nu$	length of eigenvector
$\phi$	recovery factor
$\sigma$	desired purity of selected component
$\xi$	continuation variable

### **Superscripts**

E	extract phase
L	liquid phase
R	raffinate phase
V	gaseous phase

### **Subscripts**

A	absorption section
D	distillate
d	device

i	component
j	component
k	start of recurrence (stage number)
m	stage number
n	stage number
o	stage number
N	last stage
P	pinch
S	stripping section
1	first stage

### Acronyms

DFG	German research foundation
BMFB	federal ministry of education and research
EnMS	energy management system
MESH	mass, equilibrium, summation, and enthalpy equations
MINLP	mixed integer non-linear programming
IPCC	intergovernmental panel on climate change
PSE	process systems engineering
TMFB	tailor-made fuels from biomass

---

# Kurzfassung

In dieser Dissertation werden neue Näherungsverfahren für die Auslegung von Absorptions- und Extraktionskolonnen vorgestellt. Für die vereinfachte Auslegung wird ein energieeffizienter Betriebspunkt angestrebt, wofür sogenannte Pinch-Punkte herangezogen werden, die in Gegenstrom-Apparaten stets bei verschwindender thermodynamischer Triebkraft auftreten. Analogien zwischen Pinch-Punkten und sogenannten Fixpunkten nichtlinearer, dynamischer Systeme werden ausgenutzt, um erstmalig das Pinch-basierte Modell für allgemeine Gegenstromkolonnen mathematisch fundiert herzuleiten. Hieraus folgt dann konsequent die Anwendung für adiabate Absorptionskolonnen und isotherme Extraktionskolonnen. Die neuen Modelle weisen dabei einen kleineren Approximationsfehler auf als etablierte Näherungsverfahren, die nicht auf Pinch-Punkten beruhen. Außerdem erlaubt die hergeleitete mathematische Formulierung sogar die systematische Verbesserung der Schätzung bis zur Genauigkeit der rigorosen Lösung, womit ebenso der Übergang von der Pinch-basierten Schätzung zur rigorosen Lösung erstmalig aufgezeigt wird. Ein wesentlicher Baustein der neuen Methoden ist die automatisierte Auswertung durch die Entwicklung geeigneter Initialisierungsstrategien. Nicht nur Extraktions- und Absorptionskolonnen können so zuverlässig ausgewertet werden, sondern sogar komplexe Prozesse bestehend aus mehreren Trennapparaten unter Berücksichtigung von Wärmeintegration sowie Betriebspunktoptimierung. Das Potential der neuen Methoden wird anhand eines automatisierten Screenings von mehreren Tausend Lösungsmitteln für Absorptions- und Extraktionsprozesse veranschaulicht. Drei Fallstudien werden untersucht: Zwei Fallstudien behandeln Absorptionsprozesse, zum einen für die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid und zum anderen für die Abtrennung von Dimethylether jeweils aus Gasgemischen, und eine Fallstudie einen Extraktionsprozess für die Abtrennung von Aceton, Butanol und Ethanol aus wässrigem Medium. Identifiziert werden neue, energieeffiziente Lösungsmittel und die zugehörigen optimierten Prozesse.

---

# Abstract

This thesis introduces novel shortcut methods for the conceptual design of absorption and extraction columns. The simplified design relies on the existence of so-called pinch points which indicate vanishing thermodynamic driving force in general counter-current devices, and therefore allow for direct conclusions on energy-efficient operation at minimum energy or solvent demand. Analogies between pinch points and fixed points of non-linear dynamical systems are exploited to derive for general counter-current columns the first mathematically-sound description of a pinch-based model. The application to adiabatic absorption and isothermal extraction columns follows consequently. The novel pinch-based model shows a smaller deviation than established shortcut methods which do not rely on pinch points. In contrast to all existing shortcut methods, the mathematically sound formulation of the model even allows the systematic reduction of the approximation error to the accuracy of a rigorous model. The mathematically sound formulation also allows to systematically derive the rigorous solution from the pinch-based estimate. Key feature of the novel shortcut methods is the automated evaluation which is accomplished by tailored initialization procedures. Not only absorption and extraction columns can be evaluated in a fully automated manner, but even complex processes which combine multiple devices and involve heat-integration as well as optimization of the operating point. The potential of the novel methods is illustrated by screening thousands of solvents for absorption and extraction processes. Three case studies are investigated: Two absorption processes for the separation of carbon-dioxide and dimethyl ether from gaseous mixtures, as well as one extraction process for the separation of acetone, butanol, and ethanol from aqueous solution. Novel, energy-efficient solvents and their optimal process configurations are identified.