

ADAM ROTKEGEL

## OBLICZENIA OPTIMALIZACYJNE ZINTEGROWANEGO PROCESU KONDENSACJI NISKOTEMPERATUROWEJ I ADSORPCJI

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedstawiono wyniki obliczeń numerycznych optymalizacji zintegrowanego procesu kondensacja niskotemperaturowa – adsorpcja dla usuwania lotnych związków organicznych z gazów. Wyniki obliczeń wskazują jednoznacznie na występowanie minimum funkcji celu (minimum kosztów). Położenie punktu minimum jest uzależnione od parametrów pracy układu.

A process for removal of Volatile Organic Compounds (VOC) from inert gas by low temperature condensation followed by adsorption on activated carbon, at varying VOC concentration was numerically modeled to minimize the total system operation costs. The optimum conditions were shown.

### 1. WPROWADZENIE

Zmniejszenie emisji lotnych związków organicznych (LZO) do otaczającego powietrza może być realizowane różnymi metodami, których wybór zależy od różnych czynników takich jak: stężenie LZO w gazach, wielkość natężenia przepływu gazów, możliwości odzysku części związków organicznych w postaci kondensatu, czy też pożądane końcowe stężenie LZO w gazach wylotowych.

W zależności od stawianych wymogów procesowych stosowane są różne techniki usuwania LZO z gazów, takie jak: katalityczne lub termiczne utlenianie [1], adsorpcja, kriogeniczna kondensacja, niskotemperaturowa kondensacja i adsorpcja [2, 3].

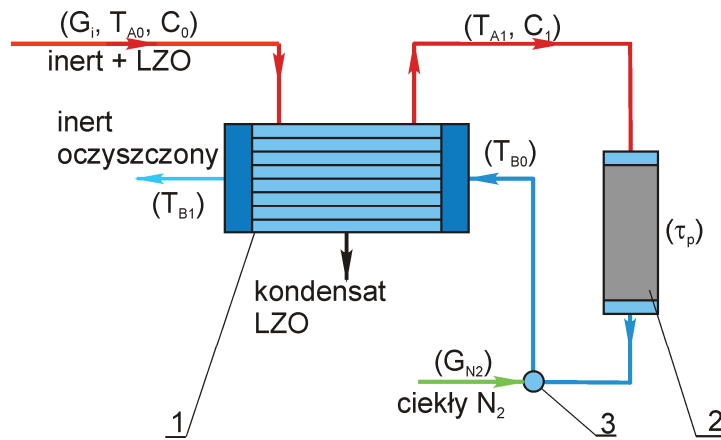
Zastosowanie zintegrowanego procesu kondensacji i adsorpcji umożliwia usunięcie par LZO z gazów w szerokim zakresie stężeń, oraz zapewnia wysoki stopień oczyszczenia gazu. Dodatkową zaletą procesu zintegrowanego jest możliwość odzyskania części LZO w postaci ciekłej, co może być istotne w przypadku cennych składników.

Jak wynika z prac [4, 5] stosowanie hybrydowego układu niskotemperaturowej kondensacji i adsorpcji jest bardziej efektywne niż stosowanie każdego z tych procesów osobno.

Połączenie obydwu procesów tak, ażeby maksymalnie wykorzystać zalety każdego z nich, a równocześnie maksymalnie obniżyć koszty procesu, przy założonych parametrach ruchowych, wymaga przeprowadzenia obliczeń optymalizacyjnych przy wykorzystaniu modeli matematycznych opisujących poszczególne procesy.

## 2. OPTIMALIZACJA PROCESU KONDENSACJA - ADSORPCJA

Optymalizowany układ kondensacja - adsorpcja składa się z szeregowo połączonych aparatów kondensatora i adsorbera. Oczyszczany gaz najpierw prowadzony jest do kondensatora, w którym następuje częściowe wykondensowanie par LZO z gazów.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: 1 - kondensator, 2 - adsorber, 3 - węzeł mieszający

Fig. 1. Experimental setup: 1 – condenser, 2 – adsorber, 3 – mixing node

Następnie gaz prowadzony jest do adsorbera, gdzie usuwa się pozostałą resztę LZO. Gaz w kondensatorze nie powinien być schładzany do zbyt niskich temperatur, ponieważ może wtedy dochodzić do szeregu niekorzystnych zjawisk jak: powstawanie mgły w kondensatorze, zamarzanie kondensatu LZO co znacznie pogarsza warunki wymiany ciepła, a w skrajnych przypadkach prowadzi do zablokowania, przez zamarzający kondensat, przepływu gazu przez kondensator.

Optymalizacja rozpatrywanego procesu wymusza takie sformułowanie układu równań optymalizacyjnych, aby w obliczeniach jednocześnie uwzględnić wszystkie aparaty. W większości wypadków nie można optymalizować poszczególnych aparatów osobno i otrzymanych wyników traktować, jako optymalne rozwiązania dla całego rozważanego układu. Często optymalne rozwiązanie uzyskane dla całego układu nie jest optymalne rozważając poszczególne aparaty z osobna.

Do obliczeń optymalizacyjnych wykorzystano założenia modelowe przedstawione powyżej dla modelu kondensacji par w obecności inerty i modelu adsorpcji par LZO, dodatkowo wprowadzając następujące uproszczenia:

- Stężenie LZO na wylocie z kondensatora odpowiada stanowi równowagi termodynamicznej ciecz-gaz dla temperatury równej temperaturze gazów opuszczających kondensator,
- Gaz przepływa przez kondensator z prędkością  $5[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$ , a przez adsorber z prędkością  $0,1[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$  licząc na pusty przekrój.
- Z uwagi na przyjęcie stałych prędkości przepływu przez kondensator i adsorber koszty przetłaczania gazu nie będą brane pod uwagę w obliczeniach optymalizacyjnych.
- Stężenie LZO w gazach opuszczających adsorber jest pomijalnie małe.
- W obliczeniach optymalizacyjnych przyjęto, że układ pracuje  $\tau_y = 8500$  godzin rocznie.
- Zakłada się amortyzację aparatury na okres  $\tau_{\text{am}} = 5$  lat.
- Zakłada się, że po  $\tau_c = 100$  cyklach adsorpcja-desorpcja złoża adsorpcyjne należy wymienić.

### 3. OKREŚLENIE ZMIENNYCH DECYZYJNYCH I FUNKCJI CELU OPTIMALIZACJI PRZY UWZGLĘDNIENIU PARAMETRÓW RUCHOWYCH.

Celem obliczeń optymalizacyjnych jest obliczenie optymalnego punktu pracy, czyli takiego, w którym wartość funkcji celu jest najlepsza. W przypadku optymalizacji kosztowej funkcją celu jest ogół kosztów badanego procesu w zależności od wartości jego parametrów, a poszukiwaną, najlepszą, wartością funkcji celu jest jego minimum.

Zmiennymi niezależnymi funkcji celu są zmienne decyzyjne, takie jak: temperatura gazów na wylocie z kondensatora ( $T_{A1}$ ), różnica temperatur między temperaturą gazu oczyszczanego doprowadzanego do kondensatora, a temperaturą chłodziwa opuszczającą kondensator ( $\Delta T = T_{A0} - T_{B1}$ ), oraz czas przełączania adsorbera ( $\tau_p$ ).

W pracy funkcję celu (1) zdefiniowano, jako sumę następujących kosztów liczonych w okresie jednego roku pracy:

$$f(T_{A1}, \Delta T, \tau_p) = \sum_{j=1}^4 k_j \quad (1)$$

gdzie  $k_1$  do  $k_4$  oznaczają:

$k_1$  - Koszty aparaturowe kondensatora.

$k_2$  - Koszty ciekłego azotu używanego do obniżenia temperatury chłodziwa w kondensatorze.

$k_3$  - Koszty związane z okresową wymianą złoża w adsorberze.

$k_4$  - Koszty aparaturowe adsorbera.

Koszty aparaturowe kondensatora  $k_1$  są iloczynem powierzchni kondensatora  $F_k$  i ceny 1 m<sup>2</sup> powierzchni kondensatora ( $c_{Fk}$ ) podzieloną przez okres amortyzacji ( $\tau_{am}$ ):

$$k_1 = F_k c_{Fk} / \tau_{am} \quad (2)$$

Koszty ciekłego azotu  $k_2$  obliczane są jako iloczyn strumienia ciekłego azotu ( $G_{N_2}$ ), czasu pracy w ciągu roku ( $\tau_y$ ) i ceny jednostkowej ciekłego azotu ( $c_{N_2}$ ):

$$k_2 = \tau_y G_{N_2} c_{N_2} \quad (3)$$

Koszt wypełnienia w adsorberze oblicza się, jako iloczyn objętości złoża adsorbentu, jego gęstości i ceny jednostkowej wypełnienia ( $c_{ads}$ ):

$$k_{ads} = L_{ads} F_{ads} \rho_{ads} c_{ads} \quad (4)$$

Zgodnie z założeniami, dla  $\tau_c = 100$  cykli wypełnienie wymienia się więc:

$$k_3 = (k_{ads} + k_{wa}) \frac{\tau_y}{\tau_p \tau_c} \quad (5)$$

gdzie  $k_{wa}$  jest kosztem okresowej wymiany złoża adsorbera, a także z kosztami spowodowanego w ten sposób przestoju. W pracy koszty wymiany  $k_{wa}$  oszacowano na 500 € za każdą wymianę.

Koszty aparaturowe adsorbera obliczono jako:

$$k_4 = \frac{L_{ads} F_{ads} c_{va} + k_{ads}}{\tau_{am}} \quad (6)$$

gdzie  $c_{va}$  jest kosztem 1 m<sup>3</sup> objętości adsorbera.

Współczynniki kosztów aparaturowych  $c_{Fk}$  oraz  $c_{va}$  oszacowano na podstawie danych uzyskanych od producentów aparatury chemicznej. Cenę ciekłego azotu (przy zakupach hurtowych) określono na 0,1 €/kg [6], natomiast cenę węgla aktywnego oszacowano na 2,5€/kg.

#### 4. WYNIKI OBLICZEŃ OPTIMALIZACYJNYCH

Obliczenia optymalizacyjne przeprowadzono dla przypadku oczyszczania azotu o temperaturze 20°C z par 2-propanolu, jako adsorbent zastosowano węgiel aktywny AP3-60 Chemviron Carbon.

Przed przystąpieniem do obliczeń nałożono na zmienne decyzyjne szereg ograniczeń związanych z fizykalną oraz techniczno-ekonomiczną stroną zagadnienia (7):

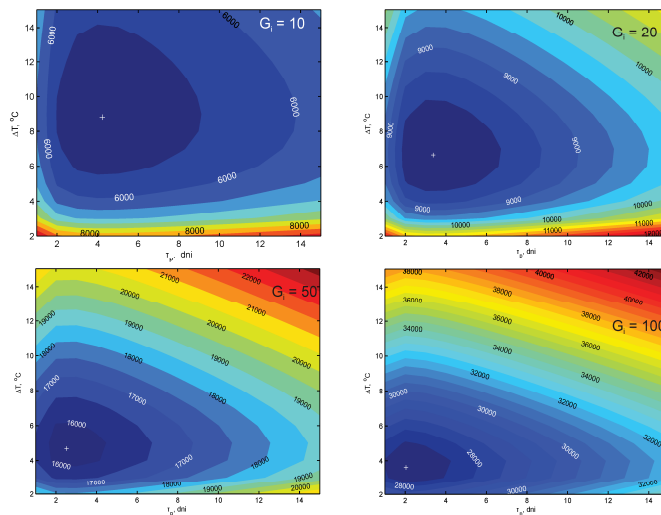
$$\begin{aligned}
1^{\circ}\text{C} < \Delta T < 40^{\circ}\text{C} \\
-35^{\circ}\text{C} < T_{A1} < T_0 \\
\tau_p > 6 * 3600 \text{ s}
\end{aligned}
\tag{7}$$

Z uwagi na fakt, że po stronie ciepłej kondensatora następuje częściowe wykroplenie LZO z uwolnieniem ciepła kondensacji różnica temperatur  $T_{A1} - T_{B0} \geq T_{A0} - T_{B1}$ . W związku z tym przyjęcie wartości  $\Delta T > 0$  gwarantuje dodatnią siłę napędową procesu kondensacji na całej długości kondensatora (linie operacyjne się nie przecinają).

Warunek, że  $T_{A1} > -35^{\circ}\text{C}$  wynika z wcześniejszych prac eksperymentalnych [7], z których wynikało, że schładzaniu par propanolu-2 w kondensatorze poniżej tej temperatury nie towarzyszy zmniejszenie stężenia LZO na wylocie gazów z kondensatora, co prawdopodobnie było skutkiem formowania się mgły w kondensatorze.

Obliczeń dokonano dla następujących parametrów procesu: stężenie początkowe LZO w gazie ( $C_0$ ) 10, 20, 40 i 60  $[\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}]$ , natężenie przepływu gazu inertnego  $G_i$  odpowiadające 5, 10, 20, 50 i 100  $[\text{Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}]$

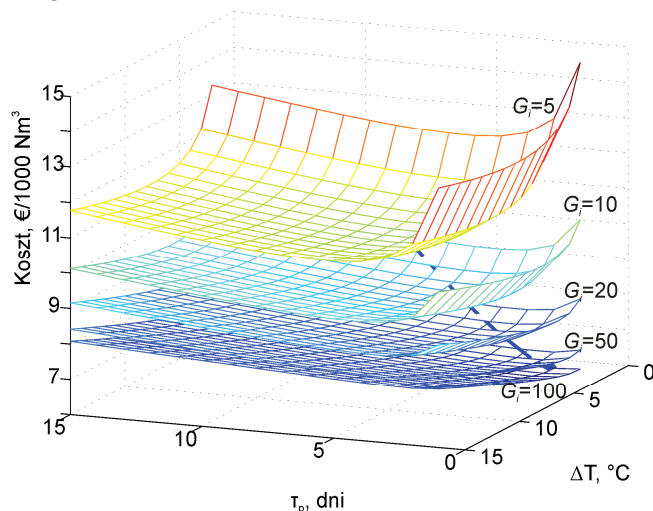
Z uwagi na niemożność, przedstawienia na jednym wykresie zależności funkcji celu (rocznych kosztów procesu) od wszystkich zmiennych decyzyjnych, gdyż figura taka jest cztero-wymiarowa, na poniższych rysunkach pokazano zależność od dwóch wybranych zmiennych decyzyjnych. Trzecia zmienna decyzyjna ma wartość równą optymalnej dla przypadku pokazanego na rysunkach.



Rys. 2. Roczne koszty pracy układu [€] dla stężenia LZO  $C_0 = 10 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$  i natężeń przepływu  $G_i = 10, 20, 50$  i  $100 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$  i  $T_{A1}$  równego wartości optymalnej  $-35^{\circ}\text{C}$ . Biały krzyżyk oznacza punkt optymalny  
Fig. 2. Annual costs of system operation [€] for the concentration of VOC  $C_0 = 10 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$  and flow rates  $G_i = 10, 20, 50$  and  $100 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ .  $T_{A1}$  is equal the optima value  $-35^{\circ}\text{C}$ . White cross indicates the optimum point

Na rysunku 2 pokazano zależność rocznych kosztów pracy układu [€] dla stężenia  $C_0=10 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$  i natężenia przepływu  $G_i = 10, 20, 50, 100 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$  od parametrów decyzyjnych. Biały krzyżyk oznacza punkt optymalny. Na rysunku wyraźnie uwidocznione jest występowanie minimum funkcji celu. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem natężenia przepływu optymalny punkt pracy przesuwają się w stronę mniejszych wartości  $\Delta T$  i  $\tau_p$ .

Na rysunku 3 przedstawiono zależność kosztów oczyszczania  $1000 \text{ Nm}^3$  gazu dla natężeń przepływu  $5, 10, 20, 50$  i  $100 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ , dla stężenia wlotowego:  $C_0=60 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ . Niebieska linia łączy optymalne punkty pracy układu. Z analizy wykresów wynika, że najwyższe jednostkowe koszty oczyszczania gazu generowane są dla układu o najmniejszym natężeniu przepływu. Wraz ze zwiększeniem stężenia wlotowego LZO koszty oczyszczania gazu znacząco rosną.



Rys. 3. Koszty oczyszczenia  $1000 \text{ Nm}^3$  gazu [€] dla natężeń przepływu  $G_i = 5 - 100 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$  i stężenia LZO  $C_0 = 60 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$

Fig. 4. Cost of  $1000 \text{ Nm}^3$  of gas purification [€] for flow rates  $G_i = 5 - 100 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$  and VOC concentration  $C_0 = 60 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$

## WNIOSKI

- Wyniki obliczeń wskazują jednoznacznie na występowanie minimum funkcji celu (minimum kosztów). Położenie punktu minimum jest uzależnione od parametrów pracy.
- Optymalna różnica temperatur między temperaturą gazów na wlocie do kondensatora, a temperaturą chłodziwa na wylocie z kondensatora ( $\Delta T$ ) malała wraz ze wzrostem zarówno natężenia przepływu gazu inertyjnego przez kondensator ( $G_i$ ), jak

i stężenia LZO na wlocie do kondensatora ( $C_0$ ) zmieniając się w granicach od 2,3 do 12,1°C.

- Optymalny czas przełączania adsorbentu  $\tau_p$  malał wraz ze wzrostem natężenia przepływu i zmieniał się w granicach od 2,0 do 5,4 dni. Zmiana stężenia wlotowego  $C_0$  nie miała wpływu na czas przełączania adsorbentu.
- We wszystkich przypadkach optymalna temperatura gazu wylotowego z kondensatora ( $T_{A1}$ ) wynosiła -35°C i była równa przyjętemu w procedurze optymalizującej ograniczeniu dolnemu.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] E. N. Ruddy, L. A. Carroll, Select The Best VOC Control Strategy, *Chem. Eng. Progress*, 1993, 89 (7), 28.
- [2] R.F. Zeiss, C. Ibbetson, Cryogenic condensation puts a chill on VOCs, *Pollut. Eng.*, 1997, 29 (9), 56.
- [3] A. Bontemps, Heat exchangers in environmental systems. Theoretical and practical aspects, *EUROTHERM 62*, 17-18 Nov. 1998, 382.
- [4] V. K. Gupta, N. Verma, Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57, 2679.
- [5] P. Dwivedi, V. Saur, A. Sharma, N. Verma, Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber, *Separation and Purification Technology*, 2004, 39, 23.
- [6] D. McChesney, *Cryogenic Facility*, Brookhaven National Laboratory, 2005.
- [7] A. Rotkegel, Experimental study of low temperature condensation coupled with adsorption, *Chem. and Proc. Engineering*, 2008, 29, 639.

ADAM ROTKEGEL

#### OPTIMIZATION CALCULATIONS OF THE INTEGRATED PROCESS OF LOW-TEMPERATURE CONDENSATION AND ADSORPTION

The results of numerical optimization of volatile organic compound (VOC) removal from gas in the integrated process of low-temperature condensation and adsorption were presented. The calculations were performed for the system 2-propanol - nitrogen. The activated carbon (AP3-60 Chemviron Carbon) was used as an adsorbent. Calculations were performed for the following parameters: the initial concentration of VOCs in the gas ( $C_0$ ) 10, 20, 40 and 60 g/Nm<sup>3</sup>, inert gas flow rate ( $G_i$ ) 5, 10, 20, 50 and 100 Nm<sup>3</sup>/h. Calculation results showed a minimum of the objective function of optimization (minimum cost). Location of the minimum point depends on the system parameters.