

# A folytonos üzemű gázkromatografáló oszlop (hiperszorber) számítása

SZEPESY LÁSZLÓ és dr. BENEDEK PÁL

A hiperszorpciós eljárás kidolgozásával kapcsolatos kutatásainkat, a kísérleti üzem működését és technológiai kérdéseit több közleményben ismertettük [1—8]. Jelen munkában összefoglaljuk a folytonosüzemű gázkromatográfia számítására kidolgozott módszerünket.

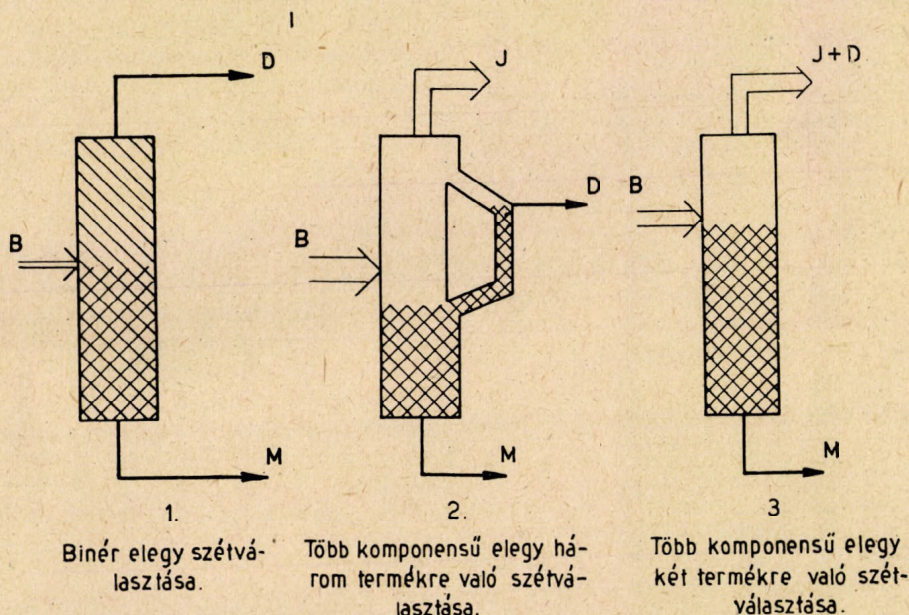
A hiperszorpciós eljárás fizikai kémiájával és az oszlop számításával kapcsolatban rendkívül kevés utalás található az irodalomban. A kísérleti munka mellett részletesen vizsgáltuk a szétválasztás elméleti kérdéseit és számítási módszert dolgoztunk ki a frakcionált desztillációs számítás analógiájára.

és nyomásra vonatkozó elválasztási tényező formájában történik.

A desztillációs számításoktól a következő eltérés van:

1. A hiperszorpciós eljárásnál az egyik legfontosabb paraméter az aktív szén sebessége, mely a számításban is szerepel.

2. Az állandó moláris anyagforgalom feltételezése még izoterm körülmények esetén sem helytálló, mivel az adszorbeált gáz mennyisége az adszorbeált fázis összetételével is változik. Ez tehát azt jelenti, hogy a munkavonalak nem egyenesek.



1. ábra. Különböző technológiai változatok szétválasztó szakaszai

Röviden ismertjük a számítási módszer lényegét három különböző technológiai változat számítására.

Az 1. ábrán látható első séma binér elegy szétválasztását jelöli. Ennek a változatnak technológiai jelentősége nincsen, de számítása a legegyszerűbb és ezen tanulmányozhatjuk legkönnyebben a szétválasztási folyamatot.

A második és a harmadik séma többkomponensű gázelegyek szétválasztására vonatkoznak és megfelelnek a háromtermékes és a kéttermékes szétválasztási technológiának [4].

A hiperszorpciós kolonnában a desztillációs rektifikáláshoz hasonlóan ellenáramú fáziskicserélődés megy végbe a lefelé csúszó szén és a felfelé áramló gáz között, tehát az elméleti anyagátadási egység, vagy elméleti tányér fogalom itt is alkalmazható. A gőz-folyadék egyensúly helyett a gáz-adszorbatum egyensúlyi adatokat használjuk, melynek kifejezése az egyensúlyi görbe formájában vagy az adott hőmérsékletre

Számítási módszerünk az anyagforgalmi egyenletek, az egyensúlyi adatok és az elegy-adszorpció mennyiségi adatainak együttes alkalmazásán alapszik. A felállított munkavonal egyenletben a szénszebesség paraméterként szerepel és közvetlenül összefüggésben van a szétválasztással.

Az irodalomban található hiperszorber-számítási módszernél a mozgóágy sebességét nem használják és teljesen desztillációs analógiára végzik a számítást.

Számítási módszerünk az elméleti tányér-szám meghatározását, a betáplálás helyének, a reflux arányának és a minimális szénszebességnek a meghatározását foglalja magában.

A refluxarányt a számítások során mind a felső, mind az alsó szakaszban a terméként elvett és a refluxként visszavezetett gáz hányadosával fejezzük ki. Mivel az adszorbens telítve van adszorbatummal, az idő egységenként deszorbeált gáz mennyisége és ennek következtében állandó ter-

mékelvétel esetén a refluxarány is egyenesen arányos a szénebességgel.

Ha elhanyagoljuk az adszorbeált fázis mennyiségének változását az oszlop mentén, vagyis állandó moláris anyagforgalommal számolunk, a tényérszám grafikus úton meghatározható, a jól ismert McCabe—Thiele-módszer segítségével. A valóságban a munkavonalak nem egyenesek, hanem görbék. Összehasonlító számításaink szerint azonban általánosságban az egyenes munkavonalak alkalmazása tervezési célokra megfelelő pontosságot ad.

A csatolt függelékben a számítási módszer kiinduló és alapvető egyenleteit mutatjuk be az első technológiai sémára. A táblázat tartalmazza az adszorpciós és elegyadszorpciós összefüggéseket, valamint a teljes és a részleges anyagmérlegeket, állandó moláris anyagforgalom esetén.

Változó moláris anyagforgalom vagyis görbe munkavonalak esetén a számítást a [9] és [10] közleményben ismertettük.

A számítások egy adott szénebességre vonatkoznak. A szénebesség meghatározása fontos lépése a számítási módszernek. Mind desztillációnál, mind folytonos üzemű gázkromatográfiánál minél nagyobb a refluxarány, annál kisebb a szükséges tényérszám, vagyis az oszlop hossza. A folytonos üzemű gázkromatográfiánál a refluxarányt a szénebesség határozza meg és a szénebesség növelésével csökken a rektifikáló szakasz szükséges tényérszáma, ill. magassága. A szénebesség növelése azonban gazdaságossági szempontból nem kívánatos, mivel

1. megnő a szénmozgatás költsége és megnő a fajlagos porlódási veszteség, mely a folyamat egyik legfontosabb költségtenyezője;

2. az adszorbens sebesség növelésével megnő a hőszükséglet, másrészt pedig lecsökken a hőcserélőkben a tartózkodási idő és ennek következtében a szükséges hőcserélő szakaszok magassága megnövekszik.

Folytonos üzemű gázkromatográfiánál a refluxarányt, vagyis ennek megfelelően a szénebességet az előbbi okok miatt a minimális érték közelében kell tartani.

Izoterm körülmények között matematikailag kifejezhető a minimális szénebesség a függelékben bemutatott módon.

Az első sémán bemutatott modell számítása hasonló lépéseken keresztül történik, mint egy biner elegy elválasztására szolgáló desztilláló oszlop számítása [9].

A második séma egy külön adszorpciós szakasszal rendelkezik, melyben frontális kromatográfia megy végbe, és a kinyerendő két komponens teljesen megkötődik [10].

A szétválasztandó két komponens adszorbeált fázisban lép be a rektifikáló szakaszba. Az adszorbens sebességét tehát nem elegendő a rektifikálási folyamat alapján meghatározni, hanem elsősorban az adszorpciós (kromatografáló) szakasz működése határozza meg. Az adszorpciós szakaszban olyan szénebesség szükséges, hogy az összes betáplált adszorbátum megkötődjék.

A harmadik séma szerkezetileg megegyezik az elsővel, de lényeges különbség az a folyamatban, hogy az adszorbeálódó komponensek parciális nyomása a nagy mennyiségű inert gáz következtében nem azonos a betáplálás feletti és alatti szakaszban, mely tehát a szétválasztó részt egy frontális kromatográfias és egy rektifikáló szakaszra osztja.

A frontális kromatografáló szakasz számítása nem olyan egyszerű, mint a második séma esetében, mivel nemcsak a betáplált gáz, hanem a rektifikáló szakaszból felfelé áramló refluxgáz is belép ebbe a szakaszba. A szénebességet tehát úgy kell meghatározni, hogy a betáplált adszorbátumon kívül a refluxban felfelé áramló adszorbeálódó komponens is teljesen megkötődjék. Kívánatos tehát, hogy az ebbe a szakaszba belépő refluxgáz minél kevesebb jól adszorbeálódó komponenset tartalmazzon, mely feltételt hosszú rektifikáló szakasszal és nagy refluxarányval, vagyis nagy adszorbens sebességgel lehet biztosítani. Ennek következtében az adszorbens-sebességgel szemben a betáplálás alatti és feletti részben két ellentétes igény merül fel. A P. O. gáz szétválasztásánál például a legjobban adszorbeálódó acetilén kell fenéktermékként kinyerni [1, 2]. Minél több acetilén jut a felső szakaszba, annál nagyobb szénebesség szükséges az acetilén megkötéséhez: másrészt minél nagyobb az adszorbens sebessége a rektifikáló szakaszban, annál kisebb az acetilén koncentrációja a reflux gázban, mely a felső szakaszba belép. Az optimális sebességet ezen két tendencia alapján számíthatjuk, egy itt nem részletezett módszerrel, a két szakasz működésének figyelembevételével. Ezt a számítást a [11] közleményben ismertettük. Az ily módon kapott két ellentétes irányú görbe metszéspontja az adott esetre vonatkozó minimális adszorbens-sebességet adja meg.

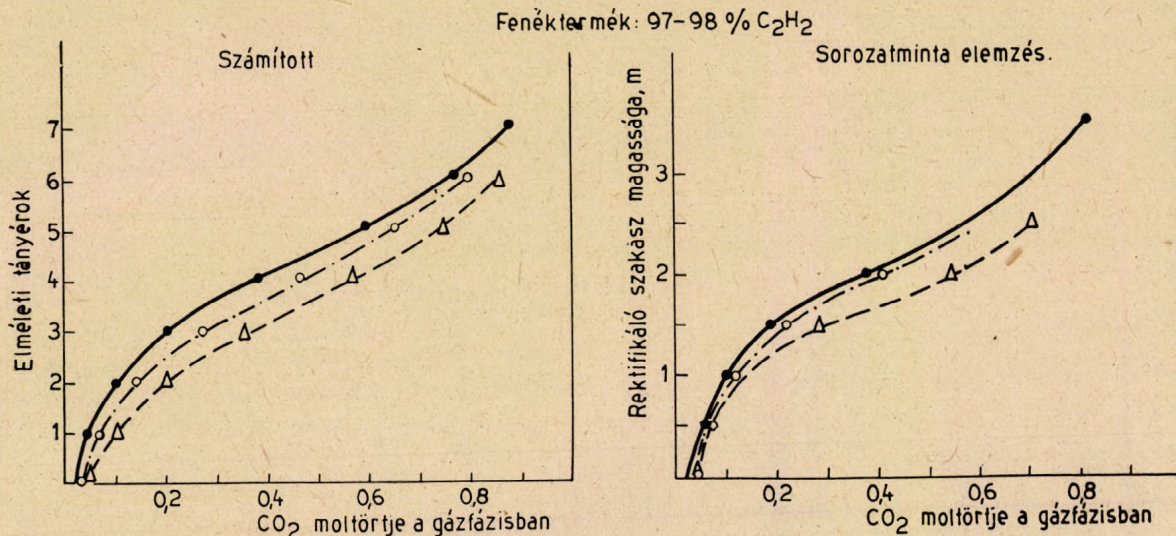
1. táblázat

	1. séma	2. séma	3. séma
Betáplált acetilén (mol/ó) ...	10	10	10
Betáplált széndioxid (mol/ó)	10	10	10
Betáplált hidrogén (mol/ó) ..	80	80	80
Megengedett acetilénvesztés (mol %)	2	2	2
Az acetiléntermék szennyezése (mol %)	2	2	2
$W_{\min}$ a betáplálás alatt (kg/ó)	10,06	5,76	—
$W_{\min}$ a betáplálás felett (kg/ó)	10,06	16,09	—
$W_{\text{valóságos}}$ a rektifikáló szakaszban (kg/ó)	15,09	8,64	25,74
$W_{kr}$ a kromatografáló szakaszban (kg/ó)	36,4	36,4	—
$W_{\text{összes}}$ (kg/ó) = = $W_{kr} + W_{\text{valóságos}}$	51,49	45,04	25,74
Elméleti tényérszám a rektifikáló szakaszban	16	12,5	9

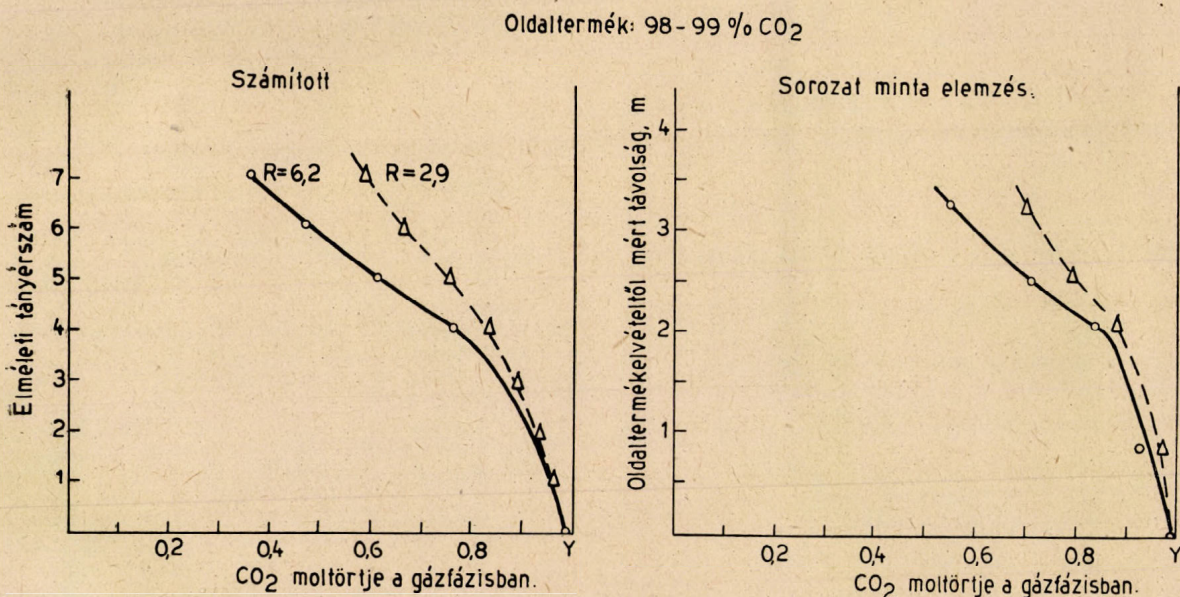
Az 1. táblázatban a három technológiai vázlatnak megfelelő összehasonlító számítások eredményét mutatjuk be, acetilén, széndioxid, hidrogén elegy 1 atm. nyomáson történő szétválasz-

tására. Az első esetben az acetilént és a széndioxidot külön kromatografáló oszlopban adszorbeáljuk és az ebből felszabadított binér elegyet választjuk szét az első séma szerint. A második és harmadik oszlop a második és harmadik technológiai sémának felel meg. A számítás izoterm állapot feltételezésével történt ( $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), az ad-

szakaszára a számított és a mért koncentrációeloszlásokat hasonlítjuk össze. A 3. ábra az oldaltorony számított és kísérletileg meghatározott koncentrációeloszlását mutatja be. Az ábrából látható, hogy a számítás jól követi a valóságban kialakuló koncentrációviszonyokat különböző körülmények és különböző refluxarányok esetén is.



2. ábra. Háromtermékes kísérleti üzem alsó rektifikáló szakaszának számított és mért koncentrációs eloszlása



3. ábra. Háromtermékes kísérleti üzem oldaltornyának számított és mért koncentráció eloszlása

szorbeált fázis mennyiségének változását vagyis a változó moláris anyagforgalmat azonban figyelembe vettük [9], [10]. A valódi szénesebbséget 50%-kal nagyobbra választottuk a számított minimális értéknél.

Az ismertetett számítási módszerekkel előzetes számításokat végeztünk a péti hiperszorpciós kísérleti üzem működésére vonatkozóan. A kísérleti üzemben a gázzétválasztó szakaszokból fél méterenként vett gázminták elemzésével meghatároztuk a koncentráció eloszlásokat. A 2. ábrán a háromtermékes kísérleti üzem alsó rektifikáló

A kísérleti üzemben különböző modellgáz-elegyekkel végzett kéttermékes és háromtermékes szétválasztási kísérletek eredményeit a [4] közleményben ismertettük.

A hiperszorpciós eljárás általánosan alkalmazható vegyipari művelet különböző gázelegyek szétválasztására. A laboratóriumi és kísérleti üzemi munka során tisztáztuk az új technológia fontos kérdéseit, kidolgoztuk a számítási és méretezési módszereket, és megfelelő szerkezeti megoldásokat valósítottunk meg. Az általunk kidolgozott és alkalmazott számítási módszerek helyességét

a kísérleti üzem munkája különböző gázelegyekkel messzemenően alátámasztotta. Ezen munkák alapján a többi anyagátadási művelethez hasonlóan lehetővé vált a számításához szükséges alapadatok, tehát egyensúlyi és anyagátadás-sebességi adatok alapján különböző méretű és különböző szétválasztási feladatok megoldására alkalmas hiperszorber üzemek tervezése.

### Függelék

Az elválasztási tényező

$$\alpha = \frac{x_b y_a}{y_b x_a} = \frac{(1-x)y}{(1-y)x} \quad (1)$$

$\alpha$  = elválasztási tényező,  
 $y$  = kevésbé adszorbeálódó komponens mol-törtje a gázfázisban,  
 $x$  = ua. az adszorbeált fázisban.  
 Az elegyből adszorbeált mennyiség :

$$N = N_a + N_b \frac{N_b^\circ}{1 + (\beta - 1)x} \quad (2)$$

$N$  = az elegyből adszorbeált mennyiség (mol/kg),  
 $N_b^\circ$  = a jobban adszorbeálódó komponensből tiszta állapotban megkötött mennyiség az elegy összes nyomásán,  
 $\beta$  = állandó, definíciója

$$\frac{N_b^\circ}{N_a^\circ}$$

Az elegyből adszorbeált mennyiség állandó moláris anyag forgalom esetén :

$$N = \frac{N_a^\circ + N_b^\circ}{2} \quad (3)$$

Refluxarány a betáplálás feletti szakaszban:

$$R_{felső} = \frac{WN}{D} \quad (4)$$

$W$  = adszorbens sebesség (kg/ó)

$D$  = fejtermék (mol/ó).

Refluxarány a betáplálás alatti szakaszban :

$$R_{alsó} = \frac{WN - M}{M} \quad (5)$$

$M$  = fenéktermék (mol/ó).

Az 1. séma teljes általános anyagmérlege :

$$B = D + M \quad (6)$$

$B$  = betáplálás (mol/ó)

Könnyebb komponens fajlagos anyagmérlege :

$$By_B = Dy_D + My_M \quad (7)$$

A betáplálás feletti szakasz  $n$ -ik tányérján az anyagmérleg :

$$G_n = WN_{n-1} + D \quad (8)$$

$G_n$  = a felfelé áramló gáz mennyisége (mol/ó).

A könnyebb komponensre :

$$G_n y_n = WN_{n-1} x_{n-1} + Dy_D \quad (9)$$

A betáplálás feletti szakasz munkavonal egyenlete :

$$y_n = \frac{WN_{n-1}}{WN_{n-1} + D} x_{n-1} + \frac{D}{WN_{n-1} + D} y_D \quad (10)$$

A betáplálás alatti szakasz munkavonal egyenlete :

$$y_m = \frac{WN_{m+1}}{WN_{m+1} - M} x_{m+1} - \frac{M}{WN_{m+1} - M} y_M \quad (11)$$

Minimális szénssebesség a betáplálás feletti szakaszban :

$$W_{\min} = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B} \frac{D}{N} \quad (12)$$

Minimális szénssebesség a betáplálás alatti szakaszban :

$$W_{\min} = \left[ \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} + 1 \right] \frac{M}{N} \quad (13)$$

### IRODALOM

- [1] P. Benedek, L. Szepesy : Erdöl u. Kohle 9. 953 (1956).
- [2] Benedek P., Szepesy L. : MKL. XI. 10. sz. 299 (1956).
- [3] P. Benedek, L. Szepesy, Z. Nagy : Gazovaja Promislenoszty No. 2. 30 (1958).
- [4] Benedek P. Szepesy L., Nagy Z. : MKL 4 sz. 117 (1958).
- [5] M. Freund, P. Benedek, A. László, L. Szepesy : Acta Chim. Hung. 14, 1—2. 1. (1958).
- [6] P. Benedek, L. Szepesy : Acta Chim. Hung. 14, 1—2. 19. (1958).
- [7] P. Benedek, L. Szepesy : Acta Chim. Hung. 14, 1—2. 31 (1958).
- [8] Benedek P., Szepesy L., Illés, V. : Bányászati Lapok 2—3. sz. 166 (1958).
- [9] P. Benedek, L. Szepesy, I. Szépe : Acta Chim. Hung. 14, 3—4. 339 (1958).
- [10] P. Benedek, L. Szepesy, I. Szépe : Acta Chim. Hung. 14, 3—4. 353. (1958).
- [11] P. Benedek, L. Szepesy, I. Szépe : Acta Chim. Hung. 14. 3—4. 359 (1958).