

dc_988_15

Speciális módszerek szakaszos desztillációra

MTA doktori értekezés tézisei

Dr. Modla Gábor

2015.

1. Bevezetés, célkitűzések

A desztilláció a vegyipar kulcsfontosságú elválasztó művelete, mely egyben a legenergiaigényesebb eljárása is, ezért kiemelkedő jelentősége van a desztilláló berendezések helyes tervezésének és optimális működtetésének. Desztillációval történik az üzemanyagok (benzin, dízelolaj), folyékony tüzelőanyagok és számos más alapvető folyékony vegyszer előállítása.

A vegyipari technológiák során nagy mennyiségben keletkező hulladékoldószer-elegyek regenerálása mind gazdasági, mind környezetvédelmi szempontból igen fontos. Ezen elegyekből az értékes komponensek visszanyerése is általában desztillációval történik (pl. a gyógyszeriparban, a finom-vegyszergyártásban).

A hulladékoldószer-elegyek igen gyakran az ideálistól erősen eltérő viselkedésűek, gyakran képeznek azeotropon(ka)t, melyek szétválasztása hagyományos desztillációs módszerekkel nem lehetséges, vagy kis relatív illékonyságú elegyek, melyek elválasztása nem gazdaságos. Az ilyen elegyek hatékony, gazdaságos szétválasztása csak speciális módszerekkel lehetséges, például a nyomásváltó, az extraktív (homoazeotrop) és heteroazeotrop desztilláció. Az utóbbi két módszernél az eredetileg kétkomponensű elegyhez egy harmadik komponenst (szétválasztó ágenst) adunk, amely elősegíti a hatékony elválasztást. A nyomásváltó desztillációnál az azeotrop összetétel nyomásérzékenységét (különböző nyomásokon lényegesen eltérő az azeotrop összetétel) használjuk ki.

A desztilláció magas energiaigénye abból adódik, hogy a visszaforralóban a folyadékot el kell párologtatni és a kondenzátorban a párákat le kell kondenzáltatni. Számos vizsgálat, kísérlet történt arra, hogy csökkentse a desztilláció energiaszükségletét. A különböző energiamegtakarítási módszereket, mint például a belső- és külső hőintegrációk, széles körben vizsgálták már a folyamatos desztillációs rendszerekre.

A belső hőintegráció egyik módja a hőszivattyú alkalmazása, mellyel csökkenthető a desztilláció külső energiaigénye. A hőszivattyú alkalmazásának célja, hogy a desztilláló berendezés kondenzátorában elvonandó hőt a visszaforráló fűtésére használjuk fel.

A desztilláció művelete lehet folyamatos vagy szakaszos üzemű. A szakaszos desztilláció előnyei közismertek: széleskörű alkalmazhatóság, több termék kinyerése egyetlen oszlopon, kis anyagmennyiségek szétválasztására alkalmas, és könnyen alkalmazható akkor is, ha a betáplálás jellemzői gyakran változnak. Ilyen esetekben a szakaszos desztilláció a folyamatos desztillációnál eredményesebben alkalmazható. A szakaszos desztilláció hátránya, hogy nagyobb térfogatú visszaforráló szükséges, nagyobb a fajlagos energiaigénye, és az, hogy az állandóan változó paraméterek miatt a folyamat nehezebben irányítható.

Kutatómunkánk során törekedtünk a szakaszos desztillációra olyan speciális desztillációs módszereket kidolgozni, melyeknél érvényesül az EU klíma- és energiapolitikájából két alapvető elem: az *energiahatékonyság* növelése és az *üvegházhatású gázok kibocsátásának csökkentése*.

Jelen értekezés a szerző elmúlt 10 éves kutatómunkája során a nyomásváltó szakaszos desztilláció, valamint hőszivattyú alkalmazása szakaszos desztillációhoz témakörökben elért legjelentősebb tudományos eredményeit tartalmazza. Nem tartalmazza a szakaszos extraktív (Kotai és mtársai. (2007)) és heteroazeotrop desztilláció (Lang és Modla (2006)) területén elért eredményeinket és nem tartalmazza a folyamatos desztilláló rendszerekre készült tanulmányainkat sem (Modla és Lang (2012), Modla (2013)). Ennek elsősorban terjedelmi okai vannak. Az értekezést négy nagy téma köré csoportosítottuk.

1. *Kétkomponensű homoazeotrop elegyek elválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval*
2. *Háromkomponensű, homoazeotropot tartalmazó elegyek elválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval*
3. *Reaktív nyomásváltó szakaszos desztilláció*
4. *Hőszivattyús rendszerek alkalmazása szakaszos desztillációra*

2. Vizsgálati módszerek

Tanulmányaink során háromszintű vizsgálatot végeztünk az egyes új kolonna-konfigurációkra. Az első szint a megvalósíthatósági vizsgálati módszer, mely számos egyszerűsítést tartalmaz, így nem számításigényes. A következő szint a részletes modellező számítás, melynél törekedtünk a folyamat és a berendezés lehető legpontosabb modellezésére. A harmadik szint a költség- és energiaszámítás a részletes modellező számítások eredményei alapján.

2.1. Megvalósíthatósági módszer a nyomásváltó desztillációra

A megvalósíthatósági vizsgálatok során maximális (tökéletes) szétválasztást feltételezünk (Bernot és mtársai (1990)):

- igen nagy (közel végtelen) tányérszám,
- igen nagy (közel végtelen) reflux/visszaforralási arány,
- elhanyagolható folyadék-visszatartás (hold-up) a tányérokban,
- elhanyagolható gőzvisszatartás.

A módszer a (folyamatosan elvett) termék(ek) és a tartálymaradék megvalósítható összetételének (lehetséges nyomvonalak) elemzésén alapul, két különböző nyomáson érvényes maradékgörbe-térképen.

Meghatározzuk az elválasztási lépéseket és a megvalósítható tartományokat. Ezek a háromszög azon területei, ahonnan akárhány desztillációs lépéssel a háromkomponensű elegy komponenseit tisztán visszanyerhetjük, legalább egy nyomásváltó lépést alkalmazva.

Ahhoz hogy meghatározzuk a terméksorrendet - maximális szétválasztást feltételezve - a *szakaszos desztillációs tartományokat* kell megvizsgálnunk. Ewell és Welch (1945) a szakaszos desztillációs tartományt úgy definiálták, hogy annak bármelyik pontjából kiindulva (rektifikálással) ugyanazt a terméksorrendet kapjuk. Bernot és m társai (1991) szerint a szakaszos desztillációs tartományokat a következő eljárással határozhatjuk meg a maradékgörbe-térképen:

- Először az összetétel-háromszöget olyan tartományokra osztjuk, melyek mindegyike egy instabil csomópontot tartalmaz.
- Ezután az így kapott tartományok mindegyikében a további határvonalakat úgy kapjuk meg, hogy az instabil csomópontot összekötjük a tartomány összes nyeregponjtjával és stabil csomópontjával.

Mint ahogy megvalósíthatósági tanulmányainkat nemcsak szakaszos rektifikálásra, hanem szakaszos sztrippelésre is végezzük, ezért a szakaszos desztillációs tartományt *szakaszos rektifikáló tartománynak* nevezzük és bevezetjük a *szakaszos sztrippelési tartomány* fogalmát:

- A tartomány bármelyik pontjából kiindulva szakaszos sztrippeléssel ugyanazt a terméksorrendet kapjuk. Sztrippelés esetén a maximális szétválasztás - nagy tányérszám mellett - nagy visszaforralási arány alkalmazását is jelenti.

A rektifikáló/sztrippelő tartomány határvonalak helyzete a nyomás változásával megváltozik, amennyiben azok nyomásérzékeny azeotropot tartalmaznak. (Feltételezzük, hogy a határvonalak egyenesek.) Nyomásváltással a határvonalakat átléphetjük, minthogy a két nyomáshoz tartozó határvonalak közötti területen különböző nyomásokon különböző termékeket nyerhetünk.

2.2. Részletes modellező számítások

A megvalósíthatósági vizsgálatok számos egyszerűsítő feltételezésen alapulnak, melyek a gyakorlatban nem teljesülnek:

- a kolonna tányérszáma nem lehet igen nagy (közel végtelen),
- a reflux/visszaforralási arány nem lehet igen nagy (közel végtelen),
- a folyadék-visszatartás (hold-up) a kolonnában nem elhanyagolható.

A fentiek miatt részletes modellező számításokat végeztünk valós körülményekre, hogy igazoljuk, pontosítsuk és kiegészítsük az eredményeinket.

A következő egyszerűsítő feltételeket alkalmaztuk a részletes modellező számításoknál:

- elméleti tényérok,
- állandó térfogatú folyadék-visszatartás a tényérokön,
- elhanyagolható gőzvisszatartás.

A megoldandó modellegyenletek:

- A) nem-lineáris differenciálegyenletek (anyag- és hőmérlegek),
- B) algebrai egyenletek (gőz-folyadék egyensúlyi egyenletek, összegzési egyenletek, hold-up egyenértékűség, fizikai jellemzők modelljei).

A számításokhoz a CHEMCAD (Chemstation, 2006) professzionális folyamatszimulátorának dinamikus modellező részét (CCDCOLUMN) használtuk a következő modulokat alkalmazva:

- DYNCOLUMN (oszloprészek);
- DYNAMIC VESSEL (kiindulási elegy és termékgyűjtő tartályok);
- HEAT EXCHANGER, PUMP, VALVE (hőcserélők, szivattyúk, szelepek);
- MIXER, DIVIDER (keverők és elosztók);
- CONTROLLER, CONTROL VALVE (szabályzók és beavatkozó szelepek);
- REACTOR (reaktív desztillációnál, hőszivattyús rendszereknél a desztilláló oszlop visszaforralója).

2.3. Költségszámítások

A költségszámítások során a különböző energiahordozók fajlagos költségeit hazai vegyipari vállalatok adatai alapján vettük figyelembe. A berendezések költségbecsléseit Douglas (1989) könyve szerint számoltuk.

3. A tudományos eredmények rövid összefoglalása - Tézisek

Az értekezésben speciális szakaszos desztillációs módszereket mutattunk be és elemeztünk. Kutatásaink első részében a nyomásváltó desztilláció megvalósíthatóságát és kivitelezhetőségét vizsgáltuk szakaszos desztilláló berendezésekre. A második részben a „gőzrekompresziós” és a „gőzkompresziós” hőszivattyús rendszerek szakaszos desztillációra való alkalmazhatóságát elemeztük.

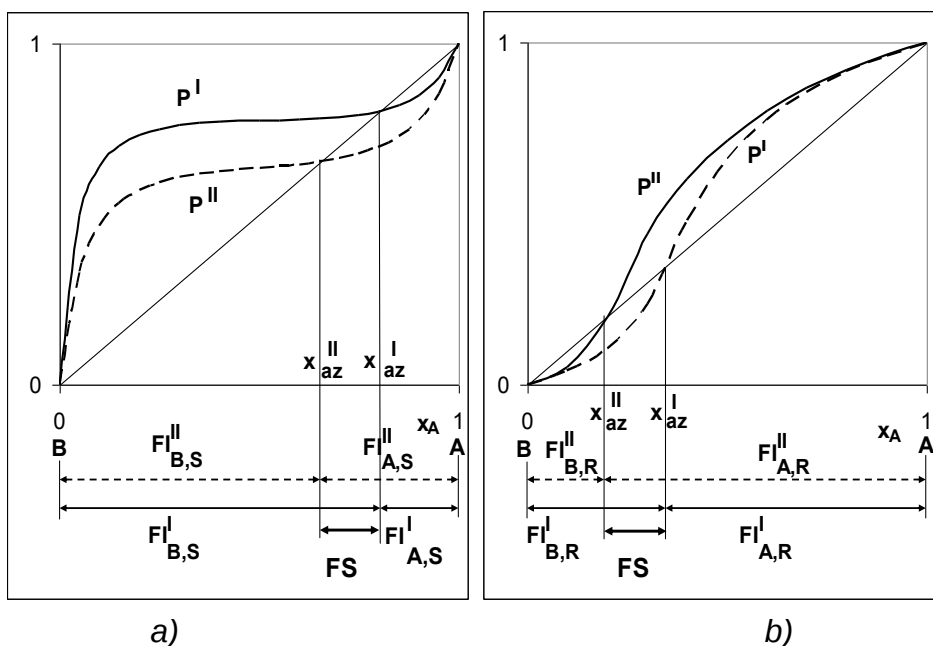
1. Kétkomponensű homoazeotrop elegyek elválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval

Megvizsgáltuk a minimális és maximális forrpontú kétkomponensű nyomásérzékeny* azeotrop elegyek nyomásváltó szakaszos desztillációval történő szétválaszthatóságát megvalósíthatósági vizsgálatokkal (gőz-folyadék egyensúlyi viszonyok elemzése tökéletes szétválasztás feltételezése mellett) és részletes modellező számításokkal.

(*Nyomásérzékeny azeotrop: az azeotrop összetételek közötti különbség több mint 5% és az alkalmazott nyomáskülönbség pedig kisebb mint 10 bar, Perry és Green (2008).)

1.1. Tézis

Módszert dolgoztam ki a nyomásváltó desztilláció megvalósíthatósági vizsgálatára. A módszer a fejtermékek (folyamatos terméklevétel mellett) és az üstmaradék megvalósítható összetételének meghatározásán alapul.



3-1. ábra A nyomásváltó szakaszos desztilláció megvalósíthatósági tartományai minimális (a) és maximális (b) forrpontú azeotrop elegyre

Kétfajta megvalósíthatósági intervallumot definiáltam:

- A *komponens megvalósíthatósági intervalluma* (FI_A vagy FI_B , 3-1. ábra), minden olyan betáplálási összetétel, amelyből a megadott komponens - maximális szétválasztás mellett - tiszta (fej- vagy fenék-) terméként gyártható.
- A kétkomponensű (binér) elegy *szétválasztás megvalósíthatósági intervalluma* (FS , 3-1. ábra): minden olyan betáplálási összetétel, amelyből - maximális szétválasztás mellett - mindkét komponens tiszta terméként gyártható az adott nyomáson vagy nyomásváltást alkalmazva, azaz két különböző nyomáson.

A fenti definíció alapján meghatároztam a binér szétválasztás megvalósíthatóságának *szükséges és elégséges feltételeit*:

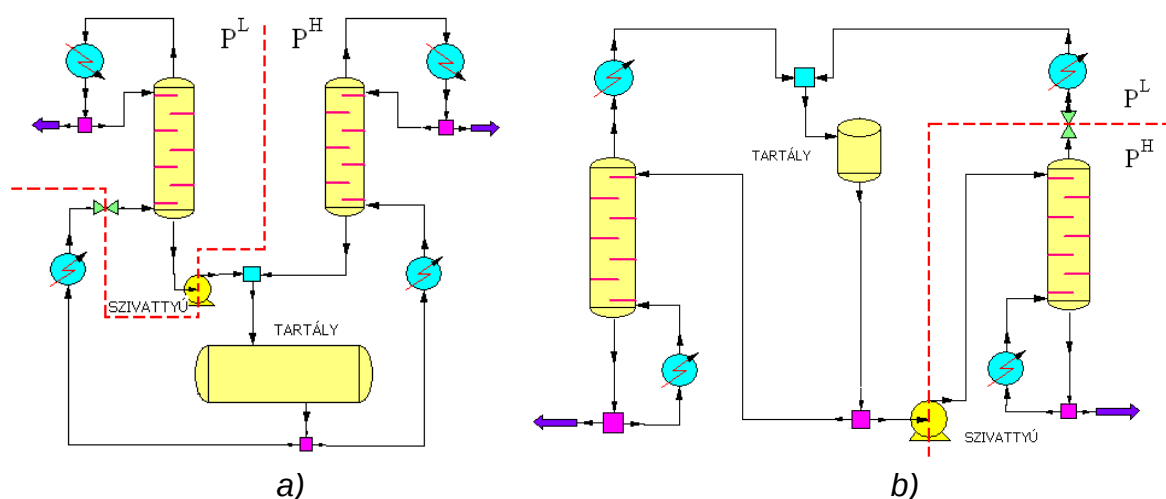
- a két megvalósíthatósági intervallumnak legyen közös része (a szétválasztás megvalósíthatósági intervalluma),
- a betáplálás összetétele ebbe a közös intervallumba essen.

Megállapítottam, hogy a középsőtartályos oszlop nem alkalmas kétkomponensű (binér) nyomásváltó desztillációra. Megállapítást nyert az is, hogy mind a maximális-, mind a minimális forrpontú azeotropok szétválasztása lehetséges sztrippelés és rektifikálás felváltva történő alkalmazásával is.

1.2. Tézis

Két új kolonna-konfigurációt javasoltam: a dupla oszlopos szakaszos rektifikálót (DOSZR, 3-2a. ábra) és a dupla oszlopos szakaszos sztrippert (DOSZSZ, 3-2b. ábra). Ezeknek az új rugalmas konfigurációknak számos előnyét ismertettem:

- a két termék párhuzamosan gyártható, így csak egy gyártási lépés van,
- mindkét oszloprész állandósult állapotban üzemelhet,
- nincs időbeli nyomásváltás a folyamat során,
- a két oszlopot termikusan csatolni lehet.



3-2. ábra Dupla oszlopos szakaszos rektifikáló (a) és dupla oszlopos szakaszos sztripper (b) elvi folyamatábrája

Anyagmérleg-egyenletekkel levezettük a dupla oszlopos kolonna-konfigurációk tartály folyadék összetételének időbeni változását.

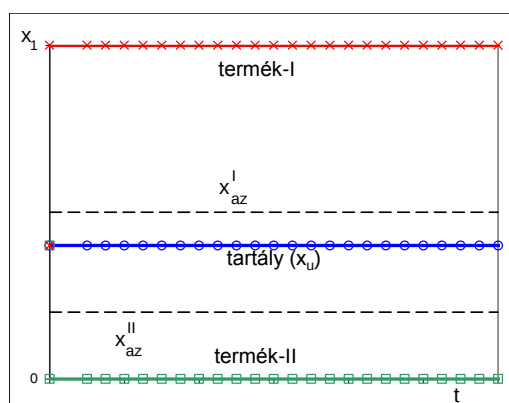
Mindkét kétoszlopos rendszerre a tartály folyadék összetételének időbeni változása:

$$x_U(t) = \frac{\frac{U_b}{W} x_{U,b} - \left(\frac{W^I}{W} x_w^I + \frac{W^{II}}{W} x_w^{II} \right)}{\frac{U_b}{W} - t} t \quad \text{3-1. egyenlet}$$

ahol:

- U_b : kezdeti anyagmennyiség a tartályban [mol],
- W : termék mennyisége [mol],
- x_w : termék összetétele [mol/mol],
- $x_{U,b}$: kiindulási elegy összetétele [mol/mol]
- t : a gyártás kezdetétől eltelt idő,
- I, II kolonna indexek.

A gyártás alatt x_U állandó lehet (3-3. ábra), ha a távozó áramok súlyozott pillanatnyi összetétele megegyezik a tartály összetételével.



3-3. ábra A termék- és tartályösszetételek alakulása DOSZR (DOSZSZ) max. (min.) forrpontú azeotrop elegy esetén

A munka folytatásaként a megvalósíthatósági vizsgálatok eredményei alapján a következő konfigurációkat modelleztük professzionális folyamatszimulátorral és hasonlítottuk össze:

- minimális forrpontú azeotropokra: szakaszos sztripper (SZSZ), duplaoszlopos szakaszos sztripper (DOSZSZ),
- maximális forrpontú azeotropokra: szakaszos rektifikáló (SZR), duplaoszlopos szakaszos rektifikáló (DOSZR) és
- mindkét azeotrop típusra a rektifikálás és sztrippelés időben váltakozó alkalmazását (SZR-SZSZ).

A számításokhoz tesztelegyként az etanol ($EtOH$) – toluol minimális és a víz – etiléndiamin (EDA) maximális forrpontú azeotrop elegyeket alkalmaztuk.

		SZR	SZR-SZSZ	DOSZR
Víz-kinyerés	%	88,7	82,7	90,2
EDA-kinyerés	%	86,2	82,0	92,6
Víz-tisztaság	mol %	98,99	98,02	99,99
EDA-tisztaság	mol %	99,35	98,03	99,97
Víz-gyártás fajlagos energiaigénye (SQ/SW_A)	MJ/mol	5,98	10,8	3,77
EDA-gyártás fajlagos energiaigénye (SQ/SW_B)	MJ/mol	4,10	7,28	2,45
Összenergia	MJ	496	837	317
Összidő	min	1039	1790	687
Gyártási idő	min	598	1451	627

3-1. táblázat Fontosabb eredmények különböző konfigurációkra (max. azeotrop)

		SZSZ	SZR-SZSZ	DOSZSZ
EtOH-kinyerés	%	80,4	63,1	92,3
Toluol-kinyerés	%	78,0	94,5	97,8
EtOH-tisztaság	mol %	99,4	98,3	99,99
Toluol-tisztaság	mol %	99,4	98,3	99,86
EtOH-gyártás fajlagos energiaigénye (SQ/SW_A)	MJ/mol	4,22	15,72	3,08
Toluol-gyártás fajlagos energiaigénye (SQ/SW_B)	MJ/mol	10,6	25,71	7,11
Összenergia	MJ	369	1080	311
Összidő	min	877	2274	680
Gyártási idő	min	464	1939	620

3-2. táblázat Fontosabb eredmények különböző konfigurációkra (min. azeotrop)

Kolonna-konfiguráció	Max. azeotrop	Min. azeotrop
SZR	M*	M
SZSZ	M	M*
SZR-SZSZ	M	M
KTO	NJ	NJ
DOSZR	M**	NM
DOSZSZ	NM	M**

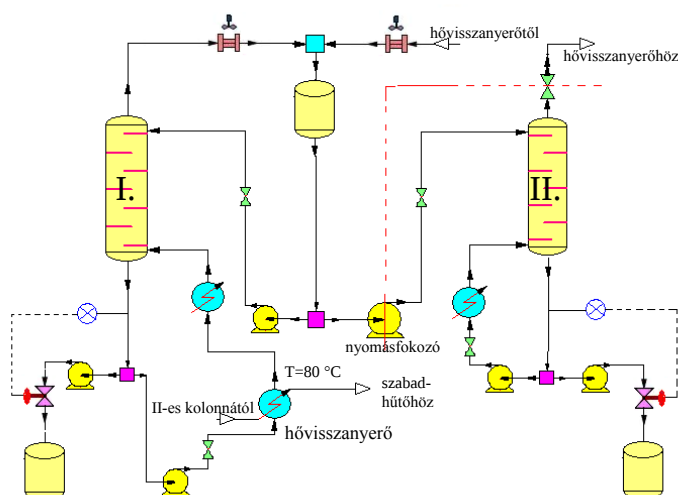
3-3. táblázat A különböző konfigurációk értékelése

M	megvalósítható elválasztás	*	megfelelő eredmény
NM	nem megvalósítható elválasztás	**	jó eredmény
NJ	nem javasolt berendezés		

Amint az a megvalósíthatósági vizsgálatok alapján várható volt, a legjobbnak (leggazdaságosabban működtethető) a két új konfiguráció bizonyult (DOSZR és DOSZSZ), melyek nem igényelnek nyomásváltást a folyamat közben. Az egyszerűbb konfigurációkat (SZR és SZSZ) hatékonyabbnak találtuk a rektifikáló-sztripper kombinációnál. Azt is igazoltam, hogy a DOSZR és DOSZSZ oszloprészei állandósult állapotban üzemeltethetőek.

1.3. Tézis

Megállapítottam, hogy bár a dupla oszlopos berendezésekkel szakaszos desztillációt végzünk, mégis hatékonyan lehet a két oszlopot termikusan csatolni (pl.: 3-4. ábra), amivel az energiaigény csökkenthető (globális szén-dioxid kibocsátás csökkenés is elérhető). Ezt a termikus csatolást az aceton-metanol elegy szétválasztására vizsgáltuk, ahol 42%-os CO₂ emisszió csökkenést értünk el.

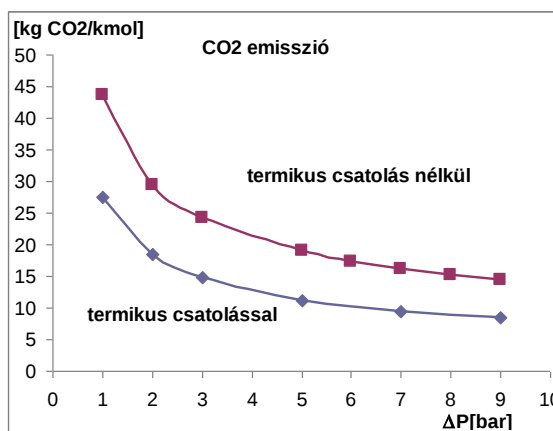


3-4. ábra Dupla oszlopos szakaszos sztripper termikus csatolással

Részletesen elemeztük a legfontosabb műveleti paraméterek hatását, meghatároztuk, hogy melyik paraméternek van optimuma (folyadék megosztási arány a kolonnák között).

Megvizsgáltam, hogy a két kolonna közötti nyomáskülönbség (ΔP) hogyan befolyásolja a fajlagos CO₂ emissziót termikus csatolással és anélkül működő rendszer esetén (3-5. ábra, 3-4. táblázat).

Megállapítottam, hogy a műveleti idő a nyomáskülönbség növekedésével csökken. (A műveleti időt nem befolyásolja a termikus csatolás léte.) Az eredmények azt mutatják, hogy termikus csatolással akár 42%-os CO₂ emisszió csökkenés is elérhető. A CO₂ emisszió csökkenés mértéke növekszik, ha a nyomáskülönbség nagyobb. A nyomáskülönbség növelésével a hőviszanyerő beruházási költsége kisebb, mert az átlagos hőmérséklet-különbség nagyobb (a II. kolonna feiggőzének hőmérséklete magasabb).



3-5. ábra A nyomáskülönbség hatása (ΔP) a fajlagos CO₂ emisszióra

ΔP [bar]	Műveleti idő [min]		CO2 emisszió [kgCO2/kmol]		relatív CO2 emisszió csökkenés
	Termikus csatolás nélkül	Termikus csatolással	Termikus csatolás nélkül	Termikus csatolással	[%]
9	246,0	246,0	14,40	8,37	42
7	279,0	279,0	15,17	9,37	38
5	334,0	334,0	16,14	11,09	31
3	432,5	432,5	24,17	14,81	39
2	536,0	536,0	29,42	18,45	37
1*	813,5	813,5	43,65	27,49	37

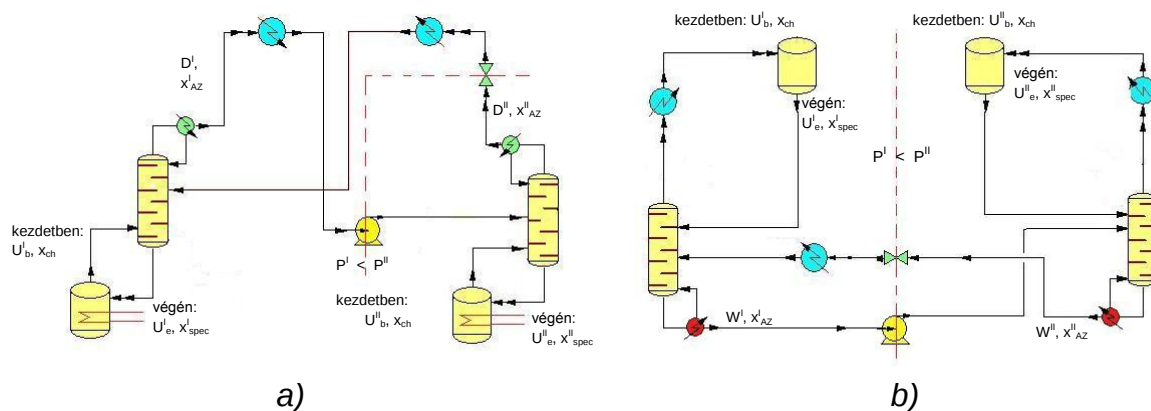
* a hővisszanyerőből kilépő kondenzátum 70°C-os

3-4. táblázat Nyomáskülönbség hatása (ΔP) a fajlagos CO2 emisszióra

Megállapítottam, hogy mindkét esetben a nyomáskülönbség növelésével a fajlagos CO2 kibocsátás csökken.

1.4. Tézis

A dupla oszlopos berendezéseket tovább fejlesztettem és javaslatot tettem a dupla oszlopos berendezések (3-6. ábra) zárt üzemmódban történő üzemeltetésére, melyet megvalósíthatósági és részletes modellező számításokkal vizsgáltam.



3-6. ábra Zárt üzemű dupla oszlopos szakaszos rektifikáló minimális forrpontú (a) és sztripper maximális forrpontú (b) azeotrop elegyek szétválasztására

Meghatároztam a zárt üzemű működés főbb műveleti paramétereit (visszaforralók hőteljesítményének megosztása, betáplálási helyek, kiindulási elegy megosztási arányának hatása) és azok hatásait a fajlagos energiaigényre.

Összehasonlítottam a nyitott és a zárt működésű berendezéseket (3-5, 3-6. táblázat). A számításokhoz tesztelegyként az aceton-n-pentán minimális és etiléndiamin-víz maximális forrpontú azeotrop elegyeket alkalmaztam.

Rámutattam arra, hogy míg a nyitott üzemmódban működő dupla oszlopos szakaszos berendezéseknél egyetlen egy műveleti paraméter van, mely alapján meg tudtam (lehet) határozni a (globális) minimális fajlagos energiaigényt, addig zárt üzemmódban számos műveleti paraméter van (pl. visszaforralók teljesítmény megosztási aránya, kiindulási elegy megosztási arány, betáplálási tényérok helyei), ezért csak lokális minimumokat tudtam meghatározni.

	Nyitott üzemmód [MJ/kmol]	Zárt üzemmód [MJ/kmol]
minimális forrpontú azeotrop	873	530
maximális forrpontú azeotrop	1702	1429

3-5. táblázat Fajlagos energiafelhasználás nyitott és zárt üzemmódú berendezéseknél

Nyitott üzemmód	Zárt üzemmód
- az oszlopok közel állandósult állapotban üzemeltethetők - csak egy műveleti paraméter van - két működtetési politika van (rögzített reflux (<i>visszaforralási</i>) arány vagy a rögzített desztillátum (<i>fenék termék</i>) összetétel) - nagyon egyszerű művelet	- tipikus szakaszos művelet, minden változik az idő függvényében - számos műveleti paraméter van - több működtetési politika van (pl. rögzített reflux (<i>visszaforralási</i>) arány vagy a rögzített desztillátum (<i>fenék termék</i>) összetétel), rögzített tartálysztint) - összetett művelet

3-6. táblázat Nyitott és zárt üzemmód összehasonlítása

Megállapítottam, hogy bár a zárt üzemmódú berendezést üzemeltetni bonyolultabb a számos műveleti paraméter miatt, de azzal jelentős energiamegtakarítás érhető el.

2. Háromkomponensű, homoazeotropot tartalmazó elegyek elválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval

Vizsgálatainkat kiterjesztettük háromkomponensű elegyekre is. Homoazeotropot tartalmazó háromkomponensű (terner) elegyek nyomásváltó szakaszos desztillációval történő szétválaszthatóságát megvalósíthatósági vizsgálatokkal tanulmányoztuk, melyek a maradékgörbe-térképek elemzésén alapulnak.

2.1. Tézis

Felhívtam a figyelmet arra, hogy a szakirodalomban terner rendszerek besorolására alkalmazott módszerek (Serafimov és Matsuyama-Nishimura (M&N)) nem elégségesek a nyomásérzékeny azeotropot tartalmazó háromkomponensű elegyek besorolására. Ezen osztályozások nem veszik figyelembe azt, hogy a nyomás változtatásával az azeotrop összetétel megváltozhat, az azeotrop megszűnhet, illetve a komponensek illékonyági sorrendje is megváltozhat, ami pedig lényegesen befolyásolja az elegy szétválasztására alkalmazható módszereket, ezért javaslatot tettem a Matsuyama és Nishimura féle (M&N) osztályozás kiegészítésére.

- Az M&N szám után „P” betűvel jelöljük az adott azeotrop összetétel esetleges nyomásérzékenységét. Háromkomponensű azeotrop esetén a terner azeotropot jelölő betű után kerülne ez a jelölés.
- Ha a nyomás változtatásával valamelyik azeotrop megszűnik vagy a komponensek illékonyági sorrendje megváltozik, a maradékgörbe-térkép osztályát mindkét nyomáson meg kell adni.

2.2. Tézis

Meghatároztam a megvalósítható tartomány(oka)t - ahol a háromkomponensű elegy komponenseit tisztán visszanyerhetjük (legalább egy nyomásváltó lépést alkalmazva) - és az egyes kolonna-konfigurációknál (egy- és kétoszlopos szakaszos sztripper és/vagy rektifikáló) alkalmazandó műveleti lépéseket.

Vizsgálatainkat összesen 5 különböző Serafimov osztályú elegyre összpontosítottuk, melyek 11 Matsuyama és Nishimura (M&N) osztálynak felelnek meg. Figyelembe véve az azeotropok nyomásérzékenységének lehetőségét, 41 különböző esetet különböztettünk meg a kiterjesztett M&N besorolás alapján. Ebből a 41 vizsgált esetből az összetétel-háromszögnek:

- egész területe megvalósítható 14,
- van olyan területe, ahol az elválasztás megvalósítható 15,
- nincs megvalósítható (belső) tartománya 12 esetben.

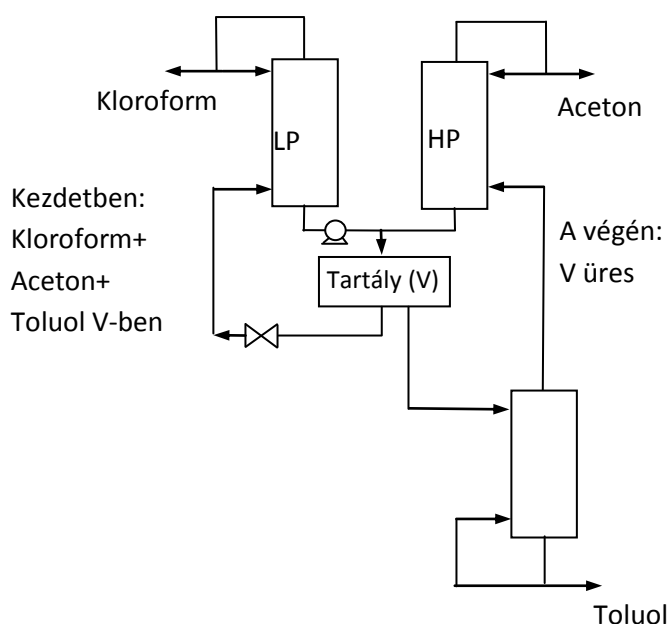
Megállapítottuk, hogy az összetétel-háromszögnek akkor van megvalósítható területe, ha:

- mindkét csomópont instabil és
- a határvonal a stabil csomópont(ok) és nyeregpon(ot)t között nyomásérzékeny.

Megállapításaink között szerepel az is, hogy ha egy szakaszos rektifikáló vagy sztrippelő tartományban a termékek csak tiszta komponensek és/vagy nyomásérzékeny kétkomponensű azeotropok, akkor az a tartomány megvalósítható.

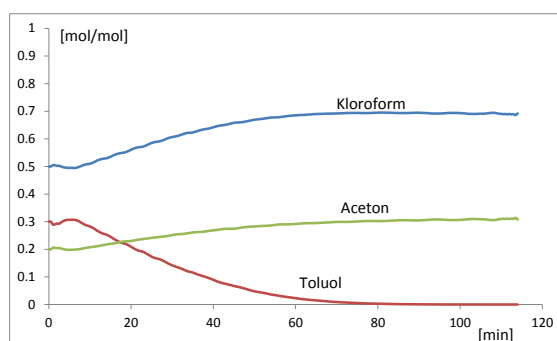
2.3. Tézis

Bemutattam egy új háromkolonnás berendezést (HKB, 3-7. ábra) háromkomponensű nyomásérzékeny azeotropot tartalmazó elegy szétválasztására. Az új berendezés két rektifikáló és egy sztrippelő oszloprészt tartalmaz egy közös tartállyal. A rektifikáló oszlopok különböző nyomáson működnek. Gyártás során a három komponenst (tesztelegyként aceton-kloroform-toluolt alkalmaztam) egyidejűleg tudjuk eltávolítani a rendszerből. A háromkolonnás berendezésben történő folyamatot professzionális folyamatszimulátorral is modelleztem és megvalósíthatóságát igazoltam.



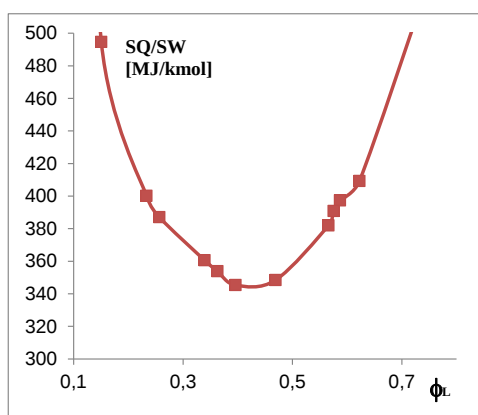
3-7. ábra Új háromkolonnás berendezés elvi felépítése

Megállapítottam, hogy állandó folyadék-összetétel (3-8. ábra) a tartályban nem tartható (melyet a megvalósíthatósági vizsgálatoknál feltételeztem), mivel a toluol eltávolítása a rendszerből sokkal könnyebb (nagyon alacsony visszaforralási aránnyal is megvalósítható), mint a másik két komponensé.



3-8. ábra Tartály folyadék-összetétel időbeli változása

Meghatároztam a minimális fajlagos energiaigényét a folyadék megosztási arány függvényében (3-9. ábra).



3-9. ábra A folyadék megosztási arány hatása a fajlagos energiaigényre

A berendezés (HKB) fajlagos energiaigényét összehasonlítottam a két lépésben működő szakaszos sztrípper (1. lépés) és dupla oszlopos szakaszos rektifikáló (2. lépés; SZSZ-DOSZR), valamint a dupla oszlopos szakaszos rektifikáló (1-2 lépés, DOSZR) berendezésekével (3-7. táblázat).

	SQ/SW [MJ/kmol]	 megtakarítás [%]
SZSZ-DOSZR	815	-
DOSZR	696	15
HKB	345	58

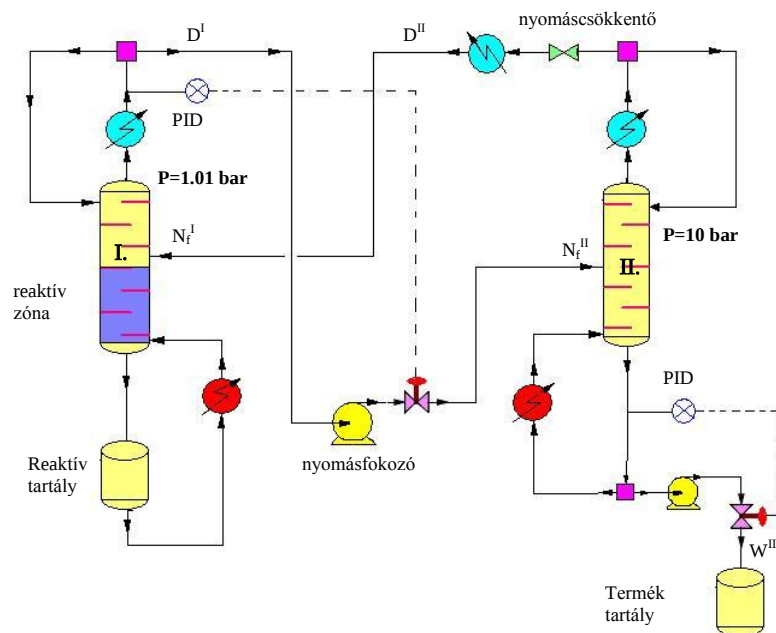
3-7. táblázat A fajlagos energiaigények összehasonlítása

Az eredmények jól mutatják, hogy a háromkolonnás berendezés a leghatékonyabb, annak köszönhetően, hogy a sztríppelő kolonnarész fejgőze fűti a magasabb nyomású rektifikáló oszloprészt.

3. Reaktív nyomásváltó szakaszos desztilláció

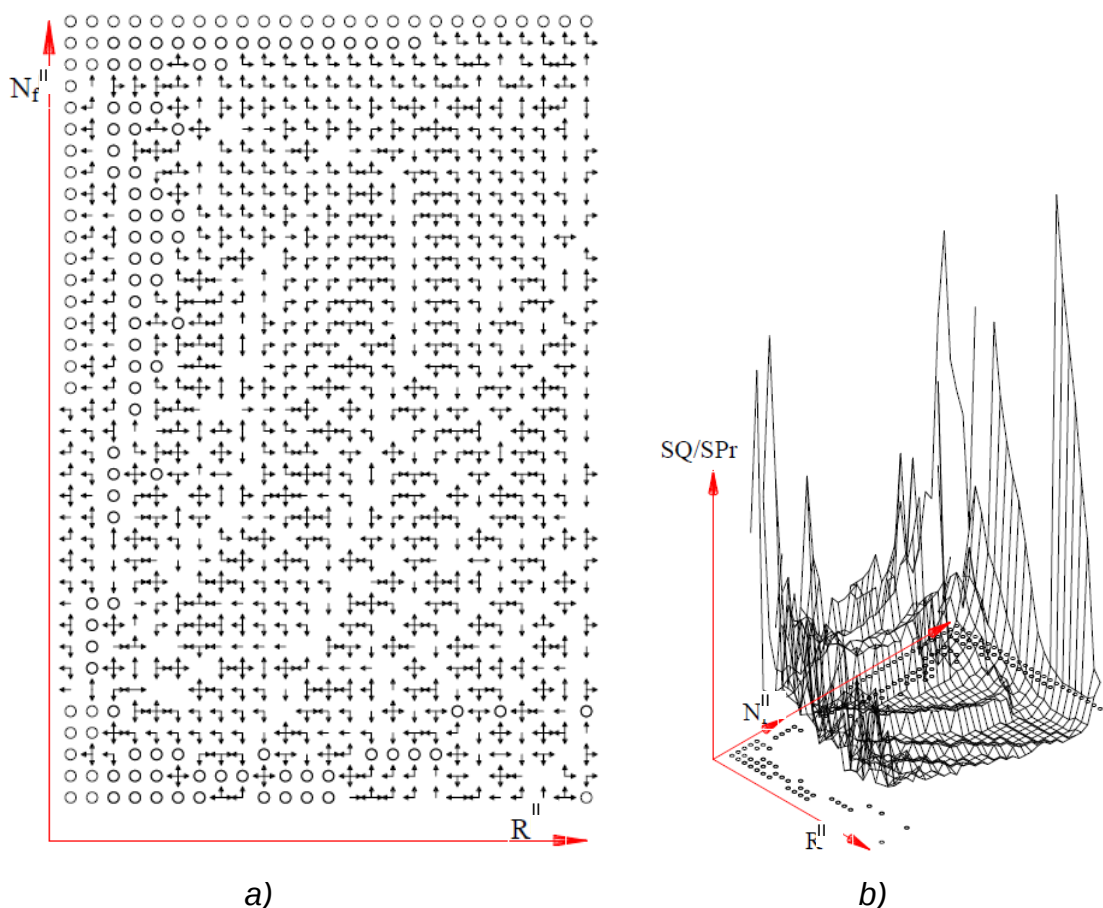
3.1 Tézis

Megvizsgáltam azt is, hogy reaktív desztillációnál hogyan alkalmazhatóak a nyomásváltó desztilláció előnyös tulajdonságai. Egy új kolonna-konfigurációt (3-10. ábra) javasoltam. Reverzibilis reakció esetén a berendezéssel egyidőben tudjuk gyártani a terméket és elválasztani azt a kiindulási anyagoktól, így tolva el a reakció egyensúlyát a termékgyártás irányába. A komponensek (melyek azeotropokat képeznek) elválasztásához segítséget nyújt a nyomásváltó desztilláció.



3-10. ábra Reaktív nyomásváltó szakaszos desztilláló berendezés CHEMCAD folyamatábrája

Példaként az etil-acetátgyártását mutattam be reaktív nyomásváltó szakaszos desztilláló berendezésben (3-10. ábra). Meghatároztam a minimális fajlagos energiaigényhez tartozó műveleti paramétereket (3-11. ábra) egy adott berendezésméret esetén.



a) b)
 3-11. ábra Műveleti paraméterek hatása a fajlagos energiaigényre 2D (a) és 3D ábrázolásban (o: nem megvalósítható)

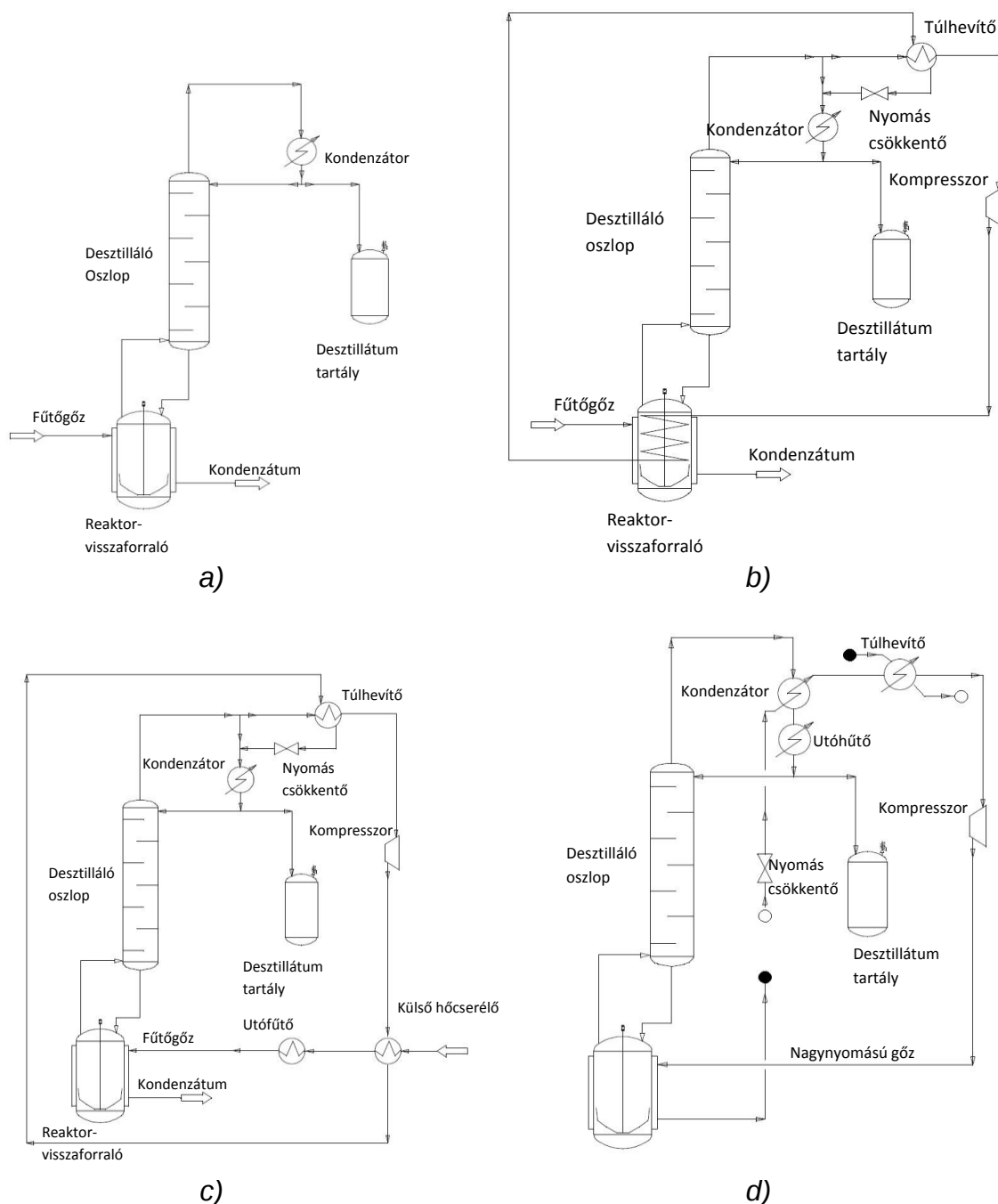
Az előzetes várakozástól eltérően a vizsgált műveleti paramétereknél olyan esetet is találtam a megvalósítható tartományon belül, amikor az etil-acetátgyártás nem megvalósítható (3-11a. ábrán „o”-val jelölve).

A kolonnák folyadék-összetétel profijait is elemeztem, hogy esetleg lehetséges-e kisebb oszloppal is gyártani az etil-acetátot. Megállapítottam, hogy esetükben elértük a minimális kolonnaméretet, mert a kolonnaméret csökkentésével a fajlagos energiaigény növekszik.

4. Hőszivattyús rendszerek alkalmazása szakaszos desztillációra

A „gőzrekompresziós” és a „gőzkompresziós” hőszivattyús rendszerek alkalmazhatóságát elemeztük szakaszos desztillációra.

Elsőként a szakaszos desztilláló berendezéshez kapcsolt hőszivattyús rendszereket (gőzrekompreszió (GRK), gőzrekompreszió külső hőcserélővel (GRK-E) és gőzkompreszió (GK)) vizsgáltuk.



3-12. ábra A hagyományos szakaszos desztilláció (a), a gőzrekompresziós berendezés (b), a gőzrekompresziós berendezés külső hőcserélővel (c), és a gőzkompresziós berendezés (d) elvi folyamatábrája

4.1. Tézis

Megállapítottam a legfontosabb műveleti paraméter, a kompresszióviszony értékének meghatározási módját a különböző rendszerekre, majd a különböző fűtőközegek (fejgőz és fűtőgőz) szükséges nyomásai közötti kapcsolatot mutattam be.

4.2. Tézis

Elemzéseinket részletes modellező és gazdaságossági számításokkal folytattuk. A szakaszos desztilláló berendezés visszaforralójának DIN szabványú, különböző méretű Pfaudler gyártmányú reaktor-visszaforralót modelleztünk. Tesztelegynek a kis relatív illékonyságú n-heptán-toluol elegyet választottuk.

Megállapítottam:

- 1, A felfűtési szakaszban kell biztosítani a legnagyobb fűtőgőz áramot, és az határozza meg a kompresszor méretet is.
- 2, A reaktor méretének növelésével csökken a fajlagos hőátadási felület, és csökken a desztillálás fajlagos energiaigénye is.
- 3, GRK esetén a gazdasági optimumnál a műveleti idő jelentősen nagyobb, mint a normál szakaszos desztillációnál, ami kapacitáscsökkenést jelent. Azonos kapacitásnál pedig a hőszivattyús rendszer megtérülési ideje igen magas.
- 4, Az általam javasolt GRK-E rendszerrel a gazdaságosság javítható, így a beruházás megtérülési ideje már elfogadható.
- 5, A gőzkompressziós eljárásnak a gőzrekompressziós eljárásokkal szemben számos előnye van, viszont nehézséget jelent megfelelő munkaközeget találni, mivel a munkaközegnek sok szempontnak kell megfelelnie.

Rámutattam arra, hogy a reaktor méretének növelésével a hőszivattyú beruházásának megtérülési ideje csökken (3-8. táblázat). A legjobb eredményeket akkor értem el, amikor a gőzrekompressziós eljárást egy külső hőcserélővel egészítettem ki és már a felfűtés második szakaszában működésbe lépett a hőszivattyú. A második legjobb eredményt a gőzkompressziós eljárás hozta.

	GRK	GRK-E	GK
AE-630	14,22	6,58	8,26
AE-1000	14,56	8,41	8,61
AE-1600	12,90	6,98	7,74
AE-2500	11,75	6,61	7,16

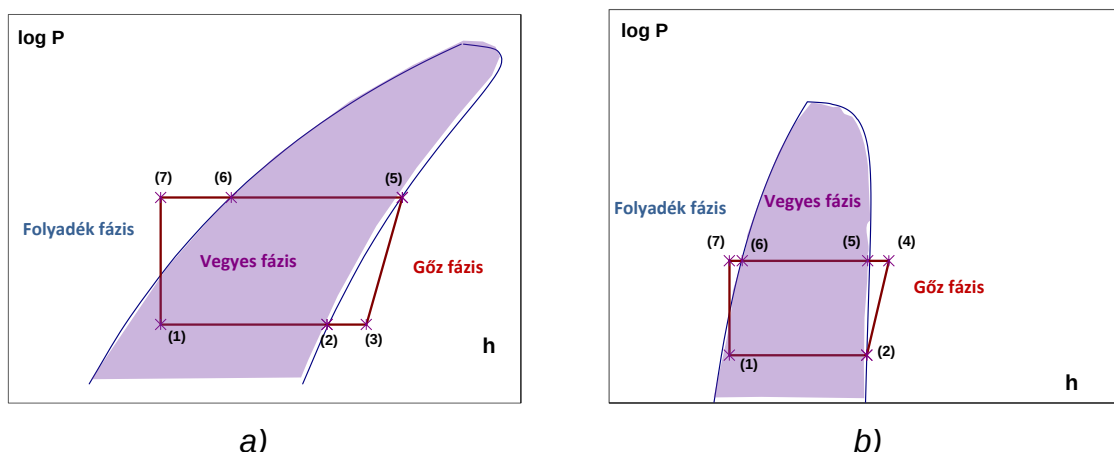
3-8. táblázat *Megtérülési idők (év) különböző hőszivattyús rendszerekre*

4.3. Tézis

Vizsgálatainkat szakaszos desztillációhoz kapcsolható gőzkompressziós eljárás tanulmányozásával folytattuk. Különböző munkaközegeket alkalmaztunk a kompresszor működtetéséhez.

Rámutattam arra, hogy a különböző munkaközegek eltérő módon viselkednek a kompresszió alatt, mely alapján a munkaközegeket két csoportba osztottam:

- „nedves”: a kompresszió során kondenzáció lép fel, és
- „száraz”: a kompresszió során nincs kondenzáció.



3-13. ábra „Nedves” (a) és „száraz” (b) munkaközeg termodinamikai folyamatábrája

4.4. Tézis

Egy kis relatív illékonyosságú (n-heptán – toluol) elegy szétválasztását vizsgáltuk professzionális folyamatszimulátorral végzett részletes dinamikus szimulációval. Meghatároztam a munkaközeg kiválasztásának kritériumait:

- A munkaközeg forráspontja 1,01 bar-on legalább 15°C-kal legyen alacsonyabb (gyakorlati érték) az illékonyabb komponens forráspontjánál, hogy biztosítsuk a minimális hajtóerőt a desztilláló berendezés feigőz kondenzátoránál.
- A munkaközeg kritikus hőmérséklete legyen magasabb, mint a kevésbé illékony komponens forráspontja, hogy a visszaforralónál a munkaközeg kondenzációja lehetséges legyen.

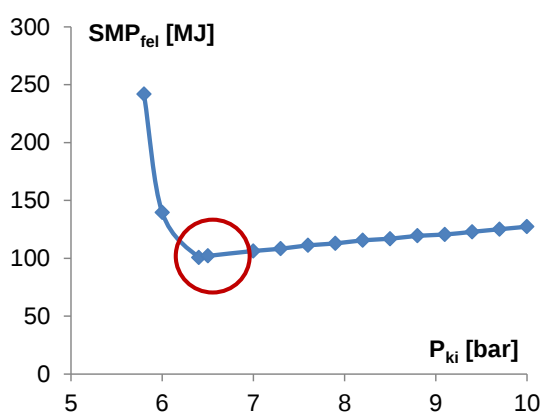
A kritériumok alapján a következő munkaközegeket tanulmányoztuk: n-hexán, n-pentán, etanol és i-propanol. A kiválasztott munkaközegek hatékonyságát összehasonlítottuk.

Továbbá meghatároztuk a munkaközégek azon tulajdonságait, melyek kedvezően hatnak a kompresszor és annak üzemeltetési költségeire.

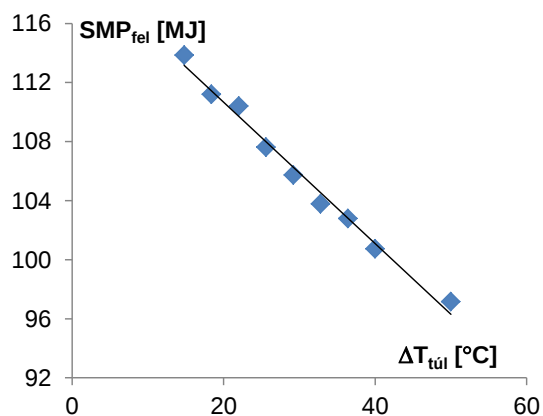
A kompresszor és annak üzemeltetési költsége szempontjából kedvező, ha:

- A gőznyomás relatív növekedése (Δp_{rel}^0) kicsi az adott forráspont (ΔT) növekedésre. Alacsonyabb relatív gőznyomás növekedés adott ΔT -nél alacsonyabb kompresszióviszonyt igényel, ami egyben alacsonyabb üzemeltetési költséget is eredményez. Ebből a szempontból kedvező munkaközégek: n-pentán és n-hexán.
- Nagy a párolgáshő a kompresszor működési nyomásán. Nagy párolgáshőjű munkaközegből kisebb mennyiség kell azonos hőáram biztosításához, ami kisebb kompresszort és kisebb működési költséget jelent. Ebből a szempontból kedvező munkaközégek: etanol és i-propanol.
- Minél kisebb a kilépő oldali nyomás (P_{ki}). A szerkezeti anyagoknak és tömítéseknek kisebb nyomást kell elviselni, ezért a beruházási költség kisebb.
- A párolgáshő relatív csökkenése ($\Delta \lambda_{rel}$) a megadott forráspont növekedésre (ΔT) kicsi ($\Delta \lambda_{rel}/\Delta T$). Minél kisebb a párolgáshő relatív csökkenése az adott ΔT -nél, annál nagyobb mértékben kondenzál a munkaközeg a visszaforralóban, ami kedvezőbb hőátadással jár.

Minden munkaközeg esetén azt tapasztaltuk, hogy a teljes energiaigénynek egy adott kilépő oldali nyomásnál (P_{ki}) minimuma van (3-14.a ábra), míg a munkaközeg elő-túlhevítésével ($\Delta T_{túl}$) a teljes energiaigény értéke folyamatosan csökken (3-14.b ábra).



a)

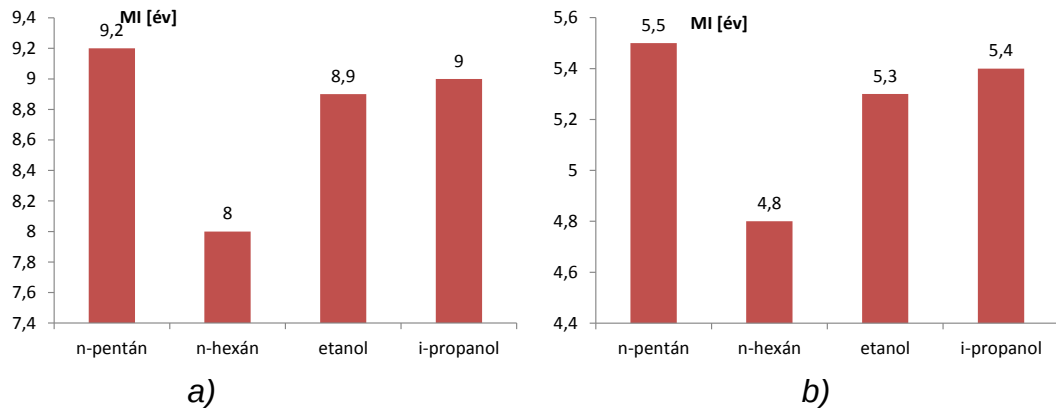


b)

3-14. ábra A kilépő nyomás ($\Delta T_{túl}=40\text{ °C}$) (a) és a túlhevítés ($P_{ki}=6,4\text{ bar}$) (b) hatása a felfűtés villamosenergia-igényére (n-hexán)

dc_988_15

A gazdaságossági számításokat végeztünk évi 4000 (3-15.a ábra) és 6000 munkaórára (3-15.b ábra) is. Az éves működési időt növelve a megtérülési idők csökkennek.



a) b)
3-15. ábra Évi 4000 (a) és 6000 (b) munkaórára
a megtérülési idők különböző munkaközegeknél

A legjobb eredményt (legkisebb megtérülési idő) az n-hexán munkaközeggel értük el.

4. Irodalomjegyzék

4.1. Az értekezésben felhasznált saját publikációk

1. Kopasz A., G. **Modla**, P. Lang, „Operation and Control of a New Pressure Swing Batch Distillation System”, *Comp. Aided Chem. Eng.*, 27, 1503-1508, (2009).
2. Kopasz A., G. **Modla**, P. Lang, „Product Composition Control of a pressure swing double batch rectifier”, *Distillation & Absorption: Conference Proceedings*, 557-562., (2010).
3. Kotai B, P Lang, G **Modla**, „Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Minimum Boiling Azeotropes”, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 6816-6826. (2007).
4. Lang P., G. **Modla**, „Generalised method for the determination of heterogeneous batch distillation regions”, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 4262-4270. (2006).
5. Lang P., Gy. Kovacs, B. Kotai, J. Gaal-Szilagyi, G. **Modla**, „Industrial application of a new batch extractive distillation operational policy”, *ICHEME Symposium Series*, No. 152, 830-839, ISBN-10 0 85295 505, UK (2006).
6. **Modla** G, Lang P, „Comparison of Extractive and Pressure-Swing Batch Distillation for Acetone-Methanol Separation”, *Chem. Eng. Trans.* 24, 721-726, (2011).
7. **Modla** G, Lang P, „Comparison of Extractive and Pressure-Swing Batch Distillation for Acetone-Methanol Separation”, *Comp. Aided Chem. Eng.* 29, 382-386, (2011).
8. **Modla** G. and Lang P. „Feasibility of new pressure swing batch distillation methods”, *Chem. Eng. Sci.*, 63, (11), 2856-2874, (2008).
9. **Modla** G., „Pressure swing batch distillation by double column systems in closed mode”, *Comp., Chem. Eng.* 34, 1640-1654, (2010).
10. **Modla** G., „Reactive pressure swing batch distillation by a new double column system”, *Comp. Chem. Eng.* 35, (11), 2401-2410, (2011a).
11. **Modla** G., „Separation of a Chloroform–Acetone–Toluene Mixture by Pressure-Swing Batch Distillation in Different Column Configurations”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, (13) 8204-8215, (2011b).
12. **Modla** G., Energy saving methods for the separation of a minimum boiling point azeotrope using an intermediate entrainer, *Energy*, 50, 103-109, (2013).
13. **Modla** G., Lang P., „Separation of an Acetone-Methanol Mixture by Pressure-Swing Batch Distillation in a Double-Column System with and without Thermal Integration”, *Ind. Eng. chem. Res.*, 49, (8), 3785-3793, (2010).
14. **Modla** G., Lang P., Denes F., „Feasibility of separation of ternary mixtures by pressure swing batch distillation”, *Chem. Eng. Sci.*, 65, (2), 870-881, (2010).

15. **Modla** G., P. Lang, „Heat pump systems with mechanical compression for batch distillation”, *Energy*, 62, 403-417, (2013).
16. **Modla** G., P. Lang and A. Kopasz, „Entrainer selection for pressure swing batch distillation”, *ESCAPE-18, 6 pages on CD*, ISBN 978-0-444-53228-2. (2008).
17. **Modla** G., P. Lang, „Removal and Recovery of Organic Solvents from Aqueous Waste Mixtures by Extractive and Pressure Swing Distillation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, (35) pp. 11473-11481. (2012).

4.2. Tézisfüzetben hivatkozott irodalom

1. Bernot Ch., M. Doherty, M. F. Malone, „Feasibility and Separation Sequencing in Multicomponent Batch Distillation”, *Chem. Eng. Sci.*, 46, 1311, (1991).
2. Bernot Ch., M. Doherty, M. F. Malone, „Patterns of Composition Change in Multicomponent Batch Distillation”, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1207, (1990).
3. Chemstations, „CHEMCAD User Guide”, *Chemstation*, (2006).
4. Douglas, J.M., „Conceptual Design of Chemical Processes”, *McGraw-Hill, New York*, (1989).
5. Ewell R. H., L. M. Welch, „Rectification in Ternary Systems Containing Binary Azeotropes”, *Ind. Eng. Chem.*, 37, 1224, (1945).
6. Matsuyama H., H. J. Nishimura, „Topological and Thermodynamic Classification of Ternary Vapor-Liquid Equilibria”, *Chem. Eng. Jpn.* 10, 181, (1977).
7. Perry D.W., Green R.H., „Perry’s Chemical Engineers’ Handbook (8th edition)”, *McGraw-Hill*, New York, (2008).
8. Serafimov L.A., „The Azeotropic Rule and the Classification of Multicomponent Mixtures VII. Diagrams for Ternary Mixtures”, *Russ. J. Phys. Chem.*, 44 (4), 567-571. (1970).