

dc_988_15

Speciális módszerek szakaszos desztillációra

akadémiai doktori értekezés

Dr. Modla Gábor

2015.

dc_988_15

Bevezetés.....	1
1. Elméleti összefoglaló.....	5
1.1. Desztillációs alapfogalmak.....	5
1.1.1. Egyensúlyi desztilláció	5
1.1.2. Folyamatos desztilláció	5
1.1.3. Szakaszos desztilláció	6
1.2. Azeotropok.....	9
1.3. Maradékgörbe-térkép.....	11
1.3.1. Szakaszos egyszerű desztilláció maradékgörbe-térképe (Láng (2003)) ..	11
1.3.2. Szakaszos rektifikálás maradékgörbe-térképe	15
1.4. Nyomásváltó desztilláció.....	17
1.4.1. Nyomásváltó folyamatos desztilláció.....	17
1.4.2. Nyomásváltó szakaszos desztilláció	18
1.5. Ágensadagolású szakaszos desztillációk	20
1.5.1. Homoazeotrop szakaszos desztilláció.....	20
1.5.2. Homoextraktív szakaszos desztilláció	20
1.5.3. Heteroazeotrop szakaszos desztilláció	21
1.6. Reaktív desztilláció	23
1.7. Hőszivattyúk	23
1.7.1. Hőszivattyúk osztályozása	24
1.7.2. Mechanikus meghajtású hőszivattyúk	25
1.8. Hőszivattyúk szakaszos desztillációra	29
2. Vizsgálati módszerek	31
2.1. Megvalósíthatósági módszer a nyomásváltó desztillációra	31
2.2. Részletes modellező számítások.....	32
2.3. Költségszámítások.....	33
3. Kétkomponensű homoazeotrop elegyek elválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval	34
3.1. Megvalósíthatósági vizsgálatok	34
3.2. Különböző kolonna-konfigurációk	36
3.2.1. Egyoszlopos berendezés	36
3.2.2. Kétoszlopos kolonna-konfigurációk	39
3.2.3. Új szakaszos kolonna-konfigurációk	40
3.3. Eredmények a megvalósítható konfigurációkra	42
3.3.1. Szakaszos rektifikálás maximális vagy szakaszos sztripper minimális forrpontú azeotropok esetére	43
3.3.2. A szakaszos rektifikáló és szakaszos sztripper kombinációja maximális és minimális forrpontú azeotropra	44

3.3.3. DOSZR maximális, DOSZSZ minimális forrpontú azeotropok szétválasztására	45
3.4. Részletes modellező számítások	45
3.5. A 3. fejezet összefoglalása.....	47
4. Nyomásváltó szakaszos desztilláció kétoszlopos rendszerben termikus csatolással	49
4.1. A kétoszlopos rendszer	49
4.2. Tányérszám meghatározás	50
4.3. A folyadék megosztási arány hatása	51
4.4. A nyomáslépcső hatása	52
4.4.1. A kiindulási elegy összetétele a két azeotrop között van	52
4.4.2. A kiindulási elegy összetétele a két azeotropon kívül van	52
4.5. Termikus csatolás	53
4.6. A 4. fejezet összefoglalása.....	54
5. Nyomásváltó szakaszos desztilláció zárt üzemmódban	56
5.1. Zárt üzemmódú dupla oszlopos kolonna-konfigurációk.....	56
5.2. Megvalósíthatósági vizsgálat.....	57
5.3. Részletes modellező számítások	59
5.4. Dupla oszlopos szakaszos sztripper nyitott üzemmódban	59
5.5. Dupla oszlopos szakaszos rektifikáló zárt üzemmódban	60
5.5.1. A visszaforrálók hőteljesítményének megosztása	61
5.5.2. A betáplálási tányér hatása	61
5.5.3. A kiindulási elegy megosztási arányának hatása	62
5.5.4. Nyitott és zárt üzemmód összehasonlítása	63
5.6. Az 5. fejezet összefoglalása.....	63
6. Háromkomponensű, homoazeotropot tartalmazó elegyek elválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval	65
6.1. Megvalósíthatósági módszer.....	65
6.2. Maradékgörbe-térképek osztályozása.....	66
6.3. A megvalósíthatósági vizsgálatok eredményei.....	67
6.4. Háromkomponensű elegy szétválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval egy új kolonna-konfigurációban.....	71
6.4.1. Új kolonna-konfiguráció	71
6.4.2. Részletes szimulációs eredmények.....	73
6.5. A 6. fejezet összefoglalása.....	75
7. Reaktív nyomásváltó szakaszos desztilláció	77
7.1. Megvalósíthatósági vizsgálatok.....	77
7.1.1. Reakciókinetika.....	77
7.1.2. Gőz-folyadék egyensúlyok.....	77

7.1.3. A maradékgörbe-térképek elemzésének eredményei	79
7.2. Részletes szimulációs eredmények	81
7.3. A 7. fejezet összefoglalása	84
8. Hőszivattyú alkalmazása szakaszos desztillációra	85
8.1. Hőszivattyús rendszerek	85
8.1.1. Műveleti paraméterek megválasztása	87
8.1.2. Részletes modellező számítások eredményei	90
8.1.3. Gazdaságossági számítások	93
8.2. Különböző munkaközegek gőzkompressziós eljáráshoz	93
8.2.1. Kritériumok a munkaközeg megválasztásához	93
8.2.2. Munkaközegek viselkedése a kompresszió során	94
8.2.3. Részletes modellező számítások	95
8.3. A 8. fejezet összefoglalása	97
9. Összefoglalás - Tézisek	99
Köszönetnyilvánítás	117
Irodalomjegyzék	118
Jelölések	126
Mellékletek	129

dc_988_15

Bevezetés

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

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 azeotro(ka)t, melynek 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 nyomásváltó, 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 eltérő az azeotrop összetétel) használjuk ki.

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

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

visszaforraló szükséges, nagyobb a fajlagos energiaigénye, és az, hogy az állandóan változó paraméterek miatt a folyamat nehezebben irányítható.

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki Kar elvégzése után (1997) egy vegyipari tervező intézetben kezdtem el dogozni, miközben folyamatosan tartottam a kapcsolatot diplomamunkám témavezetőjével, Dr. Láng Péterrel, akivel a tudományos munkát folytattam. Így 2005-ben egyéni felkészülés keretében szereztem PhD fokozatot a BME Gépészmérnöki Karon.

2002-től a Chinoin Gyógyszergyárban dolgozok a Műszaki Beruházási és Fejlesztési Osztályon. Munkám során - a beruházói tevékenység mellett - kifejezetten gépészmérnöki, épületgépészeti és energetikai feladatokat látok el. Számos energiaszolgáltatást érintő és energiamegtakarítási fejlesztést koordináltam, például energiamérő rendszerek, tartalék dízel aggregátor, napkollektor, szárazhűtő és folyadékhűtő berendezések telepítése. A legkiemelkedőbb alkotás ezen a téren, melyben projektvezetőként vettem részt, a Termálenergia hasznosítása a Chinoin Veresegyház Telephelyen, melyről szakcikket is írtam a Magyar Épületgépészet című szakfolyóiratba (Modla és mtársai (2012)). Ezzel a beruházással számos díjat is nyertünk.

Ezzel párhuzamosan a kutatómunkát is folytattam Dr. Láng Péter csoportjában a BME ÉPGET Tanszéken Bolyai ösztöndíjasként (2008 és 2011 között) és szenior kutatóként OTKA projektekben. 2012-ben Bolyai-plakett kitüntetésben részesültem.

Kutatói tevékenységem során elsősorban az a cél vezérelt, hogy olyan speciális módszereket dolgozzak ki a szakaszos desztillációhoz, melyekkel energia-megtakarítás is elérhető.

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)) területen elért eredményeinket, melyek a PhD munkám folytatásának tekinthetőek, és melyeket a későbbiekben részben Kótai Barnabás PhD munka keretében dolgozott fel Dr. Láng Péter témavezetésével. Továbbá 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

Megvizsgáltuk a minimális és maximális forrponú kétkomponensű azeotrop elegyek nyomásváltó szakaszos desztillációval történő szétválaszthatóságát megvalósíthatósági vizsgálatokkal (gőz-folyadék egyensúlyi viszonyok elemzése) és részletes modellezéssel (CHEMCAD professzionális folyamatszimulátorral). Két új kolonna-konfigurációt javasoltunk a hagyományos szakaszosan működő berendezések mellett: a dupla oszlopos szakaszos rektifikálót és a dupla oszlopos szakaszos sztripert.

A kétoszlopos rendszerekre egy egyszerű szabályozási séma alkalmazását javasoltuk, mely biztosítja a követelményeknek megfelelő tisztaságú termék előállítását (összetétel- és hőmérséklet-alapjel alapján).

A dupla oszlopos berendezések egyik fő előnye, hogy a két oszlop termikusan csatlakozhat, ezzel az energiaigény csökkenthető (globális szén-dioxid kibocsátás csökkenés is elérhető). Ezt a termikus csatolást az aceton-metanol elegy szétválasztására vizsgáltuk.

Javaslatot tettünk a dupla oszlopos berendezések zárt üzemmódban történő üzemeltetésére is, melyet megvalósíthatósági és részletes modellező számításokkal vizsgáltunk. A berendezést zárt üzemmódban üzemeltetni nehezebb, de jelentős energiamegtakarítás érhető el.

2. Háromkomponensű, homoazeotropot tartalmazó elegyek elválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval

A homoazeotropot tartalmazó háromkomponensű (terner) elegyek nyomásváltó szakaszos desztillációval történő szétválaszthatóságát megvalósíthatósági vizsgálatokkal tanulmányoztuk, melyek a maradékgörbe-térképek elemzésén alapulnak. Meghatároztuk a megvalósítható tartomány(oka)t - ahol a terner 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. Megállapítottuk, hogy a szakirodalomban a terner rendszerek besorolására alkalmazott módszerek (Serafimov és Matsuyama-Nishimura (M&N)) nem megfelelőek a nyomásérzékeny azeotropot tartalmazó elegyek besorolására. Javaslatot tettünk az M&N-féle terner rendszer osztályozás kiegészítésére („M&N-k”).

Bemutattunk egy háromkolonnás berendezést háromkomponensű elegyek szétválasztására. Az új berendezéssel a vizsgált aceton-kloroform-toluol azeotrop elegy gazdaságosabban szétválasztható, mint két- vagy egykolonnás rendszerekkel.

3. Reaktív nyomásváltó szakaszos desztilláció

Megvizsgáltuk, hogy a nyomásváltó desztilláció előnyös tulajdonságai hogyan alkalmazhatóak reaktív desztillációnál. Példaként bemutattuk az etil-acetát gyártását nyomásváltó szakaszos reaktív desztillációval egy új, kétkolonnás rendszerben.

4. Hőszivattyús rendszerek alkalmazása szakaszos desztillációhoz

Hőszivattyús rendszerek, gőzrekompresziós (párarekompresziós, „vapour recompression”) és gőzkompresziós (párakompresziós, „vapour compression”) alkalmazhatóságát vizsgáltuk szakaszos desztillációra. Meghatároztuk a gőzkompresziós eljárásnál alkalmazandó munkaközeg kiválasztásának kritériumait. Javaslatot tettünk a munkaközegek osztályozására a kompreszió alatt történő viselkedésük alapján. Különböző méretű, DIN szabvány szerinti (AE reaktor típus) reaktor-visszaforraló berendezéshez kapcsolható hőszivattyús berendezés alkalmazását vizsgáltuk, és meghatároztuk a főbb műveleti paraméterek hatását a beruházás megtérülésére.

1. Elméleti összefoglaló

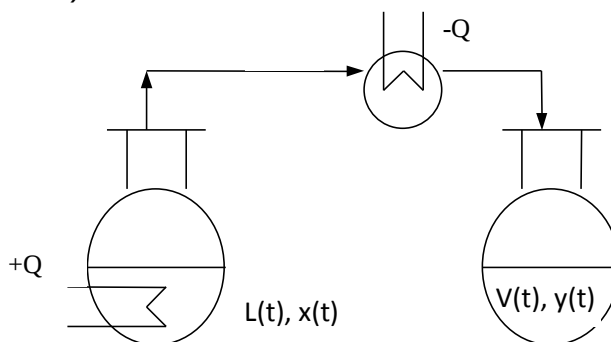
1.1. Desztillációs alapfogalmak

A *desztilláció* (lepárlás) a folyadékelegyek szétválasztására leggyakrabban alkalmazott művelet, amely a szétválasztandó komponensek illékonyságának különbözőségén alapul. A folyadékkal bensőségesen érintkező és azzal egyensúlyban lévő gőzfázisban az illékonyabb komponensek koncentrációja nagyobb, mint a folyadékban.

A desztilláció műveletét általában szakaszos és folyamatos üzemmódban szokták megvalósítani.

1.1.1. Egyensúlyi desztilláció

Ha a forráspontján levő folyadékelegyet utánpótlás nélkül elgőzölögtetjük és a képződött, a folyadékkal egyensúlyban levő gőzt teljesen kondenzáltatjuk, a *szakaszos egyensúlyi* (egyszerű) desztilláció műveletét valósítjuk meg (Rév és Fonyó (1996), 1-1. ábra).



1-1. ábra Szakaszos egyensúlyi desztilláció vázlata

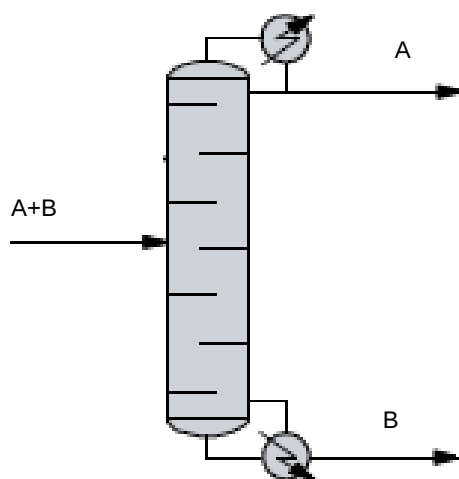
Ha egy folyadékelegyet felmelegítés után vagy egyidejű forralással állandó árammal egy desztilláló rendszerbe táplálunk és a keletkező, vele egyensúlyban lévő gőzt és folyadékot szétválasztva elvezetjük, akkor a *folyamatos egyensúlyi* desztillációt (flashing) valósítjuk meg.

1.1.2. Folyamatos desztilláció

Az egyensúlyi desztillációval elérhető szétválasztás erősen korlátozott, hiszen a két fázis csak egy fokozatban érintkezik egymással. Hatékony szétválasztást általában csak *rektifikálással* – a kondenzátum egy részének visszavezetésével (reflux alkalmazásával), a berendezésben (rektifikáló oszlop) egymással szemben haladó folyadék- és gőzfázis több fokozatban történő érintkeztetésével – tudunk biztosítani. A műszaki gyakorlatban a rektifikálás műveletét is gyakran desztillációnak

nevezik (Fonyó és Fábry (1998)). A folyamatos desztilláló oszlopot a betáplálási tányér két oszloprészre bontja. A betáplálás felett a rektifikáló (dúsító), míg az alatt a sztrippelő (kihajtó, szegényítő) zóna helyezkedik el.

Folyamatos desztilláció megvalósításakor a szétválasztandó elegyet folyamatosan tápláljuk be a kolonnába. A kétkomponensű zeotrop (azeotropot nem képező) elegy esetén, ahol A a kisebb forrponútú (könnyű) és B a magasabb forrponútú (nehéz) komponens, A -t fejtermékként, míg B -t fenéktermékként kapjuk (1-2. ábra). A kolonna állandósult állapotban működik, azaz a paraméterek (pl. hőmérséklet, nyomás, termékösszetételek, a berendezésben lévő anyagmennyiségek stb.) időben nem változnak.



1-2. ábra A - B zeotrop elegy elválasztása folyamatos desztillációval

1.1.3. Szakaszos desztilláció

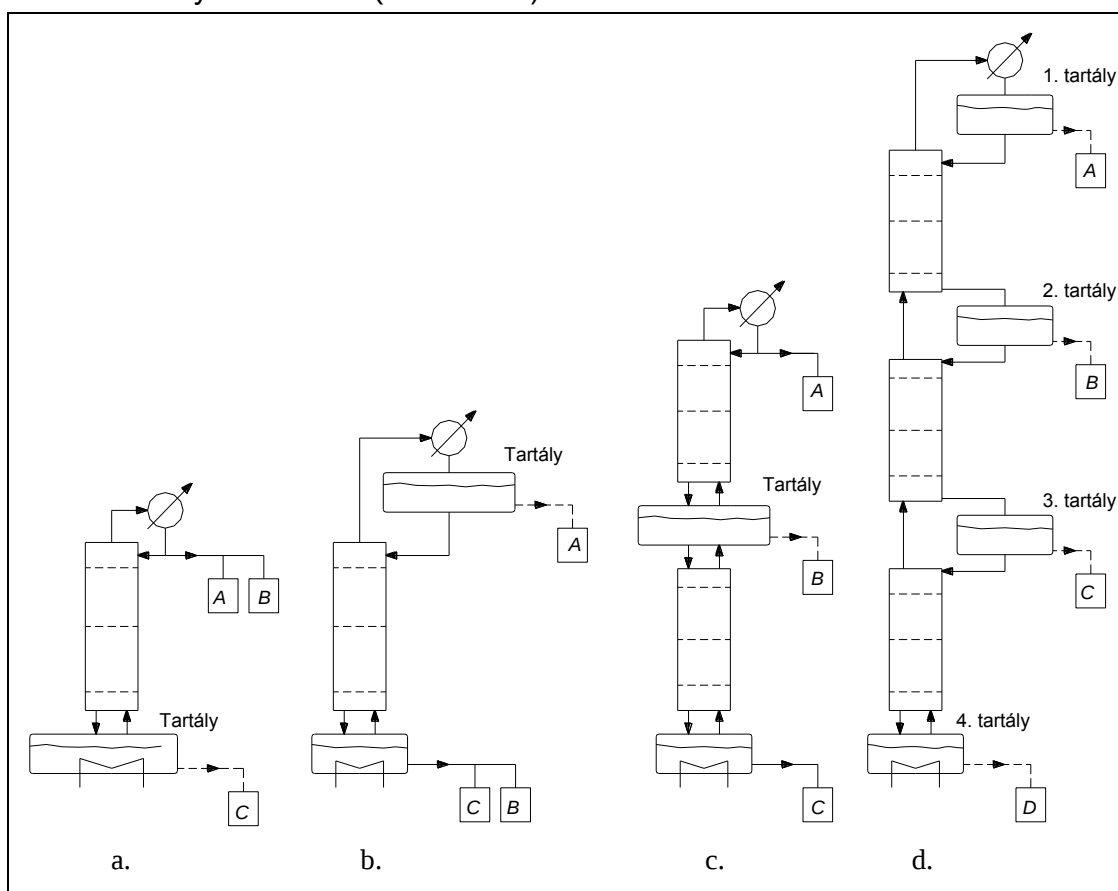
Szakaszos desztilláció esetén a szétválasztandó elegyet adagokban, gyártási tételenként (sarzs) dolgozzák fel. A művelet alatt a paraméterek (pl. hőmérséklet, összetétel) időben változnak.

A szakaszos desztilláció előnyösebb a folyamatosnál, ha kisebb, változó mennyiségű és összetételű elegyet kell szétválasztani. A szakaszos művelet további előnye az elérhető nagy terméktisztaság és az, hogy egy berendezésben (oldalelvétel nélkül is) kettőnél több terméket is nyerhetünk, mert a különböző összetételű termékek nemcsak térben, hanem időben is elválaszthatóak. A szakaszos desztilláció hátránya viszont a nagyobb üsttfogat, a nagyobb fajlagos energiaigény, és az, hogy a folyamat nehezebben irányítható.

A legelterjedtebb és legismertebb szakaszos berendezésnél a szétválasztandó elegyet a táptartályba (üst) töltik be és fokozatosan elpárologtatják. A tiszta *A* terméket fejtermékként vezetik el, míg a *B* termék (maradék) az üstben marad. Ezt az eljárást szakaszos rektifikálásnak (1-3.a ábra) is nevezik, mert a desztilláló oszlop csak rektifikáló részt tartalmaz.

A szakaszos desztilláció energiaigényének csökkentése érdekében számos nem-hagyományos kolonna-konfigurációt dolgoztak ki és vizsgáltak (Kim és Diwekar (2001)):

- szakaszos sztripper (1-3.b ábra), melynél a táptartály a kolonna tetején van,
- középadagolású kolonna (1-3.c ábra), ahol a táptartály a rektifikáló és a sztrippelő kolonnarész között található,
- többtartályos kolonna (1-3.d ábra).



1-3. ábra Szakaszos desztilláló berendezések (Kótai (2007))

1.1.3.1. Technológiai lépések

A szakaszosan működtetett berendezéseknél a folyamat több technológiai lépésből áll. A hagyományos szakaszos rektifikáló berendezésnél egy háromkomponensű (*A-B-C*) zeotrop elegy elválasztásánál ezek a következők:

1. Táptartály feltöltése a szétválasztandó eleggyel.

2. Berendezés felmelegítése, amíg a szétválasztandó elegy eléri a forráspontját.
3. Kolonna felfűtése, amikor a forrásban lévő elegy gőzei a kolonnába jutnak, és elkezd működni a fejgőz kondenzátor, és létrejön a kolonna folyadék-visszatartása (hold-up). A felfűtés végére a fejgőz kitisztul és a kolonna szinte állandósult állapotba kerül. Ekkor még nincs termékelvétel.
4. Előpárlat vétele
5. Első főpárlat - Könnyű komponens (A) gyártása
6. Közbenső párlat (A és B)
7. Második főpárlat - B komponens gyártása
8. Utópárlat vétele (B és C)
9. Berendezés leállítása és visszahűtése
10. Az üstmaradék, C komponens eltávolítása.

1.1.3.2. Üzemviteli módok

A szakaszos desztilláló berendezéseket többféle üzemviteli módban lehet működtetni. Szakaszos rektifikáló berendezésre a következő üzemviteli módok lehetségesek (Perry és Green (2008)):

- Állandó refluxarány (R)

Ez a legegyszerűbb és leggyakrabban alkalmazott üzemviteli mód. A gyártási lépésben a termékelvétel és a kolonnába visszavezetett folyadékáram (reflux) aránya állandó. Időben a fejgőz hőmérséklete folyamatosan emelkedik, és a termék összetétele is folyamatosan változik.

- Állandó desztillátum összetétel

A gyártási lépésben a gyártandó terméknek az összetételét állandó értéken tartjuk úgy, hogy a kolonnába visszavezetett folyadékáram nagyságát növeljük.

- Optimális refluxarány

Ennél az üzemviteli módnál sem a refluxarányt, sem a desztillátum összetételét nem tartjuk állandó értéken, hanem a refluxarányt egy előre meghatározott függvény szerint változtatjuk. A minimális gyártási időhöz határozzuk meg a refluxarány időbeni változtatásának függvényét. Ez az üzemviteli mód gazdaságosabb, mint az előző kettő, de a refluxarány változtatásának függvényét igen bonyolult meghatározni.

- Ciklikus működés

Ciklikus működésnél a gyártási lépésben nem folyamatos a desztillátum elvétel. Két ciklus felváltva működik, a végtelen refluxos (nincs termékelvétel) és a reflux nélküli (nincs folyadék-visszavezetés a kolonnába).

Sørensen és Skogestad (1994) elsőként tanulmányozta a ciklikus üzemmódot. A ciklust három lépésre osztották: kondenzátor feltöltése (reflux

nélkül), teljes refluxos periódus és a kondenzátor ürítése, azaz a termékelvétel. Sørensen (1994) jelentős kondenzátor folyadék-visszatartás mellett tanulmányozta a kétkomponensű, állandó relatív illékonyságú elegyek ciklikus desztillációját. A ciklikus üzemeltetést olyan nehéz szétválasztások esetére javasolta, ahol a kinyerendő termékmennyiségek kicsik. Később Sørensen és Prenzler (1997) a gyakorlatban, kísérleti körülmények között is megvalósították és tanulmányozták ezt a ciklikus üzemmódot.

Watson és mtsai (1995) négykomponensű elegyre alkalmazták a ciklikus üzemmódot.

- Zárt üzemmód

Zárt üzemmódú működtetés esetén a gyártási lépés alatt sem távolítanak el anyagot a berendezésből. Ezt az üzemmódot elsőként Treybal (1970), és Bortolini és Guarise (1970) javasolták. A zárt üzemmód előnye a végtelen reflux- és visszaforralási arány, valamint az egyszerű működtetés, hátránya a nagyméretű tartályok szükségessége és a lassú összetétel-változás.

Hasebe és mtsai (1999) megállapították, hogy ebben az esetben a visszaforraló folyadéktérfogata jóval nagyobb hatással van a teljesítményre, mint a nyitott üzemi rektifikálásnál. Optimalizálás után zárt üzemmóddal rövidebb gyártási idők is elérhetőek.

Modla (2010) nyomásváltó szakaszos desztillációhoz mutatott be zárt üzemi berendezést. Megállapította, hogy a zárt üzemi berendezést a nyitott berendezéshez képest sokkal bonyolultabban, de energiatakarékosabban lehet működtetni.

Később Hegely és Lang (2011ab) összehasonlították a zárt és a nyitott működést, és különböző működtetési politikákat javasoltak a zárt üzemmódra.

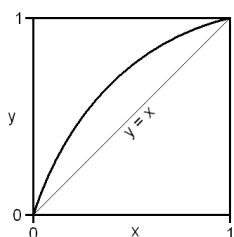
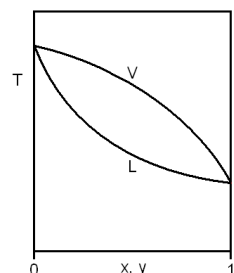
Denes (2012) a heteroazeotrop szakaszos desztillációhoz alkalmazta a zárt üzemi működést. Megvalósíthatósági vizsgálatok és részletes modellező számítások után laboratóriumi és fél-üzemi kísérleteket is végzett.

1.2. Azeotropok

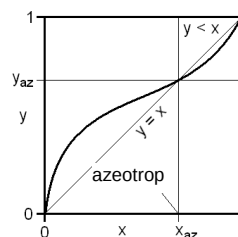
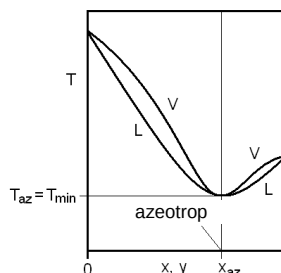
Az ideálistól erősen eltérő viselkedésű elegyek gyakran képeznek azeotropo(ka)t. Az a-zeo-trop szó görög eredetű és olyan elegyet jelent, melynek összetétele forraláskor változatlan (Gmehling és mtsai (1994)). Az azeotropia jelenségét először Dalton figyelte meg, amikor 1802-ben a sósav-víz rendszert vizsgálta. Az azeotrop elnevezést Wade és Merriman vezették be a desztillációs szakirodalomba 1911-ben. Az azeotropot nem képező elegyekre a „zeotrop” elnevezést először Swietoslawski használta 1933-ban.

Az 1-4. ábrákon kétkomponensű rendszerek forrponti és harmatponti diagramja látható.

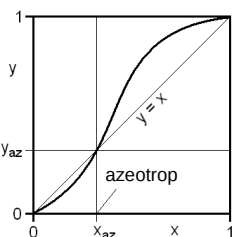
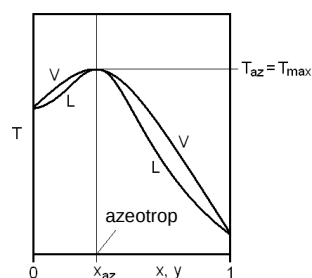
Az ideális (zeotrop) elegy egyensúlyi görbéi az 1-4.a ábrán láthatóak. Ha a T - x,y egyensúlyi görbének minimuma van (1-4.b ábra), akkor az elegy pozitív ($\gamma_1 > 1$) eltérésű, ha maximuma van (1-4.c ábra), akkor pedig negatív ($\gamma_1 < 1$) eltérésű. Ezeket az azeotropokat homoazeotropoknak is szokták nevezni.



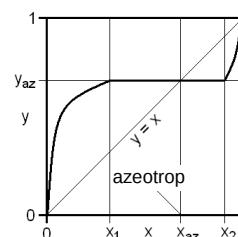
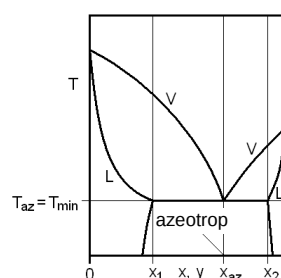
a)



b)



c)



d)

1-4. ábra Harmatpont és forrpont görbék és gőz-folyadék egyensúlyi görbék zeotrop (a), minimális forrpontú homoazeotrop (b), maximális forrpontú homoazeotrop (c) és heteroazeotrop (d) elegyre

Amennyiben az ideálistól való eltérés nagyon nagy ($\gamma > 5$) (1-4.d ábra), akkor a T - x,y görbének lehet vízszintes szakasza, mely szakaszon a folyadékelegy két folyadékfázisra válik szét. Amennyiben az azeotrop pont ezen a szakaszon van (ez nem minden esetben van így), akkor az elegyet heteroazeotropnak nevezzük.

Azeotrop összetételű elegy forralásakor az egyensúlyi gőzfázis összetétele megegyezik a folyadékfáziséval. Ilyenkor a relatív illékonyság értéke egységnyi ($\alpha_{i,j} = 1$). Mivel a két fázis összetétele nem tér el egymástól, közösleges desztillációval az azeotrop elegy nem választható szét komponenseire.

A következő binér azeotrop típusokat különböztethetjük meg:

- I. Minimális forrpontú homogén azeotrop (pl. etanol – víz),
- II. Minimális forrpontú heterogén azeotrop (pl. víz – n-butanol),
- III. Maximális forrpontú homogén azeotrop (pl. aceton – kloroform),
- IV. Minimális forrpontú homogén azeotrop korlátolt elegyedésű rendszerben (pl. tetrahidrofuran – víz),
- V. Kettős (dupla) azeotrop (pl. benzol – hexafluor-benzol),
- VI. Maximális forrpontú homogén azeotrop korlátolt elegyedésű rendszerben (pl. sósav – víz).

A fő különbség a kétkomponensű és a háromkomponensű (vagy többkomponensű) elegyek azeotrop pontjai között az, hogy a második esetben (három-, többkomponensű elegyek esetén) az azeotrop pont nem feltétlenül globális szélsőérték (max. vagy min.), hanem lehet csak lokális szélsőérték, nyeregpont is.

Az azeotrop elegyek fázisegyensúlyainak leírására a γ/φ modellek jól használhatóak és igen elterjedtek. A γ aktivitási együtthatók kiszámítására különböző modellek terjedtek el, ilyenek a WILSON, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC. Számításaink során UNIQUAC egyenletet használtunk.

A kétkomponensű azeotropok igen gyakoriak, például a Lecat (1949) könyvében szereplő 13290 kétkomponensű (binér) elegyből 6287 (az elegyek 47 %-a) képezett azeotropot. A háromkomponensű (terner) azeotropok száma még jelentős, de a négy, illetve öt komponenst tartalmazó (kvaterner, illetve kvinér) azeotropok már igen ritkák.

Az azeotropot képező folyadékelegyek komponenseikre történő szétválasztása hagyományos desztillációs módszerekkel nem lehetséges, a kis relatív illékonyságú elegyeké pedig nem gazdaságos. Az ilyen elegyek elválasztására speciális desztillációs módszereket például nyomásváltó vagy ágensadagolású desztilláció kell alkalmazni.

1.3. Maradékgörbe-térkép

1.3.1. Szakaszos egyszerű desztilláció maradékgörbe-térképe (Láng (2003))

A maradékgörbe-térkép (MGT) fogalmát elsőként Schreinemakers (1901a, 1901b, 1901c, 1902) határozta meg. A maradékgörbe-térkép egy olyan háromszögdiagram (a tiszta komponensek a háromszög csúcspontjaiban vannak),

mely megmutatja az elegy szakaszos egyensúlyi (egyszerű) desztillációjakor a folyadék összetételének változását az idő függvényében.

A maradékgörbe trajektóriáknak irányultságuk van, melyet nyíllal jelölhetünk. Az irányultság a növekvő hőmérséklet és egyben az idő előrehaladásának irányába mutat. A maradékgörbe matematikai leírását Doherty és Perkins (1978a, 1978b, 1979a) adták meg, akik közönséges, nemlineáris differenciálegyenletekkel írták le az egyszerű desztillációt:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad 1-1. \text{ egyenlet}$$

ahol x_i az i -edik komponens móltörtje a folyadékfázisban és ξ a független változó (dimenziómentes idő $\xi = -dL/L$, ahol L a folyadékmennyiség).

A maradékgörbe-térképen desztillációs tartományok lehetnek. Az azeotrop és nem-azeotrop (zeotrop) elegyek maradékgörbe-térképei között az a fő különbség, hogy azeotrop elegyek esetén több desztillációs tartomány lehetséges.

Minden tiszta komponens és azeotrop a rendszerben valamely határvonalon található. A határvonalak a maradékgörbe-térképet tartományokra oszthatják.

Doherty és Perkins (1979b) a maradékgörbe-térkép vázlatos elkészítésének eljárását a következőképpen írta le:

1. A háromszögdiagramon rajzoljuk be a két- és háromkomponensű azeotrop pontokat.
2. A háromszög oldalain jelöljük meg nyíllal, mely irányba növekszik a hőmérséklet.
3. Ha nincs háromkomponensű azeotrop pont, akkor húzzuk meg a határvonalakat a kétkomponensű azeotrop páros és/vagy kétkomponensű azeotrop és tiszta komponensek között.
4. Jelöljük a határvonalon, hogy melyik irányba növekszik a hőmérséklet, majd vázoljuk fel a maradékgörbét mindegyik desztillációs tartományban.
5. Ha van háromkomponensű azeotrop pont, mely se nem a legmagasabb, se nem a legalacsonyabb forráspontú pont, akkor az nyeregpontra. Szeparátrixokkal kössük össze a tiszta komponens és a két- és háromkomponensű azeotrop pontokat.
6. Ha a háromkomponensű azeotrop pont a legmagasabb (vagy legalacsonyabb) forráspontú a rendszerben, akkor az stabil (vagy instabil) csomópont. Kössük össze a háromkomponensű pontot a tiszta komponens és kétkomponensű azeotrop pontokkal. Az eljárást folytassuk a 4. ponttól kezdődően.

A maradékgörbe-térkép speciális, jellegzetes részei:

a) Speciális pontok:

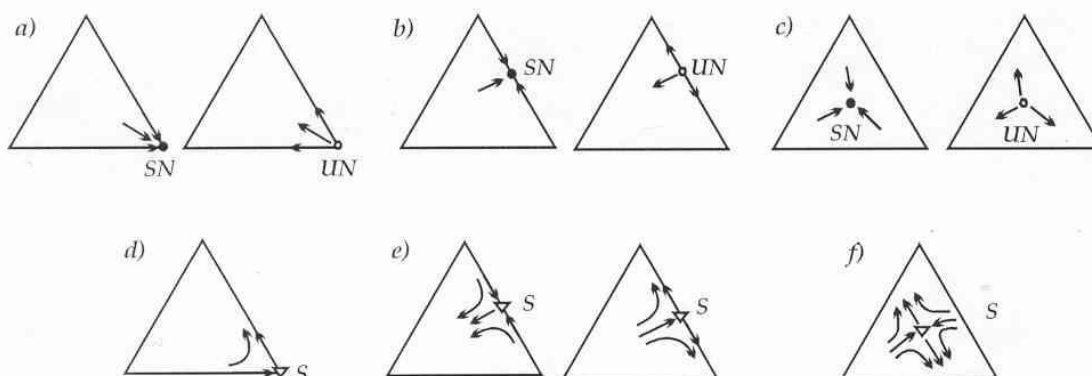
- stabil csomópont (SN): a csomóponttól távolodva bármely maradékgörbén a hőmérséklet csökken,
- instabil csomópont (UN): a csomópontból kiindulva bármely maradékgörbén a hőmérséklet növekszik,
- nyeregpont (S): a nyeregponttól távolodva egyes maradékgörbéken a hőmérséklet nő, más görbéken csökken.

A háromkomponensű elegyek lehetséges tíz különböző csomópontját (1-5. ábra) elsőként Zharov és Serafimov (1975) mutatta be. A különböző esetek:

- az egyik tiszta komponens a stabil vagy instabil csomópont,
- egy kétkomponensű azeotrop a stabil vagy instabil csomópont,
- egy háromkomponensű azeotrop a stabil vagy instabil csomópont,
- az egyik tiszta komponens a nyeregpont,
- egy kétkomponensű azeotrop a nyeregpont,
- egy háromkomponensű azeotrop a nyeregpont.

b) Jellegzetes vonalak Doherty és Perkins (1978a):

- stabil szeparátrix: határvonal, mely nyeregpontból kiindulva tart egy stabil csomópontba,
- instabil szeparátrix: határvonal, mely instabil csomópontból indulva tart egy nyeregpontba.



1-5. ábra Háromkomponensű elegyeknél előforduló csomópontok

Bushmakín és Molodénko (1957) helyesen feltételezte, hogy legalább egy kétkomponensű nyeregponti azeotropnak lennie kell ahhoz, hogy a maradékgörbe-térkép megosztott legyen. Ez a feltétel csak szükséges, de nem elégséges, mint ahogy arra Hilmen (2000) rámutatott, aki olyan maradékgörbe-térképet mutatott be,

ahol egy kétkomponensű nyeregponti azeotrop van, mégis csak egy egyszerű desztillációs tartomány található.

c) Egyszerű desztillációs tartomány:

- Azoknak a maradékgörbéknek a halmaza, melyeknek azonos a kiindulási és érkezési pontja (Bushmakin és Molodenko (1957)).

A háromkomponensű elegyek desztillációs tartományai meghatározhatóak a maradékgörbe-térképek alapján.

A lehetséges maradékgörbe-térképek száma matematikai úton meghatározható, mely igen nagy variációt jelent. Ezzel szemben a jellemző maradékgörbe-térképek száma jóval kisebb (Doherty és Caldarola (1985)). A nagyszámú maradékgörbe-térkép típus osztályozására Matsuyama és Nishimura (1977) egységes rendszert javasoltak, amelyet később Doherty és Caldarola (1985) is átvett. Matsuyama és Nishimura mutatta meg, hogy 113 különböző típusú maradékgörbe-térkép létezik.

A Matsuyama és Nishimura-féle (M&N) maradékgörbe-térkép kategorizálás elve a következő:

A legillékonyabb komponens (L) a háromszög felső, a legkevésbé illékony (H) a háromszög jobb csúcspontjában, míg a közepesen illékony komponens (I) a bal sarokban van. Az azonosító első három karaktere jellemzi a kétkomponensű (L-I, I-H, H-L) azeotropokat.

0: nincs azeotrop

1: minimális forrpontú azeotrop pont, mely instabil csomópont

2: minimális forrpontú azeotrop pont, mely nyeregpont

3: maximális forrpontú azeotrop pont, mely stabil csomópont

4: maximális forrpontú azeotrop pont, mely nyeregpont

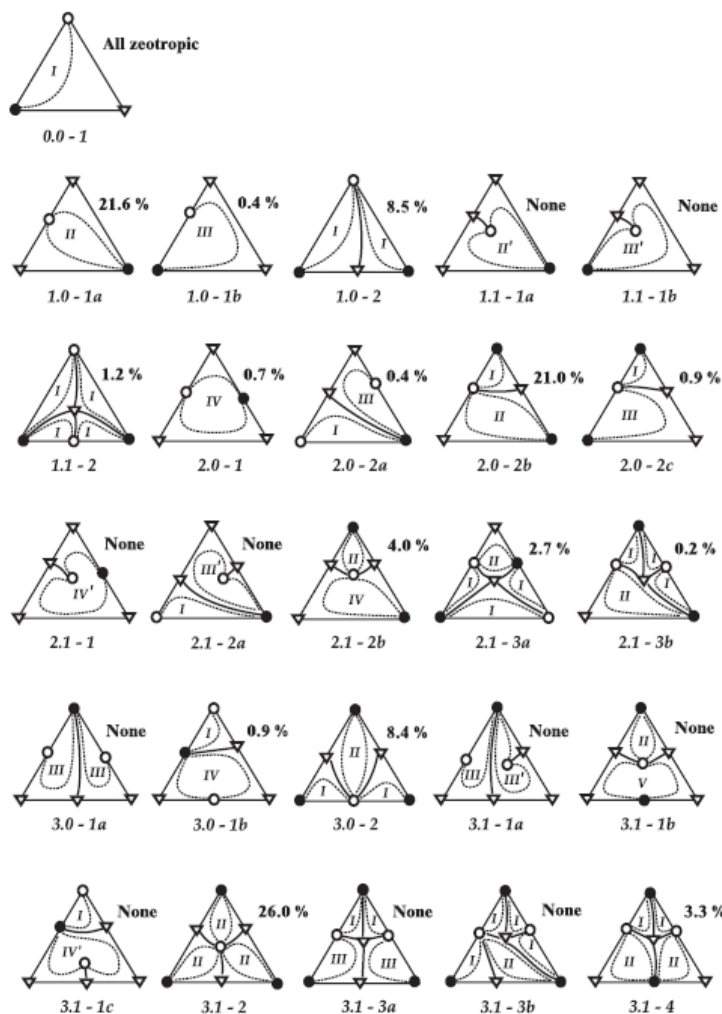
A jelölés egy betűvel folytatódik, mely a háromkomponensű azeotropra vonatkozik:

m: minimális forrpontú háromkomponensű azeotrop pont, mely instabil csomópont

M: maximális forrpontú háromkomponensű azeotrop pont, mely stabil csomópont

S: közbenső forrpontú háromkomponensű azeotrop pont, mely nyeregpont.

Serafimov háromkomponensű rendszerek maradékgörbe-térképeinek az összes lehetséges topológiáját 26 osztályba sorolta (Serafimov (1970), Kiva és mtsai (2003), 1-6. ábra). A Serafimov-féle osztályozásban azonos csoportba kerülnek a tökéletesen ellentétes felépítésű (szerkezetű) maradékgörbe-térképek.



1-6. ábra Maradékgörbe-térképek Serafimov osztályozása a Reshetov statisztika szerinti előfordulásukkal (Kiva és mtársai (2003))

1.3.2. Szakaszos rektifikálás maradékgörbe-térképe

Szakaszos rektifikálás, más néven szakaszos desztilláció esetén a maradék (üst-folyadék) összetételének (x_s) változását a következő differenciálegyenlet-rendszer írja le, ha eltekintünk a desztilláló oszlop folyadék-visszatartásától:

$$\frac{dx_s}{d\xi} = x_s - x_D$$

1-2. egyenlet

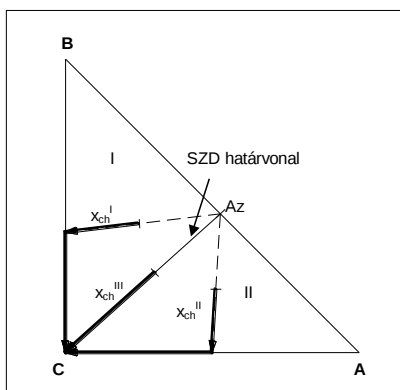
ahol ξ dimenziómentes idő, x_D a desztillátum összetétele.

A szakaszos rektifikálás maradékgörbét *üst-nyomvonalnak* ("still-path") is nevezik, megkülönböztetendő azt a szakaszos egyszerű desztilláció (egyensúlyi desztilláció) maradékgörbétől (Láng (2003)). Az egyenletben szereplő x_D desztillátum összetétel, nemcsak az üst-folyadék összetételétől és a gőz-folyadék egyensúlyi viszonyoktól függ, hanem a műveleti paraméterek (refluxarány (R) és elméleti

tányérszám (N)) értékétől is. Így az üst-nyomvonal nemcsak a kezdeti feltétel (a kiindulási elegy összetétele (x_{ch}), amennyiben a tányér hold-up elhanyagolható) és a gőz-folyadék egyensúlyi viszonyok függvénye, mint egyszerű desztilláció esetén, hanem függ a refluxarány és az elméleti tányérszám értékétől is. A szakaszos rektifikálásnál a desztillátum összetétele általában sokkal nagyobb mértékben különbözik a maradékétól, mint egyszerű desztilláció esetén, így a *desztillátum nyomvonala* ("distillate path") is jelentősen eltér az üst-nyomvontól.

Bernot és munkatársai (1990, 1991) a szakaszos rektifikálás nyomvonalainak elemzését először igen nagy refluxarány és igen nagy tányérszám ("maximális szétválasztás") mellett javasolták. Nagy refluxarány mellett, a tányérszámot növelve az üst-nyomvonal kiegyenesedik, és az instabil csomópont (Az) és a kezdeti üstösszetétel ($x_S(0) = x_{ch}$) által meghatározott egyenesen az instabil csomóponttól távolodik (1-7. ábra). Ezt az irányt mindaddig megtartja, míg el nem éri a háromszög oldalát vagy az egyszerű desztilláció stabil szeparátrixát. Ekkor irányt változtat, és ezután már ezt a határvonalat (oldal vagy szeparátrix) követi egy stabil csomópontig (C-csúcs).

Bernot és munkatársai (1990) szerint célszerű a háromszögdiagramot szakaszos desztillációs (rektifikációs) tartományokra ("batch distillation regions") osztani. Ewell és Welch (1945) egy *szakaszos desztillációs tartományt* úgy definiáltak, hogy annak bármelyik pontjából kiindulva rektifikáláskor ugyanazokat a frakciókat kapjuk. A desztillációs tartományok meghatározásához az üst-nyomvonalat és a desztillátum-nyomvonalat kell megvizsgálnunk.



1-7. ábra 1-0-0 típusú elegy üst-nyomvonalai a különböző desztillációs tartományokban (Láng (2003))

Szakaszos desztillációs tartomány határvonalat alkotnak:

- a maradékgörbe-térkép stabil szeparátrixai, ha a háromszögdiagramot olyan részekre bontják, amelyek mindegyike egy instabil csomópontot tartalmaz,
- az instabil csomópontokból húzott egyenesek, melyek azokat összekötik

1. olyan nyeregponthoz, melyeket instabil szeparátrix köt össze az adott instabil csomóponttal, illetve
2. stabil csomópontokkal (kivéve, ha csak egyetlen kétkomponensű instabil és egy háromkomponensű stabil csomópont van).

Bernot és munkatársai (1990) szerint a maximális szétválasztáshoz képest az üst-nyomvonal és a desztillátum-nyomvonal alakja nem változik meg alapvetően mérsékelt refluxarány és tányérszám esetén sem, így a frakciók sorrendje is közel azonos marad.

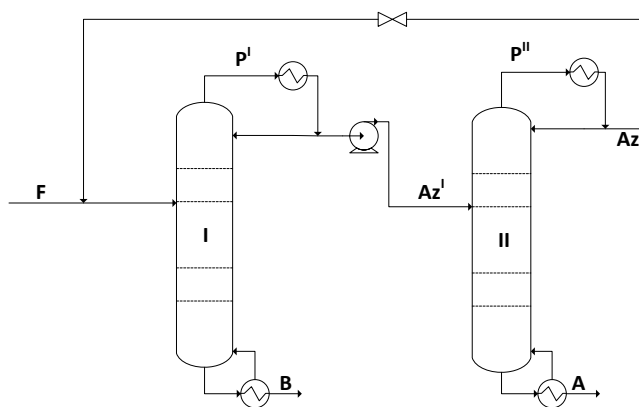
1.4. Nyomásváltó desztilláció

Ha egy azeotrop összetétele jelentősen változik a nyomással*, vagy megszűnik akkor azt *nyomásérzékeny azeotropnak* nevezzük. Ezt a nyomásérzékenységet használjuk ki a *nyomásváltó desztillációnál*. A műveletet két egymástól eltérő nyomáson kell elvégezni.

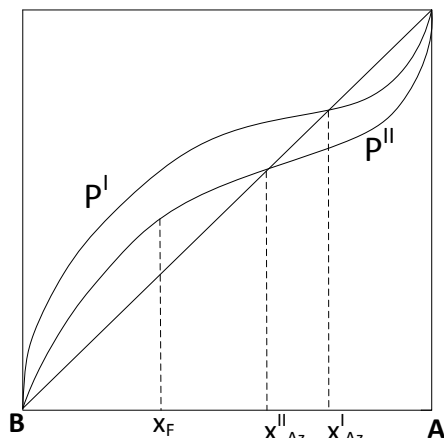
(*Az azeotrop összetételek közötti különbség több mint 5%, az alkalmazott nyomáskülönbség pedig kisebb, mint 10 bar, Perry és Green (2008).)

1.4.1. Nyomásváltó folyamatos desztilláció

A nyomásérzékeny kétkomponensű azeotrop elegy szétválasztható kétkolonnás folyamatos desztilláló rendszerben (1-8. ábra). Minimális forrpontú azeotrop elegy esetén a folyamat a következő: a szétválasztandó elegyet (x_F) az alacsonyabb nyomású kolonnába (I. kolonna) vezetjük, ahol a fejtermék az adott nyomáshoz tartozó minimális forrpontú azeotrop (x_{Az}^I), míg a fenéktermék a tiszta B komponens. A fejterméket egy nyomásfokozó szivattyúval a magasabb nyomáson működő kolonnába (II. kolonna) vezetjük, melynek fejterméke az adott nyomáshoz tartozó azeotrop elegy (x_{Az}^{II}), ami különbözik az I. kolonna fejtermékétől, míg a fenéktermék az A komponens. A II. kolonna fejtermékét egy nyomáscsökkentő szelepen keresztül vezetjük vissza az I. kolonna betáplálásához.



1-8. ábra Nyomásváltó folyamatos desztilláló rendszer minimális forrpontú elegyre



1-9. ábra Minimális forrpontú nyomásérzékeny elegy gőz-folyadék egyensúlyi ábrája

Lewis (1928) volt az első, aki javaslatot tett az azeotrop elegyek *nyomásváltó desztillációjára*. Ezt az eljárást ajánlotta még pl. Black (1980), Abu-Eishah és Luyben (1985), Chang és Shih (1989) és Luyben és Chien (2010) is.

Knapp és Doherty (1992) 36 nyomásérzékeny kétkomponensű azeotropot soroltak fel - a legtöbb azeotropot Horsley (1973) könyvéből vették- és közülük néhányat megvizsgáltak, továbbá kifejlesztettek egy új eljárást, melyben a *nyomásváltó folyamatos desztillációt hordozó hozzáadásával* kombinálták. A hordozó alkalmazása nagymértékben megnöveli a művelettel szétválasztható kétkomponensű azeotrop elegyek számát. Ezt a módszert alkalmazta Li és m társai (2013) fenol-ciklohexanon azeotrop elválasztására.

A nyomásváltó folyamatos desztilláló rendszer előnye, hogy a kolonnák termikusan könnyen csatolhatók, így jelentős energiát lehet megtakarítani. Számos tanulmány jelent meg, mely bemutatja a termikus csatolás előnyeit és alkalmazhatóságát a nyomásváltó desztillációnál (pl. Luyben és Chien (2010), Hamad és Dunn (2002), Huang és m társai (2008), Yu és m társai (2012)).

A nyomásváltó desztilláció másik előnye, hogy nem kell egy további komponenst (szétválasztó ágens) a rendszerbe vinni, hogy az azeotrop elegyet elválaszthassuk. Több tanulmány is részletesen összehasonlítja a nyomásváltó desztillációt az ágensadagolású (extraktív) desztillációval (pl. Muñoz és m társai (2006)).

1.4.2. Nyomásváltó szakaszos desztilláció

A nyomásváltó desztilláció szakaszos üzemmódban is kivitelezhető. Ellentétben a folyamatos rendszerrel, itt a nyomásváltás időben történik, vagyis legalább két gyártási lépés szükséges eltérő nyomáson.

Az elmúlt évtizedben több kutatócsoport is tanulmányozta a nyomásváltó szakaszos desztillációt. Phimister és Sieder (2000) voltak az elsők, akik a nyomásváltó

desztillációt folyamatszimulációval vizsgálták szakaszos és fél-folyamatos kolonna-konfigurációkon. Tesztelegyük az acetonitril-víz minimális forrpontú elegy volt.

Repke és munkatársai (2006, 2007) szintén az acetonitril-víz minimális forrpontú homoazeotrop elegy szétválasztását vizsgálták nyomásváltó desztillációval szakaszos rektifikáló és sztrippelő berendezésekben. Félüzemi mérések és részletes modellező számítások eredményeit közölték. A szerzők célja sokkal inkább a nyomásváltó desztilláció kísérleti tanulmányozása volt, mint a művelet megvalósíthatóságának kimerítő elméleti vizsgálata.

Kutatócsoportunk kezdte el részletesen elemezni a szakaszos nyomásváltó desztillációt (Modla és Lang (2008)). Megvizsgáltuk a minimális és maximális forrpontú kétkomponensű azeotrop elegyek nyomásváltó szakaszos desztillációval történő szétválaszthatóságát megvalósíthatósági vizsgálatokkal és részletes modellezéssel (CHEMCAD professzionális folyamatszimulátorral). Két új kolonna-konfigurációt javasoltunk az ismert szakaszosan működő berendezések mellett, a dupla oszlopos szakaszos rektifikálót (maximális forrpontú azeotropokhoz) és a dupla oszlopos szakaszos sztrippert (minimális forrpontú azeotropokhoz). Vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy dupla oszlopos berendezésekkel mind a terméktisztaság, mind a kihozatal szempontjából kedvezőbb eredmények érhetők el. Az új konfiguráció továbbá energetikailag is kedvező, ugyanis a két oszlop termikusan csatlakozhat, mellyel akár 25%-os energiamegtakarítás is elérhető (Modla és Lang (2010)).

Vizsgálatainkat homoazeotropot tartalmazó háromkomponensű (*terner*) elegyek nyomásváltó szakaszos desztillációval történő szétválaszthatóságának tanulmányozásával folytattuk (Modla és mtársai (2010)). Meghatároztuk a megvalósítható tartomány(oka)t - ahol a háromkomponensű elegy komponenseit tisztán visszanyerhetjük (legalább egy nyomásváltó lépést alkalmazva) - és a különböző kolonna-konfigurációknál (egy- és kétoszlopos szakaszos sztrippert és/vagy rektifikáló) alkalmazandó műveleti lépéseket. Megállapítottuk, hogy a szakirodalomban a háromkomponensű rendszerek besorolására alkalmazott módszerek (Serafimov és Matsuyama-Nishimura (M&N)) a nyomásérzékeny azeotropot tartalmazó elegyek besorolására nem megfelelőek. Javaslatot tettünk az M&N-féle osztályozás kiegészítésére (Modla és mtársai (2008)).

A dupla oszlopos berendezések egyik fő előnye, hogy a két oszlop termikusan csatlakozhat, mellyel energia takarítható meg és szén-dioxid kibocsátás csökkentés is elérhető. Ezt a termikus csatlakozást acetón-metanol elegy szétválasztásánál vizsgáltuk. Arra a következtetésre jutottunk, hogy a termikus csatlakozással akár 42%-os CO₂ emisszió csökkenés is elérhető (Modla és Lang (2010)).

Munkánkat a kétoszlopos rendszerek irányítási és szabályozási kérdéseinek vizsgálatával folytattuk. Egy egyszerű szabályozási séma alkalmazását mutattuk be, mely biztosítja a követelményeknek megfelelő tisztaságú termékek előállítását (összetétel- és hőmérséklet-alapjel alapján) (Kopasz és mtársai (2009, 2010)).

Felvetettük annak lehetőségét, hogy a dupla oszlopos berendezéseket zárt üzemmódban üzemeltessük. Ennek működését megvalósíthatósági és részletes modellező számításokkal vizsgáltuk meg. Ugyan a berendezést zárt üzemmódban bonyolultabb üzemeltetni, előnye azonban, hogy így jelentős energiamegtakarítás érhető el (Modla (2010)).

Megvizsgáltuk, hogy reaktív desztillációnál a nyomásváltó desztilláció előnyös tulajdonságai hogyan alkalmazhatóak. Bemutattuk példaként az etil-acetát gyártását nyomásváltó szakaszos reaktív desztillációval egy új, kétkolonnás rendszerben (Modla (2011a)).

Összehasonlítottuk a szakaszos extraktív és nyomásváltó desztillációt acetone-metanol azeotrop elegy elválasztásán. Megállapítottuk, hogy a nyomásváltó desztilláció gazdaságosabb. A szakaszos extraktív desztillációnál különböző üzemviteli módokat hasonlítottunk össze, és javaslatot tettünk egy új üzemviteli módra is (Modla és Lang (2011ab)).

Végül javaslatot tettünk egy háromkolonnás berendezés alkalmazására háromkomponensű elegyek szétválasztására. Az új berendezéssel a vizsgált acetone-kloroform-toluol azeotrop elegy gazdaságosabban szétválasztható, mint két- vagy egykolonnás rendszerrel (Modla (2011b)).

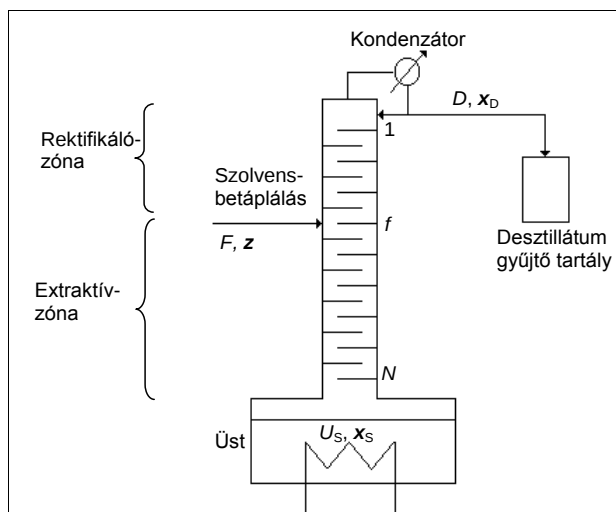
1.5. Ágensadagolású szakaszos desztillációk

1.5.1. Homoazeotrop szakaszos desztilláció

Homoazeotrop desztillációnál az azeotrop jelenséget használjuk ki, hogy megkönnyítsük a szétválasztást. Azt a komponenst, mely ezt a jelenséget létrehozza, ágensnek (vagy hordozónak) nevezzük. Ez a komponens már eredetileg is a szétválasztandó elegyben lehet, de gyakoribb, hogy utólag adják hozzá, mint szétválasztó ágenst. Az ágens korlátlanul elegyedik a kiindulási elegy komponenseivel, nem történik folyadék-folyadék szétválás, vagy ha fellép, akkor azt nem használjuk ki a folyamat során. Az ágensnek a többi komponenshez képesti forráspontja fontos tényezője az elválasztásnak (Perry és Green (2008)).

1.5.2. Homoextraktív szakaszos desztilláció

A homoextraktív szakaszos desztillációnál (1-10. ábra) az ágenst folyamatosan tápláljuk be a kolonnába ahelyett, hogy az ágenst az üstbe előzetesen hozzákevernénk a szétválasztandó elegyhez. Az ágens nem képez heteroazeotropot, vagy ha igen, akkor azt nem használjuk ki az A-B szétválasztáshoz.



1-10. ábra Homoextraktív szakaszos desztilláció folyamatábrája

Yatim és m társai (1993) és Lang és m társai (1994) voltak az elsők, akik a homoextraktív szakaszos desztillációt számítógépes szimulációval és félüzemi kísérletekkel is vizsgálták.

Az ipari gyakorlat alapján általában szakaszos rektifikáló berendezésben valósítják meg ezt a műveletet, és nehéz ágenst alkalmaznak (Lang és m társai (1994), Lelkes és m társai (1998), Seader és Henley (1998), Lang és m társai (2006), Rodriguez-Donis és m társai (2009), Lang és m társai (2010), Luyben és Chien (2010)). Néhány esetben azonban a nehéz ágens használata nem javasolt (pl. hőérzékeny komponensek), erre vonatkozólag Rodriguez-Donis és m társai (2012a,b) könnyű és közbenső ágens alkalmazását vizsgálták.

A homoextraktív szakaszos desztillációt nem hagyományos kolonna-konfigurációkban (pl. közepadagolású kolonna) többek között Safrit és m társai (1995), Warter és Stichlmair (1999), Cui és m társai (2002), Low és Sørensen (2002), Warter és m társai (2004) tanulmányozták.

Ipari tapasztalatok alapján Lang és m társai (2006) javaslatot tettek egy új műveleti politikára homoextraktív szakaszos rektifikálásnál, melynél az ágens adagolása már a felfűtési szakaszban is megkezdődhet.

1.5.3. Heteroazeotrop szakaszos desztilláció

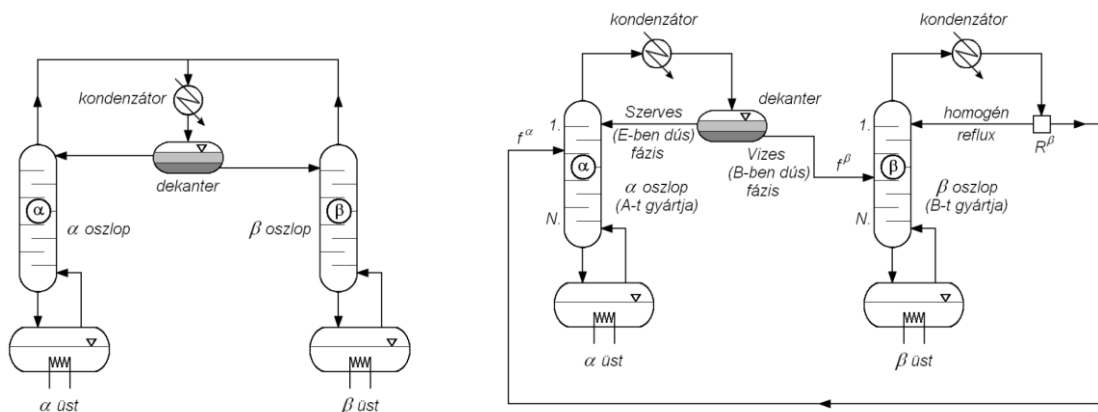
A heteroazeotrop szakaszos desztilláció egy régóta ismert és az iparban alkalmazott eljárás. Young (1902) volt az első, aki sikeresen alkalmazta a heteroazeotrop szakaszos desztillációt és állított elő tiszta alkoholt víz-etanol elegyből benzol segítségével. Ezt az eljárást Kubierschky (1915) alakította át folyamatos technológiává.

Ismereteink szerint az iparban a heteroazeotrop szakaszos desztillációt egykolonnás szakaszos rektifikálóban valósítják meg, kiegészítve egy folyadék-folyadék szeparátorral, az egész rendszert nyitott üzemmódban működtetve.

Skouras és m^társai (2005ab) részletesen vizsgálták a heteroazeotrop szakaszos desztillációt zárt üzemmódban működtetve. Denes és m^társai (2009) új, zárt üzemű kétkolonnás berendezést javasoltak (1-11.a ábra) heteroazeotrop szakaszos desztillációra, melyet laboratóriumi és félüzemi körülmények között is megvizsgáltak. Ebben a berendezésben a két termék egyszerre készül, ellentétben a hagyományos berendezéssel, ahol időben egymás után. Később (Denes és m^társai (2012)) egy általánosabban alkalmazható és már háromkomponensű elegyek elválasztására is alkalmas berendezést (1-11.b ábra) mutattak be.

Kutatócsoportunk egy új módszert javasolt a heteroazeotrop szakaszos desztilláció megvalósíthatósági vizsgálatához, mely a maradékgörbe-térképek és desztillációs határvonalak meghatározásán alapul (Lang és Modla (2006)). Ennél a módszernél a gőz-folyadék és gőz-folyadék-folyadék egyensúlyok mellett a műveleti paramétereket is meg lehet adni, illetve figyelembe vehető, hogy a heterogén kondenzátum bármelyik folyadékfázisának bármilyen hányada elvehető desztillátumként (ill. refluxálható).

A módszert Hegely és m^társai (2013) továbbfejlesztették, általános modellt javasoltak, mely tekintettel van arra, hogy mindkét folyadékfázis tetszőleges arányban refluxálható vagy elvehető a rendszerből, illetve a művelet során a folyadékszétválasztóban (dekanter) a folyadék mennyisége is változhat. Összesen 16 lehetséges működési politikát határoztak meg.



a) A kétszlopos rendszer alapváltozata b) Általánosított kétszlopos rendszer
1-11. ábra Zárt üzemű, heteroazeotrop szakaszos desztilláció folyamatábrája
(Denes (2012))

1.6. Reaktív desztilláció

Reaktív desztillációnál a desztilláció során reakció is lejátszódik. Általában megfordítható (reverzibilis) reakcióknál alkalmazzák, amikor valamelyik keletkező termék könnyen kidesztillálható a reakcióelegyből. Leggyakrabban észterezési reakcióknál alkalmazzák úgy, hogy az üstbe töltött reakcióelegyből a keletkező vizet kidesztillálják. A desztilláló kolonna töltete akár katalizátort is tartalmazhat, mely szintén elősegíti a reakciót. Ilyen eljárás az etil-acetátgyártás is (etanol és ecetsav reakciója, Taylor és Krishna (2000)). A művelet megvalósítható:

- *folyamatos* (például Lai I-K. és mtársai (2008), Reui-Chiang Tsai és mtársai (2008), Lai I-K. és mtársai (2007), Arpornwichanop és mtársai (2006), Tang és mtársai (2005), Kloker és mtársai (2004), Kenig és mtársai (2001), Bock és mtársai (1997), Quido Smejkal és mtársai (2009)),
- *félfolyamatos* (Thomas és Seider (2009), Adams és Seider (2006)) és
- *szakaszos* (Patel és mtársai (2007), Steger és mtársai (2006)) desztilláló berendezésben.

Napjainkban a reaktív desztilláció vizsgálatára nagy hangsúlyt fektetnek, mivel új lehetőségeket kínál a zsírsav-észterek (biodízelek és más különleges vegyi anyagok) (Kiss és mtársai (2008), Dimian és mtársai (2009), Kiss (2009)) gyártására.

1.7. Hőszivattyúk

A hőszivattyú olyan berendezés – kalorikus gép – (1–12. ábra), mely arra szolgál, hogy az alacsonyabb hőmérsékletű környezetből (heat source: hőforrás) hőt vonjon ki és azt a magasabb hőmérsékletű (heat sink: hőnyelő) helyre szállítsa. Használatának célja a hőenergiával való gazdálkodás, melynek során hűtési energiát fűtésben lehet felhasználni, illetve a környezeti hőt lehet hasznosítani.

A termodinamika első főtétele alapján a következő összefüggés írható fel a magasabb hőmérsékletű (T_h) hőnyelőhöz szállított hőmennyiség (Q_h) és a kisebb hőmérsékletű (T_c) hőforrástól elvont hőmennyiség (Q_c) között:

$$Q_h = Q_c + W$$

1-3. egyenlet

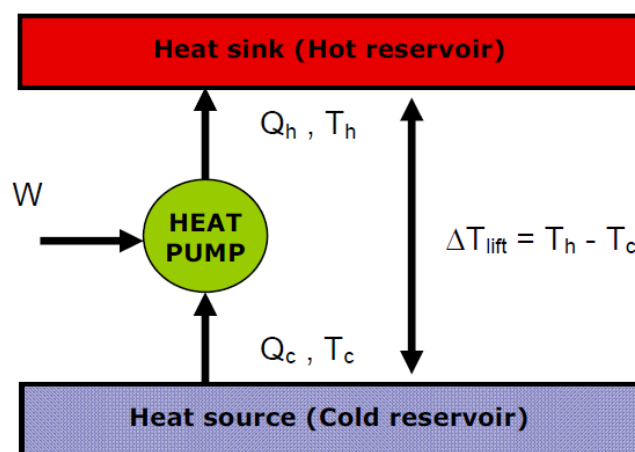
ahol a

- Q_h : hőnyelőnek átadott hőmennyiség,
- Q_c : hőforrástól elvont hőmennyiség,
- W : befektetett munka.

A hőszivattyú működésének jellemzésére a teljesítménytényező vagy más néven jóságfok (COP) mutatót szokták alkalmazni.

$$COP = \frac{Q_h}{W}$$

1-4. egyenlet



1-12. ábra Hőszivattyú elvi ábrája (Bruinsma D. és Spoelstra S. (2010))

A COP mértékegység nélküli szám (hányados), amelyik azt mutatja meg, hogy egységnyi (pl. 1 kWh) befektetett munka (például: villamos energia) hatására a hőszivattyú szekunder oldalán mennyi hőenergiát tudunk kivenni. Természetesen minél nagyobb ez az érték, annál jobb, annál gazdaságosabban tudunk a hőszivattyúval fűteni.

A COP elméleti maximuma a Carnot ciklus (1-13.a ábra) alapján határozható meg:

$$COP_c = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

1-5. egyenlet

ahol a

- T_h : hőnyelő hőmérséklete (magasabb hőmérséklet),
- T_c : hőforrás hőmérséklete (alacsonyabb hőmérséklet).

1.7.1. Hőszivattyúk osztályozása

A hőszivattyúk 3 típusba sorolhatóak: mechanikai meghajtású, hő meghajtású és hőátalakítók. A desztilláló berendezéseknél/rendszereknél a következő típusú hőszivattyúk lehetségesek (D.M. van de Bor és C.A. Infante Ferreira (2013)):

Mechanikai meghajtásúak:

- gőzkompressziós (szubkritikus) hőszivattyú,
- gőzrekompresziós hőszivattyú,
- transzkritikus pára kompressziós hőszivattyú,
- kompressziós-reszorpciós hőszivattyú,
- hő integrált desztillációs kolonna,
- termoakusztikus hőszivattyú (lineáris motor meghajtású).

A legnépszerűbb hőmeghajtású hőszivattyúk:

- abszorpciós,
- adszorpciós,
- termoakusztikus hőszivattyúk.

Desztilláló berendezéseknél a hőt a visszaforralóba adjuk, míg a fejgőz kondenzátornál a hőt elvonjuk, miközben a kolonna adiabatikusan működik. A két hő nagysága közel megegyezik. Kis forrponthőmérségű elegyek elválasztásához nagy refluxot kell alkalmazni, melyhez nagy energiaigény társul. Ilyen rendszereknél a fenék- és fejhőmérséklet között kicsi a különbség, így a hőszivattyút hatékonyan lehet alkalmazni.

A különböző hőszivattyúk alkalmazhatóságát folyamatos desztilláló berendezésekhez Bruinsma és Spoelstra (2010) és Kiss és társai (2012) vizsgálták át.

1.7.2. Mechanikus meghajtású hőszivattyúk

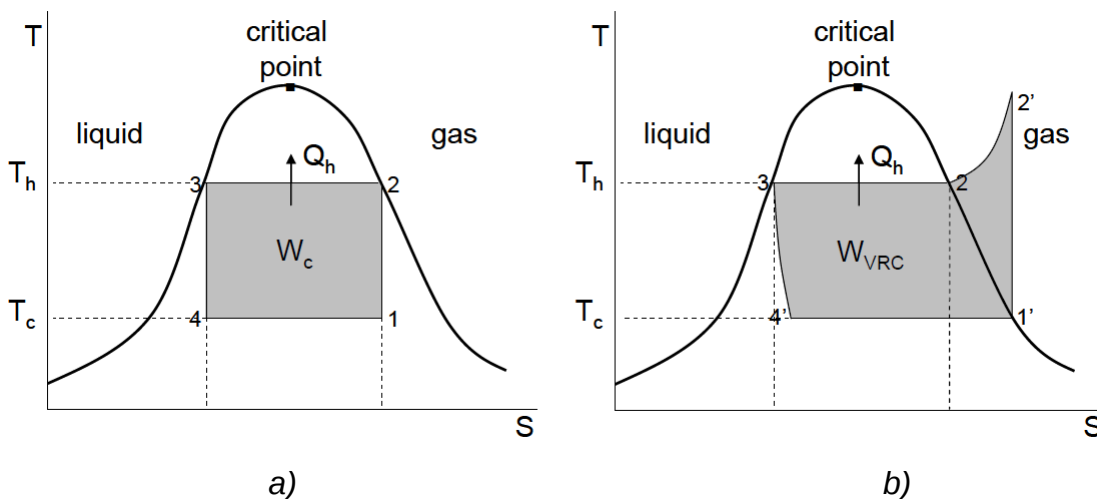
Gőzkompressziós (szubkritikus) hőszivattyú

A gőzkompressziós hőszivattyú (1-14.a ábra) 4 fő részből áll: (1) elpárologtató, mely a kolonna fejgőz kondenzátora, (2) kompresszor, (3) kondenzátor, mely a desztilláló visszaforralója és (4) a nyomáscsökkentő szelep. A szubkritikus gőzkompressziós hőszivattyúnál (termodinamikai körfolyamata az 1-15.a ábrán látható) a tiszta munkaközegnek nincs hőmérséklet változása (a munkaközeg állapotváltozása állandó nyomáson és állandó hőmérsékleten történik) a kondenzátornál (3a→4) és az elpárologtatónál (1→2). A körfolyamat 2. pontjánál túlhevítés szükséges, hogy a folyadék teljes mértékben elpárologjon, így védjük meg a kompresszort a folyadékütéstől. Legelőnyösebben akkor tudjuk alkalmazni ezt a hőszivattyút, amikor kismértékű hőmérsékletemelés szükséges, és amikor a hőmérsékletlépcső a hőforrás és a hőnyelő között (majdnem) nulla. Általában ez a helyzet kis forrponthőmérségű elegyek desztillálásánál, amikor nagy tisztaságú fej- és fenékterméket szeretnénk elérni. Nagyobb hőmérsékletemelés úgy érhető el, hogy többfokozatú hőszivattyús rendszert alkalmazunk, de meg kell jegyezni, hogy a hőmérséklet-különbség növekedésével a teljesítmény csökken.

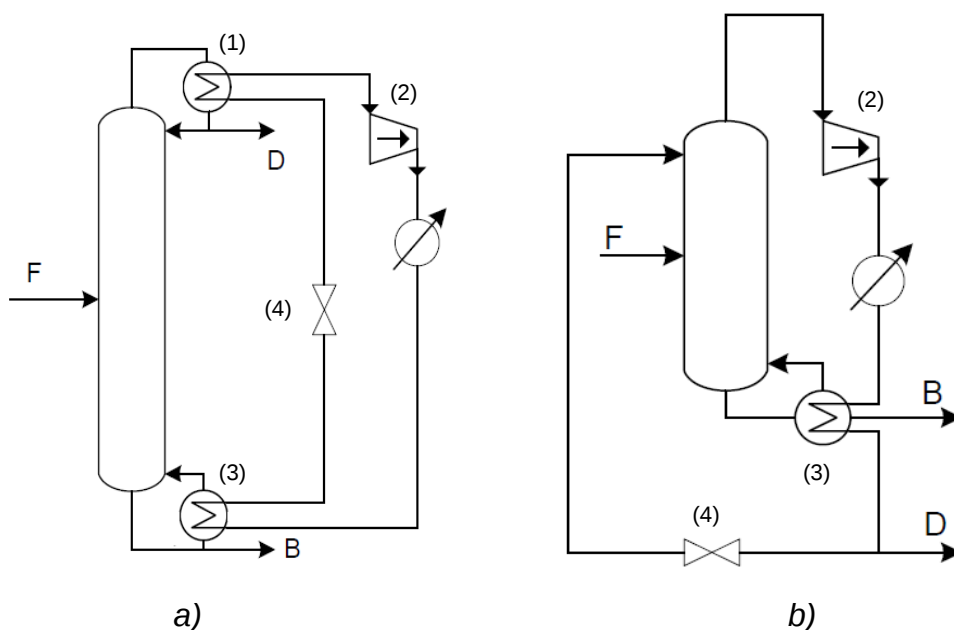
Gőzrekompressziós hőszivattyú

A gőzrekompressziós hőszivattyúk nyílt körfolyamatban működnek (1-13.b, 1-14.b ábra). Ennél a hőszivattyúnál általában a desztilláló berendezés fejgőze a munkaközeg, melyet komprimálnak és kondenzáltatnak, miközben a desztilláló visszaforralóját fűtik. Gyakran majdnem teljesen tiszta komponens a munkaközeg, így a munkaközeg hőmérséklet-változása a kondenzátornál közel nulla.

Néhány esetben a fenéktermék a munkaközeg (Fonyó és Benko (1998)). Ekkor a desztilláló berendezés nagy nyomáson működik. A fenékáram egy részének nyomását lecsökkentik, ezt a folyadék-gőz áramot vezetik át a kondenzátoron, így az hőt von el a fejtől. Ezután a felmelegedett kisnyomású fenékterméket komprimálják, majd visszavezetik a desztilláló berendezés fenekére.



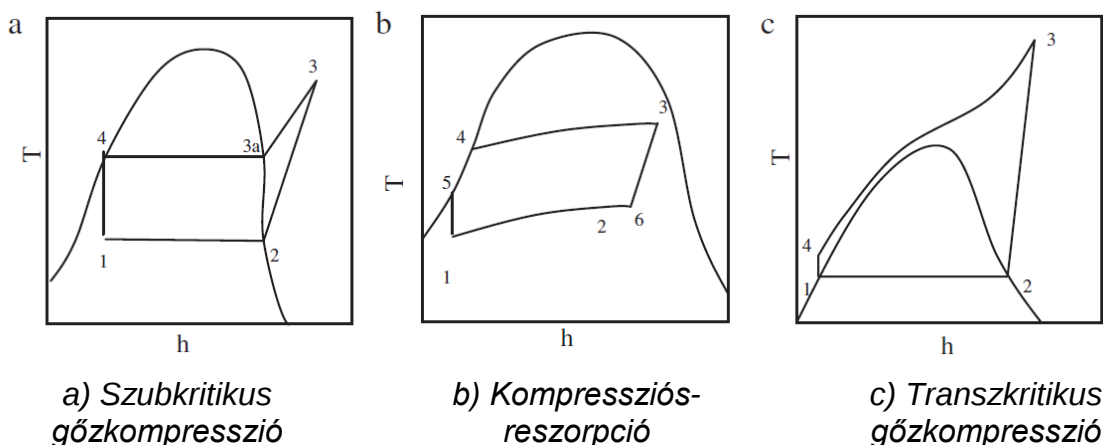
1-13. ábra T-S diagram Carnot folyamatra (a) és gőzrekompresziós hőszivattyúra (b)
(Bruinsma és Spoelstra (2010))



1-14. ábra Gőzkompressziós (a) és gőzrekompresziós (b) mechanikus meghajtású
hőszivattyúk folyamatos desztillálóhoz

Kompressziós-reszorpció hőszivattyú

A kompressziós-reszorpció hőszivattyú termodinamikai körfolyamata az 1-15.b ábrán látható. A hőszivattyú munkaközege kétkomponensű elegy, mely gyakran ammónia-víz. Ilyen elegyeknél a forrponti görbének mindig van hőmérséklet-változása (hőmérséklet „glid”, $3 \rightarrow 4$) a deszorpciónál (desztilláló kondenzátora) és reszorpciónál (desztilláló visszaforrallója) ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 6$). A pára összenyomható, amennyiben a berendezés alkalmas „nedves” kompresszióra ($6 \rightarrow 3$). Általában egy gőz/folyadék elválasztó található a deszorber után, azért hogy a gőzt komprimálják, és a folyadékot szivattyúval nyomják nagyobb nyomásra.



1-15. ábra Termodinamikai körfolyamatok
(D.M. van de Bor és C.A. Infante Ferreira (2013))

Transzkritikus gőzkompressziós hőszivattyú

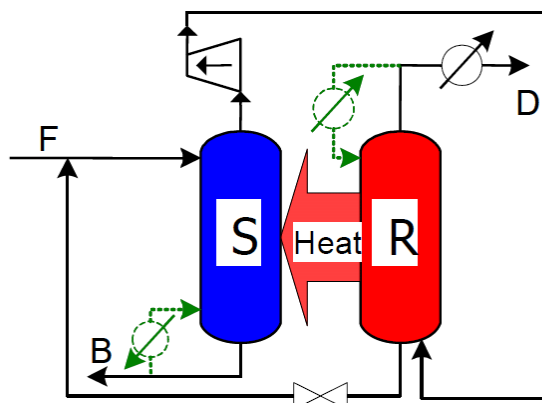
A transzkritikus gőzkompressziós hőszivattyú termodinamikai körfolyamata az 1-15.c ábrán látható. A hőszivattyú főbb elemei: elpárologtató ($1 \rightarrow 2$), kompresszor ($2 \rightarrow 3$), gáz hőcserélő ($3 \rightarrow 4$) és nyomáscsökkentő szelep ($4 \rightarrow 1$). A gáz hőcserélőnél (gázhűtő) hőmérséklet-változás történik ($3 \rightarrow 4$), de nem történik fázisváltozás, hiszen ekkor szupercritikus állapotban van a munkaközeg. Az elpárologtatónál, ahol a közeg szupercritikus, a munkaközeg hőmérséklet-változása nulla (hőmérséklet „glid” nulla), hiszen a közeg állapotváltozáson megy át ($1 \rightarrow 2$).

A transzkritikus gőzkompressziós hőszivattyúval relatíve nagy hőmérsékletlépcső érhető el elfogadható hatékonysággal, amennyiben a hőmérséklet „glid” és a hőmérsékletlépcső a hőforrás és hőnyelő között megfelelő.

Hőintegrált desztillációs kolonna

A desztilláló kolonna két részre osztható: rektifikáló és sztrippelő, melyek között hőcsere (hőtranszport) lehetséges. Ahhoz, hogy a hőcsere megvalósulhasson, a rektifikáló részt magasabb hőmérsékleten kell működtetni. Ez úgy lehetséges, hogy a rektifikáló rész magasabb nyomáson üzemel, mint a sztrippelő. A sztrippelő feigőzét komprimálni kell, míg a rektifikáló rész alján kilépő folyadékáramot expandáltatni.

Előnye a kompressziós-reszorpciós hőszivattyúhoz képest, hogy itt van hőmérséklet-különbség, mint hajtóerő. A hőintegrált desztilláló kolonna működési elve a 1-16. ábrán látható.

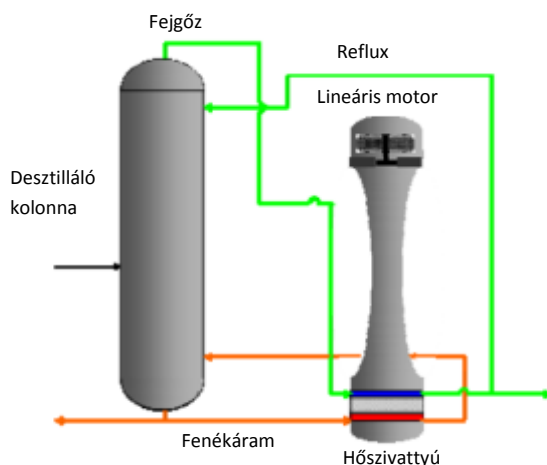


1-16. ábra Hőintegrált desztillációs kolonna elvi ábrája
(D.M. van de Bor és C.A. Infante Ferreira (2013))

Termoakusztikus hőszivattyú (lineáris motor meghajtású)

A termoakusztikus hőszivattyú (1-17. ábra) jelenleg kísérleti fázisban van. Az elektromos meghajtású termoakusztikus hőszivattyú főbb részei: a lineáris motor, mely hanghullámokat gerjeszt, a rezonátor, mely a munkaközeggel (általában hélium) meghatározza a rezonancia frekvenciát és két hőcserélő a pórusos regenerátor két oldalán. Minthogy nincs benne mozgó alkatrész, karbantartási költsége kisebb, mint más mechanikai meghajtású hőszivattyúké.

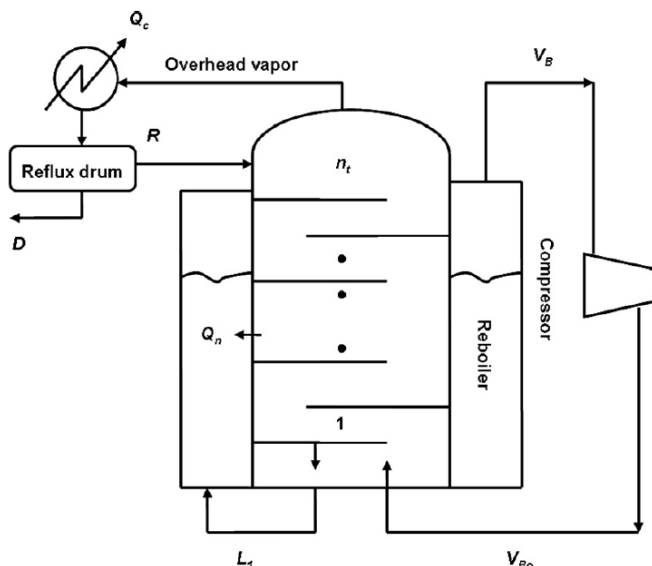
A termoakusztikus hőszivattyú a hőt az alacsonyabb hőmérsékletű helytől hanghullámok útján szállítja a regenerátorhoz. Ezek a hanghullámok nyomás pulzációt gerjesztenek, így egyes helyeken a nyomással fűtés, míg más helyeken az expanzióval hűtés történik. Ez a pulzáció teszi lehetővé, hogy a hőt a hidegebb helyről a melegebbre szállítsuk.



1-17. ábra Termoakusztikus hőszivattyú elvi ábrája (Swift (2002))

1.8. Hőszivattyúk szakaszos desztillációra

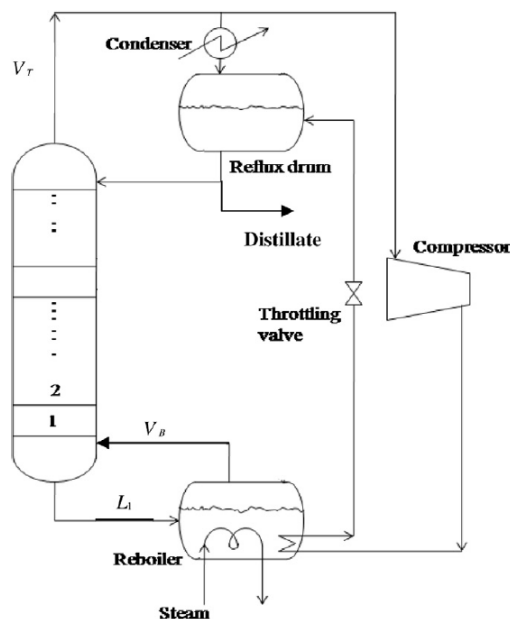
Elsőként Takamatsu és m^társai (1998) mutattak be egy termikusan csatolt szakaszos desztilláló berendezést (1-18. ábra). A berendezésnél a rektifikáló oszlop körül található a visszaforráló, mint egy köpeny. Később Maiti és m^társai (2011) vizsgálták részletesen ennek a berendezésnek a működését.



1-18. ábra Termikusan csatolt szakaszos desztilláló berendezés
(Takamatsu és m^társai (1998))

Jana (2010, 2014) és munkatársai (Jana és m^társai (2013ab), Johri és m^társai (2011)) több tanulmányban is vizsgálták a hagyományos szakaszos desztilláló berendezéshez kapcsolható hőszivattyús rendszereket (pl. változtatható sebességű gőzrekompresziós hőszivattyú, 1-19. ábra). Megállapították, hogy jelentős energiamegtakarítás érhető el az általuk javasolt megoldással (Johri és m^társai (2011)). Számításaik szerint, amennyiben a desztilláció előrehaladtával növelik a kompresszióviszonyt, úgy növelhető a hőáram sebessége a visszaforralónál, annak ellenére, hogy a visszaforralóban lévő folyadék forráspontja növekszik.

Jana és munkatársai azonban egyszerűsítve modellezték a visszaforráló működését, és nem vizsgálták részletesen a hőátadást a visszaforralóban.



1-19. ábra Gőzrekompresziós hőszivattyús szakaszos desztillációhoz (Jana (2014))

Kutatócsoportunk szakaszos desztilláló berendezéshez kapcsolt hőszivattyús rendszereket (gőzrekompreszió (GRK), gőzrekompreszió külső hőcserélővel (GRK-E) és gőzkompresszió (GK)) vizsgált részletes modellezéssel és gazdaságossági számításokkal (Modla és Lang (2013)).

A következő tanulmányunkban (Modla és Lang (2015)) a gőzkompressziós eljáráshoz alkalmazható különböző munkaközegeket vizsgáltunk.

2. Vizsgálati módszerek

Tanulmányaink során háromszintű vizsgálatot végeztünk az egyes új kolonna-konfigurációkra. Az első szint a megvalósíthatósági vizsgálati módszer, mely számos egyszerűsítést tartalmaz, és 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 számítási eredmények alapján.

2.1. Megvalósíthatósági módszer a nyomásváltó desztillációra

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

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

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

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 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 nyeregpontjával és stabil csomópontjával.

Minthogy megvalósíthatósági tanulmányainkat nem csak 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 hanyagolható el.

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

A következő egyszerűsítő feltételeket alkalmaztuk a részletes modellező számításoknál:

- elméleti tányérok,
- állandó térfogatú folyadék-visszatartás a tányérokon,
- 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 költségbecléseit a Douglas (1989) könyve szerint számoltuk.

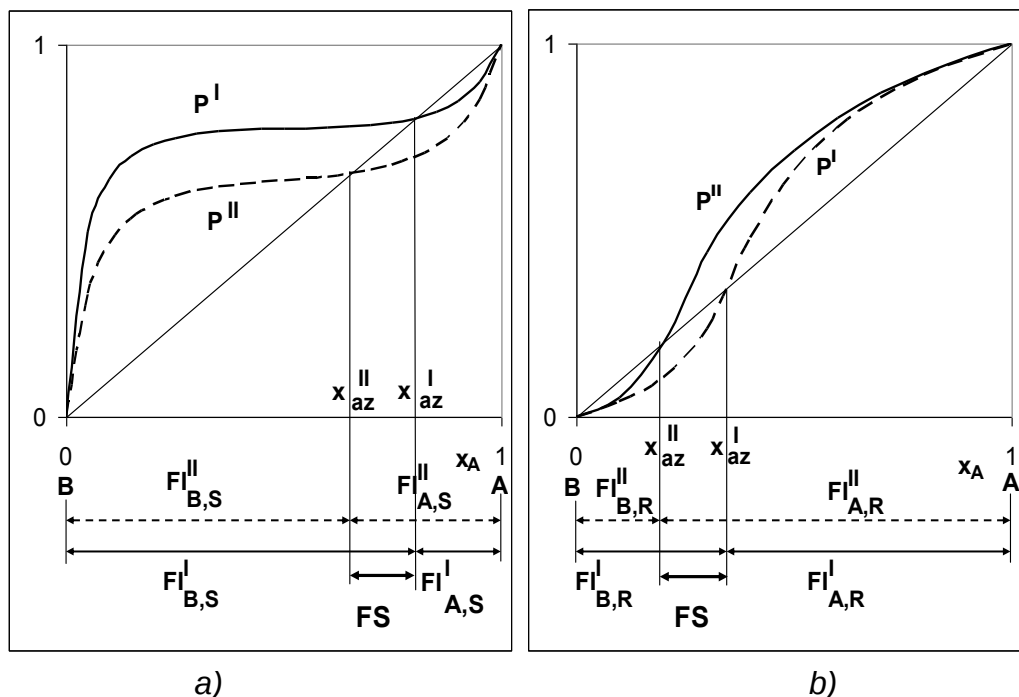
3. Kétkomponensű homoazeotrop elegyek elválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval

Ebben a fejezetben kétkomponensű homoazeotrop elegyek nyomásváltó szakaszos desztillációval történő elválasztását vizsgáljuk. A fejezet első felében számos egyszerűsítő feltételezés mellett megvalósíthatósági vizsgálatokat végzünk, különböző kolonna-konfigurációkat tanulmányozva. Két új kolonna-konfigurációt is javasolunk. A fejezet második felében részletes modellezési számításokkal igazoljuk és kiegészítjük eredményeinket.

3.1. Megvalósíthatósági vizsgálatok

Az általánosan ismertett (2. fejezet) egyszerűsítő feltételezések mellett feltételezzük, hogy a nyomásváltás pillanatszerűen történik.

A módszer a fejtermékek (folyamatos terméklevétel mellett) és az üstmaradék megvalósítható összetételének meghatározásán alapul. Mivel ebben a fejezetben csak kétkomponensű elegyekkel foglalkozunk a megvalósíthatósági vizsgálatoknál, ezért használhatjuk a gőz-folyadék (y - x) egyensúlyi diagramot (3-1. ábra).



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

Kétfajta megvalósíthatósági intervallumot különböztetünk meg:

- A komponens megvalósíthatósági intervalluma (FI_A vagy FI_B), minden olyan betáplálási összetétel (z), amelyből a megadott komponens - maximális szétválasztás mellett - tiszta (fej- vagy fenék-) terméként gyártható.

- A kétkomponensű (binér) elegy *szétválasztás megvalósíthatósági intervalluma* (FS): minden olyan betáplálási összetétel, amelyből - maximális szétválasztás mellett - mindkét komponens tiszta termékként gyártható az adott nyomáson vagy nyomásváltást alkalmazva, azaz két különböző nyomáson.

A binér szétválasztás megvalósíthatóságának szükséges és elégséges feltételei a következők:

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

Megvalósíthatósági intervallumok különböző típusú elegyek esetén

a. Zeotrop elegy

Bármilyen összetételű kétkomponensű betáplálásból ($0 < z < 1$) gyártható tiszta A fej- és tiszta B fenéktermékként. Az A és B komponensek megvalósíthatósági intervallumai (F_A^I, F_B^I) megegyeznek, és hosszuk a lehető legnagyobb ($0 < z < 1$). Az A/B szétválasztás megvalósíthatósági intervalluma szintén $0 < z < 1$, tehát bármilyen összetételű betáplálás szétválasztható (a szétválasztás megvalósíthatósági intervalluma lefedi az egész betáplálási összetétel tartományt).

b. Minimális forrpontú azeotrop elegy

Fenéktermékként gyártható mindkét tiszta komponens (bármilyen nyomáson). Adott nyomáson (pl. P^I) a két komponens megvalósíthatósági intervallumát az azeotrop pont x_{az}^I választja el, tehát nincs közös részük (3-1.a ábra):

$$F_A^I: x_{az}^I < z < 1 \quad F_B^I: 0 < z < x_{az}^I$$

Ha a nyomást P^I -re változtatjuk, akkor mindkét komponens megvalósíthatósági intervalluma eltolódik:

$$F_A^{II}: x_{az}^{II} < z < 1 \quad F_B^{II}: 0 < z < x_{az}^{II}$$

Az x_{az}^I és x_{az}^{II} közötti intervallumnak most már van közös része (FS) az egyes komponensek megvalósíthatósági intervallumával. Ezért tiszta B és tiszta A gyártható fenéktermékként P^I és P^{II} nyomáson szakaszos sztripperrel vagy folyamatos üzemben. Szakaszos rektifikálással csak azeotrop összetételű folyadék nyerhető fejtermékként, valamelyik komponenst pedig az üstmaradék tartalmazza tiszta formában.

c. Maximális forrpontú azeotrop elegy

Fejtermékként gyártható mindkét tiszta komponens (bármilyen nyomáson). Adott nyomáson (pl. P^I) a két komponens megvalósíthatósági intervallumát az azeotrop pont x_{az}^I választja el, tehát nincs közös részük (3-1.b ábra):

$$F_A^I: x_{az}^I < z < 1 \quad F_B^I: 0 < z < x_{az}^I$$

Ha a nyomást P'' -re változtatjuk, mindkét komponens megvalósíthatósági intervalluma eltolódik:

$$F''_A: x''_{az} < z < 1 \quad F''_B: 0 < z < x''_{az}$$

Az x''_{az} és x''_{az} közötti intervallumnak most már van közös része (FS) a komponensek megvalósíthatósági intervallumával, ezért tiszta B és tiszta A gyártható fejtermékként P' és P'' nyomáson szakaszos rektifikálással vagy folyamatos üzemben. Szakaszos sztrippeléssel csak azeotrop összetételű folyadék vehető el, valamelyik komponenst pedig a felső tartály tisztán tartalmazza.

3.2. Különböző kolonna-konfigurációk

A nyomásváltó szakaszos desztilláció (NYVSZD) egy- vagy kétkolonnás rendszerrel valósítható meg. Az azeotrop előfordulása miatt a két tiszta komponenst két különböző nyomáson kell gyártani.

A nyomásváltást megvalósíthatjuk:

- időben vagy
- térben elválasztva, különböző kolonnákban.

3.2.1. Egyoszlopos berendezés

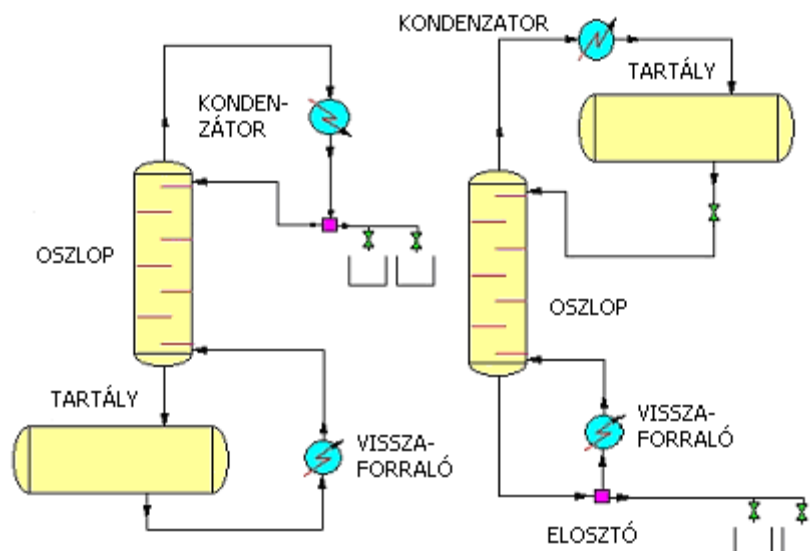
A nyomásváltás csak időben oldható meg, ezért ahhoz hogy mindkét komponenst tisztán megkapjuk legalább két gyártási lépés szükséges. A két különböző nyomás alkalmazásához használhatjuk

- a, ugyanazt a konfigurációt vagy
- b, két különböző konfigurációt.

a, NYVSZD rektifikálóban vagy sztripperben

A gyártási tételt (sarzsot) az alsó (rektifikáló, 3-2.a ábra) vagy felső (sztripper, 3-2.b ábra) tartályba töltjük be. A terméket folyamatosan vesszük el felülről (rektifikáló) vagy alulról (sztripper) a termékgyűjtőbe.

A betáplálás összetételétől és az azeotrop típusától függően az első (és további) terméklevételnél tiszta A, tiszta B vagy azeotrop összetételű folyadékot kapunk (M1.1.1, M1.1.2 (SZR) és M1.1.3, M1.1.4 (SZSZ) mellékletek). Ha valamelyik lépésben az elvett termék azeotrop, a következő lépés előtt ki kell üríteni a (táp)tartályt és az azeotrop terméket kell oda betölteni.



a) b)
3-2. ábra A szakaszos rektifikáló (SZR) (a) és
szakaszos sztrippel (SZSZ) (b) berendezések

Elmondható tehát, hogy minden eset megvalósítható: mind a minimális, mind a maximális forrpontú azeotrop elvileg szétválasztható nyomásváltó desztillációval sztrippel és rektifikáló alkalmazása mellett egyaránt, mivel mind a tiszta A, mind a tiszta B komponens gyártható mindkét konfigurációval.

Egy gyártási ciklus különböző nyomásokon (P^I és P^{II}) végrehajtott két rektifikálási (SZR) vagy két sztrippelési (SZSZ) lépésből áll. (Az első lépést alacsonyabb (P^L), a másodikat magasabb nyomáson (P^H) hajtjuk végre.) Maximális szétválasztás esetén a tiszta komponens kinyerése (egy ciklusra), függ:

- a betáplálási (z) és az azeotrop összetételektől (x_{az}^I és x_{az}^{II}),
- a ciklusban alkalmazott nyomások sorrendjétől (P^I , P^{II} vagy P^{II} , P^I).

A két tiszta komponens együttes mennyisége az első ciklusra 1 mol betáplálásra vonatkoztatva a mérlegszabályból kiszámítható:

ha a gyártási ciklus P^I nyomással indul:

$$\frac{SW_A + SW_B}{F} = \frac{z - x_{az}^{II}}{1 - x_{az}^{II}} + \frac{1 - z}{1 - x_{az}^{II}} * \frac{x_{az}^I - x_{az}^{II}}{x_{az}^I} \text{ vagy} \quad 3-1. \text{ egyenlet}$$

ha a gyártási ciklus P^{II} nyomással indul:

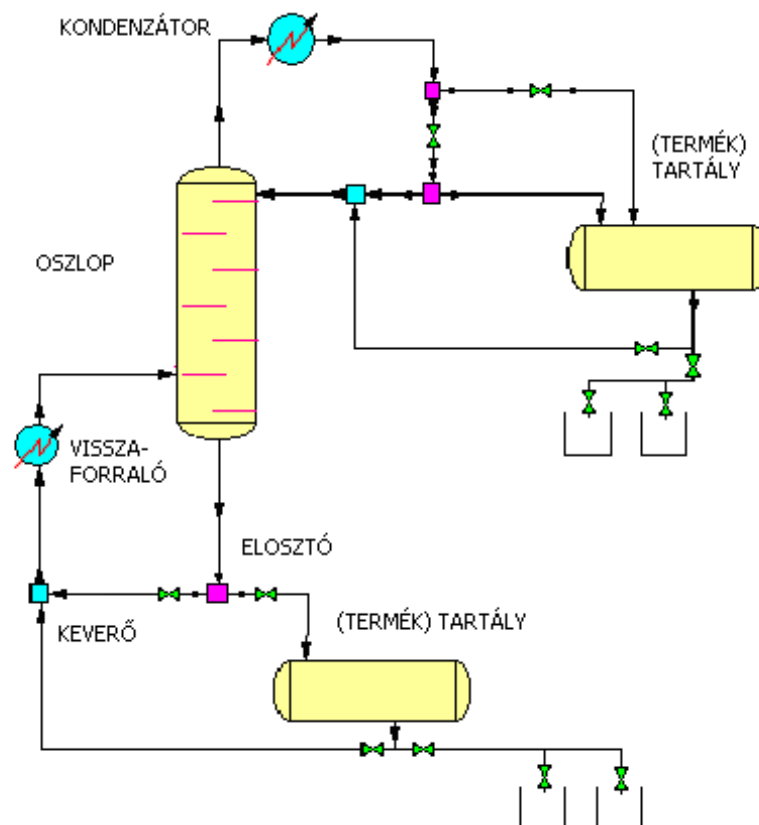
$$\frac{SW_A + SW_B}{F} = \frac{x_{az}^I - z}{x_{az}^I} + \frac{z}{x_{az}^I} * \frac{x_{az}^I - x_{az}^{II}}{1 - x_{az}^{II}} \quad 3-2. \text{ egyenlet}$$

ahol SW_A az A komponens összes mennyisége (mol), SW_B a B komponens összes mennyisége (mol) és F a kiindulási elegy összmenyisége (mol).

Mindkét komponens kinyerése növekszik a ciklusok számának növelésével.

b. A rektifikálás és a sztrippelés kombinálása

Ha van egy olyan oszlopunk, amely két tartállyal rendelkezik, egyik a fejnél, a másik pedig alul (3-3. ábra), akkor a nyomásváltást a működési mód változtatásával kombinálni tudjuk. A berendezés egy oszloprészből (mely vagy rektifikáló vagy sztripper a műveleti lépéstől függően), visszaforralóból és kondenzátorból áll. A rektifikálásnál a felső tartály, a következő lépésben (sztrippelésnél) pedig az alsó tartály a termékgyűjtő.



3-3. ábra A rektifikálás és sztrippelés kombinációja

A szétválasztás csak abban az esetben valósítható meg, ha minden lépésben az azeotrop a folyamatosan elvett termék. Minimális forrpontú azeotrop esetén a rektifikálás, maximális forrpontú azeotrop esetén a sztrippelés a kezdő lépés. A és B közül valamelyik tiszta termékként a tartályban marad, és onnan a következő lépés megkezdése előtt el kell távolítani. A lehetséges termékek és maradékok a M1.1.5, M1.1.6 mellékletben találhatók.

3.2.2. Kétoszlopos kolonna-konfigurációk

A különböző nyomáson üzemelő, két oszloprésszel megvalósított konfiguráció biztosítja azt a lehetőséget, hogy egyszerre gyártsuk a két tiszta komponenst. Először a középső tartályos oszlopot, majd a két új konfigurációt vizsgáljuk meg.

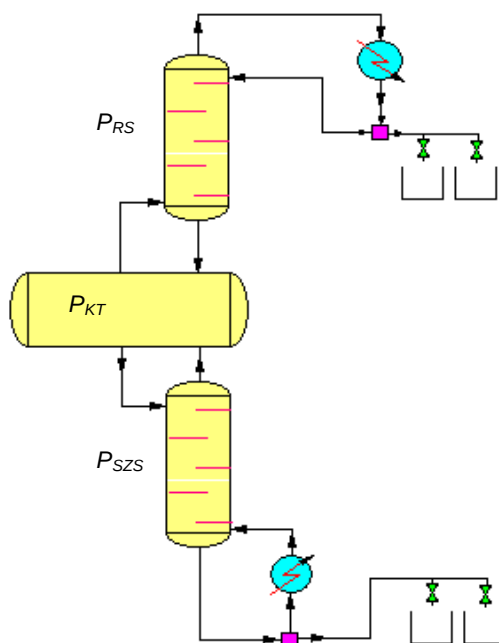
a. Középső tartályos kolonna

A kiindulási elegyet a középső tartályba töltjük be (3-4. ábra). A termékeket folyamatosan vesszük el a fejről, illetve a fenékről. A rektifikáló és sztrippelő szakaszokon különböző nyomást alkalmazunk.

A rektifikáló, sztrippelő szakaszok és a középső tartály nyomásától függően négy különböző eset lehetséges:

1. $P_{RS} \gg P_{KT} = P_{SZS}$
2. $P_{RS} = P_{KT} \gg P_{SZS}$
3. $P_{RS} = P_{KT} \ll P_{SZS}$
4. $P_{RS} \ll P_{KT} = P_{SZS}$

A megvalósíthatóság szempontjából nincs jelentősége annak, hogy a tartály melyik kolonnaszakasz nyomásán üzemel, ezért gyakorlatilag nincs különbség az 1. és 2. eset, illetve a 3. és 4. eset között. A lehetséges termékeket és maradékokat a M1.1.7. és M1.1.8. mellékletben gyűjtöttük össze.



3-4. ábra Középső tartályos oszlop

Megállapíthatjuk, hogy a szétválasztás nem megvalósítható, mivel minden esetben a termékek közül valamelyik azeotrop összetételű, tehát nem tudunk egyszerre tiszta A és B komponenst gyártani.

Egyértelmű, hogy a tartályban lévő összetétel alakulása erősen függ a két termék móláramának arányától. Ugyanakkor megállapítható az is, hogy addig nem kapunk

tiszta B (vagy A) komponenst a (középső) tartályban, míg valamelyik terméklevétel tiszta A (vagy B).

Összefoglalva elmondható, hogy a középtartályos oszlop nyomásváltó desztilláció esetén nem használható hatékonyan.

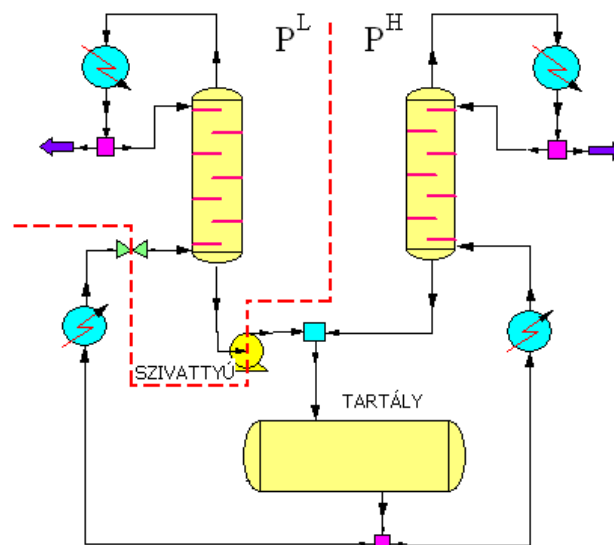
3.2.3. Új szakaszos kolonna-konfigurációk

A középtartályos oszlop két különböző (egy rektifikáló és egy sztrippelő) oszloprészből álló konfigurációja nem bizonyult megfelelőnek a binér nyomásváltó desztillációra. Ezután két új konfiguráció alkalmasságát vizsgáljuk meg, melyek egy közös tartályból és két azonos funkciójú (különböző nyomáson üzemelő) oszloprészből állnak:

1. Maximális forrpontú azeotropokra: Dupla oszlopos szakaszos rektifikáló (DOSZR).
2. Minimális forrpontú azeotropokra: Dupla oszlopos szakaszos sztripper (DOSZSZ).

Dupla oszlopos szakaszos rektifikáló maximális forrpontú azeotropokra

A folyadékáramok lefelé haladnak a két rektifikáló oszlopban (3-5. ábra), és az alsó tartályban összekeverednek, mely a magasabb nyomáson (P^H) üzemel.



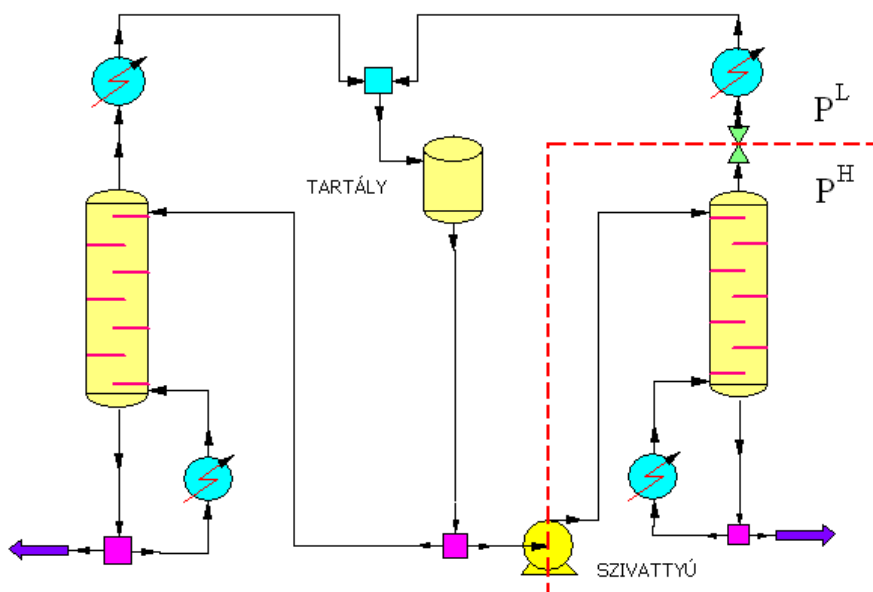
3-5. ábra Dupla oszlopos szakaszos rektifikáló

Az alacsonyabb nyomáson (P^L) üzemelő kolonnából érkező folyadékot szivattyú juttatja a tartályba. A tartályt elhagyó folyadékot két részre osztjuk. Mindkét ágba a magasabb nyomáson (P^H) üzemelő hőcserélő található. Az alacsonyabb nyomású ágba elég csak részlegesen elpárologtatni a folyadékot, mivel a szelep miatti nyomásesés biztosítja a további (teljes) elpárologtatást. A nagynyomású ágba totális elpárologtató van.

Maximális forrpontú azeotrop esetében a fejtermékek tiszta komponensek.

Dupla oszlopos szakaszos sztripper minimális forrpontú azeotropokra

A két sztrippelő kolonnából származó gőz kondenzátuma az alacsonyabb nyomáson üzemelő felső tartályban keveredik össze (3-6. ábra). A magasabb nyomáson üzemelő kolonnából érkező feiggőz nyomását a kondenzátor előtt egy szeleppel lecsökkentjük. A tartályt elhagyó folyadékot két ágra osztjuk. A magasnyomású kolonna refluxát szivattyú segítségével juttatjuk az oszlopba (a reflux mindig túlhűtött folyadék). Mindkét kolonna alatt egy folyadék-elosztó és egy totális elpárologtató található. Minimális forrpontú azeotrop esetén a fenéktermékek lehetnek tiszta komponensek.



3-6. ábra Dupla oszlopos szakaszos sztripper

Mindkét konfiguráció esetében, ha a tartálybeli összetétel a két azeotrop pont közé esik (a szétválasztás megvalósíthatósági tartománya), akkor a két termék a két tiszta komponens. Ez azt jelenti, hogy a tartálybeli összetételt a művelet során mindvégig két azeotrop összetétel között kell tartani. Ha a betáplálás összetétele ettől eltérő, egy olyan 0. lépés is szükséges, melyben csak az egyik oszlopról veszünk el terméket addig, amíg a tartálybeli összetétel el nem éri a kívánt összetétel intervallumot. Olyan elvételi áramokat kell választanunk, hogy a tartálybeli összetétel ne változzon, és mindkét kolonna állandósult állapotban üzemeljen a gyártás alatt.

A bemutatott konfigurációk előnyei:

- az A/B szétválasztás egyetlen gyártási lépéssel lehetséges,
- a két kolonna párhuzamosan üzemel, így termikusan integrálhatók,
- a két kolonna paramétere (átmérő, tányérszám) különbözőek lehetnek (rugalmasság),
- mindkét kolonna állandósult állapotban üzemel,
- nincs időbeni nyomásváltás a folyamat során.

- a gyártási lépés ideje:

$$\Delta t^{k,II} = SW^{k,II} / W^{II} \quad 3-7. \text{ egyenlet}$$

- a tartály folyadék összetételének változása:

$$x_U^{k,II} = x_{az}^I + (x_{az}^{II} - x_{az}^I) \cdot \frac{W^{II}}{SW^{k,II}} (t - t_b^{k,II}) \quad 3-8. \text{ egyenlet}$$

Mindkét kétoszlopos rendszerre a tartály folyadék összetételének változása:

$$x_U(t) = \frac{\frac{U_b}{W} x_{U,b} - \left(\frac{W^I}{W} x_W^I + \frac{W^{II}}{W} x_W^{II} \right)}{\frac{U_b}{W} - t} t \quad 3-9. \text{ egyenlet}$$

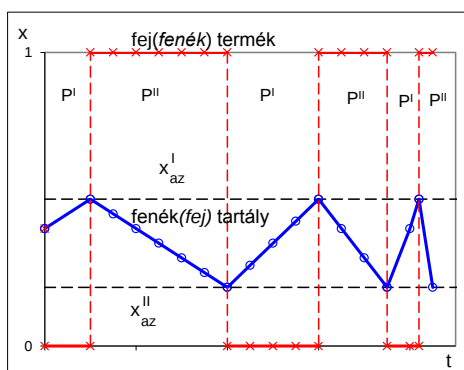
ahol t a gyártás kezdetétől eltelt idő.

A gyártás alatt x_U állandó lehet, ha a távozó áramok pillanatnyi súlyozott összetétele megegyezik a tartály összetételével.

Ha a kiindulási elegy összetétele a megvalósítható tartományon kívül található, akkor egy előkészítő lépés szükséges, amikor vagy W^I vagy W^{II} nulla, így x_U változik.

3.3.1. Szakaszos rektifikálás maximális vagy szakaszos sztripper minimális forrpontú azeotropok esetére

Ha egy maximális forrpontú azeotropot képző elegyet választunk szét szakaszos rektifikálóban (SZR) vagy minimális forrpontú azeotropot szakaszos sztripperben (SZSZ), akkor időben váltakozva tudjuk a tiszta komponenseket gyártani (3-7. ábra).



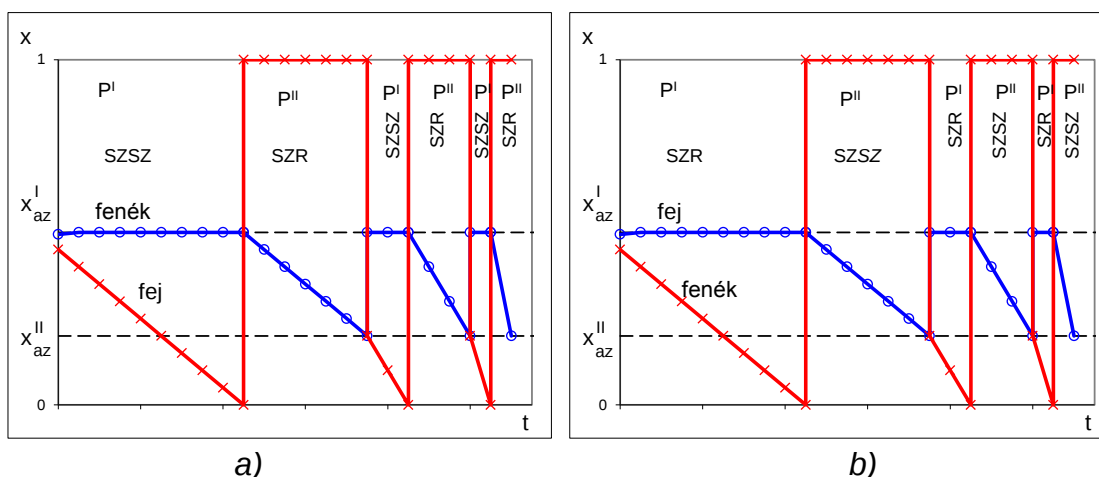
3-7. ábra A termék és a tartály összetételének változása SZR (SZSZ), max. (min.) forrpontú azeotropra

Egy későbbi (k-adik) ciklusban

- a lépések időtartama rövidül (az egy ciklusban gyártott tiszta komponensek mennyisége ($SW_{i,k}$) -ezzel arányosan- szintén csökken),
- a tartályösszetétel két azeotrop pont közötti változása egyre gyorsabb lesz ($|dx_{VR}/dt|$ értéke nő), a tartályban lévő folyadékmennyiség csökkenése miatt.

3.3.2. A szakaszos rektifikáló és szakaszos sztrippel kombinációja maximális és minimális forrpontú azeotropra

Ez a módszer mind maximális, mind minimális forrpontú azeotropokra alkalmazható. A kolonnákat elhagyó áramok (fejgőz és fenékfolyadék) összetételének időbeni változása hasonló a két esetben (3-8. ábrán).



3-8. ábra A SZR-SZSZ fejgőz és fenékfolyadék összetételek alakulása maximális (a) és minimális (b) forrpontú azeotropokra

Ennél a konfigurációnál váltakozva tudjuk gyártani a két tiszta komponenst a fejen (fenéken):

- tartálymaradékként a sztrippelő (rektifikáló) lépésekben,
- termékként folyamatosan a rektifikáló (sztrippelő) lépésekben.

A fenékfolyadék- (fejgőz-)összetétel a két azeotrop pont között marad:

- A sztrippelő (rektifikáló) lépésben állandó (megfelel valamelyik azeotrop összetételnek).
- A rektifikáló (sztrippelő) lépésben folyamatosan változik, és a lépés végén eléri az adott nyomáshoz tartozó azeotrop összetételt.
- A lépések időtartama rövidül (a ciklusban előállított tiszta termék mennyisége ($SW_{i,k}$) csökken).
- A tartályösszetétel két azeotrop pont közötti változása egyre gyorsabb lesz ($|dx_{VR}/dt|$ értéke nő), a szétválasztandó elegy mennyiségének csökkenése miatt.

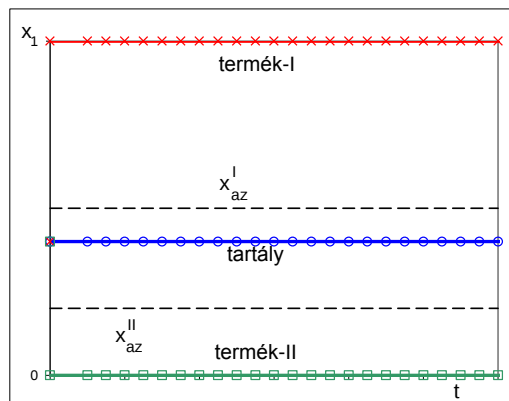
A felső (alsó) tartályt minden sztrippelési (rektifikálási) lépés előtt fel kell tölteni (az első ciklusban a betáplálással, a későbbiekben az előző rektifikálási (sztrippelési) lépés maradékával), utána pedig le kell üríteni egy (az 1. lépés nyomásától függően A vagy B komponens tárolására szolgáló) terméktartályba. A rektifikálási lépések során a desztillátumot folyamatosan gyűjtjük a (A vagy B) terméktartályba.

3.3.3. DOSZR maximális, DOSZSZ minimális forrpontú azeotropok szétválasztására

Ezekkel a rendszerekkel folyamatosan gyárthatjuk a tiszta A és B komponenseket (3-9. ábra)

- DOSZR –val desztillátumként maximális forrpontú azeotrop elegyekből,
- DOSZSZ –rel fenéktermékként minimális forrpontú azeotrop elegyekből.

A tartályösszetétel állandó értéken tartható, ezért a két kolonna állandósult állapotban üzemelhet. A művelet előrehaladtával a tartályban lévő folyadék mennyisége folyamatosan csökken.



3-9. ábra A termék- és tartályösszetételek alakulása DOSZR (DOSZSZ) max. (min.) forrpontú azeotrop elegy esetén

3.4. Részletes modellező számítások

A számításokhoz tesztelegyként az etanol (*EtOH*) – toluol minimális és a víz – etiléndiamin (*EDA*) maximális forrpontú azeotrop elegyeket alkalmaztuk. Az elegyek egyensúlyi diagramjai és az azeotropok adatai a két különböző nyomáson az M1.2. mellékletben találhatóak.

Mindkét elegy esetében az azeotrop összetételek közötti különbség több mint 5%, az alkalmazott nyomáskülönbség pedig kisebb mint 10 bar, tehát a nyomásváltással történő szétválasztás gazdaságos lehet (Perry és Green (2008)).

A következő konfigurációkat vizsgáltuk:

- maximális forrpontú azeotropok elválasztására:
 - szakaszos rektifikáló (SZR),

- szakaszos rektifikáló és szakaszos sztripper kombinációja (SZR-SZSZ),
- dupla oszlopos szakaszos rektifikáló (DOSZR),
- minimális forrpontú azeotropok elválasztására:
 - szakaszos sztripper (SZSZ),
 - szakaszos rektifikáló és szakaszos sztripper kombinációja (SZR-SZSZ),
 - dupla oszlopos szakaszos sztripper (DOSZSZ).

Az elméleti tényérok száma minden oszloprészben 20 (kondenzátor és visszaforraló nélkül). Az egyszerűség kedvéért ugyanazokat a reflux- és visszaforralási arányokat adjuk meg a különböző lépésekre (SZR, SZSZ, SZR-SZSZ) és oszlopokra (DOSZR, DOSZSZ). A maximális forrpontú elegy elválasztásánál $R=15$, $R_s=15$, a minimális forrpontú elegy esetén $R=20$, $R_s=20$. A folyadék-visszatartás a tényérokön egyoszlopos esetekben $50 \text{ cm}^3/\text{tányér}$, míg a DOSZR és a DOSZSZ esetében (a kisebb gőzterhelés miatt) $25 \text{ cm}^3/\text{tányér}$. A kiindulási elegy mennyisége 11 dm^3 . Kezdetben a berendezésekben forrponti folyadék van. A felfutás időtartama (nincs termékelvétel) 60 perc. A műveletnek akkor van vége:

- SZR, SZSZ, SZR-SZSZ esetén, ha valamelyik gyártási lépés már 15 percnél rövidebb,
- DOSZR, DOSZSZ esetén, ha a kiindulási elegy mennyiségének 2%-ánál kevesebb a tartályban lévő folyadék.

A részletes számítási eredmények a M1.3 mellékletben találhatóak.

A számítások fontosabb eredményeit a 3-1. és 3-2. táblázatokban foglaltuk össze. A kapott eredmények azt mutatják, hogy mindkét új kolonna-konfigurációval nagyobb tisztasággal, nagyobb kinyeréssel tudunk gyártani azonos körülmények között (azonos tányérszám, azonos reflux-, sztrippelő arány), továbbá a fajlagos energiaigény is jóval kedvezőbb.

		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 a 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	311,5
Összidő	min	877	2274	680
Gyártási idő	min	464	1939	620

3-2. táblázat Fontosabb eredmények a 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 Különböző konfigurációk értékelése

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

A megvalósíthatósági és részletes modellezési eredményeinket a 3-3. táblázatban foglaltuk össze. Minthogy a két új, duplaoszlopos kolonna-konfiguráció jó eredményeket hozott (3-1., 3-2. táblázat), ezért azokat javasoljuk nyomásváltó desztillációra, míg a középső tartályos oszlopot nem javasoljuk.

3.5. A 3. fejezet összefoglalása

Ebben a fejezetben először -tökéletes szétválasztás feltételezése mellett- a nyomásváltó desztilláció megvalósíthatóságát vizsgáltuk különböző kolonna-konfigurációkra kétkomponensű (binér) elegyek esetére. A különböző nyomásokat egymástól elválaszthatjuk:

- időben, egy oszloprészt (szakaszos rektifikáló és sztripper), illetve
- térben, két oszloprészt alkalmazva.

Arra a következtetésre jutottunk, hogy a középső tartályos oszlop nem alkalmas a binér nyomásváltó desztillációra. Továbbá megállapítottuk, hogy mind a maximális-,

mind a minimális forrpontú azeotropok szétválasztása lehetséges a sztrippelés és a rektifikálás időben felváltva történő alkalmazásával is.

Két új konfigurációt javasoltunk: a kétoszlopos szakaszos rektifikálót (DOSZR) és a kétoszlopos szakaszos sztrippert (DOSZSZ). Ezeknek az új rugalmas konfigurációknak számos előnyük van:

- 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.

Anyagmérleg-egyenletekkel levezettük a dupla oszlopos kolonna-konfigurációkra a tartály folyadék összetételének időbeni változását. Rámutattunk arra, hogy lehetséges a berendezést úgy működtetni, hogy időben ne változzék az összetétel, vagyis állandósult állapotban.

A fejezet második felében a nyomásváltó desztillációt részletes modellezéssel vizsgáltuk a különböző szakaszos kolonna-konfigurációkra, professzionális folyamatszimulátor alkalmazásával. A megvalósíthatósági vizsgálatok eredményei alapján a következő konfigurációkat vizsgáltuk 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.

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

4. Nyomásváltó szakaszos desztilláció kétoszlopos rendszerben termikus csatolással

Az előző fejezetben két új kolonna-konfigurációt -a dupla oszlopos szakaszos rektifikálót és a dupla oszlopos szakaszos sztrippert- mutattunk be szakaszos nyomásváltó desztillációra. Ezen új konfigurációk egyik jelentős előnye, hogy a két kolonna termikusan csatolható, mellyel jelentős energiamegtakarítás érhető el.

Ebben a fejezetben részletes modellező számításokkal vizsgáljuk a főbb műveleti paraméterek hatását a dupla oszlopos szakaszos sztripper berendezésre, illetve bemutatjuk a termikus csatolás előnyét. Továbbá meghatározzuk a minimális fajlagos szén-dioxid (CO₂) emisszióhoz (minimális fajlagos energiaigény) tartozó műveleti paramétereket. A vizsgálatokhoz tesztelegyként acetón-metanol minimális forrponitú azeotrop elegyet alkalmazunk (az elegy gőz-folyadék egyensúlyi adatai az M2.1. mellékletben található).

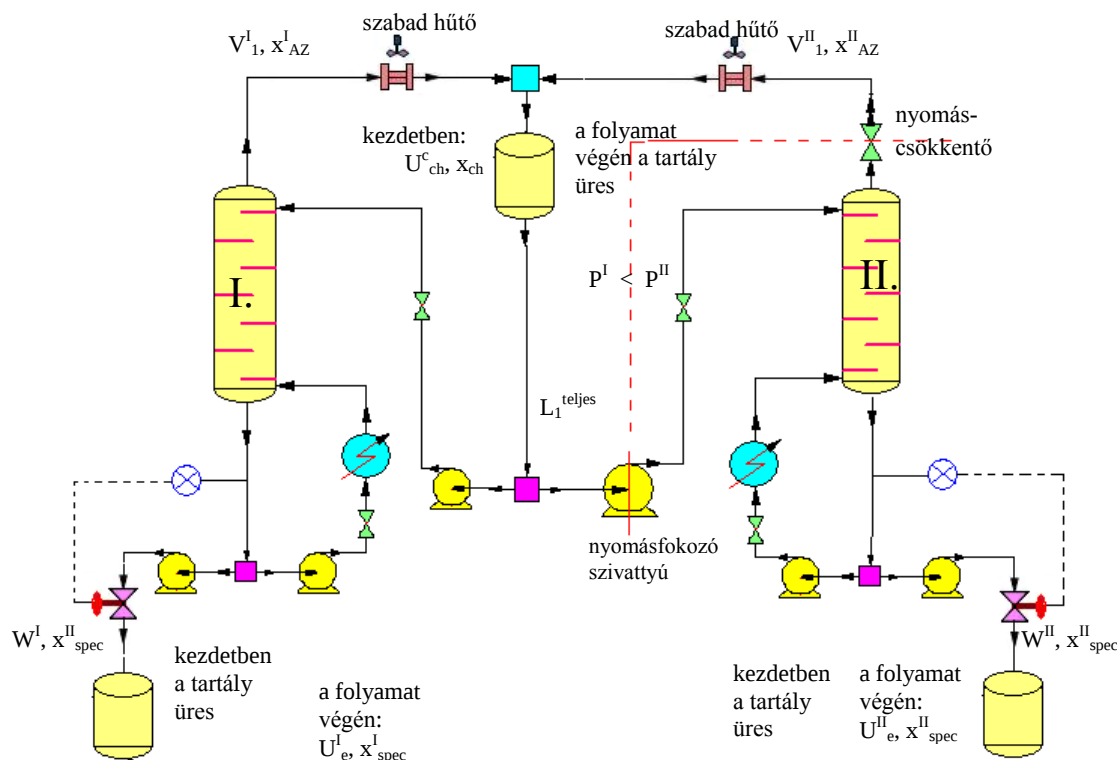
4.1. A kétoszlopos rendszer

A nyitott üzemmódban működő dupla oszlopos szakaszos sztripper (4-1. ábra) alkalmas a minimális forrponitú nyomásérzékeny azeotropok elválasztására, mint ahogy azt az előző fejezetben bemutattuk.

Az első szimulációnál az elméleti tányérok száma minden oszloprészben 40 (kondenzátor és visszaforraló nélkül). A tányér folyadék-visszatartása 2 dm³/tányér. A művelet kezdetén a tányérok már forrponiti hőmérsékletű, betáp összetételű folyadékot tartalmaznak ("wet start-up"). A közös tartályba betöltött elegy mennyisége 46,12 kmol (2,6 m³), mely 50 mol% acetont tartalmaz.

A sztrippelő kolonnák tetején távozó gőzöket száraz (szabad) hűtővel kondenzáltatjuk, majd közös tartályba vezetjük, mely az alacsonyabb nyomáson működik (P^I). A gőzösszetételek az adott nyomáshoz tartozó azeotrop összetételhez (x'_{AZ} és x''_{AZ}) közeliek. A nagyobb nyomású kolonnáról távozó gőz nyomását (P^{II}) nyomáscsökkentő szeleppel csökkentjük, mielőtt kondenzáltatjuk. A közös tartályt elhagyó folyadék térfogatárama 6 m³/h. Mindkét kolonna alján található egy folyadék elosztó és egy totális visszaforraló. A folyadékok továbbításához szivattyúkat alkalmazunk (kivéve a kondenzált gőzöket). A csővezetéki nyomásvesztéseket és a hidraulikus magasság-különbséget szelepekkel modellezzük. A művelet akkor fejeződik be, amikor a közös tartályban a folyadék mennyisége a kiindulásiénak 2%-a alá csökken. A visszaforralási arányokat (R'_s és R''_s) PID szabályzó segítségével állítjuk be. Az egyszerűség kedvéért a mért jellemzők a termékösszetételek, bár tanulmányainkban bemutattuk (Kopasz és m^társai (2009, 2010)), hogy az iparban alkalmazott tányérhőmérsékletek is lehetnek a mért jellemzők. A szabályzók beállításai M2.2. mellékletben találhatóak.

E szabályzók a terméklevételi ágakba épített szeleppel avatkoznak be a folyamatba, megszabva a termék térfogatáramát (W' ill. W'').



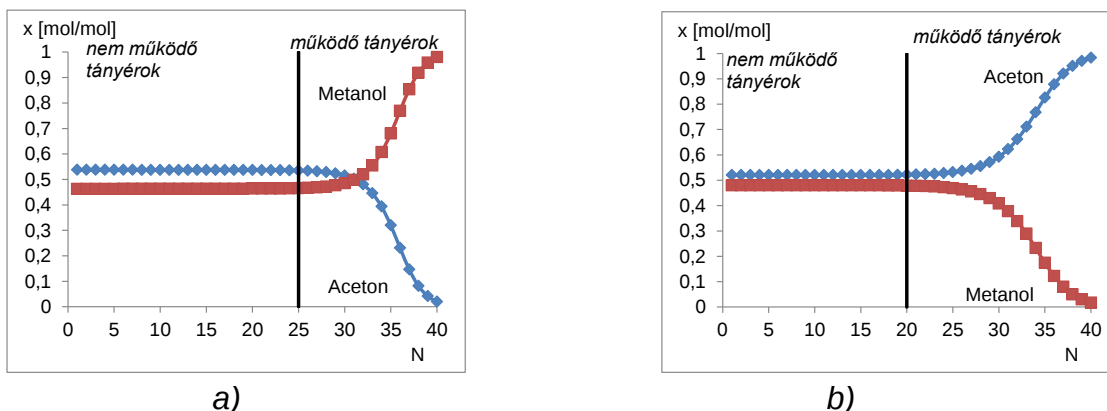
4-1. ábra Dupla oszlopos szakaszos sztripper termikus csatolás nélkül

A legfontosabb műveleti paraméterek hatását vizsgáljuk. Meghatározzuk a minimális fajlagos szén-dioxid (CO₂) emisszióhoz (minimális fajlagos energiaigény) tartozó műveleti paramétereket. A szén-dioxid kibocsátás számításánál feltételezzük, hogy a hőenergia-igényt egy gázkazán biztosítja, melynek az emissziós tényezője 50,35 g CO₂/MJ. Továbbá feltételezzük, hogy a hűtési igényt száraz (szabad) hűtővel biztosítjuk, melynek elektromos energia tényezője 0,4 Wh/MJ. Az elektromos fogyasztás (hűtés és szivattyúzás) átkonvertálható CO₂ emisszióvá, melynek tényezője 437 g CO₂/kWh (U.S. EIA (2007)).

4.2. Tányérszám meghatározás

Célunk, hogy meghatározzuk az elválasztáshoz szükséges tányérszámot. A két kolonna nincs termikusan csatolva. Az I. kolonna 1,01 bar-on, a II. kolonna 10,00 bar-on működik. Az elméleti tányérok száma minden oszloprészben 40 (kondenzátor és visszaforráló nélkül), hogy az elválasztás biztosan megvalósítható legyen.

A felfűtés után a kolonnák közel állandósult állapotban működnek, azaz a kolonna profilok alig változnak az idővel. A 4-2. ábrákon láthatóak a kolonnák összetétel profiljai.



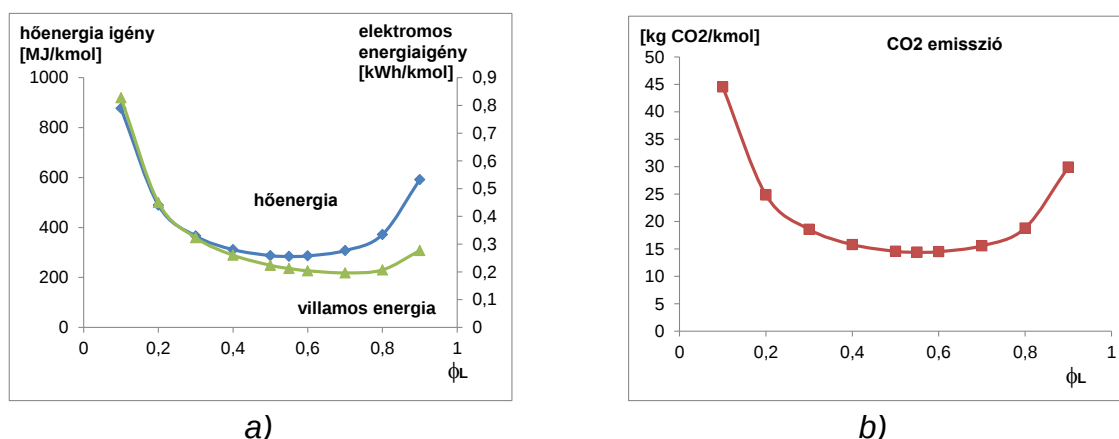
4-2. ábra Az I. (a) és II. (b) kolonnák összetétel profiljai

Azok a tányérok működnek hatékonyan, ahol az összetétel tányérról tányérra jelentősen változik. Mindkét oszlopban található néhány olyan tányér, ahol nem változik észrevehetően a koncentráció, azaz a tányér az elválasztás szempontjából nem működik, vagyis a tányérszámot túlbecsültük. A vizsgálatot elvégezzük úgy is, hogy a II. kolonna 8, majd 6 bar-on működik. Hasonló eredményt kapunk, ezért a további számításoknál a tányérszámot 20 (I. kolonna), illetve 25-nek (II. kolonna) vesszük.

4.3. A folyadék megosztási arány hatása

A két kolonna még nincs termikusan csatolva. Az I. kolonna 1,01 bar-on, a II. kolonna 10,00 bar-on működik. A folyadék megosztási arány ($\phi_L = L'/L^{\text{összes}}$) hatását vizsgáljuk. Értékét 0,1-0,9 között változtatjuk.

Meghatározzuk a minimális fajlagos CO₂ emisszió, a minimális fajlagos hő- és energiaigényt (4-3. ábra). Az eredmények azt mutatják, hogy a minimum helyek kissé eltérőek.



4-3. ábra A folyadék megosztási arány hatása

a fajlagos hő- és elektromos igényre (a) és a fajlagos CO₂ emisszióra (b)

A minimális CO₂ emissziót $\phi_L=0,55$ értéknél érjük el. Látható, hogy a fajlagos villamosenergia-igény jelentősen kisebb, mint a fűtési energia (1 kWh=3,6 MJ), így a villamosenergia-igény kevésbé van hatással a CO₂ emisszióra.

4.4. A nyomáslépcső hatása

Vizsgáljuk, hogy a nyomáslépcső, azaz a két oszlop közötti nyomáskülönbség, hogyan befolyásolja a fajlagos energiaigényt és a CO₂ kibocsátást. A részletes eredmények a M2.3. mellékletben találhatóak.

4.4.1. A kiindulási elegy összetétele a két azeotrop között van

Először azt az esetet vizsgáljuk amikor a kiindulási elegy összetétele a két azeotrop között van, ekkor a II. kolonna nyomása nagyobb mint 6 bar. Ebben az esetben nem szükséges előkészítő lépés.

Megállapítható, hogy a nyomáslépcső növelésével a CO₂ emisszió és a gyártási idő is jelentősen csökken. Kijelenthetjük azt is, hogy a II. kolonna felfűtési ideje szintén csökken a nyomáslépcső növelésével.

4.4.2. A kiindulási elegy összetétele a két azeotropon kívül van

Ha a II. kolonna nyomása kisebb mint 6 bar, a kiindulási elegy összetétele kívül esik a két azeotropon, így ilyenkor előkészítő lépésre van szükség. Erre az esetre vonatkozólag három működési politikát javasolunk.

4.4.2.1. 1. műveleti politika

Az előkészítő lépés alatt csak az I. kolonna működik, és gyártja a metanolt, amíg a közös tartályban lévő folyadék összetétele el nem éri a két azeotrop pont közötti összetételt.

4.4.2.2. 2. műveleti politika

Az előkészítő lépés alatt mindkét kolonna működik és gyártja a metanolt, amíg a közös tartályban lévő folyadék összetétele el nem éri a két azeotrop pont közötti összetételt.

4.4.2.3. 3. műveleti politika

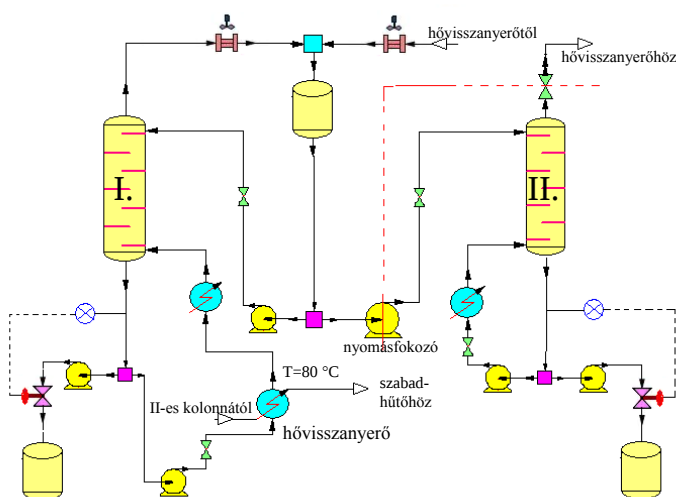
Az előkészítő lépés alatt mindkét kolonna működik, de csak az I. kolonna gyártja a metanolt, a II. kolonna végtelen refluxszal működik. A lépés addig tart, amíg a közös tartályban lévő folyadék összetétele nem kerül be a két azeotrop pont közötti szakaszra.

A műveleti politikákat összehasonlítva megállapítottuk, hogy az 1-es a legkedvezőbb, míg a 3-as a legkedvezőtlenebb a fajlagos CO₂ kibocsátás

szempontjából. Megállapítható az is, hogy a nyomáslépcső növelésével csökken a különbség az egyes műveleti politikák között.

4.5. Termikus csatolás

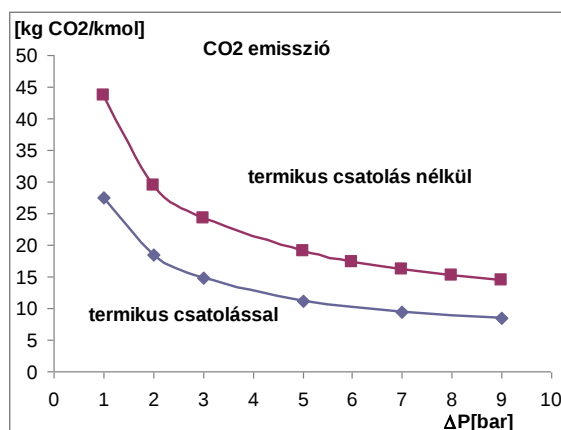
A termikus csatolások eljárás folyamatábrája a 4-4. ábrán látható. Minthogy a nagyobb nyomáshoz tartozó azeotrop összetételű elegy (II. kolonna feigőze) forráspontja (133,9°C; 10 bar-on) magasabb, mint a metanol termék (I. kolonna fenékterméke) forráspontja (közel 64°C; 1,01 bar-on), így a termikus csatolás megvalósítható. Mi csak a részleges termikus csatolást vizsgáljuk, vagyis a hővisszanyerő mellett (4-4. ábra) egy segéd visszaforraló segítségével érjük el a kívánt hőteljesítményt. A hővisszanyerő a II. kolonna feigőzének hőenergiáját hasznosítja az I. kolonna gőzáramának biztosításához. A hővisszanyerő műveleti paramétere, hogy a II. kolonna feigőz kondenzátuma 80°C-os legyen.



4-4. ábra Dupla oszlopos szakaszos sztripper termikus csatolással

Megvizsgáljuk, hogy a két kolonna közötti nyomáskülönbség (ΔP) hogyan befolyásolja a fajlagos CO₂ emissziót termikus csatolással és anélkül működő rendszer esetén (4-5. ábra, 4-1. táblázat).

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 nő, ha a nyomáskülönbség nagyobb. A nyomáskülönbség növelésével a hővisszanyerő beruházási költsége kisebb, mert az átlagos hőmérséklet-különbség nagyobb (a II. kolonna feigőzének hőmérséklete nagyobb).



4-5. ábra 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

4-1. táblázat Nyomáskülönbség hatása (ΔP) a fajlagos CO2 emisszióra

4.6. A 4. fejezet összefoglalása

Aceton-metanol elegy elválasztására dupla oszlopos szakaszos nyomásváltó (más néven kétnyomásos) desztilláló berendezést javasoltunk. A javasolt konfiguráció a nyitott üzemmódban működő dupla oszlopos szakaszos sztripper. A folyamatot részletes modellező számításokkal vizsgáltuk a CHEMCAD professzionális folyamatszimulátor dinamikus moduljának (CCDCOLUMN) segítségével. Meghatároztuk az elválasztáshoz szükséges tényérszámot. Megvizsgáltuk a legfontosabb műveleti paraméterek hatását a fajlagos energiaigényre, amit szén-dioxid kibocsátásban fejeztünk ki. Meghatároztuk az optimális folyadék megosztási arányt (minimális CO2 emisszió), és vizsgáltuk, hogy milyen hatással van a két kolonna közötti nyomáskülönbség a műveleti időre és a fajlagos CO2 emisszióra. Javaslatot tettünk a két kolonna termikus csatolására, mellyel jelentős energiamegtakarítás (szén-dioxid kibocsátás csökkenés) érhető el.

Megállapítottuk, hogy a műveleti idő a nyomáskülönbség növekedésével csökken. A nyomáskülönbség növelésével a hővisszanyerő beruházási költsége is csökken, mert az átlagos hőmérséklet-különbség nő (a II. kolonna feiggőzőnek hőmérséklete nagyobb). Az eredmények azt mutatták, hogy termikus csatolással akár 42%-os CO₂ emisszió csökkenés is elérhető.

5. Nyomásváltó szakaszos desztilláció zárt üzemmódban

E fejezetben új, zárt üzemmódú (nincs termékeltétel), dupla oszlopos szakaszos rektifikáló és sztrippelő berendezést mutatunk be a nyomásváltó desztillációra. Megvalósíthatósági vizsgálatot végzünk, mely számos egyszerűsítő feltételezésen alapul (pl. végtelen tányérszám, nincs folyadék visszatartás a tányérokban). Az új kolonna-konfigurációt összehasonlítjuk a nyitott üzemmódban működő dupla oszlopos berendezésekkel, melyeket korábban ismertettünk.

Terjedelmi okok miatt ebben a fejezetben részletesen csak a minimális forrpontú azeotropok elválasztására alkalmas, zárt üzemi, dupla oszlopos szakaszos rektifikáló berendezést ismertetjük, a teljes vizsgálat megtalálható Modla (2010) cikkben, amiben maximális forrpontú azeotropok elválasztására alkalmas, zárt üzemi, dupla oszlopos szakaszos sztrippelő eredményei is megtalálhatóak. Az új kolonna-konfiguráció működését az acetón-n-pentán minimális forrpontú azeotrop elegy elválasztásán mutatjuk be.

5.1. Zárt üzemmódú dupla oszlopos kolonna-konfigurációk

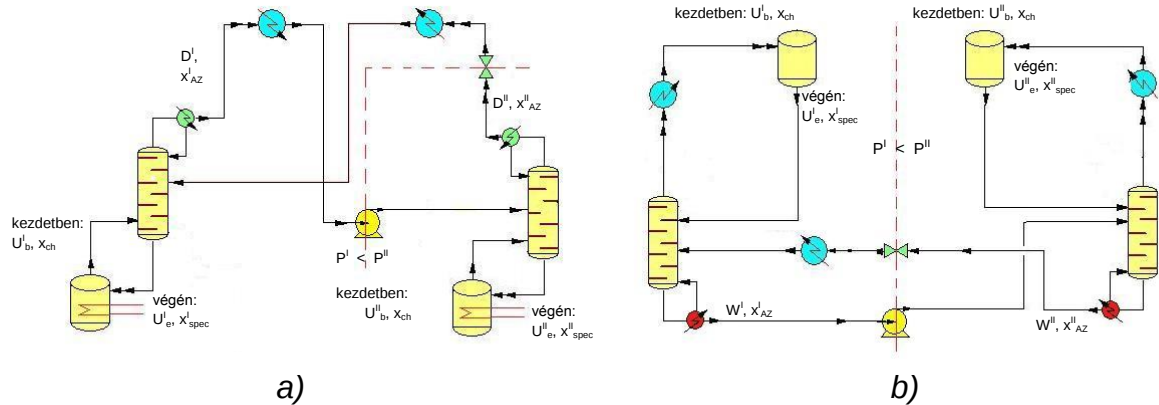
A zárt üzemmódban működő dupla oszlopos szakaszos rektifikáló berendezés (DOSZR-zárt; 5-1.a ábra) minimális forrpontú, míg a dupla oszlopos szakaszos sztrippelő (DOSZSZ-zárt; 5-1.b ábra) berendezés zárt üzemmódban működtetve maximális forrpontú, nyomásérzékeny azeotrop elegyek elválasztására alkalmas.

A két termék gyártása üstmaradékként (DOSZR-zárt) vagy fejtermékként (DOSZSZ-zárt) párhuzamosan történik úgy, hogy a folyamat befejezéséig nem veszünk el terméket. A művelet kezdetén a kiindulási elegyet (U_{ch}) két részre osztjuk (U^I_b , U^{II}_b), melyeket a különböző tartályokba töltünk. A kiindulási elegy összetétele (x_{ch}) a két azeotrop összetétel (x^I_{az} , x^{II}_{az}) közé esik.

A DOSZR-zárt esetén (5-1.a ábra) az I. oszlop desztillátumát (D^I) a II. oszlopba, a II. oszlopét (D^{II}) az I. oszlopba tápláljuk. Az alacsonyabb nyomású (P^I) oszlopból érkező áram (D^I) nyomását szivattyúval meg kell növelni. A nagyobb nyomású (P^{II}) oszlopból érkező áram (D^{II}) nyomását a kondenzátor előtt egy szeleppel le kell csökkenteni. Mindkét fejtermék azeotrop összetételű (x^I_{az} , illetve x^{II}_{az}). A művelet során az üstösszetételek változnak. A folyamat végén az előírás szerinti tisztaságú (x^I_{spec} , illetve x^{II}_{spec}) termékeket – melyek elméletileg tiszta komponensek (A és B) is lehetnek – üstmaradékként nyerjük.

A DOSZSZ-zárt esetén (5-1.b ábra) az I. oszlop fenékáramát (W^I) a II. oszlopba, a II. oszlopét (W^{II}) az I. oszlopba tápláljuk. Az alacsonyabb nyomású (P^I) oszlopból érkező áram (W^I) nyomását szivattyúval meg kell növelni. A nagyobb nyomású (P^{II}) oszlopból érkező áram (W^{II}) nyomását a kolonna előtt egy szeleppel le kell csökkenteni. Mindkét fenéktermék azeotrop összetételű (x^I_{Az} , illetve x^{II}_{Az}). A művelet során a felső tartály összetételek változnak. A folyamat végén az előírás szerinti

tisztaságú (x_{spec}^I , illetve x_{spec}^{II}) termékeket – melyek elméletileg tiszta komponensek (A és B) is lehetnek – a felső tartályban nyerjük.



a)
b)
5-1. ábra Zárt üzemű dupla oszlopos szakaszos rektifikáló minimális forrpontú azeotrop elegyekhez (a) és sztripper maximális forrpontú azeotrop elegyekhez (b)

5.2. Megvalósíthatósági vizsgálat

A megvalósíthatósági vizsgálat célja, hogy a művelet időtartamát és a termékek mennyiségét megbecsülhessük.

A teljes anyagmérleg (TAM) és komponensmérlegeket (KAM) analitikusan oldjuk meg. A zárt konfigurációnál feltételezzük, hogy az előírt tisztaságot a termékek egyszerre érik el, azaz a művelet időtartama (τ) minimális. A levezetést csak a DOSZR-zárt rendszerre mutatjuk be.

Teljes anyagmérleg és komponensmérleg az egész rendszerre:

TAM:

$$U_b^I + U_b^{II} = U_{ch} \quad 5-1. \text{ egyenlet}$$

$$U_e^I + U_e^{II} = U_{ch} \quad 5-2. \text{ egyenlet}$$

KAM:

$$U_b^I \cdot x_{ch,A} + U_b^{II} \cdot x_{ch,A} = U_{ch} \cdot x_{ch,A} \quad 5-3. \text{ egyenlet}$$

$$U_e^I \cdot x_{spec,A}^I + U_e^{II} \cdot (1 - x_{spec,B}^{II}) = U_{ch} \cdot x_{ch,A} \quad 5-4. \text{ egyenlet}$$

Differenciális anyag- (DTAM) és komponensmérlegek (DKAM) az I. oszlopra:

$$\text{DTAM:} \quad \frac{dU^I}{dt} = D^{II} - D^I \quad \text{és} \quad \frac{dU^I}{dt} = -\frac{dU^{II}}{dt} \quad 5-5. \text{ egyenlet}$$

$$\text{Peremfeltételek:} \quad U^I(0) = U_b^I \quad 5-6. \text{ egyenlet}$$

$$U^I(\tau) = U_e^I \quad 5-7. \text{ egyenlet}$$

$$\text{így} \quad U_e^I = U_b^I + (D^{II} - D^I) \cdot \tau \quad 5-8. \text{ egyenlet}$$

$$\text{DKAM:} \quad \frac{d(U^I \cdot x_A^I)}{dt} = D^{II} x_{az,A}^{II} - D^I x_{az,A}^I \quad 5-9. \text{ egyenlet}$$

Peremfeltételek: $(U^I \cdot x_A^I)(0) = U_b^I \cdot x_{ch,A}$ 5-10. egyenlet

$(U^I \cdot x_A^I)(\tau) = U_e^I \cdot x_{spec,A}^I$ 5-11. egyenlet

így: $U_e^I \cdot x_{spec,A}^I = U_b^I \cdot x_{ch,A} + (D^{II} x_{az,A}^{II} - D^I x_{az,A}^I) \cdot \tau$

$(U_e^I \cdot x_{spec,A}^I - U_b^I \cdot x_{ch,A}^I) = -(U_e^{II} \cdot (1 - x_{spec,B}^{II}) - U_b^{II} \cdot x_{ch,A}^{II})$ 5-12. egyenlet

Definiáljuk a kiindulási elegy megosztási arányát a két kolonna között:

$\phi_{ch} = \frac{U_b^I}{U_{ch}}$ 5-13. egyenlet

és definiáljuk a desztillátumok arányát a két oszlop között:

$\phi_D = \frac{D^I}{D^I + D^{II}}$ 5-14. egyenlet

Ismeretlenek: $\phi_{ch}, U_e^{II}, U_e^{II}, \tau, \phi_D$

Ismert paraméterek: $U_{ch}, x_{spec,A}^I, x_{spec,B}^{II}, x_{az}^I, x_{az}^{II}, x_{ch,A}$

Független egyenletek 5-1, 5-2, 5-4, 5-8, 5-12

Az egyenletrendszer megoldása:

A 5-2 és 5-4 egyenletek kombinációja:

$U_e^I = \frac{x_{ch,A} - (1 - x_{spec,B}^{II})}{x_{spec,A}^I - (1 - x_{spec,B}^{II})} \cdot U_{ch}$ 5-15. egyenlet

$U_e^{II} = \frac{x_{ch,A} - x_{spec,A}^I}{(1 - x_{spec,B}^{II}) - x_{spec,A}^I} \cdot U_{ch}$ 5-16. egyenlet

A művelet időtartama az 5-8. alapján:

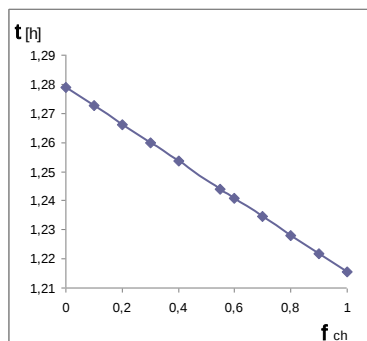
$\tau = \frac{U_e^I - U_b^I}{D^{II} - D^I}$ 5-17. egyenlet

Így a művelet időtartama:

$\tau = \frac{U_e^I - U_{ch} \cdot \phi_{ch}}{D^{tot}(1 - 2 \cdot \phi_D)}$ 5-18. egyenlet

ahol ϕ_D (kombinálva az 5-8 és 5-12 egyenleteket):

$\phi_D = \frac{x_{az,A}^{II} - \frac{U_e^I \cdot x_{spec,A}^I - U_{ch} \cdot \phi_{ch} \cdot x_{ch,A}}{U_e^I - U_{ch} \cdot \phi_{ch}}}{x_{az,A}^{II} + x_{az,A}^I - 2 \cdot \frac{U_e^I \cdot x_{spec,A}^I - U_{ch} \cdot \phi_{ch} \cdot x_{ch,A}}{U_e^I - U_{ch} \cdot \phi_{ch}}}$ 5-19. egyenlet



5-2. ábra. A művelet időtartama különböző elosztási arányok mellett

Az 5-2. ábra szerint a kiindulási elegy elosztási aránya és a művelet ideje között lineáris kapcsolat áll fenn. A minimális műveleti idő $\phi_{ch}=1$ -nél érhető el, azaz ha a teljes kiindulási elegyet az I. kolonna üstjébe töltjük.

5.3. Részletes modellező számítások

Részletes modellező számításokkal megvizsgáljuk a legfontosabb műveleti paraméterek hatását a zárt üzemmódban működő dupla oszlopos szakaszos rektifikáló berendezésnél (DOSZR-zárt). Az eredményeket összehasonlítjuk a nyitott üzemmódban működő dupla oszlopos szakaszos sztripper berendezéssel (DOSZSZ-nyitott). A számításokhoz tesztelegyként az acetón-n-pentán minimális forrponitű azeotrop elegyet alkalmazzuk. Az acetón-n-pentán gőz-folyadék egyensúlyi és azeotrop adatai a M3.1 mellékletben találhatóak.

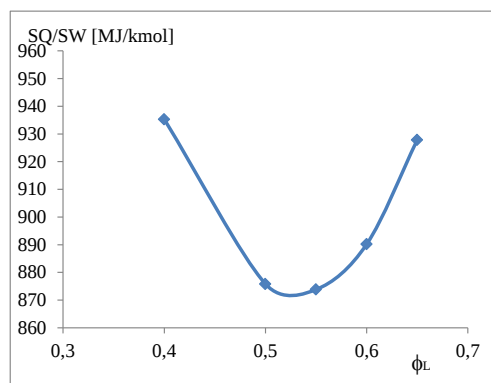
Mindkét üzemmódú berendezésnél a kolonna nyomások $P^I=1,01$ és $P^{II}=10$ bar. Az I. kolonna gyártja az acetont, a II. kolonna gyártja az n-pentánt. Az elméleti tányérok száma minden oszloprészben 40 (kondenzátor és visszaforráló nélkül). A tányérok folyadék-visszatartása $2 \text{ dm}^3/\text{tányér}$. A művelet kezdetén a tányérok már forrponiti hőmérsékletű folyadékot tartalmaznak ("wet start-up"). A betöltött gyártási tétel mennyisége $25,42 \text{ kmol}$ (kb. $2,6 \text{ m}^3$), mely 30 mol% acetont tartalmaz. Az előírt terméktisztaságok 98 mol%.

A dupla oszlopos szakaszos sztrippernél (nyitott) a visszaforralási arányokat (R_s^I és R_s^{II}), a dupla oszlopos szakaszos rektifikálónál (zárt) a refluxarányokat egy-egy PID szabályzó segítségével állítjuk be. E szabályzók a terméklevételi ágakba épített szelepekkel avatkoznak be a folyamatba, módosítva a termék térfogatáramát (W^I , W^{II} , illetve D^I , D^{II}). A szabályzó paramétereit a M3.2 melléklet tartalmazza, a részletes számítási adatok a M3.3 mellékletben találhatóak.

5.4. Dupla oszlopos szakaszos sztripper nyitott üzemmódban

Az I. kolonnával acetont, a II. kolonnával pedig n-pentánt gyártunk. A közös tartályt elhagyó folyadék térfogatárama $6 \text{ m}^3/\text{h}$. A művelet akkor fejeződik be, amikor a közös tartályban a folyadék mennyisége a kiindulásiénak 2%-a alá csökken.

Esetünkben ennél a berendezésnél egy fő műveleti paraméter van, a folyadék elosztási arány a két kolonna között ($\phi_L = L_1^I / (L_1^I + L_1^{II})$). Ennek a fajlagos hőenergia szükségletre gyakorolt hatását vizsgáljuk (SQ/SW, 5-3. ábra).



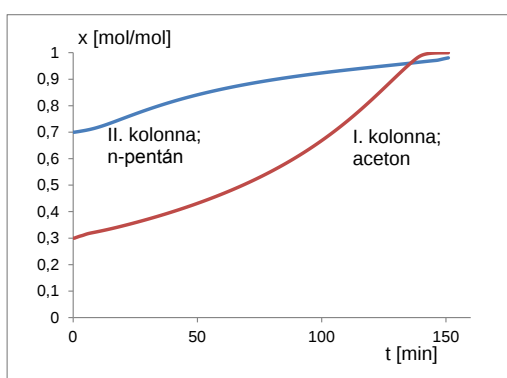
5-3. ábra Folyadék megosztási arány hatása a fajlagos hőenergia szükségletre (DOSZSZ-nyitott)

A minimális hőenergia szükségletet 0,55 megosztási aránynál érjük el (874 MJ/kmol).

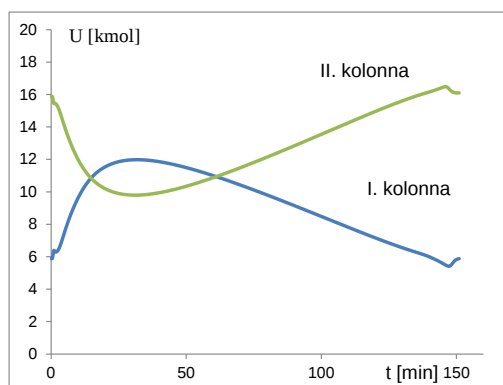
5.5. Dupla oszlopos szakaszos rektifikáló zárt üzemmódban

Először bemutatjuk a műveletet (5-4.; 5-5.; 5-6. ábra), majd a legfontosabb műveleti paraméterek hatását vizsgáljuk a fajlagos energiaigényre.

Az I. kolonnával ezúttal is acetont, a II. kolonnával pedig n-pentánt gyártunk. A két visszaforráló együttes hőtéljesítménye 2400 MJ/h. A kiindulási elegy megosztási aránya a két kolonna között (ϕ_{ch}) 0,3. A betáplálási tényérok: $N_1^I=10$, $N_1^{II}=10$. A visszaforralók hőtéljesítmény megosztási arányát ($\phi_Q = Q^I / (Q^I + Q^{II})$) 0,4-nek választjuk.



a)

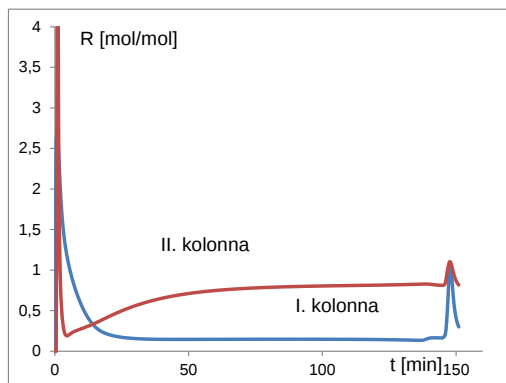


b)

5-4. ábra A folyadék-összetételek (a) és a folyadékmennyiségek (b) időbeni változása a tartályokban (DOSZR-zárt)

A folyadék-összetételek (5-4.a ábra) a tartályokban folyamatosan nőnek, míg el nem érik a kívánt terméktisztaságot (98 mol%). A folyadékmennyiség az

I. kolonnához tartozó tartályban (5-4.b ábra) a művelet kezdetén nő, majd maximumot elérve csökken.

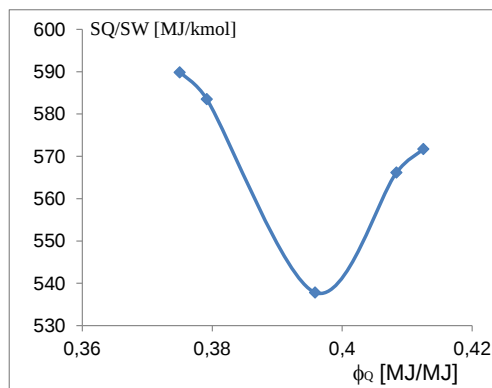


5-5. ábra A refluxarányok időbeli változása (DOSZR-zárt)

Mindkét kolonnánál a refluxarányok (5-5. ábra) kezdetben igen magasak, majd lecsökkennek. A II. kolonna refluxaránya minimumot ér el, majd fokozatosan emelkedik. A művelet végén a refluxarány ugrásszerűen megnő mindkét oszlopnál.

5.5.1. A visszaforrálók hőteljesítményének megosztása

Vizsgáljuk, hogy a visszaforrálók hőteljesítmény megosztási aránya (ϕ_Q) hogyan befolyásolja a fajlagos energiaigényt (5-6. ábra). A kiindulási elegy megosztási aránya a két kolonna között (ϕ_{ch}) 0,3. A betáplálási tényérok: $N_f^I=10$, $N_f^{II}=10$.



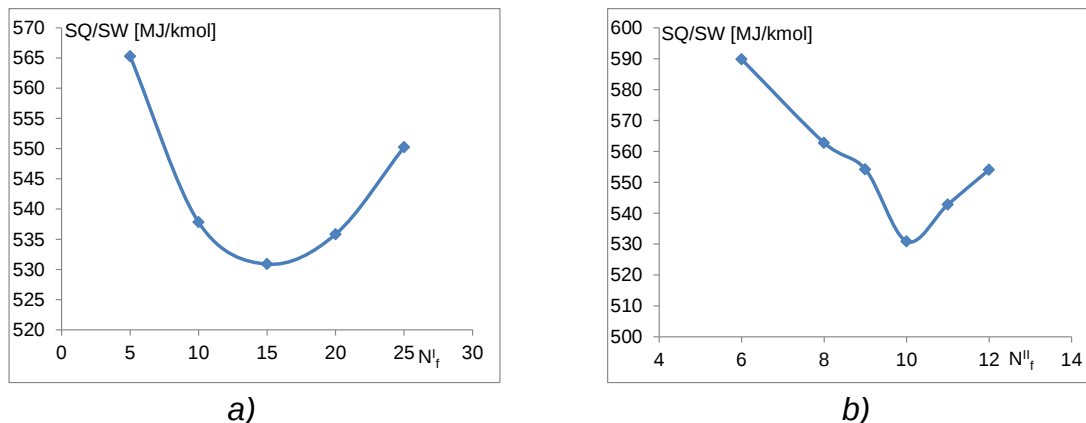
5-6. ábra A visszaforrálók teljesítmény megosztási arányának (ϕ_Q) hatása a fajlagos energiaszükségletre (DOSZR-zárt)

A legjobb eredményt $\phi_Q=0,396$ értéknél érjük el.

5.5.2. A betáplálási tényér hatása

A következőkben megvizsgáljuk, hogy a betáplálási tényérok helyének (N_f^I , N_f^{II}) változtatása milyen hatással van a fajlagos energiaigényre.

A kiindulási elegy megosztási aránya a két kolonna között (ϕ_{ch}) 0,3. A visszaforrálók teljesítményének megosztási aránya (ϕ_Q) 0,396. Először az I. kolonna betáplálási tényérját (N_f^I) változtatjuk ($N_f^{II}=10$, 5-7.a ábra), majd a II. kolonnáét ($N_f^I=15$, 5-7.b ábra).



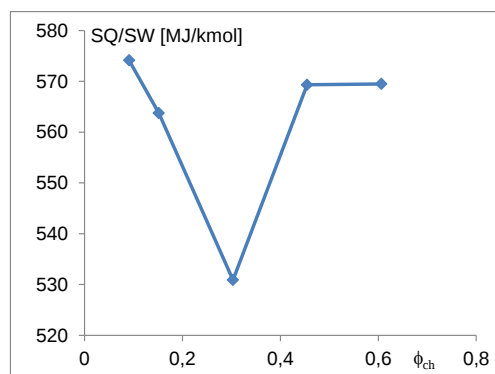
5-7. ábra Az I. (a) és II. (b) kolonnák betáplálási helyeinek hatása a fajlagos energiaszükségletre (DOSZR-zárt)

A legjobb eredményt $N_f^I=15$ és $N_f^{II}=10$ értékeknél értük el.

5.5.3. A kiindulási elegy megosztási arányának hatása

Megvizsgáljuk, hogy a kiindulási elegy megosztása a két üst között milyen hatással van a fajlagos energiaszükségletre (5-8. ábra).

A visszaforrálók teljesítményének megosztási aránya (ϕ_Q) 0,396. A betáplálási tényérok: $N_f^I=15$, $N_f^{II}=10$.



5-8. ábra A kiindulási elegy megosztási arányának (ϕ_{ch}) hatása a fajlagos energiaszükségletre

A legjobb eredményt $\phi_{ch}=0,303$ értéknél érjük el.

5.5.4. Nyitott és zárt üzemmód összehasonlítása

Míg a nyitott üzemmódban működő dupla oszlopos szakaszos berendezéseknél egyetlen egy műveleti paraméter van, mely alapján meg tudtuk határozni a (globális) minimális fajlagos energiaigényt (5-1. táblázat), addig a zárt üzemmódban számos műveleti paraméter van, ezért csak lokális minimumokat tudunk meghatározni.

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

5-1. táblázat Fajlagos energiaigény 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>(fenéktermék)</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>(fenéktermék)</i> összetétel, rögzített tartálysint) - összetett művelet

5-2. táblázat Nyitott és zárt üzemmód összehasonlítása

Nyílt üzemmódban sokkal egyszerűbb működtetni a berendezést, mivel kevesebb a műveleti paraméter. Ezzel szemben a zárt üzemmódú berendezés energiatakarékosabban üzemeltethető.

5.6. Az 5. fejezet összefoglalása

Két új, zárt üzemmódú (folyamatos termékeltétel nélküli) dupla oszlopos szakaszos berendezést mutattunk be nyomásváltó desztillációra. Az új kolonna-konfigurációk közül a minimális forrpontú elegyek elválasztására alkalmas DOSZR-zárt berendezést vizsgáltuk részletesen és hasonlítottuk össze a DOSZSZ-nyitottal. Elvégeztük a konfigurációk megvalósíthatósági vizsgálatát. A teljes- és komponens anyagmérleg-egyenleteket analitikusan oldottuk meg. Zárt üzemmódnál feltételeztük, hogy mindkét termék egyszerre éri el az előírt tisztaságot, azaz a művelet időtartama minimális. Kiszámítottuk a műveleti időt mindkét konfigurációra, és az optimális folyadékelosztási arányt a DOSZSZ-nyitott konfigurációnál. Arra a megállapításra

jutottunk, hogy a DOSZR-zárt konfiguráció esetében a kiindulási elegyelosztási arány és a műveleti idő között lineáris kapcsolat van.

A megvalósíthatósági eredményeinket kiegészítettük részletes modellező számításokkal. Tesztelegyként minimális forrpontú azeotrop elegyet (aceton-n-pentán) alkalmaztunk. Megvizsgáltuk a legfontosabb műveleti paraméterek hatását.

Megállapítottuk, hogy nyitott üzemmódban sokkal egyszerűbb működtetni a berendezést, mivel kevesebb a műveleti paraméter. Ezzel szemben a zárt üzemmódú berendezés energiatakarékosabb.

6. Háromkomponensű, homoazeotropot tartalmazó elegyek elválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval

E fejezet célja a homoazeotropot tartalmazó háromkomponensű (terner) elegyek nyomásváltó szakaszos desztillációval történő szétválaszthatóságának tanulmányozása megvalósíthatósági vizsgálatokkal, melyek a maradékgörbe-térképek elemzésén alapulnak. Meghatározzuk a megvalósítható tartomány(oka)t - ahol a terner 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. Az eljárást a minimális forrpontú azeotropot tartalmazó elegyekre mutatjuk be.

Ebben az értekezésben azokat az elegytípusokat vizsgáljuk, melyek előfordulási valószínűsége a Reshetov statisztika (1998) alapján nagyobb, mint 0,9. Viszont nem vizsgáljuk azokat az eseteket, amikor az azeotropia megszűnik a nyomás változtatására, vagy az illékonyági sorrend megváltozik a rendszerben.

Először röviden ismertetjük a megvalósíthatóság vizsgálatára alkalmazott módszert, majd megfelelő berendezéseket javasolunk különböző háromkomponensű (terner) elegyek szétválasztásához.

A fejezet második részében egy új, háromkolonnás berendezést mutatunk be, mely alkalmas egy gyártási lépésben a 4P-0-0 („M&N-k” szerinti) típusú maximális forrpontú nyomásérzékeny azeotropot tartalmazó háromkomponensű elegy komponenseire történő szétválasztására.

6.1. Megvalósíthatósági módszer

Általánosan a 2. fejezetben ismertettük az egyszerűsítő feltételezéseket. A módszer a (folyamatosan elvett) termékek és a tartáymaradék megvalósítható összetételeinek (lehetséges nyomvonalak) elemzésén alapul, a két különböző nyomáson (P^I , P^{II}) érvényes maradékgörbe-térképeken.

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

Ahhoz, hogy meghatározzuk a terméksorrendet - maximális szétválasztást feltételezve - a *szakaszos desztillációs tartományokat* kell megvizsgálunk. Ewell és Welch (1945) a szakaszos desztillációs tartományt úgy definiálták, hogy annak bármelyik pontjából kiindulva (rektifikálással) ugyanazt a terméksorrendet kapjuk. Bernot és mtársai (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.

Minthogy a megvalósíthatósági vizsgálatokat nem csak szakaszos rektifikálásra, hanem szakaszos sztrippelésre is elvégezzük, 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 - a nagy tányérszám mellett - nagy visszaforralási arány alkalmazását 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.

6.2. Maradékgörbe-térképek osztályozása

Háromkomponensű elegyek desztillációs elválasztásának elemzéséhez leggyakrabban alkalmazott eszköz a maradékgörbe-térképek elemzése. Gurikov (1958) volt az első, aki meghatározta az azeotropia szabályát, és ismertette a háromkomponensű (turner) elegyek termodinamikai topológiáját. Később Serafimov (1970) adta meg a lehetséges maradékgörbék osztályozását, 26 csoportba sorolva azokat. A maradékgörbék még részletesebb osztályozását Matsuyama és Nishimura (1977) javasolta, akik figyelembe vették az egyes komponensek forráspont szerinti sorrendjét is. Napjainkban, a szakirodalomban az elegyek azonosításához ezt a két osztályozást alkalmazzák.

Ezen osztályozások azonban nem veszik figyelembe azt, hogy a nyomás változtatásával az azeotrop összetétel megváltozhat, az azeotrop megszűnhet, illetve a komponensek illékonysági sorrendje is megváltozhat, és nem adnak semmilyen információt az azeotrop nyomásérzékenységre, ami pedig lényegesen befolyásolja az elegy szétválasztására alkalmazható módszereket, ezért a Matsuyama és Nishimura (M&N) féle módszer kiterjesztését javasoljuk (Modla és m társai (2008)):

- Az M&N szám után „P” betűvel jelöljük az adott azeotrop összetétel esetleges nyomásérzékenységét. Turner azeotrop esetén a turner azeotropot jelölő betű után kerülne ez a jelölés.

- Ha a nyomás változtatásával valamelyik azeotrop megszűnik vagy a komponensek illékonysági sorrendje megváltozik, a maradékgörbe-térkép osztályát mindkét nyomásra meg kell adni.

A későbbiekben ezt a besorolást kiterjesztett M&N-nek, azaz „M&N-k”-féle besorolásnak nevezzük.

6.3. A megvalósíthatósági vizsgálatok eredményei

A Serafimov osztályozás szerinti öt leggyakoribb háromkomponensű rendszert vizsgáljuk, melyek csak a minimális forrpontú azeotropokat tartalmaznak. Ez az öt típus megfelel 11 M&N-féle besorolásnak, és 41 különböző eset a nyomásérzékenységet is figyelembe vevő, kiterjesztett M&N („M&N-k”) besorolás szerint.

Az elegyeket a nyomásérzékeny azeotropok száma alapján csoportosítottuk:

1. egy kétkomponensű nyomásérzékeny azeotrop van a rendszerben,
2. két kétkomponensű azeotrop van a rendszerben, melyből legalább egy nyomásérzékeny,
3. három kétkomponensű azeotrop van a rendszerben, melyből legalább egy nyomásérzékeny.

Nem vizsgáltuk azokat az eseteket sem, amikor a nyomás változtatására az azeotropia megszűnik vagy az illékonysági sorrend megváltozik a rendszerben.

Az értekezés ezen fejezetében csak az 1. csoport eredményeit mutatjuk be, a teljes vizsgálat a Modla és m társai (2010) cikkben található.

1. csoport

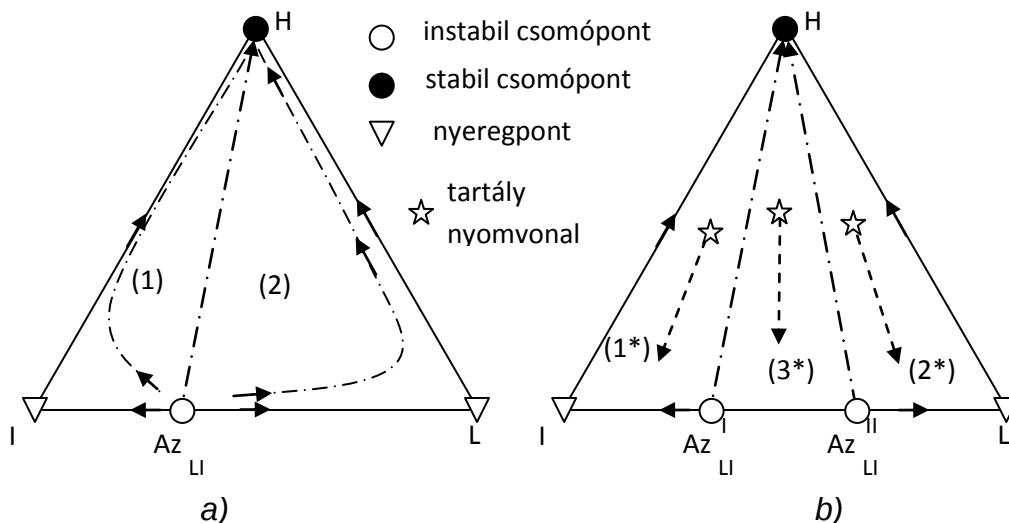
Mint korábban jeleztük, ebbe a csoportba azok az esetek tartoznak, amikor a rendszerben csak egy kétkomponensű azeotrop van, mely nyomásérzékeny.

1.0-1a típusú rendszer elválasztása

Az eredeti maradékgörbe-térkép osztálya Serafimov alapján 1.0-1a (a Reshetov (1998) statisztikája szerint az előfordulási valószínűsége 21,6%), N&M alapján pedig 1-0-0 a besorolása.

Az L - I azeotrop instabil, a H (H : a rendszer legnehezebb komponense) csúcs stabil csomópont (6-1.a ábra). Az L (L : a legkönnyebb komponens) és I (I : közbelső komponens) csúcsok nyeregponatok. A maradékgörbe-térkép („M&N-k”: 1P-0-0, pl. i -pentán(L)-acetón(I)-víz(H), vagy CCl_4 -etanol-akrilsav) egyetlen egy egyszerű desztillációs tartományt tartalmaz, de két szakaszos rektifikáló (SZRT) és két szakaszos sztrippelő tartományból (SZSZT) áll. Ennél az elegytípusnál a szakaszos

rektifikáló és sztrippelő tartományok egybeesnek, csak a terméksorrendek fordítottak (6-1. táblázat).



6-1. ábra 1P-0-0 elegy maradékgörbe-térkép vázlata (a) és SZSZ tartály-nyomvonala (b)

A nyomás változtatásával a határvonal (Az_{LI} és H közötti vonal) helyzete megváltozik, és ennek következtében a szakaszos sztrippelő és szakaszos rektifikáló tartományok is megváltoznak.

Javasolt kolonna-konfiguráció: szakaszos sztripper vagy dupla oszlopos szakaszos sztripper (DOSZSZ).

Az elválasztás lépései:

1. H komponens gyártása:

DOSZSZ-nél csak az egyik oszlop működik, míg a tartály összetétele el nem éri az $L-I$ oldalt (6-1.b ábra). Ez a lépés bármelyik nyomáson (P^I , P^{II}) megvalósítható, de ha a kiindulási összetétel

- az 1. területen van, akkor P^{II} ,
- az 2. területen van, akkor P^I

nyomást célszerű alkalmazni, mert akkor a következő lépés előtt nem kell nyomást változtatni. Ha a 3. területen van a kiindulási összetétel, akkor P^I és P^{II} is lehet a kezdő nyomás.

2. Az L és I komponensek gyártása nyomásváltó desztillációval (DOSZSZ-nél mindkét oszlop működik)

Megjegyzések:

- A háromkomponensű elegy elválasztása visszavezethető kétkomponensű elegy elválasztására.
- Ez a típusú elegy nem választható szét egy lépéssel dupla oszlopos berendezésekkel sem.

A háromszög egész területe megvalósítható. A nyomásváltó desztilláció működési tartománya $Az_{LI}^I-Az_{LI}^{II}-H$ háromszög.

Tartomány	1.	2.
SZR	$Az_{LI}-I-H$	$Az_{LI}-L-H$
SZSZ	$H-I-Az_{LI}$	$H-L-Az_{LI}$

6-1. táblázat 1-0-0 elegy SZR és SZSZ tartományai

1.0-2 típusú rendszer elválasztása

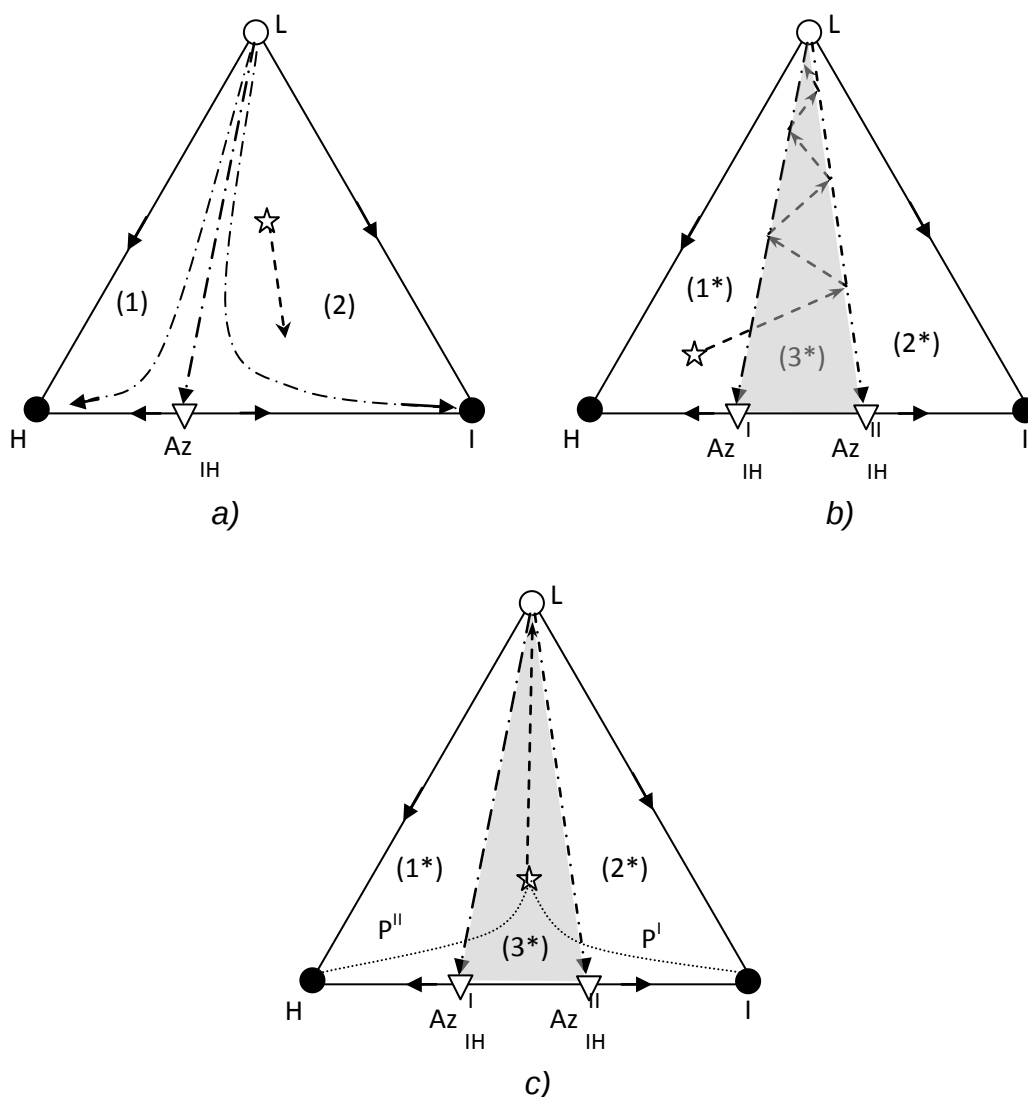
Az eredeti maradékgörbe-térkép osztálya Serafimov alapján 1.0-2 (8,5%), N&M alapján pedig 0-2-0.

Az $I-H$ azeotrop nyeregpont, az L csúcs instabil csomópont, míg az I és H csúcsok stabil csomópontok (6-2.a ábra). A maradékgörbe-térkép („M&N-k”: 0-2P-0, pl. acetón(L)-etanol(I)-víz(H) vagy acetón(L)-etanol(I)-toluol(H)) két egyszerű desztillációs tartományt tartalmaz, két szakaszos rektifikáló (SZRT) és két sztrippelő tartományból (SZSZT) áll, melyek egybeesnek. Ennél az elegytípusnál a szakaszos rektifikáló és sztrippelő tartományok egybeesnek, csak a terméksorrendek fordítottak (6-2. táblázat).

Tartomány	1.	2.
SZR	$L-Az_{IH}-H$	$L-Az_{IH}-I$
SZSZ	$H-Az_{IH}-L$	$I-Az_{IH}-L$

6-2. táblázat 0-2-0 elegy SZR és SZSZ tartományai

Az Az_{IH} és L közötti határvonal helyzete a nyomással változik (6-2.b,c ábra).



6-2. ábra A 0-2P-0 elegy maradékgörbe-térkép vázlata (a),
SZSZ tartály-nyomvonal (b) és DOSZSZ tartály-nyomvonal (c)

Javasolt kolonna-konfiguráció: szakaszos sztripper vagy dupla oszlopos szakaszos sztripper (DOSZSZ).

Az elválasztás lépései:

0. (Feltételes, csak ha a kiindulási elegy összetétele kívül esik a 3. tartományon.)
 I (P^I nyomáson) vagy H (P^{II} nyomáson) gyártása: ebben az esetben a DOSZSZ berendezésnek csak egyik oszlopa működik.

1. H és I gyártása felváltva SZSZ-rel (6-2.b ábra, a tartály nyomvonal szaggatott vonallal jelölve) vagy H és I együttes gyártása DOSZSZ-vel (6-2.c ábra, a két koncentrácioprofil pöttyözött vonallal ábrázolva). SZSZ esetén több gyártási lépésre és nyomásváltásra van szükség.

Van egy másik lehetőség is. Elsőként rektifikálással eltávolítjuk L -et, majd a maradék I - H kétkomponensű rendszert SZSZ vagy DOSZSZ berendezésekkel választjuk szét.

A háromszög egész területe megvalósítható. A nyomásváltó desztilláció működési tartománya AZ_{IH}^I - AZ_{IH}^{II} - L háromszög (6-2.c ábra, 3. tartomány).

A megvalósíthatósági vizsgálatok összefoglalását a M4.1 mellékletben mutatjuk be. Látható, hogy - a nyomásérzékenységet is figyelembe véve - 41 esetet vizsgálunk meg. Ebből a 41 esetből az összetétel-háromszögnek:

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

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

- mindkét csomópont instabil és
- a határvonal a stabil csomópont(ok) és nyeregpont(ok) között nyomásérzékeny.

Továbbá megállapíthatjuk, hogy ha egy szakaszos rektifikáló vagy sztrippelő tartományban a termékek csak tiszta komponensek és/vagy nyomásérzékeny binér azeotropok, akkor az a tartomány megvalósítható.

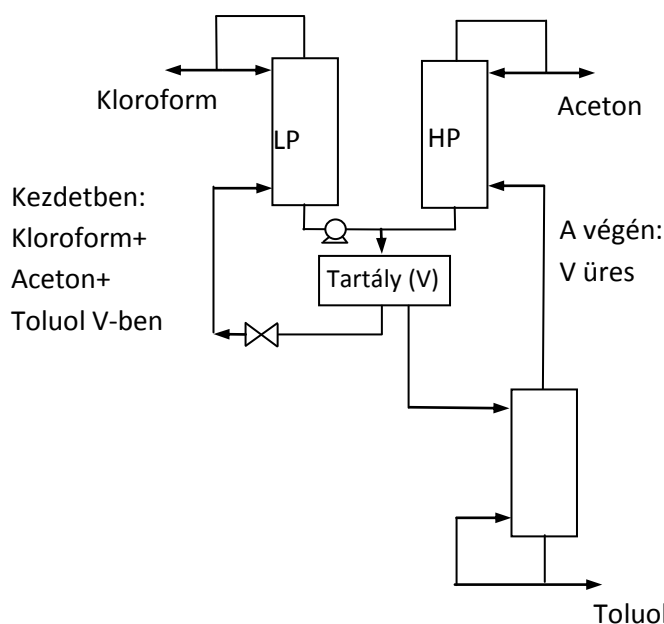
6.4. Háromkomponensű elegy szétválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval egy új kolonna-konfigurációban

Ebben a fejezetben új háromkolonnás berendezést mutatunk be nyomásváltó szakaszos desztillációra. A berendezés alkalmas „M&N-k”: 4P-0-0 (Serafimov szerinti 1.0-2) besorolású maximális forrpontú azeotrópot tartalmazó elegy elválasztására. A berendezés működését aceton-kloroform-toluol azeotróp elegy szétválasztásán mutatjuk be. Megvalósíthatósági vizsgálatokat és részletes modellező számításokat végzünk.

6.4.1. Új kolonna-konfiguráció

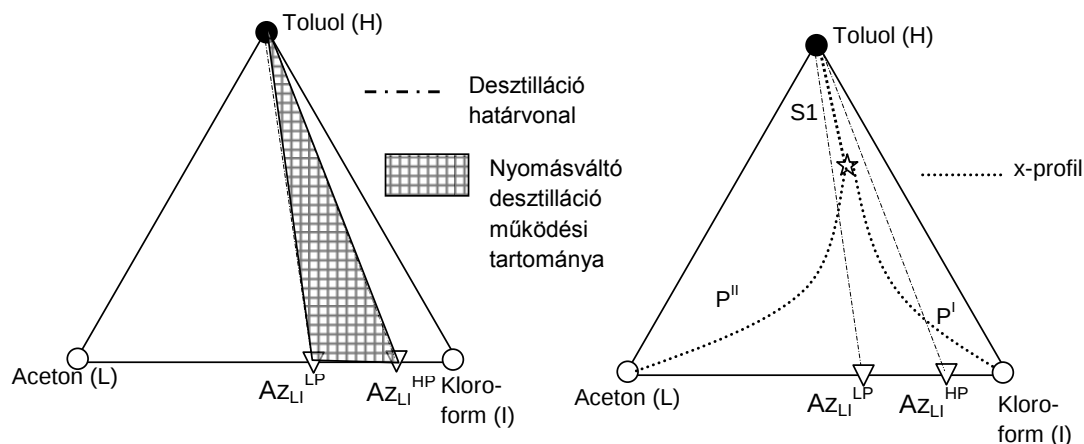
Új, háromkolonnás berendezést (HKB) javasolunk az aceton-kloroform-toluol elegy (az elegy gőz-folyadék egyensúlyi adatait az M4.2 mellékletben ismertetjük) nyomásváltó szakaszos desztillációval történő elválasztására. Az új berendezés (6-3. ábra) a dupla oszlopos rektifikáló és a középtartályos berendezés kombinációja, vagyis két rektifikáló és egy sztrippelő oszloprészt tartalmaz egy közös tartállyal. A

rektifikáló oszlopok különböző nyomáson működnek (LP, HP). Az alacsonynyomású kolonnával (LP) kloroformot, a magasnyomású kolonnával acetont, a sztrippelő kolonnával, mely a magasabb nyomáson (HP) működik toluolt tudunk gyártani. Gyártás során a három komponenst (acetont, kloroformot, toluolt) egyidejűleg tudjuk eltávolítani a rendszerből. A gyártási lépés során a tartály folyadék-összetétele nem változik.



6-3. ábra A háromkolonnás berendezés elvi felépítése

Amennyiben a kiindulási elegy összetétele a nyomásváltó desztilláció működési tartományán belül van (6-4. ábra), úgy a három kolonna a felfűtési lépés után együtt működik, vagyis a gyártás egyetlen egy technológiai lépésből áll (a felfűtést nem tekintjük gyártási lépésnek).



6-4. ábra Nyomásváltó desztilláció működési tartománya

Ha a kiindulási elegy összetétele a nyomásváltó desztilláció működési tartományán kívül van, akkor egy előkészítő lépés is szükséges, melynek során vagy csak az alacsonynyomású (LP) vagy csak a magasnyomású (HP) kolonna működik, míg a tartály összetétele nem kerül a nyomásváltó desztilláció működési tartományába.

Meg kell jegyeznünk, hogy a berendezés tükörképe, azaz két sztrippelő és egy rektifikáló oszloprésszel rendelkező berendezés alkalmas 0-2P-0 minimális forrpontú nyomásérzékeny azeotropot tartalmazó háromkomponensű elegy elválasztására hasonló módon.

6.4.2. Részletes szimulációs eredmények

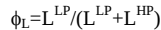
Az elméleti tényérok száma minden oszloprészben 40 (kondenzátor és visszaforralló nélkül). A tényérok folyadék-visszatartása $2 \text{ dm}^3/\text{tányér}$. A művelet kezdetén a tényérok már forrponti hőmérsékletű, betáplálási összetételű folyadékot tartalmaznak ("wet start-up"). Az alacsonynyomású kolonna (LP) 1,01 bar, a magasnyomású kolonna (HP), a sztrippelő kolonna (SC) és a tartály (V) 10 bar nyomáson működnek (6-5. ábra).

A tartályba betöltött kiindulási elegy mennyisége $0,785 \text{ m}^3$, melynek összetétele: aceton=20 mol%, kloroform=50 mol%, toluol=30 mol%. A terméktisztasági követelmény minden komponensre 98 mol%. A termék-összetételeket PID szabályzókkal biztosítjuk. A gyártási lépésnek akkor van vége, amikor a tartályban lévő folyadék mennyisége a kiindulási mennyiséghez képest 5 tf% alá csökken. A legfontosabb műveleti paraméter a különböző nyomásokon működő oszloprészek közötti folyadék megosztási arány:

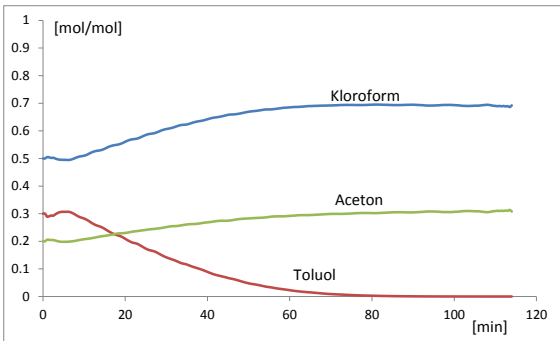
$$\phi_L = L^{LP} / (L^{LP} + L^{HP})$$

A megvalósíthatósági vizsgálatoknál feltételezzük, hogy gyártás során a tartály folyadék összetétele nem változik. A részletes modellező számítások eredményei azt mutatják, hogy az állandó folyadék-összetétel a tartályban nem tartható, mivel a toluol eltávolítása a rendszerből sokkal könnyebb (nagyon alacsony visszaforrallási aránnyal is megvalósítható), mint a másik két komponensé. A 6-6. ábrán az látható, hogy a tartály összetétele hogyan változik a gyártás során.

Megvizsgáljuk, hogy a legfontosabb műveleti paraméter, a folyadék megosztási arány (ϕ_L), hogyan befolyásolja a fajlagos energiaigényt. A vizsgálatot $\phi_L=0,05-0,76$ tartományban végezzük (6-7. ábra).

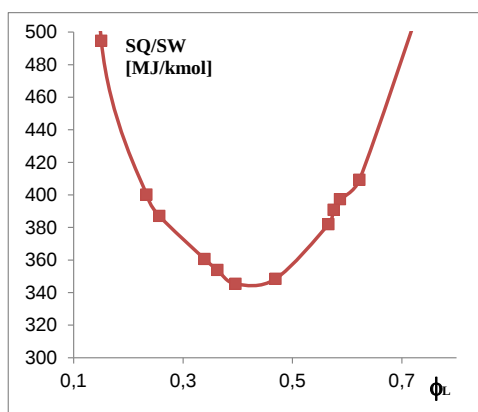


6-5. ábra Az új berendezés CHEMCAD folyamatábrája



6-6. ábra Tartály folyadék-összetétel időbeli változása

A legjobb eredményt (345 MJ/kmol) $\phi_L=0,4$ értéknél érjük el.



6-7. ábra A folyadék megosztási arány hatása a fajlagos energiaigényre

A berendezés fajlagos energiaigényét összehasonlítjuk a két lépésben működő szakaszos sztripper (1. lépés) és dupla oszlopos szakaszos rektifikáló (2. lépés; SZSZ-DOSZR), valamint dupla oszlopos szakaszos rektifikáló (1-2 lépés, DOSZR) berendezésekével (6-3. táblázat, részletes eredmények: Modla (2011b)).

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

6-3. táblázat A fajlagos energiaigények összehasonlítása

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

6.5. A 6. fejezet összefoglalása

A leggyakoribb, homoazeotrop háromkomponensű elegyek szakaszos nyomásváltó desztillációval való szétválaszthatóságát vizsgáltuk. Összesen 5 különböző Serafimov osztályú elegyet vizsgáltunk, 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 nyeregpont(ok) között nyomásérzékeny.

Továbbá megállapítottuk azt is, hogy ha egy szakaszos rektifikáló vagy sztrippelő tartományban a termékek csak tiszta komponensek és/vagy nyomásérzékeny binér azeotropok, akkor az a tartomány megvalósítható.

Új, háromkolonnás berendezést ismertettünk, mely egy gyártási lépésben alkalmas szétválasztani komponenseire a 4P-0-0 („M&N-k” besorolás) típusú, maximális forrpontú nyomásérzékeny azeotropot tartalmazó háromkomponensű elegyet. Tesztelegyként az aceton-kloroform-toluol rendszert alkalmaztuk.

Az új berendezés a dupla oszlopos rektifikáló és a középtartályos berendezés kombinációja, vagyis két rektifikáló és egy sztrippelő oszloprészt tartalmaz egy közös tartállyal. A rektifikáló oszlopok különböző nyomáson működnek. Gyártás során a három komponenst (aceton, kloroform, toluol) egyidejűleg távolítjuk el a rendszerből. A háromkolonnás berendezésben történő folyamatot professzionális folyamatszimulátorral (CHEMCAD) is modelleztük és megvalósíthatóságát igazoltuk.

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

Meghatároztuk a minimális fajlagos energiaigényt a folyadék megosztási arány függvényében. Ezzel az új berendezéssel kisebb fajlagos energiaigénnyel választhatjuk szét a háromkomponensű elegyet, mint más korábban bemutatott berendezésekkel, így akár 60%-os energiamegtakarítás is elérhető. Hátránya a magasabb beruházási költség (bár ez megtérülhet) és az, hogy a berendezést nehezebb működtetni, hiszen egyszerre három kolonna működését kell összehangolni.

7. Reaktív nyomásváltó szakaszos desztilláció

Ebben a fejezetben új, kétkolonnás szakaszos desztilláló berendezést javasolunk reaktív desztillációra. Az egyensúlyi reakció elősegítéséhez a nyomásváltó desztilláció előnyeit használjuk ki. Az etil-acetátgyártását (etil-alkohol és ecetsav reakciója) vizsgáljuk. A fejezet első felében megvalósíthatósági vizsgálatokat végzünk, majd a második részben részletes modellező számításokkal igazoljuk és kiegészítjük eredményeinket.

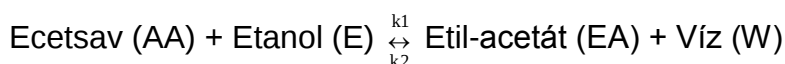
7.1. Megvalósíthatósági vizsgálatok

A megvalósíthatósági vizsgálat célja, hogy találjunk olyan nyomásváltó szakaszos reaktív desztillációs folyamatot, amellyel a rendszerből legalább az egyik termék (esetünkben az etil-acetát vagy a víz) eltávolítható, elősegítve az egyensúlyi reakció egyensúlyának a termékgyártás irányába történő eltolását. A vizsgálat a különböző nyomásokon érvényes reaktív és nem reaktív maradékgörbe-térképek elemzésén alapul, számos egyszerűsítő feltételezés alkalmazásával:

- 1, maximális (tökéletes) szétválasztás (nagy tányérszám, nagy reflux/visszaforralási arány)
- 2, elhanyagolható folyadék-visszatartás (hold-up) a tányérokban,
- 3, elhanyagolható gőzvisszatartás (hold-up),
- 4, a reakció pillanatszerű,
- 5, a reakcióhő elhanyagolható.

7.1.1. Reakciókinetika

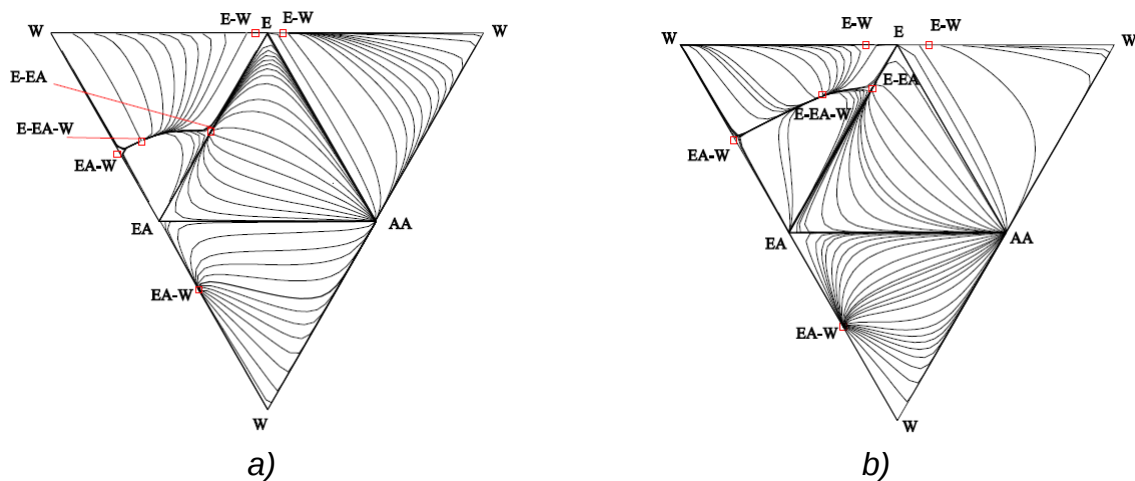
Etil-acetát gyártása az etil-alkohol észterezésével történik (etil-alkohol és ecetsav reakciója) savas katalizátor jelenlétében.



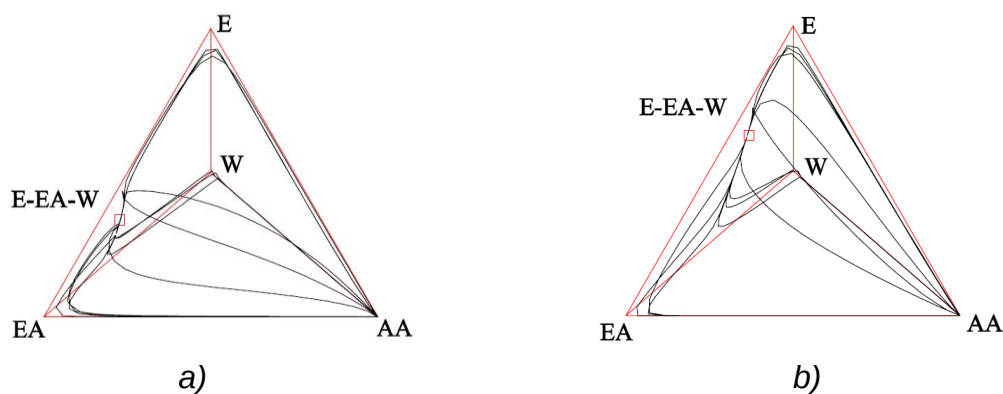
$$K = \frac{k_1}{k_2} = 3,94$$

7.1.2. Gőz-folyadék egyensúlyok

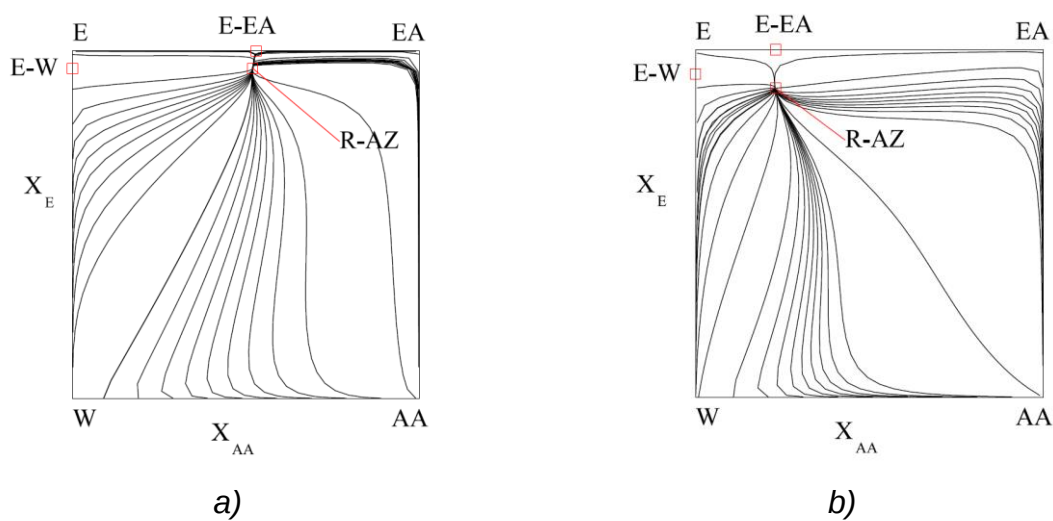
A két- (2D), háromdimenziós (3D) és reaktív maradékgörbe-térképeket, melyek a gőz-folyadék egyensúlyokat reprezentálják a 7-1., 7-2., 7-3. ábrák mutatják be. Az azeotropok kiterjesztett „M&N-k”-féle besorolása a 7-1. táblázatban található.



7-1. ábra A háromkomponensű alrendszerek maradékgörbe-térképei (2D)
1,01 (a) és 10 (b) bar nyomáson



7-2. ábra A négykomponensű rendszer maradékgörbe-térképei (3D)
1,01 (a) és 10 (b) bar nyomáson



7-3. ábra Reaktív maradékgörbe-térképek
1,01 (a) és 10 (b) bar nyomáson

A 7-1. és 7-2. ábrákon a nem reaktív maradékgörbe-térképek láthatóak különböző nyomásokon. A rendszerben két minimális forrpontú homoazeotrop (W-E, E-EA), egy minimális forrpontú heteroazeotrop (W-EA) és egy minimális forrpontú háromkomponensű homoazeotrop (E-EA-W) van. Az azeotropok és a tiszta komponensek forrpont adatai az M5.1 mellékletben találhatóak. Az azeotropok összetételei a különböző nyomásokon eltérnek, azaz az azeotropok nyomásérzékenyek, ezért esetünkben a nyomásváltó desztillációval történő elválasztás alkalmazható.

Terner rendszerek	Besorolás („M&N-k”)
AA-E-EA	1P-0-0
AA-W-E	1P-0-0
E-W-EA	2P-2P-2P-mP
EA-W-AA	1P-0-0

7-1. táblázat A terner alrendszerek besorolása

A 7-2. ábra mutatja, hogy a négykomponensű rendszerben egyetlen egy desztillációs tartomány van mindkét nyomáson.

A 7-3. ábrán a reaktív maradékgörbét szemléltetjük, melyeket Ung és Doherty (1995) módszere alapján számoltunk. Látható, hogy van egy reaktív azeotrop pont (R-AZ), mely szintén nyomásérzékeny.

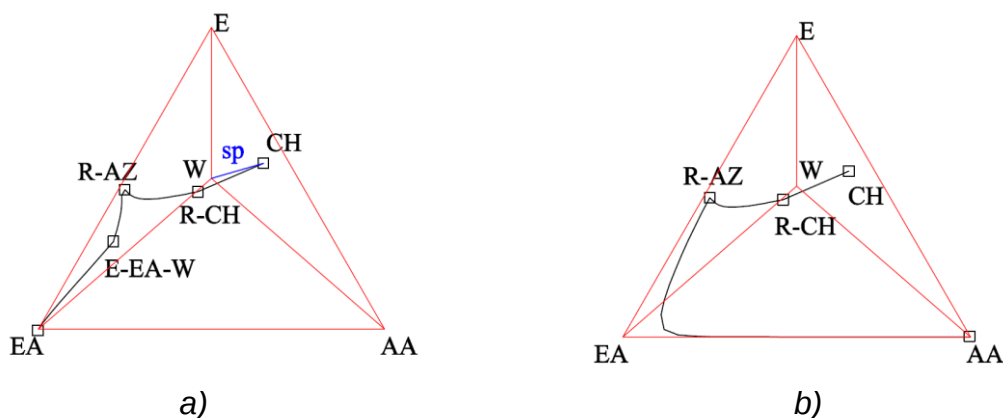
7.1.3. A maradékgörbe-térképek elemzésének eredményei

A kezdeti elegy összetétele legyen: $x_{AA}=0,3$; $x_E=0,4$; $x_{EA}=0,0$; $x_W=0,3$ (CH-val jelölve az ábrákon). Gyakorlati szempontból a kiindulási elegy tartalmaz vizet is (W), hiszen a vízmentes alkohol (E) igen drága. A különböző térképek elemzése alapján a következő két gyártási-elválasztási eljárást javasoljuk.

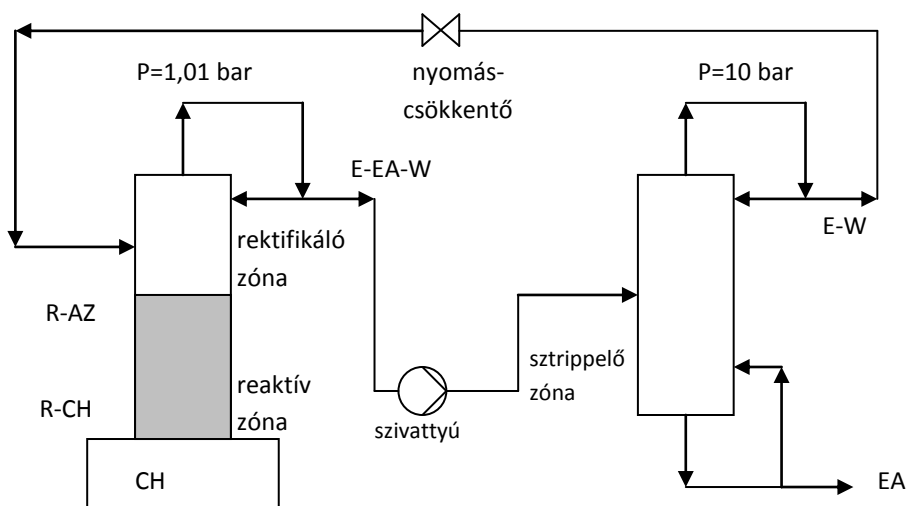
1. eljárás

A reaktív oszlop (7-5. ábra) működjön 1,01 bar nyomáson. Ebben az esetben a reaktív zóna segítségével a kiindulási elegy pontból (CH) eljuthatunk a reaktív terner azeotrop pontba (7-4a. ábra, R-AZ: 0,010; 0,444; 0,510; 0,036). A reaktív zóna felett legyen egy rektifikáló zóna is az oszlopban, így desztillátumként elérhetjük a terner azeotropot (E-EA-W: 0,126; 0,584; 0,290). Ha nincs rektifikáló zóna, akkor a művelet nem megvalósítható, mivel a reaktív azeotrop pontból (R-AZ) a maradékgörbe az ecetsav (AA) pontba tart (7-4b. ábra). A desztillátumot vezessük be egy másik kolonnába, mely 10 bar nyomáson működik (nem reaktív oszlop). A második kolonnában egy sztrippelő zónával elérhetjük az etil-acetát (EA) csomópontot, azaz

fenéktermékként etil-acetátot tudunk gyártani. A második kolonna desztillátumát vezessük vissza az első kolonnába.



7-4. ábra Kolonna profilok (1. eljárás)
megvalósítható (a) és nem megvalósítható (b) műveletre

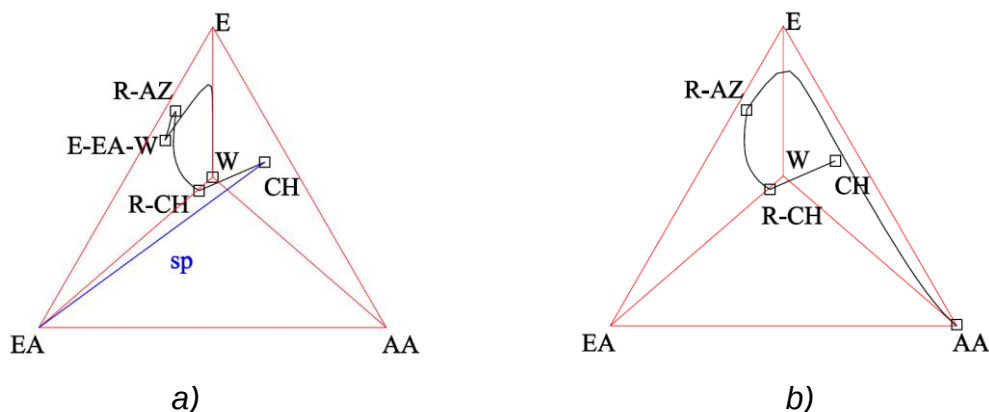


7-5. ábra Megvalósítható művelet kolonna-konfigurációja (1. eljárás)

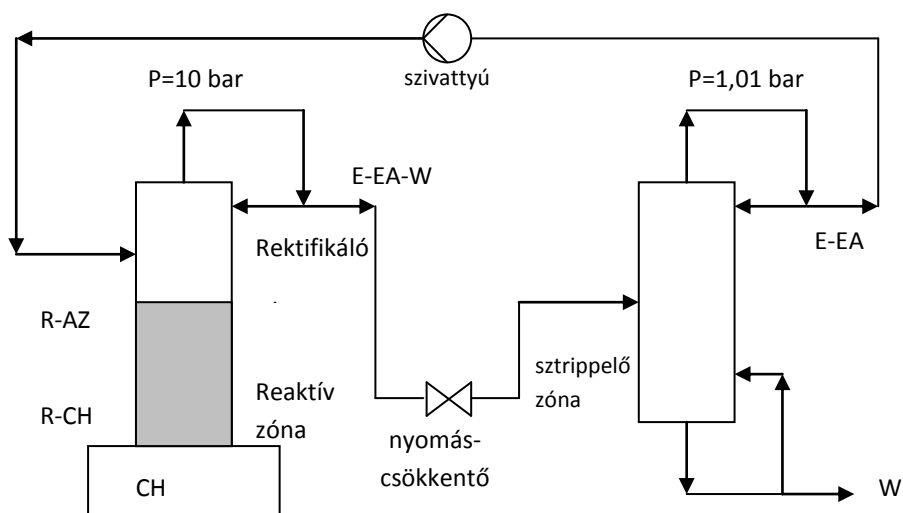
2. eljárás

A reaktív oszlop (7-7. ábra) működjön 10 bar nyomáson. Ebben az esetben a reaktív zóna segítségével a kiindulási elegy pontból (CH) eljuthatunk a reaktív ternér azeotrop pontba (7-6a. ábra, R-AZ: 0,008; 0,669; 0,221; 0,102). A reaktív zóna felett legyen egy rektifikáló zóna is az oszlopban, így desztillátumként elérhetjük a háromkomponensű azeotropot (7-6a. ábra, E-EA-W: 0,441, 0,308; 0,251). Ha nincs rektifikáló zóna, akkor a művelet nem megvalósítható (7-6b. ábra), mivel a reaktív azeotrop pontból (R-AZ) a maradékgörbe az ecetsav (AA) pontba tart. A desztillátumot vezessük be egy másik kolonnába, mely 1,01 bar nyomáson működik (nem reaktív oszlop). A második kolonnában egy sztrippelő zónával elérhetjük a víz (W) csomópontot, azaz fenéktermékként vizet tudunk gyártani, így a reakció-

egyensúlyt kedvező irányba tudjuk elmozdítani. A második kolonna desztillátumát vezessük vissza az első kolonnába.



7-6. ábra Kolonna profilok (2. eljárás)
megvalósítható (a) és nem megvalósítható (b) műveletre



7-7. ábra Megvalósítható művelet kolonna-konfigurációja (2. eljárás)

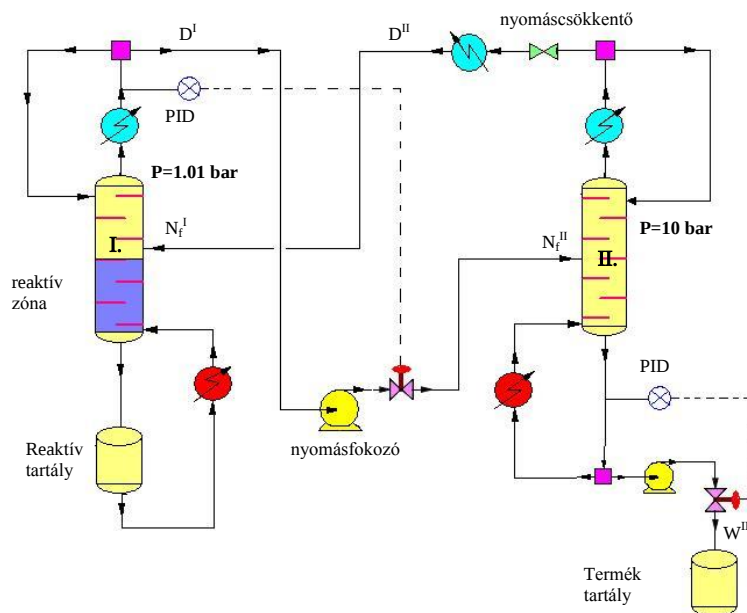
7.2. Részletes szimulációs eredmények

A megvalósítható folyamatok közül csak az elsőt vizsgáljuk folyamatszimulátorral.

Az elméleti tányérok száma minden oszloprészben 40 (kondenzátor és visszaforgató nélkül). A tányérok folyadék-visszatartása $2 \text{ dm}^3/\text{tányér}$. A művelet kezdetén a tányérok már forrponthi hőmérsékletű folyadékot tartalmaznak ("wet start-up"). A reaktív oszlop (I.) 1,01 bar, a nem reaktív oszlop (II.) 10 bar nyomáson működik. A reaktív zóna a 20-40 tányérok között található (7-8. ábra).

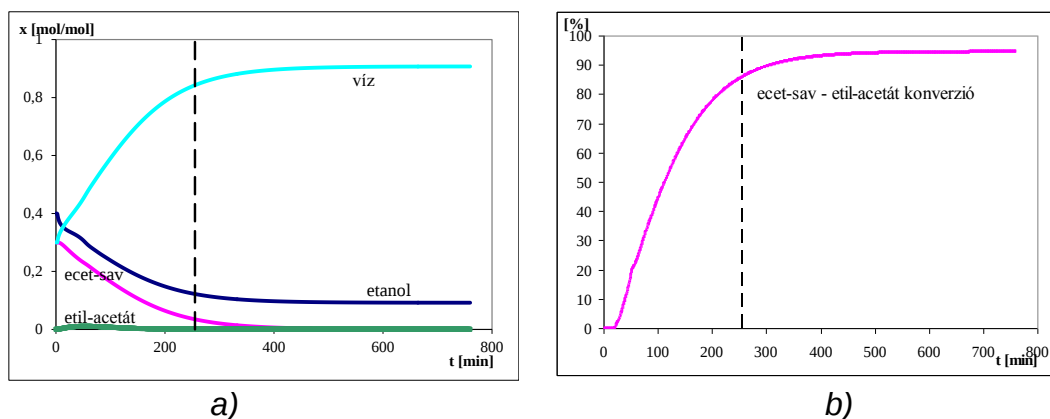
A reaktív tartályba betöltött kiindulási elegy mennyisége 62,41 kmol (kb. 3,14m³), melynek összetétele: $x_{AA}=0,3$; $x_E=0,4$; $x_{EA}=0,0$; $x_W=0,3$.

A reaktív kolonna desztillátumát (D^I), mely közel azeotrop összetételű, egy nyomásfokozó szivattyúval a nem reaktív kolonnába (II.) vezetjük be. A nem reaktív kolonna fenéktermékének összetételét (99 mol%-os etil-acetát (W^{II})) egy PID szabályzóval (M5.2 melléklet) tartjuk állandó értéken. A nem reaktív kolonna fejtermékét (D^{II}) egy nyomáscsökkentő szelepen keresztül vezetjük a reaktív oszlopba. A betáplálási tányérok: $N_f^I=10$, $N_f^{II}=10$, a II. kolonna refluxaránya: $R^{II}=10$.



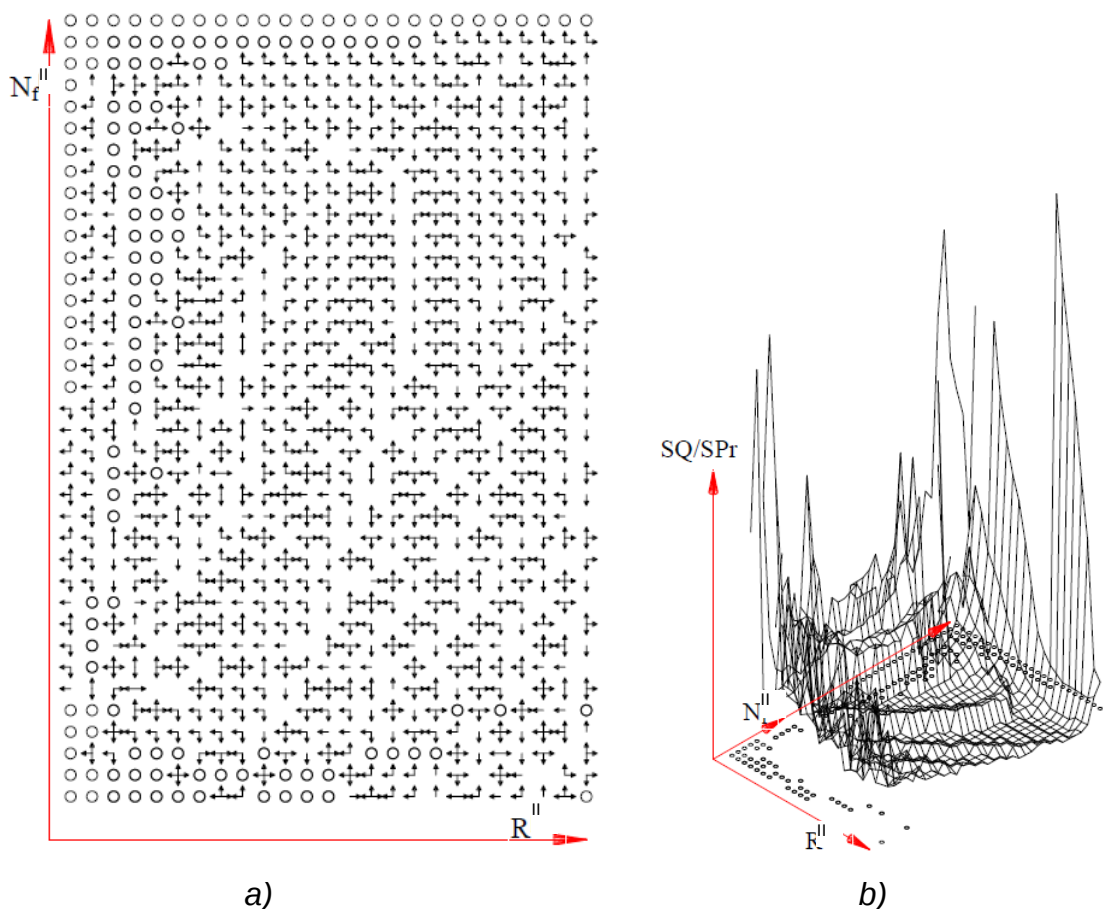
7-8. ábra Reaktív nyomásváltó szakaszos desztilláló berendezés CHEMCAD folyamatábrája

A reaktív tartály folyadék összetétele a 255. percig jelentősen változik (7-9. ábra), amikor is az ecetsav konverzió eléri a 86%-ot. Ettől kezdve a folyamat jelentősen lelassul.



7-9. ábra A reaktív tartály folyadék összetételének (a) és az ecetsav konverziójának (b) időbeni változása

Az elsődleges részletes modellező számítások eredménye azt mutatja, hogy a javasolt technológiával nagy tisztaságú etil-acetát (99%) gyártható, ezért további vizsgálatokat (műveleti paraméterek hatása) végeztünk, melynek eredményeit publikáltuk (Modla (2011a)). Meghatároztuk a minimális fajlagos energiaigényhez (SQ/SP_r), azaz a minimális működési költséghez tartozó műveleti paramétereket egy adott berendezés esetében. Vizsgáltuk az elválasztó (II.) kolonna refluxarányának (R'') és a betáplálási tényérok (N_f'') helyeinek hatását a minimális energiaigényre.



a) b)
7-10. ábra Műveleti paraméterek hatása a fajlagos energiaigényre 2D (a) és 3D ábrázolásban (b) (o: nem megvalósítható)

Az előzetes várakozástól eltérően a vizsgált műveleti paramétereknél olyan esetet is találtunk a megvalósítható tartományon belül, amikor az etil-acetátgyártás nem megvalósítható (7-10a. ábrán „o”-val jelölve). A kolonnák folyadék-összetétel profiljait is megvizsgáltuk, keresve a választ arra, hogy lehetséges-e esetleg kisebb oszloppal is gyártani az etil-acetátot és megállapítottuk, hogy esetünkben elértük a minimális kolonnaméretet, mert a kolonnaméret csökkentésével a fajlagos energiaigény növekszik.

7.3. A 7. fejezet összefoglalása

Ebben a fejezetben új kolonna-konfigurációt (berendezést) javasoltunk reaktív nyomásváltó szakaszos desztillációhoz. A berendezéssel egyidőben tudjuk gyártani reverzibilis reakcióval a terméket és elválasztani azt a kiindulási anyagoktól, így eltolva a reakció egyensúlyát a termékgyártás irányába. A komponensek (melyek azeotropokat képeznek) elválasztásához segítséget nyújt a nyomásváltó desztilláció. Példaként bemutattuk az etil-acetát gyártását nyomásváltó szakaszos reaktív desztillációval az új, kétkolonnás rendszerben.

A megvalósíthatósági vizsgálatok alapján két eljárást találtunk megvalósíthatónak, melyek közül az egyiket részletes modellező számításokkal is elemeztük. A részletes modellező számításokkal először igazoltuk a folyamat megvalósíthatóságát az adott berendezésben, majd a főbb műveleti paraméterek (refluxarány és a betáplálási tényérok helyei) hatását vizsgáltuk a minimális fajlagos energiaigényre. Az előzetes várakozástól eltérően a vizsgált műveleti paramétereknél olyan esetet is találtunk a megvalósítható tartományon belül, amikor az etil-acetátgyártás nem megvalósítható. A kolonnák folyadék-összetétel profiljait is megvizsgáltuk, hogy esetleg lehetséges-e kisebb oszloppal is gyártani az etil-acetátot és megállapítottuk, hogy esetünkben elértük a minimális kolonnaméretet, mert a kolonnaméret csökkentésével a fajlagos energiaigény növekszik.

8. Hőszivattyú alkalmazása szakaszos desztillációra

Ebben a fejezetben mechanikus meghajtású hőszivattyú alkalmazását mutatjuk be szakaszos desztillációhoz.

A fejezet első felében a szakaszos desztillációra alkalmazható hőszivattyús (gőzkompressziós és gőzrekompressziós) rendszereket vizsgáljuk és hasonlítjuk össze. Javaslatot teszünk a gőzrekompressziós rendszer hatékonyságának javítására egy külső hőcserélő alkalmazásával (8-1.c ábra). Az összehasonlítást költségbecslés alapján is elvégezzük.

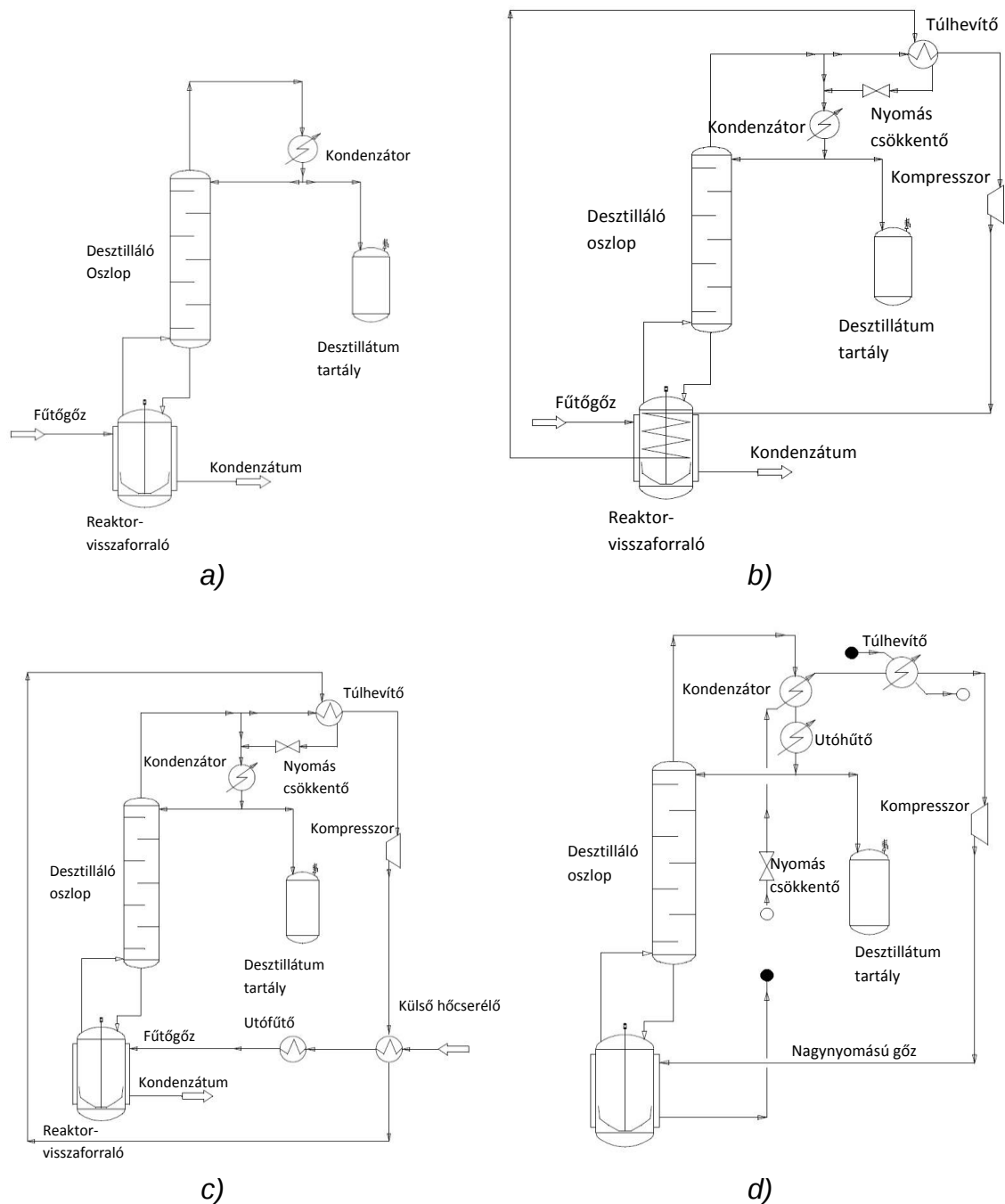
A fejezet második felében a gőzkompressziós eljáráshoz alkalmazható különböző munkaközegeket vizsgálunk és hasonlítunk össze. A választott munkaközegek: n-hexán, n-pentán, etanol és i-propanol.

Mindkét résznél a részletes modellező számítások során a szakaszos desztilláló berendezéshez DIN szabványnak megfelelő, kereskedelmi forgalomban kapható AE sorozatú reaktor-visszaforralót modellezünk. Tesztelegyenek a kis relatív illékonyságú n-heptán-toluol elegyet választjuk.

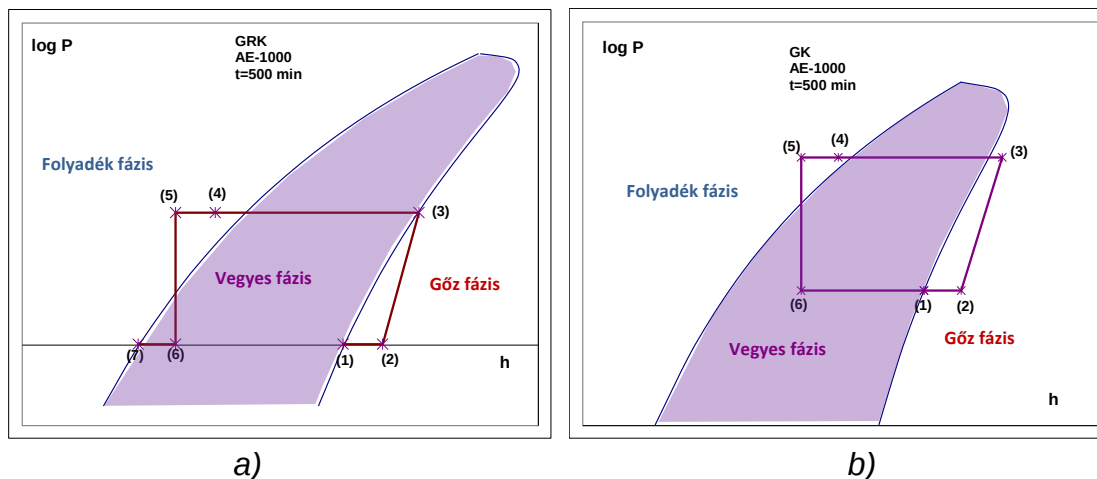
8.1. Hőszivattyús rendszerek

A hőszivattyú alkalmazásának célja, hogy a desztilláló berendezés kondenzátorában elvonandó hőt a visszaforraló fűtésére tudjuk felhasználni, ezzel jelentősen lecsökkentve a desztilláció külső energiaigényét. Mivel a visszaforralóban a hőmérséklet magasabb, ezért hőszivattyúra van szükség. Hőszivattyús rendszert két alapvető módon lehet integrálni a szakaszos desztilláló berendezéshez. Az egyik mód, amikor a desztilláló berendezés fejgőze a hőszivattyús rendszer munkaközege (gőzrekompressziós rendszer GRK, 8-1.b ábra), a másik mód, amikor a hőszivattyú munkaközege független a desztilláló berendezésben lévő közegtől (gőzkompressziós rendszer, GK, 8-1.d ábra).

A GRK rendszernél a desztilláló oszlop fejgőzét (8-2.a ábra, 1. pont) először egy túlhevítőbe vezetjük, hogy megakadályozzuk azt, hogy a nyomásfokozás során a kompresszorban folyadék fázis jelenjen meg (folyadékütés), mely tönkretenné a kompresszort. A túlhevített gőz (2. pont) ezután a kompresszorba kerül. A kompresszorból kilépő gőzt (3. pont) a visszaforralóba vezetjük, ahol túlhevítési hőjét leadja (harmatpontjára hűl), kondenzál, majd forrpontja alá hűl. A visszaforraló után a folyadékot a túlhevítő másik oldalára vezetjük, ahol tovább hűl (4.-5. pont). Ezután a nagy nyomású, lehűlt folyadékot nyomáscsökkentőn vezetjük át, amely után kis nyomású gőz-folyadék elegyet (6. pont) kapunk. A kondenzációt úgy tesszük teljessé, hogy ezt az elegyet egy kondenzátorba vezetjük (7. pont). Az onnan kilépő folyadékelegy egy részét visszavezetjük a kolonnába refluxként, másik részét pedig desztillátumként vezetjük el.



8-1. ábra A hagyományos szakaszos desztilláció (a), a gőzrekompresziós berendezés (b), a gőzrekompresziós berendezés külső hőcserélővel (c), és a gőzrekompresziós berendezés (d) elvi folyamatábrája



8-2. ábra A gőzrekompresziós (a) és
a gőzkompressziós eljárás (b) termodinamikai folyamatábrája

Vizsgálataink (Modla és Lang (2013)) során javasoljuk a GRK rendszer módosítását, hogy a rendszer hatékonyságát növelni tudjuk. A módosított rendszernél (GRK-E, 8-1.c ábra) egy külső hőcserélőt is alkalmazunk, melyben a komprimált feiggőz hőjét átadja a víz munkaközegnek (fűtőgőznek), amivel a visszaforraltót fűtjük.

A gőzkompressziós eljárás elvi folyamatábrája a 8-1.d, míg termodinamikai folyamatábrája a 8-2.b ábrán látható. A gőzkompressziós ciklus főbb lépései a következők: A munkaközeget a desztilláló berendezés kondenzátorában elpárologtatjuk (1->2), szükség esetén egy túlhevítőbe vezetjük (2->3), hogy elkerüljük a folyadékutést a kompresszorban. A telített (2) (vagy túlhevített (3)) gőzt a kompresszorba vezetjük, ahol nyomását megnöveljük (2->4 vagy 3->5). A kompresszorból kilépő túlhevített (4) (vagy telített (5)) gőz a visszaforraltóban adja le a hőjét (4->6). A visszaforraltóból kilépő munkaközeget visszavezetjük a túlhevítő másik oldalára, hogy további energiát tudjunk hasznosítani (7). Az innen kilépő túlhűtött hideg folyadékot egy nyomáscsökkentőn vezetjük át (7->1). Ekkor kisnyomású gőz-folyadék elegy keletkezik (1).

8.1.1. Műveleti paraméterek megválasztása

A legfontosabb műveleti paraméter a kompresszióviszony ($CR=P_{ki}/P_{be}$). Ebben az alfejezetben bemutatjuk a kompresszióviszony értékének meghatározási módját a különböző rendszerekre.

8.1.1.1. Gőzrekompresziós eljárás

A kompresszorból kilépő gőz nyomásának (P_{ki}) elég nagynak kell lennie, hogy kondenzációs hőmérséklete (T_{hm}) néhány fokkal (ΔT_r) nagyobb legyen a visszaforraltóban lévő folyadék forráspontjánál (T_r). A hőmérséklet-különbség (ΔT_r) biztosítja a hőátbocsátás hajtóerejét.

$$T_{hm} = T_r + \Delta T_r \quad 8-1. \text{ egyenlet}$$

A visszaforráló hőmérséklete a benne lévő folyadék forráspontjával (T_{bp}) egyezik meg. Ez a hőmérséklet az összetételtől (x_r) és a visszaforráló nyomásától függ:

$$T_r = T_{bp}(x_r, P_{ki} + \Delta P_{kol}) \quad 8-2. \text{ egyenlet}$$

ahol ΔP_{kol} a kolonna nyomásesése.

Ha a munkaközeg (fűtőközeg) a fejgőz, akkor:

$$T_{hm} = T_{bp}(y_{top}, P_{ki}) \quad 8-3. \text{ egyenlet}$$

ahol y_{top} a fejgőz összetétele.

A kompresszor belépő oldali nyomása megegyezik a fejgőz nyomásával:

$$P_{be} = P_{top} \quad 8-4. \text{ egyenlet}$$

A fenti egyenletek alapján megállapíthatjuk, hogy a kompresszióviszony növekszik:

- a kolonna nyomásesés növekedésével,
- a szükséges hőmérséklet-különbséggel (ΔT_r),
- élesebb elválasztással (nagyobb különbség y_{top} és x_r között).

A kompresszióviszony az *illékonyág-különbségtől* is függ. Ezt egy kétkomponensű, nem azeotrop elegy tökéletes szétválasztási példáján mutatjuk be:

$$y_{top} = 1, \quad x_r = 0 \quad 8-5. \text{ egyenlet}$$

$$P_{ki} = p_A^0(T_{bm}), P_r = P_{top} + \Delta P_{kol} = p_B^0(T_r) \quad 8-6. \text{ egyenlet}$$

Így:

$$\frac{P_{ki}}{P_{top}} = \frac{p_A^0(T_r + \Delta T_r)}{p_B^0(T_r)} \quad 8-7. \text{ egyenlet}$$

A fenti egyenlet alapján megállapítható, hogy nagyobb relatív illékonyágú ($\alpha_{A,B}$) elegy desztillálásakor nagyobb kompresszióviszony alkalmazása szükséges (Ha $\Delta T_r = 0$, akkor $P_{ki}/P_{top} = \alpha_{A,B}$).

A következőkben a különböző fűtőközegek (fejgőz és fűtőgőz) szükséges nyomásai közötti kapcsolatot mutatjuk be:

A visszaforrálónál a hőátmenet hajtóereje biztosítható, ha a kompresszorból kilépő közeg (fejgőz) nyomása (P_{ki}) legalább olyan nagy, hogy annak forráspontja az alkalmazott nyomáson (P_g) megegyezik a hagyományos fűtés fűtőgőzének harmatpontjával (T_{hm}).

$$P_g = p_{v\acute{e}z}^0(T_{hm}) \quad 8-8. \text{ egyenlet}$$

Általában a fejgőz nemcsak egy komponenst tartalmaz, ezért annak kondenzációja a harmatponti és a forrponti hőmérséklet között történik meg. (Meg kell jegyezni, hogy a fejgőz általában szerves anyag, melynek a hőátadási tényezője rosszabb, mint a vízgőzé.) Így a kilépő oldali nyomás:

$$P_{ki} = \sum p_i = \sum \gamma_i y_{top,i} p_i^0(T_{hm}) \quad 8-9. \text{ egyenlet}$$

ahol p_i az i -edik komponens parciális nyomása és a γ_i annak aktivitási tényezője.

Ha ideális elegyként viselkedik a fejgőz, akkor:

$$P_{ki} = \sum y_{top,i} p_i^0(T_{hm}) \quad 8-10. \text{ egyenlet}$$

$$\frac{P_{ki}}{P_g} = \frac{\sum y_{top,i} p_i^0(T_{hm})}{p_{v\acute{z}}^0(T_{hm})} = \sum y_{top,i} \alpha_{i,w}(T_{hm}) \quad 8-11. \text{ egyenlet}$$

Tökéletes elválasztás esetén:

$$P_{ki} = p_A^0(T_{hm}) \quad 8-12. \text{ egyenlet}$$

$$\frac{P_{ki}}{P_g} = \alpha_{A,w}(T_{hm}) \quad 8-13. \text{ egyenlet}$$

A fenti egyenlet alapján a kilépő oldali nyomás és a fűtőgőz nyomás aránya megegyezik a tiszta A komponens vízhez képesti relatív illékonyságával a T_{hm} hőmérsékleten.

8.1.1.2. Gőzrekompresziós eljárás külső hőcserélővel

Ebben az esetben a komprimált fejgőz hőjét egy külső hőcserélővel hasznosítjuk, mely fűtőgőzt állít elő. Ezzel a fűtőgőzzel fűtjük a visszaforrólót. Itt a hőátmenet hajtóereje ΔT_e , így a fűtőközeg hőmérséklete (T_{hm}) nagyobb kell, hogy legyen, mint a GRK rendszerénél.

$$T_{hm} = T_{bp}(y_{top}, P_{ki}) = T_r + \Delta T_r + \Delta T_e \quad 8-14. \text{ egyenlet}$$

Ebben az esetben viszont a visszaforrólónál a hőátadás jobb (nagyobb α) a fűtőgőz (vígőz) alkalmazása miatt, vagyis ΔT_r kisebb is lehet, mint a GRK-nál alkalmazott. Nyilvánvaló, hogy T_{hm} növelésével a fűtőgőz nyomását emelni kell.

8.1.1.3. Gőzkompressziós eljárás

Ebben az esetben a kompresszor a fejgőztől független munkaközeggel (WF) működik. A fejgőzt ezzel a munkaközeggel kondenzáltatjuk. A kondenzátornál a hőátmenet hajtóereje ΔT_c , és a kilépő oldali nyomás (P_{ki}) az alábbi összefüggésből határozható meg:

$$T_{WF} = T_{bp,WF}(P_{ki}) = T_{top} + \Delta T_{kol} + \Delta T_r \quad 8-15. \text{ egyenlet}$$

ahol ΔT_{kol} a hőmérséklet-különbség a fejgőz és a visszaforraló között.

A kompresszor belépő oldali nyomása különbözhet a fejgőz nyomásától, és az alábbi összefüggéssel határozható meg:

$$P_{be} = p_{WF}^0(T_{top} - \Delta T_c) \quad 8-16. \text{ egyenlet}$$

Így a kompresszióviszony:

$$CR = \frac{p_{WF}^0(T_{top} + \Delta T_{kol} + \Delta T_r)}{p_{WF}^0(T_{top} - \Delta T_c)} \quad 8-17. \text{ egyenlet}$$

Látható, hogy a gőzkompressziós eljárásnál a kompresszióviszony nemcsak a kolonna (ΔT_{kol}) és a visszaforraló (ΔT_r) hőmérséklet-különbségétől, hanem még a kondenzátor hőmérséklet-különbségétől (ΔT_c) is függ.

Ekkor a kilépő oldali nyomás aránya a fűtőgőz nyomásához képest:

$$\frac{P_{ki}}{P_g} = \frac{p_{WF}^0(T_{WF})}{p_{v\acute{e}z}^0(T_{hm})} \quad 8-18. \text{ egyenlet}$$

Ha T_{WF} egyenlő T_{hm} -vel:

$$\frac{P_{ki}}{P_g} = \frac{p_{WF}^0(T_{hm})}{p_{v\acute{e}z}^0(T_{hm})} = \alpha_{WF,v\acute{e}z}(T_{hm}) \quad 8-19. \text{ egyenlet}$$

A fenti egyenlet alapján a kilépő oldali nyomás és a fűtőgőz nyomás aránya megegyezik a munkaközeg (WF) vízhez képesti relatív illékonyosságával a T_{hm} hőmérsékleten.

Ha a belépő oldali nyomás megegyezik a fejgőz nyomásával (pl. mindkettő atmoszférikus), akkor az A komponensnél illékonyabb munkaközeget kell alkalmazni:

$$\alpha_{WF,A} = \frac{p_{WF}^0(T_{top})}{p_A^0(T_{top})} > 1 \quad 8-20. \text{ egyenlet}$$

8.1.2. Részletes modellező számítások eredményei

A szakaszos desztilláló berendezéshez integrált hőszivattyús rendszerek működését (Modla és Lang (2013)) és energiahatékonyságát az n-heptán-toluol elválasztásán mutattuk be (Modla és Lang (2015)). A részletes modellező számításokat CHEMCAD professzionális folyamatszimulátorral végeztük, melynek adattárában a DIN szabvány szerinti, AE sorozatú Pfaudler gyártmányú reaktor-

visszaforraló részletes adatokkal megtalálható. A vizsgált reaktor és oszlop adatok a M6.1 mellékletben találhatóak.

Elsőként a hagyományos desztillációra (hőszivattyú nélküli) vizsgáltuk meg a reaktor-visszaforralónál a hőátadás sebességének időbeni változását a desztilláció folyamán (M6.2.1 melléklet). Megállapítottuk, hogy a gyártási lépés megkezdése után a hőátadás sebessége fokozatosan csökken, hiszen csökken a folyadék mennyisége a reaktorban, azaz csökken az aktív hőátadó felület, továbbá a folyadék forráspontja növekszik, azaz csökken a hajtóerő.

A következő lépésben meghatároztuk a szükséges fűtőgőz mennyiséget úgy, hogy a gyártási idő a lehető legrövidebb legyen. Megállapítottuk, hogy a felfűtési szakaszban kell biztosítani a legnagyobb fűtőgőz áramot. Továbbá megállapítottuk, hogy a reaktor méretének növelésével csökken a fajlagos hőátadási felület, és csökken a desztillálás fajlagos energiaigénye is.

Ezután a különböző hőszivattyús rendszerek működését vizsgáltuk, és összehasonlító számításokat végeztünk. Ahhoz, hogy a különböző rendszerek energiahatékonyságát össze tudjuk hasonlítani, a műveleti paramétereket úgy határoztuk meg, hogy a felfűtési és gyártási idők megegyezzenek.

8.1.2.1. Gőzrekompresziós eljárás

Meghatároztuk a minimális kilépő oldali nyomást (M6.2.2. melléklet) és megállapítottuk, hogy a minimális nyomásnál nagyobb nyomást kell alkalmazni ahhoz, hogy biztosítsuk az azonos műveleti időket. A kilépő oldali nyomás növelésével a műveleti idő csökken, kezdetben jelentősen, majd egy adott értéktől már csak kevésbé. Megállapítottuk, hogy a reaktor méretének növelésével növelni kell a kilépő oldali nyomást, ahhoz hogy kompenzálni tudjuk a fajlagos felület csökkenését. Természetesen nagyobb reaktormérethez nagyobb kompreszort kell alkalmazni.

8.1.2.2. Gőzrekompresziós eljárás külső hőcserélővel

A gőzrekompresziós eljárás hatékonysága növelhető, ha egy külső hőcserélőt alkalmazunk, mellyel hagyományos fűtőgőzt állítunk elő. Ebben az esetben a kompresszorból kilépő fejtő hőmérsékletének az előállítandó fűtőgőz hőmérsékleténél legalább 15°C-kal nagyobbbnak kell lennie (gyakorlati érték, hogy megfelelő hajtóerőt biztosítsunk), vagyis P_{ki} minimális értéke nagyobb, mint a külső hőcserélő nélküli GRK rendszernél. Ugyanakkor a GRK-E-nek vannak előnyei a GRK-hoz képest:

1, A szerves anyagok gőzének kondenzációs hőátadási tényezője rosszabb, mint a fűtőgőzé. A külső hőcserélővel (melyet az adott feladathoz tudunk méretezni) kompenzálni lehet a rosszabb hőátadási tényezőt.

2, A GRK-E-nél a hőszivattyú már akkor elindítható, amikor a fejtő először megjelenik, nem kell megvárni az oszlop stabil állapotát.

8.1.2.3. Gőzkompresziós eljárás

A hőszivattyús rendszer megvalósítható úgy is, hogy a desztillálandó közegtől független munkaközeget alkalmazunk a hőszivattyús körben. Ekkor a megfelelő munkaközeg kiválasztása az első feladat. A munkaközeg kiválasztásának két fő szempontja van:

1, A munkaközeg forráspontja a kisebb (P_{be}) nyomáson legalább 15°C-kal kisebb legyen, mint a könnyű komponensé 1,01 bar nyomáson.

2, A munkaközeg forráspontja a magasabb (P_{ki}) nyomáson legalább 15°C-kal magasabb legyen, mint a nehéz komponens forráspontja a visszaforralóban. (Ez a magasabb nyomás legyen gazdaságosan előállítható.)

Vizsgálatainkhoz a normál szénhidrogén homologsorból választottunk munkaközeget, mely a fenti kritériumok alapján az n-pentán lett. A kompresszorba belépő nyomás legfeljebb 4 bar, a kilépő pedig 15,7 bar.

A gőzrekompresziós eljáráshoz képest két műveleti paraméterrel (belépő oldali nyomás és a munkaközeg térfogatárama) több van. Az első vizsgálatainknál a belépő és kilépő oldali nyomást rögzítettük, és a munkaközeg térfogatáramát úgy határoztuk meg, hogy a műveleti idők egyezzenek meg a hagyományos szakaszos desztilláció műveleti idejével. A GK rendszer már a felfűtési lépésben is működhet, ahol nagy hőáramra van szükség, ezért nagyobb kompresszorokat kellett választanunk, mint GRK és GRK-E rendszereknél, így kisebb átlagos COP-t (teljesítménytényező) értünk el (M6.2.2., M6.2.3 melléklet). Mivel a kompresszor teljesítménye a felfűtésre volt méretezve, ezért a gyártási lépésben az igényeltnél több hőt tudott biztosítani. A következő tanulmányunkban (Modla és Lang (2015)) már a kompresszor teljesítményét szabályoztuk, így a gyártási lépésben is az igénynek megfelelő teljesítménnyel működött.

A következő lépésben megvizsgáltuk a belépő oldali nyomás változtatásának hatását. Megállapításaink a következők:

Csökkentve a belépő oldali nyomást:

- a technológiai folyamat ideje kissé növekedett, mert a kilépő hőmérséklet kissé csökkent (kisebb a túlhevítés mértéke), mellyel csökkent a hajtóerő a reaktor-visszaforralónál,
- a kompresszor villamosenergia-igénye nagyobb lett, hiszen a kompresszióviszony nagyobb,
- az átlagos COP csökkent,
- a kondenzátornál a hőáram növekedett, mivel nőtt a hajtóerő,
 - o így a kondenzátor mérete csökkenthető,
 - o így az utólagos hőcserélő mérete szintén csökkenthető.

- a kondenzátornál a hajtóerő nőtt, így kisebb méretű hőcserélő alkalmazása is lehetséges.

A gőzkompressziós és gőzrekompessziós (GRK) eljárást összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a gőzrekompessziós eljárásnak, melyet gyakrabban alkalmaznak a folyamatos desztillációnál, van néhány hátránya a gőzkompressziós eljáráshoz képest a szakaszos technológiánál:

- a GRK esetén a hőszivattyú csak a felfűtés végén indulhat,
- a munkaközeg (a kolonna feiggőze) összetétele a desztilláció során változhat, mely kedvezőtlenül hat a kompresszor működésére.

8.1.3. Gazdaságossági számítások

A hőszivattyús rendszerek gazdasági értékelését a beruházás megtérülési ideje (MI) alapján végeztük, aminek számítása során figyelembe vettük a beruházás költségeit (IC), az éves értékcsökkenést (DC) és az éves költségmegtakarítást (YS). Az alkalmazott összefüggések a M6.3 mellékletben találhatóak.

Azt tapasztaltuk, hogy a reaktor méretének növelésével a megtérülési idő csökken. A legjobb eredményeket a GRK-E-val értük el, amikor is a gőzrekompessziós eljárást egy külső hőcserélővel egészítettük ki, és már a felfűtés második szakaszában működésbe lépett a hőszivattyú. A második legjobb eredményt a gőzkompressziós eljárással értük el.

	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

8-1. táblázat *Megtérülési idők különböző hőszivattyús rendszerekre*

8.2. Különböző munkaközegek gőzkompressziós eljáráshoz

Ebben a fejezetben a gőzkompressziós eljáráshoz alkalmazható különböző munkaközegeket és azok tulajdonságait vizsgáljuk meg. A választott munkaközegek: n-pentán, n-hexán, etanol és i-propanol. Részletes modellező és gazdaságossági számításokat végzünk CHEMCAD professzionális folyamatszimulátorral.

8.2.1. Kritériumok a munkaközeg megválasztásához

A munkaközeg kiválasztásánál több fontos szempont van: termodinamikai és fizikai tulajdonságok, kémiai stabilitás, környezeti hatás, biztonságosság és a munkaközeg ára.

Alapvető kritériumok a munkaközeg megválasztásához:

- A munkaközeg forráspontja 1,01 bar-on legalább 15°C-kal legyen alacsonyabb az illékonyabb komponens forráspontjánál, esetünkben az n-heptánénál ($98,4-15=83,4^{\circ}\text{C}$).
- A munkaközeg kritikus hőmérséklete legyen jóval magasabb, mint a kevésbé illékony komponens (esetünkben toluol) forráspontja.

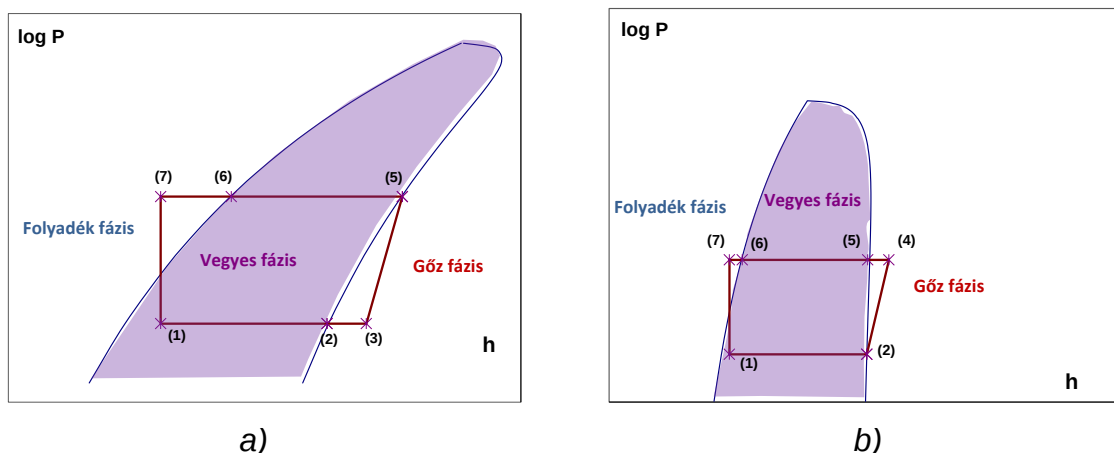
A fenti kritériumok alapján a következő munkaközegeket választottuk: n-pentán, n-hexán, i-propanol és etanol. A vizsgált közegek releváns termodinamikai adatait az M6.4 mellékletben foglaljuk össze, amelyben a tenziók és párolgáshők visszaforraló munkaközeg oldali hőmérsékleti ($126,0$ illetve $143,7^{\circ}\text{C}$) értékét a kondenzátor munkaközeg oldali hőmérsékleti ($83,4^{\circ}\text{C}$) értékükre vonatkoztatva adjuk meg (p_{rel}^0 ill. λ_{rel}).

A kompresszor és annak üzemeltetési költsége szempontjából kedvező, ha:

- A gőznyomás relatív növekedése (Δp_{rel}^0) kicsi az adott forráspont növekedésre (ΔT). Alacsonyabb relatív gőznyomás növekedés adott ΔT -nél alacsonyabb kompresszióviszonyt jelent, ami egyben alacsonyabb üzemeltetési költséget is eredményez. Ebből a szempontból kedvező munkaközegek: n-pentán és n-hexán.
- Nagy a párolgáshő a kompresszor működési nyomásán. Nagy párolgáshőjű munkaközegből kisebb mennyiség kell azonos hőátadáshoz, ami kisebb kompresszort és kisebb működési költséget jelent. Ebből a szempontból kedvező munkaközegek: etanol és i-propanol.
- Minél kisebb 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 visszaforralónál, ami kedvezőbb hőátadással jár.

8.2.2. Munkaközegek viselkedése a kompresszió során

Megvizsgáltuk a különböző munkaközegek viselkedését a kompresszió során. Megállapítottuk, hogy azok két csoportba oszthatók. Ha a munkaközeg telített gőze a kompresszió során részlegesen kondenzál, akkor „nedves” (8-3a ábra), egyébként „száraz” (8-3b. ábra) munkaközegnek nevezzük. A „nedves” közegeket (n-pentán, n-hexán) a kompresszió előtt túl kell hevíteni, hogy megóvjuk a kompresszort a folyadékütéstől, míg „száraz” közegeknél (etanol, i-propanol) elő-túlhevítés nem szükséges.



8-3. ábra „Nedves” (a) és „száraz” (b) munkaközeg termodinamikai folyamatábrája

8.2.3. Részletes modellező számítások

Először megvizsgáltuk a hőszivattyú nélküli, hagyományos desztillációt (M6.5.1. melléklet). Két esetre (2,4 és 4 baros fűtőközegre) különböző refluxarányoknál meghatározzuk a felfűtési idő hatását a kinyerésre és a folyamat teljes hőigényére. Meghatározzuk a felfűtési idő gyakorlati szempontbeli optimumát. Az optimumig a kinyerés jelentősen emelkedik, majd utána már csak alig nő. Megállapítottuk, hogy nagyobb nyomású, azaz magasabb hőmérsékletű gőzzel a gyártási idő jelentősen lecsökkenthető, továbbá, hogy nagyobb refluxarálynál a fajlagos energiaigény nagyobb, de egy adott refluxarány alatt már a kinyerés jelentősen lecsökken.

Megállapítottuk azt is, hogy a gyártási lépésben a visszaforrálóban közölt hőáram folyamatosan csökken, minthogy az aktív hőátadó felület jelentősen, a hőmérséklet-különbség a visszaforráló két oldala között pedig kismértékben csökken. Ez azt jelenti, hogy a hőszivattyú kompresszorát a felfűtési szakaszban nagy, közel állandó, a gyártási lépésben pedig kisebb, egyre csökkenő terheléssel kell működtetni.

Az eredmények alapján meghatároztunk egy műveleti paraméter sort, melyhez tartozó folyamatadatokat (kinyerés, teljes energiaigény stb.) referenciának tekintettünk.

A következőkben elemezzük a gőzkompressziós rendszer működését különböző munkaközeggel, hogy meghatározzuk a gőzkompressziós rendszer (a kompresszor) minimális megtérülési idejét. Elsőként a folyamat műveleti paramétereit vizsgáljuk meg:

1. Kompresszor belépő oldali nyomás (P_{be})

Független változó, de van alsó és felső korlátja. Korábban már megállapítottuk (Modla és Láng (2013)), hogy P_{be} -nek csak kis hatása van a beruházás megtérülési idejére, ezért csak a maximális értékkel (tenzió 83,4°C-on) számolunk minden munkaközegre.

2. Munkaközeg elő-túlhevítése ($\Delta T_{túl}$)

Független változó. Nedves közegeknél van alsó korlátja, hogy ne legyen kondenzáció a kompresszió során. Van felső korlátja is (esetünkben 50°C), ugyanis az elő-túlhevítéshez a visszaforralóból távozó munkaközeg tartalék hőjét hasznosítjuk, így egy minimális hőmérséklet-különbségnek meg kell lennie.

3. Kompresszor kilépő oldali nyomás (P_{ki})

Független változó, van alsó korlátja ($P_{ki,min}$), mely meghatározható a munkaközeg visszaforralóbani minimális kondenzációs hőmérséklete alapján (a visszaforralóban maradó, kevésbé illékony komponens forrpointja plusz a hőátbocsátás minimális hőmérséklet-különbsége, esetünkben $111+15=126^\circ\text{C}$).

4. Felfűtési idő (Δt_{fel})

Ahhoz, hogy az eredmények a hőszivattyú nélkül működő berendezés eredményeivel összehasonlíthatóak legyenek, a felfűtési időknél meg kell egyezniük.

5. Munkaközeg áram (m)

Mint ahogy Δt_{fel} rögzítve van, ezért adott P_{ki} és $\Delta T_{túl}$ -hez egy adott munkaközeg áram (m_{max}) tartozik.

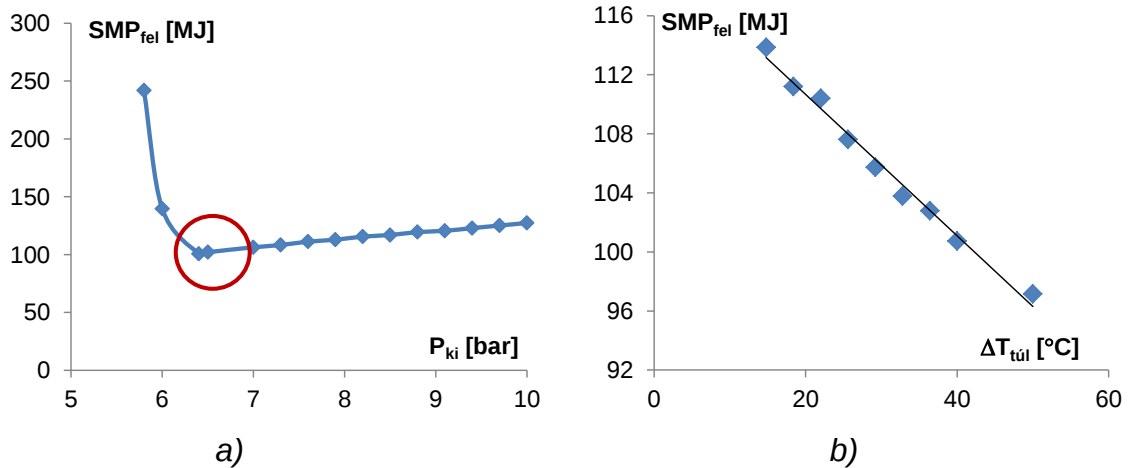
6. Teljes műveleti idő (TMI)

Mivel a felfűtési idő megegyezik a hőszivattyú nélküli eljárás műveleti idejével, ezért a teljes (összes) műveleti idő is meg fog egyezni.

A fentiek alapján két független műveleti paraméter hatását vizsgáljuk, a kilépő oldali nyomását és az elő-túlhevítés mértékét. Megkeressük a műveleti paraméterek optimális értékét úgy, hogy a hőszivattyús rendszer (kompresszor) beruházás megtérülési ideje minimális legyen. A munkaközeg áram nagyságát minden P_{ki} és $\Delta T_{túl}$ értékpárhoz úgy határozzuk meg, hogy a felfűtési idő a normál szakaszos desztillációnál meghatározottal egyezzen meg.

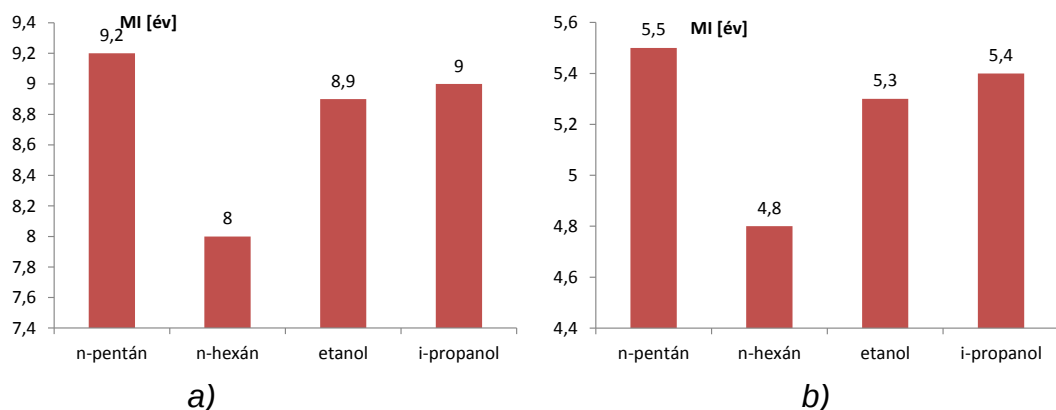
A minimális megtérülési idő meghatározásakor a következő alapelveket alkalmazzuk. Az optimum a felfűtés villamosenergia-igény (SMP_{fel}) minimumánál van, ugyanis a kompresszor beruházási és működési költsége is arányos a villamosenergia-igénnyel, és a gyártási lépés működési költsége arányos a felfűtési szakasz energiaigényével.

Minden munkaközeg esetén azt tapasztaltuk, hogy a teljes energiaigénynek egy adott kilépő oldali nyomásnál minimuma van (8-4.a ábra), míg az elő-túlhevítés ($\Delta T_{túl}$) növelésével a teljes energiaigény értéke folyamatosan csökken (8-4.b ábra).



8-4. ábra A kilépő nyomás ($\Delta T_{túl} = 40$ °C) (a) és a túlhevítés ($P_{ki} = 6,4$ bar) (b) hatása a felfűtés villamosenergia-igényére (n-hexán)

A gazdaságossági számításokat elvégezzük évi 4000 (8-5.a ábra) és 6000 munkaórára (8-5.b ábra) is. Az éves működési időt növelve a megtérülési idők (MI) csökkennek.



8-5. ábra Évi 4000 (a) és 6000 (b) munkaórára a megtérülési idők különböző munkaközlegeknél

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

8.3. A 8. fejezet összefoglalása

A fejezet első részében szakaszos desztilláló berendezéshez kapcsolt hőszivattyús rendszereket (gőzrekompreszió (GRK), gőzrekompreszió külső hőcserélővel (GRK-E) és gőzkompresszió (GK)) vizsgáltunk részletes modellezéssel és gazdaságossági számításokkal. A szakaszos desztilláló berendezés visszaforralójának DIN szabványú, különböző méretű Pfaudler gyártmányú reaktor-visszaforralót modelleztünk. Tesztelegynek a kis relatív illékonyságú n-heptán-toluol

elegyet választottuk. A szimulációs számításokat a CHEMCAD folyamatszimulátorral végeztük.

A következőket állapítottuk meg:

- 1, 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.
- 2, Az általunk javasolt GRK-E rendszerrel a gazdaságosság javítható, így a beruházás megtérülési ideje már elfogadható.
- 3, A gőzkompressziós eljárásnak számos előnye van a gőzrekompressziós eljárásokkal szemben, viszont nehéz megfelelő munkaközeget találni, mivel a munkaközegnek sok szempontnak kell megfelelnie.

Megállapítottuk, hogy a reaktor méretének növelésével a hőszivattyú beruházásának megtérülési ideje csökken. A legjobb eredményeket a GRK-E-vel értük el, amikor is gőzrekompressziós eljárást egy külső hőcserélővel egészítettük ki, és már a felfűtés második szakaszában működésbe lépett a hőszivattyú. A második legjobb eredményt a gőzkompressziós eljárással értük el.

A fejezet második részében vizsgáltuk a szakaszos desztilláció külső energiaigényének gőzkompresszióval történő csökkentési lehetőségét különböző munkaközegeket alkalmazva. A munkaközegeket két csoportba („nedves” és „száraz” munkaközegek) osztottuk a kompresszió alatti viselkedésük (kondenzálnak-e a kompresszió alatt, vagy sem) alapján. Egy kis relatív illékonyágú elegy (n-heptán – toluol) szétválasztását vizsgáltuk a professzionális folyamatszimulátorral végzett részletes dinamikus szimulációval. Ismertettük a munkaközeg kiválasztási kritériumait. A kritériumok alapján a következő munkaközegeket tanulmányoztuk: n-pentán, n-hexán, etanol és i-propanol. E munkaközegek hatékonyságát összehasonlítottuk. Költségszámítással meghatároztuk a kompresszor beruházás megtérülési idejét. A legjobb eredményt (legkisebb megtérülési idő) az n-hexán munkaközeggel értük el.

9. Összefoglalás - 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 „gőzkompressziós” hőszivattyús rendszerek szakaszos desztillációra való alkalmazhatóságát elemeztük.

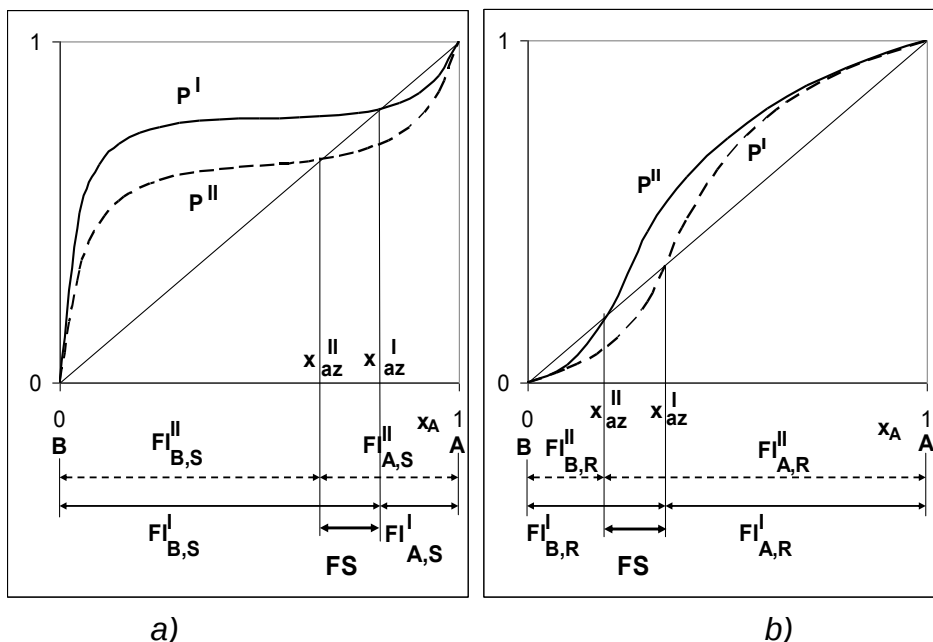
1. Kétkomponensű homoazeotrop elegyek elválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval

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.



9-1. 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 , 9-1. ábra), minden olyan betáplálási összetétel, amelyből a megadott komponens - maximális szétválasztás mellett - tiszta (fej- vagy fenék-) termékként gyártható.
- A kétkomponensű (binér) elegy *szétválasztás megvalósíthatósági intervalluma* (FS , 9-1. ábra): minden olyan betáplálási összetétel, amelyből - maximális szétválasztás mellett - mindkét komponens tiszta termékként gyártható az adott nyomáson vagy nyomásváltást alkalmazva, azaz két különböző nyomáson.

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

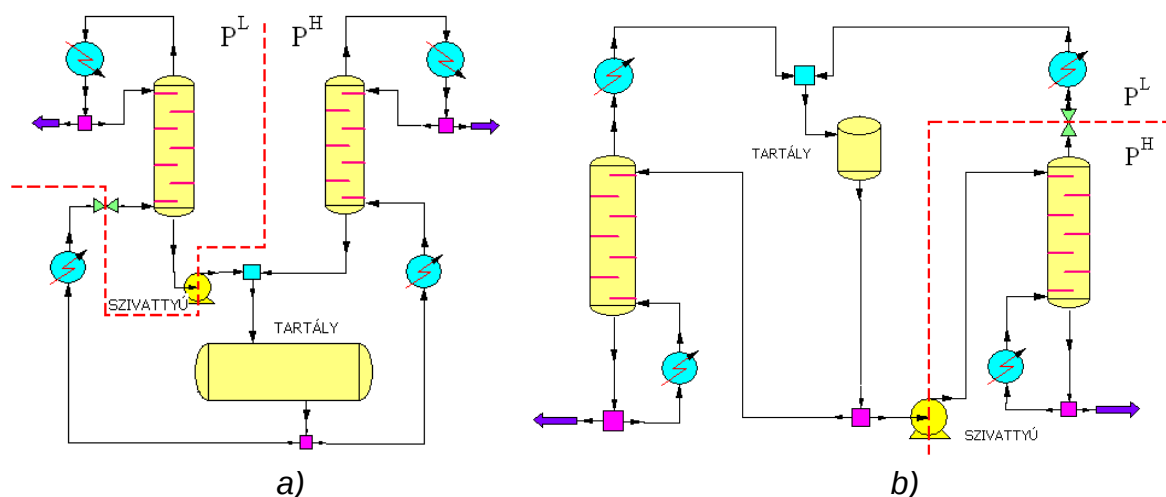
- a két megvalósíthatósági intervallumnak legyen közös része (a szétválasztás megvalósíthatósági intervalluma),
- a betáplálás összetétele ebbe a közös intervallumba essen.

Megállapítottam, hogy a középső tartályos 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, 9-2a. ábra) és a dupla oszlopos szakaszos sztrippert (DOSZSZ, 9-2b. ábra). Ezeknek az új rugalmas konfigurációknak számos előnyét ismerttettem:

- 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.



9-2. 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:

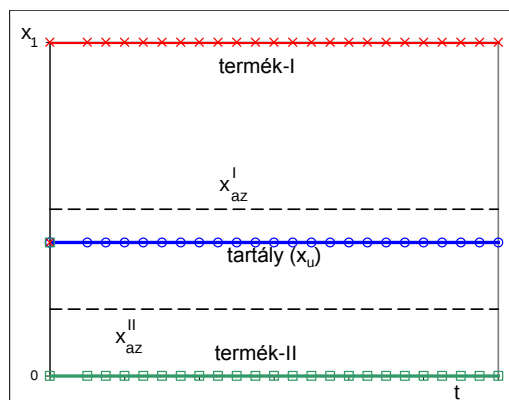
$$x_U(t) = \frac{\frac{U_b}{W} x_{U,b} - \left(\frac{W^I}{W} x_w^I + \frac{W^{II}}{W} x_w^{II} \right)}{\frac{U_b}{W} - t} t$$

9-1. 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 (9-3. ábra), ha a távozó áramok súlyozott pillanatnyi összetétele megegyezik a tartály összetételével.



9-3. 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 tesztelegként 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

9-1. 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

9-2. 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**

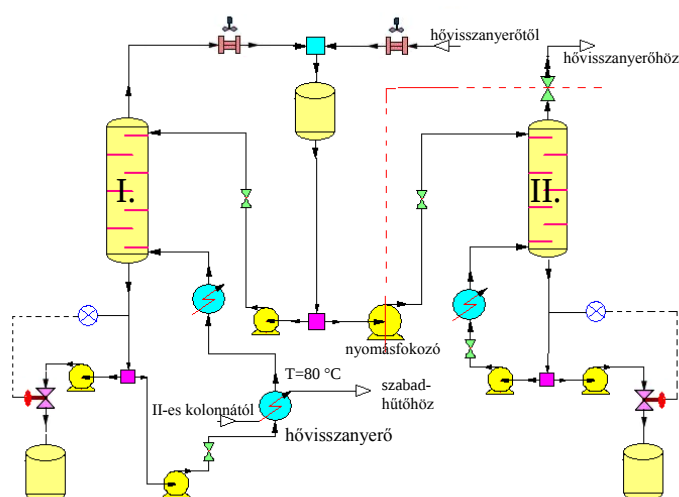
9-3. táblázat A különböző konfigurációk értékelése

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. 9-4. 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.

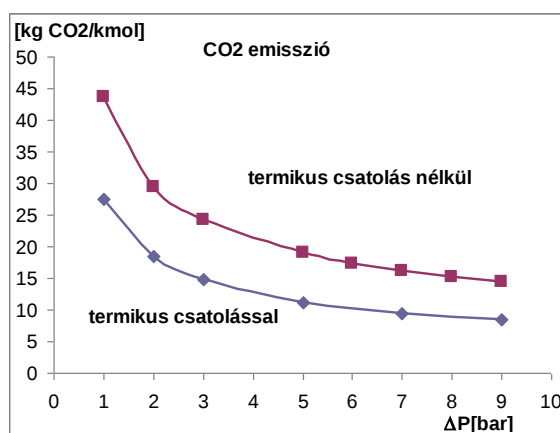


9-4. ábra Dupla oszlopos szakaszos sztripper termikus csatolással

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 (9-5. ábra, 9-4. 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 hővisszanyerő beruházási költsége kisebb, mert az átlagos hőmérséklet-különbség nagyobb (a II. kolonna feigőzőének hőmérséklete magasabb).



9-5. 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

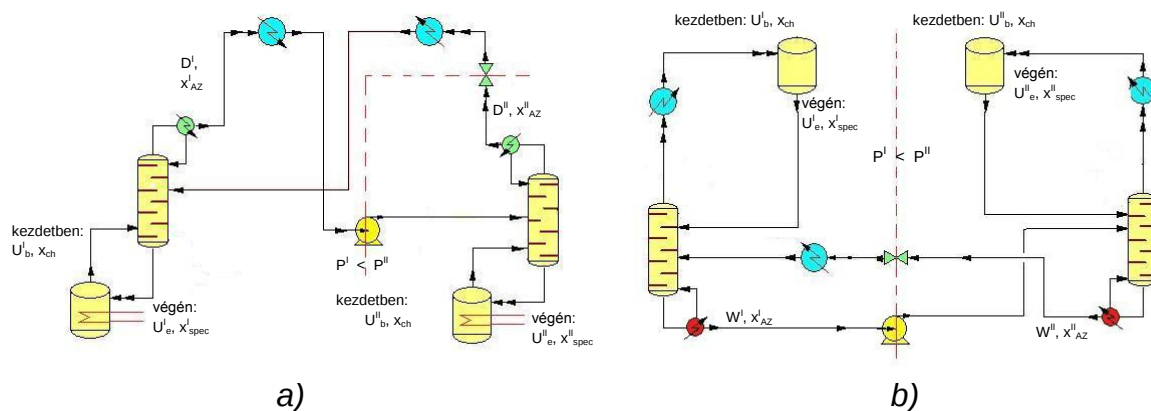
* a hővisszanyerőből kilépő kondenzátum 70°C-os

9-4. 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 (9-6. ábra) zárt üzemmódban történő üzemeltetésére, melyet megvalósíthatósági és részletes modellező számításokkal vizsgáltam.



9-6. 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 (9-5, 9-6. táblázat). A számításokhoz tesztelegyként az aceton-n-pentán minimális és etiléndiamin-víz maximális forrpontú azeotrop elegyeket alkalmaztam.

Rámutatott 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

9-5. táblázat Fajlagos energiafelhasználás nyitott és zárt üzemmódú berendezéseknél

Nyitott üzemmód	Zárt üzemmód
- az oszlopok közel állandósult állapotban üzemeltethetőek - csak egy műveleti paraméter van - két működtetési politika van (rögzített reflux (<i>visszaforralási</i>) arány vagy a rögzített desztillátum (<i>fenéktermék</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>fenéktermék</i>) összetétel), rögzített tartálysint) - összetett művelet

9-6. 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.

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.

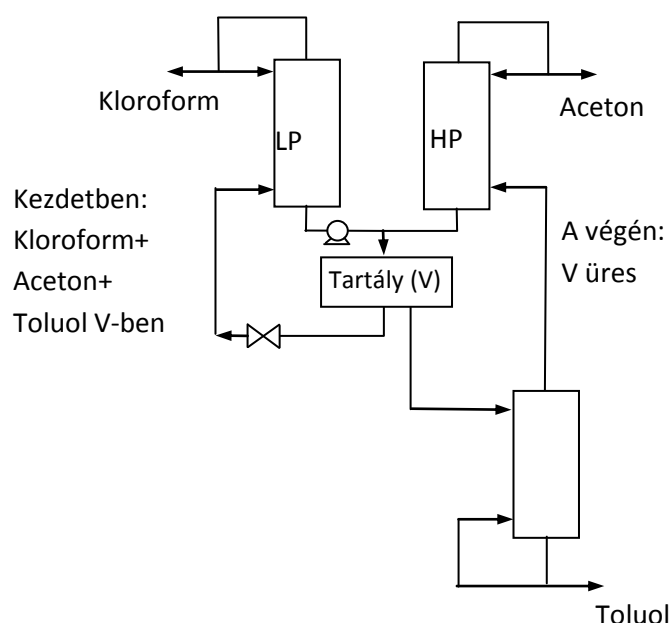
Megállapítottuk, hogy az összetétel-háromszögnek akkor van megvalósítható területe, ha:

- mindkét csomópont instabil és
- a határvonal a stabil csomópont(ok) és nyeregpont(ok) 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.

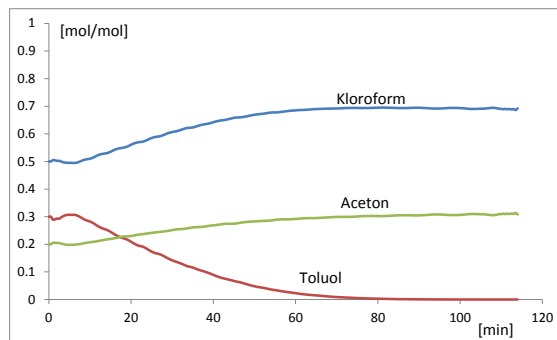
2.3. Tézis

Bemutattam egy új háromkolonnás berendezést (HKB, 9-7. 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 acetonekloroform-toluolt alkalmaztam) egyidejűleg tudjuk eltávolítani a rendszerből. A háromkolonnás berendezésben történő folyamatot professzionális folyamatszimulátorral is modelleztem és megvalósíthatóságát igazoltam.



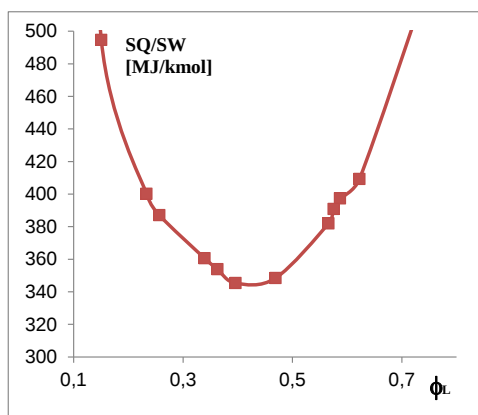
9-7. ábra Új háromkolonnás berendezés elvi felépítése

Megállapítottam, hogy az állandó folyadék-összetétel (9-8. 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.



9-8. ábra Tartály folyadék-összetétel időbeli változása

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



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

A berendezés (HKB) fajlagos energiaigényét összehasonlítottam a két lépésben működő szakaszos sztripper (1. lépés) és dupla oszlopos szakaszos rektifikáló (2. lépés; SZSZ-DOSZR), valamint a dupla oszlopos szakaszos rektifikáló (1-2 lépés, DOSZR) berendezésekével (9-7. táblázat).

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

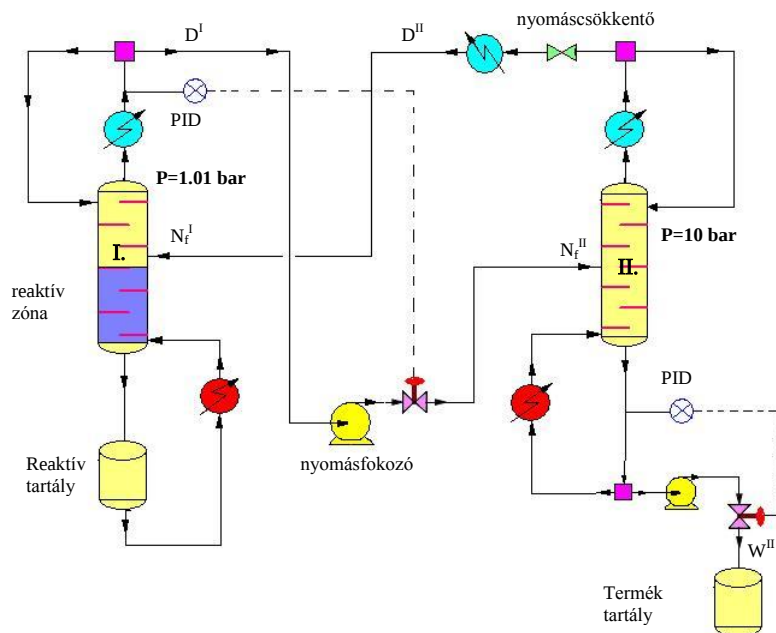
9-7. táblázat A fajlagos energiaigények összehasonlítása

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

3. Reaktív nyomásváltó szakaszos desztilláció

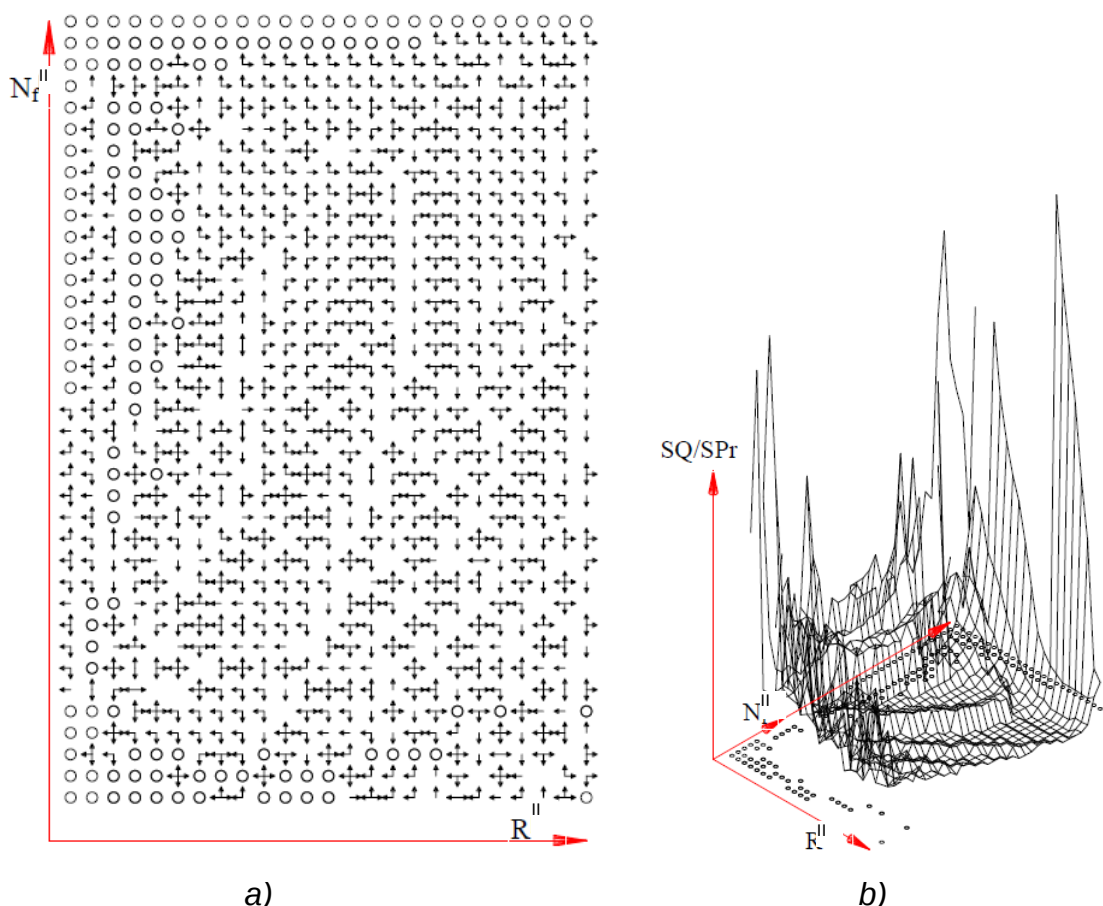
3.1 Tézis

Megvizsgáltam azt is, hogy reaktív desztillációnál hogyan alkalmazhatóak a nyomásváltó desztilláció előnyös tulajdonságai. Egy új kolonna-konfigurációt (9-10. 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.



9-10. ábra Reaktív nyomásváltó szakaszos desztilláló berendezés CHEMCAD folyamatábrája

Példaként az etil-acetátgyártását mutattam be reaktív nyomásváltó szakaszos desztilláló berendezésben (9-10. ábra). Meghatároztam a minimális fajlagos energiaigényhez tartozó műveleti paramétereket (9-11. ábra) egy adott berendezésméret esetén.



a) b)
9-11. ábra Műveleti paraméterek hatása a fajlagos energiaigényre 2D (a) és 3D ábrázolásban (b) (o: nem megvalósítható)

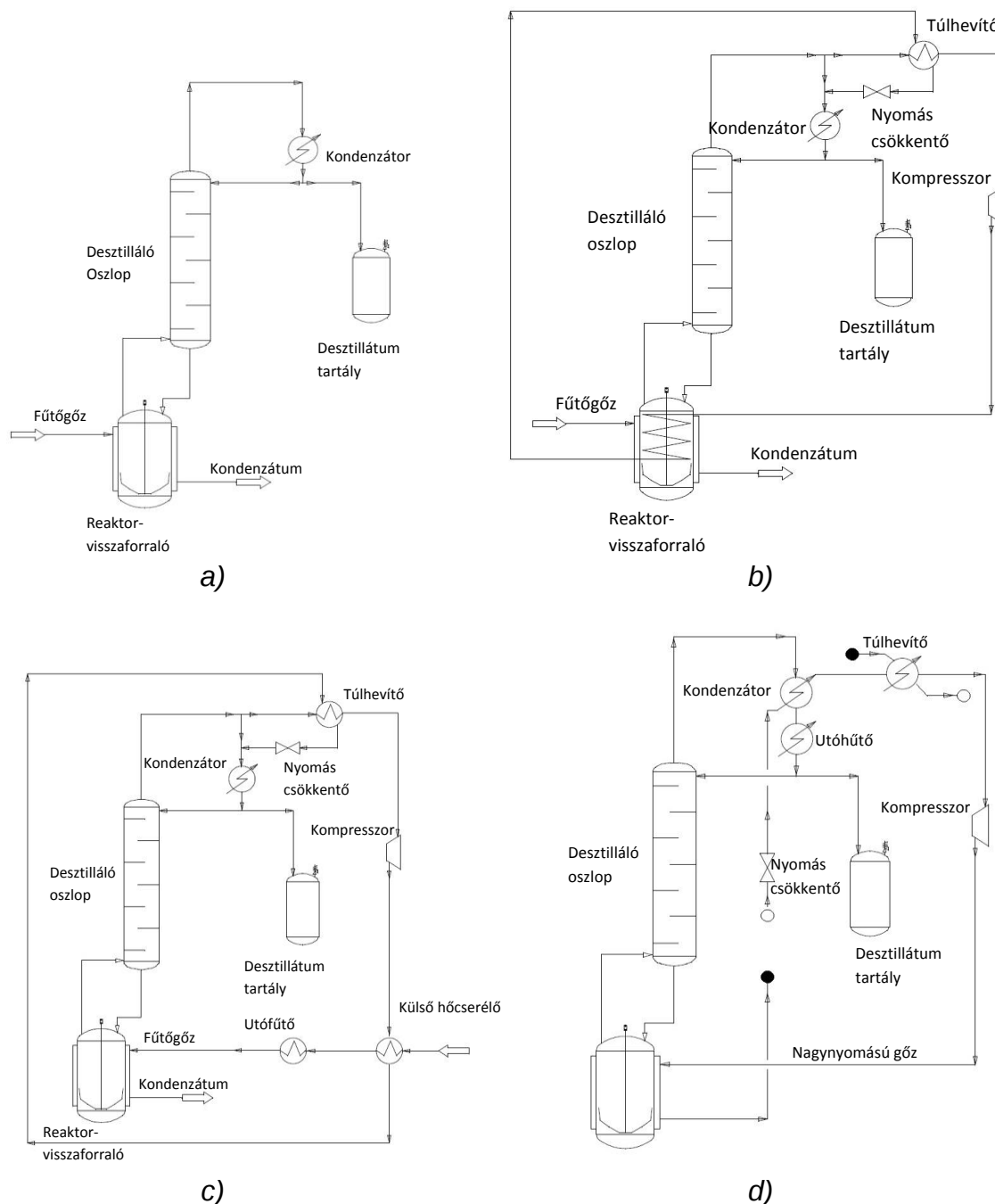
Az előzetes várakozástól eltérően a vizsgált műveleti paramétereknél olyan esetet is találtam a megvalósítható tartományon belül, amikor az etil-acetátgyártás nem megvalósítható (9-11a. ábrán „o”-val jelölve).

A kolonnák folyadék-összetétel profiljait 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.



9-12. 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 (9-8. 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

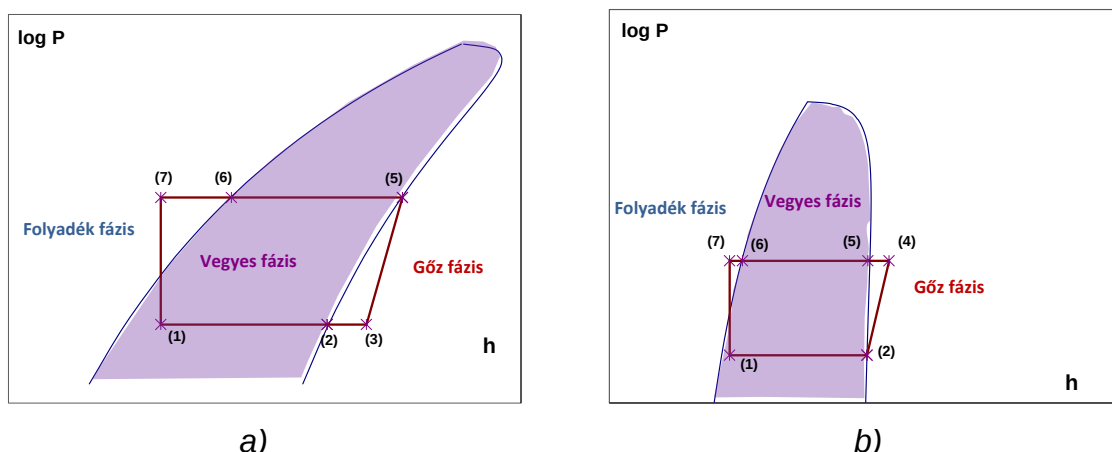
9-8. táblázat *Megtérülési idők (év) különböző hőszivattyús rendszerekre*

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.



9-13. 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 feiggőz kondenzátoránál.
- A munkaközeg kritikus hőmérséklete legyen magasabb, mint a kevésbé illékony komponens forráspontja, hogy a visszaforralónál a munkaközeg kondenzációja lehetséges legyen.

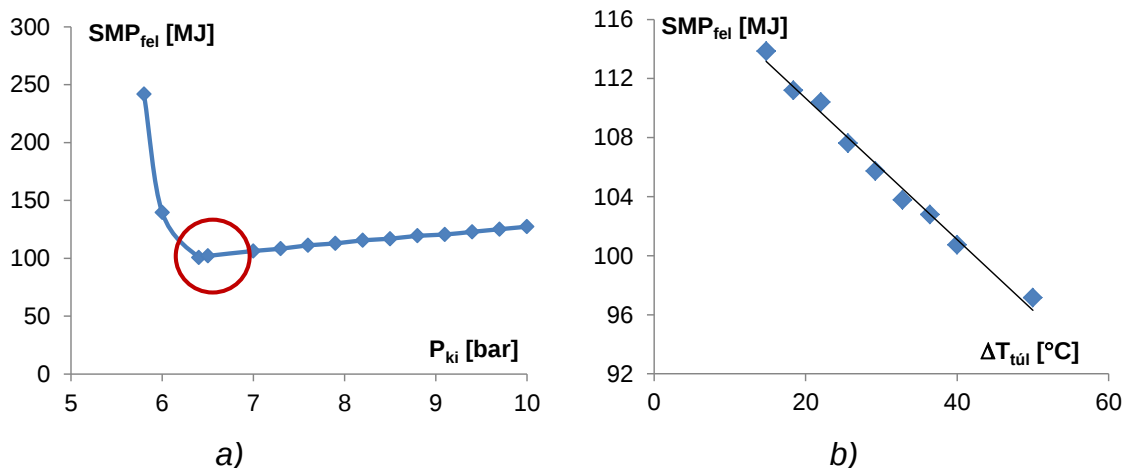
A kritériumok alapján a következő munkaközegeket tanulmányoztuk: n-hexán, n-pentán, etanol és i-propanol. A kiválasztott munkaközegek hatékonyságát összehasonlítottuk.

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

A kompresszor és annak üzemeltetési költsége szempontjából kedvező, ha:

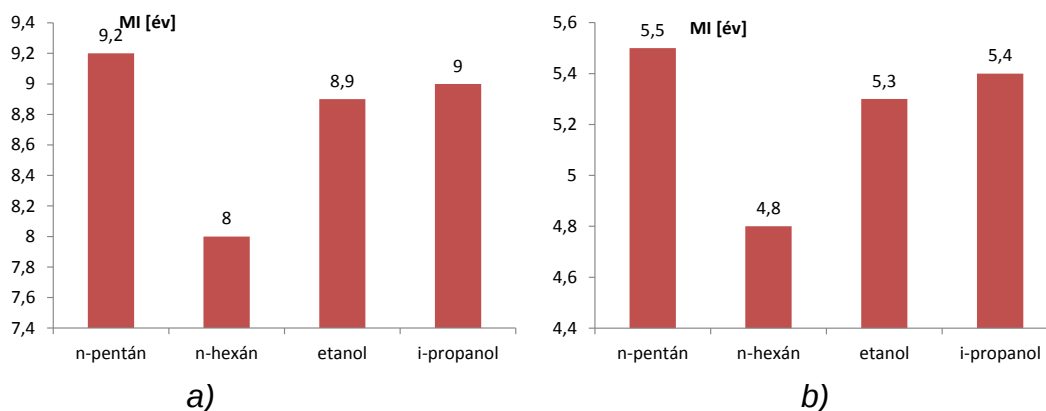
- A gőznyomás relatív növekedése (Δp_{rel}^0) kicsi az adott forráspont (ΔT) növekedésre. Alacsonyabb relatív gőznyomás növekedés adott ΔT -nél alacsonyabb kompresszióviszonyt igényel, ami egyben alacsonyabb üzemeltetési költséget is eredményez. Ebből a szempontból kedvező munkaközégek: n-pentán és n-hexán.
- 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 (9-14.a ábra), míg a munkaközeg elő-túlhevítésével ($\Delta T_{túl}$) a teljes energiaigény értéke folyamatosan csökken (9-14.b ábra).



9-14. ábra A kilépő nyomás ($\Delta T_{túl}=40$ °C) (a) és a túlhevítés ($P_{ki}=6,4$ bar) (b) hatása a felfűtés villamosenergia-igényére (n-hexán)

A gazdaságossági számításokat végeztünk évi 4000 (9-15.a ábra) és 6000 munkaórára (9-15.b ábra) is. Az éves működési időt növelve a megtérülési idők csökkennek.



a) b)
9-15. 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.

Köszönetnyilvánítás

Értekezésem az elmúlt tíz év kutatómunkájának eredményeit foglalja magában, melyet mindvégig az iparban betöltött főállásom mellett, a szabad időmben végeztem.

Mindenekelőtt köszönetet szeretnék mondani Dr. Láng Péter egyetemi tanárnak, a BME Épületgépészeti és Gépészeti Eljárástechnika Tanszék jelenlegi vezetőjének, aki elindított tudományos pályámon, kutatásaimhoz lehetőséget biztosított, hasznos szakmai tanácsaival segített az értekezés elkészítésében, és akivel közel húsz éve dolgozunk együtt.

Köszönetet mondok továbbá az együttműködő volt PhD hallgatóknak, Kótai Barnabás, Dénes Ferenc, Hégely László és minden hazai és külföldi szerzőtársamnak.

És végül, de nem utolsósorban, köszönetet mondok Szüleimnek, akik egyetemi tanulmányaimat minden szempontból támogatták.

Külön hálával tartozom feleségemnek, Szilágyi Csillának, aki nélkül soha nem lett volna lehetőségem eredményes kutatómunkát folytatni. Az ő segítőkészsége, türelme és megértése teremtette meg a sikeres munkához szükséges feltételeket.

Irodalomjegyzék

1. Abu-Eishah S. I., W. L. Luyben, „Design and Control of Two-Column Azeotropic Column Azeotropic Distillation system”, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 24, 132-140, (1985).
2. Adams T.A., II and Seider W.D., „Semicontinuous distillation with chemical reaction in a middle vessel”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, (16) 5548-5560, (2006).
3. Arpornwichanop A., Y. Somrang and C. Wiwattanaporn, „Numerical Simulation of a Catalytic Distillation Column for Ethyl Acetate Production”, *Proceedings of the 6th WSEAS International Conference on Simulation, Modelling and Optimization*, Lisbon/Portugal, 720-726, (2006).
4. Bernot Ch., M. Doherty, M. F. Malone, „Feasibility and Separation Sequencing in Multicomponent Batch Distillation”, *Chem. Eng. Sci.*, 46, 1311, (1991).
5. Bernot Ch., M. Doherty, M. F. Malone, „Patterns of Composition Change in Multicomponent Batch Distillation”, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1207, (1990).
6. Black C., „Distillation Modelling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasahol”, *Chem. Eng. Prog.*, 76, 78-85. (1980).
7. Bock H., Jimoh M. and Wozny G., „Analysis of reactive distillation using the esterification of acetic acid as an example”, *Chem. Eng. Techn.*, 20, 182, (1997).
8. Bortolini, P., G. B. Guarise, „Un nuovo methodo di distillazione discontinua”, *Quad. Ing. Chim. Ital.*, 6 (9), 150 (1970).
9. Bruinsma D., Spoelstra S., „Heat Pumps in Distillaton”, *Proc. DA-2010*, 21-28, (2010).
10. Bushmakin I.N., and Molodenko P. Ya, „The Choice of Entrainer for Azeotropic Rectification”, *Vestnik of Leningrad State University, Ser. Physics and Chemistry* 10, 68-91, (1957).
11. Chang T., T. T. Shih, „Development of an Azeotropic Distillation Scheme for Purification of Tetrahydrofuran”, *Fluid Phase Equil.*, 52, 161-168. (1989).
12. Chemstations, „CHEMCAD User Guide”, *Chemstation*, (2006).
13. Cui X. B., Z. C. Yang, Y. R. Zhai et al., „Batch extractive distillation in a column with a middle vessel”, *Chinese. J. Chem. Eng.*, 10, (5), 529-534. (2002).
14. D.M. van de Bor C.A. Infante Ferreira, „Quick selection of industrial heat pump types including the impact of thermodynamic losses”, *Energy*, 53, 312-322, (2013).
15. Denes F., „New double-column systems for batch heteroazeotropic distillation”, *PhD thesis*, (2012).
16. Denes F., P. Lang, G. **Modla**, X. Joulia, „New double column system for heteroazeotropic batch distillation”, *Comp. Chem. Eng.*, 33, 1631-1643, (2009).

17. Denes F., P. Lang, X. Joulia, „Generalised closed double-column system for batch heteroazeotropic distillation”, *Sep. Pur. Techn.* **89**, 297-308, (2012).
18. Dimian C. Alexandre, C.S. Bildea, F. Omota, A.A. Kiss, „Innovative process for fatty acid esters by dual reactive distillation”, *Comp. Chem. Eng.*, **33**, 743-750, (2009).
19. Doherty M. F. and Glenn A. Caldarola, „Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 474-485, (1985).
20. Doherty M. F., J. D. Perkins, „On the dynamics of distillation process-I”, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 281-301, (1978a).
21. Doherty M. F., J. D. Perkins, „On the dynamics of distillation process-II”, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 569-573, (1978b).
22. Doherty M. F., J. D. Perkins, „On the dynamics of distillation process-III”, *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 1401, (1979a).
23. Doherty M. F., J. D. Perkins, „The Behaviour of Multicomponent Azeotropic Distillation Processes”, *Inst. Chem. E. Symp. Ser.*, **56**, 21-48, (1979b).
24. Doherty, M.F. and Malone, M.F., „Conceptual Design of Distillation Systems”, *McGraw-Hill, New York*, (2001).
25. Douglas, J.M., „Conceptual Design of Chemical Processes”, *McGraw-Hill, New York*, (1989).
26. Ewell R. H., L. M. Welch, „Rectification in Ternary Systems Containing Binary Azeotropes”, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 1224, (1945).
27. Fonyo Z., Benko N., „Comparison of various heat pump assisted distillation configurations”, *Trans. IChemE*, **76**, A, 348-360, (1998).
28. Fonyó Zs., Fábry Gy., „Vegyipari művelettani alapismeretek”, *Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest*, 597, (1998).
29. Gmehling J., J. Menke, J. Krafczyk and K. Fishher, „Azeotropic Data I-II”, *VCH-Publishers, Weinheim, New York*, (1994).
30. Gurikov Y. V. „Structure of the vapor–liquid equilibrium diagrams of ternary homogeneous solutions”, *Russian Journal of Physical Chemistry*, **32**, (9), 1980–1996 (abstract in English) (in Russian) (1958).
31. Hamad, A., Dunn, R. F., „Energy Optimization of Pressure-swing Azeotropic Distillation Systems”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6082–6093, (2002).
32. Hasebe S., M. Noda, I. Hashimoto, „Optimal operating policy for total reflux and multi-effect batch distillation systems”, *Comp. Chem. Eng.*, **23** 523-532. (1999).
33. Hegely L., Lang P., „Comparison of closed and open operation modes of batch distillation”, *Chem. Eng. Trans.*, **25**, 695-700, (2011a).
34. Hegely L., P. Lang, „Study of Closed Operation Modes of Batch Distillation Columns”, *Comp. Aided Chem. Eng.*, **29**, 1050-1054, (2011b).
35. Hegely L., V. Gerbaud, P. Lang, „Generalised model for heteroazeotropic batch distillation with variable decanter hold-up”, *Sep. Pur. Tech.*, **115**, 9-19, (2013).

36. Hilmen Eva-Katrine, „Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation”, *Thesis, Norwegian University of Science and Technology Department of Chemical Engineering*, (2000).
37. Horsley L. H., „Azeotropic Data III. Advances in Chemistry Series 116”, *Ed. R.F. Gould, Am. Chem. Soc.*, Washington, (1973).
38. Horsley L. H., „Azeotropic Data I-II”, *American Chemical Society*, Washington, (1973).
39. Huang, K., Shan, L., Zhu, Q., Qian, J., “Adding Rectifying/ Stripping Section Type Heat Integration to a Pressure-Swing Distillation (PSD) process”, *Appl. Therm. Eng.*, 28, 923–932, (2008).
40. Jana A. K, and D. Maiti, „An ideal internally heat integrated batch distillation with a jacketed still with application to a reactive system”, *Energy*, 57, 527-534, (2013a).
41. Jana A. K., „Advances in heat pump assisted distillation column: A review”, *Energy Conversion and Management*, 77, 287–297, (2014).
42. Jana A. K., „Heat integrated distillation operation”, *Appl. Energy.*, 87, 1477-1494, (2010).
43. Jana A. K., D. Maiti, „Assessment of the implementation of vapor recompression technique in batch distillation”, *Sep. Pur. Techn.*, 107, 1-10, (2013b).
44. Johri K., Babu G. U. B., Jana A. K. „Performance investigation of a variable speed vapor recompression reactive batch rectifier”, *AIChE J.*, 57, 3238–3242, (2011).
45. Kenig E.Y., Bäder H., Górak A., Beßling B., Adrian T., Schoenmakers H. „Investigation of ethyl acetate reactive distillation process”, *Chem. Eng. Sci.*, 56, (21-22), 6185-6193, (2001).
46. Kim K.J, U.M. Diwekar, „New Area in Batch Distillation: Computer Aided Analysis, Optimal Design and Control”, *Rev. Chem. Eng.*, 17, 111, (2001).
47. Kiss A. A. , Landaeta S. J. F., Ferreira C. A. I., „Mastering heat pumps selection for energy efficient distillation”, *Chem. Eng. Trans.*, 29, 397-402, (2012).
48. Kiss A. A. „Novel process for biodiesel by reactive absorption”, *Sep. Pur. Tech.*, 69, 280-287, (2009).
49. Kiss A. A., Alexandre C. Dimian and Gadi Rothenberg, „Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides”, *Energy & Fuels*, 22, 598-604, (2008).
50. Kiss A. A., Servando J. Flores Landaeta, Carlos A. Infante Ferreirac, „Mastering Heat Pumps Selection for Energy Efficient Distillation”, *Chem. Eng. Trans.*, 29, ISBN 978-88-95608-20-4; (2012).
51. Kiva V.N., Hilmen E.K., Skogestad S., „Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey”, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 1903, (2003).

52. Kloker M., Kenig E. Y., Gorak A., Markusse A. P., Kwant G. and Moritz P., „Investigation of different column configuration for the ethyl acetate synthesis via reactive distillation”, *Chem. Eng. and Proc.*, **43**, 791-801, (2004).
53. Knapp J.P. and M.F. Doherty, „A new pressure swing-distillation process for separating homogeneous azeotropic mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 346-357, (1992)
54. 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).
55. Kopasz A., G. **Modla**, P. Lang, „Product Composition Control of a pressure swing double batch rectifier”, *Distillation & Absorption: Conference Proceedings*, 557-562., (2010).
56. 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).
57. Kótai B., „Szakaszos extraktív és azeotrop desztilláció optimális tervezése”, *PhD értekezés*, (2007).
58. Kubierschky K., Verfahren zur Gewinnung von hochprozentigen, bzw. absoluten Alkohol-Wassergemischen in unterbrochenem Betriebe, *German Patent*, 287, 897. (1915).
59. Lai I-Kuan, Yan-Chun Liu, Cheng-Ching Yu, Ming-Jer Lee, Hsiao-Ping Huang „Production of high-purity ethyl acetate using reactive distillation: Experimental and start-up procedure”, *Chem. Eng. and Proc.*, **47**, 1831–1843, (2008).
60. Lai, I.-K., Hung, S.-B., Hung, W.-J., Yu, C.-C., Lee, M.-J., Huang, H.-P., „Design and control of reactive distillation for ethyl and isopropyl acetates production with azeotropic feeds”, *Chem. Eng. Sci.*, **62**, (3), 878-898, (2007).
61. Láng P., „Szakaszos Extraktív Desztilláció”, *akadémiai doktori értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem* (2003).
62. Lang P., G. **Modla**, „Generalised method for the determination of heterogeneous batch distillation regions”, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 4262-4270. (2006).
63. 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).
64. Lang P., L. Hegely, Gy. Kovacs, J. Gaal-Szilagyi, B. Kotai, „Solvent Recovery from A Multicomponent Mixture By Batch Extractive Distillation And Hybrid Process”, In: *Distillation & Absorption 2010*. Eindhoven, 295-300, (2010).
65. Lang P., Yatim H., Moszkovicz P., Otterbein M., „Batch extractive distillation under constant reflux ratio”, *Comp. Chem. Eng.*, **18**, 1057, (1994).
66. Lecat M., „Tables Azeotropic”, *Monograph Lamertin*, Brüsszel (1949).

67. Lelkes Z., Lang P., Moszkovicz P., Benadda B., Otterbein M., „Batch extractive distillation: the process and the operational policies”, *Chem. Eng. Sci.*, 53, 1331, (1998).
68. Lewis W. K., „Dehydrating Alcohol and the Like”, *U.S. Patent*, 1,676,700, July 10. (1928).
69. Li W., Shi L., Yu B., Xia M., Luo J., Shi H., Xu C., „New Pressure-Swing Distillation for Separating Pressure-Insensitive Maximum Boiling Azeotrope via Introducing a Heavy Entrainer: Design and Control”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 7836–7853, (2013).
70. Low K. H., E. Sørensen, „Optimal operation of extractive distillation in different batch configurations”, *AIChE Journal*, Vol. 48 (5), 1034-1050, (2002).
71. Luyben W. L., „Pressure-Swing Distillation for Minimum- and Maximum-Boiling Homogeneous Azeotropes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 10881–10886, (2012).
72. Luyben W.L., Chien I.-L., „Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes”, *John Wiley and Sons*, (2010).
73. Maiti D., Jana A. K., Samanta A. N., „A novel heat integrated batch distillation scheme”, *Appl. Energy*, 88, 5221–5225, (2011).
74. Matsuyama H., H. J. Nishimura, „Topological and Thermodynamic Classification of Ternary Vapor-Liquid Equilibria”, *Chem. Eng. Jpn.* 10, 181, (1977).
75. **Modla** Gábor, Bobál Brigitta, Kiss Csaba, „Termálvíz hőjének hasznosítása a Chinoin Zrt. veresegyházi telephelyén”, *Magyar Épületgépészet*, 7-8, 10-14. (2012).
76. **Modla** G, Lang P, „Comparison of Extractive and Pressure-Swing Batch Distillation for Acetone-Methanol Separation”, *Chem. Eng. Trans.* 24, 721-726, (2011a).
77. **Modla** G, Lang P, „Comparison of Extractive and Pressure-Swing Batch Distillation for Acetone-Methanol Separation”, *Comp. Aided Chem. Eng.* 29, 382-386, (2011b).
78. **Modla** G. and Lang P. „Feasibility of new pressure swing batch distillation methods”, *Chem. Eng. Sci.*, 63, (11), 2856-2874, (2008).
79. **Modla** G., „Pressure swing batch distillation by double column systems in closed mode”, *Comp., Chem. Eng.* 34, 1640-1654, (2010).
80. **Modla** G., „Reactive pressure swing batch distillation by a new double column system”, *Comp. Chem. Eng.* 35, (11), 2401-2410, (2011a).
81. **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).
82. **Modla** G., Energy saving methods for the separation of a minimum boiling point azeotrope using an intermediate entrainer, *Energy*, 50, 103-109, (2013).

83. **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).
84. **Modla** G., Lang P., F. Denes. „Feasibility of separation of ternary mixtures by pressure swing batch distillation”, *Chem. Eng. Sci.*, 65, (2), 870-881, (2010).
85. **Modla** G., P Lang, „Heat pump systems with mechanical compression for batch distillation”, *Energy*, 62, 403-417, (2013).
86. **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).
87. **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).
88. **Modla** G., P. Lang, „Vapor compression for batch distillation: comparison of different working fluids”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, (3), 1081-1092, (2015).
89. Muñoz R., Montón J., Burguet M., de la Torre J., „Separation of Isobutyl Alcohol and Isobutyl Acetate by Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation: Simulation and Optimization”, *Sep. Purif. Technol.*, 50, 175, (2006).
90. Patel R., Singh K., Pareek V., Tade M.O., „Dynamic simulation of reactive batch distillation column for ethyl acetate synthesis”, *Chem. Prod. Proc. Mod.*, 2, 2, (2007).
91. Perry D.W., Green R.H., „Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th edition)”, *McGraw-Hill*, New York, (2008).
92. Phimister J.R. and W. D. Seider, „Semicontinuous, middle-vessel, extractive distillation”, *Comput. Chem. Eng.*, 24, 879, (2000).
93. Quido Smejkal, Jiri Kolena, Jiri Hanika, „Ethyl acetate synthesis by coupling of fixed-bed reactor and reactive distillation column—Process integration aspects”, *Chem. Eng. J.*, 154, 236–240, (2009).
94. Repke .J. U., Klein A., Bogle D., Wozny G., „Pressure Swing Batch Distillation for Homogenous Azeotropic Separation”, *ICHEME Symposium Series*, No. 152, 709-718, (2006).
95. Repke .J. U., Klein A., Bogle D., Wozny G., „Pressure Swing Batch Distillation for Homogenous Azeotropic Separation”, *Chem. Eng. Res. Des.*, 85, (4), 492-501, (2007).
96. Reshetov S. A., Private communications: Karpov Institute of Physical Chemistry. (1998).
97. Reui-Chiang Tsai, Jian-Kai Cheng, Hsiao-Ping Huang, Cheng-Ching Yu, Yi-Shan Shen, and Ying-Tien Chen, „Design and Control of the Side Reactor Configuration for Production of Ethyl Acetate”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 9472–9484, (2008).

98. Rév E., Fonyó Zs., „Nemideális elegyek szétválasztásának tervezése I. Desztillációs görbék és tartományok”, *Magyar Kémikusok Lapja*, 51., 309, (1996).
99. Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X., „Thermodynamic insights on the feasibility of homogeneous batch extractive distillation, 1. Azeotropic mixtures with a heavy entrainer”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, (7), 3544-3559, (2009).
100. Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X., „Thermodynamic insights on the feasibility of homogeneous batch extractive distillation. 3. Azeotropic mixtures with light entrainer”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, (12), 4643-4660, (2012a).
101. Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X., „Thermodynamic insights on the feasibility of homogeneous batch extractive distillation. 4. Azeotropic mixtures with intermediate boiling entrainer”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, (18), 6489-6501, (2012b).
102. Safrit B.T., A. W. Westerberg, U. Diwekar, O.M. Wahnschafft, „Extending Continuous Conventional and Extractive Distillation Feasibility Insights to Batch Distillation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3257, (1995).
103. Schreinemakers F. A. H. „Dampfdrucke Ternärer Gemische. Theoretischer Teil: Erste Abhandlung”, *Z. Phys. Chem.*, Stoechiom. Verwandtschaftsl, 36, 2257-289, (1901a).
104. Schreinemakers F. A. H., „Dampfdrucke Ternärer Gemische. Theoretischer Teil: Zweite Abhandlung”, *Z. Phys. Chem.*, Stoechiom. Verwandtschaftsl, 36, 413-449, (1901b).
105. Schreinemakers F. A. H., „Einige Bemerkungen über Dampfdrucke”, *Z. Phys. Chem.*, Stoechiom. Verwandtschaftsl, 43, 671-685, (1902).
106. Schreinemakers F. A. H., „Dampfdrucke Ternärer Gemische. Theoretischer Teil: Dritte Abhandlung”, *Z. Phys. Chem.*, 36, 710-740, (1901c).
107. Seader J.D., E.J. Henley, „Separation Process Principles”, *Wiley*, New York, (1998).
108. 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).
109. Skouras S., S. Skogestad, V. Kiva, „Analysis and control of heteroazeotropic batch distillation”, *AIChE J.*, 51, 1144–1157, (2005b).
110. Skouras S., V. Kiva, S. Skogestad, „Feasible separations and entrainer selection rules for heteroazeotropic batch distillation”, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 2895–2909, (2005a).
111. Sørensen E, M. Prenzler, „A Cyclic Operating Policy For Batch Distillation – Theory and Practice”, *Comp. Chem. Eng.*, 21, 1215-1220, (1997).
112. Sørensen E., „Studies on Optimal Operation and Control of Batch Distillation Columns”, *PhD thesis, University of Trondheim* (1994).

113. Sørensen E., S. Skogestad, Optimal policies of batch distillation with emphasis on the cyclic operating policy, *PSE'94*, 449-456, (1994).
114. Steger Cs., E. Rev, Zs. Fonyo, M. Meyer, Z. Lelkes, „Feasibility study of batch reactive distillation in hybrid columns”, *ESCAPE 16*, pp. 1063-1068, (2006).
115. Swietoslawski W., *Bull. Acad. Polonaise Sci. A.*, 472, (1933).
116. Swift G.W., „Thermoacoustics”, *Acoustical Society of America*, ISBN 0-7354-0065-2, (2002).
117. Takamatsu T., Tajiri A., Okawa K., *In: Proceedings of the Chemical Engineering Conference of Japan*, Nagoya, Japan, 628-629, (1998).
118. Tang Y.-T., Chen Y.-W., Huang H.-P., Yu C.-C., Hung S.-B., Lee M.-J., „Design of reactive distillations for acetic acid esterification”, *AIChE J.*, 51, (6), 1683-1699, (2005).
119. Taylor R. and Krishna R., „Modelling reactive distillation”, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 5183-5229, (2000).
120. Thomas A. Adams II, Warren D. Seider, „Semi-continuous reactive extraction and reactive distillation”, *Chem. Eng. Res. Des.*, 87, 245-262, (2009).
121. Treybal R. E., „A Simple Method of Batch Distillation”, *Chem. Eng.*, 77, 95. (1970).
122. U.S. Energy Information Administration, „Foreign Electricity Emission Factors, 1999-2002”, <http://www.eia.doe.gov>, (2007).
123. Ung S., M. F. Doherty, „Theory of Phase Equilibria In Multireaction Systems”, *Chem. Eng. Sci.*, 50, (20), 3201-3216, (1995).
124. Wade J., R. W. Merriman, *J. Chem. Soc.*, 99, 997, (1911).
125. Warter M., D. Demicoli and J. Stichlmair, „Operation of a batch distillation column with a middle vessel: experimental results for the separation of zeotropic and azeotropic mixtures”, *Chem. Eng. Proc.*, 43, (3), 263-272, (2004).
126. Warter M., J. Stichlmair, „Batchwise Extractive Distillation in a Column in a Middle Vessel”, *Comp. Chem. Eng.*, 23, S915 (1999).
127. Watson S., X. Julia, S. Macchietto, J.M.L. Lann, G. Vayrette, J.J. Letourneau, „Azeotropic Batch Distillation: new problems and some solutions”, *Comp. Chem. Eng.*, 19, 589-596, (1995).
128. Yatim H., P. Moszkowicz, M. Otterbein and P. Lang, „Dynamic simulation of a batch extractive distillation process”, *Comp. Chem. Eng.*, 17, S57, (1993).
129. Young S., „The preparation of absolute alcohol from strong spirit”, *J. Chem. Soc.*, 81, 707-717, (1902).
130. Yu B., Wang Q., Xu C., „Design and Control of Distillation System for Methylal/Methanol Separation. Part 2: Pressure Swing Distillation with Full Heat Integration”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 1293-1310, (2012).
131. Zharov V.T and L.A. Serafimov, „Physicochemical Foundations of Simple Distillation and Rectification”, *Chemistry Publishing Co.*, (1975).

Rövidítések

DOSZR	dupla oszlopos szakaszos rektifikáló
DOSZSZ	dupla oszlopos szakaszos sztripper
DTAM	differenciális teljes anyagmérleg
DKAM	differenciális komponensmérleg
FI	komponens megvalósíthatósági intervalluma
FS	szétválasztás megvalósíthatósági intervalluma
GK	gőzkompressziós rendszer
GRK	gőzrekompresziós rendszer
GRK-E	gőzrekompresziós rendszer külső hőcserélővel
HKB	háromkolonnás berendezés
KAM	komponens anyagmérleg
KTO	középső tartályos oszlop
M&N	Matsuyama és Nishimura szerinti maradékgörbe-térkép besorolás
M&N-k	kiterjesztett M&N maradékgörbe-térkép besorolás
MGT	maradékgörbe-térkép
NYVSZD	nyomásváltó szakaszos desztilláció
SZD	szakaszos desztilláció
SZR	szakaszos rektifikáló
SZR-SZSZ	szakaszos rektifikáló és sztrippelés kombinációja
SZRT	szakaszos rektifikáló tartomány
SZSZ	szakaszos sztripper
SZSZT	szakaszos sztrippelő tartomány
TAM	teljes anyagmérleg
WF	munkaközeg hőszivattyús rendszerben

Latin betűk

A	illékonyabb komponens
Az	azeotrop pont
B	kevésbé illékony komponens
CH	kiindulási elegy pont
COP	teljesítménytényező (jósági fok)
CR	kompresszióviszony
D	desztillátumáram [mol/s]
DC	értékcsökkenés [\$/év]
E	agens (szolvens)
F	betáplálási áram (folyamatos desztillációnál) [mol/s] (1. fejezet)
F	szétválasztandó elegy mennyisége [mol]
HP	magas nyomás
L,I,H	komponens jelölése
	L: legillékonyabb komponens (light)
	I: közbelső illékonyaságú komponens (intermediate)
	H: legkevésbé illékony komponens (heavy)
LP	alacsony nyomás
m	munkaközeg áram [mol/s]
MI	beruházás megtérülési ideje [év]
N	tányérszám
P	nyomás [bar]

P_{be}	belépő nyomás [bar]
P_{ki}	kilépő nyomás [bar]
p_A^0	„A” komponens gőznyomása [bar]
p_B^0	„B” komponens gőznyomása [bar]
R	refluxarány [mol/mol]
$R-AZ$	reaktív azeotrop pont
R_s	visszaforralási arány [mol/mol]
SQ	felhasznált energia összmenyisége [kJ]
SW	termék mennyisége [mol]
T	hőmérséklet [K], [°C]
t	idő [s]
TMI	teljes műveleti idő [min, h]
U	tartály folyadékmennyiség [mol]
U_{ch}	szétválasztandó elegy mennyisége [mol]
V	gőzáram [mol/s]
W	termék áram [mol/s]
x	folyadék összetétel [mol/mol]
x_U	tartály folyadék összetétel [mol/mol]
x_{VR}	tartály maradék összetétel [mol/mol]
x_w	termék összetétel [mol/mol]
y	gőz összetétel [mol/mol]
YS	éves megtakarítás [\$/év]
y_{top}	fejgőz összetétel [mol/mol]
z	betáplálás összetétele [mol/mol]

Indexek

Alsó indexek

A,B,E	komponens index
Az, az	azeotrop
b	kezdeti állapot
be	belépő
bp	forráspont
c	kondenzátor
ch	szétválasztandó elegy
e	végállapot
f	betáplálás helye
fel	felfűtés
g	fűtőgőz
hm	hőközvetítő közeg
i	komponensindex
ki	kilépő
kol	kolonna
KT	középső tartály
max	maximum
min	minimum

r	visszaforraló
rel	relatív
RS	rektifikáló kolonnarész
spec	specifikált
SZS	sztrippelő kolonnarész
top	fej
túl	túlhevítés
w	termék
WF	munkaközeg

Felső indexek

I, II	kolonna index
L	alacsonyabb nyomás
H	magasabb nyomás

Görög betűk

α	relatív illékonyság
γ_i	az i-edik komponens aktivitási együtthatója
λ	párolgáshő
ϕ	megosztási arány
τ	a művelet időtartama [min, h]
ξ	dimenziómentes idő

dc_988_15

MELLÉKLETEK

M1. Mellékletek a 3. fejezethez	III
M1.1. Megvalósítható termék és maradék a különböző lépésekben	III
M1.1.1. Szakaszos rektifikálás - minimális forrpontú azeotropok	III
M1.1.2. Szakaszos rektifikálás - maximális forrpontú azeotropok	IV
M1.1.3. Szakaszos sztrippelés - minimális forrpontú azeotropok	V
M1.1.4. Szakaszos sztrippelés - maximális forrpontú azeotropok	VI
M1.1.5. Szakaszos rektifikálás és sztrippelés kombinációja - minimális forrpontú azeotropok	VII
M1.1.6. Szakaszos rektifikálás és sztrippelés kombinációja - maximális forrpontú azeotropok	IX
M1.1.7. Középtartályos oszlop - maximális forrpontú azeotropok	XI
M1.1.8. Középtartályos oszlop - minimális forrpontú azeotropok	XI
M1.2. Az etanol – toluol és víz – etiléndiamin elegyek gőz-folyadék egyensúlyi adatai	XII
M1.3. Részletes modellező számítások eredményei	XIII
M1.3.1. Maximális forrpontú azeotropok szétválasztása	XIII
M1.3.2. Minimális forrpontú azeotropok szétválasztása	XVI
M2. Mellékletek a 4. fejezethez	XIX
M2.1. Aceton-metanol elegy egyensúlyi adatai, diagramjai és az azeotropok adatai különböző nyomásokon	XIX
M2.2. PID szabályzó körök beállításai	XX
M2.3. Számítási eredmények	XX
M3. Mellékletek az 5. fejezethez	XXII
M3.1. Aceton-n-pentán elegy egyensúlyi adatai, diagramjai és az azeotropok adatai különböző nyomásokon	XXII
M3.2. PID szabályzó körök beállításai	XXIII
M3.3. Számítási eredmények	XXIII
M4. Mellékletek a 6. fejezethez	XXV
M4.1. Háromkomponensű elegyek elválasztásának megvalósíthatósági vizsgálata	XXV
M4.2. Aceton-kloroform-toluol elegy egyensúlyi adatai, diagramjai és az azeotropok adatai különböző nyomásokon	XXVI
M5. Mellékletek a 7. fejezethez	XXVII
M5.1. Gőz-folyadék egyensúlyi paraméterek	XXVII
M5.2. PID szabályzó körök beállításai	XXVIII
M6. Mellékletek a 8. fejezethez	XXIX
M6.1. Vizsgált reaktor-visszaforralók és kolonna paraméterek	XXIX

M6.2. Részletes számítási eredmények I.....	XXIX
M6.2.1. Hőszivattyú nélküli szakaszos desztilláció vizsgálata	XXIX
M6.2.2. Gőzrekompresziós eljárás.....	XXXI
M6.2.3. Gőzkompressziós eljárás.....	XXXII
M6.3. Költségbecslés	XXXIII
M6.4. Potenciális munkaközegek termodinamikai tulajdonságai.....	XXXIV
M6.5. Részletes számítási eredmények II.....	XXXV
M6.5.1. Hőszivattyú nélküli szakaszos desztilláció vizsgálata	XXXV

M1. Mellékletek a 3. fejezethez

M1.1. Megvalósítható termék és maradék a különböző lépésekben

M1.1.1. Szakaszos rektifikálás - minimális forrpontú azeotropok

a. Indulás P^I

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^I) 1. ciklus			
Fejtermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Üstmaradék	B	B	A
*2. (P^{II})			
Fejtermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Üstmaradék	A	A	A
*3. (P^I) 2. ciklus			
Fejtermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Üstmaradék	B	B	B

*Ebben a lépésben az előző fejterméket töltjük az üstbe.

b. Indulás P^{II}

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^{II}) 1. ciklus			
Fejtermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Üstmaradék	B	A	A
*2. (P^I)			
Fejtermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Üstmaradék	B	B	B
*3. (P^{II}) 2. ciklus			
Fejtermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Üstmaradék	A	A	A

* Ebben a lépésben az előző fejterméket töltjük az üstbe.

M1.1.2. Szakaszos rektifikálás - maximális forrpontú azeotropok

a. Indulás P^I

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^I) 1. ciklus			
Fejtermék	B	B	A
Üstmaradék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
2. (P^{II})			
Fejtermék	A	A	A
Üstmaradék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
3. (P^I) 2. ciklus			
Fejtermék	B	B	B
Üstmaradék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I

b. Indulás P^{II}

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^{II}) 1. ciklus			
Fejtermék	B	A	A
Üstmaradék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
2. (P^I)			
Fejtermék	B	B	B
Üstmaradék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
3. (P^{II}) 2. ciklus			
Fejtermék	A	A	A
Üstmaradék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}

M1.1.3. Szakaszos sztrippelés - minimális forrpontú azeotropok

a. Indulás P^I

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^I) 1. ciklus			
Fejmaradék	B	B	A
Fenéktermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
2. (P^{II})			
Fejmaradék	A	A	A
Fenéktermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
3. (P^I) 2. ciklus			
Fejmaradék	B	B	B
Fenéktermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I

b. Indulás P^{II}

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^{II}) 1. ciklus			
Fejmaradék	B	A	A
Fenéktermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
2. (P^I)			
Fejmaradék	B	B	B
Fenéktermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
3. (P^{II}) 2. ciklus			
Fejmaradék	A	A	A
Fenéktermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}

M1.1.4. Szakaszos sztrippelés - maximális forrpontú azeotropok

a. Indulás P^I

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^I) 1. ciklus			
Fejmaradék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Fenéktermék	B	B	A
*2. (P^{II})			
Fejmaradék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Fenéktermék	A	A	A
*3. (P^I) 2. ciklus			
Fejmaradék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Fenéktermék	B	B	B

*Ebben a lépésben az előző fenékterméket töltjük be a felső táptartályba.

b. Indulás P^{II}

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^{II}) 1. ciklus			
Fejmaradék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Fenéktermék	B	A	A
*2. (P^I)			
Fejmaradék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Fenéktermék	B	B	B
*3. (P^I) 2. ciklus			
Fejmaradék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Fenéktermék	A	A	A

*Ebben a lépésben az előző fenékterméket töltjük be a felső táptartályba.

M1.1.5. Szakaszos rektifikálás és sztrippelés kombinációja - minimális forrpontú azeotropok

a. Indulás rektifikálással P^I

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^I) 1. ciklus rektifikálás	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Fejtermék	B	B	A
Üstmaradék			
*2. (P^{II}) sztrippelés			
Fejmaradék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Fenéktermék	A	A	A
*3. (P^I) 2. ciklus rektifikálás	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Fejtermék	B	B	B
Üstmaradék			

*Ebben a lépésben az előző fejterméket/fejmaradékot töltjük be az alsó táptartályba.

b. Indulás rektifikálással P^{II}

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^{II}) 1. ciklus rektifikálás	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Fejtermék	B	A	A
Üstmaradék			
*2. (P^I) sztrippelés	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Fejmaradék	B	B	B
Fenéktermék			
*3. (P^{II}) 2. ciklus rektifikálás	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Fejtermék	A	A	A
Üstmaradék			

*Ebben a lépésben az előző fejterméket/fejmaradékot töltjük be az alsó táptartályba.

c. Indulás sztrippeléssel P^I

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^I) 1. ciklus sztrippelés	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Fejmaradék	B	B	A
Fenéktermék			
*2. (P^{II}) rektifikálás			
Fejtermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Üstmaradék	A	A	A
*3. (P^I) 2. ciklus sztrippelés	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Fejmaradék	B	B	B
Fenéktermék			

*Ebben a lépésben az előző fejterméket/fejmaradékot töltjük be az alsó táptartályba.

d. Indulás sztrippeléssel P^{II}

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^{II}) 1. ciklus sztrippelés	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Fejmaradék	B	A	A
Fenéktermék			
*2. (P^I) rektifikálás			
Fejtermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Üstmaradék	B	B	B
*3. (P^{II}) 2. ciklus sztrippelés	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Fejmaradék	A	A	A
Fenéktermék			

*Ebben a lépésben az előző fejterméket/fejmaradékot töltjük be az alsó táptartályba.

M1.1.6. Szakaszos rektifikálás és sztrippelés kombinációja - maximális forrpontú azeotropok

a. Indulás rektifikálással P^I

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^I) 1. ciklus rektifikálás	B	B	A
Fejtermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Üstmaradék			
*2. (P^{II}) sztrippelés			
Fejmaradék	A	A	A
Fenéktermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
*3. (P^I) 2. ciklus rektifikálás	B	B	B
Fejtermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Üstmaradék			

*Ebben a lépésben az előző fenékterméket/üstmaradékot töltjük be a felső táptartályba.

b. Indulás rektifikálással P^{II}

Lépések/Betáp	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
1. (P^{II}) 1. ciklus rektifikálás	B	A	A
Fejtermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Üstmaradék			
*2. (P^I) sztrippelés			
Fejmaradék	B	B	B
Fenéktermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
*3. (P^{II}) 2. ciklus rektifikálás	A	A	A
Fejtermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Üstmaradék			

*Ebben a lépésben az előző fenékterméket/üstmaradékot töltjük be a felső táptartályba.

c. Indulás sztrippeléssel P'

Lépések/Betáp	$0 < z < x''_{az}$	$x''_{az} < z < x'_{az}$	$x'_{az} < z < 1$
1. (P') 1. ciklus sztrippelés	B	B	A
Fejmaradék	x'_{az}	x'_{az}	x'_{az}
Fenéktermék			
*2. (P'') rektifikálás			
Fejtermék	A	A	A
Üstmaradék	x''_{az}	x''_{az}	x''_{az}
*3. (P') 2. ciklus sztrippelés	B	B	B
Fejmaradék	x'_{az}	x'_{az}	x'_{az}
Fenéktermék			

*Ebben a lépésben az előző fenékterméket/üstmaradékot töltjük be a felső táptartályba.

d. Indulás sztrippeléssel P''

Lépések/Betáp	$0 < z < x''_{az}$	$x''_{az} < z < x'_{az}$	$x'_{az} < z < 1$
1. (P'') 1. ciklus sztrippelés	B	A	A
Fejmaradék	x''_{az}	x''_{az}	x''_{az}
Fenéktermék			
*2. (P') rektifikálás			
Fejtermék	B	B	B
Üstmaradék	x'_{az}	x'_{az}	x'_{az}
*3. (P'') 2. ciklus sztrippelés	A	A	A
Fejmaradék	x''_{az}	x''_{az}	x''_{az}
Fenéktermék			

*Ebben a lépésben az előző fenékterméket/üstmaradékot töltjük be a felső táptartályba.

M1.1.7. Középtartályos oszlop - maximális forrpontú azeotropok

a. $P_{RSZ} = P^I, P_{SZSZ} = P^I$

Termék/Betép	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
Fejtermék	B	A	A
Fenéktermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}

b. $P_{RSZ} = P^I, P_{SZSZ} = P^{II}$

Termék/Betép	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
Fejtermék	B	A	A
Fenéktermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I

M1.1.8. Középtartályos oszlop - minimális forrpontú azeotropok

a. $P_{RSZ} = P^{II}, P_{SZSZ} = P^I$

Termék/Betép	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
Fejtermék	x_{az}^I	x_{az}^I	x_{az}^I
Fenéktermék	B	A	A

b. $P_{RSZ} = P^I, P_{SZSZ} = P^{II}$

Termék/Betép	$0 < z < x_{az}^{II}$	$x_{az}^{II} < z < x_{az}^I$	$x_{az}^I < z < 1$
Fejtermék	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}	x_{az}^{II}
Fenéktermék	B	B	A

M1.2. Az etanol – toluol és víz – etiléndiamin elegyek gőz-folyadék egyensúlyi adatai

a. Antoine paraméterek

$$\ln(p^\circ) = A - \frac{B}{T + C}$$

ahol p° gőznyomás [mmHg], T a hőmérséklet [K]

komponens	A	B	C
Víz	18,3040	3816,40	-46,13
EDA	16,408	3108,5	-72,15
Etanol (EtOH)	18,912	3804,0	-41,68
Toluol	16,266	3242,4	-47,181

b. UNIQUAC paraméterek

Víz (A) – EDA (B)

i	j	$u_{ij}-u_{jj}$ [cal/mol]	$u_{ji}-u_{ii}$ [cal/mol]
A	B	-19,6564	-790,52

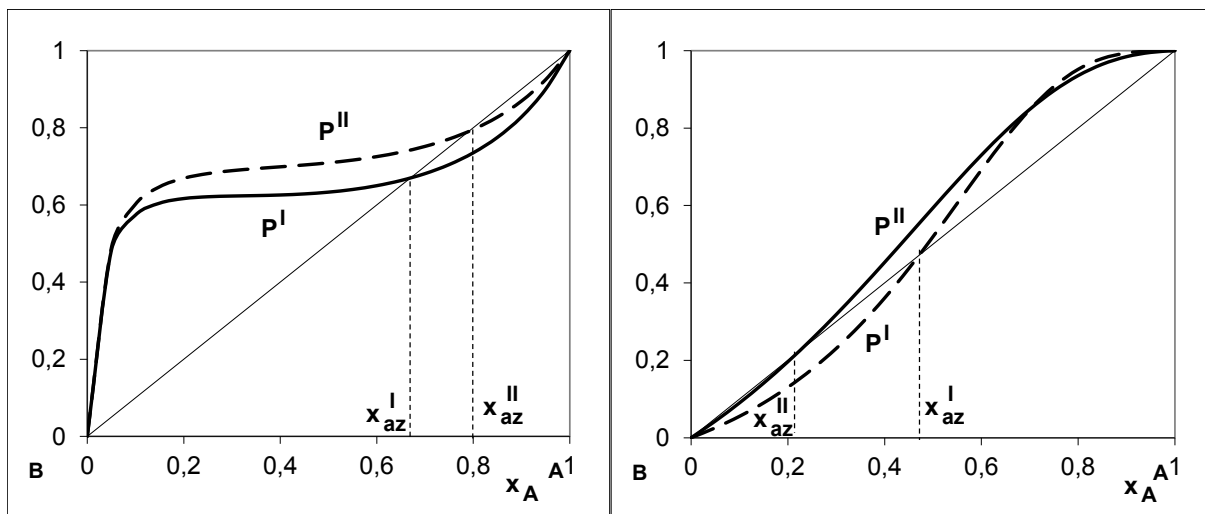
Etanol (A) – Toluol (B)

i	j	$u_{ij}-u_{jj}$ [cal/mol]	$u_{ji}-u_{ii}$ [cal/mol]
A	B	-174,305	961,671

Elegy	P [bar]	x_{az} [%]	T_{az} [°C]	$T_{BP,A}$ [°C]	$T_{BP,B}$ [°C]
Etanol (A)- Toluol (B)	0,1 1,1	67 79	26,4 78,8	29,1 80,4	45,3 113,6
Víz(A)- EDA (B)	0,1 8,0	47 21	62,2 199,5	45,8 170,5	50,8 198,6

1. táblázat Azeotrop adatok

P : nyomás, x_{az} : azeotrop összetétel, T_{az} : azeotrop összetételű elegy forráspontja, $T_{BP,A}$: A komponens forráspontja, $T_{BP,B}$: B komponens forráspontja



a) b)
1-1. ábra Az elegyek etanol-toluol ($P^I=0,1$; $P^{II}=1,1$ bar) (a) és víz-EDA ($P^I=0,1$; $P^{II}=8,0$ bar) (b) x-y diagramja

M1.3.Részletes modellező számítások eredményei

M1.3.1. Maximális forrponútú azeotropok szétválasztása

A szétválasztandó elegy 233,3 mol, mely 40 mol% vizet és 60 mol% EDA-t tartalmaz.

a. Szakaszos rektifikáló

A visszaforralót elhagyó gőz mólárama: $V_r=340$ mol/h. A nyomásváltozás sebessége: $dP/dt=1$ bar/min. Feltételek a termék (desztillátum) elvételre:

- indítás: $R=\infty$ mellett a pillanatnyi terméktisztaság 99 mol% ($x_W \geq 0,99$ vagy $x_W \leq 0,01$) 3 percig
- leállítás: a tisztaság 95 mol% alá esik ($x_W < 0,95$ vagy $x_W > 0,05$)

A nyomás, a termék- és tartályösszetételek (x_{VR}) időbeni változása az 1-2. ábrán látható.

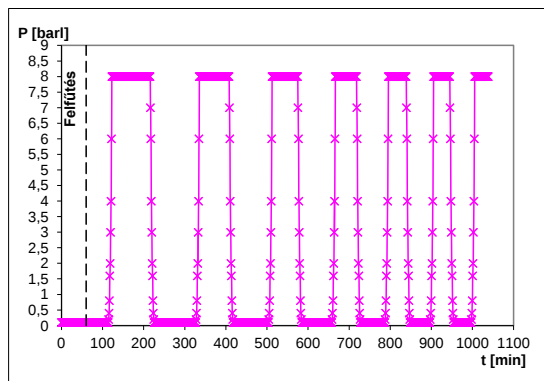
A folyamat során:

- a termelési periódusok rövidülnek,
- a tartály összetétele egyre gyorsabban változik, egyre szélesebb intervallumban.

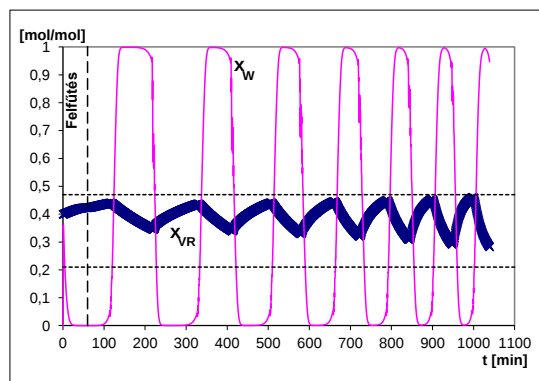
Magas terméktisztaságok érhetők el: $x_{W,A,av}=99,0\%$; $x_{W,B,av}=99,3\%$.

Mindkét komponens kinyerése (η_i) megfelelő: $\eta_A=88,7\%$ és $\eta_B=86,2\%$.

A termékelvétel nélküli periódusok (termék tisztítása, nyomásváltás) hossza jelentős (a teljes műveleti idő 44,2%-a).



a)



b)

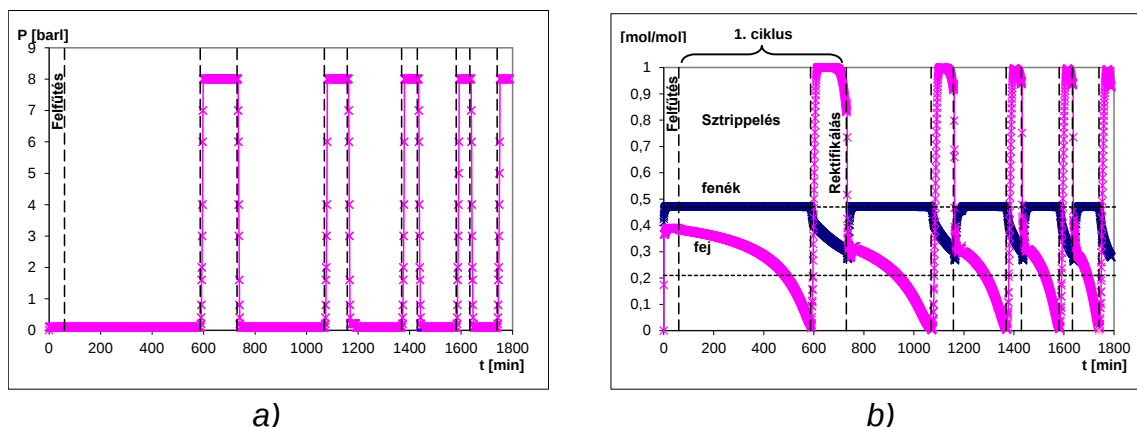
1-2. ábra A nyomás (a) és a termék és maradék összetétel (b) időbeni változása (SZR)

b. Rektifikálás és sztrippelés kombinációja

A ciklust alacsony nyomású sztrippeléssel kezdjük, előtte a kiindulási elegyet a felső tartályba töltjük. A felső tartályt elhagyó folyadékáram: $L_0=340$ mol/h. A ciklus második lépésében nagynyomású rektifikálást végzünk. (Az elegy már az alsó tartályban van, mivel az volt az 1. lépés termékének gyűjtője). A visszaforralót elhagyó gőz mólárama: $V_1=340$ mol/h. Rektifikálás után az alsó tartályban lévő maradékot a felsőbe kell tölteni (a következő sztrippelő lépés megkezdése előtt). A (nem lineáris) nyomásváltozás átlagos sebessége $dP/dt=1,0$ bar/min. A terméklevétel leállításának feltétele:

- a sztrippelő lépésekben: a tartály maradék eléri a 98 mol%-os tisztaságot ($x_{W,av}=0,02$),
- a rektifikáló lépésekben:
 - indítás: $R=\infty$ mellett a pillanatnyi terméktisztaság 3 percig legalább 99 mol% ($x_W \geq 0,99$ vagy $x_W \leq 0,01$)
 - leállítás: a tisztaság 95 mol% alá esik ($x_W < 0,95$ vagy $x_W > 0,05$)

A nyomás, valamint a (pillanatnyi) fejtés és fenékfolyadék összetételének változása a 1-3. ábrán látható. Az első sztrippelés ($R_S=\infty$ mellett) felfutási szakaszában a fenékfolyadék összetétele gyorsan eléri, és a lépés végéig megtartja az azeotrop értéket.



1-3. ábra A nyomás (a) és a feigőz és fenékfolyadék összetétel (b) időbeni változása (SZR-SZSZ)

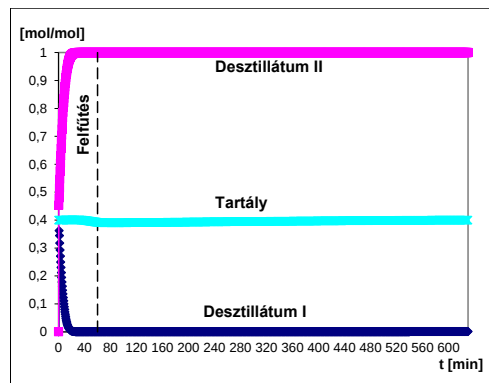
A gyártási szakaszban ($R_s < \infty$ mellett) a víz koncentrációja a feigőzben (és természetesen a felső tartályban is) fokozatosan csökken, végül a felső tartály összetétele eléri az EDA-ra előírt tisztaságot. A rektifikálási lépés kezdetén az $R_s = \infty$ melletti felfutási szakaszban a feigőz néhány perc alatt kitisztul. A rektifikáló lépésben desztillátumként vizet kapunk, a tartály összetétele pedig a nagynyomású azeotrop pont felé mozdul el. Az előírt tisztaságú termékek megfelelő kinyerés mellett (82,7% és 82,0%) gyárthatók. Ezek a kinyerések azonban alacsonyabbak, mint szakaszos rektifikáló esetén (magasabb tisztaságú termékek mellett) voltak. A termékelvétel nélküli periódusok (termék tisztítása, nyomásváltás) időtartama jelentős (a teljes műveleti idő 19,0 %-a).

Minden paraméter, mely jellemzi a folyamat hatékonyságát erre a konfigurációra a legkedvezőtlenebb.

c. Kétoszlopos szakaszos rektifikáló

A visszaforralót elhagyó gőz móláramok: $V''_r = 0,4 \times 340 = 136$ mol/h, $V'_r = 204$ mol/h. Az oszlopok nyomása időben nem változik: $P^I = 0,1$ bar és $P^{II} = 8$ bar. A termék és a tartálymaradék összetételének változása a 1-4. ábrán látható.

Mindkét termék gyorsan kitisztul (kevesebb, mint 20 perc alatt), és tiszta is marad hosszú ideig. A tartályösszetétel igen szűk tartományon belül (39,0% és 40,1% között) marad. Ezzel az új konfigurációval érhetők el a legnagyobb terméktisztaságok (99,99% és 99,97%) és a legmagasabb kinyerések (90,2% és 92,6%). Csak egy elvétel nélküli periódus van (a művelet elején a desztillátum tisztítása), melynek időtartama a teljes műveleti időnek csupán 10%-a (és ez még tovább is csökkenthető).



1-4. ábra A termék és tartály összetétel időbeni változása (DOSZR)

A folyamat hatékonyságát jellemző összes paraméter erre a konfigurációra a legkedvezőbb. A magasnyomású kolonna kondenzátorának ($Q_c'' = -4,7 \text{ MJ/h}$, $T_c'' = \text{kb. } 170^\circ\text{C}$) és az alacsony nyomású kolonna visszaforralójának ($Q_r' = 7,5 \text{ MJ/h}$, $T_r'' = \text{kb. } 77^\circ\text{C}$) termikus csatolásával további energiamegtakarítás érhető el (a rendszer teljes energiaigényének 34%-a).

M1.3.2. Minimális forrpontú azeotropok szétválasztása

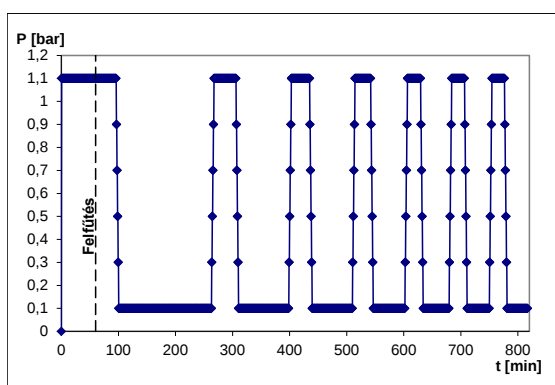
A kiindulási elegy 153,3 mol, mely 72 mol% etanolt és 28 mol% toluolt tartalmaz.

a. Szakaszos sztripper

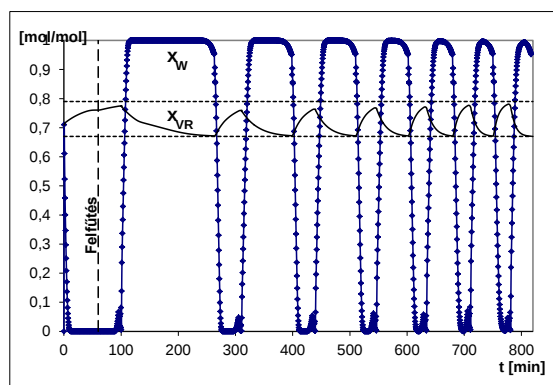
A felső tartályt elhagyó folyadék mólárama: $L_0 = 340 \text{ mol/h}$. A nyomásváltozás sebessége: $dP/dt = 0,2 \text{ bar/min}$. A terméklevétel feltételei:

- indítás: $R = \infty$ mellett a pillanatnyi terméktisztaság 3 percig legalább 99 mol% ($x_W \leq 0,01$ vagy $x_W \geq 0,99$),
- leállítás: a tisztaság 95 mol% alá esik ($x_W > 0,05$ vagy $x_W < 0,95$).

A nyomás, a termék- és tartályösszetételek időbeni változása az 1-5. ábrán látható.



a)



b)

1-5. ábra A nyomás (a) és a termék és tartálymaradék összetétel (b) időbeni változása (SZSZ)

A folyamat során:

- a termelési periódusok rövidülnek,
- a tartály összetétele egyre gyorsabban változik, egyre szélesebb intervallumban.

Magas terméktisztaságok érhetők el (99,4%, 99,4%) megfelelő kinyerések mellett (80,4%, 78,0%)

A termékelvétel nélküli periódusok (termék tisztítása, nyomásváltás) időtartama nagyon hosszú (a teljes műveleti idő 52,9%-a).

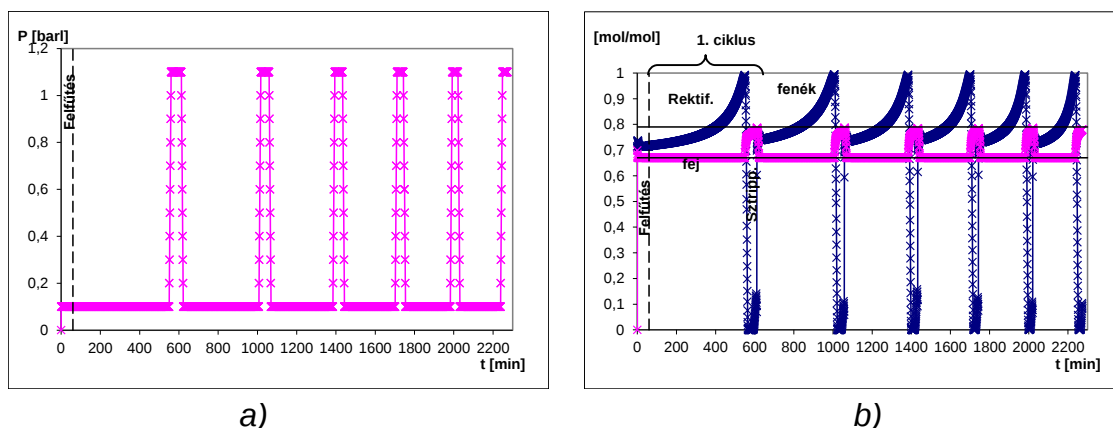
b. Rektifikálás és sztrippelés kombinációja

A ciklust alacsonynyomású rektifikálással kezdjük; előtte a kiindulási elegyet az alsó tartályba töltjük. A visszaforralási gőzáram: $V_f=340$ mol/h. A ciklus második lépésében nagynyomású sztrippelést végzünk. (A sztrippelés betáplálása a rektifikálási lépés desztillátuma.) Az oszlopba belépő folyadék árama: $L_0=340$ mol/h. A sztrippelési lépések után a felső tartályban lévő maradékot az alsó tartályba kell tölteni (a következő, rektifikálással kezdődő ciklus megkezdése előtt).

A nyomásváltozás átlagos sebessége $dP/dt=0,2$ bar/min. A termékelvételek leállításának feltételei:

- a rektifikáló lépésben: a tartálymaradék eléri a 98 mol%-os tisztaságot ($x_{VR} \geq 0,98$)
- a sztrippelő lépésben:
 - o indítás: $R=\infty$ mellett a pillanatnyi terméktisztaság B-re 3 percig legalább 99 mol% ($x_W \leq 0,01$),
 - o leállítás: a tisztaság 5 mol% alá esik ($x_W > 0,05$).

A nyomás, valamint a (pillanatnyi) fejgőz és fenékfolyadék összetételének időbeni változása a 1-6. ábrán látható.



1-6. ábra A nyomás (a) és a fejgőz és fenékfolyadék összetétel (b) időbeni változása (SZR-SZSZ)

Az első rektifikálás ($R=\infty$ mellett) felfutási szakaszában a fejgőz összetétele gyorsan eléri, és a lépés végéig megtartja az azeotrop értéket. A lépés termelési szakaszában ($R_s < \infty$ mellett) az etanol koncentrációja a fenékfolyadékban (és

természetesen az alsó tartályban is) fokozatosan növekszik, és végül az alsó tartály folyadéka eléri az előírt etanol tisztaságot.

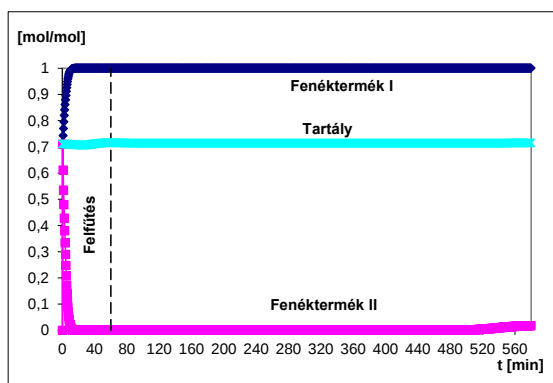
A sztrippelési lépés kezdetén ($R_s = \infty$ mellett), a felfutási szakaszban a fenékfolyadék etanol tartalma gyorsan esik, és fenéktermékként folyamatosan tiszta toluol gyártható. A fejgőz (és a felső tartály) összetétele a nagynyomású azeotrop pont felé mozdul el.

A termékek előírt tisztasággal, megfelelő kinyerés (63,1% és 94,5%) mellett gyárthatók. Ugyanakkor ezek a kinyerések alacsonyabbak voltak, mint a szakaszos sztripper esetében (magasabb tisztaságok mellett). A termékelvétel nélküli periódusok (termék tisztítása, nyomásváltás) hossza jelentős (a teljes műveleti idő 14,7%-a).

Minden paraméter, mely mutatja a folyamat hatékonyságát, kedvezőtlenebb erre a konfigurációra.

c. Dupla oszlopos szakaszos sztripper

A közös, felső tartályból az oszlopba belépő folyadék árama $L'_0 = 0,72 \times 340 = 244,8$ mol/h és $L''_0 = 95,2$ mol/h. Az oszlopok nyomása időben nem változik: $P^I = 0,1$ bar és $P^{II} = 1,1$ bar. A termék- és tartálymaradék összetételének változása a 1-7. ábrán látható.



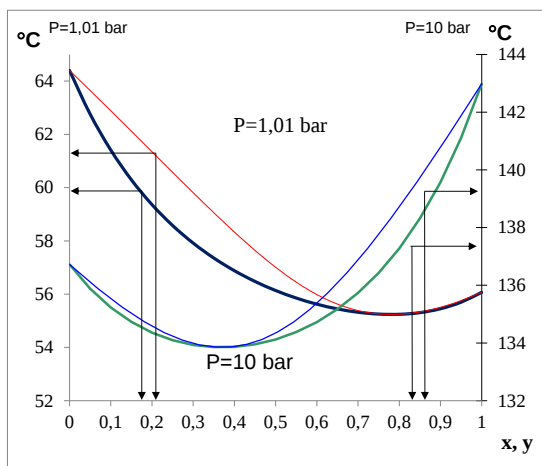
1-7. ábra A termék- és tartálymaradék összetételének változása (DOSZR)

Mindkét termék gyorsan kitisztul (kevesebb, mint 10 perc alatt), és sokáig nagyon tiszta is marad. A tartályösszetétel igen szűk tartományon belül (70,6% és 71,6% között) marad. Ezzel az új konfigurációval érhetők el a legnagyobb tisztaságok (99,99% és 99,86%) és a legmagasabb kinyerések (92,3% és 97,8%) is. Csak egy termékelvétel nélküli szakasz van (a művelet elején a desztillátum tisztítása), melynek időtartama a teljes műveleti időnek kevesebb, mint 10%-a (és ez még tovább is csökkenthető). Minden paraméter, amely a folyamat hatékonyságát jellemzi, erre a konfigurációra a legkedvezőbb.

A magasabb nyomású kolonna kondenzátorának ($Q_c^{II} = -10,4$ MJ/h, $T_c^{II} =$ kb. 26,4°C), valamint az alacsonyabb nyomású kolonna visszaforralójának ($Q_r^I = 3,4$ MJ/h, $T_r^{II} =$ kb. 114°C) termikus csatolásával további energiamegtakarítás érhető el (a rendszer teljes energiaigényének akár a 25%-a).

M2. Mellékletek a 4. fejezethez

M2.1. Aceton-metanol elegy egyensúlyi adatai, diagramjai és az azeotropok adatai különböző nyomásokon



2-1. ábra Aceton – metanol elegy T-x,y diagramja

	P [bar]	x_{az} [%]	T_{az} [°C]	$T_{BP,A}$ [°C]	$T_{BP,B}$ [°C]
aceton (A) – metanol (B)	1,01	78	55,2	56,0	64,4
	2	67	75,5	77,5	82,8
	3	60	88,7	91,8	94,9
	4	55	98,6	102,7	103,9
	5	50	106,7	111,7	111,4
	6	47	113,5	119,5	117,7
	7	44	119,4	126,2	123,2
	8	41	124,7	132,3	128,2
	9	39	129,5	137,9	132,6
	10	37	142,9	142,9	136,7

2. táblázat Aceton (A) – metanol (B) elegy azeotrop adatai

P : nyomás, x_{az} : azeotrop összetétel, T_{az} : azeotrop összetételű elegy forráspontja, $T_{BP,A}$: A komponens forráspontja, $T_{BP,B}$: B komponens forráspontja

Gőz-folyadék egyensúlyi paraméterek

Antoine konstansok

Komponens	A	B	C
Aceton	16,732	2975,9	-34,523
Metanol	18,5100	3593,4	-35,225

b. Uniquac paraméterek (Aceton (A) – Metanol (B))

i	j	$U_{ij}-U_{jj}$ [cal/mol]	$U_{ji}-U_{ii}$ [cal/mol]
A	B	434,944	-101,228

M2.2. PID szabályzó körök beállításai

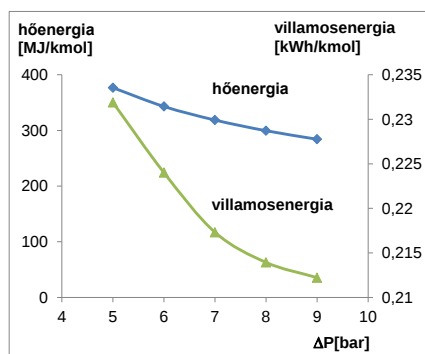
	PB [%]	TI [min]	TD [min]	Alapjel [mol/mol]
I. kolonna	80	2,5	0	0,98 metanol
II. kolonna	50	10	1	0,98 aceton

A szabályozás jóságára a következő kritériumokat írtuk elő:

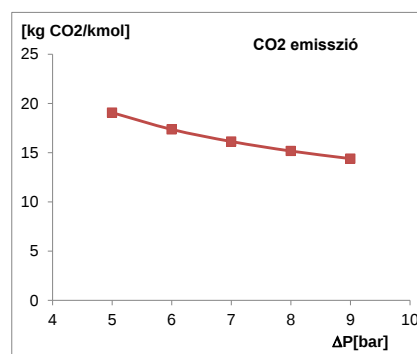
- 1) maximális túllendülés: 33%,
- 2) a lengések maximális száma a szabályozási idő alatt ($\pm 5\%$ -os hibahatárral): 3 darab.

A szabályozási követelmények teljesülésénél nem a szabályozott jellemző értékét, hanem a szelepek állását (%-os nyitás) vettük figyelembe.

M2.3. Számítási eredmények

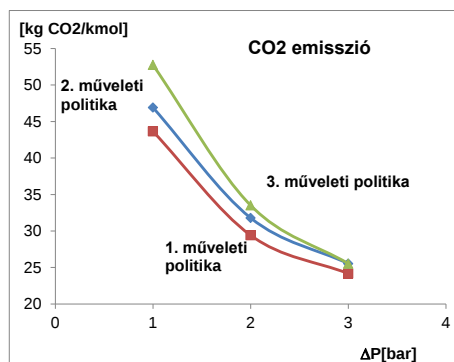


a)



b)

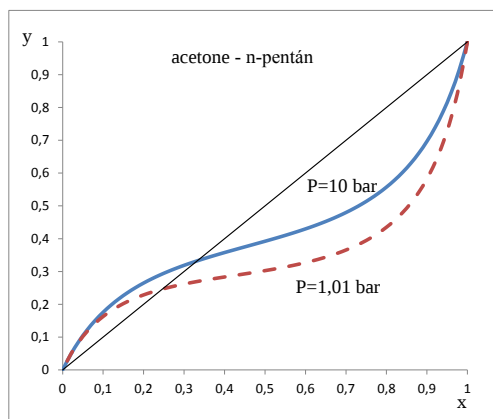
2-2. ábra Nyomáskülönbség hatása a hő- és villamos energiára (a) és a CO₂ emisszióra (b) (kiindulási elegy összetétele a két azeotrop között van)



2-3. ábra. Nyomáskülönbség hatása a fajlagos CO₂ emisszióra különböző műveleti politikáknál (kiindulási elegy összetétele azeotrop pontokon kívül van)

M3. Mellékletek az 5. fejezethez

M3.1. Aceton-n-pentán elegy egyensúlyi adatai, diagramjai és az azeotropok adatai különböző nyomásokon



3-1. ábra Az aceton-n-pentán elegy egyensúlyi diagramja 1,01 és 10 bar nyomáson (x: aceton)

Az azeotropok számított adatai

P [bar]	x_{az} [%]	T_{az} [°C]	$T_{BP,A}$ [°C]	$T_{BP,B}$ [°C]
1,01	25	32,4	56,0	35,8
10	33	116,9	142,9	124,7

Gőz-folyadék egyensúlyi paraméterek

a. Antoine konstansok

komponens	A	B	C
n-pentán	15,993	2554,6	-36,25
aceton	16,732	2975,9	-34,52

b. UNIQUAC paraméterek n-pentán (A) – aceton (B)

		$u_{AB}-u_{BB}$ [cal/mol]	$u_{BA}-u_{AA}$ [cal/mol]
A	B	571,98	-95,033

M3.2. PID szabályzó körök beállításai

Dupla oszlopos szakaszos sztripper-nyitott

	PB [%]	TI [perc]	TD [perc]	Alapjel [mol/mol]
I. kolonna	80	2,5	0	0,982 aceton
II. kolonna	50	10	1	0,982 n-pentán

Dupla oszlopos szakaszos rektifikáló-zárt

	PB [%]	TI [perc]	TD [perc]	Alapjel [mol/mol]
I. kolonna	200	4	0	0,74 n-pentán
II. kolonna	200	4	0	0,33 aceton

A szabályozás jóságára a következő kritériumokat írtuk elő:

- 1) maximális túllendülés: 33%,
- 2) a lengések maximális száma a szabályozási idő alatt ($\pm 5\%$ -os hibahatárral): 3 darab.

A szabályozási követelmények teljesülésénél nem a szabályozott jellemző értékét, hanem a szelepek állását (%-os nyitás) vettük figyelembe.

M3.3. Számítási eredmények

ϕ_L [-]	τ [perc]	kinyerés aceton	kinyerés n-pentán	SQ/SW [MJ/kmol]
0,40	381,5	94%	97%	935
0,50	370,5	93%	98%	876
0,55	376,0	93%	98%	874
0,60	389,0	93%	98%	890
0,65	411,5	93%	99%	928

3-1. táblázat *Folyadék megosztási arány hatása a fajlagos hőenergia szükségletre (DOSZSZ-nyitott)*

ϕ_Q [-]	τ [perc]	kinyerés aceton	kinyerés n-pentán	SQ/SW [MJ/kmol]
0,375	165,5	90%	87%	560
0,379	163,5	90%	87%	584
0,396	149,5	86%	89%	538
0,408	156,5	78%	92%	566
0,413	158,0	77%	92%	572

3-2. táblázat *A visszaforrólók teljesítmény megosztási arányának hatása a fajlagos hőenergia szükségletre (DOSZR-zárt)*

N_f^I	τ [perc]	kinyerés aceton	kinyerés n-pentán	SQ/SW [MJ/kmol]
5	158,5	90%	87%	565
10	149,5	86%	89%	538
15	147	85%	90%	531
20	148,5	81%	91%	536
25	151	76%	92%	550

3-3. táblázat Az I. kolonna betáplálási tényér (N_f^I) hatása a fajlagos hőenergia szükségletre (DOSZR-zárt)

N_f^{II}	τ [perc]	kinyerés aceton	kinyerés n-pentán	SQ/SW [MJ/kmol]
6	164,5	78%	92%	590
8	155,5	78%	92%	563
9	153	79%	91%	554
10	147	85%	90%	531
11	151,5	89%	88%	543
12	155,5	91%	87%	554

3-4. táblázat A II. kolonna betáplálási tényér (N_f^{II}) hatása a fajlagos hőenergia szükségletre (DOSZR-zárt)

ϕ_{ch} [mol/mol]	τ [perc]	kinyerés aceton	kinyerés n-pentán	SQ/SW [MJ/kmol]
0,606	172,0	96%	94%	570
0,454	166,0	90%	92%	569
0,303	147,0	85%	90%	531
0,151	149,5	73%	89%	564
0,090	149,0	73%	87%	574

3-5. táblázat A kiindulási elegy megosztási arányának (ϕ_{ch}) hatása a fajlagos hőenergia szükségletre (DOSZR-zárt)

Meg kell jegyeznünk, hogy a kinyeréseknél kiinduláskor és leálláskor is a tartályokban található anyagmennyiségeket vettük figyelembe. Az eredményekből látható, hogy az aceton kinyerés elmarad az n-pentánétól, mivel leálláskor a kolonnák tényérjain főként aceton található.

M4. Mellékletek a 6. fejezethez

M4.1. Háromkomponensű elegyek elválasztásának megvalósíthatósági vizsgálata

Serafimov (S)	M&N	M&N-k	Megvalósíthatóság
1.0-1a	1-0-0	1P-0-0	TM (1)
1.0-2	0-2-0	0-2P-0	TM (1)
2.0-2b	1-2-0, 1-0-2, 0-2-1	1P-2-0, 2-1P-0, 0-2-1P	TM (3)
		1-2P-0, 1-0-2P 0-2P-1	NM (3)
		1P-2P-0, 1P-0-2P, 0-2P-1P	TM (3)
2.0-2c	0-1-2, 2-0-1, 2-1-0	0-1P-2, 2-0-1P, 2-1P-0	RM (3)
		0-1-2P, 2P-0-1, 2P-1-0	RM (3)
		0-1P-2P, 2P-0-1P, 2P-1P-0	TM (3)
3.0-2	1-2-2, 2-1-2, 2-2-1	1P-2-2, 2-1P-2, 2-2-1P	RM (3)
		1-2P-2, 1-2-2P, 2P-1-2, 2-1-2P, 2P-2-1, 2-2P-1	NM (6)
		1P-2P-2, 2P-1P-2, 2P-2-1P 1P-2-P2, 2-1P-P2, 2-2P-1P	RM (6)
		1-2P-2P, 2P-1-2P, 2P-2P-1	NM (3)
		1P-2P-2P, 2P-1P-2P, 2P-2P-1P	TM (3)

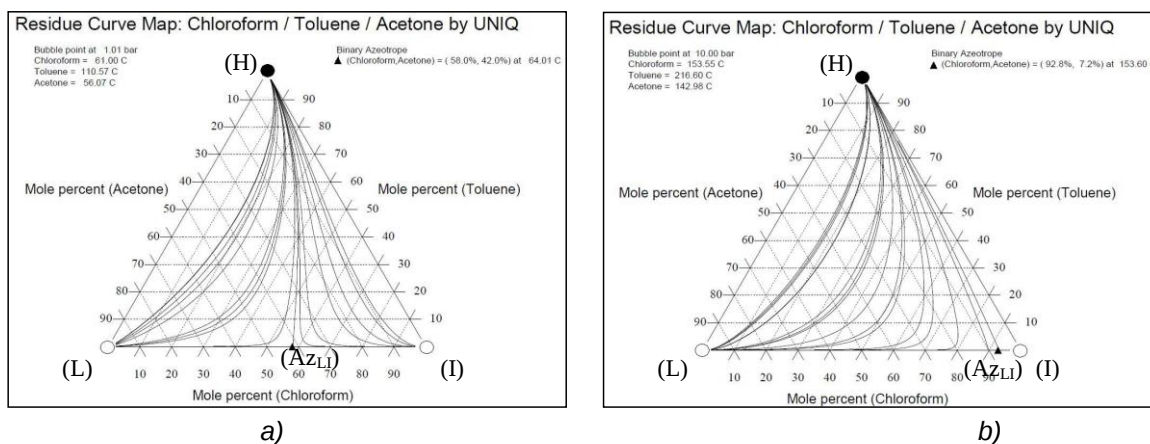
TM: a maradékgörbe-térkép egész területe megvalósítható: 14 eset

RM: a maradékgörbe-térkép egy része megvalósítható: 15 eset

NM: nincs megvalósítható terület: 12 eset

4-1. táblázat Háromkomponensű rendszerek elemzésének összefoglalása

M4.2. Aceton-kloroform-toluol elegy egyensúlyi adatai, diagramjai és azeotropok adatai különböző nyomásokon



4-1. ábra Maradékgörbe-térkép 1,01 bar (a) és 10 bar (b) nyomáson

Az acetone(L)–kloroform(I)–toluol(H) elegy kiterjesztett „M&N-k” besorolása 4P-0-0. Az acetone-kloroform maximális forrpointú nyomásérzékeny azeotropot képez (Az_{LI}), mely nyeregpont a terner rendszerben (4-1. ábra). A toluol csúcspont stabil csomópont, míg az acetone és a kloroform instabil csomópontok. A maradékgörbe-térkép két desztillációs tartományt tartalmaz, melyek közötti elválasztó határvonal a toluol (H) és azeotrop pont (Az_{LI}) között húzódik. Az azeotrop pont és a határvonal helyzete a nyomás változásával elmozdul.

Gőz-folyadék egyensúlyi paraméterek

a. Antoine konstansok

Komponens	A	B	C
Kloroform	16,516	2938,6	-36,997
Toluol	16,266	3242,4	-47,181
Aceton	16,732	2975,9	-34,523

b. Uniquac paraméterek Kloroform (A)-Toluol (B)-Aceton (C)

i	j	$u_{ij}-u_{jj}$ [cal/mol]	$u_{ji}-u_{ii}$ [cal/mol]
A	B	-554,887	860,821
A	C	-726,9578	1147,662
B	C	555,74	315,28

M5. Mellékletek a 7. fejezethez

M5.1. Gőz-folyadék egyensúlyi paraméterek

a. Antoine konstansok

Komponens	A	B	C
Ecetsav (AA)	17,8820	4097,90	-27,4940
Etanol (E)	18,9120	3804,00	-41,6800
Etil-acetát (EA)	16,5970	3022,30	-47,8830
Víz (W)	18,3040	3816,40	-46,1300

b. Uniquac paraméterek

i-j	$U_{ij}-U_{jj}$ [cal/mol]	$U_{ji}-U_{ii}$ [cal/mol]
AA-E	122,362	-162,724
AA-EA	-376,313	677,252
AA-W	-733,6426	1076,291
E-EA	-115,16	456,638
E-W	50,88	232,01
EA-W	757,59	151,64

c. Azeotrop adatok 1,01 bar-on

Csomópont	Összetétel [mol/mol]	T_{BP} [°C]	Típus
E-EA-W	0,126; 0,584; 0,290	70,56	Min. forrp. homo
EA-W	0,683; 0,317	71,05	Min. forrp. hetero
E-EA	0,454; 0,546	71,88	Min. forrp. homo
EA	1	77,10	Tiszta komponens
E-W	0,903; 0,097	78,08	Min. forrp. homo
E	1	78,22	Tiszta komponens
W	1	100,00	Tiszta komponens
AA	1	117,90	Tiszta komponens
R-AZ: AA-E-EA-W	0,010; 0,444; 0,510; 0,036	72,35	Reaktív azeotrop

d. Azeotrop adatok 10 bar-on

Csomópont	Összetétel [mol/mol]	T_{BP} [°C]	Típus
E-EA-W	0,441; 0,308; 0,251	147,60	Min. forrp. homo
E-EA	0,745; 0,255	148,87	Min. forrp. homo
EA-W	0,533; 0,467	150,41	Min. forrp. hetero
E-W	0,866; 0,134	150,48	Min. forrp. homo
E	1	150,86	Tiszta komponens
EA	1	168,47	Tiszta komponens
W	1	179,95	Tiszta komponens
AA	1	212,43	Tiszta komponens
R-AZ: AA-E-EA-W	0,008; 0,669; 0,221; 0,102	147,49	Reaktív azeotrop

M5.2. PID szabályzó körök beállításai

	PB [%]	TI [min]	TD [min]	Alapjel [mol/mol]
Kolonna I	80	2,5	0	0,35 etil-acetát
Kolonna II	50	10	1	0,99 etil-acetát

A szabályozás jóságára a következő kritériumokat írtuk elő:

- 1) maximális túllendülés: 33%,
- 2) a lengések maximális száma a szabályozási idő alatt ($\pm 5\%$ -os hibahatárral): 3 darab.

A szabályozási követelmények teljesülésénél nem a szabályozott jellemző értékét, hanem a szelepek állását (%-os nyitás) vettük figyelembe.

M6. Mellékletek a 8. fejezethez

M6.1. Vizsgált reaktor-visszaforralók és kolonna paraméterek

Típus	Gyártási tétel [dm ³]	A _{min} [m ²]	A _{max} [m ²]	V _{min} [dm ³]	V _{max} [dm ³]	D [m]	Tányér folyadék visszatartás [dm ³ /tányér]	A _{max} /V _{max} [m ² /m ³]
AE-630	500	0,99	3,2	100	600	0,97	1,25	5,3
AE-1000	800	1,426	4,6	172,8	1000	1,17	2,00	4,6
AE-1600	1280	1,940	6,3	274,4	1600	1,37	3,20	3,93
AE-2500	2000	2,534	8,3	409,6	2500	1,56	5,00	3,32

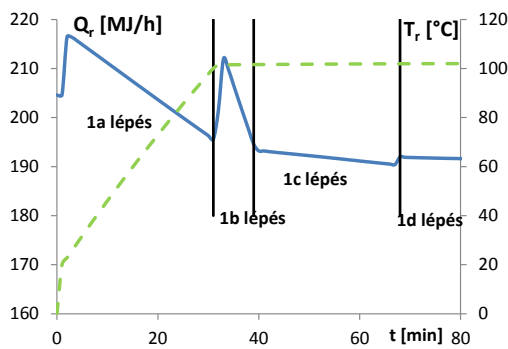
A: fűtőfelület, V: reaktor térfogat, D: reaktor átmérő

M6.2. Részletes számítási eredmények I.

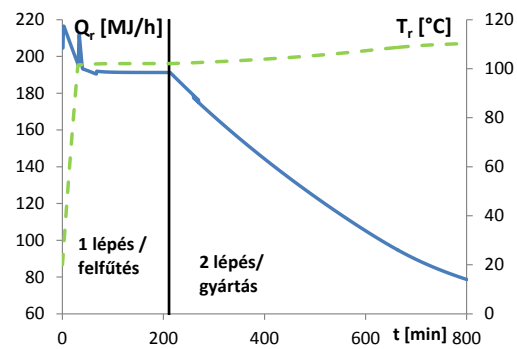
M6.2.1. Hőszivattyú nélküli szakaszos desztilláció vizsgálata

Elsőként megvizsgáltuk a hőátbocsátás sebességének időbeli változását a visszaforralóra a szakaszos desztilláció folyamatára, és meghatároztuk a művelet energiaigényét, időtartamát és az elérhető kinyerést.

Esetünkben a desztillációs folyamat két fő lépésre osztható: a felfűtési szakaszra (1. lépés) és a gyártási szakaszra (2. lépés). A felfűtési szakasz (6-1.a ábra). legelején a hőátbocsátás sebessége nagy, mivel hideg folyadék van a visszaforralóban, majd a hőátbocsátás sebessége csökken, mert csökken a hőmérsékletkülönbség (1a lépés). Ezután megindul a forrás, és az intenzív buborékképződésnek köszönhetően a hőátbocsátás sebessége hirtelen megnő (1b lépés), majd a folyadék hőmérséklete lassan emelkedik (az illékony komponens fokozatosan távozik a visszaforralóból), a visszaforralóban a folyadékszint csökken, és a hőátbocsátás sebessége enyhén csökken (1c lépés). Végül, amikor a folyadékszint csökkenés megáll, mert a távozó gőz- és a visszaérkező folyadék áramok kiegyenlítik egymást, és az üstfolyadék hőmérséklete is beáll, a hőátbocsátás sebessége állandósul (1d lépés). A gyártási lépésben (6-1.b ábra, 2. lépés) a hőátbocsátás sebessége rohamosan csökken, mert csökken a folyadékszint a visszaforralóban (már van terméklevétel) ami azt jelenti, hogy csökken az aktív hőátbocsátó felület, és eközben nő a visszaforralóban lévő folyadék forr pontja is (csökken a hajtóerőt biztosító hőmérsékletkülönbség).

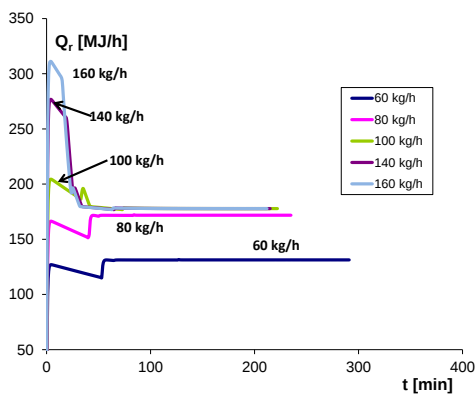


a)

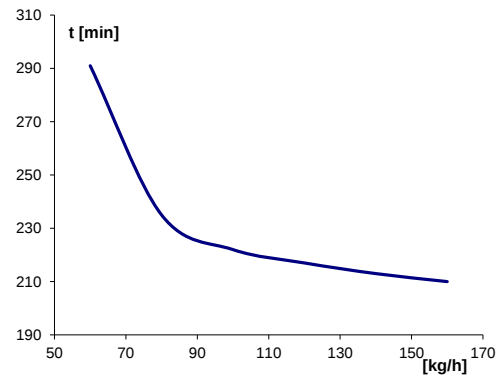


b)

6-1. ábra A hőátbocsátás és a hőmérséklet időbeni változása a visszaforralónál a felfűtési szakaszban (a) és a teljes gyártási lépésben (b)



a) A hőátbocsátás sebességének változása



b) A felfűtési szakasz idejének változása

6-2. ábra Fűtőgőz sebességének meghatározása (AE-1000)

A felfűtés 211 perc, a teljes műveleti idő 801 perc, az összhőigény 1936 MJ és az elért n-heptán kinyerés 93%.

Típus	$M_{gőz}$ [kg/h]	t_{fel} [min]	TMI [min]	SQ_t [MJ]	SQ_t/SW [MJ/kmol]
AE-630	90	155	495	1282	678
AE-1000	100	211	801	1936	641
AE-1600	140	223	853	3078	637
AE-2500	200	250	989	4752	630

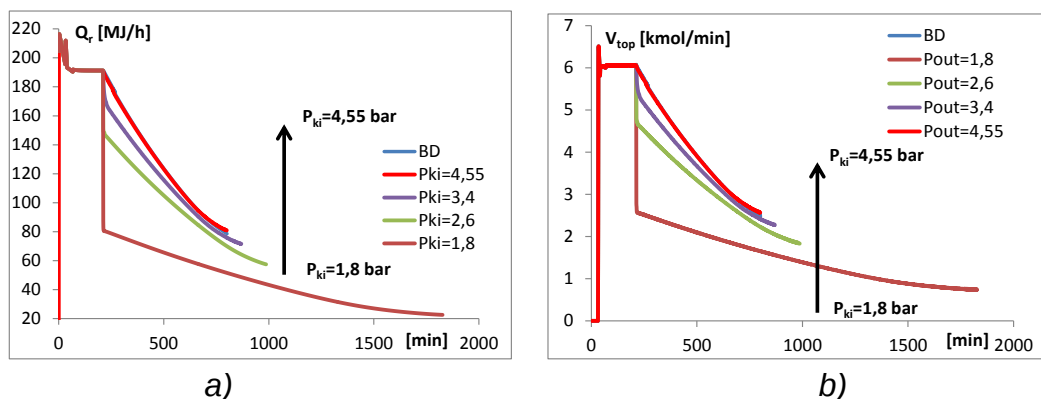
6-1. táblázat Számolt műveleti paraméterek különböző berendezésekre

$M_{gőz}$: fűtőgőzáram, t_{fel} : felfűtés ideje, TMI: teljes műveleti idő, SQ_t : teljes külső hőigény, SQ_t/SW : fajlagos energiaigény

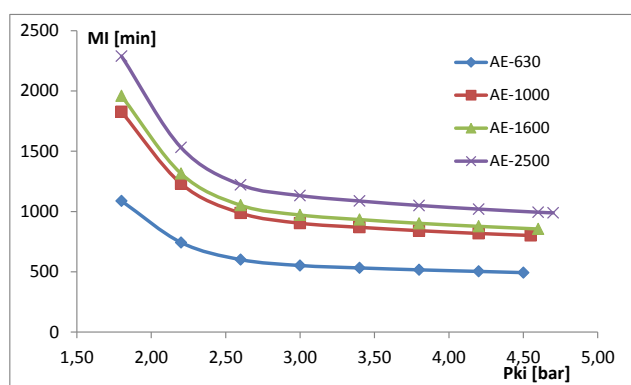
M6.2.2. Gőzrekompresziós eljárás

Elméleti minimális kilépő nyomás:

$$P_{ki,min} = \frac{2,28}{1,11} \cdot 1,01 = 2,07$$



6-3. ábra Kilépő nyomás hatása a hőátbocsátás változására (a) és a fejgőz-áram változásra (b) (AE-1000)



6-4. ábra Kilépő nyomás hatása a műveleti időre különböző reaktor-visszaforralóknál

Típus	P_{ki} [bar]	SQ_{GRK} [MJ]	SPW [MJ]	PW_{max} [kW]	COP_{GRK} [-]
AE-630	4,5	500	138	10	5,6
AE-1000	4,55	686	220	10	5,7
AE-1600	4,6	1078	355	14	5,6
AE-2500	4,7	1628	562	19	5,6

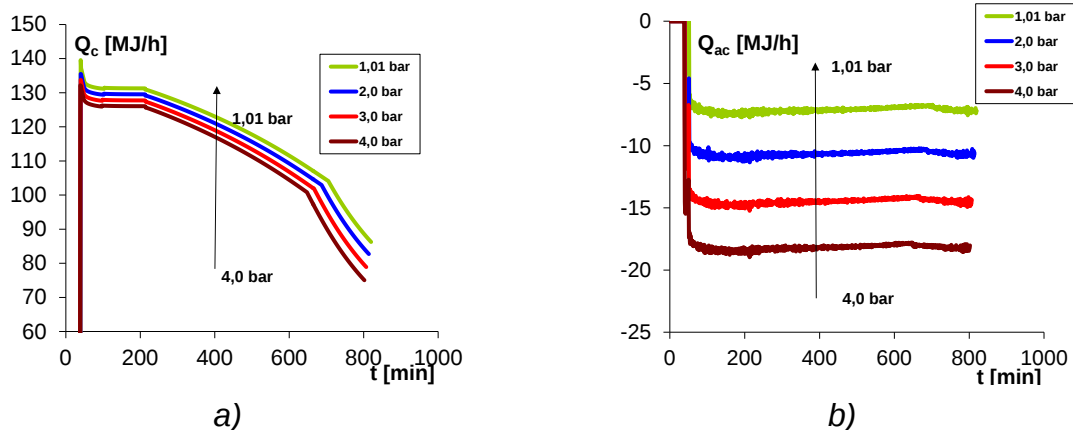
6-2. táblázat Gőzrekompresziós eljárás eredményei

Típus	P_{ki} [bar]	SQ_{GRK-E} [MJ]	SPW [MJ]	PW_{max} [kW]	COP_{GRK-E} [-]
AE-630	4,5	95	199	9	6,0
AE-1000	4,55	147	299	10	6,0
AE-1600	4,6	236	476	14	6,0
AE-2500	4,7	366	734	19	6,0

6-3. táblázat Gőzrekompresziós eljárás eredményei
(külső hőcserélő alkalmazásával)

P_{ki} : kilépő nyomás, SQ_{GRK-E} : külső hőigény, SPW: kompresszor villamos energiaigénye,
 PW_{max} : kompresszor villamosmotor teljesítménye, COP_{GRK-E} : teljesítménytényező

M6.2.3. Gőzkompressziós eljárás



6-5. ábra Belépő nyomás hatása a hőátbocsátás időbeli változására a kondenzátornál (a) és az utófűtőnél (b) (AE-1000)

Típus	F_{WF} [kmol/h]	SQ_{GK} [MJ]	SPW [MJ]	PW_{max} [kW]	COP_{GK} [-]
AE-630	7,3	97	287	9,7	4,46
AE-1000	6,75	173	431	9,0	4,49
AE-1600	10,2	260	692	13,5	4,44
AE-2500	13,5	410	1064	17,9	4,46

6-4. táblázat Gőzkompressziós eljárás eredményei

F_{WF} : munkaközeg árama, SQ_{GK} : külső hőigény, SPW: kompresszor villamos energiaigénye,
 PW_{max} : kompresszor villamosmotor teljesítménye, COP_{GK} : teljesítménytényező

M6.3. Költségbecslés

A hőszivattyús rendszerek gazdasági értékelését a beruházás megtérülési ideje (MI) alapján végeztük, aminek számítása során figyelembe vettük a beruházás költségeit (IC), az éves értékcsökkenést (DC) és az éves költségmegtakarítást (YS). A beruházási költségek becsléséhez Douglas (1989) összefüggéseket alkalmaztuk.

A kompresszor beruházási költsége:

$$IC_c = \left(\frac{M\&S}{280} \right) * 517,5 * (1,34 * MP)^{0,82} * (2,11 + F_d)$$

MP: villamosmotor teljesítmény [kW]

M&S=1483, F_d=1.

A külső hőcserélő beruházási költsége:

$$IC_{HX} = \left(\frac{M\&S}{280} \right) * 101,3 * \left[(A_{HX} * 3,28)^{0,65} \right] * (2,29 + F_c)$$

$$A_{HX} = \left(\frac{Q_{HX}}{U_{HX} * LMTD} \right)$$

Q_{HX}: hőáram a hőcserélőn [kJ/h]

A_{HX}: hőátadó felület [m²]

U_{HX}: hőátbocsátási tényező [2404 kJ/m²h°C],

LMTD= logaritmusos hőmérsékletkülönbség

M&S=1483, F_c=1.

Éves értékcsökkenés:

A kompresszorgyártók egy folyamatosan (kb. 8000 óra/év) működő berendezésre tízévenkénti nagykarbantartást javasolnak. Esetünkben a berendezés csak szakaszosan működik (4000 óra/év vagy 6000 óra/év), így ez a nagykarbantartás kitolható tizenöt és tizenkét és fél évre.

$$DC_C = \left(\frac{IC_C}{15} \right) \dots DC_C = \left(\frac{IC_C}{12,5} \right)$$

A hőcserélők értékcsökkenése:

$$DC_{HX} = \left(\frac{IC_{HX}}{10} \right)$$

Éves megtakarítás:

$$YS = \left(\frac{YOT}{BOT} \right) * \left[SQ_{comp} * UP_H - SP_{comp} * UP_{el} \right] - DC_c - DC_{HX}$$

YOT: éves működési idő, 4000 óra/év vagy 6000 óra/év

SQ_{comp} : kompresszor által biztosított hő [kWh]

SP_{comp} : kompresszor villamos energia igénye [kWh]

UP_{el} : elektromos díj [\$/kWh] (30\$/GJ)

UP_H : fűtőgáz hődíj [\$/kWh] (30\$/GJ)

BOT: egy gyártási tétel műveleti ideje [óra]

Beruházás megtérülési ideje:

$$MI = \frac{IC_c + IC_{HX}}{YS}$$

M6.4. Potenciális munkaközegek termodinamikai tulajdonságai

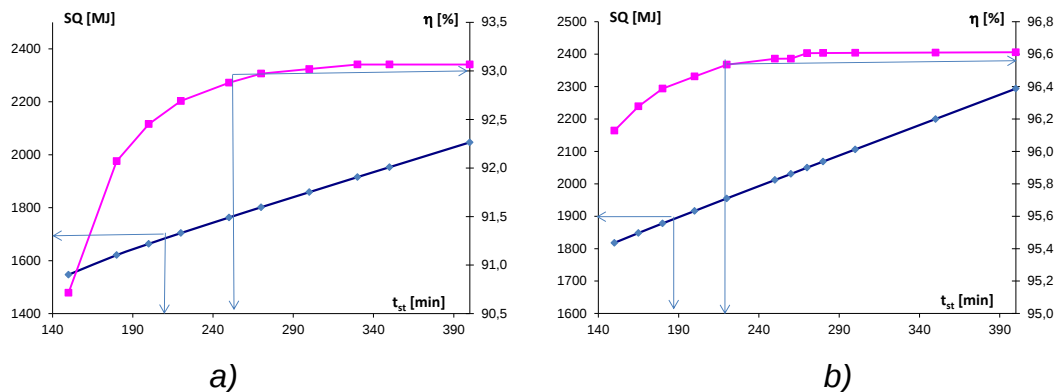
	T _{BP} [°C]	p° [bar]	p° _{rel} 83,4°C	p° _{rel} 126,0°C	p° _{rel} 143,7°C	λ [kJ/mol] 83,4°C	λ _{rel} 126,0°C	λ _{rel} 143,7°C	T _{kr} [°C]
n-pentán	36,07	3,99	2,57	3,57	22,65	0,827	0,737	196,5	
n-hexán	68,73	1,53	2,92	4,23	28,07	0,874	0,814	234,2	
etanol	78,29	1,21	4,21	6,86	38,27	0,899	0,849	240,8	
i-propanol	82,26	1,03	4,32	7,07	39,79	0,871	0,809	235,2	
víz	100,0	0,53	4,51	7,55	41,58	0,949	0,927	374,2	
n-heptán	98,43	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	
toluol	110,56	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	

NR: nem releváns

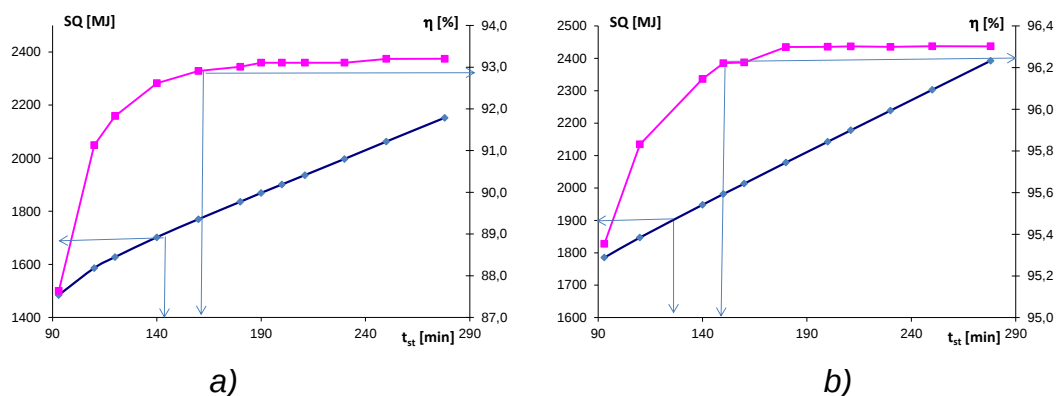
T_{BP} : normál forráspont, p^o : gőznyomás, λ : párolgáshő, T_{kr} : kritikus hőmérséklet

M6.5. Részletes számítási eredmények II.

M6.5.1. Hőszivattyú nélküli szakaszos desztilláció vizsgálata



6-6. ábra Felfűtési idő hatása a kinyerésre és a hőigényre $R=12$ (a) és $R=14$ (b) esetén (2,4 bar-os fűtőgőz)



6-7. ábra Felfűtési idő hatása a kinyerésre és a hőigényre $R=12$ (a) és $R=14$ (b) esetén (4 bar-os fűtőgőz)