

INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

This material contains information affecting the National Defense of the United States within the meaning of the Espionage Laws, Title 18, U.S.C. Secs. 793 and 794, the transmission or revelation of which in any manner to an unauthorized person is prohibited by law.

S-E-C-R-E-T

50X1-HUM

PROCESSING COPY

COUNTRY	Hungary	REPORT	
SUBJECT	Continuous Gas Chromatography	DATE DISTR.	DEC 1957 50X1-HUM
		NO. PAGES	1
		REQUIREMENT NO.	RD 50X1-HUM
DATE OF INFO.		REFERENCES	
PLACE & DATE ACQ.			

SOURCE EVALUATIONS ARE DEFINITIVE. APPRAISAL OF CONTENT IS TENTATIVE.

50X1-HUM

1. Available [redacted] is a copy of a Hungarian research paper on continuous gas chromatography, written by Dr. Pal Benedek, A. Laszlo, and L. Szepesy, and comprising a total of 137 pages. After an introductory chapter (in Hungarian), the three first chapters are presented in English, and the last three chapters in Hungarian. 50X1-HUM
2. The paper deals with the background, feasibility, and application of continuous gas chromatography. It is believed that the chapters given in English are sufficiently similar in subject matter to the rest of the paper to let the analyst determine whether translation of the Hungarian parts is warranted.

50X1-HUM

STATE	X	ARMY	X	NAVY	X	AIR	X	FBI		AEC		OSI	Ey	X
(Note: Washington distribution indicated by "X"; Field distribution by "#".)														

INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

50X1-HUM

$$\frac{1}{C_A} = \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{L} \right) \quad \text{1. ábrán}$$

Tellekkel vélelves...
 Tényleg van köztük valami kapcsolat !!
 Alkalmazás!

...
 ...
Gázok adszorpciója ...
 ...

...
 Tiszta gázok adszorpció izotermáit Langmuir leve-
 zetése szerint az alábbi egyenlet írja le:

$$C_A = \frac{abp}{1 + bp} \quad /1/$$

ahol C_A az 1 g adszorbens által adszorbedt Hml-ek száma,
 p nyomás atmoszférában
 a és b állandók.

Már maga Langmuir², majd később Sips³ javasolt egy o-
 lyan, /1/hez hasonló izoterma egyenletet, melyben a nyo-
 más valamilyen hatványon szerepel

$$C_A = \frac{abp^n}{1 + bp^n} \quad /2/$$

A /2/ izoterma egyenletet Koble és Corrigan⁴ a termodinamika
 egyensúly feltételéből vezetik le. Levezetésük általánosi-
 tású, va a következő:

Am adszorpció kémiai reakció ^{hoz hasonlóan} ~~szerűen~~ játszódik le. Egy
 vagy több molekula egy vagy több aktív centrummal egy elemi
 adszorbátumot képez. A keletkező elemi adszorbátumok száma
 azonos a résztvevő centrumok számával. A centrumok ekvivalen-
 sek. /A legegyszerűbb esetben 1 Hml. egy centrummal alkot
 egy elemi adszorbátumot, és a Langmuir által eredetileg tár-

Változtatásos legyen n és L a hőfoktól és nyomástól függően mennyiség.

...
 ...

Indek = 1.
2.
2.
4

- 2 -

g:alt eset. Első közelítésben tételezzük fel, hogy az adszorpcióban szimmetrikus disszociáció történik pl.



ahol A_2 az adszorbeálható gáz, mely két atomos molekula
1 egy aktiv centrumot jelent
 $A1$ pedig egy elemi adszorbatumot.

Általánosítva



MÁFKI
1858

/4/

ahol a és q a stoichiometriai egyenlet együtthatói

A' - A molekula egy része./a továbbiakban A' -i helyett

$A1$ -t írunk/

A termodinamikai egyensúlyi állandó K_A :

$$K_A = \frac{C_{A1}^q}{C_A^a \cdot p_A^q}$$

/5/

ahol C a koncentrációt jelenti.

Fejlesztük ki C_{A1} -t C_A -val:

$$C_{A1} = \frac{a}{q} \cdot C_A$$

/6/

Az összes centrumok koncentrációja:

$$L = C_1 + C_{A1}$$

/7/

$\frac{a}{q}$ 1-nél nagyobb nem lehet, mert egy centrum max. 1 molekula adszorbeálódhat. ?

- 3 -

Helyettesítsük be /7/ egyenletbe C_A kifejezését /5/-ből,
majd C_{Al} C_A -val /6/-ből, és rendezzük C_A -ra /7/-et.

$$C_A = \frac{\frac{B}{Q} LK \frac{1}{A} p \frac{B}{A}}{1 + K \frac{1}{A} p \frac{B}{A}} \quad /8/$$

Vesszük be a következő jelöléseket:

$$\frac{B}{Q} = n \quad /9/$$

$$K \frac{1}{A} = K_A^0 \quad /10/$$

MÁFKI
1860

$$\frac{B}{Q} L = nL = L_A \quad /11/$$

$$L = \frac{L_A}{n}$$

ezekkel a jelölésekkel /8/ így írható:

$$C_A = \frac{L_A K_A^0 p \frac{B}{A}}{1 + K_A^0 p \frac{B}{A}} \quad /12/$$

En az egyenlet teljesen azonos a /2/ egyenlettel.

Ha a mind a két oldalnak a reciprokát vesszük és rendezzük az egyenletet

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{L_A K_A^0} \frac{1}{p \frac{B}{A}} + \frac{1}{L_A} \quad /13/$$

illetve

$$\log \frac{1}{C_A} - \frac{1}{L_A} = n \log \frac{1}{p \frac{B}{A}} + \frac{1}{L_A K_A^0} \quad /14/$$

alakot nyerünk.

*... a ...
Vend: először ... a ...*

POOR ORIGINAL

- 4 -

Hasonló alakú izoterma egyenletet kapunk akkor is, ha a nem szimmetrikus disszociációt tételezünk fel, pl.:

$$aA + q_1 = A_1^1 + A_2^1 + \dots + A_q^1 \quad /4.8/$$

de ebben az esetben /10/ és /11/ összefüggés nem érvényes, bár L_A és K_A^0 hasonló egyszerű kapcsolatban van L -el, illetve K -val.

A fenti elképzelésnek megfelelően értelmezettük bibe-
nár vagy ennél többkomponensű gázelegyek adszorpcióját is.
Mítelőnk fel, hogy mindkét komponens adszorpciója szem-
pontjából ugyanannál centrum jön számításba, tehát $L_A = \frac{L}{K_A}$
statis

Binérelő adszorpcióját a következő stöchiometriai
egyenlettel írjuk le:

$$aA + q_1 = qA_1 \quad \text{MÁFKI} \quad /4/$$

al862

$$bB + q_2 = qB_1 \quad /15/$$

A termodinamikai egyensúlyi állandók:

$$K_A = \frac{C_A^q}{C_1^q p_A^q} \quad /5/$$

$$K_B = \frac{C_B^q}{C_1^q p_B^q} \quad /16/$$

C_A ill. C_B kifejezése:

POOR ORIGINAL

- 5 -

$$C_A = \frac{q}{Q} C_{A1} \quad /6/$$

$$C_B = \frac{b}{W} C_{B1} \quad /17/$$

Az összes centrumok koncentrációja:

$$L = C_1 + C_{A1} + C_{B1} \quad /18/$$

/5/-ből, ill. /16/-ből kifejezhető C_1

$$C_1 = \frac{C_{A1}}{\frac{1}{K_A} \frac{q}{Q} \frac{Q}{P_A}} = \frac{C_{B1}}{\frac{1}{K_B} \frac{b}{W} \frac{W}{P_B}} \quad /19/$$

MAFKI
al864

/6/-ből és /14/-ből behelyettesítve:

$$C_1 = \frac{\frac{q}{Q} C_A}{\frac{1}{K_A} \frac{q}{Q} \frac{Q}{P_A}} = \frac{\frac{b}{W} C_B}{\frac{1}{K_B} \frac{b}{W} \frac{W}{P_B}} \quad /20/$$

Helyettesítsük be /18/-ba /19/ és /20/ alapján:

$$L = \frac{\frac{q}{Q} C_A}{\frac{1}{K_A} \frac{q}{Q} \frac{Q}{P_A}} + \frac{q}{Q} C_A + \frac{b}{W} C_A \frac{K_B \frac{1}{P_B} \frac{W}{P_A}}{\frac{1}{K_A} \frac{q}{Q} \frac{Q}{P_A}} \quad /21/$$

POOR ORIGINAL

- 6 -

Vezessük be ismét a /9/ /10/ és /11/, valamint a következő jelöléseket

$$\frac{b}{r} = m \quad /22/$$

$$K_B^{\frac{1}{r}} = K_B^{\circ} \quad \begin{array}{l} \text{MÁFKI} \\ \text{al857} \end{array} \quad /23/$$

$$\frac{b}{r} L = mL = L_B \quad /24/$$

a rendezzük /21/-et C_A -ra:

$$C_A = \frac{L_A K_A^{\circ} P_A^m}{1 + K_A^{\circ} P_A^m + K_B^{\circ} P_B^m} \quad /25/$$

C_B kifejezése hasonló alakú

$$C_B = \frac{L_B K_B^{\circ} P_B^m}{1 + K_A^{\circ} P_A^m + K_B^{\circ} P_B^m} \quad /26/$$

Az így kapott parciális izotermák már nem átbárházolhatók egyszerre, mint az egyedi izotermák, viszont az egyedi izotermák alapján megszerkeszthetők.

POOR ORIGINAL

- 7 -

Fejtsük ki az adszorbeált fázis összetételét a gázfázis összetételének függvényében:

$$x_A = \frac{c_A}{c_A + c_B} = \frac{L_A K_A^0 P_A^n}{L_A K_A^0 P_A^n + L_B K_B^0 P_B^n} \quad /27/$$

Az egyenletet egyszerűsítve és a

$$P_B = P - P_A \quad /28/$$

MAFKI
al859

és

$$y_A = \frac{P_A}{P} \quad /29/$$

egyenletek alapján behelyettesítve /27/ így rendezhető:

$$x_A = \frac{y_A^n}{y_A^n + \frac{L_B K_B^0}{L_A K_A^0} / 1 - y_A / P^{n-1}} \quad /30/$$

Kifejezhetjük α -t, melyet a relatív illékonyasághoz hasonlóan definiálunk:

$$\alpha = \frac{y_A / 1 - x_A /}{x_A / 1 - y_A /} \quad /31/$$

ahol az A index az illékonyabb komponenst jelenti.

/30/-at /31/-be helyettesítve és rendezve az egyenletet:

$$\alpha = \frac{L_B K_B^0}{L_A K_A^0} \frac{1 - y / P^{n-1}}{y^{n-1}} P^{n-1} = \alpha \frac{1 - y / P^{n-1}}{y^{n-1} P^{n-1}} \quad /32/$$

Handwritten: Károsító a dehidratáció, kevésbé egyensúlyi állapot, az egyensúlyi állapot arányában

$$\text{ahol } \alpha = \frac{L_B K_B^2}{L_A K_A^2}$$

MÁFKI
al861

133/

A /32/ egyenletből látható, hogy α általában sem az β -szetételtől, sem a nyomástól, sem a hőfoktól nem független. K_B^2 és K_A^2 változása a hőmérséklettel nem arányos. Langmuir izotermák esetén $n = m = 1$ azonban α az β -szetételtől és a nyomástól független konstans, és /10/ valamint /11/ alapján látható, hogy a valódi termodinamikai egyensúlyi állandók hányadosáváál egyenlők.

/32/-ből az is látható, hogyha a jobban adszorbeálódó komponens együtthatója ^{kisebb} nagyobb, mint a kevésbé adszorbeálódó $m < n$, akkor a nyomás növekedésével α értéke csökken. Mivel m és n 1-nél nagyobb nem lehet, /32/ alapján az is belátható, hogy α az β -szetétellel egyaránt változik, hogy a jobban adszorbeálódó komponens kicsiny parciális nyomásánál nagyobb értékeket vesz fel, mert az $\frac{1-y}{n-1}$ hányados ekkor 1-nél nagyobb. Ha $m = n \neq 1$, akkor ez a tényező $y = 0,5$ alatt 1-nél kisebb, e felett pedig 1-nél nagyobb. Ebben az esetben $y = 0,5$ -nél $\alpha = \alpha_0$. Meg kell jegyezni, hogy elegyadszorpciónál α közepes-ként általában az $x \approx 0,5$ -nél lévő értékst szokták tekinteni.

α értékének fenti meghatározásához az izoterma egyenleteket a Koble és Corigan cikkében leírt módon kell ábrázolni, ami fáradságos munka.

- 9 -

* Ez a bázis a lineáris ábrázolás iránytangensei alapján is elvégezhető.

Langmuir izotermák esetén vagy Langmuir izotermákat feltételezve azonban α értéke könnyen becsülhető a tiszta gázok izotermáinak kezdeti lineáris szakaszán lévő iránytangenseinek aránya alapján, mert mint a /12/-ből látható, az izoterma iránytangense kicsiny p_A esetén $L_A K_A^\alpha$ -t adja, vagy pedig L_A azaz az adszorpció kezdeti sebessége α -ig az elegyadszorpciónál az adszorbeált fázis összetételét α -val fejezzük ki, addig a mennyiségi viszonyokat általában a Williams által folyadékok adszorpciójára felállított és Lewis, Gilliland és munkatársai által gázokra és kísérletileg ^{Köröspályán} érvényesnek talált

$$\frac{c_A^0}{c_A} + \frac{c_B^0}{c_B} = 1$$

MFKI
al863

/34/

egyenlettel írjuk le, ahol c_A^0 illetve c_B^0 a tiszta komponens ekből az elegy össznyomásán adszorbeált mennyiségek /normál ml/g/.

Az izoterma egyenlet alapján β

$$c_A^0 = \frac{L_A K_A^\beta P^\beta}{1 + K_A^\beta P^\beta} \quad /35/$$

és

$$c_B^0 = \frac{L_B K_B^\beta P^\beta}{1 + K_B^\beta P^\beta} \quad /36/$$

/25/ /26/ /35/ és /36/ alapján

- 10 -

$$\frac{c_A}{c_{0A}} + \frac{c_B}{c_{0B}} = \frac{\left(\frac{p_A}{P}\right)^n + \left(\frac{p_B}{P}\right)^n + K_A^* p_A^n + K_B^* p_B^n}{1 + K_A^* p_A^n + K_B^* p_B^n} \quad /37/$$

Ha a tiszta gázok isothermáit a Langmuir egyenlet írja le, akkor /32/ jobboldala valóban 1-el egyenlő, ellenkező esetben 1-nél nagyobb. Amint az azonban az egyenletből látszik, az eltérés nem nagy, és az az össznyomás növekedésével egyre csökken. /34/ összefüggés tehát használható az adszorbeált fázis mennyiségi viszonyainak leírására. /34/-et rendezve:

MAFKI
al865

$$c = c_A + c_B = \frac{c_{0A}}{1 + \frac{c_{0A}}{c_A} - 1/x_A} \quad /38/$$

Meg kell azonban jegyezni, hogy ez az összefüggés kísérleti adatok ellenőrzésére nem alkalmas, mert nyilvánvalóan hibás kísérleti pontokra is érvényes néhány %-os hibával.

Konklúzió: 1. Ha $L_1 = L_2$, akkor a megoldás függvény az adszorbeus kapacitástól.
 2. Ha $L_1 \neq L_2$, akkor a megoldás függvény az adszorbeus kapacitástól (2) (pl. gör. lengő)
 3. Ha $L_1 \neq L_2$, akkor a megoldás függvény a sorvált. (pl. gör. lengő)
 4. A változások elemeire (hőforr., nyomás, hőmérséklet)
 5. A változások elemeire (hőforr., nyomás, hőmérséklet)

POOR ORIGINAL

Mr. Edgar Noble - Gwaja (je le elvepelerete a B. Nelson, ar,
 bay a beghinere nokowak 1. kerepel elpogelun a legbe centur (indulitio [am])
 - 2. adok adol carhon kelite a legbe chilegwe (a [am])

A velogita arel adnolecibiduch a legberete
 (1. jellelel/ke hlo, hne: eq, led odu low cont. ke beplee)

Keplelel ellewode lody no elogwda. Pl. C. 12. C. 18

MARI
a1866

A folytonos üzemi gázkromatográfia. IV.

Folytonos üzemi kromatografáló oszlop számítása binér
elegy szétválasztására.

Dr. Benedek Pál, Szepesy László és Szépe István.

A folytonos üzemi gázkromatográfia fizikai kémiájával és a kromatografáló oszlop számításával kapcsolatban rendkívül kevés utalás található az irodalomban. Az irodalom szerint /1/ a számítást a többkomponensű folyadékok frakcionált desztillációjánál alkalmazott számításhoz hasonlóan kell végezni. Az irodalomban megtalálható ilyen számítás eredménye, a számítási módszer azonban nem ismertetik. A folytonos üzemi gázkromatográfiáról tartott előadások során a vegyészmérnöki tervezés kérdéseit alig érintették, a viták során sem adták részletes választ a tervezésre vonatkozó kérdésekre. /2/ A közzétett cikkekből és előadásokból hiányzik a szénszebeség meghatározásának ismertetése, holott ez a tervezés egyik legfontosabb mozzanata.

Az irodalom alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy nincsen kiforrott módszer folytonos üzemi gázkromatografáló oszlop számítására.

Jelen közleményben két adszorptívumot tartalmazó gázelegy kromatográfiás szétválasztásának számításáról lesz szó. /1. közlemény 2. változat/. Ilyen természetű számítással foglalkozott Stein, ill. Esayan /3,4/.

- 2 -

Az I. közleményben rámutattunk a folytonos üzemi gázkromatografáló oszlopban és a töltöt desztilláló kolonnában végbemenő folyamatok közötti hasonlóságra. A kromatografáló oszlop rektifikáló szakaszának méretezése tehát az elméleti tényérszám és az elméleti tényér magasságegyenértékének /HETP/ meghatározását foglalja magában. Az elválasztás jellemzésére a folytonos üzemi gázkromatografálásnál is megadható a minimális refluxarán, valamint a minimális tényérszám teljes reflux esetén. Lényeges eltérés a desztillációnál általánosan használt számítási módszertől /5/ az, hogy az állandó moláris anyagforgalom feltétele, mely a számítást nagymértékben egyszerűsítene, nem áll fent, mert az aktív szén gázfelvevőképessége a gázösszetételtől és a hőmérséklettől függően változik.

A rektifikáló szakaszra kidolgozott számítási módszerünk az anyagforgalmi egyenletek és a III. közleményben ismertetett elegyadszorpciós összefüggések együttes alkalmazásán alapozik. Az adszorpciós egyensul kifejezésére az elválasztási tényezőt használjuk

$$\beta = \frac{x_b}{y_b} \frac{y_a}{x_a} = \frac{1/y/x}{1-y/x} \quad /1/$$

Az elegyadszorpció mennyiségi leírására a III. közleményben levezetett /9/ egyenlet alkalmas, mely szerint az elegyből adszorbeált összes mennyiség:

$$N = N_a + N_b = \frac{N_b^0}{1 + \beta - 1/x} \quad /2/$$

Az elméleti tényérszám számítása.

A kromatografáló oszlop anyagforgalmát stationer körülmények között az 1. ábra tünteti föl.

- 3 -

Az egész oszlop anyagmérlege:

$$B = D + M \quad /3/$$

A fajlagos anyagmérleg a könnyebb komponensre:

$$B y_B = D y_D + M y_M \quad /4/$$

Mivel a deszorberben az összes adszorbeált gáz felszabadul: $y_M = x_M$, vagyis a deszorberbe lépő aktív szénen adszorbeált gáz összetétele $/x_M/$ megegyezik a fénéktermék összetételével, és mivel a legfelső "tányérról" távozó gáz egy részét fejtermékként vesszük el, másik része pedig a friss szénen teljesen adszorbeálódik és refluxként visszajut a felsőszakaszba: $y_D = x_D$, vagyis a fejtermék összetétele $/y_D/$ megegyezik a reflux $/x_D/$ összetételével.

a/ Irjuk fel az anyagmérleget a betáplálás feletti vagyis a felső szakaszra:

$$G_n = A_{n-1} + D \quad /5/$$

Mivel a szén az adott körülmények között telítve van, A_{n-1} kifejezhető a szén tömegsebességének és fajlagos elegyadszorpciós kapacitásának $/\text{mol}/\text{kg}/$ szorzatával.

$$A_{n-1} = W \cdot N_{n-1} \quad /6/$$

Az anyagmérleg tehát:

$$G_n = W N_{n-1} + D \quad /7/$$

illetve a könnyebb komponensre:

$$G_n y_n = W N_{n-1} x_{n-1} + D x_D \quad /8/$$

/8/-ből y_n -et kifejezve:

$$y_n = \frac{WN_{n-1}}{G_n} x_{n-1} + \frac{D}{G_n} x_D \quad /9/$$

illetve

$$y_n = \frac{WN_{n-1}}{WN_{n-1} + D} x_{n-1} + \frac{D}{WN_{n-1} + D} x_D \quad /10/$$

A /10/ egyenlet a felső szakasz munkavonalának egyenlete.

b/ Hasonlóképpen felírható az anyagmérleg a betáplálás alatti, vagyis az alsó szakaszra:

$$A_{m+1} = G_m + L \quad /11/$$

A_{m+1} a /6/ egyenlethez hasonlóan kifejezhető a szén-dioxid és a fajlagos előadáscorreláció kapacitása szerzőtíval:

$$A_{m+1} = WN_{m+1} \quad /12/$$

Az anyagmérleg tehát:

$$WN_{m+1} = G_m + L \quad /13/$$

és

$$WN_{m+1} x_{m+1} = G_m x_m + L x_L \quad /14/$$

- 5 -

/14/ egyenletből y_m -et kifejezve:

$$y_m = \frac{WN_{m+1}}{G_m} x_{m+1} - \frac{M}{G_m} x_M \quad /15/$$

illetve

$$y_m = \frac{WN_{m+1}}{WN_{m+1}-M} x_{m+1} - \frac{M}{WN_{m+1}-M} x_M \quad /16/$$

A /16/ egyenlet az alsó szakasz munkavonalának egyenlete.

Ha az állandó moláris anyagforgalom feltétele fennáll $/N_{n-1} = N_n = \text{konst.}; N_{m+1} = N_m \dots = \text{konst.}/$, akkor a /10/ és /16/ egyenlet alapján, Mc Cabe Thiele grafikus módszerével meghatározható a kívánt elválasztáshoz szükséges elméleti tápláló évek száma.

A folytonos üzemű gázkromatografáló oszlopban azonban nincs állandó moláris anyagforgalom. A /2/ egyenletben definiált összes adszorbeált anyag mennyisége az adszorptívum térszeletétől függ, következésképpen változik az oszlop mentén /1. III. közlemény 5. ábra/. Ez azt jelenti, hogy a /10/ és /16/ egyenletben definiált munkavonal nem lehet egyenes M változással. Pontosabb számításokhoz tehát figyelembe kell venni az adszorbeált anyag mennyiség-változását. Könyvből rendelkezésünkre áll a munkavonalak fenti egyenletei következőképpen alakíthatók át.

a/ A felső szakasz számításához a /10/ egyenletbe N értékét a /2/ egyenletből behelyettesítve, az egyszerűsítések után.

$$y_n = \frac{\frac{WN_n}{D} + /-1/ x_D x_{n-1} + x_D}{/ -1/ x_{n-1} + \frac{WN_n}{D} + 1} \quad /17/$$

- 6 -

A /17/ egyenlet egyszerűsítése céljából vezessük be az

$$R_F^0 = \frac{WN_D^0}{D} \quad /18/$$

jelölést.

Az egyenlet tehát a következőképpen módosul:

$$x_n = \frac{[R_F^0 + 1/\beta - 1/x_D] x_{n-1} + x_D}{1/\beta - 1/x_{n-1} + R_F^0 + 1} \quad /19/$$

Es egy alulról konkáv hiperbola egyenlete, mel: az egyensúlyi diagram átlóját a $y = x = x_D$ pontban metszi, asszimptótája pedig az y tengellyel párhuzamos ~~egyenes~~:

$$x = \frac{R_F^0 + 1}{\beta - 1}$$

egyenes.

A betáplálás felettirészből a refluxarán t a desztillációhoz hasonlóan definiáljuk, az időegységben visszavezetett és a terméként elvett mólok hányadosával

$$r_F = \frac{A}{J} = \frac{WN}{J} \quad /20/$$

Az R_F refluxarán: és az R_F^0 között /a /2/ egyenlet tekintetbevételével/ az alábbi összefüggés áll fent:

$$R_F = \frac{R_F^0}{1 + 1/\beta - 1/x} \quad /21/$$

- 7 -

Mivel a WN adszorbeált mennyiség tányérról tányérra változik, R_p nem állandó. R_p^0 definíció szerint állandó, isotermin izobár körülmények között szintén állandó, így R_p csak az x összetétellel változik.

b/ A betáplálás alatti, alsó szakaszra a /16/ egyenlet a következőképpen módosul. A /2/ egyenletből N értéket behelyettesítve

$$y_m = \frac{\frac{WN_b^0}{M} - /b-1/x_m \cdot x_{m+1} - x_M}{- /b-1/x_{m+1} + \frac{WN_b^0}{M} - 1} \quad /20/$$

A felső részhez hasonlóan bevezetünk egy új jelölést:

$$R_a^0 = \frac{WN_b^0}{M} \quad /23/$$

melyet a /22/ egyenletbe helyettesítve

$$y_m = \frac{R_a^0 - /b-1/x_m \cdot x_{m+1} - x_M}{- /b-1/x_{m+1} + R_a^0 - 1} \quad /24/$$

A /24/ egyenlet egy alulról konvex hiperbola egyenlete, mely az egyensúlyi diagram átlóját az $y = x = x_M$ pontban metszi, asszimptótája pedig az

$$x = \frac{R_a^0 - 1}{b - 1}$$

egyenese.

- 8 -

A betáplálás alatti szakaszban a refluxarányt a desztillációnál a kigőszülő szakaszban alkalmazott "visszaforralási arány"-nak megfelelően definiáljuk, az oszlopba visszavezetett és a terméként elvett mólek hányadosával.

$$R_a = \frac{G}{M} = \frac{A-M}{M} = \frac{WN - M}{M} \quad /25/$$

Az R_a refluxarány itt is tányérról-tányérra változik, R_a^0 viszont R_p^0 -hoz hasonlóan állandó érték. R_p és R_a^0 között a következő összefüggés van:

$$R_a = \frac{R_a^0}{1 + 1/\beta - 1/x} - 1 \quad /26/$$

A kívánt elválasztás eléréséhez szükséges elméleti tányérszám meghatározása legegyszerűbben Mc Cabe-Thiele grafikus módszerével történhet. A /19/ és a /24/ egyenlet alapján megszerkesztjük az egyensúlyi diagramon a felső és az alsó szakasz munkavonalát a választott refluxaránynak megfelelően. A legfelső tányérról távozó gáz összetétele megegyezik a fejtermék összetételével:

$$y_1 = x_D = x_D$$

A felső szakasz "felépcsőzésénél" az egyensúlyi diagram átlójának x_D pontjából indulunk ki. A munkavonalak metszéspontjától kezdve az alsó munkavonalat használjuk a további lépcsők szerkesztéséhez. Az alsó szakasz tányérszámának meghatározásához kiindulhatunk alulról is az $x_M = y_M$ összetételtől és így haladunk a felső munkavonallal való metszéspontig, vagyis addig a tányérig, ahol a felszálló gáz összetétele megegyezik a betáplált gáz összetételével.

- 9 -

Az elméleti tényérok számát természetesen tényérről-tényérra történő számítással is meghatározhatjuk.

A legfelső tényérről távozó gáz összetétele megegyezik a fejtermék összetételével $y_1 = y_D$. Az első tényért elhagyó adszorptívum összetétele az egyensúlyi görbe egyenletéből az /1/ összefüggés segítségével számítható, vagy pedig a mérési adatok alapján szerkesztett egyensúlyi görbéből olvasható le. A második tényérről az első tényérra érkező gáz összetétele y_2 a /19/ egyenlet alapján számítható. Ily módon elvégezhető a számítás a betáplálásnak megfelelő tényérig.

A betáplálástól kezdve az alsó szakasz munkavonalának /24/ egyenletével végezzük a számítást, míg a kívánt fenékterméktisztasághoz érünk. Az alsó szakasz számítása elvégezhető alulról a fenéktermék koncentrációjától kiindulva. Ebben az esetben a /16/ egyenletből nem y_m -et, hanem x_{m+1} -et kell kifejezni, hogy közvetlen számításra alkalmas képlethez jussunk.

Tervezési célokra általában megfelelő pontosságot kapunk, ha az állandó moláris anyagforgalom feltételezésével egyenes munkavonalakkal végezzük az elméleti tényérok számának meghatározását. Ebben az esetben a /10/ és /16/ egyenlet alapján szerkesztjük meg a munkavonalakat: Ennél a módszernél tehát nem vesszük figyelembe az adszorbeált mennyiség változását az oszlop mentén ^{igény} ~~azon~~ állandónak vett átlagos elegy adszorpciós kapacitással számolunk:

$N_{n-1} = N_{m+1} = \frac{N_a + N_b}{2}$. A két számítási módszer grafikus összehasonlítása a 2. ábrán látható. Amint az ábrából is látható az így szerkesztett egyenes munkavonal a betáplálás feletti szakaszon a ~~potenciál~~ szerkesztett munkavonal alatt, míg a betáplálás alatti szakaszban é felett halad. A belépcsőzések ezek alapján a felső szakaszban egyenes munkavonallal kevesebb, míg az alsó szakaszban több lépcsőt kapunk: ezek az eltérések azonban közelítőleg kompenzálják egymást, amint az a kidolgozott példában is látható.

- 10 -

A kívánt elválasztáshoz szükséges elméleti tányérszámot a felső rész en és az alsó részben számított tányérok számának összege adja meg. A kolonna valódi magasságának megállapítása az egy elméleti tányér magasság egyértékűsége /NTP/ ismeretében végezhető el, amit kísérletileg kell meghatározni.

Az ismertett grafikus módszerek abban az esetben is alkalmazhatók, ha α változik az összetétellel. Ha az $\frac{N_a}{N_0} + \frac{N_b}{N_0} = 1$ egyenlet nem érvényes, akkor a /2/ összefüggés helyett az N értéket a parciális izotermiákból kell meghatározni.

A szénsébség megválasztása.

Az elválasztás jellemzésére a folttonos desztilláció kromatográfiájánál is alkalmas a minimális tányérszám és a minimális refluxarány fogalma.

A refluxarányt növelve a munkavonalak mindjobban közelednek az egyensúlyi diagram átlójához, tehát kevésbé lépésfelvételre van szükség a kívánt fej- és fenéktarték tisztaságot. Teljes refluxnál R_p és R_f illetve R_a és R_b végtelen, tehát a /19/ és a /24/ egyenletből $y = x$, vagyis a munkavonalak egybeesnek az egyensúlyi diagram átlójával. A minimális tányérszám az egyensúlyi diagramból grafikusán, vagy pedig a desztillációnál használt Fenske-Underwood-egyenlet segítségével határozható meg.

A refluxarányt csökkentve, a munkavonalak mindjobban közelednek az egyensúlyi görbéhez, ezért a kívánt fej- és fenéktarték tisztaság eléréséhez több tányér szükséges. A refluxarány csökkentésének szélső határa az az eset, amikor a munkavonalak metszéspontja az egyensúlyi görbére esik. Ebben az esetben mind a felső, mind az alsó részben végtelen számú tányér szükséges a kívánt elválasztáshoz.

- 11 -

A folytonos üzemi gázkromatográfia vizsgált esetében a gásbetáplálás azon az elméleti tányéron történik, amelyeken a gázösszetétel megegyezik a betáplált gáz összetételével. A munkavonalak metszéspontja bármely szénszebességnél az x tengellyel párhuzamos $y = y_B$ egyenesre esik. Az egyensúlyi görbe és ezen egyenes metszéspontjának x_B koordinátája az egyensúlyi görbéről olvasható le vagy az /1/ összefüggés alapján számítható.

A minimális refluxaránnyal megállapításához a /19/, ill. /24/ egyenletbe az y_B és x_B koordináta értékeket helyettesítjük be. A /19/ egyenletből a felső részre vonatkozóan:

$$R_F^0 \min = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B} \left[1 + \frac{-1}{x_B} \right] \quad /28/$$

A /20/ egyenlet alapján pedig a legfelső tányéron:

$$R_F \min = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B} \cdot \frac{1 + \frac{-1}{x_B}}{1 + \frac{-1}{x_D}} \quad /29/$$

Hasonlóképpen az alsó részre a /24/ egyenletből:

$$R_a^0 \min = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} \left[1 + \frac{-1}{x_B} \right] \quad /30/$$

A /26/ egyenlet alapján pedig a legalsó tányéron:

$$R_a \min = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} \cdot \frac{1 + \frac{-1}{x_B}}{1 + \frac{-1}{x_M}} - 1 \quad /31/$$

A minimális refluxaránnyal ismeretében meghatározhatjuk az elválasztáshoz szükséges minimális szénszebességet.

- 12 -

A felső szakaszban a /18/ és /28/ egyenletből:

$$a_{\text{min}} = \frac{x_D - y_B}{y_D - x_B} \cdot \frac{D}{N_D} \cdot 1 + / -1/ x_B \quad /32/$$

Az alsó szakaszban a /23/ és a /30/ egyenletből

$$a_{\text{min}} = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_R} \cdot \frac{D}{N_D} \cdot 1 + / -1/ x_B \quad /33/$$

Írjuk fel a kevésebb adszorbeálódó komponens anyagáramát az egész csappra:

$$/ D + D/ y_D = Lx_M + Dx_D \quad /34/$$

A /34/ egyenlet a /32/ és /33/ egyenletből akkor kapjuk meg, ha

$$a_{\text{min}} = a_{\text{f min}} \quad /35/$$

A /35/ összefüggés csak púzhalmazállapotú betáplálás esetén érvényes, ha a betáplálás adszorbeált fázisban történik /1. fejelet/ az egyenlőség nem áll fent.

A folytonos üzemű gáz-kromatográfiánál a szénebesesség helyes megválasztása döntő fontosságú a folyamat gazdaságosságának szempontjából. Minél nagyobb szénebeséget alkalmazunk, annál nagyobb lesz a termékre vonatkoztatott szénporlódási veszteség, ami a folyamat egyik fontos költség-tényezője. Ezért célszerű a szétválasztást a lehető legkisebb refluxarány vagyis a legkisebb szénebeség alkalmazásával végezni. Az elválasztásélességét a desztillációhoz hasonlóan itt is két tényező, a tényérok száma és az alkalmazott refluxarány /szénebeség/ együttesen

POOR ORIGINAL

- 13 -

szabja meg, ha tehát a sebességet csökkentjük, ennek megfelelően növekedni fog a kívánt elválasztáshoz szükséges távolság, vagyis a kolonna magassága, ami azonban csak a beruházási költségekben okoz csekély többletet.

Számítások az izoterm körülmények között.

A foltos üzemű gázkromatográfáló oszlopban a szétválasztási folyamat a gyakorlatban nem izoterm körülmények között megy végbe. Az adszorpció exoterm folyamat és az adszorpció hő okozta felmelegedés nem hanyagolható el a számítások során. Az összes adszorbeált mennyiség és az adszorbatum összetétele távfűtől-távfűtőre változik, a komponensek differenciális adszorpció hője különböző; tehát a felszabaduló adszorpció hő, így az aktív szén hőmérséklete is változik az oszlop mentén. Az aktív szén rossz hővezetőkéessége miatt az oszlop keresztmetszetének növelésével mindegyik az adiabatikus állapot felé közeledünk, vagyis az adszorpció hő teljes mértékben az oszlopban lévő szén és gáz hőmérsékletét emeli.

A gáz felmelegítésére fordított hőmennyiség a számítások során elhanyagolható; mivel a gáz hőkapacitása nagyságrendileg kisebb, mint a széné.

Adiabatikus esetre a munkavonulatot nem lehet a /19/ és /24/ egyenlet alapján szerkeszteni, mivel a /18/ és /23/ egyenletben N_b^0 értéke, következképen R_b^0 és R_a^0 tényezőként változik, az ott uralkodó hőmérsékletnek megfelelően.

1/ A felső szakasz tényezőnkénti számítása a /17/ egyenlet alapján konverziós módszerrel végezhető el. A belépő szén hőmérséklete t_1 C°. A legfelső távfűtőre felvesszük egy t_2 hőmérsékletet és a /2/ egyenlet alapján kiszámítjuk az ehhez tartozó Π összes adszorbeált mennyiséget.

POOR ORIGINAL

- 14 -

$$N = \frac{N_b^0}{1 + 1/x_D} \quad /36/$$

A differenciális adszorpció hő ismétében kiszámítjuk az adszorpció következtében felszabaduló hőmennyiséget. A kevésbé adszorbeálódó komponensre:

$$Q_a = N x_D \Delta a \quad /37/$$

A jobban adszorbeálódó komponensre:

$$Q_b = N(1 - x_D) \Delta b \quad /38/$$

Mivel adiabatikus körülmények között az adszorpció hő a szén hőmérsékletének emelésére fordítódik, a szén hőfokemelkedése:

$$\Delta t = \frac{Q_a + Q_b}{c_p} \quad /39/$$

Ha a felvett t_1 hőmérséklet nem egyenlő a $t + \Delta t$ hőmérséklettel, újabb közelítést végzünk, a így a felvett t_1 és a $t + \Delta t$ $1-2^\circ$ -on belül megegyezik. Ezután a t_1 hőmérsékletnek megfelelő N_b^0 értéket a /17/ egyenletbe helyettesítve kiszámítjuk y_2 -t; y_2 -ből az egyensúlyi összefüggés alapján megadható x_2 . A második tén. ér. hőm. ékletét az előbbiektől szerinti fokozatos közelítéssel határozzuk meg és így folytatjuk tovább a számítást a betáplálási összetételig.

2/ Az alsó s akasz tényéronkénti számítása a /22/ egyenlet alapján, hasonló módon végezhető, akár a betáplálási összetételtől lefelé, akár a fénktermék összetételétől felfelé haladva.

POOR ORIGINAL

- 15 -

Meg kell itt jegyezni, hogy az adiabatikus számítás túllépi a ézkromatografáló oszlop méretezéséhez szükséges pontosságot, másrészt pedig a mindenkor fennálló hővesztés miatt ez sem tökéletes képe a valóságos folyamatnak. A gyakorlatban ez elválasztás politrop körülmények között megy végbe. Ebben az esetben közelítő módszerrel meghatározott hővesztételezés alapján számolunk.

POOR ORIGINAL

- 16 -

Számítási példa.

Feladat.

Széndioxid-acetilén elegyből 98 % tisztaságu széndioxid fejtermék és 98 % tisztaságu acetilén fenéktermék kinyerése.

A szétválasztandó gázolegy összetétele:

50 % széndioxid

50 % acetilén

A betáplálás sebessége:

20 mol/óra

$P = 1 \text{ ata} = 760 \text{ Hg mm}$

$t = 50 \text{ C}^\circ$ konstans az egész oszlopban.

Meghatározandó:

1. A szétválasztáshoz szükséges szénsebesség
2. A betáplálás helye
3. A szétválasztáshoz szükséges elméleti táplálék száma
4. Az oszlop effektív magassága

Kezdőadatok

Anyagforgalom.

	mol/óra	CO ₂ %	C ₂ H ₂ %
Betáplálás B	20	50	50
Fejtermék D	10	98	2
Fenéktermék M	10	2	98

POOR ORIGINAL

- 17 -

Absorpció adatai

$$N_{CO_2}^0 = 37 \text{ Nm}^3/\text{g} = 1,65 \text{ mol/kg}$$

$$N_{C_2H_2}^0 = 58 \text{ Nm}^3/\text{g} = 2,59 \text{ mol/kg}$$

$$\beta = \frac{2,59}{1,65} = 1,57$$

$$\alpha = 2,5$$

$$H_{STP} = 30 \text{ cm}$$

Összetételek /moltörték/:

$$y_B = 0,50$$

$$x_B = \frac{0,50}{2,5 - 1,5 \cdot 0,5} = 0,286$$

$$x_D = 0,98$$

$$x_H = 0,02$$

ad 1/. A minimális szénsébséget a /32/ egyenlet alapján határozzuk meg.

$$W_f \text{ min} = \frac{0,98 - 0,50}{0,50 - 0,286} \cdot \frac{10}{2,59} \left[1 + \frac{1,57 - 1}{0,286} \right] =$$

$$= \underline{10,06 \text{ kg/óra}}$$

Ha az effektív szénsébséget a minimálisnál 50 %-al nagyobbra választjuk, akkor

$$W = 15 \text{ kg/óra}$$

POOR ORIGINAL

- 18 -

ad.2/ A gázbetáplálást azon a tényéren végesszük, amelyen a gázösszetétel megegyezik a betáplált gáz összetételével

$$y_B = 0,50$$

ad.3/ A szétválasztáshoz szükséges elméleti tényérok számát a fejtermék összetételétől kiindulva lefelé haladva számítottuk.

A betáplálás feletti részben /18/ alapján:

$$R_2^0 = \frac{15 \cdot 2,59}{10} = 3,88$$

A legfelső tényéren a refluxarány /21/ alapján:

$$R_1 = \frac{3,88}{1 + 0,57 \cdot 0,98} = 2,49$$

A legfelső, vagyis az 1. tényérről távozó gáz összetétele megegyezik a fejtermék összetételével

$$y_1 = x_D = 0,98$$

Az 1. tényérről távozó adszorbátum összetétele az egyensúlyi görbe egyenletéből /1/ számítható:

$$x_1 = \frac{0,98}{2,5 - 1,5 \cdot 0,98} = 0,952$$

A 2. tényérről az 1. tényérra érkező gáz összetételének számítása a /19/ egyenlet alapján:

$$y_2 = \frac{3,88 + 0,98 \cdot 0,57 \cdot 0,952 + 0,98}{0,57 \cdot 0,952 + 3,88 + 1} = 0,959$$

POOR ORIGINAL

- 19 -

A számítást így folytatjuk tányérról tányérra, amíg a betáplálási összetételnek megfelelő $x = 0,50$ összetételhez jutunk. Ettől a tányérról kezdve a /24/ egyenlet alapján folytatjuk a számítást, mindaddig, amíg a kívánt fenékterméknek megfelelő összetételhez jutunk. Ebben a szakaszban /23/ alapján

$$R_a^0 = \frac{15 \cdot 2,59}{10} = 3,88$$

és /26/ alapján a legelső tányéron

$$R_a = \frac{3,88}{1 + 0,57 \cdot 0,02} - 1 = 2,84$$

Es /25/ alapján azt jelenti, hogy a deszorberből a rektifikáló szakaszba visszavezetett gáz 2,84-szerese a terméként elvett gásnak; azaz a deszorberben felszabadult gásmennyiségnek $\frac{2,84}{3,84} \cdot 100 = 74\%$ a refluid és csak 26 %-át vesszük el fenéktermékként.

A tányérról-tányérra történő számítás eredményét a mellékelt táblázatban A oszlopában foglaltuk össze. A B oszlopban a /10/ és /16/ egyenletek alapján végzett számítás található.

$$N_{\text{átl}} = \frac{N_a^0 + N_b^0}{2} = \frac{1,65 + 2,59}{2} = 2,12 \text{ mol/kg.}$$

POOR ORIGINAL

- 20 -

tányérszám	A		B	
	y	x	y	x
1	0,980	0,952	0,980	0,952
2	959	904	958	901
3	925	832	920	822
4	873	734	859	709
5	830	615	774	578
6	709	494	674	453
7	615	390	579	355
8	531	312	504	289
9	439	238	413	220
10	328	163	312	154
11	219	100	216	099
12	130	052	135	059
13	063	026	077	032
14	033	013	038	016
15				

A kivont elválasztáshoz tehát 14 elméleti tányér szükséges, 8,5 a felső szakaszban, 5,5 pedig az alsó szakaszban. A betáplálás a 8. és 9. tányér között történik.

ad.4/ A kromatografáló oszlop magasságának meghatározása az egy elméleti tányér magasságegységértéknek /HETP/ ismeretében végezhető el. A HETP érték meghatározása kísérleti úton történik.

Ha a HETP értéke a vizsgált esetben pl.

30 cm

akkor a betáplálás feletti szakasz magassága:

$$L_1 = 8,5 \cdot 0,3 = 2,55 \text{ m}$$

POOR ORIGINAL

- 21 -

A betáplálás alatti szakasz magassága

$$L_a = 5,5 \cdot 0,3 = 1,65 \text{ m}$$

A kromatografáló szakasz teljes hossza

$$L = 2,55 + 1,65 = 4,20 \text{ m}$$

Az alkalmazott jelölések:

- a : a kevésbé adszorbeálódó komponens indexe
 A : az adszorbeált fázisban haladó mólok száma/mol/óra/
 b : a jobban adszorbeálódó komponens indexe
 B : a betáplált gáz mennyisége, /mol/óra/
 C_p : az aktív szén fajhője, /kkal/kg, C°/
 D : a fejtermék molszáma /mol/óra/
 többkomponensű betáplálásnál a középtermék molszáma
 G : a gásfázisban haladó mólok száma /mol/óra/
 I : az inert gáz molszáma /mol/óra/
 m+1, m, m-1: a betáplálás alatti szakasz táncérjainak jelölése
 M : a fenéktermék molszáma /mol/óra/
 n-1, n, n+1: a betáplálás feletti szakasz táncérjainak jelölése
 N_a, N_b : az elegyből adszorbeált mennyiség /mol/kg szén/
 N_a⁰, N_b⁰ : a tiszta komponensekből adszorbeált mólok száma az elegy összes nyomásán /mol/kg szén/
 N : az elegyből adszorbeált összes mólok száma /mol/kg/
 P : az összes nyomás /atm/
 P_i : az adszorbtívumok együttes parciális nyomása/atm/
 R_a, R_f : refluxarány a betáplálás alatti és feletti szakaszban a legalsó, illetve legfelső táncérjón
 R_a⁰, R_f⁰ : a /23/ és /18/ egyenlet által definiált konstansok

POOR ORIGINAL

- 22 -

- Q** : az adszorpciónál felszabaduló hőmennyiség /kcal/óra/
t : hőmérséklet /C°/
W : szénsébség /kg/ó/
x : a kevésbé adszorbeálódó komponens moltörtje az adszorbeált fázisban
y : a kevésbé adszorbeálódó komponens moltörtje gázfázisban
z : a kevésbé adszorbeálódó komponens elválasztási tényezője a jobban adszorbeálódó komponensre vonatkoztatva.
α : a tiszta komponensekből megkötött mennyiségek hányadosa: $\frac{n_b^0}{n_a^0}$
ΔH : diff. adszorpció hő /kcal/mol/
0,1,2 : tányérók száma

Összefoglalás.

A folytonos üzemű gázkromatográfia a desztillációs rektifikáláshoz hasonlóan ellenáramú fáziskicserélődésen alapuló művelet. A kromatográfáló oszlop számítását binér páralevegyszétválasztására - állandó hőmérsékleten és nyomáson - a binér folyadékelegyek rektifikálásánál alkalmazott számítási módszer analógiájára dolgoztuk ki, lényeges különbség, hogy a szénsébség is szerepel az anyagforgalmi egyenletekben. Ezt most okoz még a desztillációs számításától az is, hogy az állandó moláris anyagforgalom feltétele nem áll fenn, mivel az adszorbeált fázis mennyisége az összetétellel folytonosan változik. Ez azt eredményezi, hogy az egyensúlyi diagramba /c McCabe és Thiele módszerénél hasonlóan/ berajzolt munkavonalak nem egyenesek.

Részletesen tárgyaljuk:

POOR ORIGINAL

- 23 -

1. A széneseesség meghatározását, mely szorosan összefügg a refluxarányal.
 2. Az elméleti táncúrok számának meghatározására alkalmas pontos módszer, mely figyelembe veszi az adszorbeált fázis mennyiségének változását és
 3. a 2. helyett alkalmazható köelit^t számítási módszert.
- Végül ismertettük a számítás módosításánál nem ismert körlmények között végbemenő folyamat esetén.

POOR ORIGINAL

- 24 -

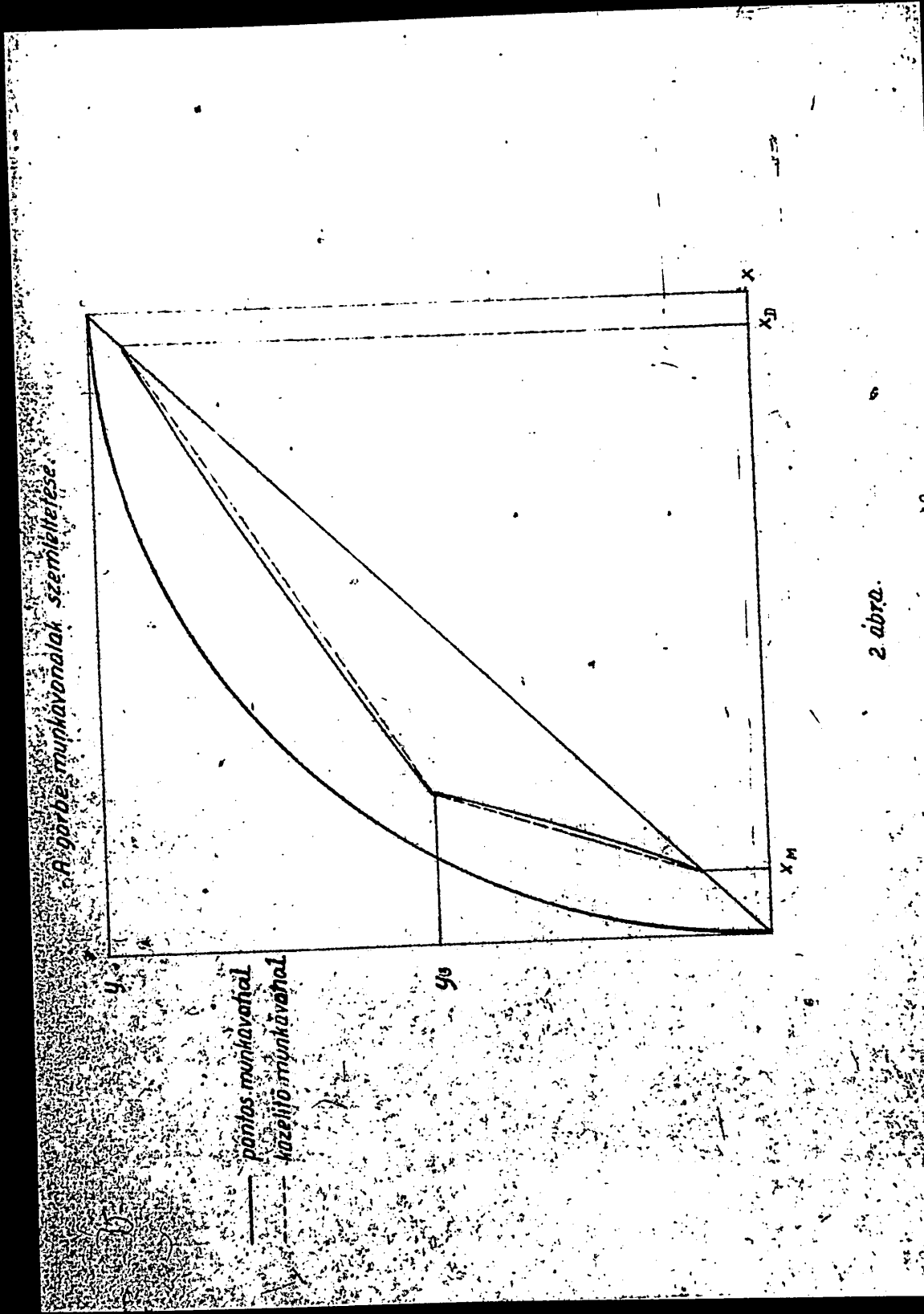
Irodalom.

- /1/ C. Berg, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs: 42, 665 /1946/
- /2/ H. Kehde, R.G. Fairfield, J.C. Frank, L.W. Zahnstecher, Chem. Eng. Progr. 44, 575 /1948/
- /3/ S.S. Stein, The Design, Construction and Evaluation of a Continuous Pilot Plant Hypersorption Unit for the Vapor Phase Separation of Carbon Disulfide from Hydrogen Sulfide, Doctoral Dissertation, 1952, Univ. Microfilms, Publ. No. 4625
- /4/ M. Esayan, Revista de Chimie, I, 198 /1956/
- /5/ Dr. Nyul Gyula: Leparlas. Műszaki Könyvkiadó, Bpest, 1955.

POOR ORIGINAL



POOR ORIGINAL



A folytonos üzemű gáskromatográfia V.

Háromtermékes gáskromatografáló oszlop számítása.

Dr. Benedek Pál, Szepesy László és Szépe István.

Az előző közleményünkben ismertettük a két adszorptívumot tartalmazó gázelegy szétválasztására szolgáló folytonos üzemű kromatografáló oszlop számítási módszerét. Az ipari gázok technológiájában nagyobb gyakorlati jelentősége van az olyan gázelegyek szétválasztásának, amelyek valamilyen vivőgázban tartalmazzák a két adszorptívumot. Ez a probléma adódik a metán parciális oxidációjakor keletkező gáz feldolgozásakor, mert hiszen a szintézisgáz játssza itt a vivőgáz, az acetilén és a széndioxid pedig a két, külön-külön és tisztán előállítandó adszorptívum szerepét. Ugyanez a helyzet a krakkgáz esetén is. A krakkgáz feldolgozásakor a hidrogén+metán élegy a vivőgáz, az etán+etilén együtt az egyik, a C_3 és nehezebb szénhidrogének együttesen pedig a másik adszorptívum.

Ha a két adszorbeálódó komponenst külön akarjuk kinyerni, akkor a gáz feldolgozására három terméket szolgáltató kromatografáló oszlopra van szükség. Az oszlop fejterméke a vivőgáz, fenékterméke a jobban adszorbeálódó, oldalterméke pedig a kevésbé adszorbeálódó gáz, tehát PO gáz esetén a folytonos üzemű gáskromatográfia fejterméke a szintézisgáz, oldalterméke a széndioxid és fenékterméke az acetilén.

Háromtermékes gáskromatografáló oszlop számításra vonatkozó közlemény eddig nem jelent meg az irodalomban.

- 2 -

A háromtermékes gáskromatográfia /amennyiben tiszta termékekre tartunk igényt/ nem valósítható meg egyetlen csuszó szénoszlopon. Tudniillik először el kell választani csuszó szénágyon - az un. adszorpciós szakaszban - a vivőgázt mindkét adszorptívumtól. Ilyenformán a két adszorptívumot az adszorberből kilépő csuszó szénágyon visszük be az un. rektifikáló szakaszba megfelelő magasságban, ahol a rektifikáló szakasz saját W_2 szénárama az adszorpciós szakaszból jövő W_1 szénárammal egyesül. Eszerint a rektifikáló szakasz felső, ill. alsó zónájában az áramló szén mennyisége különbözik. A rektifikáló szakasz számításakor ezt figyelembe kell venni.

A háromtermékes kromatografáló oszlop anyagforgalmát stacioner körülmények között az 1. ábra tünteti föl.

Az egész oszlopra vonatkoztatott szénforgalom:

$$W = W_1 + W_2 \quad /1/$$

A teljes anyagmennyiség:

$$B = I + D + E \quad /2/$$

A kéttermékes oszlopnál levezetett öss. függések könnyebb alkalmazhatósága céljából D-vel nem a fejtermék, hanem a közép termék móljainak számát jelöljük.

A rektifikáló szakasz betáplálás feletti részében az anyagmennyiség:

$$G_n = A_{n-1} + D = W_2 N_{n-1} + D \quad /3/$$

- 3 -

mivel

$$A_{n-1} = W_{2^{N_{n-1}}} \quad /4/$$

A kevésbé adszorbeálódó komponensre számított részleges anyagmérleg:

$$G_n y_n = W_{2^{N_{n-1}}} x_{n-1} + D x_D \quad /5/$$

Az /5/ egyenletből y_n -t kifejezve

$$y_n = \frac{W_{2^{N_{n-1}}}}{W_{2^{N_{n-1}}} + D} x_{n-1} + \frac{D}{W_{2^{N_{n-1}}} + D} x_D \quad /6/$$

A binér elegy szétválasztásánál ismertettük, hogy a folytonos üzemű gáskromatográfiánál a munkavonalak nem egyenesek. Az ott alkalmazott helyettesítések és egyszerűsítések után a /6/ egyenlet a következőképpen módosul:

$$y_n = \frac{(R_F^0 + \beta - 1) x_{n-1} + x_D}{\beta - 1 + R_F^0 + 1} \quad /8/$$

ahol

$$R_F^0 = \frac{W_{2^{N_b}}}{D} \quad /8/$$

A betáplálás alatti szakaszra a levezetés megegyezik a binér elegy szétválasztásánál alkalmazott levezetéssel /IV. közlemény/, mivel az alsó szakaszon áthaladó szén mennyiséget itt is W -vel jelöltük /1/egyenlet/.

- 4 -

A betáplálás alatti szakasz munkavonalának egyenlete:

$$y_M = \frac{[R_a^0 - 1/\beta - 1/x_M] x_{M+1} - x_M}{-1/\beta - 1/x_{M+1} + R_a^0 - 1} \quad /9/$$

ahol

$$R_a^0 = \frac{W_2^0}{M} \quad /10/$$

R_f^0 és R_a^0 a felső, ill. az alsó szakaszban állandó, tehát a /7/ és /9/ egyenlet alapján megszerkeszthető a felső és az alsó szakasz munkavonala.

Az elválasztás jellemzésére a minimális tényérszám ugyanígy adható meg, mint kéttermékes megoldásnál. Teljes refluxnál ugyanis sem betáplálás, sem pedig terméklevétel nincsen és a munkavonalak egybeesnek az egyensúlyi diagram átlójával, így ugyanaz a minimális tényérszám adódik, mint a kéttermékes elválasztásnál.

A minimális refluxarány és a minimális szénszebeség megállapítása eltér a kéttermékes megoldásnál alkalmazott módszertől, mivel a betáplálás a rektifikáló szakaszba adszorbeált fázisban történik.

A W_2 szénszebeség meghatározása a betáplálás feltéti szakaszban szükséges minimális refluxarány alapján történik.

A rektifikáló felső szakaszában a minimális refluxarány meghatározására a /IV.29./ összefüggés alkalmas. A képlet alkalmazásánál azonban figyelembe kell venni, hogy a háromtermékes kromatografáló és rektifikáló szakaszába a betáplálás adszorbeált fázisban történik.

- 5 -

A felső szakaszban szükséges minimális szénszebeség a /IV.32/ egyenlettel megégyezően:

$$W_2 \min = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B} \cdot \frac{D}{N_b^0} [1 + \beta - 1/x_B] \quad /11/$$

ahol y_B a betáplált adszorbeált fázissal egyensúlyban lévő gázfázis összetétele.

A rektifikáló szakasz betáplálás alatti részében a minimális refluxarány és a minimális szénszebeség W_{\min} hasonlóképpen számítható, mint binér elegy szétválasztása esetén /IV.31./ és /IV.33/ egyenleteknek megfelelően.

Az alsó szakaszban szükséges minimális szénszebeség:

$$W_{\min} = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} \cdot \frac{M}{N_b^0} [1 + \beta - 1/x_B] \quad /12/$$

A $W_2 \min$ és W_{\min} szénszebeségeknek megfelelő munkavonalak az egyensúlyi görbét az $x = x_B$ értéknél metszik.

A /12/ egyenletből /11/ egyenletet kivonva W_{\min} -ra a következő összefüggést kapjuk:

$$W_{\min} = W_2 \min + \frac{D + M}{N_b^0} [1 + \beta - 1/x_B] \quad /13/$$

Hasonló összefüggés nyerhető W -re bármely $W_2 \min$ -nál nagyobb W_2 esetén, ha feltételezzük azt, hogy a munkavonalak x koordinátájának metszéspontja x_B .

Az egyenlet jobboldalának második tagja azt a szénszebeséget jelenti, amely a betáplált adszorbeálódó komponensek megkötéséhez /IV.2./ alapján volna szükséges,

- 6 -

azaz ha az adszorpció a kromatografáló szakaszban uralkodó nyomásnak megfelelő egyensúlyi körülmények között menne végbe. Az adszorpció szakaszban azonban az inert gázok jelenléte miatt az adszorbeálódó komponensek parciális nyomása kisebb, mint a rektifikáló szakaszban, ennek következtében a szén gázfelvevőképessége kisebb és az összes betáplált adszorbeálódó komponens megkötéséhez nagyobb szénszebességet kell alkalmazni.

A gyakorlati folyamatban tehát

$$W_1 > \frac{D + M}{N_b} [1 + \beta - 1/x_B] \quad /14/$$

és ezért

$$W > W_2 + \frac{D + M}{N_b} [1 + \beta - 1/x_B] \quad /15/$$

Az adszorpció szakaszban a W_1 szénszebességet dinamikus adszorpció adatok alapján úgy kell megválasztani, hogy az összes betáplált adszorbeálódó komponens /pl. acetilén + széndioxid/ megkötődjék. Nyilvánvaló azonban /14/ alapján, hogy a rektifikálóba jutó szén nincs telítve adszorbatummal, a rektifikáló alsó részéből a betápláló tányérra érkező gázból tehát annyi gáz adszorbeálódik, amennyi W_1 szénmennyiség telítéséhez szükséges. Ennek következtében a betápláló tányérról lefelé haladó adszorbatum molszáma nagyobb, mint a felső szakaszból a W_2 szénmennyiségen és az adszorpció szakaszból a W_1 szénmennyiségen érkező adszorbatum összes molszáma. Hasonló a helyzet desztillációnál a forráspontja alatti hőmérsékletű folyadékkelegy betáplálása esetén, amikor a kiforráló részből felfelé szálló gőzökből annyi konden-

POOR ORIGINAL

- 7 -

sál, hogy a betáplált anyag forráspontjára felhevüljön.

Ha az egyensúlyi diagramba berajzoljuk a munkavonalakat, ezek metszéspontja a betáplálási összetételől jobbra toldódik el, vagyis $x > x_p$ pontban metszik egymást, hasonlóképpen, mint a desztillációnál forráspontja alatti hőmérsékletű folyadék betáplálása esetén. A W_1 szénsébség növelésével - adott betáplálás esetén - csökken a szén telítése, a rektifikáló alsó részéből felfelé áramló gázból több adszorbeálódik és a nagyobb mólszámváltozásnak megfelelően a munkavonalak metszéspontja mind jobbra toldódik, nagyobb x értékek felé.

A kívánt elválasztáshoz szükséges elméleti tányérok száma vagy az egyensúlyi diagramba berajszolt munkavonalak lelépcsőzésével, vagy pedig a /1/ és /9/ egyenletek és az egyensúlyi görbe alapján tányérről-tányérra történő számítással határozható meg.

A betáplálás helyének meghatározása hasonló megoldások alapján végezhető el, mint a desztillációs számításnál. Grafikus megoldásnál a munkavonalak metszéspontjának megfelelő tányéron történik a betáplálás.

Nem izoterm körülmények között a rektifikáló szálak számítása a kéttermékes megoldásnál ismertetett elvek alapján végezhető el.

Példa.

Feladat: hidrogén, széndioxid és acetilén elegyéből széndioxidot csak nyomokban tartalmazó hidrogén fejtermék, 98 % tisztaságú széndioxid középtermék és 98 % tisztaságú acetilén fenéktermék kinyerése.

POOR ORIGINAL

- 8 -

A szétválasztandó gázelegy összetétele:

80 % hidrogén
 10 % széndioxid
 10 % acetilén.

A betáplálás sebessége:

100 ml /óra

P = 1 ata = 760 Hg mm

A hőmérséklet az adszorpciós szakaszban

t = 20 C°

A hőmérséklet a rektifikáló szakaszban

t = 50 C°

Meghatározandó:

- 1/ A szétválasztáshoz szükséges szénszebeség
- 2/ A rektifikáló szakaszban szükséges elméleti tányérszám
- 3/ A rektifikáló szakasz magassága

Anyagforgalom:

	Mol/óra	H ₂ %	CO ₂ %	C ₂ H ₂ %
Betáplálás B	100	80	10	10
Fejtermék I	80	100	nyom	-
Középtermék D	10	-	98	2
Fenéktermék M	10	-	2	98

POOR ORIGINAL

- 9 -

Adszorpciós adatok:

Az adszorpciós szakaszban:

$$P_{CO_2} = 760 \cdot 0,1 = 76 \text{ Hg mm}$$

A széndioxid 20 C°-on mért izotermájából:

$$N_{76 \text{ Hg mm}} = 8,8 \text{ Nml/g} = 0,393 \text{ mol/kg}$$

A rektifikáló szakaszban: /50 C°-on felvett izotermákból/

$$N_{CO_2}^0 = 37 \text{ Nml/g} = 1,65 \text{ mol/kg}$$

$$N_{C_2H_2}^0 = 58 \text{ Nml/g} = 2,59 \text{ mol/kg}$$

$$\beta = \frac{2,59}{1,65} = 1,570$$

$$= 2,5$$

$$\text{HETP} = 30 \text{ cm}$$

Összetételek /moltörtek/:

$$x_B^0 = 0,50$$

$$y_B^0 = \frac{2,5 \cdot 0,5}{1 + 1,5 \cdot 0,5} = 0,714$$

B° index a rektifikáló szakaszba történő betáplálást jelenti:

$$x_D = 0,98$$

$$x_M = 0,02$$

POOR ORIGINAL

- 10 -

ad.1/

Minimális szénszebeség a rektifikáló szakasz felső részében a /11/ egyenlet alapján:

$$W_2 \text{ min} = \frac{0,98 - 0,714}{0,714 - 0,50} \cdot \frac{10}{2,59} / 1 + 0,57 \cdot 0,50 / = 5,76 \text{ kg/óra}$$

Az alsó szakaszban szükséges minimális szénszebeség a /12/ egyenlet alapján:

$$W_{\text{min}} = \frac{0,714 - 0,02}{0,714 - 0,50} \cdot \frac{10}{2,59} / 1 + 0,57 \cdot 0,50 / = 15,09 \text{ kg/óra}$$

Az adszorpció szakaszban szükséges effektív W_1 szénszebeséget a kevésbé adszorbeálódó komponens, jelen esetben a széndioxid adszorpciójára határozzuk meg.

Az adszorpció szakaszban uralkodó körülmények között az aktív szén kapacitása a széndioxidra 0,393 mol/kg. Az acetilén egyidejű adszorpciója következtében csökken a széndioxidból megkötött mennyiség /1.III. közlemén /. A vizsgált esetben a széndioxid felvevőképesség kb. 30 %-kal csökken, vagyis 0,275 mol/kg értékkel számolhatunk.

Az effektív szénszebeség tehát:

$$W_1 \text{ eff.} = \frac{10}{0,275} = 36,4 \text{ kg/óra}$$

A rektifikáló felső részében az effektív szénszebeséget a minimálisan 50 %-kal nagyobbra választjuk.

$$W_2 \text{ eff.} = 5,76 + 2,88 = 8,64 \text{ kg/óra}$$

A rektifikáló alsó részében az effektív szénszebeség:

$$W_{\text{eff}} = W_1 \text{ eff.} + W_2 \text{ eff.} = 36,4 + 8,64 = 45,04 \text{ kg/óra}$$

POOR ORIGINAL

- 11 -

A rektifikáló szakaszban szükséges elméleti tányérok számát a fejtermék összetételétől kiindulva lefelé haladva tányérról-tányérra történő számítással határozzuk meg.

A legfelső, vagyis 1-es/ tányérról távozó gáz összetétele megegyezik a fejtermék összetételével.

$$y_1 = x_D = 0,98$$

Az 1-es tányérról távozó adszorbátum össze tétele az egyensúlyi görbe egyenletéből számítható /IV.1./

$$x_1 = \frac{0,98}{2,5 - 1,5 \cdot 0,98} = 0,952$$

A további számításhoz a felső szakasz munkavonalának /7/ egyenletét használjuk:

$$R_1^0 = \frac{W_2 N^0}{D} = \frac{8,633 - 2,59}{10} = 2,236$$

$$y_n = \frac{2,236 + /1,570 - 1/ \cdot 0,98 \cdot x_{n-1} + 0,98}{/1,570 - 1/ \cdot x_{n-1} + 2,236 + 1} = \frac{2,795x + 0,980}{0,570x + 3,236}$$

A számítást így folytatjuk tányérról tányérra. A betáplálás azon a tányéron történik, amely alatt az alsó szakasz munkavonalának /9/ egyenletével számolva tovább, a jobban adszorbeálódó komponens nagyobb mértékben dúsul fel, illetve a kevésbé adszorbeálódó komponens koncentrációja jobban csökken, mintha a számítást a felső szakasz munkavonalának /7/ egyenletével végeznénk tovább.

Az alsó szakasz munkavonalának egyenlete:

POOR ORIGINAL

- 12 -

$$R_a^0 = \frac{45,04 \cdot 2,59}{10} = 11,665$$

$$y_m = \frac{11,665 - /1,570 - 1/.0,02 \cdot x_{m+1} - 0,02}{-/1,570 - 1/x_{m+1} + 11,665 - 1} =$$

$$= \frac{11,654 x_{m+1} - 0,020}{-0,570 x_{m+1} + 10,665}$$

A 6-ik tényőről felfelé áramló gáz összetétele /9/ egyenlet szerint

$$y_6^E = 0,827$$

Az alsó rész /11/ anyagforalmi egyenletével, számolva

$$y_6 = 0,828$$

A felső és alsó munkavonal tehát a 6 tényőrnél metszi egymást.

y_7 értékét a felső és az alsó munkavonal egyenletével kiszámítva az utóbbival kapunk kisebb értéket, innen kezdve tehát a /11/ egyenlettel számolunk.

POOR ORIGINAL

- 13 -

tányérszám	A		B	
	y	x	y	x
1	0,930	0,952	0,980	0,952
2	963	913	962	910
3	940	862	935	852
4	909	800	897	777
5	871	730	849	692
6	827	657	772	574
7	742	535	639	415
8	600	375	462	256
9	416	222	284	137
10	244	114	151	066
11	124	054	072	030
12	057	024	032	013
13	024	010		

#zítáblázat A rovatában a pontos számítás eredményét mutatjuk be. A kivétel kivételéhez tartozó 12 1/3 elméleti tányér szükséges, azaz a rektifikáló szakasz szükséges magassága 12 1/3 · 0,30 = 3,70 m. A b táblázat a rektifikáló szakaszban a 6 tányérnél történik, tehát a fenttermékelvittelt 1 1,90 m-re.

A B rovatban az egyenes munkavonalaival történő számítás eredménye található. A számításban N közepes értéket használtuk, mely a jel n esetében

$$\frac{1,65 + 2,59}{2} = 2,12$$

A felső munkavonal egyenlete:

POOR ORIGINAL

- 14 -

az alsó munkavonalé pedig

$$y_m = 1,117 x_{m+1} - 0,002$$

Amint a táblázatból látható, a pontos és a közelítő számítás közötti eltérés példánkban kb. 1 elméleti ányér.

Összefoglalás.

Jelen közleményünkben olyan gázkromatografáló oszlop számítását ismertetjük, melyben két adszorptívumot és az adszorpció szempontjából inert gázt tartalmazó gázelegyet három terméké választunk szét. Ilyen szétválasztás abban az esetben indokolt, amikor az adszorbeálódó komponenseket külön-külön és tisztán kívánjuk előállítani.

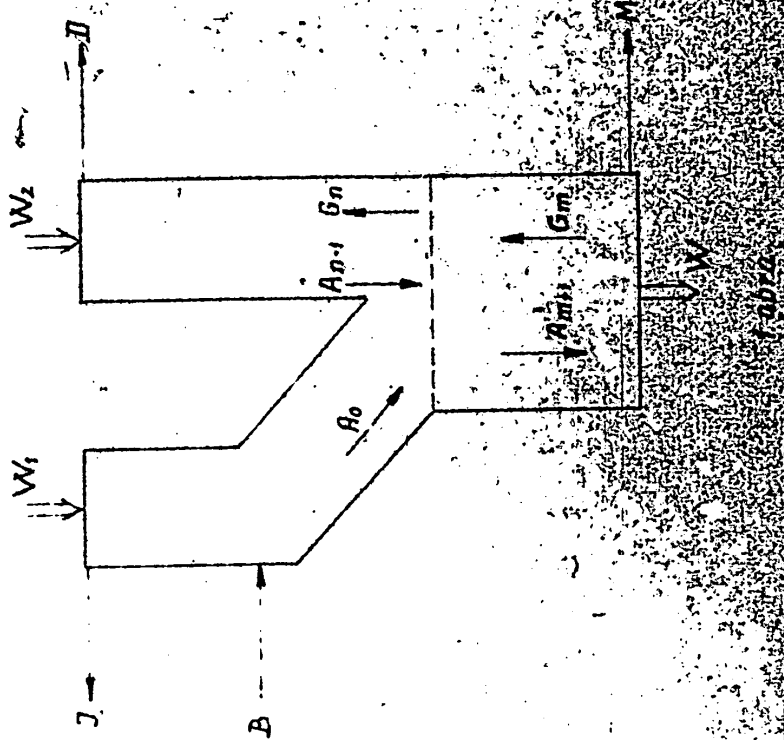
Ilyen esetben a gázkromatografáló oszlopban két szénáramot kell alkalmazni. A betáplálás a rektifikáló szakaszba adszorbeált fázisban történik.

A számítás elve lényegében megegyezik az előző közleményben ismertetettekkel, jelen esetben azonban az alsó és felső munkavonal metszéspontja az egyensúlyi diagramon eltolódik; a metszéspont x koordinátája nagyobb, mint x_B .

Részletesen tárgyaljuk az elválasztáshoz szükséges minimális szénsebesség számítását, valamint az elméleti tényérek számának meghatározását.

POOR ORIGINAL

A hőmértékű gázkromatográfiájú oszlop anyagforgalma.



POOR ORIGINAL

A folytonos üzemű gázkromatográfia. VI.

Kéttermékes gázkromatografáló oszlop számítása többkomponens betáplált gázelegy esetén.

Dr. Benedek Pál, Szepesy László és Szépe István.

Előző közleményekben ismertettük a háromtermékes gázkromatografáló oszlop számítási módszerét. A háromtermékes kromatografáló oszlop olyan elvű szétválasztására alkalmas, amely a vivőgázban két adszorbeálódó komponenst tartalmaz. Nem mindig szükséges, hogy a két adszorbeálódó komponenst külön-külön nyerjük ki, adott esetben megelégedhetünk azzal is, hogy a vivőgáztól csak a jobban adszorbeálódó komponenst különítjük el, míg a kevésbé adszorbeálódó komponens a vivőgázban maradhat. Példa erre a parciális oxidáció véggázának szétválasztása, ahol csak tiszta acetiléntermékre van szükség, a széndioxid pedig a vivőgázban maradhat. Ilyen esetben kéttermékes, egyetlen szénáramú gázkromatografáló oszlopra van szükség, amely fejtermékként szolgáltatja a kevésbé adszorbeálódó komponenst is tartalmazó vivőgázt, fenéktermékként pedig a jobban adszorbeálódó komponenst, a kívánt tisztaságban. Könnyű belátni, hogy ilyen körülmények között az elválasztáshoz szükséges szénmennyiség kisebb, mint - egyébként azonos feltételek mellett - a háromtermékes megoldásnál, és egyszerűbb az elválasztáshoz szükséges berendezés is. Ilyen berendezés számításával más szerzők nem foglalkoztak.

POOR ORIGINAL

- 2 -

A tárgyalt esetben a kromatografáló oszlop szállítására jelentősen eltér az előző két közleményben ismertetett módszertől, mivel ebben az esetben a vívgáz jelenléte miatt az adszorbeálódó komponensek együttes parciális nyomása a kromatografáló oszlop betáplálás alatti és feletti részében lényegesen különbözik.

A betáplálás feletti u.n. adszorpciós szakaszban az adszorbeálódó komponensek együttes parciális nyomása felfelé haladva csökken, ami a szakasz "tányérről-tánérra" számítását rendkívül nehezkesé tenné, ezért egyszerűbb ezt a szakaszt a dinamikus adszorpció törvényei szerint méretezni.

A kromatografáló oszlop betáplálás feletti szakasza az u.n. adszorpciós szakasz, ^{ben} melyben lejátszódó folyamatot és a méretezési elveket a II. közleményben ismertettük. A helyzetet az bonyolítja, hogy az adszorpciós szakaszba két gázáram érkezik: a friss betáplált gáz és a rektifikáló szakaszról felfelé áramló acetilén-széndioxid elegy /reflux/. Ez utóbbi mennyiségét és összetételét a kromatografáló oszlop áramló szén W sebessége és a rektifikáló szakasz magassága /azaz az elméleti tányérszám/ határozza meg. Mindenesetre az adszorpciós szakaszban a szénsébséget és a szakasz hosszát úgy kell megválasztani, hogy az összes odajutó acetilén megkötődjék. Az acetilén mellett azonban a széndioxid egy része is adszorbeálódik az elegy-adszorpciós egységnek megfelelően. Így tehát az adszorpciós szakaszról a rektifikáló szakaszba lépő szén a két belépő gázáramban lévő adszorbeálódó komponensek P_1 együttes parciális nyomásának megfelelően van telítve acetilénnel és széndioxiddal. Az adszorbeálódás mennyiség a vívgáz /inert/ jelenléte miatt lényegesen kisebb mint a betáplálás alatti rektifikáló szakaszban, ahol a két adszorptívum együttes P nyomása mege-

POOR ORIGINAL

- 3 -

gyozik a berendezés kihasználásával.

A rektifikáló szakasz működését az egyensúlyi diagramban a szénsebeségi tartozó alsó munkavonal jellemzi. A berendezés anyagforgalmát az 1. ábra tünteti fel.

Mivel a jól adszorbeálható széndioxidot az adszorpciós szakasz tetején a vívógázzal együtt akarjuk elvonni, a rektifikáló részről felfelé áramló széndioxid-acetilén eleg. bejut az adszorberbe, tehát a fűtőgáz széndioxid és acetilén tartalmán kívül ez is terheli az adszorberen áthaladó szénmenyiséget. Kívánatos, hogy az adszorpciós szakaszba áramló gáz acetiléntartalma minél kisebb legyen és így minél kevésbé terhelje az aktív szenet. Az adszorpciós és rektifikáló szakasz működésének előbb vázolt különbségéből következik, hogy a rektifikáló szakaszból felfelé áramló gáz acetilén tartalmát le lehet szorítani a vívógáz nélkül számításvett tápgáz acetilén tartalma alá. Végtelenül hosszú rektifikáló szakasz alkalmazása esetén az elvi határt egy adott szénsebeségre az alsó munkavonal és az egyensúlyi görbe metszéspontjának ordinátája szabja meg. Természetesen a szénsebeség egy gazdaságilag optimális nagyságának megválasztás. azt jelenti, hogy az előirt elválasztási művelet megvalósításához szükséges tányerszám meghatározható.

Az adszorpciós szakasz számításának menete ill. formán a következő:

a./ A rektifikáló szakaszba adszorbeált állapotban belépő acetilén és széndioxid együttes mennyisége A_0 egyenlő a rektifikáló szakaszból gázfázisban az adszorber felé haladó gáz G_1 és a fénéktermék H együttes mennyiségével:

$$A_0 = G_1 + H$$

/1/

POOR ORIGINAL

- 4 -

A kevésbé adszorbeálódó komponensre felírt anyagmennyiség hasonlóképpen:

$$L_0 x_0 = G_1 y_1 + M x_{M1} \quad /2/$$

/1/ és /2/ egyenletből kifejezhető a széndioxid móltörtje az adszorbeált fázisban a rektifikáló szakaszba való belépés helyén

$$x_0 = \frac{G_1 y_1 + M x_{M1}}{G_1 + M} \quad /3/$$

A rektifikáló szakaszba belépő szénen adszorbeált fázisban lévő gázkeverék egyensúlyban van az adszorpció szakaszba belépő gázkeverékkel. Ha y_0 -val jelöljük a széndioxidnak az adszorbeálódó komponensekre vonatkoztatott móltörtjét a gásfázisban az adszorpció szakaszba való belépés helyén, akkor a vele

$$y_0 = \frac{G_1 y_1 + D x_D + M x_{M1}}{G_1 + D + M} \quad /4/$$

akkor a vele egyensúlyban lévő adszorbeált fázisban a széndioxid móltörtje az egyensúlyi görbe egyenletéből:

$$x_0 = \frac{y_0}{\alpha - 1/\alpha - 1/y_0} \quad /5/$$

ahol az α elválasztási tényezőt aktuális értékével kell figyelembevenni.

POOR ORIGINAL

...benfekv, hogy x_0 -ra kapott /3/ és /5/ egyenle-
tek eg. id. juloz érvényes.

b./ Legyen a rektifikáló szakaszból távozó-gázban a
szén-dioxid miltartje egy meghatározott y_1 érték. Akkor
/3/, /4/ és /5/ egyenletrendszerből G_1 -re a következő
másodfoku egyenlet adódik:

$$Py_1/1-x_1/G_1 + Q + Ry_1/G_1 + S = 0 \quad /6/$$

ahol $P = \alpha - 1$

$$Q = (\alpha - 1)/Mx_M - Dx_D$$

$$R = \alpha D - (\alpha - 1) [Dx_D - M/1-2x_M/]$$

$$S = (\alpha - 1) [M/1-x_M/-Dx_D] + \alpha D [Mx_M - MDx_D]$$

Az egyenletnek csak egy pozitív gyöke, azaz egyetlen
fizikai értelemmel bíró megoldása van, G_1 ismeretében
tehát y_0 és x_0 is meghatározható.*

* /6/ egyenlet egyszerűsödik, ha gyakorlatilag tisztá-
fonéktermék $x_M = 0$ / veszteségmentes előállítás: y_0
 $x_D = 1$ / a célunk. Ilyenkor ugyanis /6/ egyenlet al-
gebrailag is megoldható:

$$G_1 = \frac{D}{(\alpha - 1)/y_1} \quad /6'/$$

Ez esetben tehát a $G_1 y_1$ szorzat y_1 bármely értékénél
azonos és csupán a könnyebb komponens betáplál. mennyi-
ségétől és az α elválasztási tényező értékétől függ.

POOR ORIGINAL

- 6 -

c./ G_1 ismeretében kiszámíthatjuk továbbá a két adszorptívum együttes parciális nyomását az adszorberbe belépő gázban:

$$p_1 = \frac{G_1 + M + D}{I + G_1 + M + D} P \quad /11/$$

Erre azért van szükségünk, hogy az aktív szén elegyadszorpciós kapacitását N_1 az adszorpciós szakaszba kilépő pontjára meghatározhassunk /lásd. 3. közlemény/.

A rektifikáló szakaszba adszorbeált fázisban belépő A_0 gázmennyiség kifejezhető a p_1 nyomáshoz tartozó elegyadszorpciós kapacitás N_1 és a szénsűrűség W szorzatával

$$A_0 = N_1 W \quad /8/$$

tehát a keresett szénsűrűség:

$$W = \frac{A_0}{N_1} \quad /9/$$

Ez összefoglalva annyit jelent, hogy ha a kromatografáló oszlopban W szénsűrűséget valósítunk meg, akkor a kijelölt elválasztási feladat megoldásához a rektifikáló szakaszt kell létesíteni, amelyben a CO_2 y_1 értékre desztillálható föl. Ha a rektifikáló szakasz nem elegendő hosszú és a széndioxid csak $y_1 < y_1$ értékre desztillálható, akkor az adszorpciós szakaszban az oda jutó összes acetilén mennyisége nem adszorbeálódik, vagyis az acetilén működő réteg az adszorberben elcsúszhat és az acetilén a fejtermékbe átjut. Fordítva, ha a rektifikáló szakasz felőlegesen hosszú és a széndioxid benne $y_1 > y_1$ értékre desztillálható, akkor a ad-

POOR ORIGINAL

- 7 -

adszorpció a ... szénműnyiság elgyűjtésére való
 kapacitása ... Az ismert ... számítással
 meghatározott ... sebesség ... eg. ... értékekhez
 vagyis meghatározott ... / ... rész ... / ...
 ... oszlop- ...

Hasonló ...
 összetartozó értékek: a rektifikáló szakasz 31 kilépő
 ... széndioxid ... / ... növe ... / ...
 a rektifikáló ... / ... növe ... / ...
 sebesség ... / ...

A minimális szénsébeség meghatározása.

Az előzőekben meghatároztuk y_1 és a ... szénsébeség
 közötti összefüggést. Az összefüggés két kritériumot
 elégít ki:

- az adszorpció ... an ... adott szénsé-
 besség mellett az összes /a betáplálásból / a rekti-
 fikáló szakaszból/ ... acetilén;
- az adszorpció ... 31 kilépő szén az adszorpció
 szakaszba belé ... adszorpció ... eg. ...
 tes parciális ... / ...
 kapacitására telítve van.

Ha az összefüggés azonban ... mond arra vonatko-
 zóan, hogy az adott ... mellett a rektifikáló
 szakasz tetején hogyan alakul ki a gázfázisban az y_1
 széndioxid koncentráció, és arra vonatkozóan ...
 felvilágosítást, hogy mi lesz a kromatografáló oszlop-
 van a minimális szénsébeség. A minimális szénsébeség
 meghatározására éppen ezért a rektifikáló szakasz mű-
 ködését kell figyelembe venni. Kézenfekvő, hogy a mini-
 mális szénsébeséget végtelen hosszú rektifikáló sza-
 kasz alkalmazásával érhetjük el. Mivel a rektifikáló
 szakaszban elérhető maximális széndioxid-dúsítás ...
 tétét /a széndioxid mólörtjét a rektifikáló szakasz
 tetején/ a munkavonal és az egyensúlyi görbe metszés-
 pontja határozza meg, érthető, hogy ... végtelen

POOR ORIGINAL

8 -

szénsebességnél érhető el az $y_1 = 1$ helyzet. /Ilyenkor ugyanis a rektifikáló szakaszba bevitt acetilénmennyiség a rektifikáló szakasz tetején elhanyagolhatóan kicsi/. Kézenfekvő tehát, hogy ha a szénsebesség csökken és így a munkavonal eltávolodik a diagonáltól, akkor ennek megfelelően a munkavonal és az egyensúlyi görbe metszés pontja $y < 1$ irányban tolódik el. Ez tehát azt jelenti, hogy a széndioxid maximálisan elérhető koncentrációja végtelen hosszú rektifikáló oszlop alkalmazása esetén a szénsebességgel csökken. /2. ábra B görbe./ Ha tehát a minimális szénsebesség feltételét az adszorpciós szakaszra érvényes, illetőleg a rektifikáló szakaszra érvényes kritériumok alapján határozzuk meg y_1 és W közötti összefüggés formájában, akkor a 2. ábrán is látható ez - két ellentétes tendenciára jutunk. Az ábrából könnyen belátható, hogy a minimális szénsebességet A és B görbe metszéspontja határozza meg, s hogy ilyenformán az A görbe ennél kisebb szénsebességhez tartozó tartományban elveszti fizikai értelmét. Ennél kisebb szénsebességnél ugyanis végtelen hosszú rektifikáló szakasz alkalmazása esetén sem érhető el a rektifikáló szakasz tetején az az y_1 széndioxid koncentráció, amely feltétele lenne annak, hogy az adott $W < W_{min}$ szénsebességnél az adszorpciós szakaszban megkötődjék az összes acetilén. Fordítva viszont az a helyzet, hogy végtelen hosszú rektifikáló oszlopot használva W_{min} szénsebességnél nagyobb W -t használni nem érdemes, mert ez esetben nem teljesül az a követelmény, hogy az adszorpciós szakaszból kikerülő szén elegyadszorpciós kapacitására telített legyen.

Mivel végtelen hosszú rektifikáló szakasz alkalmazása technológiailag keresztülvihető a rektifikáló szakasz hosszának és a szénsebességnek optimális összefüggésű tartozó értékét az A görbe segítségével határozhatjuk meg, s ez nyilván egy $W > W_{min}$ értéknél található meg.

POOR ORIGINAL

- 9 -

Az adszorber és a táp-részm számítása.

A műszaki és gazdasági megfontolások alapján kiválasztott sebesség (p) ismétében a rektifikáló szakaszban szükséges elméleti táp-részm száma meghatározható. Válasz 1 feladatban írta a rektifikáló szakasz munkavonalának /IV.24/ egyenletét a választott sebességgel. Ezzel kapcsolatban már új probléma nem adódik.

Az adszorber és a táp-részm számítására, ha egyszer W sebességgel kiválasztott, a továbbiakban már csak a II. kötelezőben megadott iránymutatók.

Ami ismert, az a sebesség, a táp-részm meghatározás ugyan a módszer, mint az előző részben, a szétválasztásával kapcsolatban megadottak. /IV. közlemén /

A sebesség (p) a betáplálás határára meghatározásához módosul a számítások. A betápláló tálcák hőmérséklet-állapottól és a táp-részm számításával szemben, a hőmérséklet-állapottól függően a hőmérséklet-állapottól függően a táp-részm számítás.

POOR ORIGINAL

Példa:

Feladat: Hidrogén, széndioxid és acetilén elegyéből acetylént csak nyomokban tartalmazó fejtermék /max. 2 % acetylén veszteség/ és 98 % tisztaságú acetylén fenéktermék kinyerése.

A szétválasztandó gázkeggy összetétele:

80 % hidrogén
10 % széndioxid
10 % acetylén.

A betáplálás sebessége:

100 mol/óra

$P = 1 \text{ ata} = 760 \text{ Hg mm}$

$t = 50 \text{ C}^\circ$

Meghatározandó:

- 1/ A betáplálás helye és a szétválasztáshoz szükséges széndioxid sebessége
- 2/ A rektifikáló szakasz magassága

Anyagforgalom:

	mol/ó	H ₂	CO ₂	C ₂ H ₂
		mol/óra		
Betáplálás B	100	80	10	10
Fejtermék I+D	90	80	9,8	0,2
Fenéktermék M	10	-	0,2	9,8

POOR ORIGINAL

- 18 -

Adsorpciós adatok:

$$P = 760 \text{ mm Hg}$$

$$N_{\text{CO}_2}^{\circ} = 37 \text{ Nm}^3/\text{g} = 1,65 \text{ mol/kg}$$

$$N_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\circ} = 58 \text{ Nm}^3/\text{g} = 2,59 \text{ mol/kg}$$

$$\beta = \frac{2,59}{1,65} = 1,57$$

$$\alpha = 2,5$$

$$\text{HETP} = 30 \text{ cm}$$

Összetételek: /az iners gáz nélkül/

$$y_B = 0,5$$

$$x_1 = 0,02$$

$$x_D = 0,98$$

adól/

a/ A /6/ egyenlet alapján kiszámítjuk különböző y_1 összetételhez tartozó G_1 értékeket. Az egyenlet állandói a példa adataival a következők:

$$P = 2,5 - 1 = 1,5$$

$$Q = 1,5 \cdot 10 \cdot 0,02 - 10 \cdot 0,98 = -9,5$$

$$R = 2,5 \cdot 10 - 1,5 \left[\frac{10 \cdot 0,98 - 10}{1 - 2 \cdot 0,02} \right] = 24,70$$

$$S = \left[\frac{1,5}{10 \cdot 0,98} - \frac{10 \cdot 0,98}{10} + 2,5 \cdot 10 \right] 10 \cdot 0,02 - 10 \cdot 10 \cdot 0,98 = -93,0$$

Az állandókat a /6/ egyenletbe behelyettesítve:

$$1,5 y_1 / (1 - y_1) / G_1^2 + /24,70 y_1 - 9,5 / G_1 - 93 = 0$$

POOR ORIGINAL

- 12 -

Különböző y_1 értékeket behelyettesítve a fenti másodfoku egyenletet megoldjuk. A számítás eredménye az 1. táblázatban látható, $y_1 = 0,5 - 0,9$ összetétel tartományban.

b/ A betápláló tálcán az adszorptívumok parciális nyomását a /7/ egyenlet alapján számítjuk.

$$p_1 = \frac{G_1 + 10 + 10}{80 + G_1 + 10 + 10} \cdot 760 = \frac{G_1 + 20}{G_1 + 100} \cdot 760$$

Az 50 °C-os izotermákból kikeressük a p_1 nyomáshoz tartozó N_2O és N_2O adszorpciós kapacitásokat, az elegy-adszorpciós kapacitást /IV.2./ segítségével számítjuk.

c/ Az elegyadszorpciós kapacitás ismeretében a /9/ egyenlet alapján számítjuk a szénszorbenciót.

Kenti számítások eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat.

	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
y_1					
G_1	12,400	10,301	8,805	7,683	6,811
A_0	22,400	20,301	18,805	17,683	16,811
x_0	0,286	0,314	0,338	0,360	0,377
p_1 /atm/	0,288	0,275	0,265	0,257	0,251
N_2O	0,957	0,923	0,895	0,873	0,858
N_2	0,552	0,530	0,513	0,499	0,489
G	1,734	1,742	1,745	1,749	1,755
N_2	0,791	0,750	0,725	0,687	0,668
W	26,32	27,07	26,30	25,74	25,17

POOR ORIGINAL

- 13 -

1/ Az 1. táblázat 1 és 10 oszlopának értékeit a 3. ábrán az A görbe ábrázolja, mely tehát az adszorpciós szakasz működése alapján határozza meg az y_1 és a W szénszénsebesség összefüggését.

A rektifikáló szakasz működése alapján azonban adott W szénszénsebességhez egy maximális y_1 érték tartozik, mely végtelen hosszú rektifikáló szakasszal érhető el. Ez az összefüggés a munkavonal /IV.24. egy./ és az egyen-súlyi görbe /5 egy./ metszéspontjaiból adódik és az ismerttetett példára a következő:

$$W = \frac{0,93 y^2 - 2,484 y + 0,05}{0,389 y / 1 - y/}$$

Az ilyen módon számított y és W értékeket a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat.

y	W
1	∞
0,95	80,77
0,90	40,94
0,85	28,22
0,825	24,40
0,8	21,58
0,7	15,09

A 2. táblázat adatait a 3. ábrán a B görbe ábrázolja. Az A és B görbe metszéspontja a minimális szénszénsebességnek felel meg végtelen hosszú rektifikáló szakasz esetén. Az effektív szénszénsebességet a minimális érték közelében $y = 0,8$ értéknél vesszük fel, mely az ábrából $W = 25,74$ kg/óra szénszénsebességnek adódik.

POOR ORIGINAL

- 14 -

A bemutatott példán a szükséges szénsebesség nem változik nagymértékben az y_1 összetétellel. Ez a változás annál nagyobb mértékű minél kisebb a kevésbé adszorbeálódó komponens molyszáma a betáplált gázban a jól adszorbeálódó komponenshez viszonyítva, másrészt pedig minél nagyobb különbség van a két kulcskomponens adszorpciós képessége között.

ad.2/

A rektifikáló szakaszban szükséges elméleti tányérok számát $n_{IV.24}$ egyenlet alapján határozzuk meg. A tányérok felülről lefelé számozzuk. A rektifikáló szakasz felső, vagyis 1-es tányérjáról felszálló gáz összetétele az 1/a pont alapján

$$y_1 = 0,8$$

Az 1-es tányérről távozó adszorptívum összetétele az egyenlet sulyi görbe egyenletéből:

$$x_1 = \frac{0,8}{2,5 - 1,5 \cdot 0,8} = 0,615$$

A konstansokat behelyettesítve a munkavonal egyenlete:

$$/R_A^0 = \frac{22,74 \cdot 2,29}{10} = 6,667 /$$

$$y_n = \frac{[6,667 - 0,02 \cdot 0,570] \cdot x_{n+1} - 0,020}{-0,57 \cdot x_{n+1} + 6,667 - 1}$$

$$= \frac{6,656 x_{n+1} - 0,020}{-0,570 x_{n+1} + 5,667}$$

POOR ORIGINAL

1974.04.11

A számítást addig folytatjuk tén. érről-tén érről, míg a kívánt fenéktermék tiszaságnak megfelelő $x = 0,02$ összetételhez jutunk.

A számítás eredményét a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat.

Tén. érszám	y	x
1.	0,800	0,615
2.	0,766	0,561
3.	0,702	0,485
4.	0,595	0,370
5.	0,448	0,245
6.	0,291	0,141
7.	0,164	0,073
8.	0,083	0,035
9.	0,038	0,016

A 3. táblázat adatai alapján a rektifikációs szakaszban 9 elméleti tén. érszükséges a kívánt fenékterméktisztaság eléréséhez.

A rektifi. álló szakasz magassága

$$9 \cdot 0,30 = 2,7 \text{ m}$$

POOR ORIGINAL

- 16 -

Összefoglalás.

Ismertettük a foltonosizemű ázkromito rafáló oszlop számítását két adszorptívumot tartalmazó vívőgázból a jobban adszorbeálódó komponens tiszta állapotban történő kinyerésére.

Az adszorpciós szakaszban szükséges szénszebeséget úgy számítjuk, hogy a betáplált áram és a rektifikáló szakaszból felfelé áramló áram közötti összes jól adszorbeálódó komponens megkötődjék. Állandó gáz etáplálás esetén ez a szénszebeség a rektifikáló szakaszból felfelé áramló jobban adszorbeálódó komponens mennyiségétől, vagyis a rektifikálót elhaguló gáz összetételétől függ.

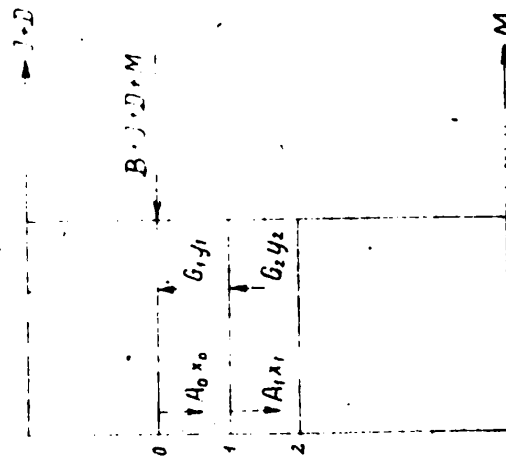
Másrészt viszont a rektifikáló szakasz működése alapján minden szénszebeségnél a felfelé áramló gáz összetétele egy határértékhez tart /az α gáms α görbe és a munkavonal metszéspontja/, amely végtelen hosszú rektifikáló szakaszal érhető el.

Bemutattuk az előzőekben ismertetett elvek alapján számított kétféle $y - x$ összefüggését. Derivált koordinátarendszerben a két görbe a szétválasztáshoz szükséges minimális szénszebeség értéknél metszi egymást. Az effektív szénszebeség kiválasztása görbék ismeretében műszaki megfontolások alapján történik. A tányószám és az oszlopmagasság meghatározása az előzőekben ismertetett módon végezhető el.

Ezúton mondunk köszönetet dr. Nyul Gyula osztályvezetőnek a kémiai tudományok kandidátusának, aki a számítási módszerek kidolgozása során felmerült problémáinkban értékes segítséget nyújtott és az egyes közlemények összeállításában tanácsaival támogatta munkánkat.

POOR ORIGINAL

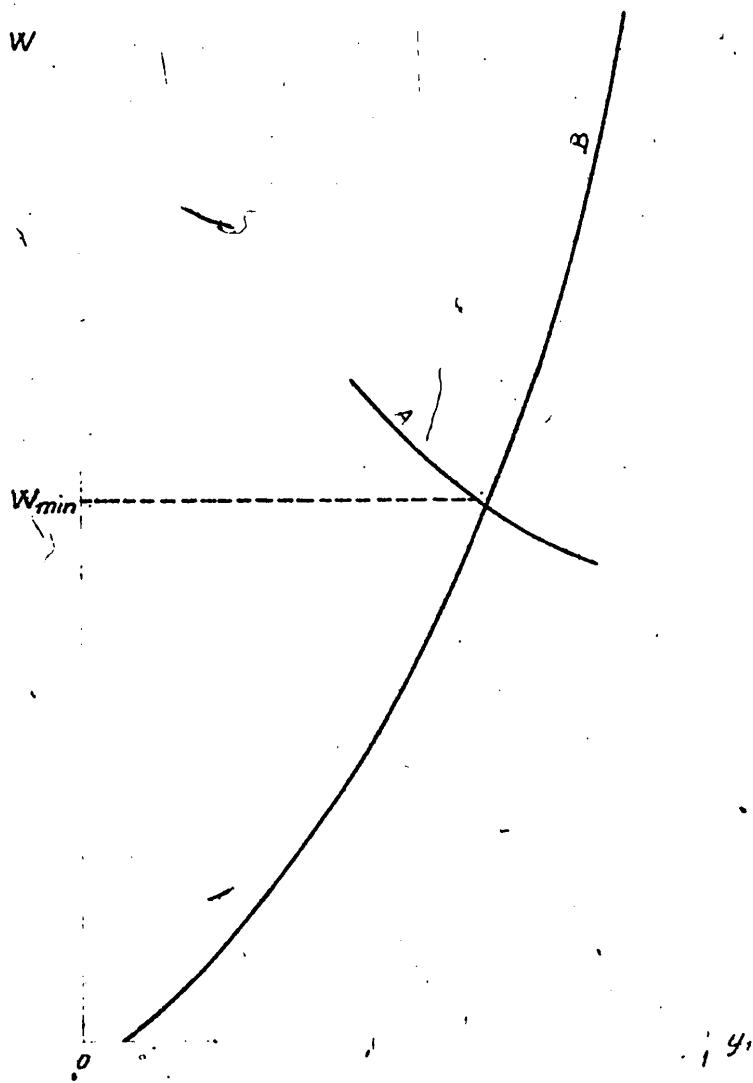
*A хетероген газхроматографиалг эвслэл
аныг ажлаар*



1. дүр.

POOR ORIGINAL

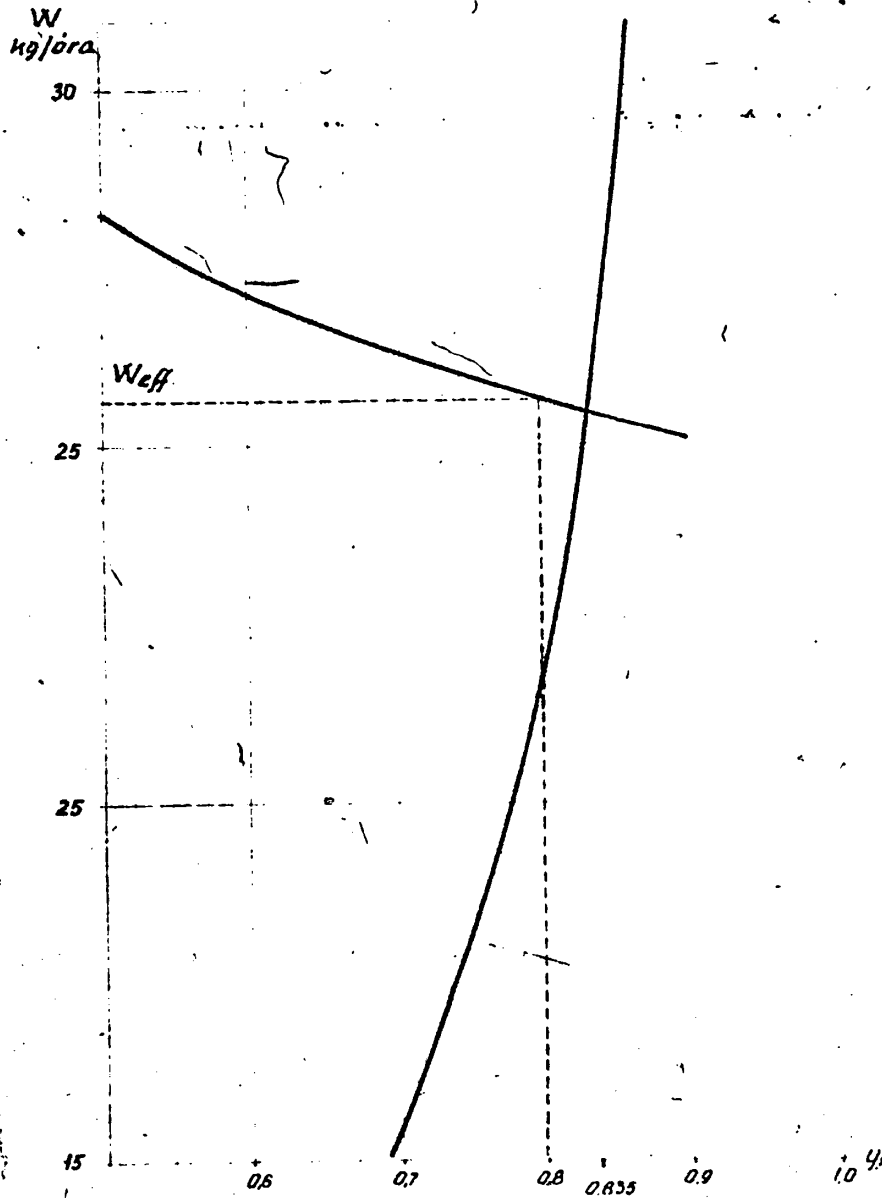
W_{min} és y₁ meghatározása az adszorpció (A) és a rektifikáló szakasz (B) működése alapján



2. ábra

POOR ORIGINAL

Az effektív szénsebesség meghatározása.



3. abra.

POOR ORIGINAL

A koncentracióelosztás a kőolajban

Előzetes számítások

Betajolás

CO_2

C_2H_6

feneklermek

0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 (T_g)

Ábra

CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY IPure Acetylene Recovery from the End Gas of the Partial
Oxidation of Methane

Dr. P. Benedek, A. László, and L. Szepesy

MAFKI
al867

Separation

Process

In the production of industrial gases, a new technique has recently been developed, viz. the continuous gas chromatography /Hypersorption/. This method is mainly employed for the recovery of small concentration components from multicomponent gaseous mixtures. Literature and patent data show that the process is competitive with any of the classical methods from an economic viewpoint. After ^{realisation of} having brought about the partial oxidation of methane in the Hungarian Petroleum and Gas Research Institute, the technique developed for the resolution of oxidation end gases and the production of pure acetylene respectively was therefore the continuous gas chromatography.

As it is known, the end gas of partial oxidation contains beside 6-8 per cent acetylene 4-6 per cent carbon dioxide, the same quantity of methane, about 25 per cent carbon monoxide and 50 per cent hydrogen. The gaseous mixture is saturated with steam at about 30° C, depending on operational conditions. The object was to recover from the gaseous mixture pure acetylene suitable for further organic syntheses on the one hand, and to produce acetylene - free synthesis gas on the other hand. As available literature data were insufficient to render the design of a continuous gas chromatography ^{unit} equipment possible, physico-chemical measurements and laboratory experiments had to be carried out, on the basis of which a pilot plant was erected to develop the principles for the design of equipment on an industrial scale, to establish optimal working conditions, and

-- 2 --

and to obtain characteristic parameters. In the course of solving the above disclosed problem, viz. the production of pure acetylene from the end gas of the partial oxidation, some statements have been made which are of general validity for the continuous gas chromatography process. We have succeeded in clearing all those problems in connection with this technique, which are of importance from the point of view of engineering design and operation.

Technical Description of the Continuous Chromatographic Equipment

The chromatographic equipment consists of the column proper and of the pneumatic carbon lift section connected to it. The column is filled with activated carbon, which moves downwards owing to its own weight at a velocity regulated by an adequate device. The activated carbon leaving the column bottom reaches the carbon lift section and is again delivered to the top of the column by pneumatic transport. The carbon is thus in constant circulation in the equipment. The lower and upper sections of the column consist of shell and tube heat exchangers. In the lower heat exchanger, i.e. the desorber, heated with Dowtherm, the total quantity of the adsorbed gas is desorbed from the activated carbon. The upper heat exchanger, i.e. the cooler, is used to cool the hot activated carbon transported to the top of the column. Between the two heat exchangers there is the separation section proper, where the adsorption and chromatographic processes take place.

MAFKI
al868

Variations of continuous adsorption and chromatographic processes for the recovery of acetylene.

1/ Several experimental data have been published in the

-- 3 --

American literature by C. Berg, covering resolution of the partial oxidation end gas by ^{moving bed adsorption process} ~~continuous chromatography~~ /1,2/. The essential features of the process are the following:-

From the PO end gases, which are fed countercurrent to the carbon bed moving downwards, the total quantity of the acetylene and part of the carbon dioxide corresponding to equilibrium relations are adsorbed. In the desorption section of the equipment all the adsorbed gas emerges, and may be withdrawn as bottom product. A fraction consisting of 82.8 vol. per cent of acetylene, 16.2 vol. per cent of carbon dioxide, and 1 vol. per cent of lighter components could thus be obtained. Pure acetylene was recovered from the concentrated acetylene - carbon dioxide mixture in a subsequent stage, by ^badsorption rectification. In the above process, the hypersorption column worked on the whole as a continuous adsorber, no reflux being applied. This conclusion is justified by the fact that carbon dioxide and acetylene are ^{adsorbed} of considerably ^{better} higher adsorbability than the other PO gas components, viz. methane, carbon monoxide, and hydrogen.

The separation of acetylene and carbon dioxide cannot be brought about by simple adsorption, but sharp separation can be achieved by rectification. The countercurrent phase exchange can be carried out by returning part of the desorbed gas into the separation section as a "reflux". In the course of our theoretical and

MAFKI
al869

1/ C. Berg, Chem. Eng. Progr., 47, No. 11, 585 /1951/

2/ S. Berg, Proceedings of 3rd W.P.C, Section III, 184 /1951/

-- 4 --

experimental investigations it has been stated that there exist neither theoretical nor practical obstacles to the direct recovery of pure acetylene from the CO end gases by chromatography with activated carbon. The second, absorption, step of the combined process may therefore be eliminated.

2/ The resolution of concentrated acetylene - carbon dioxide mixture is of theoretical importance only, ^{or} in the case of a binary mixture ~~however the process is simpler and may easier be studied,~~ ^{that of a} than ~~with~~ multicomponent feed. MAFKI
al87o

The acetylene - carbon dioxide mixture to be resolved is ^{introduced} charged at the middle of the chromatographic column, pure carbon dioxide emerges overhead, this being the component of lesser adsorbability, and pure acetylene, the ^{more} most strongly adsorbed component, may be withdrawn at the bottom of the column, if part of the bottom product is returned to the column as a reflux. Working of the chromatographic column can be explained by the laws of chromatography. Carbon dioxide, the component of lesser adsorbability, is displaced from the adsorbed phase moving downwards by the acetylene content of the gas flowing upwards. Owing to the movement of the carbon bed, the working zone does not advance in the direction of the gas stream, but remains stationary at a given height of the column. The working zone is to be found between the dead zone on top, containing pure carbon dioxide, and the dead zone at the bottom of the column, ^{containing} with pure acetylene only. The resolution thus carried out is continuous displacement chromatography proper.

-- 5 --

MAFKI
al871

The separation process taking place in the chromatographic column is similar to the distillation process in a packed column. Between the adsorbed substance on the activated carbon bed moving downwards and the gas flowing upwards as a reflux, countercurrent phase exchange takes place, as a result of which the adsorbed phase is enriched with acetylene, and this can be recovered, desorbed at the bottom of the column in a pure state. Similar to distillation processes, the number of theoretical plates must be determined in order to characterize the separation. As is the case with distillation, the feed is ^{introduced} charged at the theoretical plate, on which the gas composition is identical with that of the feed gas. Formally, the conceptions of reflux and reflux rate ^{is} are identical with those used in distillation calculations. The difference consists in the fact only, that the number of moles adsorbed on the activated carbon passing through a certain cross section of the column in unit time depends on the carbon velocity, as a result of which in the case of constant feeding and withdrawal the reflux rate ^{is} increases with increasing carbon velocity. It can be seen from the foregoing that continuous chromatography on moving carbon bed forms and analogy to rectification as a process.

3/ Separation of carbon dioxide and acetylene can be carried out by continuous chromatography even if there are inert components in the gaseous mixture as regards adsorption. ^{This} Such is the case with the end gas obtained by partial oxidation of methane. If the object is to recover pure acetylene and pure carbon dioxide

xx

-- 6 --

MAFKI
al872

as products, the carbon dioxide and acetylene must first be separated from the inert gas^{es.} This separation can be carried out in the upper section of the chromatographic column, the so-called adsorption section, where continuous adsorption takes place and the total quantity^{ies} of carbon dioxide and acetylene^{ave.} is retained. The adsorbed quantities of the other components may be neglected. Thus the acetylene and carbon dioxide^{ave.} is fed to the chromatographic column proper as adsorbed phase on activated carbon, the composition of the adsorbed phase corresponding to the acetylene - carbon dioxide mole ratio in the feed gas. The charging point^{feed} will be the point where the composition^{at the height of the column} of the adsorbed phase is the same as^{that} the acetylene - carbon dioxide content^{mole ratio} of the feed^{gas to be resolved,}. In order to achieve the resolution of the carbon dioxide - acetylene mixture, fresh activated carbon moves in the upper section, which is above the feed point in the chromatographic column. This carbon feedⁱⁿ connects the separate^{activated} carbon stream progressing/the adsorber at the feed point. The two separate^{activated} carbon streams may be realized in one column of suitable inner construction. The separation process is taking place in the chromatographic section, as well as the calculation of this section is the same as with the second variation, the difference being on the one hand that feeding is not carried out^{not} in the gas phase, but in the adsorbed phase and that the^{activated} carbon quantity passing¹ the lower part of the chromatographic section is larger than^{that of} the carbon quantity moving in the upper part, on the other hand.

-- 7 --

Applying this technique, i.e. using together continuous adsorption and chromatography, the possibility arises of recovering from the PO gas three products, viz.:-

- a/ Synthesis gas, free from carbon dioxide and acetylene,
- b/ Pure carbon dioxide, as overhead product of the chromatographic column, and
- c/ Pure acetylene, as bottom product of the chromatographic column.

MARKI
al873

4/ Upon processing the PO end gases, it becomes unnecessary to recover three products, if the synthesis gas serves the purpose of ammonia production, whereby the carbon monoxide is converted and carbon dioxide scrubbed from the gaseous mixture, because the carbon dioxide may then remain in the synthesis gas. In this case a single ^(of activated) carbon stream may be applied in the chromatographic equipment, which first passes through the "adsorption" section, and thereupon through the chromatographic section. The gaseous mixture to be resolved is charged at the bottom of the adsorption section. The gas ^{passes} proceeds counter^ccurrent to the ^(activated) carbon moving downwards and leaves at the top of the adsorption/~~section~~ ^{section}. This so-called overhead product does not contain any acetylene, if the carbon velocity is adequately set. In the adsorption section, however, part of the carbon dioxide, corresponding to ^(the adsorption) equilibrium, is retained beside the acetylene, and reaches the chromatographic section in an adsorbed state. As a result of the countercurrent phase exchange process disclosed above, the acetylene concentration increases in a downwards direction, and practically pure acetylene is present at the bottom of the column. The carbon dioxide displaced from the mixture

POOR ORIGINAL

-- 8 --

adsorbed phase, together with acetylene, flows upwards into the adsorption section.

Since the total carbon dioxide quantity charged ³ ⁴ ¹ ² ^{of introduced is disengaged} ~~charges as~~ overhead product ^{at the} on top of the adsorption section together with the inert gas, and there is no acetylene in the overhead product, not only adsorption takes place in the adsorption section, as ^{is} ~~is~~ the case ^{of} with the previous variation, but also chromatography, and it is the adsorption section which, to a certain extent, plays the role of the upper section of the chromatographic column in the previous variation. The process in the so-called adsorption section is therefore frontal chromatography, whereas in the chromatographic section displacement chromatography takes place and finally two products are obtained, viz.:-

- a/ Inert gas as overhead product on top of the adsorption section, and also the total ^{introduced} ~~charged~~ quantity of carbon dioxide.
- b/ The acetylene ^{product} ~~product~~ at the lower end of the chromatographic section.

The above disclosed variations are schematically diagrammed in Figure 1.

MAFKI
a1874

The Activated Carbon

In principle, continuous gas chromatography can be realised with any adsorbent, but only activated carbon has yet been employed in practice, its capacity exceeding considerably that of other adsorbents.

12/15/52

POOR ORIGINAL

-- 9 --

MAFKI
al875

Beside the adsorption capacity, the ^{resistance} mechanical strength of the activated carbon constitutes another important factor. Activated carbons are subjected to various mechanical stresses, as well as to sorption and temperature changes in the chromatographic column. All these influences deteriorate the structure of the ^{activated} carbon and result in attrition. The dust formed must continually be removed from the system, which means a considerable carbon loss, constituting an important cost factor of the process. Only ^{resistance} hard carbons of high mechanical strength are suitable for the purpose of continuous gas chromatography.

The choice of the activated carbon was made on the basis of laboratory adsorption and attrition experiments. Finally, one quality was selected from the home products, viz. NUXIT AL, an activated carbon of large specific surface, containing chiefly micropores, and having a diameter of 1.5 mm, and a length of 3-4 mm, of cylindrical form. Only this activated carbon quality was applied in developing the technique, both in laboratory and pilot plant. The technical characteristics of carbon NUXITAL are presented in Table 1.

Table 1

Specification of activated carbon NUXIT AL	
Apparent density	0.49 - 0.49 g/ml C ₄ H ₄
Volume weight	0.40 ml/ml C ₄ H ₄ per C ₄ H ₄
Porosity	28 - 31 per cent
Benzene adsorption capacity	996 cm ³ /g
Specific Surface	13 A
Average Pore Radius	76 cu.cm /NPT/ /g
Acetylene Adsorption Capacity	
/20°C, p = 760 mm Hg/	

* Determined by adsorption of CHCl₃ at 20°C

POOR ORIGINAL

-- 10 --

MAFKI
al876

Description of Laboratory Equipment

For the purpose of investigating continuous gas chromatography, a semi-continuous laboratory equipment was constructed, in which the transport of the activated carbon is not carried out pneumatically, but batchwise and manually. Assembling of the equipment is shown in Figure 2. The upper container has a capacity of about 5 liters; it contains therefore 2,5 kg carbon. The container is supplied with 1" stuffing box/ cocks, both in its upper and lower part, through which the carbon may pass without obstacle. This carbon quantity is sufficient for an operation of 100-120 minutes. The movement of the carbon may be observed through a window below the carbon container.

From the carbon container, the carbon reaches the separation system proper. This consists of four connected elements; such a constructional element is also shown in Figure 2.

The column element consists of a brass tube of 25 mm diameter and 0,5 m length, which joins the other parts of the column with flange /1/. The individual parts are supplied with separate jackets /8/. The tube endings /6/ serve for introducing and withdrawing cooling water, and /7/ is the point where the thermometer is fixed to control the temperature of cooling water. At stub /5/, the temperature of the carbon bed may be determined with a mercury thermometer. At part /2/, the withdrawing and feeding of gas takes place. The internal construction of this element makes it possible that the withdrawal and introduction of the gas is not carried out from the carbon bed, or to the carbon bed respectively. Thus no carbon the

POOR ORIGINAL

-- 11 --

MAFKI
al877

2. dust or carbon particles can reach the tubing by suction, and
 2. ^{leading} charging is carried out in continuous distribution ^{through} along the whole periphery. /Withdrawal or introduction of the gas is brought about at tube endings /3/. /

There is a 3 cm diameter glass cylinder with thick walls below the fourth element from the top. The cylinder is fitted between the flanges and also serves the purpose of observing the movement of carbon.

The fifth element is of the same size as the elements above it, but it is supplied with an electric heater instead of a cooling jacket. A maximum carbon temperature of 400°C can be reached by means of the 10 A heater, regulated with a toroid transformer. At the lower feed stud there exists the possibility of blowing definite ^{stripping} steam quantities ^{of} upon the carbon. ^{mechanical carbon feeder}

Below this element, there is the carbon transport device. The carbon transport can be carried out as follows: The vertical column containing the activated carbon is closed by a horizontally placed sieve, which can be moved in a horizontal ^{A suitable} plane. The mesh size of the sieve ^{was} is chosen so ^{retain} as to keep back the carbon particles as long as the sieve is at rest. When however the sieve is being knocked, carbon particles drop through the meshes. Knocking is effected by an adequate mechanical device, and it ^{has been} stated that up to 110-120 ^{Sieve} knocks per minute the dropping carbon ^{mechanical carbon feeder} quantity is direct proportional to the frequency of knocking. Below the carbon transport device there is only the lower carbon container, which is of the same size as the upper one, and can also be heated.

-- 12 --

MAFKI
al878

The equipment is operated as follows:- The column is filled with activated carbon through the upper carbon container in such a way, that the container should also be full. The desorption section is heated to the desired degree, which in our case is about 230°C. Both the ^{workshop carbon for desorption device} carbon transport/ and the lower container are maintained at the same temperature. The carbon transport is started, steam ^{introduction} charge is set at a suitable quantity by means of a mercury manometer /approximately 300-400 cu.cm, 1 atmosphere, 120°C overheated steam per minute/ and feeding is begun. Feeding is carried out from gasometer /G₂/ through gas meter /G₀/, and is regulated by means of a needle valve.

Great many experiments have been made in this equipment. Data obtained in one of the longer runs are given in the undernoted Table. The material balance covers a period of 65 minutes at a carbon velocity of 22 g per minute.

It can be seen from Table II, ^{show} that we ^{if} have succeeded in recovering pure acetylene as bottom product, but the overhead product ^{to} also contained traces of acetylene. Acetylene-free overhead product could also be obtained by directing the separation process in a suitable manner, but in this case the acetylene concentration amounted to 90 per cent only in the bottom product, i.e. carbon dioxide was also present in it. This proved that the length of the separation section of the equipment was not large enough to achieve the resolution of the acetylene - carbon dioxide mixture to the desired extent. Laboratory measurements supply however adequate basis for more accurate determination of the height of the separation section in the pilot plant.

-- 13 --

Table I

Components	%	Original lit.	Volume lit.	Weight lit.	Product lit.	Total product lit.	
Acetylene	8.4	17.4	1.2	2.3	100	17.1	
Carbon dioxide	5.5	10.3	5.7	10.3	-	10.3	
Other	86.3	175.2	93.1	176.4	-	175.4	
		100.0	203.0	100.0	189.5	100	14.8
							204.3

MAFKI
al879

Pilot plant equipment

The continuous gas chromatography pilot plant was designed on the basis of both experiments in the above described laboratory equipment and of other laboratory measurements. The pilot plant represented a more than hundredfold increase in size, as referred to the laboratory equipment. The flow sheet of the pilot plant is shown in Figure 3.

The gas to be processed, the composition of which was different in each run according to the purpose of the experiment, was mixed in a gasometer of 200 cu.m capacity from where it was changed into the adsorption section of the chromatographic column through a buffer container at controlled pressure by means of compressors. The feed gas passed through the adsorption section countercurrent to the activated carbon moving downwards, whereby the total quantity of acetylene and part of the carbon dioxide was adsorbed. The gas leaving the adsorption section, which contained no longer any acetylene, was withdrawn as an overhead product on top of the adsorption section and introduced into the

-- 14 --

MAFKI
a188c

gasometer through a cyclone dust catcher. The activated carbon ^{leaving} emerging from the adsorption section contained beside acetylene also carbon dioxide in an adsorbed state. This was released as a result of the countercurrent phase exchange in the so-called rectification section below the feed and only pure acetylene reached the stripping section (in an adsorbed state).

Below the rectification section in the desorption section with Dewtherm heating, the activated carbon was heated ^{by Dowtherm} to 280 C, and acetylene desorption was rendered complete by direct steam injection below the desorber. Part of the desorbed acetylene was withdrawn at the lower end of the rectification section as bottom product, while ^{the} part of it was returned as a reflux to the rectification section. The bottom gas reached the gasometer passing through a cyclone dust catcher and a cooler, for the purpose of steam condensation. The hot activated carbon leaving the desorber enters the ^{gas} carbon lift section and reaches the top of the column by blowing part of the overhead product gas ^{lift} /carrier gas/, i.e. by pneumatic transport.

The activated carbon leaving the desorber contains ^{water} steam in an adsorbed state. Wetting of the ^{activated} carbon interferes with carbon circulation in the ^{lift} transport section, therefore part of the ^{lift} carrier gas ^{was} is passed upwards through the lower hydraulic lock, joining the chromatographic section and the ^{gas} carbon lift section. This so-called ^{purge} scrubber gas, which serves the purpose of drying the activated carbon, is ^{then} united with the overhead product ^{leaving} through the cooler and the cyclone dust catcher. The hot

POOR ORIGINAL

-- 15 --

MAPK
a1881

activated carbon transported to the top of the column pneumati-
cally passed a shell and tube cooler, where its temperature ^{was} is
decreased to 25-30°C, and it then reached the adsorption section
at this temperature. The gas necessary for the pneumatic trans-
port ^{is} circulated by a blower inserted into the system, which
passed the gas quantity necessary for the transport through a
cyclone dust ^{catcher}, at the top of the column.

Dowtherm was boiled in a generator gas heated boiler with
vertical tube, and used for heating the desorption section. Dow-
therm vapour entered the top of the heater section, left the bot-
tom of the heater section upon condensation, and returned to the
boiler as a result of level differences. The steam used for the
desorption was produced in an electrically heated evaporator
supplied with ^{regulated electrical} controlled heating, and was directly charged to
the ^{activated} carbon bed at the bottom of the desorption section, through
a droplet separator.

The chromatographic ^{unit} equipment proper was placed in a tower
with iron framework, 30 m x 2,70 m x 2,70 m. The separation ~~unit~~
column fitted in the iron framework consists of the chromato-
graphic column and the ^{connected} joining pneumatic transport system. The
cylindrical carbon container of 1 cu.m. capacity, which serves
the purpose of storing carbon reserves, was equally placed in-
side the iron framework. The chromatographic column consists of
four sections. The uppermost section is the shell and tube heat
exchanger, where activated carbon moves in the tubes and water
passes countercurrent among them. The cooler of 3,5 m length con-

POOR ORIGINAL

---1E7---

MAPKI
al882

tains 1" tubes. Below the cooling^{er} section there is the adsorption section, a tube of 1.2 m length and 25 cm diameter. Gas is introduced through the ^{or tray} ~~plate~~ fitted at the bottom of the adsorption section. Withdrawal of the product is also effected from inserted ^{disengaging trays.} ~~tube bundle "plates"~~, in order to avoid direct feeding to, ^{or} ~~and~~ withdrawal from, the carbon bed. The so-called rectification ^{or} ~~is~~ section below the feed point is a 3.5 m long tube of 20 cm diameter. The Dowtherm heated desorption section contains also 1" tubes; its length is 4.5 m.

The bottom of the column and the pneumatic transport section is connected by a 100 mm diameter tube, which serves the purpose of a hydraulic lock for the separation of the column and the gas systems of the transport tube. In order to ensure uniform carbon movement, there is a baffle inserted above the narrowing. ^{In this} ~~is~~ lock section ^{isolation} ~~is~~ the central valve, by means of which the movement of the activated carbon can be stopped when ^{is} ~~filling up~~ the system. ^{Purge} ~~Scrubber~~ gas is withdrawn from the gas volume of the central valve. The activated carbon moving downwards from the column arrives into the feeder of the carbon lift section. The feeding cross section of the carbon lift tube can be altered by means of a ^{line} ~~control~~ tube, which is fitted into the feeder and may be moved upwards and downwards from outside. There is thus a possibility

Sealing

2

Tube narrowings are inserted into the hypersorption column at the feeding and withdrawal points. The space between the narrowing and the column does not contain any carbon. This structural element is called here a ^{tray} ~~"plate"~~.

MAFKI
al883

of regulating carbon velocities. The activated carbon enters the carbon lift through a circular cross section, and reaches the top of the column by pneumatic transport through a 70 mm diameter motor transport tube. The top of the carbon lift section is the so-called ~~throw-out head~~^{impactless separator}, the dimensioning of which should be done so as to prevent the transported carbon from knocking against the tube wall, in order to avoid attrition losses. Losing its velocity in the head, the activated carbon falls back and reaches the column head through the upper flash tube, thus maintaining constant circulation in the system. Part of the pneumatic transport system forms also the tubing for returning the transport gas freed from carbon dust. This tubing is connected to the exhaust stub of the ventilator.

Setting of Carbon velocity is carried out at the top of the column, on the basis of carbon velocity measurement. In the column head there are also the sound signaller for carbon level control.

In Table III is presented the material balance at a pressure of 1.5 ata and 210 kg/hr carbon velocity of 210 kg per hour.

Table III

Component	Feed gas		Bottom product		Overhead prod.	
	cu.m (STP)/hr	vol. %	cu.m (STP)/hr	vol. %	cu.m (STP)/hr	vol. %
Hydrogen	18,90	63,30	-	-	18,90	68,04
Carbon monoxide	7,64	25,50	-	-	7,64	27,50
Carbon dioxide	1,26	4,20	0,02	0,90	1,24	4,40
Acetylene	2,10	7,00	2,10	99,10	-	traces
	30,00	100,00	2,12	100,00	27,78	100,00

-- 18 --

MAFKI
al884Investigation of technical parameters in pilot plant1/ ^{The} Equipment capacity ^{of the unit}

^{The} Equipment capacity ^{of the unit} was investigated at three different pressures, under otherwise identical conditions. The carbon circulation in the ^{unit} equipment amounted to about 215 kg/hr during these experiments. The maximum capacity which could be achieved at an acetylene content of 6,5 per cent was as follows:-

At a pressure of 1,1 ata	20,5 cu.m(NPT) ^{Stip.} /hr per hour
1,3 "	26,5 " " "
1,5 "	33,1 " " "

The highest ^{of} feed quantity at which acetylene-free overhead product could be obtained, is called maximum capacity corresponding to a given operating pressure.

Data obtained in a capacity experiment series carried out at 1,5 ata are as follows:-

Feed gas cu.m(NPT) /hr S.P.P.	per cent	C H 2 2 S.P. cu.m. NPT /hr	C ₂ H ₂ in overhead product	Carbon Charge cu.m(NPT) /hr
28,0	6,6	1,85	traces	8,6
30,0	6,6	1,98	"	9,2
30,8	6,4	1,97	"	9,1
33,6	6,4	2,15	"	10,0
35,0	6,4	2,24	"	10,4
36,2	6,4	2,31	break through	10,8

^{Break through}
Emerging of acetylene in the overhead product was detected with Ilosvey-reagent.

^{The} ^{of the unit} Investigation covering equipment capacity ^{therefore show} that a/ the capacity, under otherwise identical conditions increases between certain limits closely linearly with operational pressure exerted.

This is a natural consequence of the fact, that in the investigated range ^{adsorption isotherm} the equilibrium activity of the acetylene is practical

-- 13 --

ly a linear function of its partial pressure.

b/ Utilization of the activated carbon, as compared with the isotherm value of corresponding partial pressure, amounted to ⁹⁵⁻⁹⁸abt. 60 per cent, independent of the exerted pressure.

This phenomenon is on the one hand due to the fact that the ^{fed} carbon in the adsorption section must retain beside the charged acetylene quantity also the acetylene flowing upwards from the rectification section, and on the other hand, that carbon dioxide adsorption decreases the acetylene adsorption capacity and the carbon capacity decreases also owing to rise in temperature ~~and~~ caused by the heat of adsorption.

These two rules, which in spite of their theoretical explanations are only empirical ones, may be used as preliminaries at the dimensioning of a continuous gas chromatography equipment for the processing of PO gas.

MAFKI
al885

2/ Desorption

Desorption conditions were thoroughly investigated in the pilot plant. In the experiments at pressures of 1, 1 and 1,3 ata, adequate acetylene desorption could be ensured by heating the activated carbon ^{to} at a temperature of 270-280°C. At a pressure of 1,5 ata, total desorption could not be brought about even at 300°C, and ^{adsorbed} acetylene remained on the ^{activated} carbon in an adsorbed state. In order to complete desorption, steam was injected at the bottom of the desorption section. According to ^{the} ~~our~~ experiments, the ^{of} steam quantity necessary for achieving ^(complete) desorption amounted to 0,6-0,7 wt. per cent, referred to the activated carbon, and the desorption temperature was 280°C.

In case of ~~steam being charged~~, ^{stripping adsorbed acetylene is displaced} ~~adsorption is in fact carried~~
 out by ~~the~~ steam, and it is the steam that must be removed from the
 activated carbon in the heating section. According to the adsorption
 equilibrium of ^{water vapor} ~~steam~~, ^{water vapor} adsorbed steam remains on the activated carbon
 even at the above temperature. This decreases carbon activity on
 the one hand, and may cause troubles in carbon transport on the
 other hand. As can be seen from literature data, drying of activated
 carbon is carried out in the cooler on top of the column, by passing
 part of the overhead gas. ^{it was} ~~we~~ ^{to be} thought ~~it~~ advisable to carry out the
 dehydration immediately below the desorption section, the activated
 carbon temperature being still higher there, and relatively smaller
 quantities ^{of - is} ~~are~~ necessary to reach more efficient desorption.
 Part of the recirculated ^{lift} ~~carrier~~ gas was passed through the flash
 tube between the desorption section and the ^{gas} ~~carbon~~ lift section,
 making possible beside the above mentioned dehydration both the
 setting of the correct pressure conditions at the lower part of the
 column and preventing downwards flow of the ^{stripping} ~~charged~~ steam. Under
 these circumstances it could be ensured that the water content of
 the activated carbon reaching the adsorption section should not ex-
 ceed 1 per cent.

MAFKI
a1886

5/ Temperature distribution

Temperature distribution of the chromatographic column can be
 seen in figure 4. This is not a specific feature of the process, it
 characterizes only ^{this} ~~our~~ pilot plant, ^{ids} outside cooling being consider-
 able owing to the small diameter and inadequate insulation. With a
 column of larger diameter, the system incessantly approaches adia-
 batic state, due to low heat conductivity of activated carbon.

MAFKI
al887

4/ Pressure distribution

Hydraulic conditions were investigated by means of pressure measurements at various points of the ^{unit} equipment. This is of outstanding importance, because there exist three gas systems in the continuous gas chromatographic ^{unit} equipment. The first system is the adsorber, with a flow of large gas quantities. The second ^{system} gas system is the rectification section and the desorber, where smaller gas quantities flow upwards, towards the adsorption section. The third one is the gas of the ^{lift} pneumatic transport system. Overhead product gas of theoretically constant quantity is circulated by ^{6 7} ~~insucking~~ a blower in the ^{lift} transport system, by means of which carbon transport is carried out.

Correct direction of the gas streams can be ensured by adequate pressure control and by inserting between the individual sections so-called hydraulic locks, constructional elements representing bottlenecks and bringing about considerable pressure drop. The role of the hydraulic lock separating the lower part of the column from the pneumatic transport system is of outstanding importance. It is obvious from the foregoing that in the tower the highest pressure prevails at the bottom of the desorber and the lowest one at the top of the column. At these two points, ^{is in connection with} are the first and second ^{ones, resp.} gas systems, joined by the third gas system. In order to prevent the various gas systems from mixing, the ^{gas lift} pneumatic transport system and the hydraulic locks were dimensioned so as to avoid gas flow at the lower part of the column in either direction. Accurate set-

ting of pressures can be ensured by regulating the ^{purge} scrubber gas quantity ^{of} passing through the hydraulic lock. Local pressure values prevailing in the ^{unit} equipment at different heights and at 1,5 ata operational pressure are shown in Figure 8. Knowing at the same time the local pressure, the temperature, and the gas composition, the inside gas transport of the chromatographic column may be calculated.

5/ Concentration distribution

In order to determine accurately concentration distribution, gas samples were taken at every 0,5 m in the rectification and the adsorption sections. Separate experiments were carried out at ~~xx~~ varying carbon velocities to determine the influence of the carbon velocity and the reflux rate ^{io} respectively on the concentration distribution. In Figure 5/ ~~xxxxxxx~~ ^{values taken} / at different carbon velocities, ^{i.} H.O. different acetylene charges are given. It can be seen from the Figure, that the minimum rectification height necessary for the resolution of the acetylene - carbon dioxide mixture amounts to 2-3 m, depending on the reflux rate ^{io}.

Figure 6/ shows the mass diagram of the process taking place in the chromatographic column, represented according to Shankey, with a ^{feed} ~~feed~~ charge of 30 cu. ft. ^{S.G.P.} / hr. per hour.

5/ Attrition and activity investigations.

Attrition of the activated carbon and changes in its activity were systematically investigated in ^{the} our pilot plant. The ^{largest} ~~most im-~~ ^{part} ~~portant~~ quantity of carbon dust is formed not in the moving bed, but in the course of the pneumatic transport, ^{also activated} the carbon being subject to high mechanical stresses there. This was proved by the fact that under identical circumstances but employing ^{lift lines} transport tubes of

-- 23 --

different dimensions and varying the quantity of the ^{lift} carrier gas, different attrition losses were experienced. Under optimum circumstances, attrition loss during a single carbon cycle is

0,02 + 0,025 kg/^{per}cycle kg 2,5 per cent

This means that under experimental conditions the recovery of 1 kg concentrated acetylene is accompanied by attrition of 20-25 kg GR activated carbon /p = 1,5 ata, G₀ = 6,5-7 per cent/. Specific attrition can still be decreased by increasing the operational pressure on the one hand, and on the other hand in a large equipment under more favourable ^(pneumatic transport) conditions and - which is of prime ^{any} importance with the production of the activated carbon to be used - by improving mechanical strength ^(activated) resistance.

During the experiments, carbon samples were systematically taken to control the activity. Activity was determined by measuring the acetylene ^{adsorption} retaining capacity, which was found to be constant with a slight fluctuation during a run of one month.

S u m m a r y

It was ~~we have~~ investigated the possibility of employing continuous gas chromatography for the resolution of the gaseous mixture produced by partial oxidation of methane. Technical data of a semi-continuous laboratory equipment and of a pilot plant are disclosed, together with the results of experiments concerning the recovery of pure acetylene. From the model gas mixture corresponding to the end gas of the partial oxidation, acetylene-free overhead product, and acetylene of high purity with slight carbon dioxide contamination was recovered in pilot plant. Many details of the new technique have been investigated, and important parameters of the process determined, which are necessary for the design on a commercial scale.

Continuous Gas Chromatography I.

List of Figures

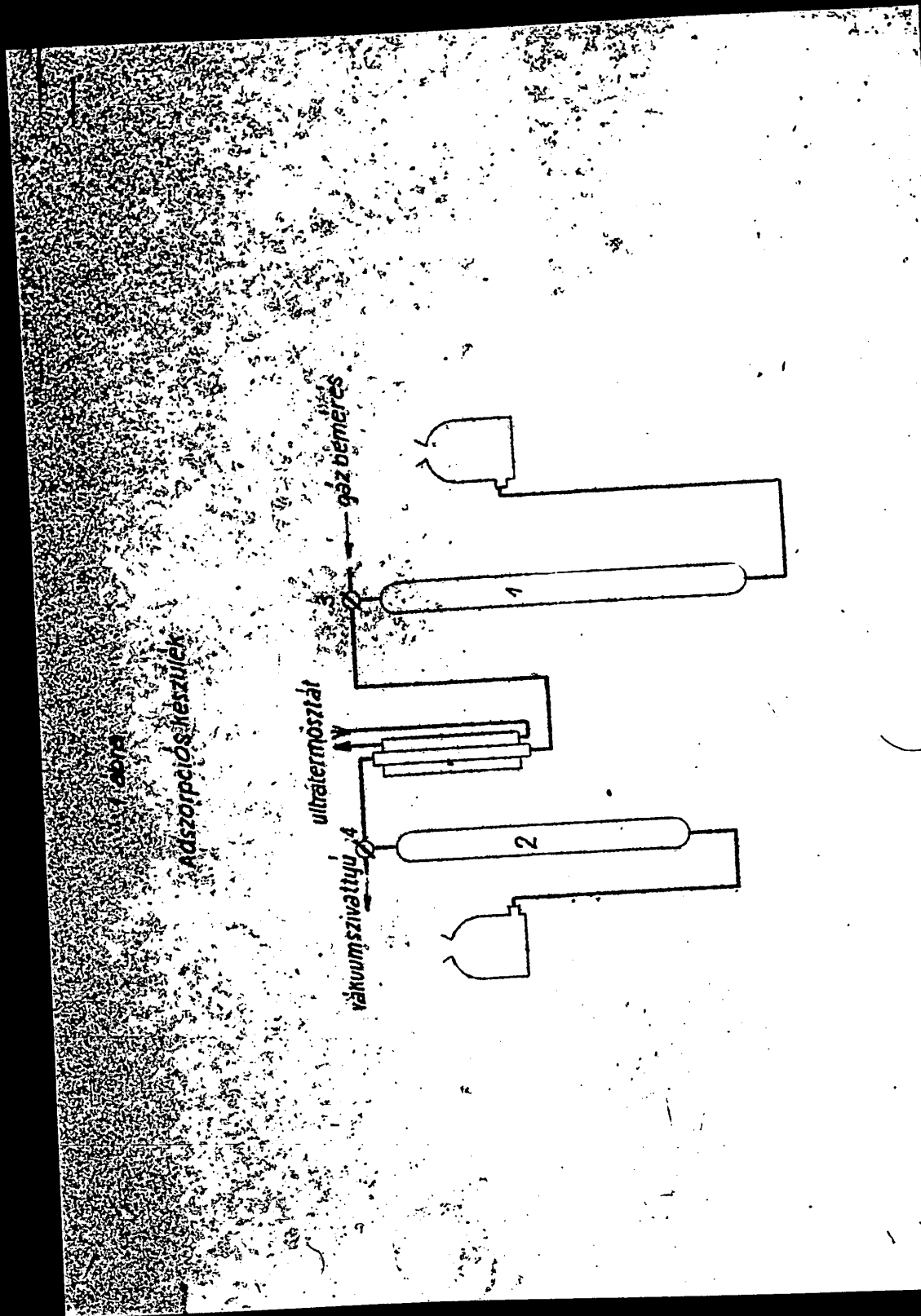
Figure 25. - Gas Turnover of the Pilot Plant /Scrubber Gas; Cooler; Gas; Adsorbed Substance; Steam; ~~Heat Exchanger~~ Overhead product Adsorption Section; Feed; Rectification Section; Bottom Product; Desorber; Steam; Flash;

Figure 23. Pressure and Temperature Distribution in the Chromatographic Column; Overhead Product; Cooler; Pressure; Temperature; Feed; Adsorber; Bottom Product, Rectification; Desorber; Steam; Scrubber Gas; Carbon Lift Feed; Flash

Figure 2. Schematic Diagram of a Laboratory Semi-Continuous Apparatus and of a Column Element; Laboratory Column Element; Size - 1x5

Figure 1. Variations of the Separation of PO Gas; PO Gas

POOR ORIGINAL

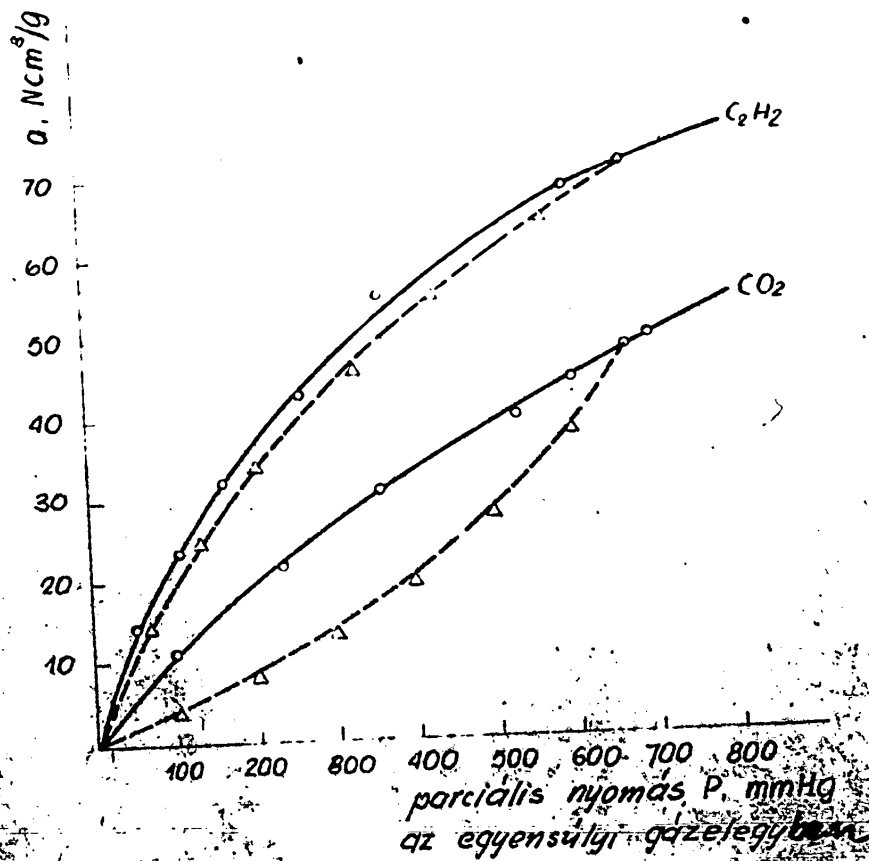


POOR ORIGINAL

12. ábra

C_2H_2 és CO_2 izotermák 20 °C-on

— vivőgázzal
- - - elegyadszorpcióból

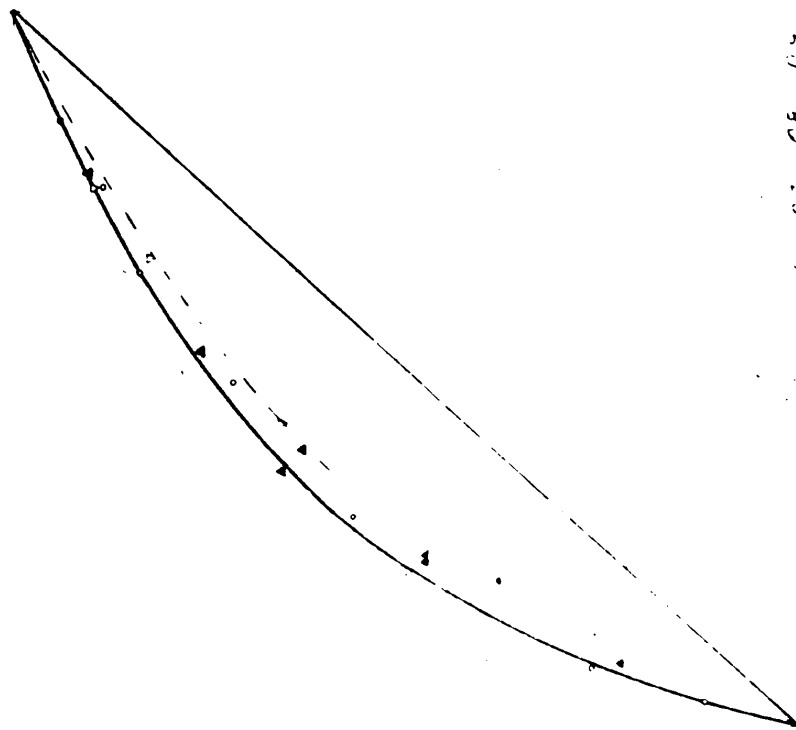


POOR ORIGINAL

ábra
C₂H₂ - CO₂ gáz-adszorptívum egyensúlyi görbe

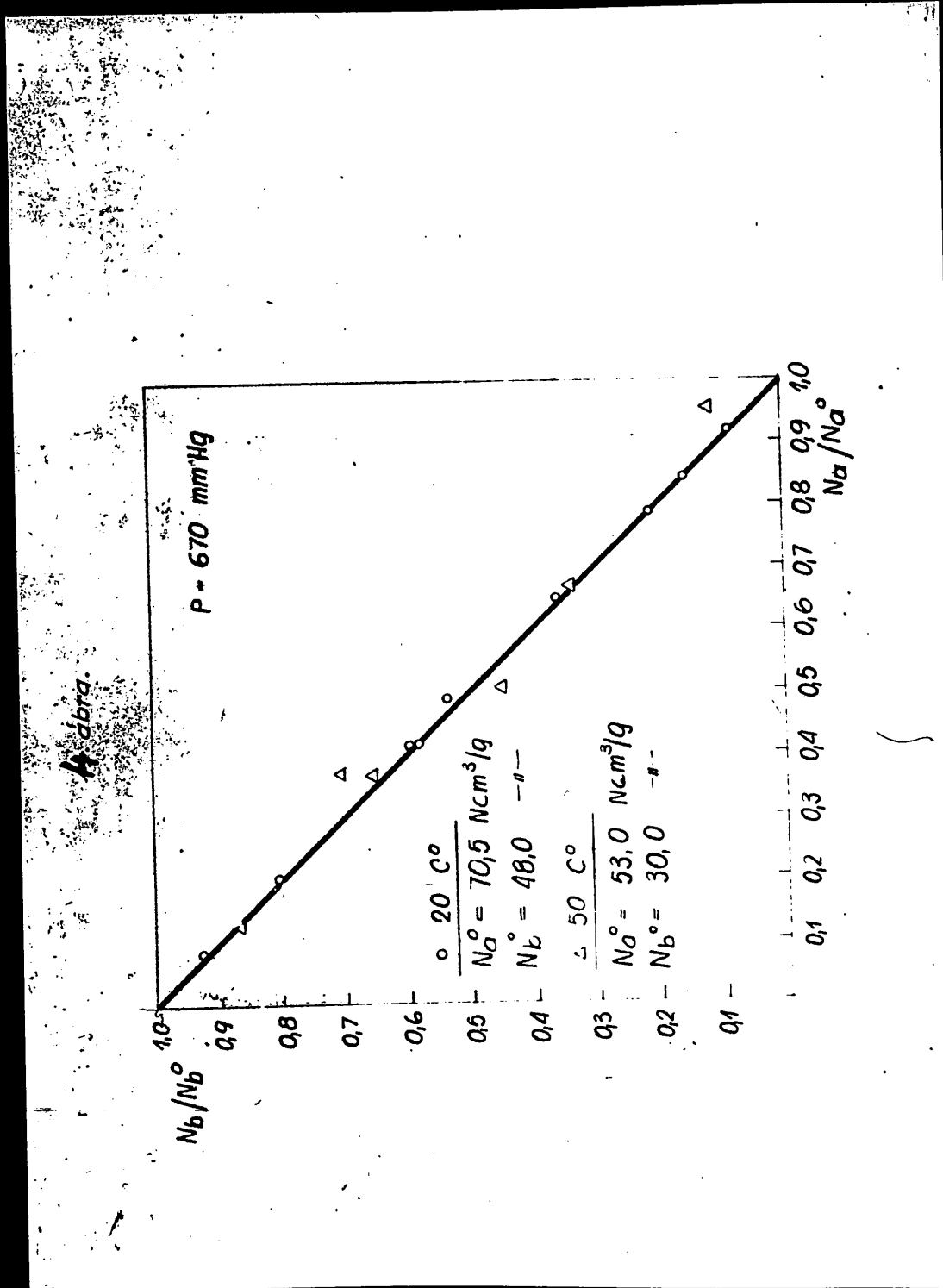
o 20 C°-on mért értékek
▲ 50 C°-on " "
● 90 C°-on " "

10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

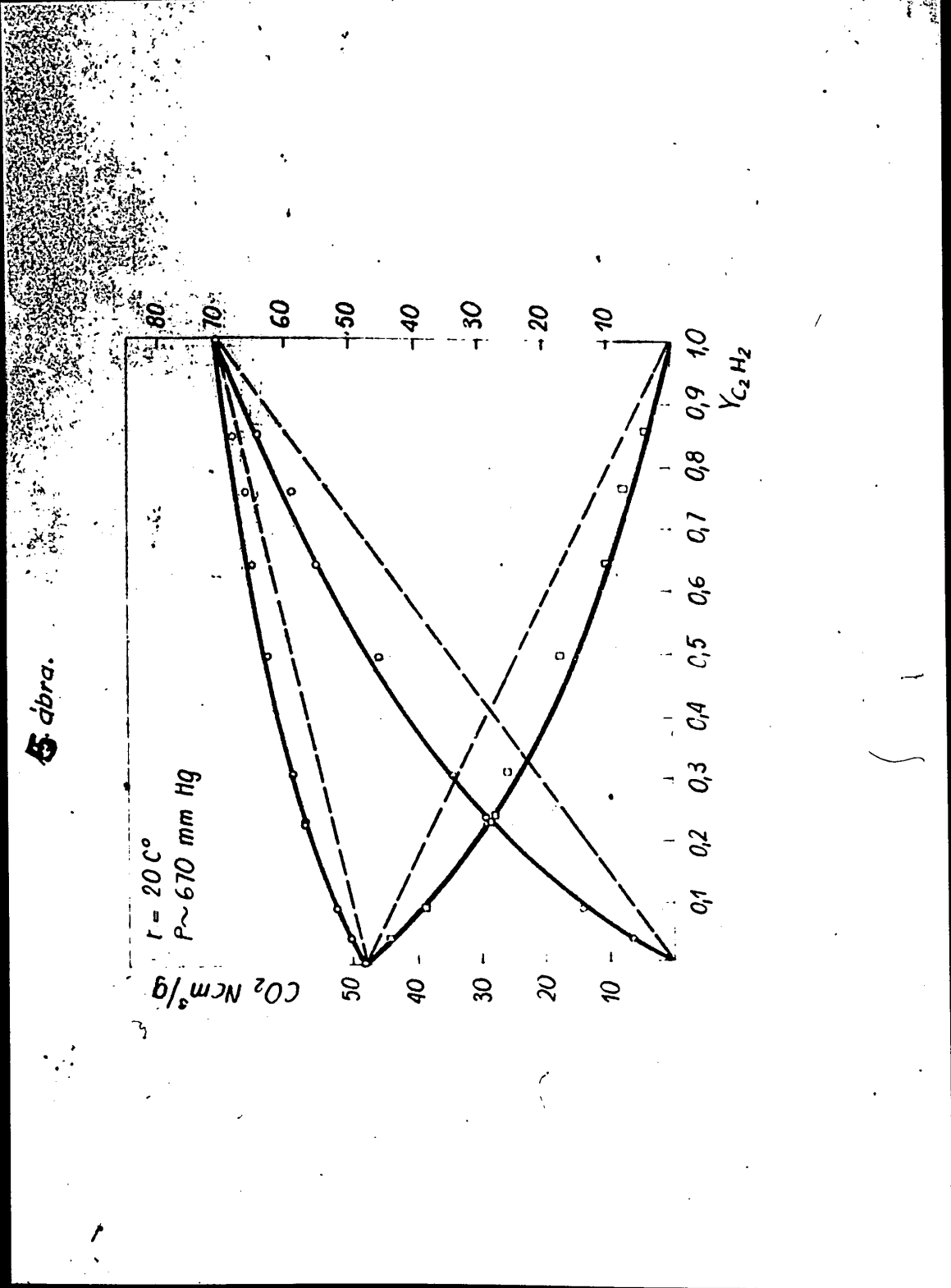


0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0
p (atm)

POOR ORIGINAL



POOR ORIGINAL



POOR ORIGINALCONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY II

Investigation of dynamic adsorption on fixed and moving carbon beds

Dr. P. Bondock and L. Szeneszy

In ^{the} our previous paper the general technological scheme of the continuous gas chromatography was disclosed and a short discussion of our laboratory equipment and pilot plant given. This paper deals with ~~our~~ ^{the} investigations covering problems arising in connection with dynamic adsorption.

The experiments have been carried out in the simple apparatus shown in Figure 1. After suitable preparation, the activated carbon, ~~designated~~ ^{marked} "UXIT A", was placed in a glass tube of 13 mm inner diameter, through which acetylene - hydrogen mixture was passed at constant velocity. The exit gas was bubbled through a vessel filled with Ilosvay-reagent, where the ^{break through} ~~emerging~~ time of the acetylene was recorded. This reagent gets red in the presence of very small ^{quantities} ~~quantities~~ (under 0.1 per cent), the beginning of the colour change is well perceptible and reproducible.

If a mixture of acetylene and inert gas is passed through ^{activated} fixed carbon bed, after the elapse of a certain period from the beginning of the experiment /the so-called break through time/ acetylene emerges from the carbon layer in the carrier gas, its concentration then increases and reaches the acetylene concentration in the feed gas. The results of such an experiment are shown in Figure 2, where break through times taken in carbon columns of different heights at constant gas velocities are plotted as a function of zone length. It can be seen from the Figure, that up to a certain carbon column height, exceeding so-called working zone length, the correlation becomes linear

POOR ORIGINAL

which means that the advancing velocity of the concentration distribution section, the so-called working zone, is constant and the length of the working zone does not change. The ^{of the} working zone length l_w , i.e. the length where the above linear correlation holds good, may therefore be estimated from Figure 2. The advancing velocity of the working zone can also be determined from the Figure. The correlation between the break through time and the zone height being linear, the length of the working zone does not change while the working zone is advancing. Therefore, if the working zone advances during time τ as far as L cm, this means that during the same period a zone of L cm length has been saturated with acetylene. The adsorption capacity of the ^{activated} carbon being known from the adsorption of acetylene, if it is assumed ^{that} the adsorption from the gas stream takes place under isothermal conditions, no difficulty will be experienced in calculating the ^{velocity} advancing of the working zone in advance l_w .

Under these circumstances, if a gaseous mixture, the concentration of which is C_0 /cu.cm acetylene per cu.cm total mixture/, is introduced at a velocity of V cu.cm/min. into an adsorbent layer with a cross-section of S sq.cm and the working zone has advanced L cm during τ minutes, the ^{the introduced} ~~charged~~ acetylene quantity during the ^{length} ~~same~~ ^{period} of time $(C_0 V \tau)$ is equal to adsorbed acetylene quantity q_{max} / aSL , assuming the acetylene content of the gas filling the free space of the ^{activated} carbon bed

/1/ Dubinin, W.G., and Tschmutoff: Physico-chemical principles of antigas protection, Moscow 1939 /in Russian/

POOR ORIGINAL

-- 3 --

X adsorption capacity ^{xx} (determined by static method (static adsorption capacity))

be neglected. In the present investigations this means an error below 1 per cent. Therefore

$$C_0 V \tau = a S L \quad /1/$$

where a (cu.cm acetylene/cu.cm adsorbent) denotes the equilibrium static activity of the adsorbent at an equilibrium concentration C_0 . The advancing velocity of the working zone from equation /1/ will be:-

$$u = \frac{L}{\tau} = \frac{C_0 V}{a S} \quad /2/$$

The justification of the above disclosed calculation method is given in Table 1. A mixture of 9,3 per cent acetylene and of 90,7 per cent hydrogen was passed through the adsorber ^{the bed} at different velocities. The experimental and calculated values of the advancing velocity of the working zone are in satisfactory agreement. The equilibrium static ^{adsorption capacity} activity of the acetylene was determined from Figure 3, which represents the isotherms of acetylene, determined by conventional method /2/ on the activated carbon employed. The equilibrium static ^{adsorption capacity} activity of acetylene, $a = 17,5$ cu.cm(NTP) ^{S.t.p. per} /g. = $8,75$ cu.cm(NTP) ^{S.t.p. per} /cu.cm adsorbent volume

Results of break through experiments at various acetylene concentration are given in Table 2.

Table 1

V/S cu.cm/sq.cm.min	u cm/min	u calculated	u measured	L/ cm/min	L ₀ cm
174,5	1,86	1,82	1,82	2,7	2,7
270,0	2,87	3,10	3,10	3,6	3,6
600,0	6,38	6,95	6,95	6,2	6,2

27
..K.Lewis, E.R.Gilliland, B.Chertow, and S.P.Cadogan, Ind. Eng. Chem., 42, 1319 /1950/

POOR ORIGINAL

Table 2

per
V/S = 300 cu.cm/eq.cm.min p ~ 760 mm Hg

C ₂ H ₂ Vol. per Cent	cu.cm H ₂ (S.T.P.) per cu.cm	u calculated cm/min	u measured L/τ cm/min	L ₀ cm
6.5	6.4	3.04	2.94	3.22
8.7	8.3	3.14	3.25	3.54
9.3	8.7	3.22	3.44	3.82
12.0	10.2	3.53	3.82	4.08
18.7	14.7	3.82	4.84	4.24
45.3	26.2	5.19	7.57	3.88

The difference between calculated and measured values may be explained as follows. If break through ^{point} experiments on activated carbon beds of different heights could be carried out under isothermal conditions, the equilibrium static ^{adsorption capacity} capacity at a given acetylene concentration might be calculated from the measured advancing velocity of the working zone L/τ , i.e. a point of the isotherm of acetylene would be obtained. According to equation /1/

$$a = \frac{\tau C_0 V}{L S} \quad /3/$$

The "isotherm plots" of acetylene for gaseous mixtures of various concentrations at a temperature of 20°C have been taken by this method, and are shown in Figure 3 /broken line/. It can be gathered from the Figure that with increasing partial pressure of acetylene the deviation between the two curves also increases. This may be explained by the fact that during the dynamic experiments no time is available to remove the heat of adsorption, as a result of which the temperature of both the activated carbon and the gas rises. Another consequence is that under dynamic conditions the adsorbent cannot be saturated up to the equilibrium static activity $a_2 < a_2^0$, and this explains the deviation between calculated and measured u values. Each point of the dyn "iso

POOR ORIGINAL

-- 5 --

"isotherm" calculated from the advancing velocity of the working zone, belongs to different isotherms. The ratio of the calculated and measured values of the advancing velocity of the working zone thus represents the degree of saturation of the activated carbon under dynamic conditions.

If there are two substances to be adsorbed in the gas introduced into the adsorber instead of one, these substances influence each other's adsorbability. During the resolution of partial oxidation end gas, part of the carbon dioxide will also be adsorbed beside acetylene. The influence of the presence of carbon dioxide on the adsorption of acetylene has been investigated in a special experimental series, the results of which are given in Figure 3. Keeping acetylene concentration approximately constant in the experiments, carbon dioxide concentration in the feed gas has been varied.

Table 3

 $v/s = 225 \text{ cu.cm/sq.cm.min.}$ $p = 760 \text{ mm Hg}$

C_2H_2 per cent	CO_2 per cent	C_2H_2 cu.cm NPT /cu.cm	$u_{calc.}$ (G.P.) cm/min.	$u_{measured}$ L/C cm/min	L_0 cm
8,7	-	8,3	2,36	2,44	3,08
8,76	2,3	8,3	2,38	2,48	3,07
8,96	5,0	8,4	2,40	2,51	3,15
8,27	8,48	7,9	2,15	2,88	3,50

It can be seen from the Table that the advancing velocity of the gas front as well as the difference between calculated and measured u values slightly increases with increasing carbon dioxide concentration. These findings agree with the results of the experiments.

-- 6 --

results of investigations dealt with in the literature, according to which smaller quantities of acetylene are retained in the case of mixture adsorption than those adsorbed from pure acetylene. Only qualitative conclusions may however be drawn from Figure 3. This is due on the one ~~hand~~ to the fact that the acetylene concentration is not constant, as a result of which also the value of u is changed. The second reason is ~~the~~ the inherent inaccuracy of break through ^{point} experiments. Acetylene adsorption is only slightly decreased by the presence of carbon dioxide and the variation of u values is therefore of the same order as the experimental error in break through ^{point} experiments /5-10 per cent/. Table 3 shows however that the ~~presence~~ presence of carbon dioxide does not influence acetylene adsorption considerably /for full particulars, see paper III/.

In the course of ~~our~~ ^{the} further experiments, the influence of the activated carbon humidity on acetylene adsorption was investigated. The ^{Static adsorption capacity} equilibrium activity of the activated carbon is a very important factor as regards dimensioning of the process. Under manufacturing conditions, the ^{activated} carbon contains a certain quantity of humidity, which influences its activity to a considerable extent.

Hitherto in ~~our~~ ^{the} experiments the activated carbon was not dried by ^{heating} annealing it in vacuum, but by ^{putting} keeping the carbon in a desiccator at 150°C for 1 1/2 hrs. The carbon dried in this way contains about 0,5 - 1,0 per cent water, which corresponds to the humidity prevailing under industrial ~~production~~ conditions. The gas to be investigated was not dried, but charged-saturated with steam at room temperature, the end gas of the ~~process~~

POOR ORIGINAL

partial oxidation being also saturated. In order to clear the
influence of the humidity, the activity of carbon towards acetylene
was examined for various water contents.

The humidity of the carbon sample water content was determined
by distillation with xylene, whereas the activity of the
residue was measured according to a quick test method developed
by us. The basis of this method is as follows: Two

of activated carbon columns of different heights /columns of 10 and 15 cm
heights were used in our experiments/ are subsequently placed
in the glass tube of the apparatus shown in Figure 1. Passing
C₂H₂ + H₂ gaseous mixture of identical composition through
the two carbon columns, break through times were measured,

observing the colour change of the Ilosvay reagent. The ratio of
the difference between the carbon heights and of the difference
between the two break through times constitutes u , i.e.
the advancing velocity of the break-through gas front, since

$u > L_0$. Substituting the value of u into equation (2), equilibrium
activity may be calculated. Determination of the break through
points can be carried out in approximately 30
minutes. Accuracy of the test is ± 5 per cent. The method is
especially suitable for a rapid comparison of the activities
of various carbon samples.

In Figure 4, the carbon activities x are plotted as a
function of the water content of the activated carbon /%
12.48 per cent acetylene/. According to the experiments, the
activity for acetylene rapidly decreases with increasing humidity,
as a result of which the advancing velocity of the break-
through gas front and the length of the working zone increased

POOR ORIGINAL

-- 8 --

Dimensioning of a Continuous Adsorber

On dimensioning the continuous adsorber, two important objects points must be taken into account, viz.:-

- 1/ The total quantity of gas to be recovered /acetylene/ should be adsorbed without losses.
- 2/ The gas adsorption capacity of the adsorber should be utilised to the greatest possible extent.

The acetylene quantity fed to the adsorber in unit time is $C_0 V$. The gas adsorption capacity of the adsorbent passing through the adsorber in unit time is $a_d S w$, where w denotes the linear velocity of the activated carbon, and a_d denotes the dynamic adsorption capacity.

These two assumptions hold good, if

$$C_0 V = a_d S w$$

Hence the velocity of the moving carbon bed

$$w = \frac{C_0 V}{a_d S}$$

From equations /2/, /3/, and /5/ follows:-

$$w = u_{\text{measured activated}}$$

The velocity of the carbon bed must therefore be set to equal the advancing velocity of the working zone,

The above relationship is valid only in case the height of the activated carbon bed above the gas feed point is greater than, or equal to, the length of the working zone $(L > L_w)$. If such is the case, the working zone in the adsorber is formed

POOR ORIGINAL

- 9 -

along the length of L_0 , calculated from the feed point, and does not advance. If the carbon velocity in the adsorber becomes greater, i.e. when $w > u$, then

$$C_0 V < a_d S w \quad (6)$$

and

$$\frac{C_0 V}{S w} < a_d \quad (7)$$

which means that the acetylene quantity adsorbed by unit volume of activated carbon is smaller than the dynamic activity. Due to this, the activity of the carbon is not utilized to the greatest extent, and an excess quantity is circulated in the system.

On the contrary, if $w < u$, then

$$\frac{C_0 V}{S w} > a_d \quad (8)$$

and the acetylene quantity by unit volume of carbon is larger than the dynamic activity, as a result of which the working zone advances in the adsorber at a given velocity and after the length of time of $\frac{L - L_0}{u - w}$ having elapsed, it will break even through an adsorbent zone of the length L .

As a consequence, the dimensioning of the continuous adsorber must be carried out so as to meet the undermentioned requirements:-

- 1/ The carbon velocity should equal the advancing velocity of the gas front $/w = u/$, and
- 2/ The height of the adsorption zone should be greater than the length of the working zone $/L > L_0/$.

POOR ORIGINAL

-- 10 --

Mass velocity $/W/$ can be calculated from the linear carbon velocity on the basis of undernoted correlations:-

where $W = S w_s$ /9/
 S denotes the apparent density of the activated carbon g/cm³, and w_s denotes volume weight of the activated carbon g/cm³.

The method disclosed in the foregoing may be applied for the case also, when there are two components to be adsorbed from the carrier gas instead of one, such as acetylene and carbon dioxide. With two components to be adsorbed there are two working zones in the adsorption section, and these zones move at different velocities. The advancing velocity of the working zone of the component of lesser adsorbability, in our case carbon dioxide, is larger than that of acetylene, in this case, frontal chromatography takes actually place in the so-called "adsorption" section. With the purpose of acetylene recovery, only the adsorption of acetylene must be taken into account in dimensioning the adsorber. In the case of mixture adsorption however the components mutually lower each other's adsorbability, which means that in the presence of carbon dioxide smaller quantities of acetylene are adsorbed than from pure acetylene. From a practical standpoint this means that the length and the advancing velocity of the working zone must be determined for acetylene only in the presence of carbon dioxide of a given concentration, whereas for calculation purposes the value of " a " should be taken from the partial isotherm of acetylene.

Under these circumstances the activated carbon passing the adsorber retains the total quantity of acetylene charged, and part of the carbon dioxide, whereas the remaining quantity

POOR ORIGINAL

-- 11 --

of carbon dioxide passes through the adsorber with the carrier gas. If it is the object of the process that only acetylene should be present in the adsorbed phase and that the carrier gas should contain the total quantity of carbon dioxide, the continuous frontal chromatography must be combined with displacement chromatography.

The continuous adsorber may be set in a way to adsorb all the acetylene and carbon dioxide from the carrier gas. In this case the dimensioning of the adsorber should be on the basis of carbon dioxide break through ^{point}, i.e. the ^{of activated} decisive carbon velocity is determined by the advancing velocity of the carbon dioxide break-through front. Under these circumstances the activated carbon is not saturated up to its equilibrium mixture adsorption capacity.

The correlations ~~is~~ obtained ~~is~~ for the design of a continuous adsorber have been verified in a semi-continuous laboratory equipment, described in ^{the} our first paper. In these experiments, a gaseous mixture of nitrogen ^{and} acetylene was fed into the column. The equipment was therefore working as a continuous adsorber, since there exists a considerable difference between the adsorbabilities of acetylene and nitrogen, and adequate resolution may be ensured also by single pass adsorption.

The experiments were carried out as follows:

By setting the carbon feeder, constant carbon velocity

POOR ORIGINAL

-- 12 --

was ensured, corresponding to a linear velocity of 9 - 9,5 ^{per} cm/min., or to a mass velocity of approximately 22 g/min.

The gaseous mixture with an acetylene content of 7,3 per cent was fed in the upper third of the column and withdrawal of the non-adsorbed gases took place approximately 50 cm above the feed point. The feed velocity was set at a maximum value, where the ^{discharged} exhaust gas was still acetylene-free. Condition ^{was} thus realised, i.e. the moving carbon ^{bed} velocity was about equal to the advancing velocity of the break-through gas front. The gas retained on the activated carbon was released by heating at the lower end of the column /200 - 250°C/ and by direct ^{stripping} blowing of steam; the gas was then withdrawn above the adsorption section. Passing the bottom product through the cooler steam is condensed and the remaining gas ^{was} almost pure acetylene.

On Figure 5, the variation of the ^{of} acetylene quantities fed and produced respectively ^{are} is plotted as a function of time. The experiments were conducted in a way to produce an acetylene free overhead product. The loss in acetylene is the result of incomplete desorption in practice on the one hand, and of the dissolution of acetylene in the condensing water upon cooling the bottom product on the other hand. Due to the above losses, the acetylene quantity charged ^{fed} will serve as a basis for adsorption calculations.

At an acetylene concentration of 7,3 per cent of the batch experiments, and at a gas feed velocity of 100 cu.cm/min.,

POOR ORIGINAL

— 15 —

i.e. 836 cm/min, used in the moving bed runs, the advancing rate velocity of the gas front will be:

$$u_{\text{measured}} = 8.45 \text{ cm/min}$$

which is closely equal to the carbon velocity 9 cm/min. According to equation /5/, the adsorbed quantity is constant:

$$q_s = \frac{C_s V}{S W} = \frac{13.836}{8.45} = 1.22 \text{ cu.cm/cu.cm} = 14.44 \text{ cu.cm/gr}$$

the volume weight of the activated carbon is 0.5 g/cu.cm /apparent weight

In moving bed experiments at a carbon velocity of 22 g/min 300 cu.cm acetylene was fed on an average per minute.

Hence the charge of the activated carbon amounts to be

$$\frac{300}{22} = 13.6 \text{ cu.cm/gr}$$

acetylene, which is also in fair agreement with the calculated value of 14.44 cu.cm/gr.

No detailed investigations have been carried out in connection with working zone length, but certain conclusions may be drawn from the diagrams in Figure 6.

The length of the adsorption section in the laboratory equipment amounted to 50 cm, which is considerably larger than the value to be expected from fixed bed experiments. It can be seen in Figure 6 that for a short time feed gas velocity was increased to approximately 750 cu.cm/min. During the experiment without any acetylene emerging in the overhead product. This means that the length of the adsorption section considerably exceeded that of the working zone, as in spite of the nearly breaking through

POOR ORIGINAL

— 14 —

twofold gas front advancing velocity "u", due to greater gas velocity, the acetylene did not break through the carbon bed.

Dimensioning of a continuous moving bed adsorber may be carried out on the basis of experimental results and of the above disclosed correlations. If the adsorption process is a combined with displacement chromatography, this being in general the case with continuous gas chromatography, the calculations must be modified, and gas streaming from the chromatographic section towards the adsorber, i.e. working of the chromatographic section also taken into account.

SUMMARY

The influence of flow velocity, of acetylene concentration and of the presence of carbon dioxide on the dynamic adsorption of acetylene has been investigated experimentally. Separate experimental series has been carried out for the determination of the influence of humidity on adsorption. Correlations derived in fixed bed experiments have been applied to the dimensioning of continuous moving bed adsorber. The correctness of some assumptions have been proved in a laboratory apparatus with moving bed.

POOR ORIGINAL

Continuous Gas Chromatography II

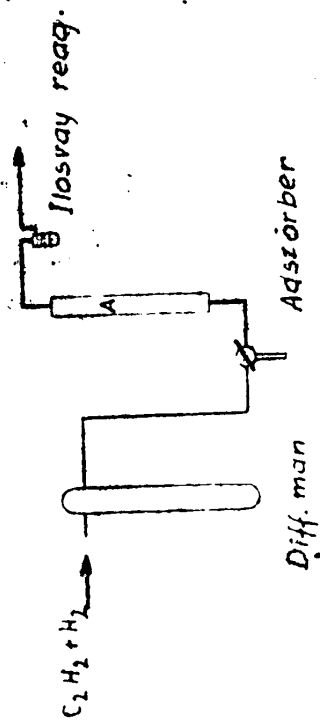
List of Figures

- Figure 1 - Apparatus for the Determination of the Plotting Break Through Curves; Differential Manometer; Adsorber; Ilosvay-Reagent
- Figure 2 - $V/S = 360$ cu.cm/sq.cm.p. per minute
- Figure 3 - Adsorption of C_2H_2 ; cu.cm NTP/gr; Isotherms; Dynamic measurements (S.A.P.)
- Figure 4 - Dynamic Activity as a Function of Carbon Humidity; Water Content in Wt. Per Cent; C_2H_2 cu.cm/gr.
- Figure 5 - Adsorption of $7.3\% C_2H_2 + 92.7\% H_2$ Mixture on Moving Carbon Bed; Feed Gas /10 cu.cm/min. unit/; C_2H_2 Fed; Bottom Product C_2H_2 ; cu.cm/min - hr; Time;
- Figure 22 - Cooler; Cooling Water; Adsorber; Rectifier; Stripping Steam; Dowtherm; Ventilation; Feeder

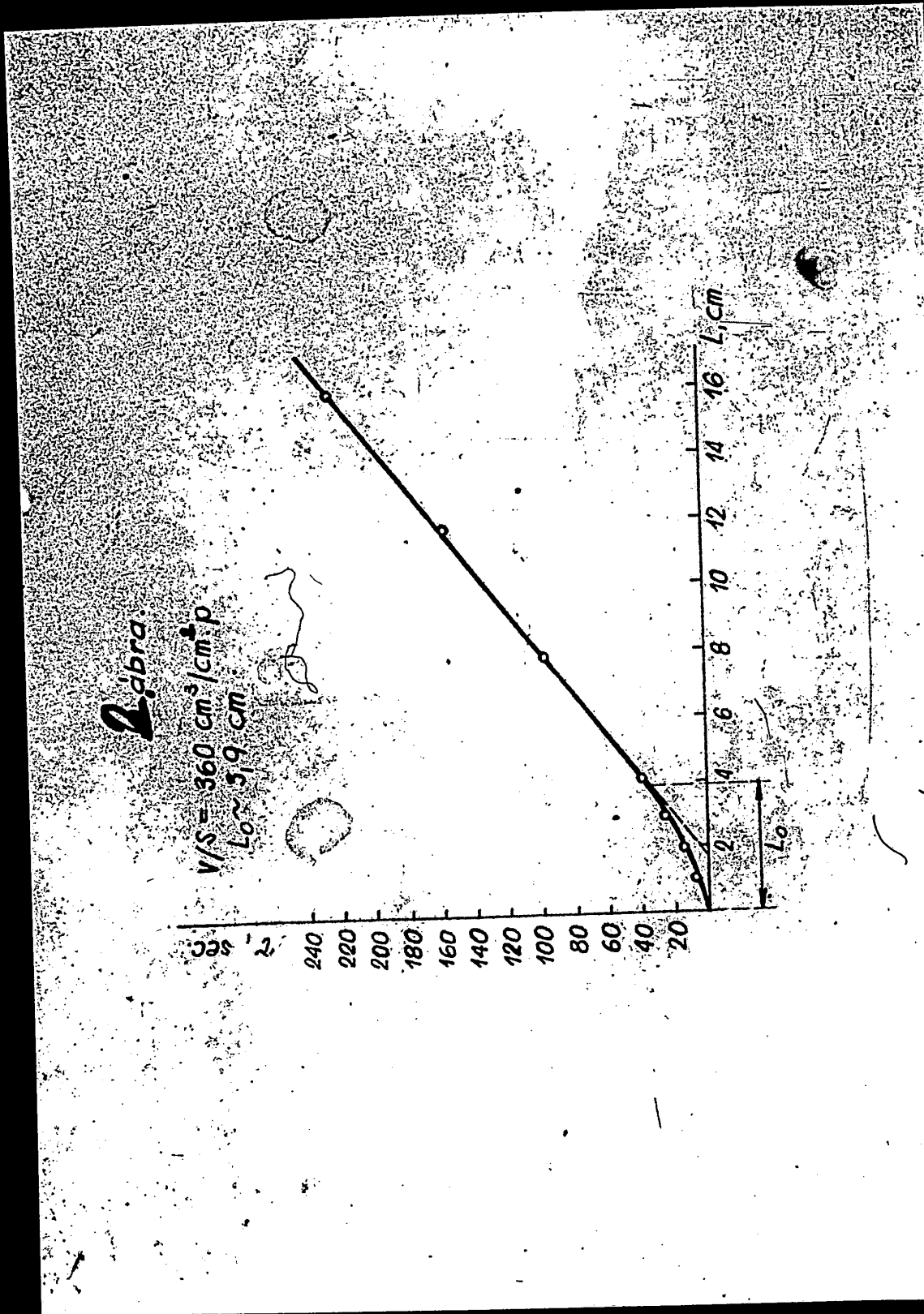
POOR ORIGINAL

1 ábra

Atvitési görbe felvételére szolgáló készülék



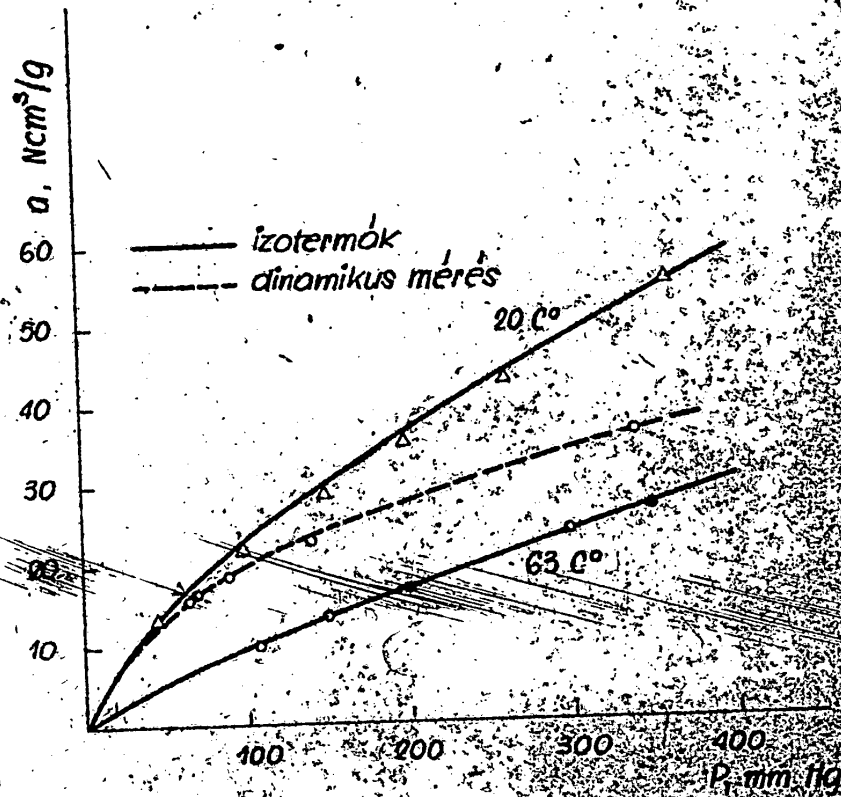
POOR ORIGINAL



POOR ORIGINAL

Fábra.

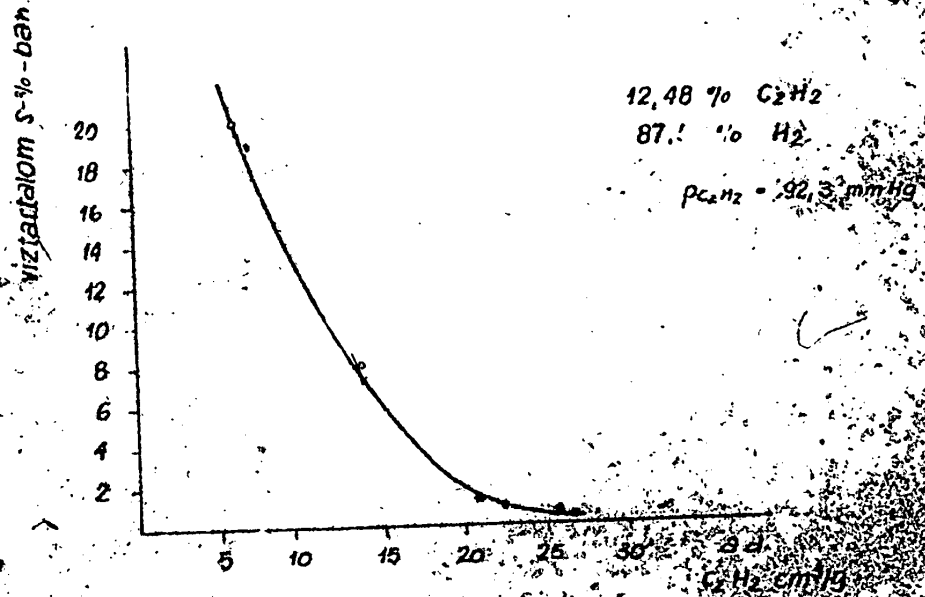
C_2H_2 adszorpciója

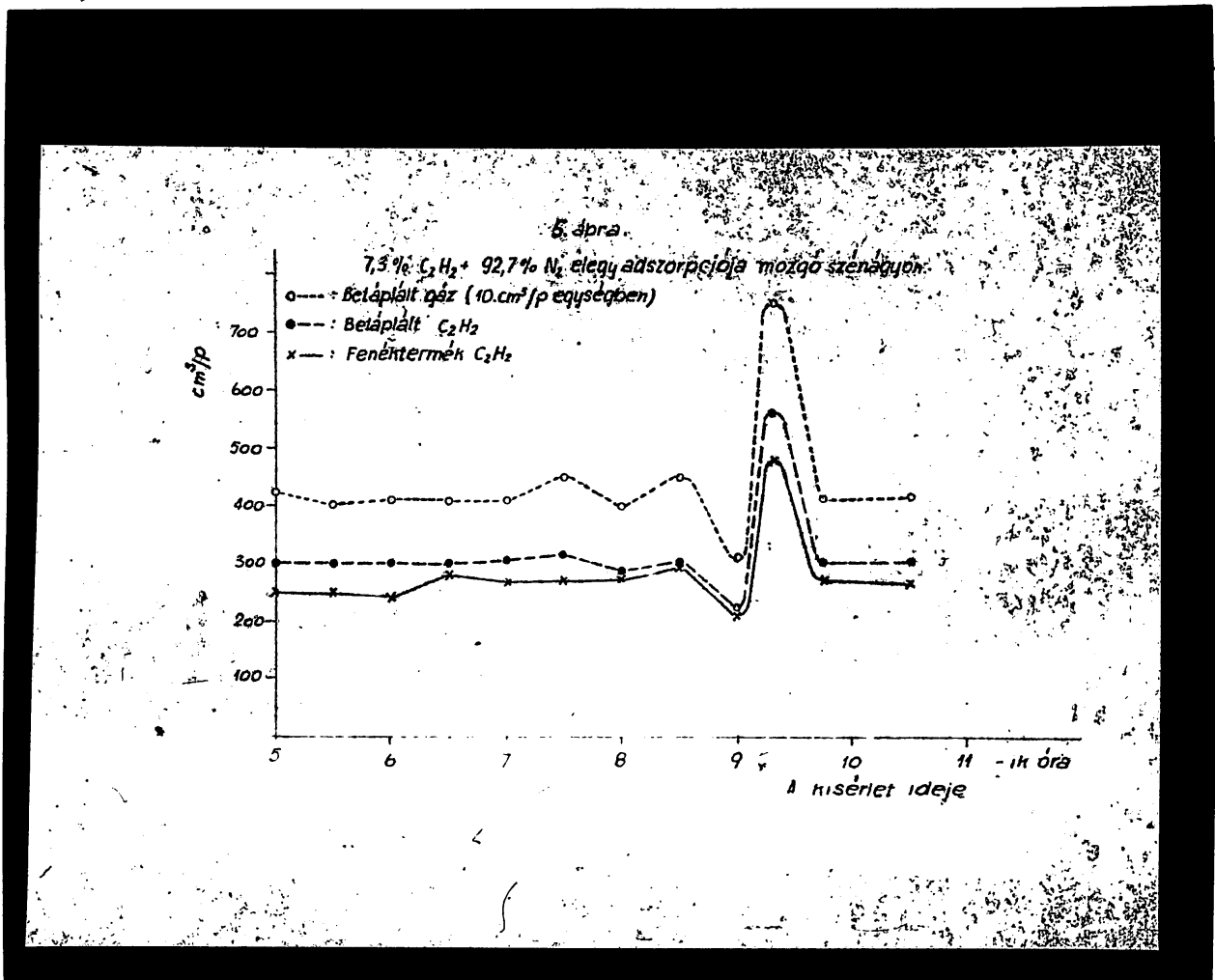


POOR ORIGINAL

4. ábra

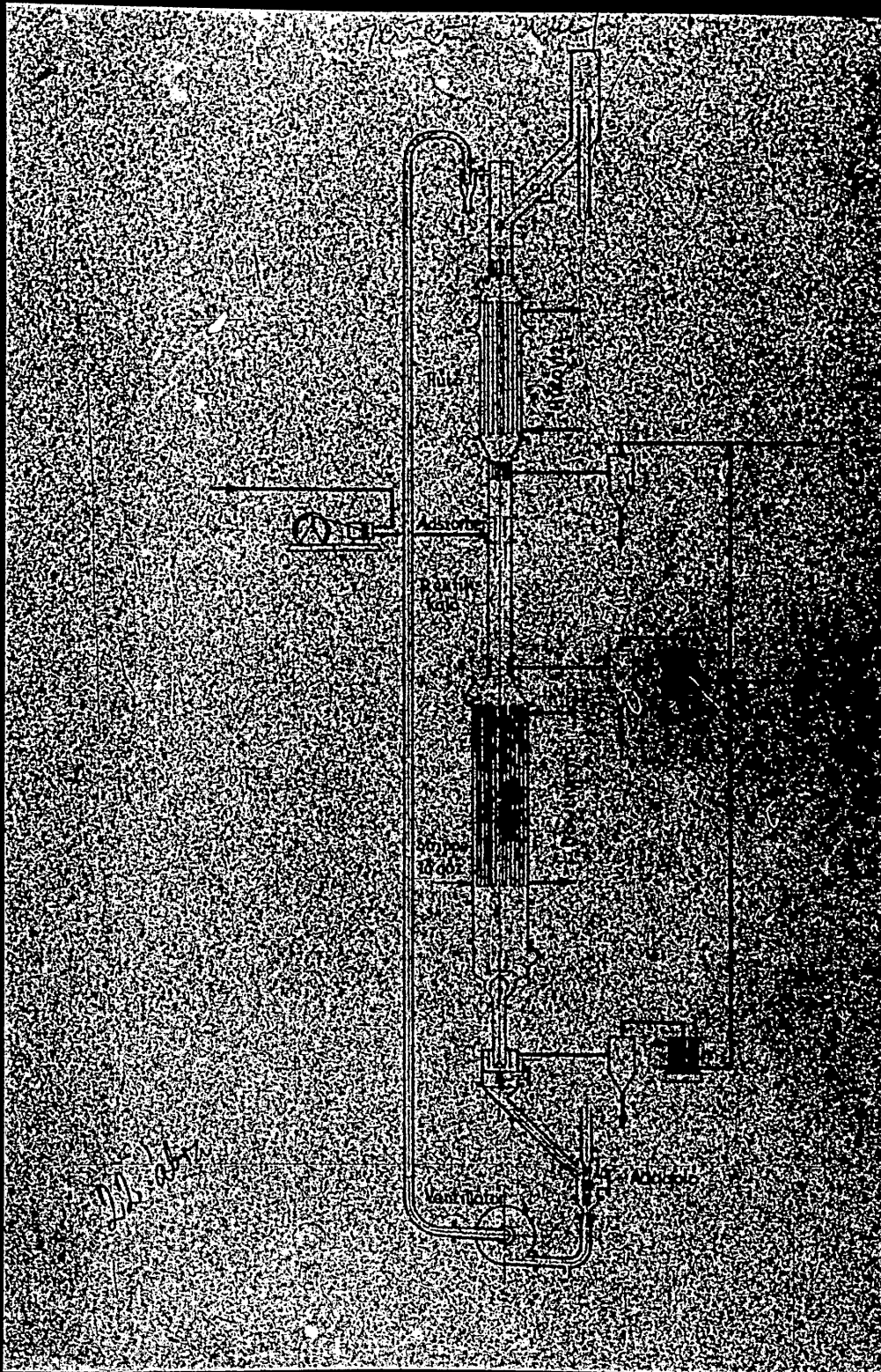
A dinamikus aktivitás jussége a szén nedvessegtartalmától





POOR ORIGINAL

POOR ORIGINAL



CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY III

Investigation of the adsorption equilibrium of acetylene-carbon dioxide mixture

Dr. P. Benedek and L. Szepeszy

With the development of continuous gas chromatography a continuous adsorption operation has been realized for the resolution of gaseous mixtures, which is similar to fractional distillation. As a consequence of this, it has become necessary to investigate adsorption equilibria and ~~adsorption~~ of gaseous mixtures, which have hardly been dealt with up to the present time.

Markham and Benton have tried to apply the Langmuir equation in the calculation of adsorption from mixtures /1/. The values obtained from this equation agree to the experimental data only in an exceedingly narrow range. In a recent work, Bering and Serpinski /2/ have shown the theoretical contradictions of it on the basis of thermodynamic considerations. Recently, Broughton /3/ has carried out the thermodynamic analysis of mixture adsorption. Due to the theoretical inadequacy of the correlation deduced by him, this also supplied values deviating from experimental data. Beside the above cited papers, there are some other publications endeavouring to describe mixture adsorption phenomena.

-
- /1/ E.C. Markham, A.F. Benton: J. Am. Chem. Soc., 53, 497 /1931/
/2/ B.P. Bering, V.V. Serpinski: Zs. Fiz. Him., 26, No. 2, 253 /1952/
/3/ D.B. Broughton: Ind. Eng. Chem., 40, 1506 /1948/

Owing to influences among the components, the deduction of a correlation, on the basis of which the adsorption from a mixture could reliably be calculated knowing only the isotherms of pure gases, is not very promising from a theoretical viewpoint. No data have yet been published dealing with the adsorption equilibrium of acetylene-carbon dioxide mixture.

Description of the laboratory adsorption apparatus:-

Adsorption equilibria ^{were measured} ~~experiments have been carried out~~ in the apparatus shown in Figure 1. The 13 mm diameter glass tube placed in an ultrathermostat and surrounded by a water jacket is able to contain 10 gr activated carbon. One side of the adsorber is connected with a buret of 500 ml capacity, and the other side with a 1000 ml buret, having 1 and 2 ml graduations respectively. The burets serve as liquid traps. They contain saturated ^{Sodium Chlorid} ~~common salt solution~~, which has been shaken with the gaseous mixture to be investigated before starting the experiment, in order to saturate the solution with gas. Due to the vapour pressure of the liquid, the total adsorbed quantity was somewhat smaller than the value found in our comparison tests with Hg as liquid trap. According to experimental data of Lewis, Gilliland, and co-workers /4/, the relative adsorption capacity of two components ~~refere to one another~~ ^{do} is not changed in the presence of a third component. This has been confirmed by our control

/4/ W.K.Lewis, P.R.Gilliland, B.Chertow, W.P.Cadogan:
Ind.Eng.Chem., 42, 1319 /1950/

-- 3 --

measurements and the carbon dioxide - acetylene equilibrium has not been influenced by the presence of ~~steam~~ ^{water vapour.} In order to simplify the method, the above described liquid trap has been used for our measurement series.

Adsorption measurements were carried out on activated carbon of Hungarian make, marked NUXIT A; the same quality was applied in the pilot plant also. Prior to the experiments, the carbon was dried in a desiccator at 150 C for 1,5 hrs in order to remove the adsorbed ~~steam~~ ^{humidity}, and was then cooled, isolated from air, and weighed into the apparatus. The latter is suitable for the purpose of plotting both isotherms and equilibrium curves.

Carbon dioxide applied in the measurements was produced from dry ice, and had a purity of 98-99 per cent. Acetylene of an average purity of 95-96 per cent was taken from a flask.

Carbon dioxide was ^{analyzed} determined in an Orsat apparatus by absorption in KOH of 33 per cent. Acetylene ~~xxx~~ analysis was also carried out in an Orsat apparatus, with basic mercuricyanide solution as absorption liquid. Analysis of carbon dioxide - acetylene mixtures cannot be effected in an Orsat apparatus with accuracy, as also acetylene is adsorbed in the ^{potassium hydroxid solution,} ~~basic liquid.~~ Carbon dioxide was therefore determined separately in part of the sample by means of sodium ^{time} carbonate, where no acetylene is retained at all, and from ^{an other} ~~the remainder~~ of the sample the total quantity of carbon dioxide \uparrow

-- 4 --

+ acetylene gas measured in an Orsat apparatus.

Determination of
Plotting the Isotherm

10 gr of the dried and cooled activated carbon is weighed into the adsorber and the ultrathermostat is connected. By means of the ultrathermostat, the temperature of the activated carbon is maintained constant during the experiments with an accuracy of $\pm 0.2 - 0.5$ C. Acetylene or carbon dioxide is then ^{measured} weighed into buret /1/ of 100 ml capacity, and the volume is recorded. The apparatus is operated at constant, atmospheric, pressure and the individual points of the isotherm are obtained by mixing the gas ^{measured} weighed in with hydrogen in different proportions, and the hydrogen - acetylene, or hydrogen - carbon dioxide mixture is then passed through the adsorber. Hydrogen adsorption being negligible, it does not cause considerable inaccuracy when plotting the isotherm.

Before starting the gas flow, the adsorber is evacuated with a vacuum pump by setting the three way cock, in order to remove the adsorbed air. At the same time the apparatus is controlled for leakages. If the apparatus is impervious to gas, the vacuum pump does not deliver air ^{after} upon evacuating the adsorbed air.

The dead space of the apparatus must be known for the purpose of calculating the adsorbed gas volumes. Determination of the dead space is carried out by means of hydrogen gas which has been ^{measured} weighed into buret /2/. After evacuating the

-- 5 --

of the lead space is directly given by the decrease of hydrogen in the vessel. The adsorbed hydrogen quantities being negligible. The largest deviation in the determination of lead space by the above method does not exceed 3-5 per cent of the adsorbed quantities, even in the range of small partial pressures.

Determination of individual points of the isotherm is effected as under:

Upon evacuating the air from the adsorber, the connection of the vacuum pump is closed and the two burets opened towards the adsorber. By lifting the level vessel of buret /1/, gas is slowly transferred into buret /2/, and returned into buret /1/ again. This gas transfer backwards and forwards is continued as long as the gas volume in the buret does not get constant. According to experiments, after 30 minutes, i.e. approximately 10-15 transfer manipulations, the equilibrium does not change perceptibly. Acetylene, or carbon dioxide content of the remaining gas is determined in per cent, and knowing the barometer pressure the partial pressure of the gas can be calculated, which in this case represents equilibrium pressure. Knowing the quantities of both weighed ^{measured} in gas and remainder gas, the adsorbed gas quantity ^{at} may be calculated taking into account the lead space, and reduced to normal pressure and temperature. The next point of the isotherm is taken from an acetylene /carbon dioxide/ - hydrogen mixture of different composition.

-- 8 --

The isotherms for acetylene and carbon dioxide taken at 20°C are shown on Figure 2.

Determination

Plotting of Equilibrium Curves:-

Determination

Plotting of the equilibrium curve is carried out in a similar way to that of the isotherm. Acetylene and carbon dioxide are weighed into the buret and no hydrogen dilution is applied. It is much more difficult to control the establishment of equilibrium here, and separate experiments have been carried out to investigate the problem.

To approach the adsorption equilibrium, the following experiments have been made:- Adsorption of first acetylene and then carbon dioxide, and adsorption of first carbon dioxide and then acetylene, and finally feeding of acetylene - carbon dioxide mixture. According to ^{the} our experiments, approximately 20 transfer manipulations of about 2 minutes each are necessary to reach equilibrium. After 10 transfers /abt. 20 minutes/, if acetylene has been fed first, about 30-50 per cent larger value is obtained than the actual separation factor, whereas when carbon dioxide has been fed first, the value measured is 30 - 50 per cent smaller. After transfer manipulations of 40 minutes, identical separation factor values are obtained starting from both sides. In the case of gaseous mixture feed, 30 minutes transfer manipulations are enough to suitable approach to equilibrium. Experimental

-- 7 --

data show the results of 30 and 40 minutes transfer manipulations respectively.

Reading the volume of the gas remainder upon conclusion of the gas transfer, the acetylene and carbon dioxide content of the equilibrium gas phase was determined. Taking into consideration the dead space, the adsorbed quantities of each gas have been calculated on the basis of the material balance of the feed gas and the gas remainder, and reduced to normal pressure and temperature. Equilibrium measurements have been carried out at 20, 50 and 90 C to investigate the acetylene - carbon dioxide equilibrium, i.e. the temperature function of the separation factor α . In all three cases the temperature of the adsorbent has been set and maintained constant by means of an ultrathermostat.

Table 1 shows the measured values of the adsorption of acetylene - carbon dioxide mixture at 20 C.

Final results of equilibrium measurements at 50 C and 90 C are presented in Table 2.

1. táblázat.

acetilén- és szén-dioxid-adszorbatum egyenletű Nuxit A szilíciumdioxidon 20 °C-on 100 mm Hg absz. nyomáson /130-145 mm Hg absz./

Bemenő C_2H_2 cm ³	866,60	803,0	753,0	625,0	470,0	316,0	375,0	192,0	78,8
Maradék C_2H_2 cm ³	168,0	151,2	148,2	121,9	91,5	57,2	55,8	35,4	12,9
Beviteli CO_2 cm ³	70,2	125,6	190,0	309,8	485,0	490,0	502,0	775,0	785,0
Maradék CO_2 cm ³	29,2	47,6	81,0	124,0	206,0	185,8	190,2	353,0	301,0
Adszorbatum C_2H_2 ncm ³ /g	64,3	59,2	55,2	45,7	34,4	29,2	29,1	14,2	6,02
Adszorbatum CO_2 ncm ³ /g	3,77	7,03	9,97	17,04	25,35	27,82	23,35	33,45	44,2
Adszorbatum " "	68,07	66,28	65,17	62,74	59,75	57,02	57,45	52,65	50,22
Adszorbatum CO_2 analízis- bűnt. %	0,853	0,762	0,647	0,496	0,308	0,236	0,227	0,091	0,041
Adszorbatum C_2H_2 analízis- bűnt. %	0,945	0,892	0,847	0,720	0,576	0,512	0,506	0,269	0,120
1. nyerső //	2,95	1,58	3,03	2,72	3,00	3,40	3,49	3,67	3,19

40. számú kiértékelés

Átlagos = 3,11

-- 9. --

Table 2

Equilibrium data of acetylene - carbon dioxide mixture at
50 and 90°C respectively and at atmospheric pressure
/735 - 745 mm Hg abs./

t° C	y C H 2 2	x C H 2 2	α	α mean value
50	0,764	0,91	2,78	
	0,539	0,773	2,91	
	0,40	0,642	2,79	
	0,372	0,669	3,41	2,91
	0,251	0,481	2,76	
	0,243	0,486	2,94	
	0,099	0,231	2,73	
90	0,76	0,902	2,91	
	0,668	0,83	2,43	
	0,438	0,664	2,54 ^o	2,58
	0,233	0,452	2,71	
	0,138	0,268	2,29	

Literature Review and Evaluation of the Experiments:-

Recently, Lewis, Gilliland, and co-workers /4/, as well as Bering and Serpinski /5/ have made important contributions to the study of adsorption equilibrium. Lewis and co-workers have investigated equilibrium relationships of hydrocarbon mixtures on activated carbon and silicagel, and

/5/ B.P.Bering, V.V.Serpinski, Izv.AK.Nauk OBN, 6, 997 /1952/

-- 10 --

have published over 30 curves of binary gaseous mixtures. The influence of gas composition, temperature, and pressure on adsorption equilibrium has been investigated by them. Dissimilar to liquid-vapour equilibrium, the equilibrium curve with adsorption equilibrium has been taken by them for a given total pressure and constant temperature. The expression used for the selectivity of adsorption is essentially the same as the relative volatility, α , well known from distillation calculations:-

$$\alpha = \frac{x_b y_a}{y_b x_a} = \frac{y_a N_b}{y_b N_a} \quad /1/$$

where x denotes the mole fraction of the components in the adsorbed phase,

y the mole fraction of the components in the gas phase,

a the component of lesser adsorbability,

b the component of higher adsorbability,

N_a and N_b denote the adsorbed quantities from the mixture /mole/kgf/.

With binary mixtures, the value of the fraction remains unchanged, if the adsorbed quantities are substituted in equation /1/, instead of the mole fraction of the substance to be adsorbed.

With adsorption, the factor α is usually termed separation factor or selectivity coefficient. According to experimental data, the separation factor α is practically independent from gas composition at constant total pressure, and slightly decreases with a rise in pressure. No details have

-- 11 --

been communicated as to the effects of temperature.

If α is independent of the gas composition at a given temperature and pressure, the equation of the equilibrium curve will be similar to the distillation equation, hence:-

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)/x} \quad /2/$$

and

$$x = \frac{y}{\alpha - (\alpha - 1)/y} \quad /3/$$

where y and x are the mole fractions of the component of lower adsorbability, in the gas and adsorbed phase, respectively.

According to their experimental data, the following correlation holds good for the quantities adsorbed from a mixture

$$\frac{N_a^0}{N_a^0} + \frac{N_b^0}{N_b^0} = 1 \quad /4/$$

where N_a^0 and N_b^0 denote the adsorption /mole/kg./ of the pure component at the total pressure of the mixture and at a given temperature.

This equation was originally set up by Williams for the adsorption from liquid mixtures.

Experimental data obtained in the examination of several binary mixtures showed a maximum deviation of 6 per cent from the straight line representing equation /4/ in coordinates $N_a^0/N_a^0 - N_b^0/N_b^0$. The same equation holds good for multi-component systems also.

$$\sum N_i^0/N_i^0 = 1 \quad /5/$$

-- 12 --

Bering and Serpinski evaluated their experimental data also on the basis of equations /1/ and /4/, and at the same time proved their validity.

From the mole fraction data of the gas phase and adsorbed phase, represented in Table 1, the equilibrium curve may be constructed, as shown in Figure 3. In the last row of the Table, values of α are given, calculated from equation /1/. On the basis of experimental data, the value of α is practically independent of the gas composition, in fair agreement with the experiments of Lewis and co-workers, as well as those of Bering and Serpinski. The maximum deviation π of the mean value /3,11/ is 16 per cent, the average deviation amounts to abt. 10 per cent. This agreement seems to be fair as against the accuracy of liquid-vapour equilibrium measurements too. It is to be mentioned that among the α values calculated by us from the data of very precise mixture adsorption experiments of Bering and Serpinski, more than 20 per cent deviation from the mean can also be found. The equilibrium values taken at 50° and 90° C are also given in Figure 3. Hardly any data have been published covering the correlation of the separation factor and temperature. According to most of the investigators, the separation factor is independent from temperature; some of them, however, state that it slightly decreases with increasing temperature. The mean value of our measurement data

-- 13 --

at various temperatures appear to confirm that the value of α decreases somewhat with temperature rise.

Our experimental data were also revised on the basis of equation /4/ proved by Lewis and co-workers. According to this, in coordinates N_a/N_a^0 and N_b/N_b^0 the experimental data are represented by a straight line, cutting both axes at unit length. The above plot is shown on Figure 4. It can be gathered from this, that the experimental data form a straight line with fair approximation, and that the average deviation amounts to abt. \pm 5 per cent. Equation /4/ is therefore suitable for rendering the quantitative relations of the adsorption from acetylene-carbon dioxide mixture investigated by us.

If equations both /1/ and /4/ are valid, the gas quantities adsorbed from the mixture may be expressed as a function of the mole fractions of the gas phase and the adsorbed phase respectively.

Eliminating N_b from the two equations, upon the necessary substitutions and reductions we have:-

$$N_a = \frac{N_a^0 N_b^0 \gamma}{N_b^0 \gamma + \alpha N_a^0 / (1 - \gamma)} \quad /6/$$

Similarly, expressing N_b :-

$$N_b = \frac{N_a^0 N_b^0 \alpha / (1 - \gamma)}{N_b^0 \gamma + \alpha N_a^0 / (1 - \gamma)} \quad /7/$$

Substituting into equations /6/ and /7/ the partial pressures instead of the mole fractions, an explicit expression

-- 14 --

of the partial adsorption isotherms is obtained. In Figure 2, the partial isotherms of acetylene and carbon dioxide, calculated in this manner, have been plotted with broken line, at a pressure of $P = 670$ mm Hg. The value of P is smaller than the atmospheric pressure, due to inert contaminations of the acetylene and carbon dioxide being enriched in the equilibrium gas phase. It can be seen from the partial isotherms that the adsorption of both components decreases in mixture adsorption. The shape of the isotherm of the component with higher adsorbability is not changed, and the amount adsorbed decreases only slightly. The adsorption of the component of lesser adsorbability, in this case that of the carbon dioxide, decreases considerably, and the shape of its partial isotherm is also altered.

Adding equations /6/ and /7/, the total adsorbed quantity, N is obtained:-

$$N = N_a + N_b = \frac{N_a^0 N_b^0 [y + \alpha (1-y)]}{N_b^0 y + \alpha N_a^0 (1-y)} \quad /8/$$

For the purpose of further calculations, it is advisable to express the value of N using the mole fractions of the substance to be adsorbed, on the basis of equation /2/

$$N = N_a + N_b = \frac{N_a^0 N_b^0}{N_b^0 x + N_a^0 (1-x)} = \frac{N_b^0}{1 + \beta - 1/x} \quad /9/$$

where

$$\beta = \frac{N_b^0}{N_a^0}$$

-- 15 --

Application of equation /9/ is disclosed in Part IV, in connection with the calculation of the chromatographic column.

Figure 5 shows the variation of the adsorbed acetylene, carbon dioxide and total adsorbed quantities as a function of the acetylene mole fraction of the equilibrium gas phase, on the basis of data enumerated in Table 1. The two limits are the quantities adsorbed from the pure components at the total pressure of the mixture, viz. $P = p_{C_2H_2} + p_{CO_2}$.

The total quantity adsorbed from the mixture is between the values of the quantities adsorbed from the two components in a pure state. The partial isotherms may be constructed directly from the data represented in Figure 5.

S u m m a r y

The adsorption equilibrium relations of the gaseous mixture acetylene - carbon dioxide have been investigated on activated carbon ^{marked} designated NUXIT A. The isotherms of the pure components have first been taken in a laboratory apparatus under dynamic conditions. The equilibrium curve of the gas adsorbed substance has then been taken in the whole range of composition by means of examining mixtures of various composition. The factor α , used for the characterisation of the separation, has been found constant, independent of gas composition, which is in agreement with literature data. According to equilibrium measurements at various temperatures, factor α somewhat decreases with increasing temperature.

POOR ORIGINAL

-- 16 --

The ^{obtained} gas data on mixture adsorption may be rendered suitable by the equation /4/, proved by Lewis and co-workers. The above mentioned correlation is therefore suitable for the quantitative description of adsorption processes from mixtures and it has been used ~~by us~~ in calculations covering the rectification section of the continuous gas chromatographic ^{unit} equipment.

In order to investigate quantitative relationships of mixture adsorption, the partial isotherms and the adsorbed quantities have been plotted as a function of gas phase composition. In mixture adsorption, smaller quantities are adsorbed from both components, than the adsorbed quantities from a pure component, i.e. they mutually lower each other's adsorption. Whereas the adsorbed quantity of the component with lower adsorbability decreases to a considerable extent, this effect is only very slight with the component of higher adsorbability.

It must finally be mentioned, that it was not the aim of our laboratory measurements to arrive at results of scientific accuracy, and we ^{it was} ^{only} wanted to obtain the necessary equilibrium data and correlations for the design of the continuous gas chromatographic column with adequate accuracy for design purposes.