

Figyelem! Jelen előirat két korábbi verzió ötvöztetésével készült. A felkészüléshez a teljes anyag átnézése szükséges (lehetnek átfedések a két rész között)!

## MOLEKULASZITA MŰKÖDÉSÉNEK VIZSGÁLATA

Laborgyakorlat előirat  
a „Szénhidrogénipari technológia és katalízis” c. tantárgyhoz

### I. rész: Normál-szénhidrogének elkülönítése szénhidrogén-elegekből molekulaszűrőkkel

Molekulaszűrők névvel az adszorbensek új, különleges sajátságokkal rendelkező csoportját jelöljük. A találó elnevezést azon jellegzetes adottságuknak köszönhetik, hogy a szűrőkhöz és szitákhoz hasonlóan részecskék, molekulák, ionok méret és/vagy alak szerinti szétválasztására is felhasználhatjuk őket.

A molekulaszűrő adszorbenseknél az adszorpciós szelektivitás nem a megszokott szabályokat követi. A korábban ismert adszorbenseken (aktív szén, szilikagél, alumínium-oxid) a nagyobb méretű, forrponútú, azaz kevésbé illékony molekulák általában jobban kötődnek társaiknál. A molekulaszűrő hatást mutató adszorbenseken ezzel szemben egyes kisebb, vagy megfelelőbb alakú molekulák fajlagos adszorpciója lényegesen meghaladja más, a szokásos sorrend szerint erősebben kötődő molekulák fajlagos adszorpcióját. Ez a pórus szerkezeti okokra visszavezethető jelenség az adszorpciós eljárások alkalmazási körének jelentős kibővülését eredményezte, új adszorpciós szétválasztó eljárások kifejlesztését alapozta meg.

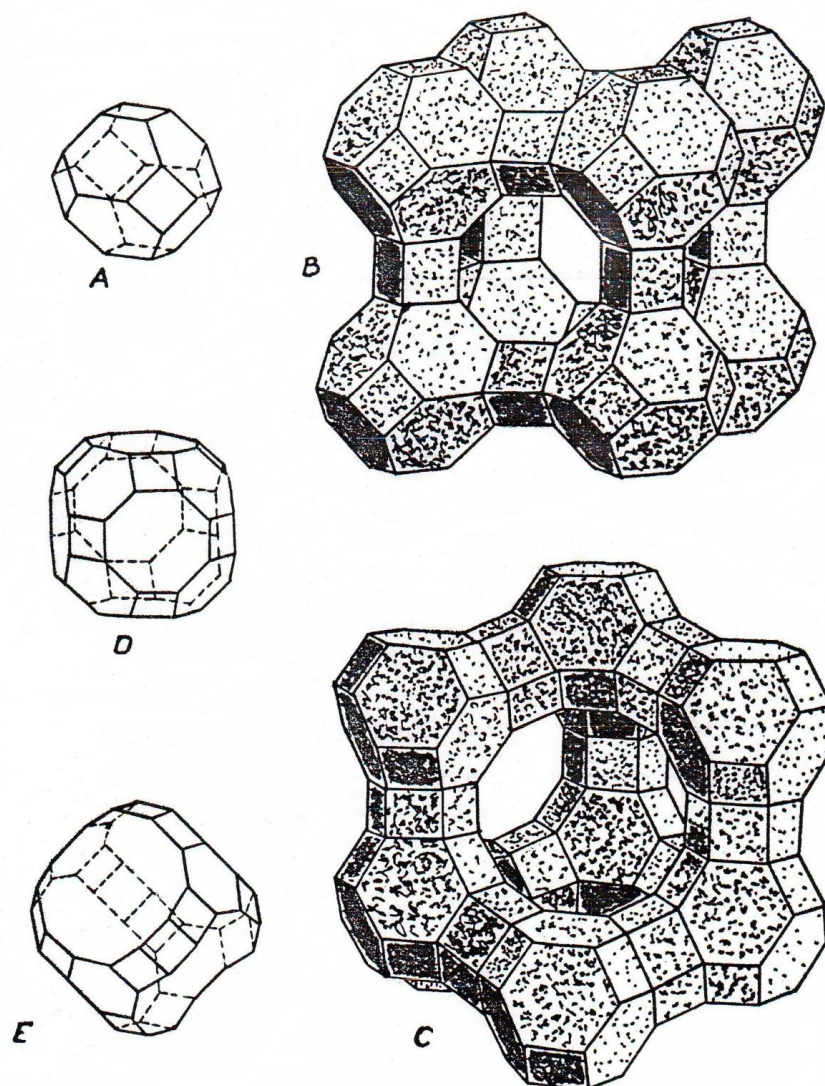
A molekulaszűrők hatóanyagát túlnyomórészt mesterséges vagy természetes zeolitok kristályai képezik. Ezeknél a pórus szerkezetet a kristályszerkezet határozza meg. Így a többi adszorbenttől eltérően a molekulaszűrőknél póruseloszlásról a hagyományos értelemben nem beszélhetünk. A pórusrendszer valamilyen alapegység, az elemi cellára jellemző rész tetszőleges sokszori ismétlésével áll elő. Az adszorbeálódó molekulák mérete nem lehet szinte tetszőleges, a pórusrendszerben előforduló szűkületek átmérője, a nyílás alakja meghatározza azt.

A zeolitok – kémiai nevükön alkáli-alkáliföldfém-alumínium-hidroszilikátok – a térhálós szilikátok közé tartoznak. Kristályrácsukat csúcsaikon közös oxigéneken át kapcsolódó  $\text{SiO}_{4/2}$  és  $\text{AlO}_{4/2}$  tetraéderek építik fel. Minthogy az alumínium a szilíciumtól eltérően három vegyértékű, az  $\text{AlO}_{4/2}$  tetraéderekhez kationok is kapcsolódnak. A rács szerkezetek hézagok, ennél fogva számos változatuk különleges adszorpciós sajátságairól ismert. Pórusrendszerüket természetes állapotban víz tölti ki. Régen ismert ioncserélő képességüket a pórusaikat kitöltő vízben oldott kationjaik okozzák. Ioncserével adszorpciós kapacitásuk és a pórusrendszer áteresztőképessége módosítható. Adszorbensként a pórusokat kitöltő víz eltávolítása után használhatók. Pórusméretük 0,3-0,8 nm között van.

A zeolit kristályok sok tekintetben a sókhoz hasonlóan viselkednek. Az aniont a nem oldódó alumínium-szilikát kristály képezi. A kationok változhatnak. Az alumínium-szilikát

kristály protonos formája, a sokbázisú alumínium-szilikát sav erős sav. Stabilitása a szilícium-tartalom növekedésével növekszik, rácsszerkezetét 400-500 °C hőmérsékleten is megőrzi. Protonos, valamint többértékű kationos formáit savanyúságuk miatt a petrolkémiai és a szerves kémiában katalizátorként is hasznosítják (krakkolás, alkilezés, stb.). Felhasználhatók bifunkciós katalizátorok készítésére is. Különleges adszorpciós szelektivitásuk a katalízisben is jól hasznosítható szelektív hatások elérésére: alak-szelektív katalízis, pl. n-szénhidrogének szelektív krakkolása szénhidrogén elegyekben.

A legismertebb szintetikus zeolitok, az A, X és Y szerkezetét az 1. ábrán szemléltetjük. Ennél az ábrázolásmódnál a vázalkotó tetraéderek a mértani testek csúcsain helyezkednek el, az őket kapcsoló oxigének pedig az élek mentén. A tetraéderek négyértékűségének megfelelően az egyes mértani testek (alapegységek) csúcsaikon továbbkapcsolódva hozzák létre a jellegzetes térszerkezeteket. A természetes zeolitok közül adszorbensként elsősorban a klinoptilolit, a mordenit és a chabazit használatos.



1. ábra. Az A-, X- és Y-zeolit szerkezeti felépítése

- A: a kuboktaéder, a közös szerkezeti alapegység  
B: a kuboktaéderek kapcsolódása az A zeolitban  
C: ugyanez az X- és Y-zeolitokban  
D, E: a közrezárt üreg képe az A-, ill. az X- és Y-zeolitban

### A molekulaszűrők alkalmazásai

A molekulaszűrőket az adszorpciós technikában főleg kismolekulás szennyezések: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> eltávolítására alkalmazzák folyadékokból és gázokból. Ismeretes továbbá néhány sajátos, a zeolitokra alapozott szétválasztó eljárás is.

#### 1. Gázok szárítása molekulaszűrőkkel

A gázokból a vizet legtöbbször korróziós folyamatok, lefagyások elkerülése érdekében, vagy a katalizátorok védelme céljából távolítják el. Leggyakrabban szárított gázok: sűrített levegő, földgázok, széndioxid, olefinek, savanyú gázok.

#### 2. Folyadékok szárítása molekulaszűrőkkel

A víz gyakran zavaró hatású a szerves oldószerekben, szénhidrogénekben: alkilezésnél, kisnyomású etilén polimerizációnál, reformálási alapbenzinben, hűtőközegekben (freonokban), hűtőgépolajban, transzformátorolajban, abszorpciós olajban, stb. Eltávolítása folyadékfázisban történhet 0,4 nm pórusméretű molekulaszűrő adszorbenssel. A szárított termékekben 1 ppm alatti víztartalom érhető el.

#### 3. Gázok tisztítása molekulaszűrőkkel

A földgázok kezelésénél a szárítás mellett kénhidrogén, merkaptánok és széndioxid eltávolítására használják őket, pl. cseppfolyósításnál, héliumkinyerésnél, stb. A petrokémiában etán, propán széndioxid-mentesítésére, nagy tisztaságú hidrogén előállítására használatosak. Alkalmazásra kerülnek a kohászatban védőgázok, a vegyiparban inert gázok tisztítására (szárítás, széndioxid-mentesítés) is. A propán-bután gázt folyadékfázisú technológiával kéntelenítik molekulaszűrőkkel. Környezetvédelmi okokból felhasználásra kerülnek kénsavgyári véggázok kéndioxid-, és salétromsav-üzemi véggázok nitróza-tartalmának kinyerésére és recirkuláltatására, továbbá klór-alkáli elektrolízissel nyert hidrogén higanyszennyezésének eltávolítására.

#### 4. Gáz-és folyadékelegyek szétválasztása molekulaszűrőkkel

Ebbe a csoportba a sajátos zeolitos szétválasztó eljárások tartoznak, mint:

- a levegő oxigénjének adszorpciós dúsítása
- n-szénhidrogének kinyerése szénhidrogénelegyekből
- p-xilol kinyerése xilol-izomerek elegyéből.

### Normál-szénhidrogének elkülönítése szénhidrogénelegyekből

Erre a célra az A-zeolit kalcium-kationos változata, az 5A molekulaszűrő használható fel, amely a 0,43 nm effektív átmérőjű hengerként is elrendeződő n-szénhidrogén molekulákat szelektíven megköti az ilyen elrendezésben 0,5 nm körüli, vagy ezt meghaladó effektív átmérőjű egyéb szénhidrogének mellől. A n-szénhidrogének a biológiailag lebontható mosószerek gyártásának keresett kiindulási anyagai, a n-oldalláncú dodecilbenzol előállításához 1 millió t/év-nél nagyobb mennyiségben alkalmazzák őket. A legfontosabb n-paraffin kinyerő eljárásokat és a tulajdonos vállalatokat alább tüntetjük fel.

IsoSiv – Linde Co.

Molex - Universal Oil Products Co.

British Petroleum Co. eljárása

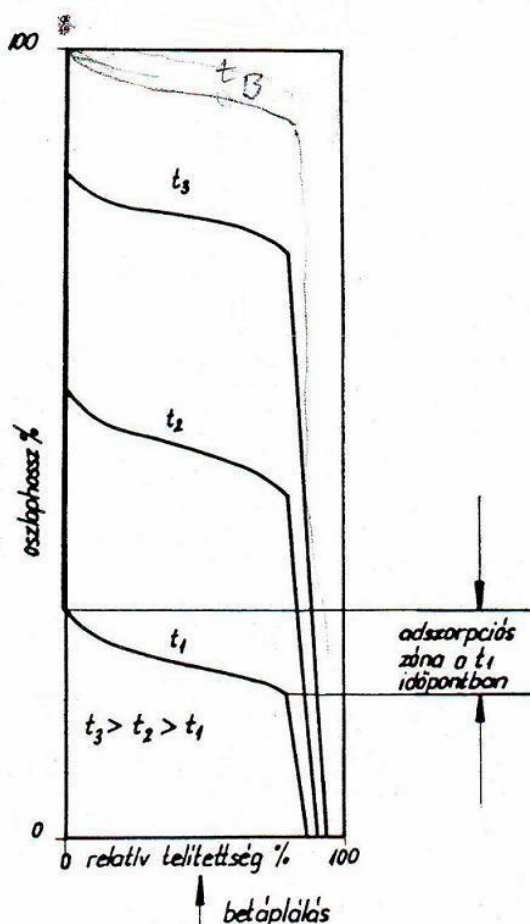
Selective Finishing – Texas Co.

Enjay – Exxon Co.

A molekulaszűrős n-szénhidrogén elkülönítés technológiai problémáinak taglalása előtt szükséges, hogy az állógyas adszorberek üzemeltetésekor – egy adszorbeálódó komponens esetén – lejátszódó folyamatokat egy sajátos nézőpontból áttekintsük.

Az adszorbereket általában úgy tervezik, hogy az üzemi paraméterek mellett egy adott időpontban a töltetnek csak egy bizonyos szakasza működjék. Ezt a töltetszakaszt, amely az eltávolítandó komponens koncentrációját az áthaladó fluidumban a betáplálási értékről a végső értékre csökkenti, általában működő rétegnek, vagy adszorpciós zónának szokás nevezni. Az adszorber működési ideje alatt ez a szakasz a betáplálási oldalon kialakul, majd konstans sebességgel végighalad az oszlopon. Amikor az adszorpciós zóna elérte az oszlop termékoldali végét, az oszlop kimerüléséről beszélünk (lásd bővebben: Treybal, Diffúziós vegyipari műveletek, Műszaki, Budapest, 1961, 467-468 o.).

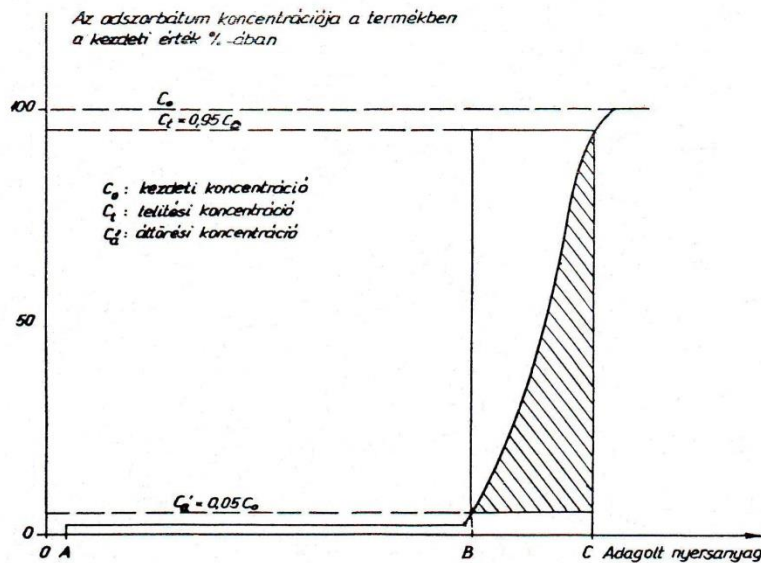
A fentiek szerint működő adszorpciós oszlopban létrejövő koncentráció-profilokat az idő függvényében a 2. ábrán tüntettük fel.



2. ábra. Az adszorbátum eloszlása az adszorpciós oszlopban a működési idő különböző szakaszaiban egykomponensű adszorpció esetén.

Ha a fentiek szerint működő adszorpciós oszlop termékében az adszorbátum koncentrációját az eredeti érték %-ában az idő vagy a termékenység (nyersanyagmennyiség)

függvényében ábrázoljuk, a 3. ábra szerinti ún. áttörési görbét nyerjük, amely az adszorbenst és az adszorpciós műveletet egyaránt jellemzi. Az áttörési görbén két szakaszt különböztetünk meg. Az A-B abszcisszákhöz tartozó szakaszon az eltávolítani kívánt komponens koncentrációja a termékben egy bizonyos határérték alatt van. Ez a szakasz az oszlop szűkebb értelemben vett, valamilyen adott célra felhasználható termékének felel meg. Az adszorpciós zóna közben az oszlopban van. A B abszcisszájú, ún. áttörési pontban a megkötni kívánt komponens koncentrációja a termékben elérte a legnagyobb megengedett értéket ( $c_a$ ) – az adszorpciós zóna az oszlop végéhez ért. Ettől kezdve a megkötni kívánt komponens koncentrációja a termékben fokozatosan emelkedik, míg a 0 abszcisszájú, ún. kimerülési pontban gyakorlatilag eléri a beadagolási értéket ( $c_0$ ) – az adszorpciós zóna elhagyta az oszlopot.



3. ábra. Az adszorbátum áttörési görbéje kielégítően működő adszorpciós oszlop termékében egykomponensű adszorpció esetén.

Az áttörési görbe B-C emelkedő szakasza, amely az oszlopban kialakult adszorpciós hullámot jeleníti meg, különös figyelmet érdemel. Segítségével az adszorpciós zóna hossza meghatározható.

Az adszorpciós oszlopokat csak addig működtetik, míg a termékben a megkötni kívánt komponens koncentrációja az áttörési értéket el nem éri. A kimerült oszlopokat ezután regenerálásnak vetik alá.

Mivel az oszlop működésének befejezésekor – az áttöréskor – az adszorpciós zóna még az oszlopban van, az oszlop töltetének az adszorpciós zónába eső részének kapacitása nem használható ki az egyensúlyi értékig, hanem általában csak annak 50%-áig. Az adszorpciós oszlopokkal éppen ezért sohasem lehet az egyensúlyi adszorpciós értéket elérni. Az elért értékeket, amelyek az adszorpciós műveleteknek is függvényei, áttörési értékeknek szokták nevezni. Minél rövidebb az áttörési zóna, vagyis minél meredekebb az áttörési görbe BC abszcisszájú szakasza, annál inkább közelítik ezek az értékek az egyensúlyi értéket.

Az adszorpciós zóna hosszúságát az alábbi tényezők befolyásolják:

1. az adszorbens minősége
2. az adszorbens szemcsemérete
3. az áramlás sebessége az adszorbens ágyban
4. a nyersanyag fluidum sajátosságai
5. az adszorbátum koncentrációja a nyersanyagban.
6. az adszorbátum koncentrációja az adszorbensben, ha az aktiválás nem teljes
7. hőmérséklet
8. a nyomás (gázfázisú műveleteknél)
9. az adszorbens előélete
10. az adszorbens valódi pórusmérete (molekulasziták esetén).

Adott adszorpciós oszlophoz a műveleti paramétereket úgy kell megválasztani, hogy az oszlopban olyan adszorpciós zóna alakuljon ki, amely elfogadható ciklusidő mellett nagy adszorbens telítési fokot (lásd később) biztosít.

Az adszorbens oszlopok regenerálását (aktiválását) az alábbi négyféle úton, illetve ezen négyféle eljárás kombinációjával végezhetjük:

1. Az adszorbeált komponenst hevítéssel távolítjuk el az adszorbensből – idő és energiaigényes eljárás.
2. Az adszorbeált komponenst vákuum alkalmazásával deszorbeáltatjuk. Nem minden komponens távolítható el ily módon.
3. Az adszorbeált komponenst valamilyen ismert fluidum átáramoltatásával eluáljuk az oszlopról.
4. Az adszorbeált komponenst valamilyen erősebben adszorbeálódó anyaggal kiszorítjuk az adszorbensről.

A két utóbbi eljárás különleges megoldásnak tekinthető, amelyek számos technológiai problémát rejtenek magukban. A gyakorlatban legtöbbször az első két eljárás kombinációját alkalmazzák.

A n-szénhidrogének molekulaszítás elkülönítését az alábbi két tényező nehezíti:

1. Nyersanyagként többnyire olyan keverékek állnak rendelkezésre, amelyek egyidejűleg különféle szénatomszámú n-szénhidrogéneket tartalmaznak, amelyeket a molekulaszűrő eltérő sebességgel és eltérő adszorpciós kötőerővel köt meg. A molekulaszita pórusaiban először a gyorsabban diffundáló könnyebb szénhidrogének adszorbeálódnak, később azonban ezeket az erősebben kötődő nehezebb komponensek a betáplálás felőli oldalon, részben vagy egészben kiszorítják az adszorbensből. A molekulaszita oszlop bizonyos szakaszaiban áramló fluidumban ezért az egyes könnyebb szénhidrogén komponensek koncentrációja a betáplálási értéket meghaladja. Az áttörés minden komponensre más időpontra következik be. Az oszlopok méretezése pedig nem végezhető a fentebb vázolt egyszerű adszorpciós zóna koncepció segítségével.

2. Az A zeolit Ca-formája, amely az elválasztáshoz megfelelő pórusokkal rendelkezik más kétértékű kationos zeolit formákhoz hasonlóan erősen krakkoló hatású. Ezért a n-szénhidrogének deszorpciója nem végezhető egy bizonyos értéket meghaladó hőmérséklet felett. Gyakorlatilag a n-szénhidrogéneket a kiszorításos technikával szokták kinyerni az adszorbensből. Kiszorítószerként a vákuum segítségével is eltávolítható n-pentán, vagy az ammóniát alkalmazzák.

Az adszorpciós művelet eredményességét befolyásoló fentebb felsorolt tényezők, amelyek az adszorpciós zóna hosszát is megszabják, természetesen nem függetlenek egymástól. Számos paraméter hatása komplex, így például az adszorbens oszlop hőmérsékletének emelése – mivel növeli az adszorbeálódó komponensek diffúziójának sebességét – az áttörési zóna hosszúságát csökkenti, ugyanakkor azonban az egyensúlyi adszorpciós értékek is csökkennek. Másrésről a hőmérséklet emelés a n-szénhidrogén adszorpció esetében a szénhidrogének krakkolódását is előmozdítja, vagyis az adszorbens élettartamát csökkenti. Ha a n-szénhidrogén kinyerő eljárásoknál gőzfázisú adszorpciót akarnak megvalósítani, akkor az adszorpciós oszlopok hőmérsékletét a nyersanyag végforrponjtját meghaladó hőmérsékleten kell tartani. Mivel ezeken a hőmérsékleteken az egyensúlyi kapacitás értékek rendszerint már kicsinyek, néhány atmoszféra túlnyomást is szoktak alkalmazni ezen értékek növelése érdekében, ami viszont az oszlophőmérsékletek bizonyos mérvű további emelését teszi szükségessé. Másrésről azonban lehetővé teszi a vákuum eredményesebb alkalmazását a deszorpcióhoz.

Végeredményben tehát igen nagy valószínűséggel állíthatjuk, hogy a gőzfázisú szénhidrogén adszorpciónál az adszorbens oszlop hőmérsékletét a nyersanyag végforrponjtja, valamint az alkalmazott túlnyomás figyelembevételével kell megválasztani. A deszorpció legeredményesebben a vákuumos és kiszorításos eljárást kombinálva végezhető el. Nehezebb szénhidrogén frakciók szelektálása esetén, ha az adszorbens túlzott mérvű krakkoló hatását el akarjuk kerülni, a komponensek végforrponjtja alatti hőmérsékleten folyadékfázisban dolgozhatunk. Erre példa a UOP – Molex eljárás.

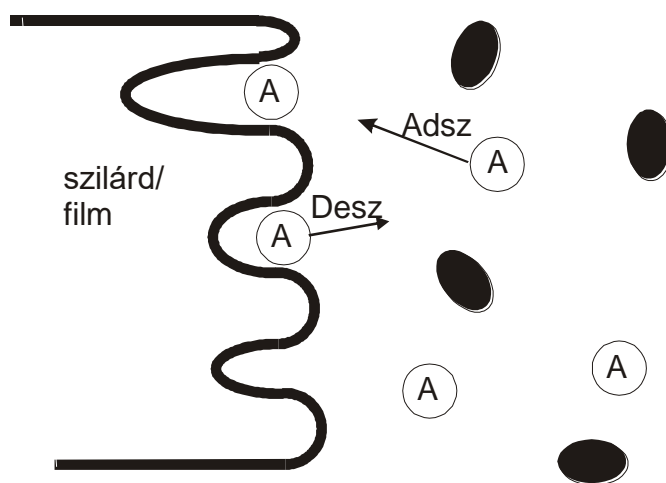
## II. rész: Molekulaszita alkalmazása, elsősorban az olajiparban

összeállította: Kovács András

A mérés célja, hogy a hallgató megismerje a molekulaszita (speciális adszorbens) alkalmazás alapvető jelentőségét, gyakorlatot szerezzen az alkalmazás tervezéséhez, műveléséhez.

### 1. Molekulaszita – adszorpció

Az adszorpció műveletében a fluid közegből (folyadék, gáz) kiválasztott komponensek vándorolnak és tapadnak meg egy szilárd (vagy folyadék) felületen. A fordított műveletet, amikor a megkötött anyag távozik az áramló közegbe deszorpciónak nevezzük. Minkét folyamatban az anyagátadás egyirányú. Ennek megfelelően a szilárd megkötő anyagot adszorbensnek, a megkötött anyagot adszorbeált (deszorbeált) anyagként különböztetjük meg. A kötőerő az adszorbens és az adszorbeálandó anyag alakjától és jellegétől függően különböző lehet: van de Waals kohézió, elektrosztatikus kötődés, hidrofílfób kötődés, hidrogénkötés, vegyi kötődés (kemisorpció). Az anyag és a felület háromdimenziós: mélységében pórusok, csatornák, szennyeződések, stb. akár meglehetősen egyenetlen elrendezésben. A közel egyenletes természetes elrendezésű anyagokat sikeresen alkalmazza az ipar szelektív finomításra, katalizátorhordozó gyártására. Az egyes helyek energia potenciálja miatt lehetnek megkülönböztetett aktívabb és kevésbé aktív felületek (aktív centrumok!)



Molekulaszita: Schaufhautle, 1945, kvarc gyártása gél szilika vízzel. Milton, Union Carbide 40-es évek, mesterséges “zeolit”, amelyben a csatornák, pórusok méretét a gyártási technológia szabályozza. A természetes zeolitok a szilikátok kristályszerkezetére alapszik, amelybe beékelődnek magnézium, vas, stb. térszerkezet módosítók. Ezt a szerkezetet mimikálták a szintetikus zeolitokkal, a molekulaszitaikkal. A molekulaszita egyedi jellegzetessége a szűk póruseloszlás. A 100-féle alap molekulaszita változathoz n-szer több kristályszerkezeti variáció alakítható ki. A Si/Al arány és ezzel együtt a szerkezet kialakítása meghatározza a zeolitok savasságát, stabilitását, hidrofílfób jellegét, víztartalmát, kation csere képességét, a pórusok, csatornák eloszlását, gázok, gőzök adszorbeálását, katalitikus jellemzőit. Az egyenletes



eloszlású és méretű pórusok méretét semlegesítéssel, ioncserével szokás kialakítani. Minden olyan anyag, amelyik befér a pórusokba és amely a csatornában képes a pórusokhoz eljutni elválasztható, megköthető a molekulaszítával.

A molekulaszíták jelölésében

- a szám jellemzően a pórus átmérőjét jelöli,

Példa: -3A etanol gyártás: etanol: 4,4A, víz: 2,8A(1,93A)

-5A: paraffin mentesítés: alkán: n-alkán: 4.6, i-alkán 5.6Å

-8A: xilol izomerizálás, elválasztás: p-xilol gyorsabb, mint az o-, m-xilol

-13X: paraffin finomítás (valószínűleg ioncserélő hatása is szerepet játszik, de elsősorban poli-aromások elválasztására használják)

- a betűk a pórus szerkezetét. A-tól-X-ig. Az olajipari katalizátorok jellemzően az X és Y típusú molekulaszítákra alapulnak., ezekre építették be a hidrokraak, izomerizálás, stb. aktív komponenseit.

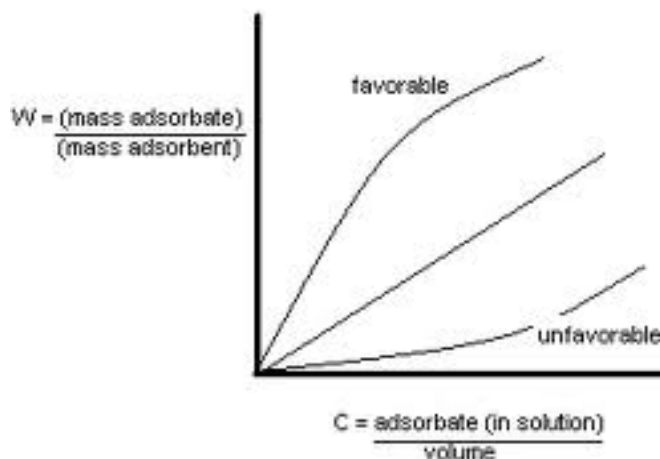
Szerkezeti példa: zsm5:

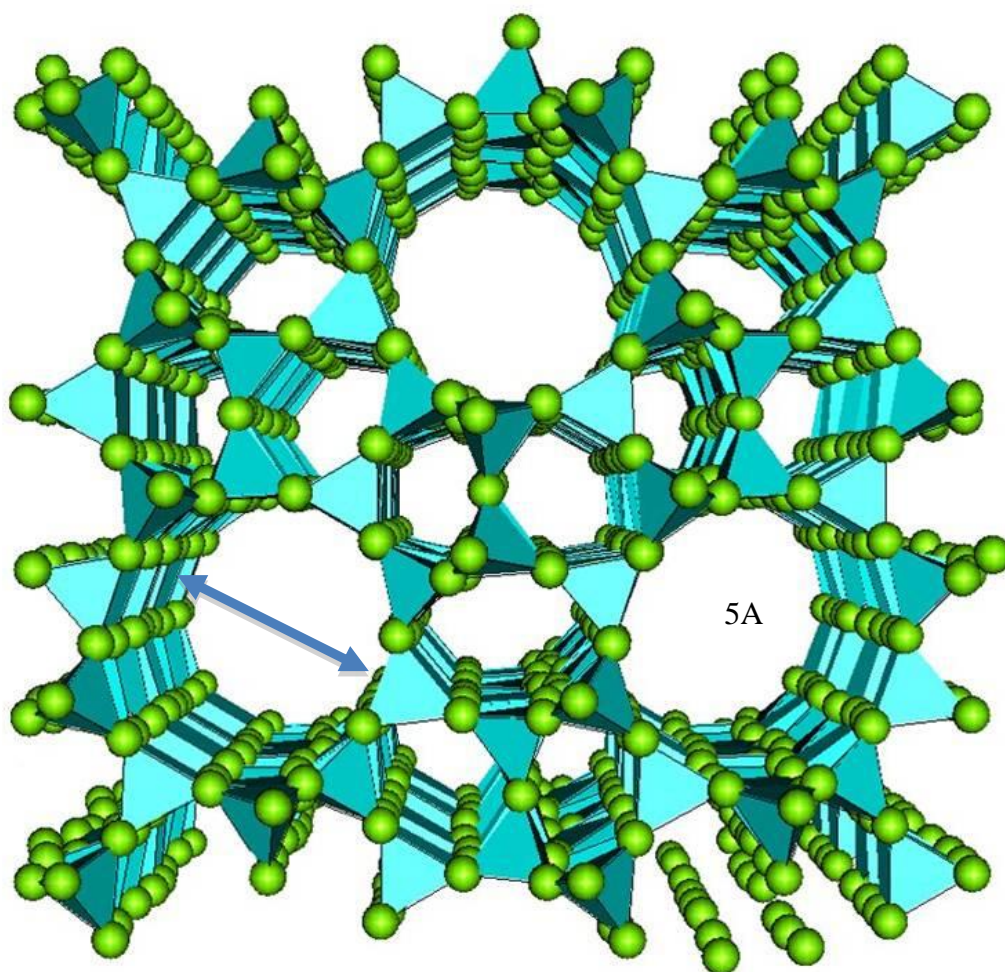
Adszorpció mechanizmusa,

1. Az adszorbeálandó komponens diffúziója a szilárd felület vonzási régiójába
2. Ha van folyadék film, akkor a kettős film elmélet szerinti kapcsolata a folyadék filmmel
3. Az adszorbeálandó komponens diffúziója a szilárd anyag pórusaiba
4. Az adszorbeálandó komponens diffúziója a szilárd anyag pórusaiban
5. Az adszorbeálandó komponens rögzülése a szilárd anyag pórusa felületén (vagy a folyadék filmben)

A deszorpció mechanizmusa, kinetikája az előbbi fordítottja, az adszorpciós energiát felülmúló energia bevitel módja lehet hőmérséklet növelése, nyomás csökkentése, helyettesítő, nagyobb adszorpciós energiájú anyaggal, kiszorítani a fentiek kombinálásával és inert vivőgáz alkalmazásával.

Kinetika, egyensúly: adszorpciós izotermával jellemezzük, hogy egy adszorbens, molekulaszita mennyi anyagot képes adszorbeálni egy folyadék közegből. Azt az adszorbens-elválasztandó elegy-műveleti körülmény együttest tartjuk kedvezőnek, amely kis koncentrációjú közegből nagy mennyiségű adszorbeátumot vesz fel.

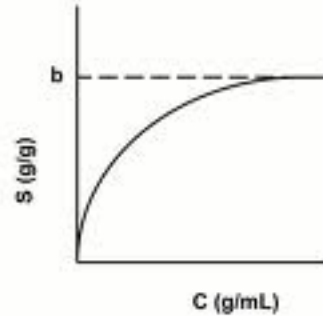
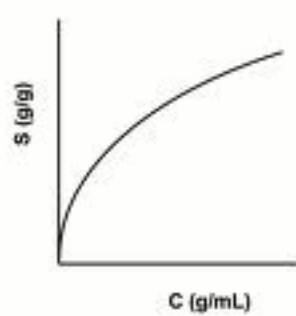
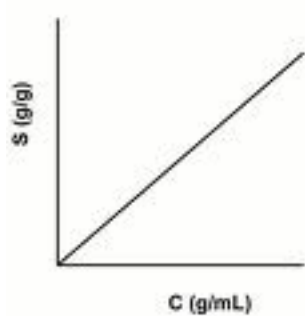




A. Distribution Coefficient

B. Freundlich Isotherm

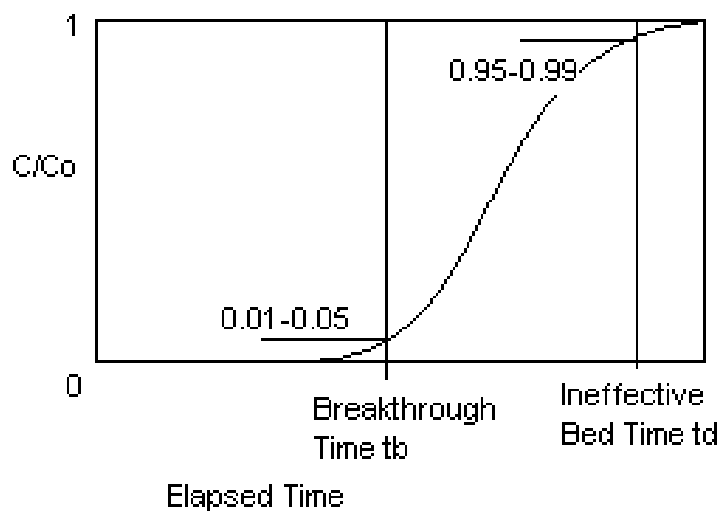
C. Langmuir Isotherm



Kis kitérő: Az adszorpció kinetikai leírására a lineáris modell csak nagyon híg gázok esetén működhet, Freundlich (1894) izoterma három feltétel teljesülését igényli: monomolekuláris adszorpció, a felület homogén, az adszorbeált molekulák nem befolyásolják a további molekulák adszorpcióját. a Langmuir (1916) izotermában szerepet kap az egyes felületek speciális szerepe (aktív centrum). A BET (Brunauer, Emmett és Teller) modell figyelembe veszi, hogy az adszorpció több rétegű lehet, a rétegenkénti kötődés változik. A Gibbs izoterm kolloid részecskék adszorpció viselkedését írja le. Mindezek ismerete fontos, hogy megértsük az adszorpció

mechanizmusát is és a kísérleti eredményeink értékelésénél ezeket az ismereteket hasznosítsuk. Nyilvánvalóan, nem szolgálai módon, mert az adszorpció mellett más folyamatok is lejátszódhatnak párhuzamosan (pl. kondenzáció és a gőz és folyadék molekulák egymással versenyző adszorpciója) és akár két izoterma együttes figyelembe vétele is indokolt lehet.

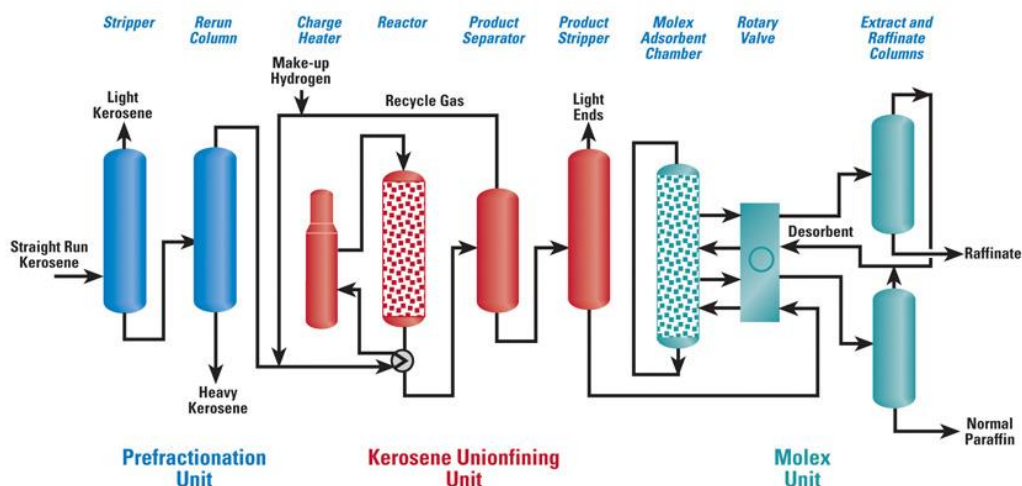
Az adszorpciós mérésekben az alábbi görbe alakzatot rögzítjük az eltelt idő (elapsed time) függvényében az adszorbeálható komponens koncentrációjának alakulását a kiinduló koncentrációjához képest: Ennek megfelelően a görbe feletti területet integrálva kapjuk meg a megkötött anyagmennyiséget. Az áttörési pontot breakthrough time), jellemzően 1-5 % áttörési koncentrációnál határozzák meg, az adszorbens ágy kimerülési pontját (ineffective bed time) azaz azt a pontot, ahol az adszorbens éppen eléri működőképessége határát. Tervezési sebességek: folyadék: 0,5-1 m/p, gőz: 10-15 m/p!



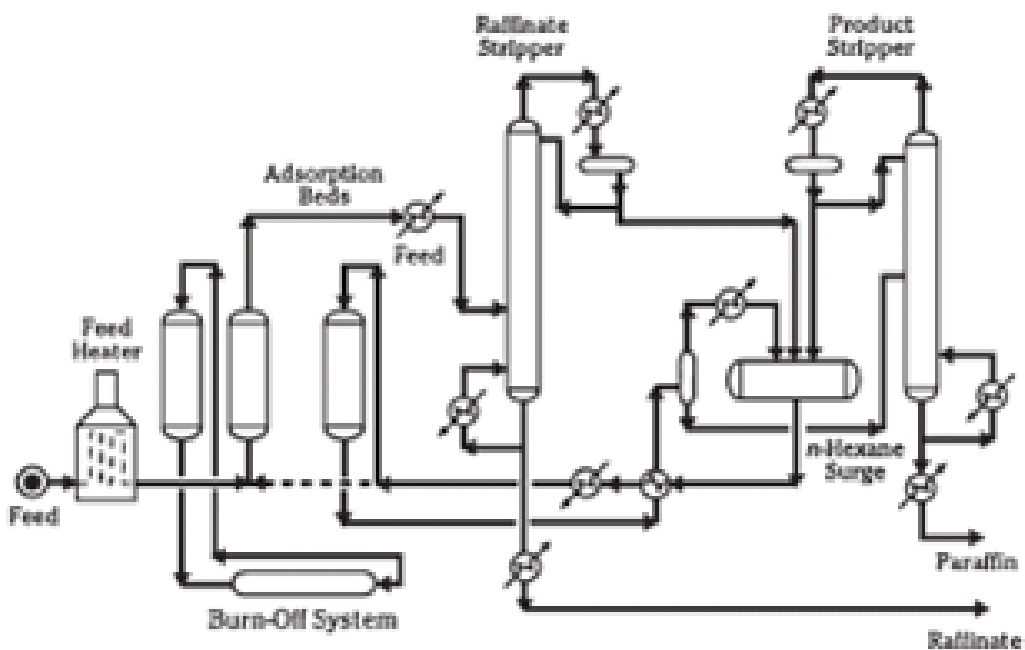
Olajipari példák:

### 1. UOP-Honeywell: MOLEX

Az előkészítő fracionáló és hidrogénező részegységekben kiválasztják azt a molekulatömeg tartományt, amelyet, jelen esetben a petrokémiai detergens gyártás igényel, hidrogénezéssel megtisztítják a kén és egyéb heteroatom tartalmú vegyületektől, majd folyadék fázisban adszorbeálják molekulaszitán a n-alkánokat. Az eljárás lényeges eleme a "szimulált" mozgó ágas rendszer. A szimulált azt jelenti, hogy zónánként halad előre az adszorpciós, deszorpciós ciklus és összességében a rendszer mozgó ágyas rendszerként működik. Ehhez több betáplálási pontú rendszer szükségeltetik.



Union Carbide(UOP) Kerosene isosiv  
Hexán hígítással dolgozik, hogy a diffúziót elősegítse, ezért az adszorbensre részben elpárologtatott anyagot visz fel.



MOLEX és Kerosene isosiv eljárások mellett hasonlóan folyadék közegben működnek a petroleum forrásponjú üzemel: Ensorb, ExxonMobil, BP Process, Shell process, Texaco Selective Finish, VEB Leuna Werke Parex, etc.

### III. rész: A mérési gyakorlat leírása

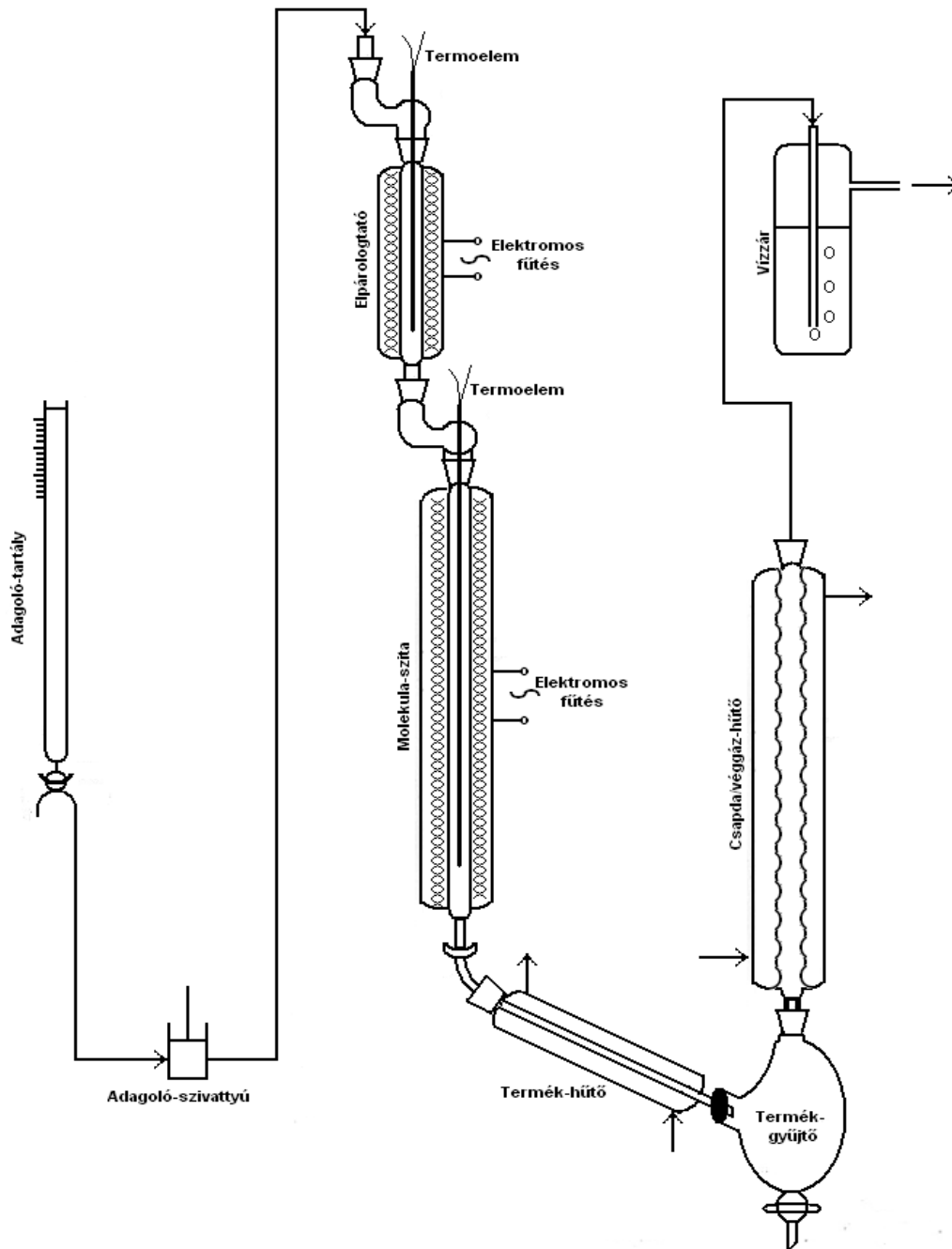
#### III/1. Normál-heptán-toluol elegy szétválasztása molekulaszűrő oszloppal

A szénhidrogénelegyekből történő molekulaszitás normál-szénhidrogén elkülönítés részletezett nehézségei, továbbá a termékek elemzési nehézségei miatt laboratóriumi mérésünket modell eleggyel végezzük, amely csak egyféle normál-szénhidrogént tartalmaz.

A mérés célja a normál-heptán áttörési görbéjének felvétele. A kísérleti molekulaszűrő oszlopon megkötődő 5-10 ml térfogatú n-szénhidrogén mennyiség visszanyerése nem képezi a feladat tárgyát. A feladathoz használt elegy, valamint az oszlop termékének n-szénhidrogén tartalmát törésmutató méréssel, kalibrációs diagram alapján kell meghatározni.

A feladathoz szerkesztett gőzfázisú adszorpciós berendezés vázlatrajza a 4. ábrán látható. **A modell keverék szárítása azért szükséges, mert a víz jelenléte egyrészt a n-szénhidrogén adszorpciót zavarja, másrészt a molekulaszita pasztillák szétesését okozhatja az (5) kolonnában.** A kísérletet megelőzően az (5) kolonnát, amelyet megfelelő köpenyfűtéssel látunk el, toroid transzformátor segítségével az esetenként megadott adszorpciós hőmérsékletre előmelegítjük, és a (2) szivattyún az ugyancsak esetenként megadott adagolás értéket beállítjuk. A (4) forraló hőmérsékletét a kísérlet során 20-30 °-kal a modell keverék forrási hőmérséklete fölött tartjuk. Az (5) adszorpciós oszlop hőmérsékletét vaskonstantán hőelemmel az oszlop egész hosszában ellenőrizhetjük és ily módon az oszlop hőmérséklet-eloszlását figyelemmel kísérhetjük. Ugyancsak hőelemmel ellenőrizhető a forraló hőmérséklete is. A (3), valamint az (5) adszorpciós oszlopok molekulaszűrő töltetét a kísérletekhez a tanszéki személyzet előkészíti (aktiválja).

A kísérlet folyamán a modell keverék gőzeiből az (5) kolonna Linde 5A 1/16 inch Pellets jelű molekulaszűrő töltete – amelynek súlyát ugyancsak megadjuk (aktív súly) – a normál komponens szelektíven megköti, a toluolgőzök pedig a (6) illetve (8) hűtőben kondenzálnak és a (7) szedőben felfoghatók. A (9) csapda szárazjéggel, vagy folyékony levegővel tölthető és a különösen illékony szénhidrogén komponensek megfogására szolgál. A kísérlet kezdetét attól az időponttól számítjuk, amikor a modell keverék gőzei az (5) kolonnába jutnak. Célszerű ekkor az adagolóbürettát 0-ra feltölteni. A termék első cseppjének megjelenéséig fogyott térfogatot külön feljegyezzük, mivel az határozza meg az áttörési görbe A pontját. A (7) szedőben összegyűlt terméket minden 5 ml modell elegy beadagolása után kémcsőbe engedjük, és összetételét meghatározzuk. Ugyanakkor feljegyezzük az időt, az adszorbens oszlop valamilyen adott pontban mért hőmérsékletét és természetesen az adagolóbüretta állását is. A (4) forraló hőmérsékletét csak időnként ellenőrizzük. A kísérletet addig folytatjuk, míg a termék összetétel a nyersanyag-összetétellel egyező értéket nem ad. Ekkor az adagolást leállítjuk és az oszlop fűtéseket kikapcsoljuk.



4. ábra. A kísérleti adszorpciós berendezés vázlatja

A n-heptán áttörési görbéjének megkapása érdekében az oszlop termékének összetételét az eredeti összetétel százalékában a beadagolt nyersanyagmennyiség függvényében ábrázoljuk.

Az áttörési zóna hosszát az áttörési görbe adatait felhasználva Michaels képletével számoljuk (levezetését lásd: Treybal, Diffúziós Vegyipari Műveletek, Műszaki, Budapest, 1961, 473-474 oldal).

$$L_z = L_k \frac{C - B}{C - (1 - f) \cdot (C - B)}$$

ahol:

$L_z$  = az áttörési zóna hosszúsága cm-ben

$L_k$  = az oszlop hosszúsága cm-ben

B, C = az áttörési görbéről leolvasható térfogat vagy időértékek

f = dimenzió nélküli szám, a 3. ábrán vonalkázással jelölt területrészek és az egész paralelogramma területének aránya. Szimmetrikus B-C szakasz esetén értéke 0,5

A molekulaszita oszlop telítési fokát az áttörési pontban a következő képlet adja:

$$\text{Telítési fok} = \frac{L_k - (1 - f)L_z}{L_k}$$

Ugyancsak meghatározandó a molekulaszita oszlop áttörési kapacitása:

$$K_a = \frac{C_0 B d}{G} \%$$

ahol:

$K_a$  = az oszlop áttörési kapacitása az adott körülmények között súly%-ban

$C_0$  = a nyersanyag n-szénhidrogén tartalma s %-ban

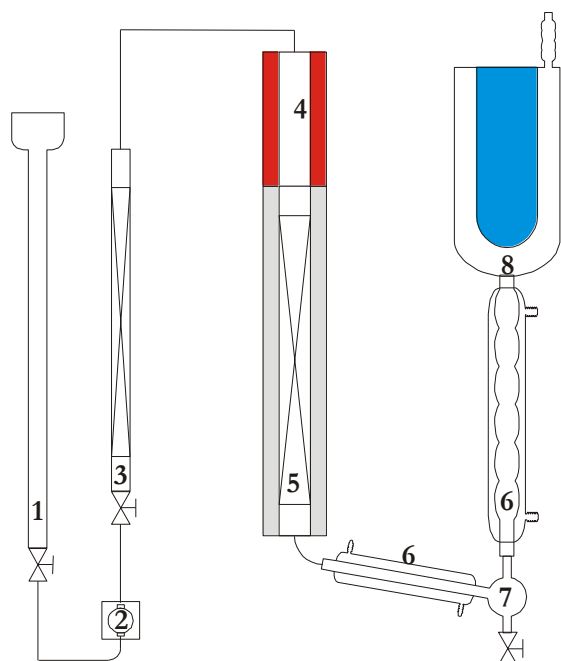
D = a nyersanyag sűrűsége g/ml-ben

G = az oszlopban levő molekulaszűrő súlya g-ban

B = átlag térfogat, vagy idő

### III/2. GYAKORLAT

1. Cél: n-paraffin (n-alkán) elválasztás 5A molekulaszítával benzín (petroleum) forráspontról elegyből.
2. Az elválasztás elve: 5A molekulaszita pórusaiban minden 5A-nál kisebb kritikus molekula átmérőjű anyagok adszorbeálódnak diszperzív erők hatására. Már egy oldallánc azt eredményezi, hogy az i-alkán molekula átmérője 5.6Å, azaz nem fér bele a pórusba. A nafténes és aromás molekulák átmérője legalább 6 Å,
3. Gőz közegben végezzük a mérést,
4. A készülék rajza:



- 1: alapanyagtartály (büretta)
- 2: szivattyú
- 3: szárító colonna
- 4: kiforraló
- 5: adszorber
- 6: hűtő
- 7: szedő
- 8: csapda

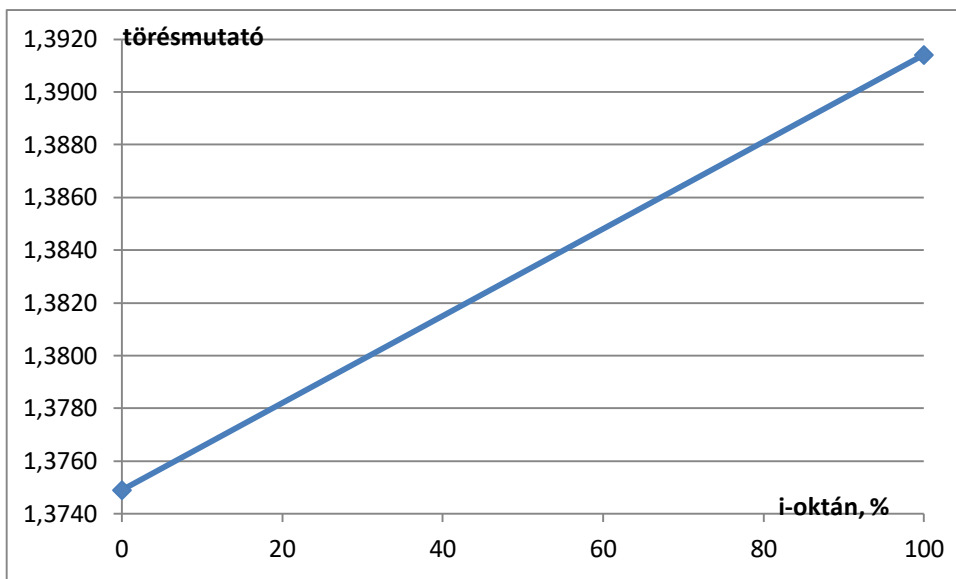
5. A mérés végrehajtása

5.1. megvizsgáljuk, hogy a kísérlethez minden feltétel adott-e, ellenőrizzük az elszívót, ellenőrizzük, hogy a készülék üzemképes állapotban van-e, minden szükséges eszköz rendelkezésre áll-e. Fontos része az előkészületnek a biztonságtechnikai, környezet- és egészségvédelmi feltételek ellenőrzése. (szemüveg, menekülő útvonal, tűzoltó felszerelés, mentőeszközök)

5.2. Felvesszük a referencia törésmutató görbét. Az alapanyag összetétele: 20% n-hexán, 80 % i-oktán. Az olajiparban két egyszerű, de az összetételre jellemző, addicionális tulajdonságot volt szokás a GC elterjedése előtt alkalmazni: a törésmutató,  $n_D^{20}$ , és a fajlagos tömeg (viszonyított sűrűség:  $\rho_t^{ref}$ ). Ebben a mérésben a törésmutató,  $n_D^{20}$ ,

jellemzőt használjuk az alapanyag és a finomítvány (szegényített) anyagáram összetételének mérésére. Ellenőrizzük az alapanyag törésmutatóját, ha a merest nem elegyből végezzük, akkor elkészítjük a teszt elegyet és ellenőrizzük a törésmutató-összetétel egyezést.





- 5.3. Megszerkesztjük a jegyzőkönyv vázlatát, az üzemi naplót, felvesszük az induló állapotot (hőmérők, büretta szint, stb)
- 5.4. Rányítjuk a hűtővizet, megtöltjük a VOC csapdát jeges vízzel
- 5.5. Felfűtjük a bojlert 200 °C-ra, az adszorbert 120 °C-ra.
- 5.6. Beindítjuk az alapanyag szivattyút 1,5 ml/perc sebességre, ugyanakkor elindítjuk a stoppert
- 5.7. 5 perces időtartamonként gyűjtjük a szedő anyagáramát és megmérjük az elegy törésmutatóját. Minden mintavételkor ellenőrizzük az áramlási sebességet és a hőmérsékleteket. Szükség szerint korrigálunk, ha az eltérés nem jelentős. Jelentős eltérés esetén a mérést előlről kell kezdeni!
- 5.8. Folytatjuk a mérést az 5 perces mintavételi eljárással és folyamatosan vezetjük az üzemenaplót.
- 5.9. A mérésnek akkor van vége, ha a molekulaszítát telítettük, azaz a szedő anyagáramának törésmutatója megegyezik a kiinduló anyagéval.
- 5.10. Az induláshoz képest fordított sorrendben elzárjuk a fűtést és adagolást. Visszaállítjuk a kiinduló állapotot, a maradék oldatokat üvegbe gyűjtjük.
- 5.11. Megszerkesztjük a mérési jegyzőkönyvet a következő szempontok szerint:
  - A: a mérés ismertetése
  - B: a mérés időpontja, a jegyzőkönyvet készítő neve
  - C: az oktató neve
  - D: a mérés jelentősége, ismertetése
  - E: üzemi napló
  - F: Számítások
  - G: megjegyzések, válaszok a gyakorlaton feltett kérdésekre.