



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

211 918

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 12 07 79

(21) PV 4879-79

(51) Int. Cl.³ B 01 J 3/00
// B 01 D 15/08

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 01 11 82

(75) KISS GABRIEL RNDr., PRIEVIDZA
Autor vynálezu HALMEŠ VLADIMÍR, NITRA
VANKO MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA
HAGARA ANTON ing., BOJNICE
VANKO ANTON ing. CSc., PARTIZÁNSKE

(54) Spôsob na prietočné meranie tlakových rovnováh plyn - kvapalina a/alebo chemických reakcií plyn - kvapalina a kvapalina - kvapalina a zariadenie k uskutočňovaniu tohto spôsobu

Vynález rieši technický problém merania tlakových rovnováh plyn - kvapalina v širokom rozmedzí tlakov (do 20 MPa) a teplôt (-200 až +200 °C) s veľmi racionálnym odberom vzoriek pre analytické spracovanie. Zariadenie a spôsob zabezpečuje transport vzorky bez akýchkoľvek možných stavových zmien, takže analýza podáva skutočný obraz o rovnovážnych pomeroch v rovnovážnej cele.

Vynález spočíva v priamom spojení rovnovážneho zariadenia s analyzátorom, s využitím tlakovej mikrostriečky, čo v najvyššej možnej miere zjednodušuje technicky náročné merania tlakových rovnováh plyn - kvapalina.

Vynález sa týka spôsobu a zariadenia na prietočné meranie tlakových rovnováh plyn - kvapalina a/alebo chemických reakcií plyn - kvapalina a kvapalina - kvapalina spojením tlakovej rovnovážnej aparatury s plynovým chromatografom.

Pri riešení problému vydeľovania jednotlivých plynov z plyných zmesí pomocou selektívneho rozpúšťadla je nevyhnutné poznať rozpustnosť jednotlivých zložiek zmesi pri rôznych teplotách a tlakoch. Problém je o to zložitejší, že môžu existovať efekty ovplyvňovania rozpustnosti jednotlivých zložiek prítomnosťou druhých a v takýchto prípadoch sú výpočty pomocou rôznych modelov iba viac alebo menej pravdepodobné.

Pre stanovenie všetkých, alebo aspoň väčšiny premenných, charakterizujúcich sústavy, t. j. teploty, tlaky a zloženie fáz, boli vypracované mnohé postupy. Pre meranie pri vyšších tlakoch sa dajú využívať čiastočne experimentálne skúsenosti nízkotlakovej techniky. Pritom je treba očakávať podstatné zmeny v spôsobe merania tlaku, zrovnovážovanie fáz a v odbere vzoriek. Vysokotlakové zariadenie na meranie rovnováhy medzi kvapalnou a plynou fázou je veľmi zložité a náročné, hlavne po mechanicko - technickej stránke.

Hlavnou súčasťou každej vysokotlakovej aparatury je rovnovážna cela pre prípravu fáz. Prevažná väčšina zariadení pracuje analytickou metódou, pri ktorej sa fázy analyzujú. Tento postup je zvlášť výhodný pre vysokotlakové zariadenie. Jestvujú i tzv. systetické rovnovážne prístroje bez potreby odberu vzoriek, resp. ďalšie, triedené podľa pracovných teplôt, tlakov a pod. Za danej situácie pre klasifikáciu rovnakých prístrojov je najvhodnejším kritériom spôsob dosahovania rovnováhy. Z tohoto hľadiska sú veľmi vhodné prietočné aparatury, v ktorých dochádza k okamžitému nastaveniu rovnováhy medzi kvapalnou a plynou fázou.

Najväčším problémom pri meraní je stanovenie zloženia kvapalnej fázy rovnovážneho systému, najmä keď sa rozpúšťa multikomponentná plyná zmes. Vo veľkej väčšine prípadov sa tento problém obchádza rôznymi matematickými modelmi, ktoré multikomponentné systémy riešia na základe experimentálnych výsledkov z binárnych sústav, predpokladajúc vo väčšine prípadov aditívne chovanie zložiek. Tento predpoklad platí len pri rôznych obmedzeniach, pričom v skutočnosti dochádza k vzájomnému ovplyvňovaniu rozpustnosti jednotlivých zložiek prítomnosťou druhých a tým k skresleniu výsledkov.

Podľa tohoto vynálezu uskutočňuje sa spôsob na prietočné merania tlakových rovnováh plyn - kvapalina a/alebo chemických reakcií plyn - kvapalina a kvapalina - kvapalina za vysokého tlaku do 20 MPa tak, že prúdiaci plyn alebo kvapalina prechádza cez rozvádzací prstenec a interaguje s rozpúšťadlom alebo kvapalnou reakčnou zložkou o teplote -200 až +200 °C a priamo sa zavádza z mernej cely do analyzačnej sústavy, s výhodou plynového chromatografu.

Zariadenie na prietočné meranie pozostáva z kovového bloku rovnovážnej cely, splyňovača a tlakovej mikrostriečky, pričom rovnovážna cela je zvrchu a zospodu utesnená gumovými septami a ďalej opatrená rozvádzacím prstencom plynu alebo kvapaliny umiestneným nad dnom po obvode rovnovážnej cely, ktorý má na obvode 50 až 1 000 dierok o priemere 0,01

211 918

až 0,02 mm, tangenciálne navrhované pod uhlom 30° , pričom splynovač má osobitný prívod výmývacieho plynu predchriateho na teplotu analýzy.

Výhodou tohto vynálezu je použitie rovnovážnej aparatury novej koncepcie na meranie tlakových rovnováh viac ako dvojzložkových sústav. Vynález odstraňuje problémy, ktoré nastávali pri stanovovaní zloženia kvapalnej fázy rovnovážneho systému, najmä keď sa rozpúšťala multikomponentná plynná zmes. Spôsob a zariadenie na prietočné meranie rovnováh plyn - kvapalina podľa tohto vynálezu umožňuje meranie rozpustnosti multikomponentných plynných zmesí v rôznych rozpúšťadlách, zabezpečuje rýchle a dokonalé zmiešanie fáz a ustálenie rovnováhy s tým, že odber vzorky sa uskutočňuje tlakovou mikrostriekačkou z rovnovážnej cely priamo do analyzátoru bez transportu. Tým, že sa vzorka odoberá zariadením umiestneným priamo v mernej cele, sa zaručuje tepelná a tlaková stabilita vzorky a zabráňuje sa desorpcii v rozpúšťadle rozpustených zložiek, takže analýza podáva skutočný obraz o rovnovážnych pomeroch v rovnovážnej cele. Spájanie tlakovej rovnovážnej aparatury s plynovým chromatografom sprostredkuje špeciálne upravený odparovač. Cez vyhrievaný spojovací priestor medzi rovnovážnou celou a chromatografom prúdi nosný plyn, takže tento priestor slúži nielen na spájanie oboch zariadení, ale aj na splynutie analyzovanej vzorky v minimálnom mŕtvom priestore zariadenia.

Na priloženom obrázku je znázornené zariadenie na prietočné meranie tlakových rovnováh podľa vynálezu, ktoré sa skladá z kovového bloku 6 so zabudovanou rovnovážnou celou 1, špeciálne upraveného splynovača 20 a tlakovej mikrostriekačky 12. Rovnovážna cela 1, objemu cca $2,5 \text{ cm}^3$, zabezpečuje v dynamickom prietočnom režime rozpustenie jednotlivých komponent multizložkovej plynnej zmesi vo vybranom rozpúšťadle. Rovnovážna cela 1 je zvrchu a zospodu utesnená gumovými septami 2, zabezpečujúcimi plynulý prechod ihly tlakovej mikrostriekačky 12 z priestoru rovnovážnej cely 1 do splynovača 20. Na dne rovnovážnej cely 1 je umiestnený rozvádzač prsteneč 3 plynu, ktorý má na obvode 200 dierok o priemere 0,1 mm, ktoré sú tangenciálne navrhované pod uhlom 30° elektroiskrovým spôsobom. Rozvádzač prsteneč 3 plynu zabezpečuje homogénne zmiešanie kvapaliny s plynom, ktorý vstupuje do rovnovážnej cely 1 cez vstup 4. Plyn z rovnovážnej cely 1 vystupuje cez otvor 5. Tlaková mikrostriekačka 12 je uložená v držiaku mikrostriekačky 13 upraveného tak, že je možné nastaviť ju na dve stabilné polohy. V prvej polohe ihla tlakovej mikrostriekačky 12 je v priestore rovnovážnej cely 1, v druhej polohe po prepíchnutí spodného septa 2 sa ihla tlakovej mikrostriekačky 12 dostáva do priestoru splynovača 20, pričom dávka vzorky z rovnovážnej cely 1 sa splyní a vypláchne nosným plynom do kolóny plynového chromatografu na analýzu.

Príklad 1

Správna funkcia aparatury sa overuje absorpciou pyrolýzného plynu pri tlaku 1,05 MPa a teplote -32°C . Tlak počas rovnovážnych meraní sa meria vo výstupnom prúde z rovnovážnej cely citlivým manometrom. Teplota sa meria termočlánkom umiestneným v kovovom bloku rovnovážnej cely, kompenzačnou metódou pomocou referenčného termočlánku udržiavaného na

konštantnej teplote v zmesi vody s ľadom. Aparatúra sa temperuje na nízke teploty odparovaním tekutého dusíka v kanáloch kovového bloku, pričom nastavenie potrebnej teploty a jej regulácia sa realizuje vhodným nastavením čerpacej rýchlosti rotačnej olejovej vývevy. Zmenu rýchlosti čerpania možno dosiahnuť zmenou otvorenia ihlového ventilu. Za týchto podmienok sa rozpúšťajú zložky pyroplynu v acetóne a viacnásobnou analýzou kvapalnej fázy sa sleduje reprodukcia jej zloženia. Tepelná izolácia meracej sústavy je z penového polyuretánu.

Zloženie pyroplynu v príklade je nasledovné:

H ₂	21,10 % obj.	CO ₂	21,24 % obj.
O ₂	0,25 % obj.	C ₂ H ₄	21,76 % obj.
N ₂	0,13 % obj.	C ₂ H ₆	0,23 % obj.
CO	11,08 % obj.	C ₂ H ₂	9,00 % obj.
CH ₄	15,21 % obj.		

Výsledky analýz piatich reprodukčných meraní zloženia kvapalnej fázy z rovnovážnej tlakovej aparatury:

Látka	obj. %				
	meranie č.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
CO	0,31	0,31	0,28	0,35	0,27
CH ₄	0,41	0,41	0,39	0,43	0,38
CO ₂	13,90	14,79	13,63	14,26	14,10
C ₂ H ₄	5,71	6,09	5,48	5,92	5,65
C ₂ H ₆	0,13	0,12	0,11	0,11	0,11
C ₂ H ₂	18,16	19,24	18,43	18,63	19,14
(CH ₃) ₂ CO	61,37	59,02	61,68	60,28	60,35

Príklad 2

Výsledky merania rozpustnosti zmesi CO₂ a C₂H₄ v acetóne pri teplote -30 °C a zložení: 12,94 % mol. CO₂; 87,02 % mol. C₂H₄; 0,04 % mol. inerty. Pri meraní sa postupovalo ako v príklade 1.

Parciálny tlak acetónu 0,0014 MPa.

211 918

$P_{\text{celk.}}$ (MPa)	zložka	$P_{\text{parc.}}$ (MPa)	% mol. v acetóne
0,12	CO_2	0,0153	0,90
	C_2H_4	0,1032	2,15
0,20	CO_2	0,0257	1,53
	C_2H_4	0,1728	3,65
0,40	CO_2	0,0516	2,73
	C_2H_4	0,3469	7,83
0,60	CO_2	0,0775	4,34
	C_2H_4	0,5209	13,01
0,80	CO_2	0,1033	5,67
	C_2H_4	0,6949	19,96
1,00	CO_2	0,1292	6,30
	C_2H_4	0,8690	25,36

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob na prietočné meranie tlakových rovnováh plyn - kvapalina a/alebo chemických reakcií plyn - kvapalina a kvapalina - kvapalina za vysokého tlaku do 20 MPa, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že prúdiaci plyn alebo kvapalina prechádza cez rozvádzačí prstenec a interaguje s rozpúšťadlom alebo kvapalnou reakčnou zložkou o teplote - 200 až +200 °C a priamo sa zavádza z mernej cely do analyzačnej sústavy, s výhodou plynového chromatografu.

2. Zariadenie na prietočné meranie podľa bodu 1 pozostávajúce z kovového bloku rovnovážnej cely, splyňovača a tlakovej mikrostriekačky, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že rovnovážna cela (1) je zvrchu i zospodu utesnená gumovými septami (2) a opatrená rozvádzačím prstencom (3) plynu alebo kvapaliny umiestneným nad dnom po obvode rovnovážnej cely, ktorý má na obode 50 až 1 000 dierok o priemere 0,01 až 0,02 mm, tangenciálne navrtané pod uhlom 30 °, pričom splyňovač (20) má osobitný prívod vymývacieho plynu predohriateho na teplotu analýzy.

