

Doktori (PhD) dolgozat tézisei

MATEMATIKAI STATISZTIKAI MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA
ADSZORPCIÓS MŰVELETEK MATEMATIKAI LEÍRÁSÁBAN

Írta

dr. Argyelán János

Készült

A Veszprémi Egyetem
Vegyipari Műveleti Tanszékén

Veszprém, 2003

I. ELŐZMÉNYEK CÉLKITŰZÉSEK

A Veszprémi Egyetem Vegyipari Műveleti Tanszékén több évtizede folynak adszorpciós kutatások mind gáz, mind folyadék adszorpciós témakörben. A tanszéken gáz adszorpció területén, nyomáslengetéssel elven működő gáz szeparációs eljárásokat, továbbá nagytisztaságú gázokat, illetve gáz standardokat előállító eljárásokat dolgoztak ki, míg folyadék fázisból történő adszorpció vonatkozásában az SMB technika alkalmazásával fejlesztettek ki eljárásokat egymáshoz igen közeli adszorpciós tulajdonságot mutató komponensek elválasztására [1,2,3].

A gáz adszorpciós kutatásokkal egy időben merült fel az igény különleges tulajdonságú adszorbensek – elsősorban aktív szén – előállítására. Ebben a témakörben Kutics K. műszaki doktori dolgozatot nyújtott be 1984-ben. Az előállított adszorbensek minősítéséhez meg kellett állapítani azok pórusméret eloszlását is. Ezt részben Horváth Kawazoe módszere alapján részben a Dubinyin egyenletre alapozva végeztük el [5,6]. Eddigi munkáink során determinisztikus modelleket építettünk ki. Valószínűségi elem a pórusméret eloszlások meghatározások során jeleneik meg először.

1988-ban lehetőséget kaptam, hogy részt vegyek a Kansas Állami Egyetem (KSU, Manhattan, Kansas, USA) Statisztikai Intézetének munkájában. Itt kezdtem foglalkozni az adszorpciós folyamatok statisztikai módszerekkel való modellezésével. Céлом az volt, hogy egy a folyamat valódi természetéhez közelebb álló szemlélet alapján új módszereket bevezetve modellezem az adszorpciós jelenségeket, bizonyítsam a statisztikai módszerek használhatóságát és rugalmasságát. Ha figyelembe vesszük a megoldás során mutatkozó nehézségeket is a statisztikai modellek egyszerűbbek, mint az adszorpciós oszlopok leírására kidolgozott megosztott paraméterű, parciális differenciálegyenletekből álló

determinisztikus modellek, és új távlatokat nyitnak a tervezésben. Különösen előnyösek ezek a modellek, ha kis koncentrációban jelenlévő anyagok sorsát kell figyelemmel kísérni.

Statisztikai modellezésről az irodalomban meglehetősen kevés közlemény jelent meg. Ilyen kísérletet jelent McQuarrie közleménye [7], aki a kromatográfia statisztikai modelljét építette ki oly módon, hogy a molekulák fluid illetve szilárd fázisban való tartózkodási időeloszlására Poisson eloszlást tételezett fel. Egy másik ilyen próbálkozásban Kasten és Amundson [8] egy fluid ágyas adszorbert modellezett úgy, hogy az adszorbens szemcsék exponenciális időeloszlás szerint ürültek ki az adszorberből, miközben egy determinisztikusan megfogalmazott átadási folyamat zajlott le a szilárd és fluid fázis között.

II. KISÉRLETI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK.

Ez a munka a matematikai statisztika módszereit alkalmazza egy vegyipari folyamatra, ésmint ilyen, interdiszciplináris kutatásnak minősül.

A modellezés során ismernünk kellett

- Az egyensúlyi viszonyokat
- A folyadékfázisból történő adszorpció kinetikáját
- Az állóágyas adszorber hidrodinamikáját.

A modellt a külön-külön beszerzett információk szintézise révén fejlesztettem ki.

A méréseket a KSU Department of Civil Engineering intézetében valósítottuk meg. A $\text{CCl}_3\text{--CH}_3$ vizes fázisból történő adszorpciójának kinetikáját egy 1.04 dm^3 -es zárt, mágnes keverővel ellátott üstben határoztuk meg. A folyadékfázis

koncentráció változását kromatográfiás módszerekkel követtük nyomon. Az egyensúlyi összefüggés megállapításánál is a folyadék fázist elemeztük. A szilárd fázis koncentrációját a tömegmérleg alapján állapítottuk meg. Egy egyensúlyi pont meghatározására hét napos érintkeztetési idő után került sor.

Az adszorber hidrodinamikai tulajdonságainak meghatározásához felvettük az adszorber tartózkodási időeloszlás sűrűségfüggvényét. A mérésnél impulzus szerűen beadott NaCl oldatot használtunk jelzőanyagként és vezetőképesség detektorral mértük a kilépő áramban a NaCl koncentrációt.

III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Megállapítottam, hogy az adszorpciós folyamatok a Chapman-Kolgomorov féle sztochasztikus differenciálegyenletekkel is leírhatók.

2. A vizsgált koncentrációtartományban lineáris adszorpciós izotermával jellemzett triklóretán esetében az adszorpciós kinetika leírásához az 1. pontban meghatározott módszer esetében elegendő, ha a rendszert három részre osztjuk: egy folyadékfázisra, egy felületi adszorbens kapacitásra és egy úgynevezett belső, vagy mag kapacitásra.

3. Módszert adtam arra, hogyan kell egymástól függetlenül viselkedő molekulák esetében leírni egy molekula előfordulási valószínűségét az egyes állapotok között.

4. Megállapítottam az előfordulási valószínűségfüggvény paramétereit, az intenzitás-függvényeket. Meghatároztam az intenzitásfüggvények és a folyamatot befolyásoló klasszikus paraméterek (mint például az egyensúlyi izoterma meredeksége, vagy a folyamat induló sebessége) közötti kapcsolatokat.

5. Állóágyas adszorberek leírására kaszkádmódellet dolgoztam ki. Ha az adszorber olyan koncentrációtartományban dolgozik, ahol az adszorpció izoterma lineáris, akkor a molekulák viselkedése egymástól függetlennek tekinthető, és a hossz tengely mentén n egyenlő részre felosztott adszorberben a 2. pont alapján a molekulák $3n$ lehetséges állapotban fordulhatnak elő.

6. A molekula mozgások intenzitásfüggvényeiből az áramlással illetve a visszakeveredéssel kapcsolatos intenzitásfüggvényeket, valamint a szükséges kaszkádelem számát a tartózkodási idő eloszlásfüggvénye segítségével az adszorpció méresectől függetlenül hidrodinamikai vizsgálat alapján határoztam meg.

7. A kinetikai valamint a hidrodinamikai vizsgálatban meghatározott paraméterek szintézisével módellet építettem ki áttörési görbe számításra.

8. Megmutattam hogy a módel méretnövelési célokra is alkalmas.

IV. AZ ÉRTEKEZÉSBEN FOGLALT EREDMÉNYEK HASZNOÖSÍTÁSA

Az elméleti és gyakorlati áttörési görbék méretnövelésnél tapasztalt igen jó egyezése lehetővé teszi, hogy a laboratóriumi berendezésben megszerzett adatokat nagy biztonsággal vigyük át nagyobb egységekre.

További lehetőség, hogy üst reaktorban mért adszorpció kinetikai adatokból, valamint állóágyas adszorberek hidrodinamikai adataiból közvetlenül következtessünk az állóágyas adszorberekben lezajló folyamatokra, illetve számítsuk az áttörési görbét.

A KSU Civil Engineering intézetében az általam kidolgozott módszerrel számítják ipari méretű üstökben vezetett aktív szenes derítés időszükségletét.

Az értekezésben bemutatott modellek kis munkabefektetéssel bővíthetők és alkalmazhatók más, bonyolultabb esetekre is. A hagyományos modellekkel összehasonlítva a sztochasztikus modellek közelebb állnak a tényleges molekulamozgásokhoz, rugalmasabbak, kevesebb paraméterrel jobb illeszkedést tesznek lehetővé és kisebb a számolási igényük.

Ebben a munkában bemutatott módel konzisztens abban az értelemben, hogy alkalmazásához nincs szükség más tudományterületről származó transzportegyütthatók újbóli értelmezésére, ugyanakkor a módel lehetőséget ad a transzportegyütthatók más oldalról történő megvilágítására is.

V. A TÉMÁHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE.

1. P. Szolcsányi, L. Kotsis, Gy. Marton, Z. Szabó: Hidrogén-nitrogén elegy dinamikus szétválasztása álló aktív szén ágyon, Magyar Kémiai Folyóirat, 1970, 76, 440
2. Hung. Pat. 172 738
3. T. Szanya, J. Argyelan, ...: Mathematical modelling of simulated moving bed chromatography, SPICA 2002 9th International Symposium on Preparative and Industrial Chromatography and Allied Technics, October 6-9, 2002 Heidelberg, Germany
4. G. Horváth: Új készülék konstrukciók az adszorpció technikában, Pécsi Akadémiai Bizottság ülése, Pécs, 1986

5. G. Horváth, K Kawazoe: Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon, J. Chem. Japan, Vol. 16, No. 6, 470-475
6. J. Argyelán, K. Kutics: Determination of Pore Distribution from Adsorption Isotherms in Micropore Region, Adsorption in Microporous Adsorbents, Workshop III. Oct. 12-15, 1987. Berlin, GDR
7. M. McQuarrie: On the Stochastic Theory of Chromatography, J. Chem. Phys. 38, 437-445, 1963
8. R. P. Kasten, R. N. Amundson: An Elementary Theory of Adsorption in Fluid Bed, Ind. and Eng. Chemistry, Vol. 42, No. 7, 1341-1346
9. J. Argyelán: Fenol állóanyag adszorpciójának matematikai statisztikai módszerekkel való modellezése, III. Másodnyersanyag Hasznosító Konferencia, Sopron, (1992).
10. J. Argyelán, R. Nassar: A Stochastic Model for Adsorption 42. Canadian Chem. Eng. Conf. Oct. 18-21. 1992. Toronto Canada. Proceeding
11. J. Argyelán, R. Nassar: A Stochastic Model for Adsorption in an Open Flow System, Environmetrics, 1992 3 (4) 431-445
12. J. Argyelán, A. P. Methews, R. Nassar, S. M. Lee: A Non-Linear Stochastic Model for Adsorption in Batch Reactors. Wat. Sci. Techn. Vol. 24 No. 6 49-56 1991.
13. J. Argyelán, R. Nassar: Stochastic Model for Adsorption, ISSHAC III, Torun, Poland, Aug. 9-16, 1998
14. J. Argyelán: Adsorption as a Markovian Process, Meiji University, Meiji, Japan, Nov. 10, 1998.
15. Ujhidy A., Argyelán J.: Áramlási tér vizsgálata állóhengeres tartályban hőmérséklettranzienst analízis segítségével, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2000.04.25-27.