Måling af multifaseligevægte

Sammensætning, tryk, temperatur og sikkerhed

Af Torben Laursen, tl@kt.dtu.dk, Peter Rasmussen,pr@kt.dtu.dk og Simon Ivar Andersen, sia@kt.dtu.dk, IVC-SEP, Institut for Kemiteknik, DTU

Faseligevægte findes overalt i naturen, f.eks. er der i en flaske sodavand ligevægt mellem en vandig fase og en gasfase, altså et VLE-system (vapor–liquid–equilibrium). Et andet kendt eksempel er en blanding af madolie og vand, her dannes to væskefaser, og man har et LLE-system (liquid–liquid–equilibrium).

Hvis man blander madolie i en flaske sodavand, vil man have to væskefaser og en gasfase, et VLLE-system (vapor–liquid–liquid–equilibrium), som er et eksempel på et multifasesystem. Når der måles på multifasesystemer, måles antal faser ved en bestemt temperatur og et bestemt tryk og fasernes sammensætning.

Hvorfor måle multifaseligevægte?

En væsentlig grund til at måle multifasesystemer er, at der findes meget begrænset og spredt litteratur om emnet. Det har været betragtet som værende meget dyrt og tidskrævende at foretage disse målinger. Derfor er både den akademiske forståelse og den industrielle anvendelse af multifasesystemer nærmest ikke eksisterende, og man må derfor forvente, at der ligger store ubenyttede ressourcer gemt i emnet.

Når en kemisk proces planlægges til en fabrik, er det meget vigtigt, at man allerede i designfasen ved, hvor mange faser der dannes, når kemikalier blandes og/eller reagerer.

Haldor Topsøe har udviklet en proces til syntese af DME (dimethylether) og havde mistanke om, at der var risiko for mere end en væskefase under visse driftsbetingelser. Haldor Topsøe bad derfor IVC-SEP-gruppen på Institut for Kemiteknik foretage nogle målinger for at be- eller afkræfte dette, da en sådan måling ikke er mulig i et pilotanlæg.

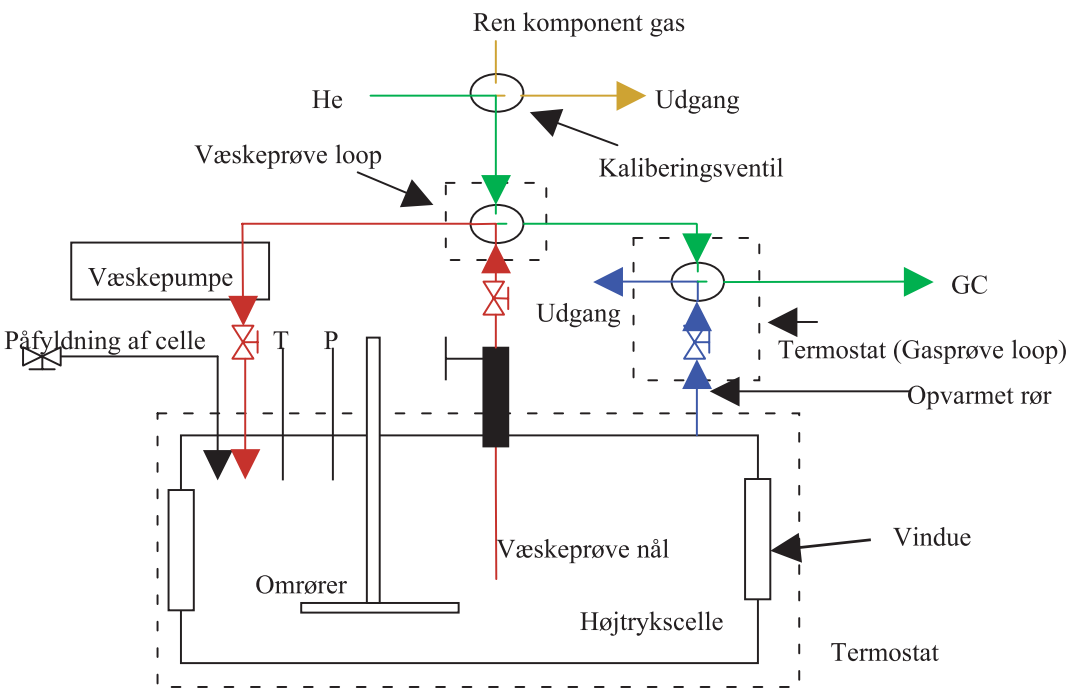
Efterfølgende startede IVC-SEP et ph.d.-projekt, hvis formål var dels at konstruere og teste udstyr, som kunne måle både VLE og VLLE, og dels at måle systemer bestående af kombinationer af de fem komponenter: $N_2/CO_2/DME/H_2O/CH_3OH$. Projektet er forløbet tilfredsstillende, og en lang række VLE- og VLLE-systemer er blevet målt. De to er vist grafisk her i artiklen.

Udstyr

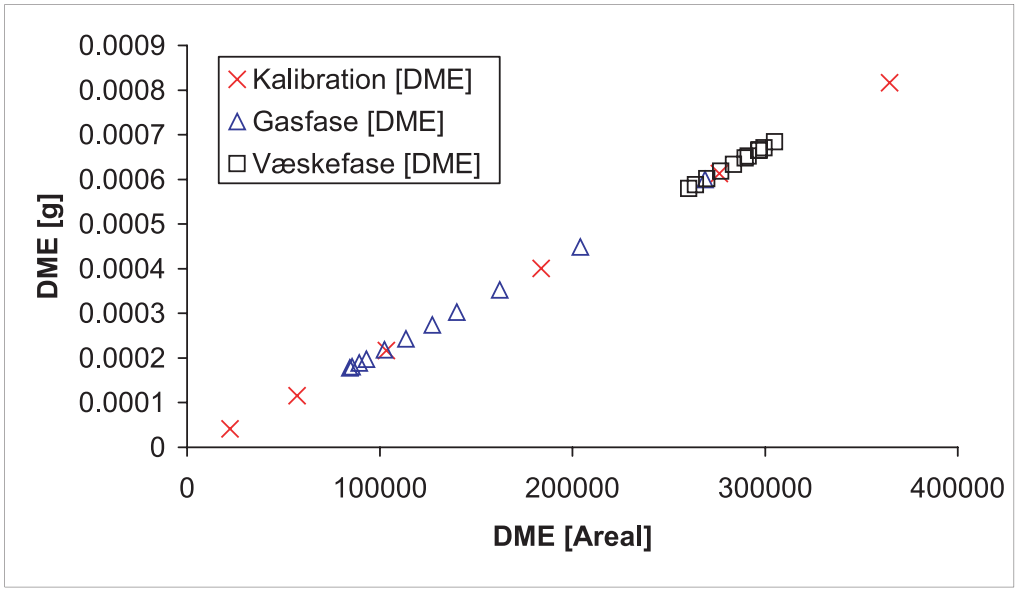
Processen hos Haldor Topsøe foregår ved tryk op til 100 bar, så for at kunne måle både VLE og VLLE, er det nødvendigt at have en højtrykscelle, som kan klare tilsvarende fysiske betingelser. For at kunne se hvor mange faser, der er i cellen, er det nødvendigt at have vinduer i cellen, og for at kunne udtage en prøve fra alle de faser, som måtte findes i cellen, er det nødvendigt med et bevægeligt prøveudtag. Et design med et fikseret prøveudtag, f.eks. midt i cellen, kan ikke anvendes, idet man ikke på forhånd kan vide, hvor fasegrænserne findes (figur 1).

Udtagning af prøve

I dette projekt analyseres de forskellige fasers sammensætning vha. en gaschromatograf (GC). Prøven, som skal analyseres på GC'en, drives frem af en heliumstrøm, og før den når analysekolonnen, er der monteret en ventil med et 0.5 µL prøveloop, som anvendes til at udtage en væskeprøve og en ventil med et prøveloop på 500 µL, som anvendes til at udtage en gasprøve. Vha. en cirkulationspumpe cirkuleres væske fra den fase, som man gerne vil måle på, gennem prøveloopet, og ved at dreje ventilen sendes prøven direkte ind i GC'en. Gasprøven tages ved at åbne en ventil til atmosfæren og lade



Figur 1. Skitse af højtrykscellen og tilhørende prøveudtag.



Figur 2. Eksempel på kaliberingskurve.

gasfasen komme langsomt ud gennem gasprøveloopet. Som for væsken sendes prøven direkte ind i GC'en ved at dreje ventilen. Eneste særlige hensyn denne metode kræver er, at det rør, der forbinder ventil med cellen, er opvarmet, for at sikre at der ikke sker kondensation i cellen. En skitse af udstyret er vist i figur 1. Linjer med grøn farve viser heliumstrømmen. Rød farve viser væskestrømmen og blå farve viser gasstrømmen.

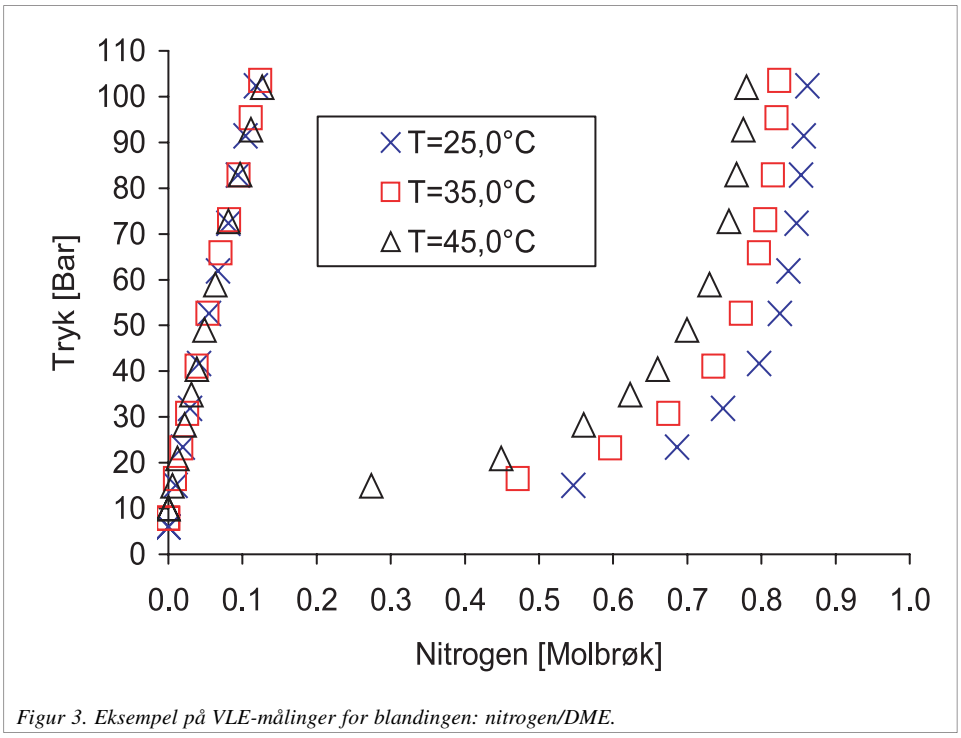
Analyse af prøve

For at kunne bestemme molsammensætningen af de prøver, som udtages, er det nødvendigt at kalibere GC'en. I dette projekt benyttes rene komponenter til kalibrering. Forskellige mængder af hver af de rene komponenter sendes ind i GC'en, og en kaliberingskurve, som giver sammenhængen mellem areal og mængder, bestemmes. Hvis det er en væske, som skal kalibreres, anvendes GC-injektionsnåle til at injicere prøven. Hvis det er en gas anvendes kalibrerede loops af forskellig størrelse. Kalibreringsventilen er markeret på figur 1, og den gule farve viser strømmen af kalibreringsgas. Figur 2 viser et eksempel på en kalibreringskurve for DME. De røde kryds viser kalibreringspunkterne, mens de blå punkter markerer, hvor punkterne fra en række gasprøver er blevet aflæst. De sorte punkter viser, hvor prøverne fra en tilhørende væskefase er blevet aflæst. Da et VLE-system for nitrogen/DME blev målt, blev der bestemt en kalibreringskurve som vist for DME og en for nitrogen. Ved at benytte de to kalibreringskurver blev målingerne i figur 3 bestemt.

Sikkerhed

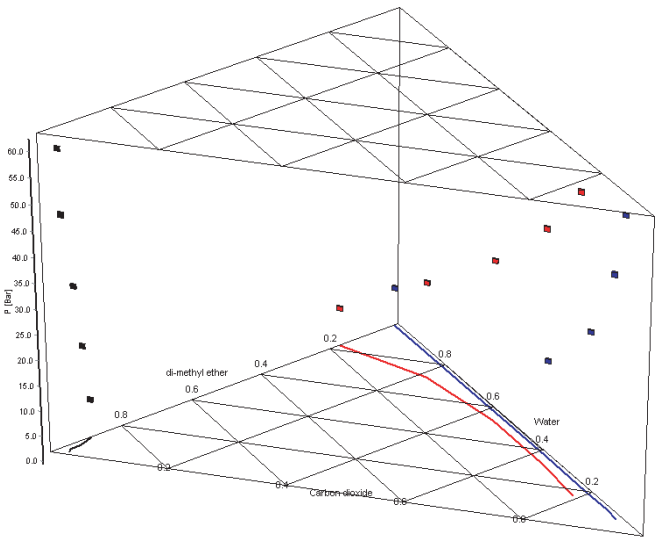
Målinger kræver ud over almindelig laboratoriesikkerhed pga. det høje tryk særlige hensyn. Selve højtrykscellen er trykprøvet og udgør derfor ikke nogen sikkerhedsfare. Det samme er de ventiler, der bruges. Alt udstyr er certificeret efter gældende sikkerhedsregler. De sikkerhedsmæssige farer opstår ved forkert brug af udstyret. Når en blanding placeres i cellen, og denne termostateres, vil den søge mod ligevægt, som ligger ved et bestemt tryk og et bestemt antal faser med bestemte sammensætninger. For brugeren af cellen er det meget vigtigt altid at være bevidst om, at disse fire variable er forbundet. Dvs. ændres der på den ene, ændres de tre andre automatisk, så systemet igen er i ligevægt. Hvis brugeren f.eks. ved en fejl hæver temperaturen meget i cellen, vil trykket stige, og sikkerhedsventilen kan sprænges. Det er udstyret designet til, og der skulle derfor ikke kunne ske nogen personskade. Men hvis sprængstykket ikke er placeret hensigtsmæssigt, kan sprængningen give høreskader på nærtstående personer. En anden væsentlig sikkerhedsfare opstår, når der åbnes til cellen. Når en gas udvider sig, afkøles den, og nogle gasser kan bliver meget kolde. F.eks. danner CO_2 tøris, som har en temperatur omkring –60°C. Hvis brugeren pludselig åbner en ventil til en celle med CO_2 under tryk, vil enden af udgangsrøret blive meget kold og kan sprutte med tøris. Tøris på huden eller i et øje giver brandsår.

En anden mulig sikkerhedsfare ligger i den kraft, som komprimeret gas besidder. Er et rør tryksat, og adskilles det ved en fitting, vil gassen strømme ud, hvilket kan få røret til at bevæge sig kraftigt og ramme omkringstående objekter med stor kraft.



Figur 3. Eksempel på VLE-målinger for blandingen: nitrogen/DME.

CLAUS DAMM a/s
4916 3388
Udstyr til:
* steril produktion
* bioteknologi
* forskning
www.clausdamm.dk



Figur 4. Eksempel på VLLE-system bestående af: CO_2/DME/H_2O. Temperaturen er 35°C. Sort markerer den nederste væskefase, rød markerer den øverste væskefase og blå gasfasen.

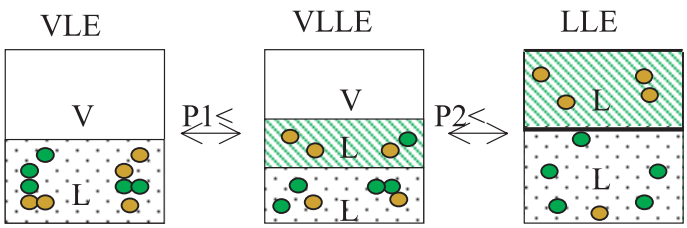
Eksempler på resultater

Som eksempler på de opnåede resultater vises N_2/DME som er et VLE-system, figur 3. Hvis der tilføjes vand til blandingen, ændrer den karakter til at være et VLLE-system. Et eksempel på et spændende VLLE-system er vist i figur 4. Systemet består af CO_2/DME/H_2O. Sammensætningen aflæses på trekanten og trykket på den lodrette akse. Temperaturen er 35°C. De tre punkter ved hvert tryk angiver sammensætningen af hver af de tre faser. Figuren viser, hvordan systemet nærmer sig et tofasesystem, når trykket hæves.

I projektet var det herved blevet bevist og målt, at blandinger med DME kan være VLLE-systemer, og resultaterne blev givet til Haldor Topsøe og senere publiceret. Efterfølgende er det blevet forsøgt at modellere de eksperimentelle data. Modelleringen er blevet baseret på en kubisk tilstandsligning, SRK, kombineret med Mathias-Copeman-udtrykket for damptryk og MHV1-blandingsreglen kombineret med NRTL-modellen for excessenergien. Resultaterne har været tilfredsstillende, og det er blevet vist, at både VLE- og VLLE-flerkomponentsystemer kan forudsiges på basis af parametre fittet til binære data. En artikel som beskriver modelleringen er under udarbejdelse.

Videre arbejde

Det udviklede udstyr giver mulighed for en hurtig og nøjagtig måling af VLLE. Det åbner mulighed for, at industrien kan udnytte sådanne systemer. Figur 5 viser et generelt eksempel på en proces, som bevæger sig mellem et VLE-, VLLE- og LLE-system ved justering af trykket. Det kunne f.eks. være et system bestående af CO_2/DME/H_2O, hvor mængden af CO_2 justeres. En sådan proces kan f.eks. anvendes til oprensning af et kemikalie eller et biologisk molekyle. På figur 5 kunne de grønne og brune pletter være to forskellige proteiner, som således kunne oprenses. En anden mulighed er inden for katalyse, hvor man kunne undersøge mulighederne for at placere katalysatoren i den ene fase og oprense produktet ved at inducere en anden væskefase. Katalysatoren kunne f.eks. være en metalforbindelse eller et enzym.



Figur 5. Skitse af generel proces. De farvede prikker angiver to forskellige proteiner som adskilles ved at trykket og derved antallet af faser i systemet ændres. P1 og P2 angiver trykket i systemet.

På nuværende tidspunkt findes der ikke konkrete industrielle processer, som udnytter de nævnte muligheder, fordi de nødvendige eksperimentelle målinger ikke har været tilstede, men i Tyskland er der f.eks. en stigende interesse for at kunne udnytte teknikken til oprensning af proteiner.

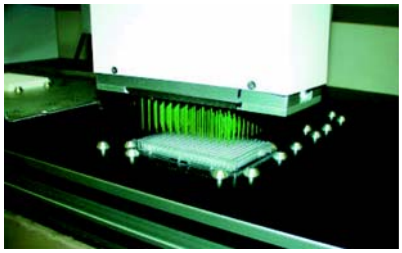
Anerkendelse

Haldor Topsøe takkes for samarbejdet og støtte til dette projekt.

Kilder
VLE and VLLE measurements of dimethyl ether containing systems
Laursen, T., Rasmussen, P., Andersen, S.I.
Accepteret af: Journal of Chemical Engineering Data, 2001

High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium for Nitrogen + Methanol
Laursen, T., Andersen, S.I.
Indsendt til: Journal of Chemical Engineering Data, 2002

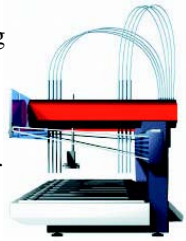
aboratory
utomation
echnology



Zymark
sias
interscience
Hanson Research
Camspec
TORREY PINES SCIENTIFIC

Pipettering til alle formål i Sverige og Danmark

Laboratorieautomatisering
Robotautomatisering
Bioteknologi
Prøvehåndtering/ sortering
Propning/afpropning
Mikrobiologi
Pipetteringsrobotter
ELISA udstyr
Inddampningsudstyr
SPE Udstyr
Dissolution



Konsulentbistand ved automatisering

Laboratory, Automation & Technology A/S,
Valhøjvej 18
DK-2500 Valby
www.lat-int.com
Tlf. + 45 70 23 77 40
Fax. + 45 70 23 77 41
E-mail: info@lat-int.com