



URZĄD
PATENTOWY
RP

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 87 03 12 (P. 264639)

Pierwszeństwo _____

Int. Cl.⁵ G01N 30/28

Zgłoszenie ogłoszono: 88 10 13

Opis patentowy opublikowano: 1991 08 30

CZYTELNIA
OGÓLNA

Twórcy wynalazku: Wacław Muniak, Zygfryd Witkiewicz, Eugeniusz Woryna,
Bożena Goca, Adam Twardowski, Elżbieta Kusińska

Uprawniony z patentu: Instytut Fizyki Plazmy i Laserowej Mikrosyntezy
im. S. Kaliskiego,
Warszawa (Polska)

Sposób sporządzania wzorcowych mieszanek gazowych i urządzenie do sporządzania wzorcowych mieszanek gazowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób sporządzania wzorcowych mieszanek gazowych statyczną metodą manometryczną i urządzenie do sporządzania wzorcowych mieszanek gazowych.

W wielu dziedzinach techniki wykorzystywane są wzorcowe mieszanki gazowe. W przemyśle chemicznym, gdzie wiele syntez zachodzi w fazie gazowej np. produkcja amoniaku, alkoholi „Oxo” itp., a równocześnie coraz częściej procesy te są całkowicie zautomatyzowane, wzorcowe mieszanki służą do skalowania detektorów (czujników) urządzeń sterujących.

Powszechnie wykorzystuje się mieszanki wzorcowe do skalowania czujników alarmowych ostrzegających o występowaniu zagrożeń gazami i parami palnymi i wybuchowymi np. w górnictwie głębinowym, petrochemii itp. Mieszanki są również niezbędne do skalowania analizatorów gazu i chromatografów gazowych wykorzystywanych w badaniach naukowych.

W nowoczesnych instalacjach wykorzystujących gazowe media reakcyjne, wyposażonych w urządzenia intensyfikujące procesy mieszania, działanie tych urządzeń, podobnie jak przebieg całego procesu technologicznego, są ściśle związane z działaniem systemu sterowania. Urządzenia i czujniki tego systemu (np. chromatografy gazowe) są skalowane wzorcowymi mieszankami gazowymi o składach optymalnych dla konkretnego obszaru przestrzeni reakcyjnej lub określonej fazy procesu technologicznego. Im stężenia składników w mieszance wzorcowej są bliższe optymalnym stężeniom składników w medium reakcyjnym, tym wyższa jest efektywność procesów technologicznych, tym większe bezpieczeństwo ich realizacji.

Statyczne metody sporządzania mieszanek gazowych polegają na napełnieniu zbiornika o znanej objętości do obliczonego uprzednio ciśnienia (metody manometryczne), masy lub objętości.

Do sporządzania wzorcowych mieszanek gazowych statyczną metodą manometryczną wykorzystuje się obowiązującą w Polsce międzynarodową normę ISO-6146-1979: „Analiza gazów. Sporządzanie gazów wzorcowych. Metoda manometryczna”.

Zaproponowany w normie sposób jest wielostopniowy i polega na:

- dozowaniu składników według ciśnień oszacowanych jedną z metod obliczeń: Daltona, Amagata lub Kay'a na podstawie żądanych stężeń składników;
- weryfikacji składu wyżej wymienionymi metodami na podstawie faktycznie zastosowanych ciśnień dozowania;
- ustaleniu rzeczywistego składu mieszanek metodami analitycznymi.

Sposób ten ma szereg niedogodności i ograniczeń. Przede wszystkim proponowane do obliczania ciśnień dozowania metody Daltona, Amagata i Kay'a mają ograniczony zakres stosowności dla parametrów p , V , T mieszanek i składników gazowych. Oparte są one głównie o prawa gazowe słuszne dla gazu doskonałego, takie jak równanie stanu gazu doskonałego, teoremat o stanach odpowiadających sobie, prawo Daltona lub proste modyfikacje tych praw, bądź operują w obliczeniach wielkościami fizycznie nieuzasadnionymi, jak np. tak zwanymi wielkościami pseudo-krytycznymi.

W rezultacie dla wieloskładnikowych mieszanek gazów rzeczywistych, charakteryzujących się niejednokrotnie polarnością i acentrycznością molekuł, sensowną dokładność (błąd względny do 10%) obliczeń tymi metodami uzyskuje się dla niewielkich ciśnień - do ok. 0,5 MPa.

Stosowanie ciśnień dozowania obliczonych tymi metodami w zakresie wyższych ciśnień daje gwarancje uzyskania stężeń składników z dokładnością od kilkunastu do kilkudziesięciu procent w stosunku do stężeń założonych. Jedyną drogą zminimalizowania błędów jest zastosowanie procedury „prób i błędów” - przeważnie bardzo dużej liczby prób. Procedura ta - obok dużej ilości składników, z której sporządza się mieszanekę - pochłania bardzo wiele czasu.

Istota sposobu sporządzania wzorcowych mieszanek gazowych według wynalazku polega na tym, że dokładne i ostateczne wartości ciśnień składników oblicza się numerycznie za pomocą 8-parametrowego równania stanu Benedicta - Webba - Rubina (tzw. równania BWR), a następnie precyzyjnie dozuje się składniki w dowolnej kolejności za pośrednictwem kalibrowanych termostatowanych zbiorników dozujących. Pomiar ciśnienia składników i mieszanek jest realizowany dwustopniowo: w sposób ciągły i okresowo. Każdorazową ewakuację próżniową instalacji poprzedza się wstępnym wypłukaniem pozostałości poprzedniego składnika za pomocą gazu obojętnego. Skład otrzymanej mieszanki okresowo weryfikuje się instrumentalnymi metodami analitycznymi, z których najbardziej uniwersalną jest chromatografia gazowa.

Ponieważ precyzja dozowania składników przy stosowaniu metody zaproponowanej w normie nie jest czynnikiem krytycznym, urządzenie do sporządzania wzorcowych mieszanek gazowych mogło być proste. Schemat takiego właśnie urządzenia zaproponowano w tej samej normie.

Znane jest także urządzenie do sporządzania mieszanek „ODRA - 211 5800” niemieckiej firmy DAVY ZIMMER, którego schemat jest zgodny z zaproponowanym w normie. Urządzenie to składa się z dwóch ramp: rampy składników i rampy mieszanek, połączonych ze sobą za pośrednictwem zaworu dozującego. Rampy wyposażone są w taką liczbę odciętych zaworami wysokociśnieniowymi zbiorników, jaka jest niezbędna z uwagi na przewidywaną liczbę mieszanek i ich skład. Na rampach są zamontowane manometry o niesprecyzowanej klasie dokładności. Urządzenie jest wyposażone w pompę próżniową, służącą do przeprowadzania próżniowej ewakuacji instalacji.

Istota urządzenia według wynalazku polega na tym, że w skład modułu dozowania wchodzi - oprócz rampy składników - kalibrowane i termostatowane zbiorniki dozujące, zespół ciągłego i okresowego pomiaru ciśnienia oraz bezpieczniki: przeciwogniowe i ciśnieniowe, a w skład modułu mieszania wchodzi - oprócz rampy mieszanek - również zespół ciągłego i okresowego ciśnienia oraz bezpieczniki: przeciwogniowy i ciśnieniowy. Oba te moduły są połączone ze sobą zespołem zaworów: dozującego i zwrotnego. Zespół pomiaru ciśnienia składa się z manometru mechanicznego o wysokiej klasie dokładności i precyzyjnego manometru rezonatorowego.

Korzystnie jest, jeżeli kalibrowane zbiorniki dozujące mają zróżnicowane pojemności. Pomiędzy rampą składników i zbiornikami dozującymi jest zamontowany zawór redukcyjny.

Ponadto w urządzeniu istnieje połączenie rampy składników z modułem mieszania bez pośrednictwa zbiornika dozującego.

Sposób sporządzania wzorcowych mieszanek gazowych, oparty na numerycznym rozwiązaniu równania stanu BWR, umożliwia sporządzanie wieloskładnikowych mieszanek gazowych, o

ciśnieniu do 2,5 MPa z dowolnymi stężeniami składników i z błędem względnym nie większym niż 10% w jednorazowym cyklu technologicznym.

Sposób według wynalazku wymaga wysokiej precyzji dozowania składników. Uzyskuje się ją dzięki zastosowaniu urządzenia według wynalazku, które gwarantuje ponadto całkowite wyeliminowanie procedury „prób i błędów”, zapewnia znacznie mniejszy nakład pracy, nieporównywalnie mniejsze zużycie składników, zwłaszcza przy sporządzaniu mieszanek wieloskładnikowych złożonych z gazów polarnych i wielkocząsteczkowych.

W tabeli przedstawiono wyniki sporządzania wzorcowych mieszanek gazowych według sposobu stanowiącego przedmiot wynalazku, natomiast rysunek przedstawia schemat urządzenia według wynalazku w przykładzie wykonania.

Urządzenie składa się z dwóch zasadniczych części: modułu I dozowania składników, modułu II mieszania składników.

W module I dozowania składników znajdują się rampa gazów - składników, zbiorniki dozujące ZD, zespół pomiaru ciśnienia (manometry M i MR), bezpieczniki B i Bc oraz instalacje połączeń gazowych i elementy armatury. W rampie składników można podłączyć dowolną liczbę gazów - składników konfekcjonowanych w gazowych butlach wysokociśnieniowych. Na przewodach łączących butle z kolektorem rampy zamontowane są wysokociśnieniowe zawory odcinające. Zbiorniki dozujące ZD mają kalibrowaną pojemność, są termostатовane i umożliwiają precyzyjne ustalenie parametrów p, V, T gazu składnika przed przetoczeniem do zbiornika mieszanki. Ich ustalenie sprowadza się do dokładnego pomiaru wartości ciśnienia.

W instalacji pomiar ciśnienia realizowany jest dwustopniowo: w sposób ciągły - manometrem mechanicznym M o wysokiej klasie dokładności (0,05) i okresowo - precyzyjnym manometrem rezonatorowym MR (klasa 0,001).

Dokładne dozowanie gazu możliwe jest dzięki stabilizacji ciśnienia dozowania, zamontowanym pomiędzy rampą a zbiornikiem ZD zaworem redukcyjnym Zr.

Liczba zbiorników dozujących ZD i ich pojemności są uwarunkowane zarówno potrzebami wynikającymi z dokładności dozowania jak i czynnikami ekonomicznymi. Stosowanie zbiorników o dużych pojemnościach ogranicza górną wartość ciśnień dozowania lecz wprowadza do instalacji dużą pojemność martwą. Wykorzystanie dużych zbiorników jest uzasadnione przy dozowaniu gazów tanich, łatwo dostępnych, a jednocześnie występujących w dużych stężeniach w mieszance.

Zbiorniki o małych pojemnościach umożliwiają precyzyjne dozowanie składników drogich i trudno dostępnych, występujących w niewielkich stężeniach, poprzez relatywne zwiększenie ciśnienia dozowania (zminimalizowanie objętości martwych). Konstrukcja urządzenia umożliwia również bezpośrednie dozowanie składników (z pominięciem składnika dozującego). Jest to nie tylko uzasadnione ekonomią procesu, ale bywa konieczne z uwagi na wartość ciśnienia równowagowego składnika w temperaturze dozowania. Zaleca się jednak wówczas dozowanie tych składników w pierwszej kolejności. Jest to uzasadnione tym, że w przypadku przedozowania n-tego składnika, co jest bardzo prawdopodobne przy dozowaniu bezpośrednim, nie ma możliwości korekcji składu przez proste powiększenie ilości pozostałych składników, a wymaga uruchomienia pełnej procedury obliczeń ciśnień dozowania.

Moduł I jest połączony z modulem II zespołem zaworów: zwrotnego Zz i dozującego Zd. Zawór dozujący Zd umożliwia dostatecznie wolne przetoczenie składnika do zbiornika mieszanki, co eliminuje niekorzystny wpływ na proces dozowania efektu ekspansji odwracalnej (wysokie lokalne spadki temperatury). Zastosowanie zaworu zwrotnego Zz uniemożliwia powrotne przetoczenie mieszanki z modułu II w obszar modułu I w wyniku występującego w mieszkankach gazowych tzw. „pressefektu”.

Po przetoczeniu składnika do zbiornika mieszanki mierzy się ciśnienie składnika w identyczny sposób jak ciśnienie składnika w module I - zamontowanymi również w module II manometrami M i MR.

Dozowanie kolejnych składników wymaga ewakuowania z modułu I pozostałości poprzedniego składnika. W przypadku gazów palnych i wybuchowych np. wodoru, metanu, tlenku węgla i gazów węglowodorowych bezpośrednie odpompowanie pompą próżniową P jest niebezpieczne i może być przyczyną samowzbuchu bądź samozapłonu. W instalacji zastosowano wstępne wyph-

kanie gazem obojętnym pozostałości gazów - składników, a następnie ewakuację instalacji próżnią. Taką samą procedurę należy stosować w obu modułach po zakończeniu sporządzania mieszanki.

Zarówno moduł dozowania I jak i moduł mieszania II są wyposażone w bezpieczniki przeciwogniowe B i bezpieczniki ciśnieniowe C.

Ostatnim etapem sporządzania mieszanki jest okresowa weryfikacja składu instrumentalnymi metodami analitycznymi. Najlepszą, najbardziej uniwersalną metodą, którą można w tym celu zastosować jest chromatografia gazowa. Zaletą tej metody jest możliwość ustalania składu ilościowego złożonych mieszanek w szerokim zakresie stężeń poszczególnych składników. Istota metody polega na porównaniu chromatogramów analizowanej mieszanki z chromatogramami mieszanek (porównawczych) o zbliżonym składzie jakościowym lecz ściśle określonym składzie ilościowym. Dokładność metody jest ściśle związana ze znajomością składu mieszanek porównawczych. Metodą dającą wysoki stopień pewności otrzymania założonego składu mieszanki jest dozowanie mieszanki porównawczej za pomocą pompy Westhoffa.

Tabela

Nazwy składników	Stężenie % obj.		Uzyskany błąd %
	planowanie	analiza chromatograficzna	
CO ₂	10,0	10,4	4,0
N ₂	0,5	0,48	4,0
He	89,5	89,12	0,4
Ar	9,5	8,8	7,36
He	1,0	1,0	0,00
H ₂	5,0	5,0	0,00
N ₂	30,0	29,2	2,6
CO ₂	54,5	56,0	2,75
C ₃ H ₈	17,0	17,38	2,23
C ₃ H ₆	20,0	20,97	4,85
CO	7,0	7,0	0,00
CH ₄	3,0	3,0	0,00
CO ₂	3,0	2,8	6,7
Ar	15,0	15,0	2,7
H ₂	20,0	18,8	6,0
N ₂	15,0	14,8	1,3
CO	8,0	8,5	6,25
C ₃ H ₈	10,0	9,1	9,00
C ₃ H ₆	20,0	20,8	4,0
CH ₄	4,0	3,9	2,5
CO	1,0	1,0	0,0
Ar	15,0	15,1	0,7
H ₂	30,0	29,6	1,33
N ₂	12,0	12,0	0,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sporządzania wzorcowych mieszanek gazowych statyczną metodą manometryczną polegającą na dozowaniu składników mieszanki według wartości ciśnień zależnych od żądanych stężeń tych składników, **znamienny tym**, że dla każdej mieszanki oblicza się numerycznie dokładne, ostateczne wartości ciśnień składników, korzystnie za pomocą 8-parametrowego równania stanu

Benedicta - Webba - Rubina, precyzyjnie dozuje się składniki za pośrednictwem kalibrowanych zbiorników, kontrolując w sposób ciągły i okresowy ciśnienia składników i ciśnienia mieszanek, przy czym przed próżniową ewakuacją instalacji wstępnie wypłukuje się gazem obojętnym pozostałości poprzedniego składnika w instalacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że skład mieszanki okresowo weryfikuje się instrumentalnymi metodami analitycznymi, korzystnie chromatografią gazową.

3. Urządzenie do sporządzania wzorcowych mieszanek gazowych zawierające rampę składników i rampę mieszanek wyposażone w zbiorniki z odcinającymi zaworami wysokociśnieniowymi i z umieszczonym między tymi rampami zaworem dozującym oraz zawierające pompę próżniową, **znamiennie tym**, że moduł dozowania (**I**), zawierający rampę składników, kalibrowane i termostatowane zbiorniki dozujące (**ZD**), zespół ciągłego i okresowego pomiaru ciśnienia i bezpieczniki: przeciwogniowe (**B**) i ciśnieniowe (**Bc**) jest połączony za pomocą zespołu zaworów: dozującego (**Zd**) i zwrotnego (**Zz**) z modułem mieszania (**II**) składającym się z rampy mieszanek, zespołu ciągłego i okresowego pomiaru ciśnienia i bezpieczników: przeciwogniowego (**B**) i ciśnieniowego (**Bc**).

4. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że zespół pomiaru ciśnienia składa się z manometru mechanicznego (**M**) o wysokiej klasie dokładności i precyzyjnego manometru rezonatorowego (**MR**).

5. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że zbiorniki dozujące (**ZD**) mają zróżnicowane pojemności.

6. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że pomiędzy rampą składników i zbiornikami dozującymi (**ZD**) znajduje się zawór redukcyjny (**Zr**).

7. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że rampa składników jest połączona z modułem mieszania (**II**) bez pośrednictwa zbiornika dozującego (**ZD**).

