

**FAKULTA
CHEMICKO-
-INŽENÝRSKÁ**

DIFUZNÍ PROCESY

SBÍRKA PŘÍKLADŮ

VŠCHT



PRAHA

Doc. Ing. Prokop Nekovář, CSc.

ERRATA (Sbírka příkladů)

- str.14 nad (1.4-3): přičtením počtu sekcí N_0

$$x_i = \alpha_{ji} v_i / K_j \quad (1.5-2a)$$

$$x_i = z_i / [1 + f_v (K_i - 1)],$$

$$y_i = z_i / [1 + f_L (1 / K_i - 1)]$$
(1.5 - 4 a,b)
- str.21, ř.2 $b_{a2} = -108,9$
ř.12 $r = 0,15 - 0,36 = -0,21$
- str.22, tab. $A_{ab} = 1327,0$, $B_{bc} = 696,81$
- str.36 2.ř za (1) v příkladu 1.8.
- str. 39, ř. 19 $530 \text{ mol m}^{-3} \text{ CuSO}_4$ a $140 \text{ mol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$
- str.48 Ú 1 - 32 : Rozpouštědlo složené z 50 obj. %
benzenem, 25 obj.% toluenu a 25 obj.% m-xylenem
Ú 1 - 34 : rozpouštědlo tvoří n-pentan s příměsí
 $C_1 : c_i = 0,01343$, $C_3 : C_i = 0,03692$
 $nC_5 : C_i = c_i = 0,06042$
- str.58, ř.13 Kirkbrideova
ř.20 Whittova
- str.66, ř.13, ř.27 Kirkbrideovy
- str.92, ř.15 před [M3]. doplnit : [R1]. Uvádějí se i jiné vztahy.
- str.118 $15 : A_i = 22,4367$, $B_i = 3166,38$
 $33 : C_i = -63,63$
- str.121 $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $10^{-3} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Úvod

Skriptum je určeno především studentům oboru procesy, a zařízení chemických a potravinářských výroby jako základní pomůcka pro cvičení v předmětu difuzní procesy. Bezprostředně navazuje na učební text "Difuzní procesy" [N1] a látku tam, uvedenou doplňuje a rozšiřuje o řešené příklady a úlohy k praktickému procvičení.

Látka je členěna do tří kapitol. V každé z nich jsou uvedeny na začátku základní pojmy a výpočetní vztahy. Řešené příklady ilustrují obvykle složitější typická řešení, založená v řadě případů na numerických a iteračních postupech. Předpokládá se znalost základních pojmů a jednodušších výpočtů, zvláště grafických řešení, uváděných ve sbírce příkladů z chemického inženýrství [M3], určené pro základní kurz chemického inženýrství. Většina řešených příkladů je stručně komentována a doplněna rozšiřujícím zadáním. U úloh určených k procvičení dané látky není výsledek uváděn úmyslně. V řadě případů iteračních výpočtů je totiž podstatný vhodný odhad první aproximace výsledků. Rovněž některé úlohy jsou otevřené v tom smyslu, že cílem je navrhnout vhodné (nikoliv jednoznačně určené) řešení. Pro řešení úloh se předpokládá použití vhodných zjednodušení (ideální chování, konstantnost některých veličin), umožňujících jednodušší výpočet. Text je doplněn některými tabulkami a grafy, nicméně se počítá s běžným využíváním chemicko-inženýrských tabulek [H4].

Obsahově je první kapitola věnována výpočtu separací v jednom rovnovážném stupni s důrazem na vícesložková dělení v reálných systémech. Druhá kapitola je věnována protiproudým kaskádám rovnovážných stupňů s důrazem na přibližné výpočty, umožňující odhady dělení. Třetí kapitola je věnována základům výpočtů rychlosti sdílení hmoty, dávajícím představu o dané problematice a způsobu přístupu. Do textu této kapitoly přispěl rovněž Doc.Ing.V.Linek CSc. úlohami 3.9 až 3.12 a 3.22 až 3.25.

Uvedená koncepce vychází z toho, že v současné době mají chemicko-inženýrská pracoviště již k dispozici profesionální softwarové vybavení, umožňující řešení složitých separací, vyžadující však velmi dobrou orientaci a vzdělání v dané problematice. Obecné postupy obvykle vycházejí z modelu rovnovážných stupňů. K řešení konkrétních problémů souvisejících s kinetikou procesu je téměř vždy potřebné se seznámit s další chemicko-inženýrskou literaturou zaměřenou na daný proces a dané zařízení.

Obsah

O Úvod	1
1 Rovnovážný stupeň	5
1.1 Fázová rovnováha	5
1.1.1 Výpočet K_i z fugacitních koeficientů složky ve směsi φ_i	5
1.1.2 Výpočet K_i Chaovou-Seaderovou metodou	7
1.1.3 Výpočet K_i pomocí aktivitních koeficientů v kapalině a tlaku nasycených par	8
1.1.4 Výpočet K_i s použitím aktivitních koeficientů složek v obou fázích a při ideálním chování	9
1.2 Molární entalpie	10
1.2.1 Molární entalpie čisté látky	10
1.2.2 Molární entalpie směsi	11
1.2.3 Výpočet z termodynamických zákonitostí	11
1.3 Bilance stupně	13
1.4 Stupně volnosti	14
1.5 Vazné podmínky rovnováhy	14
1.6 Příklady výpočtů	15
1.1 Výpočet rovnovážného rozdělovacího poměru pomocí stavové rovnice	15
1.2 Výpočet rovnovážného rozdělovacího poměru Chaovou-Seaderovou metodou	18
1.3 Výpočet rovnovážného rozdělovacího poměru pomocí Wilsonovy rovnice pro aktivní koeficienty	19
1.4 Výpočet K_i v systému dvou kapalných fází	20
1.5 Výpočet rovnovážného tlaku při kondenzaci par	23
1.6 Výpočet rosného bodu směsi	26
1.7 Výpočet mezních teplot rovnováhy parní fáze a dvou nemísitelných kapalných fází	27
1.8 Výpočet rovnovážné destilace	30
1.9 Výpočet diferenciální destilace	36
1.10 Výpočet extrakce s chemickou reakcí	39
1.7 Úlohy	42
2 Protiproudé stupňové procesy	53
2.1 Schéma procesu a značení	53
2.2 Stupně volnosti	54
2.3 Některé pojmy	54
2.4 Vztahy pro výpočty kontinuálních ustálených procesů	56

2.4.1	Výpočty založené na konstantních absorpčních faktorech	56
2.4.2	Výpočty založené na konstantních reaktivních tlakovostech	57
2.4.3	Rigorózní výpočty	60
2.5	Neustálená periodická rektifikace	61
2.6	Příklady výpočtů	62
2.1	Přibližný návrhový výpočet vícesložkové rektifikace	62
2.2	Výpočet rektifikace Lewisovou-Mathesonovou metodou	68
2.3	Simulační výpočet extrakce	72
2.7	Úlohy	77
3	Difuze, přestup a prostup složky	91
3.1	Difuze v dvousložkové směsi	91
3.1.1	První Fickův zákon	91
3.1.2	Difuze v plynech	91
3.1.3	Difuze v kapalinách	92
3.1.4	Difuze v porézním materiálu	93
3.2	Difuze ve vícesložkové směsi	94
3.3	Difuze v jednoduchých geometrických uspořádáních	94
3.3.1	Rovnice kontinuity	94
3.3.2	Ustálená difuze v rovinné vrstvě	95
3.3.3	Ustálená difuze s nevratnou chemickou reakcí pseudoprvního řádu	96
3.3.4	Neustálená difuze v polonekonečné vrstvě	97
3.3.5	Neustálená difuze v částici obklopené tekutinou	97
3.4	Prostup složky fázovým rozhraním	99
3.4.1	Koeficienty přestupu a prostupu hmoty	99
3.4.2	Ustálený protiproudý spojitý kontakt fází	99
3.4.3	Účinnost stupně	101
3.5	Příklady výpočtů	102
3.1	Pseudostacionární difuze deskou	102
3.2	Výpočet absorpce s chemickou reakcí v patrové koloně	104
3.3	Výpočet protiproudé extrakce s axiální disperzí	107
3.6	Úlohy	110
4	Tabulky	117
I.	Parametry rozpustnosti a molární objemy kapalin	117
II.	Konstanty Antoineovy rovnice	118
III.	Konstanty Rodovy rovnice pro tříložkovou rovnováhu mezi kapalnými fázemi	119
IV.	Konstanty rovnice NRTL pro rovnováhu mezi kapalnými fázemi	119
V.	Parametry Lennardova-Jonesova potenciálu	120
VI.	Difuzní koeficienty při 25 °C	121

VII. Rovnováha kapalina pára	122
a) isobutanol-voda	122
b) isobutanol-toluen	122
c) ethanol-benzen-voda	122
VIII. Rovnováha kapalina-kapalina	123
a) isobutanol-voda	123
b) ethanol-benzen-voda	123
c) chloroform-aceton-voda	123
d) benzen-aceton-voda	124
e) methyl-n-butylketon-n-butanol-voda	125
IX. Entalpické údaje	132
 5 Grafy	126
I. Rovnovážný rozdělovací poměr uhlovodíků	126
II. Rozdělovací diagramy systému kapalina-pára	128
III. Rozdělovací diagramy systému kapalina-kapalina	130
 6 Symboly	133
 7 Literatura	135

1 Rovnovážný stupeň

1.1 Fázová rovnováha

Rovnovážný rozdělovací poměr složky i při vyjádření pomocí molárních zlomků

$$K_i = y_i / x_i \quad (1.1-1)$$

kde y_i je molární zlomek složky i v lehké, x_i v těžší fázi. Relativní rozdělovací poměr složky i vůči složce j

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j \quad (1.1-2)$$

1.1.1 Výpočet K_i z fugacitních koeficientů složky ve směsi φ_i

Pro rovnováhu mezi kapalnou (L) a parní (V) fází se vyjadřuje

$$K_i = \varphi_{iL} / \varphi_{iV} \quad (1.1-3)$$

Při platnosti stavové rovnice reálného plynu typu

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{(v + e_1 b)(v + e_2 b)} \quad (1.1-4)$$

se fugacitní koeficient složky i v parní směsi počítá z rovnice [M2]

$$\ln \varphi_{iV} = \frac{B_i}{B} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{(e_1 - e_2)B} \left(\frac{2A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \frac{z + e_1 B}{z + e_2 B} \quad (1.1-5)$$

kde kompresibilitní faktor (z) a bezrozměrové veličiny A , B jsou:

$$z = pv / (RT), A = ap / (RT)^2, B = bp / (RT) \quad (1.1-6)$$

Při použití rovnic podle tab. 1-1 se konstanty pro čisté složky počítají

$$a_{ii} = e_3 R^2 T_{ci}^2 f_{Ti} / p_{ci} \quad A_{ii} = a_{ii} p / (RT)^2 = e_3 f_{Ti} p_{ii} / T_{ii}^2$$

$$b_i = e_4 RT_{ci} / p_{ci}, B_i = b_i p / (RT) = e_4 p_{ii} / T_{ii} \quad (1.1-7)$$

z hodnot kritické teploty T_c a kritického tlaku p_c , případně z redukované teploty a tlaku

$$T_{ii} = T / T_{ci}, p_{ii} = p / p_{ci} \quad (1.1-8)$$

a teplotní funkce

$$f_T = (1 + (e_5 + e_6 \omega_1 - e_7 \omega_1^2) (1 - T_{ri}^{0.5}))^2 T_{ri}^{-0.5e_8} \quad (1.1-9)$$

Hodnoty kritické teploty, tlaku a acentrického faktoru ω_1 jsou tabelovány [H3, R1].

Tab.1-1. Konstanty stavových rovnic [H3, R1]

autofi	Redlich-Kwong	Soave-Redlich-Kwong	Peng-Robinson
	(RK)	(SRK)	(PR)
e_1	0	0	$1 + \sqrt{2}$
e_2	1	1	$1 - \sqrt{2}$
e_3	0,427 48	0,427 48	0,457 24
e_4	0,086 64	0,086 64	0,077 80
e_5	0	0,480	0,374 64
e_6	0	1,574	1,542 26
e_7	0	1,176	0,269 92
e_8	1	0	0

Pro směsi složek se uplatňují směšovací pravidla

$$A_{ij} = (A_{ii} A_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}), \quad A_i = \sum_j y_j A_{ij} \quad (1.1-10)$$

$$A = \sum_i y_i A_i, \quad B = \sum_i y_i B_i$$

Interakční koeficienty k_{ij} jsou pro jednotlivé rovnice tabelovány [H4].

Hodnoty z se získají řešením rovnice (1.1-4) upravené do tvaru

$$z^3 + d_2 z^2 + d_1 z + d_0 = 0 \quad (1.1-11)$$

kde pro stavové rovnice podle tab. 1-1:

$$d_2 = -[1 + (1 - e_1 - e_2) B]$$

$$d_1 = A - (e_1 - e_1 e_2 + e_2) B^2 - (e_1 + e_2) B \quad (1.1-12)$$

$$d_0 = -B [A + e_1 e_2 (1 + B) B]$$

Pokud při dané teplotě a tlaku existují vedle sebe parní a kapalná fáze, získají se řešením rovnice (1.1-11) tři reálné různé (a kladné) kořeny. Dosazením největší hodnoty z (odpovídá molárnímu objemu páry v_v) do rovnice (1.1-5) se získá fugacitní koeficient pro parní fázi. Popisuje-li stavová rovnice i chování kapaliny, dosazením nejmenší hodnoty z (odpovídá molárnímu objemu kapaliny v_L) do rovnice (1.1-5) se získá fugacitní koeficient ϕ_L pro kapalnou fázi, když se ve směšovacích pravidlech (1.1-10) použijí molární zlomky složek x_i v kapalně fázi.

K výpočtu fugacitních koeficientů složek ve směsi je možné využít i další stavové rovnice [M4]. Pokud stavová rovnice (včetně směšovacíh pravidel) nevystihuje chování kapalně fáze (obvykle v přítomnosti lehkých plynů nebo polárních látek), je vhodnější použít vztahů s aktivními koeficienty.

1.1.2 Výpočet K_i Chaovou–Seaderovou metodou

Pro rovnováhu mezi kapalnou a parní fází je alternativní vyjádření

$$K_i = \gamma_{iL} \varphi_{iL}^o / \varphi_{iV} \quad (1.1-13)$$

Podle Chaa a Seadera [H2] se fugacitní koeficient čisté kapalně složky určí z rovnic

$$\log \varphi_{iL}^o = \log u_i^* + \omega_i \log u_i^*$$

$$\begin{aligned} \log u_i^* = & A_0 + A_1 T_n^{-1} + A_2 T_n + A_3 T_n^2 + A_4 T_n^3 + (A_5 + A_6 T_n + A_7 T_n^2) p_n + \\ & + (A_8 + A_9 T_n) p_n^2 - \log p_n \end{aligned} \quad (1.1-14)$$

$$\log u_i^* = A_{10} + A_{11} T_n + A_{12} T_n^{-1} + A_{13} T_n^3 + A_{14} (p_n - 0,6)$$

Hodnoty konstant jsou uvedeny v tab. 1.2 pro jednoduché tekutiny ($\omega_i = 0$) a lehké plyny.

Tab.1.2. Revidované konstanty A_j Chaovy–Seaderovy rovnice [H2]

j	jednoduchá tekutina	methan	vodík	j	všechny složky
0	2,051 35	1,368 22	1,507 09	10	-4,238 93
1	-2,108 99	-1,548 31	2,742 83	11	8,658 08
2	0	0	-0,021 10	12	-1,220 60
3	-0,193 96	0,028 89	0,000 11	13	-3,152 24
4	0,022 82	-0,010 76	0	14	-0,025
5	0,088 52	0,104 86	0,008 585		
6	0	-0,025 29	0		
7	-0,008 72	0	0		
8	-0,003 53	0	0		
9	0,002 03	0	0		

Fugacitní koeficient φ_{iV} se počítá z rov. (1.1-5) pro stavovou rovnici RK a aktivní koeficient složky i v kapalině na základě teorie regulárních roztoků:

$$\ln \gamma_{iL} = (\nu_{iL} / RT) (\delta_i - \delta)^2 + c_i \quad (1.1-15)$$

V původní Scatchardově–Hildebrandově rovnici korekční člen $c_i = 0$. Pro směs tvořenou látkami s odlišným tvarem molekul se doporučuje Floryova–Hugginsova korekce

$$c_i = \ln (\nu_{iL} / \nu_{iL}) + 1 - (\nu_{iL} / \nu_{iL}) \quad (1.1-16)$$

Parametry rozpustnosti δ_i jsou tabelovány a pro několik vybraných látek jsou uvedeny v tab. I. Směsný parametr

$$\delta = \sum x_{vi} \delta_i \quad (1.1-17)$$

Objemové zlomky x_{vi} se za předpokladu platnosti Amagatova zákona

$$v_L = \sum x_i v_{iL} \quad (1.1-18)$$

vypočtou z molárních zlomků:

$$x_{vi} = x_i v_{iL} / v_L \quad (1.1-19)$$

molární objemy čistých kapalných složek z Chaovy-Seaderovy rovnice:

$$v_{iL} = (2,302 \ 58 \ RT / p_{ci}) [A_5 + A_6 T_{ii} + A_7 T_{ii}^2 + 2p_{ii}(A_8 + A_9 T_{ii}) + \omega_i A_{14}] \quad (1.1-20)$$

a molární objem kapalně fáze v_L z Amagatova zákona (1.1-18) nebo stavové rovnice (1.1-11). Chaova-Seaderova metoda se osvědčila při výpočtu dělení uhlovodíků a některých lehkých plynů. Uvádějí se omezení: $260 \text{ K} < T < 530 \text{ K}$, $p < 7 \text{ MPa}$; pro uhlovodíky (kromě methanu) $0,5 < T_{ii} < 1,3$, p_r směsi $< 0,8$; v systému s methanem nebo vodíkem molárně průměrná $T_r < 0,93$ a $x_{\text{CH}_4} < 0,3$, molární zlomky ostatních plynů $x_i < 0,2$; při výpočtu K_i pro alkyly a alkeny zlomek aromátů $< 0,5$, a naopak při výpočtu K_i aromátů zlomek aromátů v kapalně fázi $> 0,5$.

1.1.3 Výpočet K_i pomocí aktivitních koeficientů v kapalině a tlaku nasycených par

Ve směsích s polárními látkami, ale bez přítomnosti lehkých plynů, se dává přednost vztahu

$$K_i = \gamma_{iL} \frac{p_i^*}{p} \frac{\varphi_{iV}^*}{\varphi_{iV}} \exp \left[\frac{v_{iL} (p - p_i^*)}{RT} \right] \quad (1.1-21)$$

vystihujícímu i chování silně neideálních směsí včetně azeotropických. Fugacitní koeficient pro čistou složku v páře φ_{iV}^* při tlaku nasycených par čisté složky p_i^* se při dané teplotě počítá z rov. (1.1-5) po dosazení $b = b_i$, $a = a_i = a_{ii}$, $p = p_i^*$ a odpovídající hodnoty z vypočtené z (1.1-11). Fugacitní koeficient φ_{iV} se počítá z rov. (1.1-5) dříve uvedeným postupem. Hodnota molárního objemu složky v kapalině se určí ze známých údajů o hustotě čisté složky a molární hmotnosti M_i :

$$v_{iL} = M_i / \rho_i(T) \quad (1.1-22)$$

Pokud je k dispozici alespoň jeden údaj v_{iL}^* při teplotě T^* , je možné při nízkých a středních tlacích a pro nestlačitelné kapaliny odhadnout v_{iL} z Cavettova vztahu [H2]

$$v_{iL} = C_{ai} (5,7 + 3 T_{ii}), \quad C_{ai} = v_{iL}^* / (5,7 + 3 T_{ii}^*) \quad (1.1-23)$$

K výpočtu obvykle postačí i hodnoty v_{iL} určené ze stavové rovnice (1.1-4) nebo z jiných vztahů, jako je rov. (1.1-19). Používají se i empirické závislosti typu

$$v_{iL} = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (1.1-24)$$

kde se konstanty rovnice určí ze známých hodnot v_{iL} při třech teplotách.

Tlak par čisté složky se počítá z Antoineovy rovnice

$$\ln p_i^s = A_i - B_i / (C_i + T) \quad (1.1-25)$$

a hodnoty konstant jsou tabelovány [H4, R1]. Pro některé látky jsou uvedeny v tab. II. Jsou známé i další rovnice. Podle Wagnerovy rovnice

$$\ln p_i^s = (A_i E + B_i E^{1.5} + C_i E^3 + D_i E^6) / T_r, E = 1 - T_r \quad (1.1-26)$$

Hodnoty konstant jsou tabelovány [H4].

Výpočet aktivitních koeficientů složek v kapalně fázi umožňuje Wilsonova rovnice

$$\ln \gamma_{iL} = 1 - \ln \left(\sum_j A_{ij} x_j \right) - \sum_j \left[A_{ji} x_j / \left(\sum_k A_{jk} x_k \right) \right] \quad (1.1-27)$$

$$A_{ij} = \frac{v_{jL}}{v_{iL}} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right), \quad A_{ii} = 1$$

Binární parametry $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$, $\lambda_{ji} - \lambda_{jj}$ jsou tabelovány [H4, P1]. Wilsonova rovnice v uvedeném tvaru neumožňuje popis v systému s více kapalnými fázemi.

Podle rovnice NRTL

$$\ln \gamma_{iL} = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (1.1-28)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj}) / RT, \tau_{ii} = 0$$

Binární parametry $g_{ij} - g_{jj}$, $g_{ji} - g_{ii}$, α_{ij} jsou tabelovány [R1]. Jsou známé i další rovnice pro výpočty aktivitních koeficientů [R1].

1.1.4 Výpočet K_i s použitím aktivitních koeficientů složek v obou fázích a při ideálním chování

Alternativní vztah k (1.1-21) je:

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} \varphi_{iL}^0}{\gamma_{iV} \varphi_{iV}^0} = \frac{\gamma_{iL} \varphi_{iV}^s}{\gamma_{iV} \varphi_{iV}^0} \frac{p_i^s}{p} \exp \frac{v_{iL} (p - p_i^s)}{RT} \quad (1.1-29)$$

Fugacitní koeficient čisté složky φ_{iV}^0 se vypočítá z rov. (1.1-5) pro $A = A_i = A_{ii}$, $B = B_i$, o určení v_{iL} , p_i^s platí totéž, co bylo uvedeno v souvislosti s rov. (1.1-21), γ_{iL} se získají z rov. (1.1-27) nebo (1.1-28). I když existují vztahy pro výpočet γ_{iV} [R1], je vhodnější použít rov. (1.1-21), která se získá z (1.1-29) dosazením $\gamma_{iV} = \varphi_{iV} / \varphi_{iV}^0$. Rovnici (1.1-29) je výhodné použít v

případech, kdy parní fáze tvoří ideální směs, tj. $\gamma_{iv} = 1$ ($\varphi_{iv} = \varphi_{iv}^\circ$). Pak např. z Redlichovy-Kwongovy rovnice [H2]

$$\frac{\varphi_{iv}^s}{\varphi_{iv}^\circ} = \exp \left[\frac{e_3 (p - p_i^s)}{T_r^{2.5} p_{ci}} \right] \quad (1.1-30)$$

nebo z viriální rovnice

$$\frac{\varphi_{iv}^s}{\varphi_{iv}^\circ} = \exp \left[- \frac{B_{ii} (p \approx p_i^s)}{RT} \right] \quad (1.1-31)$$

Pro výpočet druhého viriálního koeficientu B_{ii} existují výpočetní vztahy [R1]. Pokud se parní fáze chová jako ideální plyn, pak $\varphi_{iv}^s = \varphi_{iv}^\circ = 1$. Je-li kapalná fáze ideální směsí, pak $\gamma_{il} = 1$. Při uvedených zjednodušeních a při blízkých hodnotách p a p_i^s se získá nejjednodušší vyjádření, představované Raoultovým zákonem:

$$K_i = p_i^s / p \quad (1.1-32)$$

a použitelné při nízkých tlacích.

Pro rovnováhu mezi nemísitelnými kapalnými fázemi se rov. (1.1-29) zjednoduší na

$$K_i = \gamma_{il} / \gamma_{iv} \quad (1.1-33)$$

a aktivitní koeficienty v obou kapalných fázích se počítají z rovnice NRTL (1.1-28) nebo z dalších rovnic uváděných v literatuře, obvykle s omezením na neelektrolyty.

1.2 Molární entalpie

1.2.1 Molární entalpie čisté látky

Pokud při změně teplot v intervalu T_1, T_2 nedochází ke změně skupenství, pak molární entalpie látky i

$$h_i(T_2) = h_i(T_1) + \bar{c}_{pi}(T_2 - T_1) \quad (1.2-1)$$

a střední hodnota molární tepelné kapacity

$$\bar{c}_{pi} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_{pi}(T) dT \quad (1.2-2)$$

Závislost c_p na teplotě se uvádí obvykle ve tvaru polynomu a konstanty jsou tabelovány [H4]. Dochází-li při teplotě T_z v intervalu teplot T_1, T_2 ke změně skupenství, pak

$$h_i(T_2) = h_i(T_1) + \bar{c}_{pi}(T_2 - T_1) + \Delta h_{i,sk}(T_z) + \bar{c}_{pi}(T_2 - T_z) \quad (1.2-3)$$

a $\Delta h_{i,sk}$ je integrační molární teplo, které se vyvine ($\Delta h_{i,sk} < 0$), nebo pohltí ($\Delta h_{i,sk} > 0$) při změně

skupenství. K určení absolutní hodnoty molární entalpie se volí referenční stav (teplota T_0 , tlak p_0 , skupenství), pro který

$$h_i(T_0) = 0 \quad (1.2-4)$$

1.2.2 Molární entalpie směsi

Při smísení složek téhož skupenství molární entalpie směsi

$$h = \sum x_i \bar{h}_i = \sum x_i h_i + \Delta h_s = \sum x_i (h_i + \bar{h}_{si}) \quad (1.2-5 \text{ a,b,c})$$

kde $\bar{h}_i$ je parciální molární entalpie složky, Δh_s integrální molární směšovací teplo, které se vyvine ($\Delta h_s < 0$), nebo pohltí ($\Delta h_s > 0$) při vzniku jednotkového látkového množství směsi z čistých složek při dané teplotě a tlaku, $\bar{h}_{si}$ je diferenciální molární směšovací teplo složky (parciální molární směšovací entalpie). Hodnoty směšovacích tepel jsou tabelovány [H4].

Dochází-li při směšování ke změně skupenství, jako je tomu při rozpouštění dané složky (a), zavádí se integrální molární rozpouštěcí teplo, které se obvykle vztahuje na jednotkové množství rozpuštěné látky. Molární zředovací teplo je rozdílem konečné a počáteční hodnoty rozpouštěcího tepla při dané změně koncentrace.

Obdobné vztahy k (1.2-1) až (1.2-5) platí i pro specifické entalpie při přepočtu

$$h = h / M \quad (1.2-6)$$

pomocí molární hmotnosti.

1.2.3 Výpočet z termodynamických zákonitostí

Při výpočtu molární entalpie plynu (par) a kapaliny je referenčním stavem plyn při tlaku $p_0 = 0$ a teplotě T_0 . Molární entalpie složek $h_{i,v0}$ při teplotě T a zachování referenčního skupenství a tlaku se počítají z rov. (1.2-1), kde $T_1 = T_0$ [H4, R1], $T_2 = T$ a platí (1.2-4). Hodnoty konstant závislosti c_p ideálního plynu na teplotě jsou tabelovány. Molární entalpie směsi při tlaku p_0 a teplotě T

$$h_{v0} = \sum y_i h_{i,v0} \quad (1.2-7)$$

Molární entalpie plynu (páry) při tlaku p

$$h_v = h_{v0} - RT^2 \partial \ln \varphi_v / \partial T \quad (1.2-8)$$

a molární entalpie kapaliny

$$h_L = h_{v0} - RT^2 \partial \ln \varphi_L / \partial T \quad (1.2-9)$$

je možné určit využitím vztahů odst. 1.1.

Při platnosti stavové rovnice (1.1-4) se získá fugacitní koeficient směsi φ_v z rov. (1.1-5) dosazením $A_i = A$, $B_i = B$ a např. z Redlichovy-Kwongovy rovnice [H2]

$$-RT^2 \partial \ln \varphi_v / \partial T = RT [z_v - 1 - 1,5(A/B) \ln(1+B/z_v)] \quad (1.2-10)$$

Vystihuje-li tato stavová rovnice i chování kapaliny, pak

$$-RT^2 \partial \ln \phi_L / \partial T = RT [z_L - 1 - 1,5 (A/B) \ln (1+B/z_L)] \quad (1.2-11)$$

A, B jsou dány směšovacími pravidly (1.1-7) až (1.1-10) a Z_v , Z_L jsou řešením rov. (1.1-11).
Pokud se plynná fáze chová jako ideální směs:

$$\partial \ln \phi_v / \partial T = \sum y_i \partial \ln \phi_{iv}^\circ / \partial T \quad (1.2-12)$$

a z Redlichovy-Kwongovy rovnice

$$-RT^2 \partial \ln \phi_{iv}^\circ / \partial T = -2,5 e_3 R T p_{ii} / T_{ii}^{2,5} \quad (1.2-13)$$

Platí-li stavová rovnice ideálního plynu:

$$h_v = h_{v0} \quad (1.2-14)$$

Pokud stavová rovnice nevystihuje chování kapalně fáze, pak lze využít rozepsání

$$h_L = h_{v0} - RT^2 \sum x_i (\partial \ln \phi_{iL}^\circ / \partial T + \partial \ln \gamma_{iL} / \partial T) \quad (1.2-15)$$

a např. z Chaovy-Seaderovy rovnice (1.1-14):

$$\begin{aligned} \partial \ln \phi_{iL}^\circ / \partial T = (\ln 10) [-A_1 T_{ii}^{-2} + A^2 + T_{ii} (2A_3 + 3A_4 T_{ii}) + p_{ii} (A_5 + 2A_7 T_{ii}) + A_9 p_{ii}^2 + \\ + \omega_i (A_{11} - A_{12} / T_{ii}^2 + 3A_{13} T_{ii}^3)] / T_{ci} \end{aligned} \quad (1.1-16)$$

nebo při platnosti rov. (1.1-21):

$$\partial \ln \phi_{iL}^\circ / \partial T = \partial \ln p_i^s / \partial T + \partial \ln \phi_{iv}^s / \partial T + \partial [(v_{iL} / RT) (p - p_i^s)] / \partial T \quad (1.2-17)$$

Jednotlivé členy lze vyjádřit např. z Redlichovy-Kwongovy rovnice:

$$-RT^2 \partial \ln \phi_{iv}^s / \partial T = -2,5 e_3 R T p_i^s / p_{ci} T_{ii}^{2,5} + (e_3 R T^2 p_i^s / p_{ci} T_{ii}^{2,5}) \partial \ln p_i^s / \partial T \quad (1.2-18)$$

s využitím Cavettova vztahu (1.1-23):

$$-RT^2 \partial [(v_{iL} / RT) (p - p_i^s)] / \partial T = (p - p_i^s) 5,7 C_{ai} + T v_{iL} p_i^s \partial \ln p_i^s / \partial T \quad (1.2-19)$$

a z Antoineovy rovnice (1.1-25):

$$-RT^2 \partial \ln p_i^s / \partial T = -RT^2 B_i / (C_i + T)^2 \quad (1.2-20)$$

Z teorie regulárních roztoků podle (1.1-15)

$$-RT^2 \partial \ln \gamma_{iL} / \partial T = v_{iL} (\delta_i - \delta)^2 \quad (1.2-21)$$

a z Wilsonovy rovnice (1.1-27)

$$-RT^2 \sum_i x_i \partial \ln \gamma_{iL} / \partial T = - \sum_i x_i [\sum_j (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) A_{ij} / \sum_j x_j A_{ij}] \quad (1.2-22)$$

při zanedbání závislosti v_L na teplotě. Platí-li Raoultův zákon:

$$h_L = h_{v0} - RT^2 \sum x_i \partial \ln p_i^s / \partial T \quad (1.2-23)$$

1.3 Bilance stupně

Okamžitá bilance látkového množství složky i pro stupeň, ve kterém jsou obsaženy fáze A se vstupními proudy B a výstupními C je:

$$\sum \dot{n}_{iB} = \sum \dot{n}_{iC} + \sum dn_{iA} / dt \quad (1.3-1)$$

Sumace jsou pro všechny fáze A a proudy B, C. Případná chemická reakce je zahrnuta formou fiktivních vstupních a výstupních proudů. Sumací rovnic pro všechny složky se získá bilance směsi. Do rovnice lze dosadit

$$n_i = x_i n \quad (1.3-2)$$

za předpokladu ideálního promíchávání fází A a pístového toku v přívodech B a výstupech C. Okamžitá entalpická bilance při zanedbání tlakové práce je:

$$\sum \dot{H}_B + \dot{Q} = \sum \dot{H}_C + \sum dH_A / dt \quad (1.3-3)$$

$\dot{Q}$ představuje tok tepla odpovídající výměně tepla s okolím. Do rovnice lze dosadit

$$H = hn \quad (1.3-4)$$

za předpokladu platnosti rov. (1.3-3) a zanedbání vedení tepla ve vstupních a výstupních látkových proudech.

Hmotnostní bilance a bilance s použitím koncentrací a entalpií vztažené na jiný základ mají formálně stejný tvar.

Rozdělení směsi F v ustáleném stavu do dvou proudů L, V je popsáno bilancemi složek a směsi

$$\dot{n}_{iF} = \dot{n}_{iL} + \dot{n}_{iV}, \quad \dot{n}_F = \dot{n}_L + \dot{n}_V \quad (1.3-5)$$

nebo

$$z_i = f_L x_i + f_V y_i \quad (1.3-6)$$

kde

$$f_L = \dot{n}_L / \dot{n}_F, \quad f_V = \dot{n}_V / \dot{n}_F, \quad f_L + f_V = 1 \quad (1.3-7)$$

$$z_i = \dot{n}_{iF} / \dot{n}_F, \quad x_i = \dot{n}_{iL} / \dot{n}_L, \quad y_i = \dot{n}_{iV} / \dot{n}_V \quad (1.3-8)$$

a entalpickou bilancí

$$h_F \dot{n}_F + \dot{Q} = h_L \dot{n}_L + h_V \dot{n}_V \quad (1.3-9)$$

1.4 Stupně volnosti

Počet stupňů volnosti je dán rozdílem mezi počtem proměnných a počtem nezávislých vazných podmínek. Pro fázovou rovnováhu určenou pouze vztahy mezi intenzivními veličinami v N_r rovnovážných fázích platí **Gibbsovo pravidlo**:

$$N_v = c - N_r + 2 \quad (1.4-1)$$

Pro ustálený nebo vsádkový proces má rovnovážný stupeň s N_B vstupními proudy při absenci chemické reakce

$$N_v = N_B (c + 2) + 2 \quad (1.4-2)$$

Stupně volnosti složitějších celků se vypočítají ze součtu stupňů volnosti dílčích prvků N_v^* po odečtení počtu vztahů N_i udávajících identitu výstupního proudu z jednoho prvku a vstupního proudu do jiného prvku a přičtením údajů o počet sekcí N_o , ve kterých se opakují stejné prvky:

$$N_v = \sum N_v^* - N_i + N_o \quad (1.4-3)$$

1.5 Vazné podmínky fázové rovnováhy

Při zadaném složení jedné fáze se dosazením rovnovážných vztahů

$$x_i = y_i / K_i \quad y_i = K_i x_i \quad (1.5-1a,b)$$

$$x_i = \alpha_{ji} x_j / K_j \quad y_i = \alpha_{ij} x_i K_j \quad (1.5-2a,b)$$

do součtových vztahů

$$\sum x_i = 1 \quad \sum y_i = 1, \text{ resp. } \sum (y_i - x_i) = 0 \quad (1.5-3a,b,c)$$

získají **vazné podmínky rovnováhy**. Při zadaném složení směsného proudu (z_i) je z bilance (1.3-6) a rovnováhy (1.5-1)

$$x_i = z_i / [1 + f_v (1 / K_i - 1)] \quad y_i = z_i / [1 + f_L (K_i - 1)] \quad (1.5-4a,b)$$

a sumacemi podle (1.5-3) se získají vazné podmínky rovnovážného rozdělení.
Pro součty toků složek

$$\sum \dot{n}_{iL} = \dot{n}_L \quad \sum \dot{n}_{iV} = \dot{n}_V \quad (1.5-5a,b)$$

Toky složek se získají dosazením za x_i, y_i z (1.3-8) do (1.5-1) a (1.5-2):

$$\dot{n}_{iL} = A_i \dot{n}_V \quad \dot{n}_{iV} = S_i \dot{n}_{iL} \quad (1.5-6)$$

$$\dot{n}_{iL} = \alpha_{ji} A_j \dot{n}_{iV} \quad \dot{n}_{iV} = \alpha_{ji} S_j \dot{n}_{iL} \quad (1.5-7)$$

kde faktory

$$A_i = \dot{n}_L / \dot{n}_V K_i \quad S_i = \dot{n}_V K_i / \dot{n}_L \quad (1.5-8)$$

Při zadaných tocích složek směsného proudu $z_i = \dot{n}_{iF} / \dot{n}_F$ lze použít rov. (1.5-4) nebo

$$\dot{n}_{iL} = \dot{n}_{iF} / (1 + \alpha_{ji} \dot{n}_{jV} / \dot{n}_{jL}) \quad \dot{n}_{iV} = \dot{n}_{iF} / (1 + \alpha_{ji} \dot{n}_{jL} / \dot{n}_{jV}) \quad (1.5-9)$$

Pokud jsou přítomny nepřecházející složky l, pro které $1 / K_l = 0$, a složky h, pro které $K_h = 0$, pak se sčítají pouze zlomky složek, přítomných v obou fázích:

$$\sum_{i \neq h, l} x_i = 1 - \sum_h x_i \quad \sum_{i \neq h, l} y_i = 1 - \sum_l y_i \quad (1.5-10a, b)$$

nebo se používají zlomky vztažené na základ bez nepřecházejících složek:

$$x_i^{-h} = x_i / \sum_{j \neq h} x_j \quad y_i^{-l} = y_i / \sum_{j \neq l} y_j \quad (1.5-11)$$

modifikované rovnovážné rozdělovací poměry:

$$K_i^R = y_i^{-l} / x_i^{-h} = K_i (\sum_{j \neq l} x_j / \sum_{j \neq h} y_j) = K_i (1 - \sum_{j=l} x_j) / (1 - \sum_{j=h} y_j) \quad (1.5-12)$$

a vazné podmínky:

$$\sum x_i^{-h} = 1 \quad \sum y_i^{-l} = 1 \quad (i \neq h, l) \quad (1.5-13)$$

1.6 Příklady výpočtů

1.1 Výpočet rovnovážného rozdělovacího poměru pomocí stavové rovnice

Při teplotě 410,94 K a tlaku 2,752 MPa byl nalezen [G2] rovnovážný molární zlomek propanu v parní fázi 0,808 7 a v kapalně fázi 0,351 1, když druhou složkou byl benzen. Vypočtete rovnovážné rozdělovací poměry složek s využitím stavové rovnice SRK a molární objemy fází. Porovnejte s rovnovážnými rozdělovacími poměry vypočtenými z daných rovnovážných složení.

Řešení:

Označení složek: 1 - propan, 2 - benzen. Podle tabulek [H4] jsou kritické teploty, kritické tlaky a acentrické faktory složek

$$T_{c1} = 369,8 \text{ K} \quad T_{c2} = 562,2 \text{ K} \quad p_{c1} = 4,25 \text{ MPa} \quad p_{c2} = 4,89 \text{ MPa}$$

$$\omega_1 = 0,153 \quad \omega_2 = 0,212$$

Pro danou teplotu $T = 410,94 \text{ K}$ a tlak $p = 2,752 \text{ MPa}$ jsou z (1.1-8) redukované teploty a tlaky

$$T_{r1} = T / T_{c1} \quad T_{r1} = 1,111 \quad T_{r2} = 0,730 \quad 95$$

$$p_n = p / p_{ci} \quad p_{r1} = 0,667 \ 53 \quad p_{r2} = 0,562 \ 78$$

Konstanty pro rovnici SRK (tab. 1.1) jsou

$$e_1 = 0; e_2 = 1; e_3 = 0,427 \ 48; e_4 = 0,086 \ 64; e_5 = 0,480; e_6 = 1,574; e_7 = 1,176; e_8 = 0$$

Teplotní funkce (1.1-9) po dosazení $e_8 = 0$

$$f_{Ti} = [1 + (e_5 + e_6 \omega_i - e_7 \omega_i^2) (1 - T_{ri}^{0,5})]^2$$

$$f_{T1} = 0,926 \ 31 \quad f_{T2} = 1,232 \ 9$$

Konstanty pro čisté složky (1.1-7)

$$A_{ii} = e_3 f_{Ti} p_{ri} / T_{ri}^2 \quad A_{11} = 0,207 \ 64 \quad A_{22} = 0,555 \ 14$$

$$B_i = e_4 p_{ri} / T_{ri} \quad B_1 = 0,050 \ 485 \quad B_2 = 0,066 \ 707$$

Z tabulek [H4] interakční parametr

$$k_{12} = 0,019 \ 8 \quad (k_{21} = k_{12}, k_{11} = 0, k_{22} = 0)$$

Pro zadané složení páry $y_1 = 0,808 \ 7, y_2 = 0,191 \ 3$ jsou podle (1.1-10) konstanty pro parní směs

$$A_{ij} = (A_{ii} A_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad A_{11} = 0,207 \ 64 \quad A_{12} = 0,332 \ 79$$

$$A_{21} = 0,332 \ 79 \quad A_{22} = 0,555 \ 14 \quad A_i = y_i A_{i1} + y_2 A_{i2} \quad A_1 = 0,231 \ 58 \quad A_2 = 0,375 \ 33$$

$$A = y_1 A_1 + y_2 A_2 \quad A = 0,259 \ 08 \quad B = y_1 B_1 + y_2 B_2 \quad B = 0,053 \ 589$$

Koeficienty kubické rovnice (1.1-11)

$$z^3 + d_2 z^2 + d_1 z + d_0 = 0$$

po dosazení $e_1 = 0, e_2 = 1$ do (1.1-12)

$$d_2 = -1 \quad d_1 = A - B - B^2 \quad d_1 = 0,202 \ 62 \quad d_0 = -AB \quad d_0 = -0,013 \ 884$$

Řešením kubické rovnice se získají kořeny

$$z_1 = 0,756 \ 39, z_{2,3} \text{ komplexní}$$

Vybraný kořen bude $z = z_1$. Po dosazení $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ z tabulek [H4] bude podle (1.1-6) molární objem parní fáze

$$v_v = zRT / p \quad v_v = 939,04 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Fugacitní koeficienty složek v parní fázi po dosazení $e_1 = 0, e_2 = 1$ do (1.1-5)

$$\varphi_{iV} = \exp \left[\frac{B_i}{B} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{2A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right) \right] \quad (2)$$

$$\varphi_{1V} = 0,854 \ 99 \quad \varphi_{2V} = 0,608 \ 07$$

obdobně pro kapalnou fázi se pro zadané složení kapalně fáze $x_1 = 0,351 \ 1$ a $x_2 = 0,648 \ 9$ určí z (1.1-10) konstanty pro kapalnou směs

$$A_i = x_1 A_{i1} + x_2 A_{i2} \quad A_1 = 0,288 \ 85 \quad A_2 = 0,477 \ 07$$

$$A = x_1 A_1 + x_2 A_2 \quad A = 0,410 \ 99 \quad B = x_1 B_1 + x_2 B_2 \quad B = 0,061 \ 012$$

Koeficienty kubické rovnice (1.1-12) jsou

$$d_2 = -1 \quad d_1 = 0,346 \ 25 \quad d_0 = -0,025 \ 075$$

Řešením kubické rovnice (1.1-11) se získají kořeny

$$z_1 = 0,096 \ 915 \quad z_{2,3} \text{ komplexní}$$

Vybraný kořen bude $z = z_1$. Molární objem kapalně fáze z (1.1-6)

$$v_L = 120,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Fugacitní koeficienty složek v kapalně fázi z (1.1-5)

$$\varphi_{iL} = 1,969 \ 7 \quad \varphi_{2L} = 0,182 \ 59$$

Rozdělovací poměry z (1.1-3)

$$K_i = \varphi_{iL} / \varphi_{iV} \quad K_1 = 2,303 \ 8 \quad K_2 = 0,300 \ 3$$

rozdělovací poměry ze zadaných zlomků podle (1.1-1)

$$K_i = y_i / x_i \quad K_1 = 2,303 \ 3 \quad K_2 = 0,294 \ 8$$

Poznámky a rozšíření:

1. Získaný výsledek se velice dobře shoduje s experimentálně získanou hodnotou. Zkuste ověřit, zda podobný souhlas se získá i pro následující podmínky: tlak 0,687 9 MPa, teplota 310,94 K, molární zlomek propanu v parní fázi 0,971 4, v kapalně fázi 0,436 0.

2. Lze očekávat, že výsledky se budou lišit podle toho, jaká stavová rovnice se použije k výpočtu. Provedte alternativní výpočty s použitím Redlichovy-Kwongovy, Pengovy-Robinsonovy rovnice a podle Raoultova zákona. Výsledky porovnejte.

3. Obvykle na počátku výpočtu nebývá známo složení obou fází. Pro první odhad rozdělovacích koeficientů se doporučuje počítat [M2]

$$K_i = (1 / p_n) \exp [5,42 (1 - 1 / T_n)] \quad (3)$$

Pro zadanou teplotu a tlak podle tohoto vztahu

$$K_1 = 2,578 \quad K_2 = 0,241 \quad 68$$

1.2 Výpočet rovnovážného rozdělovacího poměru Chaovou-Seaderovou metodou

Pro zadání příkladu 1.1 vypočtete rovnovážné rozdělovací poměry složek využitím postupu Chao-Seadera.

Řešení:

Označení složek: 1 - propan, 2 - benzen. Převzaté údaje z příkladu 1.1. (redukové teploty a tlaky, acentrické faktory, molární zlomky v kapalně fázi a fugacitní koeficienty složek v parní fázi) jsou shrnuty v následující tabulce:

i	T_{ri}	p_{ri}	ω_i	x_i	ϕ_{iv}
1	1,111 3	0,667 53	0,153	0,351 1	0,854 99
2	0,700 95	0,562 78	0,212	0,648 9	0,608 67

Podle tab. 1.2 jsou pro obě složky koeficienty $A_0 = 2,051 \ 35$, $A_1 = -2,108 \ 99$, $A_2 = 0$, $A_3 = -0,193 \ 96$, $A_4 = 0,022 \ 82$, $A_5 = 0,088 \ 52$, $A_6 = 0$, $A_7 = -0,008 \ 72$, $A_8 = -0,003 \ 53$, $A_9 = 0,002 \ 03$, $A_{10} = -4,238 \ 93$, $A_{11} = 8,658 \ 08$, $A_{12} = -1,220 \ 60$, $A_{13} = -3,152 \ 24$, $A_{14} = -0,025$. Z rovnic (1.1-14)

$$\log u_i = A_0 + A_1 T_{ri}^{-1} + A_2 T_{ri} + A_3 T_{ri}^2 + A_4 T_{ri}^3 + (A_5 + A_6 T_{ri} + A_7 T_{ri}^2) p_{ri} + (A_8 + A_9 T_{ri}) p_{ri}^9 - \log p_{ri}$$

$$\log u_1 = 0,197 \ 79 \quad \log u_2 = -0,627 \ 19$$

$$\log u_i'' = A_{10} + A_{11} T_{ri} + A_{12} T_{ri}^{-1} + A_{13} T_{ri}^3 + A_{14} (p_{ri} - 0,6)$$

$$\log u_1'' = -0,042 \ 910 \quad \log u_2'' = -0,810 \ 33$$

$$\log \phi_{iL}^0 = \log u_i' + \omega_i \log u_i''$$

$$\log \phi_{1L}^0 = 0,191 \ 23 \quad \log \phi_{2L}^0 = -0,798 \ 98 \quad \phi_{1L}^0 = 1,553 \ 20 \quad \phi_{2L}^0 = 0,158 \ 86$$

molární objemy složek z rov. (1.1-20)

$$v_{iL} = \ln 10 (RT / P_{ci}) [A_5 + A_6 T_{ri} + A_7 T_{ri}^2 + 2p_{ri} (A_8 + A_9 T_{ri}) + \omega_i A_{14}]$$

$$v_{1L} = 173,65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad v_{2L} = 137,67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

molární objem kapalně fáze z (1.1-18)

$$v_L = x_1 v_{1L} + x_2 v_{2L} \quad v_L = 150,32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

objemové zlomky z (1.1-19)

$$x_{vi} = x_i v_{iL} / v_L \quad x_{v1} = 0,405 \ 64 \quad x_{v2} = 0,594 \ 36$$

Z tab. I jsou parametry rozpustnosti $\delta_1 = 414,1 \text{ (kJ m}^{-3})^{1/2}$, $\delta_2 = 529,6 \text{ (kJ m}^{-3})^{1/2}$ a z (1.1-17) směsný parametr

$$\delta = x_{v1} \delta_1 + x_{v2} \delta_2 \quad \delta = 482,75 \text{ (kJ m}^{-3})^{1/2}$$

Aktivitní koeficienty z rov. (1.1-15) jsou pro $c_i = 0$

$$\gamma_{iL} = \exp [v_{iL} (\delta_i - \delta)^2 / (RT)] \quad \gamma_{1L} = 1,270 \ 7 \quad \gamma_{2L} = 1,092 \ 5$$

Rozdělovací poměry z (1.1-13) jsou

$$K_i = \gamma_{iL} \varphi_{iL}^0 / \varphi_{iV} \quad K_1 = 2,308 \ 3 \quad K_2 = 0,285 \ 42$$

1.3 Výpočet rovnovážného rozdělovacího poměru pomocí Wilsonovy rovnice pro aktivitní koeficienty

Ve směsi ethanol (1)–hexan (2) za normálního tlaku bylo zjištěno [P1], že molárnímu zlomku ethanolu v kapalně fázi 0,235 odpovídá rovnovážný zlomek ethanolu v parní fázi 0,325 při teplotě 331,6 K a molárnímu zlomku ethanolu v kapalně fázi 0,848 zlomek v parní fázi 0,468 při teplotě 334,95 K. Střední hodnoty parametrů Wilsonovy rovnice se uvádějí $A_{12} = 0,095 \ 2$, $A_{21} = 0,271 \ 3$. Vypočítejte rovnovážné rozdělovací poměry a porovnejte s hodnotami vypočtenými z daných rovnovážných složení.

Řešení:

Označení složek: 1 - ethanol, 2 - hexan. Wilsonova rovnice (1.1-27) zapsaná pro dvě složky 1, 2 s dosazením $A_{11} = A_{22} = 1$

$$\gamma_1 = \exp \left[-\ln (x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \right] \quad (1)$$

$$\gamma_2 = \exp \left[-\ln (x_2 + A_{21} x_1) - x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \right]$$

Dosazením $A_{12} = 0,095 \ 2$, $A_{21} = 0,271 \ 3$, $x_1 = 0,235$, $x_2 = 0,765$ se získá $\gamma_1 = 3,203 \ 91$, $\gamma_2 = 1,211 \ 77$. Podobně dosazením $x_1 = 0,848$, $x_2 = 0,152$ se získá $\gamma_1 = 1,058 \ 44$, $\gamma_2 = 4,352 \ 40$. Konstanty Antoineovy rovnice z tab. II jsou $A_1 = 23,804 \ 7$, $B_1 = 3 \ 802,98$, $C_1 = -41,68$, $A_2 = 20,729 \ 4$, $B_2 = 2 \ 697,55$, $C_2 = -48,78$. Tlak nasycených par z Antoineovy rovnice (1.1-25)

$$p_i^s = \exp [A_i - B_i / (C_i + T)]$$

Po dosazení $T = 331,6 \text{ K}$ je $p_1^s = 43 \ 648 \text{ Pa}$, $p_2^s = 72 \ 501 \text{ Pa}$ a po dosazení $T = 334,95 \text{ K}$ je $p_1^s = 43 \ 648 \text{ Pa}$, $p_2^s = 81 \ 065 \text{ Pa}$.

Za předpokladu $\varphi_{iV}^s / \varphi_{iV} = 1$, $\exp [v_{iL} (p - p_i^s) / (RT)] = 1$ rozdělovací poměry podle rov. (1.1-21) jsou

$$K_i = \gamma_i p_i^s / p$$

Po dosazení údajů pro teplotu 331,6 K jsou $K_1 = 1,380$, $K_2 = 0,865$ a z naměřených údajů podle definice (1.1-1)

$$K_i = y_i / x_i$$

jsou $K_1 = 1,383$ a $K_2 = 0,882$. Obdobně pro teplotu 334,95 K jsou vypočtené hodnoty $K_1 = 0,529$, $K_2 = 3,482$ a z naměřených údajů $K_1 = 0,551$, $K_2 = 3,500$.

Poznámky a rozšíření:

1. Podle uvedené literatury vypočtené hodnoty pro teplotu 333,1 K jsou $K_1 = 0,547$, $K_2 = 3,526$ a pro teplotu 334,95 K jsou $K_1 = 1,417$, $K_2 = 0,871$. Rozdíl ve výsledcích je způsoben tím, že autoři použili jiný vztah pro tlaky nasycených par čistých složek. Obecně se doporučuje používat takové vztahy pro tlaky nasycených par, s kterými byly parametry rovnic vypočteny.

2. Aktivitní koeficienty je možné počítat i z jednodušší rovnice Van Laarovy

$$\ln \gamma_1 = A / (1 + Ax_1 / Bx_2)^2$$

$$\ln \gamma_2 = B / (1 + Bx_2 / Ax_1)^2 \quad (2)$$

Pro uvedený systém se uvádí [P1] $A = 2,409$, $B = 1,970$. Vypočítejte rozdělovací poměry a porovnejte s předchozími výsledky.

1.4 Výpočet K_i v systému dvou kapalných fází

Určete rovnovážné rozdělovací poměry složek v systému voda (a)–methyloisobutylketon (b)–kyselina octová (c) tvořící dvě kapalně fáze. Je zadán hmotnostní zlomek kyseliny octové v organické fázi rovný 0,15 a teplota 20 °C.

Řešení:

a) Výpočet Rodovou metodou

Nejprve určíme rozdělovací poměry a složení rovnovážných fází Rodovou metodou. Rozdělovací poměry se vypočítají z rovnice (tab. III)

$$K_i = \exp (b_{i0} + b_{i1} r + b_{i2} r^2 + b_{i3} r^3 + b_{i4} r^4) \quad (1)$$

$$r = x_c - x_{cP}$$

Z tab. III hmotnostní zlomek složky c v kritickém bodu $x_{cP} = 0,36$ a konstanty rovnice pro jednotlivé složky jsou uvedeny v následující tabulce:

j	1	2	3	4
b_{aj}	-23,43	-108,4	-277,1	-189,5
b_{bj}	34,33	121,5	162,3	0
b_{cj}	-2,102	-13,05	-33,97	0

$b_{10} = 0$ a x_i jsou hmotnostní zlomky složky i v organické fázi. Řešením rovnic (1.1-1)

$$y_i = K_i x_i \quad (i = a, b, c)$$

spolu s vaznými podmínkami (1.5-3)

$$x_a + x_b + x_c = 1 \quad y_a + y_b + y_c = 1$$

se získají vztahy pro výpočet hmotnostních zlomků složek a, b

$$x_a = [1 - K_b + (K_b - K_c) x_c] / (K_a - K_b) \quad (2)$$

$$x_b = [1 - K_a + (K_a - K_c) x_c] / (K_b - K_a)$$

Vypočtené hodnoty K_i , x_i , y_i podle uvedených vztahů pro $r = 0,30 - 0,36 = -0,06$ jsou uvedeny v následující tabulce spolu s hodnotami molárních zlomků, získaných přepočtem pomocí molárních hmotností složek

$$z_i = (z_i / M_i) / (z_a / M_a + z_b / M_b + z_c / M_c) \quad (z = x, y) \quad (3)$$

a molárními rozdělovacími poměry vypočtenými z definice (1.1-1)

$$K_i = y_i / x_i$$

i	a	b	c
K_i	10,355 7	0,034 94	1,197 8
x_i	0,076 60	0,773 39	0,15
y_i	0,793 30	0,027 02	0,179 67
M_i (kg kmol ⁻¹)	18,02	100,16	60,06
x_i	0,293 78	0,533 62	0,172 60
y_i	0,931 03	0,005 70	0,063 267
K_i	3,169 1	0,010 69	0,366 56

b) Výpočet z aktivitních koeficientů

Dále vypočteme rozdělovací poměry podle rovnice NRTL. Z konstant a_{ij} uvedených v tab. IV se pro teplotu $t = 20$ °C vypočtou konstanty rovnice (1.1-28)

$$\tau_{ij} = a_{ij} / T \quad G_{ij} = \exp (-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

Tabelované a vypočtené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce; $\alpha_{ij} = 0,2$.

j	a	b	c
A_{aj} (K)	0	1 827,0	44,146
A_{bj} (K)	228,70 *	0	686,81
A_{cj} (K)	-11,779	-565,15	0
τ_{aj}	0	6,232 30	0,150 59
τ_{bj}	0,780 15	0	2,376 97
τ_{cj}	-0,040 18	-1,927 85	0
G_{aj}	1	0,287 52	0,970 33
G_{bj}	0,855 53	1	0,621 64
G_{cj}	1,008 07	1,470 45	1

Aktivitní koeficienty složek se vypočtou z rov. (1.1-28), která je pro zjednodušení zápisu přepsána do tvaru

$$\ln \gamma_i = W_i / V_i + U_i$$

$$W_i = \sum_k \tau_{ki} G_{ki} z_k \quad V_i = \sum_k G_{ki} z_k \quad (4)$$

$$U_i = \sum_j [G_{ij} z_j (\tau_{ij} - W_j / V_j) / V_j]$$

Vypočtené aktivitní koeficienty spolu s vyčíslenými hodnotami dílčích výrazů jsou pro organickou fázi ($z_i = x_i$) uvedeny v následující tabulce:

i	a	b	c
$G_{ia} x_a$	0,298 75	0,255 59	0,301 16
$G_{ib} x_b$	0,152 27	0,529 58	0,778 73
$G_{ic} x_c$	0,166 58	0,106 72	0,171 67
W_i	0,346 51	0,048 67	0,826 18
V_i	0,924 88	0,867 91	0,790 76
U_i	0,774 17	0,257 62	-2,141 96
$\ln \gamma_{iL}$	1,148 83	0,313 70	-1,097 18
γ_{iL}	3,154 49	1,368 48	0,333 81

a pro vodnou fázi ($z_i = y_i$) v obdobné tabulce:

<i>i</i>	a	b	c
$G_{ia} y_a$	0,931 04	0,796 54	0,938 56
$G_{ib} y_b$	0,001 64	0,005 69	0,008 37
$G_{ic} y_c$	0,061 39	0,039 33	0,063 26
W_i	0,001 24	1,489 01	0,144 46
V_i	0,999 69	0,366 41	0,970 22
U_i	0,008 64	0,647 81	-0,185 46
$\ln \gamma_{iV}$	0,009 88	4,711 57	-0,036 57
γ_{iV}	1,009 93	111,227	0,964 09

Rozdělovací poměry podle rov. (1.1-33) jsou

$$K_i = \gamma_{iL} / \gamma_{iV}$$

a po dosazení a vyčíslení

$$K_a = 3,123\ 5, K_b = 0,012\ 30, K_c = 0,346\ 24.$$

1.5 Výpočet rovnovážného tlaku při kondenzaci par

Páry o složení 1,43 mol. % propanu, 31,45 mol. % isobutanu, 62,49 mol. % n-butanu a 4,63 mol. % n-pentanu se přivádějí do kondenzátoru. Má se určit tlak v kondenzátoru, při kterém bod varu směsi je 50 °C.

Řešení:

Hledaný tlak se najde řešením vazné podmínky (1.5-3b) s (1.5-1b)

$$\sum K_i x_i - 1 = 0$$

K určení rovnovážných rozdělovacích poměrů vyjdeme z rov. (1.1-29) a budeme předpokládat aktivitní koeficienty rovné jedné s využitím rov. (1.1-30)

$$K_i = (p_i^s / p) \exp [G_i (p - p_i^s)]$$

kde

$$G_i = (e_3 / T_n^{2.5} p_{ci}) + [v_{iL} / (RT)] \quad (1)$$

Z tabulek [H4] zjistíme kritické teploty T_{ci} a tlaky p_{ci} , konstanty Wagnerovy rovnice A_i, B_i, C_i, D_i pro výpočet tlaku nasycených par, z tab. I molární objemy kapalných složek v_{iL} při referenční teplotě t_i^s . Tyto údaje jsou uvedeny v následující tabulce:

<i>i</i> složka	a propan	b isobutan	c n-butan	d n-pentan
T_{ci} (K)	369,8	408,2	425,2	469,7
p_{ci} (MPa)	4,25	3,65	3,80	3,37
A_i	-6,722 19	-6,955 79	-6,887 09	-7,289 36
B_i	1,332 36	1,500 90	1,151 57	1,536 79
C_i	-2,132 36	-2,527 17	-1,998 73	-3,083 67
D_i	-1,385 51	-1,497 6	-3,130 03	-1,024 56
v_{iL}^* (cm ³ mol ⁻¹)	84,0	105,5	101,4	116,1
t_i^* (°C)	25	25	25	25

Pro danou teplotu $T = 323,15$ K vypočteme redukované teploty složek z rov. (1.1-8)

$$T_{ri} = T / T_{ci}$$

Z Cavettovy rovnice (1.1-23) molární objemy

$$v_{iL} = v_{iL}^* (5,7 + 3T_{ri}) / (5,7 + 3T_{ri}^*)$$

redukovaný tlak nasycených par složek z Wagnerovy rovnice (1.1-26)

$$p_{ir}^s = \exp [(A_i E + B_i E^{1,5} + C_i E^3 + D_i E^6) / T_{ri}], \quad E = 1 - T_{ri}$$

a tlak nasycených par z (1.1-8)

$$p_i^s = p_{ri}^s p_{ci}$$

Pro výpočet G_i je plynová konstanta [H4] $R = 8,314$ J mol⁻¹ K⁻¹ a z tab. 1.1 pro Redlichovu-Kwongovu rovnici $e_3 = 0,427$ 48. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce spolu se zadanými molárními zlomky složek x_i .

<i>i</i>	a	b	c	d
T_{ri}	0,873 85	0,791 65	0,760 0	0,687 99
v_{iL} (cm ³ mol ⁻¹)	78,81	99,48	96,43	111,22
p_{ri}	0,402 41	0,185 80	0,130 31	0,046 95
p_i^s (MPa)	1,715 83	0,680 66	0,497 13	0,158 97
G_i (MPa ⁻¹)	0,170 24	0,247 25	0,259 30	0,364 49
x_i	0,014 3	0,314 5	0,624 9	0,046 3
$p_i^s x_i$ (MPa)	0,024 54	0,214 07	0,310 65	0,007 36

K určení prvního odhadu tlaku vyjdeme z Raoultova zákona (1.1-32)

$$p_i = p_i^* x_i$$

a z vazné podmínky pro parciální tlaky p_i (1.5-3)

$$p = \sum p_i^* x_i$$

S použitím hodnot z předchozí tabulky je $p = 0,556\ 62$ MPa.

Numerickým řešením Newtonovou metodou nová hodnota tlaku pro $(k + 1)$ iteraci

$$p^{(k+1)} = p^{(k)} - f / f' \quad (2)$$

kde funkce

$$f = \sum K_i x_i - 1 \quad (3)$$

a derivace funkce podle tlaku

$$f' = \sum f'_i \quad f'_i = K_i x_i (G_i - 1 / p) \quad (4)$$

Hodnoty proměnných získané postupným výpočtem jsou uvedeny v následující tabulce:

iterace	i	K_i	$K_i x_i$	f'_i	p (MPa)
1	a	2,530 53	0,036 19	-0,058 85	0,550 89
	b	1,185 92	0,372 97	-0,577 85	
	c	0,907 00	0,566 79	-0,871 30	
	d	0,330 14	0,015 29	-0,021 89	
	Σ		0,991 24	-1,529 89	
2	a	2,554 37	0,036 53	-0,060 08	0,550 94
	b	1,196 56	0,376 32	-0,590 07	
	c	0,915 08	0,571 83	-0,889 74	
	d	0,332 88	0,015 41	-0,022 36	
	Σ		0,999 91	-1,562 27	

Hledaný tlak $p = 0,550\ 9$ MPa.

Poznámky:

1. Porovnáme-li vypočtený tlak s hodnotou získanou z Raoultova zákona, vidíme, že rozdíl není významný. Porovnáme-li však hodnoty K_i z poslední iterace s hodnotami vypočtenými pro tlak 0,556 6 MPa z Raoultova zákona: $K_a = 3,082\ 6$, $K_b = 1,222\ 9$, $K_c = 0,893\ 1$, $K_d = 0,285\ 6$, nacházíme větší rozdíly. Uvádí se [P1], že při tlacích nad 0,1 MPa se mohou vyskytnout odchylky od ideálního chování parní fáze.

2. Obecně výpočet rovnovážného složení, teploty či tlaku vychází z volby

1. vztahu pro K_i

2. vazné podmínky pro numerické řešení

3. počátečních hodnot veličin nutných pro výpočet K_i

4. numerické metody řešení vazné podmínky
 5. počáteční hodnoty veličiny, pro niž se řeší vazná podmínka (pokud to není již v bodu 3)
 Různé způsoby volby vztahů a výpočetních metod jsou ukázány v následujících příkladech.

1.6 Výpočet rosného bodu směsi

Má se určit rosný bod směsi obsahující 1,43 % propanu, 31,95 % isobutanu, 62,49 % n-butanu, 4,63 % n-pentanu (% molární) při tlaku 0,58 MPa.

Řešení:

Pro výpočet použijeme iterační postup vycházející z vazné podmínky rosného bodu (1.5-3a) s relativními těkavostmi. Pro daný tlak a zvolenou teplotu odečteme rovnovážné poměry K_i z nomogramu I. Po zvolení referenční složky j se výpočtem relativní těkavosti z definice (1.1-2)

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j$$

Z vazné podmínky (1.5-3a) s (1.5-2a)

$$K_j = \sum y_i / \alpha_{ij}$$

se vypočte nový rozdělovací poměr referenční složky K_j a z nomogramu I pro daný tlak nová teplota. Rovnovážné složení kapaliny se vypočte z rovnice

$$x_i = (y_i / \alpha_{ij}) / \sum (y_i / \alpha_{ij}) = (K_j / \alpha_{ij}) y_i \quad (1)$$

Na základě výsledků příkladu 1.5 odhadneme teplotu rosného bodu 55 °C. Postupný výpočet je zapsán v následující tabulce.

i	složka	y_i	t (°C)	K_i	α_{ij}	y_i / α_{ij}	x_i
a	C ₃	0,014 3	55	2,8	2,917	0,004 9	0,004 9
b	iC ₄	0,314 5		1,30	1,354	0,236 0	0,238 6
c	nC ₄	0,624 9		0,96	1	0,624 9	0,631 7
d	nC ₅	0,046 3		0,36	0,375	0,123 5	0,124 8
Σ		1,000 0				0,989 2	1,000 0
a			56	2,9	2,929	0,004 9	0,004 9
b				1,34	1,354	0,236 0	0,238 5
c				0,99	1	0,624 9	0,631 5
d				0,37	0,374	0,123 8	0,125 1
Σ						0,989 5	1,000

Vzhledem k omezené přesnosti odečítání z nomogramu I se spokojíme s dosaženým výsledkem, kdy $K_j = 0,99$ a $t = 56$ °C.

1.7 Výpočet mezních teplot rovnováhy parní fáze a dvou nemísitelných kapalných fází

Je třeba určit bod varu, rosný bod a rozmezí teplot, ve kterém existují vedle sebe dvě kapalné fáze v rovnováze s parní fází. První kapalnou fází tvoří směs uhlovodíků o složení 20 % mol. n-hexanu, 40 % mol. n-heptanu, 40 % mol. n-oktanu a druhou kapalnou fází je čistá voda. Poměr látkových množství vodné a uhlovodíkové fáze je 1,5, celkový tlak je 100 kPa.

Řešení:

Označme složky a - n-hexan, b - n-heptan, c - n-oktan, s - voda.

a) Výpočet bodu varu

Předpokládejme, že vodná a uhlovodíková fáze jsou zcela nemísitelné (tj. $x_s = 0$). Pro vyjádření rovnováhy mezi parní a příslušnou kapalnou fází předpokládejme platnost Raoultova zákona (1.1-32)

$$y_i = K_i x_i = (p_i^s / p) x_i \quad (1)$$

$$y_s = p_s^s / p$$

Teplotní závislost tlaku nasycených par čistých složek vyjádříme Antoineovou rovnicí (1.1-25)

$$p_i^s = \exp [A_i - B_i / (C_i + T)]$$

Pro výpočet bodu varu je možné využít vaznou podmínku (1.5-10b):

$$\sum K_i x_i = 1 - y_s \quad (i \neq s) \quad (2)$$

nebo (1.5-13b):

$$\sum K_i^R x_i = 1 \quad (i \neq s) \quad (3)$$

která vychází ze zápisu rovnováhy pomocí zlomků vztahených na základ bez vody (1.5-11)

$$y_i^* = K_i^R x_i \quad (i \neq s)$$

kde podle (1.5-11), (1.5-12)

$$y_i^* = y_i / (1 - y_s)$$

$$K_i^R = K_i / (1 - y_s) = p_i^s / (p_i - p_s^s) \quad (i \neq s)$$

Volíme-li vaznou podmínku (3), pak hledáme řešení rovnice $f(T) = 0$, kde teplotní funkce

$$f(T) = \sum K_i^R x_i - 1 \quad (i \neq s) \quad (4)$$

Numerické řešení si ukážeme pomocí metody sečen, podle které další aproximace teploty je

$$t_{k+2} = t_{k+1} - \frac{t_{k+1} - t_k}{f(t_{k+1}) - f(t_k)} f(t_{k+1}) = \frac{t_k f(t_{k+1}) - t_{k+1} f(t_k)}{f(t_{k+1}) - f(t_k)} \quad (5)$$

Konstanty Antoineovy rovnice pro uvažované složky (tab. II) jsou uvedeny v následující tabulce.

<i>i</i>	<i>A_i</i>	<i>B_i</i>	<i>C_i</i>
a	20,729 4	2 697,55	-48,78
b	20,766 5	2 911,32	-56,51
c	20,835 4	3 120,29	-63,63
s	23,196 4	3 816,44	-46,13

Podle zadání tlak $p = 100$ kPa, molární zlomky složek v uhlovodíkové fázi $x_a = 0,2$; $x_b = 0,4$; $x_c = 0,4$ a podle předpokladu $x_s = 0$.

Výsledky výpočtu vycházejícího z volby $t_1 = 70$ °C, $t_2 = 80$ °C jsou uvedeny v následující tabulce:

<i>k</i>	1	2	3	4	5
t_k (°C)	70,5	80	77,05	77,76	77,84
p_a^s (Pa)	31 186	47 392	42 008	43 255	43 397
p_b^s (Pa)	105 441	142 480	130 643	133 420	133 736
p_c^s (Pa)	40 544	57 097	51 737	52 989	53 132
p_s^s (Pa)	15 879	23 349	20 897	21 467	21 532
K_a^R	1,532 26	2,708 35	2,252 79	2,35 112	2,36 271
K_b^R	0,589 18	1,085 34	0,892 15	0,933 80	0,938 68
K_c^R	0,230 76	0,443 83	0,360 35	0,378 31	0,380 41
$K_a^R x_a$	0,306 45	0,541 67	0,450 56	0,470 24	0,472 54
$K_b^R x_b$	0,235 67	0,434 13	0,356 86	0,373 52	0,375 47
$K_c^R x_c$	0,092 30	0,177 53	0,144 14	0,151 32	0,152 17
$f(t)$	-36 558	0,153 83	-0,048 44	-0,004 91	0,000 18

Další teplota $t_6 = 77,84$ °C je stejná jako t_5 . Rovnovážné složení parní fáze se vypočítá

$$y_i^{-s} = K_i^R x_i / \sum K_j^R x_j \quad (i, j \neq s) \quad (6)$$

$$y_s = p_s^s / p, y_i = y_i^{-s} (1 - y_s) \quad (i \neq s)$$

Výsledky spolu se zadanými údaji jsou v následující tabulce.

i	x_i	y_i^{-s}	y_i
a	0,2	0,472 5	0,267 4
b	0,4	0,375 4	0,212 5
c	0,4	0,152 1	0,086 1
s	0		0,434 0
Σ	1,0	1,000 0	1,000 0

b) Výpočet rosného bodu

V rosném bodu může být s parní fází v rovnováze buď vodná, nebo nevodná fáze, případně obě dvě. Vychází se z porovnání teploty t_A vyhovující vazné podmínce (1.5-10):

$$\Sigma y_i / K_i = 1 \quad (i \neq s)$$

nebo (1.5-13):

$$\Sigma y_i^{-s} / K_i^R = 1 \quad (i \neq s)$$

a teploty t_B splňující podmínku

$$y_s p = p_s^s$$

Je-li $t_A < t_B$, pak kapalná fáze je voda, je-li $t_A > t_B$, pak v rosném bodu vznikne uhlovodíková fáze a ve zvláštním případě $t_A = t_B$ vzniknou obě fáze (viz [N1]).

K získání teploty t_A použijeme obdobný postup jako při určení bodu varu s tím, že funkce

$$f(t) = \Sigma y_i^{-s} / K_i^R - 1 \quad (i \neq s) \quad (7)$$

Podle zadání $y_s / (1 - y_s) = 1,5$, a tedy $y_s = 0,6$; $y_a^{-s} = 0,2$; $y_b^{-s} = 0,4$; $y_c^{-s} = 0,4$; $p = 100$ kPa.

Výsledky výpočtu t_A vycházejícího z volby $t_{A1} = 80$ °C, $t_{A2} = 85$ °C jsou uvedeny v následující tabulce:

k	1	2	3	4
t_A (°C)	80	85	83,91	83,82
p_s^s (Pa)	47 392	57 838	55 410	55 214
p_a^s (Pa)	142 480	164 421	159 430	159 023
p_b^s (Pa)	57 097	67 184	69 873	64 685
p_c^s (Pa)	23 349	28 037	26 955	26 867
K_a^R	2,708 35	3,899 73	3,575 49	3,550 71
K_b^R	1,085 34	1,593 45	1,454 88	1,444 30
K_c^R	0,443 83	0,664 97	0,604 51	0,599 89
y_a^{-s} / K_a^R	0,073 85	0,051 29	0,055 94	0,056 33
y_b^{-s} / K_b^R	0,368 55	0,251 03	0,274 94	0,276 95
y_c^{-s} / K_c^R	0,901 24	0,601 53	0,661 70	0,666 79
$f(t)$	0,343 64	-0,009 61	-0,007 42	0,000 07

Další teplota $t_{A5} = 83,82\text{ °C}$ je stejná jako t_{A4} .

Teplota t_B se vypočte s využitím teplotní závislosti Antoineovy rovnice:

$$t_B = T_B - 273,15, T_B = B_s / (A_s - \ln y_s p) - C_s$$

a po dosazení $t_B = 85,94\text{ °C} > t_A$. Teplota rosného bodu je $85,94\text{ °C}$ a kapalnou fází je voda.

c) Výpočet nejvyšší teploty třífázové rovnováhy

V tomto případě ($t_A < t_B$) je teplota t_A nejvyšší teplotou, při které existuje vedle kapalně vodné fáze i fáze uhlovodíková. Složení kapalně uhlovodíkové fáze se určí ze vztahu

$$x_i = (y_i^{-s} / K_i^R) / \sum (y_j^{-s} / K_j^R) \quad (i, j \neq s) \quad (8)$$

a složení parní fáze podle stejných rovnic jako při výpočtu bodu varu:

$$y_s = p_s^s / p, y_i = y_i^{-s} (1 - y_s) \quad (i \neq s)$$

Vypočtené zlomky složek spolu se zadanými jsou v následující tabulce.

i	y_i^{-s}	x_i	y_i
a	0,2	0,056 3	0,089 6
b	0,4	0,276 9	0,179 1
c	0,4	0,566 8	0,179 1
s	0	0	0,552 1
Σ	1,0	1,000 0	0,999 9

Rozmezí teplot třífázové rovnováhy je pro dané složení a tlak $77,84\text{ °C}$ (bod varu) až $83,92\text{ °C}$, rosný bod je $85,94\text{ °C}$.

Poznámka:

V případě $t_A > t_B$ se nejvyšší teplota třífázové oblasti určí řešením rovnice [N1]

$$\sum z_i / [1 + (K_i - 1) y_s p / p_s^s] = 1 \quad (i \neq s) \quad (9)$$

kde z_i jsou zlomky složek v parní fázi před kondenzací.

1.8 Výpočet rovnovážné destilace

Do rektifikační kolony se přivádí směs o složení 60 % benzenu, 30 % toluenu a 10 % xylenu (% molární). Směs se před vstupem přehřívá pod tlakem a do kolony se přivádí v místě, kde je tlak 125 kPa a teplota 100 °C . Má se určit množství tepla na přehřátí 1 mol suroviny.

Řešení:

a) Určení počtu fází

Nejprve určíme, zda směs za daných podmínek (teploty, tlaku a složení), je kapalina, směs kapaliny a páry, nebo pára. Tlak nasycených par složek určíme z Antoineovy rovnice (1.1-25):

$$p_i^s = \exp [A_i - B_i / (C_i + T)]$$

Konstanty této rovnice podle tab. II jsou uvedeny v následující tabulce, když směs xylenu je považována za *o*-xylenu.

<i>i</i>	složka	A_i	B_i	C_i
a	benzen	20,793 6	2 788,51	-52,36
b	toluen	20,906 5	3 096,52	-53,67
c	xylenu	21,008 4	3 395,57	-59,46

Za předpokladu platnosti Daltonova a Raoultova zákona (1.1-32)

$$K_i = p_i^s / p$$

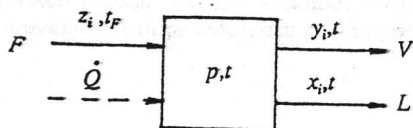
Vypočtené hodnoty pro teplotu 100 °C (373,15 K) a tlak 125 kPa jsou uvedeny v první části následující tabulky.

<i>i</i>	p_i^s (Pa)	K_i	z_i	$K_i z_i$	z_i / K_i	s_i
a	180 095	1,440 76	0,6	0,864 5	0,416 5	2,268 81
b	74 193	0,593 54	0,3	0,178 1	0,505 4	-2,460 29
c	26 480	0,211 84	0,1	0,212	0,472 1	-1,268 78
Σ			1,0	1,063 8	1,394 0	

Z vazné podmínky (1.5-3b) vyplývá, že pro teplotu vyšší než bod varu $\sum K_i z_i > 1$ a z podmínky (1.5-3a) obdobně pro teplotu nižší, než je teplota rosného bodu, platí $\sum z_i / K_i > 1$ uvážíme-li, že K_i s teplotou roste. V nerovnostech z_i označuje molární zlomek složky *i* v původní směsi. Z vypočtených hodnot v druhé části předešlé tabulky je zřejmé, že obě podmínky jsou splněny a při daných podmínkách se získá směs kapaliny a páry.

b) Výpočet rovnovážné destilace

Budeme předpokládat, že proces můžeme považovat za rovnovážnou destilaci, kterou se surovina F dělí na páru V a kapalinu L. Při označení látkových množství a molárních zlomků podle obr. 1.1. je látková bilance složky *i* (1.3-6)



Obr. 1.1 Schéma rovnovážné destilace (příklad 1.8)

$$z_i = f_v y_i + (1 - f_v) x_i$$

kde oddestilovaný podíl (1.3-7)

$$f_v = \dot{n}_v / \dot{n}_P$$

Dále platí rovnovážné vztahy (1.5-1b)

$$y_i = K_i x_i$$

spolu se sumačním (1.5-3c)

$$\sum (y_i - x_i) = 0$$

Řešením uvedených rovnic se získá vazná podmínka pro výpočet f_v :

$$\sum z_i (K_i - 1) / [1 + f_v (K_i - 1)] = 0 \quad (1)$$

Levá strana představuje funkci

$$P(f_v) = \sum g_i, \quad g_i = z_i / (s_i + f_v), \quad s_i = 1 / (K_i - 1) \quad (2)$$

a její derivace je

$$P'(f_v) = - \sum g_i^2 / z_i \quad (3)$$

Podle Newtonovy metody se nová hodnota f_v vypočítá

$$f_v^{(k+1)} = f_v^{(k)} - P / P' \quad (4)$$

Pro počáteční volbu $f_v = 0,3$ jsou v následující tabulce uvedeny hodnoty postupného výpočtu:

k	i	f_v	g_i	g_i^2 / z_i	$-P / P'$
1	a	0,3	0,233 57	0,090 93	-0,032 56
	b		-0,138 87	0,064 28	
	c		-0,103 22	0,106 55	
	Σ		-0,008 52	0,261 76	
2	a	0,267 44	0,236 57	0,093 28	-0,000 41
	b		-0,136 81	0,062 39	
	c		-0,099 87	0,099 73	
	Σ		0,000 11	0,255 40	
3	a	0,267 03	0,236 61	0,093 31	0,000 00
	b		-0,136 78	0,062 36	
	c		-0,099 83	0,099 65	
	Σ		0,000 00	0,255 32	

Složení fází se určí z bilancí složek (1.5-4a) a z rovnovážných vztahů (1.5-1b)

$$x_i = z_i / [1 + f_v (K_i - 1)] \quad y_i = K_i x_i \quad (5)$$

a pro $f_v=0,267$ jsou uvedena v následující tabulce:

i	x_i	y_i
a	0,536 83	0,773 43
b	0,336 52	0,199 74
c	0,126 65	0,026 83
Σ	1,000 00	1,000 00

c) Řešení entalpické bilance

Konstanty pro výpočet molární tepelné kapacity ideálního plynu

$$c_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 \quad (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$$

jsou pro dané složky uvedeny v následující tabulce:

i	a_1	a_2	$10^4 a_3$	$10^8 a_4$
a	-33,92	0,473 9	-3,017	7,130
b	-24,35	0,512 5	-2,765	4,911
c	-15,83	0,596 2	-3,443	7,528

Konstanty jsou odečteny z tabulek [H4] (složka a, b) a [R1] (složka c).

Molární entalpie při teplotě T (viz rov.1.2-2)

$$h_{v0} = a_1(T - T_0) + a_2(T^2 - T_0^2) / 2 + a_3(T^3 - T_0^3) / 3 + a_4(T^4 - T_0^4) / 4 \quad (6)$$

kde T_0 je referenční teplota. Pro směs složek podle (1.2-7)

$$h_{v0} = \sum y_i h_{i,v0}$$

a chová-li se parní fáze jako ideální plyn, pak při tlaku p podle (1.2-14)

$$h_v = h_{v0}$$

Za předpokladu platnosti Raoultova zákona podle (1.2-23)

$$h_{iL} = h_{i,v0} - r_i \quad h_L = \sum x_i h_{iL}$$

S využitím Antoineovy rovnice je podle (1.2-20)

$$r_i = B_i RT^2 / (C_i + T)^2$$

$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ je plynová konstanta, r_i představuje molární výparné teplo složky.

Pro výpočet zvolíme referenční teplotu 100°C ($T_0 = 373,15 \text{ K}$). Při této teplotě

$$h_{i,v0}(T_0) = 0$$

Vypočtené hodnoty podle uvedených vztahů jsou v následující tabulce:

proud	t ($^\circ \text{C}$)	i	x_i	$h_{i,v0} \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	$r_i \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	$x_i h_{iL} \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$
V,L	100	a	0,5368	0	31 369	-16 839
		b	0,3365	0	35 120	-11 818
		c	0,1267	0	39 947	-5 061
		Σ	1,0000	$h_v = 0$		$h_L = -33 718$
F	50	a	0,6	-4 873	33 016	-22 733
		b	0,3	-6 130	37 020	-12 945
		c	0,1	-7 656	42 397	-5 005
		Σ	1,0			$h_F = -40 683$

Z entalpické bilance (1.3-9)

$$h_F + \dot{Q} / \dot{n}_F = (1 - f_v) h_L + f_v h_v \quad (8)$$

se po dosazení z předchozí tabulky a $f_v = 0,267$ získá $\dot{Q} / \dot{n}_F = 15 986 \text{ J mol}^{-1}$.

d) Entalpická bilance s alternativním výpočtem entalpií

Zvolíme referenční teplotu $t_0 = t_F = 50^\circ \text{C}$, referenční tlak rovný tlaku systému a referenční skupenství kapalinu. Pak $h_F = 0$ a za předpokladu $\Delta h_i = 0$ se molární entalpie kapaliny a páry vypočítají z rov. (1.2-3) a (1.2-5)

$$h_L(t) = \sum x_i c_{piL}(t - t_0), h_v(t) = \sum y_i [c_{piL}(t - t_0) + r_i(t)]$$

Za předpokladu lineární závislosti

$$c_{pi} = a_i + b_i t$$

je střední hodnota

$$c_{pi} = a_i + b_i [(t + t_0) / 2] \quad (9)$$

Z nomogramu v tabulkách [H4] lze pro střední teplotu $\bar{t} = (t + t_0) / 2 = (100 + 50) / 2 = 75^\circ\text{C}$ odečíst specifické hodnoty c_{pi} a pomocí molárních hmotností přepočítat na molární $c_{pi} = c_{pi} M_i$. Z týchž tabulek lze odečíst specifická výparná tepla r_i složek 1, 2 pro $t_v = 100^\circ\text{C}$ a přepočítat na molární. Odečtené údaje spolu s dalšími vypočtenými hodnotami jsou v následující tabulce.

i	$t (^\circ\text{C})$	$t_{st} (^\circ\text{C})$	$c_{pi} (\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1})$	$M_i (\text{kg kmol}^{-1})$	$h_{iL} (\text{J mol}^{-1})$	x_i	$x_i h_{iL} (\text{J mol}^{-1})$
a	100	75	1,90	78,12	7 421	0,536	83 984
b			1,90	92,148	753	0,336 5	2 945
c			1,86	106,17	9874	0,126 7	1 251
Σ						1,000 0	8 180

i	$r_i (\text{kJ kg}^{-1})$	$r_i (\text{J mol}^{-1})$	$h_{iv} (\text{J mol}^{-1})$	y_i	$y_i h_{iv} (\text{J mol}^{-1})$
a	379	29 607	37 028	0,7734	28 637
b	371	34 937	42 937	0,1997	8 575
c	373	39 600	49 474	0,0268	1 326
Σ				1,0000	38 538

Hodnota r_c je vypočtena ze vztahu [H4]

$$r = r^* [(t_k - t) / (t_k - t^*)]^{0,38} \quad (10)$$

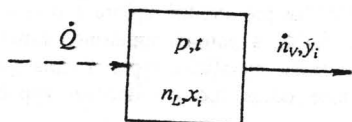
když z tabulek [R1] $T_k = 630,2 \text{ K}$ a pro teplotu $T^* = 417,6 \text{ K}$ $r_c^* = 36 844 \text{ J mol}^{-1}$. Pro $T = 373,15 \text{ K}$ vyjde $r_c = 39 600 \text{ J mol}^{-1}$. Pro $f_v = 0,267$ pak z dříve uvedené entalpické bilance (8)

$$\dot{Q} / \dot{n}_F = f_v h_v + (1 - f_v) h_L - h_F$$

vyjde $\dot{Q} / \dot{n}_F = 16 287 \text{ J mol}^{-1}$. Při porovnání výsledných hodnot je třeba brát v úvahu omezenou přesnost při odečítání c_{pi} z nomogramu.

1.9 Výpočet diferenciální destilace

Diferenciální destilací se dělí směs obsahující 60 % benzenu, 30 % toluenu, 10 % *o*-xylenu (% mol.) při tlaku 101 kPa. Má se určit složení destilačního zbytku a destilátu po oddestilování 25 % látkového množství původní suroviny. Dále se má určit počáteční a konečná teplota destilace a počáteční a konečné okamžité složení par.



Obr. 1.2 Schéma diferenciální destilace (příklad 1.9)

Řešení:

Označme složky a - benzen, b - toluen, c - *o*-xylen. Při výpočtu dělení budeme předpokládat konstantní relativní těkavosti složek. Jejich střední hodnoty určíme pro odhadnutou střední teplotu. Počáteční teplota destilace podle příkladu 1.7 je 90,4 °C a počáteční složení par 81,82 % benzenu, 16,32 % toluenu a 1,86 % *o*-xylenu (% mol.). Lze předpokládat, že převážně bude přecházet nejtěkavější složka, takže teplota destilace po oddestilování 25 % látkového množství vsádky se zvýší přibližně o 2 °C a vyjdeme z odhadu střední teploty 91,5 °C. Pro tuto teplotu vypočteme z Antoineovy rovnice (1.1-25) tlaky nasycených par složek

$$p_i^s = \exp [A_i - B_i / (C_i + T)]$$

a relativní těkavosti (1.1-2) za předpokladu platnosti Raoultova zákona

$$\alpha_{ij} = p_i^s / p_j^s \quad (1)$$

Referenční složku zvolíme $j = b$ a pro ni $\alpha_{jj} = 1$. Konstanty Antoineovy rovnice pro uvedené složky jsou v příkladu 1.7. Vypočtené hodnoty tlaku nasycených par a relativních těkavostí jsou v následující tabulce spolu s počátečním složením směsi.

t (°C)	i	p_i^s (Pa)	α_{ij}	x_{i0}
91,5	a	142 152	2,497 1	0,6
	b	56 927	1	0,3
	c	19 588	0,344 09	0,1

Podle schématu diferenciální destilace na obr. 1.2 je bilance složky i podle rovnice (1.3-1)

$$0 = \dot{n}_{iV} + dn_{iL} / d\tau \quad (2)$$

Řešením této rovnice spolu s rovnicí pro referenční složku j , vyjádřením fázové rovnováhy pomocí relativní těkavosti (1.1-2) a integrací za předpokladu konstantní relativní těkavosti lze získat vztah

$$f_{Li} = f_{Lj}^{\alpha_{ij}} \quad (3)$$

kde

$$f_{Li} = n_{iL} / n_{L0}$$

je podíl látkového množství složky i ve zbytku k látkovému množství této složky na počátku destilace. Z uvedených rovnic se vypočte dělení složek z předpokládaného dělení referenční složky j .

Uvážíme-li, že podle (1.3-2)

$$n_{iL0} = x_{i0} n_{L0}$$

pak můžeme vztah (1.5-5a)

$$n_L = \sum n_{iL}$$

převést do tvaru

$$\sum f_{Li} x_{i0} = f_L \quad (4)$$

kde

$$f_L = n_L / n_{L0}$$

je zadaná hodnota neoddestilovaného podílu.

Při řešení Newtonovou metodou definujeme funkci

$$g(f_{Lj}) = \sum g_i - f_L, \quad g_i = f_{Lj}^{\alpha_{ij}} x_{i0} \quad (5)$$

a hledáme takové f_{Lj} , pro které $g(f_{Lj}) = 0$. Derivace

$$g'(f_{Lj}) = \sum g'_i, \quad g'_i = \alpha_{ij} f_{Lj}^{\alpha_{ij}-1} x_{i0} \quad (6)$$

a nová aproximace je

$$f_{Lj}^{(k+1)} = f_{Lj}^{(k)} - (g / g')^{(k)} \quad (7)$$

Jak už bylo řečeno, lze očekávat, že bude přecházet převážně nejtěkavější složka, méně pak referenční druhá složka. Vyjdeme z odhadu, že této složky přejde 15 %, tj. $f_{Lj} = 0,85$, zatímco pro směs bude $f_L = 0,75$ podle zadání. Výpočet f_{Lj} ($j = b$) je uveden v následující tabulce.

f_{Li}	i	g_i	g'_i	$\Sigma g_i - f_L$
0,85	a	0,399 86	1,174 68	
	b	0,255	0,3	
	c	0,094 56	0,038 28	
	Σ	0,749 42	1,512 96	-0,000 58
0,850 385	a	0,400 31	1,175 48	
	b	0,255 12	0,3	
	c	0,094 58	0,038 27	
	Σ	0,750 01	1,513 75	$1,5 \cdot 10^{-7}$

Hledaná hodnota $f_{Li} = 0,850$. Konečné složení se určí z

$$x_i = n_{iL} / n_L = f_{Li} x_{i0} / f_L = f_{Li}^{wij} x_{i0} / f_L \quad (8)$$

Z vazné podmínky (1.5-3b) po dosazení z (1.5-2b)

$$K_j = 1 / \Sigma \alpha_{ij} x_i$$

se vypočte rozdělovací poměr referenční složky a z tlaku nasycených par této složky

$$p_j^s = K_j p \quad (9)$$

a teplotní závislosti Antoineovy rovnice (1.1-25)

$$T = B_j / (A_j - \ln p_j^s) - C_j$$

se vypočte konečná teplota destilace. Okamžité složení par z rovnovážné závislosti (1.5-2b)

$$y_i = K_j \alpha_{ij} x_i$$

a z bilance pro celé bilanční období

$$x_{i0} = f_L x_i + (1 - f_L) \bar{y}_i$$

se vypočte střední složení destilátu $\bar{y}_i$.

Výsledky výpočtu jsou uvedeny v následující tabulce.

i	x_i	$\alpha_{ij} x_i$	p_i^s (Pa)	t (°C)	y_i	$\bar{y}_i$
a	0,533 74	1,332 81			0,776 54	0,798 77
b	0,340 16	0,340 16	58 846	92,65	0,198 18	0,179 53
c	0,126 10	0,043 39			0,025 28	0,021 70
Σ	1,000 00	1,716 36			1,000 00	1,000 00

Sřřední teplota destilace

$$\bar{t} = (t_0 + t) / 2 = (90,4 + 92,65) / 2 = 91,52 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

odpovídá zvolené hodnotě a opakování výpočtu s novými hodnotami relativních těkavostí již nebudeme provádět.

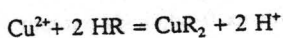
Na závěr ještě porovnáme teplotní změny rovnovážných rozdělovacích poměrů a relativních těkavostí pro uvedené podmínky destilace. V následující tabulce jsou souhrnně uvedeny hodnoty pro počáteční, střední a konečnou teplotu destilace.

$t \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	90,40	91,50	92,65	změna (%)
K_a	1,363 61	1,407 45	1,454 32	6,65
K_b	0,544 01	0,563 64	0,584 69	7,48
K_c	0,186 27	0,193 94	0,202 21	8,56
$\alpha_{a,b}$	2,506 61	2,497 10	2,487 34	-0,77
$\alpha_{a,c}$	0,342 40	0,344 09	0,345 85	1,01

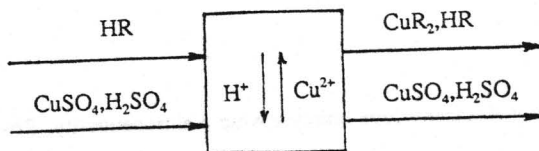
Poslední sloupec ukazuje relativní změnu dané veličiny u vztahenou na počáteční hodnotu $(u_k - u_0) / u_0$. Z tabulky je zřejmé, že předpoklad konstantních relativních těkavostí je možné přijmout.

1.10 Výpočet extrakce s chemickou reakcí

Z roztoku síranu měďnatého ve zředěné kyselině sírové se extrahuje v jednom stupni měď roztokem komplexotvorného činidla Kelex 100 v xylenu. Vstupní roztok obsahuje 530 mol m^{-3} H_2SO_4 , vstupní rozpouštědlo obsahuje 480 mol m^{-3} extrakčního činidla, poměr objemových přítoků organické a vodné fáze je 4. Probíhá reakce [C1]



jejíž rovnovážná konstanta $K_R = c'_{\text{CuR}_2} c_{\text{H}^+}^2 / c_{\text{Cu}} c'_{\text{HR}}^2 = 88,5$. Čárkou jsou označeny molární koncentrace v organické fázi. Za předpokladu dosažení rovnováhy vypočítejte koncentrace Cu ve výstupních proudech, koncentraci kyseliny sírové v rafinátu, koncentraci volného extrakčního činidla v extraktu, výtěžek mědi a nezreagovaný podíl extrakčního činidla.



Obr.1.3. Schéma extrakce mědi

Řešení:

Označme c_a koncentraci Cu^{2+} , c_b koncentraci H^+ , c_c koncentraci SO_4^{2-} ve vodné fázi, c'_a koncentraci komplexu CuR_2 , c'_b koncentraci extrakčního činidla HR v organické fázi. Předpokládejme, že objemové toky fází se nemění, a označme $\dot{V}$ objemový tok vodné a $\dot{V}'$ organické fáze.

Podle schématu na obr. 1.3 bilance Cu bude

$$\dot{V}c_{a0} + \dot{V}'c'_{a0} = \dot{V}c_a + \dot{V}'c'_a \quad (1)$$

bilance H^+

$$\dot{V}c_{b0} + \dot{V}'c'_{b0} = \dot{V}c_b + \dot{V}'c'_b \quad (2)$$

bilance extrakčního činidla (za předpokladu, že nepřechází do vodné fáze)

$$c'_{a0} + c'_{b0} = c'_a + c'_b \quad (3)$$

bilance SO_4^{2-} (za předpokladu, že SO_4^{2-} nepřechází do organické fáze)

$$c_{c0} = c_c \quad (4)$$

Dále platí rovnice elektroneutality pro vstupní i výstupní vodnou fázi

$$2c_{a0} + c_{b0} = c_{c0} \quad 2c_a + c_b = c_c \quad (5)$$

za předpokladů zanedbatelné koncentrace OH^- . Uplatní se rovnovážný vztah

$$c'_a c_a^2 = K_R c_a c'_b{}^2 \quad (6)$$

a předpokládá se úplná disociace CuSO_4 a H_2SO_4 . V rovnicích index 0 odpovídá vstupním proudům.

Pro lepší formalizaci zápisu označme proměnné $x_1 = c_a$, $x_2 = c_b$, $x_3 = c'_a$, $x_4 = c'_b$, dále označme $W = \dot{V}'/\dot{V}$; $r_1 = c_{a0} + Wc'_{a0}$, $r_2 = 2c'_{a0} + Wc'_{b0}$, $r_3 = 2c_{a0} + c_{b0}$. Ze soustavy bilančních rovnic vypustíme bilanci H^+ jako závislou rovnici a bilanční rovnice zbylých složek budou ve tvaru

$$\begin{aligned} f_1 &= x_1 + Wx_3 - r_1 = 0 \\ f_2 &= 2x_3 + x_4 - r_2 = 0 \\ f_3 &= 2x_1 + x_2 - r_3 = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

když do bilance SO_4^{2-} byly dosazeny levé strany rovnic elektroneutality. Rovnovážný vztah bude

$$f_4 = K_R x_1 x_4^2 - x_2^2 x_3 = 0 \quad (8)$$

Rovnicemi jsou definovány funkce $f_j(x_1, x_2, x_3, x_4)$, $j = 1, 2, 3, 4$ a hledá se řešení $f_j = 0$. K řešení soustavy nelineárních rovnic použijeme numerickou Newtonovu metodu, podle které se řeší soustava lineárních rovnic

$$\sum_j (\partial f_i / \partial x_j) \Delta x_j = -f_i \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (9)$$

pro difference mezi novými a předchozími hodnotami neznámých

$$\Delta x_j = x_j - x_j^0 \quad (10)$$

Koeficienty u neznámých jsou derivace $\partial f_i / \partial x_j$, a stejně jako pravé strany f_i jsou vyčíslovány z přechozích aproximací x_j^0 . V našem případě

$$\begin{aligned} \Delta x_1 + W \Delta x_3 &= -f_1 \\ 2 \Delta x_3 + \Delta x_4 &= -f_2 \end{aligned} \quad (11)$$

$$2 \Delta x_1 + \Delta x_2 = -f_3$$

$$K_R x_4^2 \Delta x_1 - 2 x_2 x_3 \Delta x_2 - x_2^2 \Delta x_3 + 2 K_R x_1 x_4 \Delta x_4 = -f_4$$

Rovnice se zjednoduší dosazením za difference proměnných

$$\begin{aligned} x_1 + W x_3 &= r_1 \\ 2 x_3 + x_4 &= r_2 \end{aligned} \quad (12)$$

$$2 x_1 + x_2 = r_3$$

$$(K_R x_4^2) x_1 - (2 x_2 x_3) x_2 - (x_2^2) x_3 + (2 K_R x_1 x_4) x_4 = (2 K_1 x_4^2) - (2 x_2^2 x_3)$$

Výrazy v závorkách v poslední rovnici se vyčísľují z výsledků přechozí iterace. Vzniklá soustava rovnic se snadno vyčísľí po explicitním vyjádření

$$x_2 = r_3 - 2 x_1, x_3 = r_1 / W - x_1 / W, x_4 = r_2 - 2 x_3 \quad (13)$$

a z dosazení do poslední rovnice

$$x_1 = \frac{x_2 [2x_3 (r_3 - x_2) + x_2 r_1 / W] + 2K_R x_1 x_4 (2r_1 / W - r_2 + x_4)}{x_2 (4x_3 + x_2 / W) + K_R x_4 (4x_1 / W + x_4)} \quad (14)$$

Z počáteční volby x_1 se postupně vypočtou x_2, x_3, x_4 a nová hodnota x_1 .

Podle zadání $c_{a,0} = 530$, $c_{b,0} = 2 \cdot 140 = 280$, $c'_{a,0} = 0$, $c'_{b,0} = 480$, $r_1 = 530 + 4 \cdot 0 = 530$, $r_2 = 2 \cdot 0 + 480 = 480$, $r_3 = 2 \cdot 530 + 280 = 1340$ (všechny údaje jsou v mol m⁻³), $W = 4$, $K_R = 88,5$.

Volíme hodnotu $x_1 = 30$ mol m⁻³. Hodnoty proměnných získané postupným výpočtem podle uvedených rovnic jsou v následující tabulce.

k	x_1	x_2	x_3	x_4
1	30	1 280	125	230
2	40,15	1 259,71	122,46	235,07
3	39,85	1 260,30	122,54	234,93
4	39,85			

x_1 představuje koncentraci mědi v rafinátu, x_3 v extraktu, $x_2 / 2$ koncentraci kyseliny sírové v rafinátu, x_4 volného extrakčního činidla v extraktu, všechny údaje jsou v mol m^{-3} .

Výtěžek mědi je

$$(c_{a,0} - c_a) / c_{a,0} = 1 - x_1 / c_{a,0} = 1 - 39,85 / 530 = 0,925 = 92,5 \%$$

podíl nezreagovaného reakčního činidla

$$(c'_{b,0} - 2 c'_a) / c'_{b,0} = 1 - 2 x_3 / c'_{b,0} = 1 - 2 \cdot 122,54 / 480 = 0,4936 = 49,36 \%$$

1.7 Úlohy

Úloha 1-1

S použitím Antoineovy rovnice vypočítejte bod varu čistého heptanu a oktanu. V získaném intervalu teplot vypočítejte několik hodnot relativní těkavosti heptanu vůči oktanu a zakreslete závislost této relativní těkavosti na molárním zlomku těkavější složky při a) normálním tlaku, b) tlaku 15 kPa.

Úloha 1-2

Vypočítejte fugacitní koeficienty složek v parní fázi obsahující 24,7 mol. % butanu a 75,3 % hexanu, která je při 153,8 °C a tlaku 981 kPa v rovnováze s parní fází [K2]. K výpočtu použijte stavovou rovnici SRK. Rovněž určete molární objem parní fáze.

Úloha 1-3

Pro směs propanu a toluenu bylo nalezeno [K2], že při teplotě 94,6 °C a tlaku 0,941 MPa kapalná fáze obsahuje 21,7 mol. % a rovnovážná parní fáze 96,9 mol. % propanu. Vypočítejte rovnovážné rozdělovací poměry a) pomocí stavové rovnice RK, b) s využitím Chaovy-Seaderovy metody a porovnejte s rozdělovacími poměry vypočtenými ze zadaných údajů.

Úloha 1-4

Pro směs ethanu a propanu byly při -17,8 °C a 1,00 MPa nalezeny [K2] molární zlomky ethanu v kapalině 0,646 a v páře 0,891. S využitím zvolené kubické stavové rovnice vypočítejte fugacitní koeficienty složek v obou fázích, porovnejte je s fugacitními koeficienty čistých složek a vypočítejte z nich aktivitní koeficienty. Vypočítejte hodnoty rovnovážných rozdělovacích poměrů z fugacitních koeficientů a porovnejte je s hodnotami vypočtenými z naměřených hodnot. Vypočítejte rovněž molární objemy obou fází.

Úloha 1-5

Pro směs propanu a pentanu bylo nalezeno [K2], že při teplotě 71,1 °C a tlaku 0,40 MPa kapalná fáze obsahuje 5,8 mol. % a rovnovážná parní fáze 29,5 mol. % propanu. S použitím stavové rovnice SRK vypočítejte a) fugacitní koeficienty složek v obou fázích, b) hustoty fází, c) rovnovážné rozdělovací poměry složek, d) molární entalpie uvedených fází, vztažené k referenčnímu stavu, kterým je parní fáze při nulovém tlaku a teplotě 0 °C, e) obdobný výpočet proveďte pro tlak 1,00 MPa, kdy při stejné teplotě kapalná fáze obsahuje 35 % a parní fáze 77 mol. % propanu. Výsledky porovnejte.

Úloha 1-6

Ve směsi butanu s pentanem při teplotě 25 °C a tlaku 107,5 kPa kapalná fáze obsahuje 18,7 mol. % a parní fáze 59,4 mol. % butanu [K2]. Vypočítejte rovnovážné rozdělovací poměry a) za předpokladu platnosti Raoultova zákona, b) za předpokladu, že pouze $\gamma_{iL} = \gamma_{iV} = 1$, c) s využitím Chaovy-Seaderovy metody a výsledky porovnejte s rozdělovacími poměry vypočtenými ze zadaných údajů.

Úloha 1-7

Zakreslete teplotní a rozdělovací diagram rovnováhy ethanol-benzen při normálním tlaku. K určením aktivitních koeficientů použijte Wilsonovu rovnici a příslušné konstanty vyhledejte v tabulkách. Zkontrolujte, zda jste získali azeotropický bod s minimální teplotou varu 68,24 °C a složením 32,4 hmotn. % ethanolu a 67,6 hmotn. % benzenu [O1]. Z Wilsonovy rovnice určete aktivitní koeficienty obou složek při nekonečném zředění.

Úloha 1-8

Vypočítejte závislost rovnovážného složení parní fáze na složení kapalné fáze systému isobutanol (a)-toluen (b) při tlaku 101 kPa. Při výpočtu předpokládejte ideální chování v parní fázi a k výpočtu aktivitních koeficientů použijte a) van Laarovy rovnice s teplotním členem ve tvaru

$$\ln \gamma_{iL} = (B_i / T) / (A_{i1} / x_{b1} + 1)^2 \quad \ln \gamma_{iL} = A_i (x_{a1} / x_{b1})^2 \ln \gamma_{iL}$$

b) Wilsonovy rovnice. K vyhodnocení konstant užitě azeotropického bodu. Porovnejte graficky nalezený průběh hodnot v závislosti $y-x$ s tabelovanými údaji a výsledky získanými výpočtem podle Raoultova zákona.

Úloha 1-9

Obvykle se předpokládá, že v systému aceton-voda-toluen jsou voda s toluenem vzájemně nemísitelné. S využitím Rodovy rovnice ukažte, jak dalece je tento předpoklad oprávněný, obsahuje-li při 20 °C vodná fáze a) 5, b) 10, c) 20 hmotn. % acetonu. Pro nejvyšší obsah acetonu ve vodné fázi vypočítejte rovněž rovnovážné rozdělovací poměry s využitím rovnice NRTL.

Úloha 1-10

Pro systém voda (a)-benzen (b)-aceton (c) při teplotách 15 °C a 45 °C nakreslete a) křivku rozpustnosti a spojovací přímky a interpolační křivku v trojúhelníkových a Janackého souřadnicích, b) rozdělovací křivku acetonu ve vodní a benzenové fázi, c) určete koncentraci acetonu v kritickém bodě a určete graficky konstanty k , n rovnice

$$x_{cB} / x_{bB} = k (x_{cA} / x_{aA})^n$$

(Handova korelace spojovacích přímk) z grafu, kde dále zakreslete křivku

$$x_c / x_b = f(x_c / x_a)$$

pro body křivky rozpustnosti. Na osu úseček vyneste pro data binodální křivky $\log(x_c/x_a)$ a pro data spojovacích přímk $\log(x_{cA}/x_{AB})$ a na osu pořadnic $\log(x_c/x_b)$ a $\log(x_{cB}/x_{BB})$.

d) Určete hmotnostní poměr a složení rovnovážných fází, které se utvoří po smíšení 30 hmotn. % acetonu, 30 hmotn. % benzenu a 40 hmotn. % vody při 15 °C a 45 °C.

Úloha 1-11

Na základě technologických požadavků je třeba odstranit vodu z terciárního butanolu. Terciární butanol (a) tvoří s vodou (b) azeotrop s minimální teplotou varu. Zkuste odhadnout, zda je možné očekávat vymizení azeotropu změnou tlaku. Využijte diagram o souřadnicích $\log p_i - (1/T)$, do kterého zakreslíte čáry tlaků par čistých složek a azeotropu. Data pro azeotrop [O1]:

tlak (kPa)	t (°C)	x_a
101,3	81,5	0,953
62,7	70,2	0,850
40,5	61,2	0,800

Úloha 1-12

a) Pro směs voda–isobutanol pro tlak 101 kPa sestrojte teplotní, entalpický a rozdělovací diagram. Do entalpického diagramu zakreslete izotermny, pro něž jsou tabelovány rovnovážné údaje, a izotermny pro přehřáté páry při teplotách 120, 150 a 200 °C. Směšovací tepla zanedbejte.

	voda	isobutanol
Δh_{vap} (kJ kg ⁻¹)	2 258	578
c_{pL} (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	4,19	2,85
c_{pV} (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	1,92	2,26

b) Zjistěte hmotnost, složení a teplotu fází, smísí-li se adiabaticky voda o teplotě 25 °C s isobutanolem o teplotě 120 °C v těchto poměrech:

voda (kg)	19	3	1	1	1
isobutanol (kg)	1	1	1	4	199

Použijte entalpického diagramu z úlohy a).

Úloha 1-13

Nakreslete izoternní projekce izobarického diagramu t – z pro ternární systémy kapalina–pára a několik zvolených teplot pro a) pravidelný systém, b) binární homogenní azeotrop s minimální teplotou varu a výševroucí třetí složkou, c) binární homogenní azeotrop s maximální teplotou varu a níževroucí třetí složkou, d) binární homogenní azeotrop s minimální teplotou varu a níževroucí třetí složkou, e) binární homogenní azeotrop s minimální teplotou varu a středněvroucí třetí složkou, f) dva binární homogenní azeotropy s minimální teplotou varu a výševroucí třetí složkou, g) tři binární homogenní azeotropy s minimální teplotou varu, h) jeden binární azeotrop s minimální teplotou varu a ternární homogenní azeotrop s minimální teplotou varu.

Úloha 1-14

Nakreslete průměty rovnovážného teplotního diagramu pro rovnováhu mezi kapalnými fázemi a parní fází systému ethanol (a)–benzen (b)–voda (c) při tlaku 101 kPa. Zakreslete přibližné izotermní řezy při teplotách 60; 64,85; 65; 67; 68,24; 69,25; 74; 78,15; 78,2; 78,3; 90 °C. Složení a teploty varu azeotropů a čistých složek:

t (°C)	y_a	y_b	y_c
64,85	0,185	0,741	0,074
68,24	0,324	0,676	0
69,25	0	0,913	0,087
78,15	0,956	0	0,044
78,3	1	0	0
80,2	0	1	0
100,0	0	0	1

Úloha 1-15

Pro směs methanol–voda při normálním tlaku vypočítejte pro několik zvolených složení kapalně fáze bod varu a složení rovnovážné parní fáze. Vypočtené hodnoty porovnejte s tabelovanými [M3]. Výpočet proveďte a) za předpokladu platnosti Raoultova zákona, b) s využitím Wilsonovy rovnice k určením aktivitních koeficientů složek v kapalně fázi. K výpočtu použijte tabelované hodnoty parametrů Wilsonovy rovnice [H4]. Nakreslete rozdělovací diagram methanolu a teplotní diagram, ve kterých porovnáte vypočtené a tabelované závislosti.

Úloha 1-16

Parní směs je za konstantního tlaku 140 kPa ochlazována na teplotu 40 °C. Určete, jaké bude složení první kapky kondenzátu a poslední části páry před kondenzací. Předpokládejte, že vzniklá kapalina je neustále ve styku s párou a fáze jsou dokonale promíchávány. Směs obsahuje a) 40 mol. % benzenu a 60 mol. % toluenu, b) 25 mol. % benzenu, 37,5 mol. % toluenu, 37,5 mol. % dusíku, c) 40 mol. % benzenu, 60 mol. % vody, d) 25 mol. % benzenu, 37,5 mol. % toluenu a 37,5 mol. % vody. V případech c), d) předpokládejte úplnou nemísitelnost rozpouštědel s vodou.

Úloha 1-17

Vypočítejte celkový tlak nad vroucím roztokem a složení par, má-li roztok složení 38 mol. % benzenu, 40 mol. % toluenu a 22 mol. % *m*-xylenu a teplotu 100 °C. Předpokládejte platnost Daltonova a Raoultova zákona. Určete teplotu varu a teplotu rosného bodu této směsi při tlaku 101 kPa.

Úloha 1-18

Vypočítejte složení par, které jsou v rovnováze s kapalinou o složení 10 mol. % ethanu, 30 mol. % propanu, 40 mol. % *n*-butanu a 20 % *n*-pentanu, a odpovídající teplotu při tlaku 147 kPa.

Úloha 1-19

Určete bod varu a rosný bod směsi obsahující 10 mol. % ethanu, 40 mol. % propanu a 50 mol. % *n*-butanu při tlaku 0,2 MPa a odpovídající rovnovážné složení druhé fáze.

Úloha 1-20

Určete teplotu a složení par, které jsou při tlaku 101 kPa v rovnováze s kapalinou o složení 10

mol. % n-hexanu, 20 mol. % benzenu, 12 mol. % toluenu, 38 mol. % n-heptanu a 20 mol. % n-oktanu.

Úloha 1-21

Určete teplotu varu a teplotu rosného bodu při 1,47 MPa surového benzínu o složení 8,90 mol. % ethanu, 27,14 mol. % propanu, 8,05 mol. % isobutanu, 19,35 mol. % n-butanu, 7,32 mol. % isopentanu, 12,08 mol. % n-pentanu, 17,16 mol. % n-hexanu a výševroucích složek (počítáno jako n-hexan).

Úloha 1-22

Pro směs uhlovodíků propan, n-butan, n-pentan při tlaku 1,47 MPa vypočítejte a) teplotu varu a rovnovážné složení parní fáze, je-li složení kapalně fáze 20 mol. % propanu, 40 mol. % n-butanu, 40 mol. % n-pentanu, b) teplotu kondenzace a rovnovážné složení kapalně fáze, je-li složení parní fáze 20 mol. % propanu, 40 mol. % n-butanu, 40 mol. % n-pentanu, c) rovnovážné složení obou fází při teplotě 95 °C pro několik hodnot zlomku n-butanu v kapalně fázi. Z vypočtených údajů zakreslete v izotermním řezu (95 °C) do trojúhelníkového diagramu dvoufázové čáry a spojovací přímký. d) Zvolte další teploty a zlomky složek a zopakujte výpočet podle c). Z výsledků nakreslete rozdělovací diagramy pro všechny složky. V každém zakreslete parametrické křivky pro koncentraci jedné zbývajících složky v kapalně i parní fázi tak, aby ve dvou diagramech byly parametrem koncentrace stejných složek.

Úloha 1-23

Rozpouštědlo mající při 20 °C složení 50 obj. % benzenu, 25 obj. % toluenu a 25 obj. % m-xylynu se úplně vypaří do proudu ohřátého vzduchu, takže konečná směs obsahuje 5 % objemových par rozpouštědla. Určete rosný bod této směsi při tlaku 0,51 MPa.

Úloha 1-24

Určete složení parní fáze, která je v rovnováze s kapalnou uhlovodíkovou fází a kapalnou vodnou fází. Uhlovodíková fáze obsahuje n-hexan a n-oktan. Výpočet proveďte pro molární zlomek n-hexanu v kapalně uhlovodíkové fázi rovný nule; 0,25; 0,5; 0,75; 1 při tlaku 100 kPa a určete body varu. Do trojúhelníkového diagramu zakreslete třífázové oblasti pro izotermní řezu odpovídající nalezeným teplotám a průmět třífázové čáry parní fáze.

Úloha 1-25

Kapalná směs obsahující 30 mol. % ethanolu a 70 mol. % vody je zahřívána při konstantním normálním tlaku. Určete a) při jaké teplotě začíná vypařování, b) jaké je složení první bubliny rovnovážné páry, c) jaké je složení kapaliny, když 25 mol. % se odpařilo. Předpokládejte, že všechny vzniklé páry zůstávají v zařízení, že jsou dokonale promíchávány a jsou v rovnováze se zbylou kapalinou, d) opakujte část c) pro 90 mol. % přešlých do páry, e) opakujte část d), když po odpaření 25 % podle části c) byla veškerá pára ze zařízení odstraněna a bylo opakováno odpaření zbylé kapaliny, f) zakreslete závislost teploty na relativním odpařením množství, g) opakujte výpočet pro ekvimolární směs benzenu a vody, h) opakujte výpočet pro ekvimolární směs toluenu a vody, i) opakujte výpočet pro směs 30 mol. % toluenu, 35 mol. % benzenu a 30 mol. % vody.

Úloha 1-26

Kapalina o složení 35 mol. % methanolu a 65 mol. % vody se přivádí kontinuálně do vařáku, kde se při normálním tlaku částečně odpařuje. Vznikající páry jsou uváděny do kondenzátoru, kde úplně kondenzují. Polovina kondenzátu se vrací do vařáku jako zpětný tok, druhá polovina

se odvádí jako destilát. Tepelný tok do vařáku je takový, že poměr látkových množství destilátu k odváděnému destilačnímu zbytku je 3. a) Vypočítejte složení produktů. b) Jaké bude složení produktů, nebude-li se vracet zpětný tok, ale poměr látkového množství destilátu ke zbytku zůstane zachován? c) Uvedené procesy zakreslete do entalpického diagramu. d) Pro oba případy určete potřebný tok tepla do vařáku, vztažený na jednotku toku látkového množství zpracovávané kapaliny, přivádí-li se tato při teplotě 30 °C a destilát je ochlazován na teplotu o 30 °C nižší, než je bod varu destilátu. e) Jak se změní složení produktů, nebude-li se vracet zpětný tok, ale tepelný tok do vařáku zůstane stejný, jako v případě a)? f) Zhodnoťte přínos recyklu.

Úloha 1-27

Parní směs obsahující 55 mol. % methanolu a 45 mol. % vody se přivádí do kondenzátoru, kde při normálním tlaku zčásti kondenzuje. 1/3 kondenzátu se odebírá, 2/3 se vrací a před kondenzátorem se smísí s přicházející párou (využívá se tím k chlazení). Odběr tepla z kondenzátoru je takový, že poměr látkových množství odcházejících par a odebíraného kondenzátu je 2. a) Vypočítejte složení produktů. b) Jaké bude složení produktů, nebude-li se žádný kondenzát vracet, ale poměr látkových množství odcházejících par a odebíraného kondenzátu zůstane stejný? c) Zakreslete obě uspořádání procesu do entalpického diagramu a určete potřebné množství tepla odebíraného v kondenzátoru, vztažené na jednotku látkového množství přicházejících par. Teplota přicházejících par je 130 °C. d) Jak se změní složení produktů v případě a), bude-li se odebírat teplo v kondenzátoru v množství vypočteném pro případ b)? e) Zhodnoťte přínos recyklu.

Úloha 1-28

Kapalná směs složená z 25 mol. % cyklohexanu a 75 mol. % vody a) se zahřívá z 50 °C při konstantním tlaku 101 kPa, b) se odpařuje snižováním tlaku z 0,23 kPa při konstantní teplotě 80 °C. Nakreslete křivky závislosti molárního podílu přešlého do páry a molárního zlomku cyklohexanu v páře na teplotě, resp. tlaku. Předpokládejte, že voda a cyklohexan jsou zcela nemísitelné a že vznikající páry jsou stále v rovnováze s kapalinou.

Úloha 1-29

Směs uhlovodíků obsahuje 20 mol. % propanu, 40 mol. % n-butanu a 40 mol. % n-pentanu. V systému je tlak 1,47 MPa. a) Vypočítejte složení fází a teplotu, při níž v parní fázi je 20, 40, 60, 80 mol. % z celkové směsi. b) Nakreslete závislosti teploty rovnovážného odpaření na relativním odpařeném množství. Doplňte o údaje teploty varu a kondenzace z úlohy 1-22. c) Zakreslete do trojúhelníkového diagramu složení fází a příslušné spojovací přímky pro relativní odpařená množství podle a) doplněná o 0 a 100 %. d) Zakreslete dělení do distribučních diagramů. e) Vypočítejte, jaká část z celkové části směsi je v parní fázi, jestliže je v ní 95 % propanu z původní směsi. Jaká bude teplota a složení fází?

Úloha 1-30

Směs 20 mol. % ethanu, 30 mol. % propanu, 30 mol. % n-butanu a 20 mol. % n-pentanu se má rozdělit rovnovážnou destilací při tlaku 1,96 MPa a teplotě 93 a 105 °C. Je třeba určit množství a složení destilátu a zbytku na 100 kmol nástřiku.

Úloha 1-31

Zjistěte složení fází při oddestilování 25, 50, 75 mol. % nástřiku při rovnovážné destilaci směsi 40 % methanolu, 15 % isopropanolu, 4 % vody při tlaku 99,3 kPa. Dále zjistěte složení fází v bodu varu a v rosném bodu. K řešení použijte rozdělovacích diagramů na obr. II.

Úloha 1-32

Rozpouštědlo složené z 50 obj. % benzenu, 20⁵ obj. % toluenu a 20⁵ obj. % m-xylenu se úplně vypaří do proudu ohřátého vzduchu, takže konečná směs obsahuje 5 obj. % par rozpouštědla. Směs se komprimuje na 0,51 MPa, ochladí při konstantní tlaku na 20 °C. Kondenzované rozpouštědlo a zbylý plyn se dobře promísí při toku z kondenzátoru do lapače kapek, kde se kondenzát oddělí a odťáhne, takže lze předpokládat rovnováhu mezi kondenzátem a plynem. Předpokládáme-li, že všechny směsi uvedených tří látek jsou ideální, kolik obj. % rozpouštědla zkondenzuje a jaké bude složení kondenzátu (v obj. %)? Dále uveďte spodní hranici teplot, při nížz nedochází ke kondenzaci během komprimování na uvedený tlak, a jaké by bylo složení kondenzátu odpovídající nejvyšší teplotě, při které začne kondenzace.

Úloha 1-33

Roztok obsahuje 15 kmol KCl, 30 kmol NaCl a 1 000 kmol vody. Má se navrhnout dělicí proces při teplotách 10 a 100 °C s dělením na čisté složky odpařováním, krystalizací a ochlazením (viz [N1]) a) s diskontinuálním uspořádáním, kde jednotlivé stupně následují za sebou, b) s kontinuálním uspořádáním s vhodně zavedeným recyklem. Nakreslete schéma procesu a zakreslete jednotlivé operace do fázového diagramu. Vypočítejte látková množství složek v jednotlivých prouděch vztažená na jednotkové látkové množství vstupní vody. Nasycený roztok NaCl ve vodě obsahuje při 10 °C 111 mol NaCl na 1 000 mol H₂O, při 100 °C 122 mol NaCl na 1 000 mol H₂O; nasycený roztok KCl při 10 °C 75 mol KCl na 1 000 mol H₂O, při 100 °C 135 mol KCl na 1 000 mol H₂O. Nasycený roztok v rovnováze s oběma čistými pevnými látkami má při 10 °C složení 90 mol NaCl na 1 000 mol H₂O a 30 mol KCl na 1 000 mol H₂O, při 100 °C 85 mol NaCl na 1 000 mol H₂O a 85 mol KCl na 1 000 mol H₂O. Nasycený roztok při teplotě 10 °C s 85 mol NaCl na 1 000 mol H₂O obsahuje 35 mol KCl na 1 000 mol H₂O, při teplotě 100 °C roztok s 94 mol NaCl na 1 000 mol H₂O obsahuje 62 mol KCl na 1 000 mol H₂O. Soli netvoří hydráty.

Úloha 1-34

Do jednostupňového adiabatického absorberu pracujícím při tlaku 2,75 MPa je při teplotě 30 °C přiváděn plyn obsahující 31,5 mol. % methanu, 19,0 mol. % ethanu, 27,0 mol. % propanu a 22,5 mol. % n-butanu. Absorpční rozpouštědlo tvoří n-oktan s příměsí 4 mol. % n-butanu a je přiváděno při teplotě 26 °C. Molární poměr přítoků plynné a kapalné fáze je 1,1. Určete molární toky, složení a teplotu výstupních proudů, je-li do absorberu přiváděno 1000 kmol h⁻¹ plynné fáze. Molární entalpie složek v parní a kapalné fázi lze vypočítat ze vztahů [H2]

$$h_{iV} = A_i + B_i t + C_i t^2, \quad h_{iL} = b_i t + c_i t^2$$

Pro rozmezí teplot -18 až 150 °C jsou konstanty uvedeny v tabulce:

i	A _i	B _i	C _i	b _i	c _i
C ₁	3 373	39,65	0,013 43	59,81	-0,013 43
C ₂	10 767	65,98	0,025 18	70,15	0,025 18
C ₃	12 066	112,06	0	96,69	0,036 92
nC ₄	12 311	143,49	0,043 80	135,41	0,043 80
nC ₅	12 766	178,38	0,604 2	168,28	0,604 20

Do rovnic se teplota dosazuje ve °C, výsledek je v J mol⁻¹. Referenční stav je kapalina při 0 °C.

Úloha 1-35

a) Vodný roztok obsahující 0,25 mol. % $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ v 1 l H_2O a 3,0 mol HNO_3 v 1 l H_2O je extrahován v jednom stupni 5 l 30%ního roztoku (obj.) tributylfosfátu v kerosinu při 25 °C. V celkovém objemu extrahovaného vodného roztoku je obsaženo 6 l čisté vody. Jaká bude koncentrace $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ a HNO_3 v extraktu a rafinátu a kolik procent $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ a HNO_3 přejde do extraktu?

b) Vodný roztok obsahující 2,8 mol l^{-1} HNO_3 je smíchán při 25 °C se stejným objemem 30%ního roztoku tributylfosfátu v kerosinu, obsahujícím 0,3 mol l^{-1} $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; jaké budou koncentrace vzniklých rovnovážných fází?

Rozpusťnost vody a organického rozpouštědla je zanedbatelná. K řešení použijte diagramů na obr. III.

Úloha 1-36

Směs uhlovodíků a vody obsahující 10 mol. % propanu, 20 mol. % n-butanu, 20 mol. % n-pentanu, 50 mol. % vody je podrobena kontinuální destilaci při tlaku 1,47 MPa. a) Zjistěte bod varu a rosný bod. b) Nalezněte hodnotu relativního oddestilovaného podílu f_v , při které přejde dvoufázová oblast kapalně fáze na jednofázovou. c) Vypočítejte složení fází a teplotu, při níž f_v je 0, 20, 40, 60, 80 a 100 mol. %. d) Nakreslete závislost f_v na teplotě. e) Uveďte, co by se muselo změnit a jak, aby při rosném bodu při 1,47 MPa vznikly současně vodná a uhlovodíková fáze. Předpokládejte, že uvedené uhlovodíky jsou s vodou zcela nemísitelné.

Úloha 1-37

Směs uhlovodíků 20 mol. % n-hexanu, 40 mol. % n-heptanu a 40 mol. % n-oktanu se při tlaku 100 kPa kontinuálně destiluje s vodní párou při teplotě 81 °C. Má se určit a) složení odcházející kapalně fáze, parní fáze a uhlovodíkové fáze destilátu získaného úplnou kondenzací parní fáze, b) látkové množství obou fází destilátu vztahované na 1 kmol přeháněné uhlovodíkové směsi, c) hmotnost vodní páry o tlaku 0,6 MPa potřebná k zpracování 1 kmol suroviny. Surovina je přiváděna při teplotě 20 °C, stupeň není vytápěn a ztráty tepla do okolí jsou zanedbatelné.

Úloha 1-38

Směs uhlovodíků obsahující 15 mol. % n-pentanu, 35 mol. % n-hexanu, 30 mol. % n-heptanu a 20 mol. % n-oktanu se má kontinuálně destilovat s vodní párou při tlaku 90 kPa. a) Najděte rozmezí teplot, ve kterém se bude tvořit kondenzát vodní páry a bude přítomná kapalná uhlovodíková fáze. Poměr látkových množství suroviny a vstupující vodní páry je 1. b) Určete teplotu, vzniká-li v destilačním stupni kondenzát vodní páry a 60 % látkového množství suroviny přejde do destilátu. Rovněž určete složení vzniklých fází a složení uhlovodíkové fáze po úplné kondenzaci odváděných par.

Úloha 1-39

a) Nakreslete závislost složení zbytku, destilátu a teploty destilace na molárním podílu oddestilovaného množství při rovnovážné destilaci směsi 31,6 mol. % toluenu a isopropylbenzena za tlaku 101 kPa. Předpokládejte ideální chování v obou fázích.

b) Nakreslete závislost složení zbytku, okamžitého a průměrného složení destilátu a teploty destilace na molárním podílu oddestilovaného množství při diferenciální destilaci uvedené směsi. Počítejte se střední hodnotou relativní těkavosti. Konstanty Antoineovy rovnice pro isopropylbenzen jsou: $A = 20,865$, $B = 3\,363,59$, $C = -65,37$.

Úloha 1-40

Nakreslete závislost složení zbytku, okamžitého a průměrného složení destilátu a teploty destilace na hmotnostním podílu oddestilovaného množství při a) rovnovážné, b) diferenciální destilaci směsi obsahující 40 hmotn. % isobutanolu a 60 hmotn. % vody a směsi obsahující 75 hmotn. % isobutanolu a 25 hmotn. % vody při tlaku 101 kPa.

Úloha 1-41

Směs uhlovodíků obsahující 20 mol. % propanu, 40 mol. % n-butanu a 40 mol. % n-pentanu je podrobena diferenciální destilaci při tlaku 1,47 MPa. a) Určete složení zbytku, okamžité složení odcházejícího destilátu, průměrné složení destilátu a teplotu při oddestilování 20, 40, 60, 80, 99 mol. % z celkového množství směsi. Výpočet proveďte pomocí středních hodnot relativních těkavostí v daném intervalu. b) Výsledky zakreslete do trojúhelníkového diagramu a sestrojte v něm destilační křivku složení zbytku, destilátu a průměrného složení destilátu. Srovnajte s diagramem pro rovnovážnou destilaci z úlohy 1-29.

Úloha 1-42

Nakreslete přibližný průběh křivky složení zbytku v trojúhelníkovém diagramu při diferenciální destilaci a) pravidelného systému, b) systému tvořícího homogenní binární azeotrop s maximální teplotou varu a výševroucí třetí složkou, c) systému tvořícího ternární homogenní azeotrop s minimální teplotou varu.

Úloha 1-43

a) Nakreslete přibližné izotermní průměty rovnovážného diagramu kapalina-pára systému aceton-chloroform-methanol při teplotách 54,0; 55,2; 56,4; 57,5; 61,2; 63,0 °C a při tlaku 101 kPa. Teploty varů čistých složek a azeotropů:

t (°C)	hmotn. zlomky		
	aceton	chloroform	methanol
56,4	1	0	0
61,2	0	1	0
64,5	0	0	1
53,5	0	0,87	0,13
54,6	0,86	0	0,14
64,5	0,20	0,80	0
57,5	0,29	0,47	0,23

b) Odhadněte hranice oblastí, které nelze při diferenciální destilaci překročit. Nakreslete přibližný průběh křivek složení zbytku v těchto oblastech.

Úloha 1-44

100 kmol h^{-1} směsi par obsahující 60,2 mol. % methanolu a 39,8 mol. % vody vstupuje do diferenciálního deflegmátoru a 35 kmol h^{-1} zkondenzuje při tlaku 101 kPa. Vypočtěte: a) složení destilátu, b) složení kapaliny vrácené do kotle, c) teplotu a složení odcházejících par z deflegmátoru.

Úloha 1-45

Do nádoby, ve které je 6,54 kg směsi o složení 52 hmotn. % acetonu a 48 hmotn. % vody, je přiváděn čistý benzen. Obsah nádoby je intenzívně promícháván a tvoří se vrstva extraktu je

nepřetržitě odváděna. Kolik kg rozpouštědla je třeba přivést do nádoby, aby koncentrace acetonu v rafinátu klesla na 5 hmotn. %? Jaké bude množství a složení extraktu? Extrakce probíhá při 15 °C.

Úloha 1-46

Do nádoby, do které bylo na počátku procesu vloženo 10 kg vsádky o složení 7 hmotn. % acetonu a 93 hmotn. % vody, se přivádí kontinuálně čistý toluen. Obsah nádoby je intenzivně promícháván a tenká vrstva toluenové fáze u hladiny je neustále odváděna. Určete hmotnost přivedeného toluenu, který je potřebný k tomu, aby do něj přešlo 95 % acetonu z vodné fáze. Rovněž určete složení výsledného extraktu, probíhá-li proces při 20 °C. Tabeľovaná rovnovážná data [G1] lze popsat rovnicemi

$$Y = AX + BX^2, \quad A = a_1 + a_2 t + a_3 t^2, \quad B = b_1 + b_2 t + b_3 t^2$$

$$a_1 = 0,520 \, 4, \quad a_2 = 0,003 \, 95, \quad a_3 = 6,46 \cdot 10^{-5}, \quad b_1 = -0,463 \, 3, \quad b_2 = 0,088 \, 34, \quad b_3 = 6,014 \cdot 10^{-4}$$

pro hodnoty X do 0,08 a teploty v rozmezí 14,5 až 25 °C. Y je relativní hmotnostní zlomek acetonu vztažený na čistý toluen, X je relativní hmotnostní zlomek acetonu vztažený na čistou vodu. Předpokládá se zanedbatelná mísitelnost vody a toluenu.

Úloha 1-47

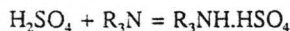
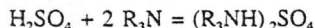
10 kg směsi o složení 24,3 hmotn. % isooktanu, 6,0 hmotn. % furalu a 69,7 hmotn. % hexanu je podrobena diferenciální extrakci čistým furelem. Určete hmotnost rafinátu, bude-li jeho složení 56,2 hmotn. % isooktanu, 5,9 hmotn. % furalu a 37,9 hmotn. % hexanu. Původní směs je již nasycena furelem. Střední selektivita hexanu k isooktanu je 1,49.

Úloha 1-48

Čpavková voda obsahuje 3,0 hmotn. % NH_3 . Obsah NH_3 se má snížit na 0,1 hmotn. % a) vyvařováním při normálním tlaku za podmínek odpovídajících diferenciální destilaci, b) probubláváním vzduchem při teplotě 25 °C a normálním tlaku za podmínek odpovídajících diferenciální desorpci. V případě a) určete hmotnost odpařené kapaliny, vztaženou na jednotku hmotnosti původní vsádky. Předpokládejte lineární rovnovážnou závislost a vyjděte z toho, že při 90 °C kapalná fáze obsahuje 3,1 mol. % NH_3 a rovnovážná parní fáze 33,0 mol. % NH_3 . V případě b) určete hmotnost potřebného vzduchu vztaženou na jednotku hmotnosti původní vsádky. Předpokládejte, že vstupní vzduch má relativní vlhkost blízkou jedné.

Úloha 1-49

Kyselina sírová se extrahuje terciárním aminem a tvoří soli aminu



Při označení molárních koncentrací c_a volného aminu, c_b síranu aminu, c_c hydrogensíranu aminu v organické fázi a c_d kyseliny sírové ve vodné fázi bylo pro extrakci trialkylaminem (TAA) v xylenu nalezeny rovnovážné konstanty [B1]

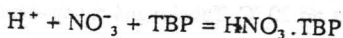
$$k_1 = c_b / c_a^2 c_d = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-2} \text{ m}^3$$

$$k_2 = c_c / c_a c_d = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3$$

Vypočtete koncentrace uvedených složek v extraktu a rafinátu, smíchá-li se vodný roztok obsahující $1\,000\text{ mol m}^{-3}$ kyseliny sírové s roztokem obsahujícím 500 mol m^{-3} TAA v xylenu a poměr objemů organické a vodné fáze je a) 4, b) 2. Předpokládejte, že během procesu se nemění objemy fází a že přechází pouze kyselina sírová.

Úloha 1-50

Z vodného roztoku obsahujícího $1\text{ mol l}^{-1}\text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2$ a $1\text{ mol l}^{-1}\text{ HNO}_3$ se extrahuje uran roztokem $1,6\text{ mol l}^{-1}$ tributylfosfátu (TBP) v kerosinu. Extrakce se popisuje rovnicemi



Vypočtete koncentrace $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ a HNO_3 v extraktu a rafinátu dosažené v jednom rovnovážném stupni, je-li poměr objemů organické a vodné fáze 1,25. Rovnováha se popisuje [B1]

$$= [\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}] / [\text{H}^+] [\text{NO}_3^-] [\text{TBP}] = 0,194$$

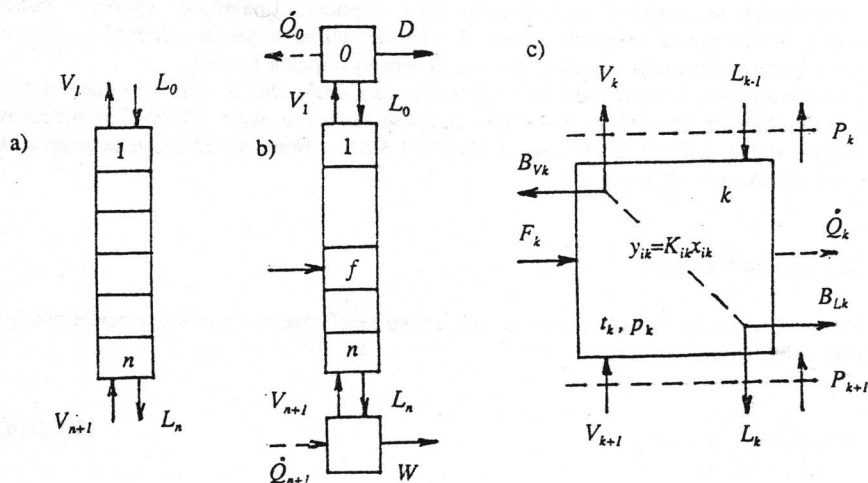
$$k_2 = [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}] / [\text{UO}_2^{2+}] [\text{NO}_3^-]^2 [\text{TBP}]^2 = 14,9$$

Údaje koncentrací jsou v mol l^{-1} . Předpokládejte, že objemy fází se nemění.

2 Protiproudé stupňové procesy

2.1 Schéma procesu a značení

Protiproudé kaskády se skládají z n rovnovážných stupňů, mezi kterými postupuje těžší fáze L od 1. stupně dolů a opačným směrem lehčí fáze V . Do stupně mohou vstupovat boční proudy F , vystupovat boční proudy fází B_L, B_V , boční tepelné toky $\dot{Q}$. Ke kaskádě mohou být připojeny koncové děliče (0, $n+1$), které nemusí být rovnovážnými stupni a z kterých odchází horní produkt D a spodní produkt W . Schéma jednoduchého protiproudu (obr.2-1a) odpovídá procesu s přidávaným rozpouštědlem (absorpce, extrakce, vyluhování), schéma s koncovými děliči (obr.2-1b) odpovídá rektifikaci, ale i některým uspořádáním absorpce a extrakce.



Obr.2.1. Schéma protiproudých stupňových procesů

- jednoduché protiproudé uspořádání (absorpce, extrakce)
- uspořádání s koncovými děliči (rektifikace)
- obecné schéma stupně

Schéma obecného stupně na obr. 2-1c umožňuje zápis bilancí složek směsi a entalpické bilance podle odst.1.3. Mezi proudy L_k, V_k se předpokládá fázová rovnováha, kterou lze popsat rovnicemi podle odst. 1.1 a 1.5.

V této kapitole molární tok složky i ve fázi J ze stupně k je zkráceně zapisován

$$\dot{n}_{i/k} = J_{ik} = z_{i/k} J_k \quad (2.1-1)$$

a obdobně i hmotnostní tok.

2.2 Stupně volnosti

Počet stupňů volnosti protiproudé kaskády je

$$N_v(1, n) = 2(n+m) + m'(c+1) + 2c + 5 \quad (2.2-1)$$

kde n je počet rovnovážných stupňů, m počet stupňů s bočními hmotnými proudy, m' počet stupňů s bočními vstupními proudy, c je počet složek. Při zahrnutí koncových děličů se připočítají stupně volnosti těchto děličů a odečítají počty údajů charakterisující spojovací proudy

$$N_v(0, n+1) = N_v(1, n) + N_v(0) + N_v(n+1) - N_i(0, 1) - N_i(n, n+1) \quad (2.2-2a, b)$$

$$N_i(0, 1) = N_i(n, n+1) = 2(c+2)$$

Podle specifikace se rozlišují dva základní typy výpočtů: 1. návrhový výpočet - zadáno požadované dělení, počítá se počet stupňů, 2. výpočet dělení v daném zařízení (simulační, provozní výpočet) - dán počet stupňů, počítá se složení výstupních proudů.

Při vícenosložkových separacích lze zadat pouze dva údaje charakterizující oddělení dvou složek. U destilačních procesů se tyto složky nazývají klíčové a podle těkavosti se rozeznávají lehká klíčová složka (LK) a těžká klíčová složka (TK). Složky těkavější než LK se nazývají lehké (L) a méně těkavé než TK těžké (T).

2.3 Některé pojmy

Diferenční proud P_k vystupující ve směru toku lehčí fáze ze stupně k je podle obr.2-1c definován rovnicemi

$$\begin{aligned} P_k &= V_k - L_{k-1} \\ z_{iPk} P_k &= y_{ik} V_k - x_{i,k-1} L_{k-1} \\ h_{Pk} P_k &= h_{Vk} V_k - h_{L,k-1} L_{k-1} \end{aligned} \quad (2.3-1a, b, c)$$

a z bilance stupně

$$\begin{aligned} P_{k+1} &= P_k + B_{Vk} + B_{Lk} - F_k \\ z_{iP,k+1} P_{k+1} &= z_{iPk} P_k + y_{ik} B_{Vk} + x_{ik} B_{Lk} - z_{Fk} F_k \\ h_{P,k+1} P_{k+1} &= h_{Pk} P_k + h_{Vk} B_{Vk} + h_{Lk} B_{Lk} - h_{Fk} F_k + \dot{Q}_k \end{aligned} \quad (2.3-2a, b, c)$$

Při absenci bočních proudů jsou diferenční proudy mezi stupni konstantní.

U zařízení s koncovými děliči se definuje poměr zpětného toku pro nulý stupeň

$$R = L_0 / D \quad (2.3-3)$$

a podobně se může definovat i pro druhou fázi a stupeň $n+1$. Při obvyklém uspořádání rektifikace z bilance kondenzátoru (stupeň 0)

$$V_1 = (R+1) D \quad (2.3-4)$$

Pro dané dělení klíčových složek (x_{iD} , x_{iW}) se definuje **minimální poměr zpětného toku** jako limitní hodnota pro $n \rightarrow \infty$ a **minimální počet rovnovážných stupňů** jako limitní hodnota pro $R \rightarrow \infty$. U procesů s přidávaným rozpouštědlem a bez koncových děličů se pro dané oddělení klíčové složky a původního rozpouštědla definuje **minimální spotřeba rozpouštědla** jako limitní hodnota při $n \rightarrow \infty$.

U rektifikace se pro boční nástřík do stupně f definuje veličina q

$$qF = L_f - L_{f+1} \quad (2.3-5)$$

a z bilance stupně

$$(1-q)F = V_f - V_{f+1} \quad (2.3-6)$$

Hodnota q charakterizující stav nástříku se počítá

$$q = (h_{fV} - h_f) / (h_{fV} - h_{fL}) \quad (2.3-7)$$

z molárních (specifických) entalpií směsi o složení nástříku při teplotě rosného bodu (h_{fV}), bodu varu (h_{fL}) a teplotě nástříku. Za předpokladu konstantních molárních toků fází v kaskádě nad stupněm f s bočním proudem

$$y_{ik} = [R / (R+1)] x_{i,k-1} + x_{iD} D / (R+1) \quad (k \leq f) \quad (2.3-8)$$

Je-li nástříkový stupeň f jediným stupněm v kaskádě s bočním proudem, pak

$$y_{ik} = [(R+qF/D) / (R+1-(1-q)F/D)] x_{i,k-1} - x_{iW} W / (R+1-(1-q)F/D) \quad (k > f) \quad (2.3-9)$$

obě rovnice mají společné řešení x_{iQ} , y_{iQ} vyhovující rovnici

$$y_i = -[q/(1-q)] x_i + z_{iF} / (1-q) \quad (2.3-10)$$

Murpheeova účinnost stupně

$$E_{i,k}^M = (x_{i,k-1} - x_{ik}) / (x_{i,k-1} - y_{ik}/K_{ik}(t_{vk})) \quad (2.3-11a,b)$$

$$E_{i,k}^M = (y_{ik} - y_{i,k+1}) / (K_{ik}(t_{Lk})x_{ik} - y_{i,k+1})$$

Lewisova celková účinnost je dána podílem počtu rovnovážných a skutečných stupňů

$$E = n/n_s \quad (2.3-12)$$

2.4 Vztahy pro výpočty kontinuálních ustálených procesů

2.4.1 Výpočty založené na konstantních absorpčních faktorech

Pro jednoduché protiproudé uspořádání (absorpce, extrakce) udává vztah mezi počtem rovnovážných stupňů n , absorpčním faktorem

$$A_i = L/VK_i = 1/S_i \quad (2.4-1)$$

a účinky

$$\eta_{ix} = (x_{i,n} - x_{i,0}) / (y_{i,n+1} / K_i - x_{i,0}) \quad (2.4-2a,b)$$

$$\eta_{iy} = (y_{i,n+1} - y_{i,1}) / (y_{i,n+1} - K_i x_{i,0})$$

Kremserova rovnice

$$A_i^A = (1 - \eta_{ix}) / (1 - A_i \eta_{ix}) = (1 - \eta_{iy} / A_i) / (1 - \eta_{iy}) \quad (A \neq 1)$$

$$n = \eta_{ix} / (1 - \eta_{ix}) = \eta_{iy} / (1 - \eta_{iy}) \quad (A=1) \quad (2.4-3a,b)$$

Rovnice lze použít k odhadům dělení nebo počtu stupňů, použije-li se střední hodnota absorpčního faktoru, na př.

$$A_i = L_0 / V_{n+1} K_{i, \text{st}} \quad (2.4-4)$$

Hortonovy-Franklinovy rovnice umožňují odhad toků fází a teplot u absorpce

$$V_k / V_{k+1} = (V_1 / V_{n+1})^{1/n} \quad (k=1, \dots, n) \quad (2.4-5a,b)$$

$$(t_n - t_k) / (t_n - t_0) = (V_{n+1} - V_{k+1}) / (V_{n+1} - V_1) \quad \text{nebo u desorpce (extrakce)}$$

$$L_{k-1} / L_k = (L_0 / L_n)^{1/n} \quad (k=1, \dots, n) \quad (2.4-6a,b)$$

$$(t_0 - t_k) / (t_0 - t_n) = (L_0 - L_k) / (L_0 - L_n)$$

Edmisterova zkrácená metoda pro výpočet složení výstupních proudů u absorpce využívá vztahů

$$V_{i1} = \varphi_{Ai}(1, n) V_{i, n+1} + (1 - \varphi_{Si}(1, n)) L_{i0} \quad (2.4-7)$$

$$\varphi_{Ai}(1, n) = (A_i - 1) / (A_i^{n+1} - 1), \quad \varphi_{Si}(1, n) = (S_i - 1) / (S_i^{n+1} - 1) \quad (2.4-8a,b)$$

a efektivní absorpční a stripovací faktory

$$A_i = -0,5 + [0,25 + A_{i,n}(1 + A_{i1})]^{0,5} \quad (2.4-9a,b)$$

$$S_i = -0,5 + [0,25 + S_{i1}(1 + S_{i,n})]^{0,5}$$

se počítají z odhadnutých faktorů pro koncové stupně 1,n.

Pro desorpci (extrakci)

$$L_{in} = \varphi_{Si}(1,n) L_{i0} + (1 - \varphi_{Ai}(1,n)) V_{i,n+1} \quad (2.4-10)$$

Při výpočtu rektifikace s násťřikem ve stupni f se počítají poměry

$$V_{if} / D_i = [A_{i0} \varphi_{Si}(1,f-1) + 1] / \varphi_{Ai}(1,f-1)$$

$$L_{if} / W_i = [S_{i,n+1} \varphi_{Ai}(f+1,n) + 1] / \varphi_{Si}(f+1,n) \quad (2.4-11a,b,c)$$

$$W_i / D_i = (V_{if} / D_i) / [S_{if} (L_{if} / W_i)]$$

kde

$$A_{i0} = L_0 / DK_{i0} \quad (\text{pro totální kondenzátor } K_{i0}=1) \quad (2.4-12a,b,c)$$

$$S_{i,n+1} = V_{n+1} K_{i,n+1} / W \quad (\text{pro totální vařák } K_{i,n+1}=1)$$

$$S_{if} = K_{if} V_f / L_f$$

a toky složek podle Thielovy-Geddesovy metody

$$D_i = F_i / (1 + \theta (W_i / D_i)), \quad W_i = F_i - D_i \quad (2.4-13a,b)$$

kde $\theta=1$ nebo při použití Lysterovy konvergenční metody se získá řešením rovnice

$$\sum F_i / [(1 + \theta (W_i / D_i))] - D = 0 \quad (2.4-14)$$

2.4.2 Výpočty založené na konstantních relativních těkavostech

Pro přibližný návrhový výpočet vícesložkové rektifikace s jedním bočním násťřikem se využívá soubor vztahů a pravidel, ve kterých se většinou používají střední relativní těkavosti složek.

Složení produktů se odhaduje z podmínek

$$D_i = 0 \quad (i=T), \quad W_i = 0 \quad (i=L) \quad (2.4-15)$$

a ze zadaného dělení klíčových složek.

Rozložení tlaků se odhaduje z následujících pravidel. Tlak v totálním kondenzátoru p_0 se vypočte z podmínky bodu varu destilátu pro teplotu t_{ch} , dosažitelnou daným chladičem, a má platit $p_0 \leq 1,5$ MPa. Tlak v parciálním kondenzátoru se určí z podmínky rosného bodu destilátu pro teplotu t_{ch} a má platit $p_0 \leq 2,5$ MPa. Pro vodu $t_{ch}=50^\circ\text{C}$. Ztráty tlaku v kondenzátoru se odhadují 15-35 kPa, v koloně 35 kPa, nebo 0,7 až 1 kPa na patro při atmosférické a tlakové rektifikaci a 0,35 kPa při vakuové rektifikaci.

Fenskeho rovnice k odhadu minimálního počtu rovnovážných stupňů je

$$n_{\min} = [\log ((x_{iD} / x_{jD}) (x_{jW} / x_{iW}))] / \log \alpha_{ij} \quad (2.4-16)$$

kde $i=LK, j=TK$ a střední hodnota

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ijD} \alpha_{ijW})^{0.5} \quad (2.4-17)$$

Underwoodovy rovnice slouží k odhadu minimálního poměru zpětného toku. Hledá se kořen rovnice

$$\sum \alpha_{ij} z_{iF} / (\alpha_{ij} - \theta) = 1 - q \quad (2.4-18)$$

v intervalu relativních těkavostí klíčových složek a

$$R_{\min} + 1 = \sum \alpha_{ij} x_{iD} / (\alpha_{ij} - \theta) \quad (2.4-19)$$

Optimální poměr zpětného toku se volí v rozmezí $R/R_{\min} = 1,1$ až $1,5$.

Gillilandova závislost umožňuje odhadnout počet rovnovážných stupňů. V analytickém vyjádření (Molokanov)

$$Y = 1 - \exp [(1+54,4X) (X-1) / (11+117,2X) X^{0.5}] \quad (2.4-20)$$

$$Y = (n - n_{\min}) / (n+1), \quad X = (R - R_{\min}) / (R+1)$$

Kirkbridgeova rovnice umožňuje odhad nástřikového stupně f

$$f / (n-f) = [(W/D) (z_{iF} / z_{iD}) (x_{iW} / x_{iD})^2]^{0.206} \quad (i=LK, j=TK) \quad (2.4-21)$$

O'Connelova závislost umožňuje odhad celkové účinnosti. V analytickém vyjádření

$$E = 0,106(\alpha_{ij} \mu_L)^{-0.226} \quad (i=LK, j=TK) \quad (2.4-22)$$

Byla sestavena pro kolony s kloboučkovými a děrovanými patry při rektifikaci uhlovodíků a vodných roztoků v rozmezí $\alpha_{ij} \mu_L = 0,0001$ až $0,01$ Pas. Střední relativní těkavost a střední viskozita vodné fáze je možné nahradit údaji odpovídajícími nástřikovému patru.

Handsova a Whitteova rovnice umožňuje odhad výšky ekvivalentní rovnovážnému stupni pro kolony s výplní s rovnoměrným rozdělením fází po průřezu

$$h_{RS} = 70(d_0 \mu_L f_L)^{0.5} \quad (2.4-23)$$

při dosažení v základních jednotkách. d_0 je průměr částice výplně, f_L intenzita hmotnostního toku kapalné fáze. Byla získána pro Raschigovy keramické kroužky, průměr kolony $d_K > 8d_0$ a výšku sekce náplně do 3 m. K určení $f_L = \dot{m}_L / S$ je potřebná znalost plochy průřezu $S = \pi d_K^2 / 4$, která se počítá z objemového toku par $\dot{V}_V = \dot{m}_V / \rho_V$ a rychlosti par v_V

$$S = \dot{V}_V / v_V \quad (2.4-24)$$

Rychlost par se volí na základě poměru $v_V / v_{Vz} = 0,75$ až $0,85$ k rychlosti par při inverzi toku fází (zahlcení) v_{Vz} , která se určí ze vztahů [K3]

$$\log Y = A - 1,75X$$

$$X = (\dot{m}_L / \dot{m}_V)^{1/4} (\rho_V / \rho_L)^{1/8} \quad (2.4-25)$$

$$Y = (\nu_{v_s}^2 a / g \varepsilon^3) (\rho_v / \rho_L) (\mu / \mu_w)^{0,16}$$

kde a je hustota povrchu výplně, ε mezerovitost (jsou tabelovány [M3]), μ_w je viskozita vody při 20°C. Pro Raschigovy kroužky a systém kapalina-pára je $A=0,125$, systém kapalina-plyn $A=0,022$.

Hengstebeckova metoda pro pseudobinární směs klíčových složek počítá se zlomky vztaženými na součet klíčových složek

$$z_i' = z_i / (z_{LK} + z_{TK}) \quad (i=LK, TK) \quad (2.4-26)$$

a redukovanými toky klíčových složek

$$U' = U_{LK} + U_{TK} = U - \sum U_i \quad (U=F, D, W, P, L, V, i=L, T) \quad (2.4-27)$$

Redukované toky se určí pomocí mezních toků neklíčových složek u nástřikového stupně

$$L_{i,f+1} = D_i / (\alpha_{i,TK} - 1), V_{if} = L_{i,f+1} + D_i \quad (i=L) \\ L_{i,f+1} = V_{if} = 0 \quad (i=T), L_{if} = V_{i,f+1} = 0 \quad (i=L) \quad (2.4-28)$$

$$V_{i,f+1} = \alpha_{i,TK} W_i / (\alpha_{LK,TK} - \alpha_{i,TK}), L_{if} = V_{i,f+1} + W_i \quad (i=T)$$

a rovněž i veličina

$$q' = (qF - \sum L_{if} + \sum L_{i,f+1}) / F' \quad (i=L, T, 0 \leq q \leq 1) \quad (2.4-29)$$

Tím se řešení převádí na výpočet binární rektifikace složek $a=LK$, $b=TK$, pro kterou platí rovnice (2.3-8) až (2.3-10) a rovnovážný vztah

$$y_a = \alpha_{ab} x_a / (1 + (\alpha_{ab} - 1) x_a) \quad (2.4-30)$$

Počet stupňů se určí výpočtem od stupně ke stupni (graficky, numericky) nebo využitím Riccatiho rovnice pro konstantní relativní těkavost

$$k = \log(u_k / u_0) / \log[-(a+v)/(b+v)] \quad (2.4-31)$$

zvlášť pro část nad nástřikem a pod nástřikem. V rovnici je

$$u_k = (a+b+v+x_{ak}) / (x_{ak} - v) \\ a = c / b - b\alpha_{ab} V / L, \quad b = 1 / (\alpha_{ab} - 1), \quad c = b z_{ap} P / L$$

a v je jeden z kořenů rovnice

$$v^2 + (a+b)v + c = 0$$

2.4.3 Rigorózní výpočty

Výpočet od stupně ke stupni vychází ze známého (odhadnutého) diferenčního proudu koncového stupně a spočívá v postupném střídání rovnovážných vztahů (1.1-1) při platnosti vazných podmínek (1.5-3) a bilančních rovnic (2.3-1) spolu s (2.3-2). Grafickou alternativou výpočtu je McCabeova-Thielova metoda řešení v distribučním diagramu (při konstantních tocích fází) nebo Ponchonova-Savaritova metoda řešení ve fázovém diagramu [M3, N1]. Numerickou analogií je Lewisova-Mathesonova metoda [N1]. Výpočty od stupně ke stupni jsou vhodné pro návrhový výpočet.

Simultánní řešení soustavy lineárních rovnic vychází z bilancí pro danou složku

$$a_k x_{i,k-1} + b_{ik} x_{ik} + c_{ik} x_{i,k+1} = d_{ik} \quad (k=0, \dots, n+1) \quad (2.4-32)$$

kde pro rektifikaci

$$a_0 = 0, \quad a_k = L_{k-1} \quad (k > 0)$$

$$b_{ik} = -[(V_k + B_{V_k}) K_{ik} + L_k + B_{L_k}] \quad (0 \leq k \leq n+1) \quad (2.4-33)$$

$$c_{ik} = V_{k+1} K_{i,k+1} \quad (k \leq n), \quad c_{i,n+1} = 0$$

$$d_{ik} = -F x_{iF}$$

Pro kondenzátor $V_0 = D$, vařák $L_{n+1} = W$, pro totální kondezátor $K_{i0} = 1$, totální vařák $K_{i,n+1} = 1$. Teploty se počítají z podmínky bodu varu směsi

$$\sum K_i(t_k) x_{ik} - 1 = 0 \quad (2.4-34)$$

Tok tepla z kondezátoru se vypočte z entalpické bilance kondezátoru, tok tepla do vařáku z entalpické bilance kolony. Z entalpických bilancí stupňů při známé hodnotě V_1 se počítají toky

$$V_{k+1} = (J_k - G_k V_k) / H_k \quad (k=1, \dots, n)$$

$$G_k = h_{L,k-1} - h_{V_k}, \quad H_k = h_{V,k+1} - h_{L_k} \quad (k \leq n) \quad (2.4-35)$$

$$J_k = P_k (h_{L,k-1} - h_{L_k}) + F_k (h_{L_k} - h_{F_k}) + B_{V_k} (h_{V_k} - h_{L_k}) + Q_k$$

Obdobně lze řešit soustavu

$$a'_k L_{i,k-1} + b'_{ik} L_{ik} + c'_{ik} L_{i,k+1} = d'_{ik} \quad (2.4-36)$$

Při výpočtu procesů s přidávaným rozpouštědlem (bez koncových děličů a bočních proudů)

$$a'_1 = 0, \quad a'_k = 1 \quad (k > 1)$$

$$b'_{ik} = -(S_{ik} + 1) \quad (1 \leq k \leq n) \quad (2.4-37)$$

$$c'_{ik} = S_{i,k+1} \quad (k < n), \quad c'_{i,n} = 0$$

$$d_{i1} = -L_{i0}, \quad d_{in} = -V_{i,n+1}$$

Toky fází a složení se získají ze součtu toků složek

$$L_k = \sum L_{ik}, \quad V_k = \sum S_{ik} L_{ik}, \quad x_{ik} = L_{ik}/L_k, \quad y_{ik} = V_{ik}/V_k \quad (2.4-38)$$

Z entalpických bilancí

$$V_{k+1} h_{V,k+1} - L_k h_{Lk} - V_k h_{Vk} + L_{k-1} h_{L,k-1} - \dot{Q}_k = 0 \quad (2.4-39)$$

se počítají teploty. Uvedené postupy jsou vhodné pro výpočet dělení v daném zařízení.

2.5 Neustálená periodická rektifikace

Na počátku procesu je ve vařáku (stupni $n+1$) surovina F , po skončení zbytek W . Zádrže kapalné fáze v jednotlivých stupních jsou Z_k ($k=1, \dots, n+1$). V obvyklém uspořádání se nevyskytují boční proudy a používá se totální kondenzátor.

Pro odhady dělení při zanedbání zádrží ve stupních kolony, velkém počtu stupňů, při konstantních hodnotách R a K_i je možné využít rovnici

$$\ln(W/F) = [(R+1)(K_i - 1)]^{-1} \ln(x_{iW}/x_{iF}) \quad (2.5-1)$$

a při konstantní relativní těkavosti v binární směsi

$$\ln(W/F) = [(R+1)(\alpha_{ab} - 1)]^{-1} [\ln(x_{aW}/x_{aF}) - \alpha_{ab} \ln(x_{bW}/x_{bF})] \quad (2.5-2)$$

Pro náběhovou periodu ($R \rightarrow \infty$) z Fenskeho rovnice

$$x_{iD}/x_{iD} = \alpha_{ij}^{n+1} (x_{iF}/x_{jF}) \quad (2.5-3)$$

a pro pracovní periodu pro vysoké hodnoty R

$$\ln(W_i/F_i) = \alpha_{ij}^{n+1} \ln(W_j/F_j) \quad (2.5-4)$$

Rigorózní výpočet dělení v náběhové periodě předpokládá znalost zádrží kapalné fáze ve stupních a z Thielovy-Geddesovy metody

$$Z_{ik} = (Z_{ik}/Z_{i0}) Z_{i0} \quad (k=1, \dots, n+1)$$

$$Z_{ik}/Z_{i0} = (Z_k/Z_0) / \prod_j K_{ij} \quad (j=1, \dots, k) \quad (2.5-5)$$

$$Z_{i0} = F_i / (1 + \sum Z_{ik}/Z_{i0}) \quad (k=1, \dots, n+1)$$

2.6 Příklady výpočtů

2.1 Přibližný návrhový výpočet vícesložkové rektifikace

Kontinuální rektifikací se má dělit směs obsahující 1,0 % propanu, 22,0 % isobutanu, 44,6 % n-butanu a 32,4 % n-pentanu (% molární) tak, aby výtěžek pentanu ve zbytku byl 90 % a n-butanu v destilátu 98 %.

Má se odhadnout potřebný počet rovnovážných stupňů, nástřikový stupeň, dělení neklíčových složek a počet potřebných kloboučkových pater.

Řešení:

Označme a propan, b isobutan, c n-butan, d n-pentan. Podle zadání je složka c lehkou klíčovou a složka d těžkou klíčovou složkou.

a) Odhad koncových složení

Pro zvolený základ F budou látková množství složek v surovině

$$F_i = x_{iF} F$$

Z bilance

$$F_i = D_i + W_i$$

se vypočítají látková množství neklíčových složek destilátu, když se podle (2.4-15) předpokládá $W_i = 0$ ($i=a,b$)

a ze zadání látková množství klíčových složek

$$D_c = 0,98 F_c, W_d = 0,90 F_d$$

Celková množství destilátu a zbytku se získají součtem

$$D = \sum D_i, W = \sum W_i$$

a zlomky složek

$$x_{iD} = D_i / D, x_{iW} = W_i / W$$

Výsledky výpočtu jsou uvedeny v následující tabulce pro zvolený základ $F=1000$ mol.

i	x_{iF}	F_i	D_i	W_i	x_{iD}	x_{iW}
a	0,010	10	10	0	0,0143	0
b	0,220	220	220	0	0,3145	0
c	0,446	446	437,1	8,9	0,6249	0,0296
d	0,324	324	32,4	291,6	0,0463	0,9704
Σ	1,000	1000	699,5	300,5	1,0000	1,000

b) Odhad rozložení tlaků a určení druhu kondenzátoru

Předpokládejme, že chladičem v kondenzátoru je voda a dosažitelná teplota destilátu je 50°C. Ze stanovení tlaku pro zadanou teplotu bodu varu 50°C jak bylo ukázáno v příkladu 1-5, vychází tlak $p_0 = 0,55$ MPa. Protože tento tlak je menší než hodnota 1,5 MPa, není třeba hledat účinnější chladičo, ani zkoumat použití parciálního kondenzátoru. Kondenzátor může pracovat jako totální.

Tlaková ztráta v kondenzátoru se podle odst. 2.4.2 odhaduje 15-35 kPa. Odtud tlak v hlavě kolony odhadneme

$$p_1 = p_0 + \Delta p_0 = 0,55 + 0,03 = 0,58 \text{ MPa}$$

(1)

Tlaková ztráta v koloně se odhaduje 35 kPa. Tlak ve vařáku odhadneme

$$p_{n+1} = p_1 + \Delta p_n = 0,58 + 0,04 = 0,62 \text{ MPa}$$

Tlak v místě nástřiku odhadneme přičtením 0,02 MPa (t.j. přibližně polovičních ztrát tlaku pro celou kolonu) k tlaku v kondenzátoru

$$p_f = p_1 + \Delta p_f = 0,58 + 0,02 = 0,60 \text{ MPa}$$

c) Odhad koncových teplot

Vzhledem k tomu, že se předpokládá použití totálního kondenzátoru, teplota par odcházejících z hlavy kolony se určí jako rosný bod destilátu. Podle příkladu 1-6 je $t_1 = 56^\circ\text{C}$.

Za předpokladu použití rovnovážného vařáku se teplota ve vařáku určí jako bod varu zbytku při odhadnutém tlaku ve vařáku $p_{n+1} = 0,62 \text{ MPa}$. Z podmínky $K_d = 1$ odečteme z nomogramu I teplotu varu čistého pentanu 108°C . Protože zbytek obsahuje převážně složku d, zvolíme první odhad teploty varu směsi 106°C a odečteme pro ni z nomogramu hodnoty K_i , vypočteme z (1.1-2)

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j$$

a jako referenční složku zvolíme n-pentan (d). Novou teplotu určíme z podmínky (1.5-3b)

$$K_j(t) = 1 / \sum \alpha_{ij} x_{iW} \quad (4)$$

Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce.

i	x_i	t	K_i	α_{ij}	$\alpha_{ij} x_i$	K_j	t
c	0,0296	106	2,20	2,27	0,0671		
d	0,9704		0,97	1	0,9704	0,964	106
Σ	1,0000				1,0375		

Vzhledem k přesnosti odečítání v nomogramu výpočet ukončíme a $t_{n+1} = 106^\circ\text{C}$.

d) Odhad minimálního počtu rovnovážných stupňů

K odhadu použijeme Fenskeho rovnici (2.4-16), do které se dosazují střední relativní těkavosti, vypočtené jako geometrický střed z koncových hodnot (2.4-17)

$$\alpha_{ij} = [(\alpha_{ij})_1 (\alpha_{ij})_{n+1}]^{1/2}$$

Rovnovážné rozdělovací poměry K_i pro 1. stupeň ($t = 56^\circ\text{C}$, $p = 0,58 \text{ MPa}$) a stupeň $n+1$ ($t = 106^\circ\text{C}$, $p = 0,62 \text{ MPa}$) odečtené z nomogramu I jsou uvedeny v následující tabulce spolu s hodnotami relativních těkavostí, které jsou vztaženy k těžké klíčové složce (d).

i	$(K_i)_1$	$(\alpha_{ij})_1$	$(K_i)_{n+1}$	$(\alpha_{ij})_{n+1}$	α_{ij}
a	2,9	7,84	5,7	5,88	6,79
b	1,34	3,62	2,85	3,73	3,67
c	0,99	2,68	2,20	2,27	2,47
d	0,37	1	0,97	1	1

Z Fenskeho rovnice pro $i=c, j=d$, upravené pro toky složek po dosazení z dříve uvedené tabulky je minimální celkový počet rovnovážných stupňů

$$n_{c \min} = \ln[(D_i/W_i) / (D_j/W_j)] / \ln \alpha_{ij} = \ln[(437,1/8,9) / (291,6/32,4)] / \ln 2,47 = 6,737$$

e) **Odhad koncových koncentrací neklíčových složek**

Za předpokladu lineární závislosti $\log(D_i/W_i)$ na $\log \alpha_{iTK}$ je rovnice přímky

$$\log(D_i/W_i) = \log(D_{TK}/W_{TK}) + [(\log(D_{LK}/W_{LK}) - \log(D_{TK}/W_{TK})) / \log \alpha_{LTK}] \log \alpha_{iTK}$$

směrnice této přímky je podle Fenskeho rovnice $n_{c \min}$, takže

$$D_i/W_i = (D_{TK}/W_{TK}) \alpha_{iTK}^{n_{c \min}} \quad (5)$$

Z daného dělení těžké klíčové složky se vypočtou poměry D_i/W_i , ze složkové bilance

$$W_i = F_i / (1 + D_i/W_i), \quad D_i = F_i - W_i \quad (6)$$

celkové toky a molární zlomky

$$W = \sum W_i, \quad D = \sum D_i, \quad x_{iW} = W_i / W, \quad x_{iD} = D_i / D$$

Výsledky výpočtu pro $TK=d$ jsou uvedeny v následující tabulce

i	α_{iTK}	$\alpha_{iTK}^{n_{c \min}}$	D_i / W_i	W_i	D_i	x_{iW}	x_{iD}
a	6,79	401749	44639	$2,24 \cdot 10^{-4}$	9,9998	$7,4 \cdot 10^{-7}$	0,0143
b	3,67	6366,7	707,41	0,31055	219,69	0,0010	0,3142
c	2,47	442,01	49,112	8,9	437,1	0,0296	0,6252
d	1	1	0,11111	291,6	32,4	0,9694	0,0463
Σ				300,81	699,19	1,0000	1,0000

f) **Odhad poměru zpětného toku**

Podle Underwoodovy metody se nejprve hledá kořen rovnice (2.4-18)

$$\sum \alpha_{ij} z_{iF} / (\alpha_{ij} - \theta) = 1 - q$$

ležící v intervalu $\alpha_{LKj} > \theta > \alpha_{TKj}$, v našem případě $2,47 > \theta > 1$. Budeme předpokládat nástřik při

bodů varu, t.j. $q=1$. Použijeme-li k numerickému řešení Newtonovu metodu, pak definujeme funkci

$$f = \sum f_i, f_i = \alpha_{ij} z_{iF} / (\alpha_{ij} - \theta) \quad (7)$$

jejíž derivace je

$$f' = \sum f'_i, f'_i = \alpha_{ij} z_{iF} / (\alpha_{ij} - \theta)^2 \quad (8)$$

a nová aproximace

$$\theta = \theta_{\text{přv}} - f / f'$$

Hodnoty postupného výpočtu, vycházející z první volby $\theta=1,8$ jsou uvedeny v následující tabulce. Střední relativní těkavosti se použily podle předchozí tabulky.

i	θ	f_i	f'_i	θ	f_i	f'_i
a	1,8	0,0136	0,0027	1,273	0,0123	0,0022
b		0,4318	0,2309		0,3368	0,1405
c		1,6442	2,4540		0,9200	0,7683
d		-0,4050	0,5063		-1,1887	4,3612
Σ		1,6846	3,1939		0,0804	5,2722
g_i						
a	1,257	0,0122	0,0022	1,258	0,0123	0,0176
b		0,3346	0,1387		0,3347	0,4781
c		0,9084	0,7491		0,9089	1,2741
d		-1,2591	4,8931		-1,2559	-0,1795
Σ		-0,0038	5,7832		0,0000	1,5903

Z výsledné hodnoty $\theta=1,258$ se vypočítá

$$g_i = \alpha_{ij} x_{iD} / (\alpha_{ij} - \theta) \quad (10)$$

Hodnoty g_i jsou uvedeny v posledním sloupci předešlé tabulky. Při výpočtu se použily opravené hodnoty molárních zlomků v destilátu, vypočtené v odstavci e).

Minimální poměr zpětného toku (2.4-19)

$$R_{\min} = \Sigma g_i - 1 = 0,5903 \quad (11)$$

Ekonomicky optimální poměr zpětného toku podle odst. 2.4.2 bývá 1,1 až 1,5 násobkem $R_{\min}$.
Zvolíme

$$R = 1,3 R_{\min} = 0,7674$$

g) Odhad počtu rovnovážných stupňů
Z Molokanovova vztahu (2.4-20)

$$Y = 1 - \exp[(1+54,4X) (X-1) / ((11+117,2X) X^{0,5})]$$

po dosazení vypočtené hodnoty

$$X = (R - R_{\min}) / (R+1) = 0,1003$$

se získá $Y = 0,5534$. Z definice

$$Y = (n_c - n_{\min}) / (n_c + 1)$$

je

$$n_c = (n_{\min} + Y) / (1 - Y)$$

(12)

a po dosazení $n_c = 16,30$. Po odečtení jednoho rovnovážného stupně na vařáku je potřebný počet rovnovážných stupňů kolony 15,3.

h) Odhad nástřikového stupně
Z Kirkbridgeovy rovnice (2.4-21)

$$A = f / (n-f) = [(W/D) (z_{TKF} / z_{LKF}) (x_{LKW} / x_{TKD})^2]^{0,206} = [(300,5 / 699,5) (0,324 / 0,446) (0,0296 / 0,0463)^2]^{0,206} = 0,6543$$

$$f = An / (A+1) = 0,6543 \cdot 16,3 / 1,6543 = 6,45$$

i) Odhad účinnosti a počtu pater

Nejprve odhadneme bod varu nástřiku. Pro tlak 0,6 MPa zvolíme teplotu a z nomogramu I odečteme hodnoty K_i a vypočteme relativní těkavosti (1.1-2)

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j$$

pro $j=TK$. Z vazné podmínky (1.5-3b) po dosazení z (1.5-2b) se určí

$$K_j = 1 / \sum \alpha_{ij} x_{iF}$$

a z teplotní závislosti K_j na nomogramu I nová teplota. Vypočtené hodnoty vycházející z volby teploty 65°C jsou v následující tabulce

i	t(°C)	K_i	α_{ij}	x_{iF}	$\alpha_{ij} x_{iF}$	K_i	t(°C)
a	65	3,20	7,273	0,010	0,073		
b		1,56	3,545	0,220	0,780		
c		1,13	2,567	0,446	1,145		
d		0,44	1	0,324	0,324	0,431	64
Σ					2,322		

Viskozity složek se vypočítají z rovnice [R1]

$$\log(\mu_i/\mu_0) = B_i [(1/T) - (1/T_{i0})] \quad (13)$$

kde hodnoty B_i , T_{i0} , μ_0 jsou tabelovány. Viskozita směsi ze vztahu

$$\log(\mu/\mu_0) = \sum x_i \log(\mu_i/\mu_0) \quad (14)$$

Hodnoty z tabulek [R1] a vypočtené hodnoty pro teplotu 337 K jsou v následující tabulce

i	B_i (K ⁻¹)	T_{i0} (K)	$\log(\mu_i/\mu_0)$	$x_i \log(\mu_i/\mu_0)$
a	322,67	133,41	-1,0083	-0,0101
b	302,51	170,20	-0,8797	-0,1935
c	265,84	160,20	-0,8706	-0,3883
d	313,66	182,48	-0,7881	-0,2554
Σ				-0,8473

Pro $\mu_0 = 1.10^{-3}$ Pa s je $\mu = 0,142.10^{-3}$ Pa s.

Z O'Connellový závislosti (2.4-22) je celková účinnost kolony s kloboučkovými patry

$$E = 0,106(\alpha_{ij} \mu_L)^{-0,226} = 0,106(2,567.0,142.10^{-3})^{-0,226} = 0,636$$

Počet pater je podle (2.3-12)

$$n_z = n / E = 15,3 / 0,636 = 24,05$$

Poznámky a rozšíření:

1. Uvedeným postupem bylo navrženo uspořádání procesu pro dělení klíčových složek c.d. Proveďte obdobný výpočet pro případ, kdy klíčovými složkami budou b,c. Porovnejte, čím se liší obě uspořádání procesu.
2. Uvádí se, že minimální poměr zpětného toku nalezený Hengstebeckovou metodou je nižší než hodnoty odhadnuté jinými metodami [H1]. Přesvědčte se o tom a rovněž porovnejte nezežený počet rovnovážných stupňů a umístění nástřiku pro $R=0,767$.
3. Z předpokladu, že celkové náklady jsou úměrné $(n+1)(R+1)$ se odvozují z Molokanovova vztahu (2.4-20) optimální hodnoty $X=0,26$, $Y=0,41$ odpovídající minimálním nákladům [S2]. Pak

$$R=1,35 R_{\min} + 0,35, n=1,7 n_{\min} + 0,7 \quad (15)$$

V našem případě bychom získali $R=1,146$, $n=12,1$ a z Kirkbridgeovy rovnice (2.4-21) $f=4,29$.

Je vidět, že poměr $R/R_{\min}=1,94$ přesahuje doporučený interval.

4. Pro odhad umístění nástřiku se uvádí vztah

$$f/n = f_{\min}/n_{\min} \quad (16)$$

kde f se vypočte z Fenskeho rovnice (2.4-16), kam se místo zlomků klíčových složek ve zbytku dosadí hodnoty odpovídající nástřiku. Přesvědčte se, jak takto určená hodnota f odpovídá výsledku z Kirkbridgeovy rovnice.

5. Jako hrubé pravidlo se uvádí [S2], že pro náplňové kolony průměru $d_K < 0,15$ m je $h_{RS}/d_K = 1$ až 2, pro větší průměry $h_{RS}/d_K = 2$ až 3 s tím, že při rovnoměrném rozdělení fází po průřezu mohou být tyto hodnoty o 30 až 50 % nižší. Přesvědčte se, jak tato pravidla odpovídají rov. (2.4-23) pro podmínky našeho příkladu. Uvažujte $n_F = 1 \text{ mol s}^{-1}$ a vypočítejte rovněž průměr

kolony pro Raschigovy kroužky zvolené velikosti. Výpočet proveďte pro podmínky hlavy a paty kolony.

2.2 Výpočet rektifikace Lewisovou-Mathesonovou metodou

Ověřte odhad počtu rovnovážných stupňů a nástřikového stupně výpočtem od stupně ke stupni pro podmínky dané v příkladu 2.1 a pro $R=1,15$.

Řešení:

Podle zadání a odhadů v příkladu 2.1 vyjdeme ze známých složení a látkových množství nástřiku, destilátu a zbytku spolu s hodnotami poměru zpětného toku, q a tlaku v prvním stupni. Uvedené hodnoty jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce:

i	složka		x_{iF}	x_{iD}	x_{iW}	$F=1000$ mol
a	C_3	(L1)	0,010	0,0143	0	$D=699,5$ mol
b	iC_4	(L2)	0,220	0,3145	0	$R=1,15$
c	nC_4	(LK)	0,446	0,6249	0,0296	$q=1$
d	nC_5	(TK)	0,324	0,0463	0,9704	$p_1=580$ kPa

Předpokládá se totální kondenzátor a rovnovážný vařák. Vzhledem k tomu, že v destilátu (na rozdíl od zbytku) jsou přítomné všechny složky ve významné koncentraci, je vhodné zahájit výpočet od kondenzátoru a postupovat k vařáku. Při výpočtu od kondenzátoru se vyjde ze známých hodnot $y_{i1}=x_{iD}$. Obecně pro k -tý stupeň se řeší úloha nalezení rovnovážných hodnot zlomků x_{ik} k zadaným y_{ik} spolu s nalezením rovnovážné teploty t_k při známém tlaku p_k . K řešení lze použít některé ze způsobů, uvedených v kapitole 1.

K určení zlomků $y_{i,k+1}$ ze zadaných x_{ik} se využívá podmínky diferenčního proudu (2.3-1).

$$y_{i,k+1} = (L_k / V_{k+1}) x_{ik} + x_{iPk} P_k / V_{k+1} \quad (1)$$

Za předpokladu konstantních molárních toků fází a pro jeden nástřik ve stupni f

$$L_k = RD + \delta q F, V_{k+1} = (R+1) D - \delta (1-q) F, x_{iPk} P_k = x_{iD} D - \delta x_{iF} F \quad (2)$$

kdy pro $k < f$ je $\delta=0$, pro $k \geq f$ je $\delta=1$ (viz rov. (2.3-8), (2.3-9)). Rovnici (1) lze zapsat ve tvaru

$$y_{i,k+1} = m x_{ik} + b_i \quad (3)$$

kde m, b_i lze vypočítat z rovnic (1), (2). Hodnoty pro obě části jsou uvedeny v následující tabulce

	m	b_a	b_b	b_c	b_d
$k < f$	0,53488	0,00665	0,14628	0,29065	0,02156
$k \geq f$	1,1998	0	0	-0,00591	-0,19390

K odhadu umístění nástřiku se používá podmínka [N1]

$$x_{LK,F} / x_{TK,F} \leq x_{LK,Q} / x_{TK,Q} < x_{LK,F-1} / x_{TK,F-1} \quad (4)$$

kde

$$x_{LK,Q} / x_{TK,Q} = [x_{LK,F} - (1-q) x_{LK,D} / (R+1)] / [x_{TK,F} - (1-q) x_{TK,D} / (R+1)] \quad (5)$$

se získá společným řešením rovnic (2.3-8) a (2.3-10). Pro $q=1$ je $x_{LK,Q} / x_{TK,Q} = x_{LK,F} / x_{TK,F}$. Podle zadání, kdy lehkou klíčovou složkou (LK) je složka c a těžkou klíčovou složkou je složka d, je $x_{c,F} / x_{d,F} = 1,736$.

Výpočet se ukončí, když je dosaženo přibližné složení zbytku a poměr zlomků $x_{LK,n+1} / x_{TK,n+1} \leq x_{LK,W} / x_{TK,W}$, v našem případě $x_{c,W} / x_{d,W} = 0,031$.

Pro výpočet rozdělovacích poměrů složek byla zvolena rovnice (1) z příkladu 1.5, kde jsou také uvedeny příslušné konstanty. K určení rovnovážné teploty byla vybrána vazná podmínka

$$f(t_k) = \sum y_{ik} / K_{ik} - 1 = 0 \quad (6)$$

kteřá se řešila metodou sečen podle rovnice (5) příkladu 1.7. Testovalo se splnění podmínky $|f(t_k)| \leq \epsilon$ při volbě $\epsilon = 1 \cdot 10^{-6}$. Rovnovážné zlomky se získaly z

$$x_{ik} = (y_{ik} / K_{ik}) / \sum (y_{ik} / K_{ik}) \quad (7)$$

Tlaky v jednotlivých stupních byly počítány rekurentně

$$p_{k+1} = p_k + \Delta p \quad (8)$$

z hodnoty $p_1 = 580$ kPa a zvolené difference $\Delta p = 1$ kPa (odst. 2.4.2).

V následující tabulce jsou výsledky výpočtu

k	p (kPa) t (°C)	i	y_{ik}	K_{ik}	x_{ik}	$x_{c,W} / x_{d,W}$
1	580	a	0,0143	2,6842	0,0053	5,079
		b	0,3145	1,2880	0,2442	
	55,86	c	0,6249	0,9960	0,6270	
		d	0,0463	0,3750	0,1235	
2	581	a	0,0095	2,8356	0,0034	2,740
		b	0,2769	1,3785	0,2008	
	59,45	c	0,6260	1,0738	0,5830	
		d	0,0876	0,4116	0,2128	
3	582	a	0,0084	2,9852	0,0028	1,736
		b	0,2537	1,4692	0,1727	
	62,92	c	0,6025	1,1516	0,5232	
		d	0,1353	0,4492	0,3013	

4	583	a	0,0082	3,1199	0,0026	1,236 přívod F
		b	0,2386	1,5519	0,1538	
		c	0,5705	1,2232	0,4664	
		d	0,1827	0,4843	0,3772	
5	584	a	0,0031	3,3361	0,0009	0,867
		b	0,1845	1,6863	0,1094	
		c	0,5537	1,3402	0,4131	
		d	0,2587	0,5429	0,4765	
6	585	a	0,0011	3,6272	0,0003	0,540
		b	0,1313	1,8704	0,0702	
		c	0,4898	1,5021	0,3261	
		d	0,3778	0,6261	0,6034	
7	586	a	0,0004	3,9518	0,0001	0,312
		b	0,0842	2,0802	0,0405	
		c	0,3853	1,6885	0,2282	
		d	0,5301	0,7250	0,7312	
8	587	a	0,0001	4,2424	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,173
		b	0,0486	2,2716	0,0214	
		c	0,2679	1,8604	0,1440	
		d	0,6834	0,8189	0,8346	
9	588	a	$3,5 \cdot 10^{-5}$	4,4571	$7,8 \cdot 10^{-6}$	0,092
		b	0,0256	2,4152	0,0106	
		c	0,1669	1,9990	0,0838	
		d	0,8075	0,8917	0,9055	
10	589	a	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,5956	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,048
		b	0,0127	2,5087	0,0051	
		c	0,0947	2,0756	0,0456	
		d	0,8926	0,9402	0,9493	
11	590	a	$4,8 \cdot 10^{-6}$	4,6129	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,024 vařák
		b	0,0061	2,5641	0,6024	
		c	0,0488	2,1263	0,0230	
		d	0,9451	0,9697	0,9746	

Z tabulky je vidět, že nástřikový stupeň je $f=4$ a celkový počet rovnovážných stupňů 11. V příkladu 2.1 poznámka 3 bylo nalezeno $f=4,3$ (5.stupeň) a celkový počet stupňů 12,1.

Poznámky a rozšíření:

1. Bilance lze psát pomocí látkových množství složek

$$V_{i,k+1} = L_{ik} + D_i - \delta F_i \quad (k < f, \delta = 0; k \geq f, \delta = 1) \quad (9)$$

rovněž i vazná podmínka rovnováhy a vztahy pro toky složek

$$\sum V_{ik} A_{ik} - L_k = 0, (A_{ik} = L_k / V_k K_{ik}), L_{ik} = L_k V_{ik} A_{ik} / \sum V_{ik} A_{ik} \quad (10)$$

s případným přepočtem na zlomky $x_{ik} = L_{ik} / L_k, y_{i,k+1} = V_{i,k+1} / V_{k+1}$.

2. Podmínka (4) pro umístění nástřiku je jen přibližná [H1]. Obecně by se mělo uplatnit pravidlo, že při správném umístění nástřiku se získá v dalším výpočtu lepší vzájemné dělení klíčových složek, t.j. nižší hodnota x_{LK} / x_{TK} . Zkuste zopakovat výpočet s $f=3, f=5$ a ověřte důsledek hodnotou x_{c6} / x_{d6} . Pro zjednodušení výpočtu rovnováhy použijte postup podle příkladu 1.6.
3. Výpočtem nebylo dosaženo souhlasu s předpokládaným složením zbytku pro všechny složky. To je pochopitelné, neboť ke změně koncentrací dochází po krocích a nelze očekávat, že celistvým počtem kroků (rovnovážných stupňů) se získá přesné složení zbytku, splňující bilance složek pro celou kolonu. Druhým důvodem je, že z hlediska stupňů volnosti nelze při návrhovém výpočtu zadat úplné složení destilátu, ale jen dělení klíčových složek (2 údaje). Vychází se z odhadu složení destilátu, který by se mohl na základě provedeného výpočtu korigovat. Můžete se přesvědčit, že v našem případě složení destilátu vypočtené z bilancí $x_{id} = (x_{if} F - x_{i11} W) / D$ se téměř neliší od původně předpokládaného. Další zpřesnění výpočtu by vyžadovalo použití entalpických bilancí místo předpokladu konstantních molárních toků fází. Cílem návrhového výpočtu je určení počtu rovnovážných stupňů a nástřikového stupně, zaručující zadané vzájemné dělení klíčových složek. Složení produktů je třeba počítat následným rigorózním simulačním výpočtem, kdy uspořádání procesu (f, n) je zadáno.
4. V uvedeném výpočtu se postupovalo od kondenzátoru k vařáku. Jak by se změnilo použití Lewisovy-Mathesonovy metody, kdyby bylo zadáno dělení klíčových složek $b-c$? (Viz příklad 2.1 pozn.1).
5. Nakreslete koncentrační profily složek a teplotní profil v koloně. Na svislou osu vynesete číslo stupně k , na vodorovnou zlomky x_{ik} a t_k .
6. Dělení ternární směsi lze zakreslit do trojúhelníkového diagramu [N1] a do rozdělovacích diagramů složek. Zaveďte jedinou lehkou složku, tvořenou oběma lehkými složkami a, b a zakreslete dělení. V rozdělovacích diagramech zakreslete McCabe-Thieleovu konstrukci stupňů.
7. Zlomky lehkých složek u nástřikového stupně se mohou odhadnout ze vztahů [N1]

$$x_{if} = x_{id} / [R(S_{i,f-1} - 1)], S_{i,f-1} = K_{i,f-1} V_{f-1} / L_{f-1} = K_{i,f-1} (R+1) / R \quad (11)$$

V našem případě $S_{a3} = 5,581, S_{b3} = 2,747$ a $x_{af} = 0,0027$ (výpočtem od stupně ke stupni získáno $x_{a4} = 0,0026$) a $x_{bf} = 0,1566$ (získáno $x_{b4} = 0,1538$). Pro lehké složky pod nástřikem lze odvodit [N1].

$$x_{ig} = x_{if} A_i^{s-f} \quad (12)$$

Za předpokladu konstantních faktorů $A_i = L / VK_i$ a pro $q=1$ je $A_i = (R+F/D) / ((R+1)K_i)$. Z uvedeného vztahu můžeme odhadnout, v kterém stupni poklesne zlomek složky na danou hodnotu, nebo jakou bude mít zlomek složky v daném stupni. V našem případě chceme na př. odhadnout, v kterém stupni g bude $x_{dg} = 0,0001$. Pak

$$g = f + \log(x_{dg}/x_{df}) / \log A_a = 4 + \log(0,0001/0,0027) / \log 0,3596 = 7$$

v soulase s dřívějším postupným výpočtem. Pro výpočet se použil rozdělovací poměr $K_{as} = 3,3361$. Podobně můžeme odhadnout zlomek složky b ve zbytku

$$x_{b11} = x_{bf} A_b^{11-4} = 0,1566 \cdot 0,5282^7 = 0,0018$$

a srovnat s dříve vypočtenou hodnotou 0,0024. Pro výpočet A_b byl použit rozdělovací poměr $K_{bs} = 2,2716$, t.j. hodnota pro střední stupeň mezi stupni 4 a 11.

2.3 Simulační výpočet extrakce

V protiproudé kaskádě 3 rovnovážných stupňů se v ustáleném stavu extrahuje do vody kyselina octová z roztoku obsahujícího 30 hmotnostních % kyseliny a 70 hmotnostních % methylisobutylketonu. Poměr přítoků vodní a organické fáze je 2. Extrakce probíhá při 20°C a je třeba určit složení výstupních proudů.

Řešení:

Označme a-voda, b-methylisobutylketon, c-kyselina octová. Schéma procesu a označení proudů odpovídá obr.2.1a pro $n=3$. K vyjádření rovnovážných vztahů použijeme Rodovy korelace (viz tab.IV.)

a) Odhad dělení z Kremserovy rovnice

Nejprve odhadneme střední hodnoty rovnovážných rozdělovacích poměrů na základě střední hodnoty hmotnostního zlomku složky c v rafinátu $x_s = x_{s0}/2 = 0,3/2 = 0,15$. Hodnoty K_i , vypočtené v příkladu 1.4, jsou spolu se zadanými toky složek (při volbě $L_0 = 1$ kg/s) uvedeny v následující tabulce spolu s absorpčními faktory (2.4-4) počítanými pomocí vstupních toků fází

$$A_i = L_0 / V_i K_i$$

a účinky podle Kremserovy rovnice (2.4-3) pro $n=3$

$$\eta_{iL} = (1 - A_i^3) / (1 - A_i^4)$$

i	L_{i0}	V_{i4}	K_i	A_i	η_{iL}
a	0	2	10,3557	0,048282	0,99989
b	0,7	0	0,034937	14,3115	0,069852
c	0,3	0	1,19783	0,41742	0,95630

$$\Sigma \quad 1,0 \quad 2$$

Z upravené definice účinku (2.4-2)

$$\eta_{iL} = (L_{i0} - L_{i0}) / (A_i V_{i,n+1} - L_{i0}) \quad (1)$$

se vypočtou toky složek v rafinátu

$$L_{i3} = L_{i0} + \eta_{iL}(A_i V_{i4} - L_{i0}) \quad (2)$$

celkový tok a hmotnostní zlomky pro $k=3$

$$L_k = \sum L_{ik}, \quad x_{ik} = L_{ik} / L_k$$

Z bilancí složek a sumace

$$V_{i,k+1} = L_{ik} + V_{i4} - L_{i0}, \quad V_k = \sum V_{ik}$$

se vypočtou pro $k=0$ toky V_{i1} , V_1 a (pro $k=1$) zlomky $y_{ik} = V_{ik} / V_k$.

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

i	L_{i3}	x_{i3}	V_{i1}	y_{i1}
a	0,09656	0,12692	1,90344	0,85004
b	0,65110	0,85585	0,04890	0,02184
c	0,01311	0,01723	0,28689	0,12812
Σ	0,76077	1,00000	2,23923	1,00000

Z uvedených bilancí a rovnovážného vztahu přepsaného do tvaru (1.5-6)

$$L_{ik} = A_i V_{ik}$$

je možné dopočítat toky složek, fází a zlomky složek i pro vnitřní proudy (pro $k=1,2$). Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce

i	L_{i1}	V_{i2}	L_{i2}	V_{i3}
a	0,09190	1,99535	0,09634	1,99979
b	0,69978	0,04867	0,69660	0,04549
c	0,11975	0,10665	0,04452	0,03141
Σ	0,91143	2,15067	0,83746	2,07669

i	x_{i1}	y_{i2}	x_{i2}	y_{i3}
a	0,10083	0,92778	0,11504	0,96297
b	0,76778	0,02263	0,83180	0,02191
c	0,13139	0,04959	0,05316	0,01512

b) Odhad toků fází Hortonovou-Franklinovou metodou

Z rovnice (2.4-6)

$$L_{k-1} / L_k = (L_0 / L_n)^{1/n}$$

zapsané pro $n=3$ se postupným výpočtem pro $k=3,2$ vypočtou toky rafinátu a z bilancí

$$V_k = L_{k-1} + V_4 - L_3$$

toky extraktu. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

k	L_k	V_k
0	1	
1	0,91289	2,23923
2	0,83336	2,15212
3	0,76077	2,07260
4		2

c) Odhad dělení Edmisterovou metodou

K určení faktorů (2.4-1)

$$A_{ik} = L_k / K_{ik} \quad V_k = 1 / S_{ik}$$

pro jednotlivé stupně vyjdeme ze zlomků x_{ck} ($k=1,2,3$) odhadnutých z Kremserovy rovnice a rozdělovacích poměrů K_i vypočtených z Rodovy rovnice postupem uvedeným v příkladu 1.4. Za toky fází dosadíme odhady získané Hortonovou-Franklinovou metodou. Vypočtené hodnoty jsou v následující tabulce.

i	K_{i1}	K_{i2}	K_{i3}	A_{i1}	A_{i2}	A_{i3}
a	11,9914	27,3516	46,4614	0,033998	0,014157	0,0079003
b	0,032148	0,022749	0,017804	12,6812	17,0219	20,6163
c	1,22676	1,48838	1,74244	0,33232	0,26017	0,21066

Střední hodnoty faktorů se vypočtou z faktorů pro krajní stupně (2.4-9)

$$A_i = -0,5 + (0,25 + A_{i3}(1 + A_{i1}))^{0,5}$$

$$S_i = -0,5 + (0,25 + S_{i1}(1 + S_{i3}))^{0,5}$$

hodnoty funkcí z (2.4-8) pro $n=3$

$$\varphi_{Ai} = (A_i - 1) / (A_i^4 - 1), \quad \varphi_{Si} = (S_i - 1) / (S_i^4 - 1)$$

toky z (2.4-10)

$$L_{i3} = \varphi_{Si} L_{i0} + (1 - \varphi_{Ai}) V_{i4}$$

a z bilancí

$$V_{i1} = L_{i0} + V_{i4} - L_{i3}$$

Toky fází se vypočtou sumací toků složek a hmotnostní zlomky složek z poměrů toků složek a fází. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce

i	A_i	S_i	φ_{Ai}	φ_{Si}
a	0,0081033		0,99190	
b	16,3020	0,076786		0,92325
c	0,22847	3,68850		0,014604

i	L_{i3}	V_{i1}	x_{i3}	y_{i1}
a	0,01621	1,98379	0,02430	0,85027
b	0,64627	0,05373	0,96913	0,02303
c	0,00438	0,29562	0,00651	0,12670
Σ	0,66686	2,33314	1,00000	1,00000

c) Výpočet dělení simultánním řešením bilančních rovnic

Stejně jako v předchozí části vyjdeme ze zlomků $x_{ik} (k=1,2,3)$ odhadnutých z Kremserovy rovnice, rozdělovacích poměrů K_{ik} vypočtených z Rodovy rovnice a z toků fází získaných z Hortonovy-Franklinovy rovnice. Faktory $A_{ik}=1/S_{ik}$ jsou uvedeny pro tento počáteční odhad v tabulce v předchozí části. Balance složek pro $n=3$ lze zapsat ve tvaru lineárních rovnic (2.4-36)

$$a_{ik} L_{i,k-1} + b_{ik} L_{ik} + c_{ik} L_{i,k+1} = d_{ik}$$

kde (2.4-37)

$$a_{i0} = 0, a_{ik} = 1 \quad (0 < k \leq n)$$

$$b_{ik} = -(S_{ik} + 1) \quad (1 \leq k \leq n)$$

$$c_{ik} = S_{i,k+1} \quad (1 \leq k < n), c_{in} = 0$$

$$d_{ik} = -L_{i1}, d_{ik} = 0 \quad (1 < k < n), d_{in} = -V_{i,n+1}$$

Vypočtené koeficienty a pravé strany pro složku a jsou v následující tabulce

k	a_{ak}	b_{ak}	c_{ak}	d_{ak}	e_{ak}	g_{ak}
1	0	30,4138	70,6341	0	-2,32243	0
2	1	-71,6341	126,577	0	-1,82620	0
3	1	-127,577	0	-2	0	0,015904

Protože matice koeficientů soustavy rovnic je třídiagonální, je výhodné použít postup Gaussovy eliminace a počítat postupně pro $k=1, \dots, n$ (viz [N1]),

$$e_{i1} = c_{i1} / b_{i1}, e_{ik} = c_{ik} / (b_{ik} - a_{ik} e_{i,k-1}) \quad (k > 1) \quad (3)$$

$$g_{i1} = d_{i1} / b_{i1}, g_{ik} = (d_{ik} - a_{ik} g_{i,k-1}) / (b_{ik} - a_{ik} e_{i,k-1}) \quad (k > 1) \quad (4)$$

a zpětně pro $k=n, \dots, 1$

$$L_{in} = g_{in}, L_{ik} = g_{ik} - e_{ik} L_{i,k+1} \quad (k < n) \quad (5)$$

Vypočtené hodnoty e_{ik}, g_{ik} pro $i=a$ jsou v posledních dvou sloupcích předchozí tabulky, hodnoty L_{ak} v tabulce následující spolu s hodnotami L_{ik} pro $i=b, c$ získané obdobným výpočtem. Tabulka je doplněna toky složek V_{ik} získanými z bilancí, celkovými toky fází L_k , V_k a zlomky složek x_{ik} , y_{ik} vypočtenými dříve použitým postupem.

k	1	2	3	k	1	2	3
L_{ak}	0,06746	0,02904	0,01590	V_{ak}	1,98410	2,05155	2,01314
L_{bk}	0,68571	0,67726	0,64593	V_{bk}	0,05407	0,03978	0,03133
L_{ck}	0,09828	0,02446	0,00425	V_{ck}	0,29574	0,09603	0,02021
L_k	0,85145	0,73076	0,66608	V_k	2,33391	2,18536	2,06468
x_{ak}	0,07922	0,03975	0,02388	y_{ak}	0,85012	0,93877	0,97504
x_{bk}	0,80535	0,92678	0,96973	y_{bk}	0,02317	0,01821	0,01517
x_{ck}	0,11543	0,03347	0,00639	y_{ck}	0,12671	0,04302	0,00979

Jako kritérium konvergence zvolíme

$$Q = \sum (\Delta L_k / L_k)^2 < n\varepsilon \quad (k=1, \dots, n) \quad (6)$$

kde ΔL_k je rozdíl mezi hodnotou v dané iteraci a hodnotou předchozí. Zvolíme-li $\varepsilon=0,0001$, pak v našem případě $Q=0,03518 > 0,0003$. Pro další kolo výpočtu vyjdeme z vypočtených hodnot x_{ck}, L_k, V_k a výpočet se opakuje stejným způsobem. Výsledné hodnoty jsou v následující tabulce.

k	1	2	3	k	1	2	3
L_{ak}	0,05270	0,01891	0,01162	V_{ak}	1,98837	2,04108	2,00729
L_{bk}	0,68421	0,67583	0,64353	V_{bk}	0,05647	0,04068	0,03230
L_{ck}	0,08617	0,01734	0,00258	V_{ck}	0,29742	0,08359	0,01476
L_k	0,82308	0,71208	0,65773	V_k	2,34226	2,16535	2,05435
x_{ak}	0,06403	0,02657	0,01768	y_{ak}	0,84891	0,94261	0,97709
x_{bk}	0,83128	0,94908	0,97840	y_{bk}	0,02411	0,01879	0,01572
x_{ck}	0,10469	0,02435	0,00392	y_{ck}	0,12698	0,03860	0,00710

a $Q=0,00192$. Další iterací se získá

k	1	2	3	k	1	2	3
L_{ak}	0,04593	0,01613	0,01104	V_{ak}	1,98896	2,03489	2,00509
L_{bk}	0,68268	0,67579	0,64397	V_{bk}	0,05703	0,03871	0,03182
L_{ck}	0,08138	0,01547	0,00226	V_{ck}	0,29774	0,07912	0,01321
L_k	0,80999	0,70739	0,65727	V_k	2,34273	2,15272	2,05012
x_{ak}	0,05671	0,02281	0,01680	y_{ak}	0,84899	0,94527	0,97803
x_{bk}	0,84283	0,95532	0,97976	y_{bk}	0,02392	0,01798	0,01552
x_{ck}	0,10046	0,02187	0,00344	y_{ck}	0,12709	0,03675	0,00644

a $Q=0,000297 < 0,0003$.

Poznámky a rozšíření:

1. Vypočítejte koncové body několika konod a nakreslete rovnovážný trojúhelníkový diagram. Zkontrolujte výpočet podle části c) zakreslením do tohoto diagramu. Zakreslete rovněž body L_k , V_k , jejichž souřadnice se získaly odhadem z Kremserovy rovnice a Edmisterovou metodou a porovnejte s polohou bodů získaných úplným výpočtem.
2. Pokud pro klíčovou složku platí $V_{i,n+1}=0$, $S_i < 1$ a $L_0=L_n$ pak Edmisterova metoda umožňuje odhad minimální spotřeby rozpouštědla $[N_1]$

$$V_{n+1,\min} = (L_0/K_1)(1-\varphi_{Si}) \quad (7)$$

V našem případě pro $K_c=1,49$, $\varphi_{Sc}=0,0146$ vyjde $V_{4,\min}/L_0=0,66$, ale $S_c=3,69$. Přesvědčte se, jak se liší uvedená hodnota od minimální spotřeby rozpouštědla určené graficky v trojúhelníkovém diagramu.

3. Vztahy vycházející z Edmisterovy zkrácené metody lze použít i při výpočtu rektifikace, kdy v Thieleově-Geddesově metodě nahradí postupný výpočet pro jednotlivé stupně. Vyjděte z výsledků výpočtu příkladu 2.2 (počet stupňů, umístění nástřiku, hodnoty K_1 v jednotlivých stupních) a odhadněte složení produktů. Porovnejte s výsledky v příkladech 2.1, 2.2.

2.2 Úlohy

Úloha 2-1

Dva roztoky, 75 kg/h obsahující 60 hmot.% acetonu a zbytek vodu a 25 kg/h obsahující 25 hmot.% acetonu a zbytek vodu mají být přiváděny do protiproudého stupňového extraktoru a extrahovány 36 kg/h čistého benzenu. Extrakce probíhá při 15°C. Určete počet rovnovážných stupňů, požaduje-li se maximální koncentrace acetonu v rafinátu 5 hmot.%. Dále určete, kolik extraktu a rafinátu bude odcházet ze zařízení a jaké bude složení extraktu.

Úlohu řešte pro případ, kdy

- oba roztoky jsou před vstupem do extraktoru smíchány,
- jeden z roztoků je přiváděn jako boční nástřik. V tomto případě určete i stupeň, do kterého má být přiváděn.

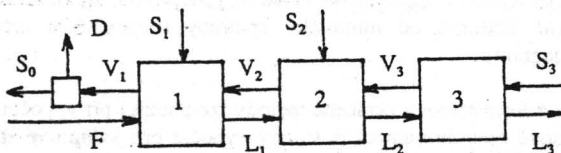
Výsledky části a) porovnejte s odhadem počtu stupňů z Kremserovy rovnice a s odhadem toků fází z Hortonovy-Franklinovy rovnice.

Úloha 2-2

Z roztoků, obsahujících kyselinu octovou a methylisobutylketon se má protiproudou extrakcí čistou vodou odstranit kyselina octová. Ke zpracování jsou dva roztoky, první obsahuje 25 hmot.% ketonu, druhý 95 hmot.% ketonu. Konečný rafinát má obsahovat méně než 2 hmot.% kyseliny a extrakt zbavený vody má obsahovat 80 hmot.% kyseliny. Pro teplotu 20°C určete

- počet rovnovážných stupňů a spotřebu vody na zpracování 100 kg suroviny, která se získá smícháním obou zpracovávaných roztoků a která obsahuje 45 hmot.% ketonu,
- počet rovnovážných stupňů, přivádí-li se první ze zpracovávaných roztoků do prvního stupně a druhý jako boční vstup do druhého stupně,
- spotřebu rozpouštědel S_1, S_2 , probíhá-li extrakce ve 3 stupních podle obr.2.2 a surovina F odpovídá zadání a). Rozpouštědla S_1, S_2, S_3 jsou tvořena čistou vodou a hmotnost S_3 je 80 kg.

Výsledky porovnejte. Pokud zadání může vést k různým řešením, zvolte vhodnější a volbu zdůvodněte.



Obr.2.2. Schéma extrakce kyseliny octové (úloha 2-2)

Úloha 2-3

V protiproudém stupňovém extraktoru je extrahována směs 30 hmot.% chloroformu a 70 hmot.% acetonu čistou vodou. Poměr hmotností extrakčního rozpouštědla k nástřiku je 0,7. Požadujeme, aby koncentrace acetonu v extraktu byla minimálně 45 hmot.% a v rafinátu maximálně 5 hmot.%. Kromě toho chceme odebírat ze zařízení část rafinátové fáze, ve které by bylo přibližně 25 hmot.% acetonu. Poměr hmotností bočního proudu k nástřiku je 0,2. Extrakce probíhá při 25°C.

Určete počet rovnovážných stupňů potřebných pro dané dělení a stupeň, ze kterého se má odvádět boční proud. Dále určete hmotnost (vztaženou na 1 kg nástříku) a složení všech výstupních proudů.

Úloha 2-4

Z roztoku acetonu ve vodě s obsahem 60 hmot.% vody se má aceton při 20°C extrahovat do toluenu, který již obsahuje 5 hmot.% acetonu. Extrakt má obsahovat 40 hmot.% acetonu a rafinát 5 hmot.% acetonu. Extrakce má být protiproudá.

Ukažte a zdůvodněte, proč uvažované dělení nelze uskutečnit. Navrhněte jiné vhodné uspořádání, kdy lze dosáhnout požadovaný pokles obsahu acetonu v rafinátu se stejným extrakčním činidlem. Obsah vody v extraktu by neměl převýšit 3 hmot.% a počet rovnovážných stupňů by měl být menší než 10.

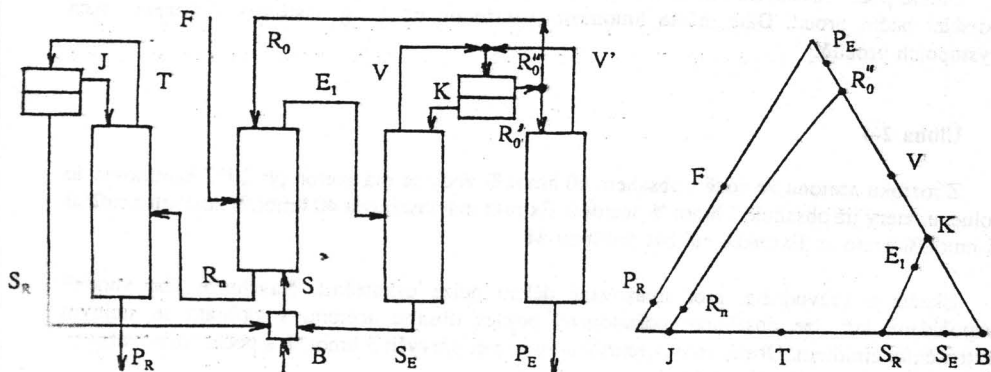
Úloha 2-5

podobný 9-20

Má být rozdělena směs n-butanolu a metyl-n-butylketonu. Protože směs tvoří azeotrop, je nejprve extrahována vodou a další dělení prováděno rektifikací. Extrakce je protiproudá se zpětným tokem a regenerací extrakčního rozpouštědla. Na schématu na obr.2.3. jsou zakresleny jednotlivé proudy, jejich složení je znázorněno v trojúhelníkovém diagramu.

Složení nástříku F je 50 hmot.% ketonu, 50 hmot.% butanolu, složení extraktového produktu P_E je 2 hmot.% vody, 98 hmot.% butanolu, složení rafinátového produktu P_R je 2 hmot.% butanolu a 98 hmot.% ketonu. Hmotnostní zlomek butanolu v extraktu E_1 je 0,95, ketonu 0,05, oboje vztaženo na základ bez vody. Extrakt E_1 je nasycen vodou. Poměr zpětného toku $R/P_E = 2,0$ (vyjádřeno v celkových hmotnostech proudů). Destilací extraktu E_1 vzniká azeotrop butanol-voda V_1 . Vodní vrstva kondenzátu se vrací jako zpětný tok, zatímco butanolvá vrstva R_0 se dělí na extrakční reflux R_0 a proud R_0' je dělen rektifikací na V' (téhož složení jako V) a výsledný produkt P_E . Zbytek S_E neobsahuje butanol. Rafinát R_n rektifikací dává azeotrop keton-voda T , ketonová vrstva J se vrací do rektifikační kolony, zatímco vodní vrstva S_R se odvádí do zásobníku rozpouštědla. Zbytek z rektifikace P_R neobsahuje vodu. Složení azeotropů: V obsahuje 42,5 hmot.% vody, T obsahuje 30 hmot.% vody. Systém netvoří ternární azeotrop. Nasycené kapaliny K, R_0, J, S_R jsou při teplotě 37,8°C.

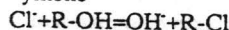
Určete hmotnosti produktů P_E a P_R a hmotnost přidávané vody B na 100 kg nástříku F . Dále určete počet rovnovážných stupňů exaktoru, potřebných pro dělení. Výpočet proveďte v Janeckého souřadnicích.



Obr.2.3. Schéma dělení azeotropu (úloha 2.5)

Úloha 2-6

Při výměně iontů $\text{Cl}^-(a)$ v roztoku s ionty $\text{OH}^-(b)$ v měniči iontů dochází k ekvimolární výměně



Pro silně basický anex Ostion AT byla nalezena konstantní hodnota relativního rozdělovacího poměru $\alpha_{ab} = (y_a/x_a)/(y_b/x_b) = 8,92$ pro celkovou koncentraci iontů $c = c_a + c_b = 150 \text{ mol m}^{-3}$ při teplotě 25°C . $x_i = c_i/c$ je relativní molární zlomek vztažený na celkové látkové množství iontů a, b . $y_i = q_i/q$ je relativní molární zlomek vztažený na celkové látkové množství iontů v měniči. q_i je látkové množství složky vztažené na hmotnost tuhé látky (sušiny), $q = q_a + q_b$ představuje celkovou kapacitu měniče. Pro dělení v protiproudém výměníku (v ustáleném stavu) lze zapsat bilanci

$$\Delta y_a q p_v w_s V = \Delta x_a c L$$

kde p_v je hustota zbotnalého měniče, w_s hmotnostní zlomek suchého ionexu (sušina), V objemový průtok fáze měniče, L kapalná fáze. Bylo zjištěno, že molární koncentrace iontu Cl^- ve vstupním roztoku byla 150 mol m^{-3} , na výstupu $x_a = 0,02$, v tuhé fázi na vstupu $q_a = 0$, na výstupu $y_a = 0,95$. Dále $q = 3,6 \text{ mol kg}^{-1}$, $w_s = 0,58$, $p_v = 1160 \text{ kg m}^{-3}$ a $L = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Určete kolika ekvivalentním rovnovážným stupňům odpovídá výměnná schopnost kolony a jaký byl objemový tok pevné fáze. Řešte jednak pomocí relativních zlomků x_a , y_a a jednak pomocí koncentrací c_a , q_a , když rovnovážný vztah převedete na tvar Langmuirovy isotermy $q_a = A c_a / (1 + B c_a)$.

Úloha 2-7

Zpracováním bauxitu se získá roztok NaAlO_2 a NaOH spolu s tuhými částicemi, obsahující nečistoty. Rozsazením se získá suspenze obsahující 25% hmot. pevné fáze a 75% roztoku NaOH a NaAlO_2 . Složení roztoku se vyjadřuje molární koncentrací iontu Na^+ , která je $3,5 \text{ kmol m}^{-3}$. Promýváním vodou se má snížit koncentrace Na^+ v suspenzi tak, aby se dosáhlo 90% výtěžku.

- Po promytí a oddělení suspenze zůstává obsah pevné fáze v suspenzi stejný jako na počátku. Pevná fáze zůstává všechna v suspenzi. Určete spotřebu vody pro promývání 1000 kg pevné fáze
- v jednom stupni,
 - ve dvou stupních s přívodem stejného množství čerstvé vody do každého stupně,
 - ve dvou stupních s protiproudým kontaktem fází.

Úloha 2-8

Za normálního tlaku směs aceton (a)- chloroform (b) tvoří azeotrop s maximálním bodem varu $64,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ při molárním zlomku acetonu 0,345. Provéřte, zda není možné provést separaci složek ze směsi o složení blízkém azeotropickému bodu nejprve extrakcí a následnou destilací. Pokud takovou možnost naleznete, proveďte výpočet procesu za zvolených podmínek. Volbu těchto podmínek zdůvodněte.

Úloha 2-9

Navrhnete dělení směsi obsahující 42 mol.% methanolu a 58 mol.% trichlorethylenu tak, aby produkty obsahovaly minimálně 95 mol.% separované složky a výtěžek obou byl minimálně 95%. Proveďte výpočet

- kontinuálního,
- diskontinuálního uspořádání navrženého procesu.

Úloha 2-10

Pro dva různé typy pater A a B byly zjišťovány dělicí schopnosti rektifikační kolony při dělení směsi benzen (a) - toluen (b) při totálním zpětném toku za stejných podmínek. Při použití pater A zbytek obsahoval 3,1 mol.% benzenu a destilát obsahoval 0,6 mol.% toluenu, při použití pater B zbytek obsahoval 1,4 mol.% benzenu, destilát 2,3 mol.% toluenu. Rozhodněte, který typ pater je lepší. Použijte Fenskeho rovnici a předpokládejte střední relativní těkavost $\alpha_{ab}=2,5$.

Úloha 2-11

V rektifikační koloně je dělena směs benzenu (a) a toluenu (b) při normálním tlaku. Kolona nemá vařák a do spodního n-tého stupně je přiváděna přehřátá parní směs V_{n+1} . Kapalina L_n odcházející z tohoto stupně je odváděna jako produkt. Páry V_1 odcházejí z 1. stupně do totálního kondenzátoru, kde zkondenzují a dělí se na destilát D a zpětný tok L_o . Do stupně f se přivádí boční nástřík F a ze stupně m se odebrá boční parní odběr V'_m . Údaje o množství, složení a teplotě proudů jsou v následující tabulce

proud	n kmol/h	mol.zl.benzenu	teplota
F	75	0,60	60 K pod bodem varu
V_{n+1}	100	0,10	120 K nad rosným bodem
V'_m	25	0,35	teplota rosného bodu
L_n		0,05	teplota bodu varu
D		0,95	teplota bodu varu

Koncentrace v bočním odběru je přibližný údaj. Zlomky jsou molární.

Nakreslete schéma procesu. Určete stupně volnosti a zkontrolujte, zda je zadán potřebný počet údajů. Pokud není, údaje vhodně doplňte nebo redukuje. Určete množství produktů L_n a D , poměr zpětného toku, počet potřebných rovnovážných stupňů n , umístění nástřiku (stupeň f) a bočního odběru (stupeň m), tok tepla odebraného z kondenzátoru.

Řešte pomocí entalpického diagramu.

Úloha 2-12

Při normálním tlaku se má dělit rektifikací směs 45% mol. benzenu a 55 % mol.toluenu na destilát obsahující 96% mol. benzenu a zbytek obsahující 96% mol. toluenu.

- Pomocí Fenskeho rovnice odhadnete počet rovnovážných stupňů při totálním zpětném toku a zkontrolujte grafickou konstrukcí v entalpickém a rozdělovacím diagramu.
- Pro nástřik při teplotě varu směsi a $R=2 R_{\min}$ určete počet rovnovážných stupňů a umístění nástřiku. Porovnejte výsledky získané ze vztahů pro konstantní α pomocí rozdělovacího a entalpického diagramu.
- Pro nástřik 100 kmol při teplotě varu směsi určete závislost počtu rovnovážných stupňů, množství tepla odebraného v kondenzátoru, odchází-li z něj kapalina při bodu varu, množství tepla dodaného do vařáku na velikosti zpětného toku. Pro výpočet volte $R/R_{\min}$ v rozmezí 1,05 až 10. Výsledky znázorníte graficky, včetně porovnání s Gilliandovou závislostí.
- Pro nástřik 100 kmol a $R=2 R_{\min}$ určete: počet rovnovážných stupňů, množství tepla odebraného v kondenzátoru, množství tepla dodaného do vařáku a do přehříváče nástřiku, přetéká-li surovina do kolony při 30°C, při svém bodu varu, jako směs 3/4 nasycené páry a 1/4 vroucí kapaliny (molárně), jako nasycená pára, jako pára při teplotě o 10°C vyšší než její rosný bod. Původní teplota suroviny je 30°C. Porovnejte celková množství přivedeného a odvedeného tepla, chladí-li se oba produkty na 30°C. Při výpočtech a) až d) počítejte s rovnovážným vařákem a totálním kondenzátorem. Ztráty tepla do okolí zanedbejte.
- Pro nástřik 100 kmol při teplotě varu směsi a $R=2 R_{\min}$ porovnejte množství odebraného tepla v rovnovážném a totálním kondenzátoru, odchází-li zpětný tok při svém bodu varu, a množství přivedeného tepla do rovnovážného a totálního vařáku.

Úloha 2-13

Kontinuální rektifikací se má dělit 200 l/h směsi s obsahem 15 hmot.% methanolu, 85 hmot.% vody, na destilát obsahující minimálně 95 hmot.% methanolu a destilační zbytek s maximálně 1 hmot.% methanolu. Předpokládá se dělení v koloně, sestávající ze sekcí dlouhých 1 m, plněných Raschigovými kroužky. Dále bude zařazen totální kondenzátor a rovnovážný

vařák. Je možné zakoupit kolony průměru 150, 200, 300 mm. Kolona průměru 150 mm je plněna kroužky o průměru 10 mm, ostatní kolony jsou plněny kroužky o průměru 20 mm. Navrhněte vhodné aparaturní uspořádání a odpovídající provozní podmínky.

Úloha 2-14

Směs vody (a) a kyseliny octové (b) s obsahem 5% mol. vody se přivádí při bodu varu do kontinuálně pracující rektifikační kolony sestávající ze 3 rovnovážných stupňů a spojené s totálním kondenzátorem a totálním vařákem. Proces probíhá při normálním tlaku s poměrem zpětného toku 1 a poměrem látkových množství odebraného zbytku k nástřiku 0,5. Z kondenzátoru se zpětný tok vrací při bodu varu, z vařáku vstupují páry do kolony při rosném bodu. Určete složení všech proudů, přivádí-li se nástřik a) do prvního, b) do druhého c) do třetího stupně a dělení zakreslete v distribučním diagramu vody. Předpokládejte konstantní rozdělovací poměr vody $K_a = 2,0$ a konstantní molární toky fází.

Úloha 2-15

Kontinuálně pracující rektifikační kolona sestává z pěti rovnovážných stupňů, je spojena s totálním kondenzátorem a totálním vařákem a dělí se v ní při normálním tlaku směs methanolu a vody. Nástřik do 2. stupně (počítáno shora) obsahuje 90 mol.% methanolu, nástřik do 4. stupně obsahuje 80 mol.% methanolu, oba se přivádějí při svém bodu varu. Poměr zpětného toku je 1, poměr celkového molárního toku přiváděné suroviny a destilačního zbytku je 3, poměr molárních toků druhého nástřiku (s 80% methanolu) k prvnímu je 3. Určete složení destilátu a zbytku v případě uspořádání

- uvedeného,
- ve kterém se zamění přívody obou nástřiků,
- ve kterém se oba nástřiky předem smíchají a přivedou do prostředního stupně,
- ve kterém se oba nástřiky smíchají a v poměru molárních toků 1 se přivedou do 2. a 4. stupně.

Předpokládejte, že jsou splněny podmínky konstantních molárních toků a využijte toho, že pro molární zlomek methanolu větší než 0,5 je rovnovážný rozdělovací poměr vody přibližně konstantní a rovný 0,4. Sestavte a řešte soustavu lineárních rovnic s třídiagonální maticí koeficientů. Výsledky zakreslete do rozdělovacího diagramu vody spolu s pracovními přímkami.

Úloha 2-16

Rektifikací směsi benzenu (a) a toluenu (b) se má získat destilát obsahující 70 mol.% benzenu a zbytek 10 mol.% benzenu. Poměr zpětného toku je 3. Přivádí se dva nástřiky při své teplotě počínajícího varu.

- První nástřik obsahuje 40 mol.% a druhý 20 mol.% benzenu. Poměr látkových množství za jednotku času prvního a druhého nástřiku je 1/3. Určete, kolik stupňů má mít kolona a kam se mají nástřiky přivádět.
- Určete, kolik stupňů bude zapotřebí, přehodíme-li nástřiky tak, že první přivádíme do stupně, kam byl dříve přiváděn druhý a naopak.
- Oba nástřiky nejprve smícháme a pak přivádíme do nástřikových stupňů určených v části

a). Poměr látkových množství za jednotku času horního nástřiku k dolnímu je $1/3$. Určete, kolik stupňů bude potřeba pro dané dělení.

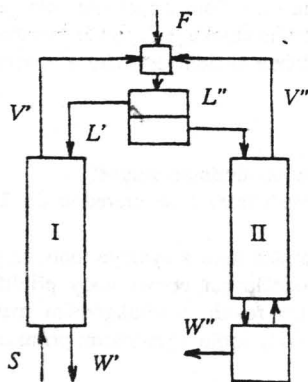
Úloha 2-17

V destilační jednotce podle obr.2.4 se při normálním tlaku dělí směs vody a furfuralu obsahující 75 mol.% vody. Zkondenzované páry V' , V'' se po smísení s dělenou směsí F dělí při 90°C do dvou kapalných vrstev. Lehčí kapalná fáze L' obsahuje [K1] 3,6 mol.% furfuralu a je vracena do kolony I, těžší fáze L'' s obsahem 55 mol.% furfuralu je vracena do kolony II. Do spodní části kolony I je přiváděna vodní pára S a produkt W' obsahuje 0,1 mol.% furfuralu, produkt W'' obsahuje 99 mol.% furfuralu. Určete

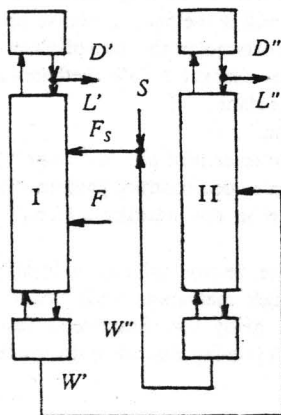
- počet rovnovážných stupňů kolony I, jestliže pára V' má obsahovat 5 mol.% furfuralu,
- složení par V'' , jestliže kolona II sestává z dvou rovnovážných stupňů a rovnovážného vařáku,

c) látkové množství vodní páry S vztažené na 1 mol suroviny F .

Předpokládejte, že jsou splněny podmínky konstantních molárních průtoků fází.



Obr.2.4. Schéma dělení furfuralu a vody (úloha 2-17)



Obr.2.5. Schéma extraktivní rektifikace (úloha 2-18)

Úloha 2-18

Benzen (normální b.v. $80,2^\circ\text{C}$) a cyklohexan (normální b.v. 81°C) lze oddělit kontinuální extraktivní rektifikací s fenolem (normální b.v. $81,2^\circ\text{C}$) v zařízení podle obr. 2.5. Kolona I má 30 pater, kolona II 15 pater. Lewisova účinnost pro kolonu I je 0,5, pro kolonu II je 0,7. Vařáky

obou kolon jsou rovnovážné, kondenzátory totální a za nimi je zařazen dělič zpětného toku. Proces probíhá při normálním tlaku. Nástřík F obsahující 45 mol.% benzenu a 55 mol.% cyklohexanu se přivádí při svém bodu varu na 15.patro (počítáno shora), nástřík rozpouštědla F_s na 3.patro. Rozpouštědlo S (čistý fenol) se přivádí při 25°C, D' je benzenový produkt, D'' cyklohexanový. Molární průtoky (v kmol h⁻¹) jsou $F_1=100$, $F_s=330$, $D'=52$, $L'=420$. Poměr zpětného toku kolony II je 4, nástřík W' se přivádí na 5.patro shora. Určete, zda zadané hodnoty specifikují dělení. Pokud je zadání neúplné, navrhněte vhodné doplnění.

Úloha 2-19

Obsahuje-li nástřík do rektifikační kolony malé množství velmi těkavých nečistot nežádoucích v destilátu, je možné destilát odebírat jako boční kapalný proud z některého stupně pod hlavou kolony. Nečistoty pak odcházejí jako pára z parciálního kondenzátoru. Ukažte, jak by vypadalo podobné uspořádání, kdy nástřík obsahuje malé množství málo těkavých látek, které nejsou žádoucí v destilačním zbytku. Určete počet stupňů volnosti pro ustálený kontinuální proces a navrhněte vhodnou specifikaci pro návrhový a simulační výpočet pro oba případy rektifikace.

Úloha 2-20

Směs uhlovodíků se má dělit rektifikací při normálním tlaku. Předpokládané rozdělení složek je uvedeno v tabulce.

složka	nástřík (mol)	destilát (mol)	zbytek (mol)
etan	25	25	-
propan	25	23	2
n-butan	25	4	21
n-pentan	25	-	25

Odhadněte:

- minimální počet rovnovážných stupňů,
 - minimální poměr zpětného toku,
 - počet rovnovážných stupňů pro poměr zpětného toku rovný 1,5 násobku minimálního.
- Při výpočtu uvažujte kapalný nástřík při teplotě bodu varu, rovnovážný vařák a totální kondenzátor.

Úloha 2-21

Směs uhlovodíků o složení 12 mol.% n-pentanu, 36 mol.% n-hexanu, 36 mol.% n-heptanu a 16 mol.% n-oktanu se má rozdělit tak, aby 95% n-hexanu přešlo do destilátu a 95% n-heptanu přešlo do zbytku. Předpokládá se totální kondenzátor, rovnovážný vařák, tlak 137 kPa, přívod kapalného nástříku při bodu varu a $R=1,5 R_{min}$. Odhadněte potřebný počet rovnovážných stupňů a umístění nástříku

- postupem využívajícím Gillilandova vztahu
- Hengstebeckovou metodou
- výpočtem od stupně ke stupni Lewisovou-Mathesonovou metodou.

Úloha 2-22

Odhadněte počet rovnovážných stupňů rektifikační kolony k rektifikaci benzinu za tlaku 1,5 MPa ze surového benzinu o složení

8,90 % etanu

27,14 % propanu

8,05 % isobutanu

19,35 % n-butanu

7,32 % isopentanu

12,08 % n-pentanu

17,16 % n-hexanu a vyševroucích složek (počítáno jako n-hexan).

Při stabilizaci nemá odcházet isopentan v parách z deflegmátoru a ve stabilizovaném benzinu se má uchovat 97,9 % n-butanu a 49 % isobutanu ze surového benzinu. Stabilizovaný benzin přichází do kolony při bodu varu. Rektifikační kolona je vybavena rovnovážným vařákem a deflegmátorem pracujícím jako rovnovážný stupeň. Poměr zpětného toku je 1,2 násobkem minimálního poměru. Všechna uvedená % jsou molární. Dále odhadněte, počet skutečných stupňů, je-li celková účinnost $E_L = 0,85$.

Úloha 2-23

Při frakcionaci ropy se má směs obsahující 0,5 % mol. isobutanu, 42 % mol. n-butanu, 55,3 % mol. n-pentanu a 2,2 % mol. vyšších uhlovodíků (počítáno jako n-hexan) dělit kontinuální rektifikací tak, aby výtěžek n-butanu v destilátu byl 98,5 % a výtěžek n-pentanu ve zbytku rovněž 98,5 %.

- odhadněte složení produktů (z bilancí),
- odhadněte tlak v kondenzátoru, určete vhodný typ kondenzátoru (totální, parciální) a vhodné chladivo,
- odhadněte teplotu varu v rovnovážném vařáku, předpokládá-li se rozdíl tlaků mezi vařákem a kondenzátorem 65 kPa,
- odhadněte teplotu v rovnovážném vařáku, teplotu par odcházejících z kolony do kondenzátoru a pro zvolený stav nástřiku suroviny teplotu v místě přívodu,
- odhadněte minimální poměr zpětného toku, minimální počet rovnovážných stupňů, optimální poměr zpětného toku a počet rovnovážných stupňů, nástřikový stupeň, celkovou účinnost, počet skutečných stupňů a nástřikový stupeň, dělení neklíčových složek.

Při chlazení vodou se předpokládá nejnižší teplota v kondenzátoru 50°C, při chlazení kapalným propanem -10°C.

Úloha 2-24

Směs 40 mol.% benzenu (a), 10 mol.% toluenu (b) a 50 mol.% xylenu (c) se má dělit v nepřetržitě pracující rektifikační koloně na destilát s 95 mol.% benzenu a zbytek s 20 mol.%

benzenu při normálním tlaku. Má se určit pro poměr zpětného toku $R=4$ počet rovnovážných stupňů, složení destilátu a zbytku. Nástřík je kapalina při bodu varu a koncovými stupni jsou rovnovážný vařák a totální kondenzátor.

Řešte postupným výpočtem od stupně ke stupni se středními hodnotami relativních těkavostí $\alpha_{ba}=0,583$, $\alpha_{ca}=0,361$. Směs xylenů je považována z hlediska rektifikace za individuum.

Výsledky získané výpočtem znázorněte graficky v grafu, kde bude vyneseno číslo stupně proti logaritmu zlomku složky v kapalně a parní fázi vystupující z daného stupně a v trojúhelníkovém diagramu.

Úloha 2-25

Ekvimolární směs kapaliny a páry o průměrném složení 40 mol.% n-hexanu, 12,2 mol.% n-heptanu a 47,8 mol.% n-oktanu se má rektifikovat v koloně při normálním tlaku s poměrem zpětného toku 6,5. Obsah n-hexanu v destilátu má být 90 mol.% a jeho výtěžek v destilátu 93%. Kolona je opatřena rovnovážným vařákem a totálním kondenzátorem. Určete

- teplotu bodu varu a teplotu rosného bodu nástřiku,
- teplotu nástřiku,
- úplné složení destilátu a zbytku,
- látkové množství destilátu a zbytku vztažené na 1000 kmol nástřiku,
- počet potřebných rovnovážných stupňů,
- nástřikový stupeň.

Řešte výpočtem od stupně ke stupni a předpokládejte konstantní molární toky fází.

Úloha 2-26

Směs 60 mol.% benzenu, 30 mol.% toluenu a 10 mol.% xylenu je při normálním tlaku dělena v rektifikační koloně s rovnovážným vařákem, 5 rovnovážnými stupni s nástřikem do prostředního a totálním kondenzátorem. Poměr zpětného toku je 2, nástřik je kapalina při bodu varu. Poměr molárních toků nástřiku a destilátu je 3.

Odhadněte složení destilátu a zbytku.

Úloha 2-27

V nepřetržitě pracující rektifikační koloně se dělí směs 50 mol.% propanu, 35,5 mol.% n-butanu a 14,5 mol.% n-pentanu. Nástřik se přivádí přímo do vařáku při své teplotě varu. Zbytek odváděný z vařáku obsahuje 26 mol.% propanu. Kolona má 2 patra s celkovou účinností 50% a totální kondenzátor. Vařák je rovnovážný. Pracuje se při tlaku 1 MPa a s poměrem zpětného toku 10.

Je třeba určit teplotu nástřiku, úplné složení destilátu a zbytku, látkové množství destilátu a zbytku, výtěžek propanu v destilátu a n-pentanu ve zbytku v %. Za základ bilance vezměte 100 kmol nástřiku. K výpočtu složení lze užít konstantních hodnot relativních těkavostí při teplotě nástřiku.

Úloha 2-28

Kapalná směs o složení 20 mol.% propanu, 40 mol.% n-butanu a 40 mol.% n-pentanu se má rozdělit kontinuální rektifikací při tlaku 1,47 MPa tak, aby výtěžek lehké klíčové složky v destilátu byl 95% a výtěžek těžké klíčové složky ve zbytku byl 95%.

a) Na základě přibližného výpočtu, vycházejícího ze středních relativních těkavostí, navrhnete uspořádání procesu, které toto dělení umožní. Pro zjednodušení výpočtu použijte pro odhad minimálního zpětného toku Fenskeovu-Underwoodovu rovnici [S3]

$$R_{\min} = [1/(\alpha_{ab}-1)] (x_{aD}/x_{aF} - \alpha_{ab} x_{bD}/x_{bF}) \quad (a=LK, b=TK)$$

Odhadnuté složení zbytku a destilátu spolu se složením nástřiku zakreslete do trojúhelníkového diagramu.

b) Zkontrolujte odhad $R_{\min}$ pomocí Underwoodových rovnic (jsou spolehlivější) a ukažte, jak se s novou hodnotou $R_{\min}$ změní odhad počtu potřebných rovnovážných stupňů.

c) Výpočtem od stupně ke stupni, vycházejícím z odhadu složení jednoho z produktů se přesvědčte, zda lze navrhované dělení uskutečnit při totálním zpětném toku a rovněž tím zkontrolujte odhad minimálního počtu stupňů z Fenskeovy rovnice. Do trojúhelníkového diagramu zakreslete rovněž složení proudů mezi stupni.

d) Pro navržené uspořádání procesu odhadněte složení destilátu a zbytku s využitím Edmisterovy zkrácené metody a porovnejte s původním odhadem.

Úlohu řešte pro případ, že lehká a těžká klíčová složka jsou 1) propan a n-butan, 2) n-butan a n-pentan, 3) propan a n-pentan.

Úloha 2-29

Kapalná směs o složení 20 mol.% propanu, 40 mol.% n-butanu a 40 mol.% n-pentanu se má kontinuální rektifikací ve dvou kolonách rozdělit na frakce tvořené jednotlivými složkami s čistotou 95% (molárně). V obou kolonách se předpokládá tlak 1,47 MPa. Na základě přibližného výpočtu, vycházejícího ze středních relativních těkavostí, navrhnete uspořádání procesu a předpokládané dělení zakreslete do trojúhelníkového diagramu. Uvažujte dvě varianty podle toho, zda se v druhé koloně dělí destilát nebo zbytek z první kolony. Ukažte, která varianta je výhodnější z hlediska spotřeby energie.

Úloha 2-30

Roztok kyseliny octové ve vodě s obsahem 90 mol.% kyseliny octové se má dělit vsádkovou rektifikací při normálním tlaku v zařízení sestávajícím z rovnovážného vařáku, kolony s 10 rovnovážnými stupni a totálním kondenzátorem. Vypočítejte molární zlomek kyseliny octové ve vařáku po oddestilování 25%, 50% a 75% látkového množství původní směsi při rektifikaci a) s konstantním poměrem zpětného toku, b) s konstantním složením destilátu. V prvním případě při $R=7,5$ vypočítejte rovněž počáteční a konečné složení odcházejícího destilátu a střední složení frakce destilátu při oddestilování daného podílu vsádky. V druhém případě při molárním zlomku vody v destilátu 0,95 vypočítejte rovněž počáteční a konečný poměr zpětného toku při destilaci daného podílu vsádky. Předpokládejte, že do 10 mol.% vody v kapalně fázi lze považovat rovnovážný rozdělovací poměr vody za konstantní a rovný 2,0 a že počet rovnovážných stupňů je dostatečně velký pro aproximaci $n \rightarrow \infty$. Dále předpokládejte zanedbatelnou zádrž kapaliny v koloně ve srovnání se zadržím ve vařáku a splnění podmínek pro konstantní molární toky fází.

Úloha 2-31

Kapalná směs benzenu a toluenu s obsahem 40 mol.% benzenu se má dělit ve vsádkové rektifikační koloně při normálním tlaku. Zařízení sestává z rovnovážného vařáku, kolony s 8 rovnovážnými stupni a totálního kondenzátoru. Proces zprvu má probíhat při $R=1,5$. Po snížení molárního zlomku benzenu ve vařáku na polovinu se poměr zpětného toku zdvojnásobí a po dalším snížení zlomku benzenu ve vařáku na polovinu se opět poměr zpětného toku zdvojnásobí. Proces se ukončí, když obsah benzenu ve zbytku bude 5 mol.%. Vypočítejte, při jakém podílu oddestilovaného látkového množství původní vsádky dojde ke změně poměru zpětného toku a kdy se proces ukončí. Vypočítejte rovněž střední složení destilátu a porovnejte se složením, které by se získalo, kdyby celý proces proběhl při původním poměru zpětného toku. Předpokládejte konstantní relativní těkavost benzenu vůči toluenu rovnou 2,5 a zanedbatelný rozdíl ve složení kapalně fáze ve vařáku a na spodním patře kolony. Dále předpokládejte zanedbatelnou zádrž kapalin v koloně ve srovnání s vařákem a splnění podmínek konstantních molárních toků fází v koloně.

Úloha 2-32

Vsádkovou trektifikaci se má dělit směs obsahující 40 mol.% benzenu (a), 10 mol.% toluenu (b) a 50 mol.% xylenu. Směs xylenu je možné považovat za jednu složku (c). Zařízení sestává z rovnovážného vařáku, 9 rovnovážných stupňů kolony a totálního kondenzátoru. Pro podmínky procesu lze předpokládat konstantní relativní těkavosti $\alpha_{ba}=0,584$, $\alpha_{ca}=0,361$.

a) Určete složení par odcházejících do kondenzátoru při dosažení ustáleného stavu v náběhové periodě při totálním zpětném toku za předpokladu, že složení kapalně fáze ve vařáku se nebude lišit od složení původní vsádky.

b) Vypočítejte a zakreslete závislost molárních zlomků složek v parách odcházejících z kolony v pracovní periodě z závislosti na oddestilovaném podílu látkového množství vsádky při vysokém poměru zpětného toku. Předpokládejte, že zádrž kapalně fáze v koloně je zanedbatelná vůči zádrži ve vařáku.

Úloha 2-33

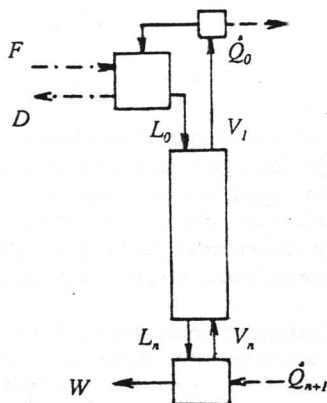
Methanol obsahuje 15 mol.% vody. Určete kolik mol.% původní suroviny se má oddestilovat při vsádkové rektifikaci při konstantním poměru zpětného toku $R=3$, aby molární zlomek methanolu ve zbytku poklesl na 0,6. Zařízení sestává z rovnovážného vařáku, kolony s rovnovážnými stupni a totálního kondenzátoru, proces probíhá při normálním tlaku. Určete rovněž střední složení destilátu. Předpokládejte, že v uvedeném rozmezí složení kapalně fáze je rovnovážný rozdělovací poměr vody konstantní a rovný 0,40, že jsou splněny podmínky konstantních molárních toků fází a že zádrž kapalně fáze v koloně je zanedbatelná vůči zádrži ve vařáku. K určení závislosti molárního zlomku vody v destilátu na zlomku vody ve vařáku využijte řešení diferenční rovnice s konstantními koeficienty.

Úloha 2-34

Pro rektifikaci vsádky s malým obsahem netěkavé složky se používá uspořádání podle obr. 2.6. Za kondenzátor se umísťuje zásobník, do kterého se na počátku přivede surovina a po

skončení operace odebere destilát. Obsah zásobníku je dobře promícháván. Z vařáku se kontinuálně odvádí zbytek.

Zapište bilanční rovnice pro toto uspořádání a vypočítejte, jaký podíl látkového množství původní vsádky je třeba odvést z vařáku pro následující podmínky: Dělí se směs methanolu s vodou, původně obsahující 12 mol.% vody a má se získat produkt, obsahující 1 mol.% vody. Kolona má 4 rovnovážné stupně a je spojena s rovnovážným vařákem a totálním kondezátorem, proces probíhá při normálním tlaku. Poměr molárního toku par odcházejících z vařáku a odváděného zbytku je 3. Dále určete množství přivedeného tepla na 100 kg suroviny, potřebné na zahřátí směsi k bodu vřu a pro následující destilaci. Zaveďte vhodné zjednodušující předpoklady.



Obr.2.6 Vsádková rektifikace s kontinuálním odběrem zbytku (úloha 2-34)

Úloha 2-35.

Směs o složení 20 mol.% propanu, 40 mol.% n-butanu a 40 mol.% n-pentanu se při tlaku 1,47 MPa má dělit vsádkovou rektifikací v zařízení sestávajícím z rovnovážného vařáku, dvou rovnovážných stupňů kolony a totálního kondezátoru. Předpokládá se, že po dosažení ustáleného stavu v náběhové periodě zadrž kapalná fáze ve vařáku je 30 kmol, v každém stupni kolony 1 kmol a v kondezátoru 3 kmol. Vypočítejte složení všech proudů mezi stupni a zakreslete je do trojúhelníkového diagramu. Předpokládejte splnění podmínek konstantních molárních toků fází mezi stupni.

3 Difuze, přestup a prostup složky

3.1 Difuze v dvousložkové směsi

3.1.1 První Fickův zákon

Podle prvního Fickova zákona intenzita difuzního (molárního, hmotnostního) toku složky (a) je vztažena k referenční rychlosti v_r . Pro jednosměrnou difuzi ve směru z

$$J_a = c_a (v_a - v_r) = -D_{ab} dc_a/dz,$$

$$J_a = c_a (v_a - v_r) = -D_{ab} dc_a/dz \quad (3.1-1a,b)$$

Při používání empirických difuzních koeficientů (difuzivit) D_{ab} je třeba brát v úvahu, při jaké (nulové) referenční rychlosti byla data získána. Referenční rychlost se definuje

$$v_r = \sum b_i v_i \quad (3.1-2)$$

kde pro objemově střední rychlost $b_i = c_i \bar{v}_{iN} = c_i \bar{v}_{iM}$, pro molárně střední rychlost $b_i = x_i$, hmotnostně střední rychlost $b_i = x_i$, pro referenční rychlost jedné složky (j) je $b_i = \delta_{ij}$. Platí vazné podmínky

$$\sum b_i = 1, \sum (b_i/x_i) J_i = 1, \sum (b_i/x_i) J_i = 1 \quad (3.1-3)$$

Pro ideální plyny parciální molární objemy složek $\bar{v}_{iN} = 1/c$ jsou stejné a objemově střední rychlost je rovna molárně střední rychlosti. U kapalin s konstantní hustotou jsou parciální specifické objemy složek $\bar{v}_{iM} = 1/\rho$ stejné a objemově střední rychlost se rovná hmotnostně střední rychlosti. S využitím přepočtů

$$x_i = c_i/c \quad (c = \sum c_i), \quad x_i = c_i/\rho \quad (\rho = \sum c_i) \quad (3.1-4)$$

se získá první Fickův zákon ve tvaru

$$J_a = -cD_{ab} dx_i/dz \quad J_a = -\rho D_{ab} dx_i/dz \quad (3.1-5)$$

V prvním případě je referenční rychlost molárně střední, v druhém případě hmotnostně střední. Pokud jsou splněny podmínky konstantnosti parciálních objemů, pak $D_{ab} = D_{ba}$.

3.1.2 Difuze v plynech

Chapmanova a Enskogova rovnice pro výpočet difuzivity v plynech [R1]

$$D_{ab} = [L_A T^{3/2} / (p \sigma_{ab}^2 \Omega_D)] [(1/M_a) + (1/M_b)]^{1/2} \quad (3.1-6)$$

Při dosazení a výsledkem v základních jednotkách je $L_A = 5,9534 \cdot 10^{-24}$. Srážkový integrál pro difuzi

$$\Omega_D = A(T^*)^{-B} + C \exp(-DT^*) + E \exp(-FT^*) + G \exp(-HT^*) \quad (3.1-7)$$

$$A=1,06036, B=0,15610, C=0,19300, D=0,47635, E=1,03587, F=1,52996, G=1,76474, H=3,89411, \\ T^* = kT/\epsilon_{ab}$$

k je Boltzmannova konstanta, charakteristická srážková energie ϵ_{ab} se počítá z charakteristických energií složek a střední srážkový průměr σ_{ab} z charakteristických vzdáleností molekul

$$\epsilon_{ab} = (\epsilon_a \epsilon_b)^{1/2}, \sigma_{ab} = 0,5(\sigma_a + \sigma_b) \quad (3.1-8)$$

Hodnoty ϵ_i/k , σ_i jsou uvedeny v tab. V. Pokud nejsou k dispozici, lze je odhadnout z kritické teploty a kritického molárního objemu složky

$$\epsilon_i/k = 0,75 T_{ci}, \sigma_i = (5/6) 10^{-8} v_{Nci}^{1/3} \quad (3.1-9)$$

Podle empirické rovnice Fullera, Schettlera a Giddingsa

$$D_{ab} = L_B T^{1,75} P^{-1} (v_{Na}^{1/3} + v_{Nb}^{1/3})^{-2} [(1/M_a) + (1/M_b)]^{1/2} \quad (3.1-10)$$

Při dosazení v základních jednotkách je $L_B = 3,16 \cdot 10^{-8}$. Difuzní molární objemy v_{Ni} jsou tabelovány, případně je možné je vypočítat z hodnot pro jednotlivé atomy [M3].

3.1.3 Difuze v kapalinách

Podle Wilkeovy-Changovy rovnice pro neelektrolyty [R1] difuzní koeficient složky a ve směsi s b při $x_a \rightarrow 0$

$$D_{ab}^\circ = L_C (q_b M_b)^{0,5} T / \mu_b v_{Na}^{0,6} \quad (3.1-11)$$

kde při dosazení v základních jednotkách $L_C = 5,88 \cdot 10^{-17}$, asociační parametry rozpouštědla q_b jsou tabelovány [M3] stejně jako molární objemy rozpouštěné látky při bodu varu za normálních podmínek (případně lze je vypočítat z aditivních příspěvků prvků). Podle Vignesovy rovnice

$$D_{ab} = \alpha_T \bar{D}_{ab}, \bar{D}_{ab} = (D_{ab}^\circ)^{x_b} (D_{ba}^\circ)^{x_a},$$

$$\alpha_T = 1 + \partial \ln \gamma_a / \partial \ln x_a \quad (3.1-12a,b,c)$$

a α_T je korekční termodynamický faktor.

Difuzní koeficient elektrolytu ve vodě při nekonečném zředění je podle Nernstovy-Haskellovy rovnice

$$D_{ab}^\circ = (RT_0/F^2) [(1/n_+) + (1/n_-)] / [1/\lambda_+^\circ + (1/\lambda_-^\circ)] \quad (3.1-13)$$

kde Faradyova konstanta $F=96488 \text{ C/mol}$, λ° jsou iontové vodivosti při nekonečném zředění, které jsou tabelovány, n jsou valence iontů (absolutní hodnoty). T_0 je teplota, pro kterou jsou tabelovány hodnoty λ° . Přepočet na jinou teplotu se doporučuje rovnici

$$D_{ab}^\circ(T) = D_{ab}^\circ(T_0) T \mu(T_0) / T_0 \mu(T) \quad (3.1-14)$$

Koncentrační závislost někdy vystihuje Gordonova rovnice

$$D_{ab} = \alpha_T D_{ab}^\circ \mu_b / \mu \rho_b \bar{v}_{Nb} \quad (3.1-15)$$

3.1.4 Difuze v porézním materiálu

Efektivní difuzní koeficient

$$\bar{D}_{ab} = D_{ab} \varepsilon / \theta \quad (3.1-16)$$

ε je mezerovitost, θ tortuozita, D_{ab} difuzní koeficient v tekutině v póru.

Koeficient Knudsenovy difuze pro plyny v pórech průměru $d_k \ll \lambda$ se vypočte

$$D_{iK} = (2/3) d_k (RT/\pi M_i)^{0.5} \quad (3.1-17)$$

a střední volná dráha molekul

$$\lambda = 3,2 (\mu_i / p) (RT/2\pi M_i)^{0.5} \quad (3.1-18)$$

3.2 Difuze ve vícesložkové směsi

Intenzita molárního toku složky nebo směsi se skládá z intenzity difuzního toku a konvekčního toku složky nebo směsi

$$j_i = c_i v_i = J_i + c_i v_r, \\ j = \sum j_i = \sum J_i + c v_r \quad (3.2-1)$$

Intenzita konvekčního toku složky

$$c_i v_r = c x_i v_r = x_i j \quad (3.2-2)$$

Forma vztahů pro intenzitu hmotnostních toků je stejná.

Stefanova-Maxwellova rovnice má tvar

$$(1/RT) x_i d\mu_i / dz = x_i \sum_j x_j (v_j - v_r) / c \Theta_{ij} = \\ = \sum_j (x_i j_j - x_j j_i) / c \Theta_{ij} \quad (i=1, \dots, c-1) \quad (3.2-3)$$

a platí vazná podmínka Gibbsovy-Duhemovy rovnice $\sum x_i d\mu_i / dz = 0$. Pro $\gamma_i = 1$ je $(1/RT) x_i d\mu_i / dz = dx_i / dz$. Binární koeficienty Θ_{ij} jsou spojeny s binárními koeficienty Fickova

zákonu rov. (3.1-12a). K určení rychlostí složek (intenzit toků složek) je třeba další nezávislá vazná podmínka typu (3.1-2).

V prvním Fickově zákoně

$$J_i = - \sum_j D_{ij} dc_j / dz \quad (i, j=1, \dots, c-1) \quad (3.2-4)$$

praktické difuzní koeficienty D_{ij} silně závisí na složení a je možné je určit pomocí Stefanovy-Maxwellovy rovnice. V pseudobinární formě

$$J_i = - c D_{is} dx_i / dz \quad (3.2-5)$$

difuzní koeficient složky ve směsi D_{is} nezávisí na složení

1. jsou-li stejné všechny binární koeficienty $D_{is} = D_{ij}$,
2. difunduje-li jedna složka, pro kterou $x_i \rightarrow 0$. Podle Blancova vztahu $D_{is} = 1 / (\sum_{j \neq i} x_j / D_{ij})$,
3. pro difuzi složek v rozpouštědle, pro které $x_j \rightarrow 1$, pak $D_{is} = D_{ij}$.

Ve zředěných roztocích disociovaných elektrolytů je podle Nernstovy-Planckovy rovnice intenzita toku iontů vztažená k rychlosti rozpouštědla

$$J_i = - D_i [dc_i / dz + (z_i c_i F / RT) d\phi / dz] \quad (3.2-6)$$

z_i je náboj iontu, F Faradayova konstanta, ϕ elektrický potenciál. Vaznou podmínku tvoří rovnice elektroneutality

$$\sum_j z_j c_j = 0 \quad (3.2-7)$$

a pokud není superponováno elektrické napětí i podmínka nulového proudu

$$i = F \sum_j z_j J_j = 0 \quad (3.2-8)$$

3.3 Difuze v jednoduchých geometrických uspořádáních

3.3.1 Rovnice kontinuity

Rovnice kontinuity složky (bilance)

$$\partial c_i / \partial \tau + \nabla \cdot \vec{j}_i - \sigma_i = 0 \quad (3.3-1)$$

σ_i je časový přírůstek látkového množství (chemickou reakcí) v jednotce objemu. Hmotnostní forma zápisu je analogická.

Pro jednosměrnou difuzi v kartézských souřadnicích a konstantní konvekční rychlost v , lze rov. (3.3-1) přepsat

$$\partial c_i / \partial T + \partial c_i / \partial Z - (1/Pe)(\partial^2 c_i / \partial Z^2) = h \sigma_i / v \quad (3.3-3)$$

kde bezrozměrový čas $T = \nu\tau/h$, délková souřadnice $Z = z/h$, h je referenční délka, Pécletovo kritérium $Pe = \nu h/D$. D může být koeficient molekulární difuze, turbulentní difuze nebo disperze, forma zápisu zůstává stejná. Při přechodu složky fázovým rozhraním $\sigma_i = j_{ir}$, j_{ir} je intenzita molárního toku fázovým rozhraním, a hustota mezifázového povrchu.

Druhý Fickův zákon pro jednosměrnou difuzi v binární směsi s nulovým konvekčním tokem a bez chemické reakce má tvar

$$\partial c_a / \partial \tau = z^{-m} \partial (z^m D_{ab} \partial c_a / \partial z) / \partial z = D_{ab} [\partial^2 c_a / \partial z^2 + (m/z) \partial c_a / \partial z] \quad (3.3-2)$$

kde druhá rovnice platí pro konstantní difuzivitu. V pravoúhlých souřadnicích $m=0$, v cylindrických $m=1$, ve sférických $m=2$.

3.3.2 Ustálená difuze v rovinné vrstvě

Pro konstantní poměr intenzit toků $j_a/j = g_a$ se řešením rovnic

$$j_a = x_a j - c D_{ab} dx_a / dz \quad (3.3-4)$$

$$z = 0, x_a = x_{a0}; z = s, x_a = x_{as}$$

získá pro $x_a j \neq 0$

$$\ln[(x_a - g_a)/(x_{a0} - g_a)] = (z/s) \ln[(x_{as} - g_a)/(x_{a0} - g_a)] \quad (3.3-5)$$

$$j_a = - (g_a c D_{ab} / s) (x_{a0} - x_{as}) / (x_a - g_a)_{is} \quad (3.3-6)$$

kde

$$(x_a - g_a)_{is} = [(x_{a0} - g_a) - (x_{as} - g_a)] / \ln[(x_{a0} - g_a)/(x_{as} - g_a)] \quad (3.3-7)$$

a pro $j = j_a$ a $x_b = 1 - x_a$ je $x_a - g_a = -x_b$.

Pro $x_a j = 0$ je řešení ve tvaru

$$(x_{a0} - x_a) / (x_{a0} - x_{as}) = z/s \quad (3.3-8)$$

$$j_a = (c D_{ab} / s) (x_{a0} - x_{as}) \quad (3.3-9)$$

Z těchto vztahů vychází vyjádření koeficientu přestupu složky v rovnicích

$$j_a = k_c (c_{a0} - c_{as}) = c k_c (x_{a0} - x_{as}) \quad (3.3-10)$$

podle filmové teorie

$$k_c = k_{c0} d_x, \quad k_{c0} = D_{ab} / s \quad (3.3-11)$$

kde koncentrační drift $d_x = 1$ pro $x_a j = 0$.

3.3.3 Ustálená difuze s nevratnou chemickou reakcí pseudoprvního řádu

Rovnice

$$D_a d^2 c_a / dz^2 = k^* c_{br} c_a \quad (3.3-12)$$

$$z = 0, c_a = c_{a0}; z = s, c_a = c_{as}$$

$$A j_{as} = V k^* c_{br} c_{as} \text{ (vazná podmínka pro } c_{as} \text{)}$$

popisují difuzi složky (a) filmem tloušťky s u fázového rozhraní do turbulentního jádra objemu V fázovým rozhraním A ve fázi L , kde současně probíhá reakce



při přebytku složky b za podmínek konstantnosti pseudobinárního difuzního koeficientu D_a . Intenzita toku složky fázovým rozhraním se vyjadřuje pomocí reakčního faktoru E a koeficientu přestupu složky ve fázi L

$$j_{a0} = E k_L c_{a0} \quad (3.3-14)$$

Z řešení uvedených rovnic

$$E = (H / \sinh H) [\cosh H - 1 / (\cosh H + (V/A s) H \sinh H)] \quad (3.3-15)$$

kde

$$H = (k^* c_{br} D_a)^{0.5} / k_L, \quad V/A = \phi_L / a - s, \quad k_L = D_a / s \quad (3.3-16)$$

H je Hattovo číslo, ϕ_L je objemová zádrž fáze L , a měrný mezifázový povrch (vztaženo na celý objem), koeficient k_L je vyjádřen na základě filmové teorie.

Pro $H < 0,3$ (pomalá reakce v jádře) se řešení (3.3-15) zjednoduší na

$$E = 1 - 1/(1 + \theta),$$

$$\theta = H^2 V / A s = (k^* c_{br} / k_L) (V/A) \quad (3.3-17)$$

pro $H > 3$ (rychlá reakce ve filmu) bude $c_{as} = 0$

$$E = H \coth H \doteq H \quad (3.3-18)$$

Analytická aproximace řešení pro rychlou reakci 2.řádu ve filmu ($H > 3, c_{as} = 0$) je

$$E = 1 + (E_s - 1) [1 - \exp(-(1 + H^2)^{1/2} - 1) / (E_s - 1)] \quad (3.3-19)$$

$$E_s = 1 + (D_s / n_s D_a) (c_{br} / c_{a0}) \quad (3.3-20)$$

a pro $H/E_s < 0,5$ přejde na vyjádření $E=H$ pro reakci pseudoprvního řádu (3.3-18). Pro $H/E_s > 10$

(okamžitá reakce) je

$$E = E_o \quad (3.3-21)$$

Odpor v druhé fázi lze zahrnout do výpočtu na základě rovnosti

$$j_{a0} = Ek_L c_{a0} = k_y (y_a - y_{a0}) \quad (3.3-22)$$

a eliminací c_{a0} , y_{a0} z rovnovážného vztahu $y_{a0} = K_a x_{a0} = K_a c_{a0} / c_L$

$$j_a = y_a / [(1/k_y) + (K_a / c_L Ek_L)] \quad (3.3-23)$$

3.3.4 Neustálená difuze v polonekonečné vrstvě

Rovnice (3.3-3b) pro $m=0$ s podmínkami

$$z_a = 0, c_a = c_{a0}; z_a \rightarrow \infty, c_a = c_{ap}; \tau = 0, c_a = c_{ap} \quad (3.3-24)$$

vede k řešení

$$(c_a - c_{ap}) / (c_{a0} - c_{ap}) = \operatorname{erfc}[z/2(D_{a0}\tau)^{0.5}] \quad (3.3-25)$$

$$j_{a0} = (D_{a0}/\pi\tau)^{0.5} (c_{a0} - c_{ap}), \bar{j}_{a0} = 2j_{a0} \quad (3.3-26)$$

$\bar{j}_{a0}$ je střední hodnota za čas τ . Z těchto rovnic vychází vyjádření koeficientu přestupu složky podle penetrační teorie, okamžitého a středního

$$k_c = (D_{a0}/\pi\tau)^{0.5}, \bar{k}_c = 2k_c \quad (3.3-27)$$

3.3.5 Neustálená difuze v částici obklopené tekutinou

Řešení rovnice (3.3-3b) pro rovinnou ($p = m+1 = 1$), válcovou ($p = 2$) a kulovou ($p = 3$) symetrii s podmínkami

$$\tau = 0, c_a = c_{ap} \quad (\text{počáteční podmínka}) \quad (3.3-28)$$

$$z = 0, \partial c_a / \partial z = 0 \quad (\text{symetrie})$$

$$z = R, -D_{ab} \partial c_a / \partial z = k'_c (c'_{aR} - c'_a) \quad (\text{přestup na fázovém rozhraní})$$

$$V(c_{ap} - \bar{c}_a) = V'(c'_a - c'_{ap}) \quad (\text{balance - vazná podmínka pro } c'_a)$$

$$c'_a = K_a c_a \quad (\text{rovnovážný vztah})$$

je pro objemově střední koncentraci $\bar{c}_a$ ve tvaru

$$X = 1/(1 + A) - 2 \sum_{k=1}^{\infty} [p/f_k(Bi, A)] \exp(-u_k^2 Fo) \quad (3.3-29)$$

$$X = (c_a(\tau) - c_{ap})/(c'_{ap}/K_a - c_{ap}), \quad Bi = k'_c K_a R/D_{ab},$$

$$Fo = D_{ab} \tau/R^2, \quad A = V/V' K_a$$

$$f_k = (1 + 1/Bi)u_k^2 - p(u_k^2/Bi - pA) + (u_k^2/Bi - pA)^2$$

Bi je Biotovo a Fo Fourierovo kritérium, u_k jsou kladné kořeny rovnice

$$u_k/Bi - pA/u_k = g_k \quad (3.3-30)$$

pro $p = 1$ je $g_k = \cotg u_k$, pro $p = 2$ je $g_k = I_0(u_k)/I_1(u_k)$, pro $p = 3$ je

$g_k = 1/(1/u_k - \cotg u_k)$, I_0, I_1 jsou Besselovy funkce 1. řádu, nultého a prvního řádu (jsou tabelovány). Mohou nastat zvláštní případy

- a) $A = 0$ ($V/V' = 0$, $c'_{ap} = c'_a$) vnější fáze nemění své složení
- b) $1/Bi = 0$ ($1/k'_c = 0$, $c'_{ar} = c'_a$) nulový odpor ve vnější fázi
- c) $Bi = 0$ ($1/D_{ab} = 0$, $c_a = \bar{c}_a$) objem částice ideálně promíchávání; pak

$$X = [1/(1 + A)][1 - \exp(p(1 + A)BiFo)], \quad BiFo = k'_c K_a \tau/R \quad (3.3-31)$$

Při současné platnosti $A = 0$, $1/Bi = 0$ je $f_k = u_k^2$, $g_k = 0$ a pro $p = 1$ je $u_k = (2k - 1)\pi/2$, pro $p = 2$ jsou u_k kořeny rovnice $I_0(u_k) = 0$ a pro $p = 3$ je $u_k = k\pi$. Za těchto podmínek řešení pro lokální koncentrace $c_a(z, \tau)$ má tvar

$$X(Z) = 1 - 2 \sum_{k=1}^{\infty} u_k^{-1} f_{1k} f_{zk} \exp(-u_k^2 Fo) \quad (3.3-32)$$

$X(Z) = (c_a(\tau, z) - c_{ap})/(c_{ar} - c_{ap})$, $Z = z/R$, $c_{ar} = c'_a/K_a$ a pro $p = 1$, $p = 3$ je $f_{1k} = (-1)^{k+1}$, pro $p = 2$ je $f_{1k} = 1/I_1(u_k)$. Pro $p = 1$ je $f_{zk} = \cos(u_k Z)$, pro $p = 2$ je $f_{zk} = I_0(u_k Z)$ a pro $p = 3$ je $f_{zk} = (1/Z) \sin(u_k Z)$.

3.4 Prostup složky fázovým rozhraním

3.4.1 Koeficienty přestupu a prostupu hmoty

Intenzita molárního toku složky u fázového rozhraní lze vyjádřit pomocí koeficientů přestupu složky k_x, k_y pro fáze L, V

$$j_{ir} = k_x (x_i - x_{ir}) = k_y (y_{ir} - y_i), \quad y_{ir} = K_i x_{ir} \quad (3.4-1)$$

a zlomků složky na fázovém rozhraní x_{ir}, y_{ir} , mezi kterými platí při nulovém odporu na fázovém rozhraní rovnovážný vztah. Podle zápisu (3.4-1) je intenzita toku kladná při přechodu z fáze L do fáze V . Ve srovnání s odst. 3.3.2 jsou $k_x = c_L k_L, k_y = c_V k_V$ vztaženy k hybné síle vyjádřené rozdílem molárních zlomků, c_L, c_V jsou molární hustoty fází. Zápis rovněž předpokládá splnění podmínek pseudobinárního systému (odst.3.2).

Obdobně pomocí koeficientů prostupu složky K_x, K_y

$$j_{ir} = K_x (x_i - x_i^*) = K_y (y_i^* - y_i), \quad (3.4-2)$$

$$x_i^* = y_i / K_i, \quad y_i^* = K_i x_i$$

Při nulovém odporu fázového rozhraní se sčítají odpory na obou stranách rozhraní

$$1/K_x = (1/k_x) + (1/m_x k_y), \quad 1/K_y = (m_y/k_x) + (1/k_y) \quad (3.4-3)$$

$$m_x = (y_{ir} - y_i) / (x_{ir} - x_i^*), \quad m_y = (y_i^* - y_{ir}) / (x_i - x_{ir})$$

Pokud $m_x = m_y = m$, pak $K_x = mK_y$, pokud K_i je konstantní, pak $m = K_i$. V zápisech jsou u koeficientů přestupu, prostupu a veličin m vypuštěny indexy složky.

3.4.2 Ustálený protiproudý spojitý kontakt fází

Rovnice kontinuity pro tok fází L, V s axiální disperzí jsou v bezrozměrovém tvaru

$$dx_i/dZ - (1/Pe_L)d^2 x_i/dZ^2 = -N_x (x_i - x_i^*) \quad (3.4-4)$$

$$-dy_i/dZ - (1/Pe_V)d^2 y_i/dZ^2 = N_y (y_i^* - y_i)$$

kde $Z = z/h$, h je výška kontaktní části, souřadnice z má směr toku fáze L a s počátkem $z = 0$ v místě vstupu fáze L . Péceletovo kritérium $Pe = vh/D$, D je koeficient axiální disperze v dané fázi, rychlost fáze lze vyjádřit $v = \hbar/\epsilon\phi cS$, ϵ je mezerovitost, ϕ objemová zadrž fáze, c molární hustota fáze, S plocha příčného průřezu. Zápis (3.4-4) předpokládá konstantní molární toky fází $\dot{n}_x, \dot{n}_y$ jsou lokální hodnoty počtu převodových jednotek (vnitřních)

$$N_x = \hbar/H_x, \quad N_y = \hbar/H_y, \quad H_x = \dot{n}_L/K_x aS, \quad H_y = \dot{n}_V/K_y aS \quad (3.4-5)$$

H_x, H_y jsou výšky převodových jednotek, a hustota mezifázového povrchu. Podobně lze

pomocí rov.(3.4-1) zavést i převodové jednotky n_x, n_y a výšky převodových jednotek h_x, h_y

$$n_x = h/h_x, n_y = h/h_y, h_x = \dot{n}_L/k_x aS, h_y = \dot{n}_V/k_y aS \quad (3.4-6)$$

Z (3.4-3) vyplývá

$$H_x = h_x + A_{im} h_y, A_{im} = \dot{n}_L/\dot{n}_V m_x, H_y = S_{im} h_x + h_y, S_{im} = m_y \dot{n}_L/\dot{n}_V \quad (3.4-7)$$

Pro $m_x = m_y = m$ je $H_x = A_{im} H_y$.

Pro konstantní K_i lze rovnice (3.4-4) převést do jedné

$$\sum a_k d^k X/dZ^k = 0 \quad (k=1 \text{ až } 4) \quad (3.4-8)$$

$$\begin{aligned} a_1 &= N_X (A_i - 1), a_3 = Pe_L^{-1} + Pe_V^{-1}, \\ a_2 &= -(1 + N_X Pe_V^{-1} + A_i N_X Pe_L^{-1}), \\ a_4 &= (Pe_L Pe_V)^{-1} \end{aligned}$$

Pokud charakteristická rovnice

$$\sum a_k b^k = 0 \quad (3.4-9)$$

má kořeny reálné různé ($b_1=0$), pak řešení je ve tvaru

$$\begin{aligned} X &= \sum B_k \exp(b_k Z), Y = \sum B_k f_k \exp(b_k Z), \\ f_k &= 1 + b_k / N_X - b_k^2 / N_X Pe_L, \\ X &= (x_i - x_{is}) / (x_{if} - x_{is}), \\ Y &= (y_i - y_{is}) / (y_{if} - y_{is}) \end{aligned} \quad (3.4-10)$$

x_{if} je zlomek složky na vnější straně vstupu fáze L v místě $z=0$, y_{is} na vnější straně vstupu fáze V v místě $z=h$. Konstanty B_k se získají dosazením řešení do okrajových podmínek (Danckwertsových)

$$Z = 0, -Pe_L^{-1} dX/dZ = 1 - X_0, dY/dZ = 0 \quad (3.4-11)$$

$$Z = 1, dX/dZ = 0, -Pe_V^{-1} dY/dZ = Y_1$$

Pro mezní hodnoty Pe se řád rovnice (3.4-9) sníží. Pokud v dané fázi není axiální disperze ($1/Pe=0$), pak se mění i okrajové podmínky na $X=X_0, X=X_1$ či $Y=Y_0, Y=Y_1$.

Při **pistovém toku** fází ($1/Pe_L = 0, 1/Pe_V = 0$) a konstantních výškách převodových jednotek lze rovnice (3.4-4) snadno samostatně integrovat [M3] s okrajovými podmínkami $Z=0, x_i = x_{i0}, y_i = y_{i0}; Z=1, x_i = x_{i1}, y_i = y_{i1}$. Pokud je navíc konstantní $A_i = 1/S_i$ (při konstantním K_i), jsou řešení ve tvaru

$$\begin{aligned} (1-A_i)N_x &= \ln[(1-A_i\eta_{ix})/(1-\eta_{ix})], \\ (1-S_i)N_y &= \ln[(1-S_i\eta_{iy})/(1-\eta_{iy})], [A_i \neq 1] \\ N_x &= \eta_{ix}/(1-\eta_{ix}), N_y = \eta_{iy}/(1-\eta_{iy}), [A_i = 1] \end{aligned} \quad (3.4-12)$$

Účinky (viz rov. (2.4-2)) jsou

$$\begin{aligned}\eta_{ix} &= (x_{i0} - x_{ih}) / (x_{i0} - x_{ih}^*), \\ \eta_{iy} &= (y_{i0} - y_{ih}) / (y_{i0} - y_{ih}^*), \\ \eta_{ix} &= S_i \eta_{iy}\end{aligned}\quad (3.4-13)$$

Výška ekvivalentní rovnovážnému stupni

$$\begin{aligned}h_{RS} &= (h \ln A_i) / [(A_i - 1)N_x] = (h \ln S_i) / [(S_i - 1)N_y] = \\ &= [h \ln (N_x / N_y)] / (N_x - N_y), \quad [A_i \neq 1] \\ h_{RS} &= H_x = H_y, \quad [A_i = 1]\end{aligned}\quad (3.4-14)$$

3.4.3. Účinnost stupně

Při kontinuálním styku fází L , V uvnitř stupně lze pro zvláštní případy mezních hodnot $Pe=0$ (ideální promíchávání), $Pe \rightarrow \infty$ (pístopový tok) získat jednoduché vyjádření Murphreeovy účinnosti (2.3-11b)

styk	Pe_L	Pe_V	E_{iy}^M	rov.
	0	0	$1/[1+(1/N_y)]$	(3.4-15a)
	0	∞	$1-\exp(-N_y)$	(b)
protiproudý	∞	∞	$1-\exp[-(1-S_{im})N_y]/(1-S_{im})$	(c)
souproudý	∞	∞	$[1-\exp(-N_y(1+S_{im}))]/[1+S_{im}\exp(-N_y(1+S_{im}))]$	(d)

Při křížovém styku (fáze L proudí horizontálně, fáze V vertikálně) pro $Pe_V \rightarrow \infty$, $Pe_{LH} = 0$ (ve vertikálním směru) je lokální (bodová) účinnost

$$E_{iy} = 1 - \exp(-N_y) \quad (3.4-16)$$

Pro konečné hodnoty Pe_{LH} (v horizontálním směru) je

$$\begin{aligned}E_{iy}^M / E_{iy} &= [1 - \exp(-g)] / [g(1 + g/f)] - [1 - \exp(f)] / [f(1 + f/g)] \\ f &= 0,5 Pe_{LH} [(1 + 4 S_{im} E_{iy} / Pe_{LH})^{0.5} - 1], \quad g = f + Pe_{LH}\end{aligned}\quad (3.4-17)$$

a pro $Pe_{LH} \rightarrow \infty$

$$E_{iy}^M / E_{iy} = [\exp(S_{im} E_{iy}) - 1] / S_{im} E_{iy} \quad (3.4-18)$$

Pokud je odpor soustředěn ve fázi L a $S_{im} \gg 1$

$$E_{ix}^M / (1 - E_{ix}^M) = N_x E_{iy}^M / E_{iy}, \quad S_{im} E_{iy} = N_x \quad (3.4-19)$$

3.5 Příklady výpočtů

3.1 Pseudostacionární difuze deskou

Jaderná membrána Lavsan je vyrobena z polyesterové folie o tloušťce 0,010 mm a jsou v ní pomocí urychlených těžkých iontů vytvořeny válcové póry. K určení volné plochy membrány bylo uskutečněno měření ve dvou válcových intenzivně míchaných celách oddělených kruhovou membránou o průměru 27 mm. Každá z cel měla objem 45 cm³. V první cele byl na počátku vodný roztok KCl o koncentraci 800 mol m⁻³, v druhé byla čistá voda. Po 50 minutách klesla koncentrace v první cele na 640 mol m⁻³. Proces probíhal při 25°C.

Řešení:

Za předpokladu nulové objemové střední rychlosti směsi je difuze KCl (a) popsána rovnicí (3.3-2) s okrajovými podmínkami (viz obr. 3.1)

$$z = 0, c_a = c'_a \text{ (cela I), } z = s, c_a = c''_a \text{ (cela II)} \quad (1)$$

Vzhledem k tomu, že objem roztoku v pórech membrány je řádově nižší, než objem v celách, změna koncentrace přecházející složky s časem v promíchávaných celách bude řádově nižší než změna koncentrace s místem v membráně. Pak lze předpokládat tzv. pseudostacionární stav a řešit rovnici pro ustálenou difuzi

$$D_{ab} d^2 c_a / dz^2 - dj_a / dz = 0 \quad (2)$$

s uvedenými okrajovými podmínkami (1). Řešením je (viz(3.3-6))

$$j_a = (D_{ab}/s)(c'_a - c''_a) \quad (3)$$

Bilance obou cel budou

$$V' dc'_a / d\tau = -j_a A, \quad V'' d c''_a / d\tau = j_a A \quad (4)$$

kde A je úhrnná plocha průřezů pórů. Odečtením rovnic, dosazením stacionárního řešení (3) se získá

$$d(c'_a - c''_a) / d\tau = -BD_{ab}(c'_a - c''_a)$$

kde konstanta

$$B = (A/s)(1/V' + 1/V'') \quad (5)$$

Řešením s počátečními podmínkami

$$\tau = 0, c'_a = c'_{a0}, c''_a = c''_{a0}$$

se získá

$$\ln[(c'_a - c''_a)/(c'_{a0} - c''_{a0})] = -BD_{ab}\tau \quad (6)$$

Dosažením $c'_{a0} = 800 \text{ mol m}^{-3}$, $c''_{a0} = 0$, $c'_a = 640 \text{ mol m}^{-3}$, $c''_a = 160 \text{ mol m}^{-3}$ (z bilance), $\tau = 3000 \text{ s}$ a $D_{ab} = 1,835 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (pro střední koncentraci 400 mol m^{-3} podle [S4]) se získá $B = 92789 \text{ m}^2$. Z definice (5) dosažením $V' = V'' = 45 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, $s = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ je $A = 2,088 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$. Pro kruhovou membránu průměru $d = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ je $A_m = \pi d^2/4 = 5,726 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ a poměr $A/A_m = 0,0365$, t.j. 3,65 %.

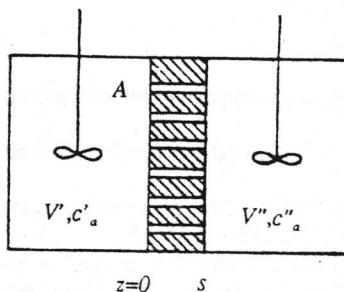
Poznámky a rozšíření:

1. Tímto způsobem lze měřit difuzní koeficienty v kapalinách. Měření je analogické, k výpočtu je třeba znát hodnotu konstanty B . Místo membrány je možné použít i porézní desku.
2. Podobným způsobem lze měřit difuzní koeficienty v plynech, ale cely jsou spojeny kapilárou známé délky s možností uzavěru v půlce kapiláry.
3. Podmínka pseudostacionárního stavu vede pouze k aproximativnímu řešení. Uvádí se [C2], že pokud objem kapaliny v přepážce je menší než 1 % objemu v celách, je chyba v určení difuzního koeficientu zanedbatelná.
4. Přesvědčte se, že řešení lze získat v alternativním tvaru

$$\ln [(c'_a - \bar{c}_a)/(c'_{a0} - \bar{c}_a)] = -BD_{ab}\tau$$

kde $\bar{c}$ z bilance je střední hodnota

$$\bar{c} = (V'c'_{a0} + V''c''_{a0})/(V' + V'')$$



Obr.3.1 Schéma míchaných cel (příklad 3.1.)

3.2 Výpočet absorpce s chemickou reakcí v patrové koloně

V protiproudě patrové koloně se do vodného roztoku NaOH absorbuje CO_2 ze směsi se vzduchem. Do absorberu přichází $0,100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ plynu při tlaku 125 kPa, teplotě 20°C s obsahem 2,5 obj. % CO_2 . Při téže teplotě vstupuje vodný roztok obsahující 900 mol m^{-3} NaOH. Předpokládá se, že po průchodu absorberem klesne koncentrace NaOH na 500 mol m^{-3} a obsah CO_2 v plynu na 0,5 obj. %. Kolona má vnitřní průměr 60 cm, objem kapaliny na patře, vztažený na průřez kolony, $V_L/S=0,12 \text{ m}$, kapalina na patře je dobře promíchávána a mezifázový povrch vztažený na objem kapaliny na patře je $a_L=290 \text{ m}^{-1}$. Lze předpokládat, že absorpce je izotermní a že průtoky fází se při průchodu absorberem výrazně nemění. Uvádí se [D1], že reakce mezi CO_2 a OH^- je druhého řádu a za uvedených podmínek je konstanta reakční rychlosti $k^+=9,5 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Henryova konstanta $H'_a=3,6 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1}$, difuzivita CO_2 ve vodě je $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, koeficienty přestupu v plynné a kapalně fázi $k_G=2,05 \cdot 10^{-2} \text{ ms}^{-1}$, $k_L=3,5 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$. Má se určit potřebný objemový přítok roztoku NaOH a pro spodní patro, kde je tlak 125 kPa, objemový zlomek CO_2 v plynné fázi vystupující z patra a koncentrace NaOH ve vodné fázi, vstupující do tohoto patra.

Řešení:

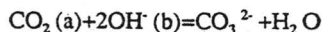
Molární průtok plynu na vstupu je ze stavové rovnice

$$\dot{n}_G = p\dot{V}_G/RT = 1,25 \cdot 10^5 \cdot 0,1/8,314 \cdot 293 = 5,131 \text{ mol s}^{-1}$$

Z bilance pro celou kolonu (obr. 3.2)

$$n_b \dot{n}_G (y_{a,n+1} - y_{a1})_{\text{m}} = \dot{V}_L (c_{b0} - c_{bn})$$

kde podle rovnice chemické reakce



je stechiometrický koeficient $n_b=2$, se vypočítá potřebný průtok vodné fáze

$$\dot{V}_L = n_b \dot{n}_G (y_{a,n+1} - y_{a1}) / (c_{b0} - c_{bn}) = 2,5,131 (0,025 - 0,005) / (1000 - 500) = 5,131 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Průřez kolony $S = \pi d^2/4 = \pi \cdot 0,6^2/4 = 0,283 \text{ m}^2$ a mezifázová plocha na patře

$$A = a_L V_L = a_L (V_L/S) S = 290 \cdot 0,12 \cdot 0,283 = 9,84 \text{ m}^2.$$

Molární hustota plynu je na spodním n -tém patře ze stavové rovnice

$c = p_n/RT = 1,25 \cdot 10^5 / 8,314 \cdot 293 = 51,31 \text{ mol m}^{-3}$. Koeficient přestupu CO_2 na straně plynné fáze je $k_y = c k_G = 51,31 \cdot 2,05 \cdot 10^{-2} = 1,052 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Hodnota Hattova kritéria (3.3-16) pro spodní patro ($c_{b0} = c_{bn}$) je

$$H = (k^* D_a c_{bn})^{0,5} / k_L = (9,5 \cdot 1,3 \cdot 10^{-9} \cdot 500)^{0,5} / 3,5 \cdot 10^{-4} = 7,10 > 3$$

a jedná se o rychlou reakci ve filmu. Za předpokladu, že zlomek přecházející složky na fázovém rozhraní je přibližně roven zlomku na vstupu do patra ($y_{ar} = y_{a,n+1}$), je podle Henryova zákona koncentrace na fázovém rozhraní

$$c_{ar} = y_{ar} p_n / H'_a = 0,025 \cdot 1,25 \cdot 10^5 / 3,6 \cdot 10^3 = 0,868 \text{ mol m}^{-3}$$

Za předpokladu $D_a = D_b$ ve vodné fázi je z (3.3-20)

$$E_o = 1 + D_b c_{bs} / n_b D_a c_{ar} = 1 + 500 / 2 \cdot 0,867 = 289 > 2H = 14,2$$

Reakci lze považovat za pseudoprvního řádu a reakční faktor podle (3.3-18) $E=H$. Pak intenzita toku (3.3-22)

$$j_a = Ek_L c_{ar} = c_{ar} (k^* D_a c_{bs})^{0,5}$$

Protože odhad c_{ar} vycházel z předpokladu $y_{ar} = y_{a,n+1}$, je vhodné provést iterační výpočet, při kterém se určí zlomek y_{an} v plynné fázi vystupující z patra z bilance pro plynnou fázi

$$(y_{a,n+1} - y_{an}) \dot{n}_G = j_a A$$

Protože struktura toku parní fáze se bude blížit spíše pístovému toku, lze odhadnout střední hodnotu

$$\bar{y}_{an} = 0,5(y_{a,n+1} - y_{an})$$

Z rovnice pro intenzitu toku (3.3-22)

$$j_a = k_y (y_{an} - y_{ar})$$

se vypočte střední hodnota zlomku $\bar{y}_{ar}$ na fázovém rozhraní, ze které se pak určí nová hodnota

$$c_{ar} = p_n \bar{y}_{ar} / H'_a$$

Vypočtené výsledky, vycházející z první volby $c_{ar} = 0,868 \text{ mol m}^{-3}$ jsou v následující tabulce

j_a $10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^2 y_{an}$	$10^2 \bar{y}_{an}$	$10^2 y_{ar}$	c_{ar} mol m^{-3}
2,157	2,09	2,29	2,08	0,724
1,799	2,15	2,33	2,16	0,749
1,861	2,14	2,32	2,14	0,745
1,861	2,15	2,32	2,15	0,745

Z bilance pro vodnou fázi

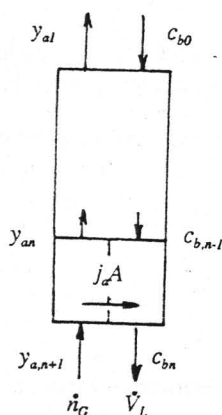
$$\dot{V}_L (c_{b,n-1} - c_{bn}) = n_b j_a A$$

se vypočte hledaná koncentrace

$$c_{b,n-1} = c_{bn} + n_b j_a A / \dot{V}_L = 500 + 2 \cdot 1,851 \cdot 10^{-3} \cdot 9,84 / 5,131 \cdot 10^{-4} = 571 \text{ mol m}^{-3}$$

Poznámky a rozšíření:

1. Přesvědčte se, zda dosazením za E_o, H do rovnice (3.3-19) pro reakci 2.řádu se získá stejná hodnota E , jako ze vztahu (3.3-18) pro reakci pseudoprvního řádu, použitého v předchozím textu.
2. Postupným výpočtem pro následující patra určete počet potřebných pater, připadá-li na jedno patro rozdíl tlaků 1 kPa. Z výsledků zakreslete koncentrační profily složek a, b v koloně.



Obr.3.2 Schéma absorpce (příklad 3.2)

3.3 Výpočet protiproudé extrakce s axiální disperzí

Do protiproudého vibračního extraktoru se přivádí vodná fáze obsahující 5,66 hmot.% acetonu (a), 94,36 hmot.% vody (c) a v koloně tvoří kontinuální fázi. Do paty kolony se přivádí čistý toluen (b), který po rozptýlení vytváří dispergovanou fázi. Účinná výška kolony $h=4$ m, poměr objemových přítoků je 1, rychlost kontinuální fáze v koloně $v=0,6$ cm s⁻¹, extrakce probíhá při 20 °C. Výška převodové jednotky $H_x=0,25$ m, koeficient axiální disperze pro kontinuální fázi je $D_x=20$ cm² s⁻¹, pro dispergovanou fázi je nulový. Určete hmotnostní zlomky acetonu ve vodné fázi bezprostředně za vstupem a ve výstupních proudech. Předpokládejte ustálený stav, nemísitelnost složek b, c a lineární rovnovážný vztah $y_a^b=0,70 x_a^c$ při použití relativních hmotnostních zlomků vztažených na hmotnost čistých rozpouštědel b, c.

Řešení:

Relativní hmotnostní zlomek acetonu v přívodu

$$x_{aF}^c = x_{aF} / (1 - x_{aF}) = 0,0566 / (1 - 0,0566) = 0,0600$$

poměr hmotnostních toků čistých rozpouštědel

$$\dot{m}_c / \dot{m}_b = (\dot{V}_{LF} / \dot{V}_b) (\rho_{LF} / \rho_b) (1 - x_{aF}) = 1. (998/866) (1 - 0,0566) = 1,0872$$

když za hustoty vstupních fází byly dosazeny hustoty čistých rozpouštědel. Faktor

$$A = (\dot{m}_c / \dot{m}_b) / K_a = 1,0872 / 0,7 = 1,553 \quad (1)$$

Počet převodových jednotek je podle (3.4-5)

$$N_x = h / H_x = 4 / 0,25 = 16$$

Pécletovo kritérium pro kontinuální (vodnou) fázi

$$Pe_L = v h / D_a = 0,006.4 / 0,002 = 12 \quad (2)$$

a pro dispergovanou (toluenovou) fázi je podle zadání $Pe_v \rightarrow \infty$. Přiváděné extrakční rozpouštědlo neobsahuje aceton $y_{aS}^b = 0$.

Po zavedení koncentrací podle (3.4-10)

$$X = x_a^c / x_{aF}^c, \quad Y = y_a^b / K_a x_{aF}^c \quad (3)$$

a bezrozměrné délkové souřadnice $Z=z/h$ s počátkem $Z=0$ v místě vstupu vodné fáze vede podle odst. 3.4.2 pro konstantní faktor A úloha k řešení rovnice

$$a_3 d^3 X / dZ^3 + a_2 d^2 X / dZ^2 + a_1 dX / dZ = 0 \quad (4)$$

$$a_3 = 1 / Pe_L, \quad a_2 = -(1 + AN_x / Pe_L), \quad a_1 = N_x (A - 1) \quad (5)$$

s Danckwertsovými okrajovými podmínkami pro vodnou fázi a s okrajovou podmínkou 1. druhu pro toluenovou fázi

$$Z=0, dX/dZ = Pe_L (1-X_0) \quad (6)$$

$$Z=1, dX/dZ = 0, Y = Y_1 = 0$$

Řešením charakteristické rovnice

$$a_3 b^3 + a_2 b^2 + a_1 b = 0 \quad (7)$$

se získají hodnoty

$$\begin{aligned} b_1 &= 0, \quad b_2 = (-a_2 + (a_2^2 - 4a_1 a_3)^{1/2}) / 2a_3, \\ b_3 &= (-a_2 - (a_2^2 - 4a_1 a_3)^{1/2}) / 2a_3 \end{aligned} \quad (8)$$

Číselné hodnoty konstant a_j vypočtené ze známých hodnot A, N_x, Pe_L jsou spolu s vypočtenými hodnotami b_j uvedeny v dalším textu v souhrnné tabulce. Protože hodnoty b_1, b_2, b_3 jsou reálné různé, je řešení ve tvaru (3.4-10)

$$X = B_1 \exp(b_1 Z) + B_2 \exp(b_2 Z) + B_3 \exp(b_3 Z) \quad (9)$$

$$Y = B_1 f_1 \exp(b_1 Z) + B_2 f_2 \exp(b_2 Z) + B_3 f_3 \exp(b_3 Z)$$

kde

$$f_j = 1 + b_j / N_x - b_j^2 / N_x Pe_L \quad (j=1,2,3) \quad (10)$$

nebo

$$f_1 = 1, f_j = A(1 - b_j / Pe_L) \quad (j=2,3)$$

Číselné hodnoty f_j jsou opět v souhrnné tabulce

j	a_j	b_j	f_j	B_j
1	8,848	0	1	1,033467
2	-3,4848	32,0908	-3,43071	$7,23361 \cdot 10^{-16}$
3	0,1	2,75717	1,12481	$4,62077 \cdot 10^{-2}$

Integrační konstanty B_j se získají ze soustavy rovnic, vzniklé dosazením obecných řešení (9) do okrajových podmínek (6)

$$\sum B_j (1 - b_j / Pe_L) = 1, \quad \sum B_j b_j \exp b_j = 0, \quad \sum B_j f_j \exp b_j = 0, \quad (j=1,2,3) \quad (11)$$

V našem případě po dosazení číselných hodnot je tato soustava

$$B_1 - 2,20908 B_2 + 0,724283 B_3 = 1$$

$$2,77491 \cdot 10^{15} B_2 + 43,4400 B_3 = 0$$

$$B_1 - 2,96655 \cdot 10^{14} B_2 + 17,7217 B_3 = 0$$

Hodnoty B_i získané řešením jsou uvedeny v předchozí souhrnné tabulce.

Dosažením $Z=0$ do řešení (9) se získá $X_0 = 0,98726$, $Y_0 = 0,98149$ a $Z=1$ obdobně $X_1 = 0,36800$, $Y_1 = 0$. Z definice (3) relativní zlomky $x_{a0}^c = X_0 x_{aF}^c = 0,05924$, $x_{ah}^c = X_1 x_{aF}^c = 0,02208$, $y_{a0}^b = Y_0 x_{aF}^c K_a = 0,04122$. Hledané hmotnostní zlomky jsou $x_{a0} = x_{a0}^b / (1 + x_{a0}^c) = 0,0559$, $x_{ah} = x_{ah}^c / (1 + x_{ah}^c) = 0,0216$, $y_{a0} = y_{a0}^b / (1 + y_{a0}^b) = 0,0396$.

Poznámky a rozšíření:

1. Z uvedeného výpočtu je vidět, že očekávaný koncentrační skok na vstupu vodné fáze, způsobený axiální disperzí, není příliš velký. Vypočítejte, jak se změní hodnota X_0 , zvětší-li se D_a desetkrát.
2. Pro zvolené hodnoty Z vypočítejte X, Y a výsledky zakreslete do diagramu X, Y v závislosti na Z (koncentrační profily). Rovněž zakreslete do rozdělovacího diagramu v souřadnicích X, Y rovnovážnou přímkou a pracovní čáru.
3. Obdobným způsobem, jako v uvedeném příkladu, odvoďte vztahy pro případ pístového toku v obou fázích. Uvádějí se ve tvaru [L1]

$$X = [\exp(b(1-Z)) - A] / (\exp b - A) \quad (12)$$

$$Y = [A \exp(b(1-Z)) - A] / (\exp b - A), \quad b = N_X (1-A)$$

4. Přesvědčte se výpočtem a grafickým zakreslením, jak dalece se budou lišit koncentrační profily a pracovní čára v případě pístového toku v obou fázích a v případě toku s axiální disperzí podle uvedeného případu.
5. V použitých vztazích je charakteristickou délkou v Pécletových kritériích délka (výška) účinné části zařízení. Pokud se využívá údajů z literatury, je třeba kriteria přepočítat na tuto délku $Pe = Pe_o h / h_o$. Z toho také vyplývá nutnost iteračního výpočtu při neznámé délce zařízení, pokud použijeme výpočetní vztahy v uvedeném tvaru.

3.6 Úlohy

Úloha 3-1

Vypočítejte difuzní koeficienty v plynných binárních systémech $\text{CO}_2\text{-N}_2$, $\text{CO}_2\text{-O}_2$, $\text{CO}_2\text{-H}_2$ při normálním tlaku a teplotě 25 °C. Výsledky porovnejte s tabelovanými hodnotami.

Úloha 3-2

Vypočítejte difuzní koeficient kyseliny octové ve zředěném vodném roztoku při teplotě 25 °C a porovnejte s tabelovanou hodnotou.

Úloha 3-3

Směs H_2 (a) a CH_4 (b) při tlaku 0,1 MPa a teplotě 127 °C prochází pórem o průměru 5 nm. Vypočítejte Knudsenův difuzní koeficient obou látek a koeficient molekulární difuze. Hodnoty porovnejte a určete, který typ difuze bude převládat. Vypočítejte rovněž hodnotu Knudsenova kritéria.

Úloha 3-4

Difuzní koeficient v binárních plynných směsích lze určit pomocí Stefanovy trubice. Svislá skleněná trubka je zčásti naplněna odpařující se kapalinou, nad hladinou je plyn, který rovněž pomalu proudí ve vodorovném směru nad horním otevřeným koncem trubky. Udržuje se tím nulová koncentrace difundující složky u ústí trubky. Měří se pokles hladiny v čase při konstantní teplotě a tlaku. Při výpočtu se předpokládá splnění podmínek pseudostacionárního stavu (koncentrační profil v trubce se ustaluje rychleji ve srovnání s pohybem hladiny) a využívá se řešení ustálené difuze dané složky nehybnou vrstvou složky druhé. Vypočítejte, za jak dlouho poklesne hladina benzenu v trubce o 1 cm, odpařuje-li se benzen při teplotě 25 °C a normálním tlaku do dusíku. Na počátku je hladina kapaliny 20 cm pod horním koncem trubky.

Úloha 3-5

Směs acetonu a vody ve formě nehybné vrstvy tloušťky 3 mm je převrstvena toluenem. Na okrajích vodné vrstvy jsou při teplotě 25 °C hmotnostní zlomky acetonu 0,20 a 0,05. Vypočítejte pro tyto podmínky intenzitu molárního toku acetonu do toluenové fáze. Předpokládejte pseudostacionární stav.

Úloha 3-6

Na dně otevřené válcové nádoby průměru 2 cm je voda, která se při teplotě 25 °C a normálním tlaku odpařuje a difunduje suchým vzduchem. Nad nádobou proudí suchý vzduch a neustále je udržována nulová koncentrace vody u ústí trubky. Vypočítejte intenzitu molárního toku vody při ustáleném procesu, je-li hladina vody 20 cm pod horním koncem nádoby.

Úloha 3-7

Kapalina o složení 60 mol. % ethanolu a 40 mol. % n-propanolu, umístěná v otevřené nádobě, se při 0 °C a normálním tlaku odpařuje do suchého vzduchu. Jaké bude složení kapaliny, když se odpaří 60 % látkového množství ethanolu? Použité předpoklady zdůvodněte.

Úloha 3-8

Dva promíchávané objemy jsou odděleny porézní přepážkou (viz obr. 3.1). Na základě měření difuze HCl ve vodném roztoku byla nalezena ekvivalentní (efektivní) tloušťka přepážky 1 mm. Vypočítejte intenzitu difuzního toku HCl přepážkou po ustálení pseudostacionárního stavu

na počátku procesu, je-li v první nádobě vodný roztok HCl ($0,0001 \text{ mol m}^{-3}$) a

a) v druhé nádobě čistá voda

b) v druhé nádobě roztok NaCl ($0,0001 \text{ mol m}^{-3}$)

c) v obou nádobách stejná koncentrace NaCl ($0,0001 \text{ mol m}^{-3}$)

V případě b, c rovněž porovnejte intenzity toku iontů H^+ a Na^+ . Předpokládejte lineární koncentrační profil v přepážce a vyjděte z Nernstovy-Planckovy rovnice ve tvaru

$$J_i = -D_i [(\Delta c_i/s) + z_i \bar{c}_i (F/RT)(\Delta \phi/s)]$$

kde $\Delta c_i = c_{i\text{a}} - c_{i\text{b}}$, s je tloušťka přepážky, $\bar{c}_i = 0,5(c_{i\text{a}} + c_{i\text{b}})$ je střední koncentrace složky v přepážce.

Úloha 3-9

Nádoba naplněná diethyletherem je spojena s okolním vzduchem o teplotě 15°C vertikální trubici dlouhou 50 cm o průměru 2 cm a za sekundu se odpaří $16,5 \cdot 10^{-9} \text{ kg}$ etheru. Určete kolik se odpaří za sekundu etheru, jestliže trubice bude mít dvojnásobnou délku a dvojnásobný průměr a jaká je hodnota difuzního koeficientu etheru ve vzduchu. Dále odhadněte, po jakém čase od naplnění nádoby etherem je uvedené uspořádání možné použít k měření difuzního koeficientu. Předpokládejte, že difuze v trubici je určující pro odpařování etheru.

Úloha 3-10

Paprsek kapaliny průměru 2 mm s rovnoměrným rychlostním profilem padá vertikálně rychlostí 5 m s^{-1} čistým plynným oxidem uhličitým za normálního tlaku a při teplotě 20°C . Určete jaké látkové množství CO_2 se pohltí za sekundu v prvních deseti centimetrech paprsku a v druhých deseti centimetrech. Rozpustnost CO_2 (a) je dána rovnicí

$c_{\text{aG}} = 0,945 c_{\text{aL}}$, kde c_{aG} , c_{aL} jsou molární koncentrace CO_2 v plynu a kapalině.

Úloha 3-11

Difuzní koeficient vody v oleji byl měřen tak, že na vrstvu vody ve skleněné nádobce průměru $6,8 \text{ cm}$ byla nalita vrstva oleje. Nádobka byla udržována při teplotě 20°C a prostor nad olejem byl udržován suchý pomocí P_2O_5 . Po 24 hodinách byl zjištěn pokles hmotnosti nádoby s kapalinami (Δm) v závislosti na tloušťce vrstvy oleje (s)

$s \text{ (cm)}$	0,00052	0,1	0,37	0,63	1,35	2,26
$\Delta m \text{ (g)}$	3,14	0,0116	0,0042	0,0032	0,0046	0,0053

Vypočítejte difuzní koeficient vody v oleji a vysvětlete experimentální výsledky. Rozpustnost vody v oleji při 20°C je $0,004 \text{ hmot. \%}$, hustota oleje 880 kg m^{-3} .

Úloha 3-12

Oxid uhličitý byl absorbován v laminárním paprsku do roztoku, ve kterém podléhal reakci 1. řádu. Za předpokladu malé hloubky penetrace je možné využít řešení rovnice

$$\partial c_a / \partial \tau - D_a \partial^2 c_a / \partial z^2 = k^* c_a$$

s počátečními a okrajovými podmínkami

$$\begin{aligned}\tau=0, z>0, c_a=0 \\ \tau>0, z=0, c_a=c_{a0} \\ \tau>0, z\rightarrow\infty, c_a=0\end{aligned}$$

Ukažte, že pro $k^*\tau \gg 1$ lze získat pro střední intenzitu toku

$$\bar{j}_{a0} = c_{a0} (D_a k^*)^{1/2} (1 + 1/2 k^* \tau)$$

Tento vztah využijte k určení $k^* D_a^{1/2}$, k^* z následujících dat [D1]

τ (10^{-4} s)	62,5	78,5	93,0	113,0	127,5	167	216	360	500
$\dot{n}_a$ (10^{-7} mol s $^{-1}$)	17,8	16,5	15,7	15,0	14,3	13,0	12,1	11,2	10,5

získaných pro celkovou plochu paprsku $S = 1,5 \cdot 10^{-4}$ m 2 a $\dot{n}_a = S \bar{j}_a$.

Úloha 3-13

Měření difuzního koeficientu binární směsi lze uskutečnit v dlouhé trubce, původně rozdělené přepážkou na 2 části s odlišnou koncentrací sledované složky. Po odstranění přepážky probíhá difuze podle rovnice

$$\partial c_a / \partial \tau = D_{ab} \partial^2 c_a / \partial z^2$$

$$\begin{aligned}\tau \leq 0, z < 0, c_a = c_1 \\ z > 0, c_a = c_2 \\ \tau > 0, z = -\infty, c_a = c_1 \\ z = \infty, c_a = c_2\end{aligned}$$

Řešením je vztah $(c_a - c_3) / (c_2 - c_3) = \text{erf}(z / (4 D_{ab} \tau)^{1/2})$, $c_3 = 0,5(c_1 + c_2)$.

Určete v jakém poměru budou intenzity molárních toků j_{a0} složky a v místě $z=0$ v čase $\tau=1$ s a 100 s. Jaké budou tyto intenzity toků v čase $\tau=0$ a $\tau \rightarrow \infty$. Jak se změní j_{a0} , zvětší-li se rozdíl $(c_2 - c_1)$ dvakrát?

Úloha 3-14

Pro polymeraci obsahuje vzniklý latex tuhé částice polymeru rozptýlené ve vodě a nezreagovaný monomer styrenu. Latex obsahuje 3,6 % styrenu, 19,6 % polymeru (% hmotnostní), zbytek je voda. Předpokládá se, že ve vodě není přítomen styren a v částicích polymeru voda. Styren se z latexu odstraňuje přeháněním vodní parou a předpokládá se, že přechod styrenu z vody do parní fáze je velmi rychlý a řídicím dějem je difuze v částici. Při tlaku 200 Torr a teplotě 66 °C byla nalezena difuzivita styrenu v polymeru $D_a = 1,93 \cdot 10^{-17}$ m 2 s $^{-1}$ [02], částice jsou kulové o středním průměru $1,0 \cdot 10^{-4}$ mm. Při vsádkovém uspořádání je latex probubláván parou. Vypočítejte, za jakou dobu se obsah styrenu v částicích polymeru sníží na dvacetinu původní hodnoty. Pokud při výpočtu použijete nějaká zjednodušení, ověřte jejich oprávněnost.

Úloha 3-15

Při výrobě sýru se nejprve sýr solí v solné lázni, pak se z lázně vyjme a nechá se uzrát, až se koncentrace soli v sýru vyrovná. Vypočítejte potřebnou dobu solení, aby sýr po uzrání

obsahoval 2 % hmot. NaCl. Sýr má tvar kvádru o hranách $0,1 \times 0,1 \times 0,3$ m, je položen obdélníkovou stranou na dno vany se solnou lázní. Lázeň obsahuje 20 % hmot. NaCl. Sušina sýru před solením je 50 %, efektivní difuzní koeficient NaCl v sýru je $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Předpokládejte, že během solení je hloubka penetrace malá, složení solné lázně se nemění, neuplatňuje se odpor v kapalně fázi, přechází pouze NaCl, na fázovém rozhraní sýru je hmot. zlomek NaCl vztažený na základ bez původní sušiny sýru stejný jako hmotnostní zlomek NaCl v lázni. Střední hustota sýru během solení je 1250 kg m^{-3} .

Úloha 3-16

Ropovodem délky 42 km a vnitřním průměru $d=0,3$ m se dopravuje $330 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ropy z místa A do místa zpracování B. Na vstupu do potrubí v místě A byl ropovod přepnut na jiný přívod, kterým teče ropa jiného druhu. V obou případech má ropa kinematickou viskozitu $4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Určete, jaký objem ropy na výstupu z potrubí v místě B bude obsahovat více než 5 hmot. % ropy jiného druhu. Předpokládejte, že přívodní větve k místu přepnutí A mají vnitřní průměr potrubí rovněž 0,3 m a přepnutí bylo okamžité. Podle Taylora pro koeficient axiální disperze platí $D_a/vd=3,57 f^{1/2}$ v rozmezí Re 10^4 až 10^6 . Fanningův koeficient $f=\lambda/4$, kde λ je koeficient v Darcyho rovnici pro ztrátu tlaku v potrubí. Experimenty ukázaly [S4], že nalezenou hodnotu je třeba násobit 1,6. Uvažujte platnost 2. Fickova zákona v souřadném systému, pohybujícím se střední rychlostí kapaliny. Počáteční a okrajové podmínky jsou: $z>0, \tau=0, x_a=0$; $z<0, \tau=0, x_a=1$; $z=0, \tau>0, x_a=0,5$.

Úloha 3-17

Do sprchového extraktoru tvaru svislého válce se přivádí vrchem kontinuální vodná fáze, spodem organická fáze, která je v místě vstupu dispergována po celém průřezu extraktoru. Vnitřní průměr extraktoru je 10 cm, přítok vodné fáze $200 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Objemová zadrž dispergované fáze je 30% a je podél extraktoru konstantní. K určení koeficientu axiální disperze je u paty kolony přiváděn kontinuálně roztok NaCl o koncentraci 30 hmot.% a objemovém toku $5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Těsně u vstupu kontinuální fáze je odebrán vzorek této fáze a v ustáleném stavu obsahuje 0,01 hmot.% NaCl. Vzdálenost mezi místy přívodu roztoku soli a odběru vzorku je 125 cm. Určete hodnotu Pe a koeficientu axiální disperze v kontinuální fázi. Při experimentu žádná složka nepřechází mezi fázemi.

Úloha 3-18

Plněnou kolonou proudí voda při 20°C , výplň má mezerovitost 0,4 a výšku 1,8 m. Intenzita hmotnostního toku je $0,6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}$. V daném okamžiku je přívodní voda nahrazena roztokem NaCl (2 hmot.%) za jinak stejných podmínek. Vypočítejte a nakreslete závislost koncentrace NaCl ve výstupním proudu na čase, je-li koeficient axiální disperze a) 0,1, b) 0,01, c) $0,001 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Při řešení uvažujte souřadný systém pohybující se střední rychlostí kapaliny.

Úloha 3-19

Pro ustálený přestup složky z povrchu koule do velkého objemu proudícího plynu byl nalezen vztah [G3]

$$Sh = 2 + 0,552 Re^{0,53} Sc^{1/3}$$

platný v rozmezí Re 1-48000 a Sc 0,6-2,7, kde $Sh=k_c d/D_{ab}$, $Re=vd/\nu$, $Sc=\nu/D_{ab}$, v je rychlost proudícího plynu, d je průměr koule.

a) Ukažte, že uvedený vztah platí i pro $Re=0$ pro případ nízké koncentrace přecházející složky

v plynu

b) Vypočítejte, jakou rychlostí musí proudit vzduch kolem naftalenové koule průměru 2 cm při teplotě 45 °C a normálním tlaku, aby intenzita molárního toku naftalenu z povrchu koule byla 20 krát vyšší, než v případě přestupu do nehybného vzduchu. Rovněž vypočítejte molární tok naftalenu z povrchu uvedené koule.

Difuzivita naftalenu ve vzduchu (při uvedené teplotě a tlaku) je $6,92 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, tlak nasycených par naftalenu (při uvedené teplotě) je 74 Pa.

Úloha 3-20

V probublávaném fermentoru se absorbuje kyslík ze vzduchových bublin při normálním tlaku a teplotě 37 °C do vodné fáze, ve které je neustále nulová koncentrace kyslíku. Rozpustnost kyslíku ve vodě je za uvedených podmínek $0,226 \text{ mol m}^{-3}$. Určete střední spotřebu kyslíku na jednotku objemu fermentoru, je-li střední průměr bublin $d=0,1 \text{ mm}$, objemová zadrž plynné fáze 8%. Pro výpočet koeficientu přestupu kyslíku ve vodné fázi (L) je možné použít rovnici pro volný pohyb malých bublin [G3]

$$Sh = 2 + 0,31(ScAr)^{1/3}, Sh = k_L d / D_{ab}, Sc = \nu_L / D_{ab}, Ar = d^3 \Delta \rho g / \rho_L \nu_L^2.$$

Úloha 3-21

Na kloboučkovém patře (obr.3.3) obohacovací části kolony pro rektifikaci benzenu (a) a toluenu (b) je tlak 0,12 MPa, teplota 85 °C a molární zlomek benzenu v odcházející kapalině $x_a=0,544$. Vnitřní průměr kolony $d_k=1,8 \text{ m}$, délka jezu $l_w=1,2 \text{ m}$, výška jezu nad patrem $h_w=0,04 \text{ m}$, vnější průměr kloboučků $d_e=0,10 \text{ m}$, vzdálenost pater 0,6 m. Objemový průtok parní fáze $\dot{V}_v=1,537 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, kapalně $\dot{V}_L=7,065 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, poměr zpětného toku $R=2,16$. Při uvedených podmínkách jsou hustota kapaliny $\rho_L=613 \text{ kg m}^{-3}$, páry $3,97 \text{ kg m}^{-3}$, viskozita parní fáze $\mu_v=7,7 \cdot 10^{-6} \text{ Pa s}$, difuzivity složek v kapalně fázi $D_{iL}=6,195 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, v parní fázi $D_{iV}=3,165 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, relativní těkavost benzenu vůči toluenu $\alpha_{ab}=2,45$.

Vypočítejte

- Murphreeovu účinnost patra E^M ,
- účinnost patra opravenou o únos parní fáze

$$E^* = E^M / [1 + u_v (\dot{m}_v / \dot{m}_L) E^M],$$

je-li koeficient únosu $u_v=0,017$ (hmotnost unášené kapaliny vztažená na jednotku hmotnosti páry),

- zlomek odporu v kapalně fázi

$$r = (S/n_x) / (S/n_x + 1/n_y) = S n_y / n_x$$

K výpočtu použijte empirické vztahy podle metody AIChE [V1], podle kterých počet převodových jednotek v kapalně fázi

$$n_x = 4319 D_{iL}^{0.5} (F_v + 0,704) \tau_L$$

faktor $F_v = u_{vA} \rho_v^{1/2}$, rychlost parní fáze $u_{vA} = \dot{V}_v / A_A$ je vztažena na plochu patra A_A bez přepadů, doba kontaktu kapalně fáze $\tau_L = h_L A_A / \dot{V}_L$, výška kapaliny

$$h_L = (41,91 + 189 h_w - 13,51 F_v + 2462 q_L) / \rho_L$$

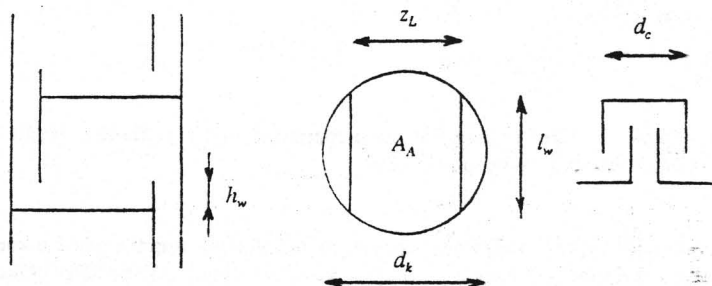
$q_L = \dot{V}_L / W$, střední šířka patra $W = A_A / z_L$, z_L je vzdálenost mezi přepady na patře. Počet převodových jednotek v parní fázi

$$n_y = Sc^{0.5} [0,776 + 0,567 h_w - 0,238 F_v + 105 q_L]$$

Schmidtovo kritérium $Sc = \mu_v / \rho_v D_{iv}$. Koeficient disperze v kapalně fázi

$$D_L = [1 + 0,044(39,77 d_c - 3)]^2 (3,78 \cdot 10^{-3} + 0,18 h_w + 0,017 u_{vA} + 3,689 q_L)^2$$

a Pécletovo kritérium $Pe_L = z_L^2 / D_L \tau_L$. Vztahy platí pro dosazení v základních jednotkách. K výpočtu faktoru $S = m \dot{n}_v / \dot{n}_L$ použijte směrnici tečny $m = dy_a / dx_a$ k rovnovážné křivce v bodu o daném složení kapaliny.



Obr. 3.3 Schéma kloboučkového patra (úloha 3-21)

Úloha 3-22

Rozpuštěný kyslík se z kotelní vody odstraňuje následujícím způsobem. $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ vody o teplotě 100°C a obsahu rozpuštěného kyslíku 1 mg/l je vedena na výplň desorpční kolony plněné keramickými Raschigovými kroužky průměru 50 mm . Průměr kolony je $1,2 \text{ m}$, výška výplně $0,7 \text{ m}$. Protiproudě je do kolny přiváděna sytá vodní pára (130 kg h^{-1}). Voda z výplně kolony teče do nádrže, ve které se udržuje konstantní objem vody 19 m^3 . Do nádrže je vedeno 130 kg h^{-1} syté páry, která probublává vodou v nádrži a je dále vedena do paty desorpční kolony. Hmotnostní tok páry z nádrže i kolony je 130 kg h^{-1} , t.j. nedochází k její kondenzaci v zařízení. Za předpokladu, že nádrž je ideálně míchána a objemový koeficient prostupu kyslíku má hodnotu $K_L a = 0,05 \text{ s}^{-1}$, určete koncentraci kyslíku v odplyněné vodě.

Úloha 3-23

Jaká je hodnota koeficientu přestupu kyslíku do vody (v m/s) v následujícím uspořádání. 10 l vody je umístěno ve válcové nádobě průměru $0,3 \text{ m}$ tak, aby nedocházelo k významnému vlnění hladiny či strhávání plynu do kapaliny. Lze předpokládat, že mezifázová plocha je rovna ploše klidné hladiny. Na počátku je koncentrace kyslíku rozpuštěného ve vodě nulová. Po zavedení vzduchu nad hladinu se nasýtí voda vzdušným kyslíkem z 50% za 20 minut . Předpokládá se, že odpor vůči mezifázovému transportu kyslíku je soustředěn v kapalně fázi. Poté je do kapaliny vstříknut 1 g biologické kultury. Má se určit rychlost respirace kultury (v $\text{kmol kyslíku za minutu}$), jestliže se koncentrace kyslíku ustaví na 20% hodnoty při nasycení. Vzduch je nad

hladinu přiváděn v nadbytku. Henryova konstanta pro kyslík za podmínek pokusu je $5 \cdot 10^9$ Pa a tlak suchého vzduchu nad hladinou (bez tlaku vodních par) je 97,3 kPa, hustota vody je 1000 kg m^{-3} . Předpokládejte, že se přidávkem biologické kultury vlastnosti vody nemění.

Úloha 3-24

V koloně o průměru 14 cm plněné Raschigovými kroužky o rozměrech $15 \times 15 \times 2,5 \text{ mm}$ je při teplotě 20°C odstraňován rozpuštěný oxid uhličitý z vody, přiváděné do kolony průtokem 3 l min^{-1} . Přiváděná voda obsahuje 10 % z koncentrace při nasycení (při teplotě 20°C a normálním tlaku). Navrhněte výšku kolony tak, aby odcházející voda obsahovala maximálně 1% koncentrace CO_2 při nasycení. Do paty kolony je přiváděn vzduch přítokem 80 l min^{-1} . Výpočet proveďte pro případ axiálně promíchávané kapalně fáze. Pro výpočet Pécletova kritéria bylo nalezeno [L2]

$$Pe_L = 836 Re_V^{-0,317} Re_L^{-2,01}$$

$$Re_L = \dot{V}_L d_o \rho_L / \mu_L S, Re_V = \dot{V}_V d_o \rho_V / \mu_V S,$$

$$Pe_L = \dot{V}_L d_o / DS,$$

d_o je průměr výplně, S průřez kolony. Pro málo rozpustné plyny je možné využít řešení pro hodnotu absorpčního faktoru rovného nule [S4].

Úloha 3-25

Odvoďte vztah pro výpočet výšky ekvivalentní rovnovážnému stupni z údajů o koeficientech přestupu hmoty v jednotlivých fázích a mezifázové ploše výplně. Vypočítejte výšku ekvivalentní rovnovážnému stupni prvního stupně u hlavy kolony pro rektifikaci směsi benzen-toluen za normálního tlaku. Kolona má průřez $0,28 \text{ m}^2$, je plněna keramickými Raschigovými kroužky průměru 38 mm, je spojena s totálním kondenzátorem. Destilát obsahuje 90 mol.% benzenu při totálním zpětném toku $0,37 \text{ kg s}^{-1}$.

4 Tabulky

Tab. I. Parametry rozpustnosti a molární objemy kapalin [R1]

δ - Hildenbrandův parametr rozpustnosti při 25 °C (kJ/m³)^{1/2}
 v_L - molární objem kapaliny (m³/kmol) při teplotě t_L (°C)
 (v závorkách pro hypotetické kapaliny)

čís.	vzorec	název	δ	v_L	t_L
1	H ₂	vodík	0	(21,0)	25
2	H ₂ O	voda	1164,7	18,1	20
3	CO	oxid uhelnatý	202,5	(35,2)	25
4	CO ₂	oxid uhličitý	460,7	(44,0)	25
5	CH ₄	methan	367,5	(52,0)	25
6	CH ₃ OH	methanol	938,9	40,5	20
7	C ₂ H ₄	ethylen	375,4	(61,0)	25
8	C ₂ H ₄ O ₂	kyselina octová	650,4	57,2	20
9	C ₂ H ₆	ethan	391,5	(68,0)	25
10	C ₂ H ₆ O	ethanol	835,7	58,4	20
11	C ₃ H ₆	propylen	401,7	79,0	25
12	C ₃ H ₆ O	aceton	619,0	73,5	20
13	C ₃ H ₈	propan	414,1	84,0	25
14	C ₃ H ₈ O	isopropanol	748,8	76,5	20
15	C ₃ H ₈ O	n-propanol	779,7	74,7	20
16	C ₄ H ₁₀	isobutan	438,7	105,5	25
17	C ₄ H ₁₀	n-butan	429,3	101,4	25
18	C ₄ H ₁₀ O	isobutanol	708,5	92,4	20
19	C ₄ H ₁₀ O	n-butanol	740,2	91,5	20
20	C ₄ H ₁₀ O	terc-butanol	667,5	94,2	20
21	C ₄ H ₁₀ O	diethylether	488,1	104,0	20
22	C ₅ H ₁₂	n-pentan	454,2	116,1	25
23	C ₆ H ₆	benzen	529,6	89,4	25
24	C ₆ H ₁₂	cyklohexan	530,1	108,7	25
25	C ₆ H ₁₄	n-hexan	470,2	131,6	25
26	C ₇ H ₈	toluen	576,8	106,8	25
27	C ₇ H ₁₆	n-heptan	480,8	147,5	25
28	C ₈ H ₈	styren	596,0	115,0	20
29	C ₈ H ₁₀	ethylbenzen	568,3	123,1	25
30	C ₈ H ₁₀	m-xylen	570,6	123,5	25
31	C ₈ H ₁₀	o-xylen	578,3	121,2	25
32	C ₈ H ₁₀	p-xylen	567,4	124,0	25
33	C ₈ H ₁₈	n-oktan	488,6	163,5	25
34	C ₁₀ H ₂₂	n-dekan	467,3	196,0	25

Tab. II. Konstanty Antoineovy rovnice [R1]

$$\ln p_i^s = A_i - B_i / (C_i + T)$$

p_i^s - tlak nasycených par (Pa) při teplotě T (K)

ΔT - rozmezí platnosti (K), T_v - normální bod varu

čís.	A_i	B_i	C_i	ΔT	T_v
1	18,5261	164,90	3,19	14 - 25	20,4
2	23,1964	3816,44	-46,13	284 - 441	373,2
3	19,2614	530,22	-13,15	63 - 108	81,7
4	27,4826	3103,39	-0,16	154 - 204	194,7
5	20,1171	897,84	-7,16	93 - 120	111,7
6	23,4803	3626,55	-34,29	257 - 364	337,8
7	20,4296	1347,01	-18,15	120 - 182	169,4
8	21,7008	3405,57	-56,34	290 - 430	391,1
9	20,5565	1511,42	-17,16	130 - 199	184,5
10	23,8047	3803,98	-41,68	270 - 369	351,5
11	20,5955	1807,53	-26,15	160 - 240	225,4
12	21,5441	2940,46	-35,93	241 - 350	329,4
13	20,6188	1872,46	-25,16	164 - 249	231,1
14	23,5857	3640,20	-53,54	273 - 374	355,4
15	23,4367	2166,38	-80,15	285 - 400	370,4
16	20,4309	2032,73	-33,43	187 - 280	261,3
17	20,5710	2154,90	-34,42	195 - 290	272,7
18	21,7640	2874,73	-100,3	293 - 388	381,0
19	22,1088	3137,02	-94,43	288 - 404	390,9
20	21,7476	2658,29	-95,50	293 - 376	355,6
21	20,9756	2511,29	-41,94	225 - 340	307,7
22	20,5266	2348,67	-40,05	216 - 322	309,2
23	20,7936	2788,51	-52,36	280 - 377	353,3
24	20,6455	2766,63	-50,50	280 - 380	353,9
25	20,7294	2697,55	-48,78	240 - 370	341,9
26	20,9065	3096,52	-53,67	280 - 410	383,8
27	20,7665	2911,32	-56,51	270 - 400	371,6
28	20,9121	3328,57	-63,72	305 - 460	418,3
29	20,9123	3279,47	-59,95	300 - 450	409,3
30	21,0318	3366,99	-58,04	300 - 440	412,3
31	21,0084	3395,57	-59,46	305 - 445	411,2
32	20,9891	3346,65	-57,84	300 - 440	411,5
33	20,8354	3120,29	-43,63	292 - 425	398,8
34	20,9042	3456,80	-78,67	330 - 476	447,3

Tab. III. Konstanty Rodovy rovnice pro tříložkovou rovnováhu mezi kapalnými fázemi [M5]

$$\ln K_i = \sum_{j=0}^4 b_{ij} r^j, r_j = x_c - x_{cP}, K_i = y_i/x_i$$

x_{cP} - hmot. složky c v kritickém bodu rovnováhy

systém: voda (a) - toluen (b) - aceton (c)

x_i - hmot. zlomek složky i ve vodné fázi, $b_{i0} = b_{i4} = 0$

t(°C)	i	x_{cP}	b_{i1}	b_{i2}	b_{i3}
20	a		-24,140	-40,960	-45,780
	b		17,190	22,660	21,270
	c	0,6367	-2,711	-9,356	-7,225
30	a		-18,510	-4,758	-14,130
	b		15,700	22,090	20,410
	c	0,6400	-2,333	-6,297	-3,551

systém:

voda (a)-methylišobutylketon (b)-kyselina octová (c)

x_i - hmot. zlomek složky i v organické fázi, $b_{i0} = 0$

t(°C)	i	x_{cP}	b_{i1}	b_{i2}	b_{i3}	b_{i4}
20	a		-23,43	-108,90	-277,1	-189,5
	b		34,33	121,50	162,3	0
	c	0,3600	-2,102	-13,05	-33,97	0
30	a		-18,70	-46,96	-3,118	188,0
	b		27,86	78,41	94,04	0
	c	0,3600	-2,775	-18,79	-46,11	0

Tab. IV. Konstanty rovnice NRTL pro rovnováhu mezi kapalnými fázemi [S1]

$$a_{ij} = (g_{ij} - g_{ii})/R \text{ (K)}$$

systém: voda(a)-toluen(b)-aceton(c)
teplota: 20-30 °C, $\alpha_{ij} = 0,2$

voda(a)-MIBK(b)-kyselina octová(c)

i	j	a_{ij}	a_{ji}	a_{ij}	a_{ji}
a	b	2557,3	1318,8	1327,0	228,70
a	c	210,60	377,45	44,146	-11,779
b	c	439,20	-301,51	696,81	-565,15

Tab. V. Parametry Lennardova-Jonesova potenciálu [R1]

látka čís.	σ pm	ϵ/k K	látka	σ pm	ϵ/k K
1	282,7	59	He	255,1	10,22
2	264,1	809,1	Ar	354,2	93,3
3	369,0	91,7	Cl ₂	421,7	316,0
4	394,1	195,2	N ₂	379,8	71,4
5	375,8	148,6	O ₂	346,7	106,7
6	362,6	481,8	HCl	333,9	344,7
7	416,3	224,7	H ₂ S	362,3	301,1
9	444,3	215,7	CS ₂	448,3	467
10	453,0	362,6	SO ₂	411,2	335,4
11	467,8	298,9	NH ₃	290,0	558,3
12	460,0	560,2	vzduch	371,1	78,6
13	511,8	237,1			
15	454,9	576,7			
16	527,8	330,1			
17	468,7	531,4			
21	567,8	313,8			
22	578,4	341,1			
23	534,9	412,3			
24	618,2	297,1			
25	594,9	399,3			

Tab.VI. Difuzní koeficienty při 25° C [C2,G3,R1]

a) plyny při normálním tlaku

a	b	$D_{ab} (10^5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$
H ₂	CH ₄	7,26
	N ₂	7,84
	NH ₃	7,83
	CO ₂	6,46
N ₂	O ₂	2,2
	CO ₂	1,67
O ₂	CO ₂	1,6
vzduch	voda	2,60
	ethanol	1,35
	benzen	0,962

b) ve zředěných vodných roztocích

a	$D_{ab} (10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$
H ₂	4,8
N ₂	1,90
O ₂	2,41
CO ₂	2,00
ethanol	1,24
aceton	1,28
kys.octová	1,26
glycerin	0,94
KCl	1,99
NaCl	1,61

c) ve zředěných roztocích org.rozpouštědel

a	b	$D_{ab} (10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$
voda	aceton	4,56
kys.octová		3,31
voda	ethanol	1,24
CO ₂		3,42
kys.octová	benzen	2,09
cyklohexan		1,89
benzen	cyklohexanol	2,09
	hexan	2,31
voda	glycerin	0,0083

d) limitní iontové vodivosti

λ_+^0	$\lambda_-^0 (10^3 \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1})$
H ⁺ 34,98	OH ⁻ 19,76
Li ⁺ 3,87	Cl ⁻ 7,63
Na ⁺ 5,01	Br ⁻ 7,83
K ⁺ 7,35	NO ₃ ⁻ 7,14
NH ₄ ⁺ 7,34	HCO ₃ ⁻ 4,45
1/2 Cu ²⁺ 5,4	CH ₃ CO ₂ ⁻ 4,09
1/2 Zn ²⁺ 5,3	1/2 SO ₄ ²⁻ 8,0

Tab.VII. Rovnováha kapalina-pára

a) isobutanol-voda [H3]

101 kPa, % hmot. vody

teplota °C	kapalina	pára	kapalina	pára
108	0	0		
105	0,9	3,8		
100	2,6	10,5	100,0	100,0
95	5,7	18,6	98,0	52,6
93	7,8	22,6	96,0	43,5
91	11,6	28,0	94,1	36,8
90	14,4	30,6	92,3	33,6
89,5	24,0	32,2	91,5	32,2

b) isobutanol-toluen [K2]

101 kPa, % molární isobutanolu

teplota °C	kapalina	pára	teplota °C	kapalina	pára
110,4	0	0	100,7	48,3	48,3
107,2	3,5	13,0	100,8	55,9	52,0
103,8	13,0	26,4	101,7	74,7	63,7
102,5	19,7	32,6	103,6	88,6	78,2
101,4	31,8	40,8	105,2	93,4	86,9
100,9	36,2	43,0	108,0	100,0	100,0

c) ethanol-benzen-voda [K2]

101 kPa, % molární

teplota °C	benzenová fáze		vodní fáze		parní fáze	
	ethanol	benzen	ethanol	benzen	ethanol	benzen
67,0	2,0	96,3	4,8	0,1	10,9	64,3
66,0	4,6	93,3	7,7	0,2	16,0	60,1
64,9	23,2	66,4	22,5	2,1	24,1	54,8
64,9	28,1	55,5	27,7	4,8	24,8	54,3
65,0	33,9	33,0	33,1	13,3	25,2	53,3

Tab. VIII. Rovnováha kapalina-kapalina

a) isobutanol-voda [K1]

% hmotnostní vody

teplota °C	organická fáze	vodní fáze
0	14,6	88,5
10	15,6	90,2
25	16,7	92,3
30	17,3	92,5
50	19,6	93,4
80	24,8	92,8
90	26,8	91,9

b) ethanol-benzen-voda

Rovnovážná složení fází (% hmotnostní)

teplota °C	vodní fáze			benzenová fáze		
	ethanol	benzen	voda	ethanol	benzen	voda
60	0	0,2	99,8	0	99,7	0,3
60	40,2	6,2	53,6	16,8	79,9	3,3
60	46,5	17,3	36,2	25,4	68,0	6,6
60	41,4	35,5	23,1	36,9	46,5	16,6
68,7				1,4	97,2	1,4
67,5				0	99,8	0,2
68	0	0,3	99,7			

c) chloroform-aceton-voda [K1]

Rovnovážná složení fází (25 °C, % hmotnostní)

vodní fáze			organická fáze		
chloroform	aceton	voda	chloroform	aceton	voda
1,0	3,0	96,0	90,0	9,0	1,0
1,2	8,3	90,5	75,0	23,7	1,3
1,5	13,5	85,0	66,4	32,0	1,6
1,6	17,4	81,0	60,0	38,0	2,0
1,8	22,1	76,1	55,0	42,5	2,5
2,1	31,9	66,0	45,0	50,5	4,5
4,5	44,9	51,0	35,0	57,0	8,0

d) benzen-aceton-voda [K1]

% hmotnostní

rozpustnost 15°C		
benzen	aceton	voda
0,1	0,0	99,9
0,1	10,0	89,9
0,3	20,0	79,7
0,7	30,0	69,3
1,4	40,0	58,6
3,2	50,0	46,8
9,0	60,0	31,0
24,1	65,3	10,6
99,9	0,0	0,1
89,8	10,0	0,2
79,6	20,0	0,4
69,3	30,0	0,7
58,5	40,0	1,5
47,1	50,0	2,9
34,2	60,0	5,8

rozpustnost 45°C		
benzen	aceton	voda
0,1	0,0	99,9
0,2	10,0	89,8
0,5	20,0	79,5
1,1	30,0	68,9
2,3	40,0	57,7
5,3	50,0	44,7
13,6	60,0	26,4
23,3	62,8	13,9
99,9	0,0	0,1
89,7	10,0	0,3
79,3	20,0	0,7
68,7	30,0	1,3
57,5	40,0	2,5
45,5	50,0	4,5
30,9	60,0	9,1

Rovnovážná složení fází

teplota °C	benzenová fáze			vodní fáze		
	benzen	aceton	voda	benzen	aceton	voda
15	95,2	4,7	0,1	0,1	5,0	94,9
	89,0	10,8	0,2	0,1	10,0	89,9
	73,4	26,1	0,5	0,3	20,0	79,7
	55,2	43,0	1,8	0,7	30,0	69,3
	39,1	56,5	4,4	1,4	40,0	58,6
	27,6	63,9	8,5	3,2	50,0	46,8
	92,9	6,9	0,2	0,2	5,0	94,8
45	84,0	15,6	0,4	0,2	10,0	89,8
	63,6	34,6	1,8	0,5	20,0	79,5
	44,0	51,2	4,8	1,1	30,0	68,9
	29,7	60,6	9,7	2,3	40,0	57,7

e) methyl-n-butylketon-n-butanol-voda [T1]

37,8 °C, % hmotnostní

Rozpustnost					
butanol	keton	voda	butanol	keton	voda
79,7	0,0	20,3	18,9	75,5	5,7
77,0	3,1	19,9	11,3	84,5	4,2
74,7	6,0	19,3	0,0	97,1	2,9
66,7	16,0	17,3	0,0	1,5	98,5
56,6	28,4	15,0	3,6	1,0	95,4
44,2	44,3	11,5	7,2	0,0	92,8
30,5	61,1	8,4			

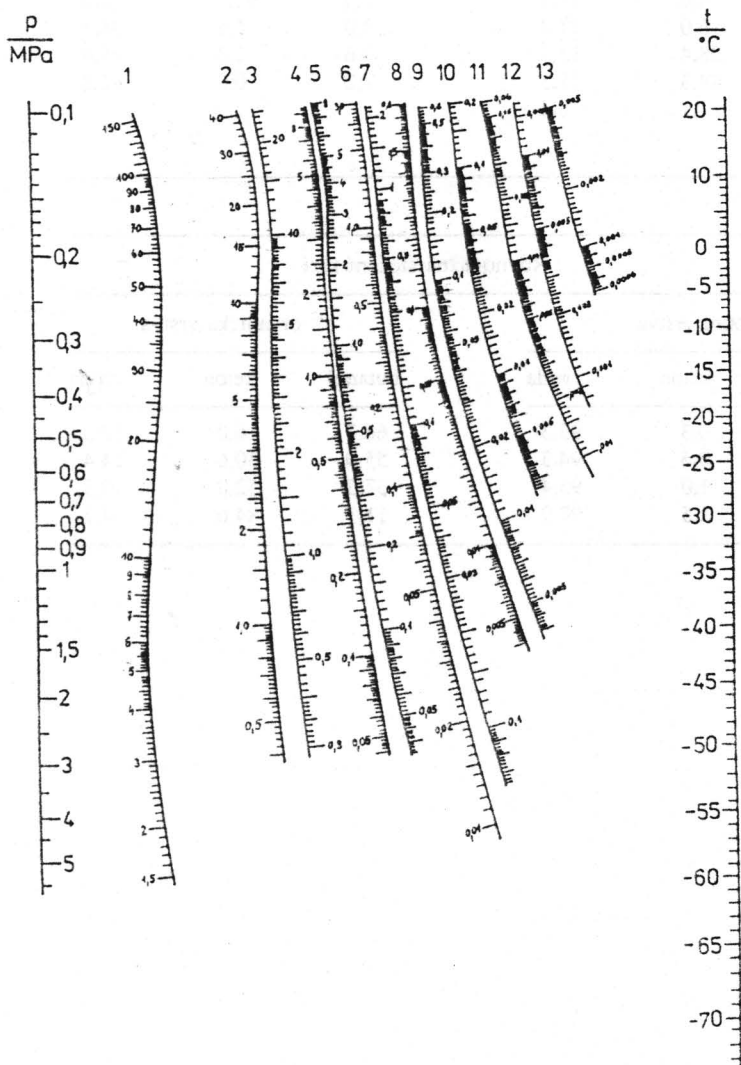
Rovnovážná složení fází					
vodní vrstva			organická vrstva		
butanol	keton	voda	butanol	keton	voda
6,4	0,3	93,3	66,7	16,0	17,3
5,1	0,6	94,3	55,0	30,6	14,4
3,6	1,0	95,4	37,5	52,0	10,5
1,5	1,5	97,0	11,3	84,6	4,1

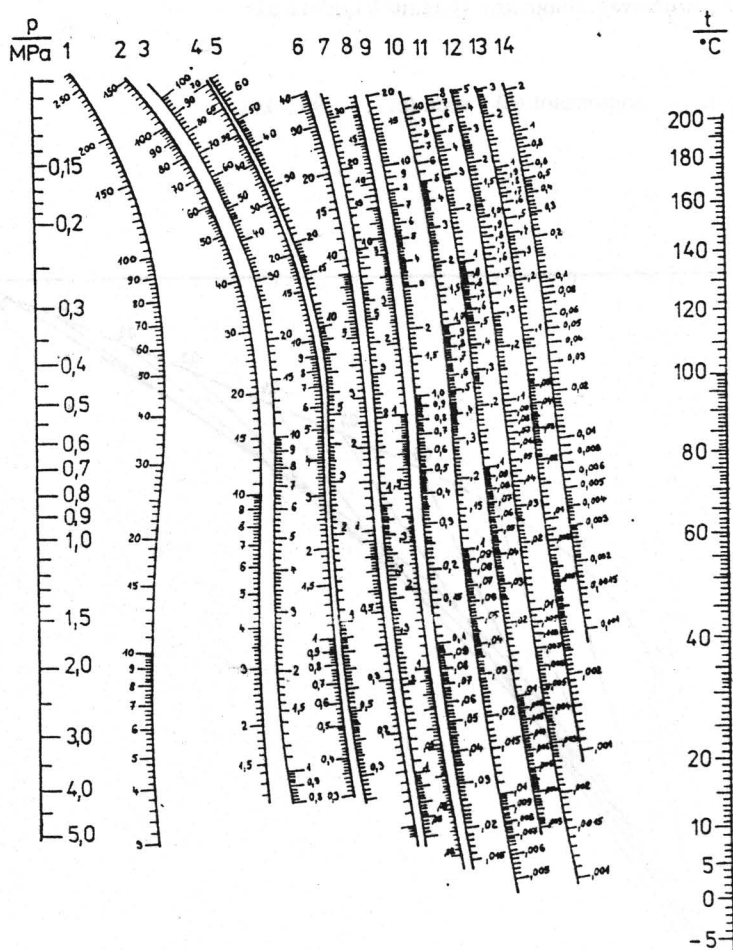
5 Grafy

Obr.I. Rovnovážný rozdělovací poměr uhlovodíků

$$K_i = y_i / x_i$$

Oblast nízkých teplot



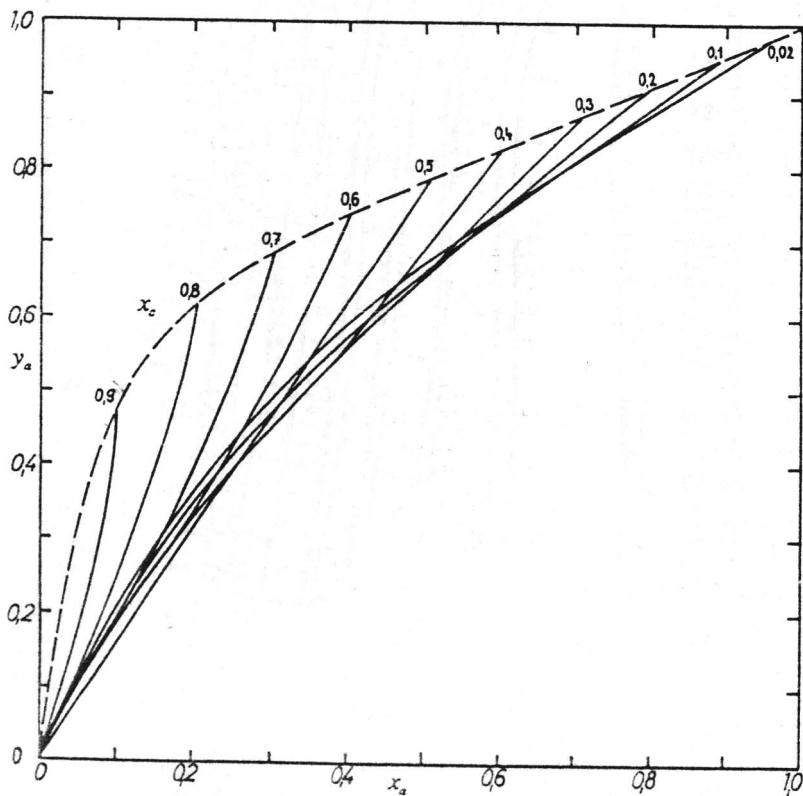


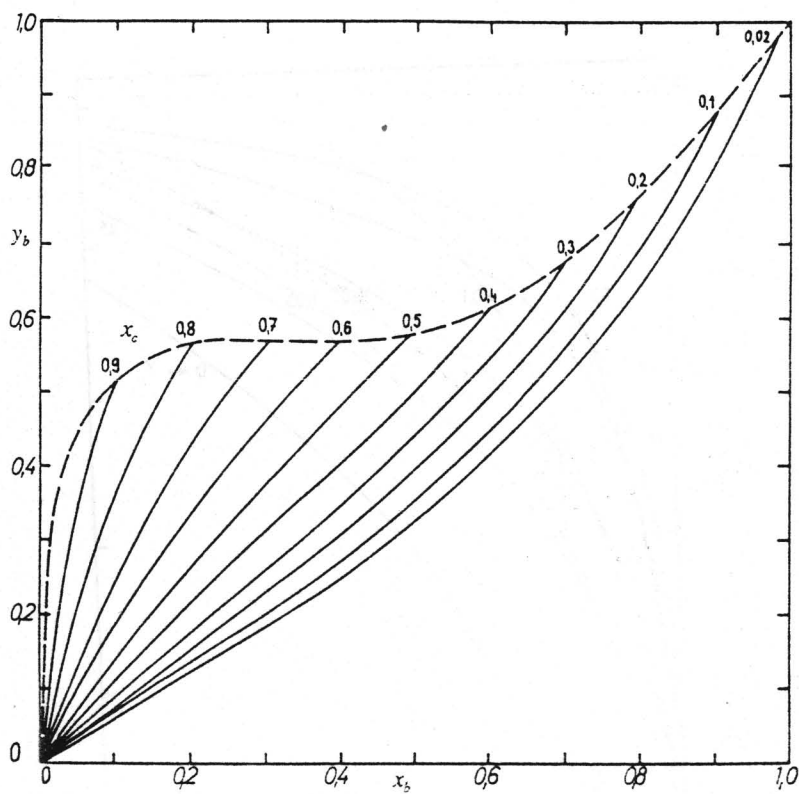
1 - methan
2 - ethylen
3 - ethan
4 - propylen
5 - propan
6 - isobutan
7 - n-butan

8 - isopentan
9 - n-pentan
10 - n-hexan
11 - n-heptan
12 - n-oktan
13 - n-nonan
14 - n-dekan

Obr. II. Rozdělovací diagramy systému kapalina-pára

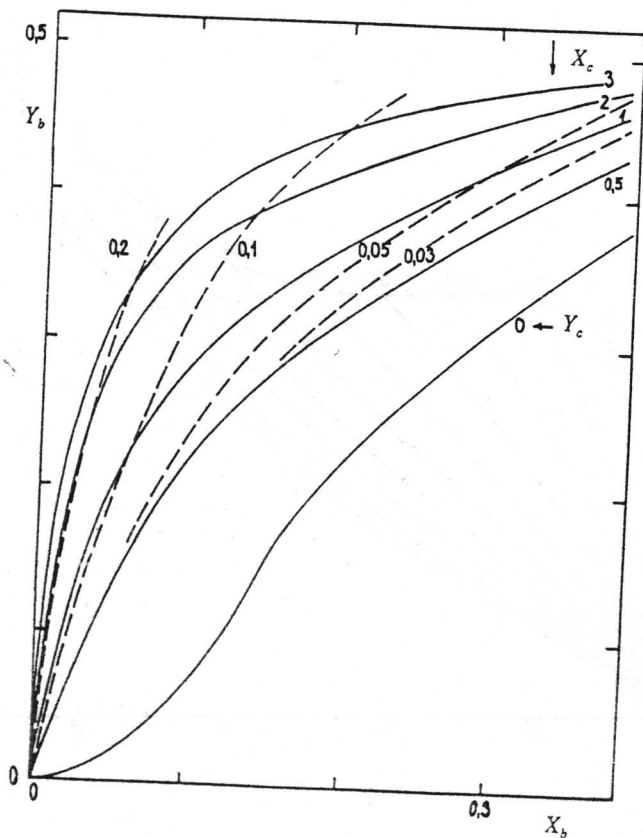
methanol (a) - isopropanol (b) - voda (c) 99,3 kPa

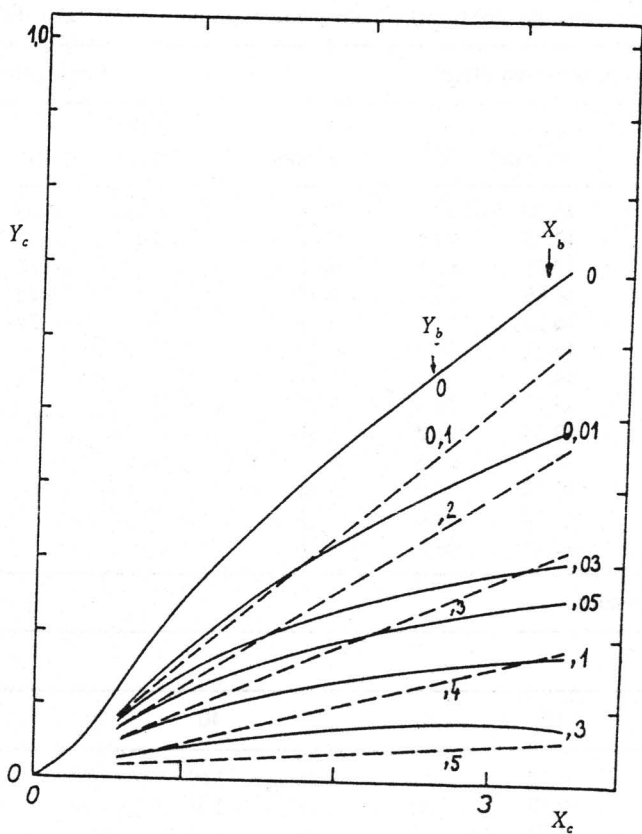




Obr. III. Rozdělovací diagramy systému kapalina-kapalina

voda (a) - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (b) - HNO_3 (c) - 30 % obj. tributylfosfátu v kerosinu (d)
(25 °C)





$$X_i = \frac{n_{iA}}{V_a} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right), \quad Y_i = \frac{n_{iD}}{V_d} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right) \quad (i = b, c)$$

Složky *a, b* jsou vzájemně nerozpustné. Index *A* značí vodnou fázi, *D* organickou

Tab. IX. Entalpické údaje

Molární entalpie směsi methanol(a)-voda(b) při normálním tlaku [H2]							
v nasycených fázích					v kapalně fázi		
x_a, y_a	t °C	h_v kJ mol ⁻¹	t °C	h_L kJ mol ⁻¹	t (°C) 90	80	70
0	100	48,20	100	7,54	6,78	6,03	5,28
0,05	98,9	47,73	92,8	7,14	6,97	6,15	5,33
0,10	97,7	47,31	87,7	6,86		6,22	5,35
0,15	96,2	46,89	84,4	6,63		6,25	5,36
0,20	94,8	46,52	81,7	6,42		6,26	5,36
0,30	91,6	45,68	78,0	6,09			5,36
0,40	88,2	44,92	75,3	5,91			5,36
0,50	84,9	44,12	73,1	5,75			5,39
0,60	80,9	43,38	71,2	5,61			5,46
0,70	76,6	42,59	69,3	5,51			
0,80	72,2	41,82	67,6	5,42			
0,90	68,1	41,12	66,0	5,33			
1,00	64,5	40,45	64,5	5,23			

v kapalně fázi (pokrač.)

x_a	t °C						
	0	10	20	30	40	50	60
0	0	0,75	1,51	2,26	3,02	3,77	4,52
0,05	-0,42	0,39	1,24	2,06	2,87	3,70	4,50
0,10	-0,69	0,12	1,00	1,88	2,75	3,64	4,47
0,15	-0,87	-0,04	0,85	1,75	2,66	3,60	4,45
0,20	-0,95	-0,13	0,76	1,67	2,63	3,58	4,44
0,25	-1,00	-0,18	0,72	1,64	2,61	3,55	4,42
0,30	-0,99	-0,18	0,72	1,64	2,60	3,57	4,42
0,40	-0,95	-0,15	0,74	1,66	2,61	3,59	4,44
0,50	-0,88	-0,08	0,79	1,70	2,65	3,62	4,49
0,60	-0,80	0,02	0,88	1,78	2,73	3,67	4,54
0,70	-0,65	0,15	1,01	1,89	2,84	3,72	4,62
0,80	-0,49	0,30	1,15	2,02	2,93	3,81	4,69
0,90	-0,28	0,49	1,31	2,19	3,05	3,90	4,76
1,00	0	0,77	1,57	2,38	3,20	4,03	4,87

6. Symboly

a, A	hustota mezifázového povrchu, mezifázový povrch ($\text{m}^{-1}, \text{m}^2$)
A_i	absorpční faktor
c, c	molární, hmotnostní koncentrace ($\text{mol m}^{-3}, \text{kg m}^{-3}$)
c_p, c_p	molární, specifická tepelná kapacita ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}, \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
d	průměr (m)
D	difuzní (dispersní) koeficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E	účinnost
E	reakční faktor
F	Faradayova konstanta (96488 C mol^{-1})
h, h_{RS}	výška, výška ekvivalentní rovnovážnému stupni (m)
h_x, H_x	výška převodové jednotky (m)
h, h, H	molární, specifická entalpie, entalpie ($\text{J mol}^{-1}, \text{J kg}^{-1}, \text{J}$)
Δh	integrální molární entalpie (s-směšovací, výp-výparná, kond-kondenzační, zř-zředovací) (J mol^{-1})
H	Hattovo číslo
H_i	Henryova konstanta
j, J	intenzita molárního toku, difuzního toku ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
j, J	intenzita hmotnostního toku, difuzního toku ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
k^*	rychlostní konstanta reakce
k_c, k_L	koeficient přestupu složky (m s^{-1})
k_x	koef. přestupu složky, hybná síla v jednotkách x
K_i	rovnovážný rozdělovací poměr
K_R	rovnovážná reakční konstanta
K_x	koeficient prostupu složky
m, M	hmotnost, molární hmotnost ($\text{kg}, \text{kg mol}^{-1}$)
n	látkové množství (mol)
n	počet stupňů
N, N_v	počet údajů, počet stupňů volnosti
n_x, N_x	počet převodových jednotek
p, p_i	tlak, parciální tlak složky (Pa)
q	údaj o stavu nástřiku
Q	množství tepla (J)
R	plynová konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R	poměr zpětného toku
s	tloušťka (m)
S_i	stripovací faktor
t, T	teplota, absolutní teplota ($^{\circ}\text{C}, \text{K}$)
u	mimovrstvová rychlost (m s^{-1})
v	rychlost (m s^{-1})
v, v, V	molární objem, specifický objem, objem ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}, \text{m}^3 \text{kg}^{-1}, \text{m}^3$)
x_i, y_i, z_i	molární zlomek složky i
x_i, y_i, z_i	hmotnostní zlomek složky i
α_{ij}	relativní rozdělovací poměr
α_T	termodynamický opravný faktor

γ_i	aktivní koeficient
ε	mezerovitost
η	účinek
μ	viskozita (Pa s)
μ_i	chemický potenciál
ρ	hustota (kg m^{-3})
τ	čas (s)
φ	zádrž
ϕ_i	fugacitní koeficient
ν	kinematická viskozita ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

Zkrácené zápisy (kap.2):

$G = \dot{n}_G$, n_G , nebo $\dot{m}_G$, m_G , G může být

B boční proud, D destilát (produkt), F surovina, L kapalina, rafinát, M směsný proud,

P diferenční proud, S rozpouštědlo, přidaná látka, V pára, plyn, extrakt, W zbytek, Z zádrž

Dolní indexy

iJk	složka, fáze(proud), stupeň (místo)
c	kritická hodnota
O	souřadnice nebo parametr rovný nule
r	fázové rozhraní
r	referenční hodnota
r	redukováná hodnota

Horní indexy

i, -i, R	vztaheno na čistou složku i, směs bez složky i, redukováný základ
M	Murphreeova konvence
o	čistá složka ve standardním stavu
r	rovnovážná hodnota, hodnota na fázovém rozhraní
s	stav nasycení

Horní značení

.	derivace podle času, tok
-	střední hodnota
-	parciální hodnota
*	rovnovážná (fiktivní) hodnota

V seznamu nejsou uvedeny symboly použité pouze v jednom místě, kde byly současně vysvětleny.

7 Literatura

- B1 Bízek V., Procházka J., Horáček J., Heyberger A., Chem.Biochem.Eng. Q3(1-2), 23(1989).
C1 Chapman T.W., AIChE Symp.Ser. No.173, Vol.74, 120(1979).
C2 Cussler E.L.: Multicomponent Diffusion, Elsevier, Amsterdam 1976.
D1 Danckwerts P.V.: Reakce v soustavě plyn-kapalina, SNTL, Praha 1975.
F1 Fuller E.N., Schettler P.D., Giddings J.C., Ind.Eng.Chem. 58, 18(1966).
G1 Gayler R., Pratt H.R.C., Trans.Inst.Chem.Eng. 35, 273(1957).
G2 Glanville J.W., Sage B.H., Lacey W.N., Ind.Eng.Chem. 42, 508(1952).
G3 Glankoplis Ch.J.: Transport Processes and Unit Operations, Allyn and Bacon, Boston 1978.
H1 Hengstebeck R.J.: Destilace, SNTL, Praha 1966.
H2 Henley E.J., Seader J.D.: Equilibrium-Stage Operations in Chemical Engineering, J.Wiley, New York 1981.
H3 Hoffman E.J.: Azeotropic and Extractive Distillation, J.Wiley, New York 1964.
H4 Holeček O., Míka V., Turcay J.: Chemicko-inženýrské tabulky, skriptum VŠCHT, MON Praha 1988.
H5 Henley E.J., Staffin H.K.: Stagewise Process Design, J.Wiley, New York 1963.
K1 Kogan V.B., Fridman V.M., Kafarov V.V.: Spravočnik po rastvorimosti, AN SSSR, Moskva 1962.
K2 Kogan V.B., Fridman V.M., Kafarov V.V.: Ravnovesie između židkosti i parom, Nauka, Moskva 1966.
K3 Kafarov V.: Fundamentals of Mass Transfer, Mir, Moscow, 1975.
L1 Lo T.C., Baird M.H.I., Hanson C.: Handbook of Solvent Extraction, J.Wiley, New York 1982.
L2 Linek V., Beneš P., Sinkule J., Křivský Z., Ind.Eng.Chem.Fund. 17, 298(1978).
M1 Michelsen M.L., Fluid Phase Equilibrium 9, 1(1982).
M2 Michelsen M.L., IEC Proc.Des.Dev. 25, 184(1986).
M3 Míka V. a kol.: Sbírka příkladů z chemického inženýrství, SNTL, Praha 1981.
M4 Míka V.: Chemickoinženýrská termodynamika, skriptum VŠCHT, MON Praha 1990.
M5 Míšek T.(ed.): Recommended Systems for Liquid Extraction Studies, Eur.Fed.Chem.Eng., 1978.
N1 Nekovář P.: Difuzní procesy, skriptum VŠCHT, MON Praha 1988.
N2 Novák J.P., Matouš J., Pick J.: Liquid-Liquid Equilibria, Academia, Praha 1987.
O1 Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B.: Azeotropnyje smesi, Chimija, Leningrad 1971.
O2 Omi S. et al., Contemp.Top.Polym.Sci 1984 (4), 769.
P1 Prausnitz J.M., Eckert C.A., Orye R.V., O'Connell J.P.: Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria, Prentice-Hall, New York 1967 (ruský překlad Chimija, Moskva 1971).
R1 Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.: The Properties of Gases and Liquids, 3rd ed., McGraw Hill, New York 1977 (ruský překlad Chimija, Leningrad 1982).
R2 Robinson C.S., Gilliland E.R.: Elements of Fractional Distillation, McGraw Hill, New York 1950.
R3 Rabinovič G.G. et al.: Rasčety osnovnyh processov i apparatov neftepererabotki (spravočnik), Chimija, Moskva 1979.

- S1 Sorensen J.M., Arlt W.: Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Dechema, Frankfurt/Main 1979.
- S2 Skoblo A.I., Tregubová I.A., Molokanov Ju.K.: Procesy a zařízení pro průmyslové zpracování ropy, SNTL, Praha 1989.
- S3 Sawistowski H., Smith W.: Výpočty procesů převodu hmoty, SNTL, Praha 1969.
- S4 Sherwood T.K., Pigford R.L., Wilke Ch.R.: Mass Transfer, ruský překlad Chimija, Moskva 1982.
- T1 Treybal R.E.: Liquid Extraction, McGraw Hill, New York 1963.
- V1 Van Winkle M.: Distillation, McGraw Hill, New York 1967.