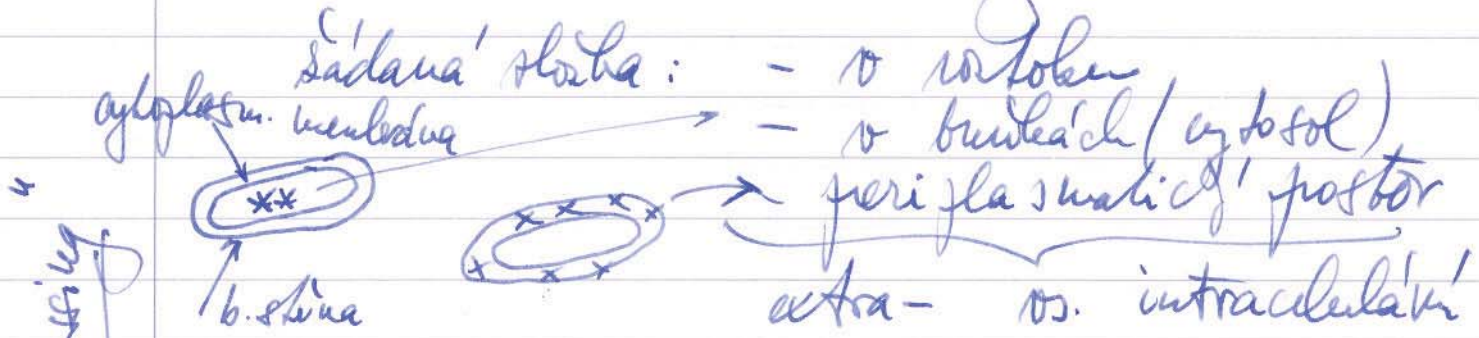


Specifické typy separačních metod v biotechnologii

- některé separační procesy byly probrány v CHI-I a CHI-II (!)
- extrakce, destilace, absorpce, adsorpce (!)
- osmóza, membránové separace
- biotechnologie (fermentace, enzymové reakce, rostlinné nebo živočišné bb) produkci (získání) purifikované látky (komplexu) (obvykle) liškov (až velmi liškou) koncentraci sadané složky



velké množství v průmyslu, chemické složení a mechan. vlastnostech fungují obaly (bakterie, kožní houby, živočišné bb., rostlinné bb.)

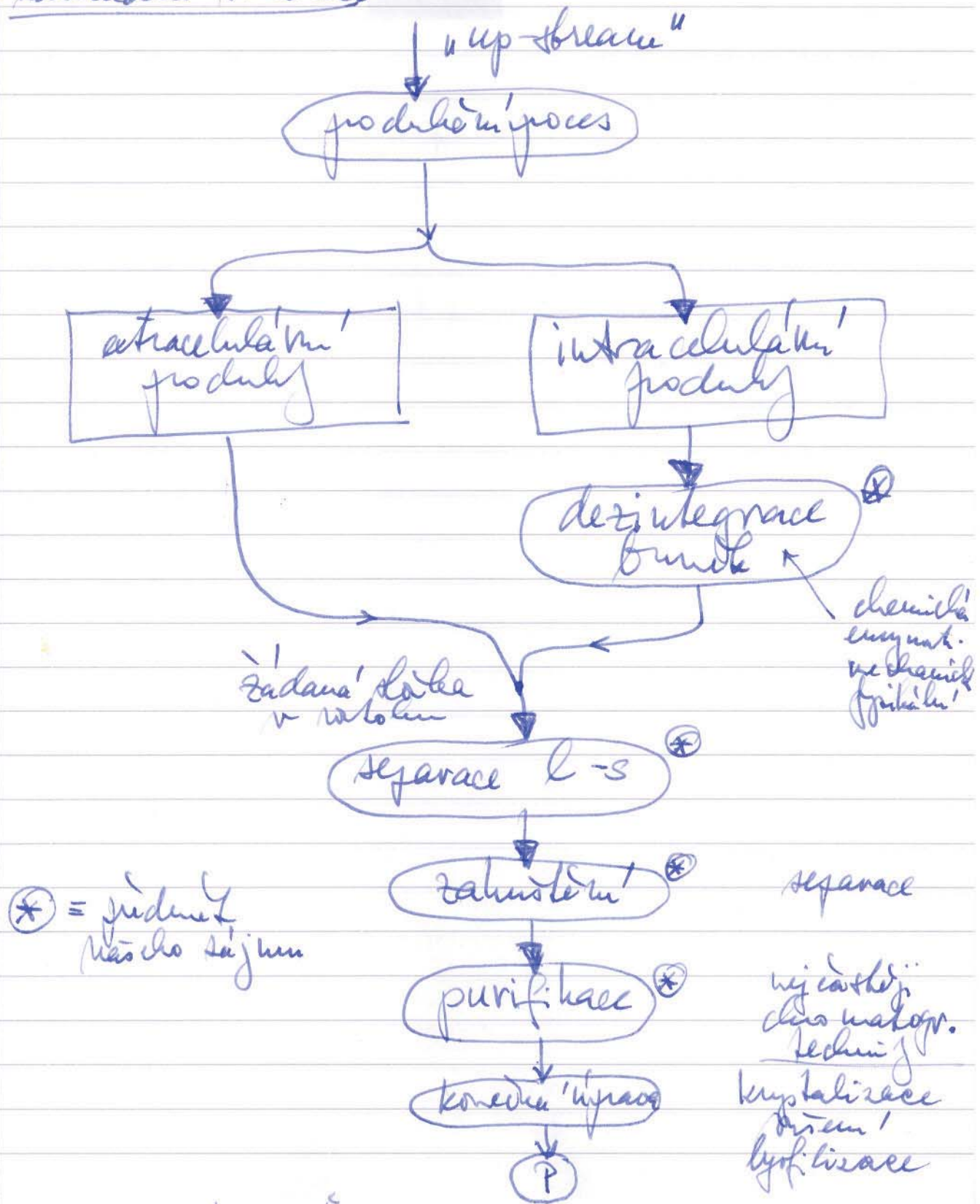
separace a purifikace produktů - vícestupňový nebo univerzální proces

oddělení se suroviny
odstranění nežádoucích
látek
přírodních
nebo syntetických materiálů

downstream processing

- existujujé nejspod techniky používané při separaci a purifikaci v biotechnologické praxi jsou obecně aplikovatelné, jiné jsou specifické.

• základní schéma:



Základní klasifikace biologických produktů

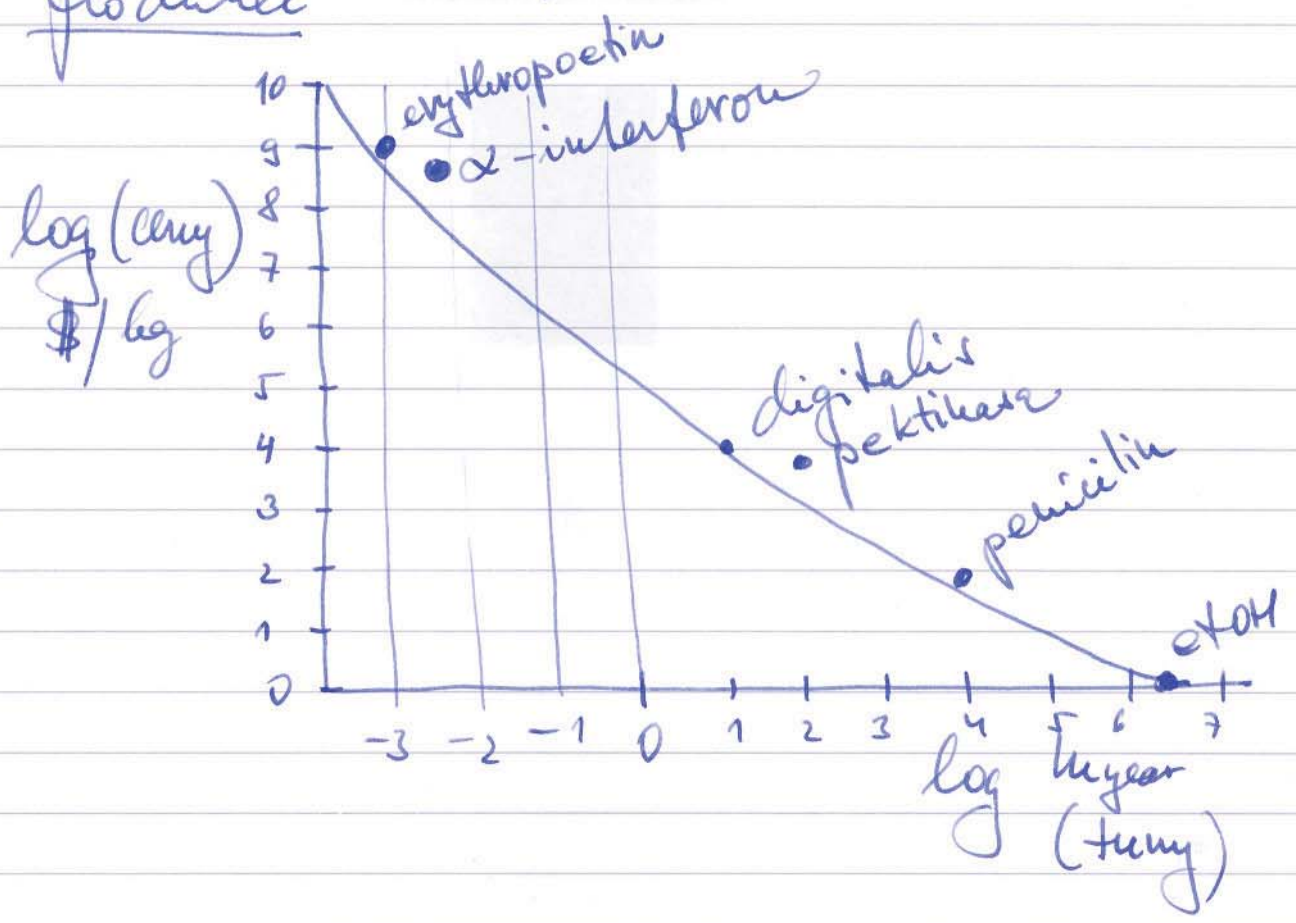
- na základě velikosti částic
($\exists$ mnoho dalších klasif. způsobů)!

biol. produkt	př.	MW (Da)	$V_{molek.}$ částice
„malé molekuly“	cukry	200 - 600	0,5 nm
	aminokysel.	60 - 200	0,5 nm
	lipidy	300 - 600	1-2 nm
	org. kyseliny	30 - 300	0,5 nm
„velké molekuly“	proteiny	$10^3 - 10^6$	3-10 nm
	polysacharidy	$10^4 - 10^7$	4-20 nm
	ukleové k.	$10^3 - 10^{10}$	2-10 ³ nm
„částice“	ribosomy		25 nm
	viry		100 nm
	bakterie		1 μ m
	organely		1 μ m
	kvasinky		4 μ m
	živočišné bu.		10 μ m

Specifické / problematické body:

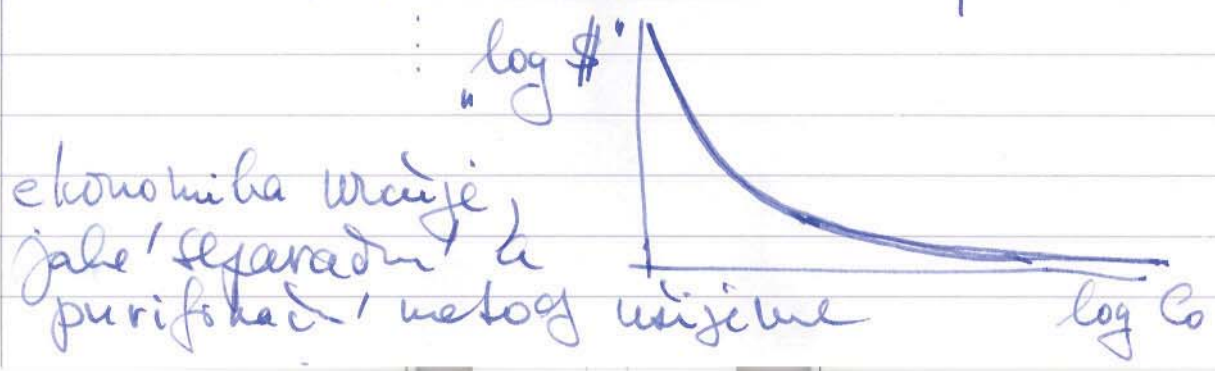
- kvalitace biol. produktů
(stačí schůzkou mo-
ukou! $\rightarrow$ proteiny)
 - velmi nízké koncentrace
 - velmi „podobné“ slož. ve směsi
 - požadováno vysoký stupeň čistoty
- chemické
pH
chemické
mechanické

Vzťah medzi cenou produktu a reliabilitou produktu



konzentrácia produktu v „surovine“

produkt	g/dm ³
antibiotika	10-30
enzymy	2-5
etanol	70-120
lipidy	10-30
org. kyseliny	40-100
riboflavín	10-15
vitamín B12	0,02



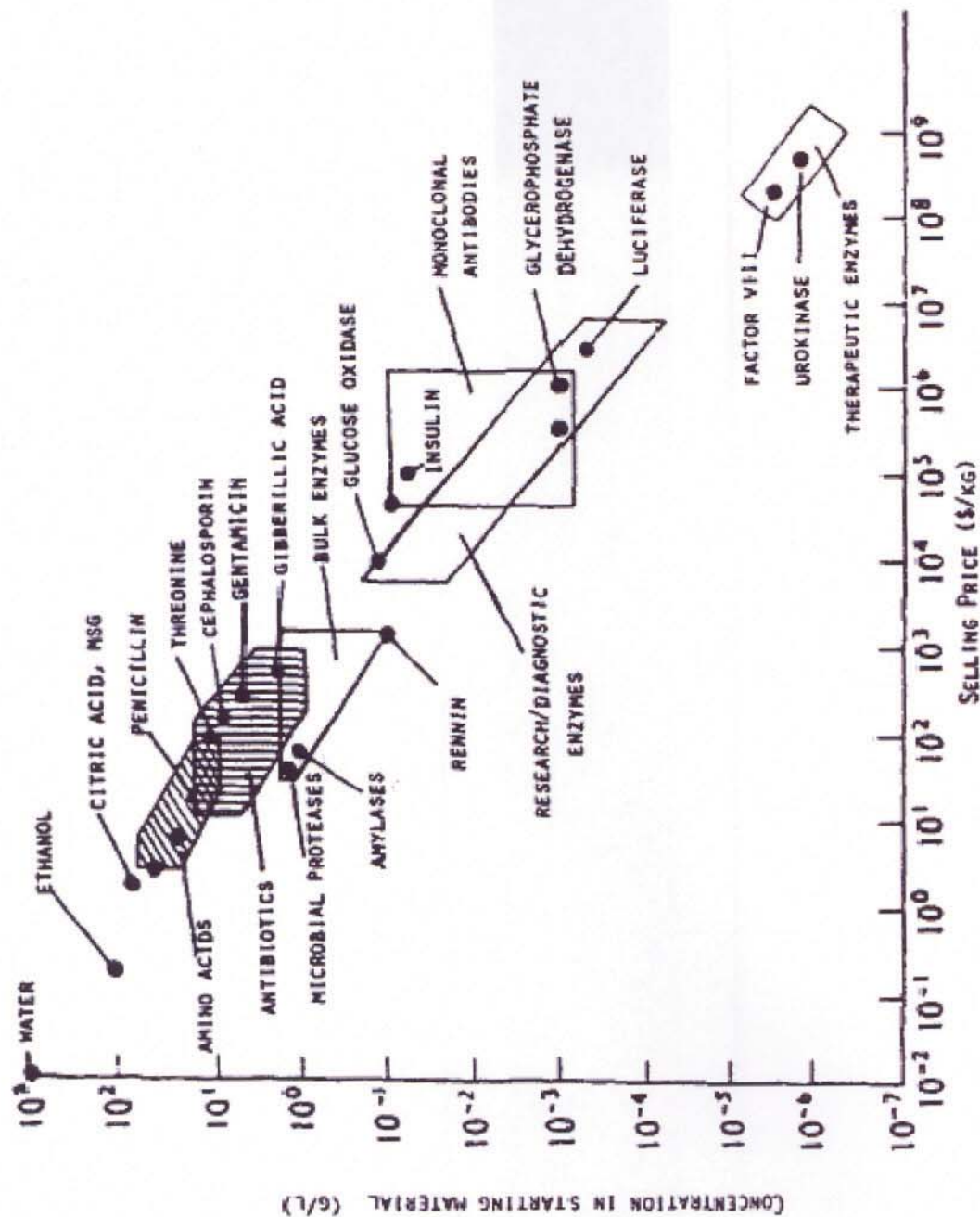
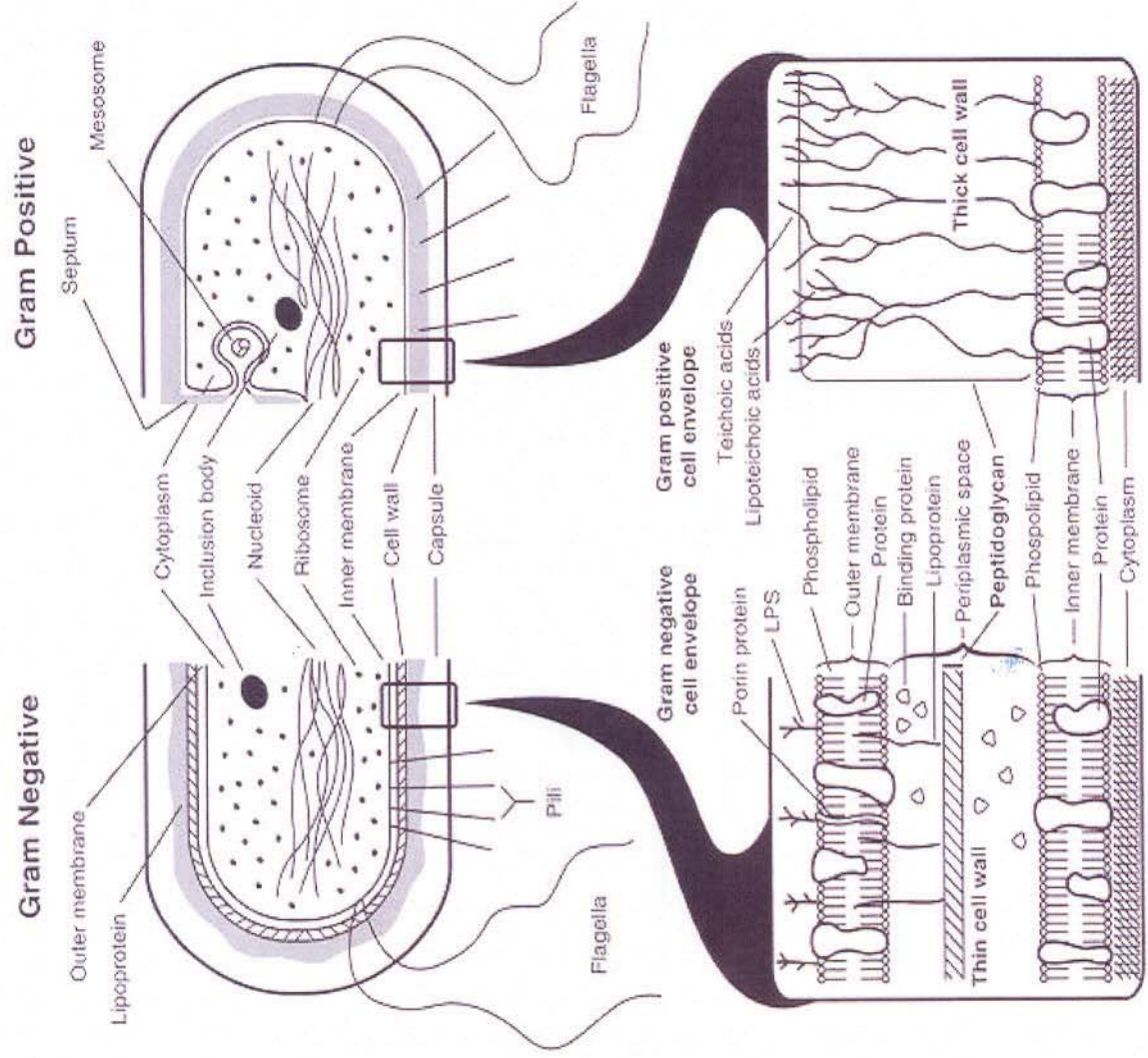


Figure 1.32. Relation between starting product concentration and final selling price of prepared product (Reference 61).

What are we disrupting?



Dezintegrace buněk:

- nutno uvolnit strukturu bb. + sloučit buňky do obalů
- Gut + bakterie: 
 - mají silnou bb. stěnu (0,02-0,04 μm):
peptidoglykan + polysacharidy + kys. teichoat
 - mají fosfolipidickou vnitřní membránu
- Gut - bakterie:
 - menší velikost bb. než Gut +
 - tenká peptidoglykanová vrstva/stěna
 - dvě pláznové, resp. membrány
 - mechanicky velmi odolné, než Gut +
 - chemicky více rezistentní než Gut +
- Kvasinky a plísňe:

kvasinky: 2-20 μm , sférické-eliptoidní

plísňe: vláknité

kvas. i plísňe: velmi silná bb. stěna
obsahující (typicky) = polysacharidy
(glukany, mannany, chitin)

pláznivá membrána: fosfolipidy
- Živočišné buňky:

nemají bb. stěnu $\Rightarrow$ mají pouze membránu
 $\Rightarrow$ jsou velmi křehké

• Rostlinné buňky:

- velké rozměry
- silná a odolná stěna / celulóza
- oblé a se desintegrují
- rostlinné bb a tkáně ych / kultur pom
mělé odolné než bb a rostlin

Metody pro dezintegraci bb:

Mechanické

- kulicové / perlové mlyny
- koloidní mlyny
- tlakové homogenizátory
- ultrazvukové

vysílají střížné napětí (sily) působící na
stěnu buňky

nebo působí silou přes
jemný mříčkový materiál

Chemické / fyzikálně-chemické

- zmrazování / tání
- dehydratace bb. (?)
- org. rozpouštědla, detergenty, alkalické prostředí, mordaning
- enzymatické (+ fagy)
- osmotické

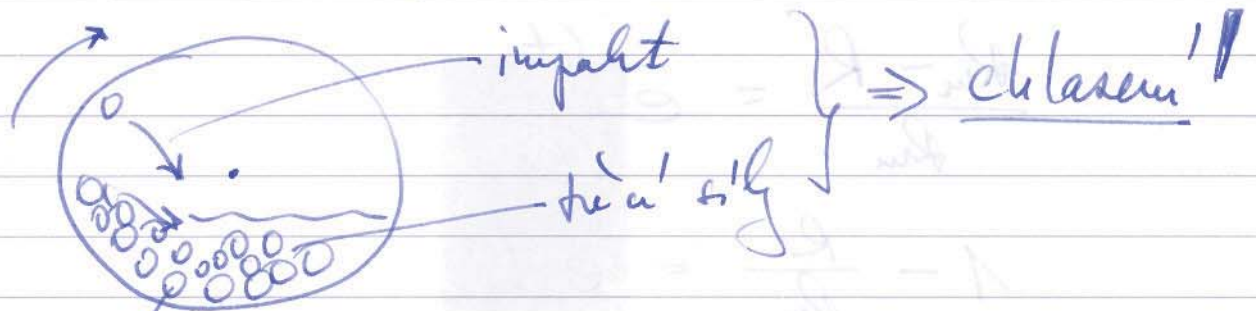
nanášení sil
a membrán

desintegrací metod je mnoho $\Rightarrow$
výběr?

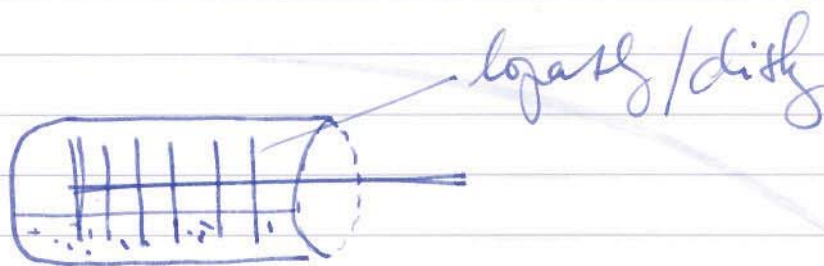
- plasticita bb
- stabilita produktu
- rychlost procesu
- cena



Kulicene' mly'ny



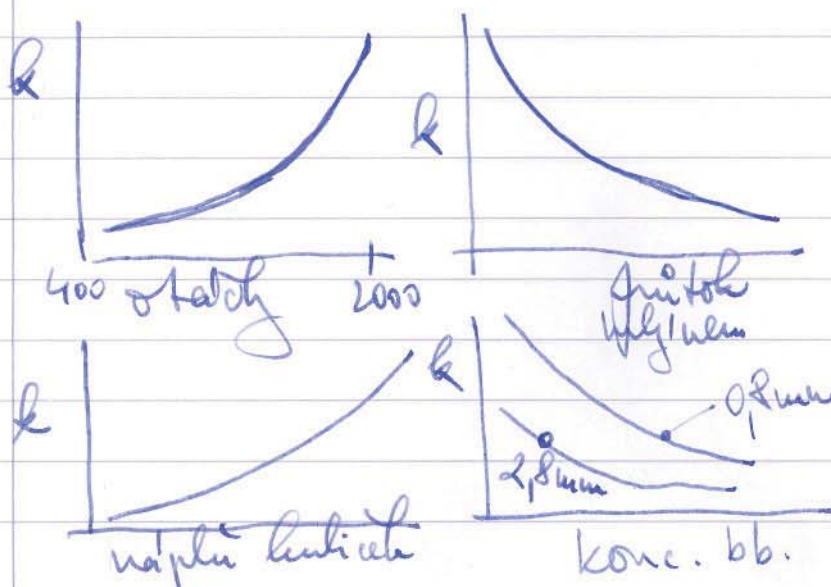
0,2-1mm shlenka' balstina
30-60% hum. bb v partu
1500-2200 r.p.m. (?)



uoln'o v'a'm' produktu ("release") hi netika 1. ra'den

$$\ln \frac{R_m}{R_m - R} = kt \rightarrow \%$$

linelicha' konst.
(glycolost o'ta'den',
konc. bb., pin-
ker kashic, unash
kashic, klyota...)



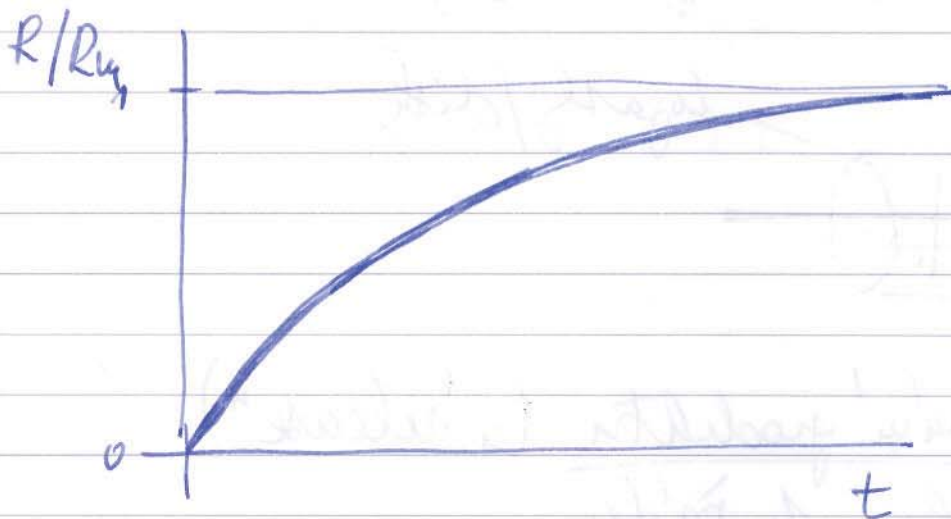
F)

$$\frac{R_{\infty}}{R_{\infty} - R} = e^{kt}$$

$$\frac{R_{\infty} - R}{R_{\infty}} = e^{-kt}$$

$$1 - \frac{R}{R_{\infty}} = e^{-kt}$$

$$\frac{R}{R_{\infty}} = 1 - e^{-kt}$$



- popis procesu s hlediska ztráty energie (empiricky Stahl)

$$\frac{dE}{dL} = -CL^P$$

$P \leftarrow$ "rad" procesu (kumulativní)

popisuje se pro popis
kumulativní poruchy

konstanta
únavy

charakteristický vlnový
úklon materiálu

popisuje vlastnosti materiálu (druhu) a jeho závislosti parametru (úklon) viz dále!

pro $P = -2$:

$$E = C \left(\frac{1}{L_2} - \frac{1}{L_1} \right)$$

- Rittingerův zákon

konv. pro účely vlnového
propr. distribuce
vlnění

pro $P = -1$:

$$E = C \ln \frac{L_1}{L_2}$$

- Kickův zákon

pro $P = -3/2$:

$$E = \alpha C \sqrt{\frac{1}{L_2}} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{q}} \right)$$

- Bondův zákon

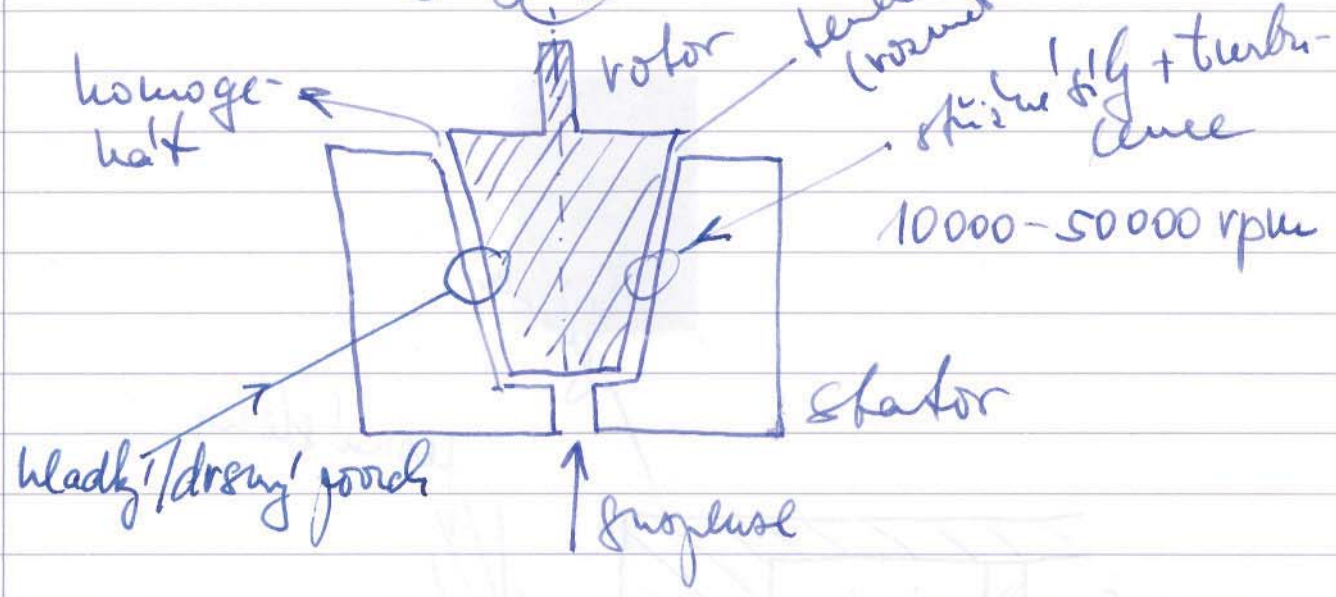
$$q = \frac{L_1}{L_2}$$

konstanta C se určuje empiricky, obvykle
je dána vlnovým

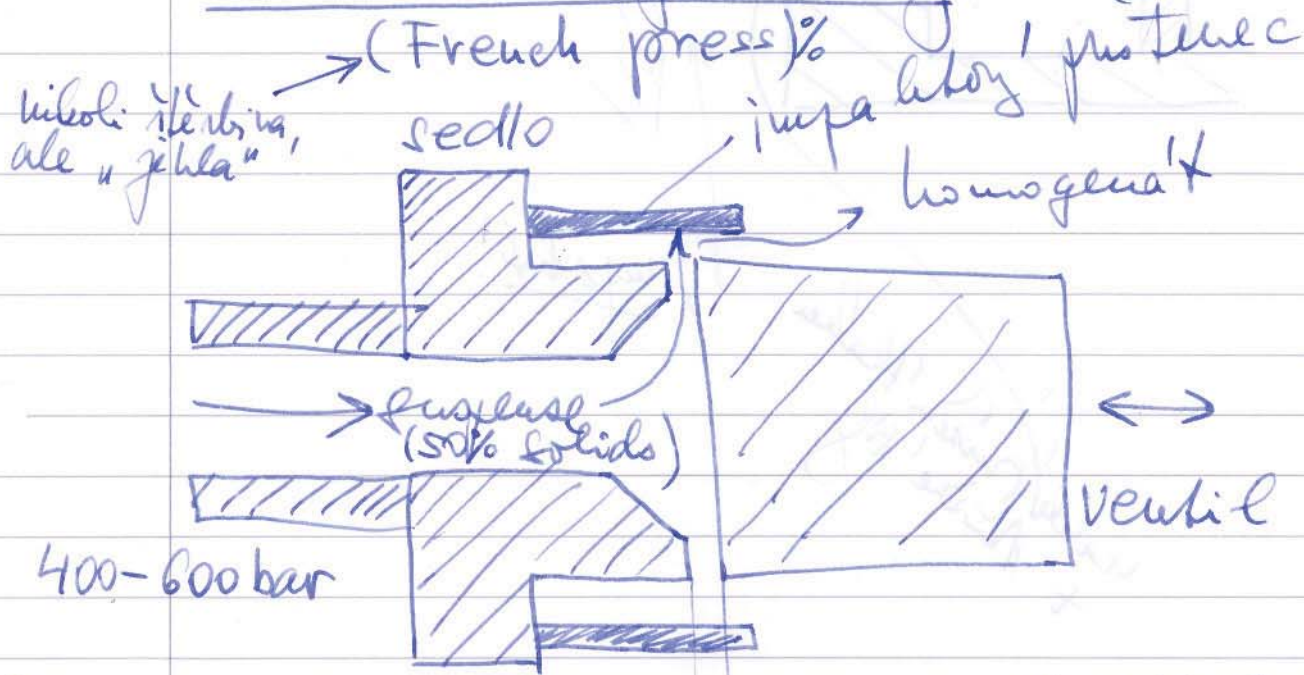
$$C = K f_c \leftarrow \text{odolnost mate-
riálu}$$

Rittingerova, Kickova nebo
Bondova konstanta

Koloidní mlýny



Tlakové homogenizátory: (X-press, Fenton-Gaulin)



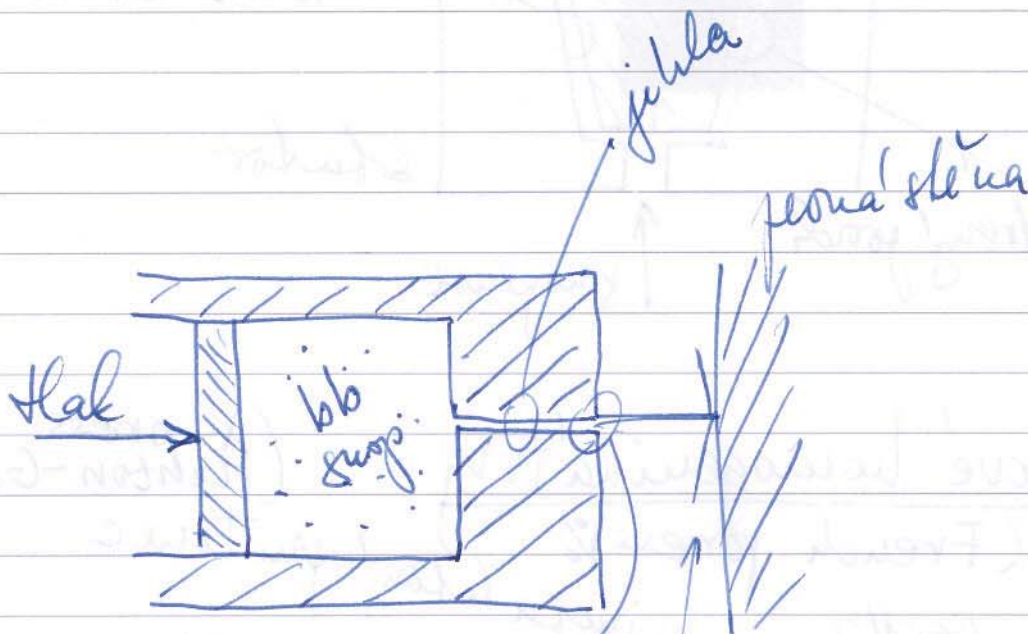
$$\frac{R_m}{R_m - R} = \left(\frac{d_p}{d_m} \right)^3$$

hladší stěrka!

mechanismus: střední síla ve stěrce + náraz bb na pístec + kavitace(?)

$$\ln \frac{R_m}{R_m - R} = k n P \leftarrow \text{pracovní tlak}$$
 korekce. $\rightarrow$ počet průchodů stěrky

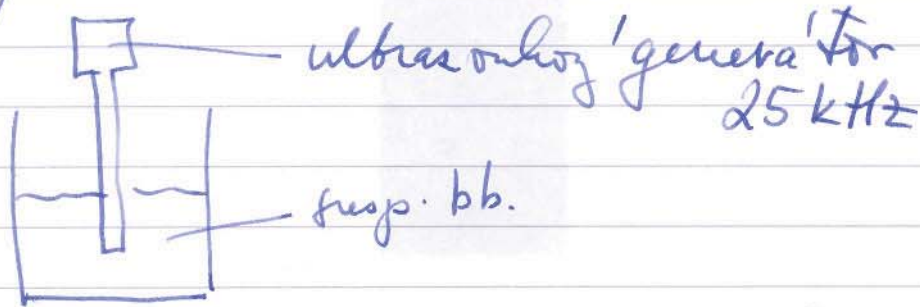
3



nahla
+
Pine
Haben
of

Ultrazvuková disintegrace

- spíše laboratorní metoda



- působí silý (tlak. vlny) + kavitace
- vysádají vysokou kinetickou energii
- ohrubo vadky
- ulh?

bakterie: 30-60 sec

kvasinky: 2-10 minut

obvykle se doplňuje některým chemikálem
jako bledem (kyselinou nebo org. rozpouštědlem)

Zmrazování/báči

- studená směs přizpůsobená k svedení
k báči bledé roztavení bytka
ledu

Osmotický šok: přenesení buněk do
prostředí s jinou vodivostí osm. tlakem
(do vody?) může způsobit jejich
prasknutí!

$$\pi = RTC$$

buněčná membrána pro
semitermeální π pro
osmotický šok
membrána

Organická rozpouštědla

- je vhodné rozpouštědlo + detergent Tween, Span... (11?)
acetone, DMSO atp.
- k suspenzi bb může vést k poškození bb membrán (nefonikace)

Enzymové metody ← doba působení? pH, teplota

lysozym - enzymatické uvolnění
bb stěny

E.C. 3.2.1.17 : katalyzuje hydrolýzu
1,4- β -vazeb mezi lys. N-acetylura-
kosou a N-acetyl-D-glukosaminu-
ylmi slož v peptidoglykanu

- je obsažen ve vaječném bílku a slizích
a v polacích sliznic
- enzym z hle myšičí ^{konverze} dostupný

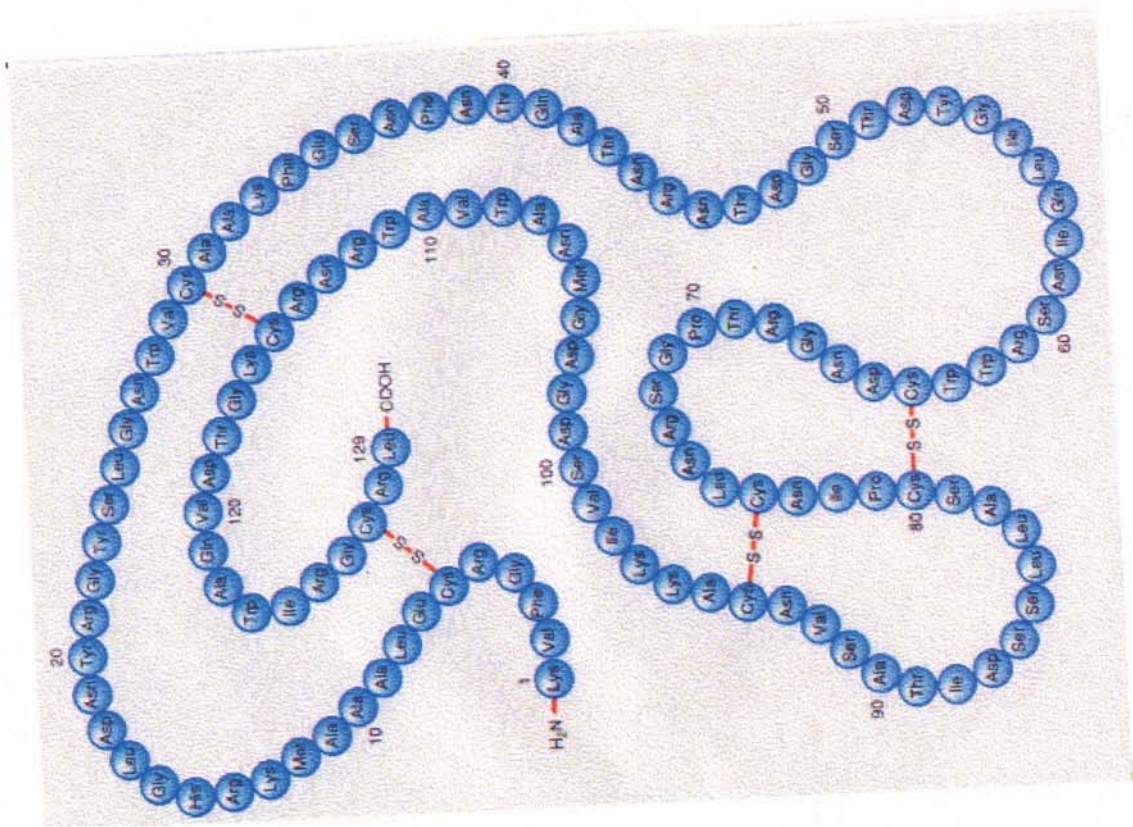
lysozym, lysofaptin, amylasa, celulas, kupa-
lugin, glykanaz, proteaz

- enzymová lyze bývá účinně reproduk-
ována, resp. přenositelná na jiné bb.
- poměrně nevhodná pro velké objemy
(míchání - homogenizace)
- lze použít protoplasty

Mikrofluidní zařízení:

- kamáchemy provádějí srovnání buňek,
které jsou "načteny" srovnáním "kódů",

Cystosyn



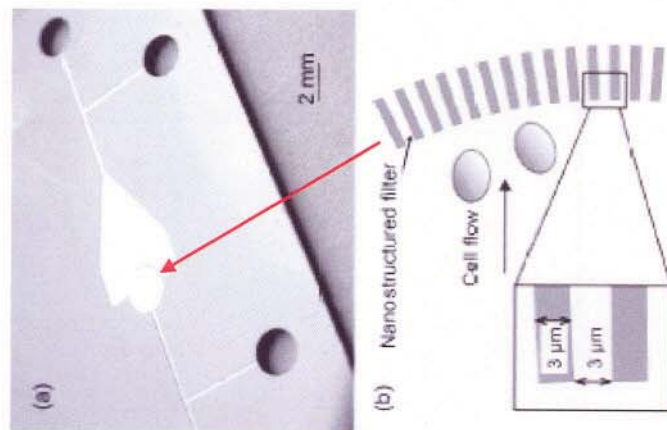


Fig. 1. (a) The nanostructured mechanical filter is shown in a photograph. (b) A schematic is shown of the mechanical lysis portion of the device that consists of a nanostructured array of micro-knives.

155 *Lab Chip*, 2003, 3, 287–291

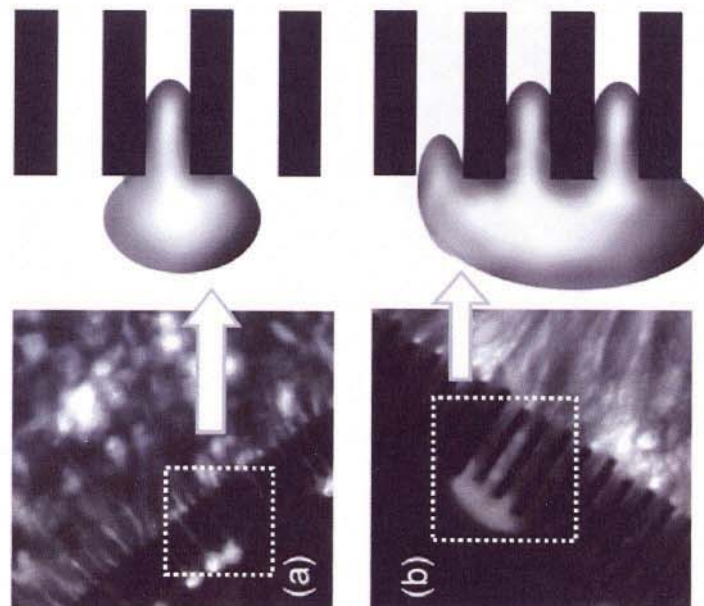


Fig. 4 Fluorescent pictures of two mechanisms of mechanical lysis at the nanostructured filter are shown and schematic drawings of these mechanisms are presented. Flow is from left to right. Cellular debris is visible fluorescing in the post-filter space. Single protrusions (a) and multiple protrusions (b) are observed repeatedly and representative pictures are shown here.

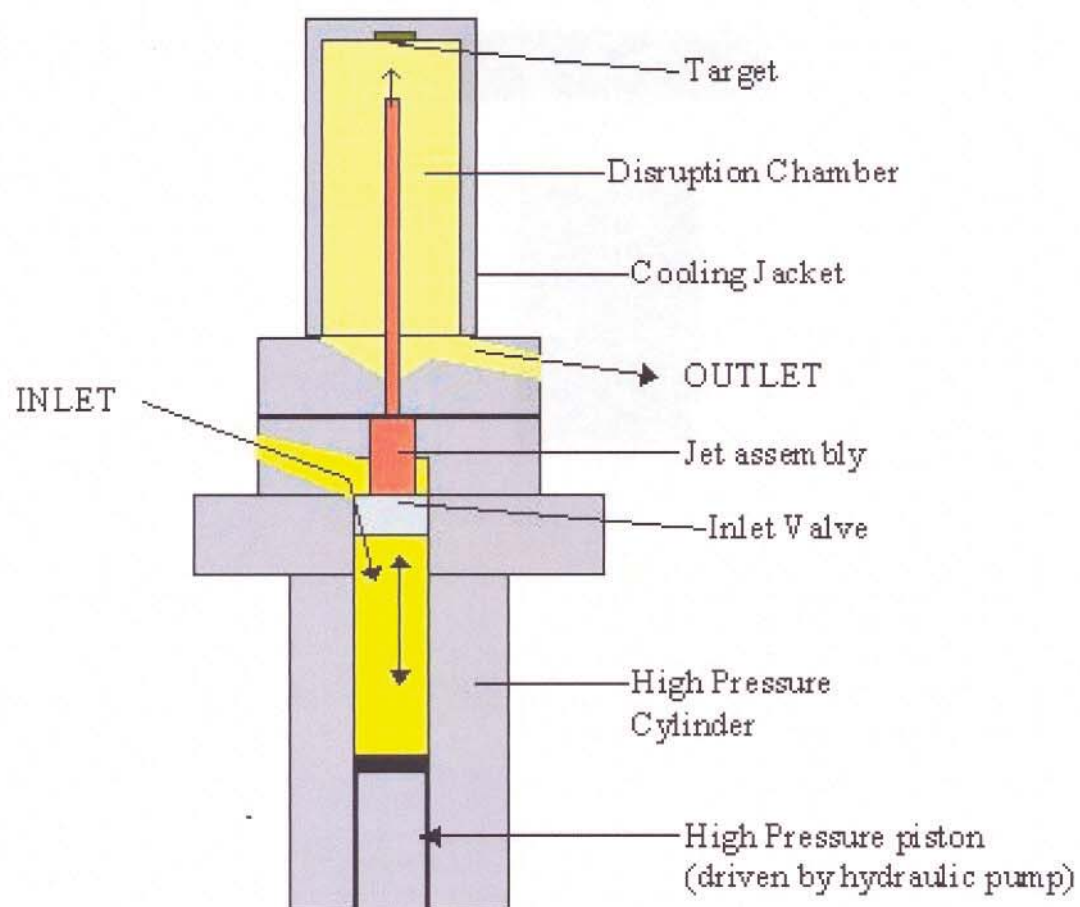
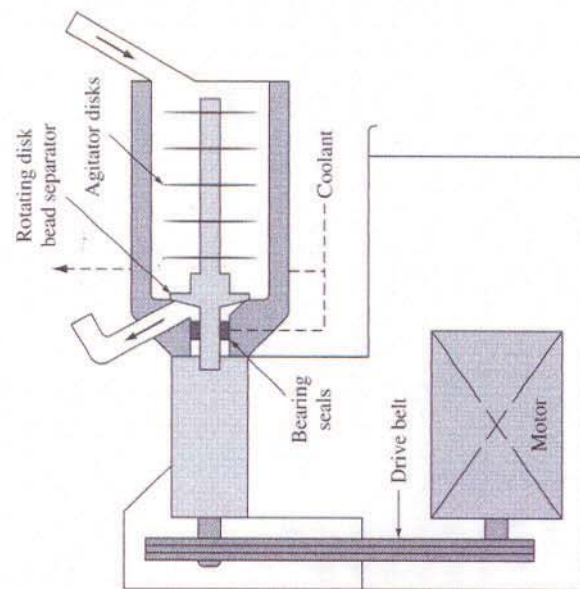


Figure 3.7 Schematic diagram of a typical bead mill, showing rotating agitator disks, sample inlet and outlet above the chamber, and rotating disk for the retention of beads.



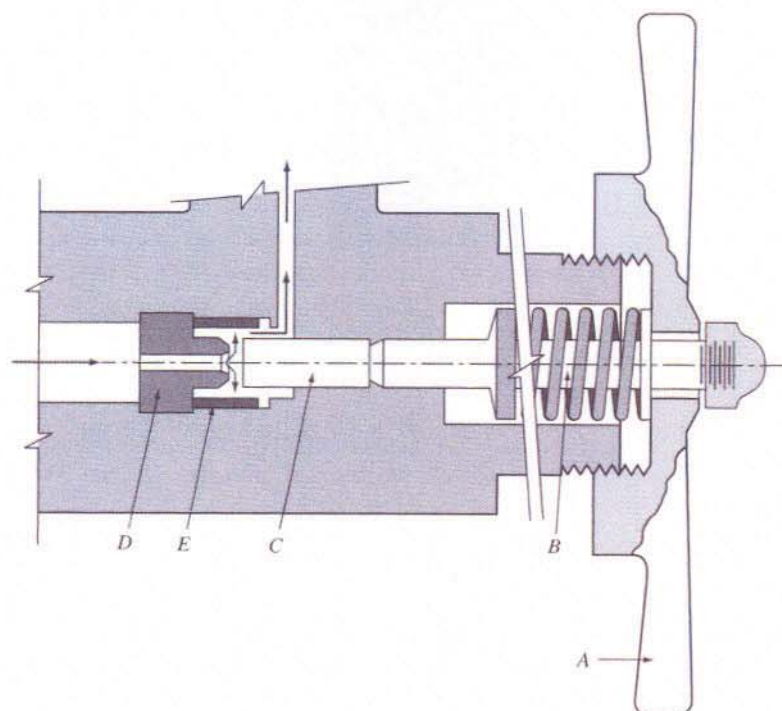


Figure 3.5 Details of a high pressure (Manton-Gaulin) homogenizer valve: A, handwheel for adjusting pressure; B, spring-driven valve rod; C, valve (see Figure 3.6); D valve seat (also see Fig. 3.6); and E, impact ring of hard material. The ring E is sometimes eroded by the impact of cells and debris, which can be abrasive. (Schematic based on a design by Manton-Gaulin APV.)

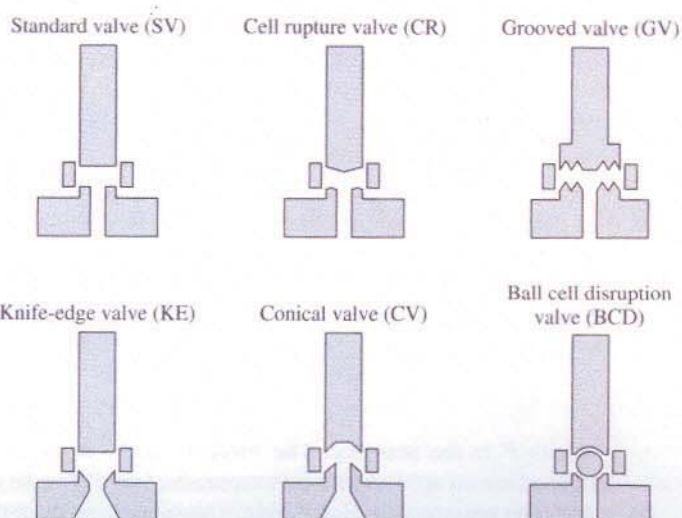
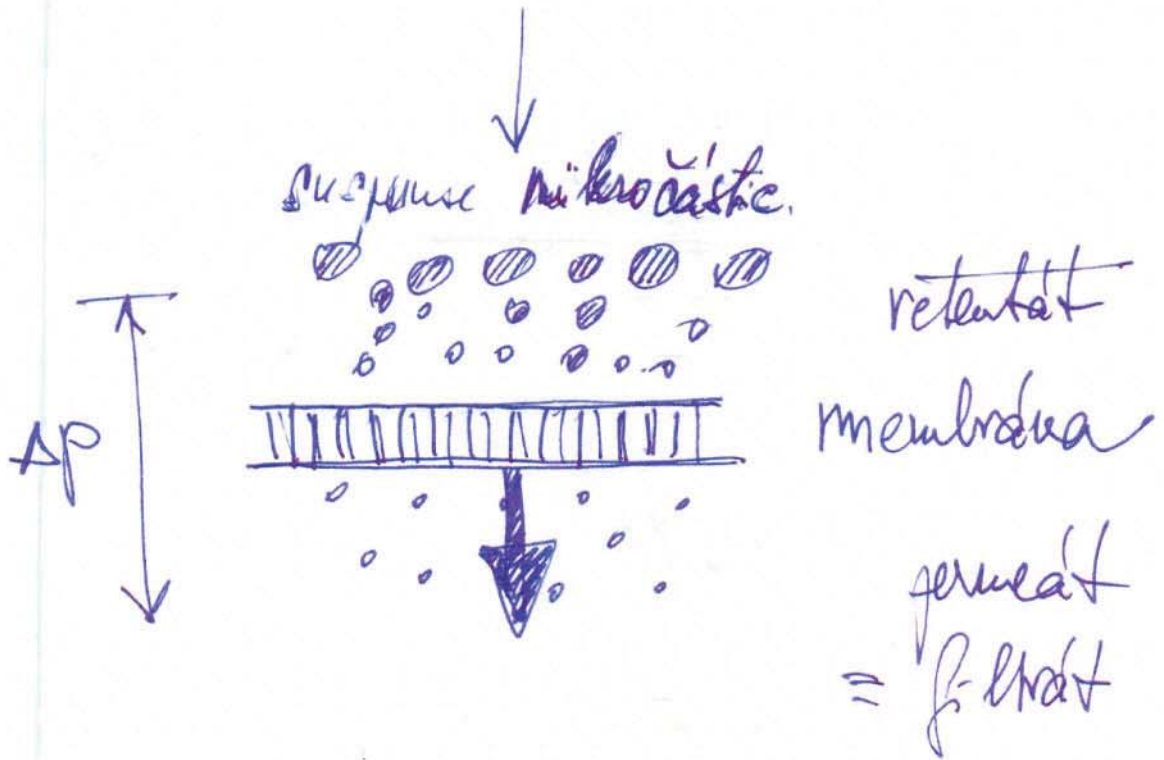


Figure 3.6 Configurations of high pressure homogenizer valves used in Manton-Gaulin homogenizers (Figure 3.5).

(20a)

homos- nebo polydisperní?



Ilustrace! obrázek ke str. 21

Microfiltrate, ultrafiltrate, nanofiltrate

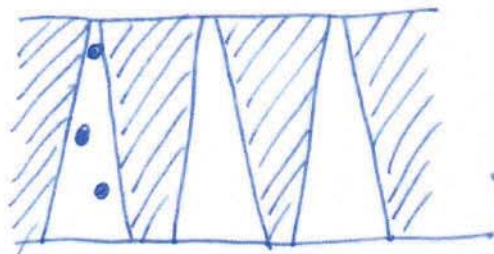
- pro separaci částic na řád rozměrů
(proby, mikrobu, velké částice, makro-
molekuly, ještě molekulární látky)
od kapaliny, se pomocí filtrací
a postupně zmenšující filtrací
připraveny: porézní membrány!

- velkost pórů musí odpovídat veli-
hosti částic:

microfiltrate: částice 0,1 μ m ÷ 10 μ m

ultrafiltrate: makromolekulární látky
(proby, NK...)

nanofiltrate: mikromolekulární látky
($Na^+ \sim Ca^{2+}$)...



asymetrická porézní
membrána (schéma)



symetrická membrána
(schéma)
póry < lineární
sestavení

► aplikacné formy membrán

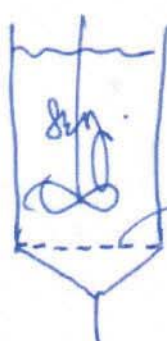
membrány pp. (nejednotlivé) majú v podstate
 štr. membránový model h.
 kompaktný a jednotný, ktoré obklopujú bu-
 nivočnú membránu i ďalšie štruktúry
 (pľúca, srdce, diskusové vlny,
 pľúca, kĺby) ⇒ membránové
manipulácie, hybnosť, organizácia
modely...

- modely:

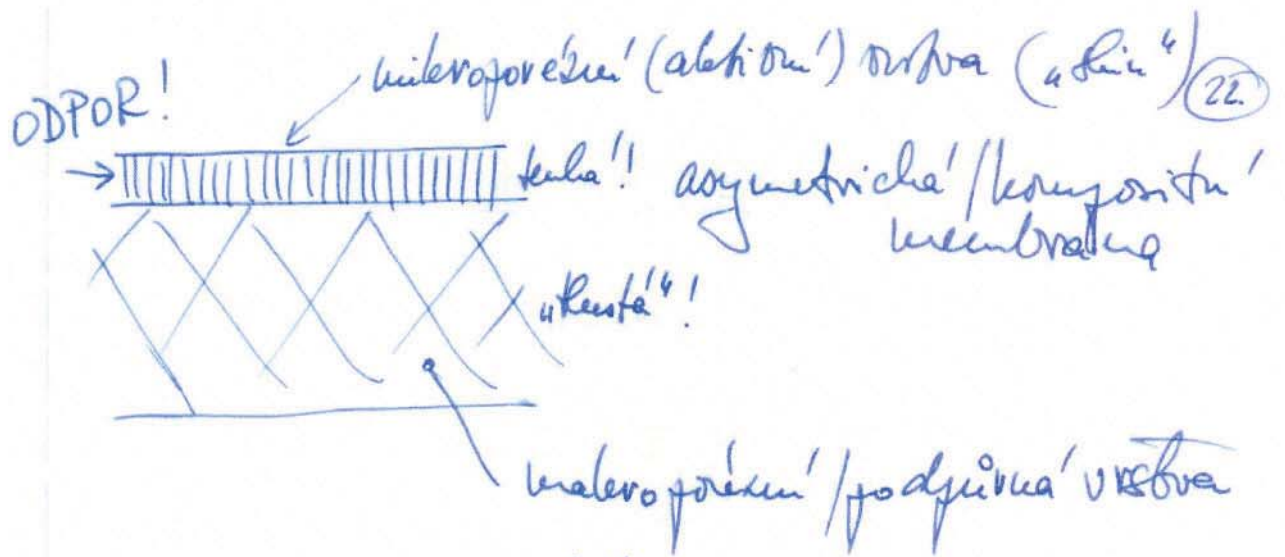
- i) s plochými membránami
- ii) s kĺbovými / spirálnymi membránami



- iii) s tubulovými membránami
 (duté vlákna)



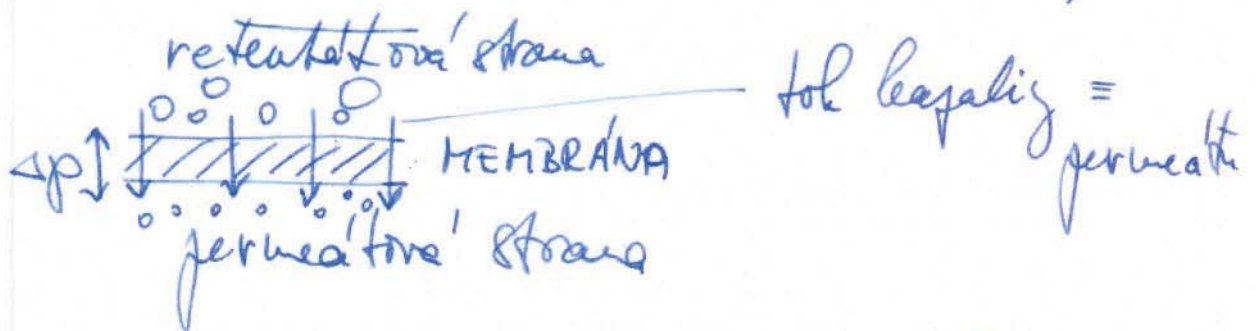
přírodní filtrační cely
 (ploché membrány)



materiály: $\begin{cases} \text{organické} \\ \text{anorganické} \end{cases}$

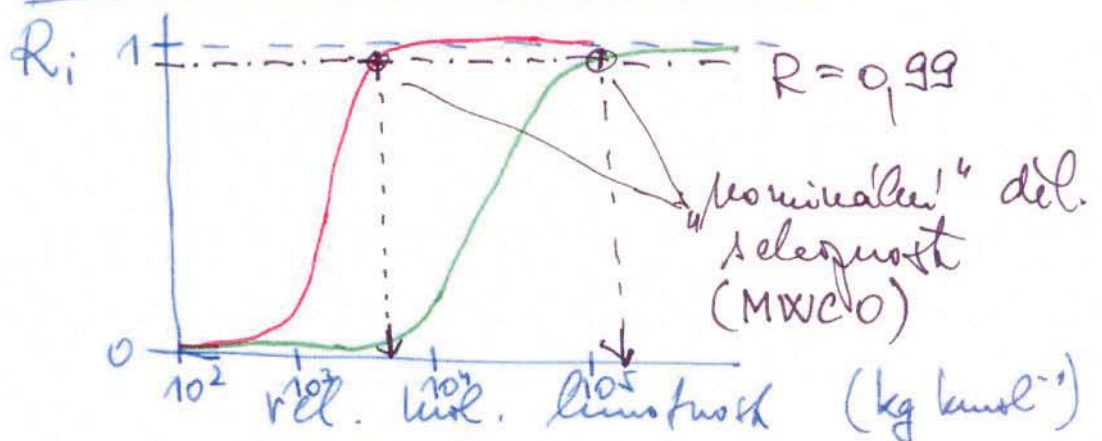
separačná schopnosť membrány:

rejimový faktor: $R_i = 1 - \frac{C_{i,psm}}{C_{i,rsu}}$

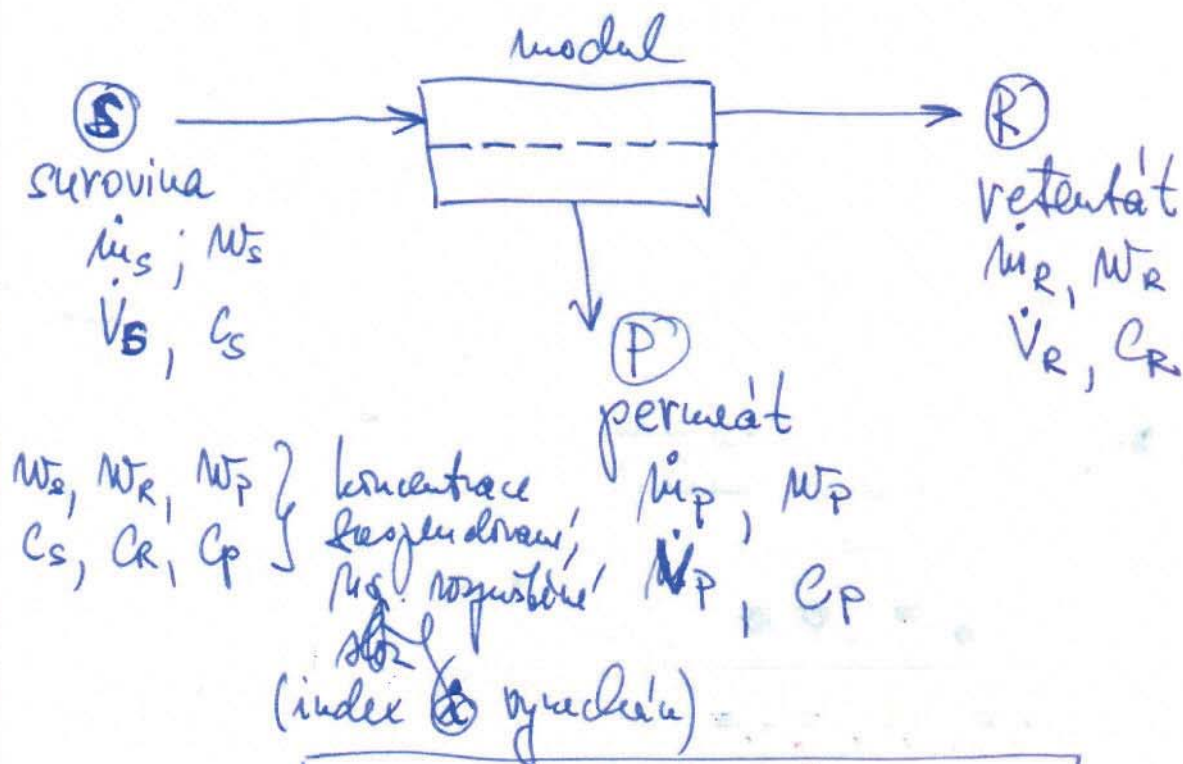


ideálne: $C_{i,psm} = 0 \Rightarrow R_i = 1$

hodnota R_i závisí na veľkosti častíc
 $\equiv$ na molekulovej hmotnosti



• bilancovalu' membr'no' faze



$$\dot{m}_S = \dot{m}_P + \dot{m}_R$$

$$w_S \dot{m}_S = w_P \dot{m}_P + w_R \dot{m}_R$$

$w_P = 0$

• Separatiefactor: $\frac{w_R}{w_S} > 1$ (pentru concentrare)

bilancovalu' obiectului a dat. m. (ultra- a nano-f)

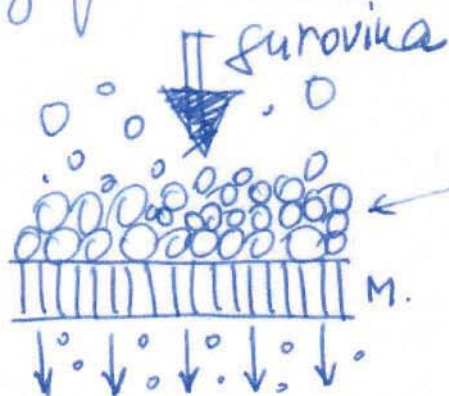
$$\dot{V}_S = \dot{V}_P + \dot{V}_R$$

$$C_S \dot{V}_S = C_P \dot{V}_P + C_R \dot{V}_R$$

releuati factor: $R = 1 - \frac{C_P}{C_R}$

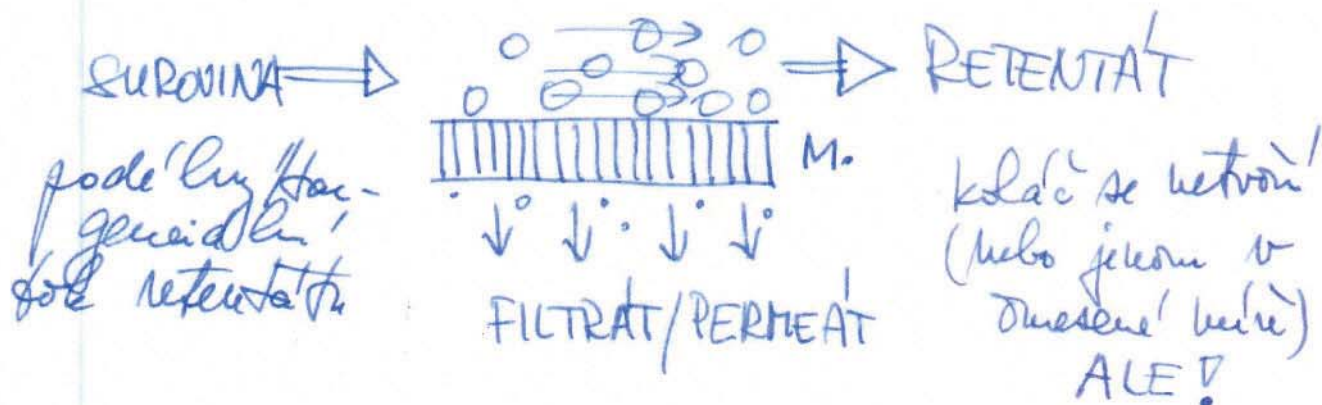
dva zpusoby provedeni' membr'any'ch
filtraci'

bez odtoku
retentatu

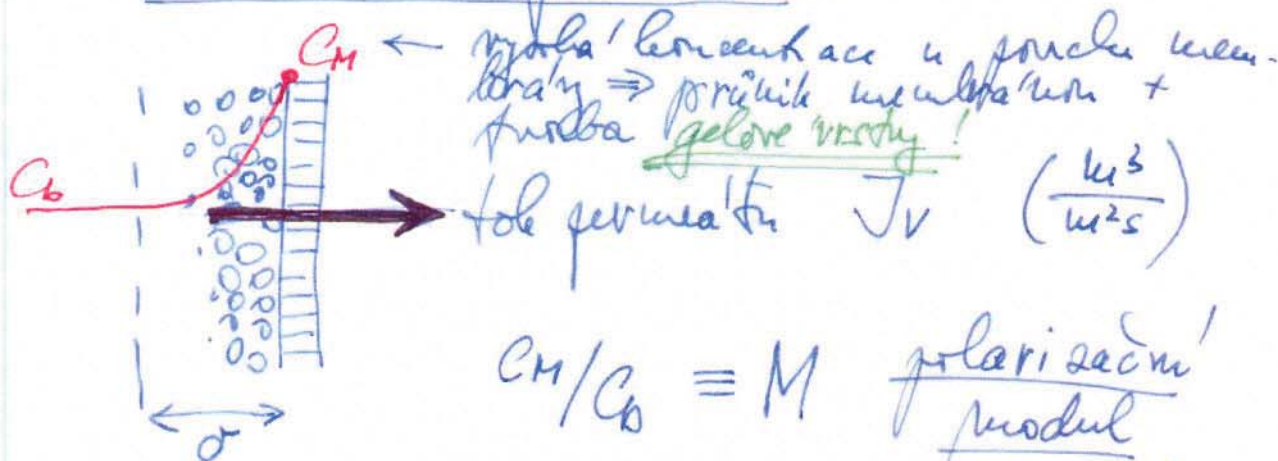


koláč - vysoký
hydraulický odpor

(analogické' koláčové' filtrační -
viz CH-I)



Koncentrační polarizace:



$$C_M/C_0 \equiv M \quad \text{polarizační} \\ \text{modul}$$

$M \geq 1$ - vzhledem' k' tvorbě
vrstvy !!!

(23a)

$$\underbrace{J_v c - \left(-D \frac{dc}{dz}\right)} = J_v c_p$$

po integraci a se priedpokladu
 $c_p \rightarrow 0$:

$$M = \frac{c_M}{c_0} = \exp\left(\frac{J_v}{k_c}\right)$$

stručni let priedpokladu hmoty mesi
 poroklen vedubrá / polarizaci /
 prstion a poroklen
 ($c_M, c_p, k_c \dots$ po stalen!)

$$k_c \equiv \frac{D_i}{\delta}$$

$$Sh = \frac{k_c d_{chr}}{D}$$

derivatni / priedoklad
 ($d_{chr} = d \rightarrow$ trubky;
 $d_{chr} = 2h \rightarrow$ stierky)

$$Sh = 0,04 Re^{0,75} Sc^{0,333}$$

laminárny

$$Sh = 1,62 \left(Re Sc \frac{d_{chr}}{L} \right)^{1/3}$$

turbulentný

$$Re = \frac{d_{chr} v \rho}{\eta}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\eta}{\rho D}$$

$$0,1 < Re Sc \frac{d_{chr}}{L} < 10^4$$

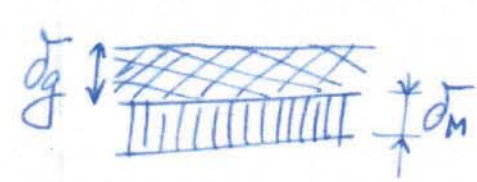
$$Re > 10^4$$

intenzita toku filtratu/permeatu:

$$J_v = \frac{\Delta p \cdot \pi}{\eta_p R_c}$$

osuvitich' vlak natoka
na stvane vlnitost'
J_v?

↑ hydraulický odpor
celkový



$$R_c = R_M + R_g = \frac{\delta_M}{P_M} + \frac{\delta_g}{P_g}$$

často: $R_M \ll R_g$

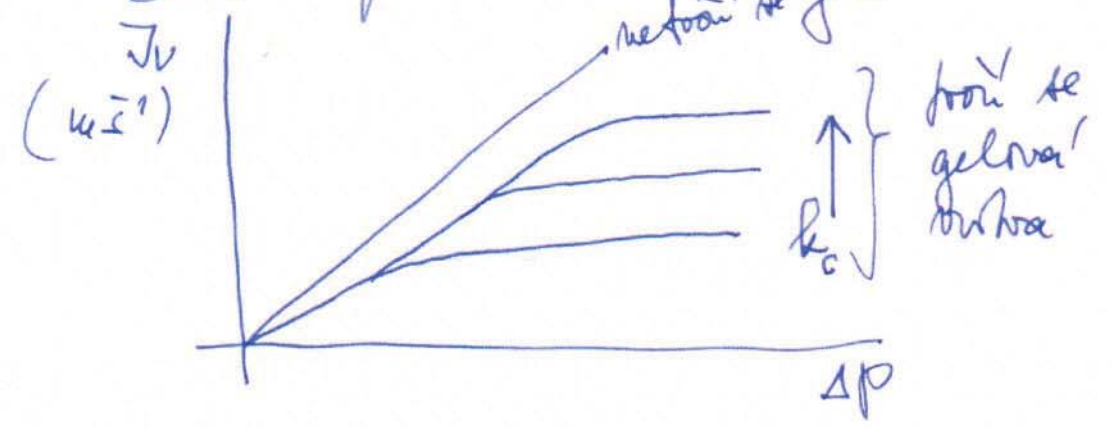
↑
vzdušná s čistou
kapalinou

↑
exponice
nečistoty

netvoří-li se gelová vrstva:

$$J_v = \frac{\Delta p}{\eta_p R_M} = \frac{\Delta p P_M}{\eta_p \delta_M}$$

- gelová vrstva velmi často vykasuje přesnou sloupci tekutost! $\Rightarrow$ snížili se Δp , odpor gelové vrstvy se zvyšuje $\Rightarrow$ límečkové usazenosti intenzita toku permeátu:



- potřeba' velkosti plochy membrány:

$$A = \frac{\text{tok permeace} \leftarrow \text{a bilance}}{\text{intenzita toku permeace}}$$

! kompatibilita jednotek

2 bice-
hicle!
rovnice

limitní intenzita obj. toku filtrátu:

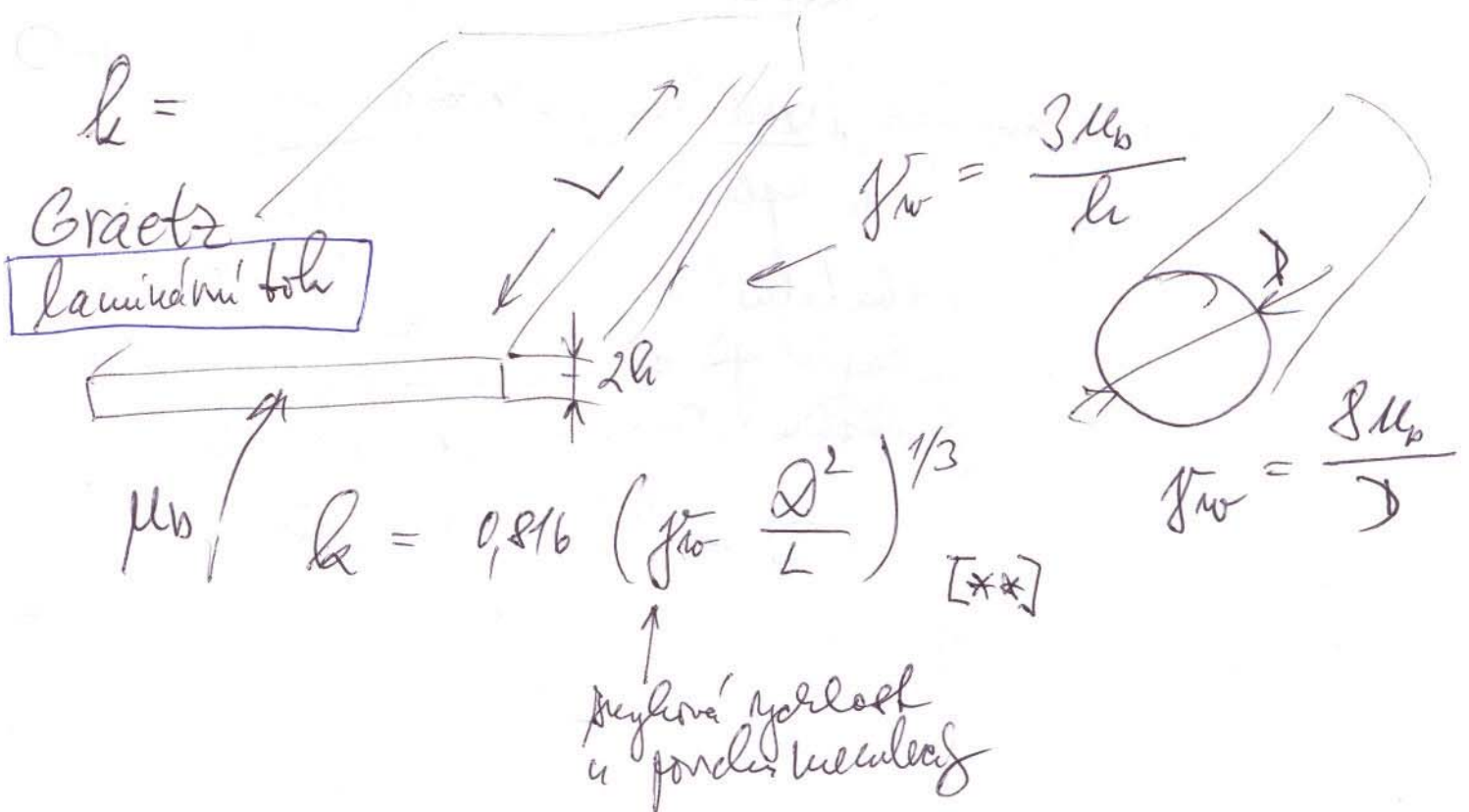
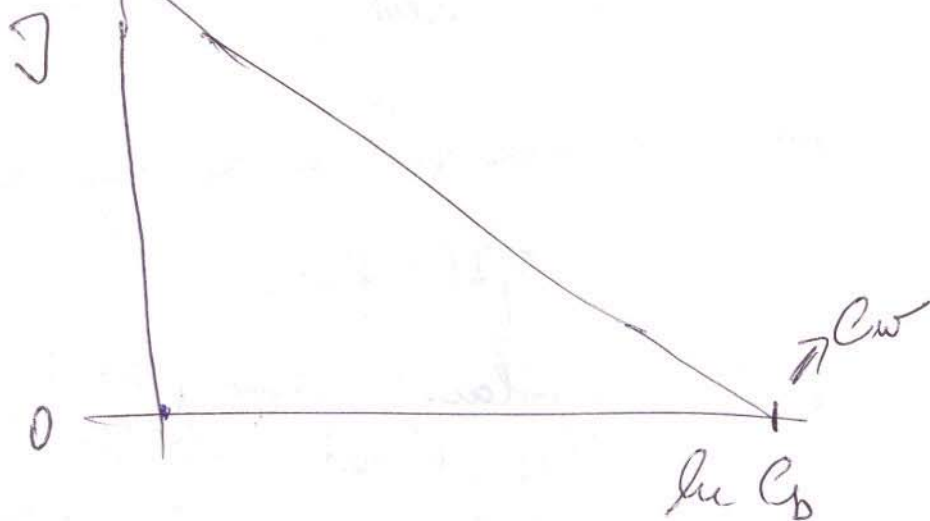
$$J_v^{\infty} = k_c \text{ au } \frac{C_{i, \text{gel}}}{C_{i, \text{bulk}}}$$

$$\frac{C_w}{C_b} = \exp\left(\frac{J}{D}\right) = \exp\left(\frac{J}{h}\right) \quad (a)$$

$$\ln \frac{C_w}{C_b} = \frac{J}{D} \quad h = \frac{J}{D}!$$

$$\ln C_w - \ln C_b = \frac{J}{h} \quad J = h \ln \frac{C_w}{C_b}$$

$$J = h \ln C_w - h \ln C_b$$



61!

po "velike" casticice ($> 0.1 \mu m$) jia nilec poudet
 naly odoseu' po razporedu' molicul
3 dve teorije:

a) diffuse sprolana' ~~hydrodynamic~~ ^{shear-induced} ("shear-induced diffusion")
 casticice po valodilike spisoben, ybha'vay 4
 a polarizadu' My a kolidejn' casticice mi
 v gunde $\Rightarrow$ polyb analogij' difuzi

$$D_s = 0,3 \eta_w a^2 \text{ — polomer casticice}$$

↑ "shear-induced" (plah' po $0,2 < \phi < 0,4$)

po laminirani' foli (po dovanen' do $[**]$).
 ↑ obj. sloud castic

$$k = 0,366 \eta_w \left(\frac{a^4}{L} \right)^{1/3}$$

Stibem sprolana' diffuse domineji po
 casticice o velikosti do $30 \div 40 \mu m$!
 po neti' casticice ke unit pridstbon:

b) ~~hydrodynamic~~ ²⁾ inertial' ~~hydrodynamic~~ n'f (inert lift)

sa'ne' se uplativast, k'fz sep nem'
 pamedbaten' velikosti. ^{↑ po castic!}
 (Muc kaj'a' f' obitelu' inertialu' n'la
 polyb casticice medeeu' od molicul)

$$\gamma = \frac{0,036 \rho_0 a^3 \eta_w^2}{\eta_0}$$

pro turbulentu! tok :

hydraulicky průměr

(b)

$$Sh = \frac{k D_h}{D} = f(Re, Sc, L/D_h)$$

$$Re = \frac{D_h u_p \rho}{\eta}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D}$$

$$D_h = 4 \frac{S}{\sigma}$$

$$Sh = 0,082 Re^{0,69} Sc^{0,33}$$

Pr:

filtrace

Membránová separace slouží k odstranění
malých molekulárních složek a rozpouštěnin
ze směsí, které mají vyšší molární hmotnost, než
složky, které mají být odstraněny. Tato separace
probíhá přes membránu, která je schopna
propustit pouze malé molekuly a zadržet velké.
Difuzní koeficient rozpouštěniny je $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Viskozita rozpouštěniny je $1,2 \text{ cP}$ a
hustota $1,1 \text{ g cm}^{-3}$. Roztok proudí rychlostí
UF membránou rychlostí 300 cm s^{-1} . Učte
hodnotu polarizace koeficientu pro trans-
membránovou rychlost $45 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$.

$$Re = \frac{D_h u_p \rho}{\eta} \Rightarrow \text{Wieder' laminar' flow} \quad (c)$$

$$D_h \equiv \text{piner diameter} = 0,1 \times 10^{-2} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$u_p = 300 \text{ cm s}^{-1} = 3 \text{ m s}^{-1}$$

$$\rho = 1,1 \text{ g cm}^{-3} = 1100 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\eta = 1 \text{ cP} = 0,0012 \text{ Pas}$$

$$Re = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 1100}{0,0012} = 2750$$

$$Re > \underset{Re_{kr}}{2000} \Rightarrow \underline{\text{turbulent' flow!}}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D} = \frac{0,0012}{1100 \cdot 9 \cdot 10^{-11}} = 12121$$

$$Sh = 0,082 \cdot Re^{0,69} Sc^{0,33} = 0,082 \cdot 2750^{0,69} \cdot 12121^{0,33}$$

$$Sh = 431$$

$$k = Sh \frac{D}{D_h} = 431 \cdot \frac{9 \cdot 10^{-11}}{0,001} = 3,88 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$$

$$M \equiv \frac{C_w}{C_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) = \exp\left(\frac{45 \cdot 10^{-3}}{3600 \cdot 3,88 \cdot 10^{-5}}\right)$$

$M = \exp(0,322) = \underline{\underline{1,38}}$

↑
foliarisat' modul

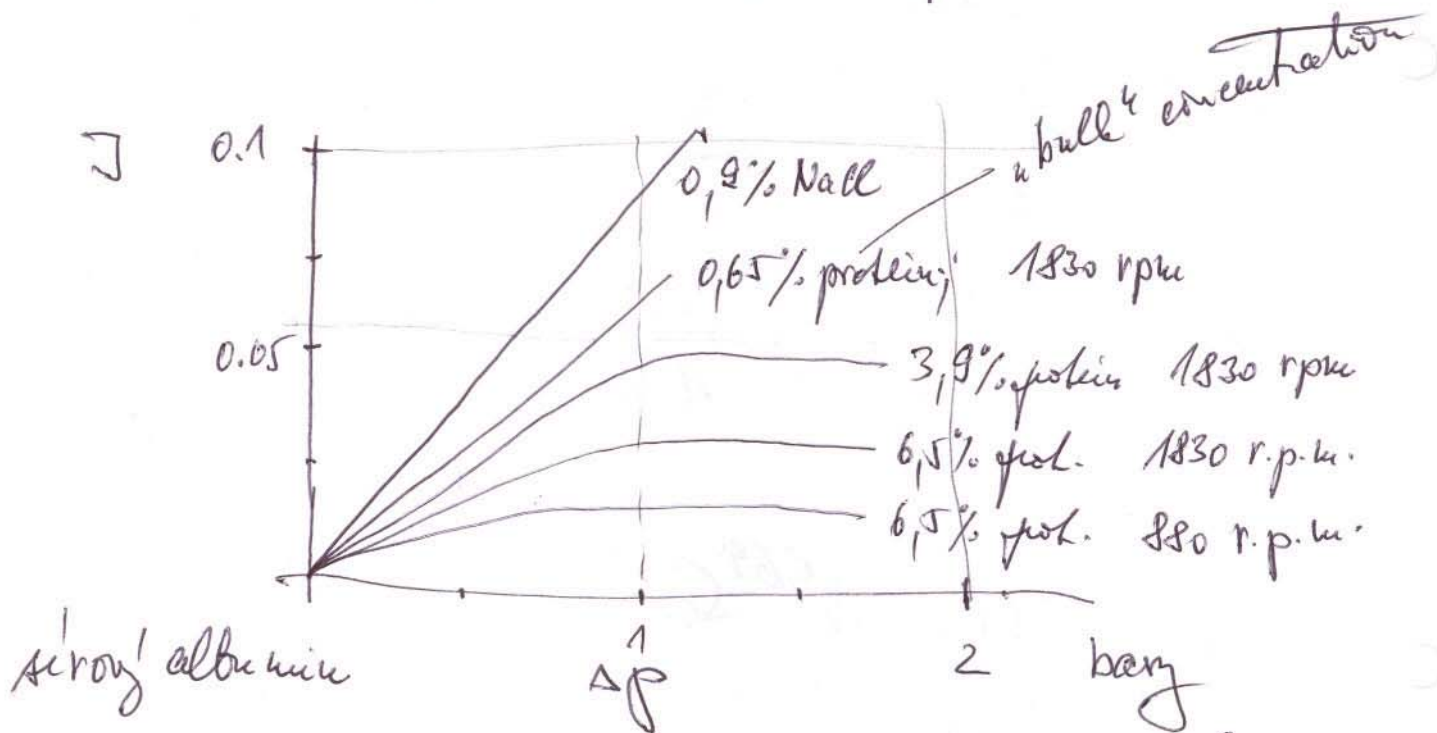
transmembrane flux:

polarized coefficient
rap. stat

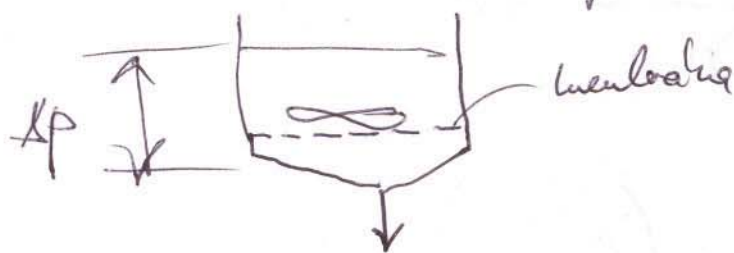
$$J = \frac{\Delta p - \sigma \Delta \pi}{\mu_0 (R_m + R_p)}$$

incentive μ_0 (polarized) membrane
viscosity permeability (resistance)

$$\Delta \pi = RT C_w \quad (\text{from } 2 \rightarrow 1)$$



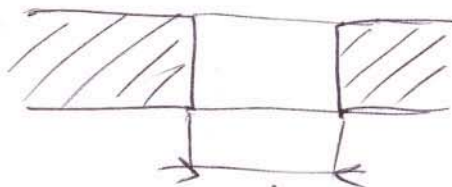
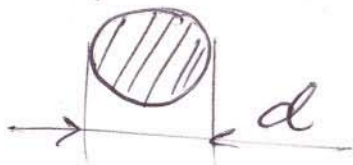
ultraf. chace or from membrane cell



Caracteri' (cuza'va'ie') ale membranelor:
(membrane foling)

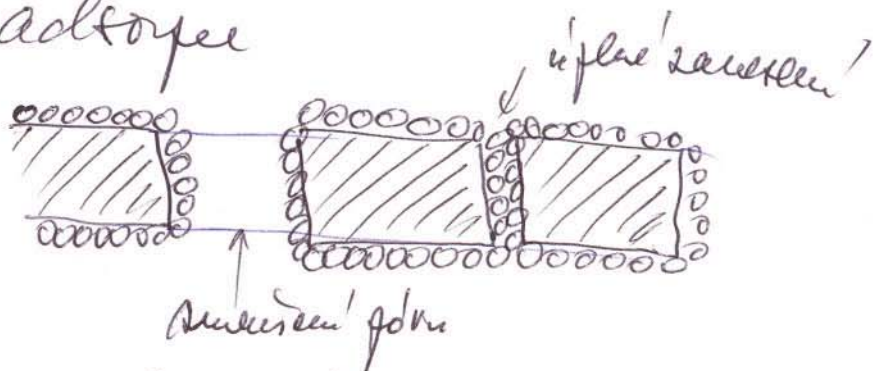
(d)

- mărimea se distinde în funcție de mărimea porilor și în funcție de dimensiunile intervalelor mari porilor / mărimea membranelor a stării fizice și de spațiul rămas în fund
- caracterul membranelor vede de porii interni și de permeabilitate a mării și de selectivitate membranelor (permeabilitate membranelor) $\rightarrow$ (membrane se pot schimba plasticitate membranelor)
- mărimea și funcția caracterului membranelor pot fi diferite (fără intervenții și fără nici un fel de !:
 - adsorbție proteică se poate face
 - depozite de proteine se adsorb pe membrane
 - acumularea se distinde în funcție de polaritatea



$d_p \leftarrow$ porii în membrana

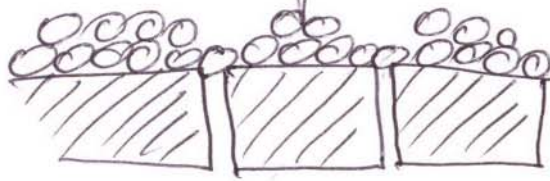
$d \ll d_p$: $\Rightarrow$ adsorbție

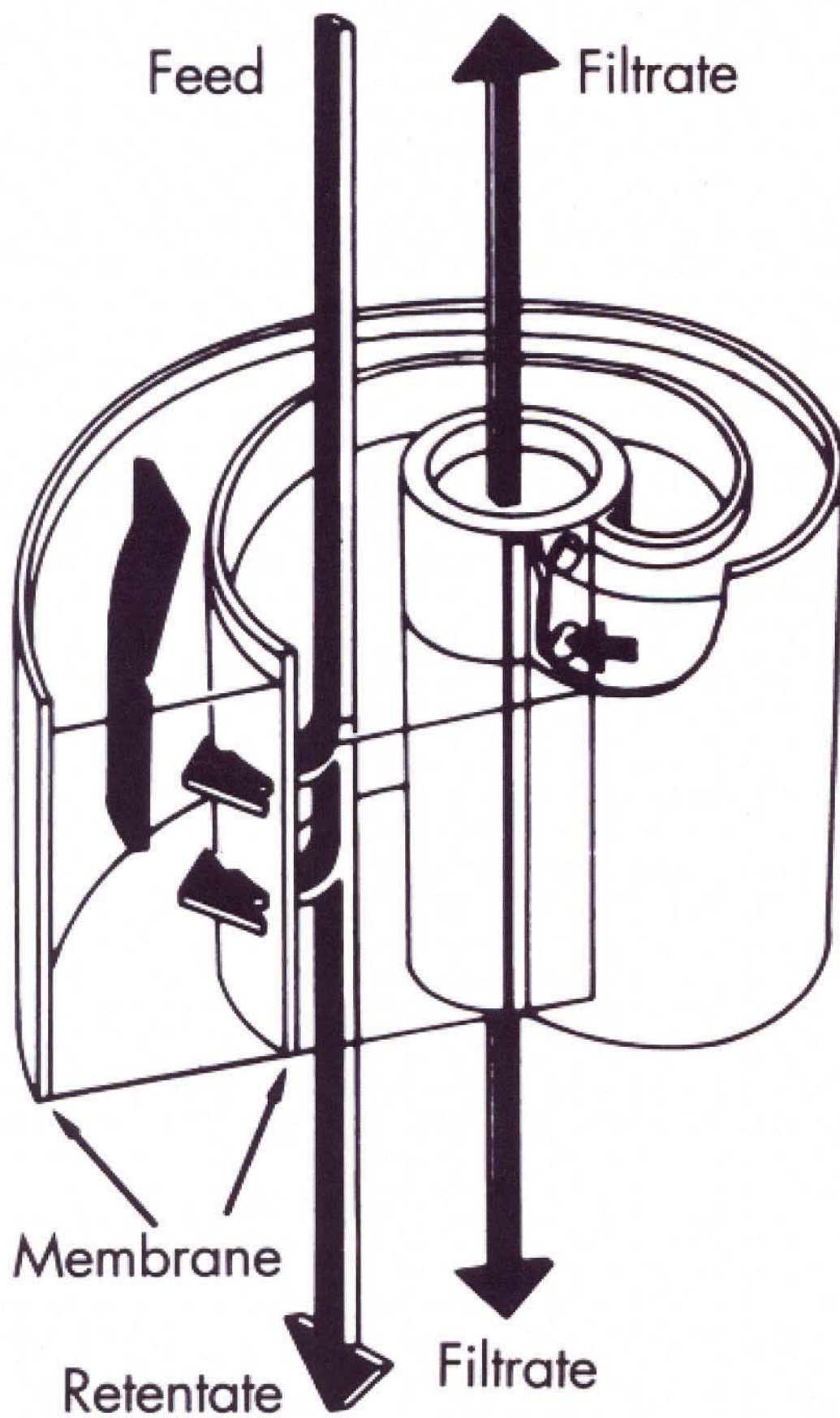


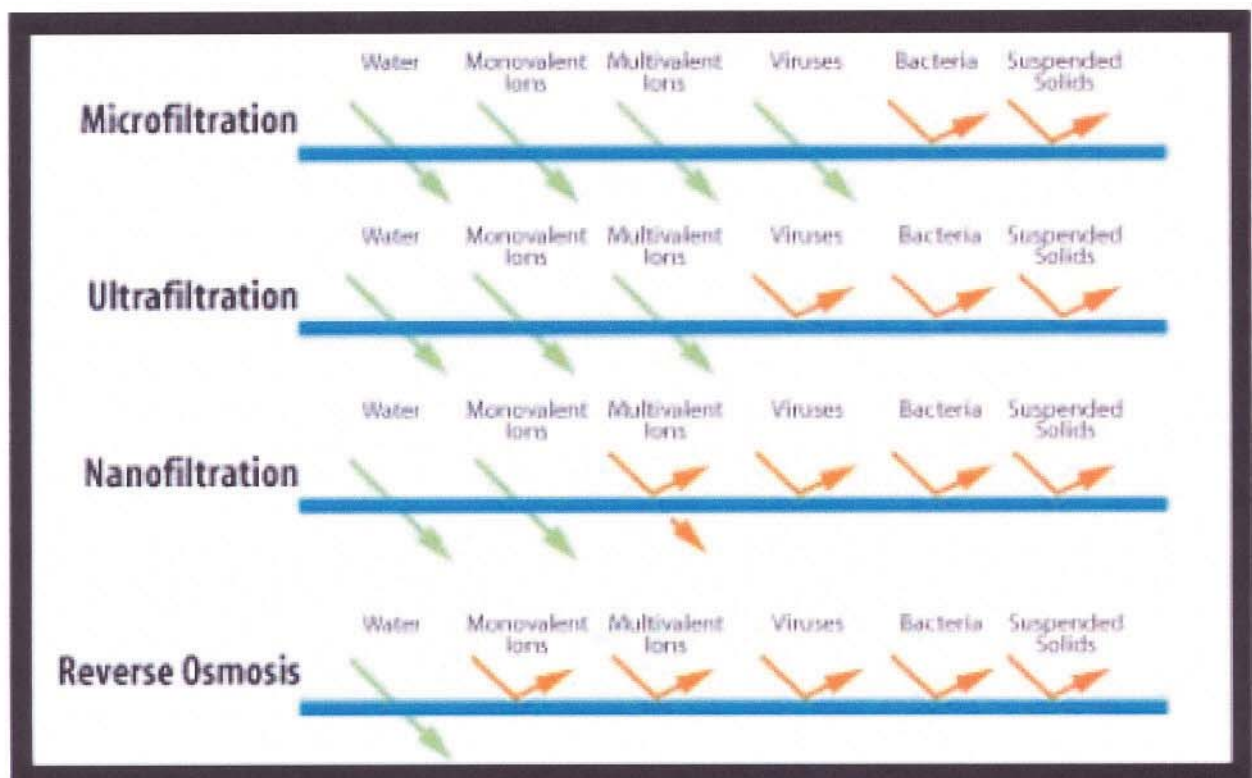
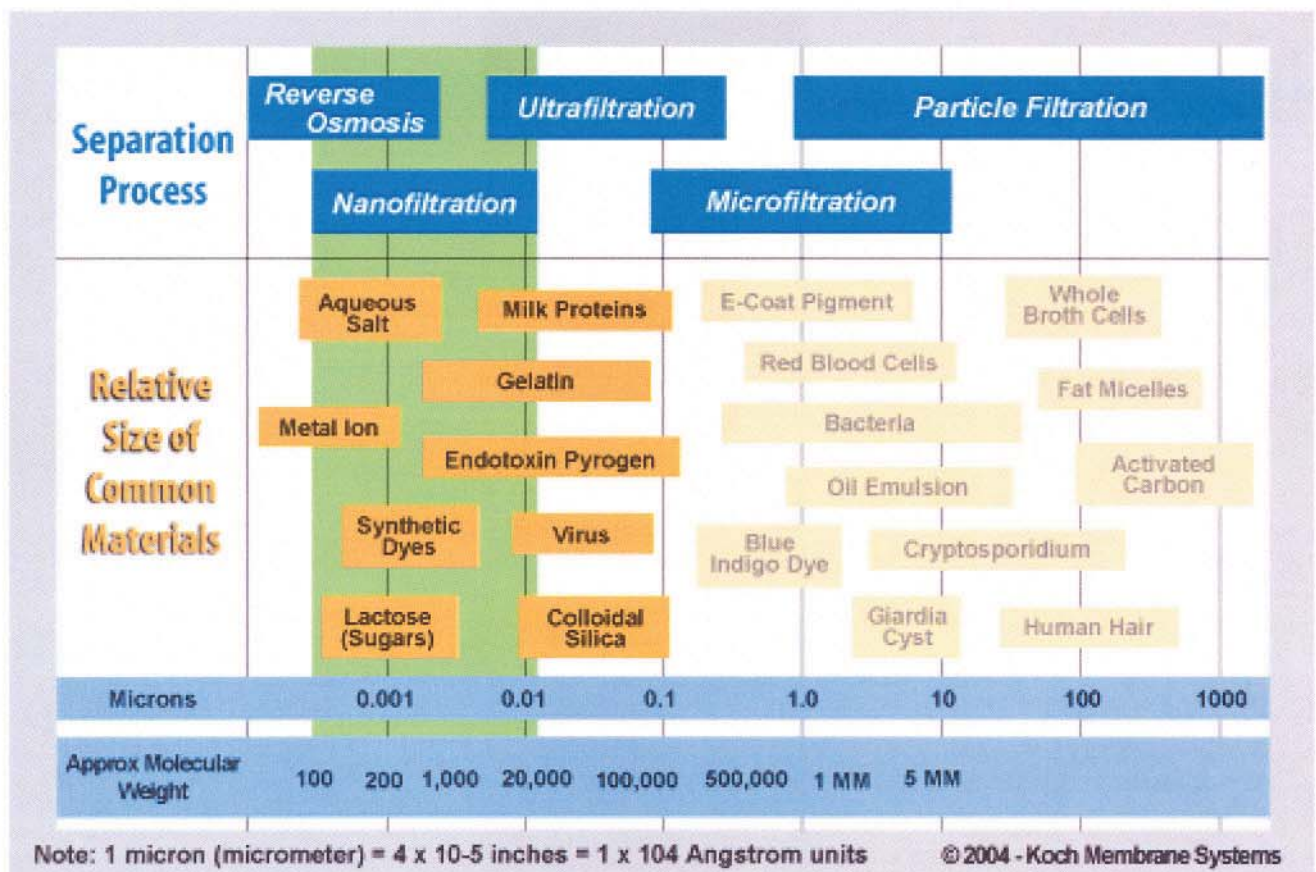
$d \sim d_p$: $\Rightarrow$ blocarea porilor



$d > d_p$: deprise







Membrane Process Characteristics

Concentration polarization model

The concentration profile of solute molecules close to the membrane surface is shown in Fig. 1. At steady state, a material balance of solute molecules in a control volume within the concentration polarization layer yields the following differential equation:

$$J_v C - J_v C_p + D \frac{dC}{dx} = 0 \quad (1)$$

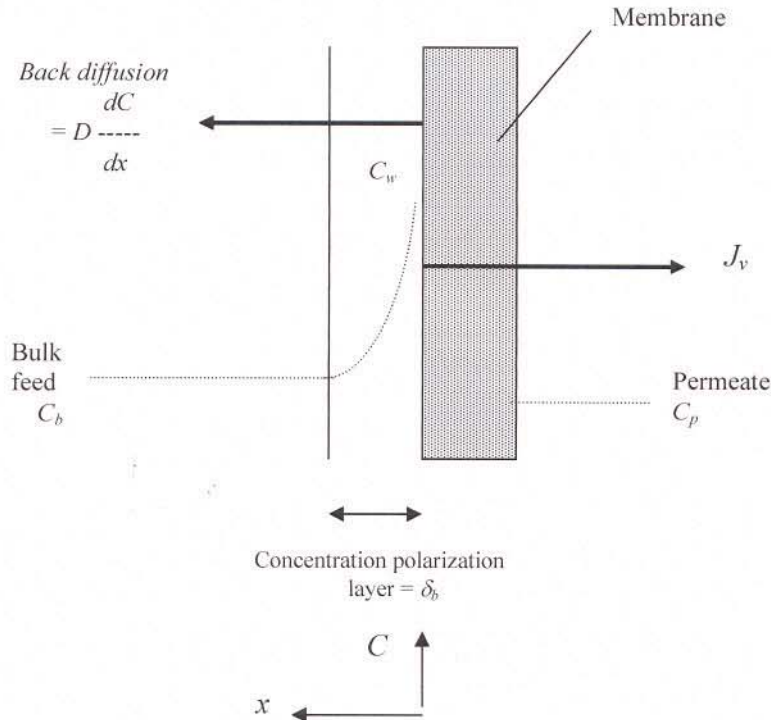
Integrating this with boundary conditions ($C = C_w$ at $x = 0$; $C = C_b$ at $x = \delta_b$), we get

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_w - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (2)$$

k (= mass transfer coefficient) = D / δ_b

This equation is known as the concentration polarization equation for partially rejected solutes. For total solute rejection, i.e., when $C_p = 0$, the equation reduces to

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_w}{C_b} \right) \quad (3)$$



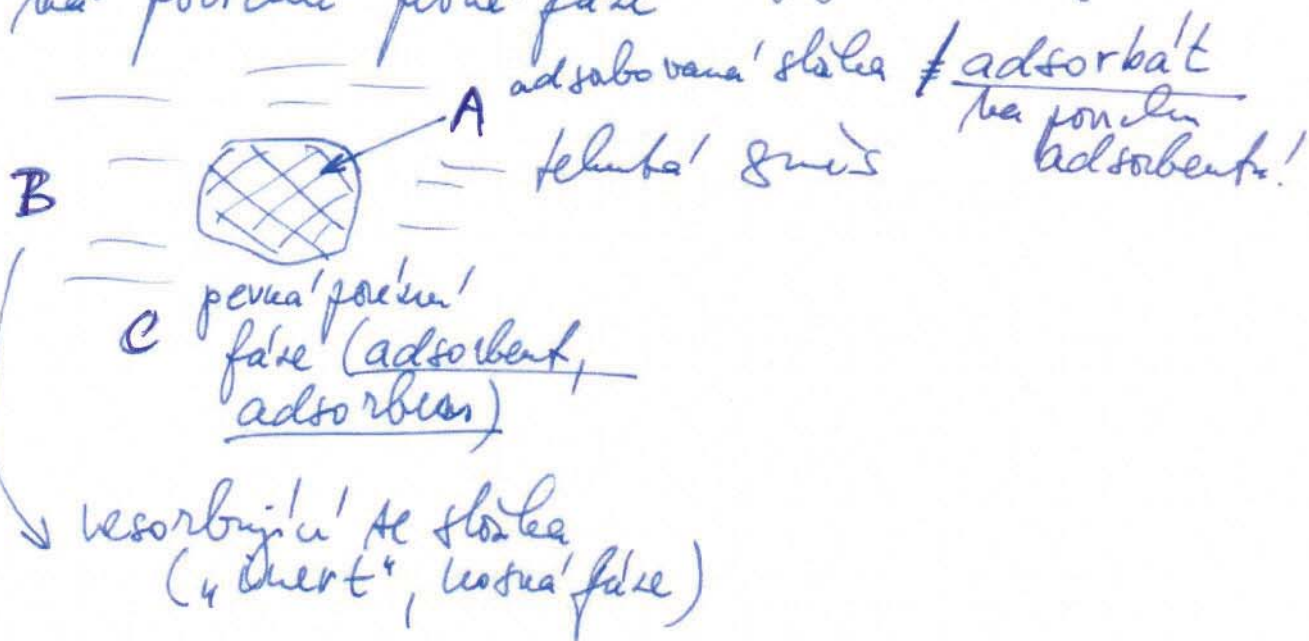
When the solute concentration at the membrane surface reaches the saturation concentration for the solute (C_s), or the gelation concentration of the macromolecule (C_g), there can be no further increase in C_w . Thus

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_s}{C_b} \right) = k \ln \left(\frac{C_g}{C_b} \right) \quad (4)$$

This is referred to as the gel polarization equation. It indicates that when C_w equals C_s (or C_g) the permeate flux is independent of the TMP. In the pressure independent region, the permeate flux for a given feed solution is only dependent on the mass transfer coefficient. For a particular mass transfer coefficient the pressure independent permeate flux value is referred to as the limiting flux (J_{lim}). According to the gel polarization model, the existence of this limiting flux is a consequence of gelation of the solute at the membrane-solution interface.

ADSORPCE, CHROMATOGRRAFIE

- Adsorpce - oddělování složek směsi vyjádřené (velmi) nízkou koncentrací v tekutině (plynu nebo kapalném směsi) jejich zachycením na povrch pevné fáze



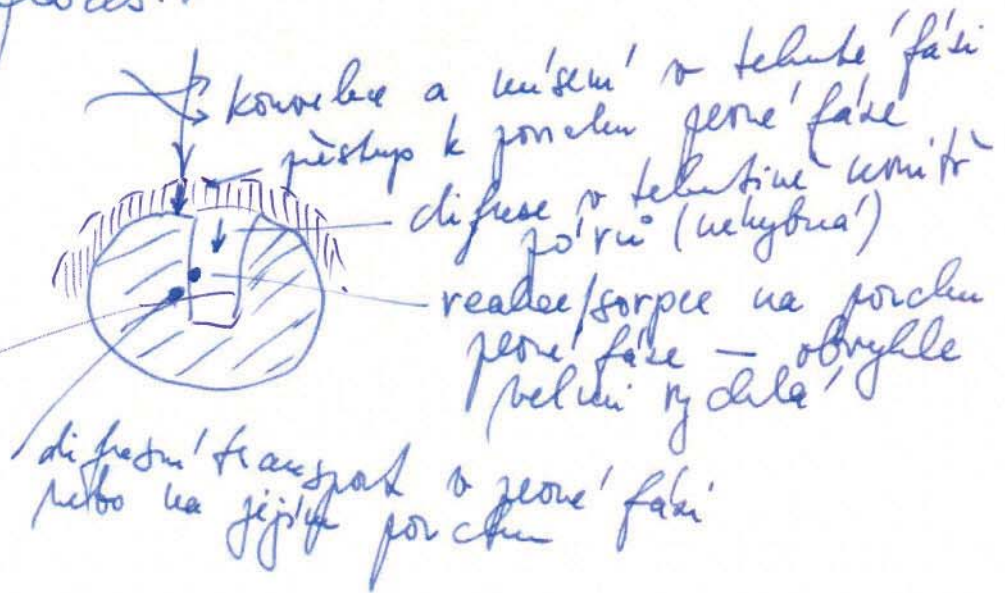
- Aplikace:
 - odstraňování nečistot z kapaliny
 - odbarvování
 - separace složek od rozpustitele
 - dělení složek $\leftarrow$ chromatografie
 - čistění plynů

- Pevná fáze pro adsorpci $\leftarrow$ vysoce porézní materiál (až $10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ vnitřního povrchu)!
 - aktivní uhlí
 - aktivní oxid hlinitý
 - molekulární síta (aluminokřemité)
 - syntetické polymery $\leftarrow$ HPLC a další chromatografie
 - síťka gel

sorpcie slat na porch adsorbentu je nce-
luchoj' proces:

! vidi' de j

Trije' druzky
difuze podle
velikosti poru!



vasba mezi adsorbentem a adsorbentem:

- fyzika'lni' (van der Waalsova) ← vrstva'
- chemicka' ← ~~sorpcie~~ hevrstva' nebo obteř
vrstva'
- iontova'/elektrostaticka'

vasba adsorbentu na adsorbent je exothermum'

$$\Delta h_{ads} \approx 40 \div 50 \text{ kJ mol}^{-1} / \text{fyzika'lni'}$$

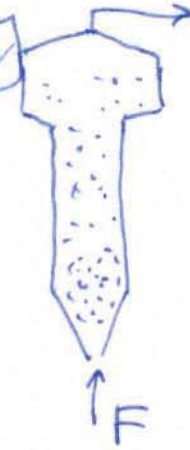
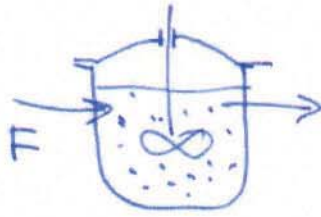
$$\Delta h_{ads} \approx 200 \text{ kJ mol}^{-1} / \text{chemicka'}$$

Desorpcie / regenerace adsorbentu:

- sniženi' tlaku
- zvýšení teploty
- popula'ční elektrické čištění (přehra
koncentrace, iontový nář, pH...)

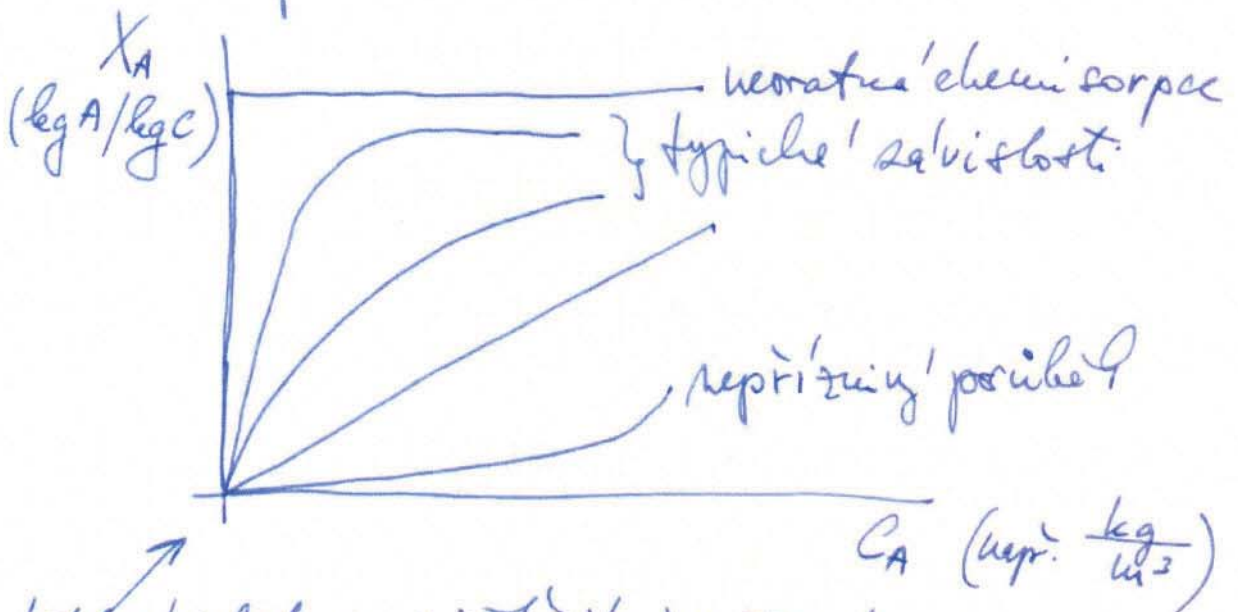
Definice:

- s pevnou / nehybnou vrstvou adsorbenta (kolony)
- proměchávání
- s fluidním ložem
- další typy



Fázová rovnováha při adsorpci

- koncentrace slož A v adsorbentu C je rovná koncentraci slož A v tekuté fázi



tyto závislosti se zjistí při $T = \text{konst.}$

$\Rightarrow$ adsorpční isothermy

$$A \gg C \Rightarrow K_{eq} \frac{[A]}{[C]} \%$$

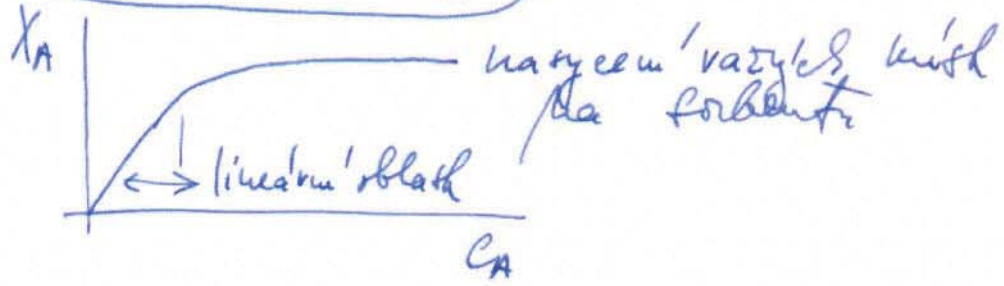
$$K_{eq} = \frac{[AC]}{[A] \cdot [C]}$$

$$A + C \rightleftharpoons AC$$

Rovnováha

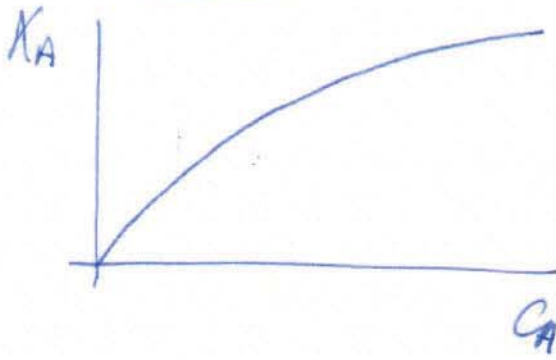
Langmuirova isotherma : (teoreticky odvodená)

$$X_A = \frac{b C_A}{1 + K C_A}$$



Freundlichova isotherma (empirická)

$$X_A = b C_A^q \quad q \leq 1$$



pre adsorpciu a hepatic fázu

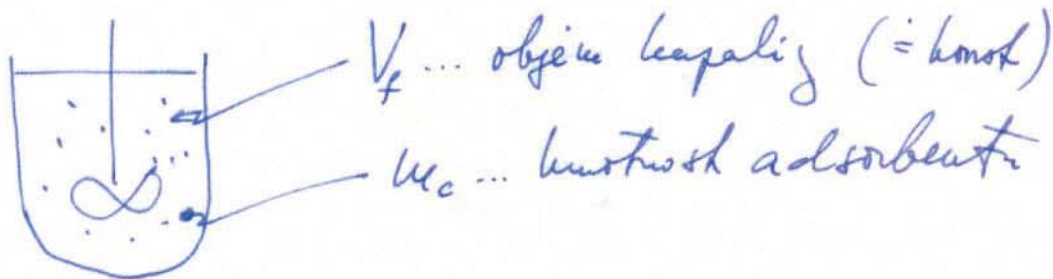
⇒ rada ďalších adsorpčných isotheriem

- pri nižších koncentráciách adsorbátu lze považovať isothermy za lineárny:

$$X_A = b C_A$$

← predpoklad, často užívaný v chromatografii

Teoretikum' adsorpcie v proměch' vane'u rovnováhu Stupni:



bilance hmotosti A za interval $<0, \tau>$

$$V_f (C_{AF} - C_A) = \mu_c (X_A - X_{AS})$$

$\uparrow$ počátek $\uparrow$ čas τ $\uparrow$ adsorbent $\uparrow$ čas $\uparrow$ poč. sorbent (=0!)

kdysi $X_{AS} = 0$ a na konci procesu se ustá-
ní rovnováha: koncentrace

$$V_f (C_{AF} - C_{AE}) = \mu_c b C_{AE}^q \quad (\text{Freundlich})$$

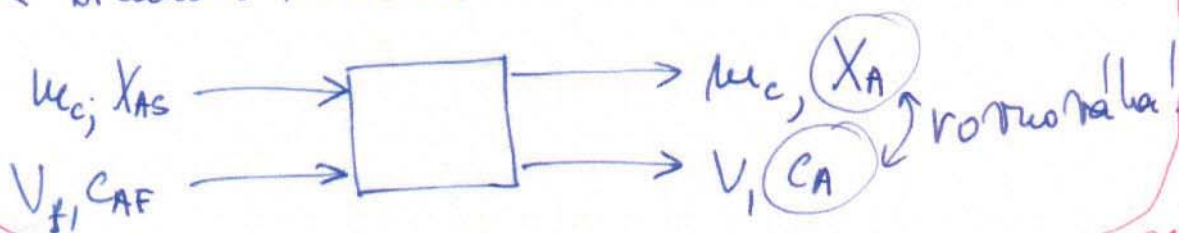
koncentrace sorbentu

$$\left\{ \frac{\mu_c}{V_f} = \frac{C_{AF} - C_{AE}}{b C_{AE}^q} \right\} \begin{array}{l} \text{počáteční} \\ \text{a konečná} \\ \text{koncentrace} \end{array}$$

nic C_{AE} lépe
než j. poston
interval!!!!%

hustota koncentrace sorbentu
ne vádce (kg C / m³)

bilanční schéma:



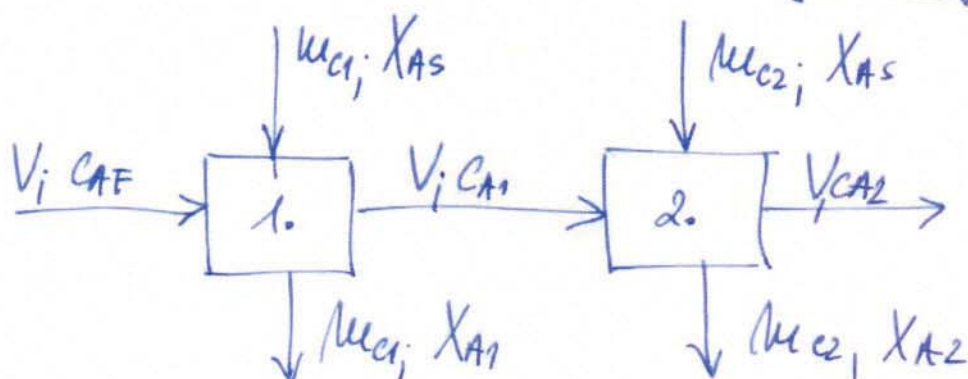
o/!

$$b - c_{AR}^q = \frac{V_f}{\mu_c} (c_{AF} - c_{AR})$$

$$c_{AR}^{(n+1)} = \left[\frac{V_f}{\mu_c b} (c_{AF} - c_{AR}^{(n)}) \right]^{1/q}$$

pro iteracím spočítat

OPAKOVANÁ ADSORPCE v rovnovážných stupních



- hůlšně uspořádat

bilance hm. slož. A ve stupních:

$$V(C_{AF} - C_{A1}) = m_{c1}(X_{A1} - X_{AS})$$

$$V(C_{A1} - C_{A2}) = m_{c2}(X_{A2} - X_{AS})$$

pro $X_A = b C_A^q$ a $X_{AS} = 0$ (čistý adsorbent)

$$V(C_{AF} - C_{A1}) = m_{c1} b C_{A1}^q$$

$$V(C_{A1} - C_{A2}) = m_{c2} b C_{A2}^q$$

$$\frac{C_{AF} - C_{A1}}{b C_{A1}^q} = \frac{m_{c1}}{V}$$

$$\frac{C_{A1} - C_{A2}}{b C_{A2}^q} = \frac{m_{c2}}{V}$$

sečeme:

$$\frac{m_{c1} + m_{c2}}{V} = \frac{1}{b} \left(\frac{C_{AF} - C_{A1}}{C_{A1}^q} + \frac{C_{A1} - C_{A2}}{C_{A2}^q} \right)$$

⇒ spotřeba adsorbentu

D.M.

map

výstup

(64)

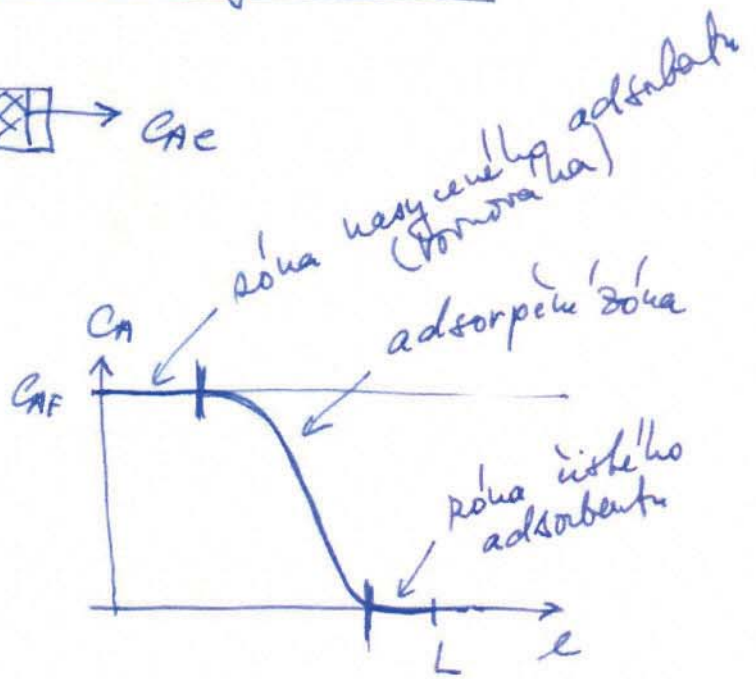
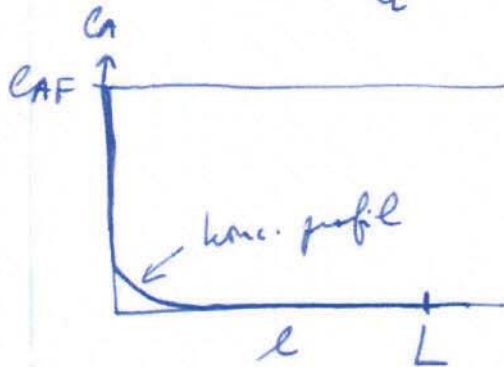
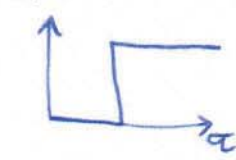
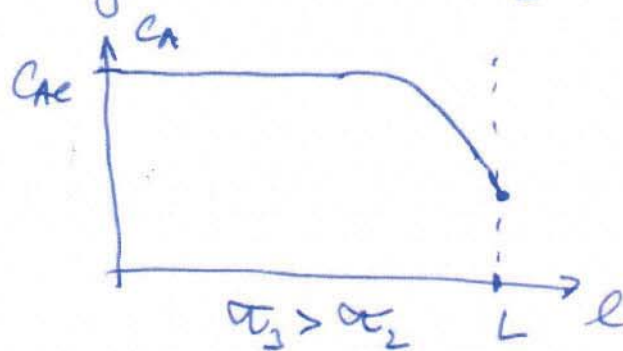
pro sadu svých hodnotách C_{AF} a C_{A2} je C_{A1} proměnnou veličinou a lze podle ní derivovat také pro $\frac{m_{c1} + m_{c2}}{V}$ a určit tak minimální pohyb adsorbentu, resp. podmínky pro minimální pohyb.

$$\frac{d}{dc_1} \left(\frac{m_{c1} + m_{c2}}{V} \right) = 0 \Rightarrow$$

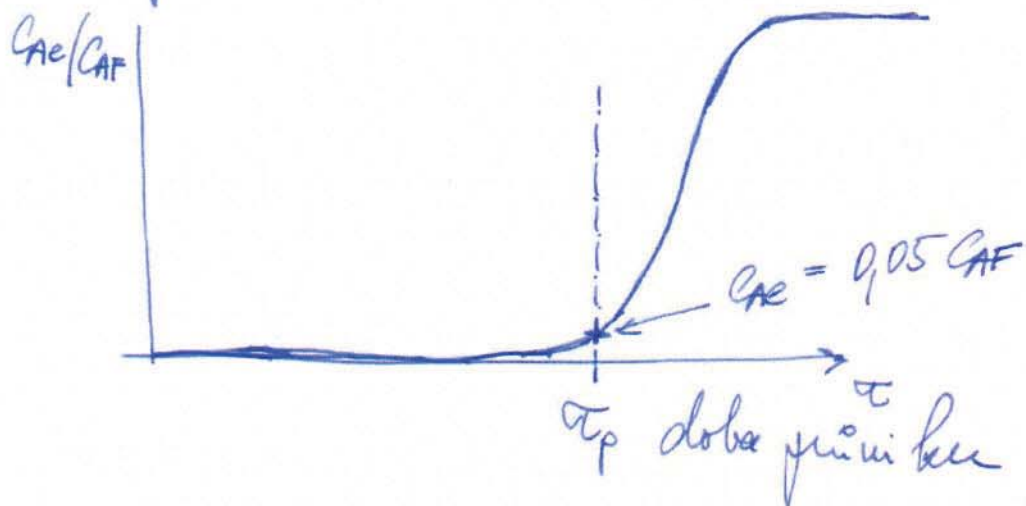
$$-C_{A1}^{-q} + C_{A2}^{-q} - C_{A1}^{-1-q} (C_{AF} - C_{A1})^q = 0$$

řešením této rovnice je C_{A1} , pro kterou bude celkový pohyb adsorbentu minimální.

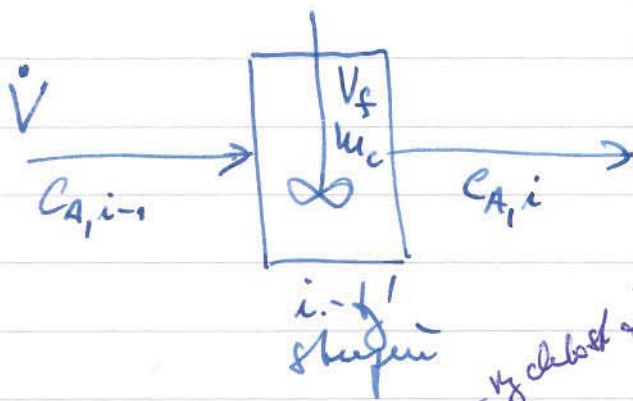
Isothermu adsorpce v nehybné vrstvě

 $\dot{v} = \text{konst}$

 $\tau_1 - \text{krátký}$
 $\tau_2 > \tau_1$


křivka průniku: závislost C_{AE} na čase



Absorpce v protokola'vých stupních s konstantní rychlostí transportu $l \rightarrow s$



rychlost akce-
výměny s kapalinou

$$X_{A,i} = b^* C_{A,i}$$

rychlost akce-
výměny s ad-
sorbatem

bilance slož A ve stupni:

$$\dot{V} C_{A,i-1} = \dot{V} C_{A,i} + V_f \frac{dC_{A,i}}{dt} + m_c \frac{dX_{A,i}}{dt}$$

$i = 1, 2, \dots, N$

rychlost akce-
výměny s kapalinou
v každé fázi

rychlost akce-
výměny s
proužkem fáze

$$m_c \frac{dX_{A,i}}{dt} = k_a (C_{A,i} - C_{A,i}^*) A$$

$\uparrow$ $[m^2 s^{-1}]$

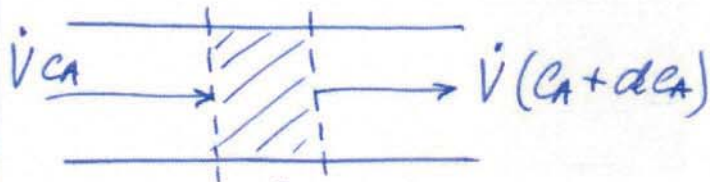
rovnovážná kon-
centrace k $X_{A,i}$

$$\frac{m_c}{V_f} \frac{dX_{A,i}}{dt} = K a_c (C_{A,i} - C_{A,i}^*) \quad A = A_1, A_2, \dots, D, E, \dots$$

soustava dif. rovnic, lze řešit numericky
pro $N \rightarrow \infty \Rightarrow$ popis chromatogr. kolony!

(59)

Bilance adsorbace' slozky a kinetika procesu:



- isotherm !!!
- nizka koncentrace

↑ bilance'm' systé'm (dVf ... objem tekutiny)
(dmc ... množství adsorb.)

budeme bilancovat množství ads. složky A

► v tekutině:
$$\dot{V}c_A = \dot{V}(c_A + dc_A) + \frac{\partial c_A}{\partial t} dV_f + d\dot{m}_{A, \text{ads}}$$

► v první fázi:
$$d\dot{m}_{A, \text{ads}} = \frac{\partial x_A}{\partial t} d m_c$$

► ve druhé a třetí fázi → postup hmoty
$$d\dot{m}_{A, \text{ads}} = K_c (c_A - c_A^*) dA$$

vypočítáme dVf, dmc a dA

$$dV_f = \epsilon dV$$

$$d m_c = \underbrace{S_T (1 - \epsilon)}_{S_b} dV = S_b dV$$

S_b množství vrstvy adsorbentu

$$dA = \underbrace{a}_{\text{množství povrchu sorbentu}} dV$$

do bilance pre tehotinu dosadiť sa diano
 & bilance pre prúv ľaví:

$$0 = V dc_A + \frac{\partial c_A}{\partial t} dV + \frac{\partial X_A}{\partial t} dW$$

$dV = S dl$

$$0 = v S dc_A + \epsilon \frac{\partial c_A}{\partial t} dV + \rho_p (1 - \epsilon) \frac{\partial X_A}{\partial t} dV \left| \frac{1}{dV} \right.$$

$$0 = v \frac{\partial c_A}{\partial l} + \epsilon \frac{\partial c_A}{\partial t} + \rho_p (1 - \epsilon) \frac{\partial X_A}{\partial t}$$

do bilance pre tehotinu dosadiť sa diano
 & prúv ľaví

$$0 = V dc_A + \frac{\partial c_A}{\partial t} dV + K_c (c_A - c_A^*) dA$$

$$0 = v S dc_A + \epsilon \frac{\partial c_A}{\partial t} dV + K_c (c_A - c_A^*) dA \left| \frac{1}{dV} \right.$$

$$0 = v \frac{\partial c_A}{\partial l} + \epsilon \frac{\partial c_A}{\partial t} + K_c a (c_A - c_A^*)$$

aby umlaci štát & ľaví ľaví ľaví
 (obyčle) ľaví ľaví ($c_A \rightarrow 0$)

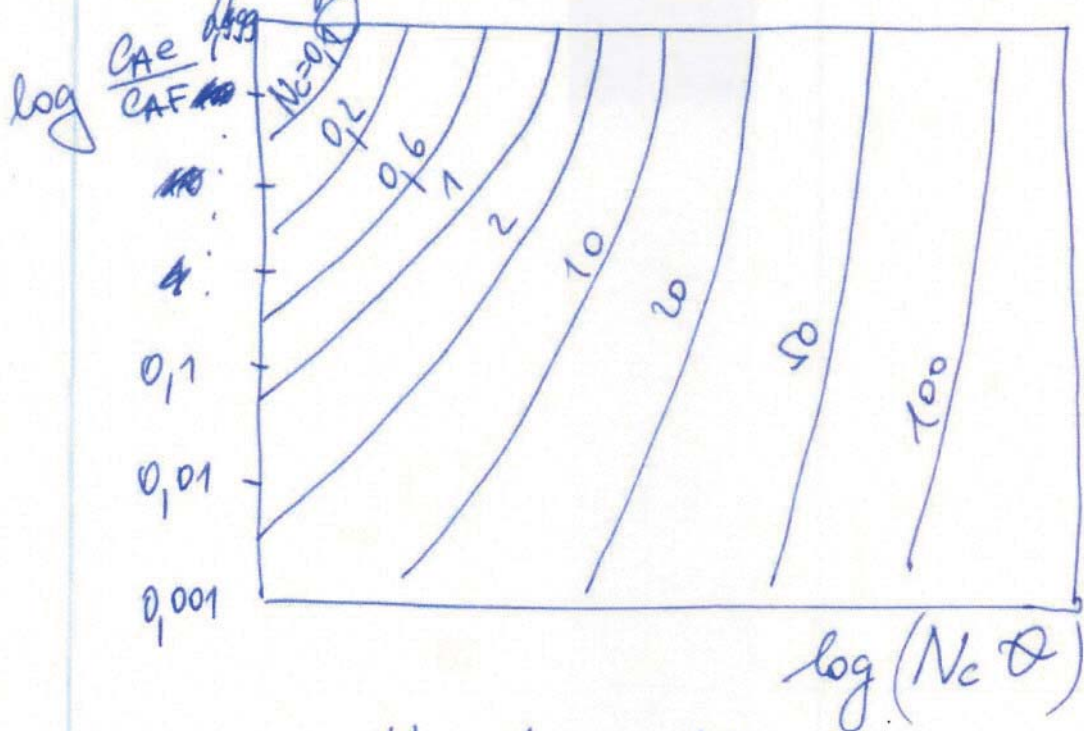
$$\begin{aligned} -v \frac{\partial c_A}{\partial l} &= \rho_p (1 - \epsilon) \frac{\partial X_A}{\partial t} \\ -v \frac{\partial c_A}{\partial l} &= K_c a (c_A - c_A^*) \end{aligned}$$

popis prúv ľaví a ľaví ľaví
 ľaví ľaví ľaví ľaví ľaví
 ľaví ľaví ľaví

61

Řešení rovnice popisujícího tento je obléhání

→ graf:

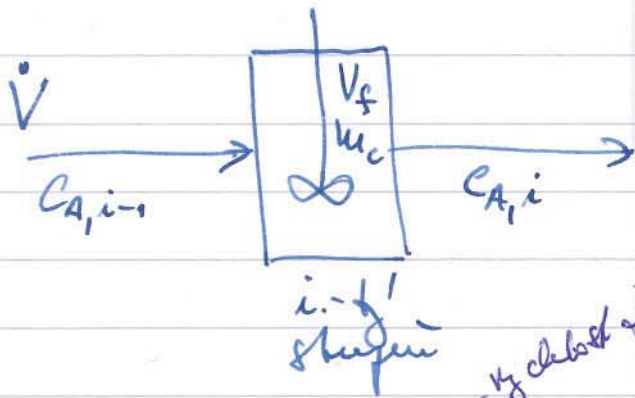


$$N_c = \frac{K_c a L}{v} = \frac{K_c a V}{\dot{V}} \quad \text{počet přenos. jednotek}$$

$$\theta = \frac{\dot{V}_{CAF} \left[\tau_p - \epsilon \frac{V}{\dot{V}} \right]}{S_p (1 - \epsilon) V X_{AF}^*} \quad \text{bezrozměr. čas}$$

↑ rovnovážná k CAF

Adsorpcie v protokolu'vacich stupnicich s konstantou rychlosti transportu $L \rightarrow S$



rychlost akce-
vunlace v kapaline

$$X_{A,i} = b^* C_{A,i}$$

rychlost akce-
vunlace v ad-
sorbatu

bilance slož A ve stupni:

$$\dot{V} C_{A,i-1} = \dot{V} C_{A,i} + V_f \frac{dC_{A,i}}{dt} + \mu_c \frac{dX_{A,i}}{dt}$$

$i = 1, 2, \dots, N$

rychlost
akce-
vunlace
v kapalině
fázi

rychlost akce-
vunlace v
pevné fázi

$$\mu_c \frac{dX_{A,i}}{dt} = K_a (C_{A,i} - C_{A,i}^*) A$$

$\uparrow$ $[m^2 s^{-1}]$

rovnovážná kon-
centrace k $X_{A,i}$

$$\frac{\mu_c}{V_f} \frac{dX_{A,i}}{dt} = K_a c (C_{A,i} - C_{A,i}^*) \quad A = A_1, A_2, \dots, D_1, D_2, \dots$$

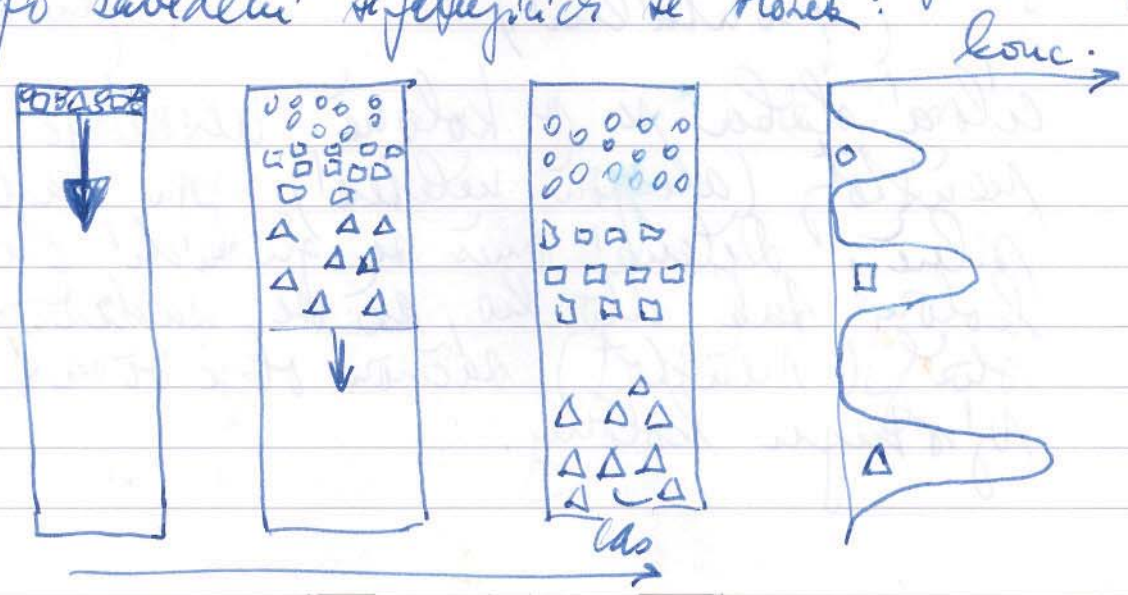
soustava dif. rovnic, lze řešit numericky
pro $N \rightarrow \infty \Rightarrow$ popis chromatogr. kolony!

adsorpcija v plinjskih kolonah $\rightarrow$ viz. CH I-III!

(1)

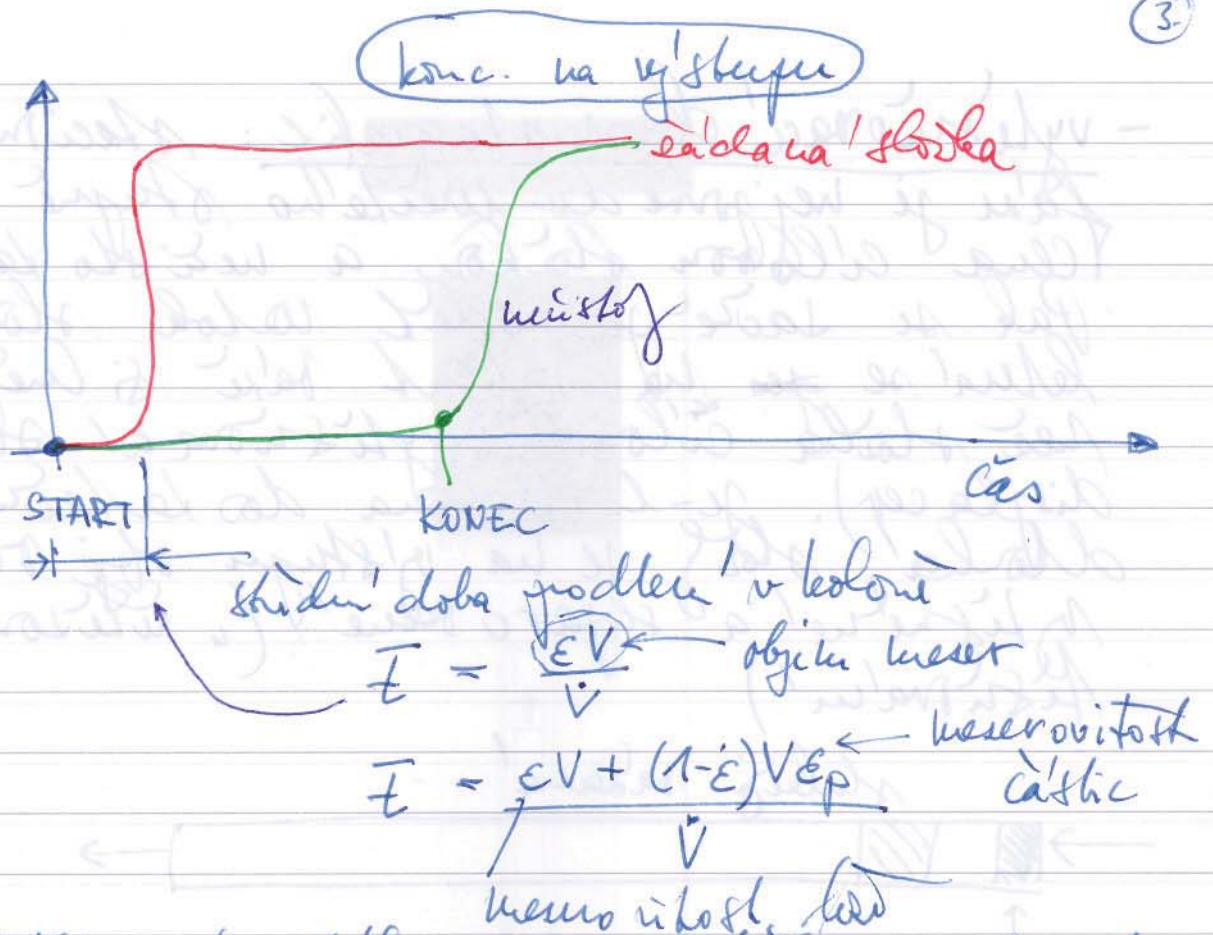
Kapalična chromatografija (LC)

- najhitrejši in najlažji način razpade in separacije (purifikacije) tekočin v biotehnologiji
- LC je zasnovana na različnih afinitet med-
njih strek v toku in specifičnem
oprijemu faze.
- v pripravi procesa se ustanovi mnogo večja
tekoča faza / stacionarna faza (resina) a
molekularni v toku $\uparrow$
tj. mobilna faza.
 $\uparrow$ v tehnikah priprave
tekoče faze / stacionarne
fazne
- tako chromatografija se bistveno drugače razvijeta
separativni proces, pri katerem je naša naloga
razpade v različne tokove in vodenje
na vrhu (pozate) kolon obaljanje
stacionarne faze a prireditev strel se
od sebe separirajo pod kolono in vodenje
elektronsko razpade (tokov), kjer se
kontinuirano pripravi na vrhu kolone
po razvedenju separirajo se strel:



(2.)

- tento spôsob uklonění se nazývá eludní
chronatografie
- typický technologický způsob: ^{uklonění} ^{adsorpce} rozpustná látka / rozp. slož se přivádí na vstupu adsorpčního kolony tak dlouho, až se speciální fáze (těkavé voskové) rozšíří rozp. složami, jak se přivádí před eludní úkolem („on-off chromatography“) → adsorpční fronta → linie gelu ...
- mobilní fáze protéká kolonou obvykle směrem dolů proudem lze, nový způsob představení směrem dole leže střed se gati kolony s možnost uvést pro učení ba / aplikace rovn pobytu → do kolony se savět i na le obsahuje celé bunty nebo bunty fragmenty
- poslední
upravená chromatografie: (~~displacement~~)
(frontální) (frontal)
cílová složka se v koloně uvolňuje, kde to nejvíce (alespoň některé) jsou sadrové síly. eluent musí se přivádět do kolony tak dlouho, až se sadrová slož (nejvíce) slož objevovat na výstupu kolony.

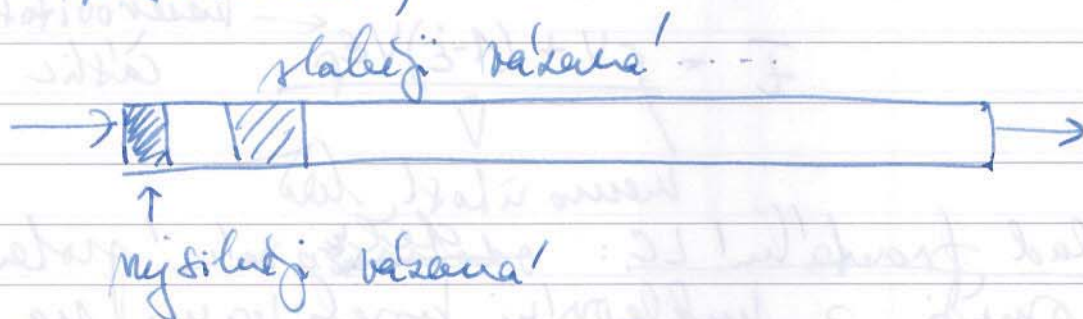


• příklad frakční LC: oddělení ^{částic} vlnu proteinů
 se smísí s nukleovým kyselí kyselí na
 aniontovým směrem iontem. ~~pro~~ ^{pro} hodnotu
 pH dělení směsi se upraví na hodnotu
 níže, než je isoelektrický bod proteinu
 ⇒ proteiny jsou proto nabití do formy
 kationtů ⇒ mohou se dobře vázat
 set na alex ⇒ prodlouží. Nk se váží
 na iont, protože mají negativní náboj
 (přátelý je téměř vždy hodnotou
 pH)

- frakční chromatografie obvykle umožňuje
 je zpracovat velké objemy vzorků, proto
 se koncentrace ~~částic~~ ^{množství} byla ^{množství} vysoká!

(4)

- vykřivovací chromatografie: stacionární fáze je nejprve do určitého stupně nasycena cílovou složkou a než to kam. Pak se začne již sádek nahradit slož, která se na sorbent váže silněji, než složka cílová (vykřivovací složka, displacer). Je-li hmotnost složky do určité doby slož se na výstupu objeví vyfiktivně a separovaně („interakce“ vyfiktivně)



- při všech způsobech usměrnění LC se uplatňuje rovnováha L-S, ale už transportní procesy:
 - pohyb L-S ve stagnantním fáz
 - axiální a radiální prokřivení
 - transport v částicích sorbentu (?)
- ovlivňuje kinetiku sorpce (?) - mělo!

- rovnováha při adsorpci (?). obvykle se předpočítá lineárně.

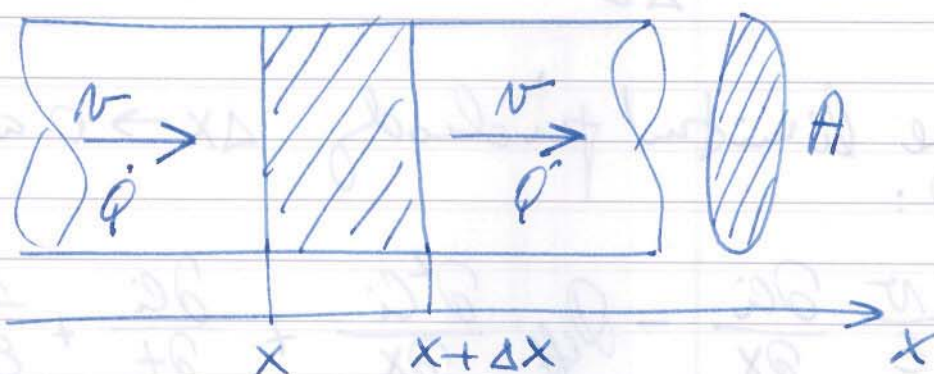
$$[CS] = K_{eq} [C]$$

protože $[C]$ je ústřední

► Dynamika adsorpce v LC koloně

modely < kolon s lóžením sorbentu
heslačky pro měch. stupně
(mix adsorpcí!)

• Adsorpcie v kolonách s výplní!



$v = \frac{Q}{\epsilon A}$... intersticiální rychlost proudění

bilance množství složky i:

"rychlost přítoku sl. i" = "rychlost odtoku sl. i" +
+ "rychlost akumulace v
hazalné i fázě"

$$A \epsilon \Delta t \left(\frac{v}{\epsilon} c_i - D_{eff} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \Big|_{x,t} = A \epsilon \Delta t \left(\frac{v}{\epsilon} - D_{eff} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \Big|_{x+\Delta x, t} + \underbrace{A \epsilon \Delta x (c_i|_{t+\Delta t} - c_i|_t)}_{\text{objem } L} + \underbrace{A(1-\epsilon)\Delta x (q_i|_{t+\Delta t} - q_i|_t)}_{\text{objem } S}$$

efektivní disperzita (molekulární + hydrodynamická)

6

bilancu' moci zdelne $A \in \Delta x \Delta t$:

$$\frac{\left(\frac{\nu}{\epsilon} c_i - \text{Diff. } \frac{\partial c_i}{\partial x}\right)|_{x,t}}{\Delta x} = \frac{\left(\frac{\nu}{\epsilon} c_i - \text{Diff. } \frac{\partial c_i}{\partial x}\right)|_{x+\Delta x,t}}{\Delta x} + \frac{c_i|_{t+\Delta t} - c_i|_t}{\Delta t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{q_i|_{t+\Delta t} - q_i|_t}{\Delta t}$$

provedeme limitu' pichody $\Delta x \rightarrow 0$ a $\Delta t \rightarrow 0$:

$$0 = \frac{\nu}{\epsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x} - \text{Diff. } \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t}$$

po pichatku' uvo'ra'datu' deku:

$$\text{Diff. } \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{\nu}{\epsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t}$$

vydlat pichku
kedy kusi l-s!

obecne: $\frac{\partial q_i}{\partial t} = f(c_i, c_j, \dots, q_i, q_j, \dots)$

najjednoduchš' podoba:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = K_a (c_i - c_i^*)$$

lineárny' k'ona' sila
↑ rovnováha ke q_i

(7)

transitive

Předpoklad rychlého ustavení rovnováhy
+ kardinální disperse

$$D_{eff} \rightarrow 0 \quad \text{a} \quad g_i = f(c_i)$$

$$-\frac{N}{\epsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial t} (f(c_i))$$

stá. fee
 ~~$\frac{\partial f(c_i)}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t}$~~

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{N}{\epsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial t} (f(c_i))$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{N}{\epsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \underbrace{\frac{\partial f(c_i)}{\partial c_i}}_{g_i'} \frac{\partial c_i}{\partial t}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} \left(1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} g_i' \right) = -\frac{N}{\epsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

g_i' - mírnice rovn. hmoty

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} \cdot \frac{\epsilon + (1-\epsilon) g_i'}{\epsilon} = -\frac{N}{\epsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{N}{\epsilon + (1-\epsilon) g_i'} \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{N}{\epsilon + (1-\epsilon) g_i'} \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0$$

c_i
 efektivní rychlost šířky
 v koloně

pro lineární rovnováhu

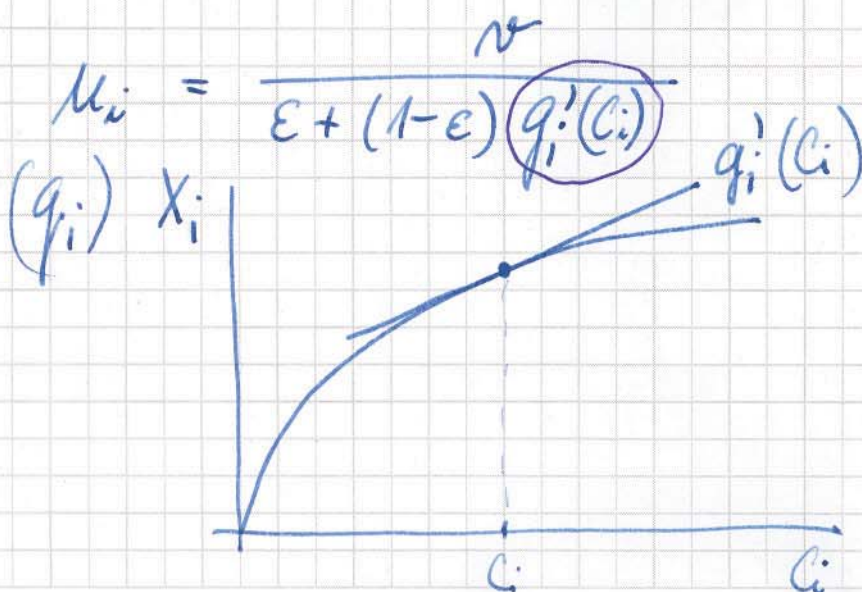
Adsorpce a chromatografiedalší modely

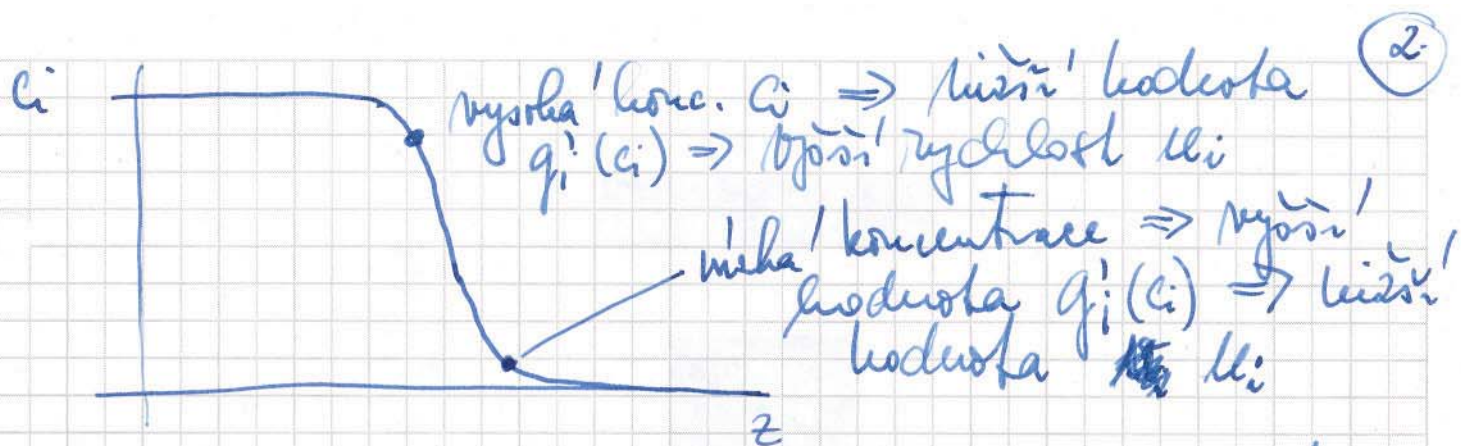
uvádí jiný model bez disperze a s okamžitým
ustavením rovnováhy

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u_i \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

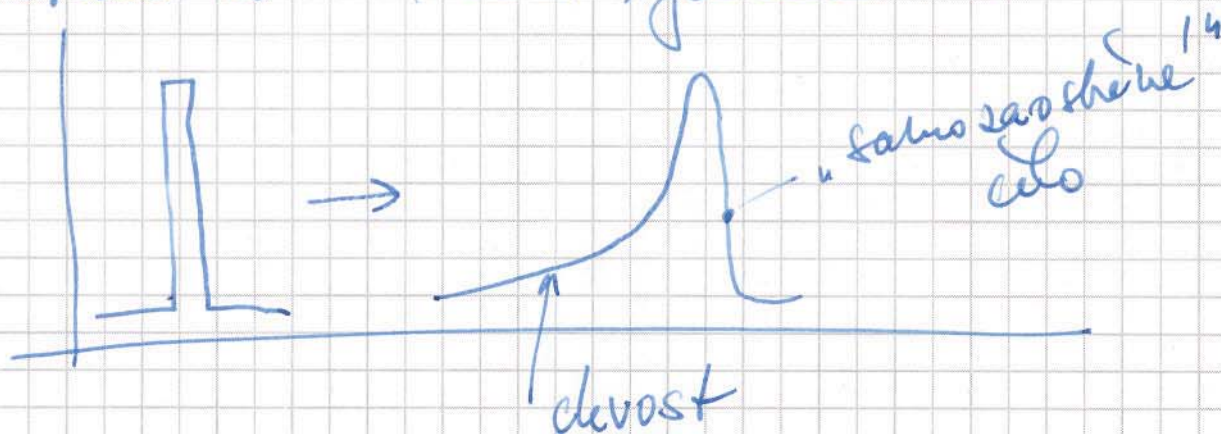
- poskytují "nesajímavé výsledky", protože nepopisují reálné chování skutečných adsorbentů a chromatografických soustav
- v malých soustavách tedy dochází k axiálnímu rozšíření látky, přes který není L-S nemělně nekonečně rychlý, rovnováha je velmi

"samozastupování" adsorbentů soli:





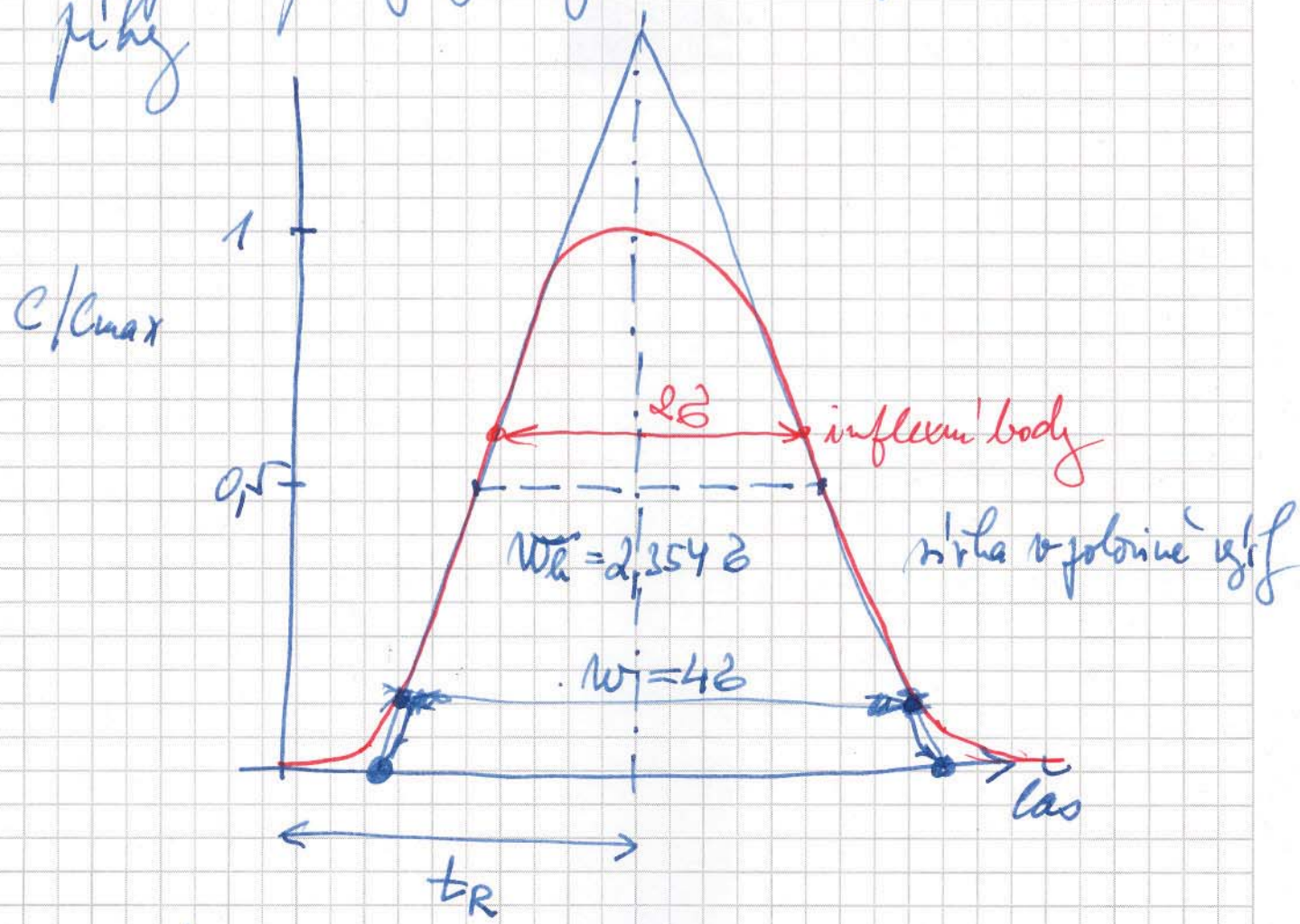
pre šírenie pulzu ale dochádza k vytráveniu chvostu, pretože za pulzom je nižšia koncentrácia $c_i \Rightarrow$ nižšia rýchlosť u_i



Ke stupňovému (faktorélnu) modelu chromat. kolony

kolony

model rovnovážných ideálně promíchávacích
stupňů poskytl symetrické (gaussowské)
píky



$H = \frac{L}{N}$ výška chr. rovnováž. stupni

$$N = \frac{t_R^2}{\delta^2} = \frac{t_R^2}{(w/4)^2}$$

rozlišení složek:

$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{1}{2}(w_2 - w_1)}$$

Van Deemterova rovnice :

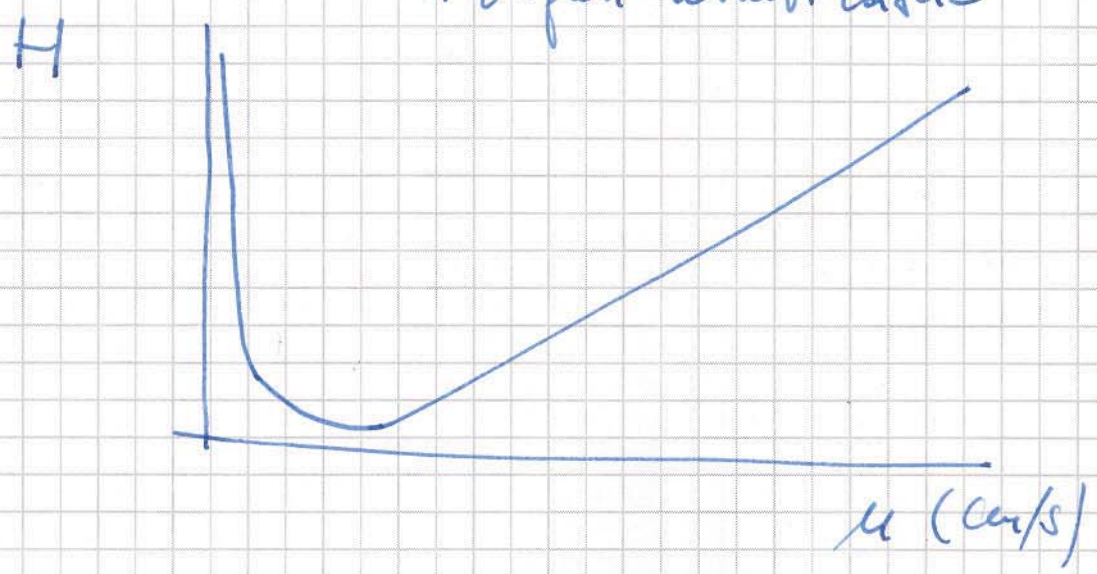
$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

$\uparrow$ rychlost toku mobilní fáze

$\nwarrow$ určuje prostor a dobu
schopnosti mechanického
přeměny

$\searrow$ molekulární difuze
v mobilní fázi

$\swarrow$ přesný kontakt
+ difuze mezi částicemi



(3.)

Analytische Lösung!

- lineární rovnice
- svedbatelná disperze

modelové rovnice:

$$q_i = K_{eq,i} c_i$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = K_a (c_i - c_i^*)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\nu}{\epsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0$$

D.P. a P.P.:

„prázdná“
kolona

$$t < 0: q_i(0, x) = c_i(0, x) = 0$$

$$t \geq 0: c_i(t, 0) = c_{i0} \quad \text{skoková změna na vstupu}$$

- rovnice lze převést do bezrozměrného tvaru po zavedení bezrozměrných proměnných:

$$\phi = c_i / c_{i0}$$

$$\psi = \frac{q_i}{q_{i0}} \leftarrow q_{i0} = K_{eq,i} c_{i0}$$

$$\xi = \left(k K_{eq,i} \frac{x}{\nu} \right) (1-\epsilon)$$

$$\uparrow k = K_a / K_{eq,i}$$

$$\alpha = k (t - x\epsilon/\nu)$$

fenomenové rovnice:

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{\partial \phi}{\partial \rho} + \frac{\partial \psi}{\partial \tau} &= 0 \\ \frac{\partial \psi}{\partial \tau} &= \phi - \psi\end{aligned}}$$

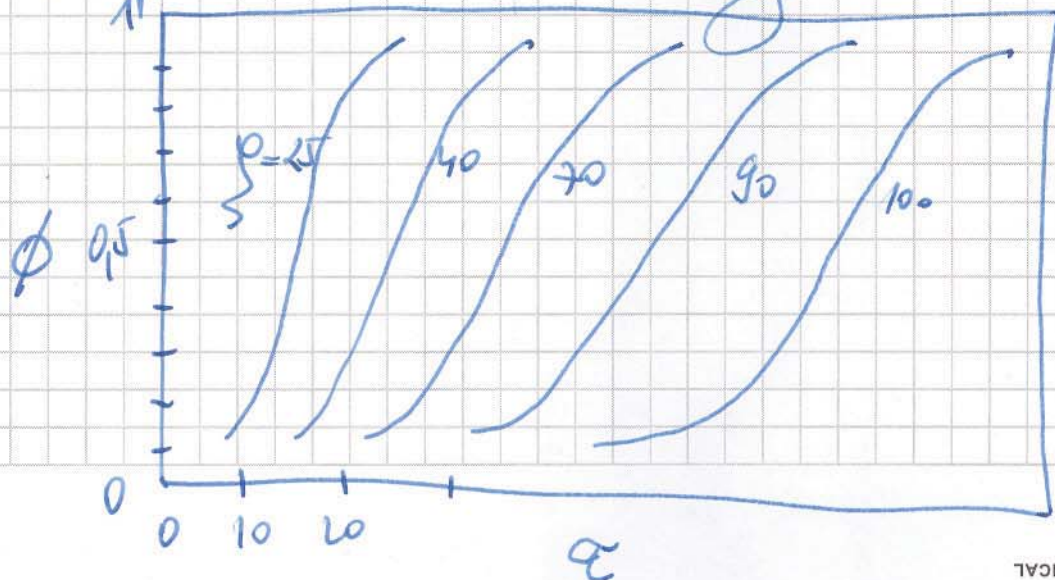
Řešení:

$$\frac{c_i}{c_{i0}} = \mathcal{O} \int_0^{\tau} e^{-u} I_0(2\sqrt{\rho}u) du + e^{-(\tau+\rho)} I_0(2\sqrt{\rho}\tau)$$

lidé Besselova funkce

$$I_0(2\sqrt{\rho}\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\rho\tau)^n}{(n!)^2}$$

pro praktické výpočty potřebujeme $\Rightarrow$ musíme je
life (?) testovat numericky



Exaktu' model :

- konverze + pode'lie' prumi'cka' ve'ne' v hazalni' fa'xi' pode'l' teoly
- pristup mesi hazalni' a prvon' fa'xi'
- rovnova'ka mesi s - l
- difuze uvnit' castic sorbentu

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{v}{\epsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x} - D_{eff} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}$$

← *obji' mame' prumi'cka' koncentrace v castic'ach*

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_a (c_i - c_i^*)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right)$$

q_i = „norma'lni“ koncentrace v castic'ach

SUPERKRITICKÁ EXTRAKCE

≡ extrakce superkritickým tekutinami (SCF)

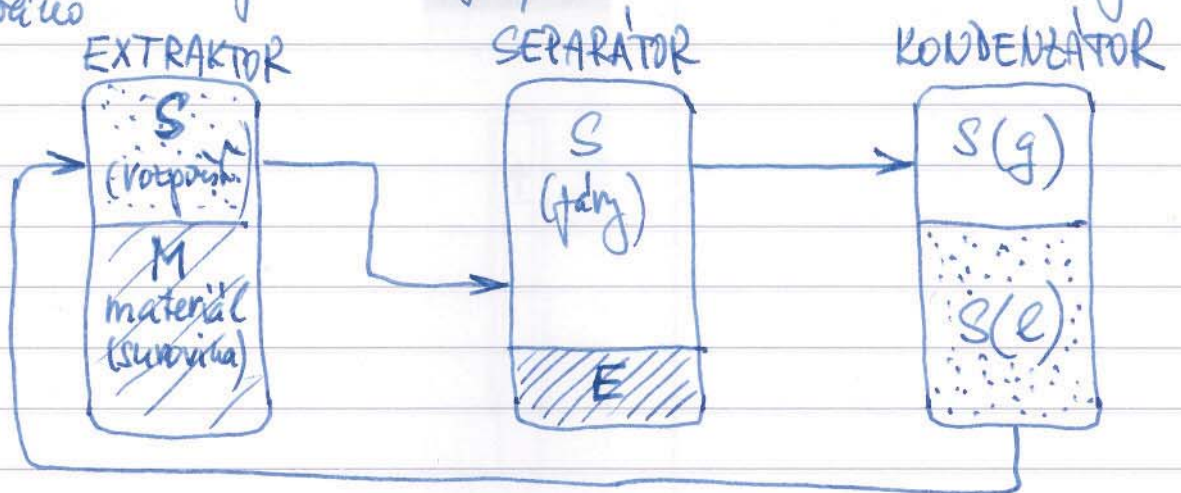
- kapalinová extrakce patří k nejstarším separačním technickým a i v dnešní době patří k jedné z nejtěžších úlohách techniky v chemickém průmyslu
- hlavní problémy kapalinové extrakce představitelství vyber extrakčního rozpouštědla:
obvykle kyslík (polární) ⇒ pracně a často máji roli náhodě; existují více databází o vlastnostech rozpouštědel, ale při kapalinové extrakci se pracuje s velmi malým množstvím rozpouštědla, vysoké ideálního spolehlivosti ⇒ predikce chování je velmi obtížná a nejistá.

• ALTERNATIVNÍ PROCES: extrakce superkritickým tekutinami ⇒ vysoká efektivita a (jmenovitě) snadná kontrola rozměrnosti extrakčního procesu a separace.

- v dnešní době se téměř vždy používá superkritický CO_2 (není ani toxický ani hořlavý!!)

• Obecné schéma extrakce: (kapalinová i superkritická)
pracovní materiál se vloží do extrakčního zařízení, do kterého se pak

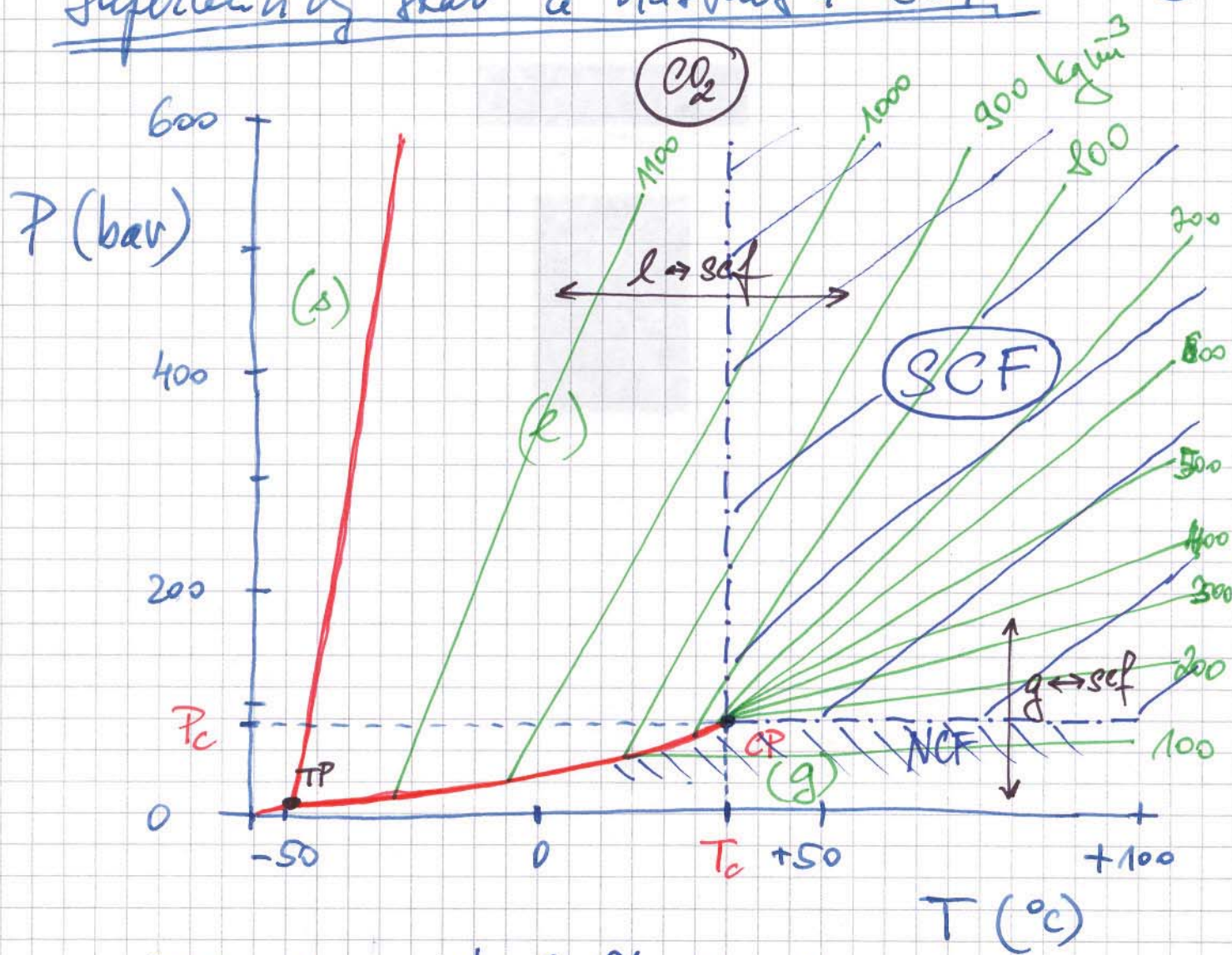
prívede rozpúšťadlo sa podmienok, ktoré maximalizujú rozpustnosť šŕdanej slá/slož. Rozpúšťadlo je tak privedené do separátora, v ktorom je podmienok nastavených tak, aby došlo k selektívnej oddeleniu rozpúšťadla od rozpustených látok. Rozpúšťadlo je tak kondenzované a recyklovano.



- pri konvenčnej kapalinovej extrakcii sa užíva pr. nepolárna rozpúšťadla (slabá far. je výrazne nižšia než atmosférická), ktorá je v kapalinovej skupine v extrakčnej skupine a v ľahkej fáze pri separácii (destilácii)
- pri superkritickej extrakcii je rozpúšťadlo užito pri extrakcii v superkritickej fáze. Pri separácii pr. chladí do plynného stavu (snížením tlaku).

Superconductors have a vast range of SCF

3.



NCF $\equiv$ near critical fluid
SCF $\equiv$ super critical fluid

u tech. praksi
se moralizuje!

- pîndesul $l \rightarrow$ SCF sau $g \rightarrow$ SCF reprezintă
foros vertical, pentru măsurare / mecanică
fașon / roți (critică opalescence)
- lichidul n' are nici un fel de SCF
într-o $\Rightarrow$ suprafluiditate = lichiditate
SCF tehnică (= tehnologică / ylloda)
- SCF nu are nici un fel de suprafluiditate
stabilă!

- rada bižyčr rozpočet del firi zalim valin (4.)
prijete do SCF, ale jich lenička
tepota je jiliš ypoli! (hexan: $T_c = 234^\circ\text{C}$!)
- NCF: nichē tepot $\Rightarrow$ pojitelnost pro
temperaturni lath

latha	vovrec	$T_c (^\circ\text{C})$	$P_c (\text{bar})$
otid khit.	CO_2	31,1	73,8
otid dusky	N_2O	36,4	71,5
amoniak	NH_3	132,4	111,3
etan	C_2H_6	32,2	48,2
propan	C_3H_8	96,6	41,9
ethylen	C_2H_4	9,2	49,7
Freon 13	CClF_3	28,9	38,7

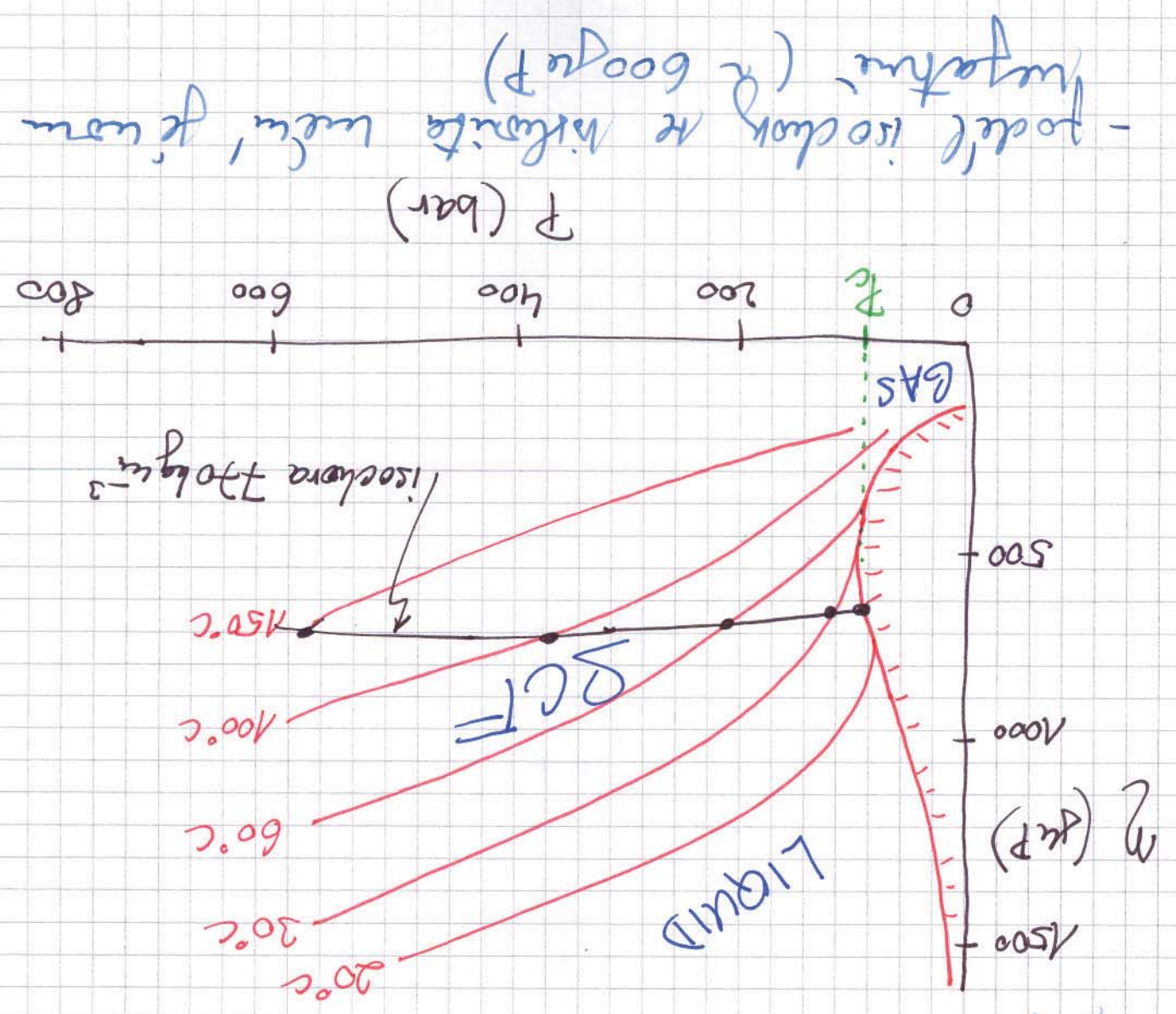
• Hustota SCF / CO_2

- v kapalni m stavu (l) se jino m lenička
lenička s halim ("nerozlučitelna"
faktura)
- v SCF stavu se hustota s halim
lenička velmi silu / silu stlači-
telnost
- hustota je sčítadlen parametr, který
ovlivňuje rozpustnost složek!

- 5) - phases' and the market a phase is a SCF
 - phase is a SCF
 - phase is a SCF
 - phase is a SCF

Viskosität SCF/CO₂

- phase is a SCF
 - phase is a SCF
 - phase is a SCF



- phase is a SCF
 - phase is a SCF
 - phase is a SCF

note: $\eta = 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s} = 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$!

Technické výhody léšné vstěny SCF:

6.

- při extrakci z první fáze (vyluhování) SCF mádná pro chárú lórnú částic a snadno proniká i do jónú o částicích
- při extrakci kapalných surovin SCF služí vstěnitú mrdi (vlastně výhodné při silné vstěsných poruchách) $\Rightarrow$ mrdě-ku transportních odporů (např.: surový lecitin + propán $\Rightarrow$ snadná extrakce fosfolipidů).
- při dopravě SCF pro léšné kládné služí $\Rightarrow$ snadno jónit jónitú s lúrnú-šúu jón mrdú (kládné sán'sen'!!).

• Difusivita

- v léšné vstěsných mrdích je difuze usnadněna $\Rightarrow$ difusivita slouží je výrazně vyšší (v SCF) v kapalných rozpouštědlech

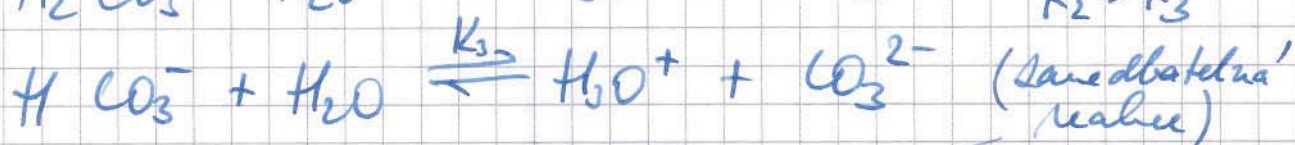
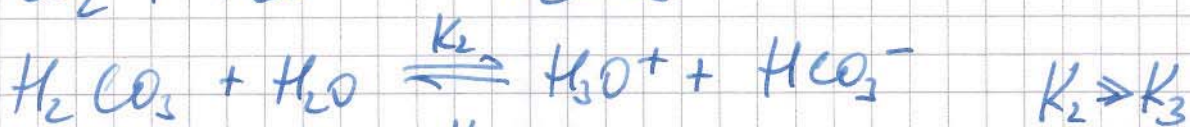
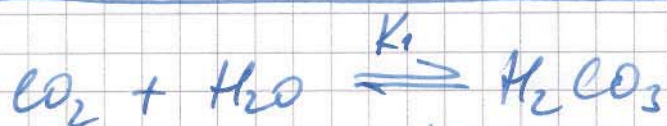
např.: hexan při norm. Ta P: $D = 4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
při SCF: $D = 4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

• Těkavost (tlak par)

- v láných extrakcích se rozpouštědlo regeneruje destilací $\Rightarrow$ zvýšená teplota (a mrdě-ku tlak?) $\Rightarrow$ těkavé slouží extrakci mnohem větší straccy!

- SCF a NCF jím vysoce "tečnou" a lehkou
 lyž regenerační jím nižší neplošné
 ⇒ jím šetrně těle. slož. a nedo-
 chází k degradaci látek slož. slož.
 Rozpočet je kompletní odstranění
 a produktů (legislativní předpis!)

Chemické vlastnosti SCF CO₂



SCF CO₂ reaguje s vlhkostí a minerály

⇒ měny vodního pH:

Voda + atmosfé. CO₂ / 20°C: pH = 5,7

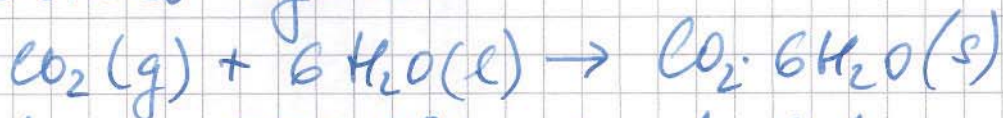
Voda + čistý CO₂ / 20°C: pH = 3,8

Voda + kapalý CO₂ / 100 bar: pH = 3

typická hodnota
 pro SCF uhlíkat

je-li acidita nepřijatelná, přechází do vod
 fází HCO₃⁻ aniont!

! tvorba pevného hydrátu



nestačí pro T < 10°C ⇒ nepřes
 pro SCF CO₂ ve vodním
 prostředí není lyž!

Rozpusťnosťi složek v SCF

②

a) obecné' principy:

i) SCF vyhasují' velmi slabé' kresí' molekulá'm' intervalce $\Rightarrow$ jsou v principu nezola'm'

ii) solvatacím' energie SCF jsou nízké'
 $\Rightarrow$ rozpusťnosťi je pro nízké'

iii) SCF vyhasují' poněkud dobrou selektivitu nejvíce sálí na podmínkách (P, T)

b) vliv vlastností složek:

• molekulá'm' struktura:

i) rozpusťnosť záleží o rotační polarizaci (C_2H_5OH - rozpusť, ethylen-glykol - bidné rozpusť...)

ii) rozpusťnosť záleží o rotační molek. hmotnosti

iii) rozpusťnosť složek roste se stoupáním většinou uhlí. řetězce molekul 2, 6, 10, 14 - tetra methyl penta-dekan (vzr.)
a n-monadekan (vzr.)

iv) rychlost růstu a obsah
nenasycených vazeb

1- oktaeder ~ oktaeder
10% rozp. 3% rozp.

v) aromatické sloučeniny mají vyšší rozpustnost

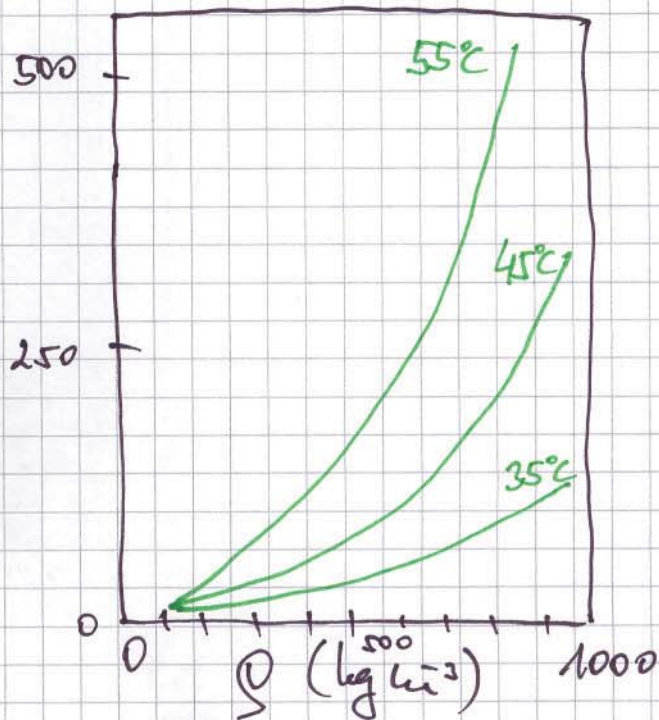
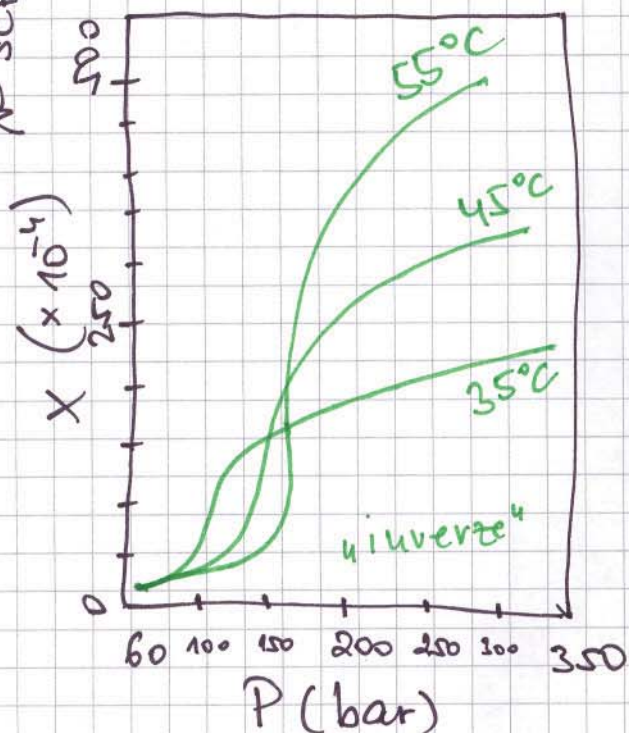
vi) makromolekulární a vysoce polární
sloučeniny jsou prakticky nerozpustné v SCF

c) vliv teploty a tlaku:

- v "normálních" kapalinách, které jsou nestlačitelné, je vliv tlaku zanedbatelný

- v SCF je velmi silný

mol. zlomek naphthalenu
v SCF CO₂



- Existují i teoretické / termodynamické modely rozpustnosti v SCF - nikdy neideální chování!!!
- málo dostupných dat pro teoretické modely!

● EXTRAKCE Z PEVNÉ FÁZE < rychlost spolu s energií?

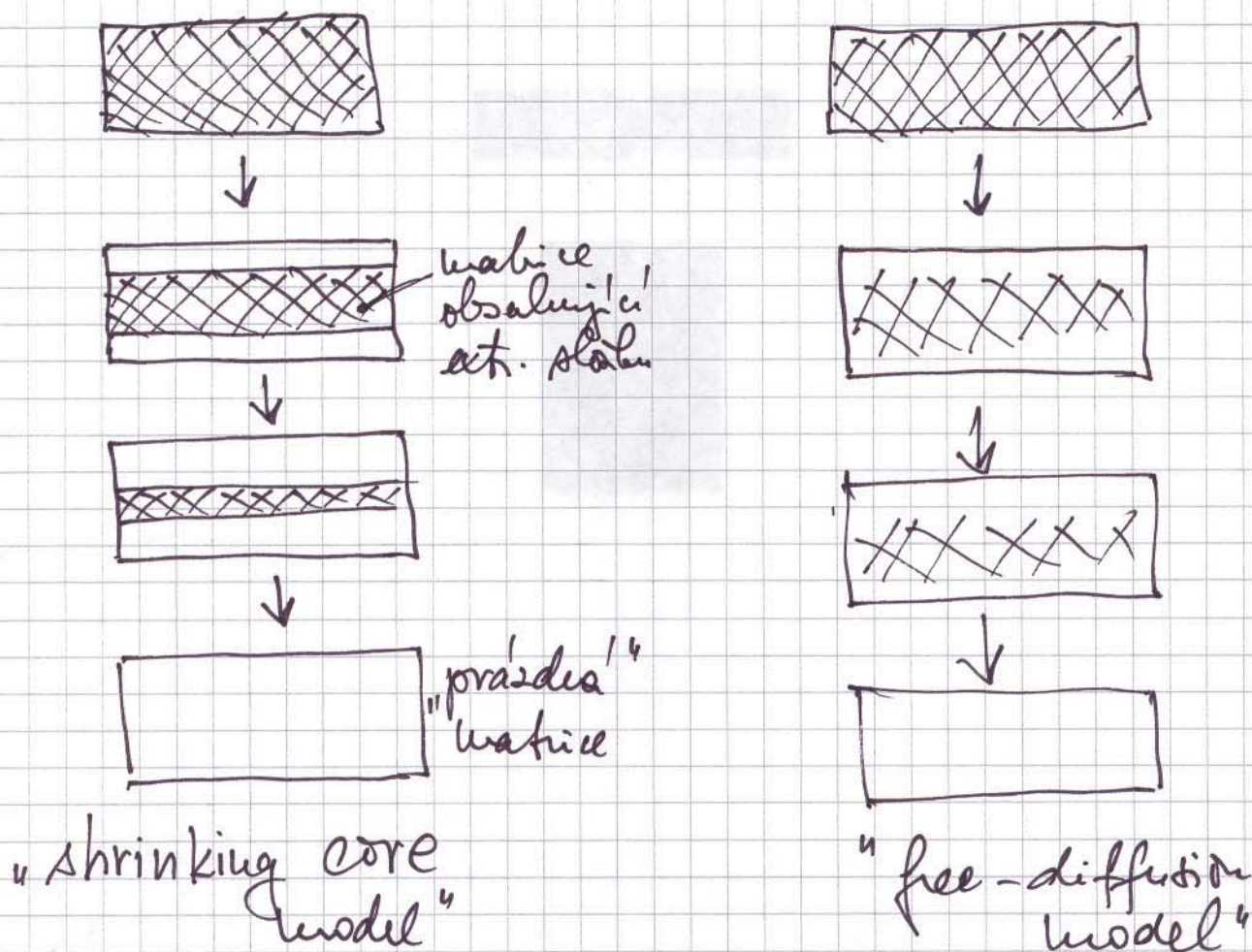
• Extrakční stupeň:

vyluhování rozpustné složky z pevné matrice, ve které je na počátku rovnoměrně rozptýlena

- Rychlost vyluhování závisí na:
 - a) množství / koncentraci extrahované složky v matrici
 - b) distribuci složky v matrici
 - c) tvaru a velikosti částic tvořících matrici
 - d) geometrii poru v matrici

k popisu mechanismu extrakce se používají dva modely:

- a) model přemísňujícího se jádra
- b) model volné difuze



• Model volně difuze

- "volně difuze" se uplatní, když rozpustnost sloučeniny v SCF je velmi vysoká $\Rightarrow$ volně difuze ve všech směrech v porostech krystalu matrice
- rozpustnost (S) není příliš podstatná, větší koncentrace (C) v porostech, tj. množství sloučeniny objemu SCF v porostech

$$S \Rightarrow C$$

$$S \Rightarrow C_{\text{tot}}/C$$

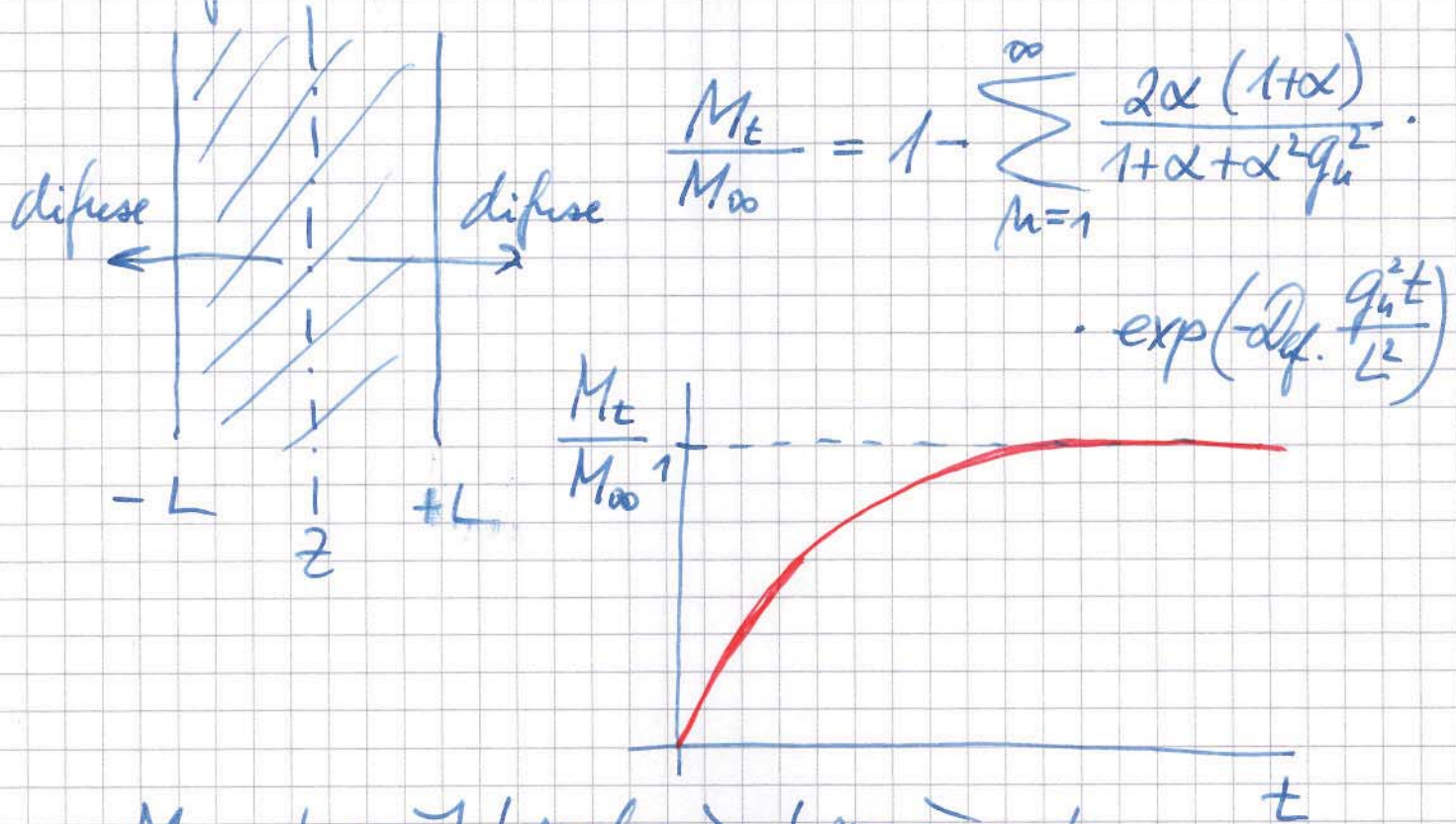
koncentrace sloučeniny v celkové objemu matrice

měrná rychlost matrice = SCF

- za těchto podmínek roz. složky v matrici migrují až ke přední částici, ale přejde do oleomitro vstoupení

- řešení difuzní rovnice (v částici) lze učit také slovy do vstoupení a spojitelné s bilancí složky v vstoupení lze odvodit sdružení složky konc. složky v reaktorech fázi na čas

- např.: nelineární deska



M_t ... množství vybrané v čase t
 M_∞ ... " " " " po nekonečně dlouhé době

$$\alpha = \frac{V_{oleomitro}}{V_{deska}}$$

$\tan q_n = -\alpha q_n \leftarrow$ pouze přesná rovnice!
 rovnice!

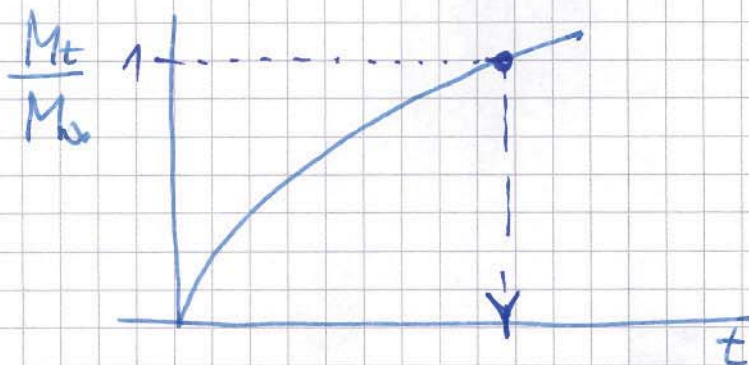
$$D_f = \frac{\epsilon D_e}{\tau} \leftarrow \text{ne volne' kapaline} \quad (13?)$$

[cf. Crank J.: Mathematics of Diffusion.
Oxf. Univ. Press 1989].

• Model zmešújajúho sa jadra

- tento mechanizmus sa uplatní, keď
kapacita št. extr. sloj je malá
 $S \ll C_{\text{tot}}/\epsilon$
- v porovnaní matrice (se vnútri' slupce) se
vytvorí nasycený' vrstok, ktorý' je v
rovnováhe s došed' menšou' zloženou
"jadrom"; slojka (formálna) difun-
duje do okolitého vrstoku a jadro
se postupne / posuva' ke štíchu
častice
- lze odvodiť (pro desku o tloušťce
 $2L$)

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \sqrt{\frac{2D_f \cdot S \cdot t}{L^2 C_{\text{tot}}}}$$



$\Rightarrow$ lze spočítat
 t , kdy se
všechna slojka
vyhladí!

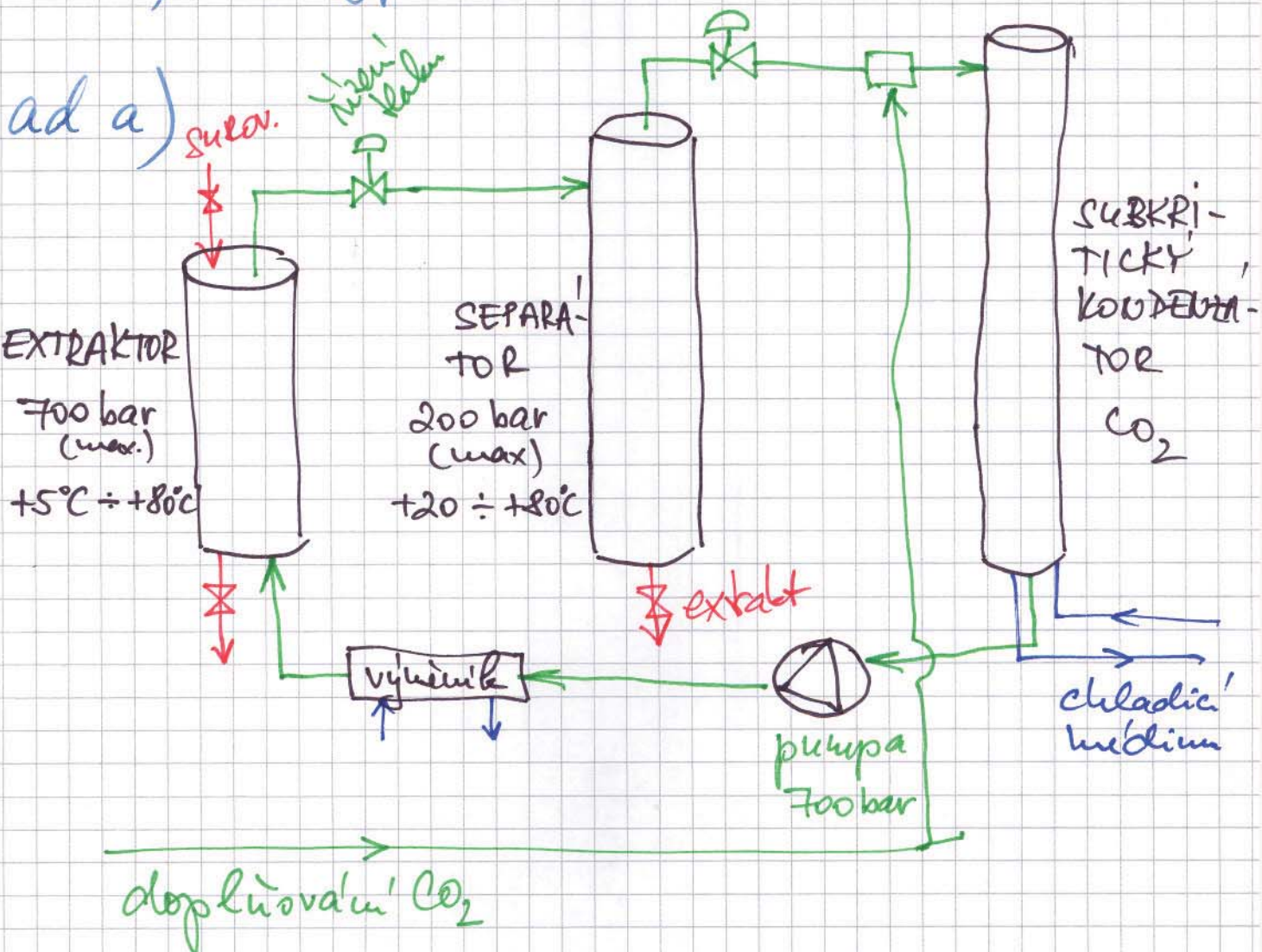
separační stupeň

14.

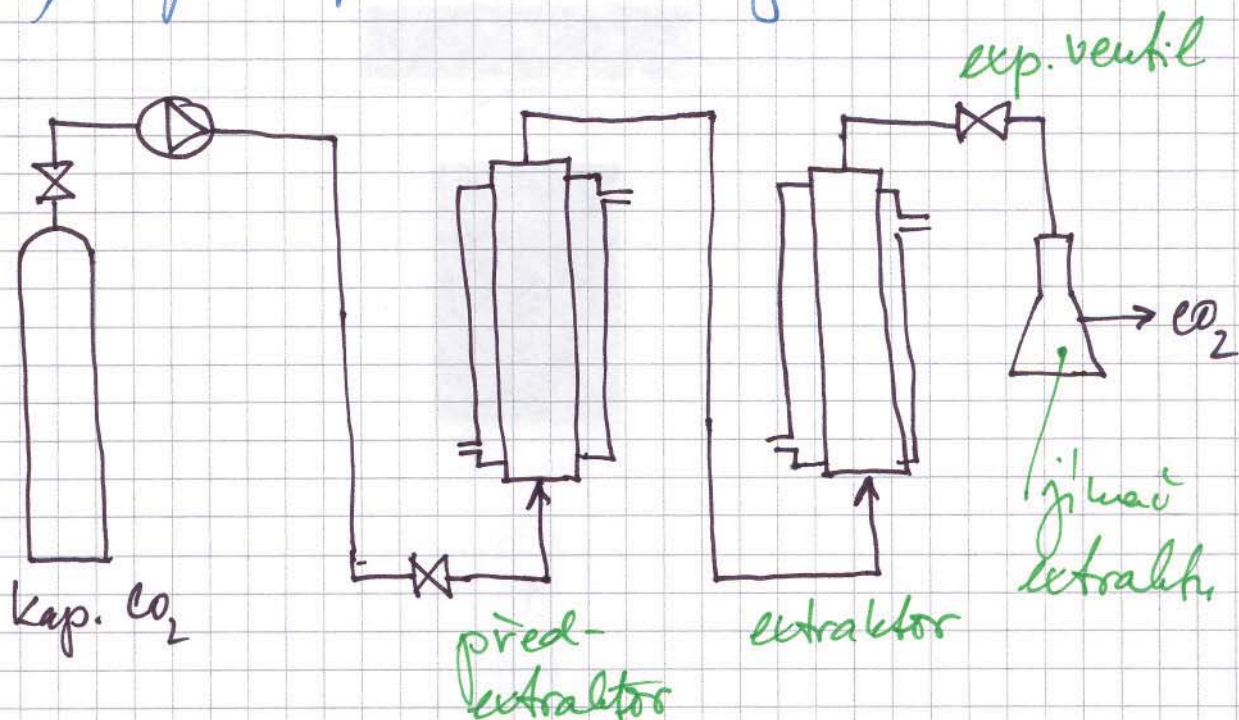
- nižší tlak $\Rightarrow$ větší rozptýlení
- $\Rightarrow$ větší energet. nároky, protože ply je nutné opět slohizovat (a ochladit!)

Zařízení pro SCF extrakci

- a) s recirkulací CO_2
- b) s vypouštěním CO_2

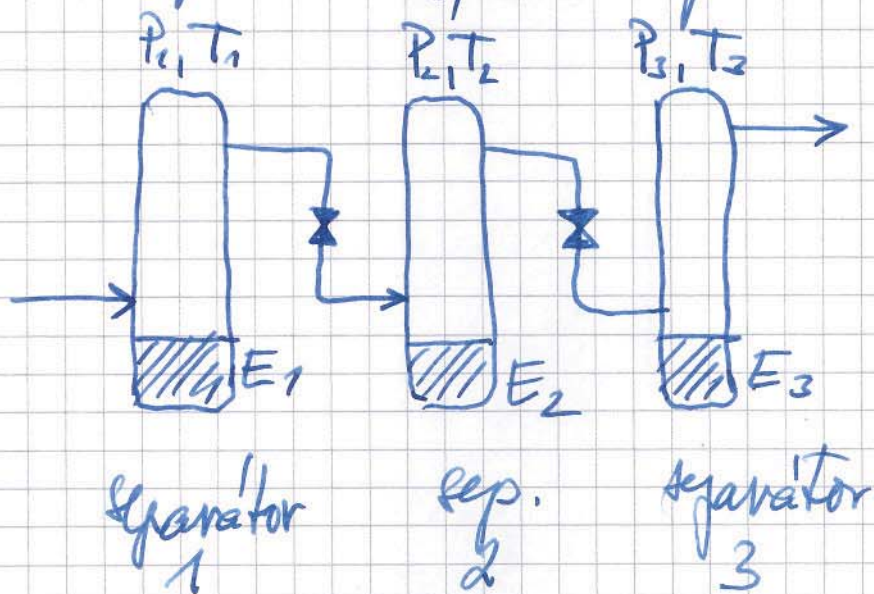


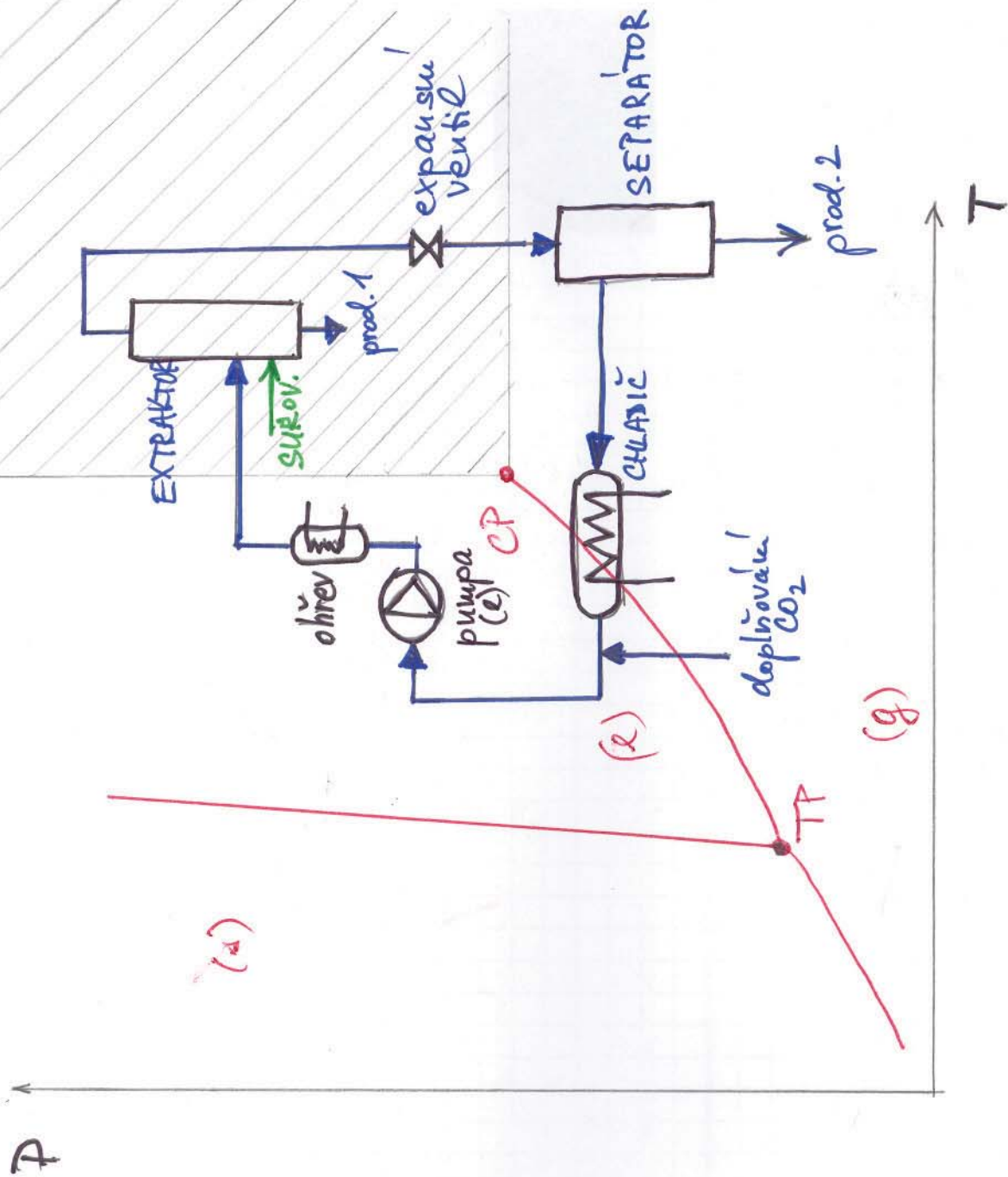
ad b) pouze pro malé objemy (?)

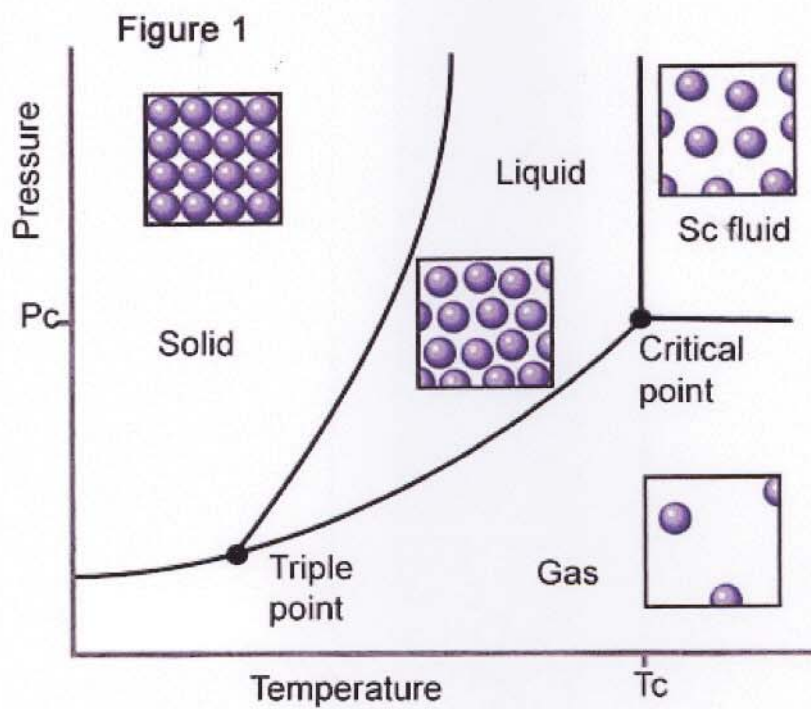
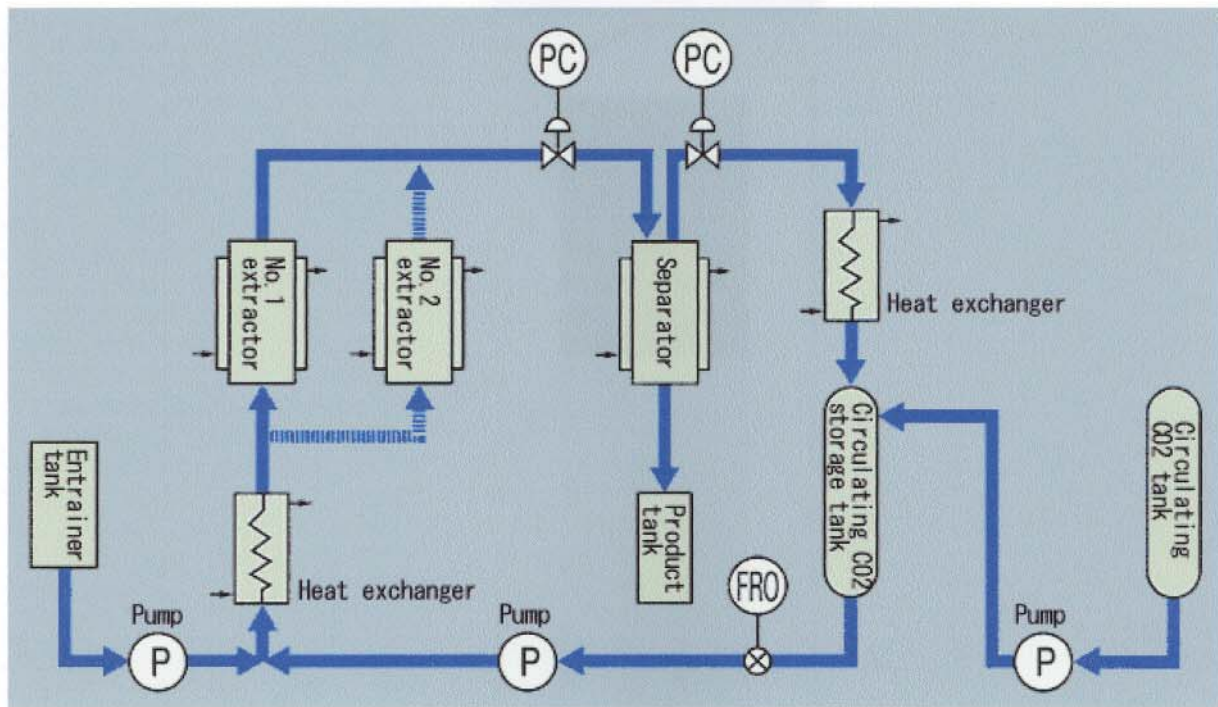


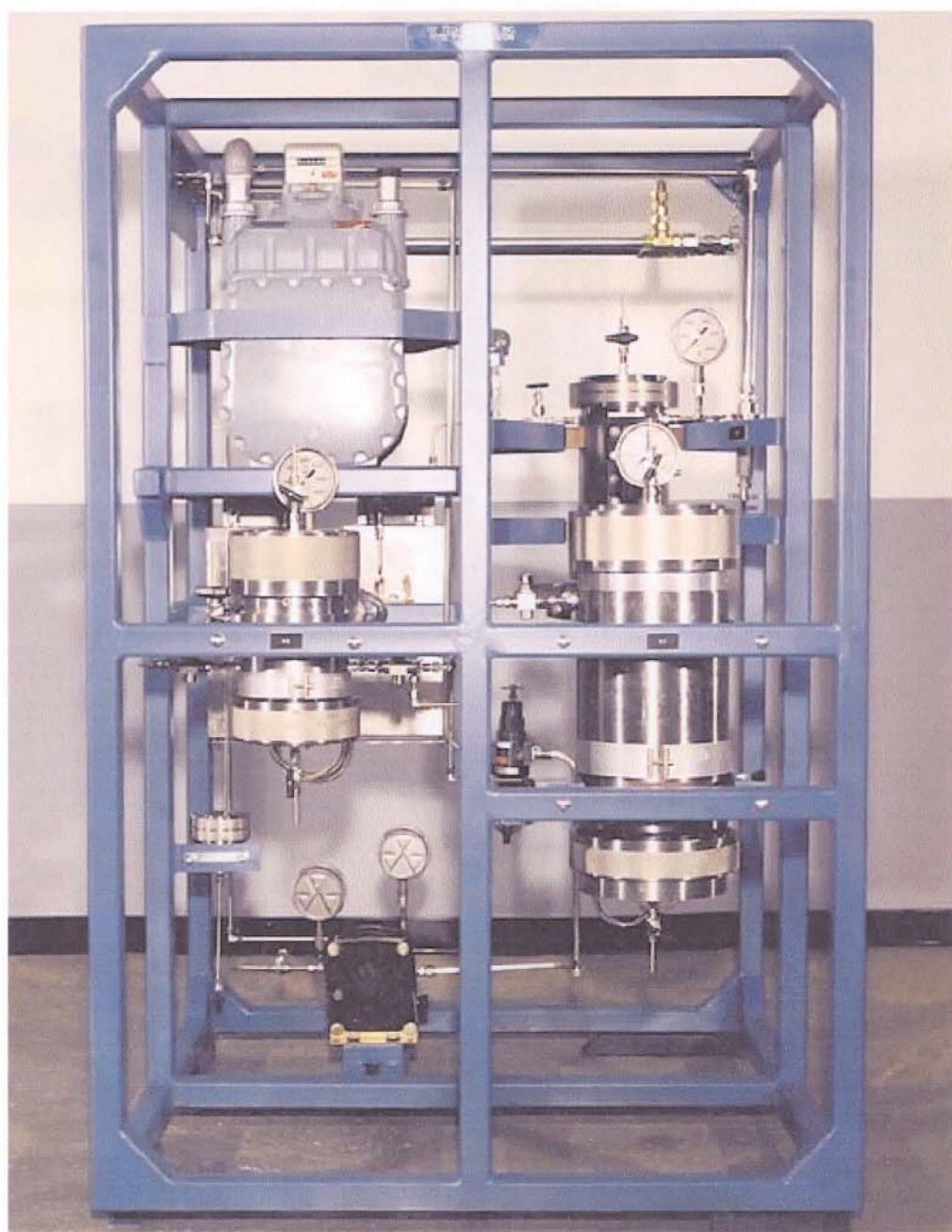
- frakcionace v separační fázi:

každá separační s postupně se měnícími tlaky a/nebo teplotami









Property	Density (kg/m ³)	Viscosity (cP)	Diffusivity (mm ² /s)
Gas	1	0.01	1-10
SCF	100-800	0.05-0.1	0.01-0.1
Liquid	1000	0.5-1.0	0.001

Fluid	Critical Temperature (K)	Critical Pressure (bar)
Carbon dioxide	304.1	73.8
Ethane	305.4	48.8
Ethylene	282.4	50.4
Propane	369.8	42.5
Propylene	364.9	46.0
Trifluoromethane (Fluoroform)	299.3	48.6
Chlorotrifluoromethane	302.0	38.7
Trichlorofluoromethane	471.2	44.1
Ammonia	405.5	113.5
Water	647.3	221.2
Cyclohexane	553.5	40.7
n-Pentane	469.7	33.7
Toluene	591.8	41.0

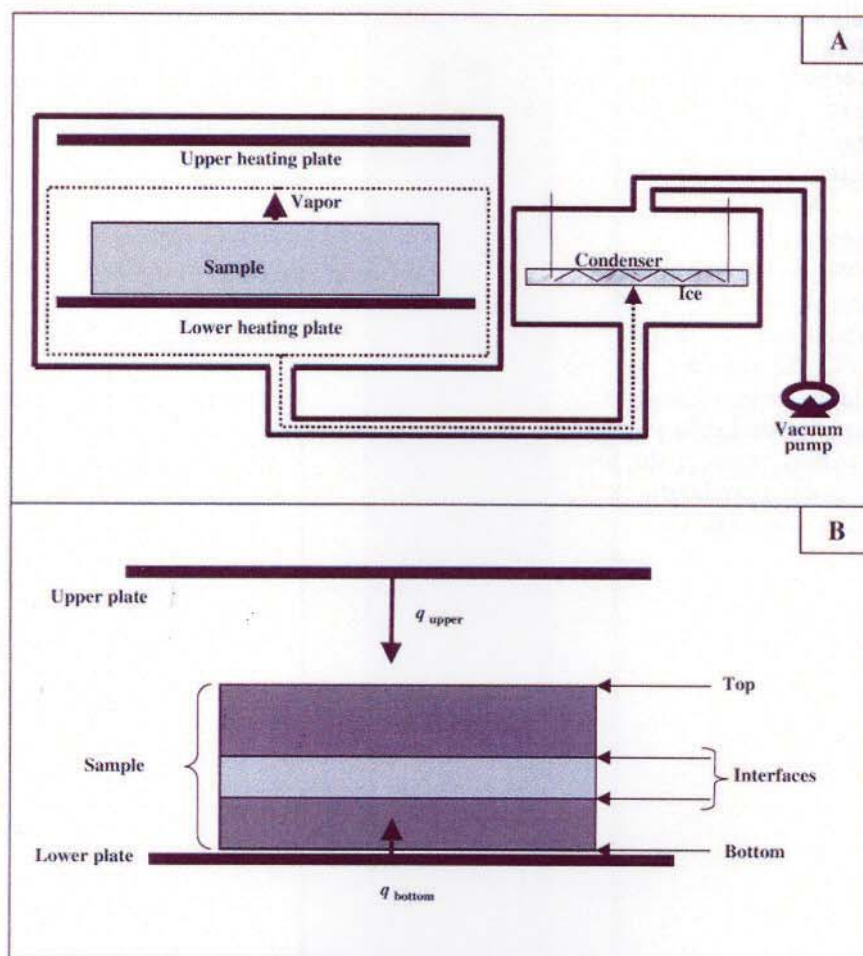


FIG. 1. (A) COMPONENTS OF A FREEZE-DRYER. (B) DETAILS ABOUT THE MECHANISMS OCCURRING DURING FREEZE DRYING

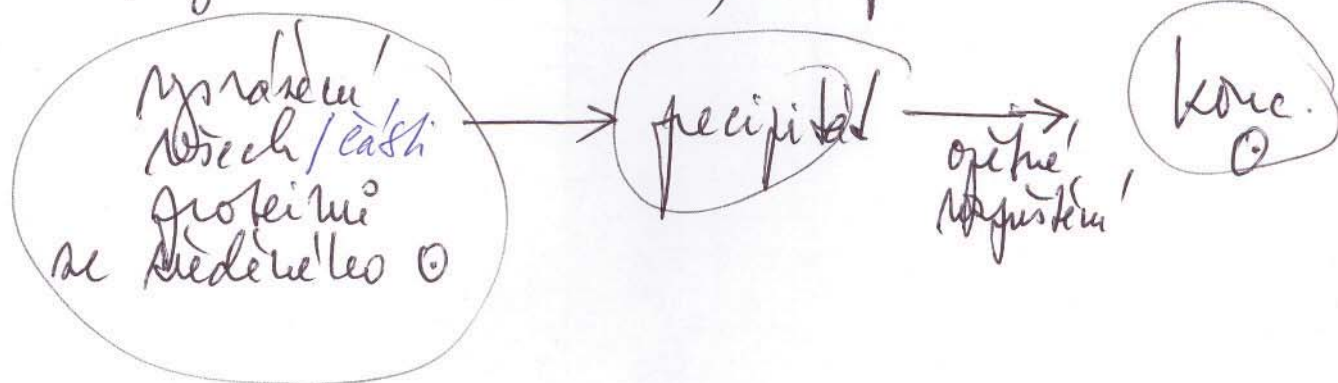
(1)

Grádm' / precipita ce (bílkovin)

- vylučování podle fáze & rozložení <sup>in dárkem máse-
tíko éi nídla
(u chemické)</sup> solný, soli, alkohol...
- významný proces při purifikaci proteinů,
zejména v prvotních etapách
- výhody:
 - ✓ lehká metoda
 - jednoduchá sázka
 - kontinuální úprava
 - výsledný produkt = protein v poměru
k němu je (to vyjde) stabilní
- hodí se spíše pro velká množství

Grádění proteinů je relativně jednoduché
na první pohled, ale před purifikací + frakcionací

- často máme často(?) velmi purifikace
potřebu, ale snížení množství
= vyšší koncentrace, např.:

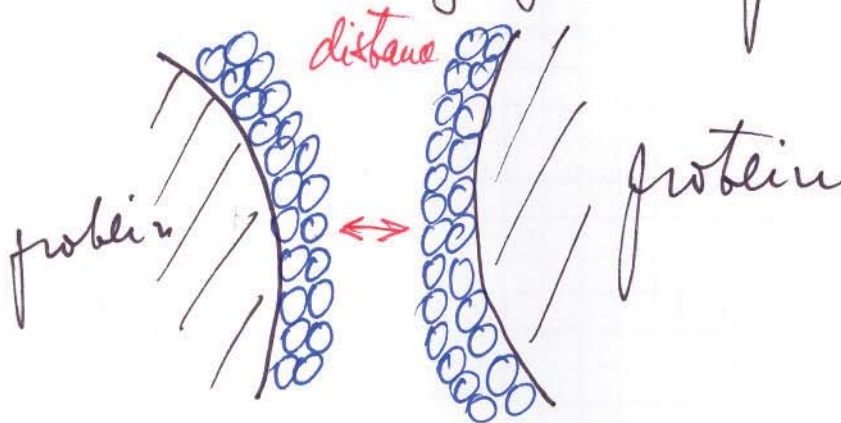


$$\Delta G \sim 40 \div 80 \text{ kJ/mol}$$

③

dost velké hodnoty $\Rightarrow$ malá
konformace může být po změně
snadno naměřena!

- ve vodním roztoku se molekuly vody váží na povrch molekul proteinů (elektrostatické interakce), (obvykle se dává N váže (se vnitřní vodíkové molekuly vody orientovaný H atom k proteinu a O atom směrem AW. se vnější vodíkové molekuly vody neorientovaný)
- hydratační vrstva brání interakci molekul proteinu $\Rightarrow$ udržuje ji v rozpustném stavu



- hydratace je silně závislá na struktuře molekul proteinu: přímá / indirectní struktura

• Velikost molekul:

(4)

odlišuje rozpustnost, např. v případě, že k roztoku proteinu si přidáme rozpouštějící polymer, který protein stabilizuje a roztok např. polyethylene glykol

$$\ln S = \beta' - K' C_p$$

rozpustnost proteinu konstanta koncentrace polymeru

$$K' = \frac{\tilde{V}}{2,303} \left(\frac{r_s + r_r}{r_r} \right)^3$$

parciální spec. objem polymeru

relativní velikost molekul = polomer, proteinové molekul

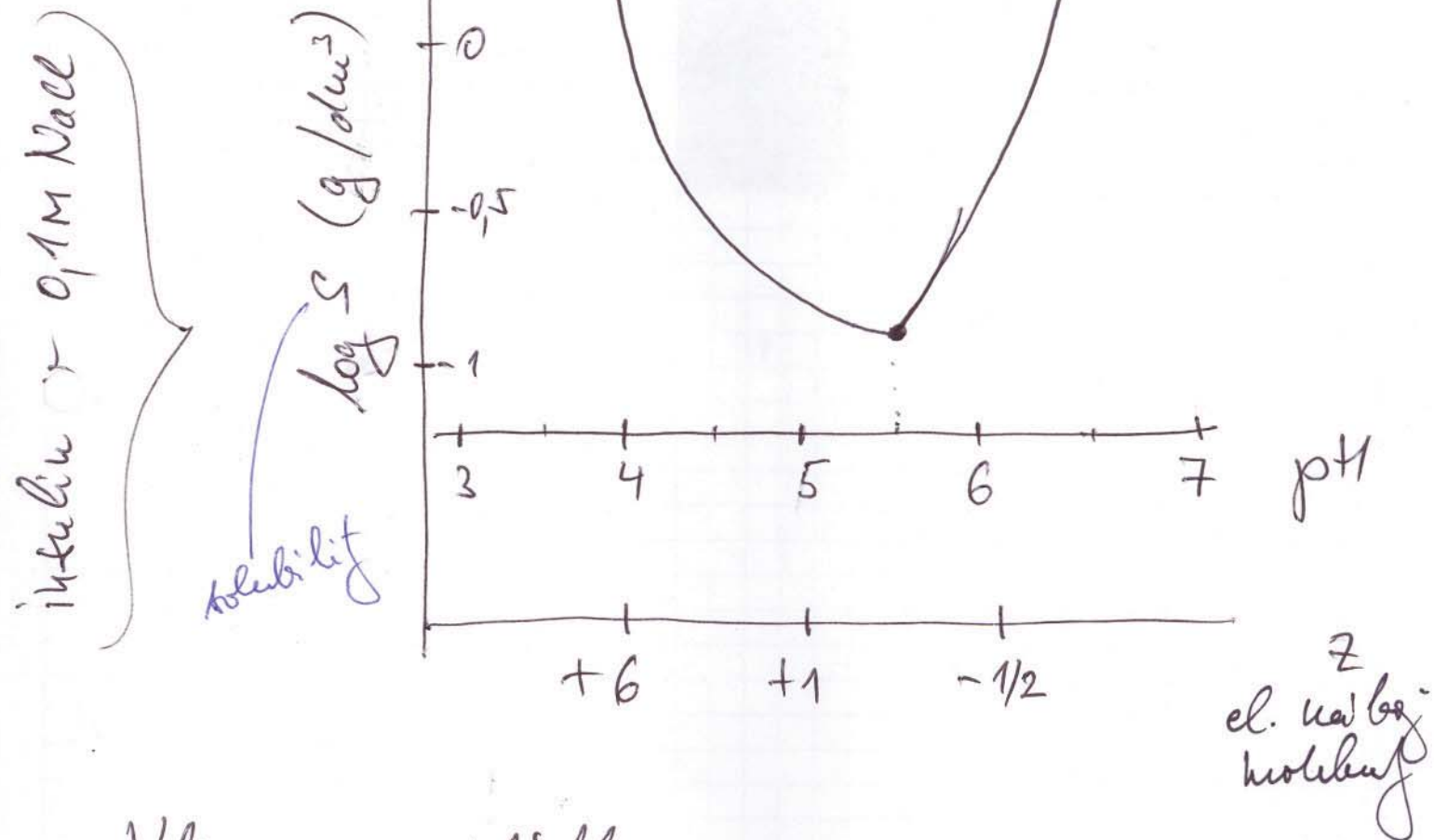
polomer polymerůho řetězce

• Elektrický náboj molekul

- elektrický náboj zásadně ovlivňuje rozpustnost proteinů
- "čím vyšší náboj, tím vyšší rozpustnost"
 - ≡ náboj podporuje hydrataci polárními molekulami vody
 - ≡ molekul proteinu se stejným nábojem se odpaří ⇒ další zvýšení rozpustnosti

- malý molekulový protein lze "uastatit"
 bodem zlomu p_H vztoku

(5)



Vliv rozpustidla

rozpustidlo ovlivňuje rozpustnost proteinu
 především stupněm hydrofobicity a
 iontovou silou

- stupeň hydrofobicity: byl studován pro alko-
 holy

methanol < ethanol < propanol < buta-
 nol
 → roste hydrofobicita a
 denaturace/frakce
 efekt alkoholu

ionova' hla wyzbydlu: ^{roz. je rozok soli!!} ^{musi} ^{podporovat} (6)
 rozpustnost i ma'sen' ^{↑ "vsolova'cu"}
"vsolova'cu"

Kirkwoodov model:
 (1943) ^{rozpustnost proteinu j} ^{ionove hla I}

$$\ln \left(\frac{S}{S_0} \right) = K_i I - K_s I$$

^{rozpustnost j} ^{ionove hla = 0}
 (jⁱ absenci soli)

^{salting-in}
 $K_i \equiv$ "vsolova'cu" konstanta

$K_s \equiv$ ^{salting-out} vsolova'cu konstanta

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$K_i \sim \left(\frac{\mu}{\epsilon T} \right)^2$$

$$K_s \sim \frac{V_e}{\epsilon T}$$

ϵ ... dielektricka'
 konstanta roz.

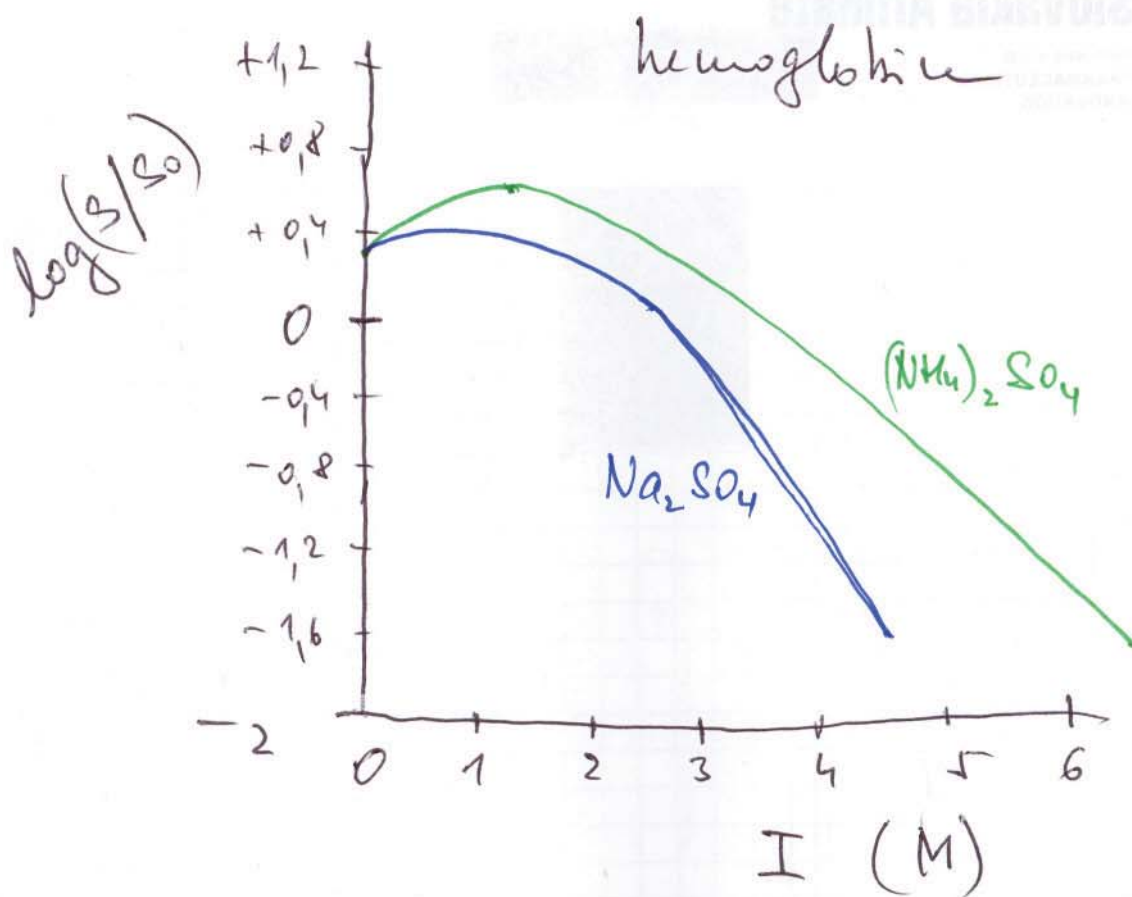
^{objem vytvore'ni ortoku}
 soli

μ ... dipol'ny' moment molekuly proteinu

pro vyso'ku koncentraciu soli preblada'
vsolova'cu efekt:

Cohnova vce: $\ln S = \beta - K_s' I$

$\hat{=}$ rozpustnost jⁱ $I=0$
 se li h' na deplotu'



Pr: Expir mentalni' g'la Dano vema napustnost
proteinu u vodu ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Početak du-
koncentracije proteinu čini 15 g dm⁻³ (bez
prijedavku ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Pri koncentraciji
1,5M a 1,0M čini 10-
gustosti (slythove' koncentracije) proteinu
13,5 g dm⁻³ a 5,0 g dm⁻³. Na sahlade
pikto koduof uče te potibure koncentracije
($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ma'-li g'd g'lorio 95% proteinu!

Res: Ise učit Coluovu rovnici, pokud máme
hodiny konstant: iontová mlá je plyn
vlnová konc. soli $\Rightarrow$ Coluovu se lze
popsat:

$$L_4 S = \beta - K_s^4 C$$

$$\ln 13,5 = \beta - 0,5 K_s''$$

$$\ln 5,0 = \beta - 1,0 K_s''$$

$$\Rightarrow \beta = 3,60 \quad K_s'' = 1,99 \text{ M}^{-1}$$

pro 95% ykerek proteinu

$$S = 0,05 \cdot 15 = 0,75 \text{ g dl}^{-1}$$

kolonova rei:

$$\ln 0,75 = 3,60 - c \cdot 1,99$$

$$c = \frac{3,60 - \ln 0,75}{1,99}$$

$$\underline{\underline{c = 1,95 \text{ M}}}$$

Kinética mǎnem' - velikost částic

- nejprve řádová částele precizita' měření
přes cca 1 μm ⇒ jich' 1 usazeno va'něm
nebo leu' fugaa'
- mǎnem' je selveu' kroku: (přib'vaz' se,
ne sp. jím
přiměřeně)
- (1) počáteční mǎnem' ^{reality} <sup>unfno dostal do
kombatu!</sup>
- (2) mǎnem' = ^{rozpad} ^{rozpad} ^{rozpad}
- (3) difuze mǎnem' částele
- (4) mǎnem' částele mǎnem' konvektivní
transportem

(1) počáteční mǎnem' ^{roztok mǎnem' a mǎnem'} ^{proces} ^{klasický} ^{ho mǎnem'}
mǎnem' po přidání mǎnem' a mǎnem' =
mǎnem' ^{proteiny} ^{a mǎnem'} ^{je mǎnem'}
přidání do kombatu / kolize co mǎnem' chleji
⇒ mǎnem' dostal mǎnem' mǎnem' mǎnem'!

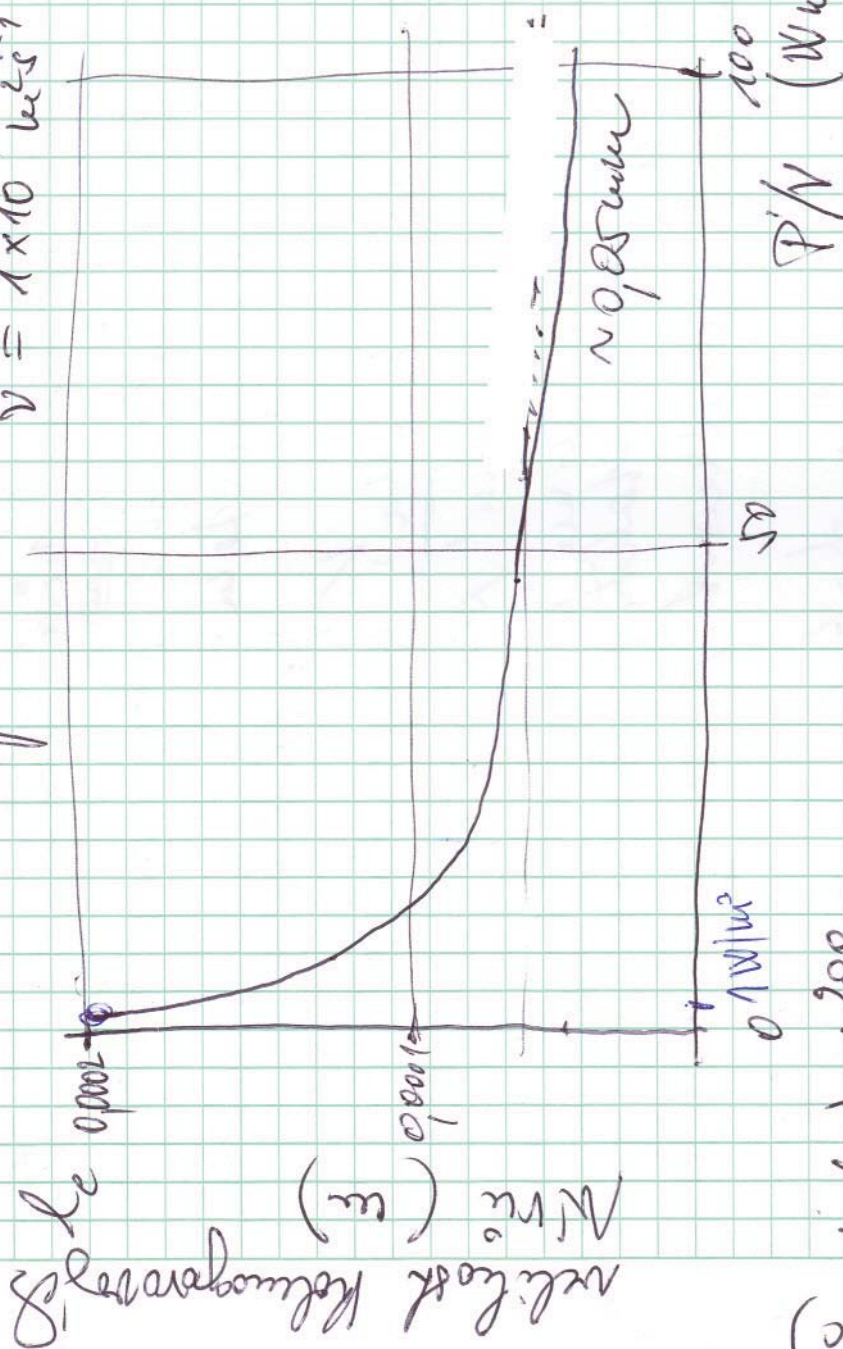
velikost mǎnem' v ^{konvektivní} ^{proměna}
kapaliny mǎnem' kolungo ro

% ←
$$L_e = \left(\frac{D \cdot V^3}{P \cdot N} \right)^{1/4}$$
 ^{specifický} ^{konvektivní} ^{je velikost} ^{mǎnem' → konvektivní}

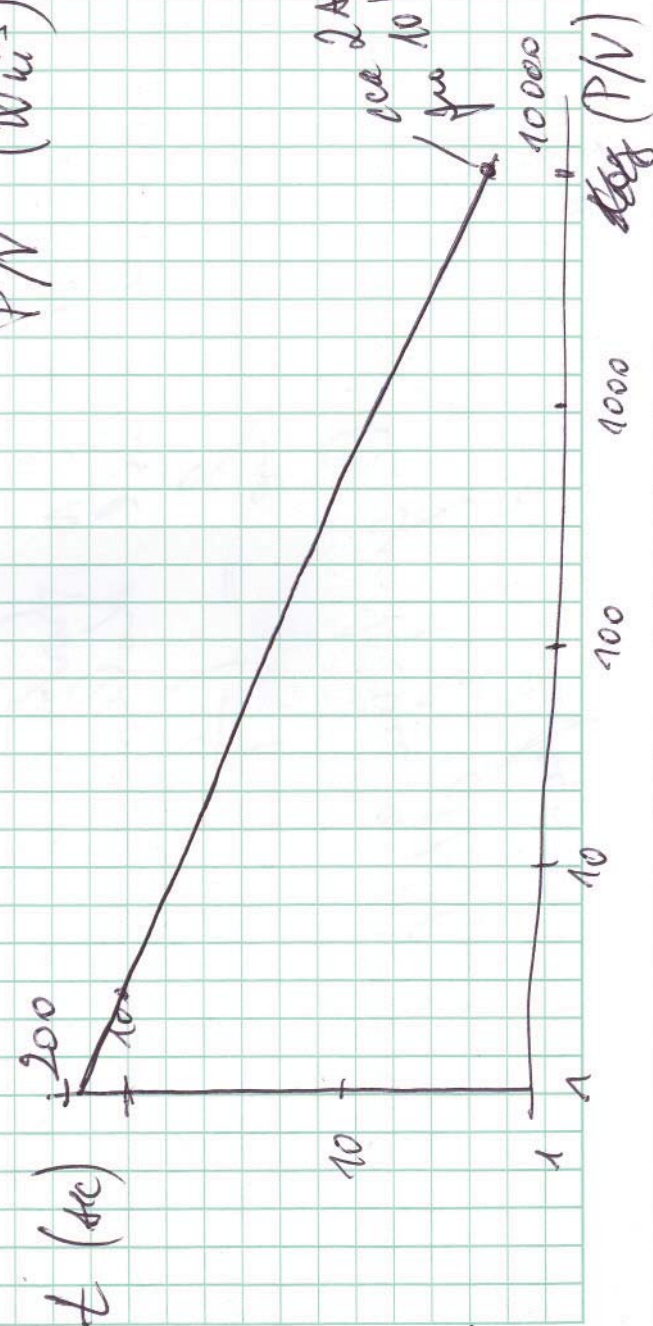
mǎnem' mǎnem' ^{proteiny} ^{a mǎnem'} ^{je}
mǎnem' mǎnem' ^{tak} ^{dlouho}, ^{aby} ^{mǎnem'}
mǎnem' mǎnem' ^{difuze} ^{mǎnem'} ^{mǎnem'}

$S \approx 1000 \text{ kg m}^{-3}$
 $v \approx 1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$

pro mode



difuzni doba (sec)

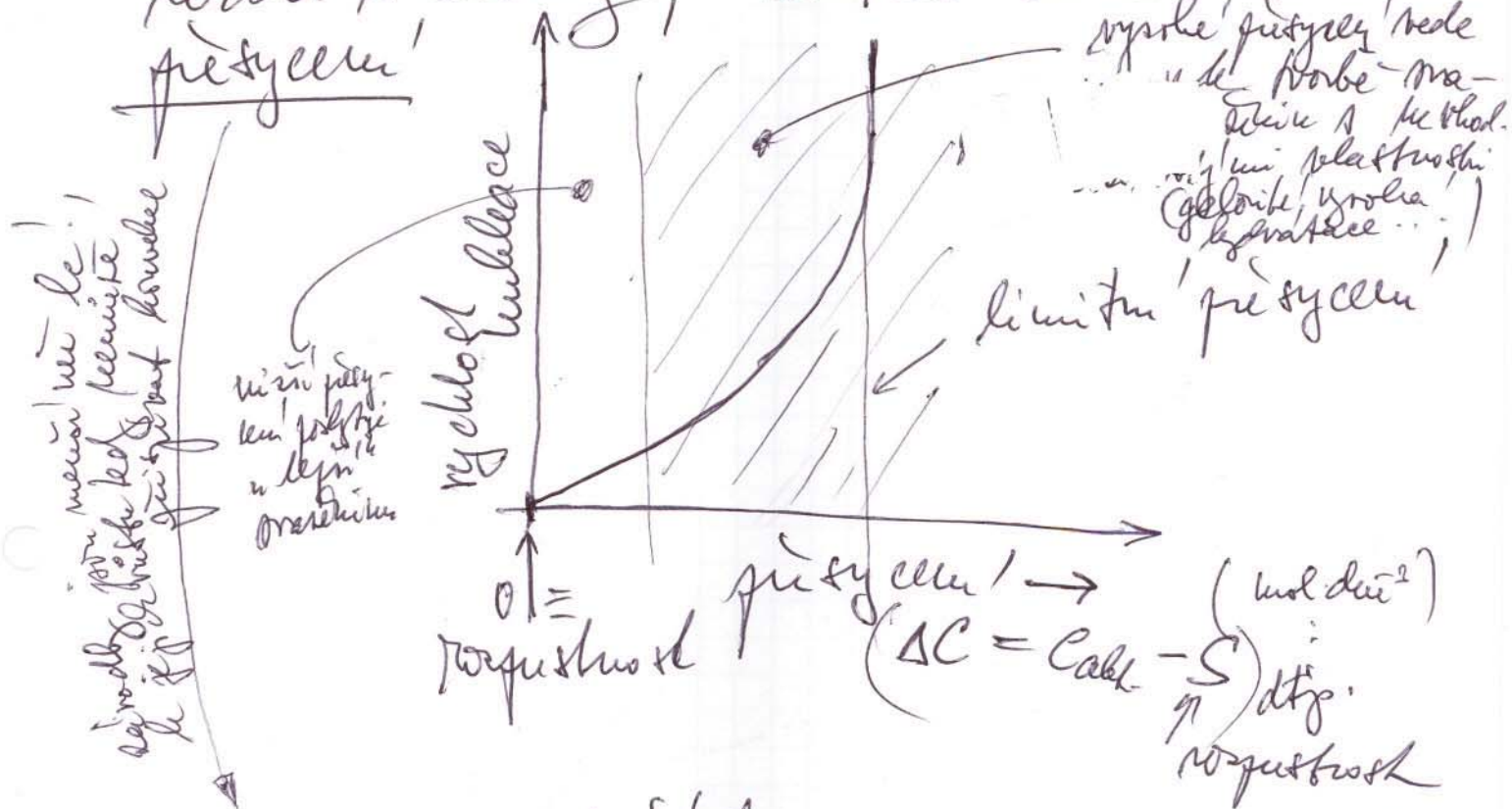


most l_e (pres cel' br) $\Rightarrow$ homogennosť (10.)
 planum' $\rightarrow$ $t = \frac{l_e^2}{2D}$ difuzia' oddelenosť
 pre kuloit' n'y o velikesti l_e ciurkimit' mlah

$$t = \frac{l_e^2}{8D}$$

po letos dolie
 se sadu prout
 precipit!
 = sa'rodly

(2) publeace: protem' trichostopich'et sa'
rodke' masenij; limitu' dosahovat
presylen'



(3) difuzia' rusk' castic:

Sho lachowoli:

$$-\frac{dN}{dt} = K_A N^2$$

$$K_A = 8\pi D L_{mol}$$

poet' castic o mzhim' velikesti (mimo disperm' frakee)

vostou-ke castic a mizniji se gijet' po et mizniji velikesti' fuidi

primer' molekul o precipitatu

$$N = \frac{1}{K_A t + 1/N_0} = \frac{N_0 \cancel{K_A t} (11.)}{N_0 K_A t + \cancel{1} 1}$$

↑
počítaný počet
částic = počet
rozpuštěných molekul

počet částic dané velikosti uhyba, protože
velikost částic roste!!!

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{1 + N_0 K_A t}$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{částice sacharidů} \\ \text{celé množství} \end{array} \right)$$

$$\left(\frac{N}{N_0} = \frac{M_0}{M} \right) \quad (N \cdot M = N_0 \cdot M_0)$$

po úpravě:

$$M = M_0 (1 + K_A N_0 t)$$

přes měřené množství principiálně!

provedeno experimentálně! - lineární
závislost M na t platí po určité
počáteční periodě/prodloužení (< 1 sec)

Růst částic precipitací

- růst částic smáčený je řízen difuzí je u
pro částice o velikosti cca do 1 μm
- potom se začíná uplatňovat flokulace -
chlazení, tj. kolize částic a jejich spojení
 $\odot + \odot \rightarrow \odot\odot$
- flokulace částic je tří druhů:
 - elektrostatické interakce
 - iontová síla $\odot$
 - tepelná

Smoluchowski:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{2}{3} \alpha L^3 \gamma N^2$$

typicky $L = 0,05$

kolizní účinnost
(podíl srážek vedoucích
k tvorbě agregací)

průměr
částic
smáčený

rychlost
odryhové
deformace
(grad. rychlosti)

jestliže předpokládáme, že objemový zlomek srážek
systémem konstantní $\phi = \frac{\pi L^3}{6} N = \text{konst.}$
v případě flokulace

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{4}{\pi} \alpha \phi \gamma N$$

po integraci:

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{4\alpha\phi\gamma t}{\pi}\right)$$

počet částic smáčený
v okamžiku, kdy jejich velikost přestane být řízena difuzí

→ N_0

rychlost slyšné deformace: le odhadnout
ze vzhledu

$$\tilde{\gamma} = \sqrt{\frac{P \cdot V}{S \cdot \eta}}$$

střední hodnota
ne usadíme

● Rozpad částic precipitátu

$(L \geq L_0!)$
kritická velikost

- pokud velikost agregátu / flokulů dosáhne určité
kritické hodnoty, začne být uvedené k rozpadu
- rychlost rozpadu částic: turbulentní rozklad!!!
 - je úměrná rychlosti slyšné deformace
 - koncentraci částic (počet kolizí)

rychlost změny velikosti částic

$$\frac{dL}{dt} = k (L_e - L)^n$$

aktuální velikost

kinetické
konstanta

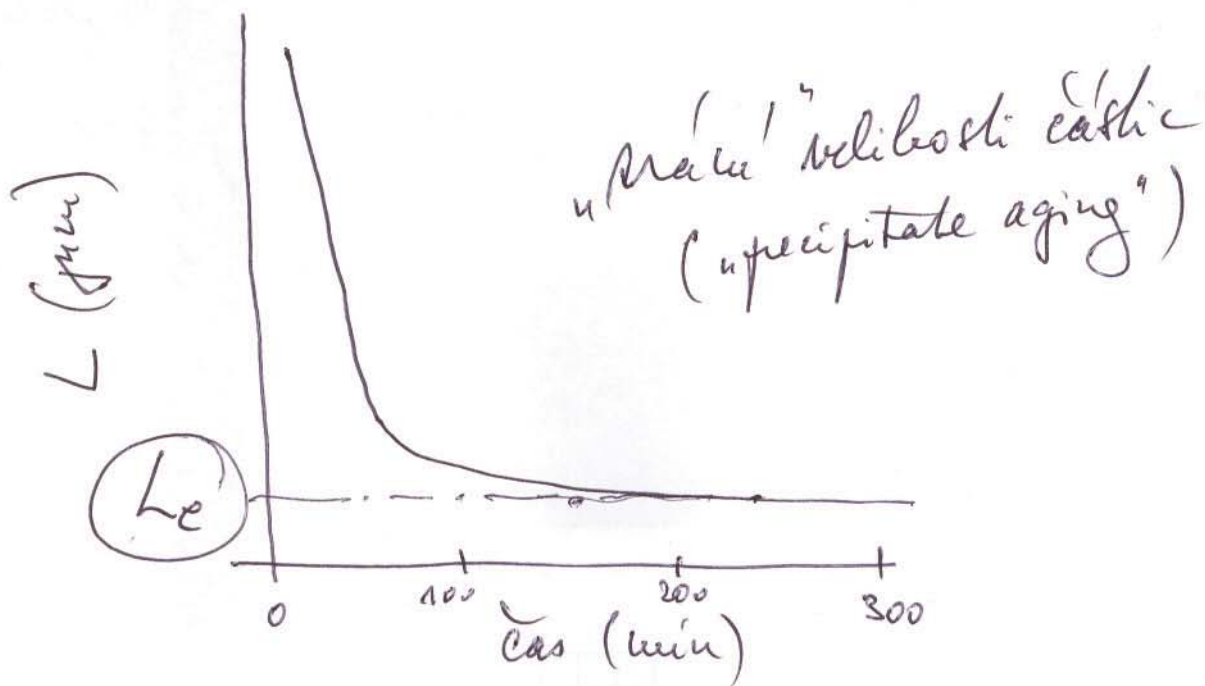
$$k = k(\gamma, \phi) \left(\frac{1}{L} \right)$$

rovnovážná (terminální)
velikost
 $(L > L_e)$

laminaární $L_e \sim \alpha \gamma^{-0,14}$ ($2000 s^{-1} \leq \tilde{\gamma} \leq 80000 s^{-1}$)
turbulentní $L_e \sim \alpha \gamma^{-0,21}$ ($12 s^{-1} \leq \tilde{\gamma} \leq 154 s^{-1}$)
přičemž

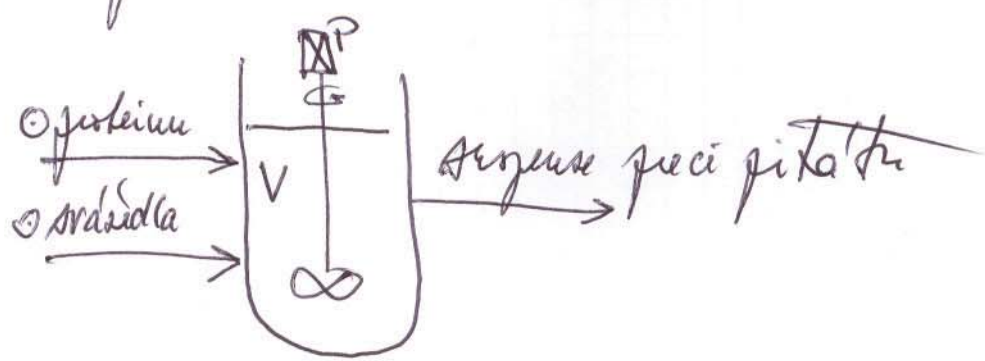
přibližně





Distribuce velikosti částic sraženiny (populacev' bilance)

- v předložené částech N sraženiny jsou částice v určité níže velikosti frakci (monodisperzní)
- se shledávají jen sraženiny polydisperzní
⇒ popis rozdělení velikosti částic
- vzhledem k tomu je konkrétní úkol 'přibod' precipitační (ke dosažení ust. stavu)



definiujeme:

- hustota pravděpodobnosti velikosti částic



$$n(L) \equiv \frac{dN}{dL}$$

$$nG = \frac{dN}{dt} \frac{dL}{dL}$$

$$nG = \frac{dN}{dt}$$

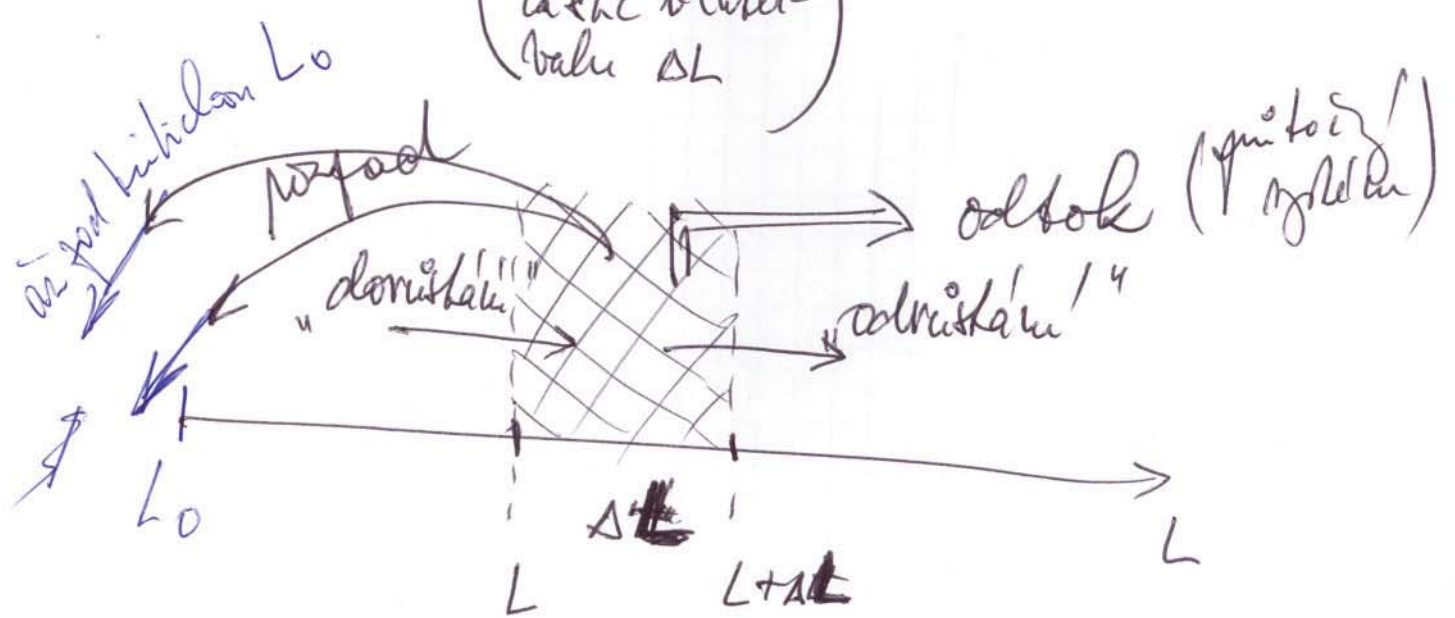
$$dN = n(L) dL$$

$$N = \int_{L_1}^{L_2} n(L) dL \quad \leftarrow \text{počet částic v rozmezí } L_1 \div L_2$$

- lineární rychlost růstu: $G \equiv \frac{dL}{dt}$

▷ bilance počtu částic ΔN ve velikostním intervalu ΔL :

$$\begin{aligned} \left(\text{rychlost příchodu} \right) &= \left(\text{rychlost dorůstání částic do intervalu } \Delta L \right) - \left(\text{rychlost odrostání částic z intervalu } \Delta L \right) - \left(\text{rychlost odchodu částic na ležetějších do } \Delta L \right) - \\ &\quad - \left(\text{rychlost rozpadu částic v intervalu } \Delta L \right) \end{aligned}$$



• ustálená stav → akumulace = 0!

(16)

$$0 = \left(V \frac{dN}{dt} \right)_{\text{dovádění, } L} - \left(V \frac{dN}{dt} \right)_{\text{odvádění, } L+\Delta L} - \dot{Q} \Delta N - V B \Delta L$$

$\dot{Q}$... objemu y' jednotek

V ... objemu vádky v sekundě

↑
rychlost vzápadu částic

proton: $\frac{dN}{dt} = nG$ (ne definice n a G)

$$(VnG)_L - (VnG)_{L+\Delta L} - \dot{Q} \Delta L - V B \Delta L = 0$$

dělíme ΔL a učiníme limitu $\Delta L \rightarrow 0$:

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{(VnG)_L - (VnG)_{L+\Delta L}}{\Delta L} - \dot{Q} n - V B = 0$$

$$\frac{1}{V} \left| + V \frac{d(nG)}{dL} + \dot{Q} n + V B = 0 \right.$$

$$\frac{d(nG)}{dL} + \frac{n}{\tau} + B = 0$$

pro různá τ nebo rovnice, tj. pro různá $n(L)$,
zobrazujeme směr G a B !

$$G \equiv \frac{dL}{dt} = K_0 L$$

$$B = K_1 \mu g^2 M L^3 = K_1 M L^3$$

↑
dynamická viskozita

($\exists$ řada dalších modelů)!

po dosazení

$$\frac{d(M K_0 L)}{dL} + \frac{M}{\tau} + K_1 M L^3 = 0$$

$$\underbrace{\frac{K_0 L}{dL} \frac{dM}{dL}}_{\text{derivace}} + M K_0 + \frac{M}{\tau} + K_1 M L^3 = 0$$

$$K_0 L \frac{dM}{dL} = -M \left(K_0 + \frac{1}{\tau} + K_1 L^3 \right)$$

$$\frac{dM}{M} = -dL \left(\frac{1}{L} + \frac{1}{K_0 L \tau} + \frac{K_1 L^3}{K_0 L} \right)$$

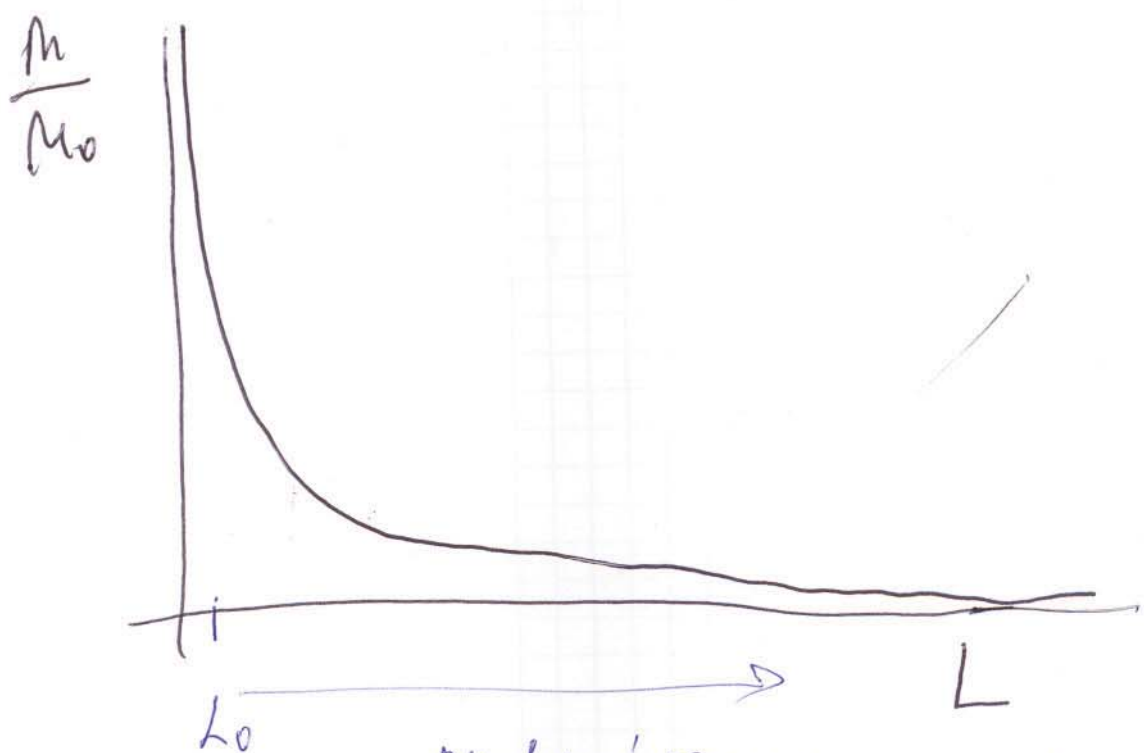
$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \int_{L_0}^L -dL \left(\frac{1 + \frac{1}{K_0 \tau}}{L} + \frac{K_1}{K_0} L^2 \right)$$

$$\ln \frac{M}{M_0} = \left(-\ln \frac{L}{L_0} \right) \cdot \left(1 + \frac{1}{K_0 \tau} \right) - \frac{K_1}{3K_0} (L^3 - L_0^3)$$

18.

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(\frac{L_0}{L}\right)^{1+\frac{1}{K_0\alpha}} \exp\left[-\frac{K_1}{3K_0}(L^3-L_0^3)\right]$$

L_0 ... kritická velikost, při velikost, při které se začne uplatňovat poliv korekce!



průřez má pouze pro $L \geq L_0$