



CHEMICKÉ INŽENÝRSTVÍ I

Doc. Ing. Pavel Hasal, CSc.
Prof. Ing. Igor Schreiber, CSc.
Doc. Ing. Dalimil Šnita, CSc.
a kolektiv

PRAHA
2007

Anotace:

Skripta vycházejí ve II. vydání a jsou určena zejména posluchačům Vysoké školy chemicko-technologické v Praze jako pomůcka při studiu předmětu Chemické inženýrství I. Vedle obecnějších kapitol týkajících se formulací bilančních rovnic, zejména materiálových bilancí a bilancí entalpie, obsahují skripta kapitoly popisující základní hydromechanické, tepelné, difuzní a chemické procesy z chemicko-inženýrského hlediska. Při výkladu jsou použity významné zjednodušující předpoklady. Obsah skript a sled probíraných partií je volen tak, aby odpovídal znalostem studentů získaným v předchozím studiu, zejména v oblasti matematiky, chemie, fyziky a fyzikální chemie. Doplnkové materiály k těmto skriptům, např. obrázky, schémata, fyzikálně-chemická data a příklady řešení problémů pomocí numerických metod a počítačových programů, jsou k dispozici na WWW stránkách Ústavu chemického inženýrství VŠCHT Praha.

V navazujícím předmětu Chemické inženýrství II budou chemicko-inženýrské problémy probírány do větší šířky a ve vybraných partiích do větší hloubky s menší mírou zjednodušujících a omezujících předpokladů.

Členové autorského kolektivu:

Doc. Dr. Ing. Milan Jahoda

Dr. Ing. Juraj Kosek

Ing. Jiří Lindner, Ph.D.

© Pavel Hasal, 2007

ISBN 978-80-7080-002-7
80-7080-589-7 (1. vydání)

Obsah

1 Úvod	8
1.1 Chemické inženýrství a chemická technologie	8
1.2 Systémy	8
1.3 Procesy	10
1.4 Metody chemického inženýrství	11
2 Základy bilancování	14
2.1 Bilance za konečné bilanční období	17
2.2 Bilance za diferenciální bilanční období	18
2.3 Materiálové bilance	19
2.4 Materiálové bilance bez chemické reakce	21
2.5 Materiálové bilance s chemickou reakcí	26
2.6 Úlohy	33
3 Základy hydromechanických procesů	37
3.1 Hydrostatika	38
3.2 Proudění tekutin	40
3.3 Bezrozměrná kritéria podobnosti	44
3.4 Proudění kapaliny horizontální trubkou kruhového průřezu	45
3.5 Proudění potrubím s nekruhovým průřezem	50
3.6 Proudění v porézních materiálech	51
3.7 Doprava kapalin	54
3.7.1 Charakteristika čerpadel a potrubí	57
3.7.2 Sací a výtlačná výška	65
3.8 Úlohy	67
4 Filtrace	70
4.1 Filtrační přepážky a některé typy filtrů	73
4.1.1 Filtrační přepážky	73
4.1.2 Některé typy vsádkových a kontinuálních filtrů	74
4.2 Bilance hmotnosti a objemu při filtraci	77
4.3 Kinetika koláčové filtrace	78
4.3.1 Filtrace při konstantní rychlosti	80
4.3.2 Filtrace při konstantním filtračním rozdílu tlaků	81
4.3.3 Filtrační konstanty	81
4.3.4 Promývání filtračního koláče	82
4.3.5 Filtrační cyklus	83
4.4 Úlohy	88

5	Usazování	90
5.1	Základní vztahy a definice	90
5.1.1	Síly působící na částici	90
5.1.2	Výpočet usazovací rychlosti izolované částice	92
5.1.3	Usazování nekulových částic	93
5.2	Usazováky	93
5.2.1	Bilance a výkon usazováku	94
5.2.2	Usazovací odstředivka	95
5.2.3	Cyklón	96
5.3	Úlohy	98
6	Fluidace	99
6.1	Tlaková ztráta fluidní vrstvy a některé definice	101
6.2	Práh fluidace kulových částic	102
6.3	Expanze rovnoměrné fluidní vrstvy kulových částic	102
6.4	Úlohy	103
7	Míchání	105
7.1	Modelování míchacích zařízení	110
7.2	Úlohy	113
8	Bilance entalpie	114
8.1	První věta termodynamická – bilance uzavřeného systému	116
8.2	Bilance entalpie otevřeného systému	117
8.3	Bilance entalpie pro diferenciální bilanční období	123
8.4	Změna entalpie se změnou teploty, tlaku a složení.	124
8.5	Změna entalpie se změnou skupenství	126
8.6	Úlohy	136
9	Základy sdílení tepla	139
9.1	Vedení tepla – Fourierova rovnice	140
9.1.1	Vedení tepla rovinnou stěnou	141
9.1.2	Vedení tepla složenou rovinnou stěnou	141
9.1.3	Vedení tepla válcovou stěnou	143
9.1.4	Vedení tepla složenou válcovou stěnou	145
9.2	Přestup tepla	145
9.2.1	Newtonův ochlazovací zákon	146
9.2.2	Fourierova-Kirchhoffova rovnice	147
9.2.3	Přestup tepla při nuceném proudění	151
9.2.4	Přestup tepla při přirozeném proudění	154
9.2.5	Přestup tepla při současném přirozeném a nuceném proudění	156
9.2.6	Přestup tepla při varu a kondenzaci	157
9.2.7	Obecný postup výpočtu hodnoty součinitele přestupu tepla	158
9.3	Složené sdílení tepla – prostup tepla	159
9.3.1	Prostup tepla rovinnou stěnou	159
9.3.2	Prostup tepla válcovou stěnou	160
9.4	Úlohy	162

10	Výměníky tepla	164
10.1	Příklady konstrukce výměníků tepla	164
10.2	Entalpická bilance výměníku tepla	164
10.3	Diferenciální bilance protiproudého výměníku tepla	166
10.4	Úlohy	177
11	Odparky	179
11.1	Odpařovací zařízení	179
11.2	Výpočet jednočlenné odparky	182
11.3	Úlohy	188
12	Základy sdílení hmoty	190
12.1	Mezifázová rovnováha	191
12.2	Molekulární přenos hmoty – difuze	193
12.3	Přenos hmoty při proudění – konvekce	194
12.4	Rovnice kontinuity složky	194
12.5	Přenos hmoty k fázovému rozhraní – přestup	195
12.5.1	Určení součinitele přestupu hmoty	196
12.6	Přenos hmoty z jedné fáze do druhé – prostup	197
12.7	Typy výměníků hmoty	201
12.7.1	Stupňový kontakt fází	201
12.7.2	Spojité kontakty fází	203
12.7.3	Vztahy pro popis výměníků hmoty	204
13	Extrakce	208
13.1	Zařízení pro extrakci	210
13.2	Jednostupňová extrakce	212
13.3	Opakovaná extrakce	213
13.4	Protiproudá extrakce	217
13.5	Úlohy	221
14	Absorpce	223
14.1	Bilance absorpční kolony	224
14.2	Minimální potřeba rozpouštědla	226
14.3	Absorpce se spojitým kontaktem fází	227
14.4	Stupňová protiproudá absorpce	231
14.5	Desorpce	233
14.6	Úlohy	238
15	Sušení	241
15.1	Vlastnosti vlhkého vzduchu	242
15.2	Vlastnosti sušeného materiálu	245
15.3	Kinetika konvekčního sušení	247
15.4	Vsádková (periodická) konvekční sušárna	248
15.5	Kontinuální konvekční sušárna	252
15.6	Druhy sušáren	255
15.7	Úlohy	259

16 Destilace a rektifikace	262
16.1 Rovnováha kapalina-pára	262
16.2 Mžiková destilace	265
16.3 Kontinuální rektifikace v patrové koloně	268
16.4 Kontinuální rektifikace v plněné koloně	275
16.5 Vsádková destilace	276
16.6 Vsádková destilace s rektifikací	279
16.7 Úlohy	280
17 Chemické reaktory	283
17.1 Chemická reakční kinetika pro jednu nevratnou reakci	284
17.2 Charakterizace průběhu reakce	286
17.3 Reakční teplo	287
17.4 Chemická reakční kinetika pro soustavy reakcí	288
17.5 Průtočný ideálně míchaný reaktor	291
17.6 Kaskáda průtočných ideálně míchaných reaktorů	294
17.7 Vsádkový ideálně míchaný reaktor	295
17.8 Trubkový reaktor s pístovým tokem	296
17.9 Heterogenně katalytické reaktory	299
17.10 Úlohy	301
18 Základy membránových separačních procesů	304
18.1 Princip a třídění membránových separačních procesů	304
18.2 Membrány a jejich charakterizace	306
18.3 Aplikační formy membrán a membránové moduly	309
18.4 Separační a transportní vlastnosti membrán	310
18.5 Bilancování membránových separačních procesů	312
18.6 Koncentrační polarizace	313
18.7 Mikrofiltrace, ultrafiltrace a nanofiltrace	315
18.8 Membránová separace plynů	317
18.9 Pervaporace	318
18.10 Reversní osmóza (hyperfiltrace)	319
18.11 Dialýza	320
18.12 Separační procesy s iontovýměnnými membránami	321
18.12.1 Iontovměnné membrány	321
18.12.2 Elektrodialýza a příbuzné procesy	322
18.12.3 Difusní dialýza s iontovýměnnými membránami	324
18.12.4 Donanova dialýza	324
18.12.5 Palivové články s polymerními kation-výměnnými elektrolyty	325
18.12.6 Kinetika transportu v iontovýměnných membránách	326
18.13 Velikost plochy membrány	326
19 Přílohy	327
19.1 Veličiny a vztahy používané v chemickém inženýrství	327
19.2 Směsi a složky	335
19.2.1 Vyjadřování složení směsí	335
19.2.2 Přepočty složení směsí	336
19.2.3 Vztahy pro směsi ideálních plynů	337
19.2.4 Vztahy pro směsi zachovávající objem složek	337

OBSAH

7

19.3 Seznam symbolů	338
19.4 Literatura	348

Kapitola 1

Úvod

1.1 Chemické inženýrství a chemická technologie

Chemické inženýrství navazuje na obecné předměty, zejména na *matematiku, fyziku, chemii* a *fyzikální chemii*. Chemické inženýrství souvisí s dalšími obory, zejména s *chemickou technologií, chemickým strojírenstvím, procesním a systémovým inženýrstvím* a *ekonomikou*.

Zjednodušeně řečeno, *chemická technologie* se zabývá tím, co je na daném nebo navrhovaném většinou složitým chemickým výrobním procesu zvláštní, co jej odlišuje od jiných procesů a zdali je výrobní postup vůbec uskutečnitelný. *Chemické inženýrství* se zaměřuje na to, co je v mnoha různých výrobních procesech společné, obecné. Chemické inženýrství pak může předávat chemickým technologům obecně utříděné poznatky, dá se říci ve formě určité stavebnice jednotlivých dílčích *procesů a zařízení*. Díly této stavebnice nazýváme *jednotkovými operacemi*. Problémy s výrobou chemických zařízení, jejich chemickou, mechanickou a tepelnou odolností, výběrem vhodných materiálů a pod. řeší *chemické strojírenství*. Problému složitých struktur, jejich návaznosti, ustáleného i dynamického chování, metod jejich popisu, analýzy, řízení a pod. řeší *procesní a systémové inženýrství*. Ve všech fázích výzkumu, vývoje, realizace, provozu, optimalizace a řízení chemických výrobních procesů je nutno zvažovat *ekonomické aspekty*. Náplní práce chemického inženýra je najít technicky, ekonomicky a ekologicky schůdné řešení technologického problému při plném využití poznatků základních věd. Při tom se obvykle vybírá ze souboru možných technických řešení ekonomicky optimální varianta, která vyhovuje legislativním požadavkům na ochranu životního prostředí.

1.2 Systémy

V mnoha oborech se setkáváme se slovem *systém*. Přestože je tento pojem používán někdy až příliš často, je základem formulace praktických problémů na obecné úrovni. Jsme obklopeni různými *objekty (věcmi)*. Tyto objekty mohou být určeny prostorovým vymezením od jiných objektů, které se může měnit v čase, jinými slovy, věci mohou měnit *tvar, velikost a polohu*. Objekty však mají také charakteristiky nezávislejší na tvaru a velikosti. Mohou se lišit svou vnitřní podstatou, kterou označujeme jako *látku*, která má určité *fyzikální vlastnosti*. Látky jsou obvykle *směsi* skládající se ze *složek*. Ovšem i objekty, které mají stejnou velikost a tvar a jsou vytvořeny ze stejných látek, se od sebe mohou dále lišit svým *stavem*, například teplotou. Věci tedy charakterizujeme tvarem, velikostí, polohou, vlastnostmi a stavem a kvantitativně je popisujeme pomocí *fyzikálních veličin*.

Systém je libovolný objekt, část objektu, či soustava objektů, vybraný pro studium tak, že jej vymezení vzhledem k *okolí* souvislými *hranicemi*. Tyto hranice mohou být pevné, pohyblivé, skutečné či myšlené. Za systém se může považovat relativně jednoduchý objekt, jako např. plyn o konstantním tlaku uzavřený v nádobě o konstantním objemu vyměňující nebo nevyměňující teplo s okolím. Často je však systém složitý objekt, který má vnitřní strukturu a obsahuje dílčí navzájem svázané objekty nazývané *podsystemy*. Jejich uspořádání může být typu *vedle sebe* nebo *hierarchické* (tj. zahrnující různé stupně podrobnosti).

Systémy mikroskopické, makroskopické a mezoskopické

Poněkud zjednodušeně můžeme prohlásit, že mikroskopické systémy jsou popsány na úrovni atomů a molekul a makroskopické systémy jsou popsány na úrovni běžné technické praxe. Obecněji formulujeme termíny *mikroskopický* a *makroskopický* současně jako protiklad. Mikroskopický systém popisujeme pomocí prostorových a časových měřítek o mnoho řádů menších, než jsou měřítka pro systémy makroskopické. Pokud toto rozdělení nestačí, je někdy užitečné zavést meziměřítka (*mezoskopické systémy*). Makroskopický popis používá veličin, které jsou vhodným prostorovým a časovým průměrem veličin používaných v mikroměřítka. Tento postup je základem statistické fyziky a termodynamiky.

Systémy ustálené a neustálené

V *ustáleném* (stacionárním, statickém) systému se stav v libovolném místě nemění v čase. V *neustáleném* (nestacionárním, dynamickém, evolučním) systému se stav alespoň v nějakém místě mění v čase.

Systémy stejnoměrné a nestejnoměrné

Stejněměrný systém (uniformní, dokonale míchaný, systém se soustředěnými parametry) má ve všech místech v prostoru stejné vlastnosti, které se v případě neustáleného systému mohou měnit v čase. *Nestejněměrný* systém (neuniformní, nedokonale míchaný, nemíchaný, prostorově distribuovaný, systém s rozloženými parametry) má v různých místech v prostoru různé vlastnosti, které se opět v neustáleném případě mohou měnit v čase.

Systémy homogenní a heterogenní

V *homogenním* (stejnorodém, jednofázovém) systému se makroskopické vlastnosti mohou měnit v prostoru pouze plynule (spojitě). V *heterogenním* (různorodém, nehomogenním, vícefázovém) systému se makroskopické vlastnosti mohou měnit v prostoru také skokem (nespojité). Různorodý systém může být složen ze stejnorodých podsystemů, které označujeme jako *fáze*. Nespojité změny vlastností nastávají právě na rozhraních mezi fázemi. Běžným příkladem uplatňujícím se při jednotkových operacích je systém kapalina-pára (destilace), kapalina-kapalina (extrakce), pevná fáze-tekutina (katalytické reaktory), atd.

Systémy otevřené a uzavřené

Otevřený systém může vyměňovat hmotu přes hranici s okolím (a ovšem zároveň i energii, která je touto hmotou nesena). *Uzavřený* systém nemůže vyměňovat hmotu přes hranici s okolím, ale umožňuje přenos energie bez přenosu hmoty, zejména formou práce anebo tepla. *Izolovaný* systém nevyměňuje s okolím ani hmotu, ani energii. Systém *adiabatický* nedovoluje přenos tepla přes hranici s okolím.

1.3 Procesy

Z počátku byl v chemické technologii každý dílčí pochod vykládán odděleně od ostatních, a děje – procesy – probíhající v jednotlivých zařízeních technologické linky byly tříděny z hlediska jednotkových operací, při kterých se uplatňují:

- **mechanické procesy**, např. mletí a drcení;
- **hydromechanické procesy**, založené na sdílení hybnosti, které zahrnují např. proudění a dopravu tekutin (kapitola 3), filtraci (kapitola 4), usazování (kapitola 5), fluidaci (kapitola 6) a míchání (kapitola 7);
- **tepelné procesy**, založené na sdílení tepla (kapitola 9), k nimž patří např. tepelné výměníky (kapitola 10) a odparky (kapitola 11);
- **difuzní separační procesy**, založené na sdílení hmoty (kapitola 12), jako jsou např. extrakce (kapitola 13), absorpce (kapitola 14), sušení (kapitola 15), destilace a rektifikace (kapitola 16), a membránové procesy (kapitola 18);
- **procesy chemické**, které probíhají v chemických reaktorech (kapitola 17) a někdy i při absorpci, rektifikaci aj.;
- **procesy biochemické a biologické**, probíhající v bioreaktorech.

S postupujícím prohlubováním znalostí o podstatě procesů se dařilo nacházet společné rysy a roztrdit procesy do skupin s obdobnými vlastnostmi. V chemickém inženýrství budeme rozlišovat následující základní procesy:

Procesy **přenosové** (transportní, výměnné):

- **přenos (sdílení) hybnosti** - základ teorie proudění tekutin, hydrodynamiky;
- **přenos (sdílení) energie** - základ popisu tepelných procesů a výměny tepla;
- **přenos (sdílení) hmoty** - základ popisu difuzních separačních procesů.

Procesy **transformační** (přeměnové):

- **chemické reakce** - základ popisu chemických reaktorů;
- **změny skupenství (fáze)** - základ popisu výměny tepla při kondenzaci a varu, základ popisu výměny hmoty a tepla při destilaci, rektifikaci, sušení aj.

Lze také odlišit procesy **akumulační** (přírůstkové, úbytkové), při kterých v systému přibývá nebo ubývá hmota či energie. Procesy akumulace však nejsou prvotní – jsou důsledkem procesů transformačních a přenosových. Další procesy mohou být kombinací uvedených základních procesů a zařazujeme je podle toho, který z nich nejvýznamněji ovlivňuje rychlost děje.

Jiné dělení procesů je založeno na jejich průběhu v čase:

- **procesy vsádkové (diskontinuální)** probíhají v uzavřeném systému, kde vsádka je podrobena určitému procesu po omezenou dobu, např. vsádkový reaktor,
- **procesy kombinované (polovsádkové)** probíhají v systému, který je uzavřený pro část hmoty a otevřený pro jinou část hmoty, např. sušení vsádky kontaktem s proudícím plynem,

- *procesy průtočné (kontinuální)* probíhají v otevřeném systému.

Kvůli plynulosti výroby se v praxi dává přednost průtočným procesům, nebo se vsádkový či polovsádkový proces provádí opakovaně, takový proces označujeme jako *periodický*.

1.4 Metody chemického inženýrství

Postup chemického inženýra při řešení daného problému vychází ze tří základních bodů:

- 1) *vytvoření fyzikálního modelu*, tj. představy o tom, jak je systém strukturován na pod-systémy, které procesy budou v jednotlivých částech probíhat, a tedy jaké jednotkové operace bude třeba použít. Při tom je nutné zahrnout řadu zjednodušujících předpokladů, aby další postup byl schůdný a jeho složitost přiměřená požadavkům zadání,
- 2) *vytvoření matematického modelu* jako kvantitativního způsobu formulace fyzikálních představ,
- 3) *řešení* tohoto modelu, které podle složitosti může být ruční, či mnohem častěji pomocí počítačové techniky a vhodného programového vybavení.

Při tomto postupu používáme *fyzikální veličiny a rovnice, teorii kontinua, bilanční rovnice, rovnovážné vztahy a rychlostní (transportní a kinetické) vztahy*. Formulace modelu se často opírá o použití *bezrozměrných kritérií podobnosti a kriteriálních rovnic*.

Podrobnější výčet a popis fyzikálních veličin a vztahů, které jsou důležité v chemickém inženýrství je uveden v příloze (kapitola 19). Zde uvedeme pouze hlavní rysy chemicko-inženýrského přístupu.

Pro kvantitativní popis velikosti, tvaru, polohy, vlastností a stavu systémů se používají fyzikální veličiny, které mají dvě části, hodnotu a jednotku. Veličiny mohou být buď *extenzivní* nebo *intenzivní*. První typ veličiny je úměrný velikosti (rozsahu) systému, druhý na velikosti nezávisí. Příkladem extenzivních veličin jsou hmotnost, látkové množství, plocha, objem, energie, hybnost. Příkladem intenzivních veličin je teplota, tlak, hustota, rychlost, různá vyjádření složení směsi. Mnoho typů intenzivních veličin lze odvodit z extenzivních veličin tak, že je vztáhneme na vhodně vybranou srovnávací extenzivní veličinu.

Měrné veličiny vyjadřují množství extenzivní veličiny v systému (libovolně zvoleného a často diferenciálně malého) vztažené na jednotku hmotnosti (tj. podělené hmotností systému), např. *měrná energie*, nebo měrná hmotnost složky ve směsi čili *hmotnostní zlomek*.

Molární veličiny jsou analogicky vztaženy na látkové množství systému, např. *molární hmotnost*, *molární entalpie* nebo *molární zlomek* složky ve směsi.

Specifické veličiny čili *hustoty* jsou extenzivní veličiny vztažené na jednotku objemu systému, např. specifická hmotnost čili hustota hmotnosti (běžně nazývaná pouze *hustota*), specifická hmotnost složky ve směsi (běžně nazývaná *hmotnostní koncentrace* popř. *parciální hustota*) a specifické látkové množství složky ve směsi (běžně nazývané *molární koncentrace*).

Extenzivní veličiny, které vyjadřují tok (tj. množství za čas) souvisí s určitou protékající plochou a mohou být na tuto plochu vztaženy. Příslušné intenzivní veličiny se pak nazývají *intenzity*, např. *intenzita objemového toku* při proudění tekutin neboli *rychlost* proudění.

Běžné systémy v chemickém inženýrství jsou ve své podstatě makroskopické a při jejich popisu se vychází z *teorie kontinua*, tj. z představy, že matematický popis pomocí diferenciálního (infinitezimálního) počtu lze použít, i když dobře víme, že hmota se v mikroměřítku

skládá z molekul a jiných diskretních částic. Základním předpokladem však je, že minimální velikost podsystemu, kterou můžeme uvažovat při spojitým popisu, je o mnoho řádů větší než velikost částic hmoty a zároveň o mnoho řádů menší než charakteristická velikost celého systému. Takový minimální podsystem se nazývá *částice kontinua*.

Mezi rovnicemi, které se používají v chemickém inženýrství mají základní postavení *bilanční rovnice*, které vycházejí ze zákona zachování základních extenzivních veličin, jako jsou hmota, energie¹ a hybnost². *Hmotnostní bilance* (směsi a jednotlivých složek v celém systému či podsystemech) poskytují vztahy mezi hmotnostmi a složením v různých částech systému, *energetická bilance* slouží k určení spotřeby energie nebo rozložení teploty v systému, *bilance hybnosti* vede k popisu proudění tekutin a slouží k určení rozložení tlaku a rychlosti v systému.

Rovnovážné vztahy popisují vlastnosti systému, který je v termodynamické rovnováze. To se týká přísně vzato pouze izolovaných systémů v ustáleném stavu. V praxi je však často možné předpokládat přibližné ustavení rovnováhy i v systémech, které vyměňují hmotu či energii s okolím, což platí tehdy, když charakteristický čas přechodu do rovnováhy je kratší než charakteristický čas řídicího (tj. nejpomalejšího) děje v systému, např. charakteristický čas setrvání hmoty v systému. Toho lze využít zejména v souvislosti s difuzními separačními procesy ve stupních, kde lze mnohdy předpokládat přibližné ustavení *fázové rovnováhy*. Někdy lze předpokládat i ustavení *chemické rovnováhy* v reaktorech.

Rychlostní vztahy popisují rychlost transportních procesů (sdílení hybnosti, energie či hmoty) nebo rychlost chemických procesů a jsou důležité tehdy, když v systému nenastávají podmínky blízké termodynamické rovnováze. Rychlost těchto procesů je mírou vzdálenosti systému od termodynamické rovnováhy, a pokud v systému není dostatečný čas na ustavení rovnováhy, je nutné uplatnit rychlostní vztahy. Týká se to zejména výměny tepla, výměny hmoty při separaci v zařízeních, která nemají stupně, a průtočných chemických reaktorů.

Další vztahy se někdy označují jako *dodatečné rovnice*, a patří sem různé fyzikální rovnice, např. *stavová rovnice*, rovnice pro vyjádření síly působící v gravitačním či jiném poli a dále různé definiční vztahy.

Bezrozměrná kritéria podobnosti. Některé chemicko-inženýrské problémy jsou velmi složité a současné lidské poznání není dostatečné pro jejich úplný fyzikálně-matematický popis. V těchto případech se používá *popis empirický*. Pro využití a vhodné uspořádání empirických poznatků byly vytvořeny různé teorie, zejména *rozměrová analýza a teorie podobnosti*. Tyto teorie zde nejsou diskutovány, avšak je důležité seznámit se s jejich hlavními závěry. Základní myšlenkou je, že pokud jsou různé systémy navzájem *podobné*, stačí popsat jeden z nich, a k popisu ostatních stačí použít jednoduchých přepočtů na základě vhodných definic. Jak určit, zdali jsou systémy podobné? K tomu používáme *bezrozměrná kritéria podobnosti*.

Rozlišujeme *geometrickou a fyzikální podobnost*. Pokud srovnávané systémy mají jeden geometrický rozměr a tvar, pak bez ohledu na velikost jsou si *geometricky podobné*, např. všechny koule. Pokud systémy mají stejný tvar, ale dva geometrické rozměry (např. válce), jsou si podobné, když poměr těchto rozměrů, tzv. *geometrický simplex* (geometrické kritérium podobnosti), je stejný. U systémů se třemi rozměry požadujeme shodnost dvou simplexů, atd. Např. při popisu proudění vnitřkem kruhové trubky potřebujeme tři rozměry: vnitřní průměr d , délku trubky L a tzv. absolutní drsnost ε , která charakterizuje průměrnou

¹Relativistickou souvislost mezi hmotou a energií lze za běžných podmínek zanedbat, a tedy bilance hmoty a energie jsou považovány za nezávislé.

²Bilance hybnosti je principiálně obtížná, protože hybnost je vektorová veličina a zde je zmíněna jen okrajově.

hloubku nerovností na vnitřních stěnách trubky. K popisu potřebujeme dva simplex: poměr průměru a délky d/L a tzv. relativní drsnost $\varepsilon_R = \varepsilon/d$.

Fyzikální podobnost se opírá o bezrozměrnou kombinaci veličin, které charakterizují také fyzikální a dynamické vlastnosti srovnávaných systémů, např. součin vhodně definované, tzv. charakteristické rychlosti a velikosti podělený charakteristickou kinematickou viskozitou vd/ν . Taková kombinace se nazývá **bezrozměrné kritérium podobnosti** (komplex), v uvedeném příkladě jde o Reynoldsovo kritérium $Re = vd/\nu$. **Systémy jsou podobné pokud jsou jejich geometrická i fyzikální kritéria podobnosti stejná.** Experimentální poznatky získané na nějakém systému lze bez potíží aplikovat na jiný systém pouze v případě, kdy jsou systémy navzájem podobné, s opatrností na systém, pro který se kritéria podobnosti liší málo.

V kapitolách o hydrodynamických procesech se blíže seznámíme s již zmíněným **Reynoldsovým kritériem, relativní drsností a poměrem mezi délkou a průměrem**, a dále se **součinitelem odporu, součinitelem tření, Archimédovým kritériem a příkonovým kritériem.**

V kapitolách o sdílení energie se seznámíme s **Pécletovým, Prandtlovým, Grashoffovým a Nusseltovým kritériem.**

V kapitolách o sdílení hmoty se seznámíme s **Pécletovým difuzním, Schmidtovým, Grashoffovým difuzním a Sherwoodovým kritériem.**

V chemickém inženýrství se používá běžně asi deset dalších bezrozměrných kritérií. Pomocí teorie podobnosti a rozměrové analýzy lze určit, která kritéria podobnosti je třeba použít, a jakým způsobem uspořádat poznatky získané experimenty nebo řešením matematických modelů. Znalosti o složitých systémech pak zjednodušeně vyjadřujeme pomocí **kritériálních rovnic**, ve kterých vyjadřujeme závislost určitého bezrozměrného kritéria na jiných. Je nutno zdůraznit, že kritériální rovnice neplatí obecně, vždy musí být doprovázeny informací, za jakých podmínek byly určeny a v jakém rozsahu hodnot bezrozměrných kritérií jsou přiměřeně přesné.

Kapitola 2

Základy bilancování

Bilance je důležité slovo v chemickém inženýrství a nejen v něm. Je to vlastně účetnictví v technických a přírodních vědách. Vyjadřuje naši představu o kvantitativním uspořádání věcí v prostoru a čase. Jako příklad si uvedeme bilanci peněz (množství peněz je *bilancovanou veličinou*) na bankovním účtu (bankovní účet je v tomto případě abstraktním *bilančním systémem*) za *bilanční období*, např. kalendářní měsíc, ve formě rovnice

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{počáteční} & + & \text{součet} & & \text{konečný} & + & \text{součet} & + & \text{součet bankovních} \\
 \text{stav účtu} & & \text{vkladů} & + & \text{stav účtu} & & \text{výběrů} & & \text{poplatků}
 \end{array} =$$

Bilance v přírodních a technických disciplínách jsou do značné míry podobné. V chemickém inženýrství jsou důležité materiálové bilance, které se užívají např. pro výpočet hodnot veličin při návrhu výroby nebo veličin, které nelze měřit (např. z technologických důvodů), při kontrole výroby (ztráty či účinnost), řízení procesů (např. dávkování surovin) atd. Pro jejich praktické použití si nejdříve zodpovíme na základní otázky, které se týkají bilancování v chemickém inženýrství.

Co bilancujeme?

Bilancujeme *extenzivní* veličiny, mezi které patří např. celková hmotnost m (hmotnost směsi), hmotnost složky m_i , celkové látkové množství n (počet molů směsi), látkové množství složky n_i , hmotnost mv , energie E a entalpie H .

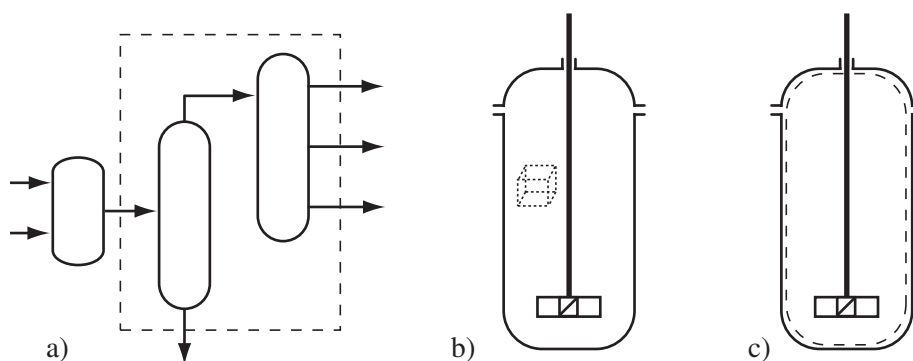
Uveďme si příklad jednoduché bilance. Smísíme-li 0,9 kg vody a 0,1 kg kuchyňské soli, získáme 1 kg roztoku NaCl. Jedná se o bilanci hmotnosti.

Uveďme příklad nesprávné, absurdní bilance. Smísíme 1 kg vody o teplotě 25°C a 1 kg vody o teplotě 50°C. Výsledná teplota je 25 + 50 = 75°C? Teplota patří mezi *intenzivní* veličiny, které bilancovat nelze. Jaká bude výsledná teplota těchto dvou kilogramů vody je otázka ne zcela jednoduchá, v rámci přiměřené přesnosti však na ní můžeme získat odpověď za použití bilance entalpie.

Jiný příklad absurdní bilance. Smísíme jednu hromadu písku s druhou hromadou písku. Kolik hromad písku získáme? To, že jakékoliv množství písku může být uspořádáno do jedné či více hromad je informace kvalitativní. Odpověď není jednoznačná a takové úlohy nepatří do problému bilancování. Bilancování se týká kvantity, velikosti či množství.

Kde bilancujeme?

Bilancujeme množství bilancované veličiny v *bilančním systému*. V přírodních a technických vědách obecně definujeme bilanční systémy tak, že část světa (*bilanční systém*) vymežíme od zbytku světa (*okolí bilančního systému*) skutečným nebo myšleným rozhraním (*hranicí bilančního systému*). V chemickém inženýrství je bilančním systémem část prostoru, ve kterém se odehrává sledovaný proces, např. jedno zařízení (reaktor, sušárna, filtr, odparka apod.), soustava zařízení (výrobní linka, více vzájemně propojených zařízení), část zařízení nebo pomyslný diferenciální objem uvnitř zařízení.



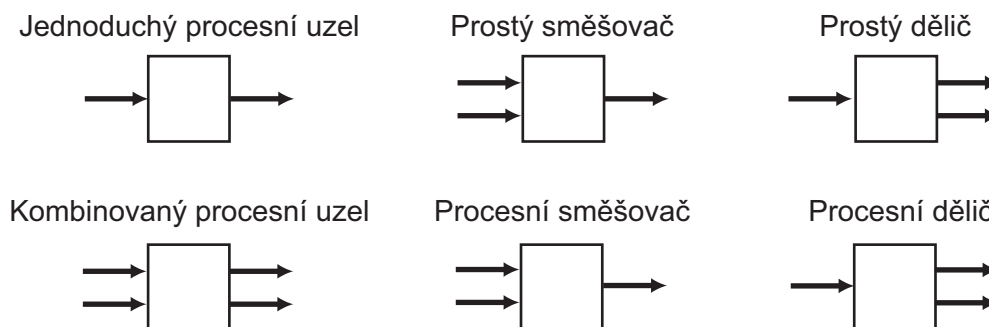
Obr. 2.1: Příklady bilančních systémů. a) Soustava zařízení, otevřený systém, pomyslná hranice vymezuje dva aparáty. b) Pomyslná hranice určuje diferenciální objem. c) Reálné hranice systému.

Hranice systému mohou být reálné (např. stěny zařízení) nebo pomyslné, na obr. 2.1 jsou pomyslné hranice vyznačeny přerušovanými čarami. **Otevřený systém** vyměňuje hmotu a/nebo energii s okolím, hranice systému jsou propustné. Bilancované veličiny vstupují do systému vstupními proudy a ze systému do okolí odcházejí proudy výstupními. Pokud systém nevyměňuje hmotu s okolím, jedná se o **systém uzavřený**. V případě, že systém s okolím nevyměňuje hmotu ani energii, jedná se o **systém izolovaný**. Hranice systému volíme podle účelu bilančního výpočtu.

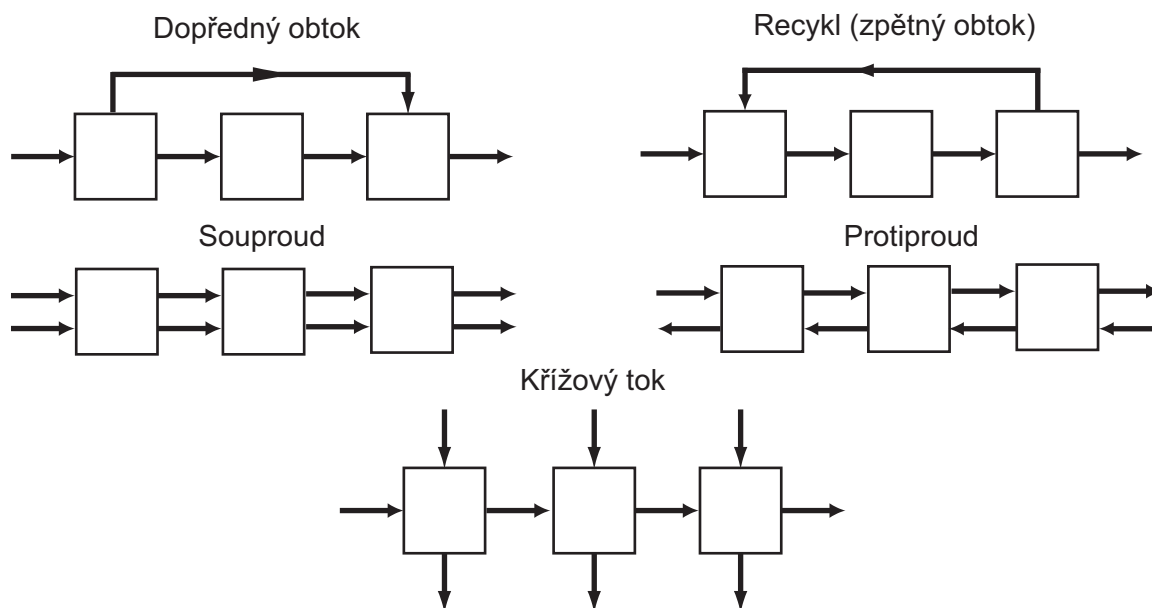
Strukturu systému pro bilancování vyjadřujeme pomocí **blokového** (proudového) schématu. Blokové schéma vystihuje strukturu systému a bloky (**uzly**) představují jednotlivá zařízení nebo skupiny zařízení. Bloky jsou propojeny **proudů**. Prostřednictvím proudů popisujeme všechny nezanedbatelné interakce uzlu s okolím a/nebo jinými uzly. Příkladem proudu může být např. trubka, kterou se dopravují bilancované látky (abstraktněji, bilancované extenzivní veličiny) z jednoho uzlu do uzlu jiného. Proud se graficky většinou zobrazuje jako rovná nebo lomená čára spojující uzly a označená šipkou směřující do uzlu, do kterého vstupuje. Zde budeme předpokládat, že vlastnosti proudu se nemění podél jeho délky, tedy co vstupuje na začátku proudu, to okamžitě vystupuje na konci proudu. Neuvažujeme tedy akumulace a časová zpoždění v proudech. Ukázky nejčastěji užívaných bloků jsou na obr. 2.2 a jejich základní uspořádání jsou uvedena na obr. 2.3.

Při bilančních výpočtech budeme užívat dva typy proudů: **reálné a fiktivní**. Reálnými proudy jednotlivé materiály (látky) vstupují do studovaného systému nebo z něj reálnými proudy vystupují. V chemii často popisujeme látky jako směsi složek. V chemických reakcích některé složky zanikají a některé vznikají. Pro každou chemickou reakci budeme **zánik** některých složek (reaktantů) nahrazovat **výstupním fiktivním proudem**, zatímco **vznik** jiných složek (produktů) v dané reakci nahradíme **vstupním fiktivním proudem**. Těmito proudy vystupuje a vstupuje hmotnost a látkové množství složek (ale také např. entalpie, viz kapitola 8). **Každou chemickou reakci tak můžeme popsat pomocí dvojice fiktivních proudů.**

Více o reakcích fiktivních proudech pojednává podkapitola „Materiálové bilance s chemickou reakcí“.



Obr. 2.2: Příklady bilančních uzlů. **Jednoduchý procesní uzel:** jeden vstupní a jeden výstupní proud, např. zásobník, trubkový reaktor. **Kombinovaný procesní uzel:** alespoň dva vstupní a dva výstupní proudy, např. absorbér, extraktor, kontinuální sušárna. **Prostý směšovač:** alespoň dva vstupní a jeden výstupní proud (neprobíhá žádný proces). **Procesní směšovač:** alespoň dva vstupní a jeden výstupní proud, např. míchaný reaktor. **Prostý dělič:** jeden vstupní a alespoň dva výstupní proudy (neprobíhá žádný proces, všechny výstupní proudy mají stejné vlastnosti, např. složení nebo teplotu). **Procesní dělič, separátor:** jeden vstupní a alespoň dva výstupní proudy, např. filtr, destilační kolona.

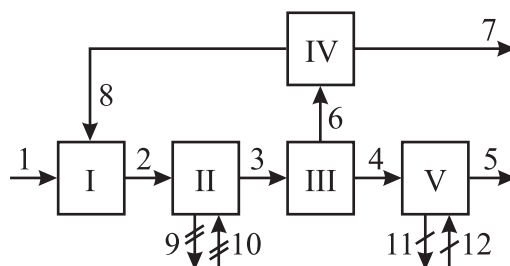


Obr. 2.3: Příklady uspořádání bilančních uzlů.

Bilancovaná veličina se však může před začátkem bilance vyskytovat v bilancovaném zařízení a naopak se může stát, že bilancovaná veličina, nebo její část, v zařízení zůstane na konci bilance. Z pohledu bilance můžeme **počáteční množství** veličiny v zařízení nahradit **fiktivním vstupujícím proudem** a **koncové (zůstatkové) množství** veličiny v zařízení nahradit **fiktivním vystupujícím proudem**.

Příklad složitějšího bilančního schématu je uveden na obrázku 2.4. Uzly značíme římskými číslicemi, proudy arabskými číslicemi. V průmyslové praxi se setkáváme i s rozsáhlými bilančními úlohami zahrnujícími stovky proudů, uzlů a složek. Takové úlohy se řeší pomocí

vhodných výpočetních programů na počítačích.



Obr. 2.4: Příklad bilančního schématu s více uzly. Uzly: I – mísič, II – reaktor, III – separátor, IV – dělič, V – zásobník. Proudů: 1 – surovina, 2 – vstup reakční směsi do reaktoru, 3 – výstup reakční směsi z reaktoru, 4 – výstup ze separátoru obohacený o produkty, 5 – výstup ze zásobníku, 6 – výstup ze separátoru ochuzený o produkty, 7 – odpad, 8 – vratný proud (recykl), 9 – fiktivní proud reaktantů, 10 – fiktivní proud produktů, 11 – koncové množství v zásobníku, 12 – počáteční množství v zásobníku.

Za jak dlouho bilancujeme?

Bilancujeme za definované *bilanční období* vymezené dvěma časovými údaji, které definují začátek bilančního období (*počáteční čas*) a konec bilančního období (*koncový čas*). Např. za rok 2006, za leden roku 2005, za hodinu, minutu, sekundu, milisekundu, mikrosekundu následující po definovaném časovém okamžiku. Takové období nazveme *konečným bilančním obdobím*.

Důležitým typem bilančního období je velmi krátké (infinitezimálně malé) období $d\tau$ následující za definovaným časem τ . Všechny členy bilanční rovnice jsou pak velmi malé. Vydělíme-li však všechny členy touto malou délkou bilančního období, získáme členy vztažené na jednotku času, lokalizované v čase. Takové období nazveme *diferenciálním bilančním obdobím*.

2.1 Bilance za konečné bilanční období

Základní bilanční rovnici pro obecnou bilancovanou veličinu B za konečné bilanční období zapíšeme ve tvaru:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{počáteční} & + & \text{součet} & + & \text{součet} & = & \text{koncové} & + & \text{součet} & + & \text{součet} \\
 \text{množství} & & \text{vstupů} & & \text{zdrojů} & & \text{množství} & & \text{výstupů} & & \text{propadů} \\
 B_{\text{poč}} & + & \sum_j^{\text{vstupy}} B_j & + & \sum_j^{\text{zdroje}} B_j & = & B_{\text{kon}} & + & \sum_j^{\text{výstupy}} B_j & + & \sum_j^{\text{propady}} B_j
 \end{array}$$

nebo

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{vstup} & + & \text{zdroj} & = & \text{výstup} & + & \text{akumulace} \\
 \sum_j^{\text{vstupy}} B_j & + & \left(\sum_j^{\text{zdroje}} B_j - \sum_j^{\text{propady}} B_j \right) & = & \sum_j^{\text{výstupy}} B_j & + & (B_{\text{kon}} - B_{\text{poč}}) \quad .
 \end{array} \quad (2.1)$$

Počáteční množství je množství bilancované veličiny, které se nachází v bilančním systému v okamžiku začátku bilančního období.

Koncové množství je množství bilancované veličiny, které se nachází v bilančním systému v okamžiku konce bilančního období.

Akumulace je množství bilancované veličiny, které v bilančním systému v průběhu bilančního období přibude. Tedy jedná se o rozdíl, který získáme tak, že od množství bilancované veličiny v bilančním systému v okamžiku konce bilančního období odečteme množství bilancované veličiny v bilančním systému v okamžiku začátku bilančního období:

$$\text{akumulace} = \frac{\text{koncové}}{\text{množství}} - \frac{\text{počáteční}}{\text{množství}} = B_{\text{kon}} - B_{\text{poč}} .$$

Jiné slovo pro akumulaci je např. **přírůstek**. Akumulace může mít kladnou, nulovou nebo zápornou hodnotu. Pokud množství bilancované veličiny ubývá, je akumulace záporná. Absolutní hodnotu záporné akumulace můžeme nazvat **úbytkem**. V případě, že se stav systému nemění v čase, říkáme, že systém je **v ustáleném (stacionárním) stavu** a **akumulace je nulová**.

Vstup je množství bilancované veličiny, které se v průběhu bilančního období přemístí z okolí bilančního systému přes hranice bilančního systému do bilančního systému. V bilančních rovnicích představuje vstup často souhrnnou veličinu, která je tvořena součtem **dílčích vstupů**.

Výstup je množství bilancované veličiny, které se během bilančního období přemístí z bilančního systému přes hranice bilančního systému do okolí bilančního systému. V bilančních rovnicích představuje výstup často souhrnnou veličinu, která je tvořena součtem **dílčích výstupů**. Pokud nejsou ve formálním zápisu bilancí výstupy explicitně uvedeny, předpokládáme, že jsou zahrnuty mezi vstupy se záporným znaménkem.

Zdroj je množství bilancované veličiny, které v bilančním systému během bilančního období vznikne, např. hmotnost nějaké sloučeniny může vznikat chemickými reakcemi za současného zániku jiné či jiných sloučenin. V bilančních rovnicích představuje zdroj často souhrnnou veličinu, která je tvořena součtem **dílčích zdrojů**.

Propad je množství bilancované veličiny, které v bilančním systému během bilančního období zanikne, např. hmotnost nějaké sloučeniny může zanikat chemickými reakcemi za současného vzniku jiné či jiných sloučenin. V bilančních rovnicích představuje propad často souhrnnou veličinu, která je tvořena součtem **dílčích propadů**. Pokud nejsou ve formálním zápisu bilancí propady explicitně uvedeny, předpokládáme, že jsou zahrnuty mezi zdroje se záporným znaménkem.

2.2 Bilance za diferenciální bilanční období

V praxi se často setkáváme s případy, kdy se stav bilancované veličiny uvnitř bilancovaného systému mění v průběhu času. Proces je neustálený a musíme bilancovat za diferenciální (velmi krátké, infinitezimální) bilanční období $d\tau$. Podobně, pokud se stav bilancované veličiny mění uvnitř aparatury v závislosti na místě, musíme pro bilancování volit systémy o diferenciální velikosti, viz obr. 2.1b.

Při bilancích za diferenciální bilanční období vydělíme všechny členy základní bilanční rovnice velmi krátkou délkou bilančního období $d\tau$. Získáme **bilanci vztaženou na jednotku času (lokalizovanou v čase): Rozsah (velikost) procesu**, který probíhá po nějakou dobu $d\tau$, můžeme kvantitativně charakterizovat pomocí změny množství nějaké veličiny dB , která je tímto procesem jednoznačně způsobena. **Rychlost procesu** je pak definována jako rozsah procesu za jednotku času. **Rychlost akumulace** je akumulace za jednotku času. **Vstup, výstup, zdroj** a **propad** můžeme také vyjádřit za jednotku času jako **rychlost vstupu (přítok**

veličiny), rychlost výstupu (odtok veličiny), rychlost zdroje a rychlost propadu. Bilanční rovnici pro diferenciální bilanční období $d\tau$ pak můžeme vyjádřit ve tvaru:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{vstup za} & & \text{zdroj za} & & \text{výstup za} & & \text{akumulace za} \\
 \text{jednotku} & + & \text{jednotku času} & = & \text{jednotku času} & + & \text{jednotku času} \\
 \text{času} & & \text{(rychlost} & & \text{(odtok)} & & \text{(rychlost} \\
 \text{(přítok)} & & \text{vzniku)} & & & & \text{akumulace)} \\
 \\
 \sum_j^{\text{vstupy}} \dot{B}_j & + & \left(\sum_j^{\text{zdroje}} \dot{B}_j - \sum_j^{\text{propady}} \dot{B}_j \right) & = & \sum_j^{\text{výstupy}} \dot{B}_j & + & \frac{dB}{d\tau} .
 \end{array} \quad (2.2)$$

2.3 Materiálové bilance

K materiálových bilancím patří zejména *bilance hmotnosti a látkového množství*. Bilancujeme celkovou hmotnost m (hmotnost směsi), hmotnosti složek m_i , celkové látkové množství n (počet molů směsi) a látková množství složek n_i . Podobně bychom postupovali při *objemových bilancích*, které jsou však méně časté z důvodu možných objemových změn, které mohou nastat případnou změnou teploty, tlaku a směřováním nebo oddělováním složek. *Složky* jsou látky, které bilancujeme např. voda, vzduch, kyslík, popel, OH^- , tj. sloučeniny, směsi sloučenin, prvky, ionty. Volba složek v bilančním systému je velmi důležitá. Rozhoduje účelnost z hlediska bilančních výpočtů.

Někdy je užitečné *redukovat počet složek* tak, že zanedbáme látky přítomné v nepatrných množstvích. Příkladem může být suchý vzduch. Vzduch může být samostatnou složkou, která do systému vstupuje a následně ze systému vystupuje, aniž by se změnilo jeho chemické složení, např. u konvekčního sušení. Vzduch se však může dělit na složky, nejčastěji na kyslík a dusík, jejichž obsah je ve vzduchu největší. Při zanedbání ostatních plynů pak předpokládáme, že vzduch tvoří 79 obj.% dusíku a 21 obj.% kyslíku. Rozdělení vzduchu na složky kyslík a dusík děláme např. při spalování, kdy do systému přichází vzduch, ale dochází k reakci mezi vzdušným kyslíkem a složkou, kterou spalujeme, např. uhlíkem. Redukci počtu složek nelze dělat v případech, kdy jsou tyto složky (látky) důležité i v malých množstvích, např. chemické katalyzátory a inhibitory, katalytické či obecné jedy, látky velmi drahé či nebezpečné, látky, které se mohou nějakým procesem koncentrovat a hromadit.

Každý proud v bilančním systému obsahuje jednu nebo více složek, které tvoří *směs*. Pro účely bilancování je důležité vyjádření složení směsí. Zopakujme si některé základní definice (podrobnější popis je uveden v příloze skript v části „Směsi a složky“).

Hmotnostní zlomek je definován vztahy:

$$w_{i,j} = \frac{m_{i,j}}{m_j} \quad , \quad w_{i,j} = \frac{\dot{m}_{i,j}}{\dot{m}_j} \quad , \quad (2.3)$$

kde $w_{i,j}$ je hmotnostní zlomek i -té složky v j -tém proudu (směsi), $m_{i,j}$ je hmotnost ($\dot{m}_{i,j}$ – hmotnostní tok) i -té složky v j -tém proudu a m_j je celková hmotnost (\dot{m}_j – hmotnostní tok) j -tého proudu (směsi). *Součet hmotnostních zlomků složek v proudu (směsi) je roven jedné.*

Molární zlomek je definován analogicky:

$$x_{i,j} = \frac{n_{i,j}}{n_j} \quad , \quad x_{i,j} = \frac{\dot{n}_{i,j}}{\dot{n}_j} \quad , \quad (2.4)$$

kde $x_{i,j}$ je molární zlomek i -té složky v j -tém proudu (směsi), $n_{i,j}$ je látkové množství ($\dot{n}_{i,j}$ – tok látkového množství) i -té složky v j -tém proudu a n_j je celkové látkové množství (\dot{n}_j – tok látkového množství) j -tého proudu (směsi). **Součet molárních zlomků složek v proudu (směsi) je roven jedné.**

V případě **plynné směsi** lze vyjádřit molární zlomek x_{ij} pomocí parciálního tlaku $p_{i,j}$ a celkového tlaku p_j v proudu j

$$x_{ij} = \frac{p_{ij}}{p_j} \quad . \quad (2.5)$$

Přepočty složení:

$$x_{i,j} = \frac{w_{i,j}}{M_i} \quad , \quad w_{i,j} = \frac{x_{i,j} M_i}{\sum_{i=1}^{N_S} x_{i,j} M_i} \quad , \quad \bar{M}_j = \frac{\sum_{i=1}^{N_S} x_{i,j} M_i}{\sum_{i=1}^{N_S} \frac{w_{i,j}}{M_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N_S} \frac{w_{i,j}}{M_i}} \quad , \quad (2.6)$$

kde M_i je molární hmotnost i -té složky, N_S je počet složek v j -tém proudu (směsi) a \bar{M}_j je střední molární hmotnost proudu j .

V hmotnostních a látkových bilancích se často setkáváme s pojmem **výtěžek**, **výtěžnost**, **účinnost** či **účinek**. Jedná se o poměr mezi skutečným výsledkem procesu (např. množstvím produktu) a teoretickým výsledkem za nějakých ideálních okolností beze ztrát (vypočteným např. z množství vstupující suroviny pomocí stechiometrických vztahů).

Doporučený postup při materiálové bilanci.

1. Nakreslíme bilanční schéma a označíme uzly (obvykle římskými číslicemi) a proudy (obvykle arabskými číslicemi).
2. Probíhá-li v procesu chemické reakce, zapíšeme všechny stechiometrické rovnice a doplníme bilanční schéma o dvojice fiktivních proudů za každou uvažovanou reakci.
3. Vypíšeme všechny složky, které se v procesu vyskytují. Složkou může být i látka nedefinovaná přesně z chemického hlediska, např. inert, popel, nečistota apod.
4. Rozhodneme, zda budeme bilancovat hmotnost nebo látkové množství.
5. Přepočítáme údaje ze zadání na veličiny, ve kterých budeme bilancovat. Vyčíslíme složení fiktivních proudů pro chemické reakce.
6. Všechny údaje zapíšeme v přehledné formě do tabulky (matice) zadání. Do **matice zadání** zapisujeme i nulové veličiny. Neznámé veličiny označíme příslušnými symboly. Pokud není ve vstupních datech zadáno v žádném proudu celkové množství či množství složky, volíme **základ výpočtu**, tedy množství vhodně vybraného proudu. Z matice zadání jasně vyplývá, které hodnoty jsou zadány a které hodnoty jsou neznámé. Vypíšeme si hodnoty, které jsou předmětem výpočtu.

7. Pro zvolený bilanční systém spočítáme z matice zadání počet neznámých a zjistíme, zda máme k dispozici stejný počet použitelných rovnic (bilanční rovnice plus dodatečné vztahy). Dodatečnými vztahy mohou být: součet hodnot všech molárních či hmotnostních zlomků v daném proudu se rovná 1, definice přebytku či konverze, vztahy plynoucí z vlastností fiktivních proudů (hmotnosti se sobě rovnají, látkové množství je ve stechiometrickém poměru).
8. Řešíme získaný systém algebraických rovnic.
9. Na závěr formulujeme odpovědi na zadané otázky.

2.4 Materiálové bilance bez chemické reakce

Za použití dříve diskutovaných obecných principů, viz (2.1), můžeme formulovat bilanci **hmotnosti směsi** (2.7), bilanci **hmotností složek** (2.8), bilanci **látkového množství směsi** (2.9) a bilanci **látkových množství složek** (2.10) za konečné bilanční období bez chemické reakce (zdrojové členy jsou nulové):

$$\begin{array}{l} \text{počáteční} \\ \text{množství} \end{array} + \begin{array}{l} \text{součet} \\ \text{vstupů} \end{array} = \begin{array}{l} \text{součet} \\ \text{výstupů} \end{array} + \begin{array}{l} \text{koncové} \\ \text{množství} \end{array}$$

$$m_{\text{poč}} + \sum_j^{\text{vstupy}} m_j = \sum_j^{\text{výstupy}} m_j + m_{\text{kon}} \quad , \quad (2.7)$$

$$m_{\text{poč}} w_{i,\text{poč}} + \sum_j^{\text{vstupy}} m_j w_{i,j} = \sum_j^{\text{výstupy}} m_j w_{i,j} + m_{\text{kon}} w_{i,\text{kon}} \quad , \quad (2.8)$$

$$n_{\text{poč}} + \sum_j^{\text{vstupy}} n_j = \sum_j^{\text{výstupy}} n_j + n_{\text{kon}} \quad , \quad (2.9)$$

$$n_{\text{poč}} x_{i,\text{poč}} + \sum_j^{\text{vstupy}} n_j x_{i,j} = \sum_j^{\text{výstupy}} n_j x_{i,j} + n_{\text{kon}} x_{i,\text{kon}} \quad , \quad (2.10)$$

kde m_j je hmotnost směsi v j -tém proudu, $w_{i,j}$ je hmotnostní zlomek i -té složky v j -tém proudu, $m_{\text{poč}}$ je hmotnost směsi v systému na začátku bilančního období, m_{kon} je hmotnost směsi na konci bilančního období, $w_{i,\text{poč}}$ je hmotnostní zlomek i -té složky na počátku bilančního období, $w_{i,\text{kon}}$ je hmotnostní zlomek i -té složky na konci bilančního období, M_i je molární hmotnost i -té složky, n_j je látkové množství směsi v j -tém proudu, $x_{i,j}$ je molární zlomek i -té složky v j -tém proudu, $n_{\text{poč}}$ je látkové množství směsi v systému na začátku bilančního období, n_{kon} je látkové množství směsi na konci bilančního období, $x_{i,\text{poč}}$ je molární zlomek i -té složky na počátku bilančního období a $x_{i,\text{kon}}$ je molární zlomek i -té složky na konci bilančního období. Počáteční a koncové množství v bilančním systému mohou být nahrazena fiktivními proudy:

$$\sum_j^{\text{vstupy+poč}} m_j = \sum_j^{\text{výstupy+kon}} m_j \quad , \quad \sum_j^{\text{vstupy+poč}} m_j w_{i,j} = \sum_j^{\text{výstupy+kon}} m_j w_{i,j} \quad , \quad (2.11)$$

$$\sum_j^{\text{vstupy+poč}} n_j = \sum_j^{\text{výstupy+kon}} n_j, \quad \sum_j^{\text{vstupy+poč}} n_j x_{i,j} = \sum_j^{\text{výstupy+kon}} n_j x_{i,j} . \quad (2.12)$$

Bilance hmotnosti směsi a složek pro diferenciální bilanční období, viz (2.2) bez chemických reakcí mohou být zapsány ve tvaru:

$$\sum_j^{\text{vstupy}} \dot{m}_j = \sum_j^{\text{výstupy}} \dot{m}_j + \frac{dm}{d\tau}, \quad \sum_j^{\text{vstupy}} \dot{m}_j w_{i,j} = \sum_j^{\text{výstupy}} \dot{m}_j w_{i,j} + \frac{dm_i}{d\tau}, \quad (2.13)$$

kde \dot{m}_j je hmotnostní tok směsi v j -tém proudu. Bilance látkového množství směsi a složek jsou analogické:

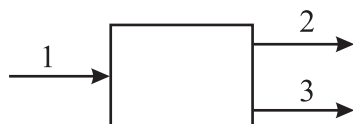
$$\sum_j^{\text{vstupy}} \dot{n}_j = \sum_j^{\text{výstupy}} \dot{n}_j + \frac{dn}{d\tau}, \quad \sum_j^{\text{vstupy}} \dot{n}_j x_{i,j} = \sum_j^{\text{výstupy}} \dot{n}_j x_{i,j} + \frac{dn_i}{d\tau}, \quad (2.14)$$

kde \dot{n}_j je látkový tok směsi v j -tém proudu. Konkrétní použití materiálových bilančních rovnic si ukážeme v řešených příkladech.

Příklad P2.1: Bilance destilačního zařízení

Zadání: V destilační aparatuře bylo zpracováno 10 kmol nástríku obsahujícího 55 mol. % ethanolu a 45 mol. % vody. Do zásobníku bylo zachyceno 5 kmol destilátu obsahujícího 90 mol. % ethanolu. Jaké je látkové množství a složení destilačního zbytku?

Řešení: Nakreslíme bilanční schéma.



Matice zadání			
	1	2	3
n	10	5	n_3
x_A	0,55	0,90	$x_{A,3}$
x_B	0,45	0,10	$x_{B,3}$

Obr. 2.5: Bilanční schéma (vlevo): 1 – nástrík, 2 – destilát, 3 – destilační zbytek. Matice zadání (vpravo): Pokud u některých proudů chybí v zadání jediný údaj o molárním nebo hmotnostním zlomku, jejich dopočet je snadný (součet zlomků je roven jedné), rovnou jej vyplníme do tabulky jako zadaný.

V tomto systému je jeden uzel, tři proudy a dvě složky (A = ethanol a B = voda). Zadané údaje zaznamenáme do přehledné tabulky, tzv. matice zadání: ve sloupcích jsou údaje týkající se jednotlivých proudů, v prvním řádku je látkové množství, v dalších řádcích jsou molární zlomky jednotlivých složek.

Před samotným výpočtem musíme zjistit, zda je úloha řešitelná, tj. zda jsme schopni sestavit právě tolik nezávislých rovnic, kolik je neznámých. Z tabulky zjistíme počet neznámých: v našem případě máme 3 neznámé ($x_{A,3}$, $x_{B,3}$ a n_3). Celkem můžeme zapsat tři bilanční rovnice

$$\text{celk. bilance :} \quad n_1 = n_2 + n_3 \quad (2.15)$$

$$\text{bilance sl. A :} \quad n_1 x_{A,1} = n_2 x_{A,2} + n_3 x_{A,3} \quad (2.16)$$

$$\text{bilance sl. B :} \quad n_1 x_{B,1} = n_2 x_{B,2} + n_3 x_{B,3} \quad (2.17)$$

Výše uvedené rovnice nejsou nezávislé (např. sečtením složkových bilancí dostaneme bilanci celkovou), nezávislé jsou pouze libovolné dvě z nich. Pro tři neznámé potřebujeme tedy ještě jednu rovnici, jíž je v tomto případě dodatečný vztah:

$$x_{A,3} + x_{B,3} = 1 \quad (2.18)$$

(součet molárních zlomků v proudu číslo 3 je roven jedné).

Pro tři neznámé lze tedy sestavit tři nezávislé rovnice (dvě bilanční a jeden dodatečný vztah) a úloha je řešitelná.

Při výpočtu hledáme nejprve rovnice s jednou neznámou: dosazením do celkové bilance (2.15) získáme

$$10 = 5 + n_3 \Rightarrow n_3 = 10 - 5 = 5 \text{ kmol} .$$

Hodnotu n_3 dále považujeme za známý parametr, dosazením do bilance složky A 2.16) získáme

$$10 \cdot 0,55 = 5 \cdot 0,90 + 5 x_{A,3} \Rightarrow x_{A,3} = \frac{10 \cdot 0,55 - 5 \cdot 0,90}{5} = 0,20 .$$

Po dosazení do vztahu (2.18) získáme:

$$x_{B,3} = 1 - x_{A,3} = 0,80 .$$

Bilanci složky B 2.17), kterou jsme nepoužili pro výpočet, můžeme použít k ověření správnosti výsledků:

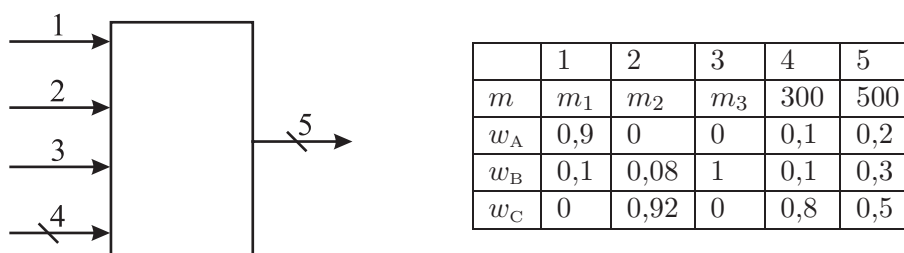
$$10 \cdot 0,45 = 5 \cdot 0,10 + 5 \cdot 0,8 .$$

Výsledek: Látkové množství destilačního zbytku je 5 kmol. Destilační zbytek obsahuje 20 mol. % ethanolu a 80 mol. % vody.

Příklad P2.2: Bilance přípravy směsi daného složení

Zadání: V zásobní nádrži je 300 kg směsi obsahující 10 hmotn. % látky A, 10 hmotn. % látky B, zbytek je látka C. Máme k dispozici směs AB, obsahující 90 hmotn. % látky A a 10 hmotn. % látky B. Dále máme směs BC, obsahující 8 hmotn. % látky B a 92 hmotn. % látky C. Dále máme k dispozici čistou látku B. Jakou hmotnost směsi AB, jakou hmotnost směsi BC a jakou hmotnost čisté látky B musíme přidat do zásobní nádrže, abychom získali 500 kg směsi, obsahující 20 hmotn. % látky A a 30 hmotn. % látky B?

Řešení: Nakreslíme bilanční schéma a zadaná data uspořádáme do matice zadání:



Obr. 2.6: Bilanční schéma: 1 – přidavek směsi AB, 2 – přidavek směsi BC, 3 – přidavek čisté látky B, 4 – počáteční směs, 5 – konečná směs.

Z této matice zjistíme, že máme tři neznámé. Pro tři složky lze sestavit tři nezávislé bilanční rovnice a úloha je tedy řešitelná.

$$\text{celk. bilance : } m_1 + m_2 + m_3 + 300 = 500$$

$$\text{bilance sl. A : } m_1 \cdot 0,9 + 300 \cdot 0,1 = 500 \cdot 0,2$$

$$\text{bilance sl. C : } m_2 \cdot 0,92 + 300 \cdot 0,8 = 500 \cdot 0,5$$

Bilance složky C byla zvolena proto, že složka C se vyskytuje pouze ve třech proudech, zatímco složka B ve všech.

Dosazením do bilance složky A získáme

$$m_1 = \frac{500 \cdot 0,2 - 300 \cdot 0,1}{0,9} = 77,78 \text{ kg} .$$

Dosazením do bilance složky C získáme

$$m_2 = \frac{500 \cdot 0,5 - 300 \cdot 0,8}{0,92} = 10,87 \text{ kg} .$$

Dosazením do celkové bilance získáme

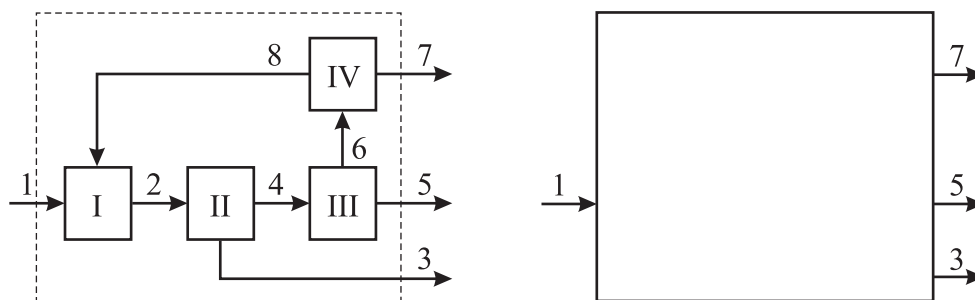
$$m_3 = 500 - 300 - 77,78 - 10,87 = 111,35 \text{ kg} .$$

Výsledek: Musíme přidat 77,78 kg směsi AB, 10,87 kg směsi BC a 111,35 kg čisté látky B.

Příklad 2.3: Bilance krystalizátoru

Zadání: Roztok o hmotnostním průtoku 1000 kg/h obsahující 10 hmot. % uhličitanu sodného ve vodě se mísí s recyklem. Takto vzniklá směs se přivádí do nepřetržitě pracující odparky. Získává se zahuštěný roztok obsahující 30 hmot. % uhličitanu sodného, který je v dalším zařízení - nepřetržitě pracujícím krystalizátoru ochlazován a rozdáván na čisté krystaly deka-hydrátu uhličitanu sodného a matečný roztok obsahující 20 hmot. % uhličitanu sodného. Matečný roztok se dělí na dvě části, jedna z nich se vrací jako recykl, druhá se odvádí mimo systém. Jak velký musí být recyklující proud, aby výtěžnost krystalizace byla 90 %?

Řešení: Nakreslíme bilanční schéma (viz obr. 2.7).



Obr. 2.7: Bilanční schéma. Vlevo – jednotlivé uzly včetně vnitřních proudů: I – mísič, II – odparka, III – krystalizátor, IV – dělič, 1 – surovina, 2 – nástřik do odparky, 3 – odpařená voda, 4 – zahuštěný roztok, 5 – produkt, 6 – matečný roztok, 7 – odpad, 8 – vratný proud (recykl). Vpravo – celkový systém a vnější proudy.

Uhličitán sodný označíme jako látku A a vodu jako látku B. Dekahydrát uhličitanu sodného A.10B pak považujeme za směs o složení

$$w_{A,5} = \frac{1M_A}{1M_A + 10M_B} = \frac{1 \cdot 106}{1 \cdot 106 + 10 \cdot 18} = 0,3706 \quad , \quad w_{B,5} = 1 - 0,3706 = 0,6294 .$$

i		$M_i/$ kg/kmol		1	2	3	4	5	6	7	8
			\dot{m}	1000	\dot{m}_2	\dot{m}_3	\dot{m}_4	\dot{m}_5	\dot{m}_6	\dot{m}_7	\dot{m}_8
A	Na ₂ CO ₃	106	w_A	0,1	$w_{A,2}$	0	0,3	0,3706	0,2	0,2	0,2
B	H ₂ O	18	w_B	0,9	$w_{B,2}$	1	0,7	0,6294	0,8	0,8	0,8

Tyto hodnoty spolu se zadanými údaji uspořádáme do matice zadání.

Cílem výpočtu je získat hmotnost 8. proudu.

Kdybychom zvolili jako bilanční systém uzel IV, měli bychom 3 neznámé, ale pouze jednu použitelnou rovnici - celkovou bilanci hmotnosti. Uzel IV je prostý dělič - všechny proudy mají stejné složení a bilance složek tedy nelze použít. Musíme zvolit takový bilanční systém, pro který budeme mít dostatečný počet rovnic a řešením získáme hmotnost proudu 6 nebo 7. Takovým bilančním systémem je celý proces (viz obr. 2.7 - čárkovaná čára). V tomto systému máme pouze 3 neznámé (\dot{m}_3 , \dot{m}_5 , \dot{m}_7). Potřebujeme tedy 3 nezávislé rovnice. Pro 2 složky máme 2 bilanční rovnice a třetí rovnicí je definice výtěžnosti.

Z definice výtěžnosti η a hodnot ze zadání můžeme vypočítat hmotnost produktu

$$\eta = \frac{\dot{m}_5 w_{A,5}}{\dot{m}_1 w_{A,1}}, \quad \dot{m}_5 = \frac{\eta \dot{m}_1 w_{A,1}}{w_{A,5}} = \frac{0,9 \cdot 1000 \cdot 0,1}{0,3706} = 242,8 \text{ kg h}^{-1}.$$

Nyní bilancujeme celkový systém:

$$\text{celk. bilance : } 1000 = \dot{m}_3 + 242,8 + \dot{m}_7$$

$$\text{bilance sl. A : } 1000 \cdot 0,1 = 242,8 \cdot 0,3706 + \dot{m}_7 \cdot 0,2.$$

Dosazením do bilance látky A pro celý systém získáme:

$$\dot{m}_7 = \frac{1000 \cdot 0,1 - 242,8 \cdot 0,3706}{0,2} = 50 \text{ kg h}^{-1}.$$

Dosazením do celkové bilance směsi pro celý systém získáme:

$$\dot{m}_3 = 1000 - 242,8 - 50 = 707,2 \text{ kg h}^{-1}.$$

Ještě potřebujeme získat hmotnost 6. proudu. Tuto získáme bilancí uzlu III. V tomto bilančním systému máme 2 neznámé \dot{m}_4 a \dot{m}_6 . K řešení postačí bilanční rovnice.

$$\text{celk. bilance : } \dot{m}_4 = 242,8 + \dot{m}_6$$

$$\text{bilance sl. A : } \dot{m}_4 \cdot 0,3 = 242,8 \cdot 0,3706 + \dot{m}_6 \cdot 0,2.$$

Z celkové bilance dosadíme do bilance složky A

$$(242,85 + \dot{m}_6) \cdot 0,3 = 242,8 \cdot 0,3706 + \dot{m}_6 \cdot 0,2$$

$$\dot{m}_6 = 171,45 \text{ kg h}^{-1}.$$

Nyní již můžeme bilancovat uzel IV, neboť zůstala pouze jedna neznámá - \dot{m}_8 .

$$171,45 = 50 + \dot{m}_8 \Rightarrow \dot{m}_8 = 121,45 \text{ kg h}^{-1}$$

Výsledek: Hmotnostní průtok v recyklujícím proudu musí být 121,45 kg h⁻¹.

2.5 Materiálové bilance s chemickou reakcí

U materiálových bilancí s chemickou reakcí budeme bilancovat za koncové období (s bilancemi za diferenciální bilanční období se seznámíme v kapitole „Chemické reaktory“), tj. předpokládáme ustálený stav (rychlost akumulace je nulová). Zdrojový člen je vyjádřen pomocí fiktivních proudů nebo rozsahu reakce. Počáteční a koncové množství v bilančním systému jsou nahrazeny fiktivními proudy. Rovnici chemické reakce si nejdříve vyjádříme v obecném tvaru, podle níž z látek A a B (reaktanty čili výchozí látky) vznikají látky C a D (produkty)



kde ν_i je stechiometrický koeficient složky i . **Podle dohody jsou stechiometrické koeficienty reaktantů záporné a produktů kladné.** Podle rovnice (2.19) reaguje ν_A mol látky A s ν_B mol látky B za vzniku ν_C mol látky C a ν_D mol látky D. Nejdříve si uvedeme definiční rovnice spojené s bilancemi s chemickou reakcí.

Rozsah reakce ζ je kvantitativní charakteristikou chemické reakce, která nám říká, do jaké míry reakce proběhla:

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad , \quad i = A, B, C, \dots, \quad (2.20)$$

kde n_{i0} je počáteční (nebo vstupní \dot{n}_i) a n_i je koncové (nebo výstupní \dot{n}_i) látkové množství (molární tok) i -té složky. Rozdíl $n_{i0} - n_i$ je látkové množství reaktantu i , které zreagovalo, případně $n_i - n_{i0}$ je látkové množství produktu i , které vzniklo. Rozsah reakce můžeme využít při bilančních výpočtech pro vyjádření zdroje i -té složky v průběhu j -té chemické reakce:

$$\text{zdroj} = \sum_j^{\text{zdroje}} n_{i,j} - \sum_j^{\text{propady}} n_{i,j} = \sum_j^{\text{reakce}} \nu_{i,j} \xi_j \quad , \quad (2.21)$$

kde ξ_j je rozsah j -té chemické reakce a $\nu_{i,j}$ je stechiometrický koeficient i -té složky v j -té chemické reakci. Rozsahem chemické reakce se budeme více zabývat v kapitolách „Bilance entalpie“ a „Chemické reaktory“.

Konverze i -té složky (reaktantu) v j -té chemické reakci je množství složky, které skutečně zreagovalo $\nu_{i,j} \xi_j$, vydělené celkovým dostupným množstvím složky n_i (počátečním nebo vstupním množstvím nebo jejich součtem):

$$\zeta_{i,j} = \frac{|\nu_{i,j}| \xi_j}{n_{i0}} \quad . \quad (2.22)$$

Pokud budeme předpokládat, že i -tá složka se podílí jen na jedné chemické reakci, pak v uzavřených systémech platí:

$$\zeta_i = \frac{n_{i,\text{poč}} - n_{i,\text{kon}}}{n_{i,\text{poč}}} \quad , \quad (2.23)$$

a v systémech v ustáleném stavu:

$$\zeta_i = \frac{n_{i,\text{vstup}} - n_{i,\text{výstup}}}{n_{i,\text{vstup}}} \quad \text{nebo} \quad \zeta_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{vstup}} - \dot{n}_{i,\text{výstup}}}{\dot{n}_{i,\text{vstup}}} \quad . \quad (2.24)$$

Přebytek i -té složky (reaktantu) vzhledem k jiné složce j (jinému reaktantu).

$$P_{i,j} = \frac{m_{i,\text{skut}} - m_{i,j,\text{teor}}}{m_{i,j,\text{teor}}} = \frac{n_{i,\text{skut}} - n_{i,j,\text{teor}}}{n_{i,j,\text{teor}}},$$

$$P_{i,j} = \frac{\dot{m}_{i,\text{skut}} - \dot{m}_{i,j,\text{teor}}}{\dot{m}_{i,j,\text{teor}}} = \frac{\dot{n}_{i,\text{skut}} - \dot{n}_{i,j,\text{teor}}}{\dot{n}_{i,j,\text{teor}}},$$
(2.25)

kde $m_{i,\text{skut}}$, $n_{i,\text{skut}}$, $\dot{m}_{i,\text{skut}}$ a $\dot{n}_{i,\text{skut}}$ představují skutečné vstupující hmotnostní nebo látkové množství (toky) složky i do bilančního systému. $m_{i,\text{teor}}$, $n_{i,\text{teor}}$, $\dot{m}_{i,\text{teor}}$ a $\dot{n}_{i,\text{teor}}$ představují teoretické spotřeby hmotnosti nebo látkového množství (toky) složky i pro zreagování (dle stechiometrie) veškerého vstupujícího množství jiné složky (složek), které se složkou i reagují.

Jako příklad si uvedeme teoretický přebytek kyslíku při spalování. Skutečné množství představuje veškeré množství kyslíku, které vstupuje do bilančního systému všemi proudy, např. vzduchem nebo společně s jinými plyny. Teoretickou spotřebou rozumíme množství kyslíku, které je stechiometricky potřebné na zreagování (spálení) veškerého množství všech složek, které s kyslíkem reagují, např. methan, uhlík.

Za použití dříve diskutovaných obecných principů můžeme formulovat bilanci hmotnosti směsi (2.26), bilance hmotností složek (2.27), látkového množství směsi (2.28) a látkových množství složek (2.29) za koncové období s chemickými reakcemi:

$$\begin{array}{l} \text{součet} \\ \text{vstupů} \end{array} + \begin{array}{l} \text{součet} \\ \text{zdrojů} \end{array} = \begin{array}{l} \text{součet} \\ \text{výstupů} \end{array}$$

$$\sum_j^{\text{vstupy+poc}} m_j + 0 = \sum_j^{\text{výstupy+kon}} m_j \quad (2.26)$$

$$\sum_j^{\text{vstupy+poc}} m_j w_{i,j} + M_i \sum_j^{\text{reakce}} \nu_{i,j} \xi_j = \sum_j^{\text{výstupy+kon}} m_j w_{i,j} \quad (2.27)$$

$$\sum_j^{\text{vstupy+poc}} n_j + \sum_i^{\text{složky}} \sum_j^{\text{reakce}} \nu_{i,j} \xi_j = \sum_j^{\text{výstupy+kon}} n_j \quad (2.28)$$

$$\sum_j^{\text{vstupy+poc}} n_j x_{i,j} + \sum_j^{\text{reakce}} \nu_{i,j} \xi_j = \sum_j^{\text{výstupy+kon}} n_j x_{i,j} \quad (2.29)$$

kde ξ_j je rozsah j -té chemické reakce, ν_{ij} je stechiometrický koeficient i -té složky v j -té chemické reakci a M_i je molární hmotnost i -té složky. Dále v obecné formě zapíšeme bilanci hmotnosti směsi bilance hmotností složek pro diferenciální bilanční období s chemickými reakcemi:

$$\sum_j^{\text{vstupy}} \dot{m}_j = \sum_j^{\text{výstupy}} \dot{m}_j + \frac{dm}{d\tau}, \quad (2.30)$$

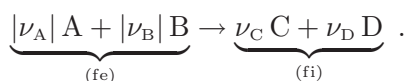
$$\sum_j^{\text{vstupy}} \dot{m}_j w_{i,j} + M_i \sum_j^{\text{reakce}} \nu_{i,j} \dot{\xi}_j = \sum_j^{\text{výstupy}} \dot{m}_j w_{i,j} + \frac{dm_i}{d\tau}, \quad (2.31)$$

kde $\dot{\xi}_j$ je rychlost j -té chemické reakce vztažená na celý systém. Analogické jsou bilance látkového množství směsi a látkových množství složek:

$$\sum_j^{\text{vstupy}} \dot{n}_j + \sum_i^{\text{složky}} \sum_j^{\text{reakce}} \nu_{i,j} \dot{\xi}_j = \sum_j^{\text{výstupy}} \dot{n}_j + \frac{dn}{d\tau} , \quad (2.32)$$

$$\sum_j^{\text{vstupy}} \dot{n}_j x_{i,j} + \sum_j^{\text{reakce}} \nu_{i,j} \dot{\xi}_j = \sum_j^{\text{výstupy}} \dot{n}_j x_{i,j} + \frac{dn_i}{d\tau} . \quad (2.33)$$

Při materiálových bilancích můžeme zdrojový člen nahradit také **fiktivními proudy**. Pro každou chemickou reakci zapisujeme dvojici fiktivních proudů. Ve fiktivním proudu, který vystupuje z bilančního systému jsou reaktanty ve složení dle stechiometrie. Produkty z chemické reakce do bilančního systému vstupují druhým fiktivním proudem. Průběh chemické reakce si můžeme snadno představit tak, že reaktanty ve správném stechiometrickém poměru opouštějí bilancovaný systém výstupním fiktivním proudem, za hranicemi bilančního systému dojde k reakci a produkty se ve stechiometrickém poměru (podle rovnice chemické reakce) vracejí zpět do bilančního systému druhým fiktivním proudem. Ze stechiometrického vyjádření (správně vyčíslené rovnice chemické reakce) známe vždy složení fiktivních proudů a jejich poměr. Výpočet si ukážeme na rovnici (2.19) obecné chemické reakce



Složení výstupního fiktivního proudu vyjádřené pomocí molárních a hmotnostních zlomků $x_i^{(\text{fe})}$ a $w_i^{(\text{fe})}$ je dáno vztahy:

$$x_A^{(\text{fe})} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{|\nu_A|}{|\nu_A| + |\nu_B|} , \quad w_A^{(\text{fe})} = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{M_A |\nu_A|}{M_A |\nu_A| + M_B |\nu_B|} , \quad (2.34)$$

$$x_B^{(\text{fe})} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{|\nu_B|}{|\nu_A| + |\nu_B|} , \quad w_B^{(\text{fe})} = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{M_B |\nu_B|}{M_A |\nu_A| + M_B |\nu_B|} . \quad (2.35)$$

Podobně složení vstupního fiktivního proudu $x_i^{(\text{fi})}$ a $w_i^{(\text{fi})}$ můžeme vyjádřit ve tvaru:

$$x_C^{(\text{fi})} = \frac{n_C}{n_C + n_D} = \frac{\nu_C}{\nu_C + \nu_D} , \quad w_C^{(\text{fi})} = \frac{m_C}{m_C + m_D} = \frac{M_C \nu_C}{M_C \nu_C + M_D \nu_D} , \quad (2.36)$$

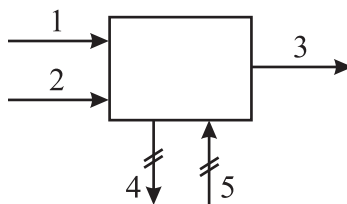
$$x_D^{(\text{fi})} = \frac{n_D}{n_C + n_D} = \frac{\nu_D}{\nu_C + \nu_D} , \quad w_D^{(\text{fi})} = \frac{m_D}{m_C + m_D} = \frac{M_D \nu_D}{M_C \nu_C + M_D \nu_D} . \quad (2.37)$$

K důležitým dodatkovým vztahům patří rovnice pro poměry množství fiktivních proudů:

$$\frac{n^{(\text{fe})}}{n^{(\text{fi})}} = \frac{n_A + n_B}{n_C + n_D} = \frac{|\nu_A| + |\nu_B|}{\nu_C + \nu_D} , \quad \frac{m^{(\text{fe})}}{m^{(\text{fi})}} = 1 . \quad (2.38)$$

Hmotnosti vstupního a výstupního proudu pro danou chemickou reakci musí být stejné, neboť chemickými reakcemi hmotnost nevzniká.

Konkrétní praktické užití fiktivních proudů při materiálových bilancích s chemickými reakcemi si ukážeme na řešených příkladech.



Obr. 2.8: Bilanční schéma: 1 – síra, 2 – vzduch, 3 – plynný produkt, 4 – fiktivní výstup reaktantů, 5 – fiktivní vstup produktů

Příklad P2.4: Látková bilance chemického reaktoru

Zadání: Síra se dokonale spaluje v proudu vzduchu. Jaký musí být přebytek vzduchu vzhledem k síře, aby spalné plyny obsahovaly 12 mol. % oxidu siřičitého?

Řešení: Nejdříve nakreslíme bilanční schéma (viz obrázek 2.8).

Zapišeme chemickou reakci $S + O_2 = SO_2$. Levá strana reakce je fiktivní výstup (4. proud), pravá strana je fiktivní vstup (5. proud).

Označíme všechny složky, které se v systému vyskytují: A - síra, B - kyslík, C - oxid siřičitý, D - dusík.

Před sestavením matice zadání vyčíslíme složení fiktivních proudů 4 a 5.

$$|\nu_A|A + |\nu_B|B = \nu_C C,$$

$$\nu_A = -1, \quad \nu_B = -1, \quad \nu_C = 1,$$

$$x_{A,4} = \frac{|\nu_A|}{|\nu_A| + |\nu_B|} = 0,5, \quad x_{B,4} = \frac{|\nu_B|}{|\nu_A| + |\nu_B|} = 0,5, \quad x_{C,5} = \frac{\nu_C}{\nu_C} = 1,$$

kde ν_A, ν_B, ν_C jsou stechiometrické koeficienty.

Není zadáno množství žádného proudu ani složky. Musíme tedy zvolit základ výpočtu. Zvolíme, že množství proudu 1 je rovno 1 kmol (žádaný výsledek je poměrová veličina a na absolutním množství nezávisí) a sestavíme matici zadání.

	1	2	3	4	5
n	1	n_2	n_3	n_4	n_5
x_A	1	0	0	0,5	0
x_B	0	0,21	$x_{B,3}$	0,5	0
x_C	0	0	0,12	0	1
x_D	0	0,79	$x_{D,3}$	0	0

Z této matice zjistíme, že máme šest neznámých. K vyřešení dané úlohy potřebujeme šest rovnic. Pro čtyři složky lze sestavit čtyři nezávislé bilanční rovnice. Dalším vztahem, který použijeme je dodatečný vztah pro třetí proud, kde součet molárních zlomků všech složek je roven jedné. Ze stechiometrie plyne druhý dodatečný vztah, který říká, že poměr látkového množství fiktivních proudů se rovná poměru součtu stechiometrických koeficientů

$$\frac{n_4}{n_5} = \frac{|\nu_A| + |\nu_B|}{\nu_C}.$$

Pro šest neznámých můžeme tedy sestavit šest nezávislých rovnic a přistoupíme k řešení. Chceme vypočítat přebytek vzduchu, který je totožný s přebytkem kyslíku

$$P_{BA} = \frac{\frac{n_2 x_{B,2}}{|\nu_B|} - \frac{n_1 x_{A,1}}{|\nu_A|}}{\frac{n_1 x_{A,1}}{|\nu_A|}} \cdot 100\%.$$

Z této rovnice vidíme, že potřebujeme vypočítat pouze neznámou n_2 .

Soustava rovnic k řešení

$$\begin{aligned} \text{celk. bilance :} & \quad 1 + n_2 + n_5 = n_3 + n_4 \\ \text{bilance sl. A :} & \quad 1 \cdot 1 = n_4 \cdot 0,5 \\ \text{bilance sl. B :} & \quad n_2 \cdot 0,21 = n_3 \cdot x_{B,3} + n_4 \cdot 0,5 \\ \text{bilance sl. C :} & \quad n_5 \cdot 1 = n_3 \cdot 0,12 \\ \text{1. dod.vztah :} & \quad x_{B,3} + 0,12 + x_{D,3} = 1 \\ \text{2. dod.vztah :} & \quad \frac{n_4}{n_5} = \frac{2}{1} . \end{aligned}$$

Z bilance složky A získáme

$$n_4 = \frac{1}{0,5} = 2 \text{ kmol} .$$

Z druhého dodatečného vztahu zjistíme

$$n_5 = \frac{n_4}{2} = 1 \text{ kmol} .$$

Z bilance složky C vypočítáme

$$n_3 = \frac{1 \cdot 1}{0,12} = 8,333 \text{ kmol} .$$

Z celkové bilance vypočítáme látkové množství vzduchu

$$n_2 = 8,333 + 2 - 1 - 1 = 8,333 \text{ kmol} .$$

Další neznámé již nemusíme vyčíslvat (pouze pokud bychom chtěli provést kontrolu správnosti řešení) a můžeme vypočítat přebytek kyslíku oproti teoretické spotřebě, tedy i přebytek vzduchu

$$P_{BA} = \frac{8,333 \cdot 0,21 - 1}{1} \cdot 100\% = 75\% .$$

Výsledek: Přebytek vzduchu je 75 %.

Příklad P2.5: Hmotnostní bilance chemického reaktoru

Zadání: Oxid siřičitý je vyráběn oxidací 1000 kg pyritové rudy, obsahující 85 hmotn. % FeS_2 (zbytek je hlušina nereagující se vzduchem) ve 100 %-ním přebytku vzduchu vzhledem k FeS_2 . Konverze FeS_2 je 95 %. Vypočítejte složení výstupního plynu a strusky.

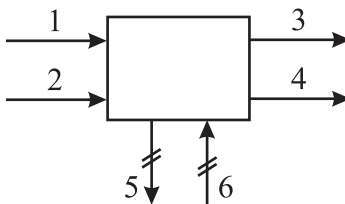
Řešení: Nakreslíme bilanční schéma (obr. 2.9).

Zapišeme chemickou reakci $4 \text{FeS}_2 + 11 \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{SO}_2$. Levá strana reakce je fiktivní výstup (5. proud), pravá strana je fiktivní vstup (6. proud). Fiktivní proudy zakreslíme do bilančního schématu.

Označíme složky: A - FeS_2 , B - kyslík, C - Fe_2O_3 , D - SO_2 , E - dusík, F - hlušina.

Rozhodneme, že bilancovat budeme hmotnost, neboť proud 1 obsahuje hlušinu, u níž neznáme molární hmotnost. Složení fiktivních proudů 5 a 6 tedy vyjádříme v hmotnostních zlomcích.

$$|\nu_A, A + |\nu_B| B = \nu_C C + \nu_D D$$



Obr. 2.9: Bilanční schéma: 1 – pyritová ruda, 2 – vzduch, 3 – pevný produkt (struska), 4 – plynný produkt, 5 – fiktivní výstup reaktantů, 6 – fiktivní vstup produktů.

$$\nu_A = -4 \quad , \quad \nu_B = -11 \quad , \quad \nu_C = 2 \quad , \quad \nu_D = 8$$

5. proud:

$$w_{A,5} = \frac{M_A |\nu_A|}{M_A |\nu_A| + M_B |\nu_B|} = \frac{120 \cdot 4}{120 \cdot 4 + 32 \cdot 11} = 0,577$$

$$w_{B,5} = 1 - w_{A,5} = 1 - 0,577 = 0,423$$

6. proud:

$$w_{C,6} = \frac{M_C \nu_C}{M_C \nu_C + M_D \nu_D} = \frac{160 \cdot 2}{160 \cdot 2 + 64 \cdot 8} = 0,385$$

$$w_{D,6} = 1 - w_{C,6} = 1 - 0,385 = 0,615$$

Zadaná data uspořádáme do matice zadání.

i		$M_i /$ kg kmol ⁻¹	1	2	3	4	5	6
m			1000	m_2	m_3	m_4	m_5	m_6
w_A			0,85	0	$w_{A,3}$	0	0,577	0
w_B			0	0,233	0	$w_{B,4}$	0,423	0
w_C			0	0	$w_{C,3}$	0	0	0,385
w_D			0	0	0	$w_{D,4}$	0	0,615
w_E			0	0,769	0	$w_{E,4}$	0	0
w_F			0,15	0	$w_{F,3}$	0	0	0
A	FeS ₂	120						
B	O ₂	32						
C	Fe ₂ O ₃	160						
D	SO ₂	64						
E	N ₂	28						
F	hlušina	?						

Z matice zadání zjistíme, že v systému je 11 neznámých, musíme tedy sestavit 11 nezávislých rovnic: pro 6 složek můžeme použít 6 nezávislých bilančních rovnic, pro 3. a 4. proud máme 2 dodatečné vztahy o součtech hmotnostních zlomků, hmotnosti fiktivních proudů se sobě rovnají a dále můžeme zapsat definice přebytku P a konverze ζ .

$$P = \frac{\frac{m_2 w_{B,2}}{|\nu_B| M_B} - \frac{m_1 w_{A,1}}{|\nu_A| M_A}}{\frac{m_1 w_{A,1}}{|\nu_A| M_A}} .$$

$$\zeta = \frac{w_{A,5} m_5}{w_{A,1} m_1}$$

Úloha je tedy řešitelná a můžeme zapsat soustavu rovnic

$$\text{celk. bilance : } 1000 + m_2 + m_6 = m_3 + m_4 + m_5$$

$$\text{bilance sl. A : } 1000 \cdot 0,85 = m_3 \cdot w_{A,3} + m_5 \cdot 0,577$$

$$\text{bilance sl. C : } m_6 \cdot 0,385 = m_3 \cdot w_{C,3}$$

$$\text{bilance sl. D : } m_6 \cdot 0,615 = m_4 \cdot w_{D,4}$$

$$\text{bilance sl. E : } m_2 \cdot 0,767 = m_4 \cdot w_{E,4}$$

$$\text{bilance sl. F : } 1000 \cdot 0,15 = m_3 \cdot w_{F,3}$$

$$\text{dod.vztahy : } w_{A,3} + w_{C,3} + w_{F,3} = 1$$

$$w_{B,4} + w_{D,4} + w_{E,4} = 1$$

$$m_5 = m_6$$

$$\text{konverze : } 0,95 = \frac{m_5 \cdot 0,577}{1000 \cdot 0,85}$$

$$\text{přebytek : } \frac{m_2 w_{B,2}}{11 M_B} = (1 + P_{BA}) \frac{m_1 w_{A,1}}{4 M_A}$$

Z rovnice pro konverzi získáme hmotnost m_5

$$m_5 = \frac{0,95 \cdot 0,85 \cdot 1000}{0,577} = 1399,48 \text{ kg .}$$

Z rovnice pro přebytek získáme

$$m_2 = \frac{11 \cdot 32}{0,23} (1 + 1) \frac{1000 \cdot 0,85}{4 \cdot 120} = 5420 \text{ kg .}$$

Z dodatečného vztahu pro fiktivní proud zjistíme

$$m_6 = 1399,48 \text{ kg .}$$

Sečtením bilancí hmotnosti složek A, C, F a s využitím dodatečného vztahu, že součet hmotnostních zlomků složek ve 3. proudu se rovná jedné, získáme hmotnost m_3

$$1000 \cdot 0,85 + 1399,48 \cdot 0,385 + 1000 \cdot 0,15 = m_3 + 1399,48 \cdot 0,577$$

$$\Rightarrow m_3 = 731,3 \text{ kg .}$$

Z celkové bilance zjistíme hmotnost m_4

$$m_4 = 1000 + 5420,29 - 731,3 = 5689 \text{ kg .}$$

Dosazením do bilancí hmotnosti jednotlivých složek a s využitím dodatečných vztahů dopočítáme složení proudů 3 a 4

$$w_{A,3} = \frac{1000 \cdot 0,85 - 1399,48 \cdot 0,577}{731,3} = 0,0580$$

$$w_{C,3} = \frac{1399,48 \cdot 0,385}{731,3} = 0,7368$$

$$w_{F,3} = 1 - 0,058 - 0,7368 = 0,2052$$

$$w_{E,4} = \frac{5081,37 \cdot 0,767}{5350} = 0,7285$$

$$w_{D,4} = \frac{1399,48 \cdot 0,615}{5350} = 0,1609$$

$$w_{B,4} = 1 - 0,7285 - 0,1609 = 0,1106$$

Výsledek: Výstupní plyn obsahuje 16,09 hmotn. % SO_2 , 11,06 hmotn. % O_2 a 72,85 hmotn. % N_2 . Struska obsahuje 5,80 hmotn. % FeS_2 , 73,68 hmotn. % Fe_2O_3 a 20,52 hmotn. % hlušiny.

2.6 Úlohy

U2.1 Z 59 kg vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové obsahujícího 36 hmotn. % HCl má být připraven roztok desetiprocentní. Kolik vody je potřeba přidat?

Výsledek: K původnímu roztoku je potřeba přidat 153,4 kg vody.

U2.2 Do odparky se přivádí 57 kg h^{-1} vodného roztoku obsahujícího 44 hmotn. % rozpuštěné látky A. Jaké je složení zahuštěného roztoku, jestliže z odparky odchází 12 kg h^{-1} vodní páry?

Výsledek: Zahuštěný roztok obsahuje 55,7 hmotn. % látky A.

U2.3 Plynná směs o složení 22 mol. % SO_2 , 10 mol. % O_2 a 68 mol. % N_2 se před dalším zpracováním mísí se vzduchem tak, aby výsledná plynná směs obsahovala oxid siřičitý a kyslík v molárním poměru 1:1. Vypočtete, kolik m^3 vzduchu je potřeba přidat na 1 m^3 původní plynné směsi a jaký bude objemový zlomek SO_2 ve výsledné plynné směsi.

Výsledek: K 1 m^3 původní plynné směsi je třeba přidat $0,57 \text{ m}^3$ vzduchu, výsledná plynná směs bude obsahovat 14 mol. % SO_2 .

U2.4 Chlor vystupující z elektrolyzéry obsahuje 1,6 obj. % kyslíku. Jeho průtok je zjišťován tak, že se k němu přidává kyslík. Bylo naměřeno, že za 5 minut a 33 sekund bylo přidáno 20 kg kyslíku. Výsledná směs obsahovala 3,6 obj. % kyslíku. Jaký byl objemový průtok v $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ původního proudu z elektrolyzéry při teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 0,1 MPa?

Výsledek: Objemový průtok původní směsi z elektrolyzéry za daných podmínek činí $2,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

U2.5 Při rektifikaci směsi fenolů obsahujících 35 mol. % fenolu, 40 mol. % kresolu, 20 mol. % xylenolu a 5 mol. % těžších fenolů se získává destilát o složení 95 mol. % fenolu a 5 mol. % kresolu. Destilát obsahuje 90 mol. % z celkového látkového množství fenolu z nástřiku. Zjistěte látkové množství destilátu a zbytku vzhledem k nástřiku 100 kmol. Vypočtete rovněž složení zbytku v mol. %.

Výsledek: Získáme 33,2 kmol destilátu a 66,8 kmol zbytku. Složení zbytku: 5,2 mol.% fenolu, 57,4 mol.% kresolu, 29,9 mol.% xylenolu a 7,5 mol.% těžších fenolů.

U2.6 Tzv. kukuřičný výluh (vznikající jako odpad při výrobě škrobu z kukuřičných zrn) obsahuje 50 hmotn.% vody a 2,5 hmotn.% invertního cukru, zbytek je tvořen pevnými nerozpustnými zbytky zrn. Řepná melasa obsahuje 50 hmotn.% sacharosy, 1 hmotn.% invertního cukru a 18 hmotn.% vody, zbytek tvoří suspendované pevné nerozpustné částice. Výluh a melasa se mísí s vodou ve vsádkové směšovací nádrži, do které se pro přípravu jedné vsádky dávkuje 125 kg výluhu a 45 kg melasy. Kolik vody je nutno přidat do směšovací nádrže, jestliže výsledná směs má obsahovat 2 hmotn.% invertního cukru? Jaká bude koncentrace sacharosy (ve hmotn.%) ve výsledné směsi?

Výsledek: Do směšovací nádrže je nutno přidat 8,75 kg vody. Výsledná směs bude obsahovat 12,6 hmotn.% sacharosy (celková hmotnost výsledné směsi je 178,75 kg).

U2.7 Biomasa bakterií rodu *Pseudomonas* má být použita jako přísada do krmných směsí (tzv. jednobuněčná bílkovina). Pro kultivaci této bakterie má být použito kapalné kultivační médium obsahující v nadbytku uhlovodík, z něhož bakterie vyžívají uhlík potřebný pro tvorbu biomasy, a amoniak, ze kterého bakterie získávají potřebný dusík. Složení biomasy bakterií bylo zjištěno elementární analýzou a lze jej zapsat sumárním vzorcem $\text{C}_1\text{H}_{1,83}\text{O}_{0,55}\text{N}_{0,25}$. Kultivační médium po ukončení kultivace má obsahovat 25 kg m^{-3} buněčné hmoty s výše uvedeným složením. Jakou minimální hodnotu musí mít koncentrace $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ v médiu před růstem buněk, jestliže síran amonný je jediným zdrojem dusíku pro tvorbu biomasy?

Výsledek: Kultivační médium musí před zahájením kultivace obsahovat $15,8 \text{ kg m}^{-3}$ síranu

amonného.

U2.8 Surovina pro výrobu rostlinného tuku obsahuje 28 hmotn. % tuku a 10 hmotn. % vody. Lisováním se z ní získá olej obsahující 80 hmotn. % tuku a 20 hmotn. % vody. Zbytek po lisování, který obsahuje ještě 10 hmotn. % tuku, se extrahuje tetrachlormethanem. Extrakt se zbaví tetrachlormethanu přeháněním vodní parou a zbylý olej se připojí k ostatnímu produktu. Zbytek po extrakci se pak vysuší v sušárně tak, že nakonec obsahuje 5 hmotn. % vlhkosti a 0,2 hmotn. % tuku. Jaké je složení produktu? Kolik tuku z celkové výroby se získá extrakcí?
Výsledek: Produkt obsahuje 15,6 hmotn. % vody. Extrakcí se získá 26,2 % tuku z celkové výroby.

U2.9 Fermentační kapalně médium (tzv. fermentační břečka) obsahující suspendované buňky mikroorganismu *Streptomyces kanamyceticus* se filtruje v nepřetržitě pracujícím bubnovém filtru. Do filtru se přivádí 120 kg h^{-1} břečky, jejíž jeden kilogram obsahuje 0,060 kg buněčné hmoty. Břečka dále obsahuje 0,05 hmotn.% rozpuštěného kanamycinu (břečku lze pro jednoduchost uvažovat jako směs buněk, kapalného podílu a v něm rozpuštěného kanamycinu). Pro zlepšení průběhu filtračního procesu se k břečce vstupující do filtru přidává křemelina (jemně zrnitá rozsvítková zemina) v množství 10 kg h^{-1} . Z filtru odchází kapalně filtrát s hmotnostním průtokem 112 kg h^{-1} . Filtrát neobsahuje žádné buňky ani zrnka křemeliny a je v něm obsaženo 0,045 hmotn.% rozpuštěného kanamycinu. Buňky *Streptomyces kanamyceticus* zachycené na filtrační ploše filtru spolu s křemelinou vytvářejí tzv. filtrační koláč, který obsahuje určitý podíl kapalně podílu a z filtru se nepřetržitě odvádí jako druhý produkt filtrace. Vypočítejte obsah (v hmotn.%) kapaliny zadržené ve filtračním koláči (vlhkost filtračního koláče).
Výsledek: Filtrační koláč obsahuje 4,4 hmotn.% vody (celková hmotnost koláče je 18 kg).

U2.10 Do krystalizační nádoby bylo přivedeno 5000 kg horkého roztoku o koncentraci 31 hmotn. % Na_2CO_3 . Po ochlazení na 20°C vykrytalizuje $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Rozpustnost při této teplotě je 21 kg bezvodého uhličitanu sodného na 100 kg vody. Voda, která se během krystalizace vypaří, tvoří 5 hmotn. % původní hmotnosti roztoku. Jaké je množství krystalů uhličitanu sodného?
Výsledek: Vykrytalizovalo 3690 kg dekahydrátu uhličitanu sodného.

U2.11 Z 1200 kg směsi kyselin o složení 68 hmotn. % H_2SO_4 , 22 hmotn. % HNO_3 , 10 hmotn. % H_2O je třeba připravit 2000 kg nitrační směsi o složení 63 hmotn. % H_2SO_4 , 28 hmotn. % HNO_3 a 9 hmotn. % H_2O . K tomu se má použít 82%-ní kyseliny dusičné, 92%-ní kyseliny sírové a 20%-ního olea. Oleum o koncentraci 20 hmotn. % obsahuje 80 hmotn. % H_2SO_4 a 20 hmotn. % SO_3 . Jaká bude spotřeba koncentrovaných kyselin a olea?
Výsledek: K přípravě nitrační směsi se spotřebuje 361 kg kyseliny dusičné, 119 kg kyseliny sírové a 320 kg olea.

U2.12 Propan (C_3H_8) se spaluje s 50 %-ním přebytkem vzduchu. Kolik kg vzduchu je potřeba ke spálení 1 kg propanu? Předpokládejte úplné spálení propanu na CO_2 a H_2O .
Výsledek: Na spálení 1 kg propanu je potřeba 23,4 kg vzduchu.

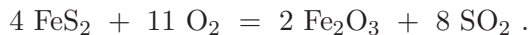
U2.13 Analýza vzorku uhlí ukázala, že obsahuje 82 hmotn. % uhlíku, 5 hmotn. % vody, 2 hmotn. % H_2 , 1 hmotn. % O_2 a 10 hmotn. % popela (nespalitelného zbytku). Kolik kg vzduchu je zapotřebí na spálení 1 kg uhlí, je-li vzduch použit ve 20 %-ním přebytku?
Výsledek: Je potřeba 12,1 kg vzduchu.

U2.14 Benzín se kontinuálně spaluje v proudovém motoru. Na 1 kg spáleného benzínu se přivádí 24 kg vzduchu. Jaký je za uvedených podmínek přebytek vzduchu oproti stechiomet-

rické spotřebě (v %)? Předpokládejte, že benzín má sumární složení C_8H_{18} a že spalování probíhá dokonale (na CO_2 a H_2O).

Výsledek: Vzduch je použit v přebytku 59,3 % oproti stechiometrické spotřebě.

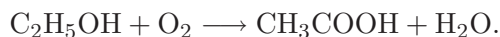
U2.15 Pyritová ruda v množství 1000 kg obsahující 85 hmotn. % FeS_2 a 15 hmotn. % hlušiny, se praží se 100%-ním přebytkem vzduchu. Přitom probíhá chemická reakce:



Hlušina nereaguje s kyslíkem ani neuvolňuje těkavé látky. Zbytek po vypražení obsahuje 2 hmotn. % FeS_2 . Vypočítejte: a) obsah Fe ve zbytku v hmotnostních procentech, b) objem spotřebovaného vzduchu při 20 °C a 0,0981 MPa, c) objem vzniklého plynu při 300 °C a 0,0981 MPa a jeho složení v molárních procentech, d) konverzi FeS_2 .

Výsledek: a) Tuhý zbytek obsahuje 54,9 hmotn. % Fe, b) pro vypražení je třeba 4610 m³ vzduchu při 20 °C a 0,0981 MPa, c) objem vzniklého plynu je 8760 m³ a jeho složení je 7,7 mol. % SO_2 , 11,0 mol. % O_2 a 81,3 mol. % N_2 , d) konverze FeS_2 je 98,3 %.

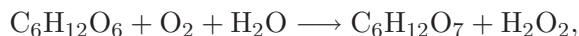
U2.16 Buňky bakterie *Acetobacter aceti* přeměňují za aerobních podmínek (tj. v přítomnosti kyslíku) ve vodném prostředí ethanol na kyselinu octovou. Aby mohl být tento proces uskutečněn v průtočném, nepřetržitě pracujícím reaktoru, jsou buňky *A. aceti* navázány na povrch želatinových částic a setrvávají trvale v reaktoru (žádné buňky do reaktoru nevstupují ani z něho neodcházejí). Je požadováno, aby reaktor produkoval 2 kg h⁻¹ kyseliny octové. Maximální koncentrace kyseliny octové v roztoku, kterou buňky tolerují, je 12 hmotn.%. Do reaktoru se dávkuje vzduch v množství 200 mol h⁻¹. Vypočítejte: a) Hmotnostní průtok ethanolu na vstupu do reaktoru potřebný pro dosažení požadované produkce kyseliny octové. b) Jakým množstvím vody je nutno vstupující ethanol ředit, aby nebyla překročena maximální přípustná koncentrace kyseliny octové ve výstupním proudu. c) Složení plynu vystupujícího z reaktoru. Biotransformaci ethanolu probíhající v reaktoru lze zapsat chemickou rovnicí:



Lze zanedbat odpar ethanolu, vody i kyseliny octové do odcházejícího plynu. Střední molární hmotnost vzduchu je 0,02885 kg m⁻³; hmotnostní zlomek kyslíku ve vzduchu je roven 0,233 a dusíku 0,767.

Výsledek: a) Do reaktoru je zapotřebí přivádět 1,535 kg h⁻¹ ethanolu. b) Ethanol na vstupu do reaktoru je nutno ředit přídatkem 14,07 kg h⁻¹ vody. c) Odcházející plyn obsahuje 94,1 hmotn.% dusíku a 5,90 hmotn.% kyslíku.

U2.17 Ze zahuštěné vaječné hmoty se před jejím konečným sušením odstraňuje glukóza oxidací na kyselinu glukonovou za katalytického účinku enzymu glukóza oxidázy (odstraněním glukózy se zlepšší barva a vůně koncového produktu). Probíhající reakci lze zapsat chemickou rovnicí:

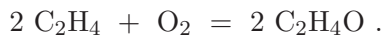


kde $C_6H_{12}O_6$ je glukóza a $C_6H_{12}O_7$ je kyselina glukonová. Reakce se uskutečňuje v průtočném kontinuálním reaktoru, ve kterém enzym trvale setrvává. Zahuštěná vaječná hmota vstupující do reaktoru obsahuje 2 hmotn.% glukózy a 20 hmotn.% vody, zbytek tvoří nereaktivní pevné látky. Do reaktoru vstupuje 3000 kg h⁻¹ vaječné hmoty a dále je do reaktoru vháněn vzduch v množství, které odpovídá 18 kg h⁻¹ kyslíku. Vaječná hmota na výstupu z reaktoru neobsahuje prakticky žádnou glukózu. Určete: a) Množství a složení vaječné hmoty vystupující z reaktoru. b) Množství a složení plynu vystupujícího z reaktoru.

Výsledek: a) Z reaktoru vystupuje 3011 kg h⁻¹ upravené vaječné hmoty, která obsahuje 19,7

hmotn. % vody, 77,7 hmotn. % pevných složek, 2,2 hmotn. % kyseliny glukonové a 0,38 hmotn. % peroxidu vodíku. b) Z reaktoru odchází $66,6 \text{ kg h}^{-1}$ plynu obsahujícího 11,0 hmotn. % kyslíku a 89,0 hmotn. % dusíku.

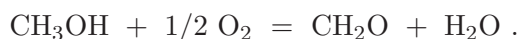
U2.18 Ethylenoxid se vyrábí katalytickou oxidací ethyleny podle rovnice



Ethylen se mísí se vzduchem tak, že do reaktoru vstupuje směs, v níž je poměr látkového množství ethyleny k látkovému množství kyslíku roven 2:1 a objemový zlomek ethyleny v této směsi je 10 %. Konverze ethyleny dosahuje 23 %. Vypočtete látkové množství vzduchu v kilomolech, které je potřeba na výrobu 100 kg ethylenoxidu. Rovněž vypočtete složení plyné směsi na výstupu z reaktoru v objemových procentech.

Výsledek: Je potřeba 89 kmol vzduchu. Složení plyné směsi na výstupu z reaktoru je 2,33 obj. % ethylenoxidu, 3,89 obj. % kyslíku, 7,79 obj. % ethyleny a 85,99 obj. % dusíku.

U2.19 Formaldehyd se vyrábí katalytickou oxidací methanolu vzdušným kyslíkem podle rovnice



Do reaktoru se přivádí vzduch a páry methanolu v objemovém poměru 6:1, konverze methanolu dosahuje 30 %. Vypočtete složení plyné směsi po reakci v objemových procentech.

Výsledek: Složení plyné směsi na výstupu z reaktoru je 9,79 obj. % methanolu, 15,52 obj. % kyslíku, 66,29 obj. % dusíku, 4,20 obj. % formaldehydu a 4,20 obj. % vody.