

Chemické inženýrství v kontextu procesního projektu

... aneb jak využít to, co už umíme

Jan Haidl

VŠCHT Praha

2019

Souhrn použitelných znalostí

Chemické inženýrství I, II (a III)

- ▶ hmotnostní a entalpické bilance - bilance zařízení vs. bilance diferenciálního objemu
- ▶ základy mechaniky tekutin a hydromechanických operací - čerpání, míchání, filtrace, usazování a fluidace (*navazují Hydromechanické procesy*)
- ▶ základy sdílení tepla a návrh výměníků tepla (*navazují Tepelné procesy*)
- ▶ základy sdílení hmoty a návrh výměníků hmoty
 - ▶ kapalinová extrakce
 - ▶ destilace a rektifikace
 - ▶ absorpce
 - ▶ adsorpce

(*navazují Základy sdílení hmoty a Průmyslové aplikace procesů sdílení hmoty*)

- ▶ základy reaktorového inženýrství - reakční kinetika, ideálně míchaný reaktor, trubkový reaktor s pístovým tokem (*navazují Inženýrství chemických reaktorů a Průmyslové reaktory*)
- ▶ základy membránových operací

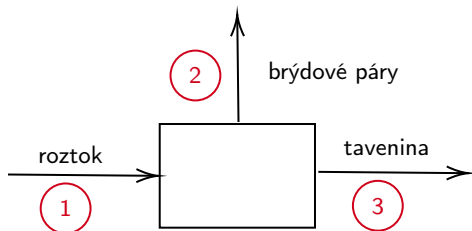
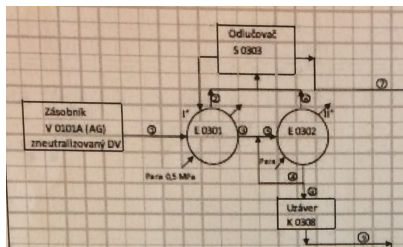
Podpůrné předměty

- ▶ Matematika I, Matematika II, Matematika pro chemické inženýry
- ▶ Fyzikální chemie I, Fyzikální chemie II, Technická termodynamika

Materiálové bilance

- ▶ základ výpočtu každé jednotkové operace
- ▶ nástroj pro kontrolu zadání - procesní veličiny (měřené i dopočítané) jsou vždy zatížené chybou měření
 - ▶ před řešením je třeba vyrovnat bilanci - upravit průtoky či složení proudů tak, aby materiálová bilance složek vyhovovala
 - ▶ vyrovnání je předmětem optimalizace (vhodným nástrojem je např. Řešitel v MS Excel)
 - ▶ neexistuje univerzální postup, každý proces vyžaduje kvalifikovaný odhad veličin, které mohou být měněny a vhodnou volbu kritéria optimalizace
 - ▶ vyrovnané bilance je třeba konzultovat se zadavatelem
- ▶ bilance umožňují kvalifikovaně odhadovat neznámé procesní veličiny
- ▶ **řešení procesního projektu musí splňovat materiálovou bilanci**
- ▶ popis dějů uvnitř zařízení je vhodné založit na materiálové (a případně entalpické) bilanci diferenciálního objemu zařízení
 - ▶ obvykle vede k diferenciálním rovnicím
 - ▶ řešení buď analyticky, nebo numericky: Euler, Runge-Kutta, dsolve(MAPLE), ode45 (Matlab)

Příklad: odparka z výroby dusičnanu vápenatého



	1	2	3	$\Sigma(m_i)$
m	11950	2887	9062	1
LV	56.18	0.9	76.96	-286.5882
LA	5.2	0.05	7.44	-54.2563
voda	38.62	99.05	15.6	341.8445
$\Sigma(w_i)$	100	100	100	

	1	2	3	$\Sigma(m_i)$
m	11950	2887	9062	1
LV	56.18	0.9	73.7975	0
LA	5.2	0.05	6.84128	0
voda	38.62	99.05	19.3723	0
$\Sigma(w_i)$	100	100	100.01	

- ▶ vyráběné hnojivo je směs dihydrátu dusičnanu vápenatého ($w_{\text{voda}}=18\%$) a amonného
- ▶ dle poměru LV a LA by měl být obsah vody přes 17 %

- ▶ optimalizováno složení taveniny
- ▶ výsledkem realističtější složení produktu a vyrovnaná bilance
- ▶ úprava odsouhlasená zadavatelem

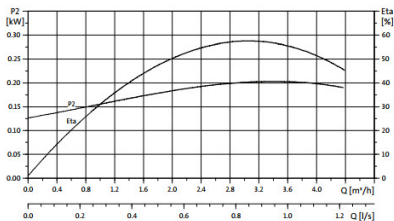
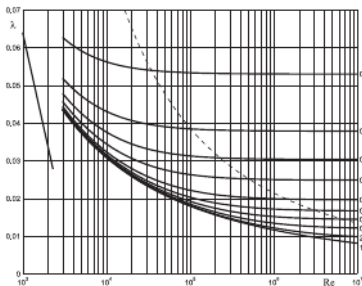
Hydromechanické procesy

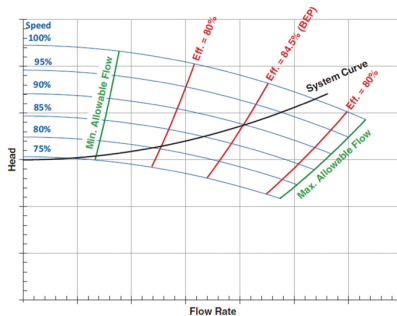
- ▶ výpočty tlakových ztrát potrubní linky, výkonů čerpadel, tlakových poměrů v aparátu
- ▶ základem je Bernouliova rovnice - bilance mechanické energie - a inženýrské vyjádření disipace energie

$$p_i + \frac{1}{2}\rho v_i^2 + \rho g h_i = konst - \rho \left(\sum e_{\text{cerp},j} + \sum e_{\text{dis},j} \right)$$

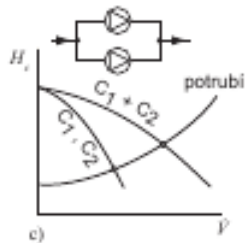
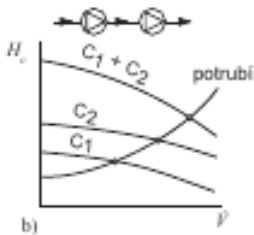
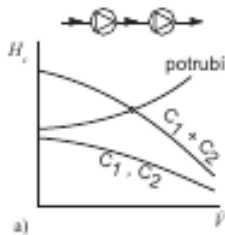
$$e_{\text{dis},j} = \left(\lambda \frac{L_j}{d_j} + \sum \zeta \right) \frac{1}{2} v_j^2$$

$$N_{\text{cerp}} = \dot{m} e_{\text{cerp}}$$



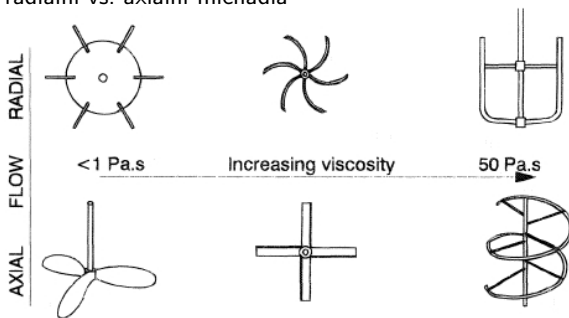


<https://www.flowcontrolnetwork.com/proper-centrifugal-pump-selection-specification/>



Míchání

- ▶ nádoby bez narážek (tvorba středového víru, absence míst s úsadami) vs. s narážkami
- ▶ radiální vs. axiální míchadla



<http://www.thermopedia.com/content/958/>

- ▶ charakteristiky míchadla dány příkonovým kritériem:

$$Po = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \approx konst.$$

- ▶ průtok dán průtokovým číslem

$$Fl = \frac{\dot{Q}}{ND^3}$$

Usazování a fluidace

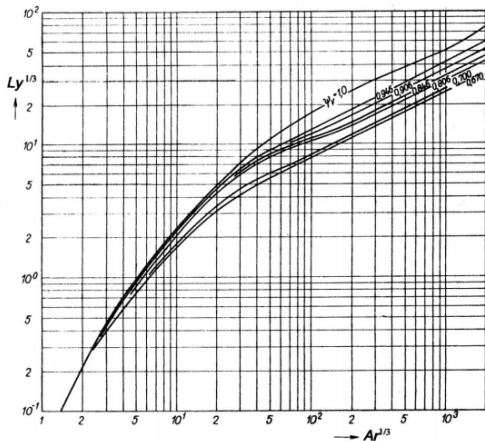
- základem bilance sil na částici

$$\begin{array}{rcccl} \text{tihova} & = & \text{zrychleni} & + & \text{vztlakova} & + & \text{odporova} \\ F_g & = & ma & + & F_{vz} & + & F_{dis} \end{array}$$

- Archimedovo a Ljaščenkovo kritérium

$$Ar = \frac{gd^3 \rho_L (\rho_p - \rho_L)}{\mu^2}$$

$$Ly = \frac{v^3 \rho_L^2}{g \mu (\rho_p - \rho_L)}$$



Sdílení tepla

- ▶ vedením - Fourierův zákon

$$\dot{q} = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad \dot{q} = \lambda \frac{T_1 - T_2}{L} \quad (\text{deska})$$

materiál	plyny	kapaliny	voda	izolanty	nerez	ocel	měď
$\approx \lambda \text{ (W/m}\cdot\text{K)}$	0.02	0.1 - 0.2	0.6	0.05-0.2	17	47	380

- ▶ sáláním

- ▶ intenzita záření tělesa

$$\dot{q} = \epsilon \sigma T^4 \quad \sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$$

- ▶ emisivita $\epsilon = 0 - 1$: jak je povrch podobný černému tělesu

materiál	voda, papír	oxidované kovy	metalický nátěr	leštěné kovy
$\approx \sigma \text{ (W/m}^2\text{K}^4)$	0.92-0.96	0.7-0.9	0.4-0.6	0.01-0.1

- ▶ intenzita toku tepla z tělesa 1 na těleso 2

$$\dot{q} = \epsilon_1 F_{12} \sigma (T_1^4 - T_2^4)$$

- ▶ view faktor $F_{12} = 0 - 1$: jak "dobře"vidí těleso 1 na těleso 2

Sdílení tepla

- ▶ prouděním - Newtonův ochlazovací zákon

$$\dot{q} = \alpha (T_1 - T_2) \approx \lambda \frac{T_1 - T_2}{\delta_{\text{lam}}}$$

- ▶ šířka laminární podvrstvy $\delta_{\text{lam}} \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ m (nucené proudění)
- ▶ kritériální vztahy pro charaktery proudění:

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda} \quad Re = \frac{vd\rho}{\mu} \quad Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda} \quad Gr = \frac{g\beta\rho^2 \Delta T L^3}{\mu^2}$$

- ▶ volná konvekce - vlivem závislosti hustoty na teplotě, $Nu \in < 10, 1000 >$
- ▶ nucená konvekce - vlivem nuceného proudění tekutin okolo/uvnitř objektů zájmu, $Nu \in < 1, 10000 >$
 - ▶ laminární proudění, $Nu \approx 1 - 10$
 - ▶ laminární proudění v kruhové trubce, $Nu_{\text{min}} = 3.66$
 - ▶ turbulentní proudění $Nu \approx 50 - 5000$
 - ▶ turbulentní proudění v kruhové trubce

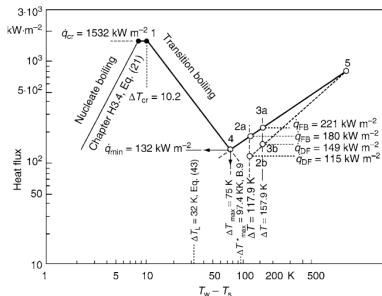
$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4} \pm 20\%$$

- ▶ "přesné" empirické korelace: $\pm 10\%$
- ▶ prostup tepla - sčítání odporů proti sdílení tepla:

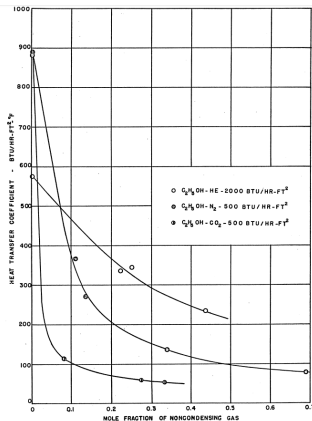
$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_s}{\lambda_s} + \frac{1}{\alpha_2}$$

Sdílení tepla

- ▶ bublinový var: $\alpha \approx 100 \text{ kW/m}^2\text{K}$
- ▶ var s velkým rozdílem teploty povrchu a teploty varu kapaliny, $\Delta T > 10 \text{ K}$
- blánový var, $\alpha \approx 1 \text{ kW/m}^2\text{K}$
- ▶ filmová/kapková kondenzace: $\alpha \approx 5 - 10 \text{ kW/m}^2\text{K}$
- ▶ v přítomnosti inertního plynu (nekondenzující složky) klesá koeficient až $10\times$



VDI Heat Atlas



Sdílení hmoty

- ▶ extrakce kapalina-kapalina
- ▶ destilace a rektifikace
- ▶ absorpce
- ▶ procesy založené na mezifázovém sdílení hmoty - kapalina:kapalina, kapalina:pára, kapalina:plyn
- ▶ hybnou silou je rozdíl momentální a okamžité koncentrace složek
- ▶ Fickův zákon

$$\phi_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \qquad \phi_A = D_{AB} \frac{c_{A,1} - c_{A,2}}{L} \text{ (deska)}$$

- ▶ D_{AB} : $\approx 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (plyny), $\approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (kapaliny), $\approx 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (pevné látky)
- ▶ popis prostřednictvím rovnovážných stupňů
 - počet rovnovážných stupňů zařízení
 - na aparáty se spojitým stykem fází přepočít pomocí HETP
 - v jednoduchých případech lze řešit graficky
- ▶ popis prostřednictvím rychlostních modelů
 - popis dějů na fázovém rozhraní
 - vede k soustavám diferenciálních rovnic
 - vyžaduje znalost koeficientů přestupu hmoty

Sdílení hmoty: rovnovážná data

- ▶ ideální roztok: $\gamma_i = 1$:
 - ▶ dobrá aproximace směsí podobných látek
 - ▶ možná aproximace u směsí uhlovodíků (petrochemie)
 - ▶ rovnováha kapalina-kapalina: složky jsou neomezeně mísitelné
 - ▶ rovnováha kapalina-pára: Raoultův zákon

$$py_i = x_i p_i^o(t)$$

- ▶ relativní těkavost

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2} = \frac{p_1^o(t)}{p_2^o(t)}$$

- ▶ neideální roztok:
 - ▶ $\gamma_i(t, \mathbf{x}) \in (0.1, 10^5)$
 - ▶ rovnováha kapalina-kapalina:

$$x_1^i \gamma_1^i(t, \mathbf{x}^i) = x_1^{ii} \gamma_1^{ii}(t, \mathbf{x}^{ii})$$

- ▶ rovnováha kapalina-pára: modifikovaný Raoultův zákon

$$py_i = x_i \gamma_i(t, \mathbf{x}) p_i^o(t)$$

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2} = \frac{x_i \gamma_1(t, \mathbf{x}) p_1^o(t)}{x_i \gamma_2(t, \mathbf{x}) p_2^o(t)}$$

- ▶ rovnováha kapalina-plyn (málo rozpustný): Henryho zákon

$$x_i = \frac{py_i}{He}$$

He (helium-voda) = 15 GPa He (kyslík-voda) = 4.3 GPa, He (CO₂-voda) = 0.16 GPa

Sdílení hmoty: rovnovážná data

- ▶ modely pro odhad aktivitních koeficientů
 - ▶ příspěvkové metody (UNIFAC) - odhad v případě naprostého nedostatku dat
 - ▶ empirické vztahy - Van Laarův model, Redlich-Kisterův polynom, Wilsonova rovnice
 - ▶ semi-empirické vztahy - NRTL, UNIQUAC
 - ▶ používají se k fitování existujících experimentálních dat, případně k opatrné extrapolaci
- ▶ kompilace rovnovážných dat:
- ▶ DECHEMA: Chemistry Data Series
dostupné v knihovně , součástí ASPEN
- ▶ IUPAC-NIST Solubility Data Series
<https://srdata.nist.gov/solubility/>
- ▶ Knovel.com (Henryho konstanty)

Sdílení hmoty: rovnovážný model



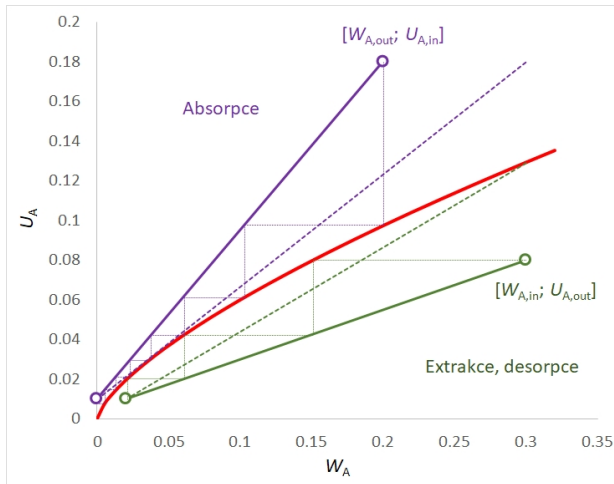
- ▶ základem je rovnovážný stupeň:
výstupní proudy ze stupně jsou v rovnováze
- ▶ pro každý stupeň lze zapsat bilanční a rovnovážné vztahy
- ▶ v případě nemísitelných fází lze využít relativních zlomků:

$$X_1 = \frac{x_1}{x_2} \qquad W_1 = \frac{w_1}{w_2}$$

- ▶ bilance složky znázorněná pracovní křivkou (obvykle přímkou)
- ▶ rovnovážný vztah znázorněn rovnovážnou křivkou
- ▶ rovnovážná křivka prochází bodem $[0, 0]$ a je vždy nezáporná
důležitá vlastnost v případě prokládání literárních či experimentálních dat u destilace prochází navíc bodem $[x_i, y_i] = [1, 1]$
- ▶ výpočty výměníků hmoty citlivé na rovnováhu a minimální poměr průtoků fází (minimální průtok rozpouštědla, minimální refluxní poměr)

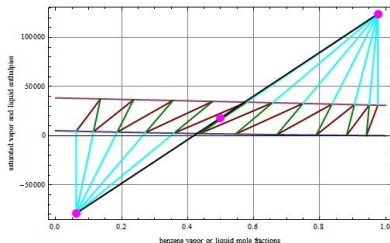
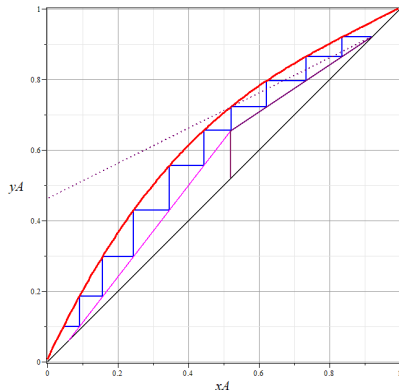
Sdílení hmoty: extrakce, absorpce, desorpce

- ▶ analogické procesy, řešení se liší pouze skupenstvím fází
- ▶ u extrakce a desorpce pracovní přímka pod rovnovážnou křivkou
- ▶ u absorpce pracovní přímka nad rovnovážnou křivkou
- ▶ nejjednodušší rovnováha - Henryho zákon: $U_A \approx K_{He} W_A$



Sdílení hmoty: rektifikace

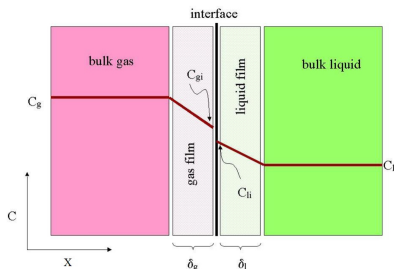
- ▶ grafické řešení v $x - y$ diagramu (*McCabe-Thiele*) nebo entalpickém diagramu (*Ponchon-Savarit*)
- ▶ dělivost kolony řízena počtem pater, umístěním nástríku a refluxním poměrem $R = \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_D}$
- ▶ kolona dělena alespoň na 2 sekce: obohacovací a ochuzovací



<https://faculty.kfupm.edu.sa/che/binoushousam/PonchonDemos.htm>

Sdílení hmoty: spojitý styk fází

- ▶ základem jsou bilance diferenciální sekce zařízení a rychlostní model přenosu hmoty
- ▶ hybná síla: rozdíl koncentrace v jádře fáze a na fázovém rozhraní
- ▶ parametry: koeficienty přenosu hmoty, k_G , k_L , (hybná síla v koncentraci), $k_x = k_L c_L$, $k_y = k_G c_G$ (hybná síla v molárních zlomcích)
- ▶ intenzita toku: $\phi_A = k_x (\bar{x}_A - x_{A,i}) = k_y (y_{A,i} - \bar{y}_A)$
- ▶ model vede na soustavy diferenciálních rovnic, obvykle nutné integrovat numericky
- ▶ dvojfilmový model



Prostup hmoty:

$$R_{\text{tot}} = \frac{1}{K_G} = \frac{\psi}{k_L} + \frac{1}{k_G} = R_L + R_G$$

$$R_{\text{tot}} = \frac{1}{K_y} = \frac{\varphi}{k_x} + \frac{1}{k_y} = R_L + R_G$$

$$c_{A,G}^* = \psi c_{A,L}^* \quad y_A^* = \varphi x_A^*$$

Intenzita toku:

$$\phi = K_y (\bar{y}_A - \varphi \bar{x}_A) \phi = K_G (\bar{c}_{A,L} - \psi \bar{c}_{A,G})$$

Sdílení hmoty: koeficienty

- ▶ procesy řízení odporem pouze v kapalně fázi $\rightarrow K_L \approx k_l$ (vysoké Ψ), či pouze v plynné/parní fázi $\rightarrow K_G \approx k_g$ (obvyklé destilace, rychlé chemisorpce, chladicí věže)
- ▶ pro jednoduché situace - obtékání koule, laminární proudění, atp. - lze odvodit analyticky
- ▶ pro turbulentní proudění či komplexní geometrie odhadovány na základě empirických korelací

$$Sh = \frac{kl}{D} \quad Re = \frac{vl\rho}{\mu} \quad Sc = \frac{\mu\rho}{D} \quad We = \frac{\rho^2 v^2 l}{\sigma} \quad Fr = \frac{u}{\sqrt{gl}}$$

- ▶ $k_x, k_y \approx 0.5 - 5$
- ▶ $k_L \approx \frac{D_L}{\delta_{L,lam}} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$, $k_G \approx \frac{D_G}{\delta_{G,lam}} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$
- ▶ $\delta_{L,lam} \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, $\delta_{G,lam} \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
- ▶ pro plnění kolony dostupné literární korelace - Chilton and Colburn (smáčená stěna), Onda (sypané výplně), Billet and Schultes (sypané i strukturované výplně), Bravo (strukturované výplně), Hanley (strukturované výplně) aj.
- ▶ odhady parametrů jednotlivými modely se můžou i násobně lišit
- ▶ výběr modelu je třeba konzultovat

Adsorpce

- ▶ adsorpční izotermy:

- ▶ lineární rovnováha

$$\frac{n_i}{m_s} = kp_i \qquad \frac{n_i}{m_s} = kc_i$$

- ▶ empirická Freundlichova

$$\frac{n_i}{m_s} = kp_i^{1/n} \qquad \frac{n_i}{m_s} = kc_i^{1/n} \qquad n > 1$$

- ▶ semi-empirická Langmuirova (monovrstva)

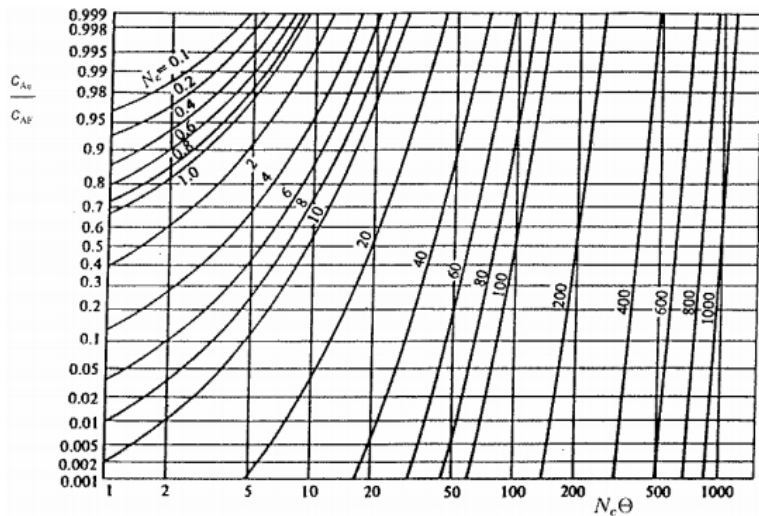
$$\frac{n_i}{m_s} = k \frac{bp_i}{1 + bp_i} \qquad \frac{n_i}{m_s} = k \frac{bc_i}{1 + bc_i} \qquad k = \left(\frac{n_i}{m_s} \right)_{\max}$$

- ▶ semi-empirická BET (více vrstev)

$$\frac{n_i}{m_s} = k \frac{bp_i/p_i^o}{(1 - p_i/p_i^o) [1 + (b - 1)p_i/p_i^o]} \qquad k = \left(\frac{n_i}{m_s} \right)_{\max}$$

- ▶ pro lineární rovnováhu řešení pomocí bezrozměrného času, Θ a počtu převodových jednotek, N

$$N = \frac{k_g a \rho_s V}{\dot{V}} \qquad \Theta = \frac{\dot{V} c_{A,F} [\tau - \epsilon(V/\dot{V})]}{\rho_s V W_A^*}$$

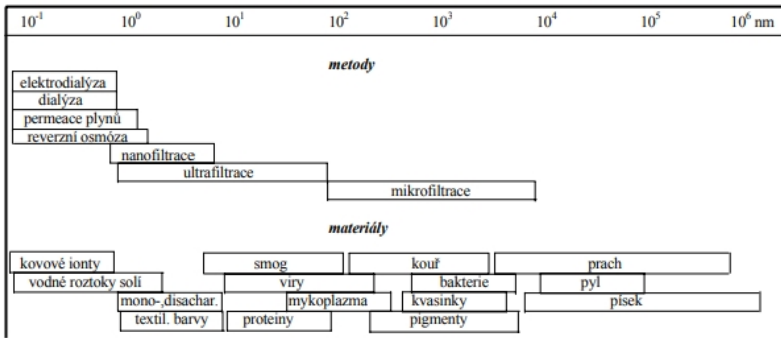


Obr. 24.10. Závislost bezrozměrové výstupní koncentrace na bezrozměrové době adsorpce a bezrozměrové délce vrstvy

Membránové operace

- ▶ membrány slouží k dělení směsí, jednotlivé membránové procesy dle velikosti dělených částic:

Tab.27.1. Rozmezí velikostí částic dělených membránovou separací a způsoby jejich dělení



- ▶ dělí pracovní prostor na retentátovou (R) a permeátovou (P) stranu

Membránové operace

- ▶ dělivost a výkonnost membrán charakterizována pomocí parametrů:
- ▶ permeabilita, $P_i \approx \frac{D_i}{H e_i}$, propustnost membrány pro složku i
- ▶ selektivita, $a_{ij} = \frac{P_i}{P_j}$, relativní propustnost membrány pro složku i vs j , ideálně $a_{ij} \rightarrow \infty$
- ▶ rejekční faktor, $R_i = 1 - \frac{c_{i,P}}{c_{i,R}}$, udává schopnost membrány nepropouštět složku i
- ▶ intenzita toku
 - $\phi_i = \frac{P_i}{\delta} (c_{i,R} - c_i, P)$ - řízeno koncentrací
 - $\phi_i = \frac{P_i}{\delta} (p_{i,R} - p_i, P)$ - řízeno tlakem
- ▶ pervaporace - dělení par na základě odlišné permeability, hybnou silou rozdíl parciálních tlaků
- ▶ reverzní osmóza - odsolování roztoků, hybnou silou přetlak proti osmotickému tlaku
- ▶ dialýza - snižování obsahu rozpuštěných látek v uzavřeném okruhu, hybnou silou rozdíl koncentrací

Reaktorové inženýrství

- ▶ kinetika chemických reakcí
- ▶ rovnováha reakcí
- ▶ entalpické bilance
- ▶ vsádkový (batch) vs ideálně míchaný průtočný (CSTR) vs. trubkový reaktor s pístovým tokem (PFR)

Kinetika chemických reakcí

- ▶ elementární reakce $\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D$

$$\frac{dn_A}{dt} = -\alpha V_R k c_A^\alpha c_B^\beta$$

- ▶ elementární vratná reakce $\alpha A + \beta B \longleftrightarrow \gamma C + \delta D$

$$\frac{dn_A}{dt} = \alpha V_R \left(-k^+ c_A^\alpha c_B^\beta + k^- c_C^\gamma c_D^\delta \right)$$

- ▶ neelementární reakce $\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D$

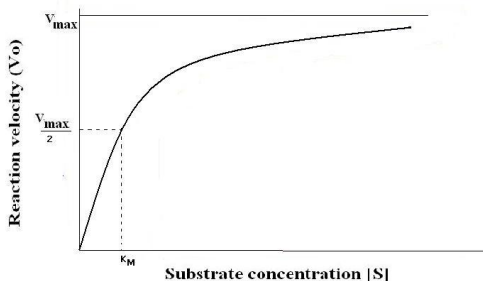
$$\frac{dn_A}{dt} = -\alpha V_R k c_A^{\alpha'} c_B^{\beta'} \quad \alpha \neq \alpha'; \beta \neq \beta'$$

Chemické reaktory: kinetika

- ▶ Van't Hoffovo pravidlo: při zvýšení teploty o 10°C se rychlost reakce zvedne 1.5 - 3 $\times$
- ▶ u složitých mechanismů (ne molekulárních reakcí) může rychlost reakce s teplotou i klesat - např. oxidace NO na NO₂
- ▶ závislost k na teplotě: Arrheniova rovnice, $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$
aktivační energie: $E_a \approx 1 - 100 \text{ kJ/mol}$
- ▶ enzymatické reakce: kinetika Micheaelis a Mentenové

$$r = \frac{r_{\max} c_E c_S}{K_M + c_S}$$

zohledňuje kapacitu aktivních center enzymu a rychlost reakce na těchto centrech



Chemické reaktory: rovnováha

▶ vratná reakce $\alpha A + \beta B \longleftrightarrow \gamma C + \delta D$

▶ rovnovážná konstanta

$$K = \frac{c_{C,r}^{\gamma} c_{D,r}^{\delta}}{c_{A,r}^{\alpha} c_{B,r}^{\beta}} = \frac{k^{+}}{k^{-}}$$

▶ rovnovážná konstanta závisí na teplotě:

▶ van't Hoffova rovnice

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta h_r}{RT^2}$$

▶ u exotermních reakcí, $\Delta h_r < 0$, klesá s teplotou

▶ u endotermních reakcí, $\Delta h_r > 0$, roste s teplotou

▶ katalyzátor snižuje aktivační energii reakcí, E_a a zvyšuje tak rychlost reakce

▶ katalyzátor neovlivňuje rovnováhu reakce

Návrhové rovnice reaktorů

- ▶ vsádkový

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -\alpha r(c_A)$$

- ▶ ideálně míchaný, průtočný reaktor

$$\dot{V}(c_{A,\text{in}} - c_{A,\text{out}}) = V\alpha r(c_{A,\text{out}})$$

- ▶ trubkový reaktor s pístovým tokem

$$\frac{dc_A}{dz} = \frac{-\alpha r(c_A)}{v}$$