

Stanisław Kucharski, Józef Głowiński

Podstawy obliczeń projektowych w technologii chemicznej

Wydanie II poprawione i uzupełnione



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2005

Recenzenci
Jerzy PIOTROWSKI
Jan SZYMANOWSKI

Opracowanie redakcyjne i typograficzne
Hanna BASAROWA

Korekta
Alina KACZAK

Projekt okładki
Dariusz GODLEWSKI

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISBN 83-7085-932-1

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 1182/2005

Rozdział 1

Bilans materiałowy

Podstawą wszystkich obliczeń w technologii chemicznej jest bilans materiałowy. Od jego wykonania rozpoczyna się projektowanie i rachunek ekonomiczny planowanego lub istniejącego procesu, a także obliczanie dobowych (zmianowych) ilości zużytych lub wyprodukowanych materiałów. Chemik technolog dzieli cały proces wytwarzania na operacje, których funkcjonowanie bada się oddzielnie. Operacjami jednostkowymi są np.: przepływ płynów, reakcje chemiczne, absorpcja, destylacja itd. Operacje jednostkowe przebiegają w urządzeniach, zwanych jednostkami procesowymi. Typowymi jednostkami procesowymi są: reaktory, wymienniki ciepła, urządzenia rozdzielające, kolumny destylacyjne itp.

We wszystkich jednostkach procesowych bez względu na ich złożoność obowiązują m.in.:

- zasada zachowania masy (z wyjątkiem reakcji jądrowych),
- zasada zachowania atomów (w reakcjach chemicznych),
- zasada zachowania energii.

Stosuje się je do sporządzania bilansów materiałowych i energetycznych wszystkich procesów chemicznych.

Większość procesów chemicznych zalicza się do okresowych lub ciągłych. Procesy okresowe są bardziej ekonomiczne, gdy produkty wytwarza się w małej ilości (np. w przemyśle farmaceutycznym lub kosmetycznym), natomiast w produkcji wielkotonażowej mamy prawie wyłącznie do czynienia z procesami ciągłymi.

Prawo zachowania masy przy bilansowaniu materiałowym jednostki procesowej można sformułować następująco:

$$\begin{aligned} & [\text{masowe natężenie przepływu strumieni dopływających}] \\ - & [\text{masowe natężenie przepływu strumieni odpływających}] \\ = & [\text{szybkość akumulacji wewnątrz aparatu}] \end{aligned}$$

Proces ciągły przebiegający tak, że człon odpowiadający akumulacji jest równy zeru lub tak mały, że można go pominąć, nazywa się procesem przebiegającym w stanie ustalonym. Dla takiego procesu bilans materiałowy sprowadza się do prostszej postaci:

$$\begin{aligned} & [\text{masowe natężenie przepływu strumieni dopływających}] \\ & = [\text{masowe natężenie przepływu strumieni odpływających}] \end{aligned}$$

Natężenie przepływu masy można np. wyrażać w kg/s lub w kmol/s. W przypadku reakcji chemicznej wygodniej jest stosować tę drugą jednostkę i wtedy mówimy o molowym natężeniu przepływu strumienia. Termin „natężenie przepływu” bywa czasem zastępowany określeniem „strumień” i wtedy mówi się np. o strumieniu molowym bądź masowym.

Większość strumieni procesowych zawiera kilka rodzajów związków chemicznych, czyli składników. Jeżeli w obrębie układu nie zachodzą reakcje chemiczne, to dla każdego z przepływających składników w stanie ustalonym spełnione jest równanie:

$$\begin{aligned} & [\text{natężenie przepływu składnika dopływającego}] \\ & = [\text{natężenie przepływu składnika odpływającego}] \end{aligned}$$

Założenie, że proces przebiega w stanie ustalonym, jest uproszczeniem. Szybkość akumulacji masy w rzeczywistym procesie może być mała, lecz nigdy nie jest dokładnie równa zeru. Natężenia przepływu nie są stałe, lecz zmieniają się wokół wartości średnich. Niemniej jednak koncepcja stanu ustalonego jest wyjątkowo przydatna do opisu średniej szybkości produkcji w procesach chemicznych*.

1.1. Analiza bilansu materiałowego

Równanie bilansu materiałowego dla stanu ustalonego, gdy nie przebiegają reakcje chemiczne, wydaje się dość proste. Dla procesów o dużej liczbie strumieni wieloskładnikowych trudno jednak określić liczbę równań i liczbę niewiadomych bez przestrzegania następujących zasad postępowania (*10 przykazań bilansu materiałowego*), które sformułował Himmelblau [20]:

1. Narysować schemat procesu, określić obszar bilansowania.
2. Zaznaczyć strumienie (natężenie przepływu) i ich skład.
3. Nanieść wartości znane.
4. Nanieść lub wyszczególnić wartości nieznanne.
5. Określić liczbę niezależnych równań bilansowych i sprawdzić, czy układ tych równań można rozwiązać. Jeżeli nie, znaleźć dodatkowe dane lub założyć ich wartości.
6. Wybrać układ odniesienia (jednostek).
7. Ułożyć układ równań bilansowych do rozwiązania.

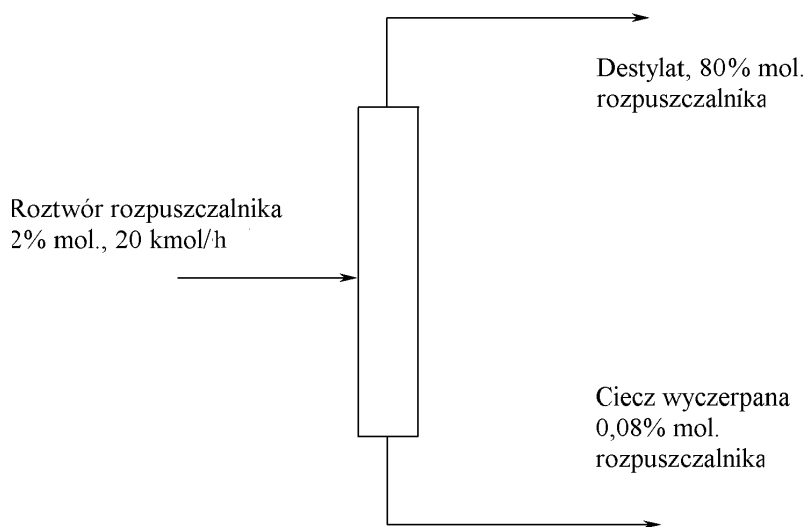
*W dalszej części podręcznika wszystkie rozważania będą dotyczyć procesów w stanie ustalonym.

8. Wybrać sposób rozwiązania układu równań.
9. Rozwiązać układ równań.
10. Sprawdzić poprawność rozwiązania.

Komentarza wymaga tutaj p. 6 dotyczący wyboru jednostek, zwłaszcza jednostki czasu. W układzie SI podstawową jednostką czasu jest sekunda, ale chemikowi technologowi trudno byłoby przyjąć sekundę za okres bilansowania procesu chemicznego. Dla przykładu instalacja produkująca 20 000 Mg (ton) specyfiku rocznie należy już raczej do instalacji dużych. Wielkość tej produkcji przeliczona na godzinę wynosi 2525,4 kg, na sekundę zaś – 0,7015 kg produktu głównego przy założeniu 330 dni produkcyjnych roku. Bilansując proces zgodnie z układem SI, będziemy operować małymi i bardzo małymi liczbami, nie dającymi wyobrażenia o skali produkcji. Poza tym małe liczby będą zaokrąglane przez urządzenia liczące, co może odbić się na dokładności obliczeń. W wielu przypadkach lepiej zatem jest stosować tradycyjne jednostki natężenia przepływu masy, tzn. kg/h i kmol/h.

Praktyczne zastosowanie algorytmu 10 przykazań Himmelblau w obliczeniach bilansowych przedstawiono w przykładzie 1.1.

Przykład 1.1. Pilotową kolumnę destylacyjną zastosowano do odzyskania rozpuszczalnika z roztworu wodnego zawierającego 2% molowych tego rozpuszczalnika. Molowe natężenie przepływu roztworu wynosi 20 kmol/h. Destylat zawiera 80% molowych rozpuszczalnika, a ciecz wyczerpana – 0,08% mol. Obliczyć natężenie przepływu wszystkich składników (strumienie) i ich skład.



Rys. 1.1. Schemat bilansowy procesu do zadania 1.1

Zestawienie wielkości znanych

Nr strumienia	Wielkość strumienia, kmol/h	Ułamki molowe	
		Woda	Rozpuszczalnik
1	20	0,98	0,02
2	X	0,20	0,80
3	Y	0,9992	0,0008

Ponieważ suma ułamków molowych każdego strumienia wynosi 1, można więc było obliczyć ułamek molowy wody w każdym strumieniu. W ten sposób wypełniono punkty 1–4 algorytmu Himmelblau. Jak widać z tabelki, dwa parametry – X i Y – pozostają nieznane. Określenie liczby niezależnych równań bilansowych jest stosunkowo proste. Ponieważ występują w układzie dwa składniki – rozpuszczalnik i woda – istnieją dwa niezależne równania bilansu materiałowego:

- dla rozpuszczalnika:

$$0,02 \cdot 20 = 0,8X + 0,0008Y,$$

- dla wody:

$$0,98 \cdot 20 = 0,2X + 0,9992Y.$$

Odpowiedź: Z rozwiązania tego układu równań otrzymujemy: $X = 0,048$ kmol/h, $Y = 19,52$ kmol/h. Pozostaje jeszcze sprawdzenie poprawności rozwiązania.

Podany przykład zawiera wszystkie elementy trudniejszych zagadnień, związanych z bilansem materiałowym.

Jednostkę procesową opisuje N_c równań bilansu materiałowego, po jednym dla każdego z N_c składników przez nią przepływających. Równania ograniczeń dla ułamków molowych oznaczają, że suma ułamków molowych (wagowych) jest równa 1 dla każdego strumienia. Równania ograniczeń procesowych wynikają np. ze składu strumieni (powietrze ma stały stosunek zawartości tlenu do azotu) lub charakterystyki pracy jednostki procesowej.

Jeżeli granice jednostki procesowej przekracza N_s strumieni i każdy strumień zawiera N_c składników, to całkowitą liczbę zmiennych N_v we wszystkich równaniach obliczamy z zależności:

$$N_v = N_s(N_c + 1) + N_p \quad (1.1)$$

w której N_p jest liczbą parametrów procesowych. Jeżeli jeden lub więcej składników nie występuje w jednym lub kilku strumieniach, równanie (1.1) nie obowiązuje i całkowitą liczbę zmiennych N_v w równaniach należy obliczyć. Jest jeszcze możliwe inne założenie, dopuszczane przez niektórych autorów. Gdy dany składnik nie występuje w strumieniu, można założyć jego obecność, przyjmując, że ułamek molowy (wago-

wy) tego składnika należy do zespołu zmiennych procesowych i jego wartość równa się zero. Można wtedy skorzystać z równania (1.1).

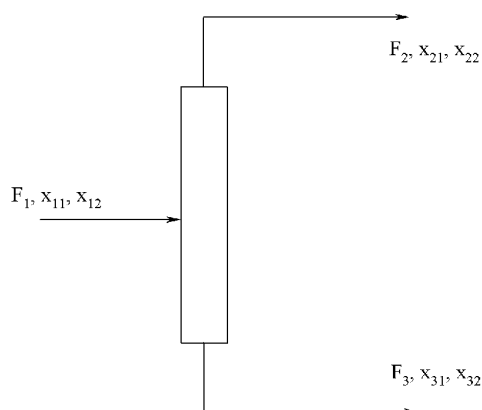
Jeżeli istnieje N_e niezależnych równań zawierających wszystkie N_v zmiennych, to liczba zmiennych projektowych (decyzyjnych) N_d wynosi

$$N_d = N_v - N_e \quad (1.2)$$

Liczba równań musi być bowiem równa liczbie niewiadomych. Wyrażenie $N_d - N_v - N_e$ określa liczbę stopni swobody układu. Jeżeli liczba stopni swobody jest dodatnia, układ jest niedookreślony lub niedostatecznie określony. Jeżeli natomiast ma ona wartość ujemną, układ jest nadokreślony i prawdopodobnie dysponujemy nadmiarem danych. Jeżeli liczba stopni swobody wynosi zero, to układ jest poprawnie określony. W przykładzie 1.2 wyjaśnimy ten sposób rozumowania.

Przykład 1.2. Roztwór wodny acetonu zawierający 10% wag. acetonu podaje się do kolumny destylacyjnej w ilości 1000 kg/h w celu wydzielenia technicznego acetonu w postaci destylatu o zawartości 99% produktu. Warunki pracy kolumny są tak dobrane, aby zawartość acetonu w cieczy wyczerpanej wynosiła nie więcej niż 100 ppm (0,01% wag.). Sporządzić bilans materiałowy pracy kolumny.

Rozwiązanie. Oznaczamy strumienie cyframi 1, 2, 3. F_1, F_2, F_3 oznacza natężenie przepływu strumienia, x_{11} – ułamek wagowy składnika 1 w strumieniu 1, x_{32} – ułamek wagowy składnika 2 (wody) w strumieniu 3, pozostałe oznaczenia wprowadzono według tej samej zasady.



Rys. 1.2. Schemat do przykładu 1.2: 1 – aceton, 2 – woda

- Równania bilansowe

$$F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31} \quad (1)$$

$$F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32} \quad (2)$$

- Ograniczenia dla ułamków wagowych

$$x_{11} + x_{12} = 1 \quad (3)$$

$$x_{21} + x_{22} = 1 \quad (4)$$

$$x_{31} + x_{32} = 1 \quad (5)$$

- Ograniczenia procesowe : brak ($N_p = 0$).
- Liczba zmiennych

$$N_v = N_s(N_c + 1) + N_p = 3(2 + 1) + 0 = 9$$

- Liczba zmiennych projektowych (decyzyjnych)

$$N_d = N_v - N_e = 9 - 5 = 4$$

Z powyższych rozważań wynika, że cztery z dziewięciu zmiennych są zmiennymi projektowymi. Pozostałe pięć zmiennych można obliczyć z pięciu równań niezależnych. Po podstawieniu: $F_1 = 1000$ kg/h, $x_{11} = 0,10$, $x_{21} = 0,99$ i $x_{31} = 0,0001$ obliczamy pozostałe zmienne.

$$F_2 = 100,92 \text{ kg/h}$$

$$F_3 = 899,08 \text{ kg/h}$$

$$x_{12} = 0,9000$$

$$x_{22} = 0,0100$$

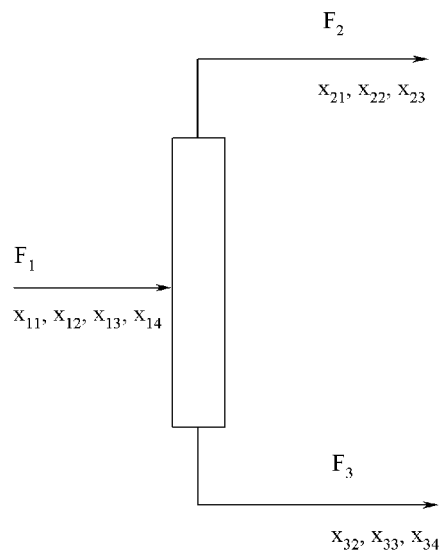
$$x_{32} = 0,9999$$

Czytelnik zechce sam sprawdzić, że rozwiązując to proste zadanie, stosowaliśmy się do 10-punktowego algorytmu Himmelblau. W przypadku bardziej skomplikowanych bilansów materiałowych otrzymamy układ wielu równań liniowych lub (częściej) nieliniowych, którego rozwiązanie sposobem tradycyjnym może być bardzo trudne lub wręcz niemożliwe. W takim przypadku należy posłużyć się komputerem i zastosować odpowiednio dobrany program, jakich wiele znajduje się w posiadaniu przeciętnego użytkownika komputera osobistego.

Przykład 1.3. Surowiec stanowiący mieszaninę węglowodorów rozdziela się na dwie frakcje przez destylację. Skład tego surowca jest następujący (w % mol.): propan – 20%, izobutan – 30%, izopentan – 20%, pozostałość stanowi zaś *n*-pentan. Do destylatu przechodzi w całości propan i 80% izopentanu zawartego w surowcu, a ponadto destylat zawiera 40% izobutanu. W cieczy wyczerpanej odbiera się w całości *n*-pentan. Przedstawić bilans pracy kolumny (strumienie i składy) dla strumienia zasilającego 2000 mol/h.

Rozwiązanie: Rozwiązanie przykładu opieramy jak zwykle na algorytmie Himmelblau. Zaczynamy od narysowania schematu, który przedstawiono na rys. 1.3.

Z treści zadania wynika, że tylko w strumieniu zasilającym znajdują się wszystkie składniki, kolumna natomiast pracuje w ten sposób, że do destylatu przechodzą trzy składniki najbardziej lotne, a w cieczy wyczerpanej nie pojawia się propan. Po nanieśieniu na wykres symboli zmiennych, przystępujemy do układania równań bilansowych, po jednym dla każdego składnika.



Rys. 1.3. Schemat bilansowy procesu do przykładu 1.3.
Oznaczenia składników: 1 – propan, 2 – izobutan, 3 – izopentan, 4 – *n*-pentan

$$F_1 x_{11} = F_2 x_{21} \quad (1)$$

$$F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32} \quad (2)$$

$$F_1 x_{13} = F_2 x_{23} + F_3 x_{33} \quad (3)$$

$$F_1 x_{14} = F_2 x_{34} \quad (4)$$

Zapisujemy równania ograniczeń dla ułamków molowych (po jednym na strumień):

$$x_{11} + x_{12} + x_{13} + x_{14} = 1 \quad (5)$$

$$x_{21} + x_{22} + x_{33} = 1 \quad (6)$$

$$x_{32} + x_{33} + x_{34} = 1 \quad (7)$$

W ten sposób otrzymaliśmy 7 równań (N_e), które wiążą 13 zmiennych procesowych. Z treści zadania wynika, że mamy do dyspozycji 5 zmiennych decyzyjnych: natężenie przepływu surowca F_1 oraz cztery ułamki molowe. W tej postaci układ ma jeden stopień swobody, czyli jest niedostatecznie określony. Możemy jednak wykorzystać warunek, że 80% izopentanu zawartego w surowcu przechodzi do destylatu i ułożyć odpowiednie równanie:

$$0,8F_1 x_{13} = F_2 x_{23} \quad (8)$$

Przeanalizujmy problem jeszcze raz.

- Liczba zmiennych:

$$N_v = N_s(N_c + 1) + N_p = 3(4 + 1) + 0 = 15$$

jeżeli uwzględnimy, że ułamki molowe składników nie występujących w strumieniach są równe zero.

- Liczba zmiennych projektowych (decyzyjnych)

$$N_d = N_v - N_e = 15 - 8 = 7$$

Liczba zmiennych N_v wynosi 13, a zatem:

$$N_d = N_v - N_e = 13 - 8 = 5$$

Zauważmy, że w obydwu przypadkach układ ma zero stopni swobody, czyli jest poprawnie określony. Układ równań rozwiązano za pomocą programu komputerowego EUREKA. Otrzymano następujące wyniki*:

.....
Eureka: The Solver, Version 1.0
.....

Solution:

Variables Values

$F_1 = 2000.0000$

$F_2 = 1200.0000$

$F_3 = 800.00000$

$x_{11} = .20000000$

$x_{12} = .30000000$

$x_{13} = .20000000$

$x_{14} = .30000000$

$x_{21} = .33333333$

$x_{22} = .40000000$

$x_{23} = .26666667$

$x_{32} = .15000000$

$x_{33} = .10000000$

$x_{34} = .75000000$

Maximum error is 5.6843419e-14
.....

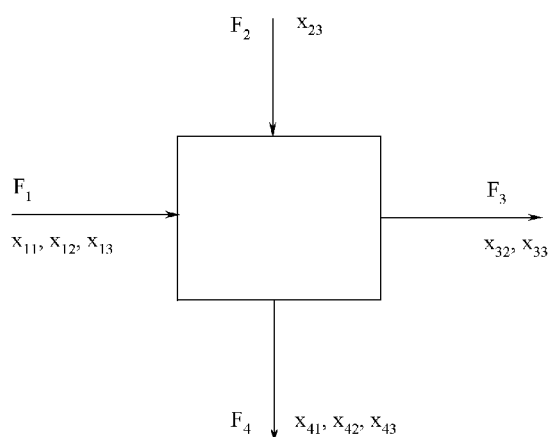
Należy jeszcze sprawdzić poprawność rozwiązania.

A oto następny przykład, przedstawiający jeden z etapów technologii otrzymywania bieli tytanowej, w którym ograniczenia procesowe wynikają z uwarunkowań ekologicznych.

*W opracowaniach w języku angielskim część ułamkową liczby dziesiętnej oddziela się od liczb całkowitych za pomocą kropki, w języku polskim zaś używa się do tego celu przecinka.

Przykład 1.4. Biel tytanowa TiO_2 jest białym pigmentem kryjącym, produkowanym na potrzeby przemysłu papierniczego i do wyrobu farb. W nowej instalacji produkującej ten pigment w ilości 4000 kg na dobę zawiesina zawierająca pigment musi być uwolniona od nadmiaru chlorku sodu, tak aby suchy produkt zawierał nie więcej niż 100 ppm tej soli (ppm = *part per million*, 1 ppm = $1 \cdot 10^{-4}\%$). Sól usuwa się, myjąc zawiesinę wodą. Surowa zawiesina bieli tytanowej zawiera 40% wag. TiO_2 , 20% soli, resztę zaś stanowi woda. Odmyty pigment po oddzieleniu przez sedymentację zawiera 50% stałego TiO_2 . Woda po dekantacji jest odprowadzana do przepływającej w pobliżu rzeki i agencja ochrony środowiska nie godzi się, aby zawartość soli w odprowadzanych ściekach przekraczała 0,5%. Obliczyć, jakiej ilości wody należy użyć, aby spełnić te wymagania.

Rozwiązanie. Po narysowaniu schematu (rys. 1.4) oraz naniesieniu symboli przedstawiających strumienie wpływające i wypływające oraz skład liczymy zmienne



Rys. 1.4. Schemat bilansowy procesu do przykładu 1.4.
Oznaczenia składników: 1 – TiO_2 , 2 – NaCl, 3 – woda

opisujące układ. Z rysunku wynika, że nie wszystkie składniki są obecne w strumieniach wchodzących i wychodzących, co należy uwzględnić w obliczeniach. Omawiany układ opisuje $N_v = 13$ zmiennych. Postępując według poznanego już algorytmu Himmelblau, układamy równania bilansowe dla każdego ze składników (oznaczenia jak na rys. 1.4).

$$F_1 x_{11} = F_4 x_{41} \quad (1)$$

$$F_1 x_{12} = F_3 x_{32} + F_4 x_{42} \quad (2)$$

$$F_1 x_{13} + F_2 x_{23} = F_3 x_{33} + F_4 x_{43} \quad (3)$$

$$x_{11} + x_{12} + x_{13} = 1 \quad (4)$$

$$x_{23} = 1 \quad (5)$$

$$x_{32} + x_{33} = 1 \quad (6)$$

$$x_{41} + x_{42} + x_{43} = 1 \quad (7)$$

Układ równań (1)–(7) nie jest wystarczający do wykonania obliczeń. Możemy jednak ułożyć jeszcze trzy równania wynikające z ograniczeń procesowych, dotyczące zdolności produkcyjnej, dopuszczalnej zawartości soli w bieli tytanowej oraz w ściekach:

$$F_4 x_{41} = 4000 \quad (8)$$

$$\frac{F_4 x_{42}}{F_4 x_{41}} = 0,0001 \quad (9)$$

$$\frac{x_{32}}{x_{32} + x_{33}} = 0,005 \quad (10)$$

W ten sposób otrzymaliśmy $N_e = 10$ równań zawierających $N_v = 13$ zmiennych. Wynika stąd, że liczba zmiennych decyzyjnych wynosi $N_d = 13 - 10 = 3$. Zgodnie z treścią zadania są nimi: $x_{11} = 0,4$, $x_{12} = 0,2$ oraz $x_{41} = 0,5$. Do rozwiązania podanego układu równań można użyć programu komputerowego. Oto rozwiązanie, które uzyskano za pomocą programu EUREKA:

.....
Eureka: The Solver, Version 1.0
.....

Solution:

Variables Values

$F_1 = 10000.000$

$F_2 = 397920.00$

$F_3 = 399920.00$

$F_4 = 8000.0000$

$x_{11} = .40000000$

$x_{12} = .20000000$

$x_{13} = .40000000$

$x_{23} = 1.00000000$

$x_{32} = .00500000$

$x_{33} = .99500000$

$x_{41} = .50000000$

$x_{42} = .00005000$

$x_{43} = .49995000$

Maximum error is 2.2737368e-13
.....

Odpowiedź: Wymagana minimalna ilość wody przemywającej wynosi zatem 399 920 kg na dzień.

W dotychczasowych przykładach rozważaliśmy bilanse materiałowe w obrębie jednej jednostki procesowej. W instalacjach przemysłu chemicznego rzadko się zdarza, aby cały proces ograniczał się do pojedynczej jednostki procesowej. Zwykle mamy do czynienia z ciągiem operacji, które przebiegają od jednej jednostki procesowej do następnej, w ciągach aparatów ustawionych szeregowo i równolegle. Nierzadko

mamy do czynienia z odzyskiwaniem materiałów i ich ponownym zawracaniem do procesu produkcyjnego. W ciągu procesowym tworzą się tzw. pętle, które „rozsypują” się przez dobór odpowiedniego układu równań. Zdarza się, że jest to układ równań liniowych, przeważnie jednak musimy rozwiązać układ równań nieliniowych.

Zadania przytaczane w tym podręczniku są tak układane, aby zawierały wszystkie informacje potrzebne do rozwiązania zadania. W praktyce przemysłowej jednak z powodu pomyłek w doborze zmiennych projektowych uzyskiwane wyniki są często sprzeczne lub nie mają sensu fizycznego, np. otrzymuje się ujemne wartości ułamków wagowych lub natężeń przepływu. Na podstawie liczby stopni swobody można ocenić, czy rozważany układ jest dobrze zdefiniowany:

1. Jeżeli $N_d - (N_v - N_e) > 0$, to liczba zmiennych projektowych jest niedostateczna i w układzie równań opisującym proces występuje większa liczba niewiadomych niż równań.

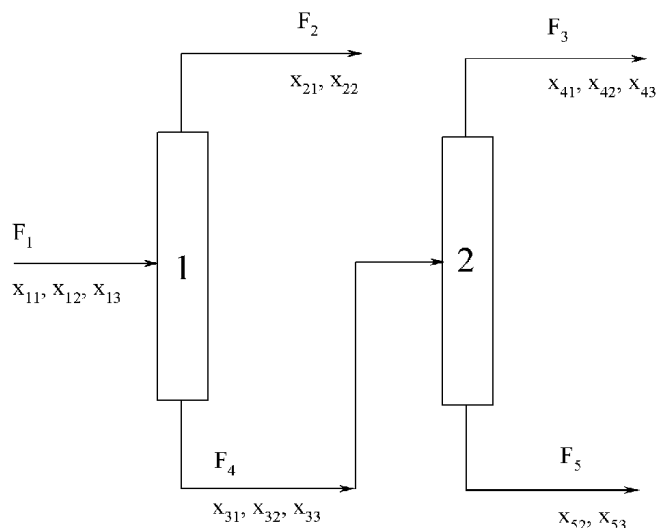
2. Jeżeli $N_d - (N_v - N_e) < 0$, to równań jest więcej niż niewiadomych i układ jest nadokreślony; może to również doprowadzić do braku rozwiązania.

3. Jeżeli $N_d - (N_v - N_e) = 0$, to liczba równań odpowiada liczbie niewiadomych, ale może wyniknąć problem, gdy ten układ będzie układem równań zależnych.

Bilanse materiałowe procesów chemicznych, w których występuje wiele jednostek procesowych, wymagają ułożenia wielu równań liniowych oraz nieliniowych. W przypadku, gdy opisują one jednocześnie przepływy masy oraz energii, ich liczba może być znaczna. Z kolei występowanie równań nieliniowych może wymagać zastosowania odpowiedniego sposobu ich rozwiązywania. Dzisiaj można korzystać już z programów komputerowych, ale trzeba pamiętać, że w wielu przypadkach opracowuje się programy komputerowe do rozwiązania konkretnych zadań.

Przykład 1.5. Układ dwóch kolumn destylacyjnych jest używany do rozdzielania mieszaniny benzenu, toluenu i ksyleny. Skład mieszaniny jest następujący (w % mol.): 20% benzenu, 30% toluenu, resztę stanowi ksylen. Ciecz wyczerpana z pierwszej kolumny zawiera 2,5% benzenu i 35% toluenu. Destylat z drugiej kolumny zawiera wszystkie trzy składniki. Udział benzenu wynosi 8%, a toluenu 72%. Obliczyć, jakie będą przepływy materiałów w strumieniach wyjściowych z kolumn przy założeniu, że natężenie dopływu surowca wynosi 1000 kmol/h.

Rozwiązanie: Po narysowaniu schematu i naniesieniu symboli zmiennych okazuje się, że układ powyższy opisywany jest przez $N_v = 18$ zmiennych procesowych. Dla obydwu jednostek można ułożyć po trzy równania bilansowe, po jednym dla każdego ze składników, oraz pięć równań wyrażających równania ograniczeń dla ułamków molowych.



Rys. 1.5. Schemat bilansowy procesu do przykładu 1.5

Równania bilansowe:

$$F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31} \quad (1)$$

$$F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32} \quad (2)$$

$$F_1 x_{13} = F_3 x_{33} \quad (3)$$

$$F_3 x_{31} = F_4 x_{41} \quad (4)$$

$$F_3 x_{32} = F_4 x_{42} + F_5 x_{52} \quad (5)$$

$$F_3 x_{33} = F_4 x_{43} + F_5 x_{53} \quad (6)$$

Równania ograniczeń dla ułamków molowych:

$$x_{11} + x_{12} + x_{13} = 1 \quad (7)$$

$$x_{21} + x_{22} = 1 \quad (8)$$

$$x_{31} + x_{32} + x_{33} = 1 \quad (9)$$

$$x_{41} + x_{42} + x_{43} = 1 \quad (10)$$

$$x_{12} + x_{13} = 1 \quad (11)$$

Ograniczenia procesowe: brak

$$N_d = N_v - N_e = 18 - 11 = 7$$

Do rozwiązania tego układu jedenastu równań musimy znać 7 parametrów decyzyjnych. Przyjmujemy, że zgodnie z treścią zadania: $F_1 = 1000$ kmol/h, $x_{11} = 0,2$, $x_{12} = 0,3$, $x_{31} = 0,025$, $x_{32} = 0,35$, $x_{41} = 0,08$, $x_{42} = 0,72$. Podobnie jak w poprzednich przykładach, do rozwiązania układu równań używamy programu komputerowego EUREKA. Oto nasze rozwiązanie:

.....
 Eureka: The Solver, Version 1.0

Solution:

Variables Values

$F_1 = 1000.0000$

$F_2 = 200.00000$

$F_3 = 800.00000$

$F_4 = 250.00000$

$F_5 = 550.00000$

$X_{11} = .20000000$

$X_{12} = .30000000$

$X_{13} = .50000000$

$X_{21} = .90000000$

$X_{22} = .10000000$

$X_{31} = .025000000$

$X_{32} = .35000000$

$X_{33} = .62500000$

$X_{41} = .080000000$

$X_{42} = .72000000$

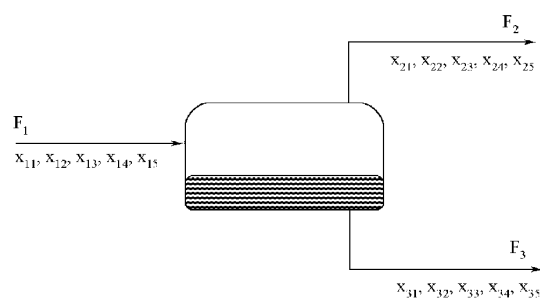
$X_{43} = .20000000$

$X_{52} = .18181818$

$X_{53} = .81818182$

Przykład 1.6. W procesie syntezy amoniaku z azotu i wodoru produkty z reaktora zawierają amoniak, nie przereagowany azot i wodór oraz niewielkie ilości zanieczyszczeń w postaci argonu i metanu, które znajdują się w strumieniu zasilającym i przechodzą przez reaktor nie zmienione. Produkty z reaktora chłodzi się i rozdziela w kondensatorze częściowo skraplającym, który pracuje w temperaturze 306,6 K pod ciśnieniem 13,79 MPa. Reaktor pracuje pod wysokim ciśnieniem, które utrzymuje się po to, aby azotu i wodoru zawracanego do reaktora nie trzeba było sprężyć. Obliczyć wielkość i skład strumieni opuszczających kondensator dla strumienia zasilającego równego 200 kmol/h. Skład strumienia zasilającego i stałe równowagi ciecż–para wyznaczone doświadczalnie są następujące:

Składnik	Nr	Ułamek molowy w strumieniu zasilającym	Stała równowagi gaz–ciecz
Azot	1	0,221	1 66,67
Wodór	2	0,663	50,00
Amoniak	3	0,110	0,015
Argon	4	0,002	100,00
Metan	5	0,004	33,33
$T = 306,6 \text{ K}$		$P = 13,79 \text{ MPa}$	



Rys. 1.6. Schemat bilansowy kondensatora do oddzielania amoniaku (przykład 1.6).
Oznaczenia składników układu: 1 – azot, 2 – wodór, 3 – amoniak, 4 – argon, 5 – metan

Rozwiązanie:

Równania bilansowe

$$F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31} \quad (1)$$

$$F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32} \quad (2)$$

$$F_1 x_{13} = F_2 x_{23} + F_3 x_{33} \quad (3)$$

$$F_1 x_{14} = F_2 x_{24} + F_3 x_{34} \quad (4)$$

$$F_1 x_{15} = F_2 x_{25} + F_3 x_{35} \quad (5)$$

Ograniczenia dla ułamków molowych

$$x_{11} + x_{12} + x_{13} + x_{14} + x_{15} = 1 \quad (6)$$

$$x_{21} + x_{22} + x_{23} + x_{24} + x_{25} = 1 \quad (7)$$

$$x_{31} + x_{32} + x_{33} + x_{34} + x_{35} = 1 \quad (8)$$

Ograniczenia procesowe

$$x_{21} = K_1 x_{31} \quad (9)$$

$$x_{22} = K_2 x_{32} \quad (10)$$

$$x_{23} = K_3 x_{33} \quad (11)$$

$$x_{24} = K_4 x_{34} \quad (12)$$

$$x_{25} = K_5 x_{35} \quad (13)$$

Równania (9)–(13) wynikają bezpośrednio z definicji stałych równowagi ciec–para w kondensatorze częściowo skraplającym.

Liczba zmiennych

$$N_v = N_s(N_c + 1) + N_p = 3(5 + 1) + 5 = 23.$$

Liczba zmiennych decyzyjnych

$$N_d = N_v - N_e = 23 - 13 = 10$$

Do rozwiązania powyższego układu równań wybieramy jako zmienne projektowe $F_1, x_{11}, x_{12}, x_{13}, x_{15}$ oraz wszystkie stałe równowagi. Z równania (6) obliczamy bezpośrednio x_{14} , pozostaje więc układ 12 równań nieliniowych z 12 niewiadomymi, który przed przystąpieniem do numerycznego obliczania można jeszcze uprościć przed dokonanie podstawień. Postać równań (9)–(13) jest podobna. Można je przedstawić następująco:

$$x_{2j} = K_j x_{3j}, \quad j = 1, 2, \dots, 5.$$

Po podstawieniu w miejsce x_{2j} odpowiedniego wyrażenia $K_j x_{3j}$ w równaniach (1)–(5) otrzymamy 5 równań w następującej postaci:

$$F_1 x_{1j} = F_2 K_j x_{3j} + F_3 x_{3j}$$

W równaniach tych występuje 7 zmiennych, aby zatem układ można było rozwiązać, musimy dodać równania (7) oraz (8) z takim samym podstawieniem jak w równaniach (1)–(5), tj. $K_j x_{3j}$ zamiast x_{2j} .

Najdogodniej układ ten rozwiązać metodą Newtona–Raphsona za pomocą komputera. W tym celu układ należy przekształcić do postaci zbliżonej do zapisu macierzowego tak, aby był on zrozumiały dla programu komputerowego. W tym celu zapis zmiennych zostanie dostosowany do zapisu języka Pascal i zmienne X[1], X[2], X[3], X[4], X[5], X[6] i X[7] będą oznaczać odpowiednio: $F_2, F_3, x_{31}, x_{32}, x_{33}, x_{34}$ i x_{35} . Po dokonaniu odpowiednich przeliczeń otrzymuje się układ równań nieliniowych w postaci, w jakiej wprowadza się go do programu NEWT_RAPH, który omówiono na końcu niniejszego rozdziału.

```
F[1]:= 66.67*X[1]*X[3] + X[2]*X[3] - 44.2;
F[2]:= 50*X[1]*X[4] + X[2]*X[4] - 132.6;
F[3]:= X[3] + X[4] + X[5] + X[6] + X[7] - 1;
F[4]:= 66.67*X[3] + 50*X[4] + 0.015*X[5] + 100*X[6] + 33.33*X[7] - 1;
F[5]:= 0.015*X[1]*X[5] + X[2]*X[5] - 22;
F[6]:= 100*X[1]*X[6] + X[2]*X[6] - 0.4;
F[7]:= 33.33*X[1]*X[7] + X[2]*X[7] - 0.8;
```

Kolejność równań F[1]–F[7] może być inna niż przedstawiona, jednak należy zwrócić uwagę, aby w równaniu pierwszym była zmienna X[1], w drugim – zmienna X[2] itd. Konieczność taka wynika z wybranej metody rozwiązywania układu równań nieliniowych. Program NEWT_RAPH może również służyć do rozwiązywania innych układów równań po odpowiedniej modyfikacji, polegającej na wpisaniu innego zestawu równań. Rozwiązanie powyższego układu równań jest następujące:

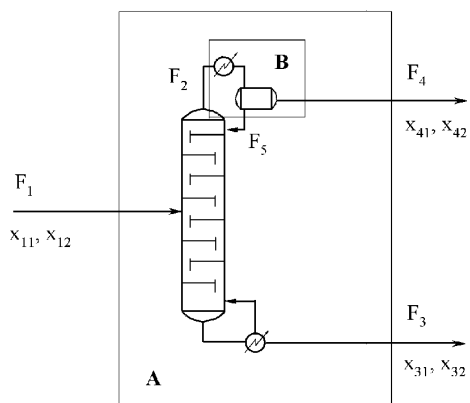
$$\begin{aligned} X[1] &= 180,28959 & X[2] &= 19,71041 & X[3] &= 0,00367 & X[4] &= 0,01468 \\ X[5] &= 0,981500 & X[6] &= 0,00002 & X[7] &= 0,00013 \end{aligned}$$

Po obliczeniu z równań (9)–(13) wartości ułamków molowych strumienia F_2 otrzymujemy następujące rozwiązanie:

Tabela 1.1. Wyniki obliczeń w przykładzie 1.6

Strumień		x_{ij}				
Nr	Wydajność [kmol/h]	Azot	Wodór	Amoniak	Argon	Metan
1	200,0000	0,2210	0,6630	0,1100	0,0020	0,0040
2	180,2896	0,2447	0,7340	0,0147	0,0022	0,0045
3	19,7104	0,00367	0,01468	0,98150	0,00002	0,00013

Przykład 1.7. W kolumnie destylacyjnej rozdziela się 1000 kg/h mieszaniny zawierającej 50% (skład w % mas.) benzenu, resztę stanowi toluen. Destylat zawiera 98,5% benzenu, ciecz wyczerpana zaś – 0,032% benzenu. Stosunek orosienia wynosi 0,585. Sporządzić bilans pracy kolumny.



Rys. 1.7. Schemat bilansowy rozdzielacza benzenu i toluenu w kolumnie destylacyjnej (do przykładu 1.7): 1 – benzen, 2 – toluen

Rozwiązanie. Destylację frakcyjną można prowadzić z większą efektywnością, gdy część destylatu jest zawracana do kolumny (zwykle na szczyt) w postaci tzw. orosienia. Przez stosunek orosienia rozumie się stosunek natężenia przepływu strumienia zawracanego do kolumny (orosienia) do natężenia przepływu destylatu.

Jak wynika z rys. 1.7, w układzie kolumny destylacyjnej można wyróżnić dwa obszary bilansowe *A* i *B*, zaznaczone prostokątami. Do obszaru *A* strumienie dochodzą z zewnątrz (może być ich więcej, gdy są jeszcze inne strumienie zasilające) i wychodzą na zewnątrz. W obszarze *B* możemy wyróżnić podsystem, który grupuje strumienie wewnętrzne. Strumień odbierany ze szczytu kolumny rozdziela się na destylat (F_4) i orosienie (F_5). Jeżeli rozdzielacz orosienia potraktuje się jako samodzielną

jednostkę procesową, to dla kolumny możemy napisać dwa równania bilansowe dla obydwu składników mieszaniny i dwa dla rozdzielacza. Oznacza to, że sporządza się dwa bilanse: dla obszaru A i dla obszaru B .

Dla kolumny:

$$F_1x_{11} = F_2x_{41} + F_3x_{31} \quad (1)$$

$$F_1x_{12} = F_2x_{42} + F_3x_{32} \quad (2)$$

Dla rozdzielacza:

$$F_2x_{21} = F_4x_{41} + F_5x_{51}$$

$$F_2x_{22} = F_4x_{42} + F_5x_{52}$$

Przy założeniu równości składów strumieni F_2 , F_4 i F_5 ostatnie dwa równania nie są niezależne i sprowadzają się do następującego wyrażenia:

$$F_2 = F_4 + F_5 \quad (3)$$

Ograniczenia dla ułamków masowych:

$$x_{11} + x_{12} = 1 \quad (4)$$

$$x_{31} + x_{32} = 1 \quad (5)$$

$$x_{41} + x_{42} = 1 \quad (6)$$

Ograniczenia procesowe:

$$\frac{F_5}{F_4} = 0,585 \quad (7)$$

Liczba zmiennych $N_v = 11$ (5 natężeń przepływu, 6 ułamków masowych), liczba równań $N_e = 7$ (3 równania bilansowe, 3 ograniczenia dla ułamków masowych, 1 ograniczenie procesowe). Liczba zmiennych decyzyjnych wynosi zatem;

$$N_d = N_v - N_e = 11 - 7 = 4$$

Zgodnie z treścią zadania przyjmujemy: x_{11} , x_{31} , x_{41} i F_1 jako zmienne decyzyjne (wiadome). Zadanie rozwiązano, posługując się znanym już programem EUREKA.

.....
Eureka: The Solver, Version 1.0

.....
Solution:

Variables Values

$F_1 = 1000.0000$

$F_2 = 778.36306$

$F_3 = 508.91920$

$F_4 = 491.08080$

$F_5 = 287.28227$

$$X_{11} = .50000000$$

$$X_{12} = .50000000$$

$$X_{31} = .032000000$$

$$X_{32} = .96800000$$

$$X_{41} = .98500000$$

$$X_{42} = .015000000$$

Maximum error is 5.6843419e-14

.....

Przykład 1.8. Dany jest proces technologiczny, w którym otrzymuje się polimer w ilości 10000 kg/h. Polimeryzację prowadzi się metodą suspensyjną z użyciem czterech części wody na jedną część monomeru. Proces składa się z następujących operacji:

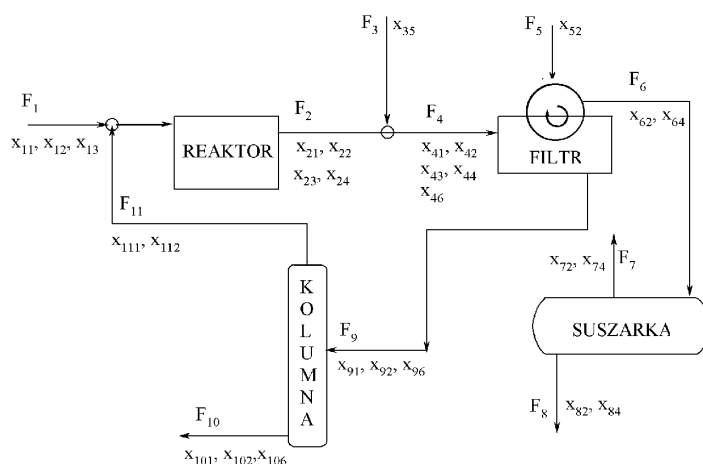
- a) polimeryzacji,
- b) neutralizacji katalizatora,
- c) filtracji,
- d) suszenia polimeru,
- e) odzysku nieprzereagowanego monomeru.

Parametry procesu:

- stopień konwersji w jednorazowym przejściu przez reaktor – 0,90,
- ilość katalizatora – 1kg/100 kg monomeru,
- ilość wody do przemywania polimeru na filtrze – 1kg/1 kg polimeru,
- wydajność kolumny odzysku monomeru – 98%,
- zawartość wody w polimerze po filtracji – 5%,
- zawartość wody w produkcie końcowym – 0,5%,
- straty polimeru w trakcie suszenia – 1%,
- czynnik neutralizujący katalizator w ilości 0,5 kg/ 1000 kg nieprzereagowanego monomeru, wprowadzany do strumienia wychodzącego z reaktora.

Rozwiązanie. Po narysowaniu schematu procesu, oznaczamy przepływające strumienie, numerujemy występujące w procesie substancje chemiczne i oznaczamy symbolami ułamki masowe według przyjętego kryterium: 1 – monomer, 2 – woda, 3 – katalizator, 4 – polimer, 5 – czynnik neutralizujący katalizator, 6 – produkt reakcji substancji 3 + 5 (zakładamy prostą sumę mas substancji 3 i 5).

W procesie tym można wyróżnić 5 jednostek procesowych, przez które przepływa 6 substancji, ale nie wszystkie występują we wszystkich strumieniach. W takim przypadku zmienne opisujące proces trzeba policzyć, co w zasadzie nie jest trudne, ale samo sformułowanie warunków zadania, gdy dotyczy ono proces złożonego z wielu jednostek procesowych w taki sposób, aby ściśle trzymać się podanych zasad, może już nie być takie proste. Podobnie jak w przypadku niektórych zadań matematycznych, zadanie bilansowe można rozwiązywać wieloma sposobami. Przykładowo w podanym przykładzie oznaczono strumienie: zasilający i zawracany do reaktora



Rys. 1.8. Schemat bilansowy procesu do przykładu 1.8

jako strumień mieszający się przed wejściem do reaktora. Konsekwencją tego powinno być opisanie strumienia łączonego jedną zmienną natężenia przepływu oraz trzema zmiennymi składu. Zakładając, że obydwa strumienie wchodzi równocześnie do reaktora, zmniejszyliśmy o cztery liczbę parametrów opisujących nasz proces. Mimo to proces jest opisywany przez 39 zmiennych ($N_v = 39$), w tym 11 natężeń przepływu i 28 ułamków masowych. Zgodnie z założeniami znanych jest 7 zmiennych: F_8 , x_{82} , x_{62} , x_{52} , x_{35} , x_{111} i x_{112} . Zakładamy, że x_{112} równa się zero, co oznacza, że ubytki monomeru podczas regeneracji znajdują się w cieczy wyczerpanej odprowadzanej z kolumny destylacyjnej. Aby rozwiązać bilans materiałowy według procedury z poprzednich przykładów, należałoby napisać $N_e = N_v - N_d = 39 - 7 = 32$ równania tworzące układ niezależnych równań nieliniowych i układ ten rozwiązać. Zadanie to jest oczywiście wykonalne, ale przedstawimy nieco inny algorytm obliczeń, a do zadania powrócimy jeszcze w jednym z następnych rozdziałów książki.

Ostatnim etapem procesu jest suszenie polimeru. Dane, jakimi dysponujemy, umożliwiają wykonanie bilansu masowego suszarki niezależnie od bilansu pozostałej części procesu, w którym należy „rozsypać” pętlę zawrotu monomeru.

Równania bilansu materiałowego suszarki:

$$F_6 x_{62} = F_7 x_{72} + F_8 x_{82} \quad (1)$$

$$F_6 x_{64} = F_7 x_{74} + F_8 x_{84} \quad (2)$$

Ograniczenia dla ułamków masowych:

$$x_{62} + x_{64} = 1 \quad (3)$$

$$x_{72} + x_{74} = 1 \quad (4)$$

$$x_{82} + x_{84} = 1 \quad (5)$$

Po podstawieniu: $F_8 = 10000$ kg/h, $x_{82} = 0,005$, $x_{62} = 0,05$ łatwo obliczamy pozostałe wartości: $x_{64} = 0,95$, $x_{84} = 0,995$, $x_{72} = 0,826$, $x_{74} = 0,174$, $F_6 = 10579,48$ kg/h, $F_7 = 579,48$ kg/h.

Inne jednostki procesowe pracują w tzw. pętli, bilans materiałowy powinien zatem być tak wykonany, aby spełnić założenia zawrotu zregenerowanego monomeru. Możemy podobnie jak w przykładzie 1.7 potraktować nasz układ jako całość i, wziąwszy pod uwagę strumienie wchodzące i wychodzące, ułożyć najpierw równania bilansowe dla składników procesu, tj. 6 równań dla sześciu składników, a potem układać równania oparte na bilansie poszczególnych jednostek procesowych, korzystając także z równań ograniczeń procesowych. Można jednak do zagadnienia podejść inaczej i zacząć układanie równań „od końca”, tj. opierając się na ograniczeniach (założeniach) procesowych i dodając w miarę potrzeb równania bilansowe:

stosunek masowy woda monomer:

$$F_1x_{11} + F_{11}x_{111} = 0,25F_{1x_{12}} \quad (6)$$

stopień konwersji w jednorazowym przejściu przez reaktor:

$$0,9F_{1x_{11}} + 0,9F_{11x_{111}} = F_6x_{64} \quad (7)$$

ilość katalizatora:

$$0,001F_{1x_{11}} + 0,001F_{11x_{111}} = F_{1x_{13}} \quad (8)$$

ilość czynnika neutralizującego katalizator:

$$0,0005 \cdot 0,1F_{1x_{11}} + 0,0005 \cdot 0,1F_{11x_{111}} = F_3x_{35} \quad (9)$$

ilość produktu powstałego w wyniku neutralizacji katalizatora (zakładamy prostą sumę mas):

$$F_{1x_{13}} + F_3x_{35} = F_9x_{96} \quad (10)$$

odzysk monomeru w kolumnie regeneracyjnej:

$$0,98F_9x_{96} = F_{11x_{111}} \quad (11)$$

Następnie wypisujemy równania bilansowe, np. bilans wody wokół filtru, bilans kolumny, bilans strat monomeru i bilans wody w obrębie kolumny

$$F_1x_{12} + F_5x_{52} = F_6x_{62} + F_9x_{92} \quad (12)$$

$$F_9x_{91} + F_9x_{92} + F_9x_{96} = F_{10x_{101}} + F_{10x_{102}} + F_{10x_{106}} + F_{11x_{111}} \quad (13)$$

$$F_1x_{11} - F_{10x_{101}} = 10050,505 \quad (14)$$

$$F_9x_{92} = F_{10x_{102}} \quad (15)$$

Postępując w ten sposób, tworzymy układ równań nieliniowych. Istnieje jednak prosty sposób przekształcenia tych równań w równania liniowe przez przyjęcie

$$F_{ij}x_{ij} = f_{ij}$$

gdzie f_{ij} jest natężeniem przepływu składnika j w strumieniu i . Przepiszmy więc równania (6)–(15), dokonując odpowiedniego podstawienia oraz zmieniając ich kolejność.

$$f_{11} - 0,25f_{12} + f_{111} = 0 \quad (1)$$

$$f_{12} - f_{92} = -9521,531 \quad (2)$$

$$0,001f_{11} - f_{13} + 0,001f_{111} = 0 \quad (3)$$

$$0,00005f_{11} - f_{35} + 0,00005f_{111} = 0 \quad (4)$$

$$0,98f_{91} - f_{111} = 0 \quad (5)$$

$$f_{91} + f_{92} - f_{101} - f_{102} - f_{111} = 0 \quad (6)$$

$$f_{13} + f_{35} - f_{96} = 0 \quad (7)$$

$$f_{11} - f_{101} = 10050,505 \quad (8)$$

$$f_{92} - f_{102} = 0 \quad (9)$$

$$0,9f_{11} + 0,9f_{111} = 10050,505 \quad (10)$$

W ten sposób uzyskaliśmy układ 10 równań liniowych z 10 niewiadomymi. W równaniu (6) otrzymanym z równania (13) pominięto składniki f_{96} i f_{106} , ponieważ $f_{96} - f_{106} = 0$. Przedstawienie tego układu równań w zapisie macierzowym uzasadnia taką, a nie inną kolejność równań (1)–(10). Macierzowy zapis równania wykonany został za pomocą programu MATHCAD [].

$$\begin{bmatrix} 1 & -0,25 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0,001 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,001 & 0 \\ 0,00005 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,00005 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,98 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0,9 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,9 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} f_{11} \\ f_{12} \\ f_{13} \\ f_{35} \\ f_{91} \\ f_{92} \\ f_{96} \\ f_{101} \\ f_{102} \\ f_{111} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -9521,531 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 10050,505 \\ 0 \\ 10050,505 \end{bmatrix}$$

Jeżeli układ składa się z większej liczby równań, celowe jest sprawdzenie, czy układ ten składa się z równań niezależnych. Do tego celu wygodnie jest zastosować metodę ortogonalizacji Gramma–Schmidta, która wskaże rząd macierzy, który odpowiada liczbie równań niezależnych występujących w układzie. Na metodzie tej opiera się program MATRANK napisany w języku Pascal i przedstawiony na końcu rozdziału. Po wprowadzeniu danych rozszerzonej macierzy program MATRANK wykazuje niezależność równań (1)–(10).

Do rozwiązania tego układu można użyć dowolnego programu rozwiązującego układy równań liniowych. Na końcu rozdziału przedstawiono program LIN_SYSG, który może być do tego celu użyty. Korzystając jednak z zapisu macierzowego układu równań (1)–(10), wykonanego w programie MATHCAD, możliwe również było wykorzystanie jego opcji służącej do rozwiązywania układu równań liniowych:

$$M = \begin{bmatrix} 1 & -0,25 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0,001 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,001 \\ 0,00005 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,00005 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,98 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0,9 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,9 \end{bmatrix} \quad V = \begin{bmatrix} 0 \\ -9521,531 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 10050,505 \\ 0 \\ 10050,505 \end{bmatrix} \quad \text{soln:} = M^{-1}V \quad \text{soln:} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1,007 \cdot 10^4 \\ 4,467 \cdot 10^4 \\ 11,67 \\ 0,558 \\ 1,117 \cdot 10^4 \\ 5,419 \cdot 10^4 \\ 11,726 \\ 22,334 \\ 5,419 \cdot 10^4 \\ 1,094 \cdot 10^3 \end{bmatrix}$$

Rozwiązanie stanowi wektor **soln:**, który jest zapisany w konwencji programu MATHCAD, tj. miejsca dziesiętne są oddzielone kropką, oraz numeracja wektora rozwiązań zaczyna się od zera. Na podstawie powyższego rozwiązania pozostałe parametry procesu można już obliczyć za pomocą prostych działań arytmetycznych. W tabeli 1.2 podano bilans materiałowy tego procesu.

Tabela 1.2. Wyniki obliczeń w przykładzie 1.8

Numer strumienia	Natężenie przepływu składnika, f_{ij} , kg/h						$F_i = \sum f_{ij}$ kg/h
	1	2	3	4	5	6	
1	10072,8	44668,9	11,17	–	–	–	54752,92
2	1116,72	44668,9	11,17	10050,51	–	–	55847,31
3	–	–	–	–	0,55	–	0,55
4	1116,72	44668,9	–	10050,51	–	11,72	55847,86
5	–	10050,5	–	–	–	–	10050,51
6	–	528,97	–	10050,51	–	–	10579,48
7	–	478,97	–	100	–	–	578,97
8	–	50	–	9950	–	–	10000
9	1116,72	54190,4	–	–	–	11,72	55318,88
10	22,33	54190,4	–	–	–	11,72	54224,49
11	1094,39	–	–	–	–	–	1094,39

1.2. Bilans materiałowy układów z reakcją chemiczną

Bilans materiałowy wynika z zastosowania prawa zachowania masy. W poprzednich przykładach analizowano bilanse w obrębie jednostek procesowych, w których następował przepływ masy. Substancje biorące w nim udział nie zmieniały jednak charakteru chemicznego. Nawet w przykładzie 1.8, w którym monomer polimeryzował, w bilansie masowym nie miało to znaczenia, ponieważ założyliśmy, że nie przebiegają reakcje uboczne i masa utworzonego polimeru odpowiadała ściśle masie spolimeryzowanego monomeru. Jeżeli w obrębie jednostki procesowej zachodzi reakcja chemiczna, w której następuje zmiana struktury molekularnej i składu ilościowego układu, to mimo że całkowita ilość materii jest zachowana, sposób sporządzania bilansu masowego musi być podporządkowany regułom rządzącym przebiegiem reakcji chemicznych.

Równania reakcji chemicznych są źródłem wielu informacji, np. równanie syntezy metanolu



określa, w jakich proporcjach wchodzi w reakcję substraty oraz jaka ilość produktu jest tworzona. Równanie napisane według tego schematu przedstawia reakcję odwracalną, w której dla danych warunków ustala się stan równowagi, w jakim stopniu reakcja może zajść w kierunku od substratów do produktów, czyli jaki maksymalny stopień przereagowania mogą osiągnąć reagenty. Stężenia w stanie równowagi w określonych warunkach można obliczyć na podstawie funkcji termodynamicznych, podobnie jak efekt energetyczny reakcji.

Równanie reakcji chemicznej przedstawione według powyższego schematu jest równaniem zbilansowanym. Oznacza to, że liczba atomów każdego pierwiastka jest taka sama po obu stronach równania. Współczynnik stechiometryczny j -tego składnika ν_j jest zawsze liczbą wymierną i często całkowitą. Jest on napisany przed symbolem atomu (cząsteczki) i zgodnie z umową przyjęto, że współczynnik stechiometryczny jest dodatni dla produktu i ujemny dla substratu. Każdą reakcję chemiczną można zatem zapisać w postaci

$$\sum_j \nu_j S_j = 0 \quad (1.2.2)$$

gdzie S_j jest j -tym związkiem chemicznym, a sumowanie następuje po wszystkich substratach i produktach biorących udział w reakcji.

Równanie bilansowe dla k -tego pierwiastka w reakcji chemicznej ma postać:

$$\sum_{j=1}^{N_c} \nu_j m_{jk} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N_c \quad (1.2.3)$$

w którym m_{jk} jest liczbą atomów k -tego pierwiastka w j -tym związku, a sumowanie odbywa się po wszystkich substratach i produktach.

Rozważane poprzednio układy równań bilansu materiałowego dla procesów ustalonych, nie związanych z reakcjami chemicznymi, przedstawiano w postaci

$$\sum_{j=1}^{N_c} F_i x_{ij} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N_c \quad (1.2.4)$$

gdzie F_i jest natężeniem przepływu i -tego strumienia (ze znakiem dodatnim dla strumieni dopływających do układu oraz ze znakiem ujemnym dla strumieni z niego odpływających). Lewa strona równania (1.2.4) wyraża szybkość akumulacji j -tego składnika w obrębie układu i jest ona równa zero w stanie ustalonym.

Jeżeli w układzie zachodzi reakcja chemiczna, to jej szybkość można wyrazić za pomocą wypadkowej szybkości powstawania (zaniku) j -tego składnika według:

$$r = \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_j}{dt} \quad (1.2.5)$$

lub

$$\frac{dn_j}{dt} = \nu_j r \quad (1.2.6)$$

Zgodnie z równaniem (1.2.6) szybkość tworzenia lub zaniku j -tego składnika jest proporcjonalna do współczynnika stechiometrycznego ν_j . Pochodna dn_j/dt jest dodatnia dla produktów i ujemna dla substratów reakcji. Dla reakcji syntezy metanolu (rów. 1.2.1) szybkość zaniku tlenku węgla wyrażona np. w molach na jednostkę czasu jest dwa razy mniejsza niż szybkość zaniku wodoru, co wynika ze stechiometrii reakcji. Jeżeli przyjmiemy, że szybkość tworzenia metanolu wynosi 5 mol/min, to szybkość zaniku tlenku węgla wynosi również 5 mol/min, wodoru zaś – 10 mol/min.

Uwzględnienie w równaniu bilansu materiałowego (1.2.4) reakcji chemicznej w reaktorze pracującym w stanie ustalonym prowadzi do wyrażenia:

| wypadkowa szybkość powstawania j -tego składnika w reaktorze |

$$= \nu_j r + \sum_i F_i x_{ij} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N_c \quad (1.2.7)$$

Z równania tego wynika, że szybkość akumulacji j -tego składnika w reaktorze (równa zero w warunkach ustalonych) jest sumą dwóch szybkości: wypadkowej szybkości dopływu składnika do procesu i szybkości jego powstawania w reakcji chemicznej.

Bilans materiałowy reaktora chemicznego opiera się na prawie zachowania masy, co wynika z równania reakcji chemicznej i jej stechiometrii. Wypadkową szybkość powstawania k -tego pierwiastka, która musi dla każdej reakcji chemicznej równać się

zeru, otrzymuje się przez pomnożenie szybkości tworzenia j -tego związku przez liczbę atomów k -tego pierwiastka w j -tym związku m_{jk} i zsumowaniu po wszystkich składnikach.

|wypadkowa szybkość powstawania |ierwiastka k w reaktorze |

$$\sum_{j=1}^{N_c} \sum_{i=1}^{N_s} F_i x_{ij} m_{jk} + r \sum_{j=1}^{N_c} v_j m_{jk} = 0 \quad (1.2.8)$$

Zgodnie z równaniem (1.2.3), drugi człon równania (1.2.8) jest równy zeru, z czego wynika:

$$\sum_{j=1}^{N_c} \sum_{i=1}^{N_s} F_i x_{ij} m_{jk}, \quad k = 1, 2, \dots, N_c \quad (1.2.9)$$

Z równania (1.2.9) otrzymujemy układ N_e równań po jednym dla każdego z występujących pierwiastków. Lewa strona równania przedstawia wypadkowy dopływ pierwiastka k do reaktora i w stanie ustalonym musi on być równy zeru. Często układ N_e równań utworzony z równania typu (1.2.9) zawiera równania, które nie są niezależne.

W równaniach (1.2.9) nie występuje szybkość reakcji r . Bez danych szybkości powstawania względnie zaniku reagentów, nie można rozwiązać równań bilansu materiałowego. Pewnym udogodnieniem byłaby w takim przypadku znajomość wydajności reakcji. Dane te można uzyskać na podstawie:

- stałej równowagi reakcji chemicznej K ,
- danych kinetycznych określających szybkość reakcji.

Stała równowagi reakcji chemicznej pośrednio określa wydajność reakcji w stanie równowagi, jednak w praktyce wydajność produktu jest zawsze mniejsza niż wydajność równowagowa. Wartość stałej równowagi określa charakter danej reakcji. Dla reakcji nieodwracalnych wartość K jest duża ($K \gg 1$) i wtedy substrat, który został użyty w ilości mniejszej niż stechiometryczna, jest zużywany całkowicie.

Rzeczywista wydajność reakcji jest funkcją wyznaczaną przez stałą równowagi oraz szybkość reakcji. Wydajność reakcji obliczona na podstawie termodynamicznej stałej równowagi może być duża, ale czas dochodzenia do równowagi – zbyt długi. W takim przypadku czynnikiem decydującym o wydajności jest szybkość reakcji w określonych warunkach (temperatura, ciśnienie oraz rodzaj katalizatora). Jeżeli szybkość reakcji jest mała (tj. czas potrzebny do przebiegu reakcji jest długi w porównaniu z czasem przebywania w reaktorze), stopień przereagowania jest określony przez szybkość reakcji i wtedy wydajność jest mniejsza od wydajności równowagowej obliczonej na podstawie stałej równowagi.

W obliczeniach bilansowych korzystne jest wprowadzenie stopnia przemiany, zdefiniowanego jako stosunek tej ilości składnika, który uległ przemianie, do ilości tego składnika wprowadzonego do reakcji. Stopień przemiany α_j składnika j określa następujące wyrażenie

$$\alpha_j = \frac{F_1 x_{1j} - F_2 x_{2j}}{F_1 x_{1j}} \quad (1.2.10)$$

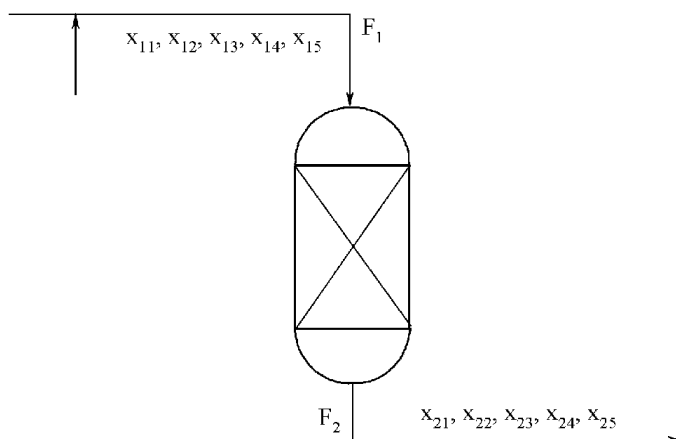
gdzie: $F_1 x_{1j}$ – molowe natężenie dopływu składnika j do reaktora, $F_2 x_{2j}$ – molowe natężenie wypływu składnika j z reaktora.

Jeżeli stosunek molowy dwóch substratów w strumieniu zasilającym jest równy stosunkowi ich współczynników stechiometrycznych ν , to stopień przemiany obu substratów będzie ten sam. Jeżeli substraty nie występują w stosunkach stechiometrycznych, to stopień przemiany α będzie różny dla każdego z substratów. W praktyce często stosuje się nadmiar jednego z reagentów w stosunku do proporcji stechiometrycznych po to, aby uzyskać możliwie największy stopień przereagowania innego reagenta.

Przykład 1.9. Przeanalizować zagadnienie bilansu materiałowego reaktora, w którym zachodzi osiągnięta stan równowagi reakcja syntezy amoniaku:



Strumień zasilający reaktor powstaje w wyniku zmieszania strumienia świeżego surowca ze strumieniem zawracanym, zawierającym także pewne ilości amoniaku. Mieszanina przed reakcją i mieszanina poreakcyjna zawierają te same składniki: 1 – azot, 2 – wodór, 3 – amoniak, 4 – argon, 5 – metan.



Rys. 1.9. Schemat bilansowy do przykładu 1.9

Rozwiązanie: O wydajności reakcji syntezy amoniaku zgodnie z założeniem zadania decyduje stała równowagi. Wyrażenie ją określające stanowi równanie ograniczenia procesowego:

$$K_p = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-2} \frac{x_{23}^2}{x_{21}x_{22}^3}, \quad K = K_x = K_p \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2$$

w którym: P – ciśnienie, P° – ciśnienie standardowe, stąd

$$K = \frac{x_{23}^2}{x_{21}x_{22}^3} \quad (1)$$

Ograniczenie dla ułamków molowych:

$$x_{21} + x_{22} + x_{23} + x_{24} + x_{25} = 1 \quad (2)$$

Azot N:

$$2F_1x_{11} + F_1x_{13} = 2F_2x_{21} + F_2x_{23} \quad (3)$$

Wodór H:

$$2F_1x_{12} + 3F_1x_{13} = 2F_2x_{22} + 3F_2x_{23} \quad (4)$$

Równania bilansowe składników obojętnych

Argon Ar:

$$F_1x_{14} = F_2x_{24} \quad (5)$$

Metan CH₄:

$$F_1x_{15} = F_2x_{25} \quad (6)$$

Liczba zmiennych:

$$N_v = N_s (N_c + 1) + N_p = 2 (5+1) + 1 = 13$$

Liczba zmiennych decyzyjnych:

$$N_d = N_v - N_e = 13 - 6 = 7$$

Jako zespół zmiennych decyzyjnych wybieramy: $F_1 = 219,09$ kmol/h, $x_{11} = 0,24531$, $x_{12} = 0,73592$, $x_{13} = 0,01330$, $x_{14} = 0,00183$, $x_{15} = 0,00365$, $K = 0,1878$.

Równania (1)–(6) z wyjątkiem równania (2) są równaniami nieliniowymi. Do ich rozwiązania zastosujemy znany z jednego z poprzednich przykładów program NEWT_RAPH. Musimy je zatem przekształcić do formatu akceptowanego przez program. Zamiast F_1 , x_{21} , x_{22} , x_{23} , x_{24} i x_{25} podstawiamy odpowiednio: X[1], X[2], X[3], X[4], X[5] i X[6].

Po podstawieniu wielkości znanych i odpowiednim przekształceniu otrzymujemy układ równań, który wpisujemy do programu NEWT_RAPH w procedurę „Funkcja”. Układ ten ma następującą postać:

$$\begin{aligned} F[1] &:= X[1]*X[5] - 0.4009; \\ F[2] &:= 2*X[1]*X[2] + X[1]*X[4] - 110.4; \\ F[3] &:= 2*X[1]*X[3] + 3*X[1]*X[4] - 331.198; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F[4] &:= X[4]*X[4]/(X[2]*X[3]*X[3]*X[3]) - 0.18786; \\ F[5] &:= X[2] + X[3] + X[4] + X[5] + X[6] - 1; \\ F[6] &:= X[1]*X[6] - 0.7996; \end{aligned}$$

Po uruchomieniu programu i podstawieniu wartości rozwiązania próbnego (100, 0,5, 0,5, 0,5, 0,5 i 0,5) otrzymujemy rozwiązanie:

$$F_2 = 199,9997, x_{21} = 0,221, x_{22} = 0,663, x_{23} = 0,110, x_{24} = 0,002 \text{ i } x_{25} = 0,004.$$

Bez trudu możemy tu rozpoznać zespół danych użytych jako dane wejściowe w przykładzie 1.8.

Jeżeli mamy do dyspozycji program komputerowy, który ma dobrze zaprogramowany moduł do rozwiązywania równań nieliniowych, to możemy go zastosować do rozwiązania podanego układu równań. Odwołamy się do niezawodnego programu MATHCAD. Program ten wymaga podania wartości rozwiązania próbnego, po czym pod słowem kluczowym Given, wpisuje się układ równań w klasycznej notacji. Rozwiązanie zawiera wektor oznaczony słowem kluczowym vec. Sposób oznaczenia zmiennych, podobny do zastosowanego poprzednio, został podporządkowany wymaganiom programu, łącznie ze sposobem pisania liczb dziesiętnych (kropka zamiast przecinka). A oto pełny wydruk układu równań i jego rozwiązania.

$$\begin{aligned} X1 &= 100 \\ X2 &= 0.5 \\ X3 &= 0.5 \\ X4 &= 0.5 \\ X5 &= 0.5 \\ X6 &= 0.5 \\ \text{Given} \\ X1 \cdot X5 &= 0.4009 \\ 2X1 \cdot X2 + X1 \cdot X4 &= 110.4 \\ 2X1 \cdot X3 + 3X1 \cdot X4 &= 331.198 \\ \frac{X4^2}{X2 \cdot X3^3} &= 0.1878 \\ X2 + X3 + X4 + X5 + X6 &= 1 \\ X1 \cdot X6 &= 0.7996 \\ \text{Vec} &:= \text{Find}(X1, X2, X3, X4, X5, X6) \\ \text{Vec} &= \begin{bmatrix} 200.003 \\ 0.221 \\ 0.663 \\ 0.11 \\ 2.004 \cdot 10^{-3} \\ 3.998 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

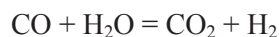
Porównanie rozwiązań otrzymanych przez obydwa programy wskazuje na pełną zgodność otrzymanych wyników z dokładnością do przyjętych granic zbieżności.

Przykład 1.10. Mieszaninę gazów o stechiometrycznym składzie $N_2:H_2 = 1:3$ stosowaną do syntezy amoniaku otrzymuje się przez zmieszanie dwóch rodzajów gazów:

1 – gazu tzw. technologicznego o składzie: 78% N_2 , 20% CO i 2% CO_2 ,

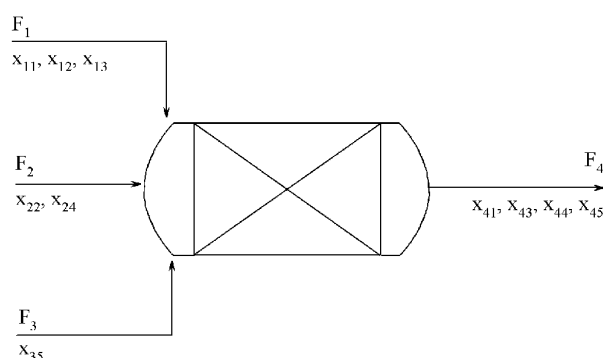
2 – gazu wodnego o składzie: 50% H_2 i 50% CO.

Skład gazów podano w % molowych. Tlenek węgla musi zostać usunięty, ponieważ zatrąwa katalizator syntezy amoniaku. W tym celu gaz wodny poddaje się w specjalnym procesie reakcji z parą wodną:



Zakładając, że dysponujemy gazem technologicznym w ilości 1000 kmol/h oraz że:

- stosunek molowy $N_2:H_2$ w strumieniu końcowym musi wynosić 1:3,
 - zawartość pary wodnej w strumieniu końcowym nie może przekraczać 5% mol.,
- obliczyć skład strumienia końcowego oraz pozostałe wartości natężeń przepływu.



Rys. 1.10. Schemat bilansowy procesu do przykładu 1.10

Rozwiązanie: Załóżmy, że proces usuwania CO oraz mieszania gazów odbywa się w jednej jednostce procesowej. Aby zbytnio nie upraszczać przykładu, dodajmy, że jest to jednostka procesowa o „dowolnie skomplikowanej konstrukcji”. W rozpatrywanym układzie mamy do czynienia z reakcją chemiczną, zatem bilans procesu wygodnie jest sporządzić, opierając się na prawie zachowania atomów. Na rysunku 1.10 przedstawiono schemat bilansowy procesu wraz z naniesionymi parametrami określającymi jego przebieg. W procesie biorą udział następujące substancje chemiczne: 1 – azot, 2 – tlenek węgla, 3 – dwutlenek węgla, 4 – wodór i 5 – para wodna.

Dane są następujące parametry: $F_1, x_{11}, x_{12}, x_{22}$ i x_{45} .

Równania bilansowe dla atomów:

$$C: F_1x_{12} + F_1x_{13} + F_2x_{22} = F_4x_{43} \quad (1)$$

$$O: F_1x_{12} + 2F_1x_{13} + F_2x_{22} + F_3x_{35} = 2F_4x_{43} + F_4x_{45} \quad (2)$$

$$H: 2F_2x_{24} + 2F_3x_{35} = 2F_4x_{44} + 2F_4x_{45} \quad (3)$$

$$N: 2F_1x_{14} = 2F_4x_{41} \quad (4)$$

Ograniczenia dla ułamków molowych:

$$x_{11} + x_{12} + x_{13} = 1 \quad (5)$$

$$x_{22} + x_{24} = 1 \quad (6)$$

$$x_{35} = 1 \quad (7)$$

$$x_{41} + x_{43} + x_{44} + x_{45} = 1 \quad (8)$$

Równania ograniczeń procesowych:

$$x_{44}/x_{41} = 3 \quad (9)$$

Mamy zatem $N_v = 14$ zmiennych, które na podstawie założeń zadania wiąże $N_e = 9$ równań. Aby rozwiązać zadanie, musimy znać

$$N_d = N_v - N_e = 14 - 9 = 5$$

zmiennych decyzyjnych. Możemy się zastanowić, czy zmiennej x_{35} nie należałoby umieścić wśród zmiennych decyzyjnych. Wartość N_e byłaby wówczas mniejsza o 1, wartość N_d zaś większa o 1. I w tym przypadku problem byłby poprawnie określony, tj. liczba stopni swobody byłaby równa zero, a liczba niewiadomych w układzie równań odpowiadałaby liczbie równań. Po rozwiązaniu tego układu równań otrzymujemy następujące wartości parametrów bilansu masowego:

$$F_1 = 1000,00 \text{ kmol/h}$$

$$F_2 = 2140,00 \text{ kmol/h}$$

$$F_3 = 1502,10 \text{ kmol/h}$$

$$F_4 = 4642,10 \text{ kmol/h}$$

$$x_{11} = 0,7800$$

$$x_{12} = 0,2000$$

$$x_{13} = 0,0200$$

$$x_{22} = 0,5000$$

$$x_{24} = 0,5000$$

$$x_{35} = 1,000$$

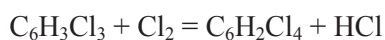
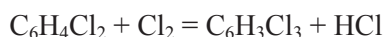
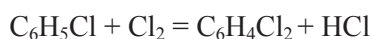
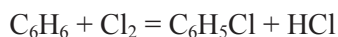
$$x_{41} = 0,1680$$

$$x_{43} = 0,2778$$

$$x_{44} = 0,5040$$

$$x_{45} = 0,0500$$

Przykład 1.11. W procesie chlorowania benzenu przebiegają następujące reakcje chemiczne, w wyniku których otrzymuje się mieszaninę mono-, di-, tri- i tetrachlorobenzenów reakcji:



Produktem handlowym o największym znaczeniu jest w tym przypadku trichlorobenzen, używany jako środek do prania „na sucho”, ale z charakteru reakcji następczych wynika, że obecność pozostałych produktów jest nieunikniona. Mieszając chlor i benzen w stosunku molowym 3,6:1 otrzymuje się produkt o następującym składzie (w% mol.):

benzen – 1%

chlorobenzen – 7%

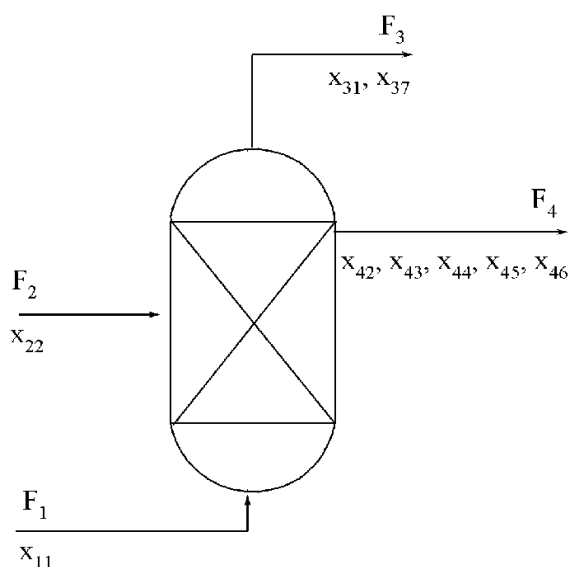
dichlorobenzen – 12%

trichlorobenzen – 75%

tetrachlorobenzen – 5%.

Założywszy, że do reaktora wprowadza się 1000 mol/h benzenu, obliczyć natężenie przepływu strumieni wychodzących z reaktora.

Rozwiązanie: W rozważanej jednostce procesowej zachodzi reakcja chemiczna i bilans masowy oprzemy na prawie zachowania atomów. W reakcji biorą udział atomy węgla, wodoru i chloru. Z bilansu atomów otrzymamy trzy równania bilansowe. Schemat procesu przedstawiono na rys. 1.11. Oznaczenia reagentów: 1 – chlor, 2 – benzen, 3 – chlorobenzen, 4 – dichlorobenzen, 5 – trichlorobenzen, 6 – tetrachlorobenzen, 7 – chlorowódór.



Rys. 1.11. Schemat bilansowy procesu do przykładu 1.11

Strumieniami produktów są: strumień 3 (gazy uchodzące z reaktora) oraz strumień 4 (produkty chlorowania). Proces opisuje $N_v = 13$ zmiennych, wśród których znanych jest $N_d = 7$ zmiennych decyzyjnych. Aby więc poprawnie sporządzić bilans, trzeba ułożyć $N_v - N_d = 6$ równań, które będą równaniami niezależnymi.

Równania bilansowe dla atomów:

$$\text{C: } 6F_2x_{22} = 6F_4x_{42} + 6F_4x_{43} + 6F_4x_{44} + 6F_4x_{45} + 6F_4x_{46} \quad (1)$$

$$\text{H: } 6F_2x_{22} = F_3x_{37} + 6F_4x_{42} + 5F_4x_{43} + 4F_4x_{44} + 3F_4x_{45} + 2F_4x_{46} \quad (2)$$

$$\text{Cl: } 2F_1x_{11} = 2F_3x_{31} + F_3x_{37} + F_4x_{43} + 2F_4x_{44} + 3F_4x_{45} + 2F_4x_{46} \quad (3)$$

Ograniczenia dla ułamków molowych (tylko w strumieniach 3 i 4, strumienie benzenu i chloru przyjęto jako strumienie zawierające wyłącznie chlor i benzen, stąd $x_{11} = x_{22} = 1$ zostały zaliczone do zmiennych decyzyjnych):

$$x_{31} + x_{37} = 1 \quad (4)$$

$$x_{42} + x_{43} + x_{44} + x_{45} + x_{46} = 1 \quad (5)$$

Ograniczenia procesowe:

$$F_1 = 3,6F_3 \quad (6)$$

Rozwiązanie tego układu równań daje następujące zestawienie bilansu materiałowego:

$$F_1 = 3600,0 \text{ mol/h}$$

$$F_2 = 1000,0 \text{ mol/h}$$

$$F_3 = 3600,0 \text{ mol/h}$$

$$F_4 = 1000,0 \text{ mol/h}$$

$$x_{11} = 1,0000$$

$$x_{22} = 1,0000$$

$$x_{31} = 0,2333$$

$$x_{37} = 0,7666$$

$$x_{42} = 0,0100$$

$$x_{43} = 0,0700$$

$$x_{44} = 0,1200$$

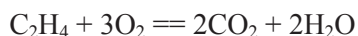
$$x_{45} = 0,7500$$

$$x_{46} = 0,0500$$

Przykład 1.12. Oksiran, substancję wyjściową do produkcji glikolu etylenowego, otrzymuje się w reakcji częściowego utleniania etylenu powietrzem z użyciem katalizatora srebrowego. Reakcję utleniania etylenu do oksiranu zapisujemy następująco:

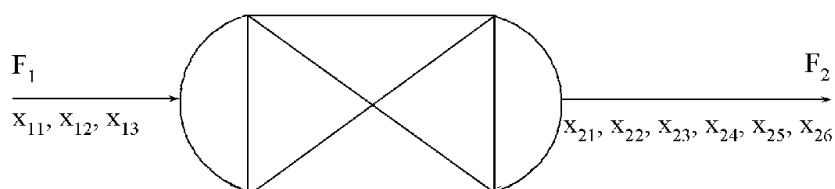


Niestety, oprócz tej reakcji przebiega także reakcja uboczna całkowitego utleniania etylenu z utworzeniem ditlenku węgla i wody



Strumień zasilający reaktor zawiera 10% etylenu, który po przejściu przez reaktor ulega przereagowaniu w 25%, z czego 80% przypada na reakcję główną. Obliczyć skład strumienia opuszczającego reaktor, jeżeli natężenie dopływu reagentów do reaktora wynosi 1000 kmol/h.

Rozwiązanie: W procesie utleniania przebiegają dwie równoległe reakcje. Dokonując bilansu masowego, musimy wziąć pod uwagę te ograniczenia procesowe, które wynikają z założonego stopnia przereagowania oraz selektywności procesu. Schemat reaktora przedstawiono na rys. 1.12. Oznaczenia reagentów: 1 – etylen, 2 – tlen, 3 – azot, 4 – oksiran, 5 – dwutlenek węgla, 6 – woda.



Rys. 1.12. Schemat utleniania etylenu (do przykładu 1.12)

Z warunków selektywności utleniania wynika, że 20% etylenu przereagowuje w reakcji głównej, 5% zaś – w ubocznej (całkowitego utleniania). Sporządzimy równania bilansowe reagentów, a następnie uwzględnimy ograniczenia procesowe oraz ograniczenia dla ułamków molowych:

Równania bilansowe składników:

$$0,75F_1x_{11} = F_2x_{21} \quad (1)$$

$$F_1x_{12} = F_2x_{22} + 0,5F_2x_{24} + 2F_2x_{25} + F_2x_{26} \quad (2)$$

$$F_1x_{13} = F_2x_{23} \quad (3)$$

Równania ograniczeń procesowych:

$$0,2F_1x_{11} = F_2x_{24} \quad (4)$$

$$0,05 \cdot 2F_1x_{11} = F_2x_{25} \quad (5)$$

$$F_2x_{25} = F_2x_{26} \quad (6)$$

Stosunek tlenu do azotu w powietrzu:

$$x_{12}/x_{13} = 0,266 \quad (7)$$

Równania ograniczeń dla ułamków molowych:

$$x_{11} + x_{12} + x_{13} = 1 \quad (8)$$

$$x_{21} + x_{22} + x_{23} + x_{24} + x_{25} + x_{26} = 1 \quad (9)$$

Proces utleniania opisuje $N_v = 11$ zmiennych, które wiąże $N_e = 9$ równań. Do rozwiązania tego układu powinna zatem wystarczyć znajomość $N_d = 2$ zmiennych decyzyjnych, którymi – zgodnie z treścią zadania – są: F_1 oraz x_{11} . Po rozwiązaniu układu równań otrzymuje się następujące wartości:

$$F_1 = 1000,0$$

$$F_2 = 975,0$$

$$x_{11} = 0,1000$$

$$x_{12} = 0,1890$$

$$x_{13} = 0,7109$$

$$x_{21} = 0,0769$$

$$x_{22} = 0,1529$$

$$x_{23} = 0,7291$$

$$x_{24} = 0,0205$$

$$x_{25} = 0,0102$$

$$x_{26} = 0,0102$$

1.3. Programy komputerowe

Załączone programy komputerowe są prostymi programami opracowanymi do wykorzystania w komputerach osobistych, pracujących pod systemem DOS. Podstawową ich cechą jest funkcjonalność. Mogą one być łatwo skompilowane za pomocą kompilatorów pracujących na platformach *Windows*. Programy te są powszechnie dostępne; są osiągalne przez Internet z terminali Politechniki Wrocławskiej*.

1.3.1. Program MATRANK

Program MATRANK służy do określenia rzędu macierzy metodą ortogonalizacji Grama–Schmidta. Metoda ta polega na utworzeniu zbioru wektorów ortogonalnych

*Przykładowy adres internetowy serwera *freeware*: <http://www.tocows.com/>

z danego zbioru wektorów. Załóżmy, że dany jest zbiór wektorów (każdy złożony z n składowych) $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_m$. Zdefiniujmy wektory następująco:

$$\mathbf{y}_1 = \mathbf{x}_1, \quad \mathbf{y}_2 = \mathbf{x}_2 - \left[\frac{\mathbf{y}_1 \mathbf{x}_2}{\mathbf{y}_1 \mathbf{y}_1} \right] \mathbf{y}_1 \quad \text{itd.}$$

W ogólnym przypadku zależność ta jest następująca:

$$\mathbf{y}_j = \mathbf{x}_j - \sum_{i=1}^{j-1} \left[\frac{\mathbf{y}_i \mathbf{x}_j}{\|\mathbf{y}_i\|} \right] \frac{\mathbf{y}_i}{\|\mathbf{y}_i\|}, \quad i = 1, 2, \dots, m$$

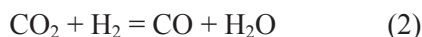
Wektory $\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \dots, \mathbf{y}_m$ są wzajemnie ortogonalne, a wektor \mathbf{y}_j jest ortogonalny do $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{j-1}$. Wielkość $\|\mathbf{y}_i\|$ jest zwana normą euklidesową y i jest definiowana jako

$$\|\mathbf{y}_i\| = \left[\sum_{i=1}^n y_i^2 \right]$$

Jeżeli podczas obliczeń zdarza się, że norma euklidesowa y w którymś z członów wynosi zero lub jest bliska zera, to człon ten jest odrzucany w kolejnym cyklu obliczeniowym. Inaczej mówiąc, ortogonalizacja Grama–Schmidta jest sposobem wyznaczania liczby niezależnych wektorów w zbiorze wektorów.

Program MATRANK w załączonej wersji bada niezależność rzędów macierzy, której wymiar nie może przekraczać 20 rzędów i 20 kolumn. Badanie macierzy o większych wymiarach wymaga przedefiniowania tablicy Amat, mieszczącej elementy macierzy \mathbf{A} . Działanie programu przedstawia następujący przykład.

Proces syntezy metanolu, w którym biorą udział następujące reagenty: H_2 , CO , CO_2 , CH_3OH i H_2O (pomijamy składniki obojętne), można opisać za pomocą następujących reakcji:



Dla tego układu równań chemicznych ustala się macierz współczynników stechiometrycznych.

Reakcja	Reagent				
	CO	CO ₂	H ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
(1)	-1	0	-2	1	0
(2)	1	-1	-1	0	1
(3)	0	-1	-3	1	1

Po uruchomieniu programu na ekranie pojawia się informacja o programie oraz pytanie o liczbę rzędów macierzy (ca) oraz liczbę kolumn (ra). Następnie program

żąda wprowadzenia wartości współczynników (wyrazów macierzy) rzędami, zgodnie z kolejnością reakcji. Czynności te zawarte są w procedurze Wprowadz-Dane. Po niej uruchamiana jest procedura Grama-Schmidta, której rezultatem są następujące informacje na ekranie monitora:

```

rzęd macierzy = 2
równanie 1 - niezależne,
równanie 2 - niezależne,
równanie 3 - zależne.

```

Warto zaznaczyć, że program MATRANK rozpoznaje niezależność równań począwszy od pierwszego równania. Jeżeli w podanym przykładzie zamienimy kolejność równań, to za równanie zależne zostanie uznane równanie trzecie. Oznacza to, że w układzie trzech równań dwa są równaniami niezależnymi.

```

#
#   PROGRAM MATRANK
#

program Matrank;
{$N-}
uses DOS,Crt;
    type Amat = array[1..20,1..20] of real;
    var A:Amat;
        ra,ca,i,j:integer;

procedure Informacja;

    begin
    ClrScr;
    gotoXY(10,6);
    writeln('Program wyznacza rzad macierzy metoda ortogonalizcji');
    gotoXY(25,8);
    writeln('  Gram-Schmidta');
    gotoXY(8,12);
    writeln;
    end;

procedure Wprowadz_Dane;

    begin
    write('Podaj ilosc rzedow macierzy (MAXIMUM 20) ');
    readln(ca);
    writeln;
    write('Podaj ilosc kolumn macierzy (MAXIMUM 20) ');
    readln(ra);
    ClrScr;
    for i:= 1 to ca do begin
        for j:= 1 to ra do begin

```

```

    write('      A (',i,', ',j,', ) = ');
    readln (A[j,i]);
    writeln;
end;
ClrScr;
end;
end;

procedure Gram_Schmidt ( A:Amat; ra, ca:integer);

type Bmat = array[1..20,1..20] of real;
Lmat = array[1..20] of integer;
var B: Bmat; L: Lmat;
    Term,Term1,Term2,Anorm:real;
    i,j,k,k1,Nrank:integer;

begin
for j:=1 to ca do begin
L[j]:=1;
end;
for k:=1 to ra do begin
B[k,1]:=A[k,1];
end;
for j:=2 to ca do begin
k1:=j-1;
for k:=1 to ra do begin
B[k,j]:=A[k,j];
end;
for i:=1 to k1 do begin
if (L[i] = 1 ) then begin
Term1:=0;Term2:=0;
for k:=1 to ra do begin
Term1:=Term1 + B[k,i]*A[k,j];
Term2:=Term2 + B[k,i]*B[k,i];
end;
end;
Term:=Term1/Term2;
for k:=1 to ra do begin
B[k,j]:=B[k,j] - Term*B[k,i];
end;
end;
Anorm:=0;
for k:=1 to ra do begin;
Anorm:= Anorm + B[k,j]*B[k,j];
end;
if ( Anorm)< 1E-08 then L[j]:=0;
end;
Nrank:=0;

```

```

    for j:=1 to ca do begin
      if ( L[j] ) = 1 then
        Nrank:=Nrank + 1 ;
      end;
      writeln ('      Rząd macierzy = ',Nrank);
      writeln;
      for j:=1 to ca do begin
        if (L[j] = 0 ) then
          writeln(' Równanie ',j,' - zależne ');
        if (L[j] = 1 ) then
          writeln(' Równanie ',j,' - niezależne ');
        writeln;
      end;
    end;

begin
Informacja;
Wprowadz_Dane;
Gram_Schmidt (A, ra,ca);
end.

```

1.3.2. Program LIN_SYSG

Program LIN_SYSG służy do rozwiązywania układów równań liniowych metodą eliminacji Gaussa. Układ równań liniowych zapisuje się w postaci (zgodnej z konwencją programu Pascal):

$$\begin{aligned}
 A[1,1] X[1] + A[1,2] X[2] + A[1,3] X[3] + \dots &= B[1] \\
 A[2,1] X[1] + A[2,2] X[2] + A[2,3] X[3] + \dots &= B[2] \\
 \dots &= \dots \\
 A[m,1] X[1] + A[m,2] X[2] + A[m,3] X[3] + \dots &= B[m]
 \end{aligned}$$

Program LIN-SYSG składa się z trzech podprogramów: Informacja, Wprowadz_Dane oraz Gauss_Plus. Po uruchomieniu programu na ekranie pojawia się informacja, że program rozwiązuje układ równań liniowych (maksymalnie 20 równań liniowych z 20 niewiadomymi) i poniżej tej informacji pojawia się żądanie o podanie liczby równań w rozwiązywanym układzie (ra). Podprogram Wprowadz_Dane wymaga wprowadzenia elementów macierzy współczynników A[m,n] oraz wektora B[m]. Wprowadzone dane są lokowane w tablicach Amat i Bmat. Po zakończeniu tej operacji włącza się podprogram Gauss_Plus, który rozwiązuje układ równań metodą eliminacji Gaussa. Dokładny opis tej metody można znaleźć w podręcznikach matematyki.

Podprogram Gauss_Plus oblicza najpierw wyznacznik wprowadzonej macierzy D1 i w przypadku, gdy równa się on zero, program zostaje przerwany i na ekranie pojawia się napis: „MACIERZ OSOBLIWA!!!”

Omawiany program nadaje się do rozwiązywania większych układów równań liniowych pod warunkiem zdefiniowania tablic, tak aby mogły one pomieścić więk-

szą liczbę danych. Program LIN_SYSG został użyty do rozwiązania układu równań w przykładzie 1.8.

```

#
#           Program LIN_SYSG
#

program Lin_Sysg;
{$N-}
uses DOS,Crt;
    type Amat = array[1..20,1..20] of real;
       Bmat = array[1..20] of real;
       Dmat = array[1..20] of real;
       var A:Amat;B:Bmat;D:Dmat;
           ra,ca,i,j:integer;

procedure Informacja;

begin
ClrScr;
writeln('   Program ten rozwiązuje układ równan liniowych ');
writeln('   metoda eliminacji Gaussa ');
writeln;writeln;
writeln('   Układ może zawierać 20 równań z 20 niewiadomymi typu ');
writeln;writeln;
writeln('   A[1,1]*X[1] + A[1,2]*X[2] + A[1,3]*X[3] + ..... = B[1]');
writeln('   .....');
writeln;
writeln('   ..... + A[20,19]*X[19] + A[20,20]*X[20] = B[20]');
writeln;
end;

procedure Wprowadz_Dane;
begin
writeln;writeln;
write('   Podaj ilość równań   ');
readln (ra);
ca:= ra;
writeln;
ClrScr;
writeln('   Podaj współczynniki równań   ');writeln;

for i:= 1 to ra do begin
for j:=1 to ca do begin
write('   A ('i','j') = ');
readln (A[i,j]);

```

```

        writeln;
        end;
        ClrScr;
    end;
    writeln('Podaj wartosci wektora stalych ');writeln;
    for i:=1 to ra do begin
        write('      B ('i,') = ');
        readln (B[i]);
        writeln;
    end;
    ClrScr;
end;

procedure Gauss_Plus (A:Amat;B:Bmat;ra:integer);

    type Lmat = array[1..20] of integer;
        ARmat = array[1..20] of real;
        B1mat = array[1..20] of real;
        A1mat = array[1..20,1..20] of real;

    var L:Lmat;AR:ARmat;B1:B1mat;A1:A1mat;
        D2,D1,C,M,AW: real;
        L1,rb,ca,i,j,k:integer;

begin
    rb:=ra;ca:=ra;
    for i:=1 to rb do begin
        for j:=1 to ra do begin
            A1[i,j]:=A[i,j];
            end;
            B1[j]:=B[j];
        end;
        D1:=1;
        for k:=1 to ca-1 do begin
            D2:=0;
            for i:=k to ca do begin
                C:=abs(A[i,k]);
                if ( C >= D2 ) then begin
                    D2:=C;
                    L[k]:=i;
                end;
            end;
            L1:=L[k];
            if ( L1 <> k ) then begin
                D1:=-D1;
                for j:=k to ca do begin
                    D2:=A[k,j];
                    A[k,j]:=A[L1,j];
                end;
            end;
        end;
    end;
end;

```

```

    A[L1,j]:=D2;
  end;
end;
for i:=k+1 to ca do begin
  M:=-A[i,k]/A[k,k];
  A[i,k]:=M;
  for j:=k+1 to ca do begin
    A[i,j]:=A[i,j] + M*A[k,j];
  end;
end;
end;
for i:=1 to ca do begin
  D1:=D1*A[i,i];
end;
if (abs(D1) > 1E-37 ) then begin
writeln(' Wyznacznik macierzy A [] = ',D1);writeln;
for k:=1 to rb-1 do begin
  L1:=L[k];
  if ( L1 <> k ) then begin
    D2:=B[k];
    B[k]:=B[L1];
    B[L1]:=D2;
  end;
  for i:=k+1 to ca do begin
    M:=A[i,k];
    B[i]:=B[i] + M*B[k];
  end;
end;
D[ca]:=B[ca]/A[ca,ca];
for i:= ca-1 downto 1 do begin
  D2:=B[i];
  for j:=i+1 to ca do begin
    D2:=D2 - A[i,j]*D[j];
  end;
  D[i]:=D2/A[i,i];
end;
for i:=1 to ca do begin
  AW:=B1[i];
  for j:=1 to ra do begin
    AW:=AW - A1[i,j]*D[j];
  end;
  AR[i]:=AW;
end;
write(' Rozwiazanie ');
writeln('Wektor reszkowy R = B - A*X');
writeln;
for i:=1 to ra do begin

```

```

      writeln(' X [' ,i,' ] = ' ,D[i]:12:5,'      ',AR[i]);
    end;
  end;
  if ( abs(D1) < 1E-37 ) then begin
    GotoXY(20,8);
    writeln (' M A C I E R Z   O S O B L I W A   !!! ');
  end;
end;

begin
Informacja;
Wprowadz_Dane;
Gauss_Plus (A,B,ra);
end.

```

1.3.3. Program NEWTRAPH

Program NEWTRAPH służy do rozwiązywania układów równań nieliniowych metodą Newtona–Raphsona. W odróżnieniu od programu LIN_SYSG, który żąda podania i wprowadzenia współczynników równań, program NEWTRAPH zawiera procedurę, do której wpisuje się (korzystając z edytora) pełny układ równań w następującej postaci:

```

F[1]:= f (X[1], X[2],....., X[m]) = 0
F[2]:= f (X[1], X[2],....., X[m]) = 0
..... =..
F[m]:= f (X[1], X[2],....., X[m]) = 0

```

W takiej postaci układ równań umieszcza się w procedurze Function. Znak równości i zero wskazują na postać, do której należy równanie przekształcić, lecz nie są one wpisywane do programu. W obecnej postaci procedura Function zawiera układ 7 równań nieliniowych, ułożonych do przykładu 1.6. Użycie tego programu do innego układu równań jest oczywiście możliwe. Należy wtedy skasować obecny zapis i wpisać nowy układ równań. Maksymalnie liczba równań w obecnej wersji programu wynosi 20.

Po uruchomieniu programu pojawia się informacja o programie i pytanie o liczbę równań w układzie. Następnie program żąda wprowadzenia wartości wektora rozwiązań próbnych (początkowych) X_1^p , X_2^p , ..., X_m^p . Wartości próbne zwykle nie odpowiadają wektorowi rozwiązań i obliczone w procedurze FUNCTION wartości funkcji $F[i]$ dla próbnych X_i^p są różne od zera. Ustalenie zestawu wartości kolejnego przybliżenia podaje metoda Newtona–Raphsona.

Dla wartości stanowiących przybliżone rozwiązanie oblicza się pochodne cząstkowe funkcji $F[i]$, które tworzą macierz pochodnych cząstkowych (Jacobian):

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F[1]}{\partial x_1} & \frac{\partial F[1]}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F[1]}{\partial x_m} \\ \frac{\partial F[2]}{\partial x_1} & \frac{\partial F[2]}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F[2]}{\partial x_m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial F[m]}{\partial x_1} & \frac{\partial F[m]}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F[m]}{\partial x_m} \end{bmatrix}$$

Macierz pochodnych cząstkowych rozszerza się o wektor $[y_1, y_2, \dots, y_m]$, dla którego:

$$y_i = -F[i]^p + x_1^p \frac{\partial F[i]}{\partial x_1} \Big|_p + \frac{\partial F[i]}{\partial x_2} \Big|_p + \dots + \frac{\partial F[i]}{\partial x_m} \Big|_p$$

Wszystkie elementy macierzy są znane w punkcie rozwiązania próbnego. Aby wyznaczyć wektor nowego rozwiązania próbnego, należy rozwiązać odpowiedni układ równań liniowych. Powtarzając tę czynność, dojdziemy do kolejnego rozwiązania przybliżonego. Obliczenia kończy się, gdy uzyskana zostanie założona dokładność (tolerancja) rozwiązania E :

$$\left| \frac{x_j - x_j^p}{x_j^p} \right| \leq E \quad \text{dla} \quad j = 1, 2, \dots, m$$

Program NEWTRAPH składa się z następujących procedur:

Informacja
Wprowadz Dane
Funkcja
Jacobian
Gauss_Plus
Rezultat

W części deklaracyjnej zdefiniowano następujące wielkości:

Xmat – wektor rozwiązań próbnych,
Fmat – wektor wartości $F[i]$,
F1mat – wektor wartości $F[i]$ liczonej dla x_i powiększonej o $0,001 x_i$ w celu wyznaczenia pochodnych cząstkowych metodą numeryczną.

$$\frac{\partial F[i]}{\partial x_i} \Big|_p = \frac{F1[i] - F[i]}{0,001 x_i}$$

Amat – macierz pochodnych cząstkowych (Jacobian),
Bmat – wektor wartości y_i ,

Dmat – wektor rozwiązań.

Gdy założona dokładność nie została osiągnięta, Dmat przechodzi w Xmat.

D1 – wyznacznik macierzy (Jacobianu). Gdy $D1 = 0$, program zostaje przerwany.

E – oczekiwana dokładność obliczeń,

SumE – uzyskiwana dokładność obliczeń, liczona łącznie dla wszystkich x_i .

Po uruchomieniu programu pojawia się na ekranie monitora informacja o programie i natychmiast włącza się procedura Wprowadz_Dane z żądaniem podania liczby równań (ra), wektora rozwiązań próbnych X[1], X[2] itd. oraz dokładności obliczeń. Procedura Rezultat wyświetla na ekranie wektor rozwiązań, liczbę cykli iteracyjnych oraz uzyskaną dokładność (tolerancję) obliczeń.

Załączony program zawiera układ równań z przykładu 1.6. Po dokonaniu obliczeń ukazują się następujące informacje na ekranie:

Rozwiązanie: Tolerancja: 2,1407577656E-11

Cykli iteracyjnych: 5

X[1] = 180,28959

X[2] = 19,71041

X[3] = 0,00367

X[4] = 0,01468

X[5] = 0,98150

X[6] = 0,00002

X[7] = 0,00013

Zadana dokładność wynosiła 0,0001.

```
#
#           Program NEWT_RAPH
#
Program NewtRaph;
{$N-}
uses DOS,Crt;

    type Xmat = array[1..20] of real;
       Fmat = array[1..20] of real;
       F1mat = array[1..20] of real;
       Amat = array[1..20,1..20] of real;
       Bmat = array[1..20] of real;
       Dmat = array[1..20] of real;
    var X:Xmat;F:Fmat;F1:Fmat;A:Amat;B:Bmat;D:Dmat;
        D1,E,SumE:real;
        i,j,k,ra:integer;

procedure Informacja;
begin
  ClrScr;
```

```

writeln('      Program rozwiazuje ukklad rownan nieliniowych ');
writeln;
writeln('      metoda Newtona - Raphsona ');
writeln;
writeln('      Maksymalna ilosc rownan - 20 ');
writeln;
end;

procedure Wprowadz_Dane;

begin
  writeln;
  write('      Podaj ilosc rownan ');
  readln(ra);
  ClrScr;
  writeln;
  writeln('      Podaj wartosci rozwiazan probnych ');
  writeln;
  for i:=1 to ra do begin
    write('      X (' ,i,' ) = ');
    readln(X[i]);
  end;
  ClrScr;
  write('      Podaj oczekiwana dokladnosc obliczen ');
  readln (E);
  ClrScr;
end;

procedure Funkcja (X:Xmat;var F:Fmat);

begin

  F[1]:= 66.67*X[1]*X[3] + X[2]*X[3] - 44.2;

  F[2]:= 50*X[1]*X[4] + X[2]*X[4] - 132.6;

  F[3]:= X[3] + X[4] + X[5] + X[6] + X[7] - 1;

  F[4]:= 66.67*X[3] + 50*X[4] + 0.015*X[5] + 100*X[6] + 33.33*X[7] - 1;
  F[5]:= 0.015*X[1]*X[5] + X[2]*X[5] - 22;

  F[6]:= 100*X[1]*X[6] + X[2]*X[6] - 0.4;

  F[7]:= 33.33*X[1]*X[7] + X[2]*X[7] - 0.8;

end;

procedure Jacobian ( X:Xmat;F:Fmat;ra:integer);

```

```

var DXJ:real;

begin
  for j:=1 to ra do begin
    Funkcja (X,F);

    DXJ:= X[j]*0.001;
    X[j]:=X[j]+ DXJ;
    Funkcja (X,F1);
    for i:=1 to ra do begin
      A[i,j]:=(F1[i]-F[i])/DXJ;
    end;
    X[j]:=X[j] - DXJ;
  end;
  Funkcja (X,F);
  for i:=1 to ra do begin
    B[i]:= - F[i];
    for j:=1 to ra do begin
      B[i]:= B[i] + X[j]*A[i,j];
    end;
  end;
end;

procedure Gauss_Plus (A:Amat;B:Bmat;ra:integer);

type Lmat = array[1..20] of integer;
   ARmat = array[1..20] of real;
   B1mat = array[1..20] of real;
   A1mat = array[1..20,1..20] of real;

var L:Lmat;AR:ARmat;B1:B1mat;A1:A1mat;
    D2,D1,C,M,AW: real;
    L1,rb,ca,i,j,k:integer;

begin
  rb:=ra;ca:=ra;
  for i:=1 to ra do begin
    for j:=1 to ca do begin
      A1[i,j]:= A[i,j];
    end;
    B1[i]:=B[i];
  end;

  D1:=1;
  for k:=1 to ca-1 do begin
    D2:=0;
    for i:=k to ca do begin

```



```

C:=abs(A[i,k]);
if ( C >= D2 ) then begin
  D2:=C;
  L[k]:=i;
end;
end;
L1:=L[k];
if ( L1 <> k ) then begin
  D1:=-D1;
  for j:=k to ca do begin
    D2:=A[k,j];
    A[k,j]:=A[L1,j];
    A[L1,j]:=D2;
  end;
end;
for i:=k+1 to ca do begin
  M:=-A[i,k]/A[k,k];
  A[i,k]:=M;
  for j:=k+1 to ca do begin
    A[i,j]:=A[i,j] + M*A[k,j];
  end;
end;
end;
for i:=1 to ca do begin
  D1:=D1*A[i,i];
end;
if (abs(D1) < 1E-37 ) then begin;
writeln('   Wyznacznik macierzy A [] = ',D1);writeln;
writeln('   Macierz osobliwa');
writeln;
end;
for k:=1 to rb-1 do begin
  L1:=L[k];
  if ( L1 <> k ) then begin
    D2:=B[k];
    B[k]:=B[L1];
    B[L1]:=D2;
  end;
  for i:=k+1 to ca do begin
    M:=A[i,k];
    B[i]:=B[i] + M*B[k];
  end;
end;
end;
D[ca]:=B[ca]/A[ca,ca];
for i:= ca-1 downto 1 do begin
  D2:=B[i];
  for j:=i+1 to ca do begin
    D2:=D2 - A[i,j]*D[j];

```

```
    end;
    D[i]:=D2/A[i,i];
  end;
  writeln;
  SumE:= 0;
  for i:=1 to ra do begin
    SumE:= SumE + abs((D[i]-X[i])/X[i]);
    X[i]:= D[i];
  end;
end;

procedure Rezultat ( ra:integer;X:Xmat);
begin
  GotoXY(2,2);
  writeln(' Rozwiazanie: Tolerancja = ',SumE);
  writeln;
  writeln(' Cykli iteracyjnych : ',k); writeln;
  for i:= 1 to ra do begin
    writeln (' X [ ',i,' ] = ',X[i]:9:5);
    writeln;
  end;
end;
begin
  Informacja;
  Wprowadz_Dane;
  k:= 0;
  repeat
    Jacobian (X,F,ra);
    Gauss_Plus (A,B,ra);
    k:= k + 1;
  until (SumE < E );
  Rezultat(ra,X);
end.
```

Rozdział 2

Bilans energetyczny

Rozdział ten poświęcono bilansom energetycznym, które są przedmiotem zainteresowań inżyniera technologa. W etapie projektowania bilans energii wykonuje się, aby wyznaczyć zapotrzebowanie na energię w procesach ogrzewania, chłodzenia oraz zapotrzebowanie mocy urządzeń o napędzie elektrycznym. Bilansowanie energii w instalacji już pracującej jest konieczne do analizy bieżącego zużycia energii i poczynienia ewentualnych działań oszczędnościowych.

Omawiając w poprzednim rozdziale bilanse materiałowe w obrębie jednostek procesowych, opieraliśmy się na prawie zachowania masy. W stanie ustalonym ilość materiału (masa) dopływającego do jednostki procesowej jest równa ilości materiału (masy), która z tej jednostki odpływa, nawet jeśli w obrębie jednostki następuje przemiana chemiczna i powstają nowe substancje chemiczne. W przypadku bilansu energii zwykle tak nie jest. Entalpia strumienia odpływającego z jednostki procesowej nie jest równa entalpii strumienia wchodzącego, jeżeli w jednostce procesowej mamy do czynienia z konsumpcją lub generowaniem energii, np. w wyniku reakcji chemicznej. Energia w procesach przemiany może być przekazywana np. jako energia mechaniczna, ciepło, energia elektryczna, a prawo zachowania energii odnosi się do energii całkowitej.

W tym miejscu należy przypomnieć pewne pojęcia, którymi będziemy się posługiwać w dalszej części tego rozdziału.

Układ jest to arbitralnie wybrana część materii albo otaczającej nas przyrody, albo wybrane urządzenie, będące przedmiotem naszej uwagi. Pozostałą część przyrody nazywa się *otoczeniem*. Układ może być *zamknięty*, to jest taki, który nie wymienia z otoczeniem ani masy, ani energii, *półzamknięty*, któremu przypisuje się zdolność wymiany energii, lub *otwarty*. Ten ostatni może wymieniać z otoczeniem zarówno masę, jak i energię.

Zmienne stanu układu dzielimy na zmienne intensywne (T , p , stężenia c_i), które nie zależą od masy układu, oraz na zmienne ekstensywne (m , V , liczby moli składników n_i , energia wewnętrzna, potencjał termodynamiczny), których wartości są proporcjonalne do jego masy.

Stan układu jest określony przez zmienne stanu i nie zależy od jego kształtu i konfiguracji, lecz od jego właściwości intensywnych.

2.1. Zasada zachowania energii

Zasada zachowania energii może być stosowana do pojedynczego urządzenia (jednostki procesowej), w którym przebiega proces chemiczny, lub do całej instalacji. W postaci ogólnej zasadę tę można zapisać następująco:

Energia na wyjściu = energia na wejściu + generowanie – konsumpcja – akumulacja.

Reakcja chemiczna spowoduje wydzielenie się energii (reakcja egzotermiczna) lub jej zużycie (reakcja endotermiczna). Dla stanu ustalonego urządzenia pracującego w ruchu ciągłym akumulacja zarówno masy, jak i energii będzie wynosić zero. Ponieważ energia może występować w różnych formach, wykonanie bilansu energetycznego jest bardziej skomplikowane niż wykonanie bilansu masowego. Biorąc pod uwagę jednostkę masy materiału (materii), możemy wyróżnić następujące formy energii:

- Energia związana z położeniem

$$\text{Energia potencjalna} = gz \quad (2.1.1)$$

gdzie z jest wysokością względem arbitralnie przyjętego poziomu, m , g jest przyspieszeniem ziemskim ($9,81 \text{ m/s}^2$).

- Energia kinetyczna

$$\text{Energia kinetyczna} = \frac{u^2}{2} \quad (2.1.2)$$

gdzie u jest prędkością liniową, m/s .

Przykład 2.1. Woda jest przepompowywana ze zbiornika do innego zbiornika, położonego wyżej. Obliczyć przyrost właściwej energii potencjalnej wody, ΔE_p , gdy znajdzie się ona w górnym zbiorniku po pokonaniu różnicy poziomów równej 15 m.

Rozwiązanie. Po podstawieniu danych do równania (2.1.1) dla 1 kg wody otrzymamy:

$$E_p = 1 \cdot 15 \cdot 9,81 = 147,15 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m/s}^2 = 147,15 \text{ J}$$

Przykład 2.2. Woda jest przepompowywana ze zbiornika do innego zbiornika przez rurę o średnicy 4 cm z szybkością objętościową $0,002 \text{ m}^3/\text{s}$. Obliczyć właściwą energię kinetyczną, E_k , wody w rurze.

Rozwiązanie. Przyjmując, że gęstość wody wynosi 1 kg/dm^3 , obliczamy prędkość liniową wody.

$$u = \frac{V}{\pi r^2} = \frac{0,002}{3,14 \cdot 0,02^2} = 1,592 \text{ m/s}$$

$$E_k = \frac{1}{2 \cdot 1 \cdot 1,592^2} = 1,267 \text{ J}$$

Dla porównania ogrzanie 1 kg wody o 10 K (np. od 283 do 293 K) wymaga dostarczenia energii cieplnej równej $41,8 \text{ kJ}$. Wartości energii potencjalnej i kinetycznej są zatem rzeczywiście niewielkie i w bilansach energii zazwyczaj mogą być pomijane.

- Energia wewnętrzna (U) jest makroskopową miarą energii cząsteczkowej, atomowej oraz subatomowej. Jest ona sumą energii ruchu postępowego, obrotowego i drgającego cząsteczek, energii stanów elektronowych w atomach i cząsteczkach, energii wiązań atomów w cząsteczkach oraz energii oddziaływań międzycząsteczkowych. Do energii wewnętrznej należy również energia jąder atomowych, jednak w zwykłych przemianach fizykochemicznych energia ta nie ulega zmianie i może być w naszych rozważaniach pominięta. Energii wewnętrznej nie można zmierzyć bezpośrednio, można ją obliczyć opierając się na znajomości zmiennych intensywnych, które w skali makroskopowej dają się zmierzyć, takich jak np.: temperatura, ciśnienie, objętość oraz skład.

Zgodnie z regułą faz jednoskładnikowy układ jednofazowy ma dwa stopnie swobody. Jego energia wewnętrzna może być przedstawiona jako funkcja dwóch zmiennych, temperatury T i objętości V

$$U = U(T, V)$$

Energia wewnętrzna jest funkcją stanu, jej różniczkę zupełną przedstawimy w postaci:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.1.3)$$

Zgodnie z definicją $(dU/dT)_V$ jest pojemnością cieplną układu w stałej objętości, c_v . Wyrażenie $(dU/dv)_T$ ma bardzo małą wartość w porównaniu z pojemnością cieplną i może być w zasadzie pominięte. Po scałkowaniu równania (2.1.3) można obliczyć zmianę energii wewnętrznej:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \quad (2.1.4)$$

- Praca jest formą energii przenoszonej między układem a otoczeniem. Praca nie może być magazynowana. Jeżeli działa siła mechaniczna F w kierunku x od x_1 do x_2 , to pracę W wyraża się wzorem:

$$W = - \int_{x_1}^{x_2} F dx \quad (2.1.5)$$

Praca wykonana przez układ ma wartość ujemną, natomiast praca wykonana na układzie ma wartość dodatnią. Pracę nazywa się niekiedy funkcjonałem drogi, gdyż jej wartość zależy nie tylko od stanu początkowego i końcowego, lecz także od drogi, na której praca jest wykonana.

Jeżeli praca jest rezultatem zmiany ciśnienia lub objętości, to wyraża się ona wzorem

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (2.1.6)$$

Aby obliczyć pracę objętościową z równania (2.1.6), należy znać zależność między ciśnieniem a objętością. W praktyce projektowej lub przemysłowej zachodzi potrzeba oszacowania pracy sprężania lub rozprężania gazu i wtedy obliczenie pracy objętościowej staje się koniecznością, ponieważ jej wielkość może być znacząca.

- Ciepło (Q) jest definiowane jako część całkowitej energii przekazywanej między układem a otoczeniem wskutek istnienia różnicy temperatur. Ciepło może być przekazywane na drodze przewodzenia, konwekcji i promieniowania. Podobnie jak praca ciepło zależy od drogi, po której następuje przemiana, nie jest więc funkcją stanu.

- Entalpię definiujemy jako sumę energii wewnętrznej układu oraz iloczynu jego objętości i ciśnienia:

$$H = U + PV \quad (2.1.7)$$

Entalpia – podobnie jak energia wewnętrzna – jest funkcją stanu i ma różniczkę zupełną. Przyjmując, że entalpia jest funkcją ciśnienia i temperatury

$$H = H(T, P) \quad (2.1.8)$$

otrzymujemy różniczkę zupełną w postaci podobnej do wyrażenia (2.1.3)

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.1.9)$$

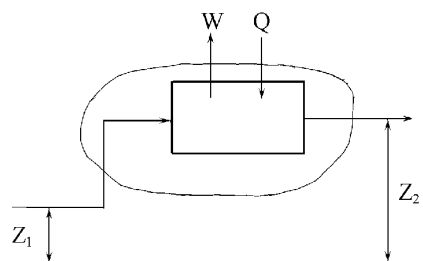
Z definicji $(\partial H / \partial T)_P$ jest pojemnością cieplną układu pod stałym ciśnieniem, c_p . Dla małych i umiarkowanych wartości ciśnienia pochodna $(\partial H / \partial P)_T$ przyjmuje bardzo małe wartości i z praktycznego punktu widzenia może być pomijana w obliczeniach. Zmianę entalpii oblicza się przez scałkowanie równania (2.1.9).

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (2.1.10)$$

Nie można obliczyć bezwzględnej wartości entalpii, lecz jedynie jej zmiany.

• Energia elektryczna i mechaniczna w bilansie energetycznym są zwykle uwzględniane w postaci pracy. W procesach elektrochemicznych udział energii elektrycznej w tym bilansie jest znaczący.

Rozważmy proces ciągły zachodzący w stanie ustalonym, pokazany na rys. 2.1.



Rys. 2.1. Schemat ogólny procesu ciągłego w stanie ustalonym

Równanie przedstawiające zasadę zachowania energii z uwzględnieniem różnych jej postaci dla przedstawionego procesu i odniesione do jednostki masy można napisać następująco:

$$U_1 + P_1V_1 + \frac{u_1^2}{2} + z_1g + Q = U_2 + P_2V_2 + \frac{u_2^2}{2} + z_2g + W \quad (2.1.11)$$

Indeksy 1 i 2 odnoszą się do wielkości na wejściu i wyjściu, Q oznacza ciepło przekazywane przez granicę układu, W zaś – pracą wykonywaną przez układ lub na układzie. Wartości Q i W mają znak dodatni, jeżeli ciepło jest przekazywane do układu, ujemny zaś – jeżeli są one przekazywane do otoczenia. W procesach chemicznych wartości energii kinetycznej i potencjalnej są zwykle bardzo małe w porównaniu z wartościami ciepła i pracy i w zasadzie mogą być pomijane. Wygodnie jest połączyć człony przedstawiające U i PV zgodnie z równaniem (2.1.7) i zastąpić je wyrażeniem określającym entalpię. Ponadto jeżeli opuści się elementy równania (2.1.11) przedstawiające energię kinetyczną i potencjalną, to uprości się ono do postaci:

$$H_2 - H_1 = Q - W \quad (2.1.12)$$

Wyrażenie (2.1.12) jest podstawowym równaniem służącym do sporządzania bilansu urządzeń grzewczych i chłodzących w przemyśle chemicznym. Dla wielu procesów człon określający pracę będzie równy zero i wtedy równanie (2.1.12) uprości się jeszcze bardziej do równania bilansu cieplnego:

$$Q = H_2 - H_1 \quad (2.1.13)$$

Jeżeli w wyniku reakcji chemicznej uwalnia się ciepło (reakcja jest egzotermiczna) Q_r i istnieje potrzeba dostarczenia pewnej ilości ciepła Q_d dla utrzymania wymaganej temperatury reakcji, to otrzymamy

$$Q_d = H_2 - H_1 - Q_r \quad (2.1.14)$$

2.2. Obliczanie zmian entalpii

Dla wielu pospolitych substancji chemicznych istnieją stabelaryzowane dane wartości entalpii lub diagramy, z których można odczytać potrzebne dane dla wymaganych wartości temperatury i ciśnienia. Z założenia przyjęto, że entalpia takich związków jak: proste węglowodory alifatyczne, pospolite gazy, tlenki azotu i siarki wynosi zero w temperaturze odniesienia. Opierając się na tych danych oraz korzystając z zależności typu (2.1.10), określającej pojemność cieplną jako funkcję temperatury, można obliczyć entalpię tego typu związków w dowolnej temperaturze:

$$H_T = \int_{T_o}^T c_p dT \quad (2.2.1)$$

gdzie H_T jest entalpią molową (właściwą, jeżeli jest odniesiona do jednostki masy) w temperaturze T , T_o zaś – temperaturą odniesienia. Równanie (2.2.1) służy do obliczania entalpii w przedziale temperatur, w którym nie ma przejścia fazowego. Jeżeli w rozważanym zakresie temperatur występuje przemiana fazowa, zależność $c_p = f(T)$ jest zwykle różna dla różnych faz. Obliczając zmianę entalpii, należy wówczas uwzględnić entalpię przejścia fazowego:

$$H_T = \int_{T_o}^{T_f} c_{p1} dT + H^f + \int_{T_f}^T c_{p2} dT \quad (2.2.2)$$

w którym T_f – temperatura przejścia fazowego, c_{p1} – pojemność cieplna w fazie 1, c_{p2} – pojemność cieplna w fazie 2, H^f – entalpia przemiany fazowej.

Bezwzględna wartość entalpii substancji nie ma sensu fizycznego; entalpię mierzy się zawsze względem jakiegoś stanu odniesienia. Wartość taka miałaby sens wtedy, gdyby entalpia każdej substancji dążyła do zera, gdy temperatura bezwzględna dąży do zera. Takiego zjawiska jednak się nie obserwuje. Nawet w bardzo niskich temperaturach istnieją duże zmiany entalpii, także energii wewnętrznej, towarzyszące reakcjom chemicznym. Dzięki umownej możliwości określenia pewnego stanu odniesienia (ciśnienie, temperatura, stan skupienia), w którym entalpię substancji przyjmuje się jako równą zero, entalpia w równaniach (2.2.1) i (2.2.2) oznacza entalpię obliczoną względem jej wartości w stanie odniesienia H_o , przy czym

$$H_T = \Delta H_T = H - H^o$$

ponieważ przyjęto, że H^o w temperaturze odniesienia T_o wynosi zero. Zmiany entalpii nie zależą od stanu odniesienia, ponieważ entalpia tego stanu znosi się w obliczaniu ΔH .

Pojemność cieplna jest funkcją temperatury i korzystając z zależności (2.2.1) i (2.2.2) należy zastosować właściwe wyrażenie wiążące pojemność cieplną z temperaturą. Zwykle zależność ta jest przedstawiana w postaci wielomianu:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.2.3)$$

W literaturze, zwłaszcza w tej dawniejszej, można spotkać inne postaci tej zależności.

Przykład 2.3. Obliczyć zmianę entalpii molowej alkoholu metylowego w zakresie temperatur 298,15–473 K pod ciśnieniem 0,1013 MPa. Temperatura wrzenia alkoholu metylowego wynosi 337,7 K, a jego molowe ciepło parowania w temperaturze wrzenia – 35,28 kJ/mol.

Rozwiązanie. Z tabel odczytujemy zależność pojemności cieplnej metanolu od temperatury

- dla fazy gazowej

$$c_{p,g} = 21,152 + 0,07092T + 2,587 \cdot 10^{-22} - 2,851 \cdot 10^{-8} T^3,$$

- dla fazy ciekłej, w zakresie 273–348 K dobrym przybliżeniem jest wyrażenie

$$c_{p,l} = -48,902 + 0,4492T$$

Do obliczenia zmiany entalpii zastosujemy równanie (2.2.2) i obliczymy oddzielnie zmianę entalpii dla fazy ciekłej ΔH_l od temperatury 298,15 K do temperatury wrzenia oraz fazy gazowej ΔH_g od temperatury wrzenia do 473 K, a sumaryczną zmianę entalpii ΔH otrzymamy przez zsumowanie zmian entalpii w obydwu fazach oraz wartości ciepła parowania, ΔH_{vap}

$$\Delta H = \Delta H_l + \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_g$$

$$\Delta H_l = \int_{298,15}^{337,7} (-48,902 + 0,4492T) dT$$

$$\Delta H_g = \int_{337,7}^{473} (21,152 + 0,07092T + 2,587 \cdot 10^{-22} T^2 - 2,851 \cdot 10^{-8} T^3) dT$$

Po obliczeniu otrzymamy: $\Delta H_l = 3,73$ kJ/mol, $\Delta H_g = 7,07$ kJ/mol oraz

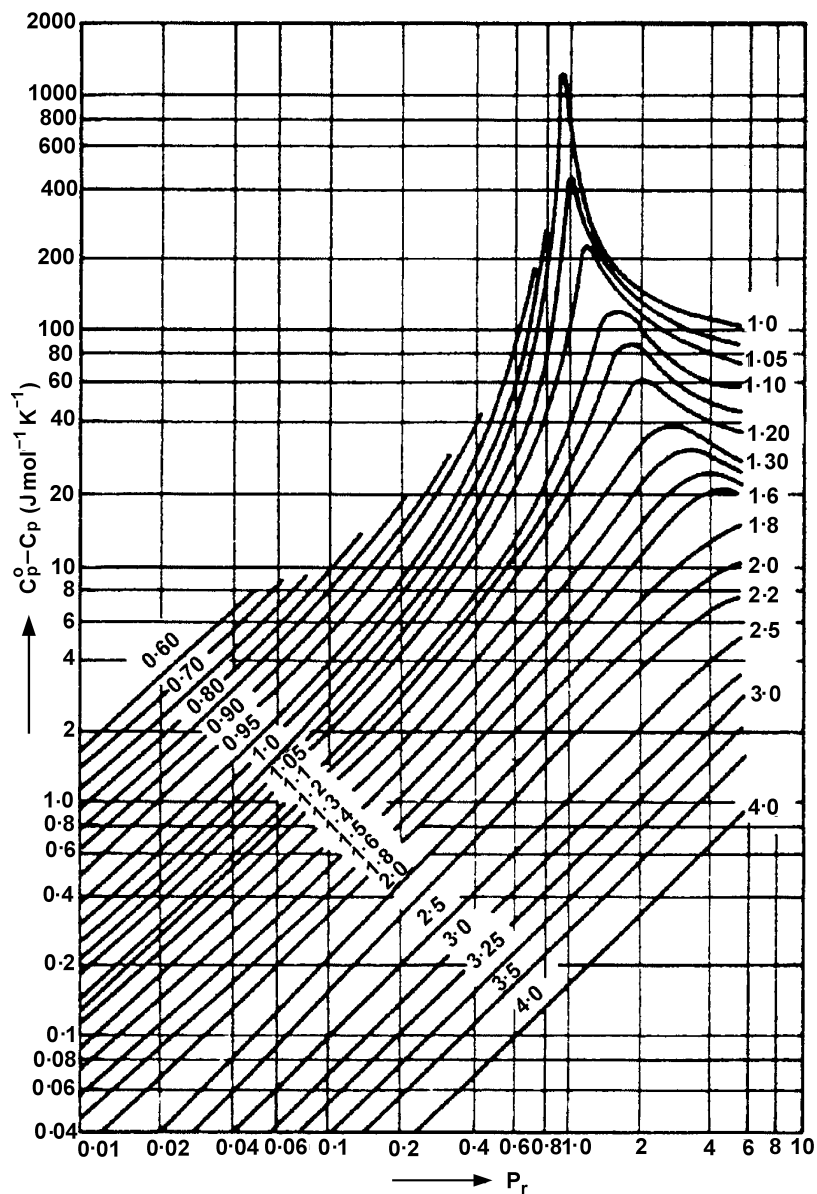
$$\Delta H = 3,73 + 35,28 + 7,07 = 46,08 \text{ kJ/mol.}$$

Stabelaryzowane wartości molowej pojemności cieplnej poszczególnych substancji chemicznych są odniesione do stanu określanego jako stan gazu idealnego i oznaczane symbolem c_p°

$$c_p^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.2.3)$$

Wartości odniesione do stanu gazu idealnego mogą być również stosowane do obliczania funkcji termodynamicznych gazów rzeczywistych, jeżeli gazy nie są poddane

działaniu zbyt wysokiego ciśnienia. Uzyskiwanie wartości c_p dla wysokich ciśnień jest możliwe, jeżeli znany jest związek c_p od ciśnienia. Będzie o tym mowa w rozdziale 4. W tym miejscu można polecić sposób wyznaczania poprawki polegający na odczytaniu z diagramu wartości $c_p - c_p^\circ$. Do odczytania tej poprawki należy znać wartość temperatury zredukowanej T_r oraz ciśnienia zredukowanego P_r (rys. 2.2).



Rys. 2.2. Wykres nadmiarowej pojemności cieplnej w zależności od parametrów zredukowanych [40, 41]

Przykład 2.4. Pojemność cieplna propenu, odniesiona do stanu gazu idealnego, dana jest równaniem:

$$c_p^\circ = 3,710 + 0,2345T - 1,16 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,204 \cdot 10^{-8}T^3$$

Obliczyć wartość c_p w temperaturze 450 K i pod ciśnieniem 15 bar.

Rozwiązanie. Po podstawieniu do podanego równania $T = 450$ K otrzymujemy $c_p^\circ = 87,74$ J/(mol·K). Temperatura krytyczna propenu $T_c = 365,0$ K, ciśnienie krytyczne $P_c = 26,2$ bar. Stąd obliczamy parametry zredukowane.

$$T_r = T/T_c = 450/365,0 = 1,233; P_r = P/P_c = 15/26,2 = 0,572$$

Z wykresu na rys. 2.2 odczytujemy poprawkę $c_p - c_p^\circ = 4$ J/(mol·K) i obliczamy $c_p = c_p^\circ + 4 = 87,74 + 4 = 91,74$ J/(mol·K).

2.2.1. Całkowe ciepło rozpuszczania

Ciepło rozpuszczania zależy od stężenia roztworu. Całkowe ciepło rozpuszczania dla dowolnego stężenia jest całkowitą ilością ciepła wydzielonego lub pochłoniętego podczas sporządzania (z czystych składników) roztworu substancji rozpuszczonej w rozpuszczalniku. Całkowe ciepło rozpuszczania ekstrapolowane do stężenia nieskończenie małego jest nazywane standardowym ciepłem rozpuszczania [20] lub pierwszym ciepłem rozpuszczania [43]. W literaturze są dostępne tabele oraz wykresy całkowego ciepła rozpuszczania w funkcji stężenia. Dane te zostały wyznaczone niewątpliwie z myślą o tych procesach przemysłowych, w których podczas sporządzania lub rozcieńczania roztworów występują znaczne efekty cieplne, jak np. rozcieńczanie kwasu siarkowego lub sporządzanie wodnych roztworów alkaliów. Całkowe ciepło rozpuszczania może być używane do obliczania zapotrzebowania na medium grzewcze lub chłodzące w procesach sporządzania roztworów. Ilustruje to przykład 2.5.

Przykład 2.5. Roztwór wodny NaOH jest sporządzany z roztworu o stężeniu 50% wag. NaOH. Proces prowadzi się w mieszalniku zaopatrzonym w wężownicę chłodzącą. Obliczyć ilość odprowadzanego ciepła, które wydzieli się przy otrzymaniu 1000 kg roztworu NaOH o stężeniu 20% wagowych. Przyjąć, że temperatura roztworu stężonego wprowadzanego do mieszalnika oraz roztworu sporządzonego wynosi 298 K.

Rozwiązanie. Na podstawie danych tabelarycznych całkowego ciepła rozpuszczania NaOH w wodzie w temperaturze 298 K sporządzamy wykres zależności ciepła rozpuszczania od stężenia wyrażonego w molach wody na mol NaOH. Jako podstawę bilansowania przyjmujemy 100 g roztworu. Przeliczając stężenie wyrażone w % wag. na jednostki pokazane na wykresie, otrzymuje się:

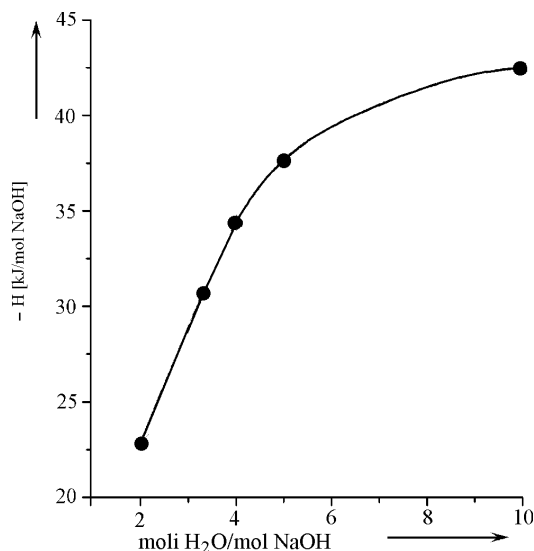
50% wag. NaOH = $(50/18) : (50/40) = 2,22$ mol H₂O/mol NaOH,

20% wag. NaOH = $(80/18) : (20/40) = 8,89$ mol H₂O/mol NaOH

Z wykresu odczytujemy wartości całkowitego ciepła rozpuszczania dla stężeń:

2,22 mol/mol: $-27,0$ kJ/mol NaOH

8,89 mol/mol: $-42,0$ kJ/mol NaOH



Rys. 2.3. Całkowne ciepło rozpuszczania NaOH w wodzie w zależności od stężenia

Zmiana całkowitego ciepła rozpuszczania $\Delta H_s = -42,0 - (-27,0) = -15,0$ kJ/mol NaOH.

Ciepło wydzielone w mieszalniku

$$\frac{1000 \cdot 10^3 \cdot 0,2}{40} \cdot (-15) = -75000 \text{ kJ} = -75 \text{ MJ}$$

Odpowiedź. Podczas rozcieńczania roztworu NaOH wydzielili się 75 MJ ciepła.

2.2.2. Standardowa entalpia reakcji

Jeżeli w układzie zachodzi reakcja chemiczna, to zazwyczaj następuje uwolnienie lub pochłonięcie energii, której ilość zależy od typu reakcji oraz od warunków, w jakich ona przebiega. Standardowa entalpia reakcji jest zmianą entalpii układu w wyniku przemiany, podczas której substraty w stanie standardowym w ilościach

stechiometrycznych reagentów, tworząc produkty w ilości stechiometrycznej w stanie standardowym

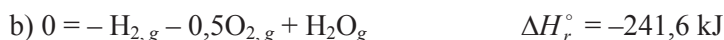


Stan standardowy reagenta gazowego jest to stan czystej substancji pod ciśnieniem 1 atm w temperaturze eksperymentu. Stan standardowy reagenta ciekłego lub stałego jest to stan czystej substancji pod dowolnym ciśnieniem (najczęściej przyjmuje się $p^\circ = 1 \text{ atm}$) w temperaturze eksperymentu; wygodnie jest przy tym przyjąć $P^\circ = 1,000 \text{ bar}$.

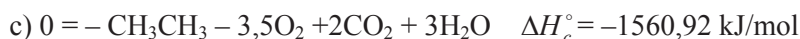
Stan standardowy składnika roztworu ciekłego można zdefiniować na dwa sposoby:

- jako stan czystej ciekłej substancji pod zadaniem ciśnieniem w temperaturze eksperymentu,
- jako stan fikcyjnego roztworu doskonałego o stężeniu składnika równym 1 mol/1000 g rozpuszczalnika pod zadaniem ciśnieniem w temperaturze eksperymentu.

Temperatura standardowa jest zawsze temperaturą, w jakiej dokonuje się eksperymentu, to znaczy temperaturą, w której prowadzono pomiar lub dla której wykonano obliczenia. Standardowy efekt cieplny reakcji jest zawsze związany z konkretnym równaniem stechiometrycznym. Oprócz równania należy jeszcze sprecyzować stan skupienia reagentów i temperaturę reakcji. W tablicach termochemicznych podaje się wartości standardowych entalpii wybranych reakcji w określonej temperaturze, zwykle 298,15 K, (25 °C). Oto przykłady:



Standardowa entalpia spalania reagentu, H_c° , jest to efekt cieplny reakcji, w której 1 mol substancji oraz stechiometryczna ilość gazowego tlenu w stanie standardowym reagują, w warunkach $P, T = \text{const}$, dając produkty spalania w stanie standardowym:



Reakcja spalania wodoru (d) oraz reakcja między wodorem i tlenem (b) to przecież ta sama reakcja. Różnica między wartościami ΔH_r° a ΔH_c° wynika z różnicy w stanie skupienia produktu reakcji. W reakcji (b) woda jest w stanie gazowym, w reakcji (d) zaś – w stanie ciekłym. Różnicę między wartościami ciepła reakcji (b) i (d) stanowi utajone ciepło przemiany fazowej, tj. ciepło parowania wody.

Znając wartości standardowej entalpii spalania substratów i produktów reakcji można obliczyć standardową entalpię tej reakcji na podstawie następującej zależności,

którą podajemy w notacji zalecanej przez IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*):

$$\Delta H_r^\circ = -\sum_i \nu_i \Delta H_{c,i}^\circ \quad (2.2.5)$$

Współczynniki stechiometryczne reakcji, ν_i , zdefiniowane jako pochodne liczby moli reagenta n_i względem liczby postępu reakcji, są dodatnie dla produktów, a ujemne dla substratów reakcji.

Standardowa entalpia tworzenia ΔH_f° danego związku chemicznego jest zdefiniowana jako zmiana entalpii podczas reakcji tworzenia tego związku z pierwiastków w stanie standardowym. Zgodnie z przyjętą konwencją entalpia tworzenia pierwiastków równa się zero.

Jeżeli są dostępne wartości ΔH_f° substratów i produktów reakcji, to można obliczyć standardową entalpię reakcji:

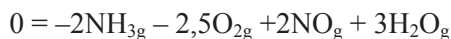
$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ \quad (2.2.6)$$

Jeżeli rozważymy następującą reakcję:



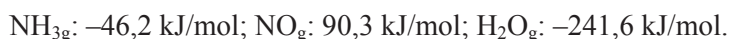
to standardowa entalpia tworzenia chlorowodoru ΔH_f° jest równocześnie standardową entalpią reakcji przedstawionej przez powyższe równanie.

Przykład 2.6. Obliczyć standardową entalpię następującej reakcji chemicznej:



Obliczenia wykonać dla $T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$.

Rozwiązanie. Standardowe entalpie tworzenia ΔH_f° reagentów wynoszą (odniesione do tych samych wartości T i P):

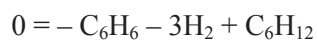


Standardowa entalpia tworzenia tlenu z definicji wynosi zero. Podstawiając wartości liczbowe do równania (2.2.6), otrzymujemy:

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot 90,3 + 3(-241,6) - 2(-46,2) = -451,8 \text{ kJ}$$

Odpowiedź: Standardowa entalpia reakcji utleniania amoniaku wynosi $-225,9 \text{ kJ/mol}$.

Przykład 2.7. Obliczyć standardową entalpię reakcji uwodornienia benzenu do cykloheksanu na podstawie standardowych entalpii spalania reagentów w warunkach: $T = 298,15 \text{ K}$, $P = 0,1013 \text{ MPa}$.



Rozwiązanie. Standardowe entalpie spalania reagentów ΔH_c° wynoszą:



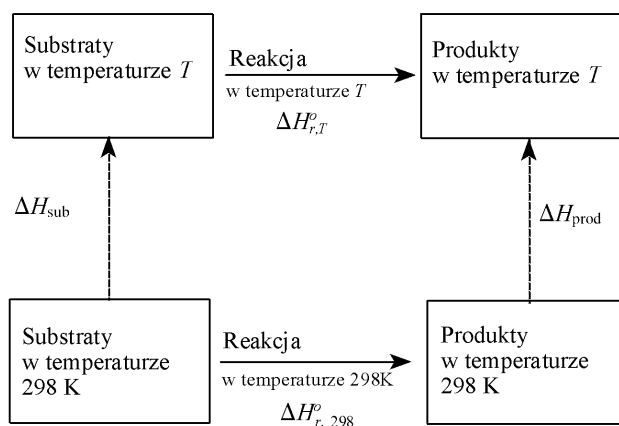
Korzystając z zależności (2.2.5), otrzymujemy:

$$\Delta H_r^\circ = - [(-3) \cdot (-286,0) + (-1) \cdot (-3287,0) + (-3949,0)] = -196,0 \text{ kJ}$$

Odpowiedź: Entalpia reakcji uwodornienia benzenu wynosi $-196,0 \text{ kJ/mol}$.

2.3. Wpływ temperatury i ciśnienia na entalpię reakcji

Standardowa entalpia reakcji może być obliczona w dowolnej temperaturze, jeżeli sporządzimy bilans energii w hipotetycznym procesie, w którym substraty są ochładzane (lub ogrzewane) do temperatury standardowej, reakcja jest przeprowadzana w tej temperaturze, a następnie produkty są ochładzane (lub ogrzewane) do założonej temperatury reakcji.



Rys. 2.4. Entalpia reakcji $\Delta H_{r,T}^\circ$ w temperaturze T

Na rysunku 2.4 przedstawiono schemat takiego hipotetycznego procesu, w którym $\Delta H_{r,T}^\circ$ oznacza entalpię reakcji w temperaturze T , ΔH_{sub} i ΔH_{prod} to zmiana entalpii substratów i produktów reakcji wskutek ogrzania (oziębienia) ich od temperatury

298,15 K do temperatury reakcji (dla uproszczenia w indeksie dolnym będą opuszczane cyfry po przecinku). Zakłada się, że substraty i produkty reakcji mają taką samą temperaturę, ale to nie musi być regułą. Równaniem pomocniczym do obliczania entalpii reakcji w temperaturze T będzie więc

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \Delta H_{\text{prod}} - \Delta H_{\text{sub}} \quad (2.3.1)$$

gdzie ΔH_{sub} i ΔH_{prod} są określone następująco

$$\Delta H_{\text{prod}} = \sum_j |\nu_j| \Delta H_i, \quad \Delta H_{\text{sub}} = \sum_i |\nu_i| \Delta H_i$$

Równanie (2.3.1) można zapisać w postaci uogólnionej, w której uwzględni się zarówno wpływ temperatury, jak i ciśnienia na entalpię reakcji.

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,p,T} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T \left[\left(\frac{\partial H_{\text{prod}}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial H_{\text{sub}}}{\partial T} \right)_P \right] dT \\ + \int_{298}^P \left[\left(\frac{\partial H_{\text{prod}}}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial H_{\text{sub}}}{\partial P} \right)_T \right] dP \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

Przeanalizujemy teraz sposób obliczania entalpii reakcji w temperaturze innej niż 298 K, korzystając ze schematu na rys. 2.4. Dla uproszczenia założymy, że reakcja przebiega w fazie gazowej pod stałym ciśnieniem równym ciśnieniu standardowemu. Wtedy w równaniu (2.3.2) może zostać opuszczony człon całki oznaczonej względem ciśnienia. Przyjmujemy, że równanie stechiometryczne reakcji można opisać równaniem:

$$0 = -\nu_A A - \nu_B B + \nu_C C + \nu_D D \quad (2.3.3)$$

w którym A i B są substratami, a C i D – produktami reakcji. Reakcję tę można zapisać tradycyjnie, tak jak chemicy ciągle jeszcze zapisują reakcje chemiczne.

$$|\nu_A|A + |\nu_B|B = |\nu_C|C + |\nu_D|D \quad (2.3.4)$$

Zakładamy ponadto, że substraty mają taką samą temperaturę jak produkty. Jeżeli zgodnie ze schematem na rys. 2.4 będziemy obliczać tradycyjnie $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}$ i $\Delta H_{\text{prod}}^{\circ}$, aby potem wykonać odejmowanie, to należy użyć znaków wartości bezwzględnej podobnie jak w równaniu (2.3.4).

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ} = \int_{298}^T (|\nu_A| c_{p,A}^{\circ} + |\nu_B| c_{p,B}^{\circ}) dT \quad (2.3.5)$$

$$\Delta H_{\text{prod}}^{\circ} = \int_{298}^T (|\nu_C| c_{p,C}^{\circ} + |\nu_D| c_{p,D}^{\circ}) dT \quad (2.3.6)$$

Wyrażenia oznaczające zależność molowej pojemności cieplnej od temperatury mają znaną już postać szeregu potęgowego.

$$c_{pi}^{\circ} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3$$

dla wszystkich czterech reagentów. Po uwzględnieniu współczynników stechiometrycznych reakcji otrzymamy udziały poszczególnych reagentów.

$$\nu_A c_{p,A}^{\circ} = \nu_A (a_A + b_A T + c_A T^2 + d_A T^3) \quad (2.3.7a)$$

$$\nu_B c_{p,B}^{\circ} = \nu_B (a_B + b_B T + c_B T^2 + d_B T^3) \quad (2.3.7b)$$

$$\nu_C c_{p,C}^{\circ} = \nu_C (a_C + b_C T + c_C T^2 + d_C T^3) \quad (2.3.7c)$$

$$\nu_D c_{p,D}^{\circ} = \nu_D (a_D + b_D T + c_D T^2 + d_D T^3) \quad (2.3.7d)$$

Zdefiniujemy teraz wielkość Δc_p° jako

$$\Delta c_p^{\circ} = \sum_i \nu_i c_{p,i}^{\circ} \quad (2.3.8)$$

oraz zmiany współczynników

$$\Delta a = \sum_i \nu_i a_i \quad (2.3.9a)$$

$$\Delta b = \sum_i \nu_i b_i \quad (2.3.9b)$$

$$\Delta c = \sum_i \nu_i c_i \quad (2.3.9c)$$

$$\Delta d = \sum_i \nu_i d_i \quad (2.3.9d)$$

Podstawiając otrzymane zależności do równania (2.3.8) otrzymamy uproszczone wyrażenie przedstawiające różnicę pojemności cieplnej produktów i substratów reakcji:

$$\Delta c_p^{\circ} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta d T^3 \quad (2.3.10)$$

Możemy zatem, jeżeli znamy standardową entalpię reakcji w jednej temperaturze, np. 298 K, obliczyć standardową entalpię reakcji $\Delta H_{r,T}^{\circ}$ w innej temperaturze:

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p^{\circ} dT = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta d T^3) dT \quad (2.3.11)$$

Wartość $\Delta H_{r,298}^\circ$ odnosi się oczywiście do temperatury 298,15 K. Jeżeli w przebiegu całkowania występują przemiany fazowe substratów lub produktów reakcji, należy to uwzględnić. Zakładając, że w temperaturze T_f występuje przemiana fazowa któregoś z reagentów, wyrażenie (2.3.11) przekształcamy do postaci

$$\Delta H_{r,T}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p^\circ dT + \nu_i \Delta H_i^{\circ,f} + \int_{T_f}^T \Delta c_p^{\circ,f} dT \quad (2.3.12)$$

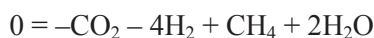
gdzie: $\Delta H_i^{\circ,f}$ – entalpia przemiany fazowej, ν_i – współczynnik stechiometryczny reagenta zmieniającego stan skupienia, T_f – temperatura przemiany fazowej, $\Delta c_p^{\circ,f}$ – średnia pojemność cieplna reagentów powyżej temperatury przejścia fazowego.

Jeżeli całkowanie przeprowadza się bez ustalania granic całkowania, to dla układu, w którym wszystkie reagenty występują w stanie gazowym

$$\Delta H_{r,T}^\circ = \int \Delta c_p^\circ dT + I_1 = \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 + \frac{\Delta d}{4} T^4 + I_1 \quad (2.3.13)$$

gdzie: I_1 – stała całkowania, którą można obliczyć z warunków brzegowych, podstawiając $T = 298,15$ K i w miejsce $\Delta H_{r,T}^\circ$ wartość standardowej entalpii reakcji $\Delta H_{r,298}^\circ$. Po wyznaczeniu stałej całkowania I_1 można już obliczać entalpię reakcji w dowolnej temperaturze, jeżeli reagenty nie ulegają przemianom fazowym w rozważanym zakresie temperatur.

Przykład 2.8. Dana jest następująca reakcja chemiczna:



Zakładając, że istnieje katalizator, który pozwala osiągać 100% konwersję,

Obliczyć ilość ciepła, które trzeba dostarczyć lub odprowadzić, aby reakcję tę przeprowadzić w temperaturze 773 K. Temperatura dostarczanych substratów i produktów odprowadzanych z reaktora jest taka sama jak w reaktorze.

Sporządzić wykres zależności entalpii reakcji od temperatury w zakresie 273–1200 K.

Rozwiązanie. Dane termochemiczne: CO_2 H_2 CH_4 H_2O (w stanie gazowym)

$H_f^\circ(298 \text{ K})$, kJ/mol

Związek (stan gazowy)	$\Delta H_{f,298}^\circ$, kJ/mol	$c_p^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3$, J/(mol·K)			
		a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^8$
CO_2	-393,8	19,795	7,343	-5,601	1,715
H_2	0	27,143	0,9273	-1,380	0,7645
CH_4	-74,8	19,251	5,212	1,197	-1,131
H_2O	-241,6	32,243	0,1923	1,055	-0,3596

Podobnie jak w poprzednim przykładzie odczytujemy z tabel wartości pojemności cieplnych substratów i produktów i korzystając z wzorów (2.3.9a–d) obliczamy różnicę pojemności cieplnej Δc_p°

$$\Delta c_p^\circ = -44,63 - 5,455 \cdot 10^{-2}T + 1,443 \cdot 10^{-4}T^2 - 6,623 \cdot 10^{-8}T^3$$

Standardowa entalpia reakcji w temperaturze 298 K wynosi

$$\Delta H_{r,298}^\circ = -(-393,8) + 2(-241,6) + (-74,8) = -164,2 \text{ kJ}$$

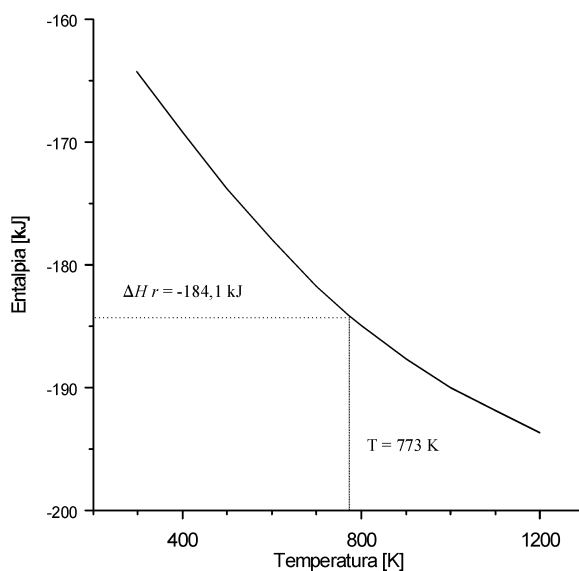
Entalpię reakcji w temperaturze T oblicza się z zależności:

$$\Delta H_{r,T}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$+ \int_{298}^T (-44,63 - 5,455 \cdot 10^{-2}T + 1,443 \cdot 10^{-4}T^2 - 6,623 \cdot 10^{-8}T^3) dT$$

Podstawiając $T = 773 \text{ K}$, obliczymy entalpię reakcji w tej temperaturze. Po obliczeniu otrzymujemy

$$\Delta H_{r,773}^\circ = -184,1 \text{ kJ/mol CO}_2$$



Rys. 2.5. Zależność entalpii reakcji (przykład 2.8) od temperatury

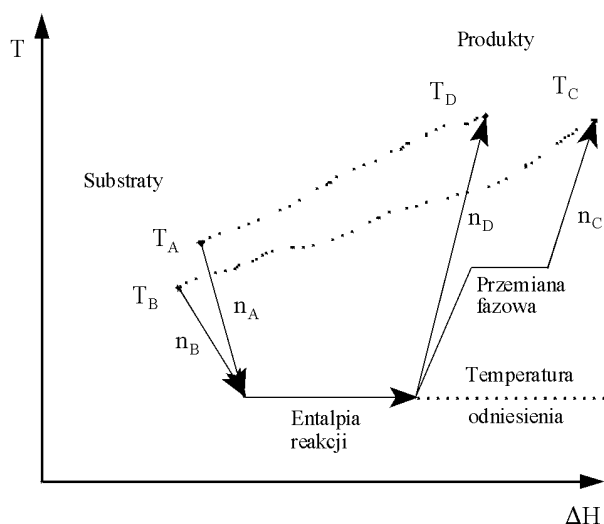
Podstawiając dowolne wartości T z przedziału 273–1200 K, obliczamy odpowiadające im wartości $\Delta H_{r,T}^\circ$, a następnie sporządzamy wykres (rys. 2.5). Wynika z niego, że reakcja ta jest egzotermiczna, a wartość jej entalpii maleje wraz ze wzrostem temperatury.

W przykładzie 2.8 założono, że dostarczane substraty mają taką samą temperaturę jak produkty. Może to się zdarzyć w praktyce, ale zwykle jednak w procesach rzeczywistych temperatura substratów i produktów bywa ustalana eksperymentalnie, tak aby wykorzystać dodatkowo ciepło reakcji. Ponadto reagenty niezwykle rzadko wchodzi do reakcji w czystej postaci, bez żadnych substancji, które stanowią czasem zbędny balast, bywa jednak, że muszą być obecne, gdy np. zachodzi niebezpieczeństwo powstania mieszaniny wybuchowej. Wtedy dodatek składnika obojętnego, np. azotu, staje się koniecznością.

Reakcje chemiczne rzadko przebiegają ze stuprocentową wydajnością, jak np. reakcje spalania. Na ogół jednak wskutek niepełnego przereagowania substratów, będą one obecne w strumieniu wychodzącym z reaktora. W bilansie energetycznym reakcji wszystkie składniki w strumieniu wchodzącym i wychodzącym muszą być uwzględnione. Daje to ostateczną odpowiedź, ile ciepła należy odprowadzić lub dostarczyć do układu, aby utrzymać w stanie stacjonarnym optymalne warunki reakcji chemicznej.

Rozważmy jeszcze raz reakcję (2.3.3), ale tym razem przy następujących założeniach:

- temperatura substratu A na wejściu jest inna niż substratu B,
- temperatura produktów na wyjściu jest inna niż temperatura substratów,
- produkt C podlega przemianie fazowej między temperaturą 298 K a temperaturą na wyjściu z reaktora.



Rys.2.6. Sposób obliczania entalpii w procesie z reakcją chemiczną.

Linie ciągłe wskazują arbitralną drogę obliczania, linie przerywane obrazują rzeczywistą drogę przejścia wybieraną przez materiały.

W praktyce ta ostatnia może być nieznaną

Sporządzając bilans energetyczny takiego procesu, należy – jak poprzednio – wybrać stan standardowy (zwykle $P = 1,0 \text{ atm}$, $T = 298,15 \text{ K}$). Następnie należy obliczyć zmiany entalpii dla każdego strumienia wchodzącego i wychodzącego względem wy-

branego stanu odniesienia. Wygodnie jest obliczać oddzielnie zmiany entalpii strumieni, a nawet indywidualnych składników, entalpie przemian fazowych oraz entalpie reakcji. Każda zmiana entalpii związana z przemianą fazową substratów lub produktów nie uwzględniona w entalpii tworzenia musi być brana pod uwagę w ogólnym bilansie energii. Ponieważ entalpia jest funkcją stanu, można w obliczeniach wybrać dowolną drogę przemian. Na rysunku 2.6. przedstawiono schematycznie sposób obliczania zmiany entalpii w procesie, który rozważamy.

2.4. Praca sprężania i ekspansji gazów

Praca w równaniu bilansu energetycznego nie może być pominięta, jeżeli mamy do czynienia z kompresją lub z ekspansją gazów. Aby obliczyć pracę objętościową, można zastosować równanie

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (2.4.1)$$

w którym należy uwzględnić odpowiednią zależność między ciśnieniem a objętością gazu. Jeżeli sprężanie lub rozprężanie jest izotermiczne, to dla jednostki masy idealnego gazu mamy:

$$PV = \text{const} \quad (2.4.2)$$

i praca wykonana

$$W = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{RT_1}{M} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.4.3)$$

Indeks 1 odnosi się do stanu początkowego, a indeks 2 – do stanu końcowego. W urządzeniach przemysłowych sprężanie lub rozprężanie jest przemianą politropową, opisaną wyrażeniem

$$PN^n = \text{const} \quad (2.4.5)$$

Pracę dostarczoną lub wykonaną oblicza się wtedy z następującego równania

$$W = ZP_1V_1 \frac{n}{n-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(n-1)/n} - 1 \right] = \frac{ZRT_1}{M} \frac{n}{n-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(n-1)/n} - 1 \right] \quad (2.4.6)$$

w którym Z jest współczynnikiem ściśliwości, R – stałą gazową, M – masą cząsteczkową gazu. Wartość n zależy od rodzaju i sposobu pracy urządzenia.

Pracę potrzebną do sprężenia gazu lub uzyskaną wskutek jego rozprężania można oszacować, obliczając pracę jak dla gazu idealnego i mnożąc jej wartość przez odpowiedni współczynnik efektywności. Dla sprężarek tłokowych np. oblicza się zwykle pracę izentropową ($n = \gamma$), dla maszyn odśrodkowych zaś – pracę politropową.

Dla wielu substancji są dostępne tablice czteroparametrowe (diagramy Moliera), z których można odczytać entalpię i entropię dla różnych wartości początkowych i końcowych ciśnienia oraz temperatury i na tej podstawie obliczać pracę izentropową dla gazu idealnego.

Jeżeli diagramy tego rodzaju są niedostępne, np. dla złożonych mieszanin, to można posłużyć się metodą Schultza, za pomocą której określa się pracę politropową na podstawie dwóch parametrów X i Y , nazwanych uogólnionymi funkcjami ściśliwości [39].

$$X = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - 1 \quad (2.4.7)$$

$$Y = -\frac{P}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.4.8)$$

Schultz sporządził wykresy funkcji X i Y , przyjmując jako współrzędne parametry zredukowane. Wykresy te służą do obliczenia wykładnika politropy n (równ. (2.4.4)) i do wyznaczenia wykładnika temperatury politropowej m w następującym równaniu:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^m \quad (2.4.9)$$

w którym dla procesu sprężania wartość m oblicza się z równania:

$$m = \frac{ZR}{c_p} \left(\frac{1}{E_p} + X \right) \quad (2.4.10)$$

dla rozprężania zaś z równania:

$$m = \frac{ZR}{c_p} (E_p + X) \quad (2.4.11)$$

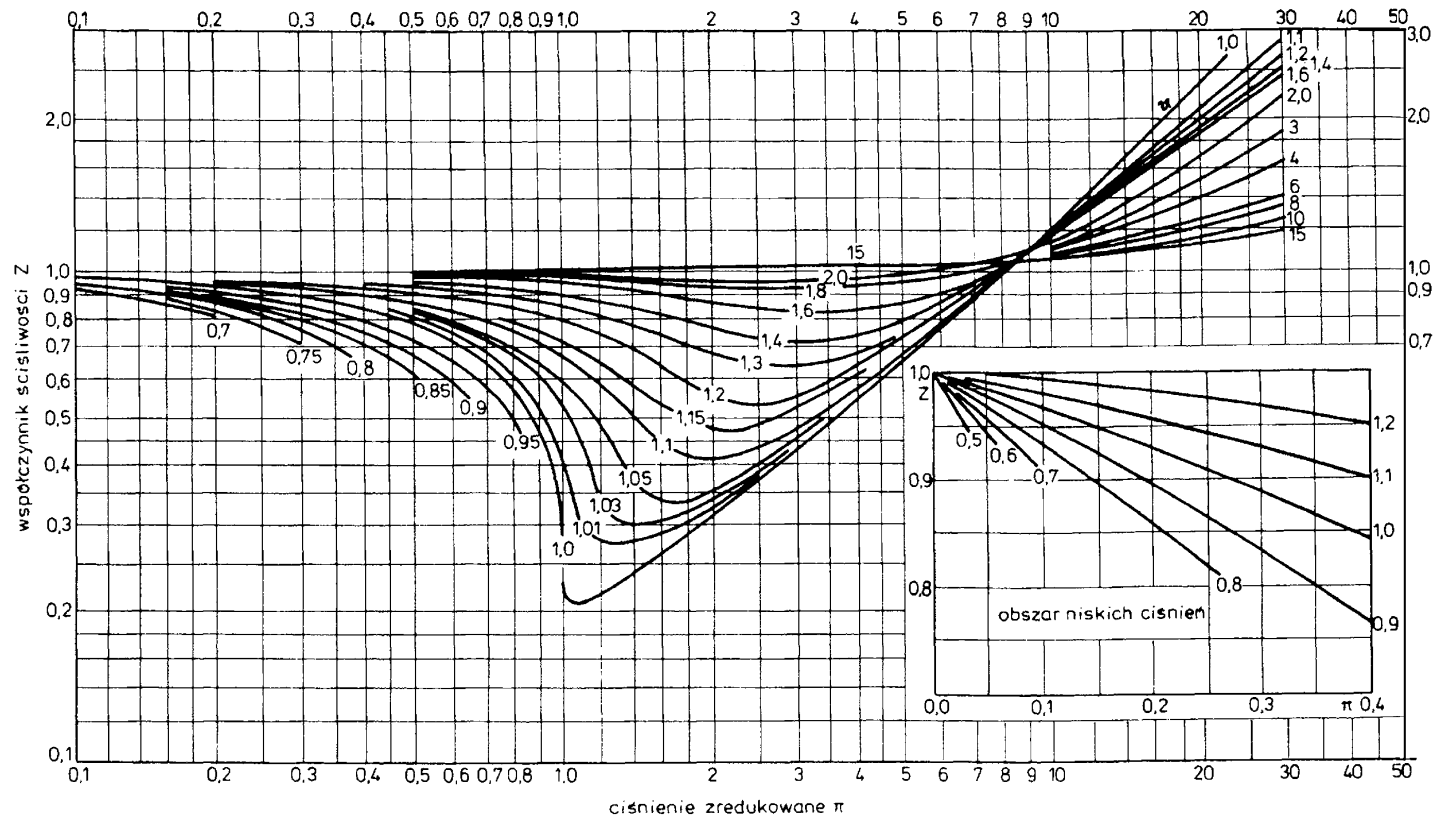
E_p jest efektywnością politropową zdefiniowaną następująco:

- dla sprężania

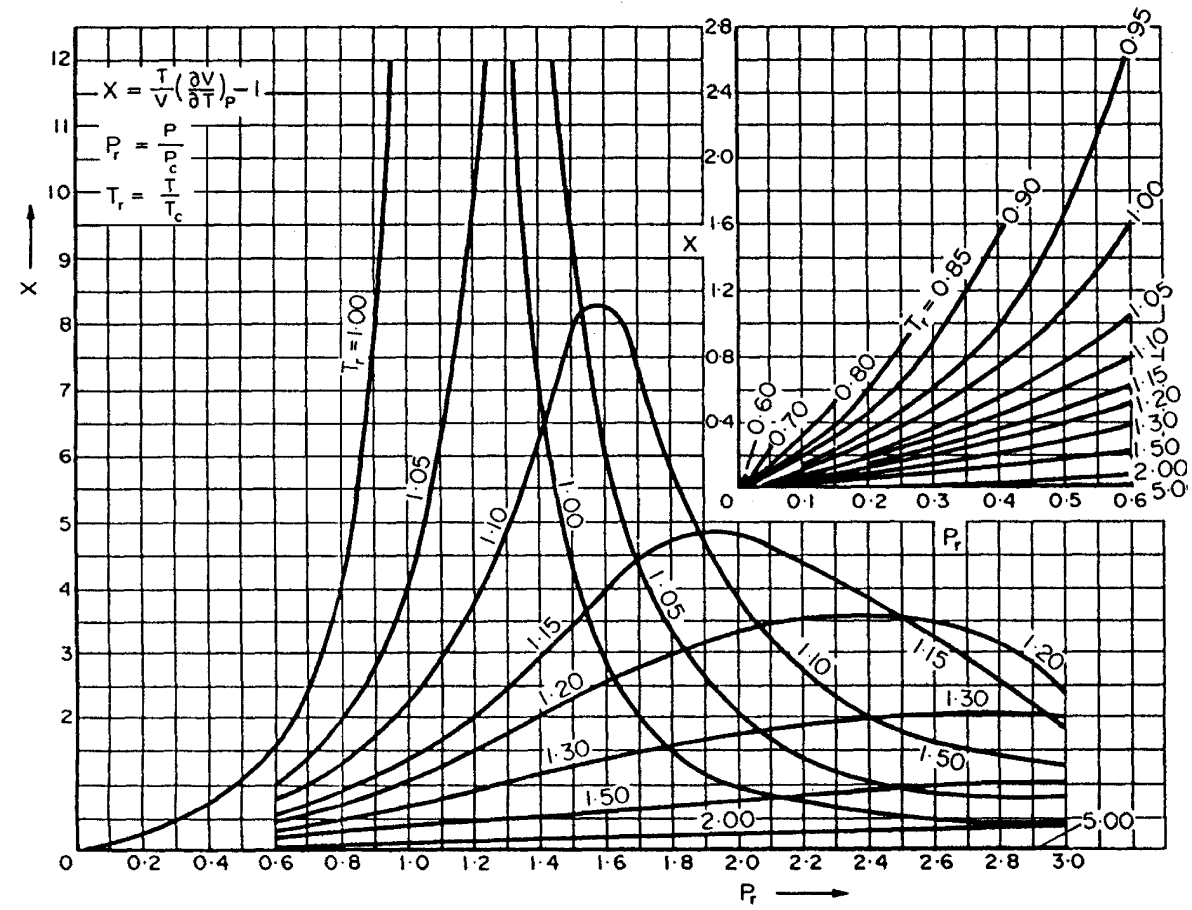
$$E_p = \frac{\text{praca politropowa}}{\text{praca realnie potrzebna}}$$

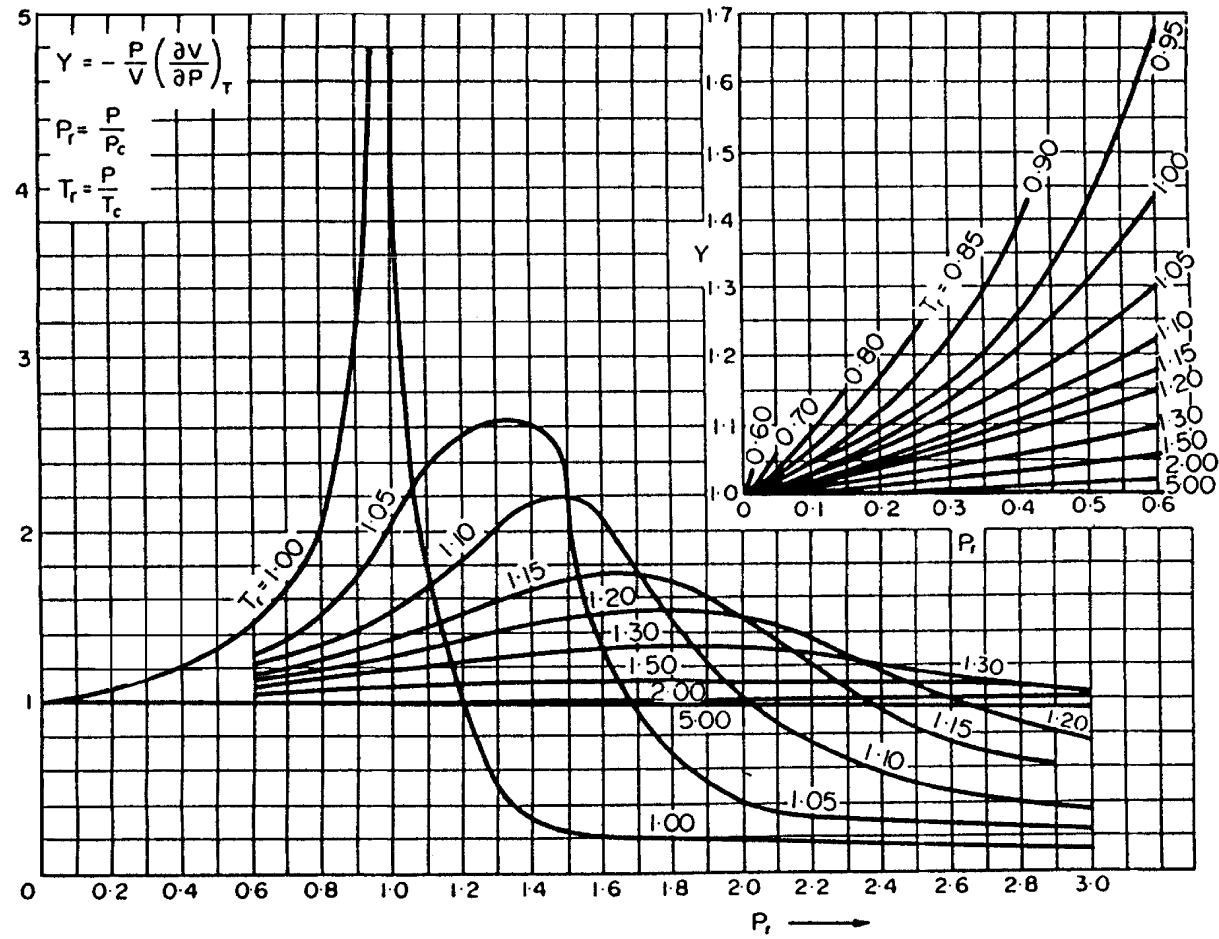
- dla rozprężania

$$E_p = \frac{\text{praca realnie wykonana}}{\text{praca politropowa}}$$



Rys. 2.7. Współczynnik ściśliwości jako funkcja parametrów zredukowanych Tr i Pr

Rys. 2.8. Funkcja ściśliwości X według Schultza [40]



Rys. 2.9. Funkcja ściśliwości Y według Schultza [40]

Wartość E_p można odczytać z wykresów. Przykład jednego z takich wykresów przedstawiono na rys. 2.10:

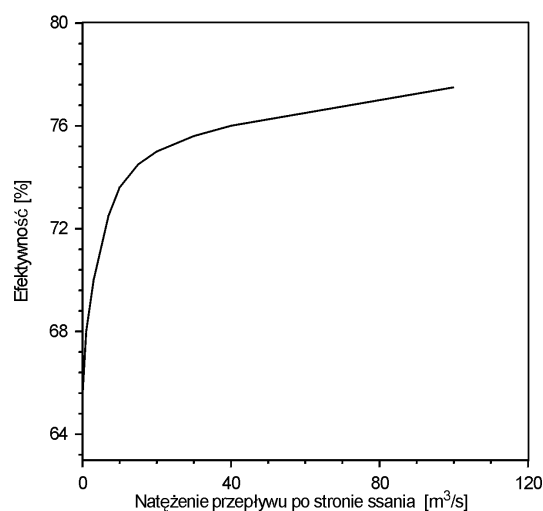
$$n = \frac{1}{Y - m(1 + X)} \quad (2.4.12)$$

Gdy urządzenia pracują w warunkach odbiegających od warunków krytycznych, równania (2.4.9)–(2.4.11) upraszczają się (odpowiednio) do następującej postaci:

$$m = \frac{\gamma - 1}{\gamma E_p} \quad (2.4.13)$$

$$m = \frac{(\gamma - 1) E_p}{\gamma} \quad (2.4.14)$$

$$n = \frac{1}{1 - m} \quad (2.4.15)$$

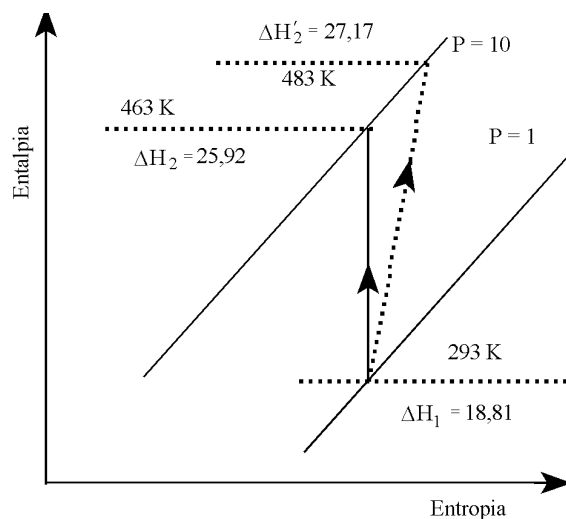


Rys. 2.10. Efektywność politropowa sprężarek odśrodkowych

Wyrażenia powyższe mogą być używane do obliczania pracy politropowej oraz temperatury gazu na wyjściu. Sposób obliczania pracy (energii) dostarczonej lub odzyskiwanej podczas sprężania lub rozprężania gazów przedstawiają następujące przykłady:

Przykład 2.9. Na stacji przesyłowej spręża się metan od ciśnienia atmosferycznego do ciśnienia 10 bar w ilości 8000 kg/h. Sprężarka pracuje z wydajnością izentropową równą 0,85. Obliczyć ilość energii dostarczonej do sprężarki oraz oszacować temperaturę gazu na wyjściu.

Rozwiązanie. Przywołamy tutaj fragment wykresu Moliera sporządzonego dla metanu.



Rys. 2.11. Wykres Moliera

Na wykresie przedstawiono entalpię i entropię metanu w zależności od temperatury i ciśnienia. Dla początkowego ciśnienia 1 bar oraz temperatury pokojowej odczytujemy wartości entalpii $\Delta H_1 = 18,81$ kJ/mol. Przemierzając się wzdłuż drogi izentropowej, odczytujemy dla $P = 10$ bar entalpię $\Delta H_2 = 25,92$ kJ/mol oraz temperaturę gazu – 463 K. Zmiana entalpii wskutek pracy wykonanej izentropowo wynosi:

Praca izentropowa: $25,92 - 18,81 = 7,11$ kJ/mol.

Dla efektywności izentropowej: 0,85.

Praca rzeczywiście wykonana = $7,11 / 0,85 = 8,36$ kJ/mol.

Entalpia końcowa wynosi zatem: $\Delta H'_2 = 18,81 + 8,36 = 27,17$ kJ/mol.

Dla wartości $\Delta H'_2$ odczytujemy z wykresu Moliera wyjściową temperaturę gazu – 483 K.

Znając wydatek energii w odniesieniu do 1 mola, możemy obliczyć energię potrzebną do sprężenia wymaganej ilości gazu oraz teoretyczną moc silnika do sprężarki:

Zapotrzebowanie energii: $(8000/16) \cdot 8,36 \cdot 1000 = 4,18 \cdot 10^6$ kJ/h.

Zapotrzebowanie mocy silnika: $(4,18 \cdot 10^6) / 3600 = 1,161$ MW.

Przykład 2.10. W procesie produkcji kwasu azotowego jedną z końcowych operacji jest absorpcja tlenków azotu w wodzie pod zwiększonym ciśnieniem. Gaz opuszczający wieżę absorpcyjną pod ciśnieniem 6,0 bar i w temperaturze 298 K zawiera ponad 99,5% obj. z azotu; resztę stanowią ślady NO, NO₂, pary wodnej (nasyconej w 520 K) oraz gazów inertnych. W celu odzyskania energii sprężony gaz używa się do

napędu turbiny, gdzie ulega on dekompresji do ciśnienia 1,5 bar. Natężenie przepływu gazu wynosi 10 000 kmol/h.

Oszacować temperaturę gazu na wyjściu z turbiny, jeżeli:

- nie było wstępnego podgrzewania gazu na wejściu,
- gaz był wstępnie podgrzewany do temperatury 673 K.

Obliczyć, jaką teoretyczną moc może uzyskać turbina, jeżeli zastosowano wstępne podgrzewanie gazu.

Rozwiązanie. Gaz opuszczający wieżę składa się w 99,5% z azotu, można zatem przyjąć do obliczeń, że ma on parametry fizyczne zbliżone do parametrów czystego azotu.

Dane wyjściowe: $F = 10\,000$ kmol/h, ciśnienie krytyczne azotu $P_c = 33,5$ bar, temperatura krytyczna azotu $T_c = 126,2$ K.

Objęściowe natężenie przepływu gazu na wyjściu:

$$(10\,000/3600) \cdot 22,4 \cdot (1/1,5) = 41,5 \text{ m}^3/\text{s}.$$

Z wykresu na rys. 2.10 odczytujemy efektywność politropową: $E_p = 0,75$.

Obliczamy teraz parametry zredukowane na wejściu gazu:

$$P_r = (6/33,5) = 0,18; \quad T_r = (298/126,2) = 2,4.$$

Dla tych parametrów zredukowanych można przyjąć, że współczynnik ściśliwości wynosi 1 ($Z = 1$). Można też zastosować uproszczone równania (2.4.13)–(2.4.15). Dla azotu $\gamma = 1,4$, a zatem:

$$m = \frac{\gamma - 1}{\gamma} E_p = \frac{1,4 - 1}{1,4} \cdot 0,75 = 0,21; \quad n = \frac{1}{1 - m} = \frac{1}{1 - 0,21} = 1,27$$

• Temperatura na wyjściu z turbiny, jeżeli nie było wstępnego podgrzewania gazu, wynosi:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^m = 298 \left(\frac{1,5}{6,0} \right)^{0,21} = 223 \text{ K}$$

Oznacza to, że ślady wody będą ulegały kondensacji, co może poważnie zakłócać pracę turbiny.

• Temperatura na wyjściu z turbiny, jeżeli gaz wchodzący zostaje podgrzany do 673 K:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^m = 673 \left(\frac{1,5}{6,0} \right)^{0,21} = 503 \text{ K}$$

Praca wykonywana przez gaz na drodze rozprężania politropowego (równanie (2.4.6))

$$W = 1 \cdot 673 \cdot 8,314 \frac{1,27}{1,27-1} \left[\left(\frac{1,5}{6,0} \right)^{\frac{1,27-1}{1,27}} - 1 \right] = -6715,5 \text{ kJ/mol}$$

Praca wykonana: $WE_p = -6715,5 \cdot 0,75 = -5036,6 \text{ kJ/kmol}$.

Uzyskana moc turbiny = $-5036,6 \cdot (10000/3600) = -113990 \text{ kJ/s} = -13,99 \text{ MW}$.

Przyjmując, że praca wykonana przez układ ma wartość ujemną, postawiliśmy znak minus przed wartością mocy, uznając, że moc generowana przez układ ma również znak minus. W niektórych podręcznikach można znaleźć zapis, zgodnie z którym praca wykonana na zewnątrz układu ma znak dodatni, wtedy oczywiście moc również będzie miała znak dodatni.

2.5. Analiza bilansu energetycznego jednostki procesowej

Energia jest przekazywana do układu jako praca bądź jako ciepło. Żaden układ nie zawiera ciepła, lecz przekazanie ciepła do układu lub wykonanie pracy zmienia jego energię wewnętrzną. Przyjmuje się, że ciepło pobierane przez układ ma wartość dodatnią, a ciepło oddawane ma wartość ujemną.

Zasada zachowania masy zastosowana do jednostki procesowej w stanie ustalonym ma postać

$$\sum_{i=1}^N F_i x_{ij} = 0 \quad (2.5.1)$$

gdzie F_i jest strumieniem (natężeniem przepływu) i wraz z jego znakiem. Zgodnie z zastosowaną konwencją przyjmuje się, że strumień jest dodatni, gdy dotyczy substancji wchodzących do jednostki, ujemny zaś, gdy odnosi się do substancji wychodzących z jednostki. Energia oddawana przez układ ma wartość ujemną, a pochłaniana – wartość dodatnią. Każdemu składnikowi j nie uczestniczącemu w reakcji odpowiada jedno równanie typu (2.5.1).

Dla tych składników, które uczestniczą w reakcji chemicznej, obowiązuje zasada zachowania atomów, w związku z czym równanie (2.5.1) nie może być stosowane. Aby uwzględnić reakcję chemiczną w układzie, w bilansie masowym należy wziąć pod uwagę stechiometrię reakcji chemicznych, czego wynikiem jest następująca postać równania

$$\sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_c} F_i x_{ij} m_{jk} = 0 \quad (2.5.2)$$

w którym: m_{jk} – liczba atomów k pierwiastka w cząsteczce składnika j . Każdemu pierwiastkowi znajdującemu się w składnikach reagujących odpowiada jedno równanie typu (2.5.2), ale równania te mogą nie być niezależne.

Zasada zachowania energii dla jednostki procesowej w stanie ustalonym ma postać

$$\sum_{i=1}^{N_s} F_i \Delta H_i + \sum \frac{dQ_i}{dt} + \sum \frac{dW_i}{dt} = 0 \quad (2.5.3)$$

F_i jest strumieniem wyrażonym w molach (kilomolach) na jednostkę czasu, a ΔH_i – entalpią molową. Każdy człon równania (2.5.3) ma wymiar jednostki energii na jednostkę czasu. Człon dQ_i/dt jest natężeniem przepływu ciepła przez granicę jednostki procesowej, dW_i/dt – natężeniem przepływu energii w postaci pracy.

Wszystkie strumienie energii mają znaki zgodne z przyjętą konwencją: dodatni – kierunek do wnętrza jednostki procesowej, ujemny – kierunek na zewnątrz jednostki procesowej.

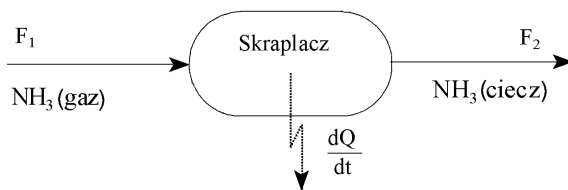
Ujemna wartość dQ_i/dt oznacza, że ciepło przepływa od jednostki procesowej do otoczenia (proces egzotermiczny). Dodatnia wartość dW_i/dt oznacza, że praca jest wykonana na jednostce procesowej przez otoczenie.

Przepływ ciepła przez granicę jednostki procesowej odbywa się według mechanizmu promieniowania i przewodzenia. Praca może być elektryczna lub mechaniczna. Pracy potrzebnej do wtłoczenia strumienia masy do lub na zewnątrz jednostki procesowej nie zapisuje się jako oddzielny człon, lecz jest ona uwzględniona w entalpii strumienia masy.

Dla określenia oddziaływania jednostki procesowej z otoczeniem ważne jest uprzednie określenie jej granic. Jeżeli występuje więcej niż jedno oddziaływanie związane z wymianą masy, ciepłem lub pracą, to potrzebne jest sumowanie zgodnie z równaniem (2.5.3). Ponieważ równanie to dotyczy stanu ustalonego, muszą wystąpić co najmniej dwa strumienie masy (zasilanie i produkt).

Obliczanie entalpii odnosi się do miejsca, w którym strumień przekracza granicę jednostki procesowej.

Przykład 2.11. Czysta przegrzana para amoniaku pod ciśnieniem 1,7 MPa i w temperaturze 333 K jest skraplana pod stałym ciśnieniem. Powstająca ciecz znajduje się w równowadze z parą. Molowy strumień amoniaku jest równy 100 kmol/h. Obliczyć, jaka musi być szybkość odprowadzania ciepła, aby skraplacz pracował w stanie ustalonym.



Rys. 2.12. Schemat skraplania amoniaku

Rozwiązanie. Bilans energetyczny sprowadza się do zastosowania równania (2.5.3), które w tym przypadku ma postać

$$F_1 \Delta H_1 - F_2 \Delta H_2 - \frac{dQ}{dt} = 0$$

Należy zwrócić uwagę na stosowanie konwencji o znakach: dodatni dla strumieni wchodzących, a ujemny – dla strumieni opuszczających skraplacz. Zauważmy ponadto, że drugim równaniem, bilansującym przepływ masy jest

$$F_1 = F_2$$

Rozwiązując te dwa równania względem dQ/dt , otrzymamy

$$\frac{dQ}{dt} = F_1 (\Delta H_1 - \Delta H_2)$$

Wartości entalpii można znaleźć w tablicach. Oto dane potrzebne do rozwiązania naszego przykładu.

Stan	T , K	P , MPa	ΔH^* , kJ/kmol
Para przegrzana NH_3	333	1,7	-45,51
Ciecz NH_3 w równowadze z parą	316,3	1,7	-65,56

*Dane z programu CHEMCAD

Rozwiązaniem zadania jest:

$$\frac{dQ}{dt} = F_1 (\Delta H_1 - \Delta H_2) = 100(-65,56 - (-45,51)) = -2004,88 \text{ MJ/h}$$

Odpowiedź: Aby skraplacz pracował w warunkach ustalonych, należy odprowadzać wydzielone ciepło w ilości -2004,88 MJ/h.

W bardziej skomplikowanym zadaniu, w którym występuje jednostka procesowa z kilkoma strumieniami wieloskładnikowymi i kilkoma parametrami procesowymi, niezbędne jest przeprowadzenie analizy, której celem będzie określenie liczby zmiennych projektowych i znalezienie sposobu rozwiązania układu równań.

Dla zastosowania równania (2.5.3), potrzebna jest entalpia ΔH_i każdego strumienia. Zgodnie z zasadami termodynamiki entalpia molowa strumienia jednofazowego zawierającego N_c składników jest funkcją $N_c + 1$ zmiennych intensywnych. Dogodnym zespołem zmiennych intensywnych jest temperatura, ciśnienie i skład. Dla każdego strumienia

$$\Delta H_i = \Delta H(T, p, x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iN_c-1})$$

zmienne t_e , w liczbie $N_c + 1$, są niezależne. Ułamek molowy N_c -tego składnika nie jest niezależny; jest on określony przez warunek nałożony na ułamki molowe dla strumienia i

$$x_{i1} + x_{i2} + \dots + x_{iN_c} = 1$$

Równania opisujące działanie jednostki procesowej można podzielić na pięć grup:

- 1) ograniczenia procesowe,
- 2) równania bilansu materiałowego,
- 3) równania ograniczeń dla ułamków molowych (po jednym równaniu na strumień),
- 4) równania określające entalpię (po jednym na strumień),
- 5) równanie bilansu energetycznego (jedno dla jednostki procesowej).

Ponieważ entalpia jest funkcją składu, a także temperatury T i ciśnienia P , zmiennymi charakteryzującymi każdy strumień są:

Typ zmiennej	Liczba zmiennych
Skład	N_c
T, P	2
Natężenie przepływu	1
Entalpia	1

W zagadnieniach związanych z bilansem energetycznym występuje zatem $N_c + 4$ zmiennych dla każdego strumienia. Liczba wszystkich zmiennych dla jednostki procesowej wynosi

$$N_v = N_s(N_c + 4) + N_q + N_w + N_p$$

N_q jest liczbą wyrażen opisujących ciepło, N_w – liczbą wyrażen opisujących pracę, pozostałe wielkości zaś mają swe zwykłe znaczenie.

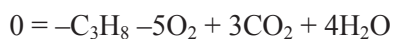
Liczbę zmiennych projektowych dla jednostki procesowej opisuje równanie:

$$N_d = N_v - N_e$$

Przypomnijmy, że N_e oznacza liczbę niezależnych równań, które opisują daną jednostkę procesową.

Dla przybliżenia sposobu wykonywania bilansów energetycznych (cieplnych) posłużą kolejne przykłady.

Przykład 2.12. W piecu jako paliwo spala się propan zgodnie z następującą reakcją chemiczną



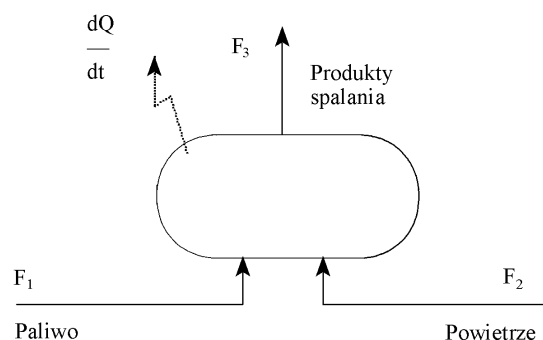
Dla ułatwienia przyjmiemy, że propan ulega całkowitemu spalaniu. Wartości zmiennych projektowych do bilansu materiałowego są następujące:

$F_1 = 1$ kmol/h (podstawa bilansu), stosunek molowy powietrze/propan F_2/F_1 wynosi 28.

Obliczyć ciepło dostarczane przez ten piec.

Proces spalania propanu przedstawiono schematycznie na rys. 2.13.

Rozwiązanie. Sporządzimy najpierw bilans materiałowy, który zawsze poprzedza bilans cieplny. Można by było wprawdzie rozwiązywać te dwa zadania równocześnie, ale wówczas otrzymalibyśmy wiele równań, w tym równań nieliniowych, przez co zadanie stałoby się bardziej skomplikowane. Wykonamy łączny bilans masowy i energetyczny tego procesu, a przy okazji poznamy sposób symulacji procesów za pomocą programu komputerowego.



Rys. 2.13. Schemat bilansowy procesu spalania (do przykładu 2.12)

Przyjmujemy następujące oznaczenia składników: 1 – C_3H_8 , 2 – O_2 , 3 – CO_2 , 4 – H_2O , 5 – N_2 .

- Bilans materiałowy

Istotą bilansu materiałowego jest obliczenie natężenia przepływu i składu strumienia 3. Reakcja spalania jest szybka i nieodwracalna, nie będzie więc ograniczeń wynikających z uwzględnienia stałej równowagi ($K \gg 1$), a w strumieniu gazów spalinowych nie będzie niezużytego propanu. Zakładamy, że paliwo to czysty propan, a powietrze zawiera 21% tlenu i 79% azotu.

- Ograniczenia procesowe

Stosunek ilości powietrza do ilości paliwa

$$\frac{F_2}{F_1} = 28 \quad (1)$$

Równania bilansu materiałowego

Składniki reagujące

$$C: 3F_1 = F_3x_{33} \quad (2)$$

$$H: 8F_1 = 2F_3x_{34} \quad (3)$$

$$O: 2F_2x_{22} = 2F_3x_{32} + 2F_3x_{33} + F_3x_{34} \quad (4)$$

Składniki obojętne

$$N: F_2x_{25} = F_3x_{35} \quad (5)$$

Ograniczenia dla ułamków molowych

$$x_{32} + x_{33} + x_{34} + x_{35} = 1 \quad (6)$$

Liczba zmiennych N_v : 10 (3 natężenia przepływu, 6 ułamków molowych i 1 parametr ograniczenia procesowego).

Liczba zmiennych decyzyjnych: $N_d = N_v - N_e = 10 - 6 = 4$.

Dogodnymi zmiennymi projektowymi (decyzyjnymi) są: F_1 oraz – po założeniu stosunku ilościowego strumieni 1 i 2 – także F_2 . Skład powietrza jest następujący: $x_{22} = 0,21$, $x_{25} = 0,79$.

Oznacza to, że pozostaje do rozwiązania układ równań (2)–(6). Rozwiązanie to okaże się niezwykle łatwe, jeżeli wprowadzimy następujące podstawienie:

$$f_{3i} = F_3x_{3i}$$

Iloczyn F_3x_{3i} oznacza natężenie przepływu składnika i (kmol/h) zawartego w strumieniu gazów spalinowych (3). Podstawienie to ogranicza się do równań (2)–(5), wartości ułamków molowych x_{3i} zostaną obliczone z wielkości f_{3i} . Po wstawieniu wielkości znanych otrzymany nowy zestaw równań, który ma niezwykle prostą postać:

$$f_{33} = 3$$

$$2f_{34} = 8$$

$$2f_{32} + 2f_{34} + f_{34} = 11,76$$

$$f_{35} = 22,12$$

Obliczone natężenia przepływu składników w strumieniu gazów spalinowych wynoszą:

$$O_2 (f_{32}): 0,88 \text{ kmol/h}$$

$$CO_2 (f_{33}): 3,00 \text{ kmol/h}$$

$$H_2O (f_{34}): 4,00 \text{ kmol/h}$$

$$N_2 (f_{35}): 22,12 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Razem: } 30 \text{ kmol/h}$$

Natężenie przepływu strumienia gazów odlotowych wynosi 30 kmol/h. Z wartości tych można obliczyć ułamki molowe bez korzystania w zasadzie z równania (6). Oto tabela bilansu materiałowego.

Nr strumienia	F_i , kmol/h	Skład strumienia (ułanki molowe)				
		C ₃ H ₈	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
1	1	1	0	0	0	0
2	28	0	0,21	0	0	0,79
3	30	0	0,0293	0,1	0,1333	0,7373

- Bilans energetyczny

Podstawą bilansu energetycznego będą wielkości przepływów masowych zestawionych w tabeli, odniesionych do 1 kmola propanu przy założeniu, że zostaje on w całości zużyty.

Równania i ograniczenia (dotyczą tylko bilansu energetycznego)

Ogólne równanie bilansowe

$$F_1\Delta H_1 + F_2\Delta H_2 - F_3\Delta H_3 - dQ/dt = 0 \quad (1)$$

Równania określające entalpię (zapisane w postaci funkcji)

$$\Delta H_1 = \Delta H_1(T_1, p_1) \quad (2)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_2(T_2, p_2, x_{22}) \quad (3)$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_3(T_3, p_3, x_{33}, x_{34}, x_{35}) \quad (4)$$

T_1, T_2, T_3 oraz p_1, p_2, p_3 oznaczają temperaturę i ciśnienie poszczególnych strumieni.

Liczba zmiennych:

$$N_v = 10 (\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3, T_1, T_2, T_3, p_1, p_2, p_3), dQ/dt)$$

Liczba zmiennych decyzyjnych:

$$N_d = N_v - N_e = 10 - 4 = 6$$

Wybrano: $p_1, p_2, p_3, T_1, T_2, T_3$ i odpowiednio przyporządkowano im wartości liczbowe:

$$p_1 = p_2 = p_3 = 0,1013 \text{ MPa}, T_1 = T_2 = 298,15 \text{ K}, T_3 = 1150 \text{ K}.$$

Posługując się znanymi wartościami F_1, F_2 i F_3 oraz zakładając, że właściwości gazów nie różnią się od właściwości gazów doskonałych, korzystamy z dowolnej bazy danych molowych pojemności cieplnych i standardowych entalpii tworzenia i obliczamy wartości $\Delta H_1, \Delta H_2$ oraz ΔH_3 , a następnie z ogólnego równania bilansu energetycznego (1) obliczamy dQ/dt .

Spalanie propanu w strumieniu powietrza jest reakcją chemiczną i entalpie strumieni oblicza się jak entalpie układów reagujących. Posłużą do tego równ. (2.3.1), (2.3.10) i (2.3.11). Dla strumienia 1, złożonego wyłącznie z propanu, entalpia równa się standar-

dowej entalpii tworzenia 1 kilomola propanu, c_{p1}° jest pojemnością cieplną strumienia 1. Ponieważ propan jest wprowadzany w temperaturze 298 K, możemy przyjąć, że

$$\Delta H_1 = \Delta H_{f1}^\circ + \int_{298,15}^{T_1} c_{p1}^\circ dT = 1 \cdot (-103,92) + 0 = -103,92 \text{ MJ/kmol}$$

Dla strumienia 2

$$\Delta H_2 = \sum_{j=2}^{N_c} x_{2j} \Delta H_{f2}^\circ + \int_{298,15}^{T_2} c_{p2,sr}^\circ dT = 0 + 0 = 0$$

ponieważ entalpie tworzenia azotu i tlenu z definicji są równe zero, a $T_0 = T_2$.

Dla strumienia 3 należy najpierw obliczyć średnią entalpię tworzenia oraz średnią molową pojemność cieplną (J/(mol·K)). Potrzebne do tego dane są zawarte w załączonej tabeli.

Składnik	ΔH_f° MJ/kmol	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^8$
C ₃ H ₈	-103,92	-4,224	30,62	-0,1586	3,214
O ₂	-	28,106	-0,0000368	1,745	-1,065
CO ₂	-393,77	19,795	7,343	-5,601	1,715
H ₂ O	-242,00	32,243	0,1923	1,055	-0,3596
N ₂	-	31,150	-1,356	2,679	-1,168

Średnia entalpia tworzenia strumienia 3 jest równa

$$\begin{aligned} \sum x_{3j} \Delta H_{fj}^\circ &= 0,0293 \cdot (0,0) + 0,1 \cdot (-393,77) \\ &+ 0,1333 \cdot (-242,0) + 0,7373 \cdot (0,0) = -71,636 \text{ MJ/kmol} \end{aligned}$$

Średnia molowa pojemność cieplna strumienia 3 wynosi

$$\begin{aligned} c_{p3,sr}^\circ &= \sum_{j=2}^{N_c} x_{3j} (a_j + b_j T + c_j T^2 + d_j T^3) \\ &= 30,0679 - 2,399 \cdot 10^{-3} T + 1,6069 \cdot 10^{-5} T^2 - 7,687 \cdot 10^{-9} T^3 \end{aligned}$$

Entalpia strumienia 3 jest równa

$$\begin{aligned}\Delta H_3 &= \sum_{j=2}^{N_c} x_{3j} \Delta H_{fj}^\circ + \int_{298,15}^{T_3} c_{p3, sr}^\circ dT \\ &= -71,635 + \int_{298}^{1150} (30,0679 - 2,399 \cdot 10^{-3} T + 1,6069 \cdot 10^{-5} T^2 - 7,687 \cdot 10^{-9} T^3) dT \\ &= -71,635 + 28,800 = -42,835 \text{ MJ/kmol}\end{aligned}$$

Można teraz obliczyć ilość wydzielonego ciepła dQ/dt (równanie bilansowe)

$$\begin{aligned}\frac{dQ}{dT} &= F_1 \Delta H_1 + F_2 \Delta H_2 - F_3 \Delta H_3 \\ &= 1 \cdot (-103,92) + 28 \cdot (0,0) - 1 \cdot (-103,92) - 30 \cdot (-42,835) = 1181,13 \text{ MJ}\end{aligned}$$

Odpowiedź: Spalanie w piecu 1 kmol/h propanu w warunkach określonych w zadaniu może dostarczyć 1181,13 MJ/h energii cieplnej.

Przykład 2.13. Na podstawie założeń do przykładu 2.12 obliczyć adiabaticzną temperaturę płomienia propanu.

Rozwiązanie bilansu materiałowego tego procesu jest takie samo jak poprzednio, podobna jest także analiza bilansu cieplnego, która prowadzi do tego samego zestawu równań (1)–(4) (patrz przykład 2.12).

Występuje tu, jak poprzednio, 10 zmiennych, 4 równania i 6 zmiennych projektowych. Nowy zestaw zmiennych projektowych stanowią T_1 , T_2 , p_1 , p_2 , p_3 oraz dQ/dt .

Rozwiązanie. Nowy zestaw zmiennych projektowych wymaga nowego sposobu rozwiązywania. ΔH_1 i ΔH_2 oblicza się, korzystając z danych wartości zmiennych projektowych; z równania (1) otrzymujemy ΔH_3 :

$$\Delta H_3 = \frac{F_1 \Delta H_1 + F_2 \Delta H_2 - \frac{dQ}{dt}}{F_3}$$

Po obliczeniu wartości ΔH_3 rozwiązujemy równanie (4) względem T_3 .

Przyjmijmy następujące wartości zmiennych projektowych:

$$p_1 = p_2 = p_3 = 0,1013 \text{ MPa,}$$

$$T_1 = T_2 = 298,15 \text{ K,}$$

$$dQ/dt = 0 \text{ (płomień adiabaticzny).}$$

Z poprzedniego przykładu zaczerpnijmy wartości entalpii strumienia 1 i 2, które wynoszą: $\Delta H_1 = -103,92$ MJ/kmol; $\Delta H_2 = 0$ i obliczamy wartość ΔH_3

$$\begin{aligned}\Delta H_3 &= \frac{F_1 \Delta H_1 + F_2 \Delta H_2 + \frac{dQ}{dt}}{F_3} \\ &= \frac{1 \cdot (-103,92) + 28 \cdot (0,0) + 0}{30} = -3,464 \text{ MJ/kmol}\end{aligned}$$

Równanie, które określa zależność ΔH_3 od temperatury, ma następującą postać

$$\Delta H_3 = \sum x_{3j} \Delta H_{ff}^\circ + \int_{298,15}^{T_3} c_{p3, sr}^\circ dT$$

Po rozwinięciu całki oznaczonej oraz podstawieniu średnich wartości współczynników w wyrażeniu określającym pojemność cieplną otrzymuje się równanie czwartego stopnia, którego niewiadomą jest adiabatyczna temperatura płomienia T_3 . Trzeba zachować ostrożność przy przeliczaniu jednostek, dotychczas bowiem entalpię wyrażaliśmy MJ/kmol, pojemność cieplna natomiast jest podawana w tablicach w J/(mol·K). Ostateczna postać równania czwartego stopnia jest następująca:

$$f(T_3) = -77149 + 30,0679T_3 - 1,199 \cdot 10^{-4} T_3^2 + 5,356 \cdot 10^{-6} T_3^3 - 1,921 \cdot 10^{-9} T_3^4$$

Równanie można rozwiązać metodą graficzną, obliczając funkcję $f(T_3)$ dla wybranych wartości T w potrzebnym przedziale temperatur. Funkcja $f(T_3)$ zeruje się w punkcie odpowiadającym wartości adiabatycznej temperatury płomienia. Alternatywną metodą, również dzisiaj niekłopotliwą, jest skorzystanie z pakietu programowego, np. MATHCAD.

Odpowiedź: Adiabatyczna temperatura płomienia wynosi 2183 K.

2.5.1. Równoczesne bilanse materiałowe i energetyczne

W przypadku, gdy równania bilansu materiałowego są sprzężone z równaniami bilansu cieplnego, istnieje konieczność takiego sformułowania zagadnienia, aby obydwa bilanse były wykonywane równocześnie. Dzieje się tak wtedy, gdy zmiennych występujących w równaniach bilansu materiałowego (natężenia przepływu, skład) nie można oddzielić od zmiennych z równań bilansu energetycznego (entalpia, temperatura, ciśnienie, natężenie przepływu ciepła). Dobrym przykładem może być obliczanie adiabatycznej temperatury płomienia (w zadaniu 2.12 przyjęto, że cały propan spala się i nie zachodzą reakcje uboczne). Zwykle w podwyższonej temperaturze oprócz reakcji głównej przebiegają reakcje uboczne.

Podobnie jest także w procesach spalania. W podwyższonej temperaturze przebiegają często procesy dysocjacji termicznej produktów oraz inne reakcje niepożądane, takie jak termiczny rozkład produktów i substratów, reakcje uboczne, nad którymi nie zawsze udaje się utrzymać kontrolę. Wydajność tych reakcji jest funkcją temperatury. Równań bilansu materiałowego nie można zatem rozwiązać niezależnie od równań bilansu energetycznego.

Do zagadnienia tego wrócimy w następnym rozdziale, w którym będziemy się zajmować symulowaniem diagramów strumieniowych z uwzględnieniem bilansowania masy i energii, a także elementów projektowania procesów chemicznych.

2.6. Bilanse w stanie nieustalonym

W dotychczasowych naszych rozważaniach analizowaliśmy procesy przebiegające w stanie stacjonarnym, tzn., takie, w których nie występowała akumulacja materiału bądź energii. W procesach chemicznych mamy często do czynienia z operacjami, których przebieg jest funkcją czasu, a warunki procesu i ilości użytych materiałów zmieniają się w czasie. Procesy przebiegające w stanie nieustalonym są trudniejsze do sformułowania i obliczenia niż procesy przebiegające w stanie stacjonarnym, jednakże w przemyśle wiele procesów przebiega w sposób podlegający regułom stanu nieustalonego, jak np., rozruch i zamykanie procesów stacjonarnych (ciągłych), reakcje w reaktorach okresowych, zmiana warunków procesowych, także perturbacje, powodowane w obrębie założonych parametrów procesu, kontrolowane przez urządzenia sterujące. Jest ich na tyle dużo i są one ważne, stąd też warto poświęcić im nieco miejsca w niniejszym opracowaniu. Zanim to zrobimy spróbujemy wrócić niejako do początku i dokonać przeglądu procesów i usystematyzować materiał związany z bilansami masowymi i energetycznymi.

Klasyfikacja procesów chemicznych w oparciu o sposób zachowania parametrów procesowych w czasie:

1. Proces w stanie ustalonym. To oznacza, że parametry procesu w dowolnym czasie przyjmują wartości stałe.

2. Proces w stanie nieustalonym. Parametry tego procesu (np. temperatura, ciśnienie, skład chemiczny itp.) zmieniają się w czasie, inaczej mówiąc, są funkcją czasu.

Klasyfikacja procesów chemicznych w oparciu o sposób prowadzenia procesu:

1. Proces ciągły. W procesie ciągłym strumienie zasilające i opuszczające jednostkę procesową przepływają ze stałą masową szybkością (natężeniem) przepływu.

2. Proces okresowy. Przykładem procesu okresowego jest typowa synteza laboratoryjna. Do kolbki laboratoryjnej wprowadza się substraty, zawartość kolbki doprowadza się do odpowiedniej temperatury, utrzymuje w określonych warunkach przez

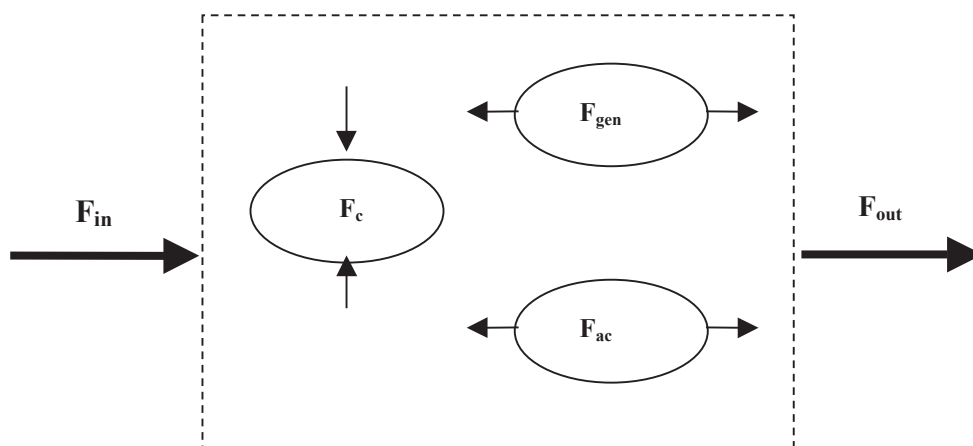
wymagany okres czasu, a następnie usuwa się z kolbki zawartość (produkt reakcji) do dalszej przeróbki. W warunkach przemysłowych procesy okresowe są stosowane najczęściej przy produkcji małotonażowej, np. w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym itd.

3. Proces semiokresowy. Taki proces wykazuje się cechami zarówno procesu okresowego jak i ciągłego.

Typy bilansów.

a) Bilans różniczkowy. Jest bilansem odniesionym do określonego produktu w czasie i stosuje się go zwykle przy rozważaniu procesów ciągłych. W stanie ustalonym, bilans różniczkowy odniesiony do dowolnego punktu czasowego daje ten sam rezultat. W wyrażeniu bilansu różniczkowego, każdy człon reprezentuje przepływ masy odniesiony do jednostki czasu, t.j., wyraża on masowe natężenie przepływu.

b) Bilans całkowity. Jest bilansem odniesionym do przedziału czasowego, Δt . Oznacza on zmianę, jaka zachodzi między określonymi punktami, wyrażającymi czas t , oraz $t + \Delta t$. Bilans całkowity stosowany jest zwykle do procesów okresowych i określa, co stało się z substancjami chemicznymi w trakcie takich procesów. W bilansie całkowym, każdy człon wyrażenia matematycznego, opisującego ten proces, ma wymiar masy.



Rys. 2.14. Ogólny schemat procesu z dopływem i odpływem masy, generowaniem, konsumpcją oraz akumulacją.

Rysunek XXX przedstawia hipotetyczny układ, którego bilans masowy przedstawić można za pomocą równania

$$F_{in} - F_{out} + F_{gen} - F_c = F_{ac} \quad (2.6.1)$$

gdzie: F_{in} , F_{out} – strumień wpływający, wypływający (natężenia przepływu), F_{gen} – szybkość generowania, F_c – szybkość konsumpcji oraz F_{ac} – szybkość akumulacji.

Bilans różniczkowy odnosi się do określonego momentu w czasie i określa natężenie przepływu, generowania itd, wyrażone na jednostkę czasu (kg/s, mol/s itd.).

$$\frac{dM}{dt} = F_{in} - F_{out} + F_{gen} - F_c \quad (2.6.2)$$

$\frac{dM}{dt}$ oznacza zmianę masy (akumulację) materiału M . Dla stanu ustalonego człon ten jest równy zero, stąd

$$0 = F_{in} - F_{out} + F_{gen} - F_c \quad (2.6.3)$$

Powyższe równanie opisuje także proces z reakcją chemiczną, w którym część materiału jest konsumowana (przereagowuje), a człon F_{gen} odnosi się do tworzenia się nowej substancji w wyniku reakcji chemicznej. Jeżeli w układzie nie zachodzi reakcja chemiczna, równanie (2.6.3) upraszcza się do następującej postaci:

$$0 = F_{in} - F_{out} \quad (2.6.4)$$

Bilans całkowity odnosi się do procesu jako całości, który odbywa się w określonym przedziale czasu $t_2 - t_1 = \Delta t$. Odpowiednikiem bilansowego równania różniczkowego (2.6.3) jest następujące równanie bilansu całkowitego

$$0 = F_{in} \Delta t - F_{out} \Delta t + F_{gen} \Delta t - F_c \Delta t \quad (2.6.5)$$

Dla procesu okresowego, F_{in} oraz F_{out} są równe zero, stąd

$$F_{gen} \Delta t = F_c \Delta t \quad (2.6.6)$$

Wyrażenie ogólne, określające bilans energetyczny w stanie nieustalonym można przedstawić w sposób analogiczny jak równanie (2.6.2), jednak ze względu na różnorodność form przekazywania energii, będzie ono bardziej złożone. Powołując się na Rys. 2.1 oraz równanie (2.1.11), zmianę całkowitej energii układu dla jednostkowej masy wpływającej do układu, można wyrazić wzorem

$$\frac{dE}{dt} = \Delta(H + E_{kin} + E_{pot}) + Q - W + A \quad (2.6.7)$$

gdzie $\Delta(H + E_{kin} + E_{pot})$ oznacza zmianę w jednostce czasu, różnicy na wejściu i wyjściu, odpowiednio entalpii, energii kinetycznej oraz potencjalnej, Q , W oznacza ilość wymienianego ciepła i pracy w jednostce czasu, A oznacza człon przypisany innym rodzajom energii i ich zmianie w jednostce czasu w obrębie układu. Wyrażenie opisujące całkowity bilans energii układu w przedziale czasowym między t_2 i t_1 dane jest wzorem

$$E_2 - E_1 = \int_{t_1}^{t_2} [\Delta(H + E_{kin} + E_{pot}) + Q - W + A] dt \quad (2.6.8)$$

Rozwiązanie problemów bilansu energetycznego może być stosunkowo trudne, jednak w praktyce udaje się je uprościć eliminując niektóre człony z równania (2.6.8) oraz przyjmując pewne uproszczenia. Postępowanie takie nie zawsze wydaje się uzasadnione zważywszy na powszechną dostępność komputerów, przystosowanych do wykonywania obliczeń bilansowych i projektowych.

Przy rozwiązywaniu zadań bilansowych stanu nieustalonego postępuje się zgodnie z regułami 10 „przykazań”, sformułowanych przez Himmelblau’a, w szczególności zaś należy:

a) ułożyć poprawnie równania opisujące bilans masowy (energetyczny) stanu nieustalonego

b) rozwiązać powyższe równania

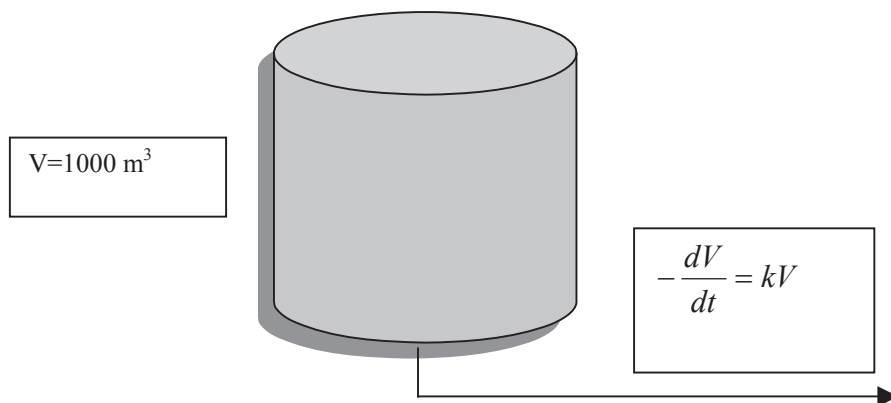
Zmienną niezależną w bilansach stanu nieustalonego jest czas, zaś zmienną zależną wybrany parametr układu, zmieniający się w czasie (X), stąd też ogólną formą równania opisującego nasz problem będzie wyrażenie: $(dX/dt) = f(X,t)$. Ustalając formę matematyczną zależności parametru X od czasu t , ułożymy równanie różniczkowe, które należy rozwiązać przyjmując pewne, określone lub założone warunki brzegowe.

Sposób wykonywania obliczeń bilansowych stanu nieustalonego przybliżymy na podstawie następujących przykładów.

Przykład 2.14. W zbiorniku w kształcie walca, zawierającego 1000 m^3 wody, stwierdzono nieszczelność wskutek awarii dolnego zaworu. Doświadczony konserwator ustalił, że szybkość wycieku opisuje dokładnie równanie kinetyczne o następującej postaci

$$-\frac{dV}{dt} = kV$$

w którym V – objętość wody w zbiorniku, k – stała szybkości wycieku równa $0,02 \text{ godz}^{-1}$. Obliczyć po jakim czasie w zbiorniku zostanie $0,75 \%$ początkowej objętości wody.



Rys. 2.15. Schemat do przykładu 2.14.

Rozwiązanie:

Równanie przedstawiające szybkość wycieku wody ze zbiornika przypomina równanie kinetyczne reakcji pierwszego rzędu opisujące ubytek substratu w trakcie reakcji chemicznej. Po zgrupowaniu zmiennych całkujemy obustronnie przyjmując warunki zadania

$$kdt = -\frac{dV}{V}$$

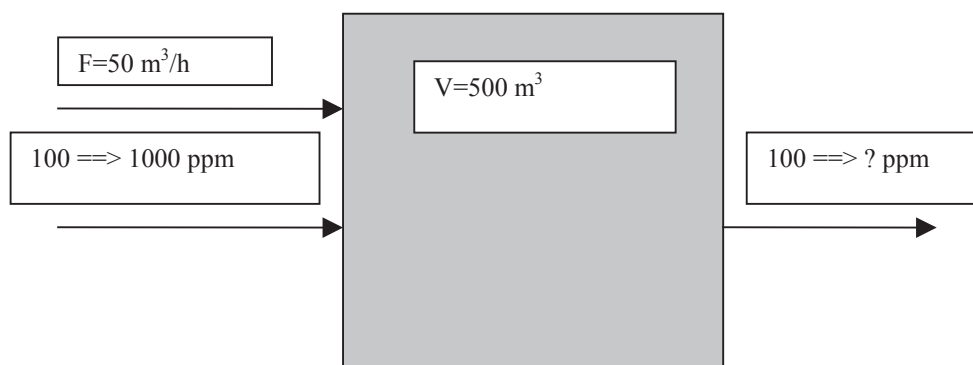
$$\int_0^t kdt = -\int_{V_0}^{V_t} \frac{dV}{V}$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{V_t}{V_0} = -\frac{1}{0,02} \ln \frac{750}{1000} = 14,38$$

Odpowiedź. Zbiornik utraci 25 % objętości po upływie 14,38 godz. (14godz. 23 min.).

Przykład 2.15. Przy fabryce chemicznej istnieje zbiornik wyrównawczy dla odprowadzenia ścieków. Ścieki odprowadzane do tego zbiornika zawierają nie więcej niż 100 ppm acetonu przy normalnej pracy instalacji. Maksymalne dopuszczalne stężenie acetonu w ściekach wynosi 160 ppm. Zbiornik wyrównawczy ma pojemność 500 m³ i można przyjąć, że panuje w nim stan doskonałego wymieszania. Ścieki wpływają do zbiornika z szybkością 50 m³/h. Wskutek awarii stężenie acetonu wzrosło do 1000 ppm i pozostawało na tym poziomie przez 30 minut. Obliczyć, czy stężenie acetonu w strumieniu odpływającym nie przekroczy dopuszczalnej granicy 160 ppm.

Rozwiązanie.



Rys. 2.16. Schemat do przykładu 2.15.

Wprowadźmy oznaczenia wielkości występujących w przykładzie, stężeń oraz strumieni wpływającego oraz wypływającego.

Masa ścieków w zbiorniku – $M = 500 \text{ m}^3 = 500\,000 \text{ kg}$,

Natężenie strumienia wpływającego – $F = 50 \text{ m}^3/\text{h}$,

Stężenie początkowe acetonu w zbiorniku – $C_0 = 100 \text{ ppm}$,

Stężenie w czasie t po zwiększeniu się stężenia w strumieniu wpływającym – C ,

Stężenie w strumieniu wypływającym – $C_1 = 1000 \text{ ppm}$,

Zmiana stężenia w przedziale czasu $\Delta t = \Delta C$,

Średnie stężenie w zbiorniku w przedziale czasu $\Delta t = C_{sr}$.

Do rozwiązania zadania zastosujemy zasady bilansu całkowego względem acetonu, odniesionego do przedziału czasu Δt . Przy założeniu idealnego wymieszania przyjmujemy, że stężenie acetonu na wyjściu równa się stężeniu acetonu w zbiorniku.

Akumulacja = masa na wejściu – masa na wyjściu

$$FC_1\Delta t - FC_{sr}\Delta t = M(C + \Delta C) - MC$$

$$F(C_1 - C_{sr}) = M \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Przyjmując $\Delta t \Rightarrow 0$ oraz $C_{sr} = C$, równanie powyższe możemy zapisać w postaci

$$F(C_1 - C) = M \frac{dC}{dt}$$

Po rozdzieleniu zmiennych i przyjęciu warunków brzegowych, całkujemy

$$\int_0^t dt = \frac{M}{F} \int_{C_0}^C \frac{dC}{C_1 - C}$$

$$t = -\frac{M}{F} \ln \left[\frac{C_1 - C}{C_1 - C_0} \right]$$

Podstawiając wartości podane jako wiadome w tym przykładzie otrzymujemy,

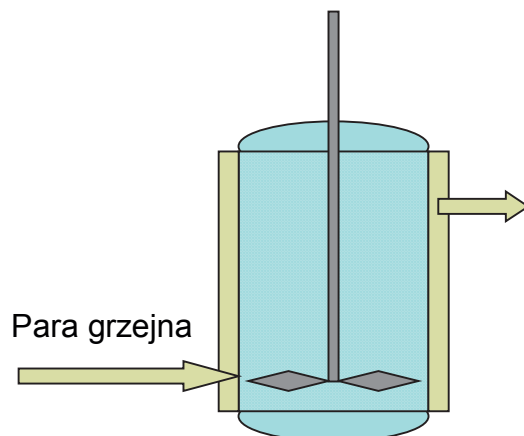
$$0,5 = -\frac{500}{50} \ln \left[\frac{1000 - C}{1000 - 100} \right]$$

$$0.05 = -\ln \left[\frac{1000 - C}{900} \right]$$

$$e^{-0.05} * 900 = 1000 - C; \quad \mathbf{C = 144 \text{ ppm}}$$

Odpowiedź: Maksymalne dopuszczalne stężenie acetonu nie zostanie przekroczone.

Przykład 2.16. W mieszalniku zaopatrzonym w płaszcz grzejny i mieszadło przygotowuje się okresowo roztwór wodny. W tym celu wodę w ilości 5000 kg ogrzewa się od 15° C do 80° C. Powierzchnia grzejna wynosi 30 m², a współczynnik przenikania ciepła (ogólny) może być przyjęty z szacunkowych obliczeń jako równy 300 W·m⁻²·K⁻¹. Mieszalnik ogrzewa się parą wodną pod ciśnieniem 2,7 bar. Obliczyć czas potrzebny do uzyskania wymaganej temperatury.



Rys. 2.17. Schemat do przykładu 2.16.

Rozwiązanie:

Tempo przyrostu temperatury wody, dT , jest odniesione do ilości ciepła, dQ , według następującej zależności

$$dQ = mC_p dT$$

gdzie: m – masa wody w zbiorniku, C_p – właściwa pojemność cieplna (ciepło właściwe) wody. Iloczyn $m \cdot C_p$ określa pojemność cieplną układu (dla ułatwienia, pojemność cieplna mieszalnika nie będzie brana pod uwagę).

Szybkość przekazywania ciepła od płaszcza grzejnego do wody określa następujące równanie

$$\frac{dQ}{dt} = kA(T_s - T)$$

gdzie: k – współczynnik przenikania ciepła, A – powierzchnia płaszcza grzejnego, T_s – temperatura pary grzejnej, T – temperatura wody. Kombinacja powyższych równań daje wyrażenie

$$\frac{mC_p dT}{dt} = kA(T_s - T)$$

Przegrupowanie zmiennych i całkowanie prowadzi do wzoru obliczeniowego

$$\int_0^{t_k} dt = \frac{mC_p}{kA} \int_{T_1}^{T_k} \frac{dT}{(T_s - T)}$$

$$t_k = -\frac{mC_p}{kA} \ln \frac{T_s - T_2}{T_s - T_1}$$

t_k określa czas potrzebny do osiągnięcia wymaganej temperatury wody.

$$mC_p = 4,18 \cdot 5000 \cdot 1000 \text{ J/K},$$

$$kA = 300 \cdot 30 = \text{W/K},$$

$$T_1 = 15^\circ \text{C}, T_2 = 80^\circ \text{C}, T_s = 129,5^\circ \text{C},$$

Po podstawieniu

$$t_k = -\frac{4,18 \cdot 5000 \cdot 1000}{300 \cdot 30} \ln \frac{129,5 - 80}{129,5 - 15}$$

$$t_k = 1947 \text{ sekund} = 32 \text{ minuty } 27 \text{ sekund.}$$

Odpowiedź: Czas potrzebny do ogrzania wody do temperatury 80°C wynosi ok. 32,5 min.

Rozdział 3

Schemat procesu, symulacja diagramów strumieniowych

3.1. Wprowadzenie

Schemat procesu jest kluczowym elementem opisu procesu chemicznego. Pokazuje on rozmieszczenie aparatów i urządzeń wybranych do przeprowadzenia procesu produkcyjnego, kierunek przemieszczania materiałów, parametry procesu (temperatura, ciśnienie, właściwości fizyczne), a także natężenia przepływu oraz skład poszczególnych strumieni. W zależności od stanu zaawansowania projektu, schemat może być mniej lub bardziej szczegółowy. Zwykle w początkowym etapie projektowania sporządza się prosty schemat oparty na założonych bądź narzuconych bilansach materiałowych. W końcowym etapie projektu schemat zawiera bardzo szczegółowe informacje, takie jak wielkość i wydajność urządzeń, ich rozmieszczenie przestrzenne i schemat połączeń rurociągowych, a także szczegółowe dane o wszystkich substancjach chemicznych, które biorą udział w procesie.

Sposoby przedstawiania schematów mogą być różne w zależności od tego, jak szczegółowe dane ma zawierać schemat. Najprostszymi schematami są tzw. schematy blokowe, w których blok (zwykle prostokąt) reprezentuje urządzenie (jednostkę procesową) albo kompletny etap w procesie. Schematy blokowe były stosowane w przykładach opisanych w poprzednich rozdziałach. W przypadku bardziej szczegółowych schematów urządzenia są przedstawiane w postaci ikon, których symbole (podobnie jak symbole pierwiastków czy związków chemicznych) są zrozumiałe dla inżynierów chemików na całym świecie. W niektórych krajach symbole takie były przedmiotem

prac normalizacyjnych, czego efektem są ikony o znormalizowanych kształtach, przypisane do poszczególnych urządzeń. Schematy zawierające takie ikony pojawią się w dalszej części niniejszego opracowania.

Sposób dołączania danych liczbowych do schematu procesu może być różny. Schemat może takie dane zawierać, lecz nie powinny one zmniejszać czytelności schematu. Dane liczbowe są nierozłączną częścią opisu procesu technologicznego, lecz mogą one być dołączone do schematu w postaci np. arkusza kalkulacyjnego lub tabeli. W szczególności następujące dane powinny zostać umieszczone na schemacie lub być dołączone w postaci tabel:

1. Skład strumieni:
 - natężenie przepływu indywidualnych składników (zazwyczaj w kg/h),
 - skład strumieni w ułamkach wagowych lub % wag.
2. Natężenie przepływu strumieni (kg/h).
3. Temperatura strumienia, temperatura wewnątrz aparatu.
4. Ciśnienie, pod jakim pracuje urządzenie.
5. Dane fizykochemiczne strumieni (uśrednione):
 - gęstość, kg/m^3 ,
 - lepkość, $(\text{m}\cdot\text{N}\cdot\text{s})/\text{m}^2$.
6. Wartości entalpii strumienia, kJ/h.
7. Nazwy identyfikacyjne urządzeń, np. *mieszalnik*, *filtr* itp.
8. Nazwy identyfikacyjne strumieni, np. *surowy chlorek winylu* lub numer (symbol) identyfikacyjny urządzenia lub strumienia, jeżeli do schematu jest dołączona tabela zawierająca dane liczbowe charakteryzujące proces.

Kolejność ikon na schemacie powinna odzwierciedlać kolejność operacji i wskazywać kierunek przepływu materiału od urządzenia do urządzenia, odwzorując rzeczywistą instalację produkcyjną. Wymiary urządzeń powinny również być naniesione w odpowiedniej skali; na schemacie powinny być uwzględnione urządzenia pomocnicze, takie jak: pompy, wymienniki ciepła, punkty kontrolne itp.

Czasy odręcznego sporządzania schematów prawdopodobnie już minęły. Dziś do sporządzania rysunków technicznych i do projektowania są używane programy komputerowe CAD (*Computer Aided Design*). Programy te pozwalają na sporządzenie schematu procesu technologicznego, a także na obliczenia związane z bilansem masowym i energetycznym. Niektóre z nich umożliwiają także wyznaczenie wymiarów poszczególnych jednostek procesowych, a te najbardziej wyspecjalizowane – wykonanie kompletnego projektu procesu chemicznego.

Programy komputerowe przeznaczone do wspomagania prac projektowych można podzielić na dwa typy:

- Programy do pełnej symulacji procesu, wymagające dużych mocy obliczeniowych.
- Proste programy, najczęściej używane do sporządzania bilansów masowych.

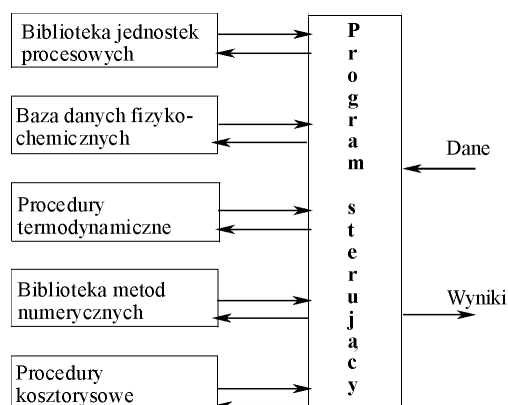
Schemat procesu wraz z obliczeniami bilansowymi sporządza się zwykle w początkowym stadium projektowania. W punkcie wyjścia inżynier projektant spotyka się z założeniami i ograniczeniami procesu. Są one dwojakiemu rodzaju:

- zewnętrzne:
 - właściwości produktu, zwykle ustalone przez konsumenta lub wynikające z wymagań rynku,
 - bezpieczeństwo przeciwpożarowe,
 - ograniczenia z tytułu wymagań ochrony środowiska,
- wewnętrzne:
 - stechiometria reakcji, wydajność i szybkość reakcji,
 - równowagi fazowe, równowagi chemiczne,
 - skład azeotropów lub np. powietrza,
 - ograniczenia w bilansach energetycznych
 - ograniczenia związane z charakterystyką pracy urządzeń.

Proces produkcyjny może być prowadzony w sposób okresowy lub ciągły. W przypadku procesu okresowego obliczenia bilansowe zwykle odnosi się do jednej szarży produkcyjnej. W przypadku procesu ciągłego należy wskazać, ile godzin w roku instalacja będzie pracować. Wiadomo, że konieczne są postoje instalacji dla dokonania przeglądów czy remontów. Jeżeli założymy, że instalacja będzie pracować 50 tygodni w roku, to należy ten fakt uwzględnić w obliczeniach bilansowych (zwykle podaje się liczbę godzin roboczych w roku, w tym przypadku byłoby to 8400 godzin). Konieczne jest także zaznaczenie założeń, które przyjęto dla dokonania obliczeń.

Komputerowe programy symulacyjne bardzo ułatwiają pracę projektanta, jednak wiedza ogólna z zakresu technologii i inżynierii chemicznej jest niezbędna, aby możliwe było pełne wykorzystanie tych narzędzi. Ostatnie lata rozwoju informatyki przyniosły całą gamę pakietów symulacyjnych, które są dostępne w ofercie handlowej. O wielu z nich można się dowiedzieć z Internetu.

Programy symulacyjne niezależnie od wielkości i stopnia skomplikowania odznaczają się podobieństwem struktury, którą schematycznie przedstawiono na rys. 3.1.



Rys. 3.1. Schemat blokowy programu symulującego

Programy te mają budowę modułową, złożoną z następujących elementów:

1. Program sterujący, który zarządza przepływem informacji od i do operatora, a także między procedurami graficznymi i obliczeniowymi.
2. Biblioteka jednostek procesowych wraz z procedurami projektowo-obliczeniowymi.
3. Baza danych właściwości fizykochemicznych, obejmująca od kilkuset do kilku tysięcy indywidualnych związków chemicznych.
4. Biblioteka procedur termodynamicznych, służących do obliczania entalpii strumieni oraz składów równowagowych typu, np. gaz–ciecz.
5. Biblioteka metod matematycznych (numerycznych).
6. Procedury kosztorysowe, służące do oceny kosztów inwestycyjnych oraz amortyzacji. Aby wykorzystać te procedury, program powinien umożliwiać projektowanie i wymiarowanie jednostek procesowych (aparatury).

3.2. Symulacja przepływów masowych

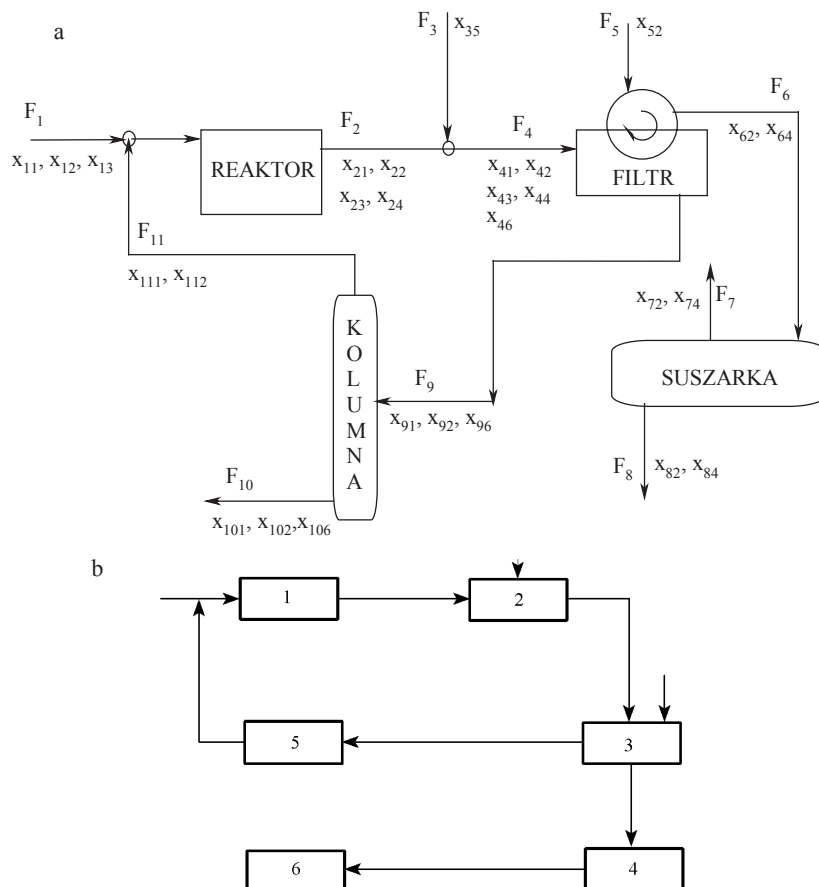
Pełne programy symulacyjne zapewniają jednoczesne wykonanie bilansu materiałowego i energetycznego, wstępne obliczenie urządzeń (aparatury) łącznie z dokładnym arkuszem strumieniowym. Nie są one niezbędnie potrzebne w początkowym etapie planowania czy też projektowania procesu technologicznego. Dlatego na rynku oprogramowania komputerowego znalazło się wiele względnie prostych programów symulacyjno-projektowych, przeznaczonych dla użytkowników komputerów osobistych.

W obliczeniach bilansów materiałowych i energetycznych programy symulacyjne posługują się zwykle metodami iteracyjnymi. Poszczególne elementy procesu są liczone po kolei, aż do napotkania pętli, którą należy „rozsupłać” iteracyjnie, po czym następuje powrót do liczenia sekwencyjnego. Kolejność obliczeń wybiera się w zależności od założeń projektowych procesu.

Przed przystąpieniem do obliczeń należy narysować schemat, który pokazuje kolejność operacji jednostkowych oraz kierunki przepływu substancji biorących udział w procesie. Schematy, do których byliśmy przyzwyczajeni, tzn. takie, na których są zaznaczone ikony aparatów i urządzeń procesu technologicznego, będą w dalszym ciągu odgrywać ważną rolę w opisie procesu, a ich sporządzenie powinno stanowić pierwszy krok w podejmowaniu pracy projektowej, bądź symulacyjnej (por. 10 zasad sporządzania bilansu materiałowego). Jednak, aby rysunek stanowił model cybernetyczny, należy go przedstawić w postaci przepływu informacji. Na takim rysunku zamiast jednostek procesowych występują moduły obliczeniowe. Każdy moduł obliczeniowy to układ równań, który opisuje przepływy poszczególnych substancji chemicznych. Na rys. 3.2a, który w zmienionej postaci przeniesiono z rozdziału 1, przedstawiono klasyczny rodzaj schematu technologicznego, zawierający ikony jednostek procesowych z ich nazwami. Rysunek 3.2b jest schematem tego samego proce-

su, ale tu jednostki procesowe są przedstawione w postaci prostokątnych modułów, które traktuje się jako moduły obliczeniowe.

Główną funkcją, jaką spełnia większość aparatów w instalacji przemysłowej, jest podział strumienia wchodzącego do urządzenia na dwa lub więcej strumieni wychodzących. Ścisłej mówiąc, to substancja chemiczna zawarta w strumieniu jest dzielona w różnych proporcjach między strumienie wylotowe. Kolumna destylacyjna np. dzieli surowiec na destylat i pozostałość, a także często są jeszcze odbierane strumienie boczne. Z tego względu jest dość wygodny taki opis operacji jednostkowej (urządzenia), w którym przepływ dowolnego składnika w strumieniu wychodzącym wyraża się jako ułamek tego składnika w strumieniu wchodzącym.



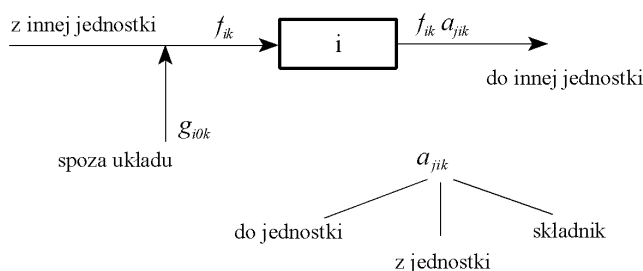
Rys. 3.2. Schemat procesu tradycyjny (a) i blokowy (b); schemat przepływu informacji; 1 – reaktor, 2 – neutralizator, 3 – filtr, 4 – suszarka, 5 – kolumna, 6 – zbiornik polimeru

Sposób definiowania parametrów wokół modułu obliczeniowego przedstawiono na rys. 3.3. Użyto tam następujących oznaczeń:

i – numer jednostki (modułu),

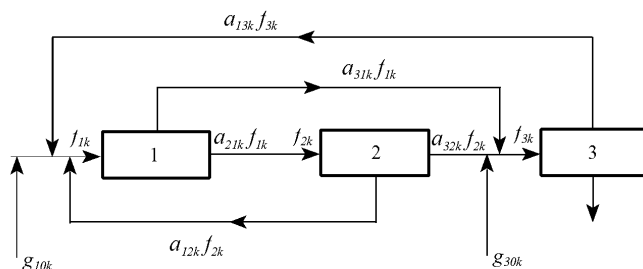
$f_{i,k}$ – natężenie dopływu składnika k do modułu i ,
 a_{jik} – ułamek składnika k wpływającego do modułu i , który opuszcza moduł i , kierując się do modułu j . Jest to tzw. współczynnik podziału,
 $g_{i,0,k}$ – natężenie dopływu składnika k z zewnątrz, tzn. z modułu 0 (zero).

Taki sposób oznaczania parametrów wynika z koncepcji współczynnika podziału, zaproponowanego przez Nagieva oraz Henleya i Rosena i opisanego przez Sinnotta [40]. Na koncepcji tej opiera się zasada opisu procesu za pomocą układu równań. Jest to szczególnie ważne, gdy w procesie występują strumienie zawracane. Z definicji współczynnika podziału wynika, że natężenie przepływu dowolnego składnika kierowanego z jednostki i do jednostki j równa się natężeniu przepływu tego składnika na wejściu do jednostki i pomnożonemu przez współczynnik podziału, tzn. $f_{i,k}a_{j,i,k}$.



Rys. 3.3. Oznaczenie parametrów wokół jednostki procesowej (modułu)

Inaczej mówiąc, ilość składnika k wypływającego z modułu i do modułu j równa się ilości składnika wpływającego pomnożonej przez współczynnik podziału. Strumień wypływający z modułu i może być strumieniem zasilającym inny moduł, np. jeden z następnych lub stanowić strumień recyrkulacyjny. Zasadę oznaczania strumieni i współczynników podziału przedstawiono na rys. 3.4.



Rys. 3.4. Zasada określania współczynników podziału

Rozpatrzmy otoczenie modułu 1. Z bilansu materiałowego otrzymuje się następujące równanie:

$$g_{10k} + a_{13k}f_{3k} + a_{12k}f_{2k} = f_{1k}$$

Podobny bilans przepływów można sporządzić dla wszystkich modułów, biorąc wyłącznie pod uwagę wlot do modułu jako miejsce bilansowania.

$$\text{Moduł 2: } a_{21k}f_{1k} = f_{2k}$$

$$\text{Moduł 3: } a_{32k}f_{2k} + g_{30k} + a_{31k}f_{1k} = f_{3k}$$

Po przekształceniu otrzymujemy układ trzech równań z trzema niewiadomymi, którymi są nieznane przepływy f_{1k} , f_{2k} oraz f_{3k} :

$$f_{1k} - a_{12k}f_{2k} - a_{13k}f_{3k} = g_{10k}$$

$$-a_{21k}f_{1k} + f_{2k} = 0$$

$$-a_{31k}f_{1k} - a_{32k}f_{2k} + f_{3k} = g_{30k}$$

Układ ten można napisać w postaci macierzowej

$$\begin{bmatrix} 1 & -a_{12k} & -a_{13k} \\ -a_{21k} & 1 & 0 \\ -a_{31k} & -a_{32k} & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} f_{1k} \\ f_{2k} \\ f_{3k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{10k} \\ 0 \\ g_{30k} \end{bmatrix}$$

Podobne układy równań powstaną dla innych składników mieszaniny, a sposób generowania układów równań jest taki sam dla wszystkich procesów związanych z przepływem substancji chemicznych. Dla procesów złożonych z n modułów powstanie n równań dla każdego składnika. Układ n równań w formie macierzowej przedstawia się następująco;

$$\begin{bmatrix} (1-a_{11k}) & -a_{12k} & \cdots & -a_{1nk} \\ -a_{21k} & (1-a_{11k}) & \cdots & -a_{2nk} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ -a_{n1k} & \cdots & \cdots & (1-a_{nnk}) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} f_{1k} \\ f_{2k} \\ \cdots \\ f_{nk} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{10k} \\ g_{20k} \\ \cdots \\ g_{n0k} \end{bmatrix}$$

W rzeczywistości większość współczynników podziału jest równa zero i macierz nie jest kompletna. Wśród równań będą równania nieliniowe, ponieważ współczynniki podziału a_{jik} zależą od natężenia przepływu strumieni wejściowych, jak też od funkcji modułu. Niektóre współczynniki podziału są określone przez założenia (warunki procesu), inne zwykle są przyjmowane jako niezależne od natężenia przepływu, przynajmniej w pierwszym przybliżeniu.

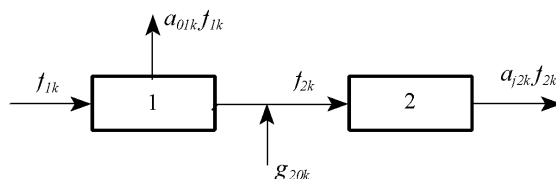
Zasilanie początkowe jest zwykle znane z założeń procesu, zatem jeżeli współczynniki mogą być oszacowane, to rozwiązanie układów równań daje przepływy wszystkich składników w poszczególnych urządzeniach. Wszędzie tam, gdzie współczynniki podziału zależą od szybkości przepływów, wartości właściwe powinny być obliczane metodą kolejnych przybliżeń.

Współczynniki podziału można obliczyć, oceniając funkcje urządzenia (aparatu) i biorąc pod uwagę ograniczenia (założenia) co do składów i przepływów wynikające

z jakości produktów, bezpieczeństwa, równowag fazowych, zależności termodynamicznych oraz wymagań projektowych (np. wytrzymałości mechanicznej).

Procesy z reakcją chemiczną

W reaktorze chemicznym substraty są zużywane i powstają zupełnie nowe składniki. Produkty reakcji nie mogą być uznane za część strumienia wlotowego, muszą zatem być uznane za składniki pseudonowe. Reaktor jest więc przedstawiany w postaci dwóch modułów. Współczynniki podziału dla modułu pierwszego są wybrane dla zbilansowania zaniku substratów spowodowanego przez reakcję chemiczną.



Rys. 3.5. Model reaktora chemicznego

Drugi moduł uwzględnia powstawanie produktów reakcji dzięki założeniu, że są to niejako substancje doprowadzane z zewnątrz. Jeżeli reaktor ma tylko jeden strumień wyjściowy (jedno połączenie z inną jednostką), to drugi moduł symulujący reaktor może być pominięty.

Dla zilustrowania sposobu obliczania współczynników podziału oraz układania równań przeanalizujemy szczegółowo kolejny przykład.

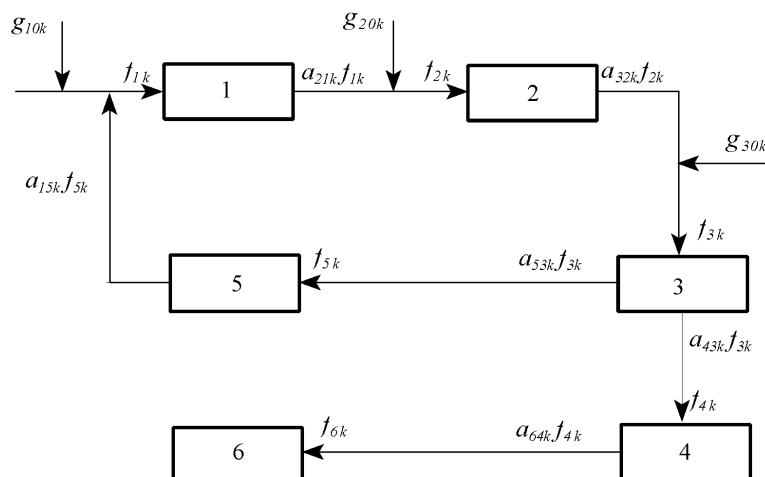
Przykład 3.1. Na podstawie procesu technologicznego otrzymywania polimeru metodą suspensyjną opisanego w przykładzie 1.8 ułożyć zestaw równań symulujących przepływy substancji w jednostkach procesowych z zastosowaniem metody współczynników podziału.

Rozwiązanie: Przedstawimy rys. 3.2b w postaci dostosowanej do rozwiązywanego zadania, tzn. jako moduły obliczeniowe i oznaczymy je następująco (rys. 3.6): 1 – monomer, 2 – woda, 3 – katalizator, 4 – polimer, 5 – czynnik neutralizujący katalizator, produkt reakcji katalizatora z czynnikiem neutralizującym.

Rysunek 3.6 różni się od klasycznego schematu pokazanego na rys. 3.2a tym, że operacja neutralizowania katalizatora, tam ledwie zaznaczona, tutaj stanowi moduł obliczeniowy. W zasadzie nie jest konieczne zaznaczanie strumieni opuszczających instalację, odpowiednie bowiem wielkości przepływów, a właściwie odpływów, mogą być z łatwością obliczone, jeżeli dane są parametry strumieni dopływających do modułu. Na przykład moduł nr 6 – zbiornik – został dołączony tylko po to, aby można było włączyć do analizy produkt procesu, którego strumień instalację wprawdzie opuszcza, ale jest to przecież strumień kluczowy. Zbiornik został tu wybrany arbitralnie, równie dobrze można byłoby założyć, że jest to waga lub urządzenie pakujące.

Układ równań bilansujących przepływy w obrębie modułów jest następujący:

$$\begin{aligned} f_{1k} - a_{15k}f_{5k} &= g_{10k} && \text{wlot do modułu 1,} \\ -a_{21k}f_{1k} + f_{2k} &= g_{20k} && \text{wlot do modułu 2,} \\ -a_{32k}f_{2k} + f_{3k} &= g_{30k} && \text{wlot do modułu 3,} \\ -a_{43k}f_{3k} + f_{4k} &= 0 && \text{wlot do modułu 4,} \\ -a_{53k}f_{3k} + f_{5k} &= 0 && \text{wlot do modułu 5,} \\ -a_{64k}f_{4k} + f_{6k} &= 0 && \text{wlot do modułu 6.} \end{aligned}$$



Rys. 3.6. Schemat do przykładu 3.1: 1 – reaktor, 2 – neutralizator, 3 – filtr, 4 – suszarka, 5 – kolumna, 5 – zbiornik polimeru

W układzie macierzowym układ równań wygląda bardziej przejrzysto. Wiele elementów macierzy równa się zero, ale nie zawsze macierz współczynników podziału jest tak niekompletna jak w rozpatrywanym przykładzie.

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & -a_{15k} & 0 \\ -a_{21k} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -a_{32k} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a_{43k} & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a_{53k} & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -a_{64k} & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} f_{1k} \\ f_{2k} \\ f_{3k} \\ f_{4k} \\ f_{5k} \\ f_{6k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{10k} \\ g_{20k} \\ g_{30k} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Wyznaczenie współczynników podziału

Składnik 1, monomer, $k = 1$.

Moduł 1 – reaktor. Stopień konwersji wynosi 0,9, co oznacza, że tylko 10% monomeru może opuścić reaktor, $a_{211} = 0,1$.

Moduł 2 – neutralizator. Monomer przechodzi nie zmieniony, $a_{311} = 1$.

Moduł 3 – filtr. Monomer w całości przechodzi do przesącza, $a_{531} = 1$.

Moduł 5 – kolumna. Stopień odzysku monomeru wynosi 0,98; $a_{151} = 0,98$.

Moduł 6 – zbiornik. Monomer tutaj nie dochodzi.

Składnik 2, woda, $k = 2$.

Moduł 1. Woda w całości przechodzi do modułu 2, $a_{212} = 1$.

Moduł 2. Jak wyżej, $a_{322} = 1$.

Moduł 3. Nie znając rozwiązania przykładu 1.8, nie możemy dokładnie podać, jaka część wody przechodzi z polimerem i ile dostaje się do przesącza. Przyjmijmy zatem, że 99% wody przechodzi z przesączem, $a_{432} = 0,01$, $a_{532} = 0,99$.

Moduł 4. Polimer kierowany do suszarki zawiera 5% wody, po wysuszeniu 0,5%. Przyjmijmy zatem, że w przybliżeniu $a_{642} = 0,1$.

Moduł 6. Końcowy etap procesu. Tutaj ma dopływać polimer w ilości 1000 kg/h, który zawiera 0,5% wody.

Składnik 3 – katalizator, $k = 3$.

Moduł 1. Katalizator przechodzi w całości przez reaktor, $a_{213} = 1$, i dochodzi tylko do neutralizatora. Pozostałe współczynniki są równe zeru.

Składnik 4 – polimer, $k = 4$.

Polimer tworzy się w reaktorze i z założenia jest uznany za składnik pseudonowy. Przez moduły 2 i 3 przechodzi niepodzielony, $a_{214} = 1, a_{324} = 1, a_{434} = 1$. W suszarce straty polimeru wynoszą 1% wag., stąd $a_{644} = 0,99$.

Składnik 5 – czynnik neutralizujący, $k = 5$.

Występuje tylko w strumieniu f_{2k} i jest bilansowany przez g_{205} , $a_{215} = 1$.

Składnik 6 – produkt reakcji katalizatora i czynnika neutralizującego, $k = 6$.

Występuje w strumieniach f_{3k} i f_{5k} i nie jest dzielony na części, $a_{326} = 1$, $a_{536} = 1$.

Ani katalizator, ani czynnik neutralizujący nie został zdefiniowany pod względem natury chemicznej. Przyjęto jedynie, że w wyniku neutralizacji katalizatora produkt neutralizacji powstaje przez proste zsumowanie masy katalizatora i czynnika neutralizującego.

Strumienie wprowadzane z zewnątrz

Aby rozwiązać zadanie, musimy jeszcze podać liczbę składników wprowadzanych do układu oraz otrzymywanych produktów reakcji. Możemy dane te dostarczyć na podstawie założeń do przykładu 1.8 (dane w kg/h) bez korzystania z tabeli rozwiązań:

monomer, $g_{101} = 10072,85$.

woda, $g_{102} = 44668,91$,

katalizator, $g_{103} = 11,17$,

polimer, $g_{204} = 10050,51$,

czynnik neutralizujący katalizator, $g_{205} = 0,55$,

produkt neutralizacji katalizatora, $g_{306} = 11,72$.

Do przeprowadzenia obliczeń został napisany program komputerowy BILANMAT, którego działanie i wydruk opisano w skrypcie: *Przykłady i zadania do przedmiotu: podstawy technologii chemicznej*, (Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 1991).

Po wprowadzeniu zestawionych wyżej danych nie uzyskano poprawnego bilansu wody w układzie. Po dokonaniu zmian współczynników podziału metodą prób i błędów wprowadzono następujące dane: $a_{432} = 0,00937$, $a_{532} = 0,99033$, $a_{642} = 0,0945$. Dane końcowe wprowadzone do programu podano w tabeli.

a_{jik}	Monomer	Woda	Katalizator	Polimer	Czynnik neutralizujący	Produkt reakcji czynnika neutralizującego
a_{15k}	0,98	0	0	0	0	0
a_{21k}	0,1	1	1	1	1	0
a_{32k}	1	1	0	1	0	1
a_{43k}	0	0,00937	0	1	0	0
a_{53k}	1	0,99033	0	0	0	1
a_{64k}	0	0,0945	0	0,99	0	0

Ostateczne rozwiązanie pokazuje wydruk uzyskany z programu BILANMAT:

Moduł	Składnik	Strumień wejściowy do modułu, kg/h
1	1	11167,23
2	1	1116,723
3	1	1116,723
4	1	0
5	1	1116,723
6	1	0
1	2	44668,91
2	2	44668,91
3	2	54719,42
4	2	529,1368
5	2	54190,29
6	2	50,00342
1	3	11,17
2	3	11,17
3	3	0
4	3	0
5	3	0
6	3	0
1	4	0

2	4	10050,51
3	4	10050,51
4	4	10050,51
5	4	0
6	4	9950,005

1	5	0
2	5	0,55
3	5	0
4	5	0
5	5	0
6	5	0

1	6	0
2	6	0
3	6	11,72
4	6	0
5	6	11,72
6	6	0

Wielkości strumieni wpływających (sumarycznie), kg/h

Do modułu	1	55847,32
Do modułu	2	55847,87
Do modułu	3	65898,38
Do modułu	4	10579,65
Do modułu	5	55318,73
Do modułu	6	10000,01

3.3. Pełna symulacja procesów w stanie ustalonym

Programy komputerowe przeznaczone do pełnej symulacji procesów są w stanie wykonać dokładny i równoczesny bilans masowy i energetyczny, a ponadto zaprojektować urządzenia pełniące rolę jednostek procesowych, np. kolumny destylacyjne, wymienniki ciepła, reaktory itp. Pierwsze programy tego typu wspomagające prace projektowe powstały w sekcjach projektowych dużych przedsiębiorstw produkcyjnych, np. FLOWTRAN w Monsanto, FLOWPACK w ICI, ale także uniwersytety wykazały się aktywnością w tej dziedzinie, dostarczając takie programy, jak: SPE-EDUP i ASPEN. Istnieje wiele programów komercyjnych przeznaczonych do wspomaganie prac projektowych. Na rysunku 3.7 przedstawiono kopię (okrojona) aktualnej strony internetowej *chemistry.about.com*, na której wymienia się popularne i profesjonalne programy typu *computer aided design* do wspomaganie prac projektowych.

Jak już wspomniano poprzednio, w programach symulacyjnych pojedyncze jednostki procesowe (aparaty) są traktowane jako elementy składowe (podobnie jak kost-

ki LEGO) – które łączone ze sobą – dają ostateczny projekt technologiczny. Symulowanie pojedynczych elementów procesu jest stosunkowo proste, jednakże wzajemne połączenie elementów w układ nie zawsze jest łatwe do przeprowadzenia w celu uzyskania klarownego modelu. W wielu procesach przemysłowych występują strumienie, które są zawracane, co wymaga użycia metod iteracyjnych przy wykonywaniu bilansu materiałowego i energetycznego, a ponadto dobrych metod numerycznych. Do obliczania pojedynczych jednostek procesowych potrzebne są banki danych właściwości fizykochemicznych i termodynamicznych.

Software: Process Simulation & Modeling Guide picks**Aspen Plus**

Information about this standard process simulation package for steady-state modeling from the supplier.

CHEMCAD

Chemstations' PC-based general purpose process simulation program.

Chemical Process Modeling PC Software

Excel add-ins, Mathcad and Maple files from Lee Partin for chemical plant modeling, distillation design calculations, pinch analysis... The software is copyrighted but free for personal or educational use.

DESIGN II for Windows

WinSim's general-purpose process simulator developed specifically for MS Windows (either Win 95/NT or Win 3.1/3.11 with Win32s). The full package is available free for download but you must register to get a 2 week password.

HYSIM

Steady state process simulator for the PC from Hyprotech. Incorporates a wide range of unit operations, heat exchanger design, compressors, valves, and extensive thermophysical property data.

HYSYS

Integrated package from Hyprotech that covers all process simulation and real-time applications. Flowsheet based dynamic and steady state process modeling. For MS Windows 32 bit platforms.

PRO/II

General-purpose process simulator from SIMSCI. Wide range of applications. Windows 95/NT or UNIX Workstations. Demo available.

ProSimPlus

Process simulation software. Not related to BR&E's PROSIM. Site requires Macromedia Flash Player.

Quick Hydraulics for Windows

Flowsheet simulation plus hydraulic pressure drop calculation for Windows 3.1/95/NT from Chempute Software. Lacks some of the features of other process simulators for the benefit of lower cost. Restricted demo (2.7 MB) available.

SuperPro Designer

Process simulation program for Win 3.11/95 from Intelligen. Includes equipment sizing and costing. Demo can be downloaded (total 8 MB!) and is fully functional except for the ability to save the designs.

Rys. 3.7. Programy symulacyjne strony internetowej <http://chemistry.about.com>

Do współdziałania poszczególnych elementów procesu konieczny jest program wiodący, który połączy elementy procesu, banki danych, procedury obliczeń właściwości termodynamicznych i procedury numeryczne. Trzeba jeszcze uwzględnić optymalizację i analizę ekonomiczną. Dzięki możliwości dokonywania wielokrotnych zmian parametrów wejściowych i pośrednich, którą zapewnia program symulacyjny, łatwiej uzyskuje się optymalny obraz procesu.

3.3.1. Sposoby symulowania procesów

Wykresy strumieniowe przedstawiają jednostki procesowe połączone ze sobą. Matematyczny model tego układu zawiera:

- a) równania bilansu materiałowego i energetycznego,
 - b) równania modeli; modelem może być mikser, reaktor, kolumna absorpcyjna itp.
- Symulacja procesów chemicznych może dokonywać się trzema metodami:
1. Metodą sekwencyjno-modułową. Moduły oblicza się po kolei, jeden po drugim.
 2. Metoda równoczesnego obliczania modułów.
 3. Metoda polegająca na rozwiązywaniu równań opisujących proces.

Metoda sekwencyjno-modułowa jest podobna do tradycyjnego sposobu obliczania i projektowania procesu. Rozważa się kolejno jednostki procesowe, traktując je jako moduły. Wprowadzając dane wejściowe, otrzymuje się parametry wyjściowe modułu, które z kolei są danymi wejściowymi dla modułu następnego (natężenie przepływu, skład strumienia, temperatura, ciśnienie, entalpia, parametry jednostki jako urządzenia). Sposób ten wymaga istnienia biblioteki modułów oraz biblioteki metod numerycznych do rozwiązywania układów równań liniowych, nieliniowych i różniczkowych.

Pierwszym etapem dowolnej symulacji jest sporządzenie diagramu strumieniowego procesu zawierającego moduły (jednostki procesowe) i ukazującego ich wzajemne powiązania. Na przykład mieszalnik przedstawia łączenie dwóch lub więcej strumieni, rozdział strumienia na dwa lub więcej strumieni może być rezultatem filtrowania, destylacji, bocznikowania itp. W przypadku strumieni zawracanych potrzebna jest opcja obliczeń iteracyjnych dla zapewnienia poprawnych wartości, charakteryzujących te strumienie.

Sekwencyjno-modułowa metoda obliczania procesu jest klarowna, ponieważ obliczenia postępują zgodnie z kierunkiem wskazywanym przez strzałki na diagramie. Pewną niedogodność sprawiają recykle, popularnie nazywane pętlami. Jeżeli jest ich wiele, to należy ustalić hierarchię ważności i kolejność iteracyjnego ich „rozsupływania”.

Programami wykorzystującymi sekwencyjno-modułowy sposób symulowania procesów są m.in.: ASPEN/PLUS, PRO/II, CHEMCAD i DESIGN II.

Metoda równoczesnego obliczania wszystkich modułów jest podobna do poprzedniej. Składa się ona z następujących etapów:

1. W pierwszej iteracji zakłada się wartości dla strumienia zawracanego i wykonuje się obliczenia jak w przypadku metody sekwencyjno-modułowej.

2. Po obliczeniu w pierwszym przybliżeniu wartości wejściowych i wyjściowych konstruuje się liniowe zależności między nimi i uruchamia procedury symulacyjne (rozwiązywanie układu równań) dla otrzymania nowego kompletu strumieni wyjściowych.

3. Jeżeli dwie kolejne iteracje dają parametry przypisane strumieniom w zakresie dozwolonej (założonej) tolerancji, to symulacja jest zakończona. W przeciwnym razie należy wrócić do fazy początkowej obliczeń.

Metoda ta jest szybsza w obliczeniach, a ponadto dane dla strumieni wejściowych nie muszą być podawane; dane dla strumieni wyjściowych mogą być założone podczas linearyzacji. Taką metodę symulacji stosuje system FLOWPACK (ICI).

W przypadku, gdy istnieją ograniczenia typu liniowego i nieliniowego narzucone przez optymalizację, obydwie metody poprzednie zawodzą. Czas potrzebny do przeprowadzenia symulacji jest zbyt długi. W tym przypadku metoda polegająca na rozwiązywaniu równań okazuje się najlepsza. Jej efektem są układy równań liniowych, nieliniowych i różniczkowych, które są następnie rozwiązywane. Tymi równaniami są równania opisujące jednostki procesowe, zależności między parametrami strumieni oraz zależności wiążące założenia projektowe, właściwości fizykochemiczne oraz termodynamiczne reagentów. Średniej wielkości proces technologiczny jest tu opisywany przez kilka tysięcy równań. Tak duża liczba równań nie może być rozwiązywana równocześnie, ale istnieją sposoby na łączenie równań w grupy i ich rozwiązywanie w sposób modularny.

Programy oferujące ten sposób symulacji to: SPEEDUP, ASCEND i FLOWSIM.

3.4. Symulacja procesów chemicznych za pomocą programu CHEMCAD

CHEMCAD jest programem przeznaczonym do obliczania parametrów procesów chemicznych i petrochemicznych. Jest on przypisany firmie COADE/Chemstations (Houston, USA). Dzięki promocyjnej polityce agencji Nor-Par a.s. (Oslo, Norwegia) stał się on programem popularnym w Polsce i jest dostępny w większości uczelni technicznych, w których istnieją wydziały chemii i inżynierii chemicznej. Z tego powodu program CHEMCAD zostanie dokładniej opisany, a następnie posłużymy się nim do rozwiązania wielu przykładów związanych z technologią chemiczną i projektowaniem procesów chemicznych.

Program CHEMCAD jest programem dostępnym w wersji przeznaczonej dla komputera osobistego i pracuje pod kontrolą systemu WINDOWS. System okienkowy oznacza przyjazne środowisko pracy w systemie rozwijanych okienek dialogowych (*pull-out menu*). Struktura programu odpowiada schematowi typowego programu symulującego przedstawionemu na rys. 3.1. W programie CHEMCAD można wyróżnić następujące elementy:

1. *Interfejs graficzny* umożliwiający interaktywne rysowanie schematów procesów. Bogata biblioteka ikon urządzeń nie jest jednak zamknięta i pozwala na uzupełnienie jej o ikony urządzeń własnych użytkownika. Ta możliwość wzbogacania programu o własne elementy pojawia się niemal we wszystkich opcjach programu.

2. *Biblioteka właściwości fizykochemicznych* zawiera dane dla ponad 1800 indywidualnych związków chemicznych. Użytkownik może rozszerzyć tę bibliotekę o własne, zdefiniowane związki.

3. Opcje stałych równowagi oraz binarnych współczynników oddziaływania (*K-value*). Istnieje aż 26 możliwości obliczania wartości *K-value*, w tym oparte na równaniach stanu gazu (m.in. równanie Penga–Robinsona, Soave–Redlicha–Kwonga) oraz takie jak: UNIFAC, Flory–Higginsa, UNIFAC dla polimerów itp.

4. *Biblioteka operacji jednostkowych*. Mogą być tutaj wymienione prawie wszystkie urządzenia występujące w procesach technologicznych przemysłu chemicznego. Dodatkowo program oferuje specjalne pakiety do obliczania destylacji periodycznej, reaktorów chemicznych i wymienników ciepła.

5. *Możliwość wyboru jednej z 13 opcji do obliczania entalpii*, w tym m.in. możliwość wyboru najdogodniejszego równania stanu oraz zdefiniowania własnego modelu.

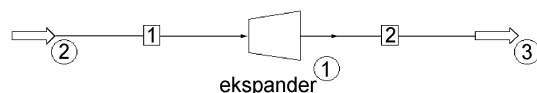
6. *Możliwość wykonywania wykresów*, w tym wykresów *TPXY* (temperatura, ciśnienie, skład), krzywych fazowych dla strumienia itp.

Rozpoczynając pracę w programie CHEMCAD zaleca się stosowanie 10 kolejnych kroków, które przypominają 10 zasad bilansu materiałowego sformułowanych przez Himmelblau [20]:

1. Rozpoczęcie nowego zadania przez nadanie mu nazwy.
2. Wybór odpowiedniego systemu jednostek. Program pochodzi ze Stanów Zjednoczonych i standardowo po uruchomieniu włącza się brytyjski system jednostek. Zmiana na układ SI jest w Europie konieczna.
3. Narysowanie schematu procesu, do czego służy interfejs graficzny i biblioteka ikon.
4. Zdefiniowanie składników, tj. substancji chemicznych biorących udział w procesie. Istnieje możliwość definiowania własnych składników.
5. Wybór opcji termodynamicznych.
6. Wprowadzenie danych charakteryzujących strumienie zasilające (temperatura, ciśnienie, skład)
7. Wyprecyzowanie operacji jednostkowych. Jest to element decyzyjny, który precyzuje sposób działania jednostki procesowej. Od danych tu wprowadzonych zależy skład i wielkość strumieni opuszczających jednostkę.
8. Przeprowadzenie symulacji.
9. Sprawdzenie wyników. Jeżeli uzyskany wynik nie jest satysfakcjonujący, należy zmienić dane wejściowe lub (oraz) parametry pracy jednostki procesowej i przeprowadzić symulację jeszcze raz.
10. Opracowanie raportu wyjściowego.

Przykład 3.2. Rozwiązać zadanie z przykładu 2.10 za pomocą programu CHEMCAD. Przyjąć, że skład gazu opuszczającego wieżę jest następujący (ułamki molowe): azot – 0,995, tlenek azotu – 0,002, ditlenek azotu – 0,001, para wodna – 0,002.

Rozwiązanie: Po uruchomieniu programu rysujemy schemat operacji, którą będzie dekompresja realizowana w module zwanym *Expander* lub *Compressor*. Wybieramy kompresor odśrodkowy, rysujemy strumienie i definiujemy składniki. W odróżnieniu od przykładu 2.10 nie musimy tutaj stosować uproszczeń i uwzględniamy wszystkie składniki, nawet takie, które występują w niewielkich ilościach. Przy dużym natężeniu przepływu ich ilość będzie dostrzegalna. Schemat procesu przedstawiono na rys. 3.8. Po wprowadzeniu składników i wybraniu parametrów składu strumieni zgodnych z założeniem zadania najważniejsze jest ustalenie parametrów pracy kompresora. Wiąże się to z wprowadzeniem efektywności politropowej równej 0,75 oraz wartości ciśnień na wejściu i wyjściu. Po uruchomieniu obliczania generuje się raport. Przypominamy, że pierwsza część zadania dotyczy zastosowania gazu bez wstępnego ogrzewania. Dla tej części przedstawiony jest kompletny raport z obliczeń, aby zorientować Czytelnika, co w istocie on zawiera*. Dla drugiej części zadania zostaną przedstawione jedynie fragmenty raportu związane z najważniejszymi wynikami obliczeń.



Rys. 3.8. Schemat ekspansji gazu do przykładu 3.2

A) Proces bez wstępnego podgrzewania gazu

CHEMCAD 4.0.1.5 Politechnika Wroclawska

Job Code: Dekompresja Case Code: Dekompresja

FLOWSHEET SUMMARY

Equipment Label Stream Numbers

1 COMP 1 -2

Stream Connections

Stream Equipment

From To

1 1

2 1

Calculation mode : Sequential

Flash algorithm : Normal

Equipment Calculation Sequence

1

*Na końcu rozdziału, w p. 3.4, zamieszczono słowniczek terminów angielskich używanych w raportach CHEMCADA, aby ułatwić Czytelnikowi zapoznanie się z ich treścią.

No recycle loops in the flowsheet.

COMPONENTS

ID #	Name
1	46 Nitrogen
2	108 Nitric Oxide
3	109 Nitrogen Dioxide
4	62 Water

THERMODYNAMICS

K-value model : SRK
 Water/Hydrocarbon immiscible
 Enthalpy model : SRK
 Liquid density : Library

Overall Mass Balance	kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output
Nitrogen	9949.998	9949.998	278739.238	278739.238
Nitric Oxide	20.000	20.000	600.120	600.120
Nitrogen Dioxide	10.000	10.000	460.050	460.050
Water	20.000	20.000	360.300	360.292
Total	9999.997	9999.997	280159.711	280159.711

Compressor Summary

Equip. No.	1
Name	
Type of Compressor:	2
Pressure out (Pa)	151950.0000
Efficiency	0.7500
Actual power (kW)	-5541.5786
Cp/Cv	1.4082
Ideal Cp/Cv	1.3924
Calc Pout Pa	151950.0000
Theoretical power kW	-7859.4741

Stream No.	1	2
Name	Gaz z wieży	Gaz po dekompresji
-- Overall --		
Molar flow kmol/h	9999.9975	9999.9975
Mass flow kg/h	280159.7114	280159.7114
Temp K	298.0000	232.0704
Pres Pa	607800.0096	151950.0024
Vapor mole fraction	1.000	0.9981

Enth MJ/h	-3124.77	-23074.5
Tc K	127.3028	.3028
Pc Pa	3386777.4618	3386779.1451
Std. sp gr , wtr = 1	0.810	0.810
Std. sp gr , air = 1	.967	0.967
Degree API	43.2720	43.2720
Average mol wt	28.0160	28.0160
Actual dens kg/m ³	6.8754	2.2142
Actual vol m ³ /h	40748.1829	126530.1336
Std liq m ³ /h	346.3489	346.3489
Std vap 0 C m ³ /h	224136.4208	224136.4208
-- Vapor only --		
Molar flow kmol/h	9999.9975	9981.1899
Mass flow kg/h	280159.7114	279820.7254
Average mol wt	28.0160	28.0348
Actual dens kg/m ³	6.8754	2.2115
Actual vol m ³ /h	40748.1829	126529.7938
Std liq m ³ /h	346.3489	346.0099
Std vap 0 C m ³ /h	224136.4208	223714.8537
Cp J/kmol-K	29521.8801	29452.1950
Z factor	0.9997	0.9984
Visc Pa-sec	1.772e-005	1.454e-005
Th cond W/m-K	0.0257	0.0205
-- Liquid only --		
Molar flow kmol/h		18.8076
Mass flow kg/h		338.9860
Average mol wt		18.0245
Actual dens kg/m ³		1000.1173
Actual vol m ³ /h		0.3390
Std liq m ³ /h		0.3390
Std vap 0 C m ³ /h		421.5390
Cp J/kmol-K		75306.3111
Z factor		0.0018
Visc Pa-sec		0.007302
Th cond W/m-K		0.4850
Surf tens N/m		0.0834

A oto rozwiązanie drugiej części zadania, dotyczącej mocy możliwej do uzyskania z turbiny, jeżeli gaz z wieży absorpcyjnej podgrzeje się wstępnie do 672 K. Nie przytoczono 1 i 2 strony raportu, które są takie same jak poprzednio.

Compressor Summary	
Equip. No.	1
Name	
Type of Compressor:	2
Pressure out (Pa)	151950.0000
Efficiency	0.7500
Actual power	-12720.5459

(kW)		
Cp/Cv	1.3742	
Ideal Cp/Cv	1.3723	
Calc Pout Pa	151950.0000	
Theoretical power kW	-17979.2188	
Stream No.	1	2
Name	Gaz podgrzany	Gaz po dekompresji
-- Overall --		
Molar flow kmol/h	9999.9984	9999.9984
Mass flow kg/h	280159.7398	280159.7398
Temp K	672.0000	520.4276
Pres Pa	607800.0096	151950.0024
Vapor mole fraction	1.000	1.000
Enth MJ/h	108348.	62556.3
Tc K	127.3028	127.3028
Pc Pa	3386777.4618	3386777.4618
Std. sp gr , wtr = 1	0.810	0.810
Std. sp gr , air = 1	0.967	0.967
Degree API	43.2720	43.2720
Average mol wt	28.0160	28.0160
Actual dens kg/m ³	3.0399	0.9832
Actual vol m ³ /h	92161.2619	284934.4461
Std liq m ³ /h	346.3489	346.3489
Std vap 0 C m ³ /h	224136.4349	224136.4349
-- Vapor only --		
Molar flow kmol/h	9999.9984	9999.9984
Mass flow kg/h	280159.7398	280159.7398
Average mol wt	28.0160	28.0160
Actual dens kg/m ³	3.0399	0.9832
Actual vol m ³ /h	92161.2619	284934.4461
Std liq m ³ /h	346.3489	346.3489
Std vap 0 C m ³ /h	224136.4349	224136.4349
Cp J/kmol-K	30665.6602	29751.1113
Z factor	1.0027	1.0007
Visc Pa-sec	3.190e-005	2.674e-005
Th cond W/m-K	0.0554	0.0419

W pierwszym przypadku temperatura gazu na wyjściu z turbiny spadnie do 232 K, co może grozić kondensacją i zamarzaniem pary wodnej znajdującej się w gazie i – w konsekwencji – zatykaniem przewodów. Podgrzanie wstępne gazu nie tylko usuwa to niebezpieczeństwo, ale i zwiększa moc, którą można uzyskać z turbiny z 5,541 MW do 12,720 MW.

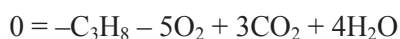
Przykład 3.3. Na podstawie założeń przykładu 2.12 oraz 2.13 wykonać bilans materiałowy oraz energetyczny spalania propanu, a w szczególności wyznaczyć:

- ilość ciepła dostarczanego przez piec w temperaturze spalania 1150 K,

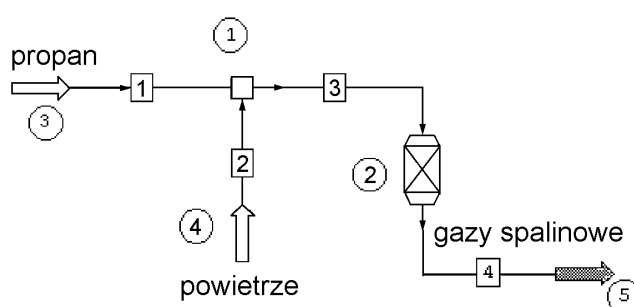
b) adiabatyczną temperaturę płomienia.

Do obliczeń wykorzystać program symulacyjny CHEMCAD.

Rozwiązanie: Podstawą bilansowania będzie proces spalania propanu w ilości 1 kmol/h przy stosunku molowym powietrze:propan = 28:1. Zarówno temperatura propanu, jak i powietrza wynosi 298 K. W przypadku a) spalanie odbywa się w temperaturze 1150 K. Do realizacji procesu można zastosować reaktor stechiometryczny, w którym przebiega reakcja chemiczna między propanem a tlenem zawartym w powietrzu według następującego równania:



Zapis ten, zgodny z zaleceniem IUPAC, ułatwi definiowanie warunków pracy reaktora. Schemat procesu spalania przedstawiono na rys. 3.9.



Rys. 3.9. Schemat procesu do przykładu 3.3

Założono – jak poprzednio – że w procesie występują trzy strumienie, a przed reaktorem, który umownie zastępuje piec, umieszczono mieszalnik strumieni propanu i powietrza. Dla uproszczenia zakłada się, że proces odbywa się pod ciśnieniem normalnym oraz że następuje całkowite spalanie propanu zgodnie z przedstawionym wyżej równaniem, bez przebiegu reakcji ubocznych. Po narysowaniu schematu należy, jak zawsze, wybrać z bazy danych substancje biorące udział w procesie. Podobnie jak w przykładach 2.12 i 2.13 wybrano następujące składniki: propan, tlen, ditlenek węgla, wodę oraz azot. Wspomnijmy, że w CHEMCAD-zie można zdefiniować również powietrze jako niezależny składnik procesu. Zasadniczym zadaniem jest podanie parametrów pracy reaktora. Głównym składnikiem jest w naszym przypadku propan, dla którego określa się stopień konwersji. Zgodnie z założeniami zadania jest on równy 1. Dla pierwszej części zadania wybieramy proces izotermiczny i wstawiamy temperaturę $T = 1150$ K. Dla części b) wybierzemy opcję adiabatyczną. I wreszcie wstawiamy współczynniki stechiometryczne reakcji, co nie jest trudne, jeżeli reakcję chemiczną zapisaliśmy jak wyżej. Przypomnijmy, dla substratów współczynniki wpisujemy ze znakiem minus, dla produktów reakcji – ze znakiem plus. Dla składników neutralnych, takich jak azot, wstawiamy zero lub pozostawiamy puste pole.

Po wykonaniu obliczeń i sprawdzeniu ustawiamy opcję programu na sporządzenie raportów, które uzyskujemy oddzielnie dla procesu izotermicznego i adiabatycznego.

a) Raport obliczeń dla procesu izotermicznego (wybrane fragmenty)

ChemCAD 4.0.1.5 Politechnika Wroclawska

Job Code: piec Case Code: piec

FLWSHEET SUMMARY

Equipment	Label	Stream Numbers
1	MIXE	2 1 -3
2	REAC	3 -4

Stream Connections

Stream	Equipment	From	To
1			1
2			1
3	1		2
4	2		

Calculation mode : Sequential

Flash algorithm : Normal

Equipment Calculation Sequence

1 2

No recycle loops in the flowsheet.

COMPONENTS

	ID #	Name
1	4	Propane
2	47	Oxygen
3	49	Carbon Dioxide
4	62	Water
5	46	Nitrogen

THERMODYNAMICS

K-value model : SRK

Water/Hydrocarbon immiscible

Enthalpy model : SRK

Liquid density : Library

	Overall Mass Balance		kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output	Input	Output
Propane	1.000	0.000	44.096	0.000		
Oxygen	5.880	0.880	188.154	28.159		
CarbonDioxide	0.000	3.000	0.000	132.030		
Water	0.000	4.000	0.000	72.060		
Nitrogen	22.120	22.120	619.670	619.670		
Total	29.000	30.000	851.920	851.919		

Reactor Summary

Equip. No.	2			
Name				
Specify thermal mode:	2			
K	1150.0000			
MJ/h	-1181.4637			
Key Component	1			
Frac. Conversion	1.0000			
Calc of Reac. (J/kmol)	-2.0432e+009			
Stoichiometrics:				
Propane	-1.000			
Oxygen	-5.000			
CarbonDioxide	3.000			
Water	4.000			
Stream No.	1	2	3	4
Name	Propan	Powietrze		Gazy spalinowe
-- Overall --				
Molar flow kmol/h	1.0000	28.0000	29.0000	30.0000
Mass flow kg/h	44.0960	807.8238	851.9198	851.9188
Temp K	298.0000	298.0000	298.0000	1150.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000	1.000
Enth MJ/h	-104.802	-0.310642	-105.113	-1286.58
Z factor	0.9843	0.9999	0.9997	1.0003

Na pytanie, jaką ilość ciepła można uzyskać w procesie spalania 1 kilomola propanu w ciągu godziny w warunkach określonych w zadaniu, odpowiedź znajdziemy w dwóch miejscach. W części raportu *Reactor Summary* znajdujemy wartość MJ/h $-1181,4637$, która ujmuje bilans cieplny urządzenia. Jest to poszukiwana ilość ciepła, jaką można uzyskać.

W dalszej części raportu przedstawiono jest bilans masowy i cieplny strumieni. Strumień 3 wchodzący do reaktora ma temperaturę 298 K i entalpię $\Delta H_3 = -105,113$ MJ/h, strumień 4 wychodzący z reaktora ma temperaturę 1150 K i entalpię $\Delta H_4 = -1286,58$ MJ/h. Różnica $\Delta H_4 - \Delta H_3 = -1286,58 - (-105,11) = -1181,47$ MJ/h jest również odpowiedzią na pytanie zawarte w punkcie a).

Raport obliczeń dla procesu adiabatycznego (wybrane fragmenty)

ChemCAD 4.0.1.5 Politechnika Wroclawska

Job Code: piec Case Code: piec

FLowsheet Summary

COMPONENTS

	ID #	Name
1	4	Propane

2	47	Oxygen
3	49	Carbon Dioxide
4	62	Water
5	46	Nitrogen

THERMODYNAMICS

K-value model : SRK
 Water/Hydrocarbon immiscible
 Enthalpy model : SRK
 Liquid density : Library

Reactor Summary

Equip. No 2
 Name
 Specify thermal mode: 1
 K 2152.5662
 MJ/h -1181.0000
 Key Component 1
 Frac. Conversion 1.0000
 Calc H of Reac. -2.0432e+009
 (J/kmol)
 Stoichiometrics:
 Propane -1.000
 Oxygen -5.000
 Carbon Dioxide 3.000
 Water 4.000

Stream No.	1	2	3	4
Name	Propan	Powietrze		Gazy spalinowe
-- Overall --				
Molar flow kmol/h	1.0000	28.0000	29.0000	30.0000
Mass flow kg/h	44.0960	807.8238	851.9198	851.9188
Temp K	298.0000	298.0000	297.8999	2152.5661
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000	1.000
Enth MJ/h	-104.802	-0.310642	-105.113	-105.113

Odpowiedź: Podobnie jak w przypadku a) odpowiedź znajdziemy w dwóch miejscach raportu. W punkcie *Reactor Summary* podano temperaturę pracy reaktora – 2152,56 K, a w części bilansowej raportu podana wartość temperatury strumienia 4 (gazy spalinowe) jest taka sama.

Porównując wartości uzyskane metodą tradycyjną w przykładach 2.12 (1181,13 MJ/h) i 2.13 (2183 K) z wartościami obliczonymi za pomocą programu CHEMCAD, można stwierdzić, że istnieje dobra zgodność wyników. Różnica między obiema wartościami wynika z dwóch przyczyn. W przykładzie 2.13 przyjęto zerową wartość entalpii strumienia powietrza, a zastosowane tam funkcje molowych pojemności cieplnych w postaci $c_p = f(T)$ miały nieco inną postać niż w programie CHEMCAD.

Przykład 3.4. Eter dietylowy otrzymuje się przez katalityczne odwodnienie etanolu w temperaturze 450–500 K. Surowiec podaje się do reaktora po wstępnym odparowaniu i podgrzaniu pary do temperatury 450 K. Reaktor składa się z wiązki rurek, wewnątrz których umieszczono stały katalizator. Zakłada się, że zużycie katalizatora jest niewielkie i jego obecność w strumieniu wychodzącym z reaktora można pominąć. Strumień produktów wychodzący z reaktora wstępnie schładza się do temperatury 345 K i poddaje rozdzielaniu w kolumnie, z której odbiera się eter jako destylat. Pozostałość (produkt dolny) z pierwszej kolumny, zawierająca etanol i wodę, poddaje się rozdzielaniu w drugiej kolumnie, a uzyskany produkt górny, zawierający 92% etanolu, zwraca się do reaktora.

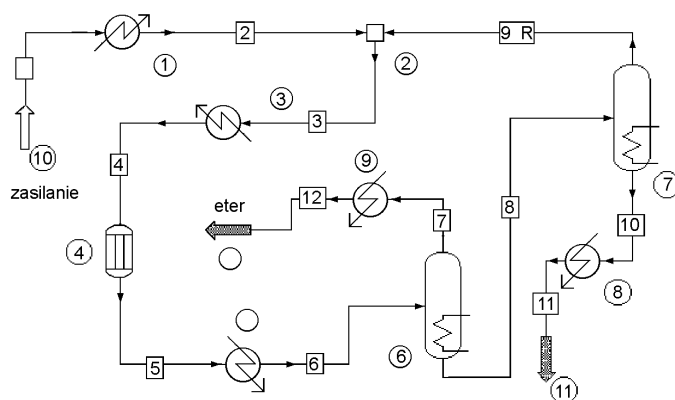
Do produkcji eteru używa się alkoholu etylowego rektyfikowanego o zawartości 95% wag. etanolu. Stopień przereagowania etanolu przy jednorazowym przejściu przez reaktor wynosi 0,90, a cały proces przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym. Sporządzić: schemat procesu otrzymywania eteru i wykonać bilans materiałowy dla wielkości produkcji 1500 kg eteru na godzinę. Korzystając z programu CHEMCAD sporządzić bilans energetyczny procesu.

Rozwiązanie. Sporządzając schemat procesu, umieszczamy na planszy ikony urządzeń, które w tym procesie powinny być uwzględnione. Oprócz reaktora i kolumn rozdzielających umieszcza się również wymienniki ciepła, które dadzą nam informacje o ilości ciepła, jaką trzeba dostarczyć bądź odebrać, aby doprowadzić temperaturę strumieni do wymaganej wartości. Będzie to ta informacja, która jest potrzebna do oceny zapotrzebowania na energię. Po narysowaniu schematu procesu i wczytaniu z bazy danych następujących składników procesu: składnik 1 – etanol, składnik 2 – eter dietylowy, składnik 3 – woda, definiujemy skład i właściwości strumienia zasilającego. Wprawdzie z treści zadania wynika, że dana jest wielkość produkcji, czyli ilość produktu końcowego, ale wygodniej jest zacząć od początkowej fazy procesu, jeżeli obliczenia prowadzić będziemy krok po kroku, tzn. od jednostki procesowej do następnej jednostki procesowej. Można więc założyć wielkość natężenia przepływu strumienia zasilającego, np. 2000 kg/h etanolu. Następnym krokiem będzie zdefiniowanie sposobu pracy poszczególnych jednostek procesowych. Zaleca się przy tym, szczególnie osobom mniej wprawnym, zdefiniowanie jednostki i uruchomienie jej obliczania przyciskiem lub komendą: *Run Unit*. Zazwyczaj wiadomo, jaka jest funkcja danej jednostki, i po sprawdzeniu składu strumienia opuszczającego tę jednostkę łatwo zorientować się, czy został wybrany odpowiedni algorytm obliczania. A oto propozycje dla wybranych jednostek procesowych (rys. 3.10).

Mieszalnik (MIXE) (2) ma za zadanie połączyć przed wejściem do reaktora strumień zasilający i zwracany. Wystarczy, jeżeli w okienku definiującym wpisujemy wartość ciśnienia, przy którym mieszalnik pracuje: 101300 Pa.

Wymienniki ciepła (HTXRT) (1, 3, 5, 8 i 9) służą do wstępnego oszacowania obciążenia cieplnego procesu. Podstawowym parametrem do zdefiniowania jest temperatura strumienia na wyjściu z wymiennika. Podane wartości są szacunkowe, takie,

jakich w pierwszym przybliżeniu można oczekiwać. W bardziej szczegółowym projekcie wymienniki ciepła byłyby połączone w system, który umożliwiłby częściowe odzyskanie energii.



Rys. 3.10. Schemat procesu otrzymywania eteru dietylowego (do przykładu 3.4). Jednostki procesowe: 1, 3, 5, 8 i 9 (w kółkach) – wymienniki ciepła, 2 – mieszalnik, 4 – reaktor, 6 i 7 – kolumny rozdzielające, numery strumieni – w prostokątach

Reaktor (REAC) (4). Wybrano reaktor stechiometryczny, przepływowy. Reakcja odwodnienia jest reakcją egzotermiczną i wskutek wydzielania ciepła wystąpi gradient temperatury wzdłuż reaktora. Reaktor pracuje optymalnie, jeżeli temperatura gazów na wyjściu z reaktora wynosi 500 K. Program wymaga podania rodzaju pracy reaktora, w naszym przypadku jest to reaktor pracujący w trybie izotermicznym pod ciśnieniem atmosferycznym. Przyjęcie izotermicznego trybu pracy reaktora pozostaje w sprzeczności z istnieniem gradientu temperatury wzdłuż reaktora. Przyjęcie temperatury reakcji ma jednak znaczenie przy obliczaniu bilansu energii w obrębie reaktora. Można tak dobrać temperaturę strumienia wchodzącego do reaktora, że reaktor będzie pracował teoretycznie w sposób autotermiczny. Może to być jednak niekorzystne ze względów kinetycznych. Zbytne obniżenie temperatury gazów na wejściu może zmniejszyć szybkość reakcji i tym samym obniżyć stopień przereagowania etanolu. Względy praktyczne muszą być brane pod uwagę, gdyż często one właśnie dyktują warunki pracy reaktora w rzeczywistym procesie.

Układ reagujący definiuje się przez podanie współczynników stechiometrycznych reakcji (ujemne dla substratów, dodatnie dla produktów reakcji, zerowe dla składników obojętnych), stopnia przereagowania oraz wskazanie składnika kluczowego, względem którego sporządza się bilans reaktora.

Kolumny rozdzielające (CSEP) (6, 7). Są to jednostki służące do określenia stopnia rozdziału składników zawartych w strumieniu dopływającym do kolumny. W szczegółowym projekcie byłyby umieszczone kolumny destylacyjne. W takim przypadku rozdzielanie składników jest związane z zaprojektowaną konstrukcją kolumny. W przypadku jednostek typu CSEP (ang. *Component Separator*) stopień roz-

działu oraz właściwości produktu górnego oraz dolnego można zaproponować tak, aby spełnić założenia zawarte w treści zadania (lub realnego projektu). W rozwiązaniu niniejszego zadania wybrano opcję ze wskazaniem temperatury produktu górnego w punkcie wrzenia i dolnego w punkcie rosy oraz wartości współczynników podziału. Pojęcie współczynnika podziału omówiono w p. 3.1.

Dla pierwszej kolumny przyjęto współczynnik podziału dla eteru równy 1, co oznacza, że eter jest w całości wydzielany w pierwszej kolumnie. W procesie rzeczywistym byłoby to bardziej skomplikowane. Dla kolumny drugiej wybrano wartości współczynników podziału tak, aby spełnić warunek składu strumienia zawracanego, który ma zawierać 92% wagowych etanolu.

Po sekwencyjnym rozwiązywaniu bilansu wokół jednostek procesowych uruchamia się obliczenia dla całego procesu. Po sprawdzeniu wartości natężenia przepływu produktu reakcji (eteru), należy skorygować natężenie przepływu strumienia zasilającego, tak aby uzyskać wielkość produkcji eteru dietylowego na poziomie 1500 kg/h.

Dla rozważanego procesu surowiec zasilający proces, tj., etanol, jest podawany w ilości 1971,5 kg/h.

A oto wybrane fragmenty raportu obliczeń programu CHEMCAD dotyczące składu i wielkości strumieni.

ChemCAD 4.0.1.5 Politechnika Wroclawska

Job Code: ETER Case Code: ETER

FLWSHEET SUMMARY

Equipment Label Stream Numbers

1 HTXR	1	-2	
2 MIXE	2	9	-3
3 HTXR	3	-4	
4 REAC	4	-5	
5 HTXR	5	-6	
6 CSEP	6	-7	-8
7 CSEP	8	-9	-10
8 HTXR	10	-11	
9 HTXR	7	-12	

Stream Connections

Stream	Equipment		Stream	Equipment		Stream	Equipment	
	From	To		From	To		From	To
1	1	5	4	5	9	7	2	
2	1	2	5	6	10	7	8	
3	2	3	6	9	11	8		
4	3	4	6	7	12	9		

Calculation mode: Sequential

Flash algorithm: Normal

Equipment Calculation Sequence

1 2 3 4 5 6 7 8 9

Equipment Recycle Sequence

-2 3 4 5 6 7

Recycle Cut Streams

9

Recycle Convergence Method: Direct Substitution

Max. loop iterations 40

Recycle Convergence Tolerance

Flow rate 1.000E-003

Temperature 1.000E-003

Pressure 1.000E-003

Enthalpy 1.000E-003

Vapor frac. 1.000E-003

COMPONENTS

ID #		Name
1	134	Ethanol
2	162	Diethyl Ether
3	62	Water

THERMODYNAMICS

K-value model: NRTL

No correction for vapor fugacity

Enthalpy model: Latent Heat

Liquid density: Library

Overall Mass Balance	kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output
Ethanol	40.655	0.180	1872.925	8.287
Diethyl Ether	0.000	20.237	0.000	1500.060
Water	5.472	25.709	98.575	463.153
Total	46.127	46.127	1971.500	1971.500

Heat Exchanger Summary

Equip. No.		1	3	5	8
T Out Str 1	K	353.0000	450.0000	345.0000	298.0000
Calc Ht Duty		2096.7983	584.5443	-1323.2101	-1203.1785
(MJ/h)					
Str1 Pout Pa		101300.0000	101300.0000	101300.0000	101300.0000

Equip. No.		9
T Out Str 1	K	293.0000
Calc Ht Duty		-51.9077
(MJ/h)		
Str1 Pout	Pa	101300.0000

Mixer Summary

Equip. No.		2
Name		

Output Pressure Pa 101300.0000

Reactor Summary

Equip. No. 4
 Name
 Specify thermal mode: 2
 K 500.0000
 MJ/h -165.6428
 Key Component 1
 Frac. Conversion 0.9000
 Calc H of Reac. -1.2010e+007
 (J/kmol)
 Stoichiometrics:
 Ethanol -2.000
 Diethyl Ether 1.000
 Water 1.000

Component Separator Summary

Equip. No.	6	7		
Name				
Top Temperature Mode:	1	1		
Bottom Temperature Mode:	2	2		
Component No. 1		0.9600		
Component No. 2	1.0000			
Component No. 3		0.0360		
Stream No.	1	2	3	4
Name				
--Overall--				
Molar flow kmol/h	46.1266	46.1266	51.4040	51.4040
Mass flow kg/h	1971.5000	1971.5000	2187.6911	2187.6911
Temp K	298.0000	353.0000	351.3772	450.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Vapor mole fraction	0.0000	1.000	0.8995	1.000
Enth MJ/h	-12844.2	-10747.4	-12187.1	-11602.6
Stream No.	5	6	7	8
Name				
--Overall--				
Molar flow kmol/h	51.4040	51.4040	20.2374	31.1666
Mass flow kg/h	2187.6911	2187.6911	1500.0602	687.6308
Temp K	500.0000	345.0000	307.5362	369.2376
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Vapor mole fraction	1.000	0.6958	0.0000	1.000
Enth MJ/h	-11768.2	-13091.4	-5622.28	-7421.76
Stream No.	9	10	11	12
Name				
--Overall--				

Molar flow kmol/h	5.2774	25.8892	25.8892	20.2374
Mass flow kg/h	216.1910	471.4398	471.4398	1500.0602
Temp K	351.4587	372.9642	298.0000	293.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Vapor mole fraction	0.0000	1.000	0.0000	0.0000
Enth MJ/h	-1439.70	-6192.02	-7395.20	-5674.19
Stream No.	1	2	3	4
Stream Name				
Temp K	298.0000	353.0000	351.3772	450.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-12844.	-10747.	-12187.	-11603.
Vapor mass fraction	0.00000	1.0000	0.89982	1.0000
Total kg/h	1971.5000	1971.5000	2187.6911	2187.6911
Flowrates in kg/h				
Ethanol	1872.9250	1872.9250	2071.8199	2071.8199
Diethyl Ether	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Water 98.5750	98.5750	115.8712	115.8712	
Stream No.	5	6	7	8
Stream Name				
Temp K	500.0000	345.0000	307.5362	369.2376
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-11768.	-13091.	-5622.3	-7421.8
Vapor mass fraction	1.0000	0.86360	0.00000	1.0000
Total kg/h	2187.6911	2187.6911	1500.0602	687.6308
Flowrates in kg/h				
Ethanol 207.1821	207.1821	0.0000	207.1821	
Diethyl Ether	1500.0602	1500.0602	1500.0602	0.0000
Water	480.4487	480.4487	0.0000	480.4487
Stream No.	9	10	11	12
Stream Name				
Temp K	351.4587	372.9642	298.0000	293.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-1439.7	-6192.0	-7395.2	-5674.2
Vapor mass fraction	0.00000	1.0000	0.00000	0.00000
Total kg/h	216.1910	471.4398	471.4398	1500.0602
Flowrates in kg/h				
Ethanol	198.8948	8.2873	8.2873	0.0000
Diethyl Ether	0.0000	0.0000	0.0000	1500.0602
Water	17.2962	463.1525	463.1525	0.0000

Rozwiązując drugą część zadania, dotyczącą bilansu energetycznego, posłużymy się danymi, zawartymi w raporcie. Jak widać, CHEMCAD dostarcza danych liczbowych charakteryzujących zarówno jednostki procesowe, jak i poszczególne strumienie. W zagadnieniach dotyczących bilansu energii, podstawowych danych dostarcza charakterystyka obciążenia cieplnego wymienników ciepła. Stanowi ona różnicę en-

talpii strumienia wychodzącego i wchodzącego. Zestawienie tych danych w formie przydatnej do zbilansowania zadań przypisanych wymiennikom jest następujące:

Numer wymiennika ciepła	Obciążenie cieplne [MJ/h]
1	2096,80
3	584,54
5	-1323,21
8	-1203,18
9	-51,91

Razem 103,04 MJ/h.

Z przedstawionych rozważań wynika, że pierwsze dwa wymienniki pracują jako podgrzewacze, trzy ostatnie zaś – jako chłodnice. Podgrzewacze dostarczają więcej ciepła, niż odzyskują go chłodnice. Nie jest to jednak koniec bilansu energetycznego.

Pozostaje jeszcze do rozważenia reaktor, w którym przebiega egzotermiczna reakcja oraz kolumny rozdzielające.

Obciążenie cieplne reaktora podano w raporcie. Wynosi ono – 65,64 MJ/h, co oznacza, że reaktor jest dostarczycielem energii mimo zużycia pewnej części ciepła reakcji na ogrzanie strumienia przepływających przezeń gazów od 450 do 500 K.

Wartość obciążenia cieplnego reaktora otrzymamy również z różnicy entalpii między strumieniem wychodzącym z reaktora (5) i wchodzącym do reaktora. Należy pamiętać, że absolutna wartość entalpii nie ma sensu fizycznego i mówiąc o entalpii strumienia mamy na myśli wartość obliczoną względem stanu odniesienia (standardowego) na podstawie odpowiedniego modelu entalpowego. W tym miejscu posługujemy się modelem ciepła utajonego.

W przypadku kolumn rozdzielających program nie oblicza obciążenia cieplnego i aby je oszacować, należy wykonać bilans entalpii wokół kolumny, korzystając z obliczonych wartości entalpii strumieni.

Dla kolumny pierwszej obciążenie cieplne wynosi (ΔH_7 , ΔH_8 itd. oznacza entalpię strumienia 7, 8 i kolejnych):

$$(\Delta H_7 + \Delta H_8) - \Delta H_6 = (-5622,3 - 7421,8) - (-13091,4) = 47,3 \text{ MJ/h.}$$

Dla kolumny drugiej zaś wynosi ono:

$$(\Delta H_9 + \Delta H_{10}) - \Delta H_8 = (-1439,7 - 6192,0) - (-7421,8) = -209,9 \text{ MJ/h.}$$

Po zsumowaniu wartości obciążenia cieplnego poszczególnych modułów (dla mieszalnika wynosi ono zero) otrzymamy obciążenie cieplne całego procesu.

Obciążenie cieplne procesu wynosi: $103,04 - 165,64 + 47,30 - 209,9 = -225,2 \text{ MJ/h.}$

Tę samą wartość uzyska się, bilansując entalpię strumienia 1 (wchodzącego) oraz strumieni opuszczających układ.

Obciążenie cieplne procesu:

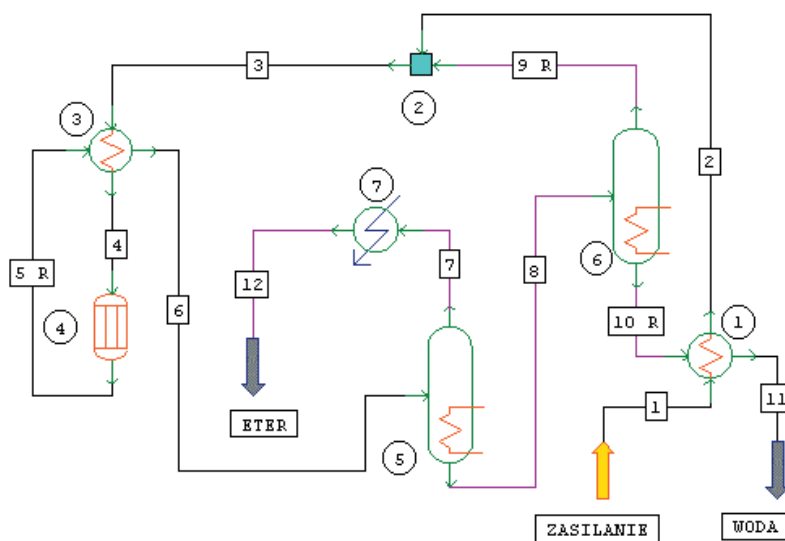
$$(\Delta H_{11} + \Delta H_{12}) - \Delta H_1 = (-7395,2 - 5674,2) - (-12844,2) = -225,2 \text{ MJ/h.}$$

Oznacza to, że w założonych warunkach proces jest prowadzony jako egzotermiczny. Nadwyżka energii na wyjściu z układu w odniesieniu do wejścia wynika z egzotermiczności reakcji odwodnienia etanolu. Efekt energetyczny tej reakcji można wyznaczyć dla przyjętego modelu entalpii, przeprowadzając reakcję w warunkach standardowych w tym samym stechiometrycznym reaktorze, założywszy całkowite przereagowanie etanolu w eter. Wynosi on $-10,25$ MJ/kmol eteru. Mnożąc tę wartość przez liczbę kilomoli eteru otrzymywanego w ciągu godziny, otrzymujemy:

$$\text{Entalpia reakcji} = (-10,25 \cdot 1500,06/74,123) = -207,43 \text{ MJ/h.}$$

Wartość entalpii reakcji różni się od wartości obciążenia cieplnego procesu o $-17,76$ MJ/h. Jest to związane z tym, że w procesie przyjęto temperaturę eteru na wyjściu równą 293 K, podczas gdy temperatura strumienia wejściowego alkoholu oraz wyjściowego wody z kolumny drugiej była równa 298 K. Ogrzanie eteru od temperatury 293 K do temperatury 298 K jest związane właśnie z dostarczeniem energii cieplnej w ilości $17,76$ MJ/h ciepła.

Analizując omawiany proces pod względem energetycznym, można dostrzec możliwość odzyskiwania części energii cieplnej z gazów wychodzących z reaktora, a także strumienia wodnego z kolumny drugiej do ogrzania strumienia zasilającego (1) oraz strumienia wchodzącego do reaktora. Po uwzględnieniu tej możliwości schemat procesu może być przedstawiony w zmodyfikowanej formie (rys. 3.11). Rozwiązanie problemów bilansu energii w tak przedstawionym procesie pozostawimy Czytelnikowi.



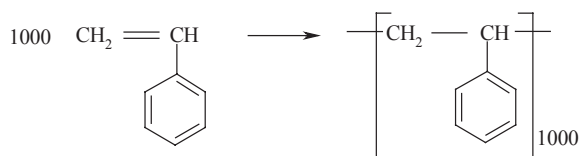
Rys. 3.11. Schemat procesu otrzymywania eteru dietylowego z uwzględnieniem częściowego odzysku energii cieplnej

Przykład 3.5. Rozwiązać zagadnienie bilansu materiałowego z przykładu 1.8 za pomocą pakietu programowego CHEMCAD.

Rozwiązanie: Przypomnijmy, że w przykładzie opisano proces otrzymywania polimeru w ilości 10000 kg/h metodą polimeryzacji suspensyjnej. Nie sprecyzowano jednak, jakiego rodzaju jest ten polimer pod względem struktury chemicznej. Bilans oparto na reakcji polimeryzacji, w której z określonej wagowo masy monomeru otrzymuje się tyle samo polimeru. Przyjęto, że nie zachodzą żadne reakcje uboczne z udziałem monomeru i polimeru, a straty w ilości 1% powstają w trakcie wydzielenia (suszenia) polimeru. Podobne założenia mogą być przyjęte także przy rozwiązywaniu tego zadania za pomocą programu CHEMCAD. Ponieważ jednak dysponujemy programem symulacyjnym, skorzystamy po pierwsze z jego możliwości, a po drugie uwzględnimy wymagania programu. Zmiany, które tutaj wprowadzimy, można przedstawić następująco:

- Zostanie zwiększona liczba jednostek procesowych biorących udział w procesie.
- Monomer i polimer zostaną zdefiniowane pod względem chemicznym.

Wymaga tego moduł reaktora stechiometrycznego, który – jak można było oczekiwać – żąda wprowadzenia współczynników stechiometrycznych reakcji. Jako monomer wybieramy styren, jeden z najpopularniejszych monomerów, i otrzymamy polistyren – produkt reakcji. Reakcję polimeryzacji zapiszemy w następujący sposób:



Jest to zapis znacznie uproszczony, na podstawie którego można by sądzić, że w reaktorze powstają cząsteczki polimeru złożone z 1000 cząsteczek monomeru. Tak w rzeczywistości nigdy nie będzie. Po pierwsze, powstanie produkt polidispersyjny, złożony z polimerów o różnej liczbie przyłączonych merów. Jego ciężar cząsteczkowy (średni!) będzie zależeć od sposobu prowadzenia polimeryzacji. Nie jest ważne w tym wypadku, ile cząsteczek monomeru połączy się tworząc makrocząsteczkę, ale istotne jest to, że gdy nie ma reakcji ubocznych, z określonej ilości monomeru, np. 1 kilograma, powstaje 1 kilogram polimeru.

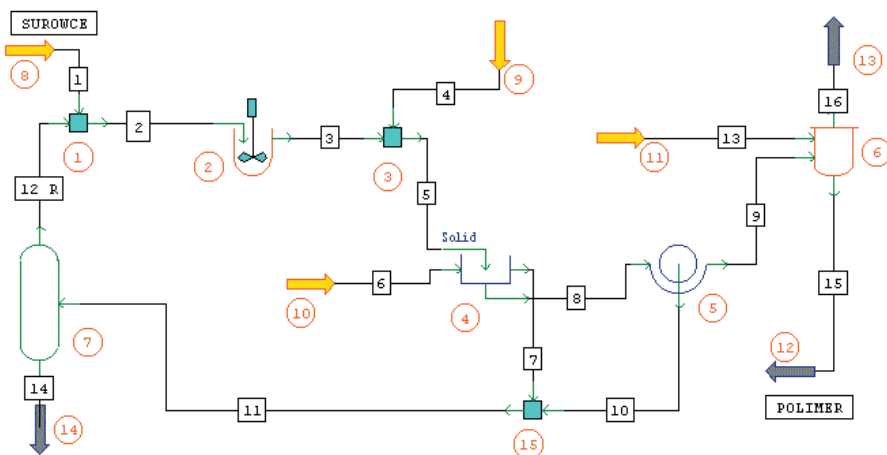
- Straty polimeru, poprzednio przypisane procesowi suszenia, obecnie zostaną rozłożone na dwie inne operacje jednostkowe, ponieważ moduł suszarki w obecnej wersji programu nie przewiduje wystąpienia strat w procesie suszenia.

- Będą wprowadzone elementy bilansu energii przez podanie temperatury strumieni.

Schemat proponowanego procesu przedstawiono na rys. 3.12. Jednostki procesowe biorące udział w procesie można pokrótce scharakteryzować następująco:

Reaktor jest reaktorem okresowym z mieszadłem, działa jako reaktor stechiometryczny. Temperatura reakcji wynosi 353 K. Poza temperaturą należy wskazać składnik kluczowy oraz stopień przereagowania. Reakcja polimeryzacji jest reakcją egzotermiczną, a jej entalpia wynosi – 68,97 MJ/kmol w odniesieniu do monomeru.

Mieszalnik nr 3. Mieszanina poreakcyjna, opuszczająca reaktor zawiera jeszcze pewną ilość aktywnego katalizatora (inicjatora) polimeryzacji. Przez wprowadzenie przez mieszalnik 3 czynnika neutralizującego katalizator przyjmujemy, że został on zneutralizowany. Jeżeli neutralizacja miałaby przebiegać na drodze reakcji chemicznej, to należałoby umieścić dodatkowy moduł reaktora chemicznego i zdefiniować przebieg pseudoreakcji chemicznej między katalizatorem i neutralizatorem. Na potrzeby niniejszego przykładu założymy, że neutralizacja przebiega na drodze fizycznej obecności czynnika neutralizującego, dzięki czemu unikniemy wstawiania dodatkowego modułu reaktora.



Rys. 3.12. Schemat procesu otrzymywania polimeru metodą suspensyjną. 1,3,15 – mieszalniki, 2 – reaktor, 4 – urządzenie myjące, 5 – filtr, 6 – suszarka, 7 – kolumna rozdzielająca

Urządzenie myjące. Urządzenie to, oznaczone na schemacie numerem (4), służy do oddzielania substancji rozpuszczalnych w wodzie od substancji stałych. Tu nadmienimy, że program wymaga podania, który ze składników jest substancją stałą, jeżeli w procesie występują takie jednostki procesowe jak urządzenie myjące, filtr itp. Podstawowymi parametrami, którymi charakteryzuje się to urządzenie, są:

LS – stosunek wagowy fazy ciekłej i stałej w strumieniu wylotowym, zawierającym składnik stały,

Efektywność mieszania określona wzorem

$$\text{Efektywność mieszania} = (X_{ins} - X_{outs}) / (X_{ins} - X_{outl})$$

X_{ins} – ułamek wagowy składników rozpuszczalnych w strumieniu wejściowym zawierającym składnik stały,

X_{outs} – ułamek wagowy składników rozpuszczalnych w strumieniu wyjściowym, zawierającym składnik stały,

X_{outl} – ułamek wagowy składników rozpuszczalnych w strumieniu wyjściowym,

Strata składnika stałego (ułamek wagowy).

Za składniki rozpuszczalne uznano katalizator i czynnik neutralizujący. Przyjęto następujące parametry pracy urządzenia: $LS = 1$, efektywność mieszania = 1 i straty polimeru – 0,5% wag.

Filtr próżniowy bębnowy, pracujący w sposób ciągły. W niniejszym zadaniu sprecyzowano następujące parametry pracy urządzenia:

- spadek ciśnienia – 40 000 Pa,
- wielkość (średnia) ziaren polimeru – 0,1 mm,
- zawartość wody w polimerze (na wyjściu) – 5% wag.,
- straty polimeru na filtrze – 0,5% wag.

Pozostałe parametry były parametrami standardowymi, przyjętymi przez program.

Suszarka. Po podaniu temperatury powietrza na wlocie do suszarki (433 K), zawartości wilgoci w wyjściowym polimerze (0,5%), zawartości pary wodnej w gazach opuszczających suszarkę (4,4% wag.) oraz temperatury polimeru opuszczającego suszarkę program oblicza ilość powietrza potrzebnego do wysuszenia polimeru.

Kolumna rozdzielająca. Dla kolumny określono wartości współczynników podziału dla styrenu: 98% odzysk monomeru oraz zawartość wody w monomerze nie przekraczającą granicy rozpuszczalności (0,00001).

Wynik obliczeń bilansowych zawiera skrócony raport z obliczeń wykonanych przez CHEMCAD.

ChemCAD 4.1.5 Politechnika Wroclawska

Job Code: polimer

FLWSHEET SUMMARY

Equipment Label Stream Numbers

1 MIXE 1	12	-2	
2REAC 2	-3		
3MIXE 4	3	-5	
4WASH 6	5	-7	-8
5FLTR 8	-10	-9	
6DRYE 13	9	-16	-15
7CSEP 11	-12	-14	
15MIXE 7	10	-11	

Stream Connections

Stream	Equipment From To	Stream	Equipment From To	Stream	Equipment From To
1	1	7	4 15	13	6
2	1 2	8	4 5	14	7
3	2 3	9	5 6	15	6
4	3	10	5 15	16	6
5	3 4	11	15 7		
6	4	12	7 1		

Calculation mode: Sequential

Flash algorithm: Normal

Equipment Calculation Sequence

1 2 3 4 5 15 7 6
Equipment Recycle Sequence

-1 2 3 4 5 15 7

Recycle Cut Streams
12

Recycle Convergence Method: Wegstein

Wegstein lower bound -5.00 Wegstein upper bound 0.00
Acceleration frequency 4
ax. loop iterations 100

COMPONENTS

ID #	Name
1	178 Styren
2	62 Woda
3	8001 Katalizator
4	8002 Polimer * solid *
5	8003 Czynnik neutr
6	475 Powietrze

THERMODYNAMICS

K-value model: SRK
Water/Hydrocarbon immiscible

Enthalpy model: SRK
Liquid density: Library

	kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output
Styren	96.810	0.313	10083.000	32.606
Woda	3034.583	3034.583	54668.003	54668.007
Katalizator	0.100	0.100	11.170	11.170
Polimer	0.000	0.096	0.000	10050.384
Czynnik neutr	0.010	0.010	0.550	0.550
Powietrze	347.549	347.549	10061.877	10061.877
Total	3479.052	3382.651	74824.604	74824.597

Mixer Summary

Equip. No.	1	3	15
Name			
Output Pressure Pa	101300.0000		101300.0000

Reactor Summary

Equip. No.	2
Name	
Specify thermal mode:	2
K	353.0000
MJ/h	-6.6410e+006
Key Component	1
Frac. Conversion	0.9000
Heat of Reaction (J/kmol)	-6.8970e+010

Stoichiometrics:
 Styren -1000.000
 Polimer 1.000

Water Wash Summary

Equip. No. 4
 Name
 Select Thermal mode: 1
 LS-Ratio 1.0000
 Mixing efficiency 1.0000
 Solid loss fraction 0.0050
 Heat duty -10403.3750
 (MJ/h)

Filter Summary

Equip. No. 5
 Name
 Select calculation mode: 1
 Pressure drop 40000.0000
 (Pa)
 Filter area 5.4309
 (m²)
 Cake form angle deg 120.0000
 Drum speed, RPM 0.1000
 Moisture frac. 0.0500
 Solid loss frac. 0.0050
 Particle size, micron 100.0000
 Sphericity 0.7500
 Cake porosity 0.4500
 Shape constant 4.1670

Dryer Summary

Equip. No. 6
 Name
 Prod. moisture frac 0.0050
 Final vapor moisture 0.0440
 Final solid temp 315.0000
 (K)

Component Separator Summary

Equip. No. 7
 Name
 Top Temperature Specification 298.0000
 Bottom Temperature Specificat 298.0000
 Component No. 1 0.9800
 Component No. 2 1.0000e-005

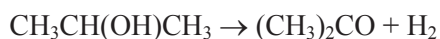
Stream No.	1	2	3	4
Stream Name	Surowce Czynnik neutr.			
Temp K	298.0000	298.0000	353.0000	298.0000
Total kg/h	54762.1714	55846.8100	55846.8100	0.5500
Flowrates in kg/h				

Styren	10082.9996	11167.0942	1116.7095	0.0000
Woda	44668.0048	44668.5469	44668.5469	0.0000
Katalizator	11.1700	11.1700	11.1700	0.0000
Polimer	0.0000	0.0000	10050.3843	0.0000
Czynnik neutr	0.0000	0.0000	0.0000	0.5500
Powietrze	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Stream No.	5	6	7	8
Stream Name				
Temp K	352.9998	298.0000	298.0000	298.0000
Total kg/h	55847.3592	10000.0002	45847.0933	20000.2661
Flowrates in kg/h				
Styren	1116.7095	0.0000	916.5689	200.1407
Woda	44668.5469	10000.0002	44870.6542	9797.8911
Katalizator	11.1700	0.0000	9.1681	2.0019
Polimer	10050.3843	0.0000	50.2521	10000.1322
Czynnik neutr	0.5500	0.0000	0.4514	0.0986
Air	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Stream No.	9	10	11	12
Stream Name	Zawracany			
Temp K	298.0000	298.0000	298.0000	298.0000
Total kg/h	10473.8226	9526.4417	55373.5395	1084.6456
Flowrates in kg/h				
Styren	10.4811	189.6596	1106.2285	1084.1040
Woda	513.1001	9284.7913	54155.4455	0.5416
Katalizator	0.1048	1.8971	11.0652	0.0000
Polimer	9950.13	1650.0008	100.2529	0.0000
Czynnik neutr	0.0052	0.0934	0.5448	0.0000
Powietrze	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Stream No.	13	14	15	16
Stream Name	Powietrze Ścieki Polimer			
Temp K	433.0000	298.0000	315.0000	319.2231
Total kg/h	10061.8774	54288.8938	10001.2599	10534.4401
Flowrates in kg/h				
Styren	0.0000	22.1246	1.0214	9.4597
Woda	0.0000	54154.9033	50.0012	463.0989
Katalizator	0.0000	11.0652	0.1048	0.0000
Polimer	0.0000	100.2529	9950.1316	0.0000
Czynnik neutr	0.0000	0.5448	0.0005	0.0047
Powietrze	10061.8774	0.0000	0.0000	10061.8774

Raport zawiera skład strumieni, natężenie przepływu poszczególnych składników biorących udział w procesie oraz sumaryczne natężenie przepływu strumieni. Na wstępie podano parametry pracy jednostek procesowych. Na uwagę zasługuje moduł suszarki, który obliczył zapotrzebowanie na gorące powietrze przeznaczone do usunięcia wody z polimeru.

Porównując wyniki otrzymane poprzednio z rozwiązania przykładu 1.8 z wynikami obliczeń programu CHEMCAD, należy podkreślić ich dobrą wzajemną zgodność.

Przykład 3.6. Aceton otrzymuje się w reakcji odwodornienia alkoholu izopropanolowego:



Izopropanol (98%) odparowuje się, ogrzewa i podaje do reaktora, gdzie ulega on odwodornieniu do acetonu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 720 K pod normalnym ciśnieniem. Pary opuszczające reaktor zawierają aceton, wodór, wodę i nieprereagowany izopropanol. Po przejściu przez chłodnicę izopropanol, woda i aceton skraplają się, po czym są rozdzielane w rozdzielaczu pracującym w temperaturze 298 K oraz w kolumnie, której zadaniem jest odzyskanie acetonu uniesionego z wodorem. Fazę gazową zawierającą wodór oraz pary acetonu odprowadza się na zewnątrz, fazę ciekłą zaś rozdziela się w kolejnych dwóch kolumnach. Ze szczytu pierwszej kolumny odbiera się aceton, który według wymagań powinien zawierać ponad 99% wag. tego składnika. Ciecz wyczerpaną z pierwszej kolumny, zawierającą nieprereagowany izopropanol i wodę, rozdziela się w drugiej kolumnie. Jako destylat odbiera się izopropanol, którego zawartość w destylacie powinna być taka sama jak w strumieniu zasilającym. Wydajność acetonu wynosi około 98%, a stopień przereagowania izopropanolu przy jednorazowym przejściu przez reaktor wynosi 85–90%.

Przedstawić schemat procesu i wykonać: a) bilans materiałowy dla strumienia zasilającego o natężeniu przepływu surowca 100 kmol/h, b) przeanalizować proces pod względem energetycznym.

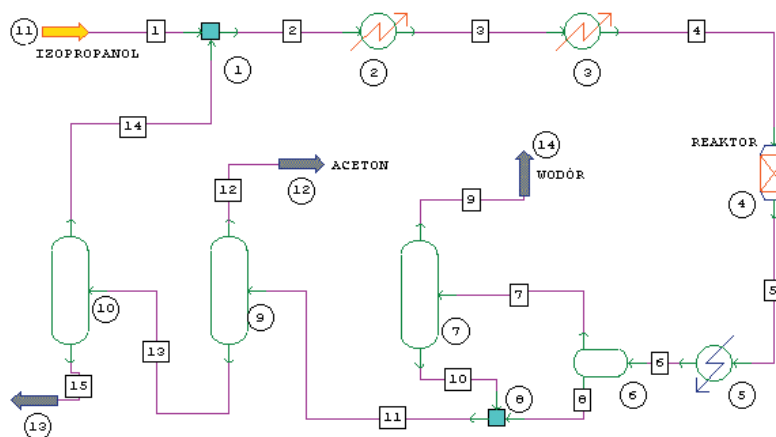
Rozwiązanie: Reakcja odwodornienia izopropanolu jest endotermiczna. Jest ona prowadzona w podwyższonej temperaturze w fazie gazowej wobec katalizatora. Standardowa entalpia tej reakcji, $\Delta H_{r,298}^\circ = 54,89 \text{ kJ/mol}$.

Surowiec musi być odparowany, a następnie ogrzany do temperatury 720 K przed wprowadzeniem do reaktora. Gazy opuszczające reaktor muszą zostać schłodzone, aby wydzielił się ciekły aceton. W procesie technologicznym gorący strumień gazów opuszczających reaktor zostanie skierowany do ogrzania gazów wchodzących do reaktora, i – w razie potrzeby – do wstępnego ogrzania strumienia zasilającego. Aby wykonać bilans masy i energii, dobrze jest najpierw przeanalizować proces uproszczony i ocenić, z jaką nadwyżką lub deficytem energii będziemy mieli do czynienia. Schemat procesu przedstawiono na rys. 3.13. Podstawowymi jednostkami procesowymi są: mieszalniki, wymiennicze ciepła, reaktor, rozdzielacz równowagowy oraz kolumny rozdzielające. Wskutek reakcji chemicznej wydzieli się wodór, który łatwo daje się oddzielić od pozostałych składników mieszaniny opuszczającej reaktor; te ostatnie są w temperaturze otoczenia cieciami. Posłużymy się rozdzielaczem równowagowym, którym będzie moduł programu CHEMCAD o nazwie VESSEL.

W procesie biorą udział cztery indywidualia chemiczne: izopropanol, woda, aceton i wodór, a cały proces jest prowadzony pod ciśnieniem normalnym. Oto charakterystyka parametrów pracy poszczególnych jednostek procesowych:

Mieszalniki (MIXE). Obydwa pracują pod ciśnieniem normalnym, łącząc odpowiednie strumienie: (1) – zasilający i zawracany strumień izopropanolu, (8) – strumienie fazy ciekłej z rozdzielacza i pierwszej kolumny.

Wymienniki ciepła (HTXR). Wymiennik ciepła (2) jest przeznaczony do odparowania izopropanolu. Przyjęto, że temperatura strumienia wychodzącego wynosi 380 K. Wymiennik ciepła (3) pełni funkcję przegrzewacza par izopropanolu. Uznano, że temperatura gazów na wyjściu powinna być równa temperaturze reakcji, czyli 720 K. Wymiennik ciepła (5) pełni rolę chłodnicy gazów poreakcyjnych. W tej wersji procesu nie rozważa się odzysku ciepła, lecz jedynie bilans energetyczny, więc na schemacie nie ma krzyżujących się strumieni w wymiennikach ciepła.



Rys. 3.13. Schemat otrzymywania acetonu (do przykładu 3.6): 1, 8 – mieszalniki, 2, 3, 5 – wymienniki ciepła, 4 – reaktor, 6 – rozdzielacz równowagowy, 7, 9, 10 – kolumny rozdzielające

Reaktor (REAC). Wybrano reaktor stechiometryczny, pracujący w warunkach izotermicznych w temperaturze 720 K. Reakcja jest endotermiczna, aby zatem utrzymać stałą temperaturę, należy do reaktora doprowadzać ciepło. Składnikiem kluczowym jest izopropanol, a stopień przereagowania przy jednorazowym przejściu przez reaktor wynosi 0,88.

Rozdzielacz równowagowy (VESSEL) (6). Przyjęto, że mieszanina poreakcyjna jest schładzana do temperatury 298 K i w tej temperaturze wchodzi do rozdzielacza. Określenie warunków pracy tego urządzenia polega na podaniu ciśnienia (atmosferyczne) oraz sposobu rozdziału fazy ciekłej. Górny strumień (7) zawiera znaczną ilość acetonu uniesionego z wodorem oraz niewielkie ilości izopropanolu i wody. Składniki ciekłe, w tym także aceton, będą odzyskane w kolumnie (7).

Kolumny rozdzielające (CSEP). Ich pracę definiuje się podobnie jak w poprzednich przykładach, podając współczynniki podziału oraz temperaturę strumieni wyjściowych: górnego i dolnego. Zakłada się, że składnik bardziej lotny jest odbierany na górze kolumny destylacyjnej.

Składnik	Współczynniki podziału dla kolumny		
	7	9	10
Izopropanol	0,0700	0,0400	0,9970
Woda	0,0500	0,0500	0,3500
Aceton	0,0200	0,9990	0,9900
Wodór	1,0000	–	–

Po uruchomieniu programu i ewentualnym skorygowaniu danych dla poszczególnych jednostek procesowych i strumieni uzyskuje się raport, którego wybrane fragmenty przedstawiają założenia oraz wyniki obliczeń bilansowych.

ChemCAD 4.0.1.5 Politechnika Wroclawska
 Job Code: aceton Case Code: aceton
 FLOWSHEET SUMMARY

Equipment	Label	Stream Numbers
1 MIXE	14	1 -2
2 HTXR	2	-3
3 HTXR 3		-4
4 REAC	REAKTOR	4 -5
5 HTXR		5 -6
6 VESL		6 -7 -8
7 CSEP		7 -9 -10
8 MIXE		10 8 -11
9 CSEP		11 -12 -13
10 CSEP		13 -14 -15

Stream Connections

Stream	Equipment From To	Stream	Equipment From To	Stream	Equipment From To
1	1	6	5 6	11	8 9
2	1 2	7	6 7	12	9
3	2 3	8	6 8	13	9 10
4	3 4	9	7	14	10 1
5	4 5	10	7 8	15	10

Calculation mode: Sequential

Flash algorithm: Normal

Equipment Calculation Sequence

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Equipment Recycle Sequence

-1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Recycle Cut Streams

14

COMPONENTS

	ID	# Name
1	145	Isopropanol
2	62	Woda
3	140	Aceton
4	1	Wodór

THERMODYNAMICS

Enthalpy model: Latent Heat

Liquid density: Library

	Overall Mass Balance		kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output	Input	Output
Isopropanol	98.000	0.701	5889.408	42.153		
Woda	2.000	2.000	36.030	36.030		
Aceton	0.000	97.299	0.000	5651.101		
Wodór	0.000	97.299	0.000	196.134		
Total	100.000	197.299	5925.438	5925.418		

Mixer Summary

Equip. No.	1	8
Name		
Output Pressure Pa	101300.0000	101300.0000

Heat Exchanger Summary

Equip. No.	2	3	5
Name			
T Out Str 1	K	380.0000	720.0000 298.0000
Calc Ht Duty (MJ/h)		5278.5020	5221.3223 -9015.4688

Reactor Summary

Equip. No.	4
Name	REAKTOR
Specify thermal mode:	2
K	720.0000
MJ/h	5722.7119
Key Component	1
Frac. Conversion	0.8800
Calc H of Reac. (J/kmol)	5.5270e+007

Stoichiometrics:

Isopropanol	-1.000
Aceton	1.000
Wodór	1.000

Vessel Summary

Equip. No.	6
Name	
Param 2	101300.0000
Liquid split based on	1
Liquid flow rate units	1
Liquid stream #1	1.0000e-004

Component Separator Summary

Equip. No.	7	9	10	
Name				
Top Temperature Specification	298.0000	298.0000	370.0000	
Bottom Temperature Mode:	2	0	0	
Bottom Temperature Specificat		350.0000	298.0000	
Component No. 1	0.0700	0.0400	0.9970	
Component No. 2	0.0500	0.0500	0.3500	
Component No. 3	0.0200	0.9990	0.9900	
Component No. 4	1.0000			
Stream No.	1	2	3	4
Stream Name	IZOPROPANOL			
Temp K	298.0000	334.4722	380.0000	720.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-31696.	-35293.	-30014.	-24793.
Vapor mole fraction	0.00000	0.00000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	100.0000	113.6438	113.6438	113.6438
Flowrates in kmol/h				
Isopropanol	98.0000	110.5666	110.5666	110.5666
Woda	2.0000	2.9815	2.9815	2.9815
Aceton	0.0000	0.0957	0.0957	0.0957
Wodór	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
StreamNo.	5	6	7	8
Stream Name				
Temp K	720.0000	298.0000	298.0000	298.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-19070.	-28085.	-8103.0	-19982.
Vapor mole fraction	1.0000	0.63543	1.0000	0.00000
Total kmol/h	210.9423	210.9423	134.0391	76.9032
Flowrates in kmol/h				
Isopropanol	13.2680	13.2680	1.9777	11.2903
Woda	2.9815	2.9815	0.5936	2.3878
Aceton	97.3943	97.3943	34.1708	63.2235
Wodór	97.2986	97.2986	97.2969	0.0016
Stream No.	9	10	11	12
Stream Name	WODÓR ACETON			

Temp K	298.0000	330.2102	330.7081	298.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-193.75	-7819.6	-27802.	-24223.
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	0.21767	0.00000
Total kmol/h	98.1485	35.8906	112.7939	97.2869
Flowrates in kmol/h				
Isopropanol	0.1384	1.8392	13.1295	0.5252
Woda	0.0297	0.5640	2.9518	0.1476
Aceton	0.6834	33.4874	96.7109	96.6142
Wodór	97.2969	0.0000	0.0016	0.0000
Stream No.	13	14	15	
Stream Name ŚCIEKI				
Temp K	350.0000	370.0000	298.0000	
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	
Enth MJ/h	-4699.8	-3596.4	-533.01	
Vapor mole fraction	0.00081678	1.0000	0.00090238	
Total kmol/h	15.5069	13.6438	1.8631	
Flowrates in kmol/h				
Isopropanol	12.6044	12.5666	0.0378	
Woda	2.8042	0.9815	1.8227	
Aceton	0.0967	0.0957	0.0010	
Wodór	0.0016	0.0000	0.0016	
Stream No.	1	2	3	4
Stream Name IZOPROPANOL				
Temp K	298.0000	334.4722	380.0000	720.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-31696.	-35293.	-30014.	-24793.
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	1.0000	1.0000
Total kg/h	5925.4384	6703.8799	6703.8799	6703.8799
Flowrates in kg/h				
Isopropanol	5889.4083	6644.6077	6644.6077	6644.6077
Woda	36.0300	53.7112	53.7112	53.7112
Aceton	0.0000	5.5608	5.5608	5.5608
Wodór	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Stream No	5	6	7	8
Stream Name				
Temp K	720.0000	298.0000	298.0000	298.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-19070.	-28085.	-8103.0	-19982.
Vapor mass fraction	1.0000	0.34462	1.0000	0.00000
Total kg/h	6703.8600	6703.8600	2310.3178	4393.5418
Flowrates in kg/h				
Isopropanol	797.3529	797.3529	118.8509	678.5019
Woda	53.7112	53.7112	10.6946	43.0166
Aceton	5656.66	19 5656.6619	1984.6414	3672.0200
Wodór	196.1344	196.1344	196.1312	0.0033

Stream No.	9	10	11	12
Stream Name	WODÓR ACETON			
Temp K	298.0000	330.2102	330.7081	298.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-193.75	-7819.6	-27802.	-24223.
Vapor mass fraction	1.0000	1.0000	0.21775	0.00000
Total kg/h	244.6783	2065.6397	6459.1815	5645.5719
Flowrates in kg/h				
Isopropanol	8.3196	110.5313	789.0333	31.5613
Woda	0.5347	10.1599	53.1764	2.6588
Aceton	39.6928	1944.9485	5616.9685	5611.3518
Wodór	196.1312	0.0000	0.0033	0.0000
Stream No.	13	14	15	
Stream Name	ŚCIEKI			
Temp K	350.0000	370.0000	298.0000	
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	
Enth MJ/h	-4699.8	-3596.4	-533.01	
Vapor mass fraction	0.00070065	1.0000	0.00017055	
Total kg/h	813.6098	778.4416	35.1683	
Flowrates in kg/h				
Isopropanol	757.4720	755.	1996.22724	
Woda	50.5176	17.6812	32.8364	
Aceton	5.6170	5.5608	0.0562	
Wodór	0.0033	0.0000	0.0033	
Stream No.	1	2	3	4
Stream Name	IZOPROPANOL			
Temp K	298.0000	334.4722	380.0000	720.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-31696.	-35293.	-30014.	-24793.
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	1.0000	1.0000
Total kg/h	5925.4384	6703.8799	6703.8799	6703.8799
Component mass%				
Isopropanol	99.391943	99.115849	99.115849	99.115849
Woda	0.608056	0.801195	0.801195	0.801195
Aceton	0.000000	0.082949	0.082949	0.082949
Wodór	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Stream No.	5	6	7	8
Stream Name				
Temp K	720.0000	298.0000	298.0000	298.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-19070.	-28085.	-8103.0	-19982.
Vapor mass fraction	1.0000	0.34462	1.0000	0.00000
Total kg/h	6703.8600	6703.8600	2310.3178	4393.5418
Component mass%				
Isopropanol	11.893936	11.893936	5.144353	15.443166
Woda	0.801198	0.801198	0.462906	0.979086
Aceton	84.379172	84.379172	85.903388	83.577675

Wodór	2.925694	2.925694	8.489359	0.000075
Stream No.	9	10	11	12
Stream Name WODÓR ACETON				
Temp K	298.0000	330.2102	330.7081	298.0000
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	101299.9994
Enth MJ/h	-193.75	-7819.6	-27802.	-24223.
Vapor mass fraction	1.0000	1.0000	0.21775	0.00
Total kg/h	244.6783	2065.6397	6459.1815	5645.5719
Component mass%				
Isopropanol	3.400205	5.350950	12.215686	0.559046
Woda	0.218544	0.491851	0.823269	0.047096
Aceton	16.222456	94.157195	86.960995	99.393857
Wodór	80.158800	0.000000	0.000051	0.000000
Stream No. 13 14 15				
Stream Name ŚCIEKI				
Temp K	350.0000	370.0000	298.0000	
Pres Pa	101299.9994	101299.9994	101299.9994	
Enth MJ/h	-4699.8	-3596.4	-533.01	
Vapor mass fraction	0.00070065	1.0000	0.00017055	
Total kg/h	813.6098	778.4416	35.1683	
Component mass%				
Isopropanol	93.100154	97.014284	6.461606	
Woda	6.209070	2.271354	93.369329	
Aceton	0.690376	0.714350	0.159716	
Wodór	0.000404	0.000000	0.009343	

Analiza bilansu energetycznego

Aby oszacować obciążenie cieplne procesu, należy uwzględnić wartości entalpii strumienia wchodzącego (izopropanolu) oraz strumieni wychodzących. Ponieważ wszystkie te strumienie mają temperaturę 298 K, więc obliczenia będą łatwiejsze. Podobnie jak w przykładzie 3.4 entalpia strumienia i oznaczana będzie symbolem ΔH_i , ale trzeba pamiętać, że jest to wartość liczona względem stanu odniesienia.

$$\text{Entalpia strumienia wchodzącego (1)} \quad \Delta H_1 = -31696 \text{ MJ/h}$$

$$\text{Entalpia strumieni wychodzących (9)} \quad \Delta H_9 = -194 \text{ MJ/h}$$

$$(12) \quad \Delta H_{12} = -24223 \text{ MJ/h}$$

$$(15) \quad \Delta H_{15} = -533 \text{ MJ/h}$$

$$\text{Obciążenie cieplne: } (\Delta H_9 + \Delta H_{12} + \Delta H_{15}) - \Delta H_1$$

$$= (-194 - 24223 - 533) - (-31696) = 6746 \text{ MJ/h}$$

Jak widać, proces jest energochłonny. Obliczona entalpia reakcji w temperaturze 720 K wynosi 55,27 MJ/kmol. Należy jeszcze sporządzić bilans energetyczny wewnątrz procesu. Jest on również istotny, ponieważ reagenty muszą być dostarczone do reaktora w postaci pary w temperaturze 720 K i następnie ochłodzone do temperatury otoczenia. Gazy wychodzące z reaktora mogą być użyte do ogrzania substratów wchodzących do niego. Spróbujmy sporządzić bilans energii cieplnej dla ciągu następujących jednostek procesowych: wymienniki ciepła (2), (3)–reaktor (4)–wymiennik ciepła (5).

Jednostka procesowa	Temperatura na wyjściu, K	Obciążenie cieplne, MJ/h
Wymiennik ciepła 2	380	5278,5
Wymiennik ciepła 3	720	5221,3
Reaktor 4	720	5722,7
Wymiennik ciepła 5	298	-9015,5
Bilans		7207,0

W rozważanym fragmencie procesu występuje duży deficyt energii, który nie będzie skompensowany przez ciepło odzyskiwane z gazów wychodzących z reaktora. W ciągu pozostałych jednostek procesowych obserwuje się nadwyżkę energii cieplnej mimo dość dowolnego szacowania temperatury poszczególnych strumieni wokół jednostek procesowych. Wynosi ona -461 MJ/h i wartość ta poprawnie zamyka bilans energetyczny procesu.

3.5. Słownik terminów angielskich

average	– średni
cake porosity	– porowatość keku (na filtrze)
calculation mode	– sposób obliczania
components	– składniki
dens (density)	– gęstość
drum speed	– szybkość obrotowa bębna (filtra)
enth – tu: skrót od entalpii	– entalpia
enthalpy model	– model entalpowy
equipment	– urządzenie, aparat
equipment recycle sequence	– kolejność urządzeń w pętli zawrotu
filter area	– powierzchnia filtru
flow	– przepływ, płyniecie, tu: natężenie przepływu
flowsheet	– diagram strumieniowy
fractional conversion	– stopień przemiany
from	– od

to	– do
heat duty	– obciążenie cieplne
heat of reaction	– ciepło reakcji
input	– wejście, wejściowy
job code	– symbol pracy (projektu)
key component	– składnik kluczowy
K-value model	– model stałej równowagi K-val
label	– oznaczenie, znak
liquid	– ciecz
LS-Ratio	– stosunek ciecz-ciało stałe
mass fraction	– ułamek wagowy
mixing efficiency	– efektywność mieszania
moisture fraction	– ułamek wilgoci
mole fraction	– ułamek molowy
NRTL	– non-random two liquid
output	– wyjście, wyjściowy
overall	– ogólny
overall mass balance	– sumaryczny bilans masowy
particle size	– wielkość (rozmiar) cząstki
pressure	– ciśnienie
pressure drop	– spadek ciśnienia
recycle convergence tolerance	– tolerancja zbieżności w pętli zawrotu
sequential	– sekwencyjny
shape constant	– stała charakteryzująca kształt
sphericity	– sferyczność
SRK	– Soave–Redlich–Kwong współczynnik Redlicha – Kwonga
stoichiometrics	– stechiometria
stream connections	– połączenia strumieni
stream numbers	– numery strumieni
summary	– streszczenie
therodynamics	– termodynamika
total	– całkowity
vapor	– para
Z-factor	– współczynnik ściśliwości

Rozdział 4

Właściwości substancji chemicznych. Dane projektowe

Procesy chemiczne, zwłaszcza te oparte na nowoczesnej technologii, są w literaturze opisywane tak, aby nie zdradzić wszystkich tajemnic chronionych patentami, przy czym nie wszystko co objęte ochroną patentową, stanowi istotę procesu. Pewne dane są utrzymywane w tajemnicy i w wielu przypadkach one właśnie zawierają najważniejsze informacje typu *know how*. Przykładem może być firma tak znana jak Coca-Cola. Receptura ekstraktu, z którego sporządza się najpopularniejszy chyba na świecie napój, jest przechowywana w najbezpieczniejszym sejfie w siedzibie firmy w Atlancie, do którego dostęp ma tylko trzech ludzi z kierownictwa firmy. W przypadku wielkiej chemii tajemnicą często bywa objęty proces preparowania katalizatora, nie zaś jego skład, który bardzo szybko zostanie rozpoznany przez dobrego chemika analityka.

Prace opisujące procesy technologiczne są zwykle zwięzłe, dając jedynie ogólny pogląd na temat chemii procesu i kolejnych operacji jednostkowych. Nie podaje się natomiast szczegółowych danych na temat kinetyki, warunków procesu, parametrów ruchowych urządzeń i aparatów oraz na temat właściwości fizykochemicznych substancji biorących udział w procesie. Oczywiście istnieją dane źródłowe na temat właściwości pierwiastków chemicznych i wielu związków, przeważnie odnoszące się do czystych indywidualów, które można przedstawić wzorem chemicznym. W przemyśle chemicznym mamy jednak przeważnie do czynienia z mieszaninami, a produkty techniczne rzadko zawierają więcej niż 98% głównego składnika.

Od czego więc należałoby więc zacząć gromadzenie informacji technologicznych, gdy chcemy zapoznać się z procesem wytwarzania określonej substancji chemicznej, bądź gdy np. rozpoczynamy prace projektowe? Pierwszym źródłem informacji może być np. wielotomowa *Encyclopaedia of Chemical Technology* wydawana przez Kirka

i Othmera albo *Ullmans Encyclopaedia of Industrial Chemistry*. W obydwu wydawnictwach można znaleźć opisy wielu procesów przemysłowych, a także dane na temat właściwości fizykochemicznych pospolitych produktów przemysłu chemicznego. Kolejnym źródłem powinny być podręczniki technologii chemicznej, specjalistyczne opracowania monograficzne, np. *Polietylen* lub *Chemia propylenu*, patenty, biuletyny techniczne, katalogi itp. Wszystkie te informacje powinny w zasadzie wystarczyć do przygotowania schematu ideowego, sporządzenia bilansów łącznie z bilansem finansowym.

Książki dość szybko się dezaktualizują. Najbardziej aktualną informację zawierają czasopisma wydawane periodycznie, np. *Hydrocarbon Processing* publikuje roczne przeglądy nowych procesów petrochemicznych, zamieszczając przy okazji ich schematy oraz ogólne opisy. Patenty nie dają pełnej informacji. Wprawdzie w zastrzeżeniach patentowych można znaleźć podstawowe informacje na temat istoty patentu, którą właściciel chciałby chronić, ale często są to wyniki badań laboratoryjnych, nie zaś opisy procesów prowadzonych w skali przemysłowej.

Źródłem informacji o właściwościach fizykochemicznych związków chemicznych są do dziś *International Critical Tables* (1933); wiele podręczników z zakresu technologii i inżynierii chemicznej zawiera podobne dane w postaci tabel i diagramów. Agencje rządowe w wielu krajach zajmują się gromadzeniem i publikowaniem materiałów przydatnych projektantom i technologom. Przykładem mogą być amerykańskie: *National Bureau of Standards* z wydawnictwem *Selected Values of Thermodynamic Properties* oraz NASA, w której bazie danych można znaleźć opisy właściwości kilkuset substancji – być może niewielu – ale w zakresie temperatury do 6000 K. Także w Stanach Zjednoczonych powołano do życia instytucję o nazwie *The Engineering Sciences Data Unit* (ESDU), której zadaniem jest dostarczanie autoryzowanych danych do prac projektowych.

W Polsce w latach pięćdziesiątych wydano kilkutomowy *Kalendarz Chemiczny*, o którym bez przesady można powiedzieć, że był nieodłącznym atrybutem inżyniera chemika w tamtych latach. Później wydano nieco skromniejszy *Poradnik fizykochemiczny*, także bardzo przydatny ze względu na liczbę zawartych w nim danych fizykochemicznych.

Zbierając dane, należy zachować ostrożność, gdyż w wydawnictwach źródłowych mogą zdarzać się błędy drukarskie, bywa też, że podawane wartości zależą od metody ich wyznaczania. Projektant nie może pozwolić sobie na wynikające stąd pomyłki.

W ostatnim czasie zostały utworzone przez różne instytucje, także uniwersyteckie, komputerowe bazy danych, które są w stanie dostarczać projektantom informacji zarówno na zamówienie, jak i w trybie *on line*. Można tu wymienić *STN International*, *DIALOG*, *Compendex*, *Derwent World Patent Index*, *NTIS* (*National Technical Information Service*, USA), *BEILSTEIN ON LINE* itp. Wiele pakietów programowych typu *computer aided design*, zawiera bazy danych jako elementy składowe. Dla przykładu baza danych pakietu CHEMCAD zawiera dane fizykochemiczne dla ponad 1800 indywidualnych substancji chemicznych.

Dokładność danych projektowych jest bardzo ważna, ale zależy też od stanu zaawansowania prac projektowych. Dla prac rozpoznawczych nie jest konieczna duża dokładność. Ważna jest wiarygodność oraz świadomość, jak dalece dany parametr wpływa na proces. Do tego potrzebne jest pewne doświadczenie, a także wycucie inżynierskie.

4.1. Przewidywanie właściwości fizykochemicznych

Najpewniejszymi wartościami liczbowymi dysponuje ten, kto daną wartość oznacza doświadczalnie. Nie zawsze dostępne są jednak dane eksperymentalne i w takim przypadku trzeba z konieczności posługiwać się metodami pozwalającymi przewidzieć poszukiwaną wielkość.

Najbardziej znaną metodą jest metoda inkrementów grupowych lub atomowych. Przez zsumowanie energii wiązań można np. obliczyć standardową entalpię tworzenia. Rozwijająca się półtora wieku chemia fizyczna jest nauką, dzięki której można ustalić korelacje między budową chemiczną a właściwościami substancji i dla wielu elementów strukturalnych cząsteczki można było ustalić ich udziały liczbowe w określonej wielkości fizykochemicznej. Udziały te po zsumowaniu z dużym przybliżeniem dają wartość otrzymywaną metodami doświadczalnymi.

Bardzo użyteczna jest metoda przewidywania właściwości oparta na zasadzie stanów odpowiadających sobie. Podobieństwo parametrów zredukowanych wiąże się z podobieństwem właściwości, co jest podstawą sformułowania tej zasady.

Idealny system określenia właściwości fizycznych powinien dostarczyć rzetelnych danych fizycznych i termodynamicznych dla czystych substancji i ich mieszanin dla dowolnej temperatury, ciśnienia i składu, wskazać stan skupienia (ciało stałe, ciecz, gaz), ponadto powinien poinformować o możliwym błędzie.

Inżynierowi nie zawsze jest potrzebna największa możliwa dokładność, ale kiedy jej potrzebuje, a kiedy nie, wskazać powinna inżynierska praktyka w połączeniu z wiedzą.

4.1.1. Gęstość

Gęstość większości związków organicznych wynosi 800–1000 kg/m³, a nieorganicznych – jest zwykle 2–5 razy większa. Gęstość występuje w wielu równaniach projektowych, stąd też znajomość tego parametru jest konieczna. Dla mieszanin można przyjąć, że gęstość jest wielkością addytywną. Dla wielu roztworów wodnych istnieją zestawione tabelaryczne bądź graficzne zależności gęstości od stężenia (por. *Kalendarz Chemiczny*), z których potrzebne dane można odczytać. Gęstość, jak wiadomo, jest funkcją temperatury i stężenia. Jeżeli nie jest znany współczynnik temperaturowy określający zależność gęstości od temperatury, można się posłużyć np.

współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, który dla cieczy niepolarnych określa równanie empiryczne zaproponowane przez Smitha

$$\beta = \frac{0,04314}{(T_c - T)^{0,641}} \quad (4.1.1)$$

w którym β jest współczynnikiem rozszerzalności termicznej (K^{-1}), T_c – temperaturą krytyczną, T – temperaturą.

Aby obliczyć gęstość gazu, możemy zastosować odpowiednie równanie stanu. W przypadku, gdy możemy zastosować równanie stanu gazu idealnego, korzystamy z zależności:

$$\text{objętość molowa} = \frac{RT}{p}$$

a w innych przypadkach np. z zależności

$$\text{objętość molowa} = \frac{ZRT}{p}$$

gdzie Z jest współczynnikiem ściśliwości, który może być odczytany z wykresu (rys. 2.7), jeżeli znane są parametry zredukowane T_r , i P_r , R – stałą gazową, P – ciśnieniem. Znając objętość i masę molową, obliczymy bez trudu gęstość.

4.1.2. Lepkość

Parametr ten jest znaczący zawsze tam, gdzie występuje transport płynów lub przepływ ciepła. Dla czystych substancji wartość lepkości można znaleźć zwykle w literaturze w postaci diagramów jako funkcję temperatury, a także w postaci równań empirycznych, np.

$$\log \eta = A \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{B} \right) \quad (4.1.2)$$

lub

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2 \quad (4.1.3)$$

gdzie A , B , C , D – stałe, T – temperatura. Wartości stałych w równaniu (4.1.3) dla wybranych substancji chemicznych podano w tabeli 4.1.

Lepkość cieczy zmniejsza się z temperaturą i zależność tę dość dobrze opisują powyższe równania. Dla cieczy dość użyteczne jest także równanie empiryczne Souder-
sa:

$$\log(\log \eta) = \frac{I\rho \cdot 10^{-3}}{M} - 2,9 \quad (4.1.4)$$

w którym η – lepkość, mPa·s, ρ – gęstość w danej temperaturze, kg/m³, M – masa cząsteczkowa, I – współczynnik Soudersa, obliczony addytywnie według tabeli inkrementów grupowych.

Tabela 4.1. Wartości współczynników A , B , C i D w równ. (4.1.3) [35]*

Substancja	A	B	C	D	Zakres temperatury, K		Lepkość /temperatura mPa·s/K
					Od	Do	
Benzen	$4,612 \cdot 10^0$	$1,489 \cdot 10^3$	$-2,544 \cdot 10^{-2}$	$2,222 \cdot 10^{-5}$	279	561	0,61/298
<i>n</i> -butanol	$-9,722 \cdot 10^0$	$2,602 \cdot 10^3$	$9,530 \cdot 10^{-3}$	$-9,966 \cdot 10^{-5}$	233	562	2,61/298
Chlorobenzen	$-4,573 \cdot 10^0$	$1,196 \cdot 10^3$	$1,370 \cdot 10^{-3}$	$-1,3787 \cdot 10^{-6}$	228	623	0,76/298
Chloroform	$-4,1723 \cdot 10^0$	$9,153 \cdot 10^{-3}$	$2,700 \cdot 10^{-3}$	$-4,108 \cdot 10^{-6}$	210	536	0,52/298
Dichlorometan	$-8,061 \cdot 10^0$	$1,185 \cdot 10^3$	$1,162 \cdot 10^{-2}$	$-1,839 \cdot 10^{-5}$	176	514	0,41 /298
Etanol	$-6,210 \cdot 10^0$	$1,614 \cdot 10^3$	$6,180 \cdot 10^{-3}$	$-1,132 \cdot 10^{-5}$	168	516	1,04/298
Etylen	$-1,774E \cdot 10^1$	$1,078 \cdot 10^3$	$8,577 \cdot 10^{-2}$	$-1,758 \cdot 10^{-4}$	104	282	0,031/273
Fenol	$-1,851 \cdot 10^1$	$4,350 \cdot 10^3$	$2,429 \cdot 10^{-2}$	$-1,547 \cdot 10^{-5}$	314	693	3,25/323
Izopropylobenzen	$-8,292 \cdot 10^0$	$1,700 \cdot 10^3$	$1,003 \cdot 10^{-2}$	$-7,829 \cdot 10^{-6}$	253	633	0,74/298
Metylooksiran	$-2,717 \cdot 10^0$	$7,000 \cdot 10^2$	$-4,384 \cdot 10^{-3}$	$5,363 \cdot 10^{-6}$	261	482	0,30/298
Propan	$-7,764 \cdot 10^0$	$7,219 \cdot 10^2$	$2,381 \cdot 10^{-2}$	$-4,665 \cdot 10^{-5}$	86	269	0,091/298
Styren	$-2,717 \cdot 10^0$	$9,461 \cdot 10^2$	$-3,173 \cdot 10^{-3}$	$1,683 \cdot 10^{-6}$	243	533	0,71/298
Tlenek węgla	$-5,402 \cdot 10^0$	$2,422 \cdot 10^2$	$1,062 \cdot 10^{-2}$	$-4,522 \cdot 10^{-5}$	73	413	0,21/73
Woda	$-2,471 \cdot 10^1$	$4,209 \cdot 10^3$	$4,527 \cdot 10^{-2}$	$-3,376 \cdot 10^{-5}$	273	643	0,90/298

*Za zezwoleniem The McGraw-Hill Companies.

Równanie (4.1.3) można stosować do obliczania lepkości gazów oraz par związków organicznych; tych ostatnich w zakresie temperatur powyżej temperatury wrzenia. Istnieją także korelacje służące do obliczania lepkości gazów pod małym ciśnieniem, np. wyrażenie Chapmana–Enskog:

$$\eta_g = 26,96 \frac{(MT)^{0,5}}{O^2 \Omega_v} \quad (4.1.5)$$

w której : M – masa molowa, T – temperatura absolutna, O – średnica cząsteczki, Ω_v – całka zderzeń wyznaczana z potencjału Lennarda–Jonesa. Jeżeli między cząsteczkami nie ma sił wzajemnego przyciągania, to $\Omega_v = 1$. Wielkość tę dla gazów niepolarnych można wyznaczyć z wyrażenia Neufelda:

$$\Omega_v = \frac{A}{T^* B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} \quad (4.1.6)$$

gdzie: $T^* = kT/\varepsilon A = 1,16145$, $B = 0,14874$, $C = 0,52487$, $D = 0,77320$, $E = 2,16178$, $F = 2,43787$.

Tabela 4.2. Inkreментy grupowe do równania Soudersa

Udziały atomowe			
Atom	Udział	Atom	Udział
H	2,7	Cl	60
O	29,7	Br	79
C	50,2	I	110
N	37,0		
Udziały grupowe			
Grupa	Udział	Grupa	Udział
Wiązanie C=C	-15,5	Podstawnik przy pierśc. 6-członowym:	
CH ₂	55,6	$M < 17$	-9
Czwartorzędowy atom C	10	$M > 17$	-17
OH ⁻	57,1	<i>orto</i> lub <i>para</i>	3
COOH	104,4	COO	90
Pierścień 5-członowy	-24	NO ₂	80
Pierścień 6-członowy	-21		

Dla gazów polarnych wartość potencjału Lennarda–Jonesa Ω_v jest powiększana o wartość Ω_p , która stanowi poprawkę związaną z tzw. parametrem polarności δ

$$\Omega_p = \frac{0,2\delta^2}{T^*} \quad (4.1.7)$$

W przypadku, gdy nie są dostępne wielkości potrzebne do obliczenia Ω_v , lepkość gazu można obliczyć, posługując się zredukowaną temperaturą T_r :

$$\eta_g = \frac{4,61T_r^{0,618} - 4,0e^{-0,449T_r} + 1,94e^{-4,058T_r}}{\xi} \quad (4.1.8)$$

$$\xi = T_c^{0,166} M^{-0,5} P_c^{0,67} \quad (4.1.9)$$

Lepkość mieszanin gazów, powszechnie występujących w procesach przemysłu chemicznego, można wyznaczyć metodą Wilkego, do czego służą następujące równania:

$$\eta_{g,m} = \sum_{j=1}^n \frac{y_j \eta_{g,i}}{\sum_{j=1}^n y_j \Phi_{ij}} \quad (4.1.10)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{0.5} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{0.25} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{0.5}} \quad (4.1.11)$$

gdzie: η_{gi} – lepkość czystego składnika i , M_i – jego masa cząsteczkowa .

Dla układów dwuskładnikowych zależność (4.1.10) ma następującą postać:

$$\eta_{g,m} = \frac{y_1 \eta_1}{y_1 + y_2 \Phi_{12}} + \frac{y_2 \eta_2}{y_2 + y_1 \Phi_{21}} \quad (4.1.12)$$

Nie jest łatwo przewidzieć dokładną zależność między lepkością a składem mieszanin. Dla układów jednorodnych złożonych z dwóch gazów o prostej budowie cząsteczkowej można zaobserwować różny przebieg krzywych zależności. Lepkość cieczy przewidzieć jest równie trudno, ponieważ lepkość rzadko bywa wielkością addytywną. W obliczeniach przybliżonych bywa stosowane zmodyfikowane równanie Soudersa (dla cieczy organicznych), które dla układów dwuskładnikowych ma postać:

$$\eta_{c,m} = \rho_m \left(\frac{x_1 I_1 + x_2 I_2}{x_1 M_1 + x_2 M_2} \right) \cdot 10^{-3} - 2,9 \quad (4.1.13)$$

Jeżeli znane są wartości lepkości dla czystych składników, to można również zastosować następujące wyrażenie:

$$\eta_{c,m} = \sum_i x_i \eta_{ci} \quad (4.1.14)$$

w równaniach tych $\eta_{c,m}$ jest lepkością mieszaniny cieczy, ρ_m – gęstością, x_i – ułamkiem molowym, a M_1, M_2 – masą cząsteczkową składników mieszaniny.

Lepkość wykazuje także zależność od ciśnienia, która dla cieczy jest mało znacząca, ale dla gazów – wyraźna, szczególnie w pobliżu punktu krytycznego dla wartości T_r od 1 do 2. Korelacje, które wiążą lepkość gazu z ciśnieniem opierają się przeważnie na zasadzie podobieństwa stanów. Istnieją także diagramy w układzie współrzędnych zredukowanych, które umożliwiają oszacowanie lepkości gazów pod zwiększonym ciśnieniem.

W przemyśle chemicznym występują nie tylko układy homogeniczne, lecz także zawiesiny, pasty, emulsje, roztwory polimerów, tzn. układy, które stanowią tzw. ciecze nienewtonowskie. Lepkość takich układów jest funkcją naprężenia ścinającego i najpewniej jest określać ją eksperymentalnie.

4.1.3. Parametry krytyczne

Do parametrów krytycznych należą temperatura krytyczna, ciśnienie krytyczne i objętość krytyczna (molowa). Dla wielu czystych substancji parametry te są znane i dostępne w literaturze. Opracowano wiele metod obliczeniowych, za pomocą których można obliczyć na podstawie tych danych parametry krytyczne substancji, gdy brakuje danych doświadczalnych. Powstały w ten sposób m.in. równania empiryczne, znane jako równania Lydersena. W formie zmodyfikowanej przez Jobacka mają one następującą postać [35]:

$$T_c = T_b \left[0,584 + 0,965 \left(\sum \Delta_T \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.1.15)$$

$$P_c = \left(0,113 + 0,0032n_A - \sum \Delta_P \right)^{-2} \quad (4.1.16)$$

$$V_c = 17,5 + \sum \Delta_V \quad (4.1.17)$$

gdzie n_A – liczba atomów w cząsteczce, Δ – inkrement grupowy, T_b – temperatura wrzenia pod normalnym ciśnieniem. Dane, na podstawie których można korzystać z równ. (4.1.15)–(4.1.17) można znaleźć w tabeli 4.3. Jednostkami temperatury, ciśnienia i objętości krytycznej są odpowiednio: K, bar i cm^3/mol .

Tabela 4.3. Inkreментy grupowe parametrów krytycznych [35]*

Grupa funkcyjna	T_c K	P_c bar	V_c cm^3/mol	Grupa funkcyjna	T_c K	P_c bar	V_c cm^3/mol
–CH ₃	0,0141	–0,0012	65	Grupy w pierścieniu			
>CH ₂	0,0189	0	56	>NH	0,0130	0,0114	29
>CH–	0,0164	0,0020	41	–N=	0,0085	0,0076	34
>C<	0,0067	0,0043	27	–S–	0,0019	0,0051	38
CH ₂ =	0,0113	–0,0028	56	Inne podstawniki			
–CH=	0,0129	–0,0006	46	–OH (alkohol)	0,0741	0,0112	28
>C=	0,0117	0,0011	38	–OH (fenol)	0,0240	0,0184	–25
=C=	0,0026	0,0028	36	O=CH– (aldehyd)	0,0379	0,0030	82
Grupy w pierścieniu				>C=O	0,0380	0,0031	62
–CH ₂ –	0,0100	0,0025	48	–COOH	0,0791	0,0077	89
>CH–	0,0122	0,0004	38	–CN	0,0496	–0,0101	91
–CH=	0,0082	0,0011	41	–NO ₂	0,0437	0,0064	91
–O–	0,0098	0,0048	13	–COO– (ester)	0,0481	0,0005	82
>C=O	0,0284	0,0028	55	–NH ₂	0,0243	0,0109	38

*Za zezwoleniem The McGraw-Hill Companies.

Parametry krytyczne mieszanin można z powodzeniem oszacować addytywnie:

$$T_{c,m} = T_{c_1}y_1 + T_{c_2}y_2 + \dots \quad (4.1.18)$$

W podobny sposób można obliczyć ciśnienie krytyczne i objętość krytyczną mieszaniny (y_i – ułamek molowy składnika i).

4.1.4. Właściwości termodynamiczne

Właściwości termodynamiczne omawiane w tym podrozdziale odnoszą się do stanu gazu idealnego. Takie parametry jak pojemność cieplna, standardowa entalpia tworzenia, standardowa swobodna entalpia dla wielu pospolitych substancji chemicznych są zwykle dostępne w postaci tabelarycznej lub w postaci komputerowych baz danych. Nie dotyczy to jednak wszystkich związków chemicznych, a także ich mieszanin. Istnieje wiele metod umożliwiających oszacowanie tych wielkości na podstawie inkrementów atomowych lub – co jest nieco dokładniejsze – na podstawie inkrementów grup funkcyjnych. Zasady takich obliczeń są podobne do przedstawionych w p. 4.1.3. Zresztą ten sam autor (Joback), z którego prac zaczerpnięto dane zawarte w tabeli. 4.3, opracował również sposób wyznaczania parametrów termodynamicznych z następujących korelacji:

$$\Delta H_f^\circ = 68,29 + \sum_j n_j \Delta_H \quad (4.1.19)$$

$$\Delta G_f^\circ = 53,88 + \sum_j n_j \Delta_G \quad (4.1.20)$$

$$C_p^\circ = \left(\sum_j n_j \Delta_a - 37,93 \right) + \left(\sum_j n_j \Delta_b - 0,210 \right) T \quad (4.1.21)$$

$$+ \left(\sum_j n_j \Delta_c - 3,91 \cdot 10^{-4} \right) T^2 + \left(\sum_j n_j \Delta_d + 2,06 \cdot 10^{-7} \right) T^3$$

gdzie: n_j – liczba grup typu j , Δ – udział grupy typu j . Inkrementy grupowe wymienionych wyżej wielkości przedstawiono w tabeli 4.4.

Na uwagę zasługuje metoda obliczania swobodnej entalpii tworzenia substancji ΔG_f° opracowana przez van Krevelena i Chermina, którzy do tego celu zaproponowali następującą zależność:

$$\Delta G_f^\circ = A + BT \quad (4.1.22)$$

przy czym A i B są stałymi, które oblicza się przez sumowanie udziałów odpowiednich elementów strukturalnych cząsteczki dla dwóch zakresów temperatury od 300 do 600 K i od 600 do 1500 K. Do obliczonej wartości współczynnika B dodaje się po-

prawkę $Rln\sigma$, w której oznacza liczbę symetrii cząsteczki (równą całkowitej liczbie identycznych pozycji, jakie może przybrać cząsteczka podczas obrotów dookoła wszystkich swych osi symetrii). Metoda van Krevelena i Chermina została udoskonalona przez Bensona, którego tabela udziałów grupowych (standardowej entalpii tworzenia oraz entropii) przypomina tabelę 4.3 (Jobacka). W metodzie Bensona rozróżnia się jednak sąsiedztwo grup funkcyjnych, stąd uzyskiwane wyniki są nieco dokładniejsze. Pewnym utrudnieniem metod van Krevelena i Bensona jest potrzeba określenia liczby symetrii, co dla cząsteczek o skomplikowanej budowie może nie być łatwe.

Tabela 4.4. Udziały grupowe właściwości termodynamicznych według Jobacka [35]*

Grupa	Δ					
	Δ_H	Δ_G	Δ_a	Δ_b	Δ_c	Δ_d
	kJ/mol		J/(mol·K)			
-CH ₃	-76,45	-43,96	19,5	-8,08·10 ⁻³	-1,53·10 ⁻⁴	-9,67·10 ⁻⁸
>CH ₂	-20,64	8,42	-0,91	9,50·10 ⁻²	-5,44·10 ⁻⁵	1,19·10 ⁻⁸
>CH-	29,89	58,36	-23,0	2,04·10 ⁻¹	-2,65·10 ⁻⁴	1,20·10 ⁻⁷
>C<	82,23	116,02	-66,2	4,27·10 ⁻¹	-6,41·10 ⁻⁴	3,01·10 ⁻⁷
=CH ₂	-9,63	3,77	23,6	-3,81·10 ⁻²	1,72·10 ⁻⁴	-1,03·10 ⁻⁷
=CH-	37,97	48,53	-8,0	1,05·10 ⁻¹	-9,63·10 ⁻⁵	3,56·10 ⁻⁸
=C<	83,99	92,36	-28,1	2,08·10 ⁻¹	-3,06·10 ⁻⁴	1,46·10 ⁻⁷
Grupy w pierścieniu						
-CH ₂ -	-26,80	-3,68	6,03	8,54·10 ⁻²	-8,00·10 ⁻⁶	-1,80·10 ⁻⁸
>CH-	8,67	40,99	-20,5	1,62·10 ⁻¹	-1,60·10 ⁻⁴	6,24·10 ⁻⁸
>C<	79,72	87,88	-90,9	5,57·10 ⁻¹	-9,00·10 ⁻⁴	4,69·10 ⁻⁷
=CH-	2,09	11,30	-2,14	5,74·10 ⁻²	-1,64·10 ⁻⁶	-1,59·10 ⁻⁸
=C<	46,43	54,05	-8,25	1,01·10 ⁻¹	-1,42·10 ⁻⁴	6,78·10 ⁻⁸
-O-	-138,16	-98,22	12,2	-1,26·10 ⁻²	6,03·10 ⁻⁵	-3,86·10 ⁻⁸
Inne elementy strukturalne						
-F	-251,9	-247,2	26,5	-9,13·10 ⁻²	1,91·10 ⁻⁴	-1,03·10 ⁻⁷
-Cl	-71,55	-64,31	33,3	-9,63·10 ⁻²	1,87·10 ⁻⁴	-9,96·10 ⁻⁸
-OH	-208,1	-189,2	25,7	-6,91·10 ⁻²	1,77·10 ⁻⁴	-9,88·10 ⁻⁸
(alk) -OH	-221,6	-197,4	-2,81	1,11·10 ⁻¹	-1,16·10 ⁻⁴	4,94·10 ⁻⁸
(fen) -COOH	-426,7	-387,9	24,1	4,27·10 ⁻²	8,04·10 ⁻⁵	-6,87·10 ⁻⁸
-O-	-132,2	-105,0	25,5	-6,32·10 ⁻²	6,03·10 ⁻⁵	-3,86·10 ⁻⁸
>C=O	-133,2	-120,5	6,45	6,70·10 ⁻²	-3,57·10 ⁻⁵	2,86·10 ⁻⁹
>N-	123,3	163,2	-31,1	2,27·10 ⁻¹	-3,20·10 ⁻⁴	1,46·10 ⁻⁷
-NO ₂	-66,57	-16,83	25,9	-3,74·10 ⁻³	1,29·10 ⁻⁴	-8,88·10 ⁻⁸
-NH ₂	-22,02	14,07	26,9	-4,12·10 ⁻²	1,64·10 ⁻⁴	-9,76·10 ⁻⁸

*Za zezwoleniem The McGraw-Hill Companies.

Wartości stałych A i B van Krevelena i Chermína można znaleźć m.in. w tabeli 2.35 w skrypcie *Przykłady i zadania do przedmiotu podstawy technologii chemicznej* na str. 119.

Wyznaczając S° (298 K) za pomocą inkrementów grupowych Bersona (także van Krevelena i Chermína), musimy uwzględnić poprawkę wynikającą z symetrii cząsteczkowej. Mechanika statystyczna określa bowiem entropię jako $R \ln W$, gdzie W oznacza liczbę odróżnialnych konfiguracji cząsteczki. Udział entropii konfiguracyjnej trzeba wziąć pod uwagę, ponieważ przez rotację cząsteczki można dojść do nierozróżnialnych konfiguracji i W musi być o tę dodatkową ilość pomniejszone. Jeżeli σ jest liczbą symetrii, to właściwa entropia rotacyjna jest równa wartości obliczonej pomniejszonej o $R \ln W$.

Według Bersona σ jest całkowitą liczbą niezależnych permutacji identycznych atomów (lub grup) w cząsteczce, którą można uzyskać przez sztywne obroty elementów cząsteczki. Inwersje konfiguracji nie są dozwolone.

Tabela 4.5. Wartości liczb symetrii dla wybranych związków organicznych [35]*

Substancja	σ_{zewn}	σ_{wewn}	σ
Benzen	(6)(2)	1	12
Metan	4	3	12
<i>p</i> -Krezol	2	3	6
1,3,5-Trimetylobenzen	2	3 ⁴	162
1,2,4-Trimetylobenzen	1	3 ³	27
Cykloheksan	6	1	6
Metanol	1	3	3
Alkohol <i>tert</i> -butylowy	1	3 ⁴	81
Aceton	2	3 ²	18
Kwas octowy	1	3	3
Anilina	2	1	2
Trimetyloanilina	3	33	81

*Za zezwoleniem The McGraw-Hill Companies

Wygodnie jest rozdzielić σ na dwie części: σ_{zewn} i σ_{wewn} (zewnętrzną i wewnętrzną):

$$\sigma = \sigma_{zewn} \cdot \sigma_{wewn} \quad (4.1.23)$$

Propan np. ma dwie grupy $-\text{CH}_3$ i każda z nich ma trójkrotną oś symetrii. Rotacja tych dwóch grup „wewnętrznych” daje $\sigma_{wewn} = (3) \cdot (3)$ permutacji. Cząsteczka jako całość ma jedną dwukrotną oś symetrii, czyli $\sigma_{zewn} = 2$ i $\sigma = 3 \cdot 3 \cdot 2 = 96$. Kilka innych przykładów podano w tabeli 4.5.

Obecność asymetrycznego atomu węgla w cząsteczkach izomerów optycznych również wymaga wprowadzenia poprawki. Jeżeli liczba izomerów wynosi σ , to entropia

pię cząsteczki należy zwiększyć o $R \ln \sigma$. Stosując metodę Bensaona do obliczania $S^\circ(298 \text{ K})$, należy zatem najpierw zsumować udziały grup funkcyjnych (Δ_S), a potem uwzględnić poprawki z zależności:

$$S^\circ(298 \text{ K}) = \sum_j n_j \Delta_S - R \ln \sigma + R \ln \delta \quad (4.1.24)$$

gdzie σ jest liczbą symetrii, a δ – liczbą możliwych izomerów optycznych.

Do obliczania $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})$ oraz $C_p^\circ(T)$ C_p° nie trzeba uwzględniać żadnych poprawek uwzględniających symetrię bądź obecność izomerów optycznych:

$$\Delta H_f^\circ(298 \text{ K}) = \sum_j n_j \Delta_H \quad (4.1.25)$$

a pojemność cieplną w danej temperaturze otrzymuje się przez zsumowanie udziałów grupowych.

Przykład 4.1. Obliczyć wartości ΔH_f° oraz ΔG_f° w temperaturze 298 K dla *n*-butanolu oraz 2,3-dimetylopirydyny, korzystając z tabeli inkrementów grupowych.

Rozwiązanie: Cząsteczka *n*-butanolu może być złożona z następujących grup: $\text{CH}_3 + 3\text{CH}_2 + \text{OH}$, natomiast cząsteczka 2,3-dimetylopirydyny z: $2\text{CH}_3 + 2=\text{C}< + 3=\text{CH}- + \text{N}$. Do obliczeń zastosujemy równ. (4.1.19) i (4.1.20)

a) *n*-butanol

$$\Delta H_f^\circ = 68,29 + (-76,45) + 3(-20,64) + (-208,04) = -278,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ = 53,88 + (-43,96) + 3(+8,42) + (-189,20) = -154,0 \text{ kJ/mol}$$

Dane literaturowe: $\Delta H_f^\circ = -274,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_f^\circ = -150,9 \text{ kJ/mol}$.

b) 2,3-dimetylopirydyna

$$\Delta H_f^\circ = 68,29 + 2(-76,45) + 3(+2,09) + 2(+46,43) + 55,52 = 70,04 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ = 53,88 + 2(-43,96) + 3(+11,30) + 2(+54,05) + 79,93 = 187,9 \text{ kJ/mol}$$

Dane literaturowe: $\Delta H_f^\circ = 68,29 \text{ kJ/mol}$; ΔG_f° – brak.

Obliczenia na podstawie danych inkrementów grupowych są obarczone pewnym błędem, który w przypadku związków o skomplikowanej strukturze może być znaczny. Często jednak wykonanie obliczeń może być konieczne, gdy brak jakichkolwiek danych, tak jak w przypadku 2,3-dimetylopirydyny.

4.2. Objętościowe właściwości gazów

Obliczanie określonych parametrów gazów z zależności P - V - T (ciśnienie–objętość–temperatura) jest konieczne, gdy wyznaczamy wymiary urządzeń i aparatów przemysłu chemicznego, a także np. rurociągów. Wiadomo, że właściwości gazu rzeczywistego różnią się od właściwości gazu idealnego, co można wyrazić za pomocą współczynnika ściśliwości

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (4.2.1)$$

Dla gazu idealnego $Z = 1$, dla gazów rzeczywistych współczynnik ściśliwości jest przedstawiany w postaci tabelarycznej, graficznej lub matematycznej jako funkcja T_r , P_r . Parametr Z_c jest również przedstawiany jako współczynnik ściśliwości dla warunków krytycznych. Odpowiednie tabele i wykresy są powszechnie dostępne.

Innym sposobem obliczania parametrów gazów jest skorzystanie z równania stanu gazu rzeczywistego. Takich równań jest wiele, mają one swoje zalety i wady. Skomplikowana postać matematyczna równania nie jest dzisiaj żadnym utrudnieniem wobec rozpowszechnienia techniki komputerowej, stąd też nie ma potrzeby stosowania równań uproszczonych. Kolejno zostaną przedstawione następujące równania stanu gazu (płyну) rzeczywistego:

- Redlicha–Kwonga (R–K),
- Redlicha–Kwonga–Soave (R–K–S),
- Penga–Robinsona (P–R),
- Benedicta–Webba–Rubina (B–W–R),
- Lee–Kesslera (L–K),
- Wirialne równanie stanu.

Równanie Redlicha–Kwonga jest dość często stosowane, chociaż nie nadaje się do opisu zachowania gazu w stanie bliskim stanowi krytycznemu oraz stanowi cieczy. Modyfikacja tego równania dokonana przez Soave, a pozwala uniknąć tych niedogodności. Równanie Penga–Robinsona oraz Lee–Kesslera jest stosowane do gazów (także węglowodorów) oraz cieczy. Wirialne równanie stanu jest proste i dość dokładne dla układów o małej gęstości.

Wymienione równania są częścią składową wszystkich programów typu CACHE (*Computer Assisted Chemical Engineering*) oraz CAD (*Computer Aided Design*), w tym także pakietu CHEMCAD.

- Równanie Redlicha–Kwonga zapisujemy w postaci

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V + b)} \quad (4.2.2)$$

gdzie:

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{P_c} \quad (4.2.3)$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c} \quad (4.2.4)$$

Jest ono stosowane do wartości $P_r = 0,8$. Można je przekształcić w równanie trzeciego stopnia względem współczynnika ściśliwości Z . Po podstawieniu

$$A = \frac{aP}{R^2T^{2,5}} = \frac{0,42748P_r}{T_r^{2,5}} \quad (4.2.5)$$

$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{0,08664P_r}{T_r} \quad (4.2.6)$$

równanie (4.2.2) przyjmie postać:

$$Z^3 - Z^2 - Z(B^2 + B - A) - AB = 0 \quad (4.2.7)$$

Równanie (4.2.7) ma trzy rozwiązania względem Z . Największą otrzymaną wartość Z przypisuje się fazie gazowej, najmniejszą – fazie ciekłej, pośrednia zaś nie jest brana pod uwagę.

Równanie Redlicha–Kwonga–Soave

Modyfikacja równania (4.2.2) przez Soave polega na wprowadzeniu trzeciego parametru. Fragment równania $a/T^{0,5}$ zastąpiono członem $a(T)$ zależnym od temperatury

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (4.2.8)$$

$a(T)$ oblicza się z wyrażenia

$$a(T) = \frac{0,42748R^2T_c^2}{P_c} \alpha(T, \omega) \quad (4.2.9)$$

gdzie

$$\alpha^{0,5} = 1 + \mu(1 - T_r^{0,5}) \quad (4.2.10)$$

oraz

$$m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (4.2.11)$$

ω jest współczynnikiem acentrycznym, zdefiniowanym jako:

$$\omega = -(1 + \log P_{vp,r})_{T_r=0,7} \quad (4.2.12)$$

$P_{vp,r}$ jest zredukowanym ciśnieniem pary nasyconej wyznaczonym dla $T_r = 0,7$. Współczynnik acentryczny obliczono i stabelaryzowano dla kilkuset płynów. Można

go znaleźć we wszystkich bazach danych dla związków chemicznych (właściwości termodynamiczne). Współczynnik acentryczny w razie potrzeby można obliczyć ze wzoru:

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{T_{br}}{1 - T_{br}} \right) \log \left(\frac{P_c}{101,3} \right) - 1 \quad (4.2.13)$$

w którym T_{br} jest zredukowaną temperaturą wrzenia, P_c – ciśnieniem krytycznym wyrażonym w kPa. Dla równania Redlicha–Kwonga–Soave

$$A = \frac{a(T)P}{T^2 R^2} = \frac{0,42748 P_r \alpha}{T_r^2} \quad (4.2.14)$$

$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{0,08664 P_r}{T_r} \quad (4.2.15)$$

Po podstawieniu otrzymuje się równanie podobne jak równanie (4.2.7).

Równanie Penga–Robinsona

Peng i Robinson zaproponowali równanie stanu podobne do równania Redlicha–Kwonga. Jest ono dokładniejsze przy określaniu prężności pary, gęstości cieczy oraz równowag fazowych, zwłaszcza w pobliżu obszaru krytycznego. Równanie to ma następującą postać

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (4.2.16)$$

gdzie:

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.2.17)$$

$$a(T) = \frac{0,45724 R^2 T_c^2 \alpha(T)}{P_c} \quad (4.2.18)$$

$$\alpha^{0,5} = 1 + m(1 - T_r^{0,5}) \quad (4.2.19)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (2.4.20)$$

Współczynnik ściśliwości jest dany przez równanie trzeciego stopnia:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (4.2.21)$$

w którym stałe A i B określają następujące wzory

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (4.2.22)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.2.23)$$

Rozwiązując równanie trzeciego stopnia względem Z zarówno z równania R–K–S, jak i P–R otrzymuje się trzy rozwiązania. Największą wartość przyjmuje się dla fazy gazowej, najmniejszą – dla fazy ciekłej, pośrednią zaś – odrzuca się.

Równanie Benedicta–Webba–Rubina (B–W–R)

Równanie B–W–R ma osiem stałych i zapewnia dobre przybliżenia dla stanu gazowego i ciekłego:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{1}{V^2} \left(RTB_0 - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) + \frac{1}{V^3} (RTb - a) + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{T^2V^3} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V^2} \right) \quad (4.2.24)$$

Stałe A_0 , B_0 , C_0 , a , b , c , i γ zależą od rodzaju substancji. Równanie jest dość skomplikowane, ale znalazło zastosowanie w przypadku węglowodorów. Stałe tego równania zostały stabelaryzowane, a ponadto można je obliczyć na podstawie parametrów zredukowanych. Niestety, dla każdej substancji potrzebna jest znajomość 8 wartości stałych. Wady tej nie wykazuje modyfikacja tego równania dokonana przez Lee–Kesslera [22].

Równanie Lee–Kesslera

Równanie Lee–Kesslera ma dość powszechne zastosowanie; wywodzi się ono z teorii stanów odpowiadających sobie i można je stosować nie tylko do węglowodorów, pod warunkiem, że dysponuje się zestawem stałych uniwersalnych dla wszystkich związków chemicznych oraz współczynnik acentryczny ω i parametry krytyczne są znane.

Współczynnik ściśliwości płynu rzeczywistego jest odniesiony do właściwości tzw. płynu „prostego”, dla którego $\omega = 0$, oraz tzw. płynu odniesienia, którym jest n -oktan.

Algorytm wyznaczania współczynnika ściśliwości jest następujący

1. Posługując się parametrami krytycznymi oblicza się T_r i P_r .
2. Z równania Lee–Kesslera (4.2.25) oblicza się idealną objętość zredukowaną prostej cieczy $V_r^{(o)}$. Dane dla płynu prostego zamieszczono w tabeli 4.6:

$$\frac{p_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right) \quad (4.2.25)$$

gdzie:

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (4.2.26)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (4.2.27)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (4.2.28)$$

$$V_r^{(o)} = \frac{P_c V_r^{(o)}}{RT_c} \quad (4.2.29)$$

3. Znając wartość $V_r^{(o)}$, oblicza się współczynnik ściśliwości dla cieczy prostej

$$Z^{(o)} = \frac{P_r V_r^{(o)}}{T_r} \quad (4.2.30)$$

4. Posługując się tymi samymi wartościami T_r i P_r , obliczamy $V_r^{(R)}$ dla płynu odniesienia, korzystając z równania (4.2.25) i ze stosownych stałych (tab. 4.6).

5. Znając $V_r^{(R)}$, oblicza się ponownie współczynnik ściśliwości, tym razem dla cieczy odniesienia:

$$Z^{(R)} = \frac{P_r V_r^{(R)}}{T_r} \quad (4.2.31)$$

6. Po podstawieniu współczynników ściśliwości dla cieczy prostej i cieczy odniesienia oblicza się współczynnik ściśliwości dla danego układu:

$$Z = Z^{(o)} + \left(\frac{\omega}{\omega^{(R)}} \right) (Z^{(R)} - Z^{(o)}) \quad (4.2.32)$$

gdzie $\omega^{(R)} = 0,3978$ jest współczynnikiem acentrycznym dla n -oktanu. Zaletą równania Lee–Kesslera w porównaniu z równaniem B–W–R jest to, że do obliczeń wystarczą parametry krytyczne substancji (lub mieszaniny) oraz jej współczynnik acentryczny. Metodą tą można dość dokładnie oszacować również takie wielkości termodynamiczne, jak np. entalpia i entropia.

Tabela 4.6. Wartości stałych w równaniu Lee–Kesslera

Stała	Płyn prosty	Płyn odniesienia
b_1	0,1181193	0,2026579
b_2	0,2657280	0,3315110
b_3	0,1547900	0,0276550
b_4	0,0303230	0,2034880
c_1	0,0236744	0,0313385
c_2	0,0186984	0,0503618
c_3	0,0	0,0169010
c_4	0,0427240	0,0415770
$d_1 \cdot 10^4$	0,1554880	0,4873600
$d_2 \cdot 10^4$	0,6236890	0,0740336
β	0,6539200	1,2260000
γ	0,0601670	0,0375400

Stabelaryzowane wartości współczynników ściśliwości dla płynu prostego i płynu odniesienia w zależności od zredukowanego ciśnienia i zredukowanej temperatury zamieszczono na końcu książki. Jeżeli używa się wartości tabelarycznych, to należy najpierw sprowadzić równanie (4.2.32) do postaci

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (4.2.33)$$

w którym

$$Z^{(1)} = \frac{1}{\omega^R} (Z^{(R)} - Z^{(0)}) \quad (4.2.34)$$

Wirialne równanie stanu

Wirialne równanie stanu przedstawiane jest zwykle w postaci

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (4.2.35)$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (4.2.36)$$

w którym $B(T)$, $C(T)$ to drugi i trzeci współczynnik wirialny (mogą być także kolejne). Dla czystych gazów współczynniki wirialne zależą jedynie od temperatury. Dla płynów o gęstości mniejszej niż połowa gęstości krytycznej równanie to można stosować, uwzględniając tylko drugi współczynnik wirialny. Dla temperatury wyższej niż temperatura krytyczna można uwzględniać tylko drugi i trzeci współczynnik wirialny, uzyskując zadowalające rezultaty także w obszarze ciśnienia krytycznego.

Wirialne równanie stanu można przedstawić w postaci szeregu potęgowego względem objętości lub ciśnienia, jak pokazano poniżej na przykładach ograniczonych tylko do drugiego współczynnika wirialnego:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \quad (4.2.37)$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (4.2.38)$$

Aby obliczyć objętość molową z równania (4.2.37), trzeba rozwiązać równanie kwadratowe względem V . Równanie to dla gazu znajdującego się w stanie zbliżonym do stanu krytycznego nie ma pierwiastków w zakresie liczb rzeczywistych z powodu opuszczenia wyższych członów równania (4.2.36). Dla uniknięcia tej niedogodności można zastosować równanie (4.2.38), które zawsze ma rozwiązania w postaci liczb rzeczywistych. Z powodu lepszej dokładności zalecane jest jednak stosowanie równania (4.2.37), o ile jest to możliwe.

Drugi współczynnik wirialny może być stosunkowo prosto oszacowany z korelacji Tsounopoulosa [33]. Dla związków niepolarnych lub słabo polarnych

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \quad (4.2.39)$$

gdzie

$$f^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,33}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (4.2.40)$$

$$f^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (4.2.41)$$

Dla związków polarnych równanie (4.2.39) uzupełnia się dodatkowym członem i wtedy

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} + f^{(2)} \quad (4.2.42)$$

przy czym

$$f^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (4.2.43)$$

Dla substancji, które nie tworzą wiązań wodorowych, takich jak etery, ketony itp.

$$a = -2,14 \cdot 10^{-4} \mu_r - 4,308 \cdot 10^{-21} \mu_r^8, \quad b = 0 \quad (4.2.44)$$

μ_r jest zdefiniowane równaniem

$$\mu_r = \frac{986,4\mu_p^2 P_c}{T_c^2} \quad (4.2.45)$$

w którym moment dipolowy μ_p podstawia się w debajach, a P_c – w kPa.

Wartości stałych a i b dla związków chemicznych tworzących wiązania wodorowe są charakterystyczne dla każdego materiału, dla polarnych haloalkanów natomiast $b = 0$. Wartości stałych a i b dla niektórych substancji zestawiono w tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Wartości stałych a i b w równaniu (4.2.43)

Substancja	a	b
Metanol	0,0878	0,0560
Etanol	0,0878	0,0572
Izopropanol	0,0878	0,0537
<i>n</i> -butanol	0,0878	0,0367
Izobutanol	0,0878	0,0481
Fenol	-0,0136	0
Woda	0,0279	0,0229
CH ₃ F	-0,04223	0
CH ₃ Cl	-0,009025	0
C ₂ H ₅ Cl	-0,006595	0
1-Chloropropan	0	0
CH ₃ Br	-0,005392	0

Wśród omówionych równań stanu nie ma takiego, które byłoby równie dokładne we wszystkich zakresach P - V - T oraz dawałoby dobre przybliżenia niezależnie od rodzaju substancji. Dla węglowodorów dobre wyniki daje równanie Redlicha–Kwonga dla gazów w zakresie ciśnień zredukowanych P_r mniejszych niż 0,8. Równanie zmodyfikowane przez Soave można stosować również dla węglowodorów w stanie ciekłym i gazowym.

Równanie B–W–R daje bardzo dokładne wyniki obliczeń dla lekkich węglowodorów, jego stosowanie jest jednak skomplikowane, zwłaszcza że wymaga znajomości ośmiu stałych dla każdej substancji. Tej niedogodności nie ma równanie Lee–Kesslera, którego zaletą jest to, że może być stosowane do innych jeszcze niż węglowodory połączeń chemicznych i wymaga znajomości jedynie współczynnika acentrycznego (acentryczności) oraz parametrów krytycznych. Obliczenia entalpii tą metodą są niejednokrotnie dokładniejsze niż innymi metodami. Skomplikowana postać równania Lee–Kesslera (także innych równań) nie sprawia obecnie większych trudności wobec rozpowszechnienia metod numerycznych oraz programów wspomagających obliczenia oraz projektowanie. Wymienione równania stanu wchodzi w skład nawet najprostszych pakietów programowych typu *Computer Aided Design*.

Mieszanki gazów (płynów)

Równania stanu omawiane w poprzedniej sekcji mogą być z powodzeniem stosowane do mieszanin płynów, jeżeli znane są tzw. reguły mieszania, czyli sposób obliczania (uśredniania) współczynników występujących w równaniach. Do równania Redlicha–Kwonga stała dla mieszanin oblicza się następująco

$$B_{\text{miesz}} = \sum_i B_i y_i \quad (4.2.46)$$

$$A_{\text{miesz}}^{1/2} = \sum_i A_i^{1/2} y_i \quad (4.2.47)$$

gdzie y_i jest ułamkiem molowym składnika i . Posługując się równaniem Redlicha–Kwonga–Soave, stałą B_{miesz} można obliczać z równ. (4.2.46), jednak stałą A_{miesz} trzeba wyznaczyć inaczej, biorąc pod uwagę wzajemne oddziaływania składników w mieszaninie. Do tego celu służy wyrażenie

$$A_{\text{miesz}} = \sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij} \quad (4.2.48)$$

gdzie

$$A_{ij} = A_i^{1/2} A_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (4.2.49)$$

k_{ij} jest współczynnikiem empirycznym odpowiedzialnym za oddziaływania między parami składników; dla pary węglowodorów $k_{ij} = 0$. Dla układu n -składnikowego istnieje $n(n - 1)/2$ oddziałujących binarnie par i od wartości współczynników binarnych k_{ij} zależy dokładność oszacowań P - V - T dla mieszanin.

W przypadku użycia równania Lee–Kesslera trzeba posługiwać się nieco bardziej skomplikowanymi wzorami, za pomocą których wyraża się reguły mieszania

$$T_{c_{\text{miesz}}} = \frac{1}{V_{c_{\text{miesz}}}^{1/4}} \sum_i \sum_j y_i y_j V_{c_{ij}}^{1/4} T_{c_{ij}} \quad (4.2.50)$$

$$V_{c_{\text{miesz}}} = \sum_i \sum_j y_i y_j V_{c_{ij}} \quad (4.2.51)$$

$$P_{c_{\text{miesz}}} = (0,2905 - 0,085\omega_{\text{miesz}}) \frac{RT_{c_{\text{miesz}}}}{V_{c_{\text{miesz}}}} \quad (4.2.52)$$

$$\omega_{\text{miesz}} = \sum_i y_i \omega_i \quad (4.2.53)$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} k_{ij}^* \quad (4.2.54)$$

$$V_{c_{ij}} = \frac{1}{8} (V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3})^3 \quad (4.2.55)$$

Sposób dokonywania obliczeń jest w przypadku mieszanin podobny jak dla czystych substancji, z tym że używa się wartości parametrów krytycznych wyznaczonych dla mieszanin.

Przykład 4.2. Obliczyć objętość molową nasyconej pary i cieczy izobutanu w temperaturze 300 K metodą Redlicha–Kwonga–Soave, Penga–Robinsona oraz Lee–Kesslera.

Rozwiązanie: Dane dotyczące parametrów krytycznych i współczynnika acentrycznego odczytujemy z odpowiednich tabel lub bazy danych.

$$T_c = 408,2 \text{ K}; P_c = 36,5 \text{ bar (3,65 MPa)}; \omega = 0,183.$$

Prężność pary w równowadze z cieczą wynosi 3,706 bar (0,3706 MPa) (Reed, Prausnitz, Poling, 1987)

Obliczamy parametry zredukowane:

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{300}{408,2} = 0,735$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{3,706}{36,5} = 0,101$$

Po przekształceniu równań R–K–S i P–R w postać kubiczną z użyciem stałych A i B otrzymuje się następujące wyrażenia, w których wielkością zmienną jest współczynnik ściśliwości:

a) Równanie R–K–S

$$Z^3 - Z^2 + 0,08668Z - 0,0011825 = 0$$

Równanie to ma trzy rozwiązania, które można otrzymać za pomocą programu komputerowego EUREKA:

$$Z_1 = 0,90574; Z_2 = 0,01687; Z_3 = 0,07738.$$

Zgodnie z wcześniejszym założeniem przyjmuje się Z_1 jako współczynnik ściśliwości dla fazy parowej, Z_2 – dla fazy ciekłej, Z_3 – o wartości pośredniej – nie jest brany pod uwagę.

Jeżeli znane są wartości Z dla fazy parowej oraz ciekłej, to można obliczyć ich objętości molowe V_g i V_l :

$$V_g = \frac{Z_1 RT}{P} = \frac{0,90574 \cdot 83,14 \cdot 300}{3,706} = 6095,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_l = \frac{Z_2 RT}{P} = \frac{0,01687 \cdot 83,14 \cdot 300}{3,706} = 113,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

b) Równanie P–R

$$Z^3 - 0,9893Z^2 + 0,08024Z - 0,009738 = 0$$

Równanie P–R podobnie jak równanie R–K–S ma trzy rozwiązania: $Z_1 = 0,90148$; $Z_2 = 0,01479$; $Z_3 = 0,07303$, z których to ostatnie nie jest brane pod uwagę. Molowe objętości fazy parowej i ciekłej obliczamy tak jak w równaniu R–K–S:

$$V_g = \frac{Z_1 RT}{P} = \frac{0,901148 \cdot 83,14 \cdot 300}{3,706} = 6067,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_l = \frac{Z_2 RT}{P} = \frac{0,01479 \cdot 83,14 \cdot 300}{3,706} = 99,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

c) Równanie Lee–Kesslera

Istnieją dwa sposoby wyznaczania współczynnika ściśliwości na podstawie równania Lee–Kesslera:

Pierwszy polega na wyznaczeniu temperatury zredukowanej i ciśnienia zredukowanego i odczytaniu na tej podstawie z tabeli współczynników $Z^{(0)}$ dla płynu prostego oraz $Z^{(1)}$ dla płynu odniesienia. Następnie oblicza się współczynnik ściśliwości Z ze wzoru:

$$Z^{(0)} = 0,908; \quad Z^{(1)} = -0,0994$$

$$Z = 0,908 + 0,183 \cdot (-0,0994) = 0,8898$$

Dostępne tabele zawierają wartości współczynników ściśliwości $Z^{(0)}$ i $Z^{(1)}$ dla fazy gazowej (dla danych wartości parametrów zredukowanych), stąd obliczenia metodą L–K ograniczają się do obliczenia objętości molowej w stanie gazowym:

$$V_g = \frac{ZRT}{P} = \frac{0,8898 \cdot 83,14 \cdot 300}{3,706} = 5988,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Drugi sposób obliczania współczynnika ściśliwości polega na zastosowaniu komputerowej wersji równania Lee–Kesslera. Program taki został napisany w języku Pascal na potrzeby zajęć projektowych dla studentów. Dla danych wartości parametrów zredukowanych program oblicza $Z^{(0)} = 0,9102$ i $Z^{(R)} = 0,8761$, a ponieważ współczynnik acentryczny ω_R dla płynu odniesienia wynosi 0,3978, więc:

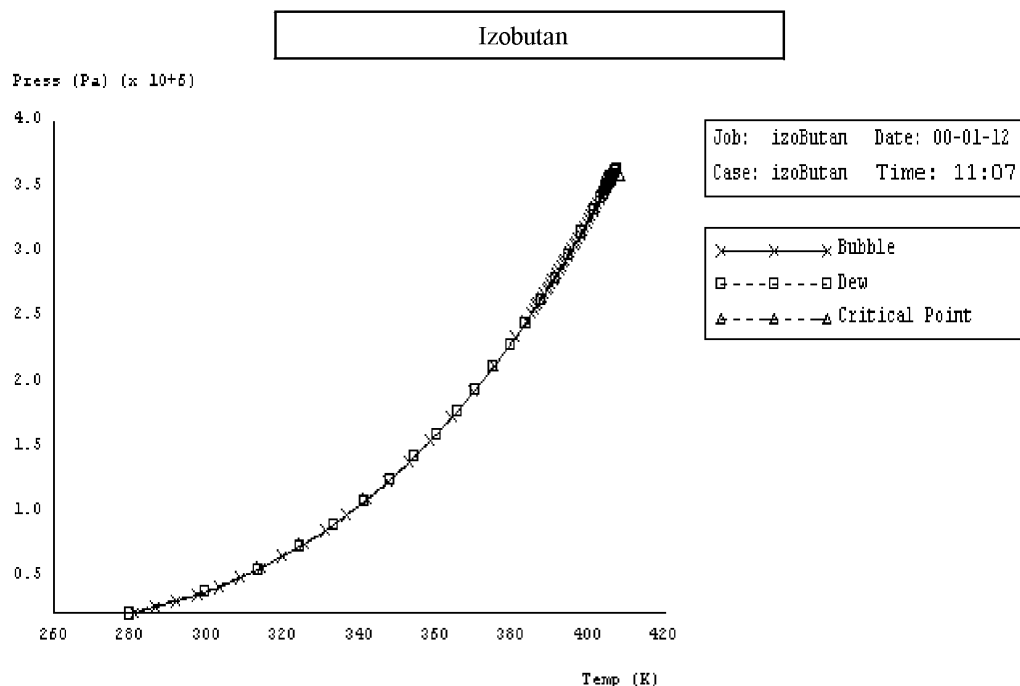
$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega_R} (Z^{(R)} - Z^{(0)}) = 0,9102 + \frac{0,183}{0,3978} (0,8761 - 0,9102) = 0,8945$$

$$V_g = \frac{ZRT}{P} = \frac{0,8945 \cdot 83,14 \cdot 300}{3,706} = 6020,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

W literaturze można znaleźć następujące wartości V_g i V_l :

$$V_g = 6031 \text{ cm}^3/\text{mol}; \quad V_l = 105,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Oznacza to, że dla temperatury 300 K równanie L–K daje najlepsze przybliżenie wartości V_g dla izobutanu.



Rys. 4.1. Krzywa równowagi ciecz–para dla izobutanu otrzymana z programu CHEMCAD: oznaczenia na rysunku: Bubble – punkt wrzenia, Dew – punkt rosy, Critical point – punkt krytyczny

Program CHEMCAD umożliwia sporządzenie krzywej równowagi fazowej gaz–ciecz w zależności od temperatury (krzywe punktu wrzenia i rosy). Wykres ten przedstawiono na rys. 4.1. Z raportu obliczeń, będących podstawą wykresu, można odczytać następujące dane dla izobutanu:

T , K	P , Pa	Z_g (para)	Z_l (ciecz)
300,04	375565	0,905	0,017

Po podstawieniu tych danych do równania $V = ZRT/P$ otrzymujemy następujące wartości objętości molowej:

$$V_g = 6010,3 \text{ cm}^3/\text{mol}; V_l = 112,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Otrzymujemy zbyt dużą wartość molowej objętości fazy ciekłej, natomiast objętość molowa pary (po uwzględnieniu nieco większej wartości ciśnienia) wyznaczono z dokładnością 0,5%.

4.3. Lotność gazów i cieczy

Znajomość lotności (aktywności ciśnieniowej) gazów i ich mieszanin jest potrzebna do obliczania funkcji termodynamicznych, takich jak entalpia i entropia w stanie nieidealnym oraz do wyznaczania równowag fazowych. Dla czystych gazów lotność jest zdefiniowana następująco:

$$\ln f = \frac{1}{RT} \int_0^P V dP \quad (4.3.1)$$

Lotność jest czasem nazywana *aktywnością ciśnieniową* lub *fugatywnością*. Lotność gazu można wyznaczyć, jeżeli znamy jego równanie stanu (tj. zależność P – V – T). W praktyce częściej oblicza się współczynnik lotności (fugatywności) ϕ , który dla czystego gazu jest stosunkiem jego lotności do ciśnienia:

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (4.3.2)$$

a dla składnika i w mieszaninie stosunkiem lotności tego składnika do jego ciśnienia parcjalego

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (4.3.3)$$

Równanie (4.3.1) odniesione do współczynnika aktywności przyjmuje następującą postać:

$$\ln \phi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (4.3.4)$$

Dla kwadratowych równań stanu korelacje określające współczynnik aktywności z zastosowaniem odpowiedniego równania są następujące:

a) równanie Redlicha–Kwonga

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \left(\frac{A}{B}\right) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad (4.3.5)$$

b) równanie Redlicha–Kwonga–Soave.

Postać tego równania jest analogiczna do równ. (4.3.5), lecz stałe A i B mają wartości charakterystyczne dla równania R–K–S (por. równ. (4.2.7) i (4.2.8)).

c) równanie Penga–Robinsona

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{Z + 0,414B}{Z - 0,414B}\right) \quad (4.3.6)$$

Dla równania Lee–Kesslera wyrażenie określające współczynnik lotności jest nieco bardziej złożone

$$\ln\phi = \ln\phi^{(0)} + \omega \ln\phi^{(1)} \quad (4.3.7)$$

$$\ln\phi^{(0)} = Z^{(0)} - 1 - \ln Z^{(0)} + \frac{B}{V_r^{(0)}} + \frac{C}{2(V_r^{(0)})^2} + \frac{D}{5(V_r^{(0)})^5} + \frac{c_4}{2T_r^3} \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right) \right] \quad (4.3.8)$$

$$\ln\phi^{(1)} = \frac{1}{\omega^R} [\ln\phi^{(R)} - \ln\phi^{(0)}] \quad (4.3.9)$$

Wartość $\ln\phi^{(0)}$ oblicza się z równania (4.3.8) po podstawieniu współczynników równania Lee–Kesslera dla płynu prostego, wartość $\ln\phi^{(R)}$ zaś tego samego równania ze współczynnikami dla płynu odniesienia (tabela 4.4).

Dla wirialnego równania stanu otrzymuje się

$$\ln\phi = 2(Z - 1) - \ln Z \quad (4.3.10)$$

4.3.1. Mieszanki gazów

Współczynnik lotności składnika (równ. (4.3.3)) można obliczyć, posługując się równaniem stanu. Dla równania Redlicha–Kwonga i Redlicha–Kwonga–Soave wyrażenia opisujące $\ln\phi_i$ mają taką samą postać, należy jednak pamiętać, że różnią się one wartościami stałych A i B :

$$\ln\phi_i = (Z_m - 1) \frac{B_i}{B_m} - \ln(Z_m - B_m) - \frac{A_m}{B_m} \left[2 \left(\frac{A_i}{A_m} \right)^{0,5} - \frac{B_i}{B_m} \right] \ln \left(1 + \frac{B_m}{Z_m} \right) \quad (4.3.11)$$

Stałe A_m i B_m w równaniu R–K oblicza się na podstawie wzorów (4.2.46) i (4.2.47), a w równaniu R–K–S – z równań (4.2.48) i (4.2.49). Z równania Penga–Robinsona otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$\ln\phi_i = \left(\frac{B_i}{B_m} \right) (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) - \frac{A_m}{2\sqrt{2}B_m} \left(\frac{2A_i}{A_m} - \frac{B_i}{B_m} \right) \ln \left(\frac{Z_m + 0,414B_m}{Z_m - 0,414B_m} \right) \quad (4.3.12)$$

Współczynniki A_m i B_m w równaniu (4.3.12) dotyczą oczywiście mieszanin.

Aby obliczyć współczynnik lotności mieszaniny gazów, można wybrać równanie stanu Lee–Kesslera i posłużyć się wyrażeniami (4.3.7)–(4.3.9), do których podstawia się wartości obliczone dla mieszaniny na podstawie równań (4.2.50)–(4.2.55).

Wirialne równanie stanu można stosować do obliczania współczynnika aktywności składnika i w mieszaninie, jeżeli mieszanina gazów znajduje się pod małym lub umiarkowanym ciśnieniem. Równanie to, rozwinięte w szereg potęgowy względem ciśnienia, ograniczone do drugiego współczynnika wirialnego, ma następującą postać:

$$\ln \phi = \frac{P}{RT} \left(2 \sum_j y_j B_{ij} - B_m \right) \quad (4.3.13)$$

gdzie B_{ij} jest współczynnikiem oddziaływań binarnych pary związków chemicznych i – j .

4.3.2. Lotność cieczy

Lotność f_i^L składnika i w fazie ciekłej jest odniesiona do zawartości tego składnika w cieczy (ułamka molowego) przez następujące korelacje:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (4.3.14)$$

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{oL} \quad (4.3.15)$$

w których a_i oznacza aktywność składnika i , γ_i jego współczynnik aktywności, a f_i^{oL} jest lotnością składnika i w stanie standardowym w temperaturze mieszaniny dla arbitralnie wybranego ciśnienia i składu. Wybór stanu standardowego jest zupełnie dowolny, ale trzeba pamiętać, że wartości liczbowe γ_i nie mają sensu, jeżeli nie zostanie określona wartość f_i^{oL} .

Dla większości roztworów nieelektrolitów przez lotność w stanie standardowym (f_i^{oL}) rozumie się lotność czystego składnika i w temperaturze układu pod ciśnieniem P dla arbitralnie wybranego składu $x_i = 1$. Często lotność w stanie standardowym odnosi się do stanu hipotetycznego, ponieważ zdarza się, że składnik i nie istnieje jako czysta ciecz w danych warunkach temperatury i ciśnienia. Na szczęście istnieje wiele metod ekstrapolacyjnych służących do oszacowania lotności w stanie standardowym.

Jeżeli lotność w stanie standardowym określa się jako lotność czystej cieczy w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem, to w granicznym przypadku:

$$\gamma_i \rightarrow 1, \text{ jeżeli } x_i \rightarrow 1.$$

Lotność czystych cieczy

Do obliczenia lotności czystej cieczy w danych warunkach ciśnienia i temperatury potrzebne są dwa parametry: prężność pary nasyconej, która również zależy od tempe-

ratury, oraz gęstość cieczy, która zależy od temperatury i – w mniejszym stopniu – od ciśnienia. Pod umiarkowanym ciśnieniem prężność pary jest ważniejszym parametrem. Dodatkowo jeszcze potrzebne są dane objętościowe (równanie stanu) pary składnika i w temperaturze układu, lecz jeśli ciśnienie pary nie jest duże i nie występuje dimeryzacja w fazie gazowej, wymaganie to nie jest zbyt istotne.

Lotność czystej cieczy i w temperaturze T i pod ciśnieniem P dana jest wyrażeniem

$$f_i^L(T, P, x_i = 1) = P_{vp_i}(T) \Phi_i^s(T) \exp \int_{P_{vp_i}}^P \frac{V_i^L(T, P)}{RT} dP \quad (4.3.16)$$

gdzie P_{vp} oznacza prężność pary, indeks s zaś odnosi się do stanu nasycenia. Współczynnik lotności Φ_i^s oblicza się na podstawie danych objętościowych dla fazy parowej opisanymi wyżej metodami, V_i^L oznacza objętość molową cieczy w równowadze z parą nasyconą w temperaturze T . W temperaturze dużo niższej od krytycznej ciecz jest prawie nieściśliwa i w takim przypadku wpływ ciśnienia na lotność cieczy jest stosunkowo niewielki. Część eksponencjalna równ. (4.3.16) nazywa się poprawką Poyntinga.

Aby zilustrować wyniki obliczeń za pomocą równ. (4.3.16), w tabeli 4.8 zestawiono wartości lotności wody w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.

Tabela 4.8. Lotność wody

T , K	P_{vp}	Lotność, bar		
		Stan nasycenia	41,4	345
310,8	0,06544	0,0654	0,0674	0,0834
422	4,620	4,41	4,50	5,32
533	46,94	39,2		45,7
589	106,4	79,9		90,6

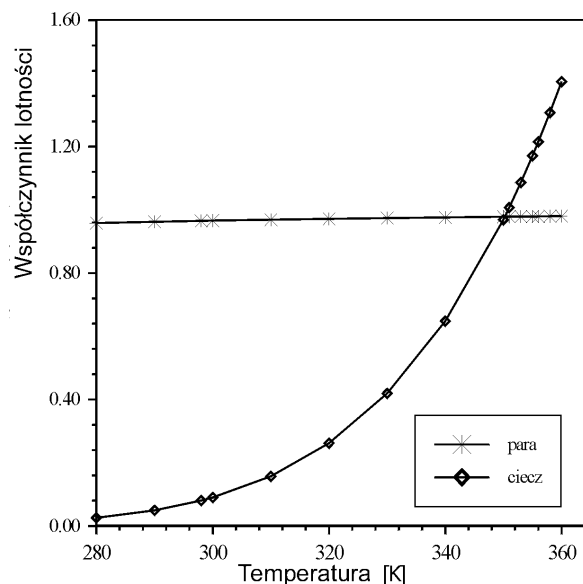
Współczynnik lotności Φ^s jest zawsze mniejszy od jedności i dlatego lotność w stanie nasycenia jest mniejsza od ciśnienia. Jednakże dla ciśnień większych od P_{vp} , iloczyn Φ^s i poprawki Poyntinga może przekroczyć 1 i dlatego lotność w tym zakresie jest większa od ciśnienia.

Przykład 4.3. Wyznaczyć krzywą zależności współczynnika lotności etanolu w fazie parowej i ciekłej od temperatury w zakresie 280–360 K. Przyjąć, że ciśnienie wynosi 1 bar (750 mm Hg). Wyznaczyć temperaturę wrzenia etanolu pod tym ciśnieniem.

Rozwiązanie: Do wykonania obliczeń lotności cieczy i pary wygodnie jest użyć jednego z kubicznych równań stanu. Zastosujemy równanie Penga–Robinsona

(4.2.16)–(4.2.21), które jest dostępne w wersji komputerowej [38]. Wartości współczynników lotności obliczamy z równania (4.3.6). Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli oraz na rys. 4.2.

T, K	280	290	300	310	320	330	340	350	360
ϕ_{para}	0,958	0,962	0,966	0,968	0,971	0,974	0,976	0,978	0,980
ϕ_{ciecz}	0,025	0,049	0,091	0,157	0,262	0,419	0,648	0,968	1,406



Rys. 4.2. Zależność współczynnika lotności fazy gazowej i ciekłej etanolu od temperatury

Przykład 4.4. Wyznaczyć temperaturę wrzenia płynów jednoskładnikowych pod ciśnieniem 1,0133 bara (760 mm Hg) na podstawie następujących danych:

Płyn A: Temperatura krytyczna – 562,9 K, ciśnienie krytyczne – 44,2 bar, współczynnik acentryczny – 0,593.

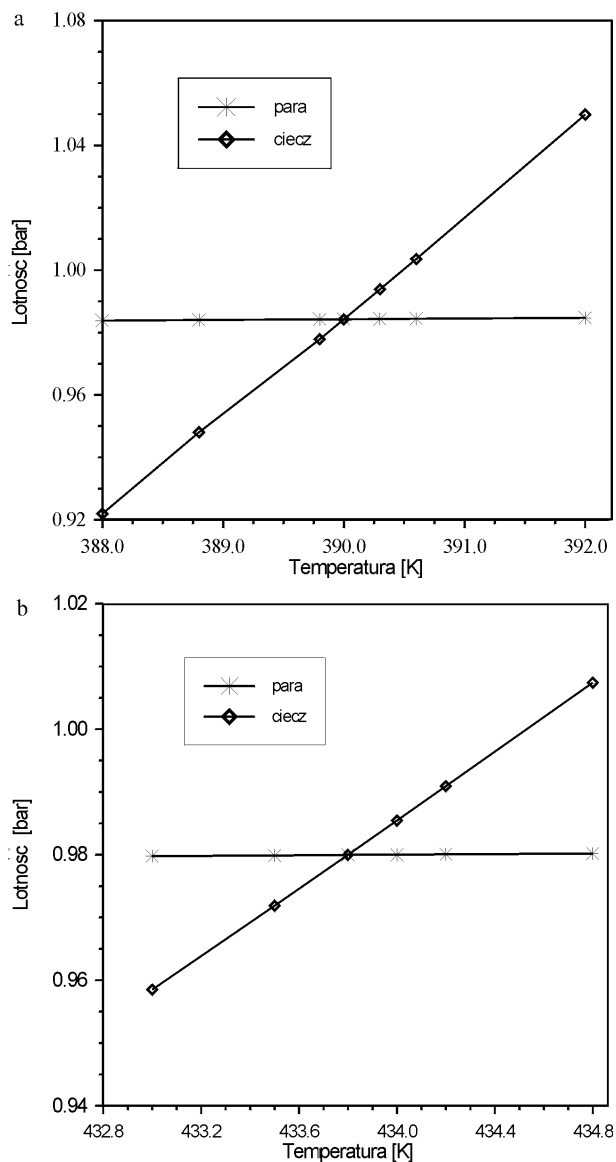
Płyn B: Temperatura krytyczna – 625,0 K, ciśnienie krytyczne – 37,5 bar, współczynnik acentryczny – 0,528.

Rozwiązanie: Temperatura wrzenia cieczy oznacza temperaturę stanu równowagi między fazą ciekłą i fazą gazową (parą) pod danym ciśnieniem. Stan równowagi określa równość potencjałów chemicznych, z czego wynika następujące wyrażenie:

$$f_g = f_l$$

gdzie f_g i f_l – lotność składnika w fazie gazowej (g) i ciekłej (l). Zadanie zostanie rozwiązane, jeżeli wyznaczmy temperaturę, w jakiej spełniona jest ta równość. Zastosujemy równania Penga–Robinsona, podobnie jak w przykładzie 4.3. Dla danego ciśnienia (1,0133 bar) oblicza się lotności fazy gazowej oraz ciekłej w zależności od

temperatury i następnie sporządza się wykresy przedstawione na rys. 4.3. W punkcie przecięcia krzywych odczytuje się wyznaczoną temperaturę wrzenia, która dla płynu A wynosi 390,0 K, dla płynu B zaś – 433,8 K. Płynem A jest *n*-butanol, płynem B – cykloheksanol. Odczytane z bazy danych wartości temperatury wrzenia pod ciśnieniem 760 mm Hg wynoszą: dla *n*-butanolu: 390,9 K, dla cykloheksanolu: 434,3 K.



Rys. 4.3. Lotność fazy gazowej i ciekłej jako funkcja temperatury:
a) płyn A, b) płyn B); rysunek do przykładu 4.4

Zważywszy, że do oszacowania temperatury wrzenia zastosowano równanie Penga–Robinsona, dla którego wartościami wejściowymi były parametry krytyczne oraz współczynnik acentryczny, a samo równanie jest równaniem empirycznym, dokładność oszacowania punktu wrzenia jest zadowalająca.

4.4. Równowagi fazowe

W procesach przemysłowych mieszaniny płynów są bardzo często rozdzielane w operacjach jednostkowych opartych na dyfuzji, takich jak destylacja, absorpcja i ekstrakcja. Przy projektowaniu instalacji technologicznych, w których dokonuje się takich operacji, zaleca się stosowanie wiarygodnych danych eksperymentalnych opisujących zjawiska związane z ustalaniem się równowagi fazowej. Niestety, nie zawsze takie dane są dostępne i dlatego często trzeba się posługiwać metodami ekstra- lub interpolacyjnymi, aby przewidzieć stany równowagowe i móc je ilościowo opisać. W ostatnim czasie pojawiło się wiele opracowań, w których metody te omawia się szczegółowo, a jednocześnie krytycznie. Niestety, ze względu na konieczne ograniczenia zagadnienia te zostaną omówione w skrócie. Miejmy jednak nadzieję, że stanowiąc to będzie pomoc w zapoznawaniu się z tą tematyką, tak ważną w technologii i inżynierii chemicznej.

4.4.1. Równowaga ciecz–para

Kryterium równowagi termodynamicznej między fazą ciekłą a gazową w mieszaninie wieloskładnikowej jest równość obowiązująca dla wszystkich składników i tej mieszaniny

$$f_i^v = f_i^L \quad (4.4.1)$$

Dla fazy gazowej możemy napisać:

$$\phi_i = \frac{f_i^v}{y_i P} \quad (4.4.2)$$

dla fazy ciekłej zaś

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{oL} \quad (4.4.3)$$

w równaniach tych f oznacza lotność, γ – współczynnik aktywności, a indeksy v i L odnoszą się do pary (fazy gazowej) oraz cieczy, f_i^{oL} oznacza lotność składnika i w stanie standardowym, x_i jest ułamkiem molowym składnika i w fazie ciekłej, a y_i – w fazie gazowej.

Współczynnik lotności ϕ_i zależy od temperatury i ciśnienia, a w przypadku mieszaniny wieloskładnikowej także od ułamków molowych innych składników fazy parowej. Współczynnik lotności jest tak zdefiniowany, że gdy $P \rightarrow 0$, $\phi_i \rightarrow 1$ dla wszystkich składników. Dlatego dla małych ciśnień często przyjmuje się, że współczynnik lotności jest równy jedności.

Z równań (4.4.1)–(4.4.3) po odpowiednich podstawieniach otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$P\phi_i y_i = \phi_i^{OL} \gamma_i x_i \quad (4.4.4)$$

które można przekształcić do postaci

$$y_i = K_i x_i \quad (4.4.5)$$

przy czym

$$K = \frac{f_i^{OL} \gamma_i}{P\phi_i} \quad (4.4.6)$$

Lotność czystej cieczy i w temperaturze T i pod ciśnieniem P opisuje równanie

$$f_i^L = P_{vp,i} \phi_i^s \exp \left[\frac{V_i^{Ls} (P - P_{vp,i})}{RT} \right] \quad (4.4.7)$$

w którym $P_{vp,i}$ jest prężnością pary składnika i , ϕ_i^s jest jego współczynnikiem lotności w fazie parowej, V_i^{Ls} oznacza objętość molową składnika i w cieczy. Z równania (4.4.7) i (4.4.3) otrzymujemy zależność

$$y_i P = \gamma_i x_i P_{vp,i} J_i \quad (4.4.8)$$

w którym

$$J_i = \frac{\phi_i^s}{\phi_i} \exp \left[\frac{V_i^{Ls} (P - P_{vp,i})}{RT} \right] \quad (4.4.9)$$

Dla niskich ciśnień często zakłada się, że $J_i = 1$, jeżeli nie jest wymagana szczególna dokładność obliczeń. Jeżeli dodatkowo jeszcze przyjmiemy, że $\gamma_i = 1$, to równanie (4.4.8) uprości się do postaci znanej jako prawo Raoult'a.

Na potrzeby inżyniera projektanta często wystarczy znajomość stałej równowagi (równ. (4.4.6)) i określanej często terminem K_{val} (w literaturze angielskiej i w pakietach typu CHEMCAD). Zwykle projektant napotyka następujące problemy do rozwiązania:

1. Znane są wartości stałych równowagi rozważanego układu w dostatecznie szerokim zakresie wartości temperatury i ciśnienia w postaci tabel lub wykresów, które w razie potrzeby łatwo przekształcić w równanie odpowiednie do obliczeń numerycznych.

2. Stałe równowagi nie są bezpośrednio dostępne, są natomiast osiągalne dane do równowag ciec–para i oddziaływań binarnych w mieszaninie wieloskładnikowej.

3. Nie są dostępne żadne z wymienionych danych.

Postępowanie w przypadku p. 2 i 3 jest w zasadzie podobne i polega na oszacowaniu współczynników aktywności w mieszaninie wieloskładnikowej; najlepiej korzystać z równania Gibbsa–Duhema, zgodnie z którym współczynnik aktywności składnika i w mieszaninie nie jest parametrem niezależnym, lecz skorelowanym ze współczynnikami aktywności pozostałych składników za pomocą równań różniczkowych. Dla mieszaniny dwuskładnikowej równanie Gibbsa–Duhema przedstawić można następująco:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (4.4.10)$$

Istnieje kilka możliwości zastosowania równania Gibbsa–Duhema:

1. Jeżeli dysponujemy danymi $\gamma_1 = f(x_1)$, to możemy scałkować równanie (4.4.10) i wyznaczyć γ_2 jako funkcję x_2 . Oznacza to, że w układzie dwuskładnikowym znajomość współczynnika aktywności jednego składnika może posłużyć do obliczenia współczynnika aktywności drugiego składnika.

2. W przypadku, gdy znamy wartości współczynników aktywności obydwu składników, możemy je sprawdzić pod względem zgodności termodynamicznej za pomocą równania (4.4.10). Jeżeli dane, jakimi dysponujemy, nie spełniają tego równania, oznacza to, że są one niewiarygodne.

3. Jeżeli wartości γ_1 i γ_2 są niekompletne, to powinniśmy skorzystać z całkowitej postaci równania Gibbsa–Duhemai i za pomocą kilku równań obliczyć współczynniki aktywności w funkcji składu (ułamków molowych). Równania te zawierają zwykle dodatkowe parametry, które można obliczyć z ograniczonej ilości danych. Na tym właśnie polega główna zaleta równania Gibbsa–Duhema i jego znaczenie dla inżyniera chemika. Niestety, nie istnieje ono w uogólnionej postaci całkowitej i żeby otrzymać zależność między γ a x dla określonego układu, trzeba zdecydować się na wybór odpowiedniego modelu. Najlepiej wprowadzić parametr G^E , zwany nadmiarową swobodną entalpią. Dla roztworu dwuskładnikowego zawierającego n_1 i n_2 moli obu składników nadmiarową entalpię swobodną określa równanie:

$$G^E = RT (n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (4.4.11)$$

Przez zastosowanie równania Gibbsa–Duhema pojawia się możliwość skorelowania poszczególnych współczynników aktywności z G^E przez zróżniczkowanie równ. (4.4.11):

$$RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad (4.4.12)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (4.4.13)$$

Równania (4.4.12) i (4.4.13) są bardzo użyteczne, ponieważ umożliwiają obliczanie współczynników aktywności w całym zakresie składów przez interpolację lub ekstrapolację danych. Należy przyjąć pewien model matematyczny definiujący G^E jako funkcję składu. Następnie wyznaczamy parametry tego modelu, które nie powinny zależeć od składu, ale na ogół zależą od temperatury. Po wyznaczeniu parametrów możemy obliczyć współczynniki aktywności dla dowolnego składu mieszaniny (równ. (4.4.12) i (4.4.13)).

Rozważmy prosty przykład mieszaniny dwuskładnikowej w temperaturze T , dla której wyznaczmy współczynniki aktywności w całym zakresie składu. Wiemy, że dla $x_1 = x_2 = 0,5$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 0,5$.

Musimy teraz przyjąć model matematyczny wiążący G^E ze składem. Przyjmiemy, że nadmiarowa swobodna entalpia jest proporcjonalna do $n_1 + n_2$, i że $G^E = 0$, gdy $x_1 = 0$ lub $x_2 = 0$. Najprostszym wyrażeniem, jakie można skonstruować, będzie

$$G^E = (n_1 + n_2)g^E = (n_1 + n_2)Ax_1x_2 \quad (4.4.14)$$

w którym g^E jest nadmiarową swobodną entalpią przypadającą na mol mieszaniny, A jest przyjętym parametrem równania, który zależy od temperatury. Przez podstawienie równania (4.4.14) do (4.4.11) ze znanymi wartościami współczynników aktywności otrzymujemy:

$$A = \frac{RT}{0,5 \cdot 0,5} (0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) \quad (4.4.15)$$

Zróżniczkowanie równania (4.4.14) (por. równ. (4.4.12) i (4.4.13)) daje

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (4.4.16)$$

$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (4.4.17)$$

Z tych dwóch ostatnich równań możemy obliczyć współczynniki aktywności γ_1 i γ_2 dla dowolnego składu mieszaniny, chociaż początkowo dysponowaliśmy danymi tylko dla jednego składu.

4.4.2. Równania Margulesa, van Laara i Wilsona

W p. 4.4.1 pokazano, jak połączyć model funkcji nadmiarowej z równaniem Gibbsa–Duhema, aby wyznaczyć współczynniki aktywności. Modeli takich jest więcej i są one nieco bardziej skomplikowane, a przez to – dokładniejsze. Oto niektóre z nich:

Równania Margulesa

- Równanie jednoparametrowe (parametr binarny A)

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (4.4.18)$$

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (4.4.19)$$

$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (4.4.20)$$

- Równanie dwuparametrowe (parametry binarne A i B)

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)] \quad (4.4.21)$$

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 \quad (4.4.22)$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3 \quad (4.4.23)$$

Równanie van Laara (parametry binarne A i B)

$$g^E = \frac{Ax_1 x_2}{x_1 \left(\frac{A}{B} \right) + x_2} \quad (4.4.24)$$

$$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{Ax_1}{Bx_2} \right)^{-2} \quad (4.4.25)$$

$$RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{Bx_2}{Ax_1} \right)^{-2} \quad (4.4.26)$$

Równanie Wilsona (parametry binarne Λ_{12} i Λ_{21})

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (4.4.27)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (4.4.28)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (4.4.29)$$

Równanie Wilsona nadaje się do opisu mieszanin cieczy i par w układach w stanie znacznie odbiegającym od stanu idealnego i – mimo prostoty – zapewnia dość dobrą dokładność obliczeń. Parametry oddziaływań binarnych Λ_{12} i Λ_{21} muszą być jednak wyznaczone eksperymentalnie dla granicznych stężeń (ułamków molowych) obu składników. Równania (4.4.28) i (4.4.29) przyjmują w takim przypadku następującą postać:

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} - \Lambda_{21} + 1, \quad \text{gdy} \quad x_1 \rightarrow 0 \quad (4.4.30)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln A_{21} - A_{12} + 1, \quad \text{gdym} \quad x_2 \rightarrow 0 \quad (4.4.31)$$

Istnieje wiele empirycznych korelacji, za pomocą których można obliczyć współczynniki aktywności dla stężeń granicznych. W przypadku układu etanol–woda np. wartości współczynników aktywności dla rozcieńczenia granicznego w temperaturze 373 K wynoszą: dla wody $\gamma_1^\infty = 3,0$ i dla etanolu $\gamma_1^\infty = 5,87$.

Po podstawieniu tych wartości do równań (4.4.30) i (4.4.31) otrzymuje się wartości współczynników binarnych: $A_{12} = -0,4410$ i $A_{21} = 0,7198$. Można wtedy obliczyć dla danej temperatury współczynniki aktywności dla całego zakresu stężeń (por. tabela 4.9).

Tabela 4.9. Współczynniki aktywności w układzie woda (x_1) - etanol (x_2) w temperaturze 373 K

x_1	x_2	γ_1	γ_2
0,001	0,999	3,01	0,999
0,01	0,99	3,19	0,999
0,60	0,40	1,101	3,772
0,50	0,50	1,069	3,891
0,88	0,12	1,011	4,91
0,99	0,01	1,00	5,777

W przypadku mieszaniny wieloskładnikowej współczynniki oblicza się parami dla poszczególnych stężeń, a potem wyznacza się uogólniony (uśredniony) współczynnik aktywności.

4.4.3. Wyznaczanie współczynników aktywności metodami udziałów grupowych

Dla skorelowania właściwości termodynamicznych często przyjmuje się założenie, że cząsteczka chemiczna jest zbudowana z grup funkcyjnych. W wyniku tego otrzymuje się metodę obliczania takich właściwości, jak pojemność cieplna, entalpia mola itp. przez sumowanie udziałów grupowych. Podstawowym założeniem tej metody jest addytywność. Oznacza to, że udział danej grupy funkcyjnej w rozważanej wielkości jest niezależny od udziałów pozostałych grup funkcyjnych.

Idea udziałów przypisanych grupom funkcyjnym jest atrakcyjna z tego względu, że istnieje ogromna liczba związków chemicznych i ich mieszanin znajdujących zastosowanie w technologii i inżynierii chemicznej, natomiast liczba grup funkcyjnych, z których można zbudować (metodą „klocków LEGO”) związek chemiczny, jest ograniczona. Analiza tabel wartości inkrementów grupowych wskazuje, że liczba wyszczególnianych grup funkcyjnych nie przekracza stu. Niemniej jednak sposób wyodrębniania grup funkcyjnych powinien być taki, aby nie przesłaniał widocznego wpływu struktury chemicznej cząsteczki na jej właściwości fizykochemiczne.

4.4.3.1. Metoda udziałów grupowych – ASOG

W tym rozdziale zostaną omówione metody przewidywania wielkości fizykochemicznych metodą ASOG (ang. *Analytical Solution of Groups*), oparte na podobnych

zasadach jak metoda inkrementów grupowych. Dla składnika i w mieszaninie wartość współczynnika aktywności składa się z dwóch inkrementów: a) z udziału konfiguracyjnego (entropowego) przypisanego różnicy w wielkości i strukturze cząsteczek γ^S , oraz z udziału przypisanego oddziaływaniom grup funkcyjnych za pomocą sił międzycząsteczkowymi γ^G :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G \quad (4.4.32)$$

Inkrement γ_i^S zależy od liczby i rodzaju grup funkcyjnych, np. CH₂, CO, CH, OH w różnych cząsteczkach, które stanowią mieszaninę. Z teorii Flory–Hugginsa wynika, że dla mieszaniny atermicznej złożonej z substancji o niejednakowych cząsteczkach

$$\ln \gamma_i^S = 1 - R_i + \ln R_i \quad (4.4.33)$$

$$R_i = \frac{s_i}{\sum_j s_j x_j} \quad (4.4.34)$$

gdzie x_j jest ułamkiem molowym składnika j w mieszaninie, s_j jest liczbą grup funkcyjnych w cząsteczce j . Parametr s_j jest niezależny od temperatury, a sumowanie obejmuje wszystkie składniki łącznie ze składnikiem i .

Aby wyznaczyć γ_i^G , potrzebna jest znajomość ułamka molowego grupy funkcyjnej X_k , gdzie k oznacza rodzaj grupy w cząsteczce:

$$X_k = \frac{\sum_j x_j v_{kj}}{\sum_j x_j \sum_k v_{kj}} \quad (4.4.35)$$

Symbol v_{kj} oznacza liczbę oddziałujących grup rodzaju k w cząsteczce j . Inkrement współczynnika aktywności γ_i^G równa się wtedy

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k v_{ki} \ln \Gamma_k - \sum_k v_{ki} \ln \Gamma_k^* \quad (4.4.36)$$

przy czym Γ_k oznacza współczynnik aktywności grupy k w mieszaninie, Γ_k^* jest jej współczynnikiem aktywności w stanie standardowym, który zależy od stanu cząsteczki i . Współczynnik aktywności Γ_k jest określony przez równanie Wilsona

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_i X_i A_{ki} + \left(1 - \sum_l \frac{X_l A_{lk}}{\sum_m x_m A_{lm}} \right) \quad (4.4.37)$$

a sumowanie obejmuje wszystkie grupy w mieszaninie.

Równanie (4.4.37) używane jest także do wyznaczania Γ_k^* dla składnika i , ale w takim przypadku czysty składnik traktuje się jako mieszaninę grup funkcyjnych.

Jeżeli np. składnikiem i jest woda, heksan (grupę CH_3 uznaje się równoważną grupie CH_2) lub benzen, to mamy do czynienia z jednym rodzajem grup funkcyjnych i Γ_k^* jest równe zero, ale metanol np. traktuje się jako mieszaninę grup OH i CH_3 , a to oznacza, że Γ_k^* ma wartość różną od zera. Parametry A_{kl} charakteryzują oddziaływania grupowe i zależą od temperatury. Najważniejsze zaś jest to, że w określonej temperaturze są one przypisane grupom funkcyjnym i przyjmuje się, że nie zależą od rodzaju cząsteczki. Oznacza to, że parametry obliczone dla danych mieszanin mogą być użyte do oszacowania współczynników aktywności mieszanin złożonych z innych substancji, ale mających te same grupy funkcyjne. Jeżeli np. chcemy oszacować współczynniki aktywności w układzie dwuskładnikowym keton dibutyłowy–nitrobenzen, musimy znać parametry oddziaływań grupowych dla grupy metylowej, fenyłowej, karbonyłowej i nitrowej. Można je obliczyć, posługując się wartościami wyznaczonymi dla innych układów, które zawierają te grupy, np. układ aceton–benzen, nitropropan–toluen, metyloetyloketon–nitroetan.

4.4.3.2. Metoda UNIQUAC i UNIFAC

Metody UNIQUAC (ang. *UNIversal QUAsi Chemical equation*) i UNIFAC (ang. *UNIversal Functional group Activity Coefficient*) dają dobre przybliżenie równowagi fazowej ciec–para oraz ciec–ciecz dla układów dwu- i wieloskładnikowych zawierających nieelektrolity, takie jak węglowodory, ketony, estry, wodę, aminy, alkohole i inne związki chemiczne.

Zasady tych metod są bardzo podobne do założeń metody ASOG. Współczynnik aktywności cząsteczki składa się z dwóch inkrementów, z których jeden wynika z różnic w budowie i wielkości cząsteczek, drugi zaś odpowiada za oddziaływania międzycząsteczkowe.

Metoda UNIFAC unika niedogodności metody ASOG związanej ze stosowaniem równania Flory–Hugginsa, a także równania Wilsona, ale przyjmuje pewne elementy równania UNIQUAC, zaproponowanego przez Abramsa i Prausnitza. W koncepcji metody UNIQUAC molową nadmiarową entalpię swobodną wyraża się jako sumę dwóch wielkości:

- kombinatorycznej, związanej z różnicą rozmiarów i powierzchni cząsteczki,
- resztkowej, którą przypisuje się oddziaływaniom sił międzycząsteczkowych.

Stosownie do tego założenia współczynnik aktywności jest także sumą dwu składników:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4.4.38)$$

w której γ_i^C jest częścią kombinatoryczną, γ_i^R zaś częścią resztkową. Można je obliczyć z następujących zależności:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (4.4.39)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \sum_j \Theta_j \tau_{ji} - \sum_j \frac{\Theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \Theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (4.4.40)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad z = 10 \quad (4.4.41)$$

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad \Phi_i = \frac{\tau_i x_i}{\sum_j r_j x_j}, \quad \tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (4.4.42)$$

W równaniach (4.4.39)–(4.4.42) x_i oznacza ułamek molowy składnika i , a sumowanie w równaniach (4.4.40) i (4.4.41) odbywa się po wszystkich składnikach łącznie ze składnikiem i . Θ_i jest ułamkiem powierzchni, a Φ_i oznacza pośrednio ułamek objętości. Parametry r_i i q_i czystych związków oznaczają, miarę objętości van der Waalsa i powierzchni molowej. W równaniach UNIQUAC występują dwa parametry, Θ_{ij} i Θ_{ji} odnoszące się do cząsteczki związku chemicznego jako całości, które muszą być wyznaczone z danych doświadczalnych dotyczących równowag fazowych. Wiele danych tego typu zostało już zestawionych tabelarycznie, dzięki czemu równania UNIQUAC łatwo stosować w obliczeniach.

W metodzie UNIFAC część kombinatoryczna współczynnika aktywności (równ. (4.4.39)) jest używana bezpośrednio i do równania podstawia się wielkości odnoszące się do czystych substancji. Parametry r_i i q_i są obliczane jako suma objętości i powierzchni grup funkcyjnych, a odpowiednie parametry R_k i Q_k przypisane grupom funkcyjnym są dostępne w postaci tabelarycznej lub w postaci komputerowej bazy danych dołączanej do programów komputerowych, które stosują równanie UNIFAC:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad \text{oraz} \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (4.4.43)$$

W równaniach tych $v_k^{(i)}$ oznacza liczbę grup funkcyjnych typu k w cząsteczce składnika i (zawsze liczba całkowita). Parametry grupowe R_k i Q_k wyznaczone z objętości i powierzchni grupowych van der Waalsa oblicza się z równań:

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad \text{oraz} \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \cdot 10^9} \quad (4.4.44)$$

Współczynniki normalizacyjne 15,17 oraz $2,5 \cdot 10^9$ zostały wyznaczone na podstawie objętości i powierzchni zewnętrznej grupy metylenowej w cząsteczce poli(etylenu).

Część resztkowa współczynnika aktywności jest podobna jak w metodzie ASOG. Zamiast równania (4.4.40) stosuje się wyrażenie

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (4.4.45)$$

w którym Γ_k jest resztkowym współczynnikiem aktywności grupy k , a $\Gamma_k^{(i)}$ – resztkowym współczynnikiem aktywności grupy k w roztworze wzorcowym zawierającym cząsteczki typu i . Parametr ten w równaniu (4.4.45) jest niezbędny, aby zostało spełnione założenie, że $\gamma_i \rightarrow 1$, gdy $x_i \rightarrow 1$. Współczynnik aktywności grupy k w cząsteczce i zależy od jej budowy. W cząsteczce etanolu np. $\Gamma_k^{(i)}$ odnosi się do roztworu wzorcowego (etanolu w etanolu) zawierającego 50% mol. grupy COH (ściślej – grupy CH₂OH – alkoholowej) i 50% mol. grupy CH₃. W roztworze wzorcowym butanolu (butanol w butanolu) udział grup COH (ściślej – CH₂OH) wynosi 25%, grup metylenowych – 50%, a pozostałe 25% przypisuje się grupie metylowej.

Grupowy współczynnik aktywności Γ_k oblicza się z poniższego równania (w tej postaci służy ono także do obliczania $\Gamma_k^{(i)}$):

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (4.4.46)$$

W równaniu (4.4.46) Θ_m jest ułamkiem powierzchni grupy m , a sumowanie odbywa się po wszystkich grupach. Θ_m oblicza się podobnie jak Θ_i

$$\Theta_m = \frac{\Theta_m X_m}{\sum_n \Theta_n X_n} \quad (4.4.47)$$

gdzie X_m jest ułamkiem molowym grup typu m w mieszaninie. Parametr oddziaływań międzygrupowych Ψ_{mn} oblicza się z równania

$$\Psi_{mn} = \exp \left(- \frac{U_{mn} - U_{nm}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (4.4.48)$$

w którym U_{mn} jest wielkością charakteryzującą energię oddziaływań między grupami typu m i n . Parametr oddziaływań międzygrupowych a_{mn} musi być wyznaczony z danych eksperymentalnych. Należy przy tym zaznaczyć, że a_{mn} różni się od a_{nm} , a wymiarem tego parametru jest kelwin (K). W bazach danych można znaleźć wartości parametrów oddziaływań grupowych a_{mn} niemal wszystkich grup funkcyjnych, jakie występują w cząsteczkach związków organicznych.

W tabelach 4.10 i 4.11 podano parametry kształtu i powierzchni niektórych grup funkcyjnych R i Q oraz parametry oddziaływań grupowych a_{mn} i a_{nm} .

Grupy funkcyjne w metodzie UNIFAC podzielono według kryteriów strukturalnych na grupę główną i poboczną. W grupach zostały przydzielone odpowiednie numery: główny i uboczny, dzięki czemu łatwiej jest grupę zidentyfikować. Cząsteczkę związku chemicznego składa się z elementów grupowych, przy czym w sumowaniu parametrów R i Q ważne są obydwie numery grupy (tabela 4.10), a w przypadku parametrów charakteryzujących oddziaływanie międzygrupowe specyfikuje się tylko grupy według numeru głównego (tabela 4.11).

Tabela 4.10. Parametry strukturalne UNIFAC (za zezwoleniem autorów [15,16,18,35])

Grupa główna		Grupa poboczna		R	Q	Masa molowa
Nr	Symbol	Nr	Symbol			
1	2	3	4	5	6	7
1	CH ₂	1	CH ₃	0,9011	0,848	15,034
1	CH ₂	2	CH ₂	0,6744	0,54	14,02
1	CH ₂	3	CH	0,4469	0,228	13,018
1	CH ₂	4	C	0,2195	0	12,01
2	C=C	5	CH ₂ =CH	1,3454	1,176	27,044
2	C=C	6	CH=CH	1,1167	0,867	26,036
2	C=C	7	CH ₂ =C	1,1173	0,988	26,036
2	C=C	8	CH=C	0,8886	0,676	25,028
2	C=C	9	C=C	0,6605	0,485	24,02
3	ACH*	10	ACH	0,5313	0,4	13,018
3	ACH	11	AC	0,3652	0,12	12,01
4	ACCH ₂	12	ACCH ₃	1,2663	0,968	27,044
4	ACCH ₂	13	ACCH ₂	1,0396	0,66	26,036
4	ACCH ₂	14	ACCH	0,8121	0,348	25,028
5	OH	15	OH	1	1,2	17,008
6	CH ₃ OH	16	CH ₃ OH	1,4311	1,432	32,042
7	H ₂ O	17	H ₂ O	0,92	1,4	18,016
8	ACOH	18	ACOH	0,8952	0,68	29,018
9	CH ₃ CO	19	CH ₃ CO	1,6724	1,488	43,044
9	CH ₂ CO	20	CH ₂ CO	1,4457	1,18	42,036
10	CHO	21	CHO	0,998	0,948	29,018
11	CCOO	22	CH ₃ COO	1,9031	1,728	59,044
11	CCOO	23	CH ₂ COO	1,6764	1,42	58,036
12	HCOO	24	HCOO	1,242	1,188	45,018
13	CH ₂ O	25	CH ₃ O	1,145	1,088	31,034
13	CH ₂ O	26	CH ₂ O	0,9183	0,78	30,026
13	CH ₂ O	27	CH-O	0,6908	0,468	29,018
13	CH ₂ O	28	FCH ₂ O	0,9183	1,1	30,026
14	CNH ₂	29	CH ₃ NH ₂	1,5959	1,544	31,058
14	CNH ₂	30	CH ₂ NH ₂	1,3692	1,236	30,5
14	CNH ₂	31	CHNH ₂	1,1417	0,924	29,042
15	CNH	32	CH ₃ NH	1,4337	1,244	30,5
15	CNH	33	CH ₂ NH	1,207	0,936	29,042
15	CNH	34	CHNH	0,9795	0,624	28,034
16	(C) ₃ N	35	CH ₃ N	1,1865	0,94	29,042
16	(C) ₃ N	36	CH ₂ N	0,9597	0,632	28,034
17	ACNH ₂	37	ACNH ₂	1,06	0,816	28,034
18	pirydyna	38	C ₅ H ₅ N	2,9993	2,113	79,098
18	pirydyna	39	C ₅ H ₄ N	2,8332	1,833	78,09
18	pirydyna	40	C ₅ H ₃ N	2,667	1,553	77,082

cd. tabeli 4.10

1	2	3	4	5	6	7
19	CCN	41	CH ₃ CN	1,8701	1,724	41,052
19	CCN	42	CH ₂ CN	1,6434	1,416	40,044
20	COOH	43	COOH	1,3013	1,224	45,018
20	COOH	44	HCOOH	1,528	1,532	46,026
21	CCl	45	CH ₂ Cl	1,4654	1,264	49,483
21	CCl	46	CHCl	1,238	0,952	48,475
21	CCl	47	CCl	1,006	0,724	47,467
22	CCl ₂	48	CH ₂ Cl ₂	2,2564	1,988	84,94
22	CCl ₂	49	CHCl ₂	2,0606	1,684	83,932
22	CCl ₂	50	CCl ₂	1,8016	1,448	82,924
23	CCl ₃	51	CHCl ₃	2,87	2,41	119,389
23	CCl ₃	52	CCl ₃	2,6401	2,184	118,381
24	CCl ₄	53	CCl ₄	3,39	2,91	153,838
25	ACCl	54	ACCl	1,1562	0,844	47,467
26	CNO ₂	55	CH ₃ NO ₂	2,0086	1,868	61,042
26	CNO ₂	56	CH ₂ NO ₂	1,7818	1,56	60,034
26	CNO ₂	57	CHNO ₂	1,5544	1,248	59,026
27	ACNO ₂	58	ACNO ₂	1,4199	1,104	58,018
28	CS ₂	59	CS ₂	2,057	1,65	76,142
29	CH ₃ SH	60	CH ₃ SH	1,877	1,676	48,108
29	CH ₃ SH	61	CH ₂ SH	1,651	1,368	47,1
30	furfural	62	furfural	3,168	2,481	96,09
31	DOH	63	(CH ₂ OH) ₂	2,4088	2,248	60,052
32	I	64	I	1,264	0,992	126,92
33	Br	65	Br	0,9492	0,832	79,916
34	C~C	66	CH~C	1,292	1,088	25,028
34	C~C	67	C~C	1,0613	0,784	24,02
35	Me ₂ SO	68	Me ₂ SO	2,8266	2,472	78,131
36	ACRY	69	ACRY	2,3144	2,052	53,06
37	CICC	70	Cl(C=C)	0,791	0,724	35,45
38	ACF	71	ACF	0,6948	0,524	31,01
39	DMF	72	DMF-1	3,0856	2,736	73,09
39	DMF	73	DMF-2	2,6322	2,12	71,09
40	CF ₂	74	CF ₃	1,406	1,38	69,01
40	CF ₂	75	CF ₂	1,0105	0,92	50,01
40	CF ₂	76	CF	0,615	0,46	31,01
41	COO	77	COO	1,38	1,2	44,01
42	SiH ₂	78	SiH ₃	1,6035	1,2632	31,11
42	SiH ₂	79	SiH ₂	1,4443	1,0063	30,102
42	SiH ₂	80	SiH	1,2853	0,7494	29,094
42	SiH ₂	81	Si	1,047	0,4099	28,086
43	SiO	82	SiH ₂ O	1,4838	1,0621	46,101
43	SiO	83	SiHO	1,303	0,7639	45,093

cd. tabeli 4.10

1	2	3	4	5	6	7
43	SiO	84	SiO	1,1044	0,4657	44,085
44	NMP**	85	NMP	3,981	3,2	99,13
45	CCIF	86	CCl ₃ F	3,0356	2,644	
45	CCIF	87	CCl ₂ F	2,2287	1,916	
45	CCIF	88	HCCl ₂ F	2,406	2,116	
45	CCIF	89	HCCIF	1,6493	1,416	
45	CCIF	90	CCIF ₂	1,8174	1,648	
45	CCIF	91	HCCIF ₂	1,967	1,828	
45	CCIF	92	CCIF ₃	2,1721	2,1	
45	CCIF	93	CCl ₂ F ₂	2,6243	2,376	

*AC – fenyl, ACOH – fenol.

**N-metylopirolidon.

Obliczenia metodą UNIFAC byłyby dość uciążliwe, jeżeli posługivalibyśmy się kalkulatorem, ale są dostępne programy komputerowe z kompletnymi bazami danych. Program wymaga zwykle od operatora złożenia cząsteczek substancji znajdujących się w mieszaninie z elementów strukturalnych (tabela (4.10)), a resztę obliczeń wykona komputer według zadanego algorytmu, obliczy np. współczynniki aktywności składników mieszaniny w zależności od składu i temperatury, a także wykona wiele innych obliczeń opartych na znanych już współczynnikach aktywności.

Metoda UNIFAC jest zaimplementowana w programie CHEMCAD, a sposób jej stosowania zostanie przedstawiony na przykładzie.

Przykład 4.5. Dany jest układ *n*-propanol–woda. Wyznaczyć dla tego układu:

a) pod stałym ciśnieniem $P = 101330$ Pa zależność współczynników aktywności γ_1 i γ_2 od składu, wykres izobarycznej równowagi fazowej ciecz–para oraz zależność składu fazy gazowej (pary) od składu fazy ciekłej; b) w stałej temperaturze 373,15 K wykres izotermicznej równowagi fazowej ciecz–para, zależność składu fazy gazowej (pary) od składu fazy ciekłej.

Rozwiązanie. Sformułowane zadania wymagają przeprowadzenia wielu obliczeń numerycznych, dlatego celowe będzie zastosowanie odpowiednich programów komputerowych. Do dyspozycji są stosunkowo proste programy, np. VLMU, UNIFAC (Sandler, 1992) umożliwiające wyznaczenie składu równowagowego para–ciecz. Program UNIFAC jest dostępny w sieci komputerowej jako tzw. *free software*.

Program UNIFAC wymaga złożenia cząsteczki związku chemicznego z elementów strukturalnych, które przedstawiono w tabeli 4.10. Dla układu *n*-propanol–woda będą to następujące grupy funkcyjne:

Składnik 1	<i>n</i> -propanol	Nr grupy	Grupa	Liczba
		1	CH ₃	1
		2	CH ₂	2
		15	OH	1
Składnik 2	Woda	17	H ₂ O	1

Tabela 4.11. Parametry oddziaływań grupowych a_{mn} i a_{nm} (w kelwinach) UNIFAC
(za zezwoleniem autorów [15,16,18,35])

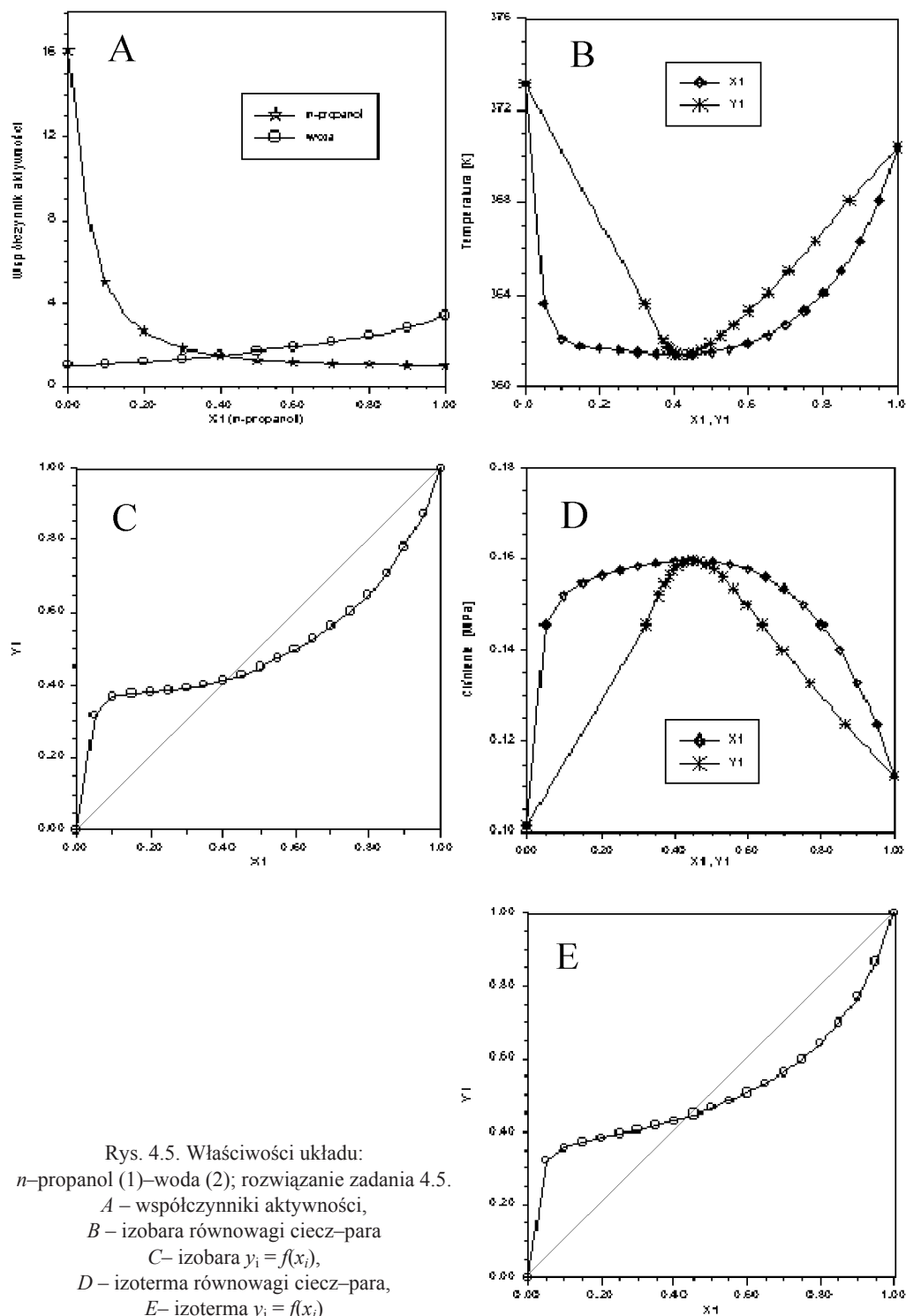
Nr grupy	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 CH ₂	0	86,02	61,13	76,5	986,5	697,2	1318	1333	476,4
2 C=C	-35,36	0	38,81	74,15	524,1	787,6	270,6	526,1	182,6
3 ACH	-11,12	3,446	0	167	636,1	637,4	903,8	1329	25,77
4 ACCH ₂	-69,7	-113,6	-146,8	0	803,2	603,3	5695	884,9	-52,1
5 OH	156,4	457	89,6	25,82	0	-137,1	353,5	-259,7	84
6 CH ₂ OH	16,51	-12,52	-50	-44,5	249,1	0	-181	-101,7	23,39
7 H ₂ O	300	496,1	362,3	377,6	-229,1	289,6	0	324,5	-195,4
8 ACOH	275,8	217,5	25,34	244,2	-451,6	-265,2	-601,8	0	-356,1
9 CH ₂ CO	26,76	42,92	140,1	365,8	164,5	108,7	472,5	-133,1	0
10 CHO	505,7	56,3	23,39	106	529	-340,2	480,8	-155,6	128
11 CCOO	114,8	132,1	85,84	-170	245,4	249,6	200,8	-36,72	372,2
12 HCOO	329,3	110,4	18,12	428	139,4	227,8	brak	brak	385,4
13 CH ₂ O	83,36	26,51	52,13	65,69	237,7	238,4	-314,7	-178,5	191,1
14 CNH ₂	-30,48	1,163	-44,85	296,4	-242,8	-481,7	-330,4	brak	brak
15 CNH	65,33	-28,7	-22,31	223	-150	-370,3	-448,2	brak	394,6°
16 (C) ₃ N	-83,98	-25,38	-223,9	109,9	28,6	-406,8	-598,8	brak	225,3
17 ACNH ₂	1139	2000	247,5	762,8	-17,4	-118,1	-341,6	-253,1	-450,3
18 Pirydyna	-101,6	-47,63	31,87	49,8	-132,3	-378,2	-332,9	-341,6	29,10
19 CCN	24,82	-40,62	-22,97	-138,4	185,4	162,6	242,8	brak	-287,5
20 COOH	315,3	1264	62,32	89,86	-151	339,8	-66,17	-11,00	-297,8
21 CCl	91,46	40,25	4,68	122,9	562,2	529	698,2	brak	286,3
22 CCl ₂	34,01	-23,5	121,3	140,8	527,6	669,9	708,7	brak	82,86
23 CCl ₃	36,7	51,06	288,5	69,9	742,1	649,1	826,8	brak	552,1
24 CCl ₄	-78,45	160,9	-4,7	134,7	856,3	709,6	1201	10000	372
25 ACCl	106,8	70,32	-97,27	402,5	325,7	612,8	-274,5	622,3°	518,4
26 CNO ₂	-32,69	-1,996	10,38	-97,05	261,6	252,6	417,9	brak	-142,6
27 ACNO ₂	5541	brak	1824	-127,8	561,6	brak	360,7	brak	-101,5
28 CS ₂	-52,65	16,62	21,5	40,68	609,8	914,2	1081	1421	303,7
29 CH ₃ SH	-7,481	brak	28,41	19,56	461,6	448,6	brak	brak	160,6
30 Furfural	-25,31	82,64	157,3	128,8	521,6	brak	23,48	brak	317,5
31 DOH	139,9	brak	221,4	150,6	267,6	240,8	-137,4	838,4	135,4
32 I	128	brak	58,68	26,41	501,3	431,3	brak	brak	138
33 Br	-31,52	174,6	-154,2	1112	524,9	494,7	brak	brak	-142,6
34 C-C	-72,88	41,38	brak	brak	68,95	brak	brak	brak	443,6
35 DMSO	50,49	64,07	-2,504	-143,2	-25,87	695	-240	brak	110,4
36 ACRY	-165,9	573	-123,6	397,4	389,3	218,8	386,6	brak	brak
37 CICC	47,41	124,2	395,8	419,1	738,9	528	brak	brak	-40,9
38 ACF	-5,132	-131,7	-237,2	-157,3	649,7	645,9	brak	brak	brak
39 DMF	-31,95	249	-133,9	-240,2	64,16	172,2	-287,1	brak	97,04
40 CF ₂	147,3	62,4	140,6	brak	brak	brak	brak	brak	brak
41 COO	529	1397	317,6	615,8	88,63	171	284,4-	-167,3	123,4
42 SiH ₂	-34,36	brak	787,9	brak	1913	brak	180,2°	brak	992,4
43 SiO	110,2	brak	234,4	brak	brak	brak	brak	brak	brak
44 NMP	13,89	-16,11	-23,88	6,214	796,9	brak	832,2	-234,7	brak
45 CCIF	30,74	brak	167,9	brak	794,4	762,7	brak	brak	brak

cd. tabeli 4.11

Nr grupy	19	20	21	22	23	24	25	26	27
1	597	663,5	35,93	53,76	24,9	104,3	11,44	661,5	543
2	336,9	318,9	-36,87	58,55	-13,99	-109,7	100,1	357,5	brak
3	212,5	537,4	-18,81	-144,4	-231,9	3	187,0	168	194,9
4	6096	872,3	-114,1	-111	-80,25	-141,3	-211,0	3629	4448
5	6,712	199	75,62	65,28	-98,12	143,1	123,5	256,5	157,1
6	53,28	-202,0	-38,32	-102,5	-139,4	-44,76	-28,25	75,14	brak
7	112,6	-14,09	325,4	370,4	353,7	497,5	133,9	220,6	399,5
8	brak	408,9	brak	brak	brak	1827	6915	brak	brak
9	481,7	669,4	-191,7	-130,3	-354,6	-39,2	-119,8	137,5	548,5
10	brak	497,5	751,9	67,52	-483,7	brak	brak	brak	brak
11	494,6	660,2	-34,74	108,9	-209,7	54,57	442,4	-81,13	brak
12	-47,25	-268,1	brak	brak	-126,2	179,7	24,28	brak	brak
13	-18,51	664,6	301,1	137,8	-154,3	47,67	134,8	95,18	brak
14	358,9	brak	-82,92	brak	brak	-99,81	30,05	brak	brak
15	147,1	brak	brak	brak	brak	71,23	-18,93	brak	brak
16	brak	brak	brak	-73,85	-352,9	-262,0	-181,9	brak	brak
17	-281,6	-396,0	287	-111	brak	882	617,5	brak	-139,3
18	-169,7	-153,7	brak	-351,6	-114,7	-205,3	brak	brak	2845
19	0	brak	4,933	-152,7	-15,62	-54,86	-4,624	-0,515	brak
20	brak	0	13,41	-44,70	39,63	183,4	-79,08	brak	brak
21	54,32	519,1	0	108,3	249,6	62,42	153,0	32,73	86,20
22	258,6	543,3	-84,53	0	0	56,33	223,1	108,9°	brak
23	74,04	504,2	-157,1	0	0	-30,1	192,1	brak	brak
24	492	631,0	11,8	17,97	51,9	0	-75,97	490,9	534,7
25	363,5	993,4	-129,7	-8,309	-0,2266	248,4	0	132,7	2213
26	0,283	brak	113	-9,639	brak	-34,68	132,9	0	533,2
27	brak	brak	1971	brak	brak	514,6	-123,1	-85,12	0
28	335,7	brak	-73,09	brak	-26,06	-60,71	brak	277,8°	brak
29	161,0	brak	-27,94	brak	brak	brak	brak	brak	brak
30	brak	570,6	brak	brak	48,48	-133,2	brak	brak	brak
31	169,6	brak	brak	brak	brak	brak	brak	481,3	brak
32	brak	616,6	brak	-40,82	21,76	48,49	brak	64,28	2448
33	136,9	5256	-262,3	-174,5	brak	77,55	-185,3	125,3	4288
34	329,1	brak	brak	brak	brak	brak	brak	174,4	brak
35	brak	-180,2	brak	-215	-343,6	-58,43	brak	brak	brak
36	-42,31	brak	brak	brak	brak	-85,15	brak	brak	brak
37	335,2	898,2	383,2	301,9	-149,8	-134,2	brak	379,4	brak
38	brak	brak	brak	brak	brak	-124,6	brak	brak	brak
39	150,6	-97,77	brak	brak	brak	-186,7	brak	223,6	brak
40	brak	brak	brak	brak	brak	brak	brak	brak	brak
41	-61,6	1179	182,2	305,4	-193	335,7	956,1	-124,7	brak
42	brak	brak	brak	brak	brak	brak	brak	brak	brak
43	brak	brak	brak	brak	brak	70,81	brak	brak	brak
44	brak	brak	brak	brak	-196,2	brak	161,5	brak	brak
45	brak	brak	brak	brak	brak	brak	brak	844,0	brak

cd. tabeli 4.11

Nr grupy	37	38	39	40	41	42	43	44	45
1	-4,189	125,8	485,3	-2,859	387,1	-450,4	252,7	220,3	-5,869
2	-66,46	359,3	-70,45	449,4	48,33	brak	brak	86,46	brak
3	-259,1	389,3	245,6	22,67	103,5	-432,3	238,9	30,04	-88,11
4	-282,5	101,4	5629	brak	69,26	brak	brak	46,38	brak
5	225,8	44,78	-143,9	brak	190,3	-817,7	brak	-504,2	72,96
6	33,47	-48,25	-172,4	brak	165,7	brak	brak	brak	-52,10
7	brak	brak	319	brak	-197,5	-363,8	brak	-452,2	brak
8	brak	brak	brak	brak	-494,2	brak	brak	-659,0	brak
9	-34,57	brak	-61,7	brak	-18,8	-588,9	brak	brak	brak
10	172,4	brak	-268,8	brak	-275,5	brak	brak	brak	brak
11	-275,2	brak	85,33	brak	560,2	brak	brak	brak	brak
12	-11,40	brak	308,9	brak	-122,3	brak	brak	brak	brak
13	240,2	-274	254,8	brak	417	1338	brak	brak	brak
14	brak	brak	-164,0	brak	brak	-664,4	275,9	brak	brak
15	brak	570,9	brak	brak	-38,77	448,1	-1327	brak	brak
16	brak	-196,3	22,05	brak	brak	brak	brak	brak	brak
17	brak	brak	-334,4	brak	-89,42	brak	brak	brak	brak
18	160,7	-158,8	brak	brak	brak	brak	brak	brak	brak
19	-55,77	brak	-151,5	brak	120,3	brak	brak	brak	brak
20	-11,16	brak	-228,0	brak	-337	brak	brak	brak	brak
21	-168,2	brak	brak	brak	63,67	brak	brak	brak	brak
22	-91,80	brak	brak	brak	-96,87	brak	brak	brak	brak
23	111,2	brak	brak	brak	255,8	brak	brak	-35,68	brak
24	187,1	215,2	498,6	brak	256,5	brak	233,1	brak	brak
25	brak	brak	brak	brak	-71,18	brak	brak	-209,7	brak
26	10,76	brak	-223,1	brak	248,4	brak	brak	brak	-218,9
27	brak	brak	brak	brak	brak	brak	brak	brak	brak
28	-47,37	brak	brak	brak	469,8	brak	brak	brak	brak
29	brak	brak	78,92	brak	brak	brak	brak	1004	brak
30	brak	brak	brak	brak	43,37	brak	brak	brak	brak
31	brak	brak	302,2	brak	347,8	brak	brak	-262,0	brak
32	brak	brak	brak	brak	68,55	brak	brak	brak	brak
33	brak	brak	brak	brak	-195,1	brak	brak	brak	brak
34	2073	brak	-119,8	brak	brak	brak	brak	brak	brak
35	brak	brak	-97,71	brak	153,7	brak	brak	brak	brak
36	-208,8	brak	-8,804	brak	423,4	brak	brak	brak	brak
37	0	brak	255,0	brak	730,8	brak	brak	26,35	brak
38	brak	0	brak	-117,2	brak	brak	brak	brak	brak
39	-137,7	brak	0	-5,579	72,31	brak	brak	brak	brak
40	brak	185,6	55,80	0	brak	brak	brak	brak	111,8
41	-198	brak	-28,65	brak	0	brak	brak	brak	brak
42	brak	brak	brak	brak	brak	0	-2166	brak	brak
43	brak	brak	brak	brak	brak	745,3	0	brak	brak
44	-66,31	brak	brak	brak	brak	brak	brak	0	brak
45	brak	brak	brak	-32,171	brak	brak	brak	brak	0



Woda w metodzie UNIFAC jest traktowana jako grupa funkcyjna. Wymienione numery grup to numery poboczne. Są one brane pod uwagę przy konstruowaniu cząsteczki i w obliczaniu inkrementu współczynnika aktywności związanego z objętością i powierzchnią cząsteczki (część kombinatoryczna). W obliczeniach inkrementu resztkowego uwzględniamy jedynie parametry oddziaływań binarnych a_{mn} i a_{nm} grup głównych (tabela 4.11). W programie CHEMCAD znajduje się zaimplementowana metoda UNIFAC, a dzięki bazie danych nie ma potrzeby specyfikowania elementów strukturalnych UNIFAC, jeżeli związek chemiczny można znaleźć w bazie danych. Dla związków definiowanych przez użytkownika należy podać rodzaj i liczbę grup funkcyjnych (według UNIFAC), jeżeli przewiduje się wykonywanie tego rodzaju obliczeń.

Do rozwiązania zadań w niniejszym przykładzie zostanie zastosowany program CHEMCAD. Przed przystąpieniem do obliczeń należy opracować dowolny schemat z jedną jednostką procesową, np. kolumną destylacyjną, rozdzielaczem itp., a następnie wybrać z menu opcję *Components* i zdefiniować składniki, którymi są *n*-propanol i woda. W strumieniu nr 1 np. należy podać liczbę składników. Może to być 1 kmol jednego i 1 kmol drugiego składnika. Obliczeń dokonuje się po wybraniu z menu głównego CHEMCADa w opcji Therm – K-val UNIFACa, a następnie z menu głównego Plot – TPXY. Program zapyta, którego strumienia dotyczą obliczenia. Odpowiedzią będzie wskazanie myszką zdefiniowanego strumienia. Wybierając z kolei warunki izobaryczne ($P = 101330$ Pa), a następnie izotermiczne ($T = 373,15$ K), otrzymamy rozwiązanie zadania. Wyniki przedstawiono na rys. 4.5.

Wykres współczynników aktywności potwierdza przyjęte założenie, że $\gamma_i \rightarrow 1$, jeżeli $x_1 \rightarrow 1$. Program UNIFAC przewidział istnienie azeotropu dodatniego w układzie dla $x_1 = 0,42$, w warunkach określonych przez zadanie, co wynika również z pozostałych wykresów.

4.5. Funkcje odchylenia od stanu idealnego

Założmy, że L jest funkcją termodynamiczną dla czystego składnika (lub określonej mieszaniny) w temperaturze T i pod ciśnieniem P . Jeżeli L° jest definiowana jako ta sama wielkość w tej samej temperaturze, ale w stanie idealnym pod ciśnieniem odniesienia P° , to funkcja odchylenia jest określona jako $L - L^\circ$.

W stanie standardowym w temperaturze T i pod ciśnieniem P° , objętość molowa V° dana jest wyrażeniem

$$V^\circ = \frac{RT}{P^\circ} \quad (4.5.1)$$

Funkcje odchylenia można określać za pomocą parametrów P - V - T (ciśnienie–objętość–temperatura) albo posługując się równaniami stanu, albo za pomocą parametrów zredukowanych $Z = f(T_r, P_r)$, np.

$$H - H^\circ = (G - G^\circ) + TS(S - S^\circ) \quad (4.5.2)$$

$$A - A^\circ = (G - G^\circ) - RT(Z - 1) \quad (4.5.3)$$

$$F - F^\circ = (G - G^\circ) - T(S - S^\circ) - RT(Z - 1) \quad (4.5.4)$$

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{G - G^\circ}{RT} - \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (4.5.5)$$

Wielkość A jest nazywana entalpią Helmholtza ($dA = -PdV$).

Jeżeli możliwe jest zastosowanie równania stanu, które zawiera parametry krytyczne, to jednocześnie posłużymy się i równaniami stanu, i parametrami zredukowanymi. W tym celu najlepiej zastosować równanie Lee–Kesslera.

Obliczanie entalpii odchylenia od stanu idealnego

Równanie Lee–Kesslera wymaga przeprowadzenia obliczeń dwojakiego rodzaju; najpierw podstawia się parametry równania dla płynu prostego, a następnie dla płynu odniesienia. Dla danych wartości T_r i P_r obliczamy $V_r^{(\circ)}$ i $Z^{(\circ)}$, a potem ze wzoru

$$\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(\circ)} = iT_r \left[Z^{(\circ)} - 1 - E - \frac{c_2 - \frac{3c_3}{T_r^2}}{2T_r (V_r^{(\circ)})^2} + \frac{d_2}{5T_r (V_r^{(\circ)})^5} + 3F \right] \quad (4.5.6)$$

w którym

$$E = \frac{b_2 + \frac{2b_3}{T_r} + \frac{3b_4}{T_r^2}}{T_r V_r^{(\circ)}} \quad (4.5.7)$$

$$F = \frac{c_4}{2T_r^3 \gamma} \left\{ \beta + 1 - \left[\beta + 1 + \frac{\gamma}{(V_r^{(\circ)})^2} \right] \exp \left[-\frac{\gamma}{(V_r^{(\circ)})^2} \right] \right\} \quad (4.5.8)$$

obliczamy

$$\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(\circ)} \quad (4.5.9)$$

używając stałych równania Lee–Kesslera, charakterystycznych dla płynu prostego. Następnie powtarzamy obliczenia, aby wyznaczyć $V_r^{(R)}$ i $Z^{(R)}$; używamy tych samych

parametrów T_r i P_r , ale przyjmujemy stałe dla płynu odniesienia. W ten sposób obliczamy

$$\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(R)} \quad (4.5.10)$$

i ostatecznie przez łatwe podstawienie otrzymujemy entalpową funkcję odchylenia od stanu idealnego w postaci jednego z poniższych równań:

$$\frac{H^\circ - H}{RT_c} = \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(o)} + \left(\frac{\omega}{\omega_R} \right) \left[\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(R)} - \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(o)} \right] \quad (4.5.11)$$

$$\frac{H^\circ - H}{RT_c} = \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(o)} + \omega \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(1)} \quad (4.5.12)$$

Jeżeli zastosujemy równ. (4.12), to możemy skorzystać z odpowiednich wartości stabelaryzowanych parametrów zredukowanych T_r i P_r .

W podobny sposób można obliczyć entropową funkcję odchylenia od stanu idealnego korzystając z następujących zależności:

$$\left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(o)} = -\ln \frac{P^\circ}{P} - \ln Z^{(o)} - 2E + G + H + \frac{d_1}{5(V_r^{(o)})^5} \quad (4.5.13)$$

przy czym

$$G = \frac{b_1 + \frac{b_3}{T_r^2} + 2 \frac{b_4}{T_r^3}}{V_r^{(o)}} \quad (4.5.14)$$

$$H = \frac{c_1 - 2 \frac{c_3}{2T_r^3}}{2(V_r^{(o)})^2} \quad (4.5.15)$$

Należy pamiętać, że zgodnie z procedurą obliczeniową z równania Lee–Kesslera obliczenia przeprowadza się dwukrotnie. Najpierw oblicza się entropową funkcję odchylenia dla płynu prostego(o) następnie dla płynu odniesienia (R). Obliczenia finalizuje się za pomocą zależności:

$$\frac{S^\circ - S}{R} = \left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(o)} + \frac{\omega}{\omega_R} \left[\left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(R)} - \left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(o)} \right] \quad (4.5.16)$$

lub jeżeli powyższe równanie przepiszemy w postaci

$$\frac{S^\circ - S}{R} = -\ln \frac{P^\circ}{P} + \left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(\circ)} + \omega \left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(1)}$$

można odpowiednie wartości dla płynu prostego i płynu odniesienia odczytać z tabel, w których są one zestawione w zależności od ciśnienia zredukowanego i temperatury zredukowanej.

Współczynnik lotności ϕ definiowany jako $\phi = f/P$ może być uznany za parametr określający odchylenie stanu gazu (płynu) od stanu idealnego. Jego definicja może być również oparta na równaniu Lee–Kesslera według następujących zależności:

$$(\ln \phi)^{(\circ)} = Z^{(\circ)} - 1 - \ln Z^{(\circ)} + \frac{B}{V_r^{(\circ)}} + \frac{C}{2(V_r^{(\circ)})^2} + \frac{D}{5(V_r^{(\circ)})^5} + F \quad (4.5.17)$$

$$\ln \phi = (\ln \phi)^{(\circ)} + \frac{\omega}{\omega_R} [(\ln \phi)^{(R)} - (\ln \phi)^{(\circ)}] \quad (4.5.18)$$

Jeżeli obliczenia będą oparte na danych tabelarycznych odniesionych do T_r i P_r , to równ. (4.5.18) należy dostosować do zawartości tabel, przepisując je w postaci

$$\ln \phi = (\ln \phi)^{(\circ)} + \omega (\ln \phi)^{(1)} \quad (4.5.19)$$

Istnieje bardzo dogodne równanie Prausnitza–Gunna do obliczania współczynnika lotności w mieszaninach (roztworach):

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = \ln \phi_m + \frac{T_{cm} - T_{ci}}{T_{cm}} \frac{(H^\circ - H)_m}{RT_m} \\ + \left[\frac{V_{ci} - V_{cm}}{V_{cm}} - \frac{Z_{ci} - Z_{cm}}{Z_{cm}} - \frac{T_{ci} - T_{cm}}{T_{cm}} \right] (Z_m - 1) \end{aligned} \quad (4.5.20)$$

w którym ϕ_i jest współczynnikiem lotności składnika i mieszaniny (roztworu) w danych warunkach T i P , ϕ_m – współczynnikiem lotności mieszaniny (roztworu) w tych samych warunkach, a Z_{cm} i V_{cm} oblicza się z zależności

$$Z_{cm} = \sum_i x_i Z_{ci}, \quad V_{cm} = \sum_i x_i V_{ci}$$

w której T_{cm} i P_{cm} są parametrami pseudokrytycznymi mieszaniny (roztworu), a $(H^\circ - H)_m$ – entalpią funkcją odchylenia dla mieszaniny.

Przykład 4.6. Oszacować odchylenie od stanu idealnego entalpii i entropii dla propenu w temperaturze 398,15 K pod ciśnieniem 10 MPa.

Rozwiązanie: Z tabel odczytujemy parametry krytyczne propenu: $T_c = 364,9$ K, $P_c = 4,6$ MPa, $Z_c = 0,274$, oraz współczynnik acentryczny $\omega = 0,144$. Następnie obli-

czamy parametry zredukowane: $T_r = T/T_c = 1,09$ oraz $P_r = P/P_c = 2,17$. Na podstawie danych tabelarycznych do równania Lee–Kesslera odczytujemy:

$$\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c}\right)^{(e)} = 3,11, \quad \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c}\right)^{(1)} = 1,62,$$

$$\left(\frac{S^\circ - S}{R}\right)^{(e)} = 2,18, \quad \left(\frac{S^\circ - S}{R}\right)^{(1)} = 1,57$$

Funkcje odchylenia obliczamy z równań:

$$\begin{aligned} H^\circ - H &= RT_c \left[\left(\frac{H^\circ - H}{RT}\right)^{(e)} + \omega \left(\frac{H^\circ - H}{RT}\right)^{(1)} \right] \\ &= 8,314 \cdot 364,9 \cdot [3,11 + 0,144 \cdot 1,62] = 10,142 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S^\circ - S &= R \left[\left(\frac{S^\circ - S}{R}\right)^{(e)} + \omega \left(\frac{S^\circ - S}{R}\right)^{(1)} - \ln \frac{P^\circ}{P} \right] \\ &= 8,314 \left[2,18 + 0,144 \cdot 1,57 - \ln \frac{0,1}{10} \right] = 58,49 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

Wartości doświadczalne: $H^\circ - H = 10,292$ kJ/mol oraz $S^\circ - S = 59,64$ J/(mol·K) świadczą o dokładności oszacowania funkcji odchylenia za pomocą procedur, jakie umożliwia równanie Lee–Kesslera. Różnica wartości wyznaczonych i obliczonych wynosi 1,5% ($H^\circ - H$) oraz 1,92% ($S^\circ - S$), co należy uznać za dobre przybliżenie.

Przykład 4.7. Obliczyć wartość pojemności cieplnej propenu w temperaturze 450 K i pod ciśnieniem 15 bar metodą Lee–Kesslera.

Rozwiązanie: Zadanie to nawiązuje do przykładu 2.4. Skorzystamy więc z obliczonej tam wartości pojemności cieplnej odniesionej do gazu idealnego, $c_p^\circ = 87,74$ J/(mol·K), oraz wartości $T_r = 1,233$ i $P_r = 0,325$. Wartość współczynnika acentrycznego propenu wynosi 0,144.

Z tabel Lee–Kesslera dla podanych parametrów zredukowanych odczytujemy następujące wartości:

$$\left(\frac{c_p - c_p^\circ}{R}\right)^{(e)} = 0,381, \quad \left(\frac{c_p - c_p^\circ}{R}\right)^{(1)} = 0,533$$

Podobnie jak w przykładzie 2.4 obliczamy różnicę $c_p - c_p^\circ$

$$\begin{aligned}c_p - c_p^\circ &= (c_p - c_p^\circ)^{(e)} - \omega (c_p - c_p^\circ)^{(l)} \\ &= 0,381 \cdot 8,314 + 0,144 \cdot 0,533 \cdot 8,314 = 3,81 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})\end{aligned}$$

$$c_p = 87,74 + 3,8 = 91,54 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

Wartość ta jest w przybliżeniu zgodna z wartością otrzymaną w przykładzie 2.4 (91,7 J/(mol·K)).

Rozdział 5

Równowaga chemiczna

Procesy chemiczne izotermiczno-izobaryczne charakteryzuje potencjał termodynamiczny G (energia swobodna Gibbsa, entalpia swobodna). Jest on ich siłą motoryczną. W procesach samorzutnych potencjał G zmniejsza się, dążąc do wartości minimalnej. Zmiana potencjału nie zależy od drogi procesu chemicznego i wynosi:

$$\Delta G(p, T) = \sum_i \nu_i \mu_i(p, T) \quad (5.1)$$

gdzie μ_i jest potencjałem chemicznym reagenta i , ν_i – współczynnikiem stechiometrycznym tego reagenta. Potencjał chemiczny składnika w mieszaninie gazów wyraża zależność:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \varphi_i \right) \quad (5.2)$$

gdzie φ_i jest współczynnikiem lotności (aktywności ciśnieniowej, fugatywności) składnika i . Indeks $^\circ$ oznacza stan gazu doskonałego pod ciśnieniem p° w dowolnej temperaturze. Wprowadzenie współczynników aktywności

- umożliwia zachowanie tej samej postaci wyrażenia określającego potencjał chemiczny składnika w roztworze doskonałym i rzeczywistym,
- umożliwia scharakteryzowanie różnic we właściwościach tych roztworów.

Po zastosowaniu wzoru (5.2) do obliczenia zmiany entalpii swobodnej reakcji w roztworze gazowym otrzymuje się

$$\begin{aligned} \Delta G(p, T) &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \varphi_i \right) \\ &= \Delta G^\circ(T) + RT \ln \left(\prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \varphi_i \right)^{\nu_i} \right) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Zależność (5.3) nosi nazwę izotermi van't Hoffa. Standardowa część funkcji wyznacza stałą równowagi $K_p(T)$

$$-\Delta G^\circ(T) = RT \ln K_p(T) \quad (5.4)$$

Wartość liczbowa stałej K_p jest niezależna od tego, czy rozważa się roztwór doskonały czy roztwór rzeczywisty. Różna w obu przypadkach jest postać prawa działania mas. W układzie doskonałym $\varphi_i = 1$ i

$$K_p = \prod_i \left(\frac{p_{i,e}}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (5.5)$$

natomiast w roztworze rzeczywistym

$$K_p = \prod_i \left(\frac{p_{i,e}}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \prod_i \varphi_i^{\nu_i} \quad (5.6)$$

a indeks e odnosi się do stanu równowagi.

W układzie ciekłym stan standardowy jest zdefiniowany jako stan składnika w roztworze o stężeniu 1 mol/kg rozpuszczalnika (pod dowolnym ciśnieniem, w dowolnej temperaturze). Opis stanu równowagi jest tu następujący

$$-\Delta G^\oplus(T, p) = RT \ln K_m(T, p) \quad (5.7)$$

W roztworze rzeczywistym

$$K_m = \prod_i \left(\frac{m_{i,e}}{m^\oplus} \right)^{\nu_i} \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \quad (5.8)$$

gdzie m_i oznacza stężenie w molach składnika i w 1 kg rozpuszczalnika, γ jest współczynnikiem aktywności; w roztworze idealnym rozcieńczonym iloczyn współczynników aktywności w potęgach odpowiednich współczynników stechiometrycznych jest równy 1. Podobnie jak w roztworach gazowych wartość stałej K_m jest taka sama dla roztworu doskonałego i rzeczywistego.

Założenie doskonałości roztworu ciekłego, w roztworach nieelektrolitów a zwłaszcza w roztworach elektrolitów jest bardzo ryzykowne. Praktyczne znaczenie tego typu obliczeń jest bardzo ograniczone.

5.1. Obliczanie $\Delta G^\circ(T)$ lub $K_p(T)$

Obliczanie standardowej entalpii swobodnej reakcji chemicznej $\Delta G_{r,T}^\circ$ w temperaturze T wykonuje się w dwóch etapach. W pierwszym etapie korzysta się z odczyta-

nych w tablicach wielkości ΔG° reakcji tworzenia substratów i produktów; wielkości te najczęściej są podane dla temperatury 298 K

$$\Delta G_{r,298}^\circ = \Delta G_{\text{tw.prod.},298}^\circ - \Delta G_{\text{tw.sub.},298}^\circ \quad (5.1.1)$$

oraz wartości entalpii reakcji tworzenia $\Delta G_{\text{tw}}^\circ$ substratów i produktów (w temperaturze 298 K) oraz standardowej entropii S_i° substratów i produktów (w temperaturze 298 K). Wówczas, zgodnie z definicją funkcji G

$$\Delta G_{r,298}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ - 298\Delta S_{r,298}^\circ \quad (5.1.2)$$

w której standardowe zmiany entalpii i entropii reakcji są wyrażone wzorami

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{\text{tw},i,298}^\circ \quad (5.1.3)$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = \sum_i \nu_i S_{i,298}^\circ \quad (5.1.4)$$

W drugim etapie uwzględnia się zmianę pojemności cieplnej reagentów Δc_p oraz efekty cieplne zachodzących przemian fazowych $\Delta H_{p.f.}$ i oblicza się wartość $\Delta G_{r,T}^\circ$ w zadanej temperaturze T

$$\Delta G_{r,T}^\circ = \Delta H_{r,T}^\circ - T\Delta S_{r,T}^\circ \quad (5.1.5)$$

lub po rozpisaniu:

- w układzie bez przemiany fazowej w zakresie temperatur od 298 do T

$$\Delta G_{r,T}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ - T\Delta S_{r,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p(T) dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p(T)}{T} dT \quad (5.1.6)$$

- w razie przemiany fazowej reagenta i w temperaturze T_1

$$\begin{aligned} \Delta G_{r,T}^\circ = & \Delta H_{r,298}^\circ - T\Delta S_{r,298}^\circ + \int_{298}^{T_1} \Delta c_p(T) dT + \nu_i \Delta H_{p.f.i}^\circ(T_1) \\ & + \int_{T_1}^T \Delta c_p(T) dT - T \int_{298}^{T_1} \Delta c_p(T) dT - T \nu_i \frac{\Delta H_{p.f.i}^\circ(T_1)}{T_1} \\ & - T \int_{T_1}^T \frac{\Delta c_p(T)}{T} dT \end{aligned} \quad (5.1.7)$$

przy czym $\Delta c_p = \sum \nu_i c_{p,i}$.

Obliczenie wymaga znajomości funkcji $c_p(T)$ w całym rozpatrywanym zakresie temperatury.

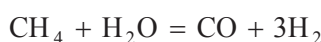
W ujęciu Szwarzmana i Tiomkina równ. (5.15) przybiera postać:

$$\Delta G_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T\Delta S_{r,298}^{\circ} - T[\alpha M_0(T) + \beta M_1(T) + \gamma M_2(T) + \delta M_{-2}(T)] \quad (5.1.8)$$

wartości $M_j(T)$ są stabelaryzowanymi funkcjami temperatury, natomiast współczynniki α , β , γ i δ występują w zależności temperaturowej funkcji określającej zmianę pojemności cieplnej mieszaniny reagującej

$$\Delta c_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^{-2} \quad (5.1.9)$$

Przykład 5.1. Wyprowadzić zależność zmiany entalpii swobodnej od temperatury w reakcji konwersji metanu parą wodną



Dane są:

- standardowe entalpie tworzenia w temperaturze 298 K w J/mol

$$\Delta H_{\text{tw,CH}_4}^{\circ} = -74898, \Delta H_{\text{tw,H}_2\text{O}}^{\circ} = -24989, \Delta H_{\text{tw,CO}}^{\circ} = -110599$$

- standardowe entropie w temperaturze 298 K w J/(mol·K)

$$S_{\text{CH}_4}^{\circ} = 186,19, S_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 188,87, S_{\text{CO}}^{\circ} = 198,08, S_{\text{H}_2}^{\circ} = 130,67$$

- zmiana pojemności cieplnej reagentów w J/(mol·K)

$$\Delta c_p = 68,031 - 7,507 \cdot 10^{-2} T + 1,79 \cdot 10^{-5} T^2$$

Rozwiązanie. Zależność (5.14) można rozpisać następująco, uwzględniając funkcję $\Delta c_p(T)$,

$$\begin{aligned} \Delta G_{r,T}^{\circ} &= \Delta H_{r,298}^{\circ} - T\Delta S_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p(T) dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p(T)}{T} dT \\ &= \Delta H_{r,298}^{\circ} - T\Delta S_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T (\alpha + \beta T + \gamma T^2) dT - T \int_{298}^T \left(\frac{\alpha}{T} + \beta + \gamma T \right) dT \\ &= \Delta H_{r,298}^{\circ} - 298\alpha - \frac{298^2}{2} \beta - \frac{298^3}{3} \gamma - \alpha T \ln T - \frac{\beta}{2} T^2 - \frac{\gamma}{6} T^3 \\ &\quad + T \left(-\Delta S_{r,298}^{\circ} + \alpha(1 + \ln 298) + 298\beta + \frac{298^2}{2} \gamma \right) \\ &= \Delta H_0^{\circ} - \alpha T \ln T - \frac{\beta}{2} T^2 - \frac{\gamma}{6} T^3 + JT \end{aligned}$$

Wielkości pomocnicze ΔH_0° i J są w omawianej reakcji równe

$$\begin{aligned}\Delta H_0^\circ &= \Delta H_{r,298}^\circ - 298\alpha - \frac{298^2}{2}\beta - \frac{298^3}{3}\gamma \\ &= 206\,288 - 298 \cdot 68,031 + \frac{298^2}{2} \cdot 7,507 \cdot 10^{-2} - \frac{298^3}{3} \cdot 1,79 \cdot 10^{-5} = 189\,281\end{aligned}$$

$$J = -\Delta S_{r,298}^\circ + \alpha(1 + \ln 298) + 298\beta + \frac{298^2}{2} = 219,005$$

Poszukiwana zależność przyjmuje postać

$$\begin{aligned}\Delta G_{r,T}^\circ &= 189281 - 68,031 T \ln T + 3,754 \cdot 10^{-2} T^2 \\ &\quad - 2,983 \cdot 10^{-6} T^3 + 219,005 T\end{aligned}\tag{5.1.10}$$

W postaci równania Szwarzmana i Tiomkina otrzymuje się

$$\begin{aligned}\Delta G_{r,T}^\circ &= 206288 - 215,03 T \\ &\quad - T(68,031 M_0(T) - 7,507 \cdot 10^{-2} M_1(T) + 1,79 \cdot 10^{-5} M_2(T))\end{aligned}$$

Entalpia swobodna reakcji jest tu wyrażona w J/mol.

Jeśli znana jest zależność $\Delta G_{r,T}^\circ$, od temperatury, to z definicji stałej równowagi K_p

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K_p(T)\tag{5.1.11}$$

wynika również zależność K_p od temperatury. Z równania (5.1.11) można zatem wyznaczyć stałą równowagi K_p , jeśli znana jest zależność $\Delta G_{r,T}^\circ(T)$. I odwrotnie, doświadczalne wartości stałej równowagi K_p obliczone z równowagowych stężeń mogą być wykorzystane do określenia zależności $K_p(T)$, a tym samym również zależności $\Delta G_{r,T}^\circ(T)$. Postępowanie takie ilustruje poniższy przykład.

Przykład 5.2. Na podstawie doświadczalnych wartości stałej równowagi reakcji konwersji metanu parą wodną oraz znanej zależności $\Delta c_p(T)$ wyprowadzić zależność entalpii swobodnej reakcji od temperatury.

Dane:

T	673	703	723	744	763
$\log K_p$	-3,74	-3,02	-2,56	-2,12	-1,76

$$\Delta c_p = 68,031 - 7,507 \cdot 10^{-2} T + 1,79 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ [J]}$$

Rozwiązanie. Zależność wyprowadzona w przykładzie 5.1, zawierająca dwie stałe ΔH_0° i J

$$\Delta G_{r,T}^\circ = \Delta H_0^\circ - \alpha T \ln T - \frac{\beta}{2} T^2 - \frac{\gamma}{6} T^3 + JT$$

może zostać przepisana w postaci

$$\frac{\Delta G_r^\circ}{T} + \alpha \ln T + \frac{\beta}{2} T + \frac{\gamma}{6} T^2 = \frac{\Delta H_0^\circ}{T} + J$$

lub

$$-R \ln K_p + \alpha \ln T + \frac{\beta}{2} T + \frac{\gamma}{6} T^2 = \frac{\Delta H_0^\circ}{T} + J$$

Lewa strona ostatniej równości, którą oznaczmy przez Y , jest liniową funkcją odwrotności temperatury. Można więc napisać:

$$Y = aX + b$$

gdzie $X = 1000/T$, a wartości Y są zadane w określonej temperaturze.

Współczynniki tej prostej można wyznaczyć metodą najmniejszych kwadratów. Z obliczeń otrzymuje się $a = 185\,952,5$ oraz $b = 214,553$. Poszukiwana zależność przybiera zatem postać

$$\begin{aligned} \Delta G_{r,T}^\circ = & 185952,5 - 156,6741T \log T + 3,754 \cdot 10^{-2} T^2 \\ & - 2,983 \cdot 10^{-6} T^3 + 214,553T \end{aligned} \quad (5.1.12)$$

Zależność ta różni się nieco od zależności wyprowadzonej w przykładzie 5.1; różnice są związane z dokładnością danych. Można się spodziewać, że z zależności (5.20) oszacujemy entalpię swobodną reakcji z największą dokładnością.

Równanie to łatwo przekształcić, tak aby otrzymać zależność stałej równowagi od temperatury:

$$\log K_p = -\frac{9708}{T} + 8,18 \log T - 1,96 \cdot 10^{-3} T + 1,56 \cdot 10^{-7} T^2 - 11,201 \quad (5.1.13)$$

Niektóre źródła literaturowe podają zależność tego typu dla wielu reakcji o znaczeniu praktycznym.

5.2. Obliczanie stężenia w stanie równowagi

Do obliczania ułamków molowych reagentów w stanie równowagi korzysta się z wartości stałej równowagi K_p oraz z zależności między stałymi K_x i K_p

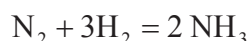
$$K_x = K_p \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{-\sum v_i} \prod_i \varphi_i^{-v_i} \quad (5.2.1)$$

w której p° oznacza ciśnienie standardowe, p jest ciśnieniem całkowitym.

W rzeczywistych roztworach gazowych należy znać wartości współczynników lotności φ_i . W roztworze doskonałym współczynniki te są równe 1.

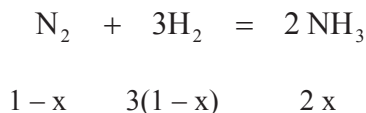
W celu wykonania obliczeń wygodnie jest ustalić umowną liczbę moli jednego z reagentów na początku reakcji jako równą 1. Liczby moli pozostałych reagentów wynikają wówczas ze stechiometrii reakcji i początkowej liczby moli substratów. W pojedynczej reakcji wystarczy zapisać ułamki molowe za pomocą jednej zmiennej. W układzie dwóch lub większej liczby reakcji niezależnych trzeba wprowadzić dwie lub większą liczbę zmiennych. W ten sposób oblicza się całkowitą liczbę moli i ułamki molowe, a następnie rozpisuje lewą stronę wyrażenia (5.22) i rozwiązuje równanie algebraiczne (lub układ równań).

Przykład 5.3. W procesie syntezy amoniaku:



standardowa entalpia swobodna w temperaturze 1000 K wynosi 122,9 kJ/mol. Zbadać stany równowagi tej reakcji w stechiometrycznej mieszaninie azotowo-wodorowej, w zakresie ciśnienia od 0.1 do 100 MPa.

Rozwiązanie. Obliczenia odniesiono do mieszaniny 1 mola azotu i 3 moli wodoru. Oznaczając przez x liczbę moli przereagowanego azotu możemy napisać:



Podane liczby moli odnoszą się do dowolnego momentu reakcji. W szczególności również do stanu równowagi; równowagową wartość zmiennej x oznaczono x_e . Sumaryczna liczba moli wynosi $4 - 2x_e$. Izotermę van't Hoffa (5.3) zapisuje się w postaci:

$$\begin{aligned} \Delta G(p, x_e) = \Delta G^\circ(1000) + 1000R & \left[-3 \ln \left(\frac{3 - 3x_e}{4 - 2x_e} \frac{p}{p^0} \right) \right. \\ & \left. - \ln \left(\frac{1 - x_e}{4 - 2x_e} \frac{p}{p^0} \right) + 2 \ln \left(\frac{2x_e}{4 - 2x_e} \frac{p}{p^0} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.2.2)$$

W stanie równowagi $\Delta G = 0$; równowagowa wielkość zmiennej x_e obliczona z powyższego równania dla różnych wartości ciśnienia wynosi:

p, MPa	0,1	1	10	100
x_e	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	0,255

Widać bardzo duży wpływ ciśnienia. Niezwykle silny jest też wpływ temperatury. Obniżenie temperatury z 1000 do 700 K ($\Delta G^0 = 53,73 \text{ kJ/mol}$) sprawia, że $x_e = 0,338$ pod ciśnieniem $p = 10 \text{ MPa}$ i $x_e = 0,731$ pod ciśnieniem $p = 100 \text{ MPa}$.

Przykład 5.4. Określić oczekiwany, równowagowy skład mieszaniny reagującej w procesie syntezy amoniaku ze stechiometrycznej mieszanki azotowo-wodorowej, w temperaturze 1000 K i pod ciśnieniem 100 MPa.

Rozwiązanie. Należy zastosować wyrażenie (5.6) odnoszące się do roztworu rzeczywistego:

$$K_p = \frac{(p_{NH_3}/p^0)^2 \varphi_{NH_3}^2}{(p_{N_2}/p^0)(p_{H_2}/p^0)^3 \varphi_{N_2} \varphi_{H_2}^3} \quad (5.2.3)$$

Współczynniki lotności można oszacować ze wzoru:

$$\ln \varphi = \frac{9}{128} \frac{P_r}{T_r} \left(1 - \frac{6}{T_r} \right) \quad (5.2.4)$$

gdzie P_r i T_r są zmiennymi zredukowanymi. Zmienne te w warunkach zadania oraz obliczone wartości współczynników lotności zestawiono poniżej:

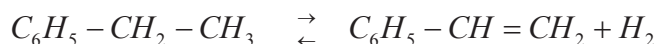
H_2 :	$T_r = 1000/(33,3+8) = 24,2$	$P_r = 100/(1,37+0,8) = 46,1$	$\varphi = 1,14$
N_2 :	$1000/126,1 = 7,9$	$100/3,39 = 29,5$	1,27
NH_3 :	$1000/405,6 = 2,5$	$100/11,3 = 8,85$	1,00

Rozpisując wyrażenie na stałą równowagi w stechiometrycznej mieszance surowców otrzymuje się

$$K_p = \frac{4}{27} \frac{x_e^2 (4 - 2x_e)^2}{(1 - x_e)^4} \left(\frac{P^0}{P} \right) 0,531$$

gdzie $K_p = 3,8 \cdot 10^{-7}$. Kładąc $p = 100$, $p^0 = 0,1 \text{ MPa}$ wyznacza się $x_e = 0,31$. Ułamek molowy amoniaku w mieszaninie reagującej wynosi ok. 0,18.

Przykład 5.5. Reakcja odwodornienia etylobenzenu do styrenu:

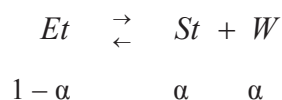


przebiega na katalizatorze w temperaturze 560°C. Stała równowagi $K_p = 0,099$. Ocenieć równowagowy stopień przemiany w warunkach pracy pod ciśnieniem atmosferycznym oraz pod ciśnieniem zmniejszonym.

Rozwiązanie.

I. zasilanie reaktora czystym etylobenzenem pod ciśnieniem 0,1 MPa.

Z 1 mola etylobenzenu otrzymuje się α moli styrenu, tj.



Sumaryczna liczba moli mieszaniny reagującej wynosi $1+\alpha$. Wyrażenie na stałą równowagi K_p jest postaci (5.5):

$$K_p = \frac{\alpha_e^2}{1 - \alpha_e^2} \frac{p}{p^0} \quad (5.2.5)$$

W warunkach gdy $p = p^0$ otrzymuje się $\alpha_e = 0,3$. Stopień przereagowania jest więc stosunkowo mały. Wiadomo z reguły przekory, że wzrostowi wielkości α sprzyja obniżenie ciśnienia. Na przykład, dwukrotne zmniejszenie ciśnienia powoduje zwiększenie równowagowego stopnia przereagowania do wartości ok. 0,4, pięciokrotne – do wartości ok. 0,58, dziesięciokrotne – do wartości $\alpha_e = 0,7$. Realizacja procesu w warunkach podciśnienia jest jednak wyjątkowo trudna. Dlatego też rozważono inny sposób obniżenia ciśnienia parcjalnego mieszaniny reagującej.

II. zasilanie reaktora mieszaniną etylobenzenu i pary wodnej pod ciśnieniem 0,1 MPa. Założono, że mieszanina zasilająca reaktor składa się z etylobenzenu i pary wodnej w proporcji 10 moli pary/1 mol etylobenzenu. Jak poprzednio, z 1 mola etylobenzenu otrzymuje się α moli styrenu ale, w odróżnieniu od wariantu opisanego w punkcie I., sumaryczna liczba moli mieszaniny reagującej wynosi tym razem $16 + \alpha$. Wyrażenie na stałą równowagi przybiera postać:

$$K_p = \frac{\alpha_e^2}{(1 - \alpha_e)(16 + \alpha_e)} \frac{p}{p^0} \quad (5.2.6)$$

skąd $\alpha_e = 0,63$.

Zwiększenie stosunku: para wodna/etylobenzen do 20 pozwala na dalsze zwiększenie stopnia przereagowania do ok. 0,74.

Stosowanie pary wodnej lub innego składnika rozcieńczającego mieszaninę reagującą jest zabiegiem spotykanym w realizacji wielu reakcji rozkładu. W naszym przykładzie, zastosowanie pary wodnej o odpowiedniej temperaturze i w odpowiedniej ilości, umożliwia adiabatyczną realizację omawianego procesu. Para wodna

przeciwdziała również wywiązywaniu się sadzy na katalizatorze oraz w innych aparatach np. wymiennikach ciepła.

Często spotykanym rozwiązaniem jest stosowanie nadmiaru jednego z reagentów. Ilustruje to poniższy przykład

Przykład 5.6. Para wodna i metan w mieszaninie o stosunku molowym 5:1 wchodzi do reaktora w temperaturze 850 K pod ciśnieniem 0,1 MPa. Obliczyć skład przereagowanych gazów, jeżeli założymy, że osiągnięty jest stan równowagi względem następujących reakcji:



Stałe równowagi tych reakcji wynoszą: $K_{p1} = 0,574$, $K_{p2} = 2,21$.

Rozwiązanie. Obliczenia zostaną wykonane dla mieszaniny zawierającej początkowo 1 mol metanu (i 5 moli pary wodnej). Jeśli przez x oznaczymy liczbę moli tlenu węgla powstającą w reakcji (1), a przez y – liczbę moli powstającego dwutlenku węgla, to liczby moli poszczególnych reagentów w stanie równowagi będą wynosić:

$$n_{\text{CO}} = x - y, \quad n_{\text{CH}_4} = 1 - x, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 5 - x - y$$

$$n_{\text{H}_2} = 3x + y, \quad n_{\text{CO}_2} = y, \quad n_{\text{CO}} = x - y$$

Sumaryczna liczba moli wynosi $6 + 2x$. Ułamki molowe w stanie równowagi są zatem następujące:

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{1 - x}{6 + 2x}, \quad x_{\text{CO}} = \frac{x - y}{6 + 2x},$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5 - x - y}{6 + 2x}, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{3x + y}{6 + 2x}, \quad x_{\text{CO}_2} = \frac{y}{6 + 2x}$$

Wyrażenia określające stałe równowagi przybierają następującą postać ($K_x = K_p$, gdyż $p = p^\circ$, $\varphi_i = 1$):

$$K_{p1} = \frac{(x - y)(3x + y)^3}{(1 - x)(5 - x - y)(6 + 2x)^2} \quad (5.2.7)$$

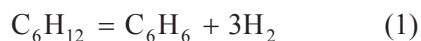
$$K_{p2} = \frac{y(3x + y)}{(x - y)(5 - x - y)} \quad (5.2.8)$$

Rozwiązanie powyższego układu równań daje $x \approx 0,92$ oraz $y \approx 0,65$. Ułamki molowe składników mieszaniny poreakcyjnej są więc równe

$$x_{\text{CH}_4,e} = 0,010, \quad x_{\text{CO},e} = 0,034, \quad x_{\text{H}_2\text{O},e} = 0,438,$$

$$x_{\text{H}_2,e} = 0,435, \quad x_{\text{CO}_2,e} = 0,083$$

Przykład 5.7. Określić równowagowy skład mieszaniny w procesie krakowania cykloheksanu w temperaturze 783 K pod ciśnieniem 4,1 MPa. Do reaktora wprowadza się mieszaninę cykloheksanu i wodoru w stosunku molowym 1:4. Stałe równowagi zachodzących reakcji



wynoszą $K_{p1} = 1,01 \cdot 10^6$, $K_{p2} = 6,6$.

Rozwiązanie. Obliczenia odniesiono do 1 mola cykloheksanu wprowadzanego do reaktora. Jeśli w reakcji (1) przereagowało z moli cykloheksanu, a w reakcji (2) y moli, to liczby moli poszczególnych reagentów wynoszą:

cykloheksanu $1 - z - y$,

benzenu z ,

metylocyklopentanu y ,

wodoru $4 + 3z$.

Sumaryczna liczba moli jest równa $5 + 3z$. Ułamki molowe w mieszaninie wynoszą:

$$x_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = \frac{1 - z - y}{5 + 3z}, \quad x_{\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3} = \frac{y}{5 + 3z}, \quad x_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{z}{5 + 3z}, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{4 + 3z}{5 + 3z}$$

Wyrażenia określające stałą równowagi K_p reakcji (1) i (2) przyjmą następującą postać (równ. (5.2.1)):

$$\frac{z(4 + 3z)^3}{1 - z - y} \frac{1}{(5 + 3z)^3} = 1,01 \cdot 10^6 \left(\frac{4,1}{0,1} \right)^{-3} \frac{\varphi_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{\varphi_{\text{C}_6\text{H}_6} \varphi_{\text{H}_2}^3} \quad (5.2.9)$$

$$\frac{y}{1 - y - z} = 6,6 \frac{\varphi_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{\varphi_{\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3}} \quad (5.2.10)$$

Współczynniki lotności cykloheksanu, benzenu i wodoru odczytujemy z wykresu uniwersalnego dla temperatury zredukowanej i ciśnienia zredukowanego podanego w tabeli 5.1:

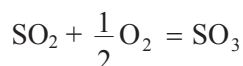
Tabela 5.1. Wielkości pomocnicze do wyznaczenia współczynników lotności

Składnik mieszaniny	Temperatura krytyczna	Ciśnienie krytyczne	Temperatura zredukowana	Ciśnienie zredukowane	Współczynnik lotności
H ₂	33,3 + 8	1,28 + 0,8	19	1,97	1,25
C ₆ H ₆	561	4,77	1,4	0,86	0,9
C ₆ H ₁₂	554	4,04	1,4	1,01	0,9

Przyjęto, że współczynnik lotności dla metylocyklopentanu wynosi 0,9.

Podstawiając wartości współczynników lotności do równań (5.2.4) i (5.2.5) i rozwiązując otrzymany układ równań, znaleziono wartości; $z = 0,614$ i $y = 0,335$. Równowagowy skład mieszaniny jest więc następujący (w % obj.): 85,3% H_2 , 9,0% C_6H_6 , 4,9% $C_5H_9CH_3$ i 0,8% C_6H_{12} .

Przykład 5.8. Mieszaninę gazów o składzie 14% obj. SO_2 , 7% obj. O_2 i 79% obj. N_2 , otrzymaną w procesie prażenia pirytu, poddano utlenianiu na katalizatorze zgodnie z reakcją:



Temperatura wprowadzanej mieszaniny wynosi 803 K, ciśnienie – 0,1 MPa. Oszacować temperaturę produktów, jeśli założy się adiabatyczny przebieg procesu. Dane do obliczeń:

- standardowa entalpia tworzenia SO_2 w temperaturze 298 K wynosi $-297,3$ kJ/mol, SO_3 zaś $-395,75$ kJ/mol,

- molowe ciepła składników mieszaniny w J/(mol·K):

$$c_{p,SO_2} = 47,77 + 7,18 \cdot 10^{-3}T - 8,57 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$c_{p,SO_3} = 57,4 + 2,68 \cdot 10^{-2}T - 1,31 \cdot 10^6 T^{-2}$$

$$c_{p,O_2} = 36,21 + 8,46 \cdot 10^{-4}T - 4,315 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$c_{p,N_2} = 27,86 + 4,19 \cdot 10^{-3}T$$

- wartości logarytmu stałej równowagi K_p w różnych temperaturach:

T, K	801	852	900	953	1000	1062	1105	1170
$\log K_p$	1,496	1,141	0,816	0,510	0,268	-0,020	-0,208	-0,446

Rozwiązanie. Obliczenia wykonano dla ilości gazu wprowadzanego do reaktora, która odpowiada 1 molowi dwutlenku siarki.

- Ilość ciepła potrzebna do ogrzania mieszaniny reagentów do temperatury T

$$Q = 10^{-3} \int_{803}^T \left(c_{p,SO_2} + 0,5c_{p,O_2} + \frac{79}{14} c_{p,N_2} \right) dT =$$

$$10^{-3} \int_{803}^T \left(223,28 + 31,27 \cdot 10^{-3}T - 10,73 \cdot 10^5 T^{-2} \right) dT = \quad (5.2.11)$$

$$- 189,35 + 223,33 \cdot 10^{-3}T + 15,64 \cdot 10^{-6}T^2 + 1073T^{-1} \text{ [kJ]}$$

- Ciepło reakcji w temperaturze T :

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = -395,75 + 297,3 + 10^{-3} \int_{298}^T (c_{p,\text{SO}_3} - c_{p,\text{SO}_2} - 0,5c_{p,\text{O}_2}) dT = \quad (5.2.12)$$

$$- 94,65 - 8,46 \cdot 10^{-3} T + 9,59 \cdot 10^{-6} T^2 + 235T^{-1} \text{ [kJ/mol]}$$

- Wyrażenie określające zależność stałej równowagi od stopnia przereagowania w stanie równowagi:

$$K_p = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)\sqrt{0,5 - 0,5\alpha}} \sqrt{7,15 - 0,5\alpha} \quad (5.2.13)$$

α jest stopniem przereagowania dwutlenku siarki, wielkość $7,15 - 0,5\alpha$ jest sumaryczną liczbą moli mieszaniny reagentów.

W warunkach zadania ciepło wydzielone w reakcji zostaje zużyte do ogrzania mieszaniny reagentów do temperatury T . Spełniona jest więc równość

$$- \alpha \Delta H_{r,T}^{\circ} = Q \quad (5.2.14)$$

W powyższym równaniu bilansu cieplnego wszystkie trzy wielkości są zależne od temperatury. Przyjętej temperaturze odpowiada określona wartość stałej równowagi K_p . Jej z kolei odpowiada pewna wartość α . Metodą prób można wskazać taką parę, (T, α) , dla której będzie spełnione równanie bilansowe (5.2.9).

Postępując w ten sposób, znaleziono następujące wartości: $T = 970 \text{ K}$, $\alpha = 0,35$. W rzeczywistości temperatura kontaktu będzie niższa z powodu nieuniknionych strat cieplnych oraz nie osiągnięcia składu równowagowego (skończony czas reakcji).

Reakcja utleniania dwutlenku siarki jest reakcją egzotermiczną. Stan równowagi jest przesunięty w kierunku produktu reakcji w niższej temperaturze. Korzystnym jest więc stosowanie niskiej temperatury realizacji procesu. Z drugiej strony, zabezpieczenie odpowiedniej szybkości reakcji chemicznej wymaga zastosowania odpowiedniej, z reguły wyższej – niż wynika to z oglądu termodynamicznego – temperatury, nawet w przypadku użycia katalizatora. Zatem temperatura musi być dobierana w sposób najkorzystniejszy w zmieniających się warunkach składu mieszaniny reagującej i wywiązywanego ciepła. Zagadnienie wymaga rozwiązania technicznego zapewniającego optymalną temperaturę. Wprowadzenie do zagadnienia przedstawiono poniżej i zilustrowano przykładem 5.9.

5.3. Wybór temperatury procesu

Zmianę standardowego potencjału termodynamicznego, przedstawić można za pośrednictwem zmiany entalpii ΔH^0 i entropii ΔS^0 reakcji:

$$\Delta G_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,T}^{\circ} - T\Delta S_{r,T}^{\circ} \quad (5.3.1)$$

Podstawiając tę zależność do równania (5.4) definiującego stałą równowagi, otrzymuje się

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_r^{\circ}(T)}{RT} + \frac{\Delta S_r^{\circ}(T)}{R} \quad (5.3.2)$$

Jeśli założy się stałe (średnie) wartości zmiany entalpii i entropii to ostatnia zależność jest tożsama ze scałkowaną postacią izobary van't Hoffa

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{RT^2} \quad (5.3.3)$$

gdzie ΔH_r° stanowi efekt cieplny reakcji.

W reakcji endotermicznej $\Delta H_r^{\circ} > 0$ logarytm stałej równowagi jest rosnącą funkcją temperatury. Oznacza to, że wzrost temperatury powoduje wzrost stałej K_p , co jest równoznaczne z przesunięciem równowagi w kierunku produktów. Zatem korzystne położenie stanu równowagi reakcji endotermicznej zapewnia się przez zwiększenie temperatury. Na ogół, następuje wówczas zwiększenie szybkości reakcji. Oddziaływanie temperatury jest w tym przypadku jednoznaczne.

W reakcji egzotermicznej jest $\Delta H_r^{\circ} < 0$; wzrost temperatury powoduje wzrost wartości $\Delta G_r^{\circ}/(RT)$ i tym samym przesunięcie równowagi na korzyść substratów. Korzystne położenie stanu równowagi reakcji egzotermicznej zapewnia się obniżając temperaturę. W niższej temperaturze szybkość reakcji może okazać się zbyt niska; temperaturę należy więc dobierać optymalnie.

Przesłanki powyższych wniosków od strony termodynamicznej, są jakościowo zawarte w regule przekory. Ograniczenia wynikające ze zbyt niskiej szybkości reakcji wynikają z analizy kinetycznej.

Przykład 5.9. W reakcji odwracalnej



zależność stałej równowagi K_c od temperatury jest następująca

$$\log K_c = -11,95 + \frac{3940}{T} \quad (5.3.4)$$

W jakiej temperaturze w zakresie 290–350 K należy realizować przemianę A w P, aby uzyskać maksymalną wydajność? Przyjąć, że stężenie początkowe substratu wynosi 1, a stężenie początkowe produktu jest równe zero.

Rozwiązanie. Dla zadanej temperatury z zależności (5.2.10) można obliczyć wartość stałej równowagi K_c , a następnie z równania

$$K_c = \frac{c_{P,e}}{1 - c_{P,e}} \quad (5.3.5)$$

równowagowe stężenie produktu. Wartości te są następujące:

T	290	300	310	320	330	340	350
K_c	43,27	15,25	5,75	2,304	0,976	0,435	0,203
$C_{p,e}$	0,977	0,938	0,852	0,697	0,494	0,303	0,169

Jak widać, stopień przemiany maleje wraz ze wzrostem temperatury. W wyższej temperaturze nie można otrzymać wysokiego stopnia przemiany. Z drugiej strony jednak często zdarza się, że w niższej temperaturze szybkość reakcji może okazać się zbyt mała, aby reakcja przebiegała z dobrą wydajnością.

Zależność $c_{p,e}$ od temperatury taka jak w podanym przykładzie jest charakterystyczna dla egzotermicznych reakcji odwracalnych. Wybór temperatury jest zatem typowym zadaniem optymalizacyjnym (patrz ciąg dalszy przykładu – przykład 7.12).

Obecnie dostępne są profesjonalne programy, z bazą danych fizykochemicznych i efektywnymi metodami obliczania wielkości charakteryzujących układ chemiczny w stanie równowagi. Program HSC Chemistry; nazwa wskazuje na stosowane i obliczane wielkości: entalpię H, entropię S, ciepło właściwe C (w zasadzie C_p), umożliwia m.in. sporządzanie bilansów materiałowych i cieplnych, obliczanie składu równowagowego, wykreślanie diagramów entalpii swobodnej ΔG reakcji w funkcji składu.

Rozdział 6

Kinetyka reakcji chemicznych

6.1. Szybkość reakcji chemicznej

Szybkość reakcji chemicznej r wyraża się jako zmianę liczby moli reagenta przypadającą na jednostkę czasu i jednostkę objętości układu reagującego bądź powierzchni (lub masy), na której reakcja zachodzi.

W układzie o jednorodnej temperaturze, ciśnieniu i składzie z pojedynczą reakcją chemiczną najczęściej jest stosowana następująca definicja szybkości:

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (6.1.1)$$

gdzie n_i jest liczbą moli i -tego reagenta (produktu), v_i jego współczynnikiem stechiometrycznym, V zaś objętością układu. Jeśli objętość układu nie zmienia się podczas reakcji, to z definicji (6.1.1) otrzymamy szybkość zmiany stężenia reagenta:

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (6.1.2)$$

Tak zdefiniowana szybkość reakcji r może być odniesiona do dowolnego reagenta; reakcja chemiczna jest wówczas albo reakcją elementarną albo stechiometrycznie prostą.

Reakcja jest reakcją elementarną, jeśli uznaje się, że zachodzi ona w akcie oddziaływania reagentów na poziomie molekularnym, tak jak zapisano w jej równaniu stechiometrycznym. Reakcja stechiometrycznie prosta to taka reakcja, której postęp można opisać za pośrednictwem jednej zmiennej, np. stopnia przereagowania. Zazwyczaj mechanizm reakcji prostej stechiometrycznie jest złożony i w rzeczywistości należy ona do reakcji złożonych. Ma jednak ona m.in. tę właściwość, że można dla niej zdefiniować szybkość reakcji r .

Dla wszystkich innych reakcji złożonych nie istnieje pojęcie szybkości reakcji zdefiniowanej równaniem (6.1.2) odnoszącym się do całej reakcji złożonej.

Reakcja złożona zachodzi w kolejnych etapach, najczęściej z udziałem wielu produktów przejściowych, zwykle nie występujących w równaniu reakcji. Zakłada się, że każdy etap jest reakcją elementarną. W opisie kinetycznym przyjmuje się, że szybkość każdej reakcji elementarnej jest taka sama zarówno w układzie wielu innych reakcji elementarnych, jak i w izolowanej reakcji elementarnej. Opisuje ją układ równań różniczkowych określających szybkość zmian stężenia wszystkich składników mieszaniny reagującej. Niekiedy układ ten można mniej lub bardziej uprościć, a czasami nawet sprowadzić do pojedynczego równania, opisującego najczęściej szybkość nagromadzenia produktu. Jest to wtedy tzw. zależność makrokinetyczna danej reakcji złożonej. Często jednak określenia *szybkość reakcji* używa się potocznie również w odniesieniu do reakcji złożonych.

Szybkość reakcji chemicznej pojedynczej, a także szybkość zmian stężeń składników uczestniczących w reakcji złożonej wyrażone przez szybkość reakcji elementarnych składających się na przemianę zależą od chwilowego stężenia substratów (i produktów) oraz od temperatury.

6.2. Zależność szybkości reakcji od stężenia

Szybkość reakcji elementarnej jest proporcjonalna do stężenia reagenta w potęgze odpowiadającej wartości bezwzględnej jego współczynnika stechiometrycznego. W reakcji przebiegającej z lewej do prawej strony równania szybkość reakcji elementarnej wynosi:

$$r = k_1 \prod_i c_i^{-\nu_i} \quad (6.2.1)$$

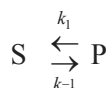
Indeks i dotyczy substratów.

Podobnie w reakcji przebiegającej w kierunku przeciwnym wyrażenie to przyjmuje postać:

$$r = k_{-1} \prod_i c_i^{\nu_i} \quad (6.2.2)$$

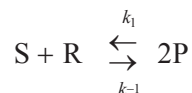
przy czym indeks i odnosi się teraz do produktów analizowanej reakcji. Wypadkowa szybkość odwracalnej reakcji elementarnej jest różnicą jej szybkości w obu kierunkach i zależy od molekularności reakcji wynosi:

- w reakcji jednocząsteczkowej



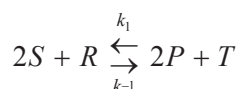
$$r = -\frac{dc_S}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = k_1c_S - k_{-1}c_P$$

- w reakcji dwucząsteczkowej



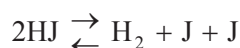
$$r = -\frac{dc_S}{dt} = -\frac{dc_R}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_P}{dt} = k_1c_Sc_R - k_{-1}c_P^2$$

- w reakcji trójcząsteczkowej



$$r = -\frac{1}{2} \frac{dc_S}{dt} = -\frac{dc_R}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_P}{dt} = \frac{dc_T}{dt} = k_1c_S^2c_R - k_{-1}c_P^2c_T$$

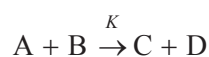
W przykładach tych rząd reakcji w obu kierunkach jest taki sam. Reakcja jednocząsteczkowa jest pierwszego rzędu, dwucząsteczkowa drugiego rzędu, trójcząsteczkowa zaś – trzeciego rzędu. Z kolei np. reakcja:



jest drugiego rzędu, gdy przebiega z lewej strony do prawej i trzeciego rzędu w kierunku przeciwnym.

Każdej reakcji elementarnej jest przypisane jednoznacznie wyrażenie określające jej szybkość. Można je zastosować do opisu kinetycznego reakcji złożonych w sposób ścisły (omówiony dalej) lub z dużym przybliżeniem.

Formalnie niektóre reakcje złożone można opisać za pomocą równań kinetycznych (6.2.1) i (6.2.2). Wykładniki potęgowe przy stężeniach nie są wtedy współczynnikami stechiometrycznymi, lecz pewnymi liczbami całkowitymi lub wymiernymi. Szybkość zanikania substratów reakcji r_+ :



bywa opisywana równaniami doświadczalnymi w postaci:

$$r_+ = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma c_D^\delta \quad (6.2.3)$$

w których wykładniki α , β , γ , δ stanowią rząd (reakcji) ze względu na reagenty A, B, C i D. Ich suma jest rzędem reakcji. Zarówno rzędy cząstkowe, jak i rząd całej reakcji mogą być dodatnie, ujemne, całkowite lub ułamkowe, także równe zero. Przykładami takiego ujęcia mogą być następujące zależności:

$$r_+ = kc_{\text{N}_2\text{O}_5} \text{ w reakcji } 2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$$

$$r_+ = k\sqrt{c_{\text{SO}_2}c_{\text{O}_2}} \text{ w reakcji } 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$$

$$r_+ = kc_{\text{NO}_2}^2 \text{ w reakcji } 2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$$

$$r_+ = kc_{\text{CO}}c_{\text{Cl}_2}^{3/2} \text{ w reakcji } \text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$$

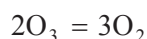
$$r_+ = kc_{\text{O}_2}c_{\text{NO}}^2 \text{ w reakcji } 2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$$

Zastosowanie tego typu zależności doświadczalnych jest zwykle ograniczone do pewnego zakresu składu i temperatury. Wady tej nie mają zależności kinetyczne opisujące przebieg reakcji elementarnych, podobnie jak zależności opisujące przebieg reakcji złożonej, w których wykorzystano równania szybkości reakcji elementarnych. Ta cecha zależności makrokinetycznych umożliwia sprawdzenie, czy poprawnie założono mechanizm reakcji.

W rzeczywistości w układzie reagującym przebiega wiele reakcji chemicznych. Są to często reakcje równoległe i następcze; tworzy się sieć reakcji elementarnych. W niektórych przypadkach taką sieć, nawet dość złożoną, można opisać za pomocą dość prostego modelu kinetycznego. Jeśli w ujęciu tym szybkość reakcji można wyrazić podobnie jak w reakcji pojedynczej za pomocą jednej zmiennej, np. stężenia produktu lub stopnia przereagowania, to reakcja złożona jest reakcją stechiometrycznie prostą.

Przykładami reakcji stechiometrycznie prostych są:

- reakcja rozkładu ozonu:

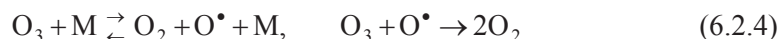


- homogeniczna reakcja katalityczna:

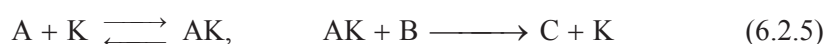


Są to reakcje złożone z następujących ciągów reakcji elementarnych:

- rozpad ozonu



- tworzenie produktu C w obecności katalizatora K



Atomy tlenu w reakcji rozkładu ozonu oraz produkt przejściowy w reakcji katalitycznej nie występują w równaniu sumarycznym reakcji. W pewnych, często typowych dla realizacji tych procesów warunkach ciśnienia i temperatury, produkty przejściowe występują w układzie w bardzo małych stężeniach. W przybliżeniu można więc napisać:

• Jeśli stężenie początkowe ozonu jest równe $2a$ i przez $3x$ oznaczmy stężenie tlenu, to chwilowe stężenie ozonu wyniesie $(2a - 2x)$, gdyż małe stężenie atomów tlenu można zaniedbać. Stężenia substratu i produktu tej reakcji są więc powiązane zmienną x . Szybkość reakcji rozkładu ozonu będzie oznaczać szybkość zmiany x :

$$r = \frac{dx}{dt}$$

gdyż spełniona jest zależność

$$r = -\frac{1}{2} \frac{dc_{O_3}}{dt} \approx \frac{1}{3} \frac{dc_{O_2}}{dt} \quad (6.2.6)$$

• Podobnie, jeśli stężenia początkowe A i B są równe odpowiednio a i b , stężenie produktu końcowego zaś $-x$, to aktualne stężenia substratów (jeśli zaniedbamy stężenie produktu przejściowego) wyniosą: $(a - x)$ oraz $(b - x)$. Szybkość reakcji, podobnie jak poprzednio, będzie związana z szybkością zmian wartości x wobec istnienia następującego związku między szybkościami zmian stężeń:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} \approx -\frac{dc_B}{dt} \approx \frac{dc_C}{dt} \quad (6.2.7)$$

Reakcje te są więc reakcjami stechiometrycznie prostymi, ale tylko wówczas, gdy można zaniedbać bardzo małe stężenia produktów przejściowych.

Zależność szybkości r od stężeń reagentów wyznacza się najczęściej doświadczalnie. W pewnych przypadkach można tę funkcję uzyskać, odwołując się do specjalnych założeń co do procesu, np. założenia o istnieniu etapu limitującego szybkość całej reakcji lub założenia o stacjonarnym stężeniu produktu (wielu produktów) przejściowego. Ostatnie z wymienionych założeń znane jest pod nazwą metody przybliżenia stanu stacjonarnego.

6.3. Przybliżenie stanu stacjonarnego

W przybliżeniu stanu stacjonarnego zakłada się, że po stosunkowo krótkim czasie od zapoczątkowania reakcji stężenie produktu przejściowego osiąga praktycznie stałą, niewielką wartość. Założenie odnosi się więc do określonego produktu przejściowego – jednego lub kilku, którego szybkość zmian stężenia (lub produktów) można przyrównać do zera. W wielu przypadkach założenie takie prowadzi do znacznego uproszczenia wyrażenia określającego szybkość tworzenia produktu głównego (będzie to zależność makrokinetyczna) lub pozwala wskazać, jaka jest szybkość całej reakcji złożonej – reakcji stechiometrycznie prostej.

W reakcji rozkładu ozonu (6.2.4) szybkości reakcji elementarnych (por. p. 6.2) są następujące:

$$r_1 = k_1 c_{O_3} c_M - k_{-1} c_{O_2} c_O c_M \quad r_2 = k_2 c_{O_3} c_O \quad (6.3.1)$$

Szybkość zmiany stężenia atomów tlenu wynosi:

$$\frac{dc_{O\cdot}}{dt} = r_1 - r_2 \quad (6.3.2)$$

Stacjonarne stężenie atomów tlenu wyznacza równość: $r_1 \approx r_2$. Otrzymuje się z niej określające stężenie atomów tlenu:

$$c_{O\cdot} = \frac{k_1 c_{O_3} c_M}{k_{-1} c_{O_2} c_M + k_2 c_{O_3}} \quad (6.3.3)$$

Wyrażenie to podstawione do dowolnego równania określającego r_1 lub r_2 umożliwia zapisanie zależności szybkości od stężenia trwałych połączeń: ozonu i tlenu (M oznacza dowolną cząsteczkę: tlenu, ozonu lub innych substancji w układzie):

$$r_2 \approx r_1 \approx r = \frac{k_1 k_2 c_{O_3}^2 c_M}{k_{-1} c_{O_2} c_M + k_2 c_{O_3}} \quad (6.3.4)$$

W reakcji katalitycznej (6.2.5) wyrażenia określające szybkość poszczególnych stadiów mają następującą postać:

$$r_1 = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_{AK} \quad r_2 = k_2 c_{AK} c_B \quad (6.3.5)$$

Szybkość zmiany stężenia produktu przejściowego wyraża zależność:

$$\frac{dc_{AK}}{dt} = r_1 - r_2 \quad (6.3.6)$$

Przyjęcie, że szybkość ta wynosi zero, oznacza że:

$$r_1 \approx r_2$$

z czego wynika, że stężenie produktu przejściowego jest stałe. Jeśli uwzględni się związek

$$c_K + c_{AK} = c_{K_0}$$

to stacjonarne stężenie AK wyniesie:

$$c_{AK} = \frac{k_1 c_A c_{K_0}}{k_1 c_A + k_{-1} + k_2 c_B} \quad (6.3.7)$$

Produkt reakcji C powstaje wtedy z szybkością równą:

$$\frac{dc_{AK}}{dt} = r_2 = \frac{k_1 k_2 c_{K_0}}{k_1 c_A + k_{-1} + k_2 c_B} c_A c_B \quad (6.3.8)$$

Równanie określające szybkość zmian stężenia produktu przejściowego (6.3.6), uzupełnione o równania szybkości zmiany stężeń substratów A i B oraz produktu C:

$$\frac{dc_A}{dt} = -r_1 \quad \frac{dc_B}{dt} = -r_2 \quad \frac{dc_C}{dt} = r_2 \quad (6.3.9)$$

stanowią pełny model kinetyczny procesu katalitycznego (6.2.5). Jego przybliżeniem jest przybliżenie stanu stacjonarnego (6.3.8).

6.4. Pełny układ równań szybkości zmiany stężeń w reakcji złożonej

Równania (6.13) i (6.16) są przykładem pełnego opisu kinetycznego reakcji. Dla niektórych reakcji można niekiedy zastosować opis przybliżony, uzyskany metodą przybliżenia stanu stacjonarnego. Jest to metoda najczęściej stosowana w analizie kinetycznej reakcji złożonych. Jeśli metoda nie może być zastosowana, a także nie można przyjąć innych, nie omawianych tutaj, założeń upraszczających, to należy w opisie reakcji stosować pełny układ równań określających zmiany stężeń wszystkich składników mieszaniny reagującej. Aby wykonać obliczenia, należy zebrać dane kinetyczne, dotyczące:

- pełnego układu równań szybkości (6.3.6) i (6.3.9),
- albo równania przybliżonego (6.3.8).

W pierwszym przypadku będą to trzy stałe szybkości reakcji elementarnych składających się na reakcję złożoną (6.2.5), w drugim zaś najczęściej pewna zastępcza stała równa (por. równ. (6.3.8)):

$$k_z = \frac{k_1 k_2 c_{K_0}}{k_1 c_A + k_{-1} + k_2 c_B}$$

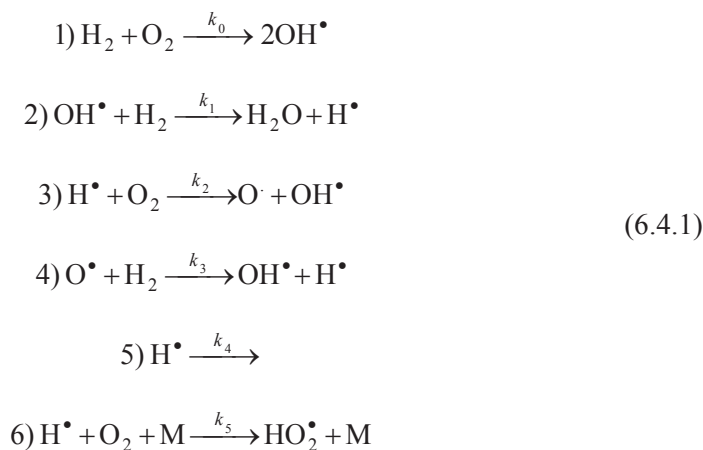
Stała ta zależy od stężeń A, B i K_0 . Jej wartość jest zazwyczaj stała w bardzo ograniczonym zakresie zmian omawianych stężeń.

Z zapisu reakcji powstawania wody można by sądzić, że nie jest to reakcja skomplikowana:



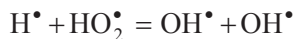
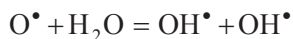
W rzeczywistości reakcja należy do reakcji łańcuchowych, tzw. rozgałęzionych, o skomplikowanym mechanizmie zależnym od stężenia reagentów, ciśnienia, temperatury, obecności innych substancji czy rodzaju powierzchni naczynia reakcyjnego.

Poniżej rozpatrzono uproszczony schemat tej reakcji pod niskim ciśnieniem i w stałej temperaturze. W początkowym etapie reakcji stężenia centrów aktywnych są na tyle małe, że można zaniedbać reakcje, których szybkość jest proporcjonalna do iloczynu stężeń nośników łańcuchów oraz reakcje, w których uczestniczy woda i nadtlenek wodoru. Uwzględniono następujące reakcje elementarne:

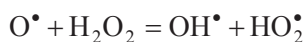
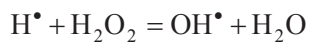
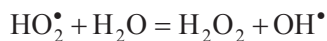
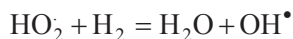
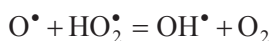
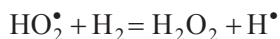
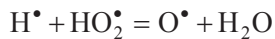


Pominięto reakcje odwrotne oraz inne, takie jak:

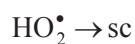
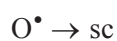
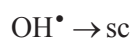
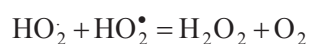
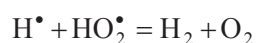
- rozgałęzianie łańcuchów



- przedłużanie łańcuchów



- zrywanie łańcuchów



Stałe szybkości reakcji ze schematu (6.4.1) są następujące (stężenie wyrażono w molach na centymetr sześcienny, czas – w sekundach, $R = 1,987 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$):

$$k_0 = 2,5 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{39000}{RT}\right)$$

$$k_1 = 6,3 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{5900}{RT}\right)$$

$$k_2 = 1,7 \cdot 10^{16} T^{-0,37} \exp\left(-\frac{18100}{RT}\right)$$

$$k_3 = 2,5 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{7700}{RT}\right)$$

$$k_4 = 240\sqrt{T} \exp\left(-\frac{8000}{RT}\right)$$

$$k_5 = 9,4 \cdot 10^{14}$$

Heterogeniczna reakcja (5) rekombinacji rodników na ściankach naczynia ma istotne znaczenie w warunkach bardzo małych ciśnień. Założono, że przebiega ona

w obszarze kinetycznym: dyfuzja atomów wodoru z objętości do ścianki jest szybka; limituje tę reakcję szybkość adsorpcji. Warunki takie odpowiadają ciśnieniu mniejszemu od ok. 100 mm Hg. Wartość stałej szybkości k_4 jest wówczas iloczynem prawdopodobieństwa adsorpcji cząstki uderzającej o ściankę i średniej prędkości tej cząstki, podzielonym przez średnicę naczynia. Zależy ona też od rodzaju materiału i stanu powierzchni ścianki. Przyjęta do obliczeń wartość stałej k_4 odnosi się do szklanych ścianek opłukanych kwasem fluorowodorowym.

Z analizy wartości stałych szybkości w temperaturze 800 K wynika, że przy jednakowych stężeniach centrów aktywnych szybkość reakcji (3) jest mniejsza od szybkości reakcji (2) 37 razy, a od reakcji (4) – 105 razy. Oznacza to, że limitującym stadium jest reakcja (3). Przyrost stężenia atomów wodoru będzie znacznie szybszy niż przyrost stężenia atomów tlenu i rodników hydroksylowych. Małe wartości stężenia tych połączeń sugerują możliwość zastosowania do nich przybliżenia stanu stacjonarnego. Otrzymujemy wtedy następujące zależności z warunków zerowania się szybkości zmian stężenia atomów tlenu i rodników hydroksylowych:

$$r_2 - r_3 \approx 0 \quad 2r_0 - r_1 + r_2 + r_3 \approx 0 \quad (6.4.2)$$

Szybkość zmiany stężenia atomów wodoru opisuje równanie:

$$\frac{dc_{H\cdot}}{dt} = r_1 - r_2 + r_3 - r_4 - r_5 \quad (6.4.3)$$

które po uwzględnieniu warunków (6.4.2) można przepisać w postaci:

$$\frac{dc_{H\cdot}}{dt} = 2r_0 + [2k_2c_{O_2} - (k_4 + k_5c_{O_2}c_M)]c_H \quad (6.4.4)$$

Równanie to należy rozwiązywać łącznie z równaniami kinetycznymi opisującymi zmianę stężenia tlenu, wodoru i rodnika HO_2 :

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = -r_0 - r_2 - r_5 \quad \frac{dc_{H_2}}{dt} = -r_0 - r_1 - r_3 + r_4 \quad \frac{dc_{HO_2}}{dt} = r_5 \quad (6.4.5)$$

Przy tym stężenia atomów tlenu i rodnika hydroksylowego wyznaczają równości:

$$c_{O\cdot} = \frac{k_2c_{O_2}}{k_3c_{H_2}}c_{H\cdot} \quad c_{OH\cdot} = 2\frac{c_{O_2}}{k_1} \left(k_0 + \frac{k_2}{+_{H_2}}c_{H\cdot} \right) \quad (6.4.6)$$

Z rozwiązania zadania wynikają następujące wnioski: Dla stechiometrycznej mieszaniny wodoru z tlenem w temperaturze 800 K stężenie atomów wodoru zależy od ciśnienia:

- pod ciśnieniem 10 mm Hg (stężenie tlenu $70 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}$, wodoru $140 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}$), odpowiadającym wartości z obszaru wybuchowego biegu reakcji stężenie atomów wodoru jest duże i niestacjonarne,
- pod ciśnieniem 90 mm Hg (wartość graniczna) układ zachowuje się bądź jak wybuchowy, bądź jak niewybuchowy,
- pod ciśnieniem 120 mm Hg (ciśnienie, pod którym reakcja zachodzi z ograniczoną szybkością) stężenie atomów wodoru ustala się na stosunkowo niskim poziomie.

6.5. Zależność szybkości reakcji od temperatury

Stała szybkości reakcji elementarnej zmienia się z temperaturą według zależności Arrheniusa:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6.5.1)$$

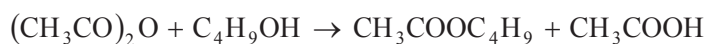
w której E oznacza energię aktywacji, A – współczynnik przedwykładniczy równania. Z równania eksponencjalnego wynika bardzo silna zależność stałej szybkości od temperatury; ze wzrostem temperatury rośnie jej wartość liczbowa.

W równaniu kinetycznym reakcji stechiometrycznie prostej oraz w zależności makrokinetycznej stała szybkości k jest na ogół sumą kilku stałych szybkości k_i . Może ona wykazywać wykładniczą zależność od temperatury (równ. 6.5.1) w ograniczonym zakresie. Jeśli zatem stała szybkości danej reakcji nie spełnia zależności (6.5.1) nawet w ograniczonym zakresie zmian temperatury, to oznacza to, że reakcja jest złożona.

Parametry równania: A i E/R wyznacza się z wartości stałej szybkości w różnych temperaturach.

6.6. Przykłady zadań

Przykład 6.1. W reakcji bezwodnika kwasu octowego (A) z izobutanołem (B) w roztworze benzenowym w temperaturze 370 K



wyznaczono stężenie kwasu octowego (P) w zależności od czasu (tabela 6.1):

Tabela 6.1. Wyniki doświadczenia. Stężenie początkowe bezwodnika (A) i izobutanolu (B) równe $c_{A0} = c_{B0} = 0,304 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$; c_P – stężenie produktu

$t, \text{ s}$	c_P $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$	c_A $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$	c_A^{-1} $\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}$	c_A^{-1} $\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-2}$
600	0,086	0,218	4,587	21,04
1200	0,138	0,166	6,024	36,29
1800	0,167	0,138	7,246	52,51
2400	0,189	0,115	8,696	75,61
3600	0,216	0,088	11,36	129,13
7200	0,250	0,054	18,52	342,93
10800	0,267	0,037	27,03	730,46
14400	0,274	0,029	34,48	1111,11

Należy ustalić postać równania kinetycznego reakcji i wyznaczyć wartość stałej szybkości, korzystając z wartości podanych w tabeli 6.1, metodą całkową oraz posługując się zróżniczkowanymi wynikami doświadczenia.

Metoda całkowa

Jeśli reakcja przebiega jak reakcja rzędu pierwszego, drugiego lub trzeciego, to jej szybkość opisuje jedno z równań kinetycznych:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad \text{lub} \quad -\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2 \quad \text{lub} \quad -\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A^3 \quad (6.6.1)$$

Równania należy rozwiązywać z warunkiem początkowym $c_{A0} = 0,304$. Po scałkowaniu otrzymuje się następujące zależności stężenia substratu A od czasu:

$$\ln c_A = \ln c_{A0} - k_1 t \quad \frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + k_2 t \quad \frac{1}{c_A^2} = \frac{1}{c_{A0}^2} + 2k_3 t \quad (6.6.2)$$

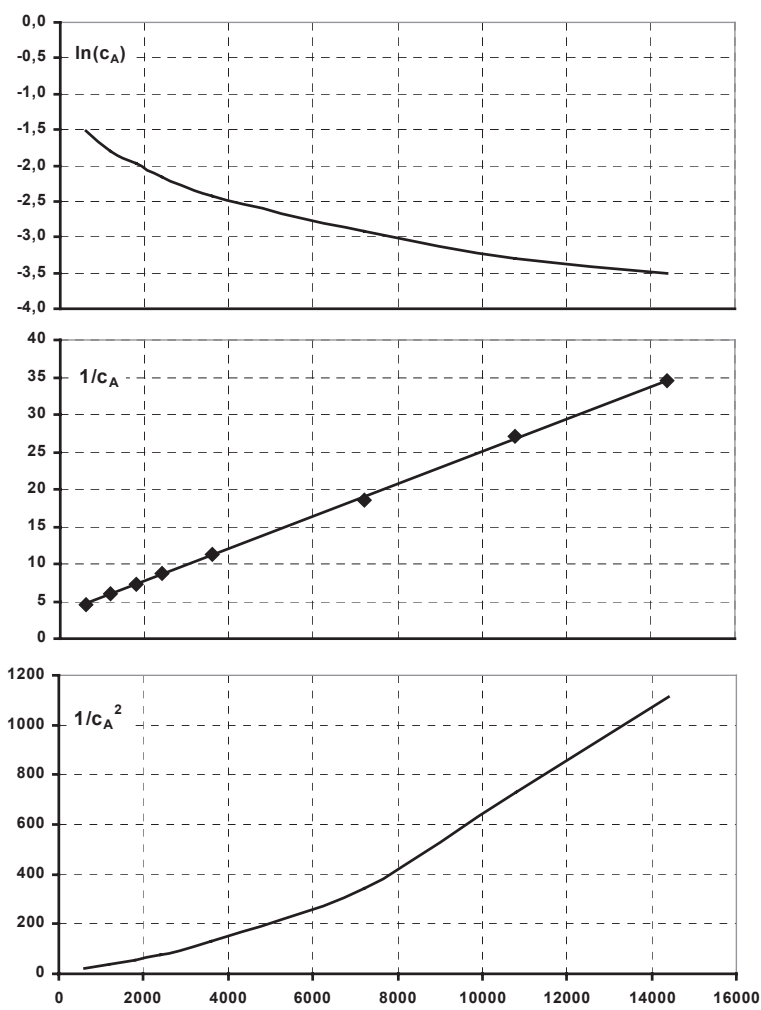
Określenie rzędu reakcji polega na sporządzeniu trzech wykresów (rys. 6.1): $\ln c_A = f(t)$, $1/c_A = f(t)$ oraz $1/c_A^2 = f(t)$. Jeżeli jeden z tych wykresów jest linią prostą, to rząd reakcji odpowiada wykładnikowi potęgowemu w równaniu określającym jej szybkość (równ. (6.6.2)).

Jak widać, jedynie dla reakcji drugiego rzędu punkty doświadczenia układają się na linii prostej.

Ten sam rezultat można otrzymać metodą rachunkową. W tym celu podstawia się doświadczone wartości stężenia w zależności od czasu do scałkowanego równania kinetycznego (6.6.2) i oblicza odpowiednie stałe szybkości. Jeżeli reakcja przebiega zgodnie z mechanizmem założonego rzędu, to obliczone wartości stałych szybkości będą stałe w granicach błędów pomiaru. Wyniki obliczeń na podstawie wszystkich danych doświadczenia i trzech analizowanych równań zestawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Wartości stałych szybkości k_1 , k_2 i k_3 dla założonego I, II i III rzędu reakcji; wyniki do przykładu 6.1

t, s	$k_1 \cdot 10^4$ s^{-1}	$k_2 \cdot 10^3$ $m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_3 \cdot 10^2$ $m^6 \cdot kmol^{-2} \cdot s^{-1}$
600	5,54	2,16	0,85
1200	5,04	2,28	1,06
1800	4,39	2,20	1,16
2400	4,05	2,25	1,35
3600	3,44	2,24	1,64
7200	2,40	2,11	2,31
10800	1,95	2,20	3,33
14400	1,61	2,09	3,82



Rys. 6.1. Sprawdzenie rzędu reakcji metodą graficzną

Warunek ten jest spełniony tylko dla stałej k_2 ; reakcja jest zatem II rzędu. Średnia wartość stałej szybkości wynosi $2,19 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Metoda różniczkowa

Metoda różniczkowa jest mało dokładna i może być użyta jedynie do wstępnej oceny rzędu reakcji. Sporządza się wykres zależności doświadczalnie wyznaczonych wartości c_A od czasu t , a następnie ustala współczynnik kierunkowy stycznej do wykresu w każdym punkcie. Postępowanie takie jest obciążone dużym błędem związanym z różniczkowaniem wyników doświadczalnych.

W prosty sposób ocenę szybkości można przeprowadzić za pomocą prostych działań algebraicznych. W tym celu należy obliczyć stosunek przyrostu określonej funkcji (równ. (6.6.2)) do czasu. Wyniki tych obliczeń zestawiono w tabeli 6.3.

W pierwszej kolumnie podano zmianę stężenia w każdym z analizowanych przedziałów czasu. W kolejnych kolumnach zestawiono średnią wartość stężenia w danym przedziale, średnią szybkość wyrażoną jako stosunek przyrostu funkcji i zmiennej niezależnej oraz stałą szybkości k_2 . Ograniczono się do równania kinetycznego II rzędu. Obliczona tą metodą średnia wartość stałej szybkości wynosi $2,14 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, jest więc bliska wartości k_2 wyznaczonej metodą całkową.

Tabela 6.3. Różniczkowa metoda określenia rzędu reakcji (do przykładu 6.1)

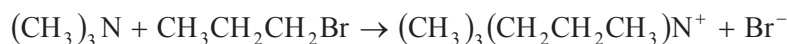
Δc_A $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	$c_{A \text{ sr}}$ $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	$-\frac{\Delta c_A}{\Delta t} \cdot 10^6$ $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$-\frac{\Delta c_A}{\Delta t} \cdot \frac{10^3}{c_A^2}$ $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
0,086	0,261	143	2,10
0,052	0,192	87	2,36
0,028	0,152	47	2,04
0,023	0,127	38	2,35
0,027	0,101	22,5	2,20
0,034	0,071	9,5	1,88
0,017	0,046	4,7	2,21
0,007	0,033	2,2	2,00

Przykład 6.2. W reakcji zachodzącej w fazie ciekłej między trójmetyloaminą (A) i *n*-bromopropanem (B) w temperaturze 412 K wyznaczono doświadczalnie następujące stopnie przemiany (tabela 6.4).

Tabela 6.4. Stopień przemiany w reakcji trójetyloaminy z bromopropanem; stężenia początkowe reagentów $c_{A0} = c_{B0} = 0,1 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-3}$

$t, \text{ s}$	$x, \%$	$c_A,$ $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-3}$	c_P $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-3}$
780	11,2	0,0888	0,0112
2040	25,7	0,0743	0,0257
3540	36,7	0,0633	0,0367
7200	55,2	0,0448	0,0552

Produktem jest sól czwartorzędowej aminy zgodnie z reakcją:



Obliczyć stałą szybkości, zakładając, że jest to reakcja nieodwracalna albo I, albo II rzędu.

Rozwiązanie. Szybkość reakcji I i II rzędu opisują równania:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1c_A \quad \text{lub} \quad -\frac{dc_A}{dt} = k_2c_Ac_B \quad (6.6.3)$$

przy czym $-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_P}{dt}$ oraz $c_A = c_B$ (w warunkach zadania).

Metoda całkowa

Po scałkowaniu równań kinetycznych otrzymuje się:

$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = k_1t \quad (6.6.4)$$

dla reakcji I rzędu oraz

$$\frac{c_P}{c_{A0}c_A} = k_2t \quad (6.6.5)$$

dla reakcji II rzędu. Po podstawieniu danych z tabeli 6.4 otrzymuje się wartości k_1 i k_2 (tabela 6.5).

Tabela 6.5. Wartości k_1 i k_2 w reakcji trójmetyloaminy z bromopropanem; wyniki obliczeń całkowych

t, s	$k_1 \cdot 10^4, \text{s}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{m}^3 \cdot \text{mmol} \cdot \text{s}^{-1}$
780	1,54	1,63
2040	1,46	1,70
3540	1,30	1,64
7200	1,12	1,71

Wartości k_2 są stałe, k_{2sr} zaś wynosi $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mmol} \cdot \text{s}^{-1}$ z błędem 2,4%. Reakcja jest więc II rzędu.

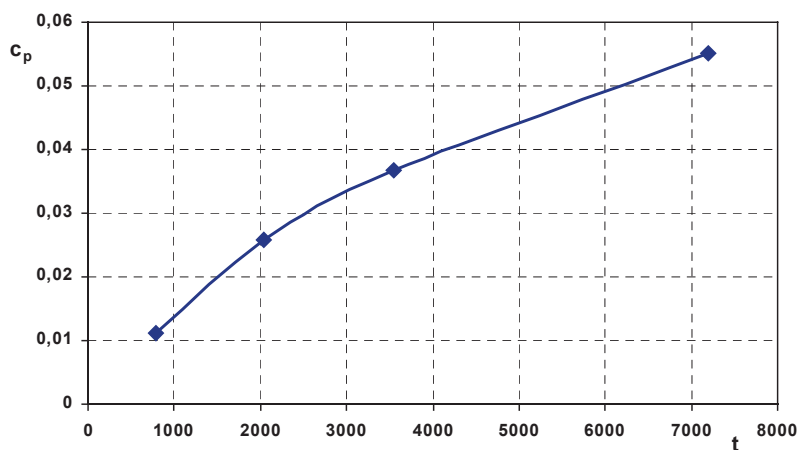
Metoda różniczkowa

Najpierw sporządzono wykres zależności stężenia produktu w czasie.

Związana z nachyleniem krzywej w danym punkcie wartość dc_P/dt jest równa szybkości reakcji, gdyż

$$\frac{dc_P}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = r \quad (6.6.6)$$

W wybranych punktach poprowadzono styczne do wykresu funkcji $c_P(t)$. Pochodną dc_P/dt obliczano z wartości współczynnika kierunkowego stycznej do wykresu w danym punkcie. Otrzymane wyniki podano w tabeli 6.6.



Rys. 6.2. Stężenie produktu P jako funkcja czasu. Reakcja trójetyloaminy z *n*-bromopropanem

Tabela 6.6. Szybkość reakcji i ocena wartości stałych k_1 i k_2 w reakcji trójmetyloaminy z bromopropanem

c_A , mmol·m ⁻³	$-\frac{dc_A}{dt} \cdot 10^5$ mmol·m ⁻³ ·s ⁻¹	$k_1 \cdot 10^4$ s ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$ mmol·m ⁻³ ·s ⁻¹
0,1	1,58	1,58	1,58
0,09	1,38	1,53	1,70
0,08	1,14	1,42	1,78
0,07	0,79	1,13	1,61
0,06	0,64	1,07	1,78
0,05	0,45	0,90	1,80

Jeżeli reakcja była pierwszego rzędu, to zgodnie z równaniem:

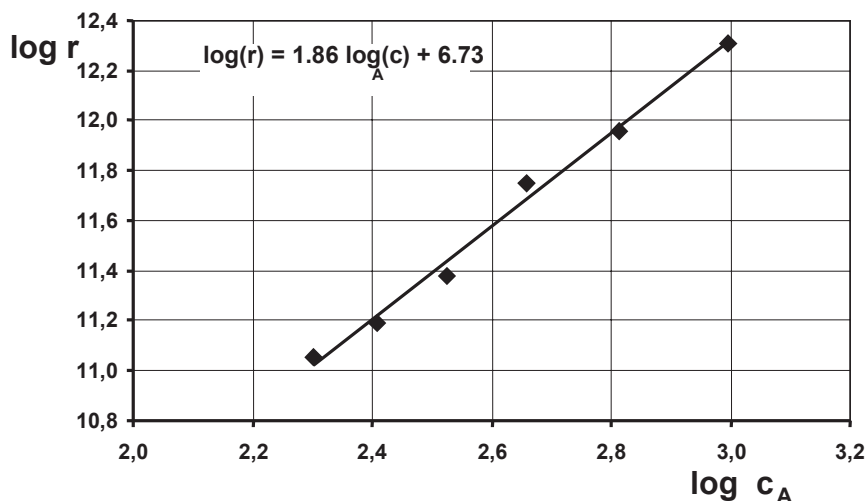
$$r = k_1 c \quad \text{lub} \quad \ln r = \ln k_1 + \ln c_A \quad (6.6.7)$$

wykres zależności $r = f(c_A)$ lub $\ln r = f \ln c_A$ byłby linią prostą. Gdyby natomiast reakcja była drugiego rzędu, wówczas zgodnie z zależnością (stężenia obu substratów są sobie równe):

$$\ln r = \ln k_2 + \ln(c_A c_B) \quad \text{lub} \quad \ln r = \ln k_2 + 2 \ln c_A \quad (6.6.8)$$

wykres zależności $\ln r = f \ln c_A$ byłby również linią prostą, ale jej współczynnik kierunkowy wyniósłby 2.

Aby zatem sprawdzić, jakiego rzędu jest omawiana reakcja, należy sporządzić wykres zależności logarytmu szybkości od logarytmu stężenia substratu A (rys. 6.3).



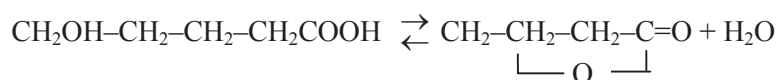
Rys. 6.3. Szybkość reakcji jako funkcja stężenia substratu; reakcja trójetyloaminy z *n*-bromopropanem

Widać, że w granicach błędu pomiarowego punkty doświadczalne leżą na linii prostej, której współczynnik kierunkowy wynosi w przybliżeniu 2. Szybkość tej reakcji opisuje zatem równanie:

$$\ln r = -6,36 + 2 \ln c_A \quad (6.6.9)$$

co oznacza, że wartość stałej szybkości wynosi $k_2 \approx 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, a reakcja jest II rzędu. Uzyskana tu wartość jest zgodna z wartością obliczoną metodą całkową. Średnia wartość wyznaczonej stałej k_2 wynosi $1,70 \cdot 10^{-3} (\pm 8\%) \text{ m}^3 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Przykład 6.3. Reakcja przemiany kwasu γ -hydroksymasłowego w lakton:



w roztworze wodnym jest odwracalną reakcją pierwszego rzędu. Dla początkowego stężenia kwasu $0,1823 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ w temperaturze 300 K stężenie laktonu w zależności od czasu podano w tabeli 6.7. Obliczyć stałe szybkości k_1 i k_2 .

Rozwiązanie. Jeśli przez A oznaczymy substrat reakcji odwracalnej, a przez B jej produkt, to szybkość reakcji opiszemy za pomocą równania:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1c_A - k_2c_B \quad (6.6.10)$$

Tabela 6.7. Stężenie laktonu w reakcji przemiany kwasu γ -hydroksymasłwego.
Dane do przykładu 6.3

t, s	$c_B, \text{ kmol/m}^{-3}$	α	$(k_1 + k_2) \cdot 10^4, \text{ s}^{-1}$
0	0	0	
1,26	0,0241	0,1322	1,588
2,16	0,0373	0,2046	1,525
3,00	0,0499	0,2737	1,567
3,90	0,610	0,3346	1,572
4,80	0,0708	0,3884	1,583
6,00	0,0811	0,4449	1,575
7,20	0,0900	0,4937	1,570
9,60	0,1035	0,5677	1,570
13,20	0,1155	0,6336	1,570
216,00	0,1328	0,7285	średnia 1,565

Wygodnie jest wprowadzić do obliczeń stopień przereagowania α . Wtedy stężenia substratu i produktu można wyrazić następująco:

$$c_A = c_{A0}(1 - \alpha) \quad \text{oraz} \quad c_B = c_{B0} + c_{A0}\alpha \quad (6.6.11)$$

Równanie kinetyczne po przekształceniach przybierze postać:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2)(\alpha_e - \alpha) \quad (6.6.12)$$

gdzie α_e jest równowagowym stopniem przereagowania.

Równanie różniczkowe jest tu zapisane dla jednej zmiennej; jest nią stopień przereagowania. Należy to równanie rozwiązać z zerowym warunkiem początkowym, jeśli na początku reakcji stężenie produktu było równe zero. Za równowagowy stopień przereagowania można przyjąć wartość stopnia przereagowania po dostatecznie długim czasie reakcji (ostatni wiersz w tab. 6.7).

Po scałkowaniu równania (6.6.12) otrzymuje się zależność między stopniem przereagowania a czasem reakcji:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_e}{\alpha_e - \alpha} \quad (6.6.13)$$

Z zależności tej można obliczyć sumę stałych szybkości reakcji dla każdego stężenia chwilowego produktu. Wyniki obliczeń zebrano w 4 kolumnie tabeli 6.7. Średnia wartość $k_1 + k_2$ wynosi $1,565 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ponieważ stosunek stałej szybkości k_1 do sumy stałych szybkości $k_1 + k_2$ jest równy równowagowemu stopniowi przereagowania:

$$\alpha_e = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (6.6.14)$$

więc dla reakcji $A \rightarrow B$ otrzymuje się $k_1 = 1,141 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, natomiast dla reakcji $B \rightarrow A$ $k_2 = 0,424 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Przykład 6.4. Reakcja przyłączenia chlorowodoru do propylenu z wytworzeniem chlorku izopropylowego:



zachodzi w obecności kwasu fosforowego jako katalizatora. Ze strony lewej na prawą jest to reakcja drugiego rzędu. Reakcja odwrotna jest pierwszego rzędu. W temperaturze 430 K dla początkowych ciśnień parcjalnych substratów równych 267 hPa otrzymano wartości ciśnienia produktu podane w tabeli 6.8.

Tabela 6.8. Ciśnienie cząstkowe chlorku izopropylowego podczas reakcji

t , ks	p_C , hPa	Prawa strona równ. (6.6.17)	$\frac{k_1 \sqrt{1+K}}{K} p_{A0} \cdot 10^4$
0,6	42	0,2203	3,671
1,2	78	0,5138	4,281
1,8	100	0,7909	4,394
2,4	112	1,0031	4,180
3,0	120	1,1857	3,952
3,6	122	1,2387	3,441
4,8	138	1,8535	3,861
6,0	141	2,0383	3,397
8,4	143	2,1861	2,603
∞	155		średnia $3,754 \cdot 10^{-4}$

Wyznaczyć wartości stałych szybkości reakcji wprost i reakcji odwrotnej.

Rozwiązanie. Symbolami A i B oznaczono substraty reakcji, symbolem C – jej produkt. W stałej temperaturze stężenie gazu jest jednoznacznie określone przez jego ciśnienie. Dlatego można zapisać równanie kinetyczne, posługując się ciśnieniami parcjalnymi składników:

$$-\frac{dp_A}{dt} = k_1 p_A p_B - k_2 p_C \quad (6.6.15)$$

Ponieważ $p_C = p_{A0} p_A$ oraz $p_{A0} = p_{A0} = 267$ hPa, więc równanie (6.6.13) możemy zapisać w postaci umożliwiającej rozdzielanie zmiennych:

$$-\frac{dp_A}{dt} = k_1(p_A + a)(p_A + b) \quad (6.6.16)$$

gdzie

$$a = \frac{1 - \sqrt{1 + 4Kp_{A0}}}{2K}, \quad b = \frac{1 + \sqrt{1 + 4Kp_{A0}}}{2K}, \quad K = \frac{k_1}{k_2}$$

Po scałkowaniu otrzymuje się:

$$k_1 \frac{\sqrt{1 + 4Kp_{A0}}}{K} t = \ln \frac{(p_{A0} + a)(p_A + b)}{(p_{A0} + b)(p_A + a)} \quad (6.6.17)$$

Wartości odpowiadające prawej stronie równ. (6.6.15) podano w trzeciej kolumnie tabeli 6.8, w czwartej zaś – wartości stałej odpowiadającej lewej stronie tego równania. Stałą K oszacowano na podstawie znajomości ciśnienia produktu po długim czasie reakcji:

$$K = \frac{155}{(267 - 155)^2} = 0,0124 \text{ hPa}^{-1}$$

Z oszacowanej średniej wartości $k_1 \frac{\sqrt{1 + 4Kp_{A0}}}{K}$ (tabela 6.8) oblicza się wartości stałych szybkości:

$$k_1 = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ hPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{oraz} \quad k_2 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Przykład 6.5. Określić zależność stałej szybkości reakcji termicznego rozkładu metanu od temperatury. Przyjąć, że reakcja jest pierwszego rzędu. Dane są wartości stopnia przereagowania metanu α w czterech różnych temperaturach (tabela 6.9).

Tabela 6.9. Wartości stopnia przereagowania metanu dla różnych czasów reakcji

t , ms	α ($T = 1600$ K)	α ($T = 1700$ K)	t , ms	α ($T = 1800$ K)	α ($T = 1900$ K)
5	0,017	0,110	1	0,118	0,436
10	0,034	0,207	2	0,223	0,682
15	0,050	0,294	3	0,315	0,821
20	0,067	0,371	4	0,396	0,891
25	0,083	0,440	5	0,467	0,943
30	0,098	0,502	6	0,531	0,968

Rozwiązanie. W reakcji pierwszego rzędu stopień przereagowania zmienia się z czasem według zależności:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt) \quad (6.6.18)$$

Jest to wielkość niezależna od stężenia początkowego substratu.

Poszukiwane wartości stałej szybkości k można wyznaczać osobno dla każdej temperatury lub w postępowaniu uwzględniającym wyniki odniesione do różnych wartości temperatury.

W pierwszym przypadku, doświadczalne wartości stopnia przereagowania α_d należy porównywać z wielkościami obliczonymi ze wzoru (6.6.16). Wielkość stałej można określić w procedurze minimalizacji funkcji odchyień:

$$S(k) = \sum_{i=1}^6 \{\alpha_{d,i} - [1 - \exp(-kt_i)]\}^2 \quad (6.6.19)$$

Można też skorzystać z zależności stałej szybkości od temperatury:

$$k = \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \quad (6.6.20)$$

i sumę rozszerzyć na 24 punkty pomiarowe:

$$S(A, B) = \sum_{i=1}^{24} \left(\alpha_{d,i} - \left(1 - \exp\left(- \exp\left(A - \frac{B}{T} \right) t_i \right) \right) \right)^2 \quad (6.6.21)$$

Wyznaczanymi wielkościami minimalizującymi funkcję S są wtedy parametry A i B .

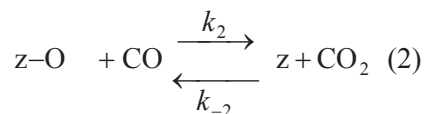
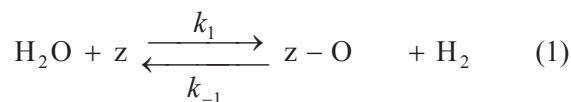
Z oszacowania poszczególnych wartości w różnych temperaturach uzyskano następujące parametry równania (6.6.18): $A = 33,606$ i $B = 51784$. Z oszacowania na podstawie równ. (6.6.19) zaś $-A = 33,665$ oraz $B = 51\,711$. Wyniki te są zbliżone.

Dla ostatniej pary liczb w tabeli 6.9 zależność $k(T)$ jest następująca:

$$k = 4,17 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{51711}{T}\right) \quad (6.6.22)$$

Dwa kolejne przykłady odnoszą się do reakcji zachodzącej na powierzchni stałego katalizatora. Reakcje elementarne tworzą wówczas tzw. zamknięty ciąg stadiów; centra aktywne, czyli reaktywne połączenia przejściowe są odtwarzane w cyklu zamkniętym. Ciągi katalityczne rozważa się w przybliżeniu stanu stacjonarnego.

Przykład 6.6. Rozważono zamknięty ciąg katalityczny z centrami aktywnymi oznaczonymi następującymi symbolami: z – miejsce aktywne na powierzchni i $z-O$ – centrum pokryte atomami tlenu:



Jest to mechanizm reakcji znanej w chemii pod nazwą reakcji gazu wodnego. Szybkości stadiów ciągu wynoszą:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_{\text{H}_2\text{O}}(z) - k_{-1} c_{\text{H}_2}(z - \text{O}) = a_1(z) - a_{-1}(z - \text{O}) \\ r_2 &= k_2 c_{\text{CO}}(z - \text{O}) - k_{-2} c_{\text{CO}_2}(z) = a_2(z - \text{O}) - a_{-2}(z) \end{aligned} \quad (6.6.23)$$

Dla prostoty iloczyn stałej szybkości i odpowiedniego dla tej stałej stężenia oznaczono dalej literą a z indeksem informującym, do jakiej reakcji elementarnej iloczyn ten odnosi się. Naturalne dla takiego ciągu jest przybliżenie stanu stacjonarnego: $r_2 \approx r_1$. Wyprowadzić wyrażenie określające szybkość tworzenia dwutlenku węgla.

Rozwiązanie. Stan stacjonarny

Dzięki równości szybkości stadiów łącznie z równaniem bilansu stężenia centrów aktywnych:

$$(z) + (z - \text{O}) = (L) \quad (6.6.24)$$

gdzie (L) oznacza całkowite stężenie centrów aktywnych, możemy podać wyrażenie określające szybkość procesu w stanie stacjonarnym:

$$r = (L) \frac{a_1 a_2 - a_{-1} a_{-2}}{a_1 + a_{-1} + a_2 + a_{-2}} \quad (6.6.25)$$

W opisie katalizy, nawet gdy liczba stadiów jest mała i pomimo ustalenia się stanu stacjonarnego dąży się do dalszych uproszczeń. Często można przyjąć, że istnieje stadium determinujące, tj. takie stadium w ciągu, które wywiera decydujący wpływ na szybkość całego procesu. Pojęcie „stadium determinujące” nie jest precyzyjnie określone. Ta wieloznaczność sprawia, że istnieją jego synonimy: stadium wyznaczające szybkość, określające szybkość, limitujące szybkość.

W dalszych rozważaniach przyjęto, że przez stadium determinujące w schemacie reakcji (1), (2) będzie to stadium, którego charakterystyka kinetyczna pojawia się w opisie kinetycznym całego procesu, a parametry kinetyczne charakteryzujące drugie stadium nie występują w opisie procesu w ogóle lub pojawiają się jako stosunek stałych szybkości, tj. w postaci stałej równowagi.

Stan stacjonarny ze stadium determinującym (2)

Jeśli założy się, że stadium (2) wyznacza szybkość reakcji (IV), to w stadium (1) ustala się stan równowagi (kwazirównowagi). Z warunku zerowania się szybkości stadium pierwszego oraz bilansu centrów aktywnych otrzymuje się następujące zależności określające szybkość:

$$r = (L) \frac{a_1 a_2 - a_{-1} a_{-2}}{a_1 + a_{-1}} \quad (6.6.26)$$

lub po przekształceniach:

$$r = (L) \frac{k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{CO}} - k_{-2} c_{\text{H}_2} c_{\text{CO}_2}}{\frac{k_1}{k_{-1}} c_{\text{H}_2\text{O}} + c_{\text{H}_2}} \quad (6.6.27)$$

W wyrażeniu określającym szybkość reakcji występują jedynie stosunki stałych szybkości stadium (1). Równanie (6.6.25) jest prostsze od równania (6.6.24). Niewielkie uproszczenie w analizowanym schemacie reakcji staje się znaczące, gdy liczba stadiów staje się większa lub gdy reakcja przebiega według innego mechanizmu.

Stan stacjonarny ze stadium determinującym (1)

Jeśli – przeciwnie niż poprzednio – założy się, że stadium (1) determinuje szybkość syntezy gazu wodnego, to w stadium (2) ustali się stan równowagi (kwazirównowagi). Z warunku zerowania się szybkości stadium drugiego oraz bilansu centrów aktywnych otrzymuje się następujące zależności określające szybkość:

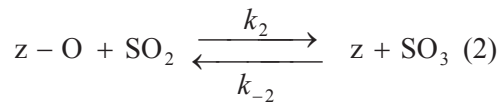
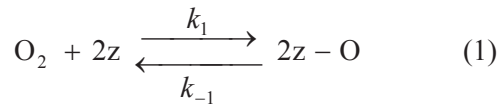
$$r = (L) \frac{a_1 a_2 - a_{-1} a_{-2}}{a_2 + a_{-2}} \quad (6.6.28)$$

lub po podstawieniu wyrażeń określających a_i :

$$r = (L) \frac{k_1 \frac{k_2}{k_{-2}} c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{CO}} - k_{-1} c_{\text{H}_2} c_{\text{CO}_2}}{\frac{k_2}{k_{-2}} c_{\text{CO}} + c_{\text{CO}_2}} \quad (6.6.29)$$

Tym razem wyrażenie określające szybkość zawiera stałe szybkości stadium pierwszego i stosunki stałych szybkości stadium drugiego. Równanie bkość (6.6.26) – podobnie jak poprzednio – jest prostsze od równania (6.6.23). Praktyczna korzyść polega na tym, że w większości przypadków łatwiej są dostępne stałe równowagi niż stałe szybkości.

Przykład 6.7. Dla reakcji utleniania dwutlenku siarki przyjęto następujący ciąg zamknięty:



Szybkości reakcji w poszczególnych stadiach ciągu wynoszą:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_{\text{O}_2} (z)^2 - k_{-1} (z - \text{O})^2 = a_1 (z)^2 - a_{-1} (z - \text{O})^2 \\ r_2 &= k_2 c_{\text{SO}_2} (z - \text{O}) - k_{-2} c_{\text{SO}_3} (z) = a_2 (z - \text{O}) - a_{-2} (z) \end{aligned} \quad (6.6.30)$$

Warunek stacjonarności: $2r_1 - r_2 = 0$. Wyprowadzić wyrażenie określające szybkość tworzenia trójtlenku siarki.

Rozwiązanie. Stan stacjonarny

Szybkość stadium (1) zależy od kwadratu stężenia centrów aktywnych; wyrażenia określające stacjonarną szybkość i kryterium stacjonarności mają zatem bardzo złożoną postać i nie będą tu nawet przytoczone. Rozważymy natomiast stan stacjonarny z odpowiednimi stadiami determinującymi.

Stan stacjonarny z (1) jako stadium determinującym

Jeśli szybkość reakcji determinuje stadium (1), to w stadium (2) ustala się kwazi-równowaga. Z warunku tego i równania bilansu centrów aktywnych otrzymuje się:

$$(z) = (L) \frac{a_2}{a_2 + a_{-2}} \quad \text{oraz} \quad (z - \text{O}) = (L) \frac{a_{-2}}{a_2 + a_{-2}} \quad (6.6.31)$$

Szybkość całej reakcji jest równa szybkości stadium (1) i wynosi:

$$r = (L)^2 \frac{a_1 a_2^2 - a_{-1} a_{-2}^2}{(a_2 + a_{-2})^2} \quad (6.6.31)$$

Po rozpisaniu prawej strony tego równania widać, że jego licznik jest wyrażeniem w postaci przypominającej prawo działania mas:

$$r = (L)^2 \frac{k_1 k_2^2 c_{\text{O}_2} c_{\text{SO}_2} - k_{-1} k_{-2}^2 c_{\text{SO}_3}^2}{(a_2 + a_{-2})^2} \quad (6.6.32)$$

Znowu w powyższych równaniach stadium (2), w którym ustala się stan równowagi, stałe szybkości występują w postaci ilorazu, czyli stałej równowagi odpowiedniego stadium.

W stanie równowagi reakcji sumarycznej:



jest oczywiście spełniona równość: $r = 0$. Wynika z niej zerowanie się licznika w zależności (6.6.30), a zarazem oznacza następującą zależność między stałymi szybkości i stałą równowagi reakcji sumarycznej:

$$\frac{k_1 k_2^2}{k_{-1} k_{-2}^2} = K \quad (6.6.34)$$

Łatwo zauważyć, że otrzymanie równania reakcji sumarycznej wymaga zsumowania równań stadiów reakcji (1) i (2) po pomnożeniu równania reakcji stadium (2) przez 2.

Stan stacjonarny z (2) jako stadium determinujące

Jeśli o szybkości reakcji decyduje stadium drugie, to w stadium pierwszym ustala się stan kwazirównowagi. Z warunku tego i równania bilansu centrów aktywnych tym razem otrzymuje się:

$$(z) = (L) \frac{\sqrt{a_{-1}}}{\sqrt{a_1} + \sqrt{a_{-1}}} \quad \text{oraz} \quad (z - O) = (L) \frac{\sqrt{a_1}}{\sqrt{a_1} + \sqrt{a_{-1}}} \quad (6.6.35)$$

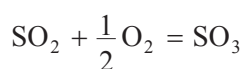
Szybkość całej reakcji jest równa szybkości stadium (2) i wynosi:

$$r = (L) \frac{a_2 \sqrt{a_1} - a_{-2} \sqrt{a_{-1}}}{\sqrt{a_1} + \sqrt{a_{-1}}} \quad (6.6.36)$$

lub po uwzględnieniu stężeń:

$$r = \frac{k_2 \sqrt{k_1} c_{\text{SO}_2} \sqrt{c_{\text{O}_2}} - k_{-2} \sqrt{k_{-1}} c_{\text{SO}_3}}{\sqrt{a_1} + \sqrt{a_{-1}}} \quad (6.6.37)$$

Licznik jest przypominającym prawo działania mas dla reakcji sumarycznej:



Z zależności (6.6.35) wynika następująca zależność między stałymi szybkości a stałą równowagi:

$$\frac{k_1^{1/2} k_2}{k_{-1}^{1/2} k_{-2}} = K^{1/2} \quad (6.6.38)$$

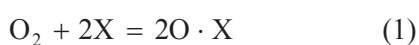
Stadium determinujące może nie istnieć w danych warunkach. Może też ulegać zmianie (przesunięciu) wraz ze zmianą warunków procesu.

Przykład 6.8. W badaniach procesu utleniania dwutlenku siarki na katalizatorze platynowym w temperaturze 750 K otrzymano wyniki podane w tabeli 6.10.

Przyjąć, że szybkość reakcji determinuje reakcja powierzchniowa między zaadsorbowanym na powierzchni katalizatora tlenem a dwutlenkiem siarki z fazy gazowej. Wyprowadzić równanie określające szybkość i obliczyć stałe tego równania.

Rozwiązanie. Katalityczna reakcja w układzie gaz–ciało stałe zachodzi w kilku etapach. Zgodnie z założeniem dyfuzja reagentów do i od powierzchni oraz w porach katalizatora jest relatywnie szybka. Pomija się je w dalszych rozważaniach. Uwzględnia się natomiast następujące etapy:

- adsorpcję tlenu na powierzchni z jednoczesną dysocjacją na atomy



- reakcję tlenu atomowego z dwutlenkiem siarki z fazy gazowej



- desorpcję produktu

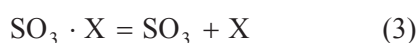


Tabela 6.10. Wyniki badania reakcji otrzymywania trójtlenku siarki w reaktorze różniczkowym

Nr pomiaru	p , kPa			r , mol·g ⁻¹ ·s ⁻¹ ·10 ⁶
	SO ₃	SO ₂	O ₂	
1	4,28	2,55	18,6	5,5
2	3,31	3,52	19,0	11,0
3	2,72	4,09	19,3	16,5
4	2,36	4,43	19,5	22
5	2,14	4,64	19,6	27,5
6	2,01	4,76	19,7	33

Ponieważ z założenia drugi z wymienionych etapów jest etapem determinującym szybkość całego procesu, więc zakłada się, że w etapie (I) i (II) osiągnany jest stan równowagi. Wówczas stężenia zaadsorbowanego tlenu atomowego i trójtlenku siarki określają równania:

$$c_{O \cdot X} = \sqrt{K_{O \cdot X} p_{O_2} c_X} \quad c_{SO_3 \cdot X} = K_{SO_3 \cdot X} p_{SO_3} c_X \quad (6.6.39)$$

gdzie $K_{O \cdot X}$ oraz $K_{SO_3 \cdot X}$ są stałymi równowagi chemisorpcji tlenu i trójtlenku siarki, c_X zaś jest stężeniem wolnych miejsc na katalizatorze.

Wyrażenie określające szybkość reakcji powierzchniowej ma postać:

$$r = k_s \left(p_{SO_2} c_{O \cdot X} - \frac{1}{K_s} c_{SO_3 \cdot X} \right) \quad (6.6.40)$$

przy czym $K_s = k_s/k_{-s}$ jest stosunkiem stałych szybkości reakcji powierzchniowej (2) z lewa na prawo i reakcji przebiegającej w kierunku przeciwnym.

Do równania (6.6.38) podstawia się wyrażenia określające stężenia zaadsorbowanego tlenu atomowego i trójtlenku siarki (6.6.37), a także stężenie c_X wyznaczone z równania bilansowego stężeń miejsc aktywnych:

$$c_\Sigma = c_X + c_{O \cdot X} + c_{SO_3 \cdot X} + K_{N_2} p_{N_2} c_X \quad (6.6.41)$$

Uwzględniono tutaj dodatkowo adsorpcję azotu.

Po wprowadzeniu dodatkowego oznaczenia:

$$K = \frac{K_s \sqrt{K_{O \cdot X}}}{K_{SO_3 \cdot X}}$$

równanie określające szybkość przybierze postać:

$$r = \frac{k_s c_\Sigma \sqrt{K_{O \cdot X}} \left(p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2}} - \frac{1}{K} p_{SO_3} \right)}{1 + \sqrt{K_{O \cdot X} p_{O_2}} + K_{SO_3 \cdot X} p_{SO_3} + K_{N_2} p_{N_2}} \quad (6.6.42)$$

Założywszy dodatkowo, że mianownik ostatniego równania można przybliżyć wyrażeniem:

$$A' + B' p_{SO_3}$$

oraz grupując stałe, otrzymuje się ostatecznie:

$$r = \frac{p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2}} - \frac{1}{K} p_{SO_3}}{A + B p_{SO_3}} \quad (6.6.43)$$

Z niezależnych badań, nie rozważanych w tym przykładzie, ustalono wartość stałej $K = 73$. Z wyników pomiarów zestawionych w tabeli 6.10 można wyznaczyć stałe A i B równania (6.6.41) (tabela 6.11).

Tabela 6.11. Obliczenie wartości pomocniczych w procedurze wyznaczania stałych w równaniu kinetycznym (6.6.41)

Nr pomiaru	p_{SO_3}	$R \cdot 10^{-6}$	$p_{\text{SO}_3} R \cdot 10^{-6}$	$p_{\text{SO}_3}^2$
1	4,28	1,99	8,52	18,32
2	3,31	1,39	4,60	10,96
3	2,72	1,09	2,965	7,398
4	2,36	0,89	2,10	5,570
5	2,14	0,75	1,605	4,580
6	2,01	0,64	1,29	4,040
Suma	16,8	6,75	21,08	50,868

Po przekształceniu równania (6.6.41) do postaci:

$$A + B p_{\text{SO}_3} = \frac{p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}} - \frac{1}{K} p_{\text{SO}_3}}{r} = R \quad (6.6.44)$$

stałe A i B można obliczyć metodą najmniejszych kwadratów:

$$B = \frac{6 \cdot 21,08 \cdot 10^6 - 16,8 \cdot 6,75 \cdot 10^6}{6 \cdot 50,868 - 16,8^2} = 5,695 \cdot 10^5$$

$$A = \frac{6,75 \cdot 50,868 \cdot 10^6 - 16,8 \cdot 21,08 \cdot 10^6}{6 \cdot 50,868 - 16,8^2} = -4,695 \cdot 10^5$$

Równanie kinetyczne opisujące szybkość reakcji utleniania dwutlenku siarki jest następujące:

$$r = \frac{p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}} - \frac{1}{73} p_{\text{SO}_3}}{5,695 p_{\text{SO}_3} - 4,695} \cdot 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{s}} \quad (6.6.45)$$

Jak wszystkie równania rzeczywistego procesu równanie to zawiera parametry doświadczalne i obowiązuje dla ściśle określonej temperatury i składu reagentów.

Przykład 6.9. Kinetykę reakcji utleniania dwutlenku siarki w określonych warunkach opisano wyrażeniem:

$$r = k_1 p_{O_2} \sqrt{p_{SO_2}} - k_2 p_{SO_3} \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_{SO_2}}} \quad (6.6.46)$$

Szybkość r jest wyrażona w molach trójtlenku siarki na 1 g katalizatora i 1 s.

Wyprowadzić zależność określającą szybkość tworzenia trójtlenku siarki (w kmolach na 1 kg katalizatora i 1 godzinę) w zależności od stopnia przemiany x wyrażonego w molach dwutlenku siarki na 1 kg mieszaniny reagentów. Przyjąć ciśnienie równe 101,325 kPa i stężenia początkowe: 7,8% obj. SO_2 , 10,8 %obj. O_2 oraz 81,4% obj. N_2 .

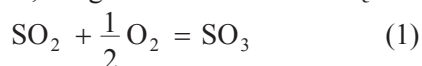
Rozwiązanie. Mieszanina reagentów ma gęstość równą $1,3946 \text{ kg/m}^3$ (przyjęto, że reagenty zachowują się jak gaz doskonały). W 1 kg mieszaniny znajduje się:

$$\frac{78}{22,4 \cdot 1,3946} = 2,497 \text{ moli } SO_2$$

$$\frac{108}{22,4 \cdot 1,3946} = 3,457 \text{ moli } O_2$$

$$\frac{814}{22,4 \cdot 1,3946} = 26,056 \text{ moli } N_2$$

Jeżeli x oznacza liczbę moli przereagowanego dwutlenku lub utworzonego trójtlenku siarki, to zgodnie ze stechiometrią reakcji:



jest $2,497 - x$ moli SO_2 , $3,457 - 0,5x$ moli O_2 oraz x moli SO_3 , a sumaryczna liczba moli mieszaniny reagującej wynosi:

$$2,497 - x + 3,457 - 0,5x + x + 26,056 = 32,01 - 0,5x$$

Szybkość reakcji (w $\text{kmol} \cdot (\text{kg kat.})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) jest więc ostatecznie równa:

$$R = 3600 \left(k_1 \frac{(3,457 - 0,5x) \sqrt{2,497 - x}}{\sqrt{(32,01 - 0,5x)^3}} - k_2 \frac{x}{32,01 - 0,5x} \sqrt{\frac{3,457}{2,497}} \right)$$

Rozdział 7

Obliczenia reaktorów chemicznych

Reaktorem chemicznym jest każdy aparat przeznaczony do prowadzenia reakcji chemicznych. Projektowanie takich aparatów, sterowanie ich pracą, a także przewidywanie skutków zmian warunków realizacji procesu z reakcją chemiczną wymaga znajomości związków między zmiennymi wejściowymi i wyjściowymi reaktora. Inaczej mówiąc, należy dysponować opisem ilościowym procesu zachodzącego w reaktorze, czyli tzw. *modelem matematycznym reaktora*. Na model składają się równania procesów przebiegających w reaktorze. Są to procesy wymiany masy i ciepła; towarzyszy im reakcja chemiczna.

W równaniach modelu uwzględnia się właściwości fizyczne składników układu, warunki mieszania mediów oraz termodynamiczny i kinetyczny opis przemiany chemicznej. Równania zapisuje się w postaci zależności od czasu. Zmienność w czasie jest cechą typową procesów okresowych i półokresowych. Procesy ciągłe mogą zachodzić w stanie określanym jako *stan ustalony*, to jest w takich warunkach, w których zmienne charakteryzujące stan układu nie zależą od czasu. Często wystarczające jest ograniczenie się do rozważań stanu ustalonego. Analiza dynamiki układu o pracy ciągłej jest potrzebna wtedy, gdy dąży się do zwiększenia dokładności opisu oraz gdy potrzebne są informacje, w jaki sposób układ przechodzi z jednego stanu ustalonego w inny.

Wszystkie modele reaktorów są modelami uproszczonymi. Są one rezultatem kompromisu między tendencją do wiernego odtworzenia zachodzących zjawisk i procesów a użytkowością zbudowanych równań. Nawet przy obecnych możliwościach maszyn cyfrowych ograniczenia opisu istnieją i wiążą się ze stopniem rozpoznania zjawiska (procesu) oraz znajomością i dokładnością danych fizykochemicznych. takich jak na przykład stałe szybkości reakcji, współczynniki dyfuzji i inne.

W podręczniku omówiono jedynie główne modele reaktorów: reaktor o działaniu okresowym, reaktory o działaniu ciągłym typu reaktor zbiornikowy (przelewowy)

i reaktor rurowy. W najprostszej wersji zakłada się albo doskonałe wymieszanie składników mieszaniny reagującej albo całkowity brak mieszania; są to wówczas modele reaktorów doskonałych. Pokazano również, jak można w niektórych przypadkach rozszerzyć możliwości stosowania tych modeli przez pominięcie niektórych założeń upraszczających. Postępowanie wymaga przeprowadzenia badań dynamiki układu i prowadzi do modeli reaktorów rzeczywistych.

7.1. Modele reaktorów doskonałych

Podstawę rozważanych modeli reaktorów stanowią zasady zachowania materii i energii. Ogólna postać takiej zasady jest następująca:

$$(\text{dopływ do układu}) = (\text{odpływ z układu})$$

$$+ (\text{zmiana w reakcji chemicznej}) + \text{szybkość zmiany w układzie} \quad (7.1.1)$$

Zasada dotyczy strumieni: masy – (ogólne równanie ciągłości masy), składnika – (równanie ciągłości dla składnika), energii (częściej entalpii) – (równanie bilansu energii).

Dla przykładu rozważmy zbiornik, do którego dopływa i z którego odpływa ciecz. Zawartość zbiornika jest intensywnie mieszana, tak że w każdym jego punkcie właściwości cieczy (w tym gęstość) są jednakowe. Przy tym założeniu bilans masy może być sporządzony dla całej zawartości zbiornika. Jeśli wprowadzi się oznaczenia:

- ciecz dopływająca: strumień o objętości q_0 , $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i gęstości ρ_0 , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
- ciecz wewnątrz zbiornika o objętości V , m^3 i gęstości ρ , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
- ciecz odpływająca: strumień o objętości q , $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i gęstości ρ , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,

to zgodnie z ogólnym równaniem bilansu (7.1.1) można napisać:

$$q_0 \rho_0 - q \rho = \frac{d(V\rho)}{dt} \quad [\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (7.1.2)$$

Różnica strumieni masy dopływającego i odpływającego jest równa szybkości gromadzenia (zanikania) masy w zbiorniku. W omawianych reaktorach chemicznych szybkość ta jest równa zeru; w reaktorze nie następuje ani nagromadzenie, ani zanikanie masy.

7.1.1. Reaktor przepływowy z doskonałym mieszaniem

Niech w zbiorniku zachodzi reakcja chemiczna



w której z substratu S powstaje produkt P. Reakcja jest nieodwracalna, więc jej szybkość opisuje równanie kinetyczne pierwszego rzędu ze stałą szybkości k :

$$r = k c_S, \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (7.1.3)$$

r jest zarówno szybkością ubywania substratu S, jak i tworzenia produktu P (por. rozdz. 6).

Bilans składnika

Poniżej napisano równanie bilansu składnika S w układzie zbiornika przelewowego z mieszaniem. Mieszanie jest tak intensywne, że można przyjąć założenie, że stężenie substratu S wewnątrz zbiornika w objętości V i w strumieniu odpływającym ze zbiornika są jednakowe. Poszczególne człony równania bilansu składnika S są następujące:

- strumień składnika dopływającego do zbiornika: $q_0 c_{S0}$ [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$],
- strumień składnika odpływającego ze zbiornika $q c_S$, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$,
- strumień składnika znikającego w reakcji $V r$, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Równanie (7.1.1) przybierze zatem postać:

$$q_0 c_{S0} - q c_S - k c_S V = \frac{d(V c_S)}{dt}, \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (7.1.4)$$

Prawa strona równania określa akumulację składnika S w zbiorniku; w rozwiązaniach konstrukcyjnych zabezpieczających przed gromadzeniem się (lub „wynoszeniem”) składnika w zbiorniku akumulacja nie występuje. Jeśli strumień o objętości q_0 i stężenie zasilania c_{S0} nie będą zmieniać się w czasie i nie występuje akumulacja, to równanie bilansu składnika zapiszemy w postaci równania:

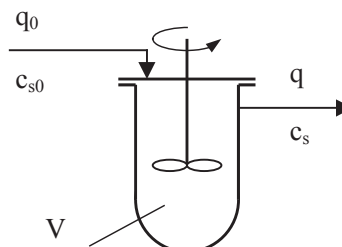
$$V = \frac{q_0 c_{S0} - q c_S}{r} \quad (7.1.5)$$

Jeśli strumień na wlocie i wylocie ze zbiornika jest taki sam, to:

$$\frac{V}{q} = \frac{c_{S0} - c_S}{r} \quad (7.1.6)$$

Stosunek objętości zbiornika i strumienia jest wielkością o wymiarze czasu; jest to umowny czas przebywania płynu w zbiorniku. Jeśli wprowadzi się stopień przereagowania – wielkość określającą, w jakim stopniu zaszła przemiana substratu S:

$$\alpha = \frac{c_{S0} - c_S}{c_{S0}} \quad (7.1.7)$$



Rys. 7.1. Reaktor zbiornikowy przelewowy z mieszaniem

to równanie (7.1.6) przybierze postać:

$$\tau = \frac{V}{q} = c_{s0} \frac{\alpha}{r} \quad (7.1.8)$$

Jest to związek czasu (względnego) przebywania mieszaniny reagującej w zbiorniku ze stężeniem substratu w strumieniu zasilającym, szybkością reakcji chemicznej i stopniem przereagowania. Obowiązuje on w warunkach ustalonej pracy. Szybkość reakcji chemicznej w reaktorze opisanym równaniem (7.1.8) jest stała i równa szybkości reakcji w strumieniu opuszczającym reaktor.

Zbiornik, w którym mieszanie strumienia zasilającego z zawartością zbiornika jest natychmiastowe, a wymieszanie tak dobre (doskonałe), że zawartość zbiornika jest w pełni jednorodna, stanowi *model reaktora zbiornikowego przelewowego*.

W modelu tym, jak widać, zakłada się doskonałe wymieszanie reagentów w każdym punkcie zbiornika o objętości V . Stężenie w strumieniu opuszczającym reaktor jest takie samo jak wewnątrz reaktora. Temperatura mieszaniny reagującej jest również wyrównana w całej objętości reaktora.

Bilans energii (entalpii)

Równanie bilansu energii płynu w reaktorze w wielu przypadkach można sprowadzić do równania bilansu entalpii. Zawiera ono wówczas następujące człony:

- strumień dopływający do układu na drodze konwekcji i przewodzenia,
- strumień odprowadzany z układu na drodze konwekcji i przewodzenia,
- strumień wydzielany (pochłaniany) w reakcji chemicznej,
- strumień odprowadzany (doprowadzany) z układu do wymiennika ciepła.

Sumując te człony, otrzymuje się wyrażenie określające szybkość zmiany entalpii wewnątrz układu:

$$q_0 \rho_0 H_0 - q \rho H + (-\Delta H_r) V r - \alpha F (T - T_s) = \frac{d(\rho V H)}{dt} \quad (7.1.9)$$

gdzie: H – entalpia mieszaniny reagującej $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, ρ – gęstość, $\text{g}\cdot\text{dm}^3$, ΔH_r – entalpia reakcji chemicznej, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, F – powierzchnia wymiany ciepła w wymienniku, m^2 , α – współczynnik wnikania ciepła od płynu do ścianki, $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T – temperatura płynu w reaktorze, K , T_s – temperatura ścianki wymiennika, K .

Równanie bilansu można rozpisać w zależności od temperatury jako zmiennej, jeśli założy się stałe wartości strumienia objętościowego q , gęstości ρ , objętości roboczej reaktora V i średnią wartość ciepła właściwego c_p oraz że entalpia jest iloczynem $c_p T$. Równanie (7.1.9) przybierze wtedy postać:

$$q \rho c_p (T_0 - T) + (-\Delta H_r) V r - \alpha F (T - T_s) = V \rho c_p \frac{dT}{dt} \quad (7.1.10)$$

gdzie T_0 jest temperaturą strumienia zasilającego.

Dalsze uproszczenie otrzyma się przy dodatkowych założeniach: o stanie ustalonym przekazywania ciepła przez ściankę i odbiorze ciepła przez płyn chłodzący w wymienniku przy zastępczych wartościach powierzchni wymiany ciepła F_z , temperatury płynu chłodzącego T_w i współczynnika przenikania ciepła k_q :

$$q\rho c_p(T_0 - T) + (-\Delta H_r) V_r - k_q F_z(T - T_w) = V\rho c_p \frac{dT}{dt} \quad (7.1.11)$$

W przeciwnym wypadku trzeba podać osobne równania bilansu ciepła dla ścianki reaktora i dla płynu chłodzącego.

W warunkach doskonałego mieszania temperatura – podobnie jak stężenie – jest wyrównana w całej objętości reaktora i prawa strona równania (7.1.10) zeruje się. Równania (7.1.8) i (7.1.11) określające, jak zmienia się stężenie i temperatura, stanowią model nieizotermicznego reaktora przepływowego z mieszaniem.

Rozważony model reaktora – zarówno równania bilansu składnika, jak i równanie bilansu energii – zbudowano, traktując układ jako całość. Równanie reaktora dla warunków pracy ustalonej jest wtedy zwykłym równaniem algebraicznym. Pełne równanie bilansu składnika jest równaniem różniczkowym zwyczajnym względem czasu.

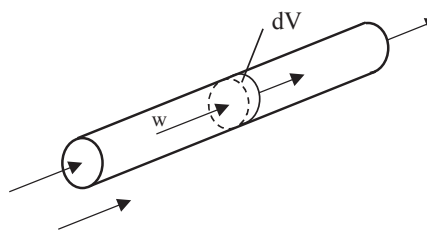
Niżej rozpatrzono układ przepływowy o znacznie bardziej skomplikowanym opisie. Pojawia się on wówczas, gdy – w odróżnieniu od pełnego mieszania – założy się całkowity brak mieszania.

7.1.2. Reaktor przepływowy tłokowy

Układy, w których występują przestrzenne gradienty właściwości takich jak stężenie i temperatura są opisywane za pomocą równań różniczkowych o pochodnych cząstkowych względem czasu i współrzędnych przestrzennych. Konsekwencją tego jest konieczność zapisania równań bilansowych dla elementu objętości dV . Poniżej podano równanie bilansu składnika S reagującego w nieodwracalnej reakcji pierwszego rzędu (I).

Bilans składnika

Założono, że w naczyniu w kształcie rury przemieszcza się płyn w sposób zbliżony do ruchu tłoka w cylindrze. W kierunku prostopadłym do osi rury właściwości płynu są jednakowe. W kierunku osi występuje gradient stężenia powodowany zachodzącą reakcją chemiczną. Równanie tym razem będzie się odnosić do elementu objętości dV wyznaczanego przekrojem poprzecznym rury F



Rys. 7.2. Reaktor rurowy

oraz punktami z oraz $z + dz$: $dV = Fdz$.

Człony równania bilansu składnika S są następujące:

- strumień składnika dopływającego do elementu dV : qc_S , $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$,
- strumień składnika odpływającego z elementu dV : $qc_S + \frac{\partial(qc_S)}{\partial z} dz$, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$,
- strumień składnika zanikającego w reakcji, w elemencie dV : dV_r , $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$,

Szybkość akumulacji składnika S w objętości dV wynosi:

$$qc_S - \left(qc_S + \frac{\partial(qc_S)}{\partial z} dz \right) - rdV = \frac{\partial(c_S dV)}{\partial t} \quad (7.1.12)$$

Założono tu stałą wartość strumienia objętościowego q . Jeśli przekrój rury F jest stały, to liniowa prędkość przepływu w będzie również stała. Po przekształceniu otrzymuje się:

$$w \frac{\partial c_S}{\partial z} + r = - \frac{\partial c_S}{\partial t} \quad (7.1.13)$$

W warunkach pracy ustalonej znika człon opisujący zmienność w czasie i otrzymuje się:

$$w \frac{dc_S}{dz} = -r \quad (7.1.14)$$

a ponieważ $wF = q$ i $Fdz = dV$, więc

$$\frac{dV}{q} = - \frac{dc_S}{r} \quad (7.1.15)$$

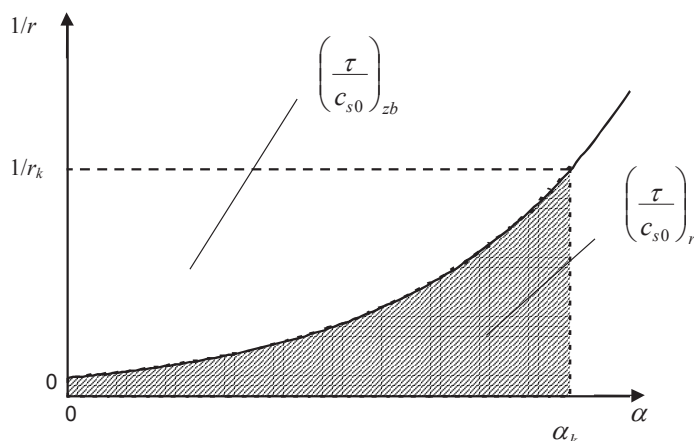
Całkując równanie (7.1.15), otrzymuje się:

$$\tau = \frac{V}{q} = - \int_{c_{S_0}}^{c_{S_k}} \frac{dc_S}{r} = c_{S_0} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{r} \quad (7.1.16)$$

Jest to podstawowe równanie reaktora z przepływem tłokowym. Podaje ono związek pomiędzy stopniem przereagowania i umownym czasem przebywania reagentów w reaktorze. W odróżnieniu od reaktora przepływowego z mieszaniem (w którym szybkość reakcji jest stała), w reaktorze tłokowym szybkość reakcji ulega zmianie w trakcie jej zachodzenia. W przypadku typowej reakcji chemicznej największa szybkość jest na wlocie do reaktora, najmniejsza zaś – w części wylotowej.

Jeśli porównamy zależność (7.1.8) dla reaktora z mieszaniem z zależnością (7.1.16) dla reaktora tłokowego, to zauważymy, że realizacja typowego procesu

w reaktorze tłokowym jest korzystniejsza niż w reaktorze z mieszaniem. Widać to również na rys. 7.3.



Rys. 7.3. Porównanie reaktorów przepływowych: z doskonałym mieszaniem i tłokowego; indeks *zb* odnosi się do reaktora zbiornikowego, indeks *r* – do reaktora rurowego

Czas umowny potrzebny do osiągnięcia tego samego stopnia przereagowania (proporcjonalny do wielkości reaktora i odwrotnie proporcjonalny do strumienia objętości), odpowiada polu prostokąta o bokach $1/r_k$ i α_k w przypadku reaktora z mieszaniem i polu pod krzywą wyznaczonemu przez odcięte 0 i α_k w przypadku reaktora tłokowego. To ostatnie pole jest mniejsze od pola prostokąta; mniejsza jest zatem wymagana objętość reaktora tłokowego dla uzyskania tego samego stopnia przereagowania. W reaktorze tłokowym można zatem zwiększyć strumień reagentów w porównaniu z reaktorem z mieszaniem, jeśli będzie zachowany ten sam stopień przereagowania.

7.1.3. Reaktor zbiornikowy z doskonałym mieszaniem

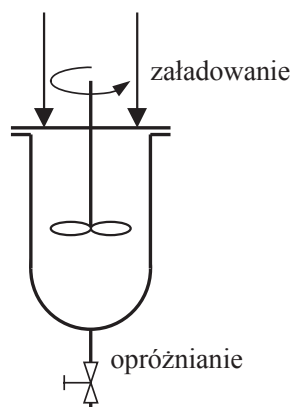
W równaniu bilansowym reaktora zbiornikowego o pracy okresowej nie występują człony związane z dopływem i odpływem strumieni reagentów i produktów (rys. 7.4).

Równanie ciągłości składnika jest wtedy tożsamością:

$$-rV = \frac{d(Vc_s)}{dt} \quad (7.1.17)$$

gdyż dla stałej objętości V jest to równanie definiujące szybkość reakcji (szybkość zanikania substratu S).

Rozważono jeszcze raz reakcję (I), w której z substratu S powstaje produkt P . Niech będzie zadana wielkość pro-



Rys. 7.4. Reaktor zbiornikowy z mieszaniem o pracy okresowej

dukcji F_P , tj. liczba moli produktu P wytwarzanego w jednostce czasu. Ponieważ z jednego mola substratu powstaje jeden mol produktu, więc z prostej proporcji:

$$\begin{aligned} F_P &= 1 \\ Vc_{S0}\alpha &= t + t_j \end{aligned}$$

uzyskuje się wyrażenie określające objętość roboczą reaktora V :

$$V = \frac{F_P (t + t_j)}{c_{S0}\alpha} \quad (7.1.18)$$

w którym t oznacza czas reakcji, natomiast t_j jest czasem „biegu jałowego” reaktora przypadającym na jedną szarżę. Czas reakcji potrzebny do osiągnięcia stopnia przereagowania α_k wyraża równanie kinetyczne reakcji:

$$t_r = c_{S0} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{r} \quad (7.1.19)$$

Prawe strony zależności (7.1.16) i (7.1.19) są takie same. W przypadku równ. (7.1.16) prawa strona oznacza umowny czas przebywania mieszaniny reagującej w reaktorze. W zależności (7.1.19) jest to rzeczywisty czas reakcji.

W omawianej reakcji nieodwracalnej pierwszego rzędu (I) szybkość reakcji opisuje wyrażenie:

$$r = kc_S = kc_{S0}(1 - \alpha) \quad (7.1.20)$$

Związek między stopniem przereagowania α_k i czasem t_r jest tutaj następujący:

$$t_r = c_{S0} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{k c_{S0}(1 - \alpha)} = \frac{1}{k} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{1 - \alpha} = -\frac{1}{k} \ln(1 - \alpha_k) \quad (7.1.21)$$

Szybkość reakcji odwracalnej pierwszego rzędu:



opisuje równanie:

$$r = kc_S - k_-c_P = kc_{S0}(1 - \alpha) - k_-c_{S0}\alpha \quad (7.1.22)$$

które można przekształcić w postać dogodną do całkowania:

$$r = kc_{S0} \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_e} \right) \quad (7.1.23)$$

w której α_e jest równowagowym stopniem przereagowania związanym ze stałą równowagi K zależnością:

$$\alpha_e = \frac{K}{1 + K} \quad (7.1.24)$$

Dla reakcji tej zależność między stopniem przereagowania α_k a czasem t_r jest następująca:

$$t_r = c_{S_0} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{kc_{S_0}(\alpha_e - \alpha)} = \frac{\alpha_e}{k} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{\alpha_e - \alpha} = -\frac{\alpha_e}{k} \ln \frac{\alpha_e}{\alpha_e - \alpha_k} \quad (7.1.25)$$

Podobnie można rozpatrywać reakcje o innej stechiometrii i innym rzędzie. Na przykład szybkość reakcji nieodwracalnej drugiego rzędu:



wynosi:

$$r = k c_A c_B \quad (7.1.26)$$

Jeśli reaguje stechiometryczna mieszanina substratów A i B, to stopień przereagowania można odnieść do dowolnego reagenta – A lub B. Jeśli jednak któryś z substratów jest doprowadzany w niedomiarze, to stopień przereagowania (zmieniający się od zera do jedności) należy odnieść do tego reagenta. W pierwszym przypadku, gdy $c_{A0} = c_{B0}$, wyrażenie określające szybkość reakcji przybierze postać:

$$r = k c_{A0}^2 (1 - \alpha)^2 \quad (7.1.27)$$

W drugim przypadku, gdy $c_{A0} < c_{B0}$, stopień przereagowania określa się dla substratu A i równanie szybkości jest następujące:

$$r = k c_{A0} (1 - \alpha)(c_{B0} - c_{A0}\alpha) = k c_{A0}^2 (1 - \alpha)(M - \alpha) \quad (7.1.28)$$

przez M oznaczono stosunek stężeń początkowych obu substratów: c_{B0}/c_{A0} . Dla $M = 1$ zależność (7.1.28) staje się zależnością (7.1.27).

Związek między końcowym stopniem przereagowania α_k i czasem t_r jest tutaj zależny od wartości M . Dla M różnego od 1 mamy:

$$t_r = c_{A0} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{k c_{A0}^2 (1 - \alpha)(M - \alpha)} = \frac{1}{k c_{A0}} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)(M - \alpha)} \quad (7.1.29)$$

W dalszych rozważaniach miejsca zerowe trójmianu stanowiącego odwrotność funkcji podcałkowej oznaczono przez $\alpha_{1,2}$:

$$\alpha_{1,2} = \frac{1}{2} \left(1 + M \pm \sqrt{(1 + M)^2 + 4M} \right) \quad (7.1.30)$$

Otrzymuje się wówczas następujące wyrażenie określające czas reakcji:

$$t_r = \frac{1}{kc_{A0}} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{(\alpha - \alpha_1)(\alpha - \alpha_2)} = \frac{1}{kc_{A0}(\alpha_1 - \alpha_2)} \ln \frac{\alpha_2(\alpha_k - \alpha_1)}{\alpha_1(\alpha_k - \alpha_2)} \quad (7.1.31)$$

Dla $M = 1$ wyrażenie określające czas reakcji przyjmuje prostszą postać:

$$t_r = \frac{1}{kc_{A0}} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^2} = \frac{1}{kc_{A0}} \frac{\alpha_k}{1 - \alpha_k} \quad (7.1.32)$$

W reakcji odwracalnej drugiego rzędu w obu kierunkach:



o szybkości $r = kc_Ac_B - k_-c_Cc_D$ odpowiednie wyrażenia określające szybkość reakcji oraz związek między czasem reakcji a stopniem przereagowania są następujące (rozpatrzono jedynie przypadek, gdy substraty występują w stosunku stechiometrycznym i stężenia początkowe produktów są równe zeru):

$$r = kc_{A0}^2(1 - \alpha)^2 - k_-c_{A0}^2\alpha^2 \quad (7.1.33)$$

Równanie (7.1.33) po przekształceniach można zapisać następująco:

$$r = kc_{A0}^2 \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_e}\right) \left(1 + \frac{\alpha}{\alpha_e} - 2\alpha\right) \quad (7.1.34)$$

gdzie równowagowy stopień przereagowania wynosi:

$$\alpha_e = \frac{K - \sqrt{K^2 - K(K-1)}}{K-1} \quad (7.1.35)$$

Zależność czasu od wymaganego stopnia przereagowania jest już bardziej skomplikowana:

$$t_r = \frac{\alpha_e^2}{kc_{A0}} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{(\alpha_e - \alpha)(\alpha_e - (2\alpha_e - 1)\alpha)} \quad (7.1.36)$$

7.2. Najprostsze modele reaktorów rzeczywistych

W rzeczywistym przepływie mieszaniny reagującej nie występuje ani całkowite wymieszanie, ani ruch tłokowy płynu. Efektywnym sposobem uwzględnienia odstępstwa od warunków doskonałych jest wprowadzenie do modelu parametru doświad-

czalnego – jednego lub większej liczby. Parametr wyznacza się z wyników uzyskanych w badaniach dynamiki układu przepływowego.

Poniżej przedstawiono dwa modele z jednym parametrem. Są to: model z dyspersją wzdłużną i model komórkowy.

7.2.1. Model z dyspersją wzdłużną

Dokonanie założenia, że w reaktorze rurowym występuje wymiana masy (i ciepła) między elementami płynu w kierunku osi prowadzi do modelu reaktora rurowego z dyspersją wzdłużną. Przemieszanie wzdłużne jest wynikiem oddziaływania dyfuzji cząsteczkowej, wirowej oraz czynników powodujących nierównomierny przepływ masy. Ich wpływ uwzględnia się przez wprowadzenie sumarycznego współczynnika, zwanego współczynnikiem dyspersji osiowej (wzdłużnej) E_z .

Zakłada się, że strumień składnika N przemieszczający się przez jednostkę przekroju poprzecznego wyraża równanie:

$$N = -E_z \frac{\partial c}{\partial z} \quad (7.2.1)$$

Równanie ciągłości zapisane dla substratu S i elementu objętości $dV = Fdz$ przybierze w tym przypadku postać:

$$wFc_S + FN_S - \left(wFc_S + FN_S + \frac{\partial (wFc_S + FN_S)}{\partial z} dz \right) - rFdz = \frac{\partial (c_S F dz)}{\partial t} \quad (7.2.2)$$

Dla stałego przekroju F reaktora po podzieleniu przez dV i uporządkowaniu otrzymuje się:

$$-\frac{\partial (wc_S)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(E_z \frac{\partial c_S}{\partial z} \right) - r = \frac{\partial c_S}{\partial t} \quad (7.2.3)$$

Porównując ostatnie równanie z równaniem (7.1.13) dla przepływu tłokowego wiadać wyraźnie, że zawiera ono dodatkowy człon z parametrem E_z . W warunkach ustalonego przepływu ze stałą prędkością liniową w i stałym współczynnikiem E_z jest to równanie różniczkowe drugiego rzędu:

$$E_z \frac{d^2 c_S}{dz^2} - w \frac{dc_S}{dz} - r = 0 \quad (7.2.4)$$

Często do równania reaktora z dyspersją osiową w miejsce współczynnika E_z wprowadza się wielkość bezwymiarową, tzw. liczbę Pecleta Pe :

$$Pe_z = \frac{wL}{E_z} \quad (7.2.5)$$

gdzie L jest długością reaktora. Wówczas równanie (6.6.15) można przepisać w postaci:

$$\frac{1}{Pe_z} \frac{d^2 c_S}{dZ^2} - \frac{dc_S}{dZ} - \frac{L}{w} r = 0 \quad (7.2.6)$$

z bezwymiarową długością $Z = z/L$.

Stosunek długości reaktora i liniowej prędkości przepływu jest równy umownemu czasowi przebywania mediów w reaktorze (wielkość τ wprowadzono, gdy omawiano reaktor tłokowy). Znając wartość liczby Pecleta i rozwiązując równanie (7.2.6), można analitycznie lub liczbowo określać stężenie lub stopień przereagowania substratu S .

Gdy liczba Pecleta osiąga dużą wartość, można nie uwzględniać osiowego przeniesienia masy w reaktorze i stosować do opisu model reaktora tłokowego. Rzeczywiście, gdy pominiemy pierwszy człon równania (7.2.6), otrzymamy równanie opisujące przepływ tłokowy płynu (por. równ. (7.1.16)). Dla reaktora rzeczywistego wyznacza się wartość liczby Pecleta, badając zachowanie się układu przepływowego w czasie. Badania takie są podstawą również innych modeli. Wyniki opracowuje się, korzystając z rachunku prawdopodobieństwa i praw statystyki.

Pomiar rozkładu czasu przebywania

W celu uzyskania informacji o naturze procesów mieszania zachodzących wewnątrz reaktora wykonuje się pomiary polegające na śledzeniu zachowania się substancji wprowadzonej do układu, tzw. traser (płynu wskaźnikowego). Traser nie reaguje z płynem przepływającym przez reaktor. Wprowadza się go najczęściej w niewielkiej ilości, tak by nie zaburzać głównego strumienia imitującego mieszaninę reagującą. W strumieniu odpływającym z reaktora mierzy się stężenie traseru w funkcji czasu. Jeśli porcja traseru podana jest w bardzo krótkim czasie (granicznie – impulsowo), to uzyskana zależność stanowi *charakterystykę dynamiczną* reaktora typu C. (Przy innym sposobie wprowadzania traseru otrzymuje się charakterystykę innego typu). Przedstawia się ją najczęściej w postaci stosunku stężenia traseru w strumieniu odpływającym do stężenia wynikającego z wprowadzonej ilości płynu kontrolnego.

Po dostatecznie długim czasie obserwacji cała wprowadzana substancja opuści oczywiście reaktor. Ta oraz inne cechy funkcji $C(t)$ pozwalają przypisać charakterystyce dynamicznej właściwości *funkcji gęstości rozkładu* $E(t)$ definiowanej w ujęciu probabilistycznym. Jest ona miarą rozkładu czasu przebywania elementów płynu w reaktorze.

Funkcja gęstości rozkładu czasu przebywania

Z funkcją $E(t)$ są związane tzw. momenty rozkładu, a w szczególności średnia stanowiąca pierwszy moment:

$$(\text{średnia}) = \int_0^{\infty} tE(t) dt \quad (7.2.7)$$

oraz wariancja rozkładu, będąca drugim momentem (centralnym, tj. odniesionym do średniej):

$$(\text{wariancja}) = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - (\text{średnia})^2 \quad (7.2.8)$$

Średnia oznacza w tym przypadku średni czas przebywania płynu w reaktorze; jest on dalej oznaczany symbolem τ . Wariancja jest oznaczana symbolem σ^2 .

Jeśli w doświadczeniu określi się charakterystykę dynamiczną $C(t)$, to ponieważ funkcja $C(t) = E(t)$, więc można obliczyć wielkości: τ i σ^2 . Dla płynu o nie zmieniającej się gęstości średni czas przebywania τ jest równy umownemu czasowi przebywania, obliczanemu jako stosunek objętości reaktora i strumienia objętościowego reagentów:

$$\tau = \frac{V}{q} \quad (7.2.9)$$

Związek wariancji z liczbą Pecleta

Wariancję rozkładu czasu przebywania można związać z parametrem modelu. W modelu reaktora z dyspersją wzdłużną jest to następująca zależność:

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe_z^2} (Pe_z - 1 + \exp(-Pe_z)) \tau^2 \quad (7.2.10)$$

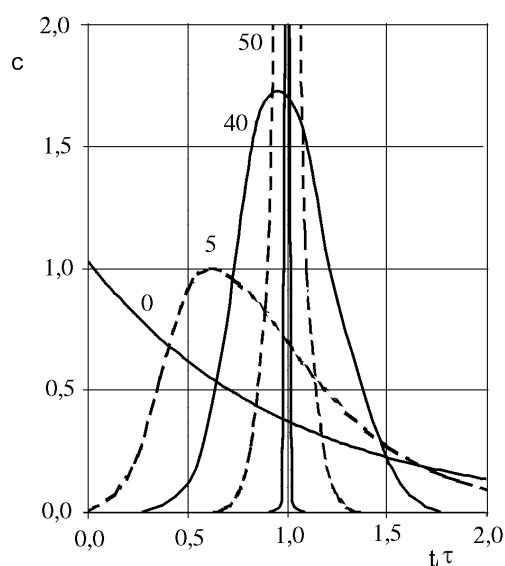
Umożliwia ona obliczenie liczby Pecleta występującej w modelu reaktora rzeczywistego.

W innych modelach reaktora korzysta się z odpowiednich, właściwych dla danego modelu, związków pomiędzy wariancją i parametrem modelu. Przykład takiego związku podano w omówionym niżej tzw. modelu komórkowym.

7.2.2. Model komórkowy reaktora

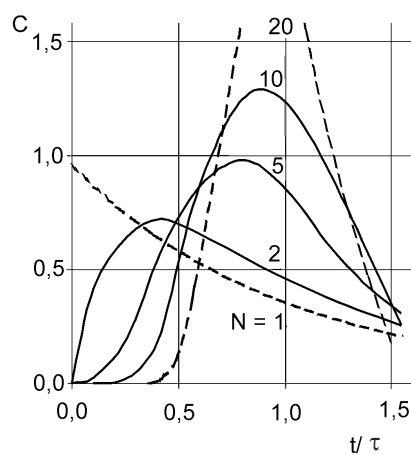
Z rysunku 7.5 widać, że jeśli liczba Pecleta osiąga duże wartości, to charakterystyka dynamiczna reaktora odpowiada pojedynczemu, krótkotrwałemu impulsowi. Taką charakterystyką odznacza się właśnie reaktor tłokowy. Jeśli zaś liczba Pecleta przybiera wartości małe, to kształt charakterystyki staje się typowy dla reaktora z doskonałym mieszaniem.

W układzie szeregowo połączonych reaktorów z doskonałym mieszaniem rozkład czasu przebywania elementów płynu jest rozkładem pośrednim między granicznymi profilami reaktora tłokowego i pojedynczego reaktora z doskonałym mieszaniem (rys. 7.6).



Rys. 7.5. Charakterystyka dynamiczna układu przepływowego z mieszaniem wzdłużnym – krzywe dla różnych wartości liczby Pecleta

Widać, że krzywe z rys. 7.6 są podobne do krzywych przedstawionych na rys.7.5. Gdy $N = 1$ oraz $N = \infty$, otrzymuje się modele przepływów doskonałych – z mieszaniem oraz tłokowy. Dla pośrednich wartości N model opisuje zatem różny stopień przemieszania wzdłużnego w reaktorze. Taki model, w którym wykorzystano układ reaktorów z doskonałym mieszaniem, nazywa się modelem komórkowym. Parametrem modelu jest liczba reaktorów N . Jest ona związana z wariancją rozkładu czasu przebywania prostym wzorem:



Rys. 7.6. Charakterystyka dynamiczna układu N reaktorów z doskonałym mieszaniem

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \tau^2 \quad (7.2.11)$$

Ten najprostszy model komórkowy reaktora jest zbudowany z N jednakowych reaktorów z doskonałym mieszaniem. Jeśli reaktory są różnej wielkości, to model komórkowy staje się bardziej złożony, ale może on jednak z większą dokładnością odwzorowywać doświadczalną charakterystykę dynamiczną rzeczywistego reaktora.

W analizowanej już reakcji pierwszego rzędu (I), dla n -tego reaktora modelu komórkowego otrzymuje się:

$$\frac{c_{S,n}}{c_{S,n-1}} (1 + k\tau_n) = 1 \quad (7.2.12)$$

gdzie $\tau_n = V_n/q$.

Stężenie nieprzereagowanego substratu na wylocie z układu N reaktorów z doskonałym mieszaniem opisuje wzór:

$$c_{S,k} = c_{S_0} \left(1 + \frac{k\tau}{N} \right)^{-N} \quad (7.2.13)$$

gdzie τ jest czasem przebywania płynu w układzie.

Znając wartość parametru N , można obliczyć końcowe stężenie substratu S lub oczekiwany stopień przereagowania.

Przedstawione modele reaktorów rzeczywistych wskazują na duże znaczenie znajomości dynamiki układu przepływowego. Otrzymana charakterystyka dynamiczna C (będąca równocześnie funkcją gęstości rozkładu czasu przebywania E), umożliwia bowiem – poprzez odpowiednią zależność wariancji od parametru – określenie parametru rozważanego modelu reaktora. Można również wykorzystać bezpośrednio funkcję gęstości E w tzw. modelu całkowitej segregacji.

7.2.3. Model całkowitej segregacji

Można rozważyć, czy proces mieszania płynu w reaktorze zachodzi w skali pojedynczych cząsteczek, czy też ich zespołów. Jeżeli założyć, że wprowadzany płyn tworzy skupiska złożone z wielu cząsteczek – pozostające w takim stanie aż do opuszczenia aparatu – otrzymuje się model całkowitej segregacji. Wydaje się on wielce prawdopodobny w odniesieniu do pewnych reakcji heterogenicznych, np. w układzie ciało stałe–płyn.

W modelu tym stężenie substratu S zanikającego w reakcji (I) w elemencie płynu o czasie przebywania t jest określane jak w reaktorze o pracy okresowej. Oznaczając to stężenie jako $c_s(t)$ i uwzględniając poszczególne elementy płynu opuszczające reaktor, otrzymuje się średnie stężenie substratu w strumieniu wylotowym:

$$c_{S, \dot{s}r} = \int_0^{\infty} c_S(t) E(t) dt \quad (7.2.14)$$

W zależności tej iloczyn $E(t)dt$ oznacza ułamek elementów płynu w strumieniu opuszczającym reaktor, dla których czas przebywania wynosi od t do $(t + dt)$.

Jako przykład podano zależności dla reakcji w układzie dwufazowym. Przyjęto następujące założenia:

- segregacja występuje w skali pojedynczego ziarna fazy rozproszonej w kształcie kuli,
- reakcja zachodzi na powierzchni zmniejszającego się rdzenia ziarna substratu S,
- szybkość zużywania się substratu r_S , określająca szybkość zmiany średnicy nieprzereagowanego ziarna, nie zależy od średnicy ziarna,
- proces jest kontrolowany reakcją chemiczną, tj. szybkości dyfuzji substratu gazowego i produktu gazowego do i z wnętrza ziarna są znacznie większe od szybkości reakcji.

Dla $t = t_z = d_0/r_S$, $\alpha_S = 1$ stopień przereagowania pojedynczego ziarna α_S jest określony stosunkiem rozłożonej części ziarna do jego początkowej objętości (o średnicy d_0):

$$\alpha_S(t) = 1 - \left(\frac{d_0 - r_S t}{d_0} \right)^3 \quad \text{dla} \quad t \leq \frac{d_0}{r_S} \quad (7.2.15)$$

W układzie wielu cząstek surowca stałego S o tej samej wielkości d_0 średni stopień jego przereagowania wynika z zastosowania równ. (7.2.14):

$$1 - \alpha_{S, \dot{s}r} = \int_0^{t_z} (1 - \alpha_S(t)) E(t) dt \quad (7.2.16)$$

skąd po przekształceniu otrzymuje się:

$$\alpha_{S, \dot{s}r} = 1 - \int_0^{t_z} \left(\frac{d_0 - r_S t}{d_0} \right)^3 E(t) dt \quad (7.2.17)$$

Jeśli przyjmie się na przykład, że w reaktorze mieszanie jest doskonałe, czyli przyjmie funkcję gęstości czasu przebywania w postaci:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (7.2.18)$$

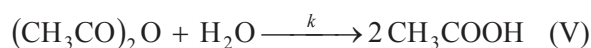
to przybliżone obliczenie całki z zależności (7.53) prowadzi do wyrażenia:

$$\alpha_{S, \dot{s}r} = 3 \frac{\tau}{t_z} - 6 \left(\frac{\tau}{t_z} \right)^2 + 6 \left(\frac{\tau}{t_z} \right)^3 \left(1 - \exp\left(-\frac{t_z}{\tau}\right) \right) \quad (7.2.19)$$

W mieszaninie cząstek stałych o różnej średnicy należy dokonać uśrednienia względem wielkości cząstek.

7.3. Przykłady obliczeń projektowych

Przykład 7.1. Do reaktora przepływowego o objętości $V = 10 \text{ dm}^3$ zaopatrzonego w mieszadło doprowadza się wodny roztwór bezwodnika kwasu octowego o strumieniu objętościowym $q = 0,04 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i stężeniu $c_0 = 300 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Stała szybkości reakcji:



prowadzonej w dużym nadmiarze wody wynosi $k = 0,0051 \text{ s}^{-1}$. Obliczyć stężenie bezwodnika oraz kwasu w strumieniu opuszczającym reaktor w stanie ustalonym.

Rozwiązanie. Oznaczono przez c_A stężenie bezwodnika kwasu, przez c_B – stężenie kwasu. Z dobrym przybliżeniem spełniona jest równość:

$$c_B = 2(c_{A0} - c_A) \quad (7.3.1)$$

Równanie ciągłości składnika A w stanie ustalonym ma postać:

$$qc_{A0} - qc_{A_k} = rV \quad (7.3.2)$$

z której można obliczyć stężenie substratu A w strumieniu wylotowym z reaktora:

$$c_{A_k} = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau} \quad (7.3.3)$$

gdzie $\tau = V/q$ jest umownym czasem przebywania, który w warunkach zadania wynosi 250 s.

Ze zależności (7.3.3) otrzymuje się końcowe stężenie bezwodnika:

$$c_{A_k} = \frac{300}{1 + 1,275} = 131,9 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Stożenie przereagowania substratu A jest więc równy:

$$\alpha = \frac{c_{A0} - c_{A_k}}{c_{A0}} = \frac{300 - 131,9}{300} = 0,56$$

Stężenie kwasu octowego wynosi wtedy $336,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Można łatwo sprawdzić, że jeśli umowny czas przebywania byłby dwukrotnie większy, tj. wynosił 500 s, to stopień przereagowania byłby równy ok. 0,72. Dalsze zwiększanie czasu przebywania powoduje coraz mniejszy przyrost stopnia przereagowania. I tak, jeśli umowny czas wyniesie 1000 s, to stopień przereagowania osiągnie wartość bliską 0,84.

Przykład 7.2. W pojedynczym reaktorze przepływowym z doskonałym mieszaniem w reakcji nieodwracalnej pierwszego rzędu osiąga się stopień przereagowania

równy 0,9. Jeśliby zastąpić ten reaktor baterią dwóch bliźniaczych reaktorów połączonych ze sobą szeregowo, to

- jaki stopień przereagowania można uzyskać przy takiej samej objętości baterii, jaką miał reaktor pojedynczy, jeśli zachowa się również strumień objętości?
- o ile zwiększy się strumień objętości, jeśli zachowa się taką samą przemianę substratu?

Rozwiązanie. Dla pojedynczego reaktora z równania ciągłości substratu otrzymuje się:

$$k\tau_p = \frac{c_{A0}}{c_A} \alpha = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{0,9}{0,1} = 9 \quad (7.3.4)$$

Zachowanie tego samego czasu przebywania

Ponieważ w baterii reaktorów czas przebywania $\tau_b = \tau_p$, więc wobec takich samych objętości obu reaktorów baterii, czas przebywania w każdym z tych reaktorów wyniesie $\tau = 4,5$ jednostek czasu.

W pierwszym reaktorze stężenie substratu w strumieniu opuszczającym reaktor wyniesie:

$$c_{A,1} = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau} \quad (7.3.5)$$

W drugim reaktorze nastąpi dalsze zmniejszenie stężenia do wartości:

$$c_{A,2} = \frac{c_{A,1}}{1 + k\tau} \quad (7.3.6)$$

Z obu zależności otrzymuje się:

$$c_{A,2} = \frac{c_{A0}}{(1 + k\tau)^2} \quad (7.3.7)$$

gdzie

$$c_{A,2} = c_{A0}(1 - \alpha_b)$$

Ostatecznie stopień przereagowania oblicza się z równania:

$$\alpha_b = 1 - \frac{1}{(1 + 4,5)^2} = 0,967$$

W baterii reaktorów o tej samej objętości jak pojedynczy reaktor z doskonałym mieszaniem stopień przereagowania jest większy; w warunkach przykładu o 0,067.

Zachowanie tego samego stopnia przereagowania

Jeśli stopień przereagowania w baterii będzie taki sam jak w pojedynczym reaktorze, to z równań (7.3.5) i (7.3.6) otrzymuje się:

$$c_{A_0}(1 - \alpha) = \frac{c_{A_0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)} \quad (7.3.8)$$

przy czym oczywiście $\tau_1 = \tau_2$.

Wielkość $k\tau_1$ jest więc równa:

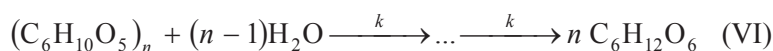
$$k\tau_1 = \sqrt{10} - 1$$

Stosunek wielkości $k\tau_p$ odpowiadający pojedynczemu reaktorowi i wielkości $(2k\tau_1)_b$ odpowiadającej baterii – wobec równych objętości reaktorów zestawionych w baterii – jest równy stosunkowi strumieni objętości: baterii i pojedynczego reaktora:

$$\frac{k\tau_p}{(k\tau_1)_b} = \frac{q_b}{q_p} = \frac{9}{2(\sqrt{10} - 1)} \approx 2,1 \quad (7.3.9)$$

Strumień objętościowy reagentów w baterii reaktorów z doskonałym mieszaniami można zwiększyć 2,1 razy w stosunku do strumienia objętości dla pojedynczego reaktora z doskonałym mieszaniami.

Przykład 7.3. Wodną zawiesinę krochmalu poddaje się hydrolizie kwasowej w reaktorze zbiornikowym o pracy okresowej według sumarycznego równania reakcji:



Z zawiesiny poreakcyjnej można wydzielić w dalszej przeróbce wytworzony cukier gronowy.

Podać zależność określającą stopień rozkładu krochmalu w czasie reakcji w objętości V . Obliczyć średnią produkcję cukru na godzinę, jeśli w jednej szarży poddaje się hydrolizie 200 kg krochmalu w przeliczeniu na czysty substrat.

Założyć, że czas napełniania i opróżniania reaktora wynosi 1400 s, a całkowity czas całego cyklu – 10 800 s. Stała szybkości reakcji wynosi $k = 0,0001 \text{ s}^{-1}$. Zaniedbać reakcję zachodzącą w okresie napełniania i opróżniania reaktora.

Rozwiązanie. Przez A oznaczono stężenie krochmalu. Zgodnie z równaniem kinetycznym reakcji pierwszego rzędu, stopień przereagowania substratu A wyniesie:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt) = 1 - \exp(-0,94) = 0,609$$

Jak widać, jest to wartość niezależna od stężenia początkowego substratu oraz od objętości reaktora V .

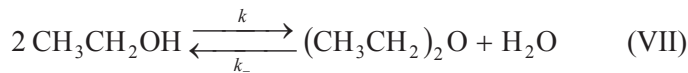
Zgodnie z równaniem stechiometrycznym z 1 kg substratu A otrzymuje się ok. 1,11 kg cukru gronowego B. Jeśli stopień przereagowania wynosi α , to będzie się otrzymywać $m_B = 1,11\alpha$ kg B z 1 kg A.

Średnią produkcję na godzinę można obliczyć, uwzględniając rzeczywisty czas reakcji i czas biegu jałowego reaktora:

$$M_B = \frac{200m_B}{(t + t_j)} 3600 = \frac{200 \cdot 1,11 \cdot 0,609 \cdot 3600}{10800} = 45 \text{ kg}$$

Produkcja w jednej szarzy wynosi więc 135 kg.

Przykład 7.4. Reakcję:



proceedzi się w obecności katalizatora w reaktorze rurowym. Szybkość rozkładu alkoholu (substratu A) jest opisana równaniem kinetycznym:

$$r = \frac{kK_A \left(p_A^2 - \frac{p_B p_C}{K} \right)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C)^2}, [\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (7.3.10)$$

w którym B oznacza eter, C zaś wodę. Wielkości K , K_A , K_B i K_C oznaczają: stałą równowagi reakcji oraz stałe równowagi adsorpcji A oraz desorpcji B i C. Wielkość k jest stałą szybkości reakcji zachodzącej z lewej strony na prawą.

W temperaturze 290 K i pod ciśnieniem 0,2 MPa wartości tych stałych są następujące:

$$k = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_A = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

$$K_B = 8,7 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$$

$$K_C = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

Obliczyć ilość katalizatora niezbędną do przemiany 70% substratu podawanego ze strumieniem masy równym $23 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$. W obliczeniach założyć model reaktora tłokowego.

Rozwiązanie. Z równania ciągłości składnika A w stanie ustalonym w reaktorze tłokowym otrzymuje się:

$$dF_A + r dW = 0 \quad (7.3.11)$$

gdzie $F_A = F_{A0}(1 - \alpha)$ jest strumieniem molowym substratu A, W jest masą katalizatora, zatem

$$W = F_{A,0} \int_0^{0,7} \frac{d\alpha}{r} \quad (7.3.12)$$

(por. równ. (7.1.16) określające objętość reaktora typu łokowego).

W warunkach zadania wielkości strumienia zasilania i stopnia przereagowania wynoszą:

$$F_{A,0} = \frac{23}{46} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$p_i = px_i$$

gdzie x_i jest ułamkiem molowym składnika i

$$\alpha = \frac{F_{A,0} - F_A}{F_{A,0}} = \frac{x_{A,0} - x_A}{x_{A,0}} = 1 - x_A \quad (7.3.13)$$

gdź $x_{A0} = 1$.

Na podstawie tych zależności szybkość reakcji można wyrazić jako funkcję stopnia przereagowania. Masę katalizatora obliczymy wówczas z zależności:

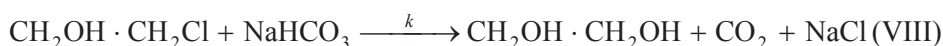
$$W = F_{A,0} \int_0^{0,7} \frac{(1 + K_A p(1 - \alpha) + 0,5 K_B p \alpha + 0,5 K_C p \alpha)^2 d\alpha}{k K_A p^2 \left((1 - \alpha)^2 - \frac{0,25 \alpha^2}{K} \right)} \quad (7.3.14)$$

Po podstawieniu wartości liczbowych parametrów, ciśnienia 0,2 MPa i obliczeniu numerycznym całki otrzymuje się:

$$W = 0,5 \int_0^{0,7} \frac{(6,8 + 0,549\alpha)^2 d\alpha}{1,39 \cdot 10^{-4} (1 - 2\alpha + 0,99\alpha^2)} \approx 853 \text{ kg}$$

Wymagana masa katalizatora wynosi 853 kg.

Przykład 7.5. Reakcja chlorhydriny z wodorowęglanem sodu



w roztworze wodnym jest nieodwracalną reakcją o równaniu kinetycznym:

$$r = \frac{dc_C}{dt} = kc_A c_B \quad (7.3.15)$$

w którym: A = CH₂OH·CH₂Cl, B = NaHCO₃, C = CH₂OH·CH₂OH.

Stała szybkości k w temperaturze 350 K wynosi: $1,44 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Obliczyć objętość roboczą reaktora, jeżeli proces prowadzi się:

- w reaktorze zbiornikowym z doskonałym mieszaniem,
- w reaktorze przepływowym z doskonałym mieszaniem,
- w reaktorze przepływowym tłokowym, zakładając, że stopień przereagowania obu substratów wynosi 95%.

Zamierza się wytwarzać produkt C w ilości $F_C = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ glikolu etylenowego ($111,6 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$) z substratów podawanych w proporcji stechiometrycznej. Stężenia substratów w pierwotnych roztworach wodnych wynoszą 30% mas. A i 15% mas. B. Założyć stałą gęstość roztworu reagującego równą $1,02 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ w temperaturze 350 K.

Rozwiązanie. Stężenie początkowe substratów: 1g roztworu chlorhydryny zawiera $30/(80,5 \cdot 100)$ moli A. 1g roztworu wodorowęglanu zawiera $15/(84 \cdot 100)$ moli B. Oba roztwory należy mieszać w takiej proporcji, aby liczba moli A i B była równa:

$$n_{A,0} = n_{B,0}$$

Należy więc mieszać x gramów roztworu chlorhydryny i y gramów roztworu węglanu w proporcji:

$$\frac{3}{805} x = \frac{1,5}{840} y$$

aby otrzymać 1 kg roztworu, czyli

$$x + y = 1000$$

skąd $x = 323,944 \text{ g}$, w tym 1,207 mola A; $y = 676,056 \text{ g}$, w tym 1,207 mola B w objętości $1000/1020 = 0,9804 \text{ dm}^{-3}$.

Stężenie początkowe obu substratów wynosi:

$$c_{A,0} = c_{B,0} = \frac{1,207}{0,9804} \cdot 10^3 = 1231 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Roztwory pierwotne substratów należy mieszać na doprowadzeniu do reaktora w proporcji masowej $x(A)/y(B)$.

Reaktor o pracy okresowej

Przy zadanym stopniu przereagowania substratu czas t potrzebny do uzyskania takiej przemiany określa równanie (7.1.19) niezależnie od objętości roboczej aparatu:

$$t = c_{A,0} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{kc_{A,0}^2(1-\alpha)^2} \quad (7.3.16)$$

Oprócz czasu przebiegu reakcji t jest potrzebny pewien czas t_j na napełnienie aparatu i na jego opróżnienie. Przyjęto, że okres ten nie zależy od wielkości reaktora i wynosi 1800 s. Aby uzyskać żadaną produkcję F_C , musi być spełniony poniższy warunek:

- liczba moli produktu, otrzymana z reaktora o objętości V w czasie $(t + t_j)$ jest równa $Vc_{A,0}\alpha_k$,

- w jednostce czasu należy wyprodukować F_C moli produktu, zatem

$$\begin{aligned} Vc_{A,0}\alpha_k &= (t + t_j) F_C \\ F_C &= 1 \end{aligned}$$

a niezbędna objętość aparatu wynosi:

$$V = \frac{F_C(t + t_j)}{c_{A,0}\alpha_k} \quad (7.3.17)$$

W warunkach zadania otrzymuje się kolejno:

$$t = \frac{1}{kc_{A,0}} \int_0^{0,95} \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^2} = \frac{1000}{1,44 \cdot 1,231} \left(\frac{1}{1 - 0,95} - 1 \right) = 10718 \text{ s}$$

oraz

$$V = \frac{F_C(t + t_j)}{c_{A,0}\alpha_k} = \frac{0,5 \cdot 12518}{1231 \cdot 0,95} = 5,35 \text{ m}^3$$

Objętość reaktora zbiornikowego o pracy okresowej wynosi 5,35 m³.

Reaktor zbiornikowy przepływowy z doskonałym mieszaniem

W warunkach pracy ustalonej objętość reaktora jest wprost proporcjonalna do strumienia objętości, stężenia początkowego substratów i stopnia przereagowania oraz odwrotnie proporcjonalna do szybkości reakcji (patrz równanie (7.1.8)):

$$V = q c_{A,0} \frac{\alpha_k}{r(\alpha_k)}$$

gdzie szybkość reakcji odpowiada końcowemu stopniowi przereagowania α_k .

Strumień o objętościowy q należy wyznaczyć z warunku zadanej produkcji:

$$F_C = q c_{A,0}\alpha_k \quad (7.3.18)$$

Otrzymuje się:

$$V = \frac{F_C}{kc_{A,0}^2(1 - \alpha_k)^2} = \frac{0,5}{1,44 \cdot 1,231^2(1 - 0,95)^2} = 91,65 \text{ m}^3$$

Objętość reaktora zbiornikowego przepływowego z doskonałym mieszaniem musi być kilkanaście razy większa od objętości reaktora zbiornikowego okresowego z doskonałym mieszaniem.

Reaktor przepływowy tłokowy

W warunkach stanu ustalonego objętość reaktora tłokowego oblicza się z równania (7.1.16):

$$V = q c_{A,0} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{r(\alpha)} = \frac{F_C}{\alpha_k} \frac{1}{k c_{A,0}^2} \int_0^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^2} = \frac{0,5}{1,44 \cdot 1,231^2 \cdot 0,05} = 4,58 \text{ m}^3$$

Z trzech rozważanych reaktorów doskonałych najmniejszą objętością charakteryzuje się reaktor typu tłokowego.

Przykład 7.6. Kinetykę zmydlania octanu izopropylu (A) roztworem wodorotlenku sodu (B):



opisano równaniem:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B \quad (7.3.19)$$

Wartość stałej szybkości jest równa $k = 2,55 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Obliczyć stężenie octanu i stopień jego rozkładu na wylocie z reaktora przepływowego o następującej funkcji gęstości rozkładu czasu przebywania elementów płynu w aparacie:

t, s	$E(t) \cdot 10^4, \text{s}$	t, s	$E(t) \cdot 10^4, \text{s}$	t, s	$E(t) \cdot 10^4, \text{s}$
440	0	680	28,09	920	9,80
480	2,61	720	30,05	960	5,42
520	6,53	760	30,05	1000	1,31
560	18,94	800	26,78	1040	0,33
600	21,23	840	22,86	1080	0
640	23,51	880	19,92		

Reaktor jest zasilany roztworem o stężeniu $c_{A0} = 200 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $c_{B0} = 300 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Rozwiązanie. Założono model całkowitej segregacji z zależnością (7.2.34) wykorzystującą bezpośrednio funkcję gęstości rozkładu czasu przebywania.

Zależność stężenia substratu od czasu

We wzorze występuje wyrażenie określające stężenie substratu $c_A(t)$ w zależności od czasu w warunkach doskonałego mieszania w elemencie płynu. Aby je otrzymać,

należy scałkować równanie kinetyczne. W tym celu trzeba najpierw wyrazić stężenie substratu B przez stężenie substratu A:

$$c_B = c_{B,0} - c_{A,0} + c_A = a + c_A$$

gdzie $a = c_{B0} - c_{A0}$.

Z równania kinetycznego reakcji drugiego rzędu otrzymuje się:

$$kdt = -\frac{dc_A}{c_A(a + c_A)} \quad (7.3.20)$$

a po obustronnym scałkowaniu:

$$kt = \frac{1}{a} \left(\int_{c_{A,0}}^{c_{A,k}} \frac{dc_A}{a + c_A} - \int_{c_{A,0}}^{c_{A,k}} \frac{dc_A}{c_A} \right) = \frac{1}{a} \ln \left(\frac{c_{A,0}(a + c_{A,k})}{c_{B,0}c_{A,k}} \right)$$

Wyrażenie to można przekształcić do postaci wymaganej we wzorze (7.2.14):

$$c_A(t) = \frac{a}{\frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} \exp(akt) - 1} = \frac{100}{1,5 \exp(100kt) - 1}$$

Obliczenie średniego stężenia substratu

Średnie stężenie substratu A w warunkach dynamiki określonej funkcją $E(t)$ wyraża wzór (7.2.14):

$$c_{A,śr} = \int_0^{\infty} c_A(t)E(t)dt = 100 \int_{440}^{1080} \frac{E(t)dt}{1,5 \exp(0,00255t) - 1}$$

Całkę tę można obliczyć w sposób przybliżony jako sumę:

$$c_{A,śr} = 100 \sum_1^{17} \frac{E(t_i)}{1,5 \exp(0,00255t_i) - 1} \Delta t$$

gdzie $\Delta t = 40$.

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymuje się $c_{Aśr} = 12,25 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, co oznacza, że stopień przereagowania wynosi:

$$\alpha = \frac{200 - 12,25}{200} = 0,939$$

Stężenie substratu B jest wtedy równe $112,25 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

Gdyby założyć przepływ tłokowy ze średnim czasem przebywania ocenionym na podstawie funkcji gęstości czasu przebywania:

$$\tau = \int_0^{\infty} tE(t)dt \approx \sum_i t_i E(t_i) \Delta t \quad (7.3.21)$$

równym 723 s, wówczas oszacowane stężenie substratu A ma wartość $11,8 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Odpowiada to stopniowi przereagowania 94,1%.

Przykład 7.7. Mieszanina cząstek stałego reagenta o wymiarach: 30% cząstek o promieniu $50 \mu\text{m}$, 40% – $100 \mu\text{m}$, 30% – $200 \mu\text{m}$ przepływa przez reaktor ruchem tłokowym, oddziałując z gazem. Założono, że wielkość cząstki nie ulega zmianie, skład gazu jest taki sam w całej objętości oraz że szybkość przemiany jest limitowana przez zachodzącą reakcję chemiczną. Czas całkowitego przereagowania cząstki t_c wynosi 300, 600 i 1200 s. Określić stopień przereagowania reagenta stałego po czasie 480 s.

Rozwiązanie. W reakcji gazowego reagenta A z ciałem stałym B zgodnie z równaniem stechiometrycznym:



założono, że reakcja jest zapoczątkowywana na zewnętrznej powierzchni ciała stałego. Strefa reakcji stopniowo przemieszcza się w głąb ziarna. Założono też, że kuliste cząstki o promieniu R nie zmieniają swojego kształtu.

Wprowadzimy najpierw równanie określające szybkość procesu, następnie wyznaczmy stopień przereagowania cząstek o określonym wymiarze i wreszcie uśredniony stopień przereagowania.

Szybkość procesu

Zakłada się, że szybkość dyfuzji składnika gazowego przez warstewkę przyścienną gazu oraz szybkość dyfuzji tego składnika przez warstwę przereagowanego substratu stałego jest duża. O szybkości przemiany decyduje reakcja chemiczna. Stężenie substratu A na powierzchni cząstki $c_{A,s}$ jest równe stężeniu A w fazie gazowej $c_{A,g}$, a na powierzchni nieprereagowanego jeszcze jądra (o promieniu r_c) stężenie substratu gazowego jest równe zero.

Szybkość procesu odniesiona do powierzchni nieprereagowanego jądra wyniesie:

$$r = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = -\nu_B k_s c_{A,g} \quad (7.3.22)$$

gdzie: k_s – stała szybkości reakcji powierzchniowej, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $c_{A,g} = c_{A,s}$ – stężenie reagenta A w strumieniu gazu i na powierzchni cząstki, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

Zmniejszenie się promienia r_c o wartość dr_c jest równoznaczne z przemianą dN_B moli stałego substratu:

$$dN_B = \rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = 4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (7.3.23)$$

Podstawiając ostatnie wyrażenie do równania określającego szybkość procesu, otrzymuje się:

$$\rho_B \frac{dr_c}{dt} = v_B k_s c_{A,g} \quad (7.3.24)$$

gdzie ρ_B jest stężeniem molowym substratu B, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

W równaniu (7.3.24) szybkość procesu jest określona przez szybkość zmiany promienia r_c .

Stopień przereagowania substratu stałego

Stopień przereagowania określono jako:

$$\alpha_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (7.3.25)$$

Jest to stosunek tej części objętości cząstki, w której przemiana już zaszła do całkowitej objętości cząstki.

Średni stopień przereagowania

Niech F oznacza masową szybkość zasilania reaktora fazą stałą. $F(R_i)$ jest tą jej częścią, która jest złożona z cząstek o wymiarze R_i :

$$F = \sum_i F(R_i) \quad (7.3.26)$$

Każda cząstka – niezależnie od jej rozmiaru – przebywa w reaktorze przez taki sam czas. Stopień przereagowania $\alpha_B(R)$ jest związany z czasem t zależnością otrzymaną po scałkowaniu równ. (7.3.24):

$$t = \frac{\rho_B (R - r_c)}{v_B k_s c_{A,g}} \quad (7.3.27)$$

Czas potrzebny na całkowitą przemianę cząstki ($r_c = 0$), wynosi:

$$t_z = \frac{\rho_B R}{v_B k_s c_{A,g}} \quad (7.3.28)$$

Stosunek czasów t i t_z jest związany ze stopniem przereagowania zależnością:

$$\frac{t}{t_z} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - \alpha_B)^{\frac{1}{3}} \quad (7.3.29)$$

gdzie $1 - \alpha_B$ odpowiada stosunkowi objętości nieprzereagowanego jądra do objętości cząstki.

Przy różnym wymiarze cząstek stałego reagenta średnią wartość stopnia przereagowania można oszacować z równości:

$$1 - \alpha_{B, \dot{s}r} = \sum_j (1 - \alpha_B(R_j)) \frac{F(R_j)}{F} \quad (7.3.30)$$

przy czym sumowanie obejmuje cząstki większe od tych, które ulegną pełnemu przereagowaniu. W warunkach zadania:

$$1 - \alpha_{B, \dot{s}r} = (1 - \alpha_B(100)) \frac{F(100)}{F} + (1 - \alpha_B(200)) \frac{F(200)}{F}$$

przy czym

$$1 - \alpha_B(R_i) = \left(1 - \frac{t}{t_z(R_i)}\right)^3 \quad (7.3.31)$$

Po podstawieniu wartości liczbowych jako wynik końcowy otrzymuje się:

$$\alpha_{B, \dot{s}r} = 1 - 0,4 \left(1 - \frac{480}{600}\right)^3 - 0,3 \left(1 - \frac{480}{1200}\right)^3 = 0,932$$

Średni stopień przereagowania wynosi 93,2%.

Przykład 7.8. W procesie prażenia siarczku żelaza czas całkowitego przereagowania cząstki jest proporcjonalny do promienia. Założono, że obróbce będą poddane cząstki jednakowej wielkości. Czas pełnego przereagowania $t_z = 1200$ s. Określić ułamek nieprzereagowanego siarczku w produktach opuszczających reaktor po średnim czasie przebywania 3600 s. Reakcja zachodzi w warunkach doskonałego mieszania.

Rozwiązanie. Rozważane warunki odpowiadają warunkom w uproszczonej warstwie fluidalnej. Średni ułamek nieprzereagowanego reagenta stałego B dla modelu całkowitej segregacji można określić z równania (7.2.19):

$$1 - \alpha_{B, \dot{s}r} = \int_0^{t_z} (1 - \alpha_B(t)) E(t) dt$$

W warunkach doskonałego mieszania, gdy średni czas przebywania jest równy τ :

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (7.3.32)$$

Wielkość $\alpha_B(t)$ obliczana się zależnie od mechanizmu procesu. W przykładzie 7.7 wyprowadzono zależność, z której wynika, że jeśli etapem limitującym szybkość pro-

cesu jest reakcja chemiczna, to czas t_z jest proporcjonalny do wielkości promienia. Przyjęto więc zależność (7.3.29):

$$1 - \alpha_B(t) = \left(1 - \frac{t}{t_z}\right)^3$$

Po scałkowaniu równania określającego średnią wielkość przemiany otrzymuje się:

$$\alpha_{B, \text{sr}} = 3 \frac{\tau}{t_z} - 6 \left(\frac{\tau}{t_z}\right)^2 + 6 \left(\frac{\tau}{t_z}\right)^3 \left(1 - \exp\left(-\frac{t_z}{\tau}\right)\right) \quad (7.3.33)$$

Dla wartości $\tau/t_z = 3600/1200 = 3$, uzyskuje się $1 - \alpha_{B, \text{sr}} = 0,105$.

Gdyby stadium limitującym była dyfuzja gazu przez warstwę przereagowanego ziarna, wówczas czas t_z byłby proporcjonalny do kwadratu promienia ziarna. Inna i znacznie bardziej skomplikowana będzie funkcja $\alpha_B(t)$.

Przykład 7.9. Badano charakterystykę dynamiczną reaktora przepływowego przeznaczonego do produkcji glikolu etylenowego. W trakcie pomiaru reaktor zasilano czystą wodą w ilości takiej jak przewidywany sumaryczny strumień reagentów. W odpowiedzi na zakłócenie impulsowe w chwili $t = 0$ uzyskano następujący rozkład stężenia niereagującej substancji wzorcowej w strumieniu wylotowym $C(t)$:

Tabela 7.1. Dane do przykładu 7.9

t, s	$C(t), \text{mmol}\cdot\text{m}^{-3}$	$E(t)\cdot 10^3, \text{s}^{-1}$
0	4	3,61
4	10	9,01
8	29	26,14
12	36	32,45
16	46	41,47
20	44	39,66
24	32,5	29,30
28	28	25,24
32	21	18,93
36	15	13,52
40	8,3	7,48
44	4,1	3,70
48	2	1,80
52	0,5	0,45
56	ilości śladowe	0

Obliczyć wielkość produkcji glikolu, jeśli oksiran (w roztworze wodnym) jest podawany w strumieniu $4,9 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$. Przyjąć, że kinetykę reakcji



można opisać równaniem nieodwracalnej reakcji pierwszego rzędu względem oksiranu z wartością stałej szybkości $k = 0,07 \text{ s}^{-1}$.

Rozwiązanie. Stopień przereagowania substratu w reaktorze zostanie obliczony z wykorzystaniem modeli przepływu: z całkowitą segregacją elementów płynu, z dyspersją wzdłużną oraz odtwarzanego przez baterię szeregowo połączonych reaktorów z doskonałym mieszaniem (model komórkowy). Wyniki obliczeń zostaną porównane z wartością przemiany w reaktorze tłokowym.

Podstawę obliczeń stanowią dane o rozkładzie czasu przebywania elementów płynu w reaktorze: Funkcja gęstości $E(t)$, średni czas przebywania τ oraz wariancja rozkładu czasu przebywania σ^2 . Na podstawie równań (7.2.27) i (7.2.28) z danych przedstawionych w tabeli 7.1 obliczono:

$$\int_0^{\infty} C(t) dt = 1109,3 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}, \quad \tau = 20,73 \text{ s}, \quad \sigma^2 = 96,2 \text{ s}^2$$

Stosunek stężenia $C(t_i)$ do wartości obliczonej całki $\int_0^{\infty} C(t) dt$ jest wartością funkcją gęstości $E(t_i)$.

Model całkowitej segregacji

Średnie stężenie nieprzereagowanego substratu na wylocie z reaktora w warunkach całkowitej segregacji elementów płynu opisuje równ. (7.2.14). Stężenie $c_A(t)$ w elemencie płynu o czasie przebywania t jest warunkowane kinetyką reakcji. W nieodwracalnej reakcji pierwszego rzędu:

$$c_A(t) = c_{A,0} \exp(-kt)$$

otrzymuje się zatem:

$$c_{A,\dot{s}r} = c_{A,0} \int_0^{\infty} \exp(-kt) E(t) dt$$

lub

$$\alpha_{A,\dot{s}r} = 1 - \int_0^{\infty} \exp(-kt) E(t) dt \quad (7.3.34)$$

W rozważanym przykładzie do obliczenia stopnia przereagowania według równania (7.3.34) wykorzystano dyskretne wartości funkcji $E(t)$ zestawione w tabeli 7.1. Otrzymano stopień przereagowania równy w przybliżeniu 0,712.

Model z dyspersją wzdłużną

Ilościową ocenę wpływu dyspersji w modelu reaktora rurowego stanowi liczba Pecleta Pe . W rzeczywistym reaktorze wyznacza się ją z danych doświadczalnych na podstawie zależności (7.2.10):

$$\frac{2}{Pe^2} [Pe - 1 + \exp(-Pe)] = \frac{\sigma^2}{\tau^2}$$

W naszym przykładzie $Pe = 7,8$.

Równanie modelu, w którym zachodzi nieodwracalna reakcja pierwszego rzędu, ma analityczne rozwiązanie określające stężenie nieprzereagowanego substratu:

$$c_A = c_{A,0} \frac{4A \exp\left(\frac{Pe}{2}\right)}{(1+A)^2 \exp\left(\frac{APe}{2}\right) - (1-A)^2 \exp\left(\frac{APe}{2}\right)} \quad (7.3.35)$$

gdzie

$$A = \sqrt{1 + \frac{4k\tau}{Pe}}$$

Obliczony ze wzoru (7.3.35) stopień przereagowania oksiranu wynosi w tym modelu 0,719.

Model komórkowy

Najprostszy opis reaktora przepływowego za pomocą tego modelu odpowiada założeniu o jednakowej objętości każdego aparatu w zastępczej baterii reaktorów. Liczbę aparatów N wyznacza się z równania (7.2.11):

$$N = \frac{\tau^2}{\sigma^2}$$

W przykładzie $n = 4,47$.

Rozwiązanie równania ciągłości dla substratu A prowadzi do zależności:

$$c_A = c_{A,0} \left(1 + k \frac{\tau}{N}\right)^{-N} \quad (7.3.36)$$

Wyznaczone z tego wzoru stężenie, a następnie stopień przereagowania oksiranu wynosi 0,716.

W reaktorze tłokowym ocena stopnia przereagowania jest następująca:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau) = 0,765$$

Średnia wartość stopnia przereagowania α dla trzech analizowanych modeli wynosi 0,716. Jest to wartość znacznie mniejsza od wartości uzyskanej z modelu reaktora doskonałego.

Produkcja glikolu etylenowego

Ilość powstającego produktu obliczono, mnożąc strumień molowy oksiranu przez stopień przereagowania – średni z uzyskanych oszacowań. Molowy strumień produktu wynosi $3,51 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$, co odpowiada masowemu strumieniowi produktu $563,8 \text{ Mg}$ w ciągu jednego miesiąca (ciągła praca przez 30 dni).

Przykład 7.10. W procesie wytwarzania kwasu fosforowego metodą moką podstawowa reakcja zachodzi między rozdrobnionym fluoroapatytem a kwasem siarkowym:



Szybkość rozpuszczania pojedynczego ziarna surowca opisuje doświadczalne równanie:

$$r = 3,6 \cdot 10^{-3} c_F^{0,26} c_S^{0,38} \exp\left(-\frac{303}{T - 273}\right) \quad (7.3.37)$$

gdzie r jest szybkością rozpuszczania ziarna w $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, a c_F i c_S to stężenia kwasu fosforowego (F) i siarkowego (S) w mieszaninie reagującej, % mas.

Równanie to jest spełnione dla stężenia kwasu fosforowego w zakresie od 35 do 40% mas. oraz stężenia kwasu siarkowego od 2 do 4% mas. w temperaturze 343–353 K.

Reakcję prowadzi się w przepływowych reaktorach z doskonałym mieszaniami. Wyznaczyć niezbędną objętość przestrzeni reakcyjnej, aby sumaryczny stopień przereagowania polidispersyjnego fluoroapatytu był nie mniejszy niż 99%.

Przyjąć następujące parametry pracy instalacji:

- stężenie kwasu fosforowego – 35% mas.,
- stężenie kwasu siarkowego – 2,7% mas.,
- strumień objętości mieszaniny q , $\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$,
- temperatura – 353 K.

Udział masowy f poszczególnych frakcji ziarnowych w surowcu apatytowym zestawiono w tabeli 7.2.

Tabela 7.2. Dane liczbowe do przykładu 7.10

d_z , mm	0,324	0,273	0,231	0,195	0,165	0,139	0,115	0,096	0,082	0,071	0,035
f , g·g ⁻¹	0,001	0,017	0,048	0,165	0,066	0,113	0,026	0,054	0,125	0,071	0,310

Porównać efektywność działania następujących układów reaktorowych:

- pojedynczego reaktora,
- kaskady dwóch reaktorów o jednakowej objętości,
- kaskady trzech reaktorów o jednakowej objętości.

Rozwiązanie. Stopień przereagowania pojedynczego ziarna kulistego opisują równania:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{d_0 - r t}{d_0} \right)^3 \quad \text{dla} \quad t \leq \frac{d_0}{r} \quad (7.3.38)$$

$$\alpha = 1 \quad \text{dla} \quad t > \frac{d_0}{r}$$

Średni stopień przereagowania surowca monodispersyjnego o średnicy ziarn d_0 poddawanego rozpuszczaniu w reaktorze przepływowym zależy od rozkładu czasów przebywania ziarn w przestrzeni reakcyjnej. Według modelu całkowitej separacji wynosi on:

$$\alpha_{sr} = 1 - \int_0^{d_0/r} \left(\frac{d_0 - r t}{d_0} \right)^3 E(t) dt \quad (7.3.39)$$

Przyjęcie, że funkcja gęstości rozkładu czasu przebywania w każdym aparacie odpowiada charakterystyce dynamicznej reaktora z doskonałym mieszaniami:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

proceedzi, w rozważanych układach reaktorowych, do wzorów:

- dla pojedynczego reaktora

$$\alpha_{sr} = 3A^3 \left[2 - 2A^{-1} + A^{-2} - 2 \exp\left(-\frac{1}{A}\right) \right], \quad A = \tau \frac{r}{d_0} \quad (7.3.40)$$

- dla baterii dwóch reaktorów

$$\alpha_{sr} = 6B^3 \left[4 - 3B^{-1} + B^{-2} - (4 + B^{-1}) \exp\left(-\frac{1}{B}\right) \right], \quad B = \frac{\tau}{2} \frac{r}{d_0} \quad (7.3.41)$$

- dla baterii trzech reaktorów

$$\alpha_{sr} = 3B^3 \left(20 - 12B^{-1} + 3B^{-2} - (20 + 8B^{-1} + B^{-2}) \exp\left(-\frac{1}{B}\right) \right), \quad B = \frac{\tau}{3} \frac{r}{d_0} \quad (7.3.42)$$

Wielkość τ w przypadku baterii jest sumarycznym czasem przebywania.

Zasilanie układu reaktorowego zawiesiną surowca polidispersyjnego wymaga uwzględnienia wartości stopnia przereagowania ziarn o różnej średnicy $d_{0,i}$. Po podzieleniu populacji ziarn na n frakcji o średnicach $d_{0,i}$, $i = 1, 2, \dots, n$, których udział masowy wynosi f_i , otrzymuje się zależność określającą sumaryczną przemianę surowca:

$$\alpha = \sum_{i=1}^n f_i \alpha_{sr,i}(d_{0,i}) \quad (7.3.43)$$

Metodą prób określa się taką wartość średniego czasu przebywania τ , aby był spełniony warunek $\alpha \geq 0,99$. Dla przykładu przedstawiono pełny cykl obliczeń dla średniego czasu przebywania równego 1800 s.

Szybkość rozpuszczania ziarna wynosi:

$$r = 0,0036 \cdot (35)^{0,26} (2,7)^{0,38} \exp\left(-\frac{303}{80}\right) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Objętość pojedynczego reaktora

Wyniki obliczeń stopnia przereagowania dla każdej frakcji ziarnowej oraz uśrednione wyniki zebrano w tabeli 7.3.

Tabela 7.3. Stopień przereagowania frakcji ziarnowych oraz ich udział w sumarycznej przemianie; $\tau = 1800$ s, wzór (7.3.43).

$d_{0,i}$, mm	A	$\alpha_{sr,i}$	f_i , g·g ⁻¹	$\alpha_{sr,i} f_i$
0,324	1,665	0,866	0,001	0,0009
0,273	1,977	0,885	0,017	0,0151
0,231	2,336	0,901	0,048	0,0433
0,195	2,767	0,916	0,165	0,1511
0,165	3,27	0,928	0,066	0,0612
0,139	3,88	0,939	0,113	0,1061
0,115	4,69	0,949	0,026	0,0247
0,096	5,62	0,957	0,054	0,0517
0,082	6,58	0,963	0,125	0,1204
0,071	7,60	0,968	0,071	0,0687
0,035	15,42	0,984	0,314	0,3090

Po dodaniu do siebie liczb z ostatniej kolumny otrzymuje się $\alpha = 0,952$. Wyznaczono dla $\alpha = 0,99$ wartość $\tau = 9560$ s. Objętość pojedynczego reaktora wyniesie zatem:

$$V = q\tau = 42 \cdot 9560 = 401,5 \text{ m}^3$$

Objętość baterii reaktorów

Dla kaskady 2 i 3 reaktorów obliczono metodą prób następujące wartości średniego czasu przebywania i objętości roboczej układów:

- dwa reaktory: $\tau = 1750$ s, $V = 73,5 \text{ m}^3$,
- trzy reaktory: $\tau = 1250$ s, $V = 52,5 \text{ m}^3$.

Zamiana jednego reaktora na baterię umożliwi znaczne zmniejszenie wymaganej objętości i skrócenie czasu przemiany.

Przykład 7.11. Wyznaczyć optymalne finansowo warunki wytwarzania produktu P w reakcji: $S \xrightarrow{k} P$ o równaniu kinetycznym:

$$r = -\frac{dc_S}{dt} = kc_S^2$$

jeśli:

- nieprzereagowany substrat pozostaje jako zanieczyszczenie w produkcji,
- produkt oczyszcza się od nieprzereagowanego substratu, a jednocześnie następuje regeneracja i zawracanie substratu do reakcji.

Stała szybkości reakcji $k = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, koszt surowca $K_s = 10 \text{ zł} \cdot \text{mol}^{-1}$, koszt obsługi i amortyzacji reaktora $K_r = 0,07 \text{ zł} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, koszt oczyszczania produktu i odzysku substratu w roztworze o stężeniu $c_{S,0}$: $K_{\text{reg}} = 120 \text{ zł} \cdot \text{mol}^{-1}$, cena sprzedaży czystej substancji P: $K_p = 120 \text{ zł} \cdot \text{mol}^{-1}$, produkcja substancji P: $F_p = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, stężenie substratu w roztworze zasilającym reaktor $c_{S,0} = 100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Reakcja zachodzi w reaktorze przepływowym z doskonałym mieszaniem.

Rozwiązanie. Poszukiwane będą takie warunki realizacji procesu, dla których różnica między wartością produktu W i kosztami jego wytworzenia K , równa zyskowi Z , będzie w danych warunkach maksymalna:

$$\max Z = W - K, \quad [\text{zł} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (7.3.44)$$

Przyjęto, że wartość handlowa produktu rośnie liniowo z zawartością substancji P, a ponadto;

- osiąga wartość K_P dla czystej substancji P,
- jest bez wartości handlowej, gdy przemiana jest nie większa od ok. 30%:

$$W = F_P K_P \frac{c_{S,0}(\alpha - 0,3)}{0,7c_{S,0}} \approx F_P K_P (1,4\alpha - 0,4) \quad (7.3.45)$$

Wariant bez odzysku surowca

Na koszt wytwarzania składa się koszt surowca i koszt pracy aparatu:

$$K = K_S q c_{S,0} + K_r V \quad (7.3.46)$$

przy czym strumień produktu jest równy:

$$F_P = q c_{S,0} \alpha$$

a objętość reaktora jest związana z tym strumieniem zależnością:

$$V = \frac{q c_{S,0} \alpha}{r} = \frac{F_P}{k c_{S,0}^2 (1 - \alpha)^2} \quad (7.3.47)$$

Po podstawieniu tych równań do wyrażenia określającego zysk otrzymuje się:

$$Z = F_P K_P (1,4\alpha - 0,4) - \frac{F_P K_S}{\alpha} - \frac{F_P K_r}{k c_{S,0}^2 (1 - \alpha)^2} \quad (7.3.48)$$

Jeśli przyjmiemy, że Z jest funkcją stopnia przereagowania, to z warunku niezbędnego dla maksimum tej funkcji otrzymamy równanie:

$$F_P (1,4K_P) + \frac{K_S}{\alpha^2} - \frac{2K_r}{k c_{S,0}^2 (1 - \alpha)^3} = 0 \quad (7.3.49)$$

które po podstawieniu wartości liczbowych przybiera postać:

$$168\alpha^2 (1 - \alpha)^3 + 10(1 - \alpha)^3 - 7\alpha^2 = 0$$

Obliczona wartość α wynosi 0,667.

Wielkości projektowe są zatem następujące:

- strumień objętości

$$q = \frac{0,05}{100 \cdot 0,667} \approx 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

- objętość reaktora

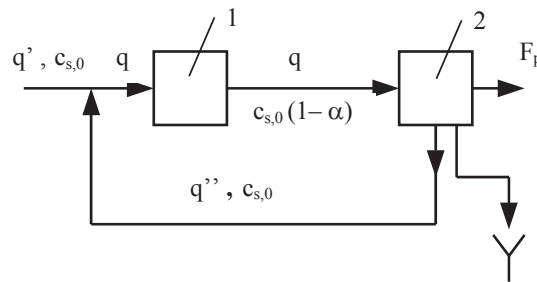
$$V = \frac{0,05}{0,02(1 - 0,667)^2} \approx 22,5 \text{ m}^3$$

- zysk:

$$Z = 0,05 \cdot 120(0,934 - 0,4) - \frac{10 \cdot 0,05}{0,667} - \frac{0,07 \cdot 0,05}{0,02(1 - 0,667)^2} \approx 0,875 \text{ zł} \cdot \text{s}^{-1}$$

Wariant z zawracaniem substratu

Wobec stałej wielkości W , równej 6 zł/s, kryterium optymalności sprowadza się do minimum kosztów. Równanie bilansu kosztów sporządzono z wykorzystaniem schematu strumieni molowych przedstawionego na rys. 7.7.



Rys. 7.7. Schemat przepływu substancji według wariantu z regeneracją substratów:
1 – reaktor przepływowy z doskonałym mieszanym, 2 – węzeł oczyszczania produktu

Przemianie ulega $qc_{s,0}\alpha$ moli substratu w ciągu jednej sekundy, co zgodnie z rysunkiem 7.6, odpowiada:

$$qc_{s,0}\alpha = F_p = q'c_{s,0} \quad (7.3.50)$$

gdzie q' jest strumieniem zasilania zewnętrznego.

W procesie oczyszczania produktu regeneruje się strumień molowy substratu wielkości:

$$qc_{S,0}(1 - \alpha) = q''c_{S,0} \quad (7.3.51)$$

Łącznie do reaktora dopływa strumień molowy $qc_{S,0}$, przy czym zachodzą związki:

$$q = q' + q'', \quad q' = q\alpha, \quad q'' = q(1 - \alpha) \quad (7.3.52)$$

skąd otrzymuje się równanie służące do obliczenia kosztów:

$$K = qc_{S,0}\alpha K_S + qc_{S,0}(1 - \alpha)K_{reg} + VK_r \quad (7.3.53)$$

Równanie można przepisać, podobnie jak w wariancie poprzednim:

$$K = F_p \left(K_S + \frac{1 - \alpha}{\alpha} K_{reg} + \frac{K_r}{kc_{S,0}^2(1 - \alpha)^2} \right) \quad (7.3.54)$$

Warunek konieczny istnienia minimum przybierze teraz postać:

$$\frac{K_{reg}}{\alpha^2} - \frac{2K_r}{kc_{S,0}^2(1 - \alpha)^3} = 0 \quad (7.3.55)$$

czyli

$$120(1 - \alpha)^3 - 7\alpha^2 = 0$$

Wyznaczono następujące wartości stopnia przereagowania, strumienia i objętości:

$$\alpha = 0,696$$

$$q = 7,2 \cdot 10^{-4} m^3 \cdot s^{-1} \quad \text{oraz} \quad q' = 5 \cdot 10^{-4}, \quad q'' = 2,2 \cdot 10^{-4} m^3 \cdot s^{-1}$$

$$V = 27 m^3$$

Zysk w tym wariancie wynosi $0,99 \text{ zł} \cdot \text{s}^{-1}$.

Przykład 7.12. W egzotermicznej reakcji odwracalnej pierwszego rzędu rozpatrywanej w przykładzie 5.9 oszacowano równowagowe stężenie produktu w temperaturze z zakresu 290-350 K. Stwierdzono, że stężenie to, a więc i stopień przereagowania, maleją wraz ze wzrostem temperatury. Stała szybkości reakcji zmienia się z temperaturą według zależności (min^{-1}):

$$k_1 = 3 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{11\,600}{RT}\right) \quad (7.3.56)$$

gdzie stała gazowa R jest wyrażona w $\text{cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. Zależność temperaturowa stałej równowagi jest taka jak w przykładzie 5.9.

1) Należy wskazać temperaturę, w której stopień przereagowania w reakcji realizowanej w warunkach izotermicznych w reaktorze rurowym po czasie 10 min, będzie największy.

2) Sformułować zadanie: określić czas wymagany do osiągnięcia maksymalnego stopnia przereagowania z punktu 1), w warunkach zmiennej temperatury.

Rozwiązanie. W pierwszej kolejności rozważono realizację procesu w warunkach stałej temperatury.

Warunki izotermiczne

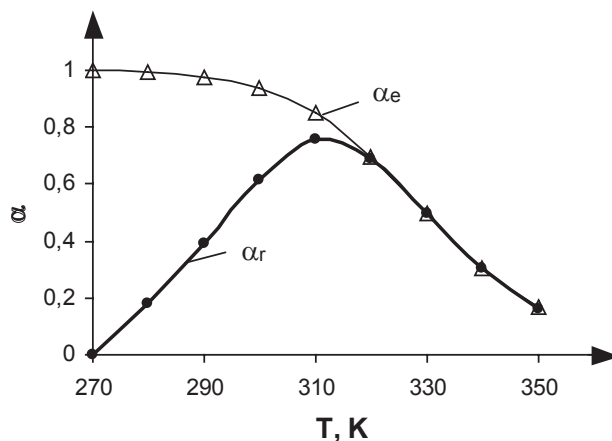
Z równania reaktora typu tłokowego (7.1.16), przepisano w zmiennej α

$$\tau = c_{A0} \int_0^{\alpha_r} \frac{d\alpha}{r} = \frac{\alpha_e}{k_1} \int_0^{\alpha_r} \frac{d\alpha}{\alpha_e - \alpha} \quad (7.3.57)$$

otrzymuje się

$$\alpha_r = \alpha_e \left(1 - \exp\left(-\frac{k_1 \tau}{\alpha_e}\right) \right) \quad (7.3.58)$$

W ustalonej temperaturze z badanego zakresu otrzymuje się wielkości α_r zebrane na wykresie (rys.7.8).



Rys.7.8. Stopień przereagowania: równowagowy α_e i uzyskiwany w reaktorze rurowym α_r w różnej (stałej) temperaturze z zakresu 280–350K.

Obok krzywej α_r na rysunku przedstawiono krzywą $\alpha_e(T)$.

W warunkach stałej temperatury należy wybrać temperaturę ok. 310 K. Stopień przereagowania wynosi wówczas ok. 76%.

Warunki zmiennej temperatury

Stopień przereagowania $\alpha_r = 0,76$ należy osiągnąć w warunkach zmieniającej się temperatury w trakcie zachodzenia procesu. Przyjmuje się, że temperatura może być ustalana na poziomie różnych wartości. Jest to założenie, realizacja którego wymaga odpowiednich rozwiązań technicznych; w przykładzie jest to pominięte. Inaczej mówiąc poszukiwany jest teoretyczny profil temperatury.

Tak postawione zadanie można zapisać wykorzystując zależność (7.3.57) w postaci:

$$\tau = \int_0^{\alpha_r} \frac{d\alpha}{r(\alpha, T)} \quad (7.3.59)$$

gdzie szybkość reakcji $r = (k_1 + k_2)(\alpha_e - \alpha)$ jest funkcją stopnia przereagowania i temperatury. Zadanie zapisujemy jako

$$\min \tau = \min_{T(\alpha)} \int_0^{\alpha_r} \frac{d\alpha}{r(\alpha, T)} \quad (7.3.60)$$

Stopień przereagowania α_r należy osiągnąć w najkrótszym czasie zmieniając temperaturę w trakcie zachodzenia reakcji. Jest to zadanie wyznaczenia takiej funkcji $T(\alpha)$, która minimalizuje wartość całki.

Zadanie rozwiązuje się metodą rachunku wariacyjnego i otrzymuje następujące wyrażenie na $T(\alpha)$:

$$T_{opt}(\alpha) = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \frac{k_{20} E_2 \alpha}{k_{10} E_1 (1 - \alpha)}} \quad (7.3.61)$$

Dla każdej wartości stopnia przereagowania α temperatura winna mieć wartość wyznaczaną przez powyższy wzór. W miarę zachodzenia reakcji temperaturę należy obniżać zgodnie ze wzorem (7.3.61). Taki profil temperatury jest optymalny; jest on charakterystyczny w reakcjach przebiegających z wydzielaniem ciepła.

Przykład 7.13. W punkcie 6.4, w charakterze przykładu rozważano uproszczony mechanizm reakcji utleniania wodoru w warunkach niskiego ciśnienia i stałej temperatury. W tym przykładzie analizowano spalanie mieszaniny wodoru z powietrzem

w ustalonym, jednowymiarowym froncie płomienia. Do frontu napływa mieszanka palna z określoną prędkością liniową (prędkość spalania). We froncie ma miejsce przemiana chemiczna; towarzyszą jej procesy fizyczne: wymiana ciepła (przewodzenie) i masy (dyfuzja). Przemianę chemiczną opisuje układ 27 reakcji elementarnych zachodzących z udziałem 8 połączeń chemicznych. Wyznaczyć profile stężenia i temperatury we froncie płomienia.

Rozwiązanie. Rozwiązanie zadania wymaga zastosowania profesjonalnego programu z dopracowaną metodyką obliczeniową i bazą danych transportowych (dyfuzja, przewodzenie ciepła) i termochemicznych (entalpie reakcji, ciepła właściwe, stałe równowagi). Wymogi takie spełnia np. program CHEMKIN. Zastosowano podprogram pod nazwą PREMIX z następującym układem równań bilansowych:

Równanie ciągłości masy:

$$\frac{dm}{dt} = \rho u A \quad (7.3.62)$$

Równanie zachowania energii:

$$\frac{dm}{dt} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{c_p} \sum_{i=1}^I \rho Y_i V_i c_{pi} \frac{dT}{dx} + \frac{A}{c_p} \sum r_i h_i M_i = 0 \quad (7.3.63)$$

Równanie ciągłości składników:

$$\frac{dm}{dt} \frac{dY_i}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_i V_i) - A r_i M_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, I \quad (7.3.64)$$

Równanie stanu:

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (7.3.65)$$

W powyższych równaniach x oznacza współrzędną drogi, inne wielkości oznaczają:

dm/dt – strumień masy,

T – temperatura,

Y_i – ułamek masy i -tego składnika,

p – ciśnienie,

u – liniowa prędkość przepływu,

ρ – gęstość,

M_i – masa molowa składnika, M – średnia masa molowa,

R – stała gazowa,

λ - współczynnik przewodnictwa cieplnego mieszaniny,
 c_{pi} – ciepło właściwe składnika, c_p – średnie ciepło właściwe mieszaniny,
 r_i – szybkość tworzenia i-tego składnika,
 h_i – entalpia składnika,
 V_i – szybkość dyfuzji składnika,
 A – powierzchnia przekroju poprzecznego.

Szybkość tworzenia r_i każdego składnika jest oddawana przez postulowany mechanizm procesu; szybkość każdej reakcji elementarnej jest postaci prawa działania mas, a stała szybkości każdej reakcji jest wyrażona zmodyfikowanym równaniem Arrheniusa:

$$k_f = AT^\beta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7.3.66)$$

indeks f oznacza przebieg reakcji z lewej strony na prawą tak jak zapisane zostało równanie reakcji chemicznej, E – energia aktywacji.

Właściwości transportowe składników reprezentowane przez współczynnik przewodzenia ciepła i współczynnik dyfuzji są dostępne w dwóch wersjach: właściwości uśrednionych oraz wielkości specyfikowanych dla każdego składnika mieszaniny. W przypadku pierwszym zakłada się, że na szybkość dyfuzji V_i składają się:

- szybkość dyfuzji (zwykła) oddana wyrażeniem $V_{i,z}$

$$V_{i,z} = -D_{im} \frac{1}{X_i} \frac{dX_i}{dx} \quad (7.3.67)$$

w którym X_i jest ułamkiem molowym, D_{ij} współczynnikiem dyfuzji binarnej, D_{im} uśrednionym współczynnikiem dyfuzji opisanym wyrażeniem:

$$D_{im} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i} X_j / D_{ij}} \quad (7.3.68)$$

- szybkość dyfuzji termicznej W_i odnosi się do połączeń o małej masie cząsteczkowej (H, H₂, He), zadana równaniem:

$$W_i = -\frac{D_{im} \theta_i}{X_i} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (7.3.69)$$

w którym znak wielkości θ_i sprawia, że możliwa jest dyfuzja połączenia z obszaru o niższej temperaturze w obszar o temperaturze wyższej,

- korekta szybkości dyfuzji V_c ; wielkość tak dobierana aby suma ułamków masowych Y_i dla różnych odległości x była równa 1 (lub równoważnie: suma $Y_i V_i$ równa zero).

Szybkość dyfuzji V_i jest sumą wielkości $V_{i,z}$, W_i oraz V_c .

W opcji drugiej współczynniki przewodnictwa cieplnego, dyfuzji i termodyfuzji są obliczane z układu równań zawierających współczynniki dyfuzji binarnej, ułamki masowe składników oraz termodynamiczne i molekularne właściwości połączeń. Szybkość dyfuzji składa się z dwóch członów; szybkości dyfuzji zwykłej oraz termodyfuzji:

$$V_i = \frac{1}{X_i M} \sum_{j \neq i}^I M_j D_{ij} d_j \quad (7.3.70)$$

wielkość d_j jest zdefiniowana jako;

$$d_j = \nabla X_i + (X_i - Y_i) \frac{1}{p} \nabla p \quad (7.3.71)$$

$$W_i = - \frac{D_i^T}{\rho Y_i T} \nabla T \quad (7.3.72)$$

gdzie D_i^T jest współczynnikiem termodyfuzji składnika i .

Warunki graniczne są zadane po stronie „zimnej” i „gorącej” płomienia. W procedurze obliczeniowej strumień masy dm/dt jest wyznaczany w trakcie rozwiązywania zadania swobodnej propagacji. Dlatego musi być sprecyzowane umiejscowienie płomienia. Dokonuje się tego przez wybór temperatury w określonym punkcie. Punkt ten winien być tak dobrany aby gradienty temperatury i strumienie masy zniknęły na zimnej granicy. Jeśli ten warunek nie jest spełniony strumień masy będzie zbyt mały z powodu strat ciepła przez zimną granicę.

Rozwiązaniem zagadnienia jest profil temperatury i stężenia składników mieszaniny reagującej. Równocześnie oszacowana jest prędkość spalania.

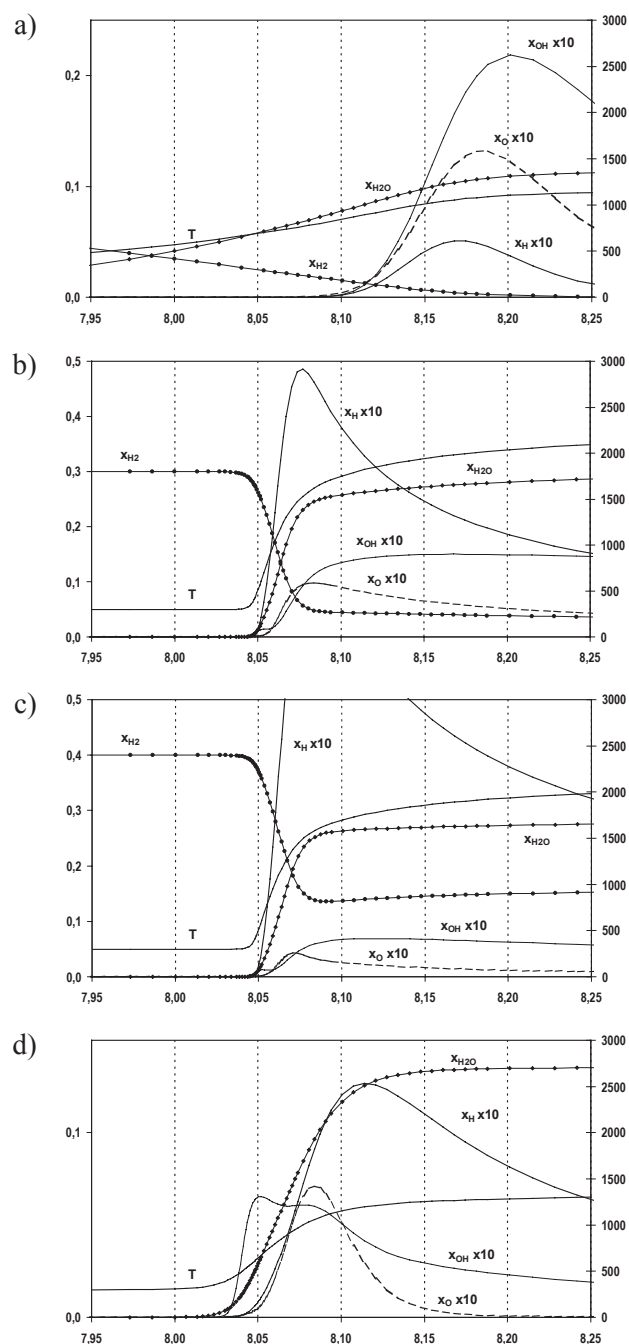
Kinetyka jest opisana poprzez zestaw przyjętych do rozważań reakcji elementarnych i stałe szybkości tych reakcji w określonym kierunku. Stała szybkości reakcji odwrotnej do danej reakcji jest obliczana z wykorzystaniem właściwości termodynamicznych.

Zestawienie reakcji elementarnych w obliczeniach płomienia wodorowego

Tabela 7.4. Reakcje elementarne i wartości współczynników równania stałej szybkości reakcji
 $k=A \cdot T^b \cdot \exp(-E/(RT))$

Lp	Reakcja	A [cm, mol, s]	b	E [cal]
1.	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2,14 \cdot 10^8$	1,52	3 449
2.	$\text{O} + \text{OH} = \text{O}_2 + \text{H}$	$2,02 \cdot 10^{14}$	-0,4	0,0
3.	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	$5,06 \cdot 10^4$	2,67	6 290
4.	$\text{H} + \text{O}_2 (+ \text{M}) = \text{HO}_2 (+ \text{M})$	$4,52 \cdot 10^{13}$	0,0	0,0
5.	$\text{H} + \text{O}_2 (+ \text{N}_2) = \text{HO}_2 (+ \text{N}_2)$	$4,52 \cdot 10^{13}$	0,0	0,0
6.	$\text{H} + \text{O}_2 (+ \text{H}_2) = \text{HO}_2 (+ \text{H}_2)$	$4,52 \cdot 10^{13}$	0,0	0,0
7.	$\text{H} + \text{O}_2 (+ \text{H}_2\text{O}) = \text{HO}_2 (+ \text{H}_2\text{O})$	$4,52 \cdot 10^{13}$	0,0	0,0
8.	$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,13 \cdot 10^{28}$	-4,827	3 500
9.	$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$9,10 \cdot 10^{14}$	0,0	10 964
10.	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	$1,50 \cdot 10^{14}$	0,0	1 000
11.	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$8,45 \cdot 10^{11}$	0,65	1 241
12.	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,01 \cdot 10^{13}$	0,0	1 721
13.	$\text{O} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{OH}$	$3,25 \cdot 10^{13}$	0,0	0,0
14.	$\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,57 \cdot 10^4$	2,4	-2 112
15.	$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	$1,04 \cdot 10^{18}$	-1,0	0,0
16.	$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}_2$	$9,20 \cdot 10^{16}$	-0,6	0,0
17.	$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,00 \cdot 10^{19}$	-1025	0,0
18.	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2,21 \cdot 10^{22}$	-2,0	0,0
19.	$\text{H} + \text{O} + \text{M} = \text{OH} + \text{M}$ H ₂ O (6,4)	$4,71 \cdot 10^{18}$	-1,0	0,0
20.	$\text{O} + \text{O} + \text{M} = \text{O}_2 + \text{M}$	$1,89 \cdot 10^{13}$	0,0	-1 788
21.	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$4,20 \cdot 10^{18}$	0,0	11 982
22.	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,30 \cdot 10^{11}$	0,0	-1 629
23.	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1,24 \cdot 10^{14}$	-0,37	0,0
24.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1,98 \cdot 10^{06}$	2,0	2435,0
25.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$3,07 \cdot 10^{13}$	0,0	4 217
26.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{HO}_2$	$9,55 \cdot 10^{06}$	2,0	3 970
27.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2,40 \cdot 10^{00}$	4,042	-2 162

Symulację spalania mieszanin wodorowo-powietrznych przeprowadzono dla składów od 9,6 do 81 %H₂. Cztery typowe przebiegi stężenia i temperatury podano na rys.7.9.



Rys.7.9. Zmiana stężenia (x_i , mol/mol) i temperatury (T , K) we froncie płomienia w mieszaninach palnych wodór-powietrze: a) ubogich (11% H_2), b) bliskich składu stechiometrycznego (30% H_2), c) o najwyższej prędkości spalania (40% H_2), d) bogatych (70% H_2).

Wykaz ważniejszych oznaczeń

a, b, \dots	– stałe (parametry) wielu równań m.in. zależności temperaturowej c_p oraz równań stanu; także – stężenia początkowe reagenta A, B,...
A, B, \dots	– symbole substratów i produktów reakcji a także stałe (parametry) wielu równań m.in. zależności temperaturowej lepkości, zależności temperaturowej entalpii swobodnej tworzenia związku, równań stanu zapisanych w zmiennej Z (współczynnik ściśliwości) oraz szeregu innych
A	– entalpia Helmholtza, J/mol; współczynnik przedwykładniczy w zależności temperaturowej stałej szybkości reakcji
a_{jik}	– współczynnik podziału czyli ta część strumienia składnika „k” zasilającego moduł „i”, która opuszcza ten moduł i skierowana jest do modułu „j”
A_0, B_0, \dots	– parametry równania stanu (2.2.24)
A_i, B_i, \dots	– parametry równania stanu odniesione do i-tej substancji
A_{lk}	– parametr charakteryzujący oddziaływania grup (wzór (4.4.37))
A_{mix}, B_{mix}, \dots	– parametry równania stanu mieszanin substancji
$a(T)$	– funkcja temperatury w równaniach stanu (4.2.9) i (4.2.16)
$B(T), C(T)$	– drugi i trzeci współczynnik wirialny; równanie stanu (4.2.36)
$B, C, D, b_1, \dots, b_4, c_1, \dots, c_4, d_1, d_2$ oraz β i γ	– parametry równania stanu (4.2.25)
c	– stężenie, mol/m ³ ; z odpowiednim indeksem – stężenie składnika opisanego tym indeksem
c_v, c_p	– pojemność cieplna w stałej objętości, pod stałym ciśnieniem, J/mol/K
$C(T)$	– charakterystyka dynamiczna układu przepływowego
E	– energia aktywacji, J/mol
E_k, E_p	– energia kinetyczna, energia potencjalna, E_p – efektywność politropowa
E_z	– współczynnik dyspersji osiowej, m ² /s
$E(t)$	– funkcja gęstości rozkładu zmiennej t
E, F, G, H	– wielkości pomocnicze w obliczeniach entalpowej i entropowej funkcji odchylenia od stanu idealnego, zadane wzorami (4.5.7), (4.5.8), (4.5.14) i (4.5.15)
f_{ji}	– strumień i-tego składnika zawarty w j-tym strumieniu; strumień składnika „i” wpływający do modułu „j”, mol/s, kg/s

$f^{(0)}, f^{(1)}, f^{(2)}$	– pomocnicze funkcje zredukowanej temperatury zadane wzorami (4.2.40), (4.2.41) i (4.2.43) w obliczeniach drugiego współczynnika wirialnego
f	– aktywność ciśnieniowa (lotność, fugatywność)
f^L, f^{0L}	– lotność (składnika) w fazie ciekłej, z indeksem „ ⁰ ” – w stanie standardowym
F	– siła, N; strumień (natężenie przepływu), mol/s, kg/s; lewa strona równania $F(X)=0$; energia swobodna, J/mol; powierzchnia wymiany ciepła, m ²
g	– przyspieszenie ziemskie, m/s ²
g_{i0k}	– strumień składnika „k” wpływający z zewnątrz, mol/s, kg/s
G	– entalpia swobodna, J/mol
G^E	– nadmiarowa entalpia swobodna (g^E – wartość molowa), J/mol
H	– entalpia, J/mol
I	– współczynnik w równaniu (4.1.4)
J	– wielkość wyznaczana przez równanie (4.4.9)
k	– stała szybkości, 1/s w reakcji I rzędu, dm ³ /mol/s w reakcji II rzędu
k_{ij}	– współczynnik oddziaływań pomiędzy parą składników
K	– stała równowagi (K_p lub K_c lub K_x); symbol katalizatora; koszty wytwarzania, zł/s
K_r lub innym	– składowa kosztu wytwarzania: np. „r” dotyczy reaktora, z ₋ /m ³ /s
L	– właściwość termodynamiczna; całkowita liczba centrów aktywnych; długość reaktora rurowego, m
L^0	– wartość L w stanie idealnym, w warunkach: ciśnienie odniesienia P^0 , temperatura T
m	– wykładnik w równaniu (2.4.9); parametr równania stanu (4.2.9)
m_{jk}	– liczba atomów k -tego pierwiastka w j -tym związku
M	– masa cząsteczkowa, g/mol; stosunek stężeń reagentów
n	– licznosc (liczba moli); liczba atomów w cząsteczce; wykładnik politropy
n_i	– liczba moli składnika „i”
N	– liczba aparatów w modelu komórkowym reaktora; strumień składnika przez jednostkę przekroju poprzecznego, mol/m ² /s
N_x	– liczba strumieni (indeks s), składników (c), zmiennych (v), niezależnych równań (e), parametrów (p), zmiennych projektowych (decyzyjnych d)
O	– średnica cząsteczki, wzór (4.1.5)
p_i	– ciśnienie parcjalne, Pa
P	– ciśnienie, Pa
P_c, P_r	– ciśnienie krytyczne (c), Pa, zredukowane (r)
P_{vp}	– prężność pary, Pa
Pe	– liczba Pecleta określana wyrażeniem w L/E_z
q, V	– strumień objętości, m ³ /s
Q	– ciepło, J Q_r – ciepło reakcji, J/mol
r	– szybkość reakcji chemicznej, mol/dm ³ /s; promień rury, m
R	– stała gazowa, J/(mol·K); szybkość reakcji (5.71); promień cząstki ciała stałego, m,

R, Q, v, r, q	– parametry równań w metodzie UNIFAC
R_i	– wielkość związana z ilością grup funkcyjnych wyrażeniem (4.4.34)
S	– entropia, J/mol·K
S_j	– ilość grup funkcyjnych w cząsteczce „j”
t	– czas, s
t_j	– czas operacji pomocniczych, s
T	– temperatura, K
T_c, T_r	– temperatura krytyczna (c), K, zredukowana (r)
T_b	– normalna temperatura wrzenia, K
u, w	– prędkość liniowa, m/s
U	– energia wewnętrzna, J/mol
V	– objętość, m ³ ; objętość molowa, dm ³ /mol
W	– praca, J; liczba odróżnialnych konfiguracji cząsteczki, masa katalizatora, kg; wartość produkcji, z_/s
x, y	– ułamek molowy, mol/mol; stężenie produktu, mol/dm ³
X_k	– udział grup funkcyjnych rodzaju „k” w cząsteczce
X, Y	– uogólnione funkcje ściśliwości według (2.4.7) i (2.4.8); zmienne niewiadome
z	– współrzędna drogi, m
Z	– współczynnik ściśliwości; zysk, z_/s
α	– stopień przereagowania (przemiany); współczynnik wnikania ciepła, J/m ² /K
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	– rząd reakcji ze względu na substancję A, B, C, D
α, γ	– parametry równania stanu (2.2.24)
$\alpha(T)$	– funkcja pomocnicza w równaniach stanu (4.2.10) i (4.2.19)
β	– współczynnik rozszerzalności cieplnej, 1/K
δ	– liczba możliwych izomerów optycznych; parametr polarności (wzór (4.1.7))
Δ_L	– udział grupy wnoszony do właściwości L:=H,S,G (wzory (4.1.19),(4.1.20), (4.1.24))
ΔH	– zmiana entalpii, J/mol
ΔC_p	– zmiana pojemności cieplnej w reakcji chemicznej, J/(mol·K)
$\Delta_{a,\dots,d}$	– udział grupowy wnoszony do zależności $c_p(T)$ według (4.1.21)
ΔG_f^0	– standardowa entalpia swobodna tworzenia, J/mol
$\Delta H_{x,298}^0$	– standardowa entalpia reakcji ($x=r$), spalania (c), tworzenia (f)), J/mol
$\Delta_T, \Delta_P, \Delta_V$	– inkreментy grupowe w obliczeniach wielkości krytycznych T_c, P_c, V_c
Φ_{ij}	– wielkość zadana wzorem (4.1.11)
γ	– współczynnik aktywności
γ^S, γ^G	– składowa współczynnika aktywności: udział konfiguracyjny (S) i oddziaływań grup funkcyjnych (G)
γ^C, γ^R	– współczynnik aktywności związany z częścią kombinatoryczną (C) i resztkową (R) nadmiarowej entalpii swobodnej

Γ_k	– współczynnik aktywności grupy „ k ” w mieszaninie
η	– lepkość, mPa·s
ω	– współczynnik lotności (aktywności ciśnieniowej)
μ_p	– moment dipolowy, D ($1D=3,16 \cdot 10^{-25} \text{ (J} \cdot \text{m}^3)^{1/2}$)
μ_r	– wielkość pomocnicza zadana wzorem (4.2.45)
A_{ij}	– parametr oddziaływań binarnych określany z równań (4.4.28) i (4.4.29)
v_i	– współczynnik stechiometryczny i -tego reagenta
v_{kj}	– liczba oddziałujących grup rodzaju „ k ” w cząsteczce „ j ”
$\Theta, \varphi, \tau, r, q$	– parametry równań w metodzie UNIQUAC
ρ	– gęstość, kg/m ³
σ	– liczba symetrii cząsteczki
Ω_v	– całka zderzeń (wzór (4.1.5))
Ω_p	– poprawka, wzór (4.1.7)
τ	– umowny czas równy stosunkowi objętości V i strumienia objętości q ; wartość średnia zmiennej t , s
σ^2	– wariancja zmiennej t , s ²
ω	– współczynnik acentryczny
ζ	– pomocnicza wielkość zadana wzorem (4.1.9)

A. DODATKI

Tabela A.1. Wartości $Z^{(0)}$ [Lee-Kessler]

T_r	P_r						
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0,30	0,0029	0,0145	0,029	0,0579	0,1158	0,1737	0,2315
0,35	0,0026	0,013	0,0261	0,0522	0,1043	0,1564	0,2084
0,40	0,0024	0,0119	0,0239	0,0477	0,0953	0,1429	0,1904
0,45	0,0022	0,011	0,0221	0,0442	0,0882	0,1322	0,1762
0,50	0,0021	0,0103	0,0207	0,0413	0,0825	0,1236	0,1647
0,55	0,9804	0,0098	0,0195	0,039	0,0778	0,1166	0,1553
0,60	0,9849	0,0093	0,0186	0,0371	0,0741	0,1109	0,1476
0,65	0,9881	0,9377	0,0178	0,0356	0,071	0,1063	0,1415
0,70	0,9904	0,9504	0,8958	0,0344	0,0687	0,1027	0,1366
0,75	0,9922	0,9598	0,9165	0,0336	0,067	0,1001	0,133
0,80	0,9935	0,9669	0,9319	0,8539	0,0661	0,0985	0,1307
0,85	0,9946	0,9725	0,9436	0,881	0,0661	0,0983	0,1301
0,90	0,9954	0,9768	0,9528	0,9015	0,78	0,1006	0,1321
0,93	0,9959	0,979	0,9573	0,9115	0,8059	0,6635	0,1359
0,95	0,9961	0,9803	0,96	0,9174	0,8206	0,6967	0,141
0,97	0,9963	0,9815	0,9625	0,9227	0,8338	0,724	0,558
0,98	0,9965	0,9821	0,9637	0,9253	0,8398	0,736	0,5887
0,99	0,9966	0,9826	0,9648	0,9277	0,8455	0,7471	0,6138
1,00	0,9967	0,9832	0,9659	0,93	0,8509	0,7574	0,6353
1,01	0,9968	0,9837	0,9669	0,9322	0,8561	0,7671	0,6542
1,02	0,9969	0,9842	0,9679	0,9343	0,861	0,7761	0,671
1,05	0,9971	0,9855	0,9707	0,9401	0,8743	0,8002	0,713
1,10	0,9975	0,9874	0,9747	0,9485	0,893	0,8323	0,7649
1,15	0,9978	0,9891	0,978	0,9554	0,9081	0,8576	0,8032
1,20	0,9981	0,9904	0,9808	0,9611	0,9205	0,8779	0,833
1,30	0,9985	0,9926	0,9852	0,9702	0,9396	0,9083	0,8764
1,40	0,9988	0,9942	0,9884	0,9768	0,9534	0,9298	0,9062
1,50	0,9991	0,9954	0,9909	0,9818	0,9636	0,9456	0,9278
1,60	0,9993	0,9964	0,9928	0,9856	0,9714	0,9575	0,9439
1,70	0,9994	0,9971	0,9943	0,9886	0,9775	0,9667	0,9563
1,80	0,9995	0,9977	0,9955	0,991	0,9823	0,9739	0,9659
1,90	0,9996	0,9982	0,9964	0,9929	0,9861	0,9796	0,9735
2,00	0,9997	0,9986	0,9972	0,9944	0,9892	0,9842	0,9796
2,2	0,9998	0,9992	0,9983	0,9967	0,9937	0,991	0,9886
2,4	0,9999	0,9996	0,9991	0,9983	0,9969	0,9957	0,9948
2,6	1	0,9998	0,9997	0,9994	0,9991	0,999	0,999
2,8	1	1	1,0001	1,0002	1,0007	1,0013	1,0021
3	1	1,0002	1,0004	1,0008	1,0018	1,003	1,0043
3,5	1,0001	1,0004	1,0008	1,0017	1,0035	1,0055	1,0075
4	1,0001	1,0005	1,001	1,0021	1,0043	1,0066	1009

Tabela A.1. Wartości $Z^{(0)}$ (ciąg dalszy)

P_r							
1	1,2	1,5	2	3	5	7	10
0,2892	0,347	0,4335	0,5775	0,8648	1,4366	2,0048	2,8507
0,2604	0,3123	0,3901	0,5195	0,7775	1,2902	1,7987	2,5539
0,2379	0,2853	0,3563	0,4744	0,7095	1,1758	1,6373	2,3211
0,22	0,2638	0,3294	0,4384	0,6551	1,0841	1,5077	2,1338
0,2056	0,2465	0,3077	0,4092	0,611	1,0094	1,4017	1,9801
0,1939	0,2323	0,2899	0,3853	0,5747	0,9475	1,3137	1,852
0,1842	0,2207	0,2753	0,3657	0,5446	0,8959	1,2398	1,744
0,1765	0,2113	0,2634	0,3495	0,5197	0,8526	1,1773	1,6519
0,1703	0,2038	0,2538	0,3364	0,4991	0,8161	1,1241	1,5729
0,1656	0,1981	0,2464	0,326	0,4823	0,7854	1,0787	1,5047
0,1626	0,1942	0,2411	0,3182	0,469	0,7598	1,0400	1,4456
0,1614	0,1924	0,2382	0,3132	0,4591	0,7388	1,0071	1,3943
0,163	0,1935	0,2383	0,3114	0,4527	0,722	0,9793	1,3496
0,1664	0,1963	0,2405	0,3122	0,4507	0,7138	0,9648	1,3257
0,3705	0,1998	0,2432	0,3138	0,4501	0,7092	0,9561	1,3108
0,1779	0,2055	0,2474	0,3164	0,4504	0,7052	0,948	1,2968
0,1844	0,2097	0,2503	0,3182	0,4508	0,7035	0,9442	1,2901
0,1959	0,2154	0,2538	0,3204	0,4514	0,7018	0,9406	1,2835
0,2901	0,2237	0,2583	0,3229	0,4522	0,7004	0,9372	1,2772
0,4648	0,2370	0,2640	0,326	0,4533	0,6991	0,9339	1,271
0,5146	0,2629	0,2715	0,3297	0,4547	0,698	0,9307	1,265
0,6026	0,4437	0,3131	0,3452	0,4604	0,6956	0,9222	1,2481
0,688	0,5984	0,458	0,3953	0,477	0,695	0,911	1,2232
0,7443	0,6803	0,5798	0,476	0,5042	0,6987	0,9033	1,2021
0,7858	0,7363	0,6605	0,5605	0,5425	0,7069	0,899	1,1844
0,8438	0,8111	0,7624	0,6908	0,6344	0,7358	0,8998	1,158
0,8827	0,8595	0,8256	0,7753	0,7202	0,7761	0,9112	1,1419
0,9103	0,8933	0,8689	0,8328	0,7887	0,82	0,9297	1,1339
0,9308	0,918	0,9	0,8738	0,841	0,8617	0,9518	1,132
0,9463	0,9367	0,9234	0,9043	0,8809	0,8984	0,9745	1,1343
0,9583	0,9511	0,9413	0,9275	0,9118	0,9297	0,9961	1,1391
0,9678	0,9624	0,9552	0,9456	0,9359	0,9557	1,0157	1,1452
0,9754	0,9715	0,9664	0,9599	0,955	0,9772	1,0328	1,1516
0,9865	0,9847	0,9826	0,9806	0,9827	1,0094	1,06	1,1635
0,9941	0,9936	0,9935	0,9945	1,0011	1,0313	1,0793	1,1728
0,9993	0,9998	1,001	1,004	1,0137	1,0463	1,0926	1,1792
1,0031	1,0042	1,0063	1,0106	1	0,0223	1,0565	1,1016
1,0057	1,0074	1,0101	1,0153	1,0284	1,0635	1,1075	1,1848
1,0097	1,012	1,0156	1,0221	1,0368	1,0723	1,1138	1,1834
1,0115	1,014	1,0179	1,0249	1,9401	1,0747	1,1136	1,1773

Tabela A.2. Wartości $Z^{(1)}$ [Lee-Kessler]

T_r	P_r						
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0,3	-0,0008	-0,004	-0,0081	-0,0161	-0,0323	-0,0484	-0,0645
0,35	-0,0009	-0,0046	-0,0093	-0,0185	-0,037	-0,0554	-0,0738
0,4	-0,001	-0,0048	-0,0095	-0,019	-0,038	-0,057	-0,0758
0,45	-0,0009	-0,0047	-0,0094	-0,0187	-0,0374	-0,056	-0,0745
0,5	-0,0009	0	-0,009	-0,0181	-0,036	-0,0539	-0,0716
0,55	-0,0314	-0,0043	-0,0086	-0,0172	-0,0343	-0,0513	-0,0682
0,6	-0,0205	-0,0041	-0,0082	-0,0164	-0,0326	-0,0487	-0,0646
0,65	-0,137	-0,772	-0,0078	-0,0156	-0,0309	-0,0461	-0,0611
0,7	-0,0093	-0,0507	-0,1161	-0,0148	-0,0294	-0,0438	-0,0579
0,75	-0,0064	-0,0339	-0,0744	-0,0143	-0,0282	-0,0417	-0,055
0,8	-0,0044	-0,0228	-0,0487	-0,116	-0,0272	-0,0401	-0,0526
0,85	-0,0029	-0,0152	-0,0319	-0,0715	-0,0268	-0,0391	-0,0509
0,9	-0,0019	-0,0099	-0,0205	-0,0442	-0,1118	-0,0396	-0,0503
0,93	-0,0015	-0,0075	-0,0154	-0,0326	-0,0763	-0,1662	-0,0514
0,95	-0,0012	-0,0062	-0,0126	-0,0262	-0,0589	-0,111	-0,054
0,97	-0,001	-0,005	-0,0101	-0,0208	-0,045	-0,077	-0,1647
0,98	-0,0009	-0,0044	-0,009	-0,0184	-0,039	-0,0641	-0,11
0,99	-0,0008	-0,0039	-0,0079	-0,0161	-0,0335	-0,0531	-0,0796
1	-0,0007	-0,0034	-0,0069	-0,014	-0,0285	-0,0435	-0,0588
1,01	-0,0006	-0,003	-0,006	-0,012	-0,024	-0,0351	-0,0429
1,02	-0,0005	-0,0026	-0,0051	-0,0102	-0,0198	-0,0277	-0,0303
1,05	-0,0003	-0,0015	-0,0029	-0,0054	-0,0092	-0,0097	-0,0032
1,1	0	0	0,0001	0,0007	0,0035	0,0106	0,0236
1,15	0,0002	0,0011	0,0023	0,0052	0,0127	0,0237	0,0396
1,2	0,0004	0,0019	0,0039	0,0084	0,019	0,0326	0,0499
1,3	0,0006	0,003	0,0061	0,0125	0,0267	0,0429	0,0612
1,4	0,0007	0,0036	0,0072	0,0147	0,0306	0,0477	0,0661
1,5	0,0008	0,0039	0,0078	0,0158	0,0323	0,0497	0,0677
1,6	0,0008	0,004	0,008	0,0162	0,033	0,0501	0,0677
1,7	0,0008	0,004	0,0081	0,0163	0,0329	0,0497	0,0667
1,8	0,0008	0,004	0,0081	0,0162	0,0325	0,0488	0,0652
1,9	0,0008	0,004	0,0079	0,0159	0,0319	0,0477	0,0635
2	0,0008	0,0039	0,0078	0,0155	0,031	0,0464	0,0617
2,2	0,0007	0,0037	0,0074	0,0147	0,0293	0,0437	0,0579
2,4	0,0007	0,0035	0,007	0,0139	0,0276	0,0411	0,0544
2,6	0,0007	0,0033	0,0066	0,0131	0,026	0,0387	0,0512
2,8	0,0006	0,0031	0,0062	0,0124	0,0245	0,0365	0,0483
3	0,0006	0,0029	0,0059	0,0117	0,0232	0,0345	0,0456
3,5	0,0005	0,0026	0,0052	0,0103	0,0204	0,0303	0,0401
4	0,0005	0,0023	0,0046	0,0091	0,0182	0,027	0,0357

Tabela A.2. (ciąg dalszy)

P_r							
1	1,2	1,5	2	3	5	7	10
-0,0806	-0,0966	-0,1207	-0,1608	-0,2407	-0,3996	-0,5572	-0,7915
-0,0921	-0,1105	-0,1379	-0,1834	-0,2738	-0,4523	-0,6279	-0,8863
-0,0946	-0,1134	-0,1414	-0,1879	-0,2799	-0,4603	-0,6335	-0,8936
-0,0929	-0,1113	-0,1387	-0,184	-0,2734	-0,4475	-0,6162	-0,8606
-0,0893	-0,1069	-0,133	-0,1762	-0,2611	-0,4253	-0,5831	-0,8099
-0,0849	-0,1015	-0,1263	-0,1669	-1,9423	-0,3991	-0,5446	-0,7521
-0,0803	-0,096	-0,1192	-0,1572	-1,8005	-0,3718	-0,5047	-0,6928
-0,0759	-0,0906	-0,1122	-0,1476	-1,6606	-0,3447	-0,4653	-0,6346
-0,0718	-0,0855	-0,1057	-0,1385	-1,5252	-0,3184	-0,427	-0,5785
-0,0681	-0,0808	-0,0996	-0,1298	-1,3954	-0,2929	-0,3901	-0,525
-0,0648	-0,0767	-0,094	-0,1217	-1,2703	-0,2682	-0,3545	-0,474
-0,0622	-0,0731	-0,0888	-0,1138	-1,1498	-0,2439	-0,3201	-0,4254
-0,0604	-0,0701	-0,084	-0,1059	-1,0308	-0,2195	-0,2862	-0,3788
-0,0602	-0,0687	-0,081	-0,1007	-0,9596	-0,2045	-0,2661	-0,3516
-0,0607	-0,0678	-0,0188	-0,0967	-0,9118	-0,1943	-0,2526	-0,3339
-0,0623	-0,0669	-0,0759	-0,0921	-0,8633	-0,1837	-0,2391	-0,3163
-0,0641	-0,0661	-0,074	-0,0893	-0,5307	-0,1783	-0,2322	-0,3075
-0,068	-0,0646	-0,0715	-0,0861	-0,8133	-0,1728	-0,2254	-0,2989
-0,0879	-0,0609	-0,0678	-0,0824	-0,7877	-0,1672	-0,2185	-0,2902
-0,0223	-0,0473	-0,0621	-0,0778	-0,7629	-0,1615	-0,2116	-0,2816
-0,0062	0,0227	-0,0524	-0,0722	-0,7355	-0,1556	-0,2047	-0,2731
0,022	0,1059	0,0451	-0,0432	-0,8519	-0,137	-0,1835	-0,2476
0,0476	0,0897	0,163	0,0698	-0,4919	-0,1021	-0,1469	-0,2056
0,0625	0,0943	0,1548	0,1667	0,1667	-0,0611	-0,1084	-0,1642
0,0719	0,0991	0,1477	0,199	0,199	-0,0141	-0,0678	-0,1231
0,0819	0,1048	0,142	0,1991	0,2079	0,0875	0,0176	-0,0423
0,0857	0,1063	0,1383	0,1894	0,2397	0,1737	0,1008	0,035
0,0864	0,1055	0,1345	0,1806	0,2433	0,2309	0,1717	0,1058
0,0855	0,1035	0,1303	0,1729	0,2381	0,2631	0,2255	0,1673
0,0838	0,1008	0,1259	0,1658	0,2305	0,2788	0,2628	0,2179
0,0816	0,0978	0,1216	0,1593	0,2224	0,2846	0,2871	0,2576
0,0792	0,0947	0,1173	0,1532	0,2144	0,2848	0,3017	0,2876
0,0767	0,0916	0,1133	0,1476	0,2069	0,2819	0,3097	0,3096
0,0719	0,0857	0,1057	0,1374	0,1932	0,272	0,3135	0,3355
0,0675	0,0803	0,0989	0,1285	0,1812	0,2602	0,3089	0,3459
0,0634	0,0754	0,0929	0,1207	0,1706	0,2484	0,3009	0,3475
0,0598	0,0711	0,0876	0,1138	0,1613	0,2372	0,2915	0,3443
0,0565	0,0672	0,0828	0,1076	0,1529	0,2268	0,2817	0,3385
0,0497	0,0591	0,0728	0,0949	0,1356	0,2042	0,2584	0,3194
0,0443	0,0527	0,0651	0,0849	0,1219	0,1857	0,2378	0,2994

Tabela A.3. Wartości $[(Ho - H)/RT_c]$, [Lee-Kessler]

T_r	P_r						
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0,3	6,045	6,043	6,04	6,034	6,022	6,011	5,999
0,35	5,906	5,904	5,901	5,895	5,882	5,81	5,858
0,4	5,763	5,761	5,757	5,751	5,738	5,726	5,713
0,45	5,615	5,612	5,609	5,603	5,59	5,517	5,564
0,5	5,465	5,463	5,459	5,453	5,44	5,427	5,414
0,55	0,032	5,312	5,309	5,303	5,29	5,218	5,265
0,6	0,027	5,162	5,159	5,153	5,141	5,129	5,116
0,65	0,023	0,118	5,008	5,002	4,991	4,98	4,968
0,1	0,02	0,101	0,213	4,848	4,838	4,828	4,818
0,15	0,017	0,088	0,183	4,687	4,679	4,612	4,664
0,8	0,015	0,018	0,16	0,345	4,507	4,504	4,499
0,85	0,014	0,069	0,141	0,3	4,309	4,313	4,316
0,9	0,012	0,062	0,126	0,264	0,596	4,074	4,094
0,93	0,011	0,058	0,118	0,246	0,545	0,96	3,92
0,95	0,011	0,056	0,113	0,235	0,516	0,885	3,763
0,97	0,011	0,054	0,109	0,225	0,49	0,824	1,356
0,98	0,01	0,053	0,101	0,221	0,478	0,197	1,273
0,99	0,01	0,052	0,105	0,216	0,466	0,713	1,206
1	0,01	0,051	0,103	0,212	0,455	0,75	1,151
1,01	0,01	0,05	0,101	0,208	0,445	0,728	1,102
1,02	0,01	0,049	0,099	0,203	0,434	0,708	1,06
1,05	0,009	0,046	0,094	0,192	0,407	0,654	0,955
1,1	0,008	0,042	0,086	0,175	0,367	0,581	0,827
1,15	0,008	0,039	0,079	0,16	0,334	0,523	0,732
1,2	0,007	0,036	0,073	0,148	0,305	0,474	0,657
1,3	0,006	0,031	0,063	0,127	0,259	0,399	0,545
1,4	0,005	0,027	0,055	0,11	0,224	0,341	0,463
1,5	0,005	0,024	0,048	0,097	0,196	0,297	0,4
1,6	0,004	0,021	0,043	0,086	0,173	0,261	0,35
1,7	0,004	0,019	0,038	0,076	0,153	0,231	0,309
1,8	0,003	0,017	0,034	0,068	0,137	0,206	0,275
1,9	0,003	0,015	0,031	0,062	0,123	0,185	0,246
2	0,003	0,014	0,028	0,056	0,111	0,167	0,222
2,2	0,002	0,012	0,023	0,046	0,092	0,137	0,182
2,4	0,002	0,01	0,019	0,038	0,076	0,114	0,15
2,6	0,002	0,008	0,016	0,032	0,064	0,095	0,125
2,8	0,001	0,001	0,014	0,027	0,054	0,08	0,105
3	0,001	0,006	0,011	0,023	0,045	0,067	0,088
3,5	0,001	0,004	0,007	0,015	0,029	0,043	0,056
4	0	0,002	0,005	0,009	0,017	0,026	0,033

Tabela A.3. (ciąg dalszy)

P_r							
1	1,2	1,5	2	3	5	7	10
5,987	5,975	5,957	5,927	5,868	5,748	5,628	5,446
5,845	5,833	5,814	5,783	5,721	5,595	5,469	5,278
5,7	5,687	5,668	5,636	5,572	5,442	5,311	5,113
5,551	5,538	5,519	5,486	5,421	5,288	5,154	4,95
5,401	5,388	5,369	5,336	5,27	5,135	4,999	4,791
5,252	5,239	5,22	5,187	5,121	4,986	4,849	4,638
5,104	5,091	5,073	5,041	4,976	4,842	4,704	4,492
4,956	4,945	4,927	4,896	4,833	4,702	4,565	4,353
4,808	4,797	4,781	4,752	4,693	4,566	4,432	4,221
4,655	4,646	4,632	4,607	4,554	4,434	4,303	4,095
4,494	4,488	4,478	4,459	4,413	4,303	4,178	3,974
4,316	4,316	4,312	4,302	4,269	4,173	4,056	3,857
4,108	4,118	4,127	4,132	4,119	4,043	3,935	3,744
3,953	3,976	4	4,02	4,024	3,963	3,863	3,678
3,825	3,865	3,904	3,94	3,958	3,91	3,815	3,634
3,658	3,732	3,796	3,853	3,89	3,856	3,767	3,591
3,544	3,652	3,736	3,806	3,854	3,829	3,743	3,569
3,376	3,558	3,67	3,758	3,818	3,801	3,719	3,548
2,584	3,441	3,598	3,706	3,782	3,774	3,695	3,526
1,796	3,283	3,516	3,652	3,744	3,746	3,671	3,505
1,627	3,039	3,422	3,595	3,705	3,718	3,647	3,484
1,359	2,034	3,03	3,398	3,583	3,632	3,575	3,42
1,12	1,487	2,203	2,965	3,353	3,484	3,453	3,315
0,968	1,239	1,719	2,479	3,091	3,329	3,329	3,211
0,857	1,076	1,443	2,079	2,807	3,166	3,202	3,107
0,698	0,86	1,116	1,56	2,274	2,825	2,942	2,899
0,588	0,716	0,915	1,253	1,857	2,486	2,679	2,692
0,505	0,611	0,774	1,046	1,549	2,175	2,421	2,486
0,44	0,531	0,667	0,894	1,318	1,904	2,177	2,285
0,387	0,466	0,583	0,777	1,139	1,672	1,953	2,091
0,344	0,413	0,515	0,683	0,996	1,476	1,751	1,908
0,307	0,368	0,458	0,606	0,88	1,309	1,571	1,736
0,276	0,33	0,411	0,541	0,782	1,167	1,411	1,577
0,226	0,269	0,334	0,437	0,629	0,937	1,143	1,295
0,187	0,222	0,275	0,359	0,513	0,761	0,929	1,058
0,155	0,185	0,228	0,297	0,422	0,621	0,756	0,858
0,13	0,154	0,19	0,246	0,348	0,508	0,614	0,689
0,109	0,129	0,159	0,205	0,288	0,415	0,495	0,545
0,069	0,081	0,099	0,127	0,174	0,239	0,27	0,264
0,041	0,048	0,058	0,072	0,095	0,116	0,11	0,061

Tabela A.4. Wartości $[(H^o - H)/RT_c]^{(1)}$ [Lee-Kessler]

T_r	P_r						
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0,3	11,098	11,096	11,095	11,091	11,083	11,076	11,069
0,35	10,656	10,655	10,654	10,653	10,65	10,646	10,643
0,4	10,121	10,121	10,121	10,12	10,121	10,121	10,121
0,45	9,515	9,515	9,516	9,517	9,519	9,521	9,523
0,5	8,868	8,869	8,87	8,872	8,876	8,88	8,884
0,55	0,08	8,211	8,212	8,215	8,221	8,226	8,232
0,6	0,059	7,568	7,57	7,573	7,579	7,585	7,591
0,65	0,045	0,247	6,949	6,952	6,959	6,966	6,973
0,7	0,034	0,185	0,415	6,36	6,367	6,373	6,381
0,75	0,027	0,142	0,306	5,796	5,802	5,809	5,816
0,8	0,021	0,11	0,234	0,542	5,266	5,211	5,278
0,85	0,017	0,087	0,182	0,401	4,753	4,754	4,758
0,9	0,014	0,07	0,144	0,308	0,751	4,254	4,248
0,93	0,012	0,061	0,126	0,265	0,612	1,236	3,942
0,95	0,011	0,056	0,115	0,241	0,542	0,994	3,737
0,97	0,01	0,052	0,105	0,219	0,483	0,837	1,616
0,98	0,01	0,05	0,101	0,209	0,457	0,776	1,324
0,99	0,009	0,048	0,097	0,2	0,433	0,722	1,154
1	0,009	0,046	0,093	0,191	0,41	0,675	1,034
1,01	0,009	0,044	0,089	0,183	0,389	0,632	0,94
1,02	0,008	0,042	0,085	0,175	0,37	0,594	0,863
1,05	0,007	0,037	0,075	0,153	0,318	0,498	0,691
1,1	0,006	0,03	0,061	0,123	0,251	0,381	0,507
1,15	0,005	0,025	0,05	0,099	0,199	0,296	0,385
1,2	0,004	0,02	0,04	0,08	0,158	0,232	0,297
1,3	0,003	0,013	0,026	0,052	0,1	0,142	0,177
1,4	0,002	0,008	0,016	0,032	0,06	0,083	0,1
1,5	0,001	0,005	0,009	0,018	0,032	0,042	0,048
1,6	0	0,002	0,004	0,007	0,012	0,013	0,011
1,7	0	0	0	0	-0,003	-0,009	-0,017
1,8	0	-0,001	-0,003	-0,006	-0,015	-0,025	-0,037
1,9	-0,001	-0,003	-0,005	-0,011	-0,023	-0,037	-0,053
2	-0,001	-0,003	-0,007	-0,015	-0,03	-0,047	-0,065
2,2	-0,001	-0,005	-0,01	-0,02	-0,04	-0,062	-0,083
2,4	-0,001	-0,006	-0,012	-0,023	-0,047	-0,071	-0,095
2,6	-0,001	-0,006	-0,013	-0,026	-0,052	-0,078	-0,104
2,8	-0,001	-0,007	-0,014	-0,028	-0,055	-0,082	-0,11
3	-0,001	-0,007	-0,014	-0,029	-0,058	-0,086	-0,114
3,5	-0,002	-0,008	-0,016	-0,031	-0,062	-0,092	-0,122
4	-0,002	-0,008	-0,016	-0,032	-0,064	-0,096	-0,127

Tabela A.4. (ciąg dalszy)

P_r							
1	1,2	1,5	2	3	5	7	10
11,062	11,055	11,044	11,027	10,992	10,935	10,872	10,781
10,64	10,637	10,632	10,624	10,609	10,581	10,554	10,529
10,121	10,121	10,121	10,122	10,123	10,128	10,135	10,15
9,525	9,527	9,531	9,537	9,549	9,576	9,611	9,663
8,888	8,892	8,899	8,909	8,932	8,978	9,03	9,111
8,238	8,243	8,252	8,267	8,298	8,36	8,425	8,531
7,596	7,603	7,614	7,632	7,669	7,745	7,824	7,95
6,98	6,987	6,997	7,017	7,059	7,147	7,239	7,381
6,388	6,395	6,407	6,429	6,475	6,574	6,677	6,837
5,824	5,832	5,845	5,868	5,918	6,027	6,142	6,318
5,285	5,293	5,306	5,33	5,385	5,506	5,632	5,824
4,763	4,771	4,784	4,81	4,872	5,008	5,149	5,358
4,249	4,255	4,268	4,298	4,371	4,53	4,688	4,916
3,934	3,937	3,951	3,987	4,073	4,251	4,422	4,662
3,712	3,713	3,73	3,773	3,873	4,068	4,248	4,497
3,47	3,467	3,492	3,551	3,67	3,885	4,077	4,336
3,332	3,327	3,363	3,434	3,568	3,795	3,992	4,257
3,164	3,164	3,223	3,313	3,464	3,705	3,909	4,178
2,471	2,952	3,065	3,186	3,358	3,615	3,825	4,1
1,375	2,595	2,88	3,051	3,251	3,525	3,742	4,023
1,18	1,723	2,65	2,906	3,142	3,435	3,661	3,947
0,877	0,878	1,496	2,381	2,8	3,167	3,418	3,722
0,617	0,673	0,617	1,261	2,167	2,72	3,023	3,362
0,459	0,503	0,487	0,604	1,497	2,275	2,641	3,019
0,349	0,381	0,381	0,361	0,934	1,84	2,273	2,692
0,203	0,218	0,218	0,178	0,3	1,066	1,592	2,086
0,111	0,115	0,108	0,07	0,044	0,504	1,012	1,547
0,049	0,046	0,032	-0,008	-0,078	0,142	0,556	1,08
0,005	-0,004	-0,023	-0,065	-0,151	-0,082	0,217	0,689
-0,027	-0,04	-0,063	-0,109	-0,202	-0,223	-0,028	0,369
-0,051	-0,067	-0,094	-0,143	-0,241	-0,317	-0,203	0,112
-0,07	-0,088	-0,117	-0,169	-0,271	-0,381	-0,33	-0,092
-0,085	-0,105	-0,136	-0,19	-0,295	-0,428	-0,424	-0,255
-0,106	-0,128	-0,163	-0,221	-0,331	-0,493	-0,551	-0,489
-0,12	-0,144	-0,181	-0,242	-0,356	-0,535	-0,631	-0,645
-0,13	-0,156	-0,194	-0,257	-0,376	-0,567	-0,687	-0,754
-0,137	-0,164	-0,204	-0,269	-0,391	-0,591	-0,729	-0,836
-0,142	-0,17	-0,211	-0,278	-0,403	-0,611	-0,763	-0,899
-0,152	-0,181	-0,224	-0,294	-0,425	-0,65	-0,827	-1,015
-0,158	-0,188	-0,233	-0,306	-0,442	-0,68	-0,874	-1,097

Tabela A.5. Wartości $[(S^\circ - S)/R]$, [Lee-Kessler]

T_r	P_r						
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,6
0,3	11,614	10,008	9,319	8,635	7,961	1,514	7,304
0,35	11,185	9,579	8,89	8,205	7,529	7,14	6,869
0,4	10,802	9,196	8,506	7,821	1,144	6,755	6,483
0,45	10,453	8,841	8,157	7,472	6,794	6,404	6,132
0,5	10,131	8,531	7,841	7,156	6,479	6,089	5,816
0,55	0,038	8,245	7,555	6,81	6,193	5,803	5,531
0,6	0,029	7,983	7,294	6,61	5,933	5,544	5,273
0,65	0,023	0,122	7,052	6,368	5,694	5,306	5,036
0,1	0,018	0,096	0,206	6,14	5,467	5,082	4,814
0,75	0,015	0,078	0,164	5,917	5,248	4,866	4,6
0,8	0,013	0,064	0,134	0,294	5,026	4,649	4,388
0,85	0,011	0,054	0,111	0,239	4,785	4,418	4,166
0,9	0,009	0,046	0,094	0,199	0,463	4,145	3,912
0,93	0,008	0,042	0,085	0,119	0,408	0,15	3,723
0,95	0,008	0,039	0,08	0,168	0,377	0,611	3,556
0,97	0,007	0,037	0,075	0,157	0,35	0,607	1,056
0,98	0,007	0,036	0,073	0,153	0,337	0,58	0,971
0,99	0,007	0,035	0,071	0,148	0,326	0,555	0,903
1	0,007	0,034	0,069	0,144	0,315	0,532	0,847
1,01	0,007	0,033	0,067	0,139	0,304	0,51	0,799
1,02	0,006	0,032	0,065	0,135	0,294	0,491	0,757
1,05	0,006	0,03	0,06	0,124	0,267	0,439	0,656
1,1	0,005	0,026	0,053	0,108	0,23	0,311	0,537
1,15	0,005	0,023	0,047	0,096	0,201	0,319	0,452
1,2	0,004	0,021	0,042	0,085	0,177	0,211	0,389
1,3	0,003	0,017	0,033	0,068	0,14	0,217	0,298
1,4	0,003	0,014	0,027	0,056	0,114	0,114	0,231
1,5	0,002	0,011	0,023	0,046	0,094	0,143	0,194
1,6	0,002	0,01	0,019	0,039	0,079	0,12	0,162
1,7	0,002	0,008	0,017	0,033	0,067	0,102	0,137
1,8	0,001	0,007	0,014	0,029	0,058	0,088	0,117
1,9	0,001	0,006	0,013	0,025	0,051	0,076	0,102
2	0,001	0,006	0,011	0,022	0,044	0,067	0,089
2,2	0,001	0,004	0,009	0,018	0,035	0,053	0,07
2,4	0,001	0,004	0,007	0,014	0,028	0,042	0,056
2,6	0,001	0,003	0,006	0,012	0,023	0,035	0,046
2,8	0	0,002	0,005	0,01	0,02	0,029	0,039
3	0	0,002	0,004	0,008	0,017	0,025	0,033
3,5	0	0,001	0,003	0,006	0,012	0,017	0,023
4	0	0,001	0,002	0,004	0,009	0,013	0,017

Tabela A.5. (ciąg dalszy)

P_r							
1	1,2	1,5	2	3	5	7	10
7,099	6,935	6,14	6,497	6,182	5,841	5,683	5,578
6,663	6,497	6,299	6,052	5,128	5,376	5,194	5,06
6,275	6,109	5,909	5,66	5,33	4,967	4,772	4,619
5,924	5,157	5,557	5,306	4,974	4,603	4,401	4,234
5,608	5,441	5,24	4,989	4,656	4,282	4,014	3,899
5,324	5,151	4,956	4,706	4,373	3,998	3,788	3,607
5,066	4,9	4,7	4,451	4,12	3,747	3,537	3,353
4,83	4,665	4,467	4,22	3,892	3,523	3,315	3,131
4,61	4,446	4,25	4,007	3,684	3,322	3,117	2,935
4,399	4,238	4,045	3,807	3,491	3,138	2,939	2,761
4,191	4,034	3,846	3,615	3,31	2,97	2,117	2,605
3,976	3,825	3,646	3,425	3,135	2,812	2,629	2,463
3,738	3,599	3,434	3,231	2,964	2,663	2,491	2,334
3,569	3,444	3,295	3,108	2,86	2,577	2,412	2,262
3,433	3,326	3,193	3,023	2,79	2,52	2,362	2,215
3,259	3,188	3,081	2,932	2,719	2,463	2,312	2,17
3,142	3,106	3,019	2,884	2,682	2,436	2,287	2,148
2,972	3,01	2,953	2,835	2,646	2,408	2,263	2,126
2,178	2,893	2,819	2,784	2,609	2,38	2,239	2,105
1,391	2,736	2,198	2,73	2,571	2,352	2,215	2,083
1,225	2,495	2,706	2,673	2,533	2,325	2,191	2,062
0,965	1,523	2,328	2,483	2,415	2,242	2,121	2,001
0,142	1,012	1,557	2,081	2,202	2,104	2,007	1,903
0,607	0,79	1,126	1,649	1,968	1,966	1,897	1,81
0,512	0,651	0,89	1,308	1,127	1,827	1,789	1,722
0,385	0,478	0,628	0,891	1,299	1,554	1,581	1,556
0,303	0,372	0,478	0,663	0,99	1,303	1,386	1,402
0,246	0,299	0,381	0,52	0,777	1,088	1,208	1,26
0,204	0,247	0,312	0,421	0,628	0,913	1,05	1,13
0,172	0,208	0,261	0,35	0,519	0,173	0,915	1,013
0,147	0,177	0,222	0,296	0,438	0,661	0,799	0,908
0,127	0,153	0,191	0,255	0,375	0,57	0,702	0,815
0,111	0,134	0,167	0,221	0,325	0,497	0,62	0,733
0,087	0,105	0,13	0,172	0,251	0,388	0,492	0,599
0,07	0,084	0,104	0,138	0,201	0,311	0,399	0,496
0,058	0,069	0,086	0,113	0,164	0,255	0,329	0,416
0,048	0,058	0,072	0,094	0,131	0,213	0,217	0,353
0,041	0,049	0,061	0,08	0,116	0,181	0,236	0,303
0,029	0,034	0,042	0,056	0,081	0,126	0,166	0,216
0,021	0,025	0,031	0,041	0,059	0,093	0,123	0,162

Tabela A.6. Wartości $[(S^o - S)/R]^{(1)}$, [Lee-Kessler]

T_r	P_r						
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0,3	16,782	16,774	16,764	16,744	16,705	16,665	16,626
0,35	15,413	15,408	15,401	15,387	15,359	15,333	15,305
0,4	13,99	13,986	13,981	13,972	13,953	13,934	13,915
0,45	12,564	12,561	12,558	12,551	12,537	12,523	12,509
0,5	11,202	11,2	11,197	11,192	11,182	11,172	11,162
0,55	0,115	9,948	9,946	9,942	9,935	9,928	9,921
0,6	0,078	8,828	8,826	8,823	8,817	8,811	8,806
0,65	0,055	0,309	7,832	7,829	7,824	7,819	7,815
0,7	0,04	0,216	0,491	6,951	6,945	6,941	6,937
0,75	0,029	0,156	0,34	6,173	6,167	6,162	6,158
0,8	0,022	0,116	0,246	0,578	5,475	5,468	5,462
0,85	0,017	0,088	0,183	0,408	4,853	4,841	4,832
0,9	0,013	0,068	0,14	0,301	0,744	4,269	4,249
0,93	0,011	0,058	0,12	0,254	0,593	1,219	3,914
0,95	0,01	0,053	0,109	0,228	0,517	0,961	3,697
0,97	0,01	0,048	0,099	0,206	0,456	0,797	1,57
0,98	0,009	0,046	0,094	0,196	0,429	0,134	1,27
0,99	0,009	0,044	0,09	0,186	0,405	0,68	1,098
1	0,008	0,042	0,086	0,177	0,382	0,632	0,977
1,01	0,008	0,04	0,082	0,169	0,361	0,59	0,883
1,02	0,008	0,039	0,078	0,161	0,342	0,552	0,807
1,05	0,007	0,034	0,069	0,14	0,292	0,46	0,642
1,1	0,005	0,028	0,055	0,112	0,229	0,35	0,47
1,15	0,005	0,023	0,045	0,091	0,183	0,275	0,361
1,2	0,004	0,019	0,037	0,075	0,149	0,22	0,286
1,3	0,003	0,013	0,026	0,052	0,102	0,148	0,19
1,4	0,002	0,01	0,019	0,037	0,072	0,104	0,133
1,5	0,001	0,007	0,014	0,027	0,053	0,076	0,097
1,6	0,001	0,005	0,011	0,021	0,04	0,057	0,073
1,7	0,001	0,004	0,008	0,016	0,031	0,044	0,056
1,8	0,001	0,003	0,006	0,013	0,024	0,035	0,044
1,9	0,001	0,003	0,005	0,01	0,019	0,028	0,036
2	0	0,002	0,004	0,008	0,016	0,023	0,029
2,2	0	0,001	0,003	0,006	0,011	0,016	0,021
2,4	0	0,001	0,002	0,004	0,008	0,012	0,015
2,6	0	0,001	0,002	0,003	0,006	0,009	0,012
2,8	0	0,001	0,001	0,003	0,005	0,008	0,010
3	0	0,001	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008
3,5	0	0	0,001	0,001	0,003	0,004	0,006
4	0	0	0,001	0,001	0,002	0,003	0,005

Tabela A.6 (ciąg dalszy)

P_r							
1	1,2	1,5	2	3	5	7	10
16,586	16,547	16,488	16,39	16,195	15,837	15,468	14,925
15,278	15,251	15,211	15,144	15,011	14,751	14,496	14,153
13,896	13,877	13,849	13,803	13,714	13,541	13,376	13,144
12,496	12,482	12,462	12,43	12,367	12,248	12,145	11,999
11,153	11,143	11,129	11,107	11,063	10,985	10,92	10,836
9,914	9,907	9,897	9,882	9,853	9,806	9,169	9,732
8,799	8,794	8,787	8,777	8,76	8,736	8,723	8,72
7,81	7,807	7,801	7,794	7,784	7,779	7,785	7,811
6,933	6,93	6,926	6,922	6,919	6,929	6,952	7,002
6,155	6,152	6,149	6,147	6,149	6,174	6,213	6,285
5,458	5,455	5,453	5,452	5,461	5,501	5,555	5,648
4,826	4,822	4,82	4,822	4,839	4,898	4,969	5,082
4,238	4,232	4,23	4,236	4,267	4,351	4,442	4,578
3,894	3,885	3,884	3,896	3,941	4,046	4,151	4,3
3,658	3,647	3,648	3,669	3,728	3,851	3,966	4,125
3,406	3,391	3,401	3,437	3,517	3,661	3,788	3,957
3,264	3,247	3,268	3,318	3,412	3,569	3,701	3,875
3,093	3,082	3,126	3,195	3,306	3,477	3,616	3,796
2,399	2,868	2,967	3,067	3,2	3,387	3,532	3,717
1,306	2,513	2,784	2,933	3,094	3,297	3,45	3,64
1,113	1,655	2,557	2,79	2,986	3,209	3,369	3,565
0,82	0,831	1,443	2,283	2,655	2,949	3,134	3,348
0,577	0,64	0,618	1,241	2,067	2,534	2,767	3,013
0,437	0,489	0,502	0,654	1,471	2,138	2,428	2,708
0,343	0,385	0,412	0,447	0,991	1,767	2,115	2,43
0,226	0,254	0,282	0,3	0,481	1,147	1,569	1,944
0,158	0,178	0,2	0,22	0,29	0,73	1,138	1,544
0,115	0,13	0,147	0,166	0,206	0,479	0,823	1,222
0,086	0,098	0,112	0,129	0,159	0,334	0,604	0,969
0,067	0,076	0,087	0,102	0,127	0,248	0,456	0,775
0,053	0,06	0,07	0,083	0,105	0,195	0,355	0,628
0,043	0,049	0,057	0,069	0,089	0,16	0,286	0,518
0,035	0,04	0,048	0,058	0,077	0,136	0,238	0,434
0,025	0,029	0,035	0,043	0,06	0,105	0,178	0,322
0,019	0,022	0,027	0,034	0,048	0,086	0,143	0,254
0,015	0,018	0,021	0,028	0,041	0,074	0,120	0,210
0,012	0,014	0,018	0,023	0,035	0,065	0,104	0,180
0,010	0,012	0,015	0,020	0,031	0,058	0,093	0,158
0,007	0,009	0,011	0,015	0,024	0,046	0,073	0,122
0,006	0,007	0,009	0,012	0,020	0,038	0,060	0,1

Tabela A.7. Wartości $[(C_p - C_p^0)/R]^{(0)}$, [Lee-Kessler]

T_r	P_r						
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0,3	2,805	2,807	2,809	2,814	2,83	2,842	2,854
0,35	2,808	2,81	2,812	2,815	2,823	2,835	2,844
0,4	2,925	2,926	2,928	2,933	2,935	2,94	2,945
0,45	2,989	2,99	2,99	2,991	2,993	2,995	2,997
0,5	3,006	3,005	3,004	3,003	3,001	3	2,998
0,55	0,118	3,002	3	2,997	2,99	2,984	2,978
0,6	0,089	3,009	3,006	2,999	2,986	2,974	2,963
0,65	0,069	0,387	3,047	3,036	3,014	2,993	2,973
0,7	0,054	0,298	0,681	3,138	3,099	3,065	3,033
0,75	0,044	0,236	0,526	3,351	3,284	3,225	3,171
0,8	0,036	0,191	0,415	1,032	3,647	3,537	3,44
0,85	0,03	0,157	0,336	0,194	4,404	4,158	3,957
0,9	0,025	0,131	0,277	0,633	1,858	5,679	5,095
0,93	0,023	0,118	0,249	0,56	1,538	4,208	6,72
0,95	0,021	0,111	0,232	0,518	1,375	3,341	9,316
0,97	0,02	0,104	0,217	0,48	1,24	2,778	9,585
0,98	0,019	0,101	0,21	0,463	1,181	2,563	7,35
0,99	0,019	0,098	0,204	0,447	1,126	2,318	6,038
1	0,018	0,095	0,197	0,431	1,076	2,218	5,156
1,01	0,018	0,092	0,191	0,417	1,029	2,076	4,516
1,02	0,017	0,089	0,185	0,403	0,986	1,951	4,025
1,05	0,016	0,082	0,169	0,365	0,872	1,648	3,047
1,1	0,014	0,071	0,147	0,313	0,724	1,297	2,168
1,15	0,012	0,063	0,128	0,211	0,612	1,058	1,67
1,2	0,011	0,055	0,113	0,237	0,525	0,885	1,345
1,3	0,009	0,044	0,089	0,185	0,4	0,651	0,946
1,4	0,007	0,036	0,072	0,149	0,315	0,502	0,711
1,5	0,006	0,029	0,06	0,122	0,255	0,399	0,557
1,6	0,005	0,025	0,05	0,101	0,21	0,326	0,449
1,7	0,004	0,021	0,042	0,086	0,116	0,271	0,371
1,8	0,004	0,018	0,036	0,073	0,15	0,229	0,311
1,9	0,003	0,016	0,031	0,063	0,129	0,196	0,265
2	0,003	0,014	0,021	0,055	0,112	0,17	0,229
2,2	0,002	0,011	0,021	0,043	0,086	0,131	0,175
2,4	0,002	0,009	0,011	0,034	0,069	0,104	0,138
2,6	0,001	0,007	0,014	0,028	0,056	0,084	0,112
2,8	0,001	0,006	0,012	0,023	0,046	0,01	0,093
3	0,001	0,005	0,01	0,02	0,039	0,058	0,078
3,5	0,001	0,003	0,007	0,013	0,027	0,04	0,053
4	0	0,002	0,005	0,01	0,019	0,029	0,038

Tabela A.7. (ciąg dalszy)

P_r							
1	1,2	1,5	2	3	5	1	10
2,866	2,878	2,896	2,921	2,989	3,122	3,251	3,466
2,853	2,861	2,875	2,897	2,944	3,042	3,145	3,313
2,951	2,956	2,965	2,979	3,014	3,085	3,164	3,293
2,999	3,002	3,006	3,014	3,032	3,079	3,135	3,232
2,997	2,996	2,995	2,995	2,999	3,019	3,054	3,122
2,973	2,968	2,961	2,951	2,938	2,934	2,947	2,988
2,952	2,942	2,921	2,907	2,874	2,84	2,831	2,847
2,955	2,938	2,914	2,878	2,822	2,753	2,12	2,109
3,003	2,975	2,937	2,881	2,792	2,681	2,621	2,582
3,122	3,076	3,015	2,928	2,195	2,629	2,537	2,469
3,354	3,277	3,176	3,038	2,838	2,601	2,473	2,313
3,79	3,641	3,41	3,24	2,931	2,599	2,427	2,292
4,677	4,359	4	3,585	3,096	2,626	2,399	2,227
5,766	5,149	4,533	3,902	3,236	2,657	2,392	2,195
7,127	6,01	5,05	4,18	3,351	2,684	2,391	2,115
10,011	7,451	5,785	4,531	3,486	2,716	2,393	2,159
13,27	8,611	6,279	4,743	3,56	2,733	2,395	2,151
21,948	10,362	6,891	4,983	3,641	2,152	2,398	2,144
*****	13,281	7,686	5,255	3,729	2,773	2,401	2,138
22,295	18,967	8,708	5,569	3,821	2,794	2,405	2,131
13,184	31,353	10,062	5,923	3,92	2,816	2,408	2,125
6,458	20,234	16,457	7,296	4,259	2,891	2,425	2,11
3,649	6,51	13,256	9,787	4,927	3,033	2,462	2,093
2,553	3,885	6,985	9,094	5,535	3,186	2,508	2,083
1,951	2,158	4,43	6,911	5,11	3,326	2,555	2,079
1,297	1,711	2,458	3,85	4,193	3,452	2,628	2,017
0,946	1,208	1,65	2,462	3,573	3,282	2,626	2,068
0,728	0,912	1,211	1,747	2,647	2,917	2,525	2,038
0,58	0,119	0,938	1,321	2,016	2,508	2,347	1,978
0,475	0,583	0,752	1,043	1,586	2,128	2,13	1,889
0,397	0,484	0,619	0,848	1,282	1,805	1,907	1,778
0,336	0,409	0,519	0,706	1,06	1,538	1,696	1,656
0,289	0,35	0,443	0,598	0,893	1,32	1,505	1,531
0,22	0,265	0,334	0,446	0,661	0,998	1,191	1,292
0,173	0,208	0,261	0,341	0,51	0,779	0,956	1,086
0,14	0,168	0,21	0,278	0,401	0,624	0,78	0,917
0,116	0,138	0,172	0,221	0,332	0,512	0,647	0,779
0,097	0,116	0,144	0,19	0,271	0,427	0,545	0,668
0,066	0,079	0,098	0,128	0,181	0,289	0,374	0,472
0,048	0,057	0,071	0,093	0,135	0,209	0,212	0,35

Tabela A.8. Wartości $[(C_p - C_p^0)/R]^{(1)}$, [Lee-Kessler]

T_r	P_r						
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0,3	8,462	8,445	8,424	8,381	8,281	8,192	8,102
0,35	9,775	9,762	9,746	9,713	9,646	9,568	9,499
0,4	11,494	11,484	11,471	11,438	11,394	11,343	11,291
0,45	12,651	12,643	12,633	12,613	12,573	12,532	12,492
0,5	13,111	13,106	13,099	13,084	13,055	13,025	12,995
0,55	0,511	13,035	13,03	13,021	13,002	12,981	12,961
0,6	0,345	12,679	12,675	12,668	12,653	12,637	12,62
0,65	0,242	1,518	12,148	12,145	12,137	12,128	12,117
0,1	0,174	1,026	2,698	11,557	11,564	11,563	11,559
0,75	0,129	0,726	1,747	10,967	10,995	11,011	11,019
0	0,097	0,532	1,212	3,511	10,49	10,536	10,566
0,85	0,075	0,399	0,879	2,247	9,999	10,153	10,245
0,9	0,058	0,306	0,658	1,563	5,486	9,793	10,18
0,93	0,05	0,263	0,56	1,289	3,89	*****	10,285
0,95	0,046	0,239	0,505	1,142	3,215	9,389	9,993
0,97	0,042	0,217	0,456	1,018	2,712	6,588	*****
0,98	0,04	0,207	0,434	0,962	2,506	5,711	*****
0,99	0,038	0,198	0,414	0,911	2,324	5,027	*****
1	0,037	0,189	0,394	0,863	2,162	4,477	10,511
1,01	0,035	0,181	0,376	0,819	2,016	4,026	8,437
1,02	0,034	0,173	0,359	0,778	1,884	3,648	7,044
1,05	0,03	0,152	0,313	0,669	1,559	2,812	4,679
1,1	0,024	0,123	0,252	0,528	1,174	1,968	2,919
1,15	0,02	0,101	0,205	0,424	0,91	1,46	2,048
1,2	0,016	0,083	0,168	0,345	0,722	1,123	1,527
1,3	0,012	0,058	0,116	0,235	0,476	0,715	0,938
1,4	0,008	0,042	0,083	0,166	0,329	0,484	0,624
1,5	0,006	0,03	0,061	0,12	0,235	0,342	0,437
1,6	0,005	0,023	0,045	0,089	0,173	0,249	0,317
1,7	0,003	0,017	0,034	0,068	0,13	0,187	0,236
1,8	0,003	0,013	0,027	0,052	0,1	0,143	0,18
1,9	0,002	0,011	0,021	0,041	0,078	0,111	0,14
2	0,002	0,008	0,017	0,032	0,062	0,088	0,11
2,2	0,001	0,005	0,011	0,021	0,04	0,057	0,072
2,4	0,001	0,004	0,007	0,014	0,028	0,039	0,049
2,6	0,001	0,003	0,005	0,01	0,02	0,028	0,035
2,8	0	0,002	0,004	0,008	0,014	0,021	0,026
3	0	0,001	0,003	0,006	0,011	0,016	0,02
3,5	0	0,001	0,002	0,003	0,006	0,009	0,012
4	0	0,001	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008

Tabela A.8. (ciąg dalszy)

P_r							
1	1,2	1,5	2	3,000	5	7	10
8,011	7,92	7,785	7,558	7,103	6,27	5,372	4,02
9,43	9,36	9,256	9,08	8,728	8,013	7,29	6,285
11,24	11,188	11,11	10,98	10,709	10,17	9,625	8,803
12,451	12,409	12,347	12,243	12,029	11,592	11,183	10,533
12,964	12,933	12,886	12,805	12,639	12,288	11,946	11,419
12,939	12,917	12,882	12,823	12,695	12,407	12,103	11,673
12,589	12,574	12,55	12,506	12,407	12,165	11,905	11,526
12,105	12,092	12,06	12,026	11,943	11,728	11,494	11,141
11,553	11,536	11,524	11,495	11,416	11,208	10,985	10,661
11,024	11,022	11,013	10,986	10,898	10,677	10,448	10,132
10,583	10,59	10,587	10,556	10,446	10,176	9,917	9,591
10,297	10,321	10,324	10,278	10,111	9,74	9,433	9,075
10,349	10,409	10,401	10,279	9,94	9,389	8,999	8,592
10,769	10,815	10,801	10,523	9,965	9,225	8,766	8,322
11,42	11,607	11,387	10,865	10,055	9,136	8,621	8,152
13,001	*****	12,498	11,445	10,215	9,061	8,485	7,986
*****	*****	*****	11,856	10,323	9,037	8,42	7,905
*****	*****	*****	12,388	10,457	9,011	8,359	7,826
*****	*****	*****	13,081	10,617	8,99	8,293	7,747
*****	*****	*****	*****	10,805	8,973	8,236	7,67
*****	*****	*****	*****	11,024	8,96	8,182	7,595
7,173	2,277	*****	*****	11,852	8,939	8,018	7,377
3,877	4,002	3,927	*****	*****	8,933	7,759	7,031
2,587	2,844	2,236	7,716	12,812	8,849	7,504	6,702
1,881	2,095	1,962	2,965	9,494	8,508	7,206	6,384
1,129	1,264	1,321	1,288	3,855	6,758	6,365	5,735
0,743	0,833	0,904	0,905	1,652	4,524	5,193	5,035
0,517	0,58	0,639	0,666	0,907	2,823	3,944	4,289
0,374	0,419	0,466	0,499	0,601	1,755	2,811	3,545
0,278	0,312	0,349	0,38	0,439	1,129	2,06	2,867
0,212	0,238	0,267	0,296	0,337	0,764	1,483	2,287
0,164	0,185	0,209	0,234	0,267	0,545	1,085	1,817
0,13	0,146	0,166	0,187	0,217	0,407	0,812	1,446
0,085	0,096	0,11	0,126	0,15	0,256	0,492	0,941
0,058	0,066	0,076	0,089	0,109	0,18	0,329	0,644
0,042	0,048	0,056	0,066	0,084	0,137	0,239	0,466
0,031	0,036	0,042	0,051	0,067	0,11	0,187	0,356
0,024	0,028	0,033	0,041	0,055	0,092	0,153	0,285
0,015	0,017	0,021	0,026	0,038	0,067	0,108	0,19
0,1	0,012	0,015	0,019	0,029	0,054	0,085	0,146

Tabela A.9. Wartości $[\log(f/P)]^{(o)}$, [Lee-Kessler]

T_r	P_r						
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0,3	-3,708	-4,402	-4,696	-4,985	-5,261	-5,412	-5,512
0,35	-2,471	-3,166	-3,461	-3,751	-4,029	-4,183	-4,285
0,4	-1,566	-2,261	-2,557	-2,848	-3,128	-3,283	-3,387
0,45	-0,879	-1,575	-1,871	-2,162	-2,444	-2,601	-2,707
0,5	-0,344	-1,04	-1,336	-1,628	-1,912	-2,07	-2,177
0,55	-0,008	-0,614	-0,911	-1,204	-1,488	-1,647	-1,755
0,6	-0,007	-0,269	-0,566	-0,859	-1,144	-1,304	-1,413
0,65	-0,005	-0,026	-0,283	-0,576	-0,862	-1,023	-1,132
0,7	-0,004	-0,021	-0,043	-0,341	-0,627	-0,789	-0,899
0,75	-0,003	-0,017	-0,035	-0,144	-0,43	-0,592	-0,703
0,8	-0,003	-0,014	-0,029	-0,059	-0,264	-0,426	-0,537
0,85	-0,002	-0,012	-0,024	-0,049	-0,123	-0,285	-0,396
0,9	-0,002	-0,01	-0,02	-0,041	-0,086	-0,166	-0,276
0,93	-0,002	-0,009	-0,018	-0,037	-0,077	-0,122	-0,214
0,95	-0,002	-0,008	-0,017	-0,035	-0,072	-0,113	-0,176
0,97	-0,002	-0,008	-0,016	-0,033	-0,067	-0,105	-0,148
0,98	-0,002	-0,008	-0,016	-0,032	-0,065	-0,101	-0,142
0,99	-0,001	-0,007	-0,015	-0,031	-0,063	-0,098	-0,137
1	-0,001	-0,007	-0,015	-0,03	-0,061	-0,095	-0,132
1,01	-0,001	-0,007	-0,014	-0,029	-0,059	-0,091	-0,127
1,02	-0,001	-0,007	-0,014	-0,028	-0,057	-0,088	-0,122
1,05	-0,001	-0,006	-0,013	-0,025	-0,052	-0,08	-0,11
1,1	-0,001	-0,005	-0,011	-0,022	-0,045	-0,069	-0,093
1,15	-0,001	-0,005	-0,009	-0,019	-0,039	-0,059	-0,08
1,2	-0,001	-0,004	-0,008	-0,017	-0,034	-0,051	-0,069
1,3	-0,001	-0,003	-0,006	-0,013	-0,026	-0,039	-0,052
1,4	-0,001	-0,003	-0,005	-0,01	-0,02	-0,03	-0,04
1,5	0	-0,002	-0,004	-0,008	-0,016	-0,024	-0,032
1,6	0	-0,002	-0,003	-0,006	-0,012	-0,019	-0,025
1,7	0	-0,001	-0,002	-0,005	-0,01	-0,015	-0,02
1,8	0	-0,001	-0,002	-0,004	-0,008	-0,012	-0,015
1,9	0	-0,001	-0,002	-0,003	-0,006	-0,009	-0,012
2	0	-0,001	-0,001	-0,002	-0,005	-0,007	-0,009
2,2	0	0	-0,001	-0,001	-0,003	-0,004	-0,005
2,4	0	0	0	-0,001	-0,001	-0,002	-0,003
2,6	0	0	0	0	0	-0,001	-0,001
2,8	0	0	0	0	0	0	0,001
3	0	0	0	0	0,001	-0,001	0,002
3,5	0	0	0	0,001	0,001	0,002	0,003
4	0	0	0	0,001	0,002	0,003	0,004

Tabela A.9. (ciąg dalszy)

P_r							
1	1,2	1,5	2	3	5	7	10
-5,584	-5,638	-5,697	-5,759	-5,81	-5,782	-5,679	-5,461
-4,359	-4,416	-4,479	-4,547	-4,611	-4,608	-4,53	-4,352
-3,463	-3,522	-3,588	-3,661	-3,135	-3,752	-3,694	-3,545
-2,785	-2,845	-2,913	-2,99	-3,071	-3,104	-3,063	-2,938
-2,256	-2,317	-2,387	-2,468	-2,555	-2,601	-2,572	-2,468
-1,835	-1,897	-1,969	-2,052	-2,145	-2,201	-2,183	-2,096
-1,494	-1,557	-1,63	-1,715	-1,812	-1,878	-1,869	-1,795
-1,214	-1,278	-1,352	-1,439	-1,539	-1,612	-1,611	-1,549
-0,981	-1,045	-1,12	-1,208	-1,312	-1,391	-1,396	-1,344
-0,785	-0,85	-0,925	-1,015	-1,121	-1,204	-1,215	-1,172
-0,619	-0,685	-0,76	-0,851	-0,958	-1,046	-1,062	-1,026
-0,479	-0,544	-0,62	-0,711	-0,819	-0,911	-0,93	-0,901
-0,359	-0,424	-0,5	-0,591	-0,7	-0,794	-0,817	-0,793
-0,296	-0,361	-0,437	-0,527	-0,637	-0,732	-0,756	-0,735
-0,258	-0,322	-0,398	-0,488	-0,598	-0,693	-0,719	-0,699
-0,223	-0,287	-0,362	-0,452	-0,561	-0,657	-0,683	-0,665
-0,206	-0,27	-0,344	-0,434	-0,543	-0,639	-0,666	-0,649
-0,191	-0,254	-0,328	-0,417	-0,526	-0,622	-0,649	-0,633
-0,176	-0,238	-0,312	-0,401	-0,509	-0,605	-0,633	-0,617
-0,168	-0,224	-0,297	-0,385	-0,493	-0,589	-0,617	-0,602
-0,161	-0,21	-0,282	-0,37	-0,477	-0,573	-0,601	-0,588
-0,143	-0,18	-0,242	-0,327	-0,433	-0,529	-0,557	-0,546
-0,12	-0,148	-0,193	-0,267	-0,368	-0,462	-0,491	-0,482
-0,102	-0,125	-0,16	-0,22	-0,312	-0,403	-0,433	-0,426
-0,088	-0,106	-0,135	-0,184	-0,266	-0,352	-0,382	-0,377
-0,066	-0,08	-0,1	-0,134	-0,195	-0,269	-0,296	-0,293
-0,051	-0,061	-0,076	-0,101	-0,146	-0,205	-0,229	-0,226
-0,039	-0,047	-0,059	-0,077	-0,111	-0,157	-0,176	-0,173
-0,031	-0,037	-0,046	-0,06	-0,085	-0,12	-0,135	-0,129
-0,024	-0,029	-0,036	-0,046	-0,065	-0,092	-0,102	-0,094
-0,019	-0,023	-0,028	-0,036	-0,05	-0,069	-0,075	-0,066
-0,015	-0,018	-0,022	-0,028	-0,038	-0,052	-0,054	-0,043
-0,012	-0,014	-0,017	-0,021	-0,029	-0,037	-0,037	-0,024
-0,007	-0,008	-0,009	-0,012	-0,015	-0,017	-0,012	0,004
-0,003	-0,004	-0,004	-0,005	-0,006	-0,003	0,005	0,024
-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	0,001	0,007	0,017	0,037
0,001	0,001	0,002	0,003	0,005	0,014	0,025	0,046
0,002	0,003	0,003	0,005	0,009	0,018	0,031	0,053
0,004	0,005	0,006	0,008	0,013	0,025	0,038	0,061
0,005	0,006	0,007	0,1	0,016	0,028	0,041	0,064

Tabela A.10. Wartości $[\log (f/P)]^{(1)}$, Lee-Kessler

T_r	P_r						
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0,3	-8,778	-8,779	-8,781	-8,785	-8,79	-8,797	-8,804
0,35	-6,528	-6,53	-6,532	-6,536	-6,544	-6,551	-6,559
0,4	-4,912	-4,914	-4,916	-4,919	-4,929	-4,931	-4,945
0,45	-3,726	-3,728	-3,73	-3,734	-3,742	-3,75	-3,758
0,5	-2,838	-2,839	-2,841	-2,845	-2,853	-2,861	-2,869
0,55	-0,013	-2,163	-2,165	-2,169	-2,177	-2,184	-2,192
0,6	-0,009	-1,644	-1,646	-1,65	-1,657	-1,664	-1,671
0,65	-0,006	0,031	-1,242	-1,245	-1,252	-1,258	-1,265
0,7	-0,004	-0,021	-0,044	-0,927	-0,934	-0,94	-0,946
0,75	-0,003	-0,014	-0,03	-0,675	-0,682	-0,688	-0,694
0,8	-0,002	-0,01	-0,02	-0,043	-0,481	-0,487	-0,493
0,85	-0,001	-0,006	-0,013	-0,028	-0,321	-0,327	-0,332
0,9	-0,001	-0,004	-0,009	-0,018	-0,039	-0,199	-0,204
0,93	-0,001	-0,003	-0,007	-0,013	-0,029	-0,048	-0,141
0,95	-0,001	-0,003	-0,005	-0,011	-0,023	-0,037	-0,103
0,97	0	-0,002	-0,004	-0,009	-0,018	-0,029	-0,042
0,98	0	-0,002	-0,004	-0,008	-0,016	-0,025	-0,035
0,99	0	-0,002	-0,003	-0,007	-0,014	-0,021	-0,03
1	0	-0,001	-0,003	-0,006	-0,012	-0,018	-0,025
1,01	0	-0,001	-0,003	-0,005	-0,01	-0,016	-0,021
1,02	0	-0,001	-0,002	-0,004	-0,009	-0,013	-0,011
1,05	0	-0,001	-0,001	-0,002	-0,005	-0,006	-0,007
1,1	0	0	0	0	0,001	0,002	0,004
1,15	0	0	0,001	0,002	0,005	0,008	0,011
1,2	0	0,001	0,002	0,003	0,007	0,012	0,017
1,3	0	0,001	0,003	0,005	0,011	0,017	0,023
1,4	0	0,002	0,003	0,006	0,013	0,02	0,027
1,5	0	0,002	0,003	0,007	0,014	0,021	0,028
1,6	0	0,002	0,003	0,007	0,014	0,021	0,029
1,7	0	0,002	0,004	0,007	0,014	0,021	0,029
1,8	0	0,002	0,003	0,007	0,014	0,021	0,028
1,9	0	0,002	0,003	0,007	0,014	0,021	0,026
2	0	0,002	0,003	0,007	0,013	0,02	0,027
2,2	0	0,002	0,003	0,006	0,013	0,019	0,025
2,4	0	0,002	0,003	0,006	0,012	0,018	0,024
2,6	0	0,001	0,003	0,006	0,011	0,017	0,023
2,8	0	0,001	0,003	0,005	0,011	0,016	0,021
3	0	0,001	0,003	0,005	0,01	0,015	0,02
3,5	0	0,001	0,002	0,004	0,009	0,013	0,018
4	0	0,001	0,002	0,004	0,008	0,012	0,016

Tabela A.10 (ciąg dalszy)

P_r							
1	1,2	1,5	2	3	5	7	10
-8,811	-8,818	-8,828	-8,845	-8,88	-8,953	-9,022	-9,126
-6,567	-6,575	-6,587	-6,606	-6,645	-6,723	-6,8	-6,919
-4,954	-4,962	-4,974	-4,995	-5,935	-5,115	-5,195	-5,312
-3,766	-3,774	-3,786	-3,806	-3,845	-3,923	-4,001	-4,114
-2,877	-2,884	-2,896	-2,915	-2,953	-3,027	-3,101	-3,208
-2,199	-2,207	-2,218	-2,236	-2,273	-2,342	-2,41	-2,51
-1,677	-1,684	-1,695	-1,712	-1,747	-1,812	-1,875	-1,967
-1,271	-1,278	-1,287	-1,304	-1,336	-1,397	-1,456	-1,539
-0,952	-0,958	-0,967	-0,983	-1,013	-1,07	-1,124	-1,201
-0,7	-0,705	-0,714	-0,728	-0,756	-0,809	-0,856	-0,929
-0,499	-0,504	-0,512	-0,526	-0,551	-0,6	-0,645	-0,709
-0,338	-0,343	-0,351	-0,364	-0,388	-0,432	-0,473	-0,53
-0,21	-0,215	-0,222	-0,234	-0,256	-0,296	0,333	-0,384
-0,146	-0,151	-0,158	-0,17	-0,19	-0,228	-0,262	-0,31
-0,108	-0,114	-0,121	-0,132	-0,151	-0,187	-0,22	-0,265
-0,075	-0,08	-0,087	-0,097	-0,116	-0,149	-0,18	-0,223
-0,059	-0,064	-0,071	-0,081	-0,099	-0,132	-0,162	-0,203
-0,044	-0,05	-0,056	-0,066	-0,084	-0,115	-0,144	-0,184
-0,031	-0,036	-0,042	-0,052	-0,069	-0,099	-0,127	-0,166
-0,024	-0,024	-0,03	-0,038	-0,054	-0,084	-0,111	-0,149
-0,019	-0,015	-0,018	-0,026	-0,041	-0,069	-0,095	-0,132
-0,007	-0,002	0,008	0,007	-0,005	-0,029	-0,052	-0,085
0,007	0,012	0,025	0,041	0,042	0,026	0,008	-0,019
0,016	0,022	0,034	0,056	0,074	0,069	0,057	0,036
0,023	0,029	0,041	0,064	0,093	0,102	0,096	0,081
0,03	0,038	0,049	0,071	0,109	0,142	0,15	0,148
0,034	0,041	0,053	0,074	0,112	0,161	0,181	0,191
0,036	0,043	0,055	0,074	0,112	0,167	0,197	0,218
0,036	0,043	0,055	0,074	0,11	0,167	0,204	0,234
0,036	0,043	0,054	0,072	0,107	0,165	0,205	0,242
0,035	0,042	0,053	0,07	0,104	0,161	0,203	0,246
0,034	0,041	0,052	0,068	0,101	0,157	0,2	0,246
0,034	0,04	0,05	0,066	0,097	0,152	0,196	0,244
0,032	0,038	0,041	0,062	0,091	0,143	0,186	0,236
0,03	0,036	0,044	0,058	0,086	0,134	0,176	0,227
0,028	0,034	0,042	0,055	0,08	0,127	0,167	0,217
0,027	0,032	0,039	0,052	0,076	0,12	0,158	0,208
0,025	0,03	0,037	0,049	0,072	0,114	0,151	0,199
0,022	0,026	0,033	0,043	0,063	0,101	0,134	0,179
0,02	0,023	0,029	0,038	0,057	0,09	0,121	0,163

Literatura

- [1] Alberty R.A., Silbey R.J., *Physical Chemistry*, New York, Wiley, 1992.
- [2] Baasel W.D., *Preliminary Chemical Engineering Plant Design*, New York, Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [3] Bieskow S.D., *Chemiczne obliczenia technologiczne*, Warszawa, WNT, 1966.
- [4] Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E., *Technologia chemiczna organiczna*, Wrocław, Wyd. Akad. Ekonom., 1992.
- [5] Boudart M., *Kinetics of Chemical Processes*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1968.
- [6] Bretsznajder S., Kawecki W., Leyko J., Marcinkowski R., *Podstawy ogólne technologii chemicznej*, Warszawa, WNT, 1973.
- [7] Bretsznajder S., *Własności gazów i cieczy*, Warszawa WNT, 1962.
- [8] Buchowski H., Ufnalski W., *Podstawy termodynamiki*, Warszawa, WNT, 1994
- [9] Burghardt A., Palica M., *Zbiór zadań z inżynierii reaktorów chemicznych*, Wyd. Polit. Śląskiej, Gliwice, 1980.
- [10] *CHEMCAD User Guide*, ver. 4, Houston, Chemstations Inc., 1998.
- [11] Demichowicz-Pigoniowa J., *Obliczenia fizykochemiczne*, Wrocław, Ofic. Wyd. Pwr, 1997.
- [12] Douglas J.M., *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill, 1988, New York.
- [13] Emanuel N.M., Knorre D.G., *Kinetyka chemiczna w układach jednorodnych*, Warszawa, PWN, 1983.
- [14] Fogler S.H., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1986.
- [15] Fredenslund A., Gmehling J., Rasmusen P., *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Amsterdam, Elsevier, 1977.
- [16] Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M., *AIChE Journal*, 1975, 21, 1086.
- [17] Froment G.F., Bischoff K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd Ed., New York, Wiley, 1990.
- [18] Hansen H.K., Rasmusen P., Fredenslund A., *Ind.Eng.Chem., Chem.Res.*, 1991, **30**, 2355.
- [19] Henley E.J., Rosen E.M., *Material and Energy Balance Computations*, New York, Wiley, 1969.

- [20] Himmelblau D., *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, New Jersey, Prentice-Hall, 1986.
- [21] Kuciel E., *Termodynamika procesowa*, Wrocław, Wyd. Pwr., 1976.
- [22] Lee B.I., Kessler M.G., *AIChE Journal*, 1975, **21**, 510.
- [23] Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*, New York-London, Wiley 1965.
- [24] Levenspiel O., *The Chemical Reactor*, Corvallis, Oregon State University, 1979.
- [25] Luyben W.L., *Modelowanie, symulacja i sterowanie procesów przemysłu chemicznego*, Warszawa, WNT, 1976.
- [26] MATHCAD 8, MathSoft Inc., 1986-1998.
- [27] Michałowski S., Wankowicz K., *Termodynamika procesowa*, Warszawa, WNT, 1993.
- [28] Myers A.L., Seider W.D., *Obliczenia komputerowe w inżynierii chemicznej*, Warszawa, WNT, 1976.
- [29] Peters M.S., Timmerhaus K.D., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, New York, McGraw-Hill, 1980.
- [30] Pigo K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, Warszawa, PWN, 1980.
- [31] Praca zbiorowa (pod redakcją J. Głowińskiego), *Przykłady i zadania do przedmiotu Podstawy technologii chemicznej*, Wrocław, wyd. PWR., 1991.
- [32] Praca zbiorowa, *Poradnik fizykochemiczny*, Warszawa, WNT, 1974.
- [33] Raman R., *Chemical Process Computations*, New York, Elsevier, 1985.
- [35] Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., *The Properties of Gases & Liquids*, 4th Ed., New York, McGraw-Hill, 1987.
- [34] Reklaitis G.V., Schneider D.R., *Introduction to Material and Energy Balances*, New York, Wiley, 1983.
- [36] Respondek J., *Podstawy inżynierii reakcji chemicznych*, Wrocław, Wyd. PWR., 1977.
- [37] Ross G., *Computer Programming Examples for Chemical Engineers*, Amsterdam, Elsevier, 1987.
- [38] Sandler S.I., *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 2nd Ed., New York, Wiley, 1989.
- [39] Schultz J.M., *Trans ASME 84 (Journal for Engineering and Power)*, str. 64 i 222 (1962).
- [40] Sinnott R.K., *Chemical Engineering*, Vol. 6 (Coulson, Richardson), Chemical Engineering Design, 2nd Ed., Oxford, Pergamon Press, 1993.
- [41] Sterbacek Z., Biskup B., Tausk P., *Calculation of Properties Using Corresponding State Methods*, Amsterdam, 1979, Elsevier.
- [42] Szarawara J., *Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych*, Warszawa, 1991.
- [43] Szarawara J., *Termodynamika chemiczna i stosowana*, Warszawa, WNT, 1997.
- [44] Ufnalski W., *Równowagi chemiczne*, Warszawa, WNT, 1995.

Spis Treści

1. Bilans materiałowy	3
1.1. Analiza bilansu materiałowego	4
1.2. Bilans materiałowy układów reagujących	25
1.3. Programy komputerowe	36
1.3.1. Program MATRANK	36
1.3.2. Program LIN_SYSG	40
1.3.3. Program NEWTRAPH	44
2. Bilans energetyczny	51
2.1. Zasada zachowania energii	52
2.2. Obliczanie zmian entalpii	56
2.2.1. Całkowe ciepło rozpuszczenia	59
2.2.2. Standardowa entalpia reakcji	60
2.3. Wpływ temperatury i ciśnienia na entalpię reakcji	63
2.4. Praca sprężania i ekspansji gazów	69
2.5. Analiza bilansu energetycznego wokół jednostki procesowej	77
2.5.1. Równoczesne bilanse materiałowe i energetyczne	86
2.6. Bilanse w stanie nieustalonym	87
3. Schemat procesu, symulacja diagramów strumieniowych	95
3.1. Symulacja przepływów masowych	95
3.2. Pełna symulacja procesów w stanie ustalonym	98
3.3. Symulacja procesów chemicznych przy pomocy programu CHEMCAD	106
3.3.1. Sposoby symulowania procesów	109
3.4. Słownik terminów angielskich	110
4. Właściwości substancji chemicznych, dane projektowe	143
4.1. Przewidywanie właściwości chemicznych	145
4.1.1. Gęstość	145
4.1.2. Lepkość	146
4.1.3. Parametry krytyczne	150
4.1.4. Właściwości termodynamiczne	151
4.2. Objętościowe właściwości gazów	155
4.3. Lotność gazów i cieczy	167

4.3.1. Mieszanki gazów	168
4.3.2. Lotność cieczy	169
4.4. Równowagi fazowe	173
4.4.1. Równowaga ciecż–para	173
4.4.2. Równania Margules'a, van Laar'a i Wilsona	176
4.4.3. Wyznaczanie współczynników aktywności metodami udziałów grupowych	178
4.4.3.1. Metoda udziałów grupowych ASOG (Analytical Solution Of Groups)	178
4.4.3.2. Metoda UNIQUAC i UNIFAC	180
4.5. Funkcje odchylenia od stanu idealnego	192
5. Kinetyka reakcji chemicznych	199
5.1. Szybkość reakcji chemicznych	200
5.2. Zależność szybkości od stężenia	204
5.3. Przybliżenie stanu stacjonarnego	211
6. Reaktory chemiczne	215
6.1. Modele reaktorów doskonałych	215
6.2. Zależność szybkości reakcji od stężenia	216
6.3. Przybliżenie stanu stacjonarnego	219
6.4. Pełny układ równań szybkości zmiany stężeń w reakcji złożonej	221
6.5. Zależność szybkości reakcji od temperatury	225
6.6. Przykłady zadań	225
7. Obliczenia reaktorów chemicznych	245
7.1. Modele reaktorów doskonałych	246
7.1.1. Reaktor przepływowy z doskonałym mieszaniem	246
7.1.2. Reaktor przepływowy tłokowy	249
7.1.3. Reaktor zbiornikowy z doskonałym mieszaniem	251
7.2. Najprostsze modele reaktorów rzeczywistych	254
7.2.1. Model z dyspersją wzdłużną	255
7.2.2. Model komórkowy reaktora	257
7.2.3. Model całkowitej segregacji	259
7.3. Przykłady obliczeń projektowych	261
Wykaz ważniejszych oznaczeń	291
Dodatki	295
Literatura	315