

4. Látková bilancia chemických procesov

Keď sa v sústave uskutočňuje chemická reakcia, teda keď nastáva tvorba, potom niektoré látky v sústave zanikajú a na ich úkor vznikajú iné. Preskupovanie atómov v molekulách sa jednoducho zapisujú pomocou symbolov, predstavujúcich jednotlivé atómy a molekuly v chemických rovniciach, tzv. stechiometrických rovniciach. Napr. určujeme úplnú oxidáciu metánu



alebo po zavedení označení jednotlivých látok



Na ľavej strane stechiometrickej rovnice sa nachádzajú látky vstupujúce do reakcie, tzv. východiskové látky (reaktanty), kým na pravej strane sú látky vystupujúce z reakcie, tzv. produkty.

Podľa zavedenej dohody pre látky, ktoré chemickou reakciou ubúdajú (východiskové látky), sa používajú záporné stechiometrické koeficienty, kým pre látky vznikajúce reakciou (produkty) kladné, teda napr. pri oxidácii metánu sú stechiometrické koeficienty nasledujúce:

$$\begin{array}{lll} \nu_{\text{CH}_4} = -1 & \nu_{\text{CO}_2} = 1 & \nu_{\text{N}_2} = 0 - \text{inert} \\ \nu_{\text{O}_2} = -2 & \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 & \end{array}$$

Pre každú chemickú reakciu platí:

$$\sum_{i=A}^K \nu_i M_i = 0 \quad (4.1)$$

čo je v podstate vyjadrením zákona o zachovaní hmotností pre chemické deje.

Mierou zmeny množstva látky chemickou reakciou je rozsah reakcie ξ , prípadne stupeň premeny kľúčovej zložky X_A .

Rozsah reakcie definujeme rovnicou

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} = \frac{[\text{Tvorba látky } i]}{[\text{Stechiometrický koeficient zložky } i]} \quad (4.2)$$

Pre všetky zúčastnené látky danej reakcie má tento koeficient rovnakú kladnú hodnotu, napr. pre oxidáciu metánu

$$\xi = \frac{n_A - n_{A0}}{(-1)} = \frac{n_B - n_{B0}}{(-2)} = \frac{n_R - n_{R0}}{1} = \frac{n_S - n_{S0}}{2} > 0 \quad (4.3)$$

Bilanciu látky i pre k chemických reakcií možno vyjadriť rovnicou

$$n_{i0} + \sum_{k=1}^n \nu_{ik} \xi_k = n_i \quad (4.4)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Látkové množstvo} \\ \text{zložky } i \text{ na za-} \\ \text{čiatku reakcie} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Tvorba látky } i \\ \text{reakciami } k=1 \\ \text{až } n \text{ reakcií} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Látkové množstvo} \\ \text{látky } i \text{ v ur-} \\ \text{čitom čase} \end{array} \right]$$

Látková bilancia chemickej reakcie sa s výhodou zapisuje do tzv. bilančnej tabuľky. V záhlaví tabuľky je vyznačená všeobecná zložková bilančná rovnica. Jednotlivé riadky predstavujú zložkové bilančné rovnice prítomných látok v sústave a stĺpce tabuľky sú vstupujúce, prípadne vystupujúce prúdy látok zo sústavy. V tab. 4.1 sú zapísané bilančné rovnice oxidácie CH_4 vzduchom.

Tabuľka 4.1

Zložka		Látkové množstvo zložky i na začiatku reakcie		Tvorba látky i chemickou reakciou $n_{i(T)} = \nu_i \xi$	Látkové množstvo zložky i v určitom čase n_{i3}
		n_{i1}	n_{i2}		
1. PALIVO (CH_4)		$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$		3. SPALINY ($\text{CH}_4, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{CO}_2$)	
2. VZDUCH (O_2, N_2)					
CH_4	A	n_{A1}	-	$-\xi$	n_{A3}
O_2	B	-	$0,21 \cdot n_2$	-2ξ	n_{B3}
N_2	I	-	$0,79 \cdot n_2$	0	n_{I3}
CO_2	R	-	-	ξ	n_{R3}
H_2O	S	n_{S1}	-	2ξ	n_{S3}
Σ		n_1	n_2	$\Sigma \nu_i \xi = 0$	n_3

Mierou chemickej reakcie je aj stupeň premeny, ktorý je definovaný vzhľadom na jednu, tzv. kľúčovú zložku, ktorá je východiskovou zložkou a ktorej je v sústave najmenej.

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{(-\nu_A) \xi}{n_{A0}} = \frac{\left[\begin{array}{l} \text{Látkové množstvo zložky A,} \\ \text{ktoré zreagovalo} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{l} \text{Látkové množstvo zložky A} \\ \text{na začiatku reakcie} \end{array} \right]} \quad (4.5)$$

Ak vynásobíme stupeň premeny A číslom 100, dostaneme konverziu v %, t.j.

$$\text{konverzia v \%} = X_A \cdot 10^2 \quad (4.6)$$

Ak sa v sústave uskutočňuje len jedna chemická reakcia, potom bilančná rovnica zložky i vyjadrená pomocou stupňa premeny je

$$n_{i0} + \frac{\nu_i}{(-\nu_A)} \cdot n_{A0} X_A = n_i \quad (4.7)$$

Pri chemickej reakcii okrem látkového množstva možno bilancovať i hmotnosť jednotlivých zložiek, čiže

$$\left[\begin{array}{l} \text{Hmotnosť zložky } i \\ \text{na začiatku reakcie,} \\ \text{prípadne na vstupe do reaktora} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Tvorba zložky } i \\ \text{chemickou reakciou} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Hmotnosť zložky } i \\ \text{v určitom čase,} \\ \text{prípadne na výstupe z reaktora} \end{array} \right]$$

$$\dot{m}_{i0} + \frac{\nu_i M_i}{(-\nu_A) M_A} \dot{m}_{A0} X_A = \dot{m}_i \quad (4.8)$$

Celková tvorba látky i , ak bilancujeme látkové množstvo sústavy, môže byť

$$\sum_{i=A}^k \nu_i \xi = \frac{\sum_i \nu_i}{(-\nu_A)} n_{A0} X_A \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} 0 \quad (4.9)$$

V prípade bilancie hmotnosti látok zúčastnených v chemickej reakcii, celková tvorba látky vyjadrená v kg sa rovná vždy nule v zhode s rovnicou (4.1), teda

$$\frac{\sum_i \nu_i M_i}{(-\nu_A) M_A} \dot{m}_{A0} X_A = 0 \quad (4.10)$$

Bilančnú rovnicu (4.8) možno zapísať do bilančnej tabuľky (pozri tab. 4.2).

Tabuľka 4.2

$\dot{m}_1, i=A, E \text{ (s)}$ $\dot{m}_2, i=B, I \text{ (g)}$						$aA + bB \longrightarrow rR + sS$	$m_3, i=A, E, \text{(s)}$ $\dot{m}_4, i=R, S, I, B, E \text{ (g)}$	
Zložka	Hmotnosť zložky i na VSTUPE do sústavy		Tvorba zložky i chemickou reakciou		Hmotnosť zložky i na VÝSTUPE zo sústavy			
	\dot{m}_{i1}	\dot{m}_{i2}	$\dot{m}_1(T) = \frac{\nu_i M_i}{(-\nu_A) M_A} \dot{m}_{A1} X_A$		\dot{m}_{i3}	\dot{m}_{i4}		
A	\dot{m}_{A1}	-	$-\dot{m}_{A1} X_A$		\dot{m}_{A3}	-		
E	\dot{m}_{E1}	-	\emptyset		\dot{m}_{E3}	-		

Tabuľka 4.2 - pokračovanie

B	-	\dot{m}_{B2}	$-\frac{b}{a} \cdot \frac{M_B}{M_A} \cdot m_{A1} \cdot X_A$	-	\dot{m}_{B4}
I	-	\dot{m}_{I2}	\emptyset	-	\dot{m}_{I4}
R	-	-	$\frac{r}{a} \cdot \frac{M_R}{M_A} \cdot m_{A1} \cdot X_A$	-	\dot{m}_{R4}
S	\dot{m}_{S1}	-	$\frac{s}{a} \cdot \frac{M_S}{M_A} \cdot m_{A1} \cdot X_A$	\dot{m}_{S3}	\dot{m}_{S4}
Σ	\dot{m}_1	\dot{m}_2	\emptyset	\dot{m}_3	\dot{m}_4

Príklad 4.1

Zemný plyn so zložením 92 mol. % CH₄, 5 mol % H₂ a 3 mol. % (N₂ + Ar) sa v parnom reformingu štiepi vodnou parou. Pritom 40 % metánu zreaguje podľa rovnice



a 50 % metánu reaguje podľa rovnice

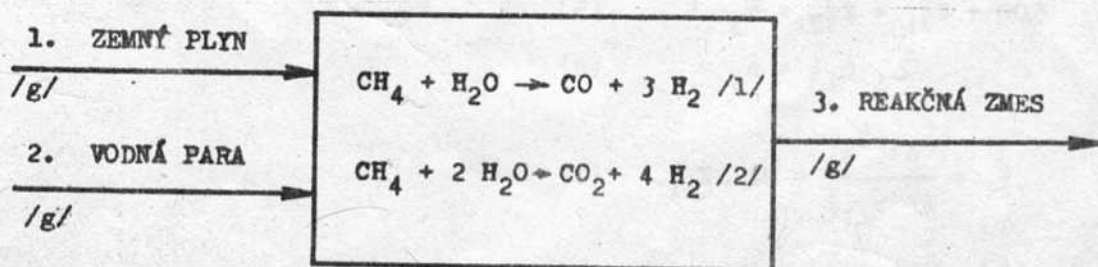


Vodná para (v moloch) vstupuje do reaktora v 4-násobnom množstve oproti nástreku zemného plynu.

Zostavte tabuľku látkovej bilancie a vypočítajte množstvo a zloženie plynu na výstupe z reaktora, ak nástrek zemného plynu je 11,207 m³/min meraný pri normálnych podmienkach, t.j. pri tlaku 101,325 kPa a teplote 0 °C.

Riešenie

Schéma sústavy



Označenie látok: CH₄ ... A CO S
 H₂O ... B CO₂ T
 H₂ R (N₂+Ar) ... I

Za základ výpočtu si zvolíme 100 mol zemného plynu (lebo poznáme jeho zloženie). Nástrek vodnej pary bude 400 mol/min.

Známe a neznáme veličiny si zapíšeme do bilančnej tabuľky.

[mol/min]

Tabuľka 4.3

Zložka		VSTUP		TVORBA		VÝSTUP
		\dot{n}_{i1}	\dot{n}_{i2}	$\dot{n}_{i(T)1}$	$\dot{n}_{i(T)2}$	\dot{n}_{i3}
CH ₄	A	92	-	$-\xi_1$	$-\xi_2$	\dot{n}_{A3}
H ₂ O	B	-	400	$-\xi_1$	$-2\xi_2$	\dot{n}_{B3}
(N ₂ +Ar)	I	3	-	-	-	3
H ₂	R	5	-	$3\xi_1$	$4\xi_2$	\dot{n}_{R3}
CO	S	-	-	ξ_1	-	\dot{n}_{S3}
CO ₂	T	-	-	-	ξ_2	\dot{n}_{T3}
Σ		100	400	$2\xi_1$	$2\xi_2$	\dot{n}_3

Z tab. 4.3 vyplýva, že v bilančnej sústave je 8 neznámych veličín, pre ktoré treba zostaviť 8 lineárne nezávislých rovníc. Z bilančnej tabuľky možno napísať 4-zložkové bilančné rovnice, celkovú bilančnú rovnicu a bilanciú vystupujúceho prúdu 3 z reaktora. Zvyšné dve nezávislé rovnice vyplývajú zo zadania úlohy pre stupeň premeny metánu 1. a 2. reakciou.

Ide o nasledujúce bilančné rovnice:

$$92 - \xi_1 - \xi_2 = \dot{n}_{A3} \quad (1)$$

$$400 - \xi_1 - 2\xi_2 = \dot{n}_{B3} \quad (2)$$

$$5 + 3\xi_1 + 4\xi_2 = \dot{n}_{R3} \quad (3)$$

$$\xi_1 = \dot{n}_{S3} \quad (4)$$

$$500 + 2\xi_1 + 2\xi_2 = \dot{n}_3 \quad (5)$$

$$\sum_i \dot{n}_{i3} = \dot{n}_3 \quad (6)$$

$$\xi_1 = \frac{\dot{n}_{A1} X_{A1}}{(-\gamma_{A1})} = 92 \cdot X_{A1} \quad (7)$$

$$\xi_2 = \frac{\dot{n}_{A1} X_{A2}}{(-\gamma_{A2})} = 92 \cdot X_{A2} \quad (8)$$

Vyčíslenie

Stupeň premeny CH_4 1. reakciou je $X_{A1} = 0,4$ a 2. reakciou $X_{A2} = 0,5$

Rozsah reakcie potom je

$$\dot{\xi}_1 = 92 \cdot 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 36,8 \text{ mol/min}; \quad \dot{\xi}_2 = 92 \cdot 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 46 \text{ mol/min}$$

Výstup jednotlivých zložiek z reaktora je

$$\text{CH}_4: \quad \dot{n}_{A3} = 92 - 36,8 = 55,2 = 9,2 \text{ mol/min}$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad \dot{n}_{B3} = 400 - 36,8 - 2 \cdot 46 = 271,2 \text{ mol/min}$$

$$\text{H}_2: \quad \dot{n}_{R3} = 5 + 3 \cdot 36,8 + 4 \cdot 46 = 299,4 \text{ mol/min}$$

$$\text{CO}: \quad \dot{n}_{S3} = 36,8 \text{ mol/min}$$

$$\Sigma: \quad \dot{n}_3 = 500 + 2 \cdot 36,8 + 2 \cdot 46 = 665,6 \text{ mol/min}$$

$$\text{CO}_2: \quad \dot{n}_{T3} = 665,6 - (9,2 + 271,2 + 3,0 + 299,4 + 36,8) \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 46 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Kontrolu výpočtu možno urobiť pomocou lineárne závislej rovnice (zložková bilančná rovnica pre látku T)

$$\dot{\xi}_2 = \dot{n}_{T3} = 46 \text{ mol/min} - \text{výpočet je správny}$$

Nástrek zemného plynu je $11,207 \text{ m}^3/\text{min}$ pri $T_0 = 273,15 \text{ K}$ a $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$

$$\dot{n}_1 = \frac{P_0 \dot{V}_0}{RT_0} = \frac{101,325 \cdot 10^3 \cdot 11,207}{8,314 \cdot 273,15} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 500,0 \text{ mol/min}$$

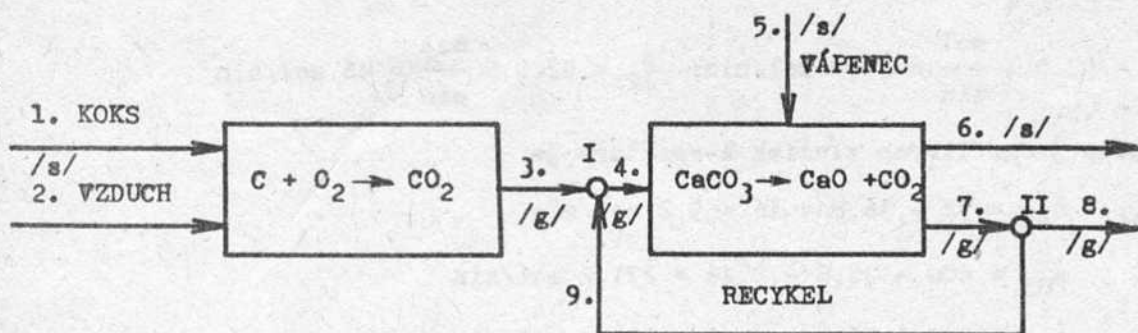
Podľa bilančnej tabuľky z 100 mol/min zemného plynu vznikne $665,6 \text{ mol/min}$ reakčnej zmesi. Pri nástreku 500 mol/min zemného plynu vznikne

$$\dot{n}_3 = \frac{665,6 \cdot 500}{100} = 3,328 \cdot 10^3 \text{ mol/min}$$

Výsledok: z 580 mol/min zemného plynu vznikne reakciami (1) a (2) $3,328 \text{ kmol/min}$ reakčnej zmesi so zložením: $1,38 \text{ mol. \% CH}_4$; $40,75 \text{ mol. \% H}_2\text{O}$; $0,45 \text{ mol. \% inertu}$; $44,98 \text{ mol. \% H}_2$; $5,53 \text{ mol. \% CO}$ a $6,91 \text{ mol. \% CO}_2$.

Príkled 4.2

Vápenec (CaCO_3) sa kalcínuje vo vápenke podľa schémy

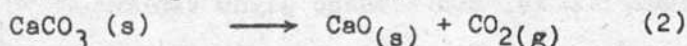
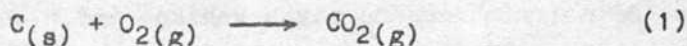


Teplo potrebné na kalcináciu sa dodáva pomocou horúceho plynu zo spaľovania koks, ktorý je v podstate čistý uhlík. Horúce spaľiny plynu (prúd 3) obsahujú 5 mol % CO_2 . Plyny odchádzajúce z vápenky (prúd 7) obsahujú 8,65 mol. %. Vypočítajte:

- spotrebu koks v kg na výrobu 1 kg čistého oxidu vápenatého (CaO). Predpokladajte úplné spálenie koks na oxid uhličitý a úplný termický rozklad vápenca na oxid uhličitý;
- recirkulačný pomer plynu, keď obsah CO_2 na vstupe do vápenky (prúd 4) je 7 %.

Riešenie

Horenie koks a rozklad vápenca možno vyjadriť nasledujúcimi stechiometrickými rovnicami:



Označenie látok: C ... A N_2 I CaO ... R
 O_2 ... B CaCO_3 ... C CO_2 ... S

Bilancia spaľovania koks

Za základ výpočtu zvolíme 100 kmol vstupujúceho koks do pece. Bilancia zložiek pri spaľovaní koks je zapísaná v bilančnej tabuľke.

[kmol]

Zložka i		VSTUP		TVORBA $n_i(T)$	VÝSTUP n_i3
		n_{i1}	n_{i2}		
C	A	100	-	-100	0
O_2	B	-	$0,21 \cdot n_2$	-100	n_{B3}
N_2	I	-	$0,79 \cdot n_2$	-	n_{I3}
CO_2	R	-	-	-100	$0,05 \cdot n_3$
Σ		100	n_2	-100	n_3

Z bilančnej rovnice zložky S (CO_2) určíme látkové množstvo prúdu 3

$$n_3 = \frac{100}{0,05} = 2000 \text{ kmol}$$

Z bilančnej tabuľky vyplýva, že molový tok vstupujúceho vzduchu sa rovná molovému toku vystupujúcich plynov z pece, t.j.

$$n_2 = n_3 = 2000 \text{ kmol}$$

Množstvo O_2 a N_2 vo vzduchu: $n_{B2} = 420 \text{ kmol}$
 $n_{I2} = n_{I3} = 1580 \text{ kmol}$

Množstvo CO_2 a O_2 vo vystupujúcom plyne: $n_{B3} = 100 \text{ kmol}$
 $n_{B3} = 320 \text{ kmol}$

Bilancia kalcinácie

Bilancia termického rozkladu vápenca je zapísaná v nasledujúcej bilančnej tabuľke.

[kmol]

Zložka i		VSTUP		TVORBA $n_{i(T)}$	VÝSTUP	
		n_{i3}	n_{i5}		n_{i6}	n_{i8}
O_2	B	320	-	-	-	320
CaCO_3	C	-	n_5	$-n_5$	-	-
N_2	I	1580	-	-	-	1580
CaO	R	-	-	$+n_5$	n_5	-
CO_2	S	100	-	$+n_5$	-	$0,0865 n_8$
Σ		2000	n_5	$+n_5$	n_5	n_8

Z bilančnej tabuľky pre dve neznáme n_5 a n_8 možno napísať nasledujúce rovnice:

$$100 + n_5 = 0,0865 n_8 \quad (1)$$

$$2000 + 2n_5 = n_5 + n_8 \quad (2)$$

Riešením rovnice (1) a (2) dostaneme:

$$n_8 = \frac{1900}{0,9135} = 2079,91 \text{ kmol}$$

$$n_5 = 79,91 \text{ kmol}$$

Kontrola výpočtu: $320 + 1580 + 0,0865 \cdot 2079,91 = n_8$
 $2079,91 = n_8$

Prepočítame 100 kmol vstupujúceho koksu (čistý uhlík) a 79,91 kmol CaO na hmotnosť zložiek v kg:

$$m_{A1} = M_A \cdot n_{A1} = 12 \cdot 100 \text{ kg} = 1200 \text{ kg koksu}$$

$$m_{C5} = M_C \cdot n_{C5} = 56,08 \cdot 79,91 \text{ kg} = 4481,4 \text{ kg CaO}$$

Na výrobu 1 kg CaCO_3 treba $\frac{1200}{4481,4} = 0,268$ kg koksu.

Výpočet recirkulačného pomeru

Pre uzol I možno zostaviť nasledujúce bilančné rovnice uvedené v tabuľke.

Zložka i		VSTUP		VÝSTUP
		n_{i3}	n_{i9}	n_{i4}
O_2	B	320	$0,1539 n_9$	n_{B4}
N_2	I	1580	$0,7596 n_9$	n_{I4}
CO_2	S	100	$0,0865 n_9$	$0,07 n_4$
Σ		2000	b_9	n_4

Pre daný bilančný systém existujú 4 neznáme, pre ktoré z bilančnej tabuľky vyplývajú nasledujúce bilančné rovnice:

$$100 + 0,865 n_9 = 0,07 n_4 \quad (1)$$

$$2000 + n_9 = n_4 \quad (2)$$

$$320 + 0,1539 n_9 = n_{B4} \quad (3)$$

$$n_{B4} + n_{I4} + 0,07 n_4 = n_4 \quad (4)$$

Z rovnice (1) a (2) určíme n_9 a n_4

$$n_9 = \frac{0,07 \cdot 2000 - 100}{0,0865 - 0,07} \text{ kmol} = 2424,2 \text{ kmol}$$

$$n_4 = 4424,2 \text{ kmol}$$

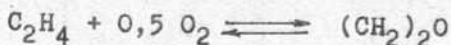
Recirkulačný pomer: $r = \frac{n_9}{n_4} = \frac{2424,2}{4424,2} = \underline{\underline{0,546}}$

Výsledok: Na výrobu 1 kg CaO treba 0,268 kg koksu.

Recirkulačný pomer plynu vo vápenke je 0,546.

Príklad 4.3

Etylénoxid sa vyrába katalytickou oxidáciou etylénu kyslíkom podľa reakcie



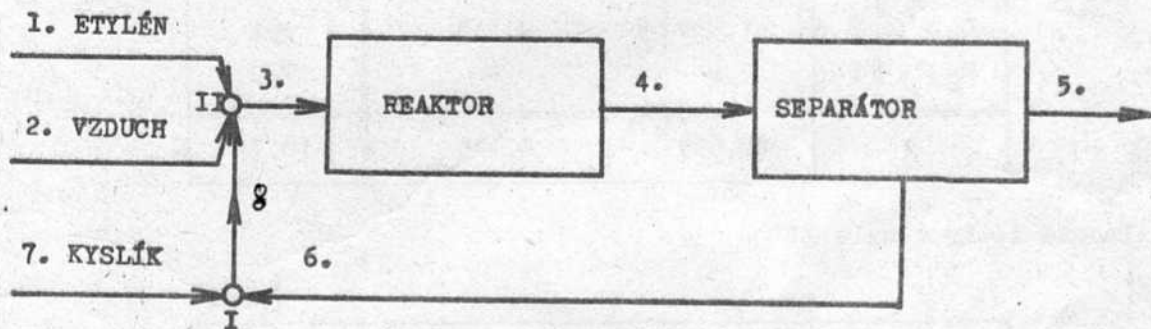
Celkový nástrek do reaktora je zmes vzduchu a etylénu v molovom pomere 10:1. Konverzia etylénu je 23 % na priechod. Etylénoxid sa odstraňuje z reakčnej zmesi selektívne a nezreagovaný etylén sa recirkuluje. Aby sa udržala koncentrácia O_2 v recykláte, nastrekuje sa do recirkulačného prúdu čistý O_2 . Vypočítajte:

- a) aký je recirkulačný pomer etylénu,
- b) aké je zloženie celkového nástreku,
- c) aké je zloženie recyklu pred a po pridaní O_2 ,
- d) aký je čeravý nástrek.

Riešenie

Označenie látok: C_2H_4 ... A; O_2 ... B; N_2 ... I; $(CH_2)_2O$... R

Schéma sústavy



Najprv uskutočnime bilanciu zložiek v chemickom reaktore, Za základ výpočtu si zvolíme 1 kmol vstupujúceho etylénu do reaktora. Molový pomer etylénu ku vzduchu na vstupe do reaktora je 1:10, takže látkové množstvo vzduchu bude 10 kmol (7,9 kmol N_2 a 2,1 kmol O_2).

Bilančné veličiny si zapíšeme do bilančnej tabuľky. Stupeň premeny etylénu je 0,23, t.j. $X_A = 0,23$. Látkové množstvá zložiek na výstupe z reaktora vypočítame a zapíšeme priamo do bilančnej tabuľky (tab. 1) na nasl. strane).

Selektívnym delením reakčnej zmesi v prúde 5 vystupuje zo sústavy 0,23 kmol etylénoxidu a ostatné zložky sa recirkulujú, teda v prúde 6 je 0,77 kmol C_2H_4 , 1,985 kmol O_2 a 7,9 kmol N_2 .

Bilancia látok v uzle I (pozri tabuľku 2 na nasl. strane).

Tabuľka 1

[kmol]

Zložka i		VSTUP n_{i3}	TVORBA $n_{i(T)}$	VÝSTUP n_{i4}
C ₂ H ₄	A	1	$-X_A = -0,23$	0,770
O ₂	B	2,1	$-\frac{1}{2} X_A$	1,985
N ₂	I	7,9	-	7,9
(CH ₂) ₂ O	R	0,0	X_A	0,23
Σ		11,0	$-\frac{1}{2} X_A$	10,885

Tabuľka 2

[kmol]

Zložka i		VSTUP		VÝSTUP n_{i8}
		n_{i6}	n_{i7}	
CH ₄	A	0,77	-	0,77
O ₂	B	1,985	0,115	2,1
N ₂	I	7,9	-	7,9
Σ		10,655	- 0,115	10,77

Bilancia látky v uzle II

[kmol]

Zložka i		VSTUP		VÝSTUP n_{i3}
		n_{i1}	n_{i8}	
C ₂ H ₄	A	0,23	0,77	1,00
O ₂	B	-	2,10	2,10
N ₂	I	-	7,90	7,90
(CH ₂) ₂ O	R	-	-	-
Σ		0,23	10,77	11,00

V prúde 2 sa na začiatku reakcie jednorazovo nastrekne 2,1 kmol O₂ a 7,9 kmol N₂.

Výsledok:

a) Recirkulačný pomer etylénu: $\frac{n_{A6}}{n_{A1}} = \frac{0,77}{0,23} = 3,348$

- b) Zloženie nástreku: 9,09 mol. % C₂H₄; 19,09 mol. % O₂ a 71,82 mol. % N₂.
 c) Zloženie recyklu: 7,23 mol. % C₂H₄; 18,63 mol. % O₂; 74,13 mol. % N₂.
 d) $n_{C_2H_4} = 0,23$ kmol.

Príklad 4.4

V peci sa spaľuje 100 kg/h koksu. Zloženie paliva je 87 hm. % uhlíka, 0,5 hm. % vodíka, 5 hm. % vody a zvyšok sú nespáliteľné látky. Pec má vysokú účinnosť, takže sa spáli 95 % uhlíka z koksu a 100 % vodíka. Na spaľovanie sa použije 40 % prebytok vzduchu vzhľadom na teoretickú spotrebu kyslíka pri 100 % spálení uhlíka na oxid uhličitý. Zistilo sa, že pri spaľovaní sa 90 % zreagovaného uhlíka zmení na oxid uhličitý a zvyšok na oxid uhľnatý. Vypočítajte:

- a) množstvo vstupujúceho vzduchu,
 b) zloženie spaľovacích plynov v mol. %,
 c) objemový tok spalín pri tlaku 98 kPa a teplote 600 K,
 d) výťažok CO₂.

Riešenie

Spaľovanie koksu možno opísať nasledujúcimi stechiometrickými rovnicami:

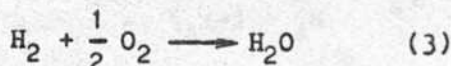
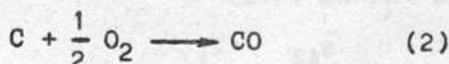
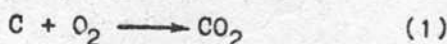
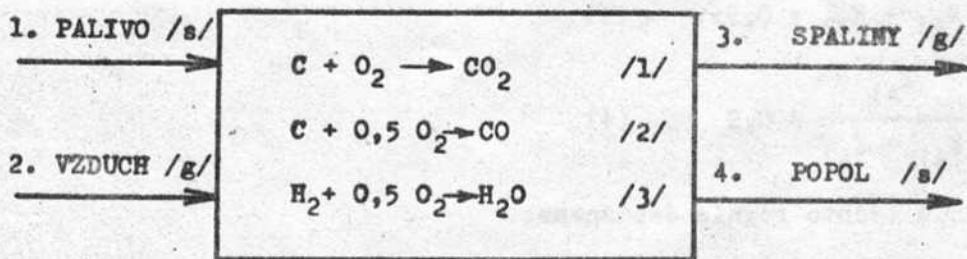


Schéma sústavy



Vzhľadom na to, že poznáme zloženie paliva v hmot. %, je výhodné bilancovať hmotnosť zložiek v sústave a za základ výpočtu si zvolíme 100 kg/h koksu. Známe a neznáme veličiny si zapíšeme do bilančnej tabuľky.

Zložka i		VSTUP		TVORBA			VÝSTUP	
		\dot{m}_{i1}	\dot{m}_{i2}	$\dot{m}_{i(T)1}$	$\dot{m}_{i(T)2}$	$\dot{m}_{i(T)3}$	\dot{m}_{i3}	\dot{m}_{i4}
C	A	87,0	-	$-M_A \xi_1$	$-M_A \xi_2$	-	-	\dot{m}_{A4}
H ₂	B	0,5	-	-	-	$-M_B \xi_3$	\dot{m}_{B3}	-
H ₂ O	C	5,0	-	-	-	$M_C \xi_3$	\dot{m}_{C3}	-
nereag.	D	7,5	-	-	-	-	-	7,5
O ₂	E	-	$\bar{y}_E \cdot \dot{m}_2$	$-M_E \xi_1$	$-\frac{1}{2} M_E \xi_2$	$-\frac{1}{2} M_E \xi_3$	\dot{m}_{E3}	-
N ₂	F	-	$\bar{y}_F \cdot \dot{m}_2$	-	-	-	\dot{m}_{F3}	-
CO ₂	R	-	-	$M_R \xi_1$	-	-	\dot{m}_{R3}	-
CO	S	-	-	-	$M_S \xi_2$	-	\dot{m}_{S3}	-
Σ		100,00	\dot{m}_2	\emptyset	\emptyset	\emptyset	\dot{m}_3	\dot{m}_4

Počet neznámych veličín v bilančnej tabuľke je 15. Na ich riešenie treba zostaviť 15 lineárne nezávislých rovníc. Najprv si zapíšeme tie rovnice, ktoré vyplývajú zo zadania úlohy (sú to obmedzujúce podmienky).

- Pri reakcii sa spálu 95 % uhlíka, t.j. stupeň premeny uhlíka je $X_A = 0,95$. Podľa 1. reakcie 90 % zreagovaného uhlíka sa zmení na CO₂ a zvyšok podľa 2. reakcie na CO.

Rozsah reakcií (1) a (2) vypočítame zo vzťahu (4.5)

$$\xi_1 = \frac{\dot{m}_{A1}}{M_A} \cdot \frac{X_{A1}}{(-\nu_A)} \quad (1)$$

$$\xi_2 = \frac{\dot{m}_{A2}}{M_A} \cdot \frac{X_{A2}}{(-\nu_A)} \quad (2)$$

kde X_{A1} , X_{A2} sú stupne premeny uhlíka 1. a 2. reakciou, pre ktoré platia nasledujúce rovnice (pribudli 2 neznáme a dve rovnice):

$$X_{A1} + X_{A2} = 0,95 \quad (3)$$

$$\frac{X_{A1}}{X_{A1} + X_{A2}} = 0,9 \quad (4)$$

Riešením týchto rovníc dostaneme:

$$X_{A1} = 0,885 \quad \text{a} \quad X_{A2} = 0,095$$

0,855

Rozsahy reakcií (1) a (2) potom budú

$$\dot{\xi}_1 = \frac{87 \cdot 0,855 \text{ mol}}{12 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \text{ h}} = 6,199 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$\dot{\xi}_2 = \frac{87 \cdot 0,095 \text{ mol}}{12 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \text{ h}} = 0,689 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

2. Stupeň premeny H_2 je 100 % a rozsah 3. reakcie bude

$$\dot{\xi}_3 = \frac{\dot{m}_{B1} \cdot X_B}{M_B \cdot B_3} = \frac{0,5 \cdot 1}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1} \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 0,25 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (5)$$

3. Zloženie vzduchu v hmotnostných zlomkoch vypočítame prepočítaním z molo- vých zlomkov, ktoré sú $y_{E2} = 0,21$ a $y_{F2} = 0,79$.

$$\bar{y}_{E2} = \frac{M_E \cdot y_{E2}}{\sum_i M_i y_{i2}} = \frac{32 \cdot 0,21}{32 \cdot 0,21 + 28 \cdot 0,79} = \underline{\underline{0,233}} \quad (6)$$

$$\bar{y}_{F2} = 1 - \bar{y}_{E2} = \underline{\underline{0,767}} \quad (7)$$

4. Podľa zadania vzduch je v 40 % prebytku vzhľadom na teoretickú spotrebu O_2 pri 100 % spálení C na CO_2 . Teoretická spotreba O_2 je $\frac{\dot{m}_{A1}}{M_A}$ molov

vstupujúceho uhlíka do sústavy. Množstvo vstupujúceho kyslíka k teore- tickému množstvu bude

$$\frac{\dot{n}_{E2}}{(\dot{n}_E)_{\text{TEOR}}} = 1,4; \quad \text{resp.} \quad \frac{\frac{\dot{m}_2 \cdot \bar{y}_{E2}}{M_E}}{\frac{\dot{m}_{A1}}{M_A}} = 1,4 \quad (8)$$

Tok vzduchu do sústavy potom je

$$\dot{m}_2 = 1,4 \cdot \frac{M_E}{M_A} \cdot \frac{\dot{m}_{A1}}{\bar{y}_{E2}} = 1,4 \cdot \frac{32}{12} \cdot \frac{87}{0,233} = \underline{\underline{1394,0 \text{ kg/h}}}$$

Množstvo vstupujúceho O_2 a N_2 (pribudli ďalšie 2 neznáme a 2 rovnice) je

$$\dot{m}_{E2} = \dot{m}_2 \bar{y}_{E2} = 1394 \cdot 0,233 = 324,8 \text{ kg/h} \quad (9)$$

$$\dot{m}_{F2} = \dot{m}_2 - \dot{m}_{E2} = 1069,2 \text{ kg/h} \quad (10)$$

5. Množstvá zložiek v spalinách vypočítame zo zložkových bilančných rovníc, ktoré sú zapísané v bilančnej tabuľke.

$$\dot{m}_{A4} = 87 - M_A \cdot \dot{\xi}_1 - M_A \cdot \dot{\xi}_2 = 87 - 12(6,199 + 0,689) = 4,35 \text{ kg/h} \quad (11)$$

$$\dot{m}_{B3} = 0,5 - M_B \dot{\xi}_3 = 0,5 - 2 \cdot 0,5 = 0,0 \quad (12)$$

$$\dot{m}_{C3} = 5 + M_C \dot{\xi}_3 = 5 + 18 \cdot 0,25 = 9,5 \text{ kg/h} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{E3} &= \dot{m}_{E2} - M_E \left(\dot{\xi}_1 + \frac{1}{2} \dot{\xi}_2 + \frac{1}{2} \dot{\xi}_3 \right) = 324,8 - 32 \left(6,199 + \frac{0,689}{2} + \frac{0,25}{2} \right) = \\ &= 111,41 \text{ kg/h} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\dot{m}_{F3} = \dot{m}_{F2} = 1069,2 \text{ kg/h} \quad (15)$$

$$\dot{m}_{R3} = M_R \dot{\xi}_1 = 44 \cdot 6,199 = 272,76 \text{ kg/h} \quad (16)$$

$$\dot{m}_{S3} = M_S \dot{\xi}_2 = 28 \cdot 0,689 = 19,28 \text{ kg/h} \quad (17)$$

Množstvo popola: $\dot{m}_4 = \dot{m}_{A4} + 7,5 = 4,35 + 7,5 = 11,85 \text{ kg/h} \quad (18)$

Množstvo spalín: $\dot{m}_3 = \sum_I \dot{m}_{i3} = 9,5 + 11,41 + 1069,2 + 272,76 + 19,28 = 1482,15 \text{ kg/h} \quad (19)$

Kontrola výpočtu

Celkove v sústave je 19 neznámych, pre ktoré sme zostavili 19 lineárne nezávislých rovníc a ich riešením sme získali uvedené výsledky. Na kontrolu výpočtu použijeme lineárne závislú rovnicu, čo je v danom prípade celková bilančná rovnica

$$100 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3 + \dot{m}_4$$

$$100 + 1394 = 1482,15 + 11,85$$

$$1494 = 1494 - \text{výpočet je správny.}$$

Zloženie spalín je zapísané v tabuľke.

Zložka i		\dot{m}_{i3} [kg/h]	\bar{y}_{i3}	y_{i3}
H ₂ O	C	9,5	0,0064	0,0107
O ₂	E	111,41	0,0752	0,0710
N ₂	F	1069,2	0,7214	0,7780
CO ₂	R	272,76	0,1840	0,1263
CO	S	16,28	0,0130	0,0140
Σ		1482,15	1,0000	1,0000

Výťažok CO₂ určíme z nasledujúcej rovnice:

$$\xi \% = \frac{(-y)_A}{y_R} \cdot \frac{(n_{R3} - n_{R1})}{n_{A1}} \cdot 100 = \frac{272,76 \cdot 12}{44 \cdot 87} \cdot 100 = 85 \%$$

Objemový tok spalín pri tlaku 98 kPa a teplote 600 K bude

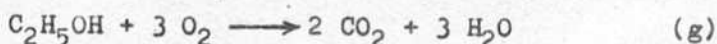
$$\dot{V}_3 = \frac{\dot{n}_3 \cdot RT}{P} = \frac{\dot{m}_3}{\bar{M}_3} \cdot \frac{RT}{P} = \frac{1482,15 \cdot 8,314 \cdot 600}{30,2 \cdot 10^{-3} \cdot 98 \cdot 10^3} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 2498,2 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

$$\text{kde } \bar{M}_3 = \sum_1 M_{i3} y_{i3} = 18,0,0107 + 32,0,071 + 28,0,7780 + 44,0,1263 + \\ + 28,0,014 = \underline{\underline{30,20 \text{ kg/kmol}}}$$

- Výsledok: a) množstvo vstupujúceho vzduchu $\dot{m}_2 = 1394 \text{ kg/h}$,
 b) zloženie spalín je uvedené v tabuľke,
 c) objemový tok spalín $\dot{V}_3 = 2498,2 \text{ m}^3/\text{h}$,
 d) výťažok CO_2 je 85 %.

Úlohy

4.1 Čistý etylalkohol sa spaľuje s kyslíkom zo vzduchu podľa reakcie



Prebytok vzduchu je 20 % vzhľadom na teoretickú spotrebu. Konverzia $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ je 95 %. Vypočítajte:

- a) Koľko m^3 vzduchu treba na spálenie 10 kg $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (merané pri normálnych podmienkach, t.j. $T_0 = 273,15 \text{ K}$ a $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$)?
 b) Koľko m^2 spalín vznikne, ak teplota spalín je 573,15 K pri tlaku 101,3 kPa?
 c) Aké je zloženie spaľovacích plynov:
 ($V_{\text{VZDUCHU}} = 83,4 \text{ m}^3$; $V_{\text{SPAL.}} = 194,8 \text{ m}^3$; zloženie spalín v mol. %:
 0,26 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3,92 % O_2 ; 70,94 % N_2 ; 9,95 % CO_2 + 14,93 % H_2O).

4.2 Zemný plyn so zložením 85 obj. % CH_4 , 12 obj. % N_2 a 3 obj. % H_2O sa spaľuje pri tlaku 100 kPa a prebytku vzduchu. Spaliny po reakcii prechádzajú absorberom, kde sa zachytí časť oxidu uhličitého vo vode. Vystupujúci plyn z absorbera má nasledujúce zloženie v mol. %: 1,8 % CO_2 ; 5,1 % O_2 a zvyšok je N_2 . Vypočítajte:

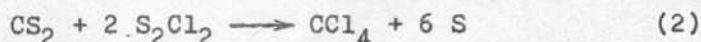
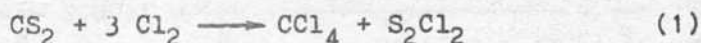
- a) Aký prebytok vzduchu sa použil pri spaľovaní zemného plynu?
 b) Aké % vzniknutého oxidu uhličitého bolo absorbované?

(Prebytok vzduchu 26,4 %; absorbovaný CO_2 je 81,3 %)

4.3 Plyn vyrobený z koksu s nasledujúcim objemovým zložením: 28 % CO ; 3,5 % CO_2 ; 0,5 % O_2 a 68 % N_2 sa spaľuje s 20 % prebytkom vzduchu. Vypočítajte množstvo a zloženie spaľovacích plynov, keď stupeň premeny oxidu uhľnatého je 98 %. Nástrek paliva do reaktora je 100 kg/h.

($\dot{m}_{\text{výstup}} = 180,7 \text{ kg/h}$; zloženie spalín v mol. %:
 0,34 % CO ; 2,15 % O_2 ; 78,9 % N_2 a 18,61 % CO_2)

4.4 Chlorid uhličitý (CCl_4) sa vyrába zo sírouhlíka (CS_2) chloráciou podľa reakcií:



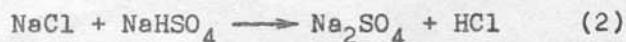
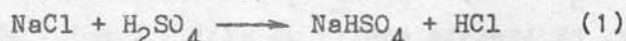
Koľko kg CCl_4 a koľko kg S sa vyrobí z 1 t CS_2 , keď stupeň premeny CS_2 je 0,9 a úbytok CS_2 1. a 2. reakciou je rovnaký? Chlór do reaktora vstupuje v stechiometrickom pomere k sírouhlíku.

(1818 kg CCl_4 a 758,1 kg S) *1137*

4.5 Aké množstvo vzduchu sa použilo na spálenie neznámeho množstva uhlia so zložením v hmot. %: 12 % H_2O ; 13 % nespál. látky; 1 % H_2 a zvyšok je uhlík, keď v spalinách v množstve 100 kg sa zistilo 6 hm. % CO_2 . Popol obsahuje ešte 9 hm. % nespáleného uhlíka. Predpokladajme, že vstupujúci vzduch neobsahuje vodu a že sa spáli úplne na vodu a uhlík na oxid uhličitý. Popol obsahuje iba nezreagovaný uhlík a nespáliteľné látky.

($m_{\text{vzd}} = 98,01$ kg; $m_c = 2,25$ kg; prebytok vzduchu 5,06)

4.6 Následné reakcie pri výrobe chlorovodíka (HCl) z chloridu sodného (NaCl) a kyseliny sírovej (H_2SO_4) možno opísať nasledujúcimi stechiometrickými rovnicami:



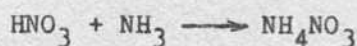
V praxi sa na soľ pôsobí vodným roztokom H_2SO_4 s koncentráciou 75 hm. % Východisková soľ obsahuje prakticky 100 hm. % NaCl . Tuhá fáza po reakcii a vysušení obsahuje nasledujúce zložky v hm. %: 91,48 % síranu sodného (Na_2SO_4); 4,79 kyslého síranu sodného (NaHSO_4); 1,98 % NaCl ; 1,35 % H_2O a 0,4 % HCl . Vypočítajte:

- množstvo H_2SO_4 v kg, ktoré sa spotrebuje na 1 t vstupujúceho NaCl ,
- množstvo vzniknutej tuhej fázy z 1 kg NaCl ,
- množstvo a zloženie plynu ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$).

(Spotreba H_2SO_4 0,841 t/t NaCl . Z 1 kg NaCl vznikne 1,26 kg tuhej fázy. Hmotnosť plynnej fázy 69,04 kg/100 kg tuhej fázy. Obsah HCl je 69,6 hm. %.)

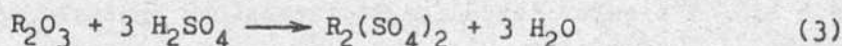
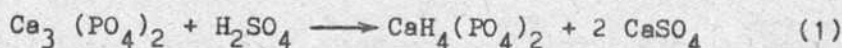
4.7 Dusičnan amónny (NH_4NO_3) sa vyrába neutralizáciou 50 % kyseliny dusičnej (HNO_3) plynným amoniakom (NH_3). Vypočítajte spotrebu HNO_3 a NH_3 na výrobu 100 kg NH_4NO_3 . Aká bude koncentrácia dusičnanu amónneho, ak konverzia HNO_3 je 100 %.

Výrobu dusičnanu amónneho možno opísať nasledujúcou stechiometrickou rovnicou



(Spotreba HNO_3 je 157,45 kg; NH_3 je 21,27 kg; obsah NH_4NO_3 je 55,95 hm. %.)

- 4.8 Superfosfát sa vyrába rozkladom fosforitu kyselinou sírovou, pričom prebiehajú nasledujúce reakcie:

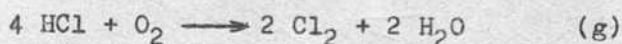


Vypočítajte spotrebu kyseliny sírovej na výrobu 1000 kg superfosfátu, keď fosforit obsahuje v hm. %: 25,5 % P_2O_5 ; 4,1 % CO_2 ; 5,9 % R_2O_3 (predpokladajte, že R_2O_3 zodpovedá 22 hm. % Fe_2O_3 a 78 hm. % Al_2O_3).
(591 kg H_2SO_4)

- 4.9 Nehesené vápno, ktoré obsahuje 94 hm. % CaO ; 2,7 hm. % CaCO_3 a 9,3 hm. % prímies sa získava termickým rozkladom vápenca. Vápenec obsahuje 89 hm. % CaCO_3 . Vypočítajte spotrebu vápenca na výrobu 1 t vápna daného zloženia. Aký je stupeň premeny CaCO_3 ?

(1915,4 kg; $X_{\text{CaCO}_3} = 0,972$)

- 4.10 Pri výrobe chlóru postupuje zmes suchého chlorovodíka (HCl) a vzduchu cez vyhrievanú náplň katalyzátora, pričom sa HCl oxiduje na Cl_2 podľa nasledujúcej stechiometrickej rovnice



Vzduch vstupuje do reaktora v 26 % prebytku oproti teoretickej spotrebe. Konverzia HCl je 100 %. Zostavte tabuľku látkovej bilancie a vypočítajte zloženie zložiek v mol. % na výstupe z reaktora.

(40 % HCl ; 47,4 % N_2 a 12,6 % O_2)

- 4.11 Octan vápenatý $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ reaguje s kyselinou sírovou za vzniku kyseliny octovej (CH_3COOH) a síranu vápenatého CaSO_4 podľa stechiometrickej rovnice



- 4.12 Kyselina sírová vstupuje do reaktora v 20 % prebytku. Konverzia octanu vápenatého za týchto podmienok je 90 %. Vypočítajte, koľko kg/h kyseliny octovej vznikne, keď do reaktora nastrekne 100 kg/h octanu vápenatého.

(68,8 kg/h)

- 4.13 Ktorá železná ruda obsahuje najviac železa: magnetovec Fe_3O_4 , krveľ Fe_2O_3 ; hnedel' $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; ocieľok FeCO_3 alebo bahenná ruda $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$? Koľko rudy treba na výrobu 1 t surového železa, ktoré obsahuje 94 hm. % Fe. Predpokladajte, že rudy neobsahujú nečistoty.
(magnetovec 72,36 %; magnetovec 1,3 t; krveľ 1,34 t; hnedel' 1,57 t; bahenná ruda 1,65 t a ocieľok 1,95 t)
- 4.14 Zloženie skla sa dá vyjadriť vzorcom $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$. Jednotlivé súčasti skla sa vytvárajú z nasledujúcich surovín: Na_2O zo sódy, CaO z vápenca a SiO_2 z piesku. Vypočítajte teoretickú spotrebu sódy, vápenca a piesku na výrobu 1 t skla, keď sóda obsahuje 98,8 hm. % uhličitanu sodného (Na_2CO_3), vápenec obsahuje 90,5 hm. % CaCO_3 a piesok 99 hm. % SiO_2 .
(224,1 kg sódy; 231,1 kg vápenca; 760,8 kg piesku)