

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Numerická analýza dialýzy s chemickou reakcí

Disertační práce

2020

Ing. Vojtěch Štěpánek

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 20. 7. 2020

Ing. Vojtěch Štěpánek

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému školiteli doc. Ing. Zdeňkovi Palatému, CSc. za odborné vedení v průběhu studia, vstřícnost při konzultacích a za pomoc a rady, které mi poskytoval v průběhu psaní publikovaných prací a disertační práce.

Poděkování patří také mým nejbližším za podporu v průběhu studia.

## **ANOTACE**

Disertační práce se zabývá matematickým modelováním a numerickou analýzou dialýzy, která je doprovázena chemickou reakcí druhého řádu probíhající v membráně nebo stripovacím roztoku. Studium dialýzy doprovázené chemickou reakcí v membráně je založeno na využití analogie s procesem absorpce s chemickou reakcí. Vliv chemické reakce na rychlost transportu složky membránou je kvantifikován pomocí reakčního faktoru. Součástí práce je také porovnání přesnosti přibližných řešení pro reakční faktor publikovaných v literatuře pro případ absorpce doprovázené rychlou nevratnou reakcí druhého řádu s výsledky přesného numerického řešení. Pro studium dialýzy doprovázené chemickou reakcí ve stripovacím roztoku bylo zvoleno kontinuální protiproudé uspořádání. Vliv chemické reakce na účinek dialyzéru byl studován s využitím exaktního matematického modelu kontinuálního protiproudého dialyzéru a zjednodušeného modelu založeného na využití konceptu reakčního faktoru.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Dialýza, chemická reakce, reaktivní absorpce, reakční faktor, kontinuální dialyzér, numerická analýza.

## **TITLE**

Numerical analysis of dialysis with chemical reaction.

## **ANNOTATION**

The dissertation deals with the mathematical modelling and numerical analysis of dialysis accompanied by a second-order chemical reaction that takes place in the membrane or in the stripping solution. The study of dialysis accompanied by a chemical reaction in the membrane makes use of the analogy with the process of absorption with chemical reaction. The effect of the chemical reaction on the transport rate of a solute in the membrane is quantified in terms of the enhancement factor. The work also includes the comparison of approximate solutions for the enhancement factor available in the literature for the case of absorption accompanied by a fast irreversible second-order reaction with the results of the exact numerical solution. A continuous counter-current arrangement was chosen for the study of dialysis accompanied by a chemical reaction in the stripping solution. The effect of a chemical reaction on the

extraction ratio of the transported solute in a dialyzer was studied with the use of the rigorous mathematical model of a continuous counter-current dialyzer and the simplified model based on the utilization of the concept of the enhancement factor.

### **KEYWORDS**

Dialysis, chemical reaction, reactive absorption, enhancement factor, continuous dialyzer, numerical analysis.

# OBSAH

Seznam obrázků.....	9
Seznam tabulek .....	12
Seznam použitých symbolů .....	13
<b>1 Úvod .....</b>	<b>18</b>
<b>2 Teoretická a řešeršní část.....</b>	<b>20</b>
2.1 Dialýza .....	20
2.1.1 Definice dialýzy a příbuzné procesy.....	20
2.1.2 Historie dialýzy .....	22
2.1.3 Membrány pro dialýzu.....	23
2.1.4 Transport hmoty dialyzační membránou .....	25
2.1.5 Uspořádání dialýzy .....	28
2.1.6 Matematické modelování kontinuálních dialyzérů.....	30
2.2 Transportní procesy doprovázené chemickou reakcí.....	36
2.2.1 Přehled procesů.....	36
2.2.2 Obecný matematický popis.....	37
2.2.3 Absorpce s chemickou reakcí .....	38
2.2.3.1 Princip a aplikace.....	38
2.2.3.2 Modely transportu hmoty.....	39
2.2.3.3 Režimy absorpce s nevratnou reakcí druhého řádu .....	40
2.2.3.4 Okamžitá nevratná reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu ...	41
2.2.3.5 Rychlá nevratná reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu s nadbytkem reaktivní složky .....	42
2.2.3.6 Rychlá nevratná reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu .....	44
2.2.3.7 Vratné reakce .....	49
2.2.4 Dialýza s chemickou reakcí .....	51
2.2.4.1 Princip a aplikace.....	51
2.2.4.2 Reakce probíhající v membráně .....	54
2.2.4.3 Reakce probíhající ve stripovacím roztoku .....	60

<b>3</b>	<b>Rozbor problému a stanovení cílů práce .....</b>	<b>63</b>
3.1	Absorpce s rychlou nevratnou reakcí druhého řádu .....	63
3.2	Transport membránou s nevratnou reakcí druhého řádu .....	64
3.3	Modelování kontinuálního protiproudého dialyzéru s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku.....	65
<b>4</b>	<b>Praktická část.....</b>	<b>66</b>
4.1	Modelování absorpce s rychlou nevratnou reakcí druhého řádu .....	66
4.1.1	Formulace problému a sestavení matematického modelu .....	66
4.1.2	Numerické řešení matematického modelu.....	67
4.2	Modelování transportu membránou s nevratnou reakcí druhého řádu .....	73
4.2.1	Formulace problému a sestavení matematického modelu .....	73
4.2.2	Numerické řešení matematického modelu.....	74
4.2.2.1	Diferenční metoda pro okrajovou úlohu .....	74
4.2.2.2	Transport membránou s lineárním koncentračním profilem složky B v membráně.....	75
4.2.2.3	Transport membránou s obecným koncentračním profilem složky B v membráně.....	77
4.2.2.4	Stanovení reakčního faktoru .....	79
4.3	Modelování kontinuálního protiproudého dialyzéru s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku.....	81
4.3.1	Formulace problému a sestavení matematického modelu .....	81
4.3.1.1	Exaktní matematický model .....	81
4.3.1.2	Zjednodušený matematický model založený na využití konceptu reakčního faktoru .....	86
4.3.2	Numerické řešení matematického modelu.....	87
4.3.2.1	Exaktní matematický model .....	87
4.3.2.2	Zjednodušený matematický model založený na využití konceptu reakčního faktoru .....	92
4.3.2.3	Specifikace vstupních proměnných a výpočet účinku dialyzéru .....	93

<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuse .....</b>	<b>96</b>
5.1	Modelování absorpce s rychlou nevratnou reakcí druhého řádu .....	96
5.2	Modelování transportu membránou s nevratnou reakcí druhého řádu .....	100
5.2.1	Transport membránou s lineárním koncentračním profilem složky B .....	100
5.2.2	Transport membránou s obecným koncentračním profilem složky B .....	102
5.3	Porovnání metody střelby a diferenční metody pro řešení okrajové úlohy pro soustavu obyčejných diferenciálních rovnic .....	106
5.4	Modelování kontinuálního protiproudého dialyzéru s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku .....	108
5.4.1	Okamžitá nevratná reakce .....	108
5.4.2	Reakce konečné rychlosti .....	113
5.4.3	Modelování založené na využití konceptu reakčního faktoru .....	117
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>121</b>
	<b>Literatura .....</b>	<b>124</b>
	<b>Přílohy .....</b>	<b>134</b>



## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obr. 2.1:</b> Koncentrační profil složky při transportu membránou.....	25
<b>Obr. 2.2:</b> Uspořádání toku v kontinuálním dialyzéru .....	29
<b>Obr. 2.3:</b> Bilanční schéma kontinuálního protiproudého dialyzéru.....	31
<b>Obr. 2.4:</b> Koncentrační profily složek A a B v kapalném filmu při absorpci s nevratnou reakcí druhého řádu .....	40
<b>Obr. 2.5:</b> Reakční faktor nevratné reakce (pseudo-)prvního řádu.....	44
<b>Obr. 2.6:</b> Reakční faktor nevratné reakce druhého řádu .....	48
<b>Obr. 2.7:</b> Technologické schéma procesu MARS.....	52
<b>Obr. 2.8:</b> Koncentrační profily složek A a B při dialýze s nevratnou reakcí druhého řádu v membráně.....	54
<b>Obr. 2.9:</b> Koncentrační profily složek A a B při dialýze s nevratnou reakcí druhého řádu ve stripovacím roztoku.....	61
<b>Obr. 4.1:</b> Metoda střelby .....	69
<b>Obr. 4.2:</b> Algoritmus výpočtu reakčního faktoru metodou půlení intervalu.....	70
<b>Obr. 4.3:</b> Richardsonova extrapolace.....	72
<b>Obr. 4.4:</b> Bilanční schéma kontinuálního protiproudého dialyzéru s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku.....	82
<b>Obr. 5.1:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [73] (DeCoursey, 1974) modifikovaného s využitím korekčního faktoru (238) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu.....	99
<b>Obr. 5.2:</b> Závislost maximální relativní odchylky výrazu (239) od výsledků numerického řešení na hodnotě parametru $n$ .....	100
<b>Obr. 5.3:</b> Reakční faktor nevratné reakce druhého řádu s lineárním koncentračním profilem složky B v membráně .....	101
<b>Obr. 5.4:</b> Odvození přibližného řešení pro reakční faktor $E_{1M}$ .....	102
<b>Obr. 5.5:</b> Reakční faktor nevratné reakce druhého řádu probíhající v membráně .....	103
<b>Obr. 5.6:</b> Odvození přibližného řešení pro reakční faktor $E_{2M}$ – závislost maximální relativní odchylky přibližného řešení od výsledků numerického řešení na hodnotě empirické konstanty $n$ .....	104

<b>Obr. 5.7:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě výrazu (242) pro $n = 1,95$ od výsledků numerického řešení pro nevratnou reakci druhého řádu probíhající v membráně .....	104
<b>Obr. 5.8:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě výrazu (244) od výsledků numerického řešení pro nevratnou reakci druhého řádu probíhající v membráně.....	106
<b>Obr. 5.9:</b> Závislost účinku dialyzéru na vstupní koncentraci reaktivní složky B ve stripovacím roztoku v případě okamžité reakce .....	108
<b>Obr. 5.10:</b> Účinek dialyzéru pro kontinuální protiproudé uspořádání .....	109
<b>Obr. 5.11:</b> Koncentrační profily složek A a B podél výšky dialyzéru pro okamžitou nevratnou reakci.....	111
<b>Obr. 5.12:</b> Závislost látkové koncentrace reakčního produktu P ve výstupním proudu dialyzéru na počtu převodových jednotek v případě nadbytku složky B ve stripovacím roztoku pro okamžitou nevratnou reakci .....	112
<b>Obr. 5.13:</b> Závislost účinku dialyzéru na vstupní koncentraci reaktivní složky B ve stripovacím roztoku v případě nevratné reakce .....	113
<b>Obr. 5.14:</b> Vliv nadbytku reaktivní složky B na účinek dialyzéru v případě nevratné reakce .....	114
<b>Obr. 5.15:</b> Závislost účinku dialyzéru na vstupní koncentraci reaktivní složky B ve stripovacím roztoku v případě vratné reakce .....	115
<b>Obr. 5.16:</b> Vliv nadbytku reaktivní složky B na účinek dialyzéru v případě vratné reakce .....	116
<b>Obr. 5.17:</b> Relativní odchylka účinku dialyzéru získaného na základě zjednodušeného modelu od výsledků získaných na základě exaktního matematického modelu v případě nevratné reakce .....	117
<b>Obr. 5.18:</b> Maximální relativní odchylka účinku dialyzéru získaného na základě zjednodušeného modelu od výsledků získaných na základě exaktního matematického modelu v případě nevratné reakce.....	118
<b>Obr. 5.19:</b> Maximální relativní odchylka účinku dialyzéru získaného na základě zjednodušeného modelu od výsledků získaných na základě exaktního matematického modelu v případě vratné reakce .....	119
<b>Obr. A.1:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [67] (van Krevelen a Hoftijzer, 1948) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu .....	135

<b>Obr. A.2:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [68] (Hikita a Asai, 1964) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu.....	136
<b>Obr. A.3:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [69] (Porter, 1966) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu.....	136
<b>Obr. A.4:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [70] (Yeramian a kol., 1970) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu .....	137
<b>Obr. A.5:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [71] (de Santiago a Farina, 1970) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu .....	137
<b>Obr. A.6:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [72] (Kishinevskii a kol., 1971) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu .....	138
<b>Obr. A.7:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [73] (DeCoursey, 1974) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu.....	138
<b>Obr. A.8:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [74] (Baldi a Sicardi, 1975) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu .....	139
<b>Obr. A.9:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [75] (Wellek a kol., 1978) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu.....	139
<b>Obr. A.10:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [76] (Karlsson a Bjerle, 1980) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu .....	140
<b>Obr. A.11:</b> Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [77] (Last a Stichlmair, 2002) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu .....	140
<b>Obr. B.1:</b> Závislost funkce $f(E_2)$ na $E_2$ pro $E_2^\infty = 100$ .....	141
<b>Obr. B.2:</b> Vyhodnocení splnění konvergenčního kritéria pro funkci $\varphi(E_2)$ .....	142

## SEZNAM TABULEK

<b>Tab. 2.1:</b> Přehled studovaných uspořádání toku v kontinuálních dialyzérech a membránových extraktorech podle autorů Yeh a kol. ....	30
<b>Tab. 2.2:</b> Výběr prací Palatého a kol. zabývajících se dialýzou v kontinuálním protiproudém dialyzéru .....	35
<b>Tab. 2.3:</b> Základní druhy okrajových podmínek pro rovnici (36).....	38
<b>Tab. 2.4:</b> Přehled publikovaných přibližných řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu .....	46
<b>Tab. 2.5:</b> Formulace problému absorpce doprovázené vratnou reakcí .....	50
<b>Tab. 4.1:</b> Přehled vstupních parametrů a proměnných použitých při numerickém řešení modelu .....	94
<b>Tab. 5.1:</b> Revize hodnot reakčního faktoru podle autorů de Santiago a Farina [71] .....	97
<b>Tab. 5.2:</b> Vyhodnocení přesnosti přibližných řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu .....	98

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Symbol	Význam	Jednotka
$A$	plocha membrány	$\text{m}^2$
$[A]$	relativní (bezrozměrná) koncentrace složky A	
$[B]$	relativní (bezrozměrná) koncentrace složky B	
$C$	konstanta v rovnicích (33) a (34)	
$C_1, C_2$	integrační konstanty	
$c_i$	látková koncentrace	$\text{kmol m}^{-3}$
$(\Delta c_i)_{\ell s}$	logaritmický střed koncentračních hnacích sil	$\text{kmol m}^{-3}$
$D_i$	difuzní koeficient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$d_e$	ekvivalentní (hydraulický) průměr	$\text{m}$
$E_1$	reakční faktor nevratné reakce (pseudo-)prvního řádu	
$E_1^\infty$	reakční faktor nevratné reakce (pseudo-)prvního řádu výraz platný pro vysoké hodnoty Hattova kritéria	
$E_2$	reakční faktor nevratné reakce druhého řádu	
$E_2^\infty$	reakční faktor okamžité nevratné reakce druhého řádu	
$e_{\text{abs}}$	celková absolutní chyba	
$F$	korekční koeficient	
$h$	délka integračního kroku	bezrozm. / $\text{m}$
$Ha$	Hattovo kritérium	
$J_i$	intenzita molárního toku	$\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$J_V$	intenzita objemového toku	$\text{m s}^{-1}$
$K_c$	koncentrační rovnovážná konstanta	$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$
$K_i$	úhrnný dialyzační koeficient	$\text{m s}^{-1}$
$k_2$	rychlostní konstanta reakce druhého řádu	$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{s}^{-1}$

$k_{-1}$	rychlostní konstanta zpětné reakce (pseudo-)prvního řádu	$s^{-1}$
$k_{iM}$	membránový koeficient transportu hmoty	$m s^{-1}$
$k_L$	koeficient přestupu hmoty v kapalném filmu	$m s^{-1}$
$L_0, L_1, L_2, L_3$	koeficienty Rungovy–Kuttovy metody	
$L_{ik}$	fenomenologický koeficient	
$L_p$	hydraulická permeabilita	$m s^{-1} Pa^{-1}$
$M_0, M_1, M_2, M_3$	koeficienty Rungovy–Kuttovy metody	
$N$	počet uzlových bodů	
$N_0, N_1, N_2, N_3$	koeficienty Rungovy–Kuttovy metody	
$N_t$	počet převodových jednotek	
$n$	empirická konstanta	
$\dot{n}_i$	tok látkového množství	$kmol s^{-1}$
$P_0, P_1, P_2, P_3$	koeficienty Rungovy–Kuttovy metody	
$P_i$	permeabilita membrány	$m s^{-1}$
$\Delta P$	tlakový rozdíl	Pa
$R^2$	koeficient determinace	
$Re$	$\left( = \frac{u d_e \rho}{\mu} = \frac{\dot{V} d_e \rho}{S \mu} \right)$ Reynoldsovo kritérium	
$S$	průřez komory dialyzéru	$m^2$
$Sc$	$\left( = \frac{\mu}{\rho D} \right)$ Schmidtovo kritérium	
$Sh$	$\left( = \frac{k_L d_e}{D} = \frac{d_e}{\delta_L} \right)$ Sherwoodovo kritérium	
$t$	čas	s
$u$	rychlost proudění	$m s^{-1}$
$\dot{V}$	objemový průtok	$m^3 s^{-1}$
$X$	bezrozměrná délková souřadnice	

$X^*$	bezrozměrná vzdálenost reakční roviny od fázového rozhraní	
$X_k$	dílčí hnací síla transportu	
$x$	délková souřadnice	m
$y$	relativní koncentrace	
$y_1, y_2$	pomocné proměnné	
$Z$	průtokový poměr	
$z$	délková souřadnice	m
$z_T$	výška komory dialyzéru	m

### Řecké symboly

$\gamma$	$\left( = Ha \sqrt{\frac{E_2^\infty - E_2}{E_2^\infty - 1}} \right)$ pomocný parametr	
$\delta$	tloušťka rovinné vrstvy	m
$\delta^*$	vzdálenost reakční roviny od fázového rozhraní	m
$\delta_K$	tloušťka komory dialyzéru	m
$\delta_L$	tloušťka kapalného filmu	m
$\delta_M$	tloušťka membrány	m
$\Delta_1, \Delta_2$	relativní reziduální odchylky	%
$\varepsilon$	účinek dialyzéru	
$\vartheta$	výtěžek dialýzy	
$\mu$	dynamická viskozita kapaliny	Pa s
$\mu_k$	chemický potenciál	J mol <sup>-1</sup>
$\nu_i$	stechiometrický koeficient	
$\xi$	transformovaná nezávisle proměnná	
$\dot{\xi}_V$	rychlost chemické reakce	kmol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$\Delta\pi$	rozdíl osmotických tlaků	Pa

$\rho$	hustota kapaliny	$\text{kg m}^{-3}$
$\sigma$	reflexní koeficient	
$\Psi$	rozdělovací koeficient složky mezi roztokem a membránou	

### **Horní indexy**

f	kapalný film
I	nástříková strana membrány (komora I)
II	stripovací strana membrány (komora II)
$\infty$	okamžitá reakce

### **Dolní indexy**

A	složka A (složka transportovaná rovinnou vrstvou – kapalný film, membrána)
B	složka B (reaktivní složka)
exakt	exaktní matematický model
L	kapalný film
M	membrána
num	numerické řešení
P	složka P (produkt chemické reakce)
r	fázové rozhraní
rov	rovnovážné složení
vrat	vratná chemická reakce
vst	vstupní proud dialyzéru
výst	výstupní proud dialyzéru
zjedn	zjednodušený matematický model



## Funkce

$$\text{Ai}(\xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos\left(\frac{1}{3}t^3 + \xi t\right) dt$$

Airyho funkce prvního typu

$$\text{Bi}(\xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \exp\left(-\frac{1}{3}t^3 + \xi t\right) + \sin\left(\frac{1}{3}t^3 + \xi t\right) \right] dt$$

Airyho funkce druhého typu

$$\cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

hyperbolický kosinus

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

chybová funkce

$$f(x)$$

obecná funkce

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

hyperbolický sinus

$$\text{tgh}(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

hyperbolický tangens

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$$

Gama funkce

# 1 ÚVOD

Membránové procesy představují moderní separační metody, které nalézají uplatnění v širokém spektru praktických aplikací. Tyto procesy jsou založeny na využití semipermeabilních membrán, které vykazují rozdílnou propustnost pro jednotlivé složky dělené směsi. K separaci dochází na základě selektivního transportu složek membránou účinkem hnací síly. Podle typu hnací síly lze membránové separační procesy rozdělit na tlakové membránové procesy (mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace, reverzní osmóza), koncentrační membránové procesy (dialýza), elektromembránové procesy (elektrodialýza) a teplotní membránové procesy (membránová destilace) [1–3].

Transport složek membránou je charakterizován dvěma klíčovými parametry, selektivitou a intenzitou toku (angl. *flux*). Selektivita vyjadřuje různou míru propustnosti membrány pro jednotlivé složky dělené směsi, která je rozhodující pro kvalitu separace. Intenzita toku představuje množství složky transportované membránou za jednotku času, vztažené na jednotkovou plochu membrány. V jednoduchých případech je intenzita toku přímo úměrná velikosti hnací síly. Intenzita toku je rozhodující pro návrh velikosti zařízení.

Dialýza patří mezi koncentrační membránové procesy, při kterých k transportu složek dochází na základě existence rozdílu chemických potenciálů složek v roztocích na obou stranách membrány. Patří mezi nejdéle studované membránové procesy a současně mezi první procesy, které byly využity v průmyslovém měřítku [4]. Mezi hlavní výhody dialýzy patří zejména nízká energetická náročnost, která souvisí se skutečností, že separace není doprovázena změnou skupenství a proces probíhá za běžných tlaků a teplot. Nevýhodou dialýzy je nízká intenzita toku separované složky membránou, která nepříznivě ovlivňuje požadavky na velikost zařízení, ve kterém má docházet k požadované separaci.

V chemickém inženýrství existuje řada separačních procesů, kdy je proces transportu hmoty doprovázen chemickou reakcí. Přítomnost chemické reakce má zpravidla za následek zvýšení rychlosti transportu hmoty ve srovnání s transportem bez chemické reakce. Typickým příkladem takového procesu je absorpce s chemickou reakcí. Při tomto procesu dochází k absorpci složky z plynné směsi do roztoku absorbentu, který obsahuje reaktivní látku, se kterou absorbovaná složka vstupuje do chemické reakce. Vlivem chemické reakce dochází k odčerpávání transportované složky z absorbentu, a tedy ke zvýšení koncentračního gradientu složky, což má za následek zvýšení rychlosti absorpce. Popsaný princip se může uplatnit také u dalších separačních procesů, jako je např. extrakce nebo dialýza.

Právě v případě dialýzy může být přítomností chemické reakce ve stripovacím roztoku nebo membráně částečně eliminována hlavní nevýhoda tohoto procesu, kterou je nízká rychlost transportu složky membránou. Při matematickém popisu dialýzy s chemickou reakcí může být využito analogie s procesem absorpce s chemickou reakcí, který je v literatuře velmi dobře popsán. U obou těchto procesů dochází k transportu složek (sdílení hmoty) mezi dvěma fázemi prostřednictvím difuze. Vyjádření lokální bilance látkového množství složek v diferenciálním objemu prostoru, ve kterém dochází k difuznímu transportu doprovázenému chemickou reakcí (kapalný film, membrána), je proto totožné pro oba procesy. Zatímco v případě absorpce se jedná o dvě nemísitelné fáze (plynnou a kapalnou), které jsou od sebe odděleny fázovým rozhraním, je v případě dialýzy využito semipermeabilní membrány, která odděluje dva mísitelné kapalně roztoky.

## 2 TEORETICKÁ A REŠERŠNÍ ČÁST

### 2.1 Dialýza

#### 2.1.1 Definice dialýzy a příbuzné procesy

Dialýza představuje membránový proces, při kterém membrána odděluje dva roztoky, obsahující stejné rozpouštědlo (zpravidla vodu). K transportu složek dochází na základě existence rozdílu chemických potenciálů složek v roztocích na obou stranách membrány. Z praktických důvodů se při matematickém popisu chemické potenciály zpravidla nahrazují látkovou koncentrací složek. Kvalita separace závisí na rozdílné propustnosti membrán pro jednotlivé složky dělené směsi.

Termínem dialýza se zpravidla označuje koncentrační membránový proces, při kterém dochází k transportu elektricky neutrálních molekul membránou, jehož převládajícím mechanismem je difuze. Mezi varianty dialýzy, které se od uvedené definice odchyľují, a mezi další příbuzné membránové procesy, lze zařadit difuzní dialýzu, Donnanovu dialýzu, neutralizační dialýzu, elektrodialýzu, diafiltraci a membránovou extrakci. Uvedené procesy jsou dále stručně popsány.

#### Difuzní dialýza

Difuzní dialýza představuje variantu dialýzy, při které se používají iontově výměnné membrány – aniontově nebo kationtově výměnné. K transportu těmito membránami dochází na úrovni iontů, přičemž iontově výměnné membrány selektivně propouštějí ionty opačného náboje, než je náboj elektricky nabitých center v membráně. Typickým příkladem využití tohoto procesu je separace roztoků obsahujících kyselinu a její sůl (resp. odpadní kyselinu znečištěnou kovovými ionty), případně zásadu a její sůl [1, 5, 6]. V případě roztoku obsahujícího kyselinu a její sůl se použije aniontově výměnná membrána, která je propustná pro anionty kyseliny, není však propustná pro kationty soli. Současně s anionty dochází k transportu vodíkových kationtů, pro které není aniontově výměnná membrána permselektivní. Z makroskopického pohledu se popsáný transport iontů projeví jako transport kyseliny membránou, zatímco sůl membránou neprochází a je zadržována na nástřikové straně membrány. Jako stripovací činidlo se používá zpravidla voda.

### **Donnanova dialýza**

Donnanova dialýza představuje specifickou variantu difuzní dialýzy s použitím iontově výměnných membrán. Na rozdíl od difuzní dialýzy se jako stripovací činidlo nepoužívá voda, ale koncentrovaný roztok elektrolytu. Vzhledem k vysoké koncentraci příslušného iontu elektrolytu ve stripovacím činidle dochází k jeho významnému transportu iontově výměnnou membránou. Z důvodu zachování podmínky elektroneutality musí být tento transport kompenzován transportem iontů stejného typu náboje v opačném směru. Tímto způsobem lze dosáhnout transportu iontu z nástřiku do stripovacího činidla proti směru svého koncentračního gradientu a jeho zakoncentrování ve stripovacím činidle [1, 4, 5].

### **Neutralizační dialýza**

Neutralizační dialýza představuje zvláštní případ Donnanovy dialýzy, při které se jako stripovací činidlo používá roztok silné kyseliny nebo zásady. V případě roztoku kyseliny jako stripovacího činidla dochází k transportu vodíkového kationtu kationtově výměnnou membránou do nástřiku, který je doprovázen protisměrným transportem příslušného kationtu z nástřiku do stripovacího činidla. V případě roztoku zásady jako stripovacího činidla dochází k transportu hydroxylového aniontu aniontově výměnnou membránou do nástřiku, který je doprovázen protisměrným transportem příslušného aniontu z nástřiku do stripovacího činidla. Použitím dvojice membrán – kationtově i aniontově výměnné – je možné dosáhnout nahrazení kationtů i aniontů z nástřiku, nacházejícího se v komoře mezi oběma membránami. Tento princip je možné využít např. při odsolování roztoků a přípravě deionizované vody [2, 5].

### **Elektrodialýza**

Elektrodialýza představuje elektromembránový proces, který využívá iontově výměnné membrány umístěné ve stejnosměrném elektrickém poli. Účinkem elektrického pole dochází k transportu kationtů ve směru ke katodě a transportu aniontů ve směru k anodě. Elektrodialyzační svazek je zpravidla tvořen komorami, které jsou střídavě odděleny kationtově a aniontově výměnnou membránou, přičemž kationtově výměnná membrána umožňuje průchod kationtů a zadržuje aniony, zatímco aniontově výměnná membrána umožňuje průchod aniontů a zadržuje kationty. Tímto způsobem lze v komorách dialyzéru dosáhnout odsolení nástřiku v diluátovém proudu, resp. zakoncentrování iontů v koncentrátovém proudu [1, 4, 5].

## **Diafiltrace**

Diafiltrace představuje proces kombinující dialýzu a nanofiltraci, který je možné zařadit mezi tlakové procesy. Vlivem použitého tlakového rozdílu dochází k významnému konvektivnímu toku membránou, který je spojen s objemovým úbytkem na straně nástříku. Tento úbytek je zpravidla cyklicky kompenzován přidávkem čistého rozpouštědla. Tímto způsobem je možné dosáhnout účinného odstranění nízkomolekulárních složek, které procházejí membránou spolu s rozpouštědlem [1, 2, 4].

## **Membránová extrakce**

Membránová extrakce (někdy též pertrakce) představuje proces, při kterém membrána odděluje dva roztoky, tvořené různými rozpouštědly – zpravidla vodou na jedné straně membrány a organickým rozpouštědlem na druhé straně membrány. V tomto procesu jsou nejčastěji využívány porézní hydrofobní membrány, jejichž póry jsou přednostně smáčeny organickou fází. Membrána zde plní funkci kontaktoru, který poskytuje plochu pro styk obou fází, sama však nemá dělicí schopnost pro jednotlivé složky roztoku transportované přes fázové rozhraní. Membránová extrakce se využívá např. při odstraňování organických látek z průmyslových odpadních vod nebo v biotechnologických aplikacích při kontinuálním odstraňování produktů fermentace z vodného fermentačního média do roztoku organického rozpouštědla [1, 7–10].

### **2.1.2 Historie dialýzy**

Dialýza jako laboratorní separační metoda byla poprvé popsána v roce 1861 skotským chemikem Thomasem Grahamem [11], který při svých experimentech používal jako membránu nejčastěji pergamenový papír. Podle propustnosti membránou klasifikoval Graham látky do dvou skupin, a to jako krystaloidy a koloidy. První skupina představovala nízkomolekulární látky, které snadno pronikaly membránou a po odpaření vody mohly být získány v krystalické podobě (např. cukry, soli nebo močovina). Druhá skupina představovala vysokomolekulární látky amorfni povahy, které byly membránou zadržovány (např. škroby, proteiny, albumin nebo arabská guma).

Ve 30. letech 20. století byla dialýza použita v průmyslovém měřítku pro regeneraci hydroxidu sodného z odpadního louhu vznikajícího při výrobě viskózních vláken [4]. Odpadní luh, obsahující hemicelulózu a hydroxid sodný v koncentraci okolo 17–18 hm. %, byl dialyzován pomocí pergamenové membrány za použití vody jako stripovacího činidla. Při

tomto procesu byl hydroxid sodný regenerován ve formě zředěného roztoku (7,5–9,5 hm. %), který byl vrácen zpět do technologického procesu. Jednalo se o jedno z prvních využití membránových procesů v průmyslovém měřítku. Uvedená aplikace se s různými modifikacemi využívá do současnosti.

Nejvýznamnější aplikací dialýzy je tzv. umělá ledvina (hemodialyzátor) [1, 2, 4, 12]. V tomto zařízení dochází k odstraňování odpadních produktů metabolismu (močovina, kreatinin, kyselina močová apod.) z krve pacientů s akutním nebo chronickým selháním ledvin. Jako stripovací roztok se používá fyziologický roztok, který může být obohacen o některé elektrolyty nebo vitamíny. První historické pokusy s hemodialýzou byly prováděny již na počátku 20. století. První úspěšnou hemodialýzu u člověka provedl nizozemský lékař Willem Kolff ve 40. letech 20. století pomocí hemodialyzátoru sestávajícího z celofánového střívka navinutého na rotující laťkový buben, který byl z poloviny ponořen ve stripovacím roztoku. Krev protékala vnitřkem střívka a byla přiváděna a odváděna v místě osy otáčení bubnu [13]. Vzhledem k mimořádnému významu hemodialýzy prošel tento obor od svého počátku značným rozvojem jak v oblasti materiálů pro výrobu hemodialyzačních membrán, tak v oblasti konstrukce hemodialyzačních modulů.

V 80. letech 20. století byla představena technologie dealkoholizace piva založená na dialýze [14]. Využití dialýzy a příbuzných membránových procesů (diafiltrace, reverzní osmóza, pervaporace) nadále představuje perspektivní alternativu k tradičním metodám odstraňování ethanolu z piva, např. metodou vakuové rektifikace [15, 16].

### **2.1.3 Membrány pro dialýzu**

Při prvních historických pokusech s dialýzou byly používány membrány zhotovené z přírodních materiálů – především části těl živočichů (blány, měchýře, střeva), pergamen apod. Nejrozšířenějším typem dialyzačních membrán jsou membrány z regenerované celulózy. Jejich příprava spočívá v rozpuštění přírodní celulózy ve vhodném rozpouštědle a následném vysrážení do požadované podoby (fólie, trubice apod.). Tento typ membrán představuje první generaci materiálů používaných při hemodialýze. Dodnes nacházejí uplatnění v laboratorní praxi a biotechnologických aplikacích při čištění vysokomolekulárních látek (enzymy, bílkoviny, polysacharidy apod.) od nízkomolekulárních příměsí (soli).

Nevýhodou hemodialyzačních membrán z regenerované celulózy bez dodatečné chemické modifikace je nízká biokompatibilita, která se projevuje nežádoucí interakcí některých složek krve s hydroxylovými skupinami strukturních jednotek celulózy [2, 4, 13]. Tento problém je

možné eliminovat chemickou modifikací regenerované celulózy, která spočívá v nahrazení hydroxylových skupin ve strukturní jednotce celulózy vhodnými funkčními skupinami. Nejvýznamnějším příkladem je acetát celulózy (podle stupně nahrazení hydroxylových skupin je možné rozlišit mono-, di- a tri-acetát), připravovaný esterifikací celulózy působením acetanhydridu.

Od počátku 70. let 20. století se začínají objevovat první dialyzační membrány ze syntetických polymerů. Jedná se zejména o polyakrylonitril (PAN), polymethylmethakrylát (PMMA), polysulfon (PSU), polyethersulfon (PES) a polyamid (PA). Polysulfon, polyethersulfon a polyamid reprezentují syntetické polymery hydrofobní povahy. Tato vlastnost není u hemodialyzačních membrán žádoucí, proto se hydrofobní povaha polymerů potlačuje přidáním hydrofilního aditiva – nejčastěji polyvinylpyrrolidonu (PVP) [4, 12].

Pro dialýzu organických látek v elektroneutrální formě je možné využít neporézních hydrofobních membrán, zhotovených např. ze silikonového kaučuku. Brookes a Livingston [17] se zabývali dialýzou aromatických uhlovodíků pomocí membrány z polydimethylsiloxanu (PDMS). Tento typ hydrofobních membrán je pro uvedené typy organických látek selektivní a vykazuje velmi nízkou propustnost pro látky anorganické povahy, disociované formy organických látek a vodu.

Specifickou skupinu představují iontově výměnné membrány, které ve své struktuře obsahují elektricky nabitá centra. Podle typu náboje elektricky nabitých center lze iontově výměnné membrány rozdělit do dvou základních skupin:

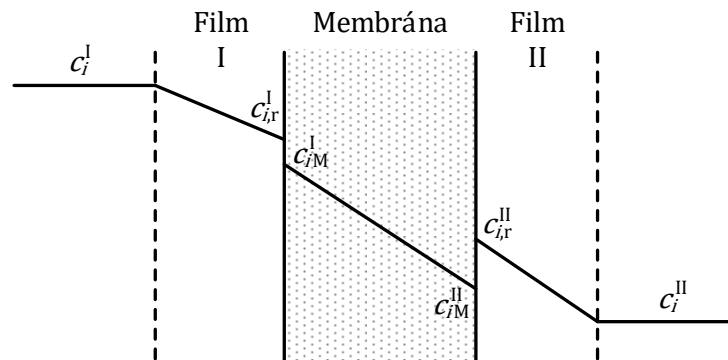
- aniontově výměnné membrány, které obsahují funkční skupiny s kladným elektrickým nábojem (nejčastěji kvartérní amoniové skupiny) a jsou selektivně propustné pro anionty;
- kationtově výměnné membrány, které obsahují funkční skupiny se záporným elektrickým nábojem (nejčastěji sulfoskupiny, fosfoskupiny nebo karboxylové skupiny) a jsou selektivně propustné pro kationty.

Iontově výměnné membrány lze podle struktury rozdělit na homogenní a heterogenní. Homogenní membrány lze připravit polymerační nebo polykondenzační reakcí z monomerů, které obsahují vhodné funkční skupiny, případně vnesením funkčních skupin do makromolekulární látky. Heterogenní membrány představují jemně rozemletý iontově výměnný materiál (např. iontoměničová pryskyřice) dispergovaný ve vhodném inertním pojivu (např. termoplastický polymer).



## 2.1.4 Transport hmoty dialyzační membránou

Pro popis transportu elektricky neutrálních molekul neporézní dialyzační membránou lze využít jednoduchý rozpustnostně–difuzní model [3, 4, 18], který předpokládá posloupnost několika dílčích kroků při transportu složky membránou: sorpce složky z tekutiny na povrch membrány, difuze složky membránou a desorpce z povrchu do tekutiny na druhé straně membrány. V případě existence filmů v tekutině u obou okrajů membrány, které představují odpor proti transportu hmoty, je nutné k uvedeným dílčím krokům transportu uvažovat také transport složky filmem z jádra tekutiny k povrchu membrány na nástřikové straně membrány a transport složky filmem od povrchu membrány do jádra tekutiny na stripovací straně membrány. Koncentrační profil transportované složky v membráně a kapalných filmech je znázorněn na Obr. 2.1.



**Obr. 2.1:** Koncentrační profil složky při transportu membránou

Při popisu difuzního transportu membránou a kapalnými filmy se předpokládá platnost Fickova zákona, který je možné pro případ transportu jedné složky zapsat jako

$$J_{iM} = -D_{iM} \frac{dc_{iM}}{dx} \quad , \quad \text{resp.} \quad J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

kde  $J_{iM}$  ( $J_i$ ) je intenzita molárního toku složky membránou (kapalným filmem),  $D_{iM}$  ( $D_i$ ) je difuzní koeficient složky v membráně (kapalném filmu) a  $\frac{dc_{iM}}{dx}$  ( $\frac{dc_i}{dx}$ ) je gradient látkové koncentrace složky v membráně (kapalném filmu).

Transport složky dialyzační membránou je možné charakterizovat s využitím některé z transportních charakteristik membrány:

- difuzní koeficient složky v membráně  $D_{iM}$ ,
- membránový koeficient transportu hmoty  $k_{iM}$ ,

- permeabilita membrány  $P_i$ ,
- úhrnný dialyzační koeficient  $K_i$ .

Difuzní koeficient složky v membráně  $D_{iM}$  je obecně nekonstantní, zpravidla koncentračně závislý, někdy se proto nahrazuje střední hodnotou  $\bar{D}_{iM}$ . Membránový koeficient  $k_{iM}$  charakterizuje transport složky v samotné membráně, permeabilita membrány  $P_i$  navíc zahrnuje vliv sorpce a desorpce složky na obou okrajích membrány. Význam těchto transportních charakteristik je zřejmý z následující rovnice, která je založena na integrované formě Fickova zákona (1), a popisuje transport složky v membráně o tloušťce  $\delta_M$ :

$$J_{iM} = \frac{\bar{D}_{iM}}{\delta_M} (c_{iM}^I - c_{iM}^{II}) = k_{iM} (c_{iM}^I - c_{iM}^{II}) = P_i (c_{i,r}^I - c_{i,r}^{II}) \quad (2)$$

Transport složky v kapalných filmech na nástřikové a stripovací straně membrány lze popsat rovnicemi

$$J_i^I = k_L^I (c_i^I - c_{i,r}^I) \quad (3)$$

$$J_i^{II} = k_L^{II} (c_{i,r}^{II} - c_i^{II}) \quad (4)$$

kde  $k_L^j$  ( $j = I, II$ ) jsou koeficienty přestupu hmoty v kapalných filmech.

Na obou okrajích membrány se předpokládá ustavení rovnováhy mezi roztokem a membránou, která je charakterizována hodnotou rozdělovacího koeficientu složky mezi roztokem a membránou  $\Psi_i^j$  ( $j = I, II$ )

$$c_{iM}^I = \Psi_i^I c_{i,r}^I \quad (5)$$

$$c_{iM}^{II} = \Psi_i^{II} c_{i,r}^{II} \quad (6)$$

Za ustáleného stavu platí podmínka rovnosti difuzních toků v kapalných filmech a membráně. Na základě rovnosti rovnic (2)–(4) a doplňujících výrazů (5) a (6) lze odvodit výraz pro intenzitu molárního toku složky

$$J_i = \frac{\Psi_i^I c_i^I - \Psi_i^{II} c_i^{II}}{\frac{\Psi_i^I}{k_L^I} + \frac{\delta_M}{D_{iM}} + \frac{\Psi_i^{II}}{k_L^{II}}} = \frac{\Psi_i^I c_i^I - \Psi_i^{II} c_i^{II}}{\frac{\Psi_i^I}{k_L^I} + \frac{1}{k_{iM}} + \frac{\Psi_i^{II}}{k_L^{II}}} \quad (7)$$

Za předpokladu rovnosti rozdělovacích koeficientů na obou stranách membrány ( $\Psi_i^I = \Psi_i^{II} \equiv \Psi_i$ ) dojde ke zjednodušení výrazu (7):

$$J_i = \frac{c_i^I - c_i^{II}}{\frac{1}{k_L^I} + \frac{\delta_M}{\Psi_i D_{iM}} + \frac{1}{k_L^{II}}} = \frac{c_i^I - c_i^{II}}{\frac{1}{k_L^I} + \frac{1}{P_i} + \frac{1}{k_L^{II}}} = K_i(c_i^I - c_i^{II}) \quad (8)$$

Z rovnice (8) je patrný význam úhrnného dialyzačního koeficientu  $K_i$ , který zahrnuje vliv všech dílčích kroků, uvažovaných při transportu složky membránou a kapalnými filmy.

Rovnice (1) a (2) a z nich odvozené rovnice jsou platné pro transport jedné složky membránou. Při transportu více složek dochází ke vzájemnému ovlivňování toků jednotlivých složek. K popisu transportu dvou složek A a B membránou lze využít rovnice [19, 20]

$$J_{AM} = -D_{AA} \frac{dc_{AM}}{dx} - D_{AB} \frac{dc_{BM}}{dx} \quad (9)$$

$$J_{BM} = -D_{BA} \frac{dc_{AM}}{dx} - D_{BB} \frac{dc_{BM}}{dx} \quad (10)$$

Fenomenologický popis vícesložkového transportu membránou je možný na základě teorie nerovnovážné termodynamiky [1, 3, 21]. Intenzity toku jednotlivých složek lze pro  $n$ -složkový systém vyjádřit pomocí soustavy rovnic

$$J_i = \sum_k^n L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (11)$$

kde  $L_{ik}$  jsou fenomenologické koeficienty a  $X_k$  představují dílčí hnací síly transportu. Pokud jsou rozdíly tlaku, teploty i elektrického potenciálu na obou stranách membrány zanedbatelné a jedinou hnací sílu tak představuje gradient chemického potenciálu ( $X_k = \frac{d\mu_k}{dx}$ ), lze pro transport dvou složek A a B membránou soustavu (11) zapsat jako

$$J_A = L_{AA} \frac{d\mu_A}{dx} + L_{AB} \frac{d\mu_B}{dx} \quad (12)$$

$$J_B = L_{BA} \frac{d\mu_A}{dx} + L_{BB} \frac{d\mu_B}{dx} \quad (13)$$

Pro popis vícesložkového transportu membránou lze také využít Maxwellovu–Stefanovu teorii, která je založena na mechanistickém pojetí transportu hmoty [3, 22, 23].

Dosud uvedené modely lze použít i pro popis transportu hmoty iontově-výměnnou membránou. Pro popis transportu těmito membránami na úrovni jednotlivých iontů se velmi často používá rozšířená Nernstova–Planckova rovnice, která zahrnuje vliv difuze, migrace v elektrickém poli i konvekce [1, 3, 5].

Difuze složky membránou představuje základní mechanismus transportu hmoty při dialýze. V případě použití porézních membrán a existence tlakového rozdílu na obou stranách membrány však může dojít k významnému konvektivnímu toku póry membrány. V takovém případě představuje výsledný tok složky membránou součet difuzního toku, jehož hnací silou je rozdíl koncentrací, a konvektivního toku, jehož hnací silou je rozdíl tlaků. Transport složky membránou lze v tomto případě popsat například modelem založeném na teorii nerovnovážné termodynamiky, který byl odvozen ze soustavy rovnic (11) pro dvousložkový systém rozpouštědlo–transportovaná složka (model Kedemové–Katchalského) [1, 3, 12]

$$J_V = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (14)$$

$$J_{iM} = P_i(c_{i,r}^I - c_{i,r}^{II}) + \bar{c}_i(1 - \sigma)J_V \quad (15)$$

kde  $J_V$  je intenzita objemového toku membránou,  $\Delta P$  je tlakový rozdíl na obou stranách membrány,  $\Delta \pi$  je rozdíl osmotických tlaků na obou stranách membrány a  $\bar{c}_i$  je střední koncentrace transportované složky. Model popsany rovnicemi (14) a (15) je založen na třech základních parametrech (transportních charakteristikách) membrány: hydraulické permeabilitě  $L_p$ , permeabilitě membrány pro transportovanou složku  $P_i$  a reflexním koeficientu  $\sigma$ .

### 2.1.5 Uspořádání dialýzy

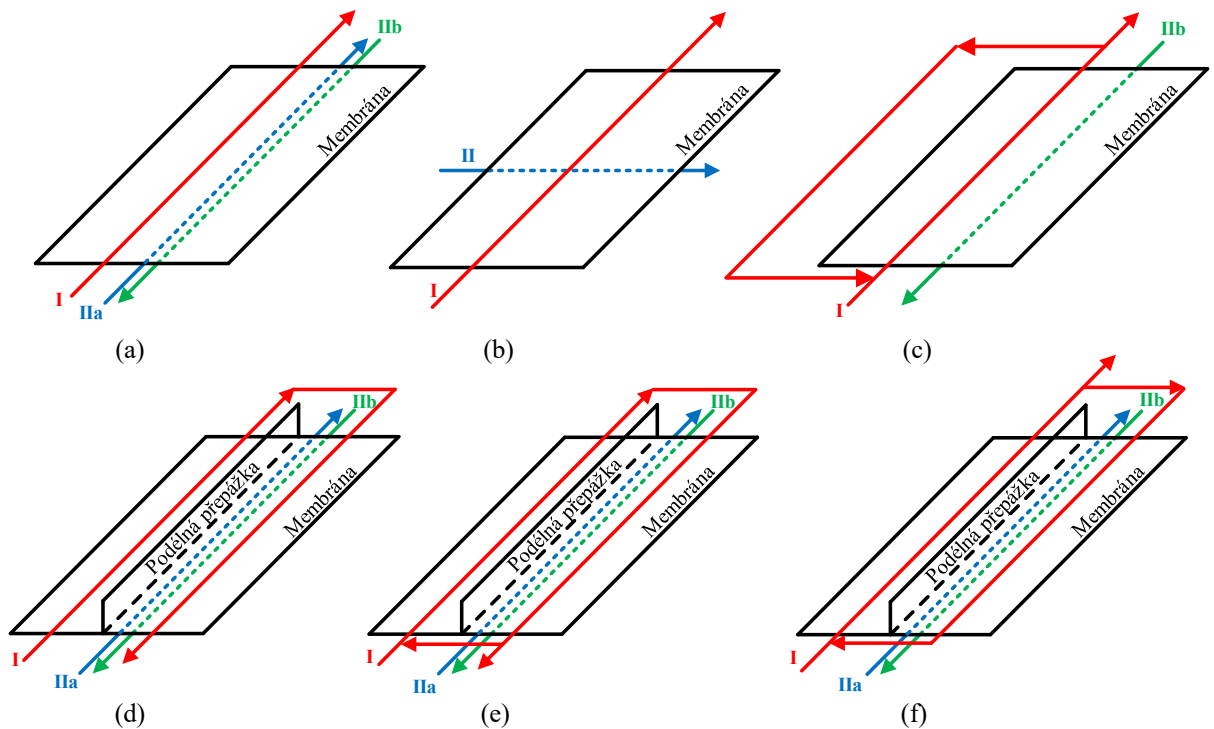
Dialýza může být realizována ve vsádkovém, průtočném i kombinovaném uspořádání. V laboratorním měřítku se pro dialyzační experimenty často využívá vsádková dvoukomorová cela. Při praktických aplikacích se využívá průtočného uspořádání s různou geometrií membrán:

- plochá membrána v komorách obdélníkového průřezu (deskový modul),
- membrána kruhového průřezu (modul s dutými vlákny, kapilární, trubkový),
- spirálně vinutý modul.

Podle vzájemné orientace proudění kapalných proudů na obou stranách membrány se rozlišují tyto základní typy uspořádání toku:

- souproude uspořádání (viz Obr. 2.2a),
- protiproude uspořádání (viz Obr. 2.2a),
- uspořádání s křížovým tokem (viz Obr. 2.2b).

Z hlediska účinnosti je z uvedených jednoduchých typů uspořádání toku nejvýhodnější uspořádání protiproudé.



**Obr. 2.2:** Uspořádání toku v kontinuálním dialyzéru: (a) 1 chod v každé komoře, (b) křížový tok, (c) protiproudé uspořádání s externím recyklem, (d) 2 chody na straně nástřiku, (e) 2 chody na straně nástřiku s externím recyklem, (f) uspořádání s interním recyklem na straně nástřiku; I – nástřik, IIa – stripovací roztok (soproud), IIb – stripovací roztok (protiproud)

Yeh a kol. publikovali sérii článků [24–30], které se zabývají teoretickou analýzou kontinuálních dialyzérů a membránových extraktorů s jednoduchým i složitějším uspořádáním toku – více chodů kapaliny na straně nástřiku, recyklové proudy apod. Některé konfigurace byly testovány také experimentálně. Přehled jednotlivých konfigurací je uveden v Tab. 2.1. Rozdělení prostoru komory do více chodů a zapojení recyklu má za následek zvýšení rychlosti proudění kapaliny při současném zachování doby zdržení kapaliny v dialyzéru. Zvýšená rychlost proudění vede ke snížení tloušťky kapalného filmu u povrchu membrány, který představuje odpor proti transportu hmoty, a tím ke zvýšení úhrnného dialyzačního koeficientu. Současně však dochází ke snížení efektivního středního rozdílu koncentrací, který představuje hnací sílu transportu hmoty. Vhodným nastavením parametrů procesu lze dosáhnout toho, že první efekt převáží, a tím i ke zvýšení účinnosti dialyzéru ve srovnání s prostým jednochodým uspořádáním v obou komorách.

**Tab. 2.1:** Přehled studovaných uspořádání toku v kontinuálních dialyzérech a membránových extraktorech podle autorů Yeh a kol.

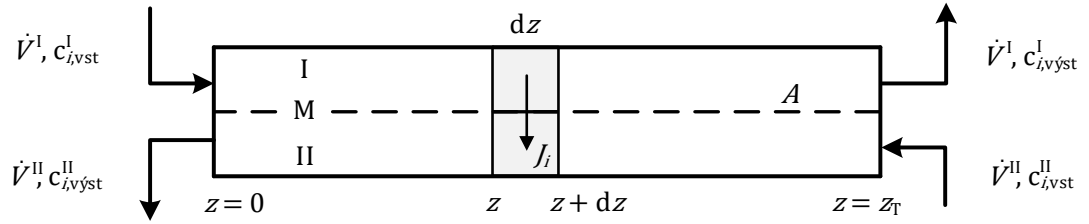
<b>Autor (Rok publikace)</b>	<b>Uspořádání</b>	<b>Schéma</b>
Yeh a Chen [24] (2000)	křížový tok	Obr. 2.2b
Yeh a Hsieh [25] (2003)	souproudé a protiproudé, křížový tok	Obr. 2.2a,b
Yeh a Chang [26] (2005)	souproudé a protiproudé se 2 chody na straně nástřiku	Obr. 2.2d
Yeh [27] (2009)	souproudé a protiproudé se 2 chody na straně nástřiku a externím recyklem	Obr. 2.2e
Yeh a kol. [28] (2010)	protiproudé s externím recyklem	Obr. 2.2c
Yeh [29] (2011)	protiproudé s interním recyklem	Obr. 2.2f
Yeh a Hsu [30] (2013)	souproudé s interním recyklem	Obr. 2.2f

### 2.1.6 Matematické modelování kontinuálních dialyzérů

Pro matematické modelování kontinuálních dialyzérů lze použít modely různého stupně složitosti. Nejjednodušší model předpokládá konstantní průtok kapalných proudů oběma komorami kontinuálního dialyzéru se zanedbatelným osmotickým tokem rozpouštědla a nulovým konvektivním tokem roztoku membránou. Bilanční schéma kontinuálního protiproudého dialyzéru s komorami obdélníkového průřezu je znázorněno na Obr. 2.3. Za uvedených předpokladů lze formulovat základní bilanční rovnici látkového množství transportované složky zapsané přes celý dialyzér

$$\dot{n}_i = \dot{V}^I(c_{i,vst}^I - c_{i,výst}^I) = \dot{V}^{II}(c_{i,výst}^{II} - c_{i,vst}^{II}) \quad (16)$$

kde  $\dot{n}_i$  je látkové množství složky převedené v dialyzéru za jednotku času a  $\dot{V}^I$  a  $\dot{V}^{II}$  jsou objemové průtoky kapalných proudů komorami dialyzéru.



**Obr. 2.3:** Bilanční schéma kontinuálního protiproudého dialyzéru

Za ustáleného stavu lze bilanci látkového množství transportované složky v diferenciálním objemu v obou komorách dialyzéru formulovat jako [31]

$$(\dot{V}^I c_i^I)|_z = (\dot{V}^I c_i^I)|_{z+dz} + J_i \frac{A}{z_T} dz \quad (17)$$

$$(\dot{V}^{II} c_i^{II})|_{z+dz} + J_i \frac{A}{z_T} dz = (\dot{V}^{II} c_i^{II})|_z \quad (18)$$

kde  $A$  je plocha membrány a  $z_T$  je výška komory dialyzéru.

S využitím vyjádření lokální intenzity molárního toku složky  $J_i$  pomocí úhrnného dialyzačního koeficientu  $K_i$  podle rovnice (8) a definice derivace lze úpravou rovnic (17) a (18) získat diferenciální rovnice

$$\frac{dc_i^I}{dz} = -\frac{K_i A}{\dot{V}^I z_T} (c_i^I - c_i^{II}) \quad (19)$$

$$\frac{dc_i^{II}}{dz} = -\frac{K_i A}{\dot{V}^{II} z_T} (c_i^I - c_i^{II}) \quad (20)$$

Po odečtení rovnice (20) od rovnice (19) lze získat rovnici

$$\frac{d\Delta c_i}{\Delta c_i} = -K_i \frac{A}{z_T} \left( \frac{1}{\dot{V}^I} - \frac{1}{\dot{V}^{II}} \right) dz \quad (21)$$

Okrajové podmínky rovnice (21) jsou

$$z = 0: \quad \Delta c_i = c_{i,vst}^I - c_{i,vyst}^{II} \quad (22)$$

$$z = z_T: \quad \Delta c_i = c_{i,vyst}^I - c_{i,vst}^{II} \quad (23)$$

Integrací rovnice (21) s okrajovými podmínkami (22) a (23) lze získat rovnici

$$\ln \frac{c_{i,vst}^I - c_{i,vyst}^{II}}{c_{i,vyst}^I - c_{i,vst}^{II}} = K_i A \left( \frac{1}{\dot{V}^I} - \frac{1}{\dot{V}^{II}} \right) \quad (24)$$

Kombinací rovnic (16) a (24) lze po dalších úpravách získat výsledný vztah pro látkové množství složky převedené v dialyzéru za jednotku času

$$\dot{n}_i = K_i A (\Delta c_i)_{\ell S} \quad (25)$$

kde  $(\Delta c_i)_{\ell S}$  představuje logaritmický střed koncentračních hnačích sil na obou okrajích dialyzéru

$$(\Delta c_i)_{\ell S} = \frac{(c_{i,vst}^I - c_{i,výst}^{II}) - (c_{i,výst}^I - c_{i,vst}^{II})}{\ln \frac{c_{i,vst}^I - c_{i,výst}^{II}}{c_{i,výst}^I - c_{i,vst}^{II}}} \quad (26)$$

Stupeň odstranění transportované složky v komoře I dialyzéru je možné vyjádřit pomocí bezrozměrného účinku dialyzéru  $\varepsilon$ , který představuje poměr skutečného a maximálního teoreticky možného úbytku koncentrace složky v komoře I

$$\varepsilon = \frac{c_{i,vst}^I - c_{i,výst}^I}{c_{i,vst}^I - c_{i,vst}^{II}} \quad (27)$$

Pokud vstupující stripovací roztok neobsahuje transportovanou složku, je účinek dialyzéru totožný s výtěžkem dialýzy  $\vartheta$

$$\vartheta = \frac{c_{i,vst}^I - c_{i,výst}^I}{c_{i,vst}^I} \quad (28)$$

Michaels [32] odvodil analytický výraz pro účinek dialyzéru při protiproudém uspořádání

$$\varepsilon = \frac{1 - e^{-N_t(1-Z)}}{1 - Z e^{-N_t(1-Z)}} \quad (29)$$

Význam bezrozměrných veličin je následující:

- počet převodových jednotek:  $N_t = K_i A / \dot{V}^I$
- průtokový poměr:  $Z = \dot{V}^I / \dot{V}^{II}$

Pro identické objemové průtoky kapalných proudů v obou komorách ( $Z = 1$ ) dojde ke zjednodušení výrazu (29)

$$\varepsilon = \frac{N_t}{N_t + 1} \quad (30)$$



Pro velmi nízký průtokový poměr ( $Z \rightarrow 0$ ), charakterizovaný velmi vysokým objemovým průtokem stripovacího roztoku, dojde ke zjednodušení výrazu (29)

$$\varepsilon = 1 - e^{-Nt} \quad (31)$$

Analogické výrazy lze odvodit také pro uspořádání souproudé, s křížovým tokem nebo dokonalým promícháváním na stripovací straně membrány [12, 32].

Rovnice (16) a (25) představují základní návrhové rovnice dialyzéru při známé hodnotě úhrnného dialyzačního koeficientu, případně umožňují stanovení hodnoty úhrnného dialyzačního koeficientu z experimentálních dat. Rovnice (25) je platná pro souproudé i protiproudé uspořádání s jedním chodem v každé komoře. Pro dialyzér se dvěma chody navrhli Yeh a kol. [33] využití rovnice (25) pro látkové množství složky převedené v dialyzéru za jednotku času, doplněné o opravný součinitel (korekční faktor) středního logaritmického rozdílu koncentrace. Tento přístup je plně analogický popisu sdílení tepla v tepelných výměnících s více chody tekutiny.

Popsaný model kontinuálního dialyzéru reprezentuje model nejnižšího stupně složitosti, jehož odvození bylo založeno na následujících předpokladech:

- pístový tok kapaliny v obou komorách,
- konstantní objemový průtok kapalných proudů v obou komorách se zanedbatelným tokem rozpouštědla membránou,
- transport složky membránou z komory I do komory II popsán pomocí rovnice (8) s využitím úhrnného dialyzačního koeficientu  $K_i$ .

Palatý a Žáková [34] na základě experimentů s laboratorním kontinuálním dialyzérem s komorami obdélníkového průřezu prokázali, že předpoklad pístového toku kapaliny je možné považovat za oprávněný. Předpoklad konstantního objemového průtoku kapalných proudů v komorách kontinuálního dialyzéru však často nebývá splněn, a to vlivem nenulového toku rozpouštědla membránou a koncentračních změn. S využitím definice derivace lze úpravou rovnic (17) a (18) získat diferenciální rovnice, popisující koncentrační profily transportované složky v obou komorách dialyzéru, platné i pro nekonstantní objemové průtoky kapalných proudů

$$\frac{dc_i^j}{dz} = -J_i \frac{A}{\dot{V}^j z_T} - \frac{c_i^j}{\dot{V}^j} \frac{d\dot{V}^j}{dz} \quad (j = I, II) \quad (32)$$

Palatý a Bendová [35] publikovali matematický model kontinuálního protiproudého dialyzéru pro případ transportu jedné složky neporézní membránou za ustáleného stavu. Model je založený na numerickém řešení soustavy diferenciálních rovnic (32) odvozených z bilance látkového množství transportované složky a diferenciálních rovnic odvozených z bilance hmotnostních průtoků kapalných proudů. Tento model zohledňuje proměnný průtok kapalných proudů podél výšky dialyzéru vlivem nenulového toku rozpouštědla membránou a změn koncentračních poměrů podél membrány.

Úhrnný dialyzační koeficient  $K_i$  zahrnuje vliv všech dílčích kroků transportu složky, tj. transport složky membránou, přestup složky z tekutiny do membrány, transport složky kapalnými filmy apod. Tyto dílčí kroky transportu lze přitom modelovat samostatně s využitím rovnic (2)–(6). Hodnoty rozdělovacích koeficientů  $\Psi_i^j$  ( $j = I, II$ ) v rovnicích (5) a (6) lze stanovit na základě sorpčních experimentů. Hodnoty koeficientů přestupu hmoty  $k_L^j$  ( $j = I, II$ ) v rovnicích (3) a (4) lze stanovit na základě vhodné kritériální rovnice, nejčastěji ve tvaru [12]

$$Sh = CRe^a Sc^b \quad (33)$$

kde  $a$ ,  $b$  a  $C$  jsou číselné konstanty. Význam bezrozměrných kritérií  $Sh$ ,  $Re$  a  $Sc$  je následující:

- Sherwoodovo kritérium:  $Sh = \frac{k_L d_e}{D} = \frac{d_e}{\delta_L}$
- Reynoldsovo kritérium:  $Re = \frac{u d_e \rho}{\mu} = \frac{\dot{V} d_e \rho}{S \mu}$
- Schmidtovo kritérium:  $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$

kde  $d_e$  je ekvivalentní (hydraulický) průměr průtočného průřezu  $S$  komory dialyzéru,  $\delta_L$  je tloušťka kapalného filmu,  $u$  je rychlost proudění,  $\rho$  je hustota kapaliny a  $\mu$  je dynamická viskozita kapaliny.

Pro laboratorní dialyzér s komorami obdélníkového průřezu použili Palatý a kol. v řadě prací kritériální rovnici

$$Sh = CRe^{0,5} Sc^{0,33} \quad (34)$$

Stanovení hodnoty konstanty  $C$  v rovnici (34) bylo prováděno současně se stanovením transportních charakteristik na základě vyhodnocení experimentálních dat pomocí optimalizační procedury. Výběr prací Palatého a kol. je uveden v Tab. 2.2.

**Tab. 2.2:** Výběr prací Palatého a kol. zabývajících se dialýzou v kontinuálním protiproudém dialyzéru

<b>Autor (Rok publikace)</b>	<b>Studovaný systém</b>	<b>Hodnota konstanty C</b>	<b>Použitá membrána Stanovovaná transp. charakteristika</b>
Palatý a kol. [36] (2006)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	12,5	Neosepta-AMH (20 °C) $K_i(\dot{V}_{vst}^I, c_{i,vst}^I), P_i(c_{i,vst}^I),$ $k_{iM}(c_{i,vst}^I)$
Palatý a kol. [37] (2007)	kyselina octová + H <sub>2</sub> O kyselina citronová + H <sub>2</sub> O kyselina mléčná + H <sub>2</sub> O kyselina šťavelová + H <sub>2</sub> O kyselina vinná + H <sub>2</sub> O	0,75 0,577 0,363 0,725 0,337	Neosepta-AMH (25 °C) $P_i(c_{i,vst}^I)$
Palatý a kol. [38] (2008)	kyselina citronová + H <sub>2</sub> O	0,81	Neosepta-AMH (25 °C) $D_{iM}(c_{iM})$
Palatý a kol. [39] (2009)	kyselina octová + H <sub>2</sub> O kyselina mléčná + H <sub>2</sub> O kyselina šťavelová + H <sub>2</sub> O kyselina vinná + H <sub>2</sub> O	13,4 0,819 0,718 1,3	Neosepta-AMH (25 °C) $D_{iM}(c_{iM})$
Bendová a kol. [40] (2009)	HCl + H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	1,81 (HCl) 1,67 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Neosepta-AFN (25 °C) $K_i(\dot{V}_{vst}^I, c_{i,vst}^I), P_i(c_{i,vst}^I)$
Palatý a Bendová [41] (2009)	HCl + H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	33,60 (HCl) 1,75 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Neosepta-AFN (25 °C) $D_{iM}(c_{iM})$
Palatý a Bendová [42] (2011)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + MgSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (A) (B)	2,804 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 0,192 (MgSO <sub>4</sub> ) 2,100 (směs)	Neosepta-AFN (25 °C) $P_{ij}(c_{A,vst}^I, c_{B,vst}^I)$ (i = A, B; j = A, B)
Palatý a Bendová [43] (2011)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + ZnSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (A) (B)	2,804 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 0,367 (ZnSO <sub>4</sub> ) 1,616 (směs)	Neosepta-AFN (25 °C) $P_{ij}(c_{A,vst}^I, c_{B,vst}^I)$ (i = A, B; j = A, B)
Bendová a Palatý [44] (2011)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (A) (B)	2,804 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 0,410 (CuSO <sub>4</sub> ) 2,085 (směs)	Neosepta-AFN (25 °C) $P_{ij}(c_{A,vst}^I, c_{B,vst}^I)$ (i = A, B; j = A, B)

Palatý a Bendová [45] (2016)	$H_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$ (A) (B)	2,513 (směs)	Neosepta-AFN (25 °C) $D_{ij,M}(c_{AM}, c_{BM})$ ( $i = A, B; j = A, B$ )
Palatý a Bendová [46] (2017)	$H_2SO_4 + H_3PO_4 + H_2O$ (A) (B)	0,893 (směs)	Neosepta-AFN (25 °C) $k_{ij,M}(c_{A,vst}^I, c_{B,vst}^I)$ ( $i = A, B; j = A, B$ )

## 2.2 Transportní procesy doprovázené chemickou reakcí

### 2.2.1 Přehled procesů

Transportní procesy doprovázené chemickou reakcí jsou v chemickém inženýrství častým jevem. Za typické příklady lze považovat transportní jevy probíhající v chemických reaktorech – difuze reagující složky v částici katalyzátoru, přestup hmoty přes fázové rozhraní při heterogenních nekatalytických reakcích, zpětné promíchávání v proudící reakční směsi apod. Chemické reakce nacházejí uplatnění i v jednotkových operacích přenosu hmoty, ve kterých dochází ke kombinaci procesu separace a chemické reakce [47]:

- absorpce s chemickou reakcí (reaktivní absorpce),
- extrakce s chemickou reakcí (reaktivní extrakce),
- reaktivní destilace,
- reaktivní adsorpce,
- reaktivní krystalizace.

Jednotlivé procesy lze podle svého účelu rozdělit na separační, sloužící k odstraňování složek z původní fáze, a na preparativní, jejichž cílem je výroba produktů chemické reakce [48]. Kombinace procesu separace a chemické reakce nachází uplatnění také při membránových procesech. Jako typické příklady takových procesů lze uvést:

- membránové reaktory a bioreaktory [1–4],
- transport zprostředkovaný přenašečem (usnadněný transport) [1, 2, 4],
- membránová absorpce s chemickou reakcí [49–51],

- membránová extrakce s chemickou reakcí [52, 53],
- dialýza s chemickou reakcí (viz odst. 2.2.4).

Uvedené procesy se svojí podstatou značně liší – zatímco v některých plní membrána pouze funkci kontaktoru (absorpce, extrakce), v jiných případech dochází k chemické reakci právě v objemu membrány (katalytický membránový reaktor, transport zprostředkovaný přenašečem).

### 2.2.2 Obecný matematický popis

Lokální bilance látkového množství  $i$ -té složky v diferenciálním objemu v kartézských souřadnicích je za předpokladu difuzního toku vyjádřeného pomocí Fickova zákona, nulového konvektivního toku a přítomnosti chemické reakce popsána diferenciální rovnicí [54]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + v_i \dot{\xi}_V \quad (35)$$

kde  $c$  je látková koncentrace,  $t$  je čas,  $D$  je difuzní koeficient,  $v$  je stechiometrický koeficient a  $\dot{\xi}_V$  je rychlost chemické reakce probíhající za konstantního objemu. Pro jednorozměrnou difuzi za ustáleného stavu doprovázenou chemickou reakcí dojde za předpokladu konstantní hodnoty difuzního koeficientu ke zjednodušení rovnice (35):

$$D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} + v_i \dot{\xi}_V = 0 \quad (36)$$

Diferenciální rovnici (36) je možné po doplnění vhodnými okrajovými podmínkami použít k popisu difuzního transportu složky rovinnou vrstvou (deskou) tloušťky  $\delta$ , který je doprovázen chemickou reakcí. Rovinná vrstva může reprezentovat např. kapalný film nebo polymerní membránu. Základní druhy okrajových podmínek pro úlohy řešení difuze s chemickou reakcí, popsané rovnicemi typu (36), jsou uvedeny v Tab. 2.3.

Vliv chemické reakce na rychlost transportu hmoty se často vyjadřuje pomocí bezrozměrného reakčního faktoru  $E$  (angl. *enhancement factor*), který je definován jako poměr rychlosti transportu hmoty doprovázeného chemickou reakcí a rychlosti transportu hmoty bez chemické reakce [55]. Pro jednoduché případy je možné reakční faktor exaktně analyticky vyjádřit, pro některé složitější případy byla publikována přibližná řešení.

**Tab. 2.3:** Základní druhy okrajových podmínek pro rovnici (36)

Okrajová podmínka	Formulace	Interpretace
1. druhu (Dirichletova)	$x = 0: c_i = c_{i,0}$ $x = \delta: c_i = c_{i,\delta}$	vyjadřuje koncentraci složky na okraji rovinné vrstvy
2. druhu (Neumannova)	$x = 0: \left. \frac{dc_i}{dx} \right _{x \rightarrow 0^+} = 0$ $x = \delta: \left. \frac{dc_i}{dx} \right _{x \rightarrow \delta^-} = 0$	vyjadřuje nulový tok složky okrajem rovinné vrstvy (složka okrajem rovinné vrstvy neprochází)
3. druhu (Newtonova, Robinova)	$x = 0: k^I (c_{i,0}^I - c_i^I _{x \rightarrow 0^-}) = -D_i \left. \frac{dc_i}{dx} \right _{x \rightarrow 0^+}$ $x = \delta: -D_i \left. \frac{dc_i}{dx} \right _{x \rightarrow \delta^-} = k^{II} (c_i^{II} _{x \rightarrow \delta^+} - c_{i,0}^{II})$	vyjadřuje intenzitu difuzního toku složky okrajem rovinné vrstvy na základě difuzního toku složky generovaného vnějším koncentračním spádem
4. druhu	$x = 0: -D_i^I \left. \frac{dc_i}{dx} \right _{x \rightarrow 0^-} = -D_i \left. \frac{dc_i}{dx} \right _{x \rightarrow 0^+}$ $x = \delta: -D_i \left. \frac{dc_i}{dx} \right _{x \rightarrow \delta^-} = -D_i^{II} \left. \frac{dc_i}{dx} \right _{x \rightarrow \delta^+}$	vyjadřuje rovnost intenzit difuzních toků složky okrajem rovinné vrstvy

## 2.2.3 Absorpce s chemickou reakcí

### 2.2.3.1 Princip a aplikace

Při absorpci s chemickou reakcí je absorpce jedné nebo více složek plyné směsi do roztoku absorbentu doprovázena chemickou reakcí absorbované složky s reaktivní složkou přítomnou v absorbentu. Vlivem chemické reakce je koncentrace absorbované složky v absorbentu udržována na nižší úrovni než v případě fyzikální absorpce. Následkem zvýšení hnací síly pak dochází ke zvýšení rychlosti absorpce. Současně může docházet ke zvýšení kapacity absorbentu, který může ve svém objemu akumulovat reakční produkt. V případě fyzikální absorpce je kapacita absorbentu omezena rozpustností absorbované složky. V případě absorpce s chemickou reakcí je absorbovaná složka vlivem chemické reakce odčerpávána a produkt chemické reakce je akumulován v absorbentu.

Procesy absorpce plynů do kapalin doprovázené chemickou reakcí jsou v chemickém průmyslu často využívány, a to zejména při výrobě chemických látek a při odstraňování

nežádoucích složek z plynných směsí [56]. Do první skupiny patří např. výroba kyseliny sírové a dusičné nebo síranu amonného. Do druhé skupiny patří zejména odstraňování sulfanu z kyselých plynů, vznikajících v procesech zpracování ropy a výroby motorových paliv, a odstraňování oxidu uhličitého ze spalin a dalších plynných odpadních proudů vypouštěných do atmosféry. Zejména problematice odstraňování oxidu uhličitého ze spalin je v současné době věnována velká pozornost. Důvodem jsou stále rostoucí požadavky na snižování emisí tohoto skleníkového plynu jako jedno z hlavních opatření boje proti klimatickým změnám.

Z důvodu svého značného praktického významu je absorpce doprovázená chemickou reakcí předmětem teoretického i praktického výzkumu již mnoho desetiletí. Během tohoto období byly odvozeny a dále rozpracovány matematické modely tohoto procesu a jejich řešení.

### **2.2.3.2 Modely transportu hmoty**

Při popisu transportu hmoty přes fázové rozhraní v systémech plyn–kapalina, který je doprovázen chemickou reakcí v kapalně fázi (absorpce s chemickou reakcí), se nejčastěji uplatňují tyto modely transportu hmoty [55, 57, 58]:

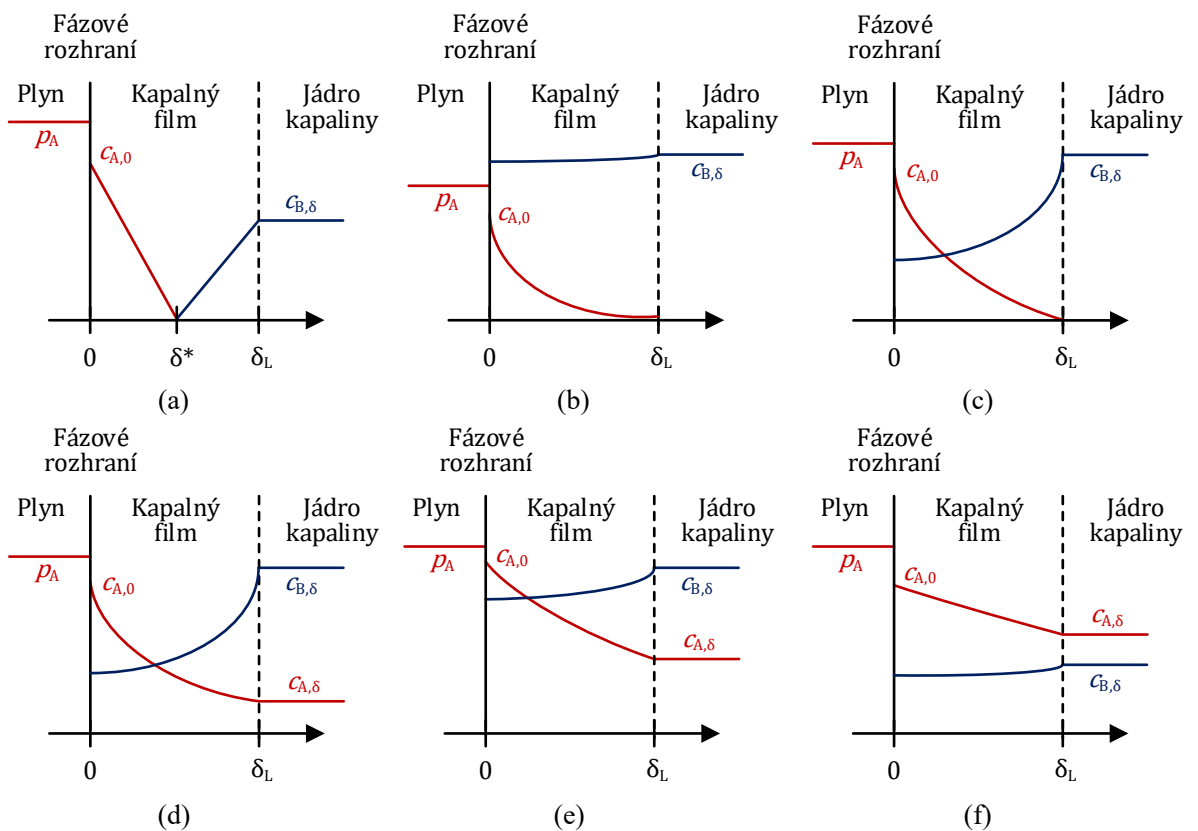
- filmová teorie (Whitman, 1923 [59]),
- penetrační teorie (Higbie, 1935 [60]),
- teorie obnovování povrchu (Danckwerts, 1951 [61]).

Filmová teorie předpokládá rozdělení tekutiny na dokonale promíchávanou oblast turbulentního jádra a tenký film tekutiny u fázového rozhraní, ve kterém je soustředěn odpor proti transportu hmoty. Transport hmoty ve filmu probíhá difuzí za ustáleného stavu a je možné jej popsat pomocí Fickova zákona. Složitější modely – penetrační teorie a teorie obnovování povrchu – uvažují pronikání elementů tekutiny z jádra k fázovému rozhraní, kde setrvávají charakteristickou dobu, po kterou probíhá neustálené difuzní sdílení hmoty s druhou fází. Po uplynutí této doby dochází k návratu elementu zpět do jádra. Tímto způsobem dochází k periodickému obměňování elementů u fázového rozhraní.

Ačkoli filmová teorie představuje velmi zjednodušený model reálného transportu hmoty, jsou výsledky získané s použitím této teorie velmi blízké výsledkům získaným s použitím složitějších modelů. Použitelnost filmové teorie při matematickém popisu transportu hmoty přes fázové rozhraní v systémech plyn–kapalina i při interpretaci experimentálních dat byla v minulosti mnohokrát potvrzena. Z tohoto důvodu je s přihlédnutím ke své jednoduchosti a názornosti tato teorie stále hojně používána [62, 63].

### 2.2.3.3 Režimy absorpce s nevratnou reakcí druhého řádu

Modelovým příkladem absorpce s chemickou reakcí je absorpce složky A z plynné směsi do roztoku absorbentu, který obsahuje reaktivní složku B, se kterou absorbovaná složka A vstupuje do nevratné reakce druhého řádu  $A + \nu_B B \rightarrow \nu_P P$ . Podle rychlosti probíhající chemické reakce je možné rozlišit rychlé reakce probíhající převážně v kapalném filmu a pomalé reakce probíhající převážně v jádru kapaliny. V případě nadbytku reaktivní složky B v kapalném filmu nedochází k jejímu významnému úbytku a její koncentraci je tak možné považovat za konstantní. V takovém případě dojde k převedení reakce druhého řádu na reakci pseudoprvního řádu. Přehled koncentračních profilů pro jednotlivé reakční režimy, ve kterých není uvažován odpor v plynné fázi, je prezentován na Obr. 2.4.



**Obr. 2.4:** Koncentrační profily složek A a B v kapalném filmu při absorpci s nevratnou reakcí druhého řádu: (a) okamžitá reakce, (b) rychlá reakce s nadbytkem reaktivní složky, (c) rychlá reakce, (d) reakce střední rychlosti, (e) pomalá reakce, (f) velmi pomalá reakce nebo nepřítomnost složky B v absorbentu

V dalším textu bude pozornost věnována rychlým nevratným reakcím, které probíhají kompletně v kapalném filmu:



- okamžitá reakce podle Obr. 2.4a (viz odst. 2.2.3.4),
- rychlá reakce s nadbytkem reaktivní složky podle Obr. 2.4b (viz odst. 2.2.3.5),
- rychlá reakce podle Obr. 2.4c (viz odst. 2.2.3.6).

V odst. 2.2.3.7 budou také stručně uvedeny jednoduché příklady vratných reakcí.

#### 2.2.3.4 Okamžitá nevratná reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu

Okamžitá reakce představuje limitní případ chemické reakce, kterému odpovídá nekonečně vysoká hodnota rychlostní konstanty reakce. Vzhledem k okamžité reakci mezi oběma reaktanty není jejich koexistence na kterémkoli místě v kapalném filmu možná. Okamžitá reakce probíhá v místě reakční roviny ve vzdálenosti  $\delta^*$  od fázového rozhraní, ke které je složka A transportována kapalným filmem ve směru od fázového rozhraní a složka B v opačném směru z jádra kapaliny. Rychlost absorpce složky A je tak řízena rychlostí difuze této složky kapalným filmem od fázového rozhraní k reakční rovině.

Za předpokladu konstantní hodnoty difuzních koeficientů lze vyjádřit intenzitu difuzního toku složek A a B ve směru k reakční rovině pomocí integrované formy Fickova zákona

$$J_A = \frac{D_A}{\delta^*} c_{A,0} \quad J_B = \frac{D_B}{\delta_L - \delta^*} c_{B,\delta} \quad (37)$$

Za ustáleného stavu platí stechiometrická relace mezi  $J_A$  a  $J_B$

$$v_B J_A = J_B \quad (38)$$

Z rovnic (37) a (38) lze vyjádřit výraz pro vzdálenost reakční roviny od fázového rozhraní

$$\delta^* = \frac{\delta_L}{\left(1 + \frac{D_B c_{B,\delta}}{v_B D_A c_{A,0}}\right)} \quad (39)$$

Dosazením výrazu (39) do rovnice (37) je možné vyjádřit intenzitu molárního toku složky A

$$J_A = \frac{D_A}{\delta_L} \left(1 + \frac{D_B c_{B,\delta}}{v_B D_A c_{A,0}}\right) c_{A,0} = E_2^\infty \frac{D_A}{\delta_L} c_{A,0} \quad (40)$$

Z rovnice (40) vyplývá výraz pro reakční faktor okamžité nevratné reakce druhého řádu

$$E_2^\infty = 1 + \frac{D_B c_{B,\delta}}{v_B D_A c_{A,0}} \quad (41)$$

### 2.2.3.5 Rychlá nevratná reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu s nadbytkem reaktivní složky

Bilanční rovnici složky A v kapalném filmu, ve kterém probíhá rychlá nevratná reakce druhého řádu  $A + \nu_B B \rightarrow \nu_P P$ , je možné za ustáleného stavu v souladu s rovnicí (36) zapsat jako

$$D_A \frac{d^2 c_A}{dx^2} - k_2 c_A c_B = 0 \quad (42)$$

s okrajovými podmínkami

$$x = 0: \quad c_A = c_{A,0} \quad (43)$$

$$x = \delta_L: \quad c_A = 0 \quad (44)$$

Vzhledem k nadbytku reaktivní složky B v kapalném filmu nedochází k jejímu významnému úbytku následkem chemické reakce. Koncentraci složky v celém objemu filmu je tak možné považovat za konstantní a rovnou koncentraci v jádru kapaliny  $c_{B,\delta}$ . Po zavedení bezrozměrných proměnných

- bezrozměrná délková souřadnice:  $X = x/\delta_L$
- relativní koncentrace složky A:  $[A] = c_A/c_{A,0}$
- Hattovo kritérium:  $Ha = \delta_L \sqrt{\frac{k_2 c_{B,\delta}}{D_A}}$

lze rovnici (42) převést do bezrozměrného tvaru

$$\frac{d^2[A]}{dX^2} - Ha^2[A] = 0 \quad (45)$$

Transformované okrajové podmínky pro rovnici (45) jsou

$$X = 0: \quad [A] = 1 \quad (46)$$

$$X = 1: \quad [A] = 0 \quad (47)$$

Obecné řešení diferenciální rovnice (45) lze zapsat ve tvaru

$$[A](X) = C_1 e^{Ha \cdot X} + C_2 e^{-Ha \cdot X} \quad (48)$$

Dosazení okrajových podmínek (46) a (47) do obecného řešení (48) vede na soustavu dvou rovnic pro dvě neznámé integrační konstanty  $C_1$  a  $C_2$ , jejímž řešením je

$$C_1 = -\frac{e^{-Ha}}{e^{Ha} - e^{-Ha}} = -\frac{e^{-Ha}}{2 \sinh Ha} \quad C_2 = \frac{e^{Ha}}{e^{Ha} - e^{-Ha}} = \frac{e^{Ha}}{2 \sinh Ha} \quad (49)$$

Dosazením výrazů (49) do obecného řešení (48) lze získat rovnici koncentračního profilu složky A v kapalném filmu

$$[A](X) = -\frac{e^{-Ha}}{2 \sinh Ha} e^{Ha \cdot X} + \frac{e^{Ha}}{2 \sinh Ha} e^{-Ha \cdot X} = \frac{\sinh[Ha(1 - X)]}{\sinh Ha} \quad (50)$$

Derivace rovnice (50) poskytne

$$\frac{d[A]}{dX} = -\frac{Ha \cosh[Ha(1 - X)]}{\sinh Ha} \quad (51)$$

Na základě vyjádření derivace (51) je možné vyjádřit intenzitu molárního toku složky A na fázovém rozhraní

$$J_A = -D_A \frac{dc_A}{dx} \Big|_{x=0} = -\frac{D_A}{\delta_L} c_{A,0} \frac{d[A]}{dX} \Big|_{X=0} = \frac{D_A}{\delta_L} \frac{Ha}{\operatorname{tgh} Ha} c_{A,0} = E_1 \frac{D_A}{\delta_L} c_{A,0} \quad (52)$$

Z rovnice (52) vyplývá výraz pro reakční faktor rychlé reakce pseudoprvního řádu

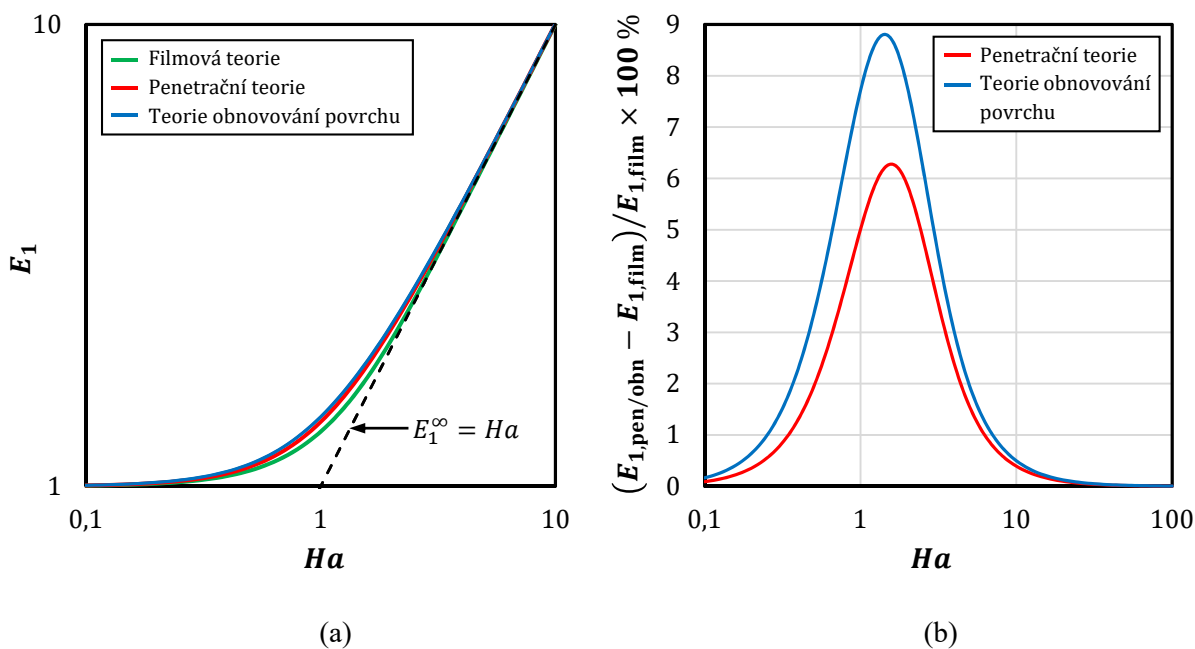
$$E_1 = \frac{Ha}{\operatorname{tgh} Ha} \quad (53)$$

Výraz pro reakční faktor (53) byl odvozen s využitím představ filmové teorie. Pro penetrační teorii a teorii obnovování povrchu byly odvozeny analogické výrazy [55]

$$E_{1,\text{pen}} = \left( Ha + \frac{\pi}{8Ha} \right) \operatorname{erf} \left( \frac{2Ha}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2} \exp \left( -\frac{4Ha^2}{\pi} \right) \quad (54)$$

$$E_{1,\text{obn}} = \sqrt{1 + Ha^2} \quad (55)$$

Závislost reakčního faktoru  $E_1$  na Hattově kritériu  $Ha$  pro jednotlivé modely transportu hmoty a relativní odchylka výrazů pro penetrační teorii a teorii obnovování povrchu od výrazu pro filmovou teorii jsou graficky znázorněny na Obr. 2.5. Všechny tři výrazy pro reakční faktor (53)–(55) vykazují identické asymptotické chování, tj.  $E_1 \rightarrow 1$  pro  $Ha \ll 1$  a  $E_1 \rightarrow Ha$  pro vysoké hodnoty Hattova kritéria.



**Obr. 2.5:** Reakční faktor nevratné reakce (pseudo-)prvního řádu: (a) grafické znázornění závislosti reakčního faktoru na Hattově kritériu podle výrazů (53)–(55) pro filmovou teorii, penetrační teorii a teorii obnovování povrchu, (b) relativní odchylka výrazů (54) a (55) pro penetrační teorii ( $E_{1,pen}$ ) a teorii obnovování povrchu ( $E_{1,obn}$ ) od výrazu (53) pro filmovou teorii ( $E_{1,film}$ )

### 2.2.3.6 Rychlá nevratná reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu

Bilanční rovnice složek A a B v kapalném filmu, ve kterém probíhá rychlá nevratná reakce druhého řádu  $A + \nu_B B \rightarrow \nu_P P$ , je možné za předpokladu ustáleného stavu v souladu s rovnicí (36) zapsat jako

$$D_A \frac{d^2 c_A}{dx^2} - k_2 c_A c_B = 0 \quad (56)$$

$$D_B \frac{d^2 c_B}{dx^2} - \nu_B k_2 c_A c_B = 0 \quad (57)$$

s okrajovými podmínkami

$$x = 0: \quad c_A = c_{A,0} \quad \frac{dc_B}{dx} = 0 \quad (58)$$

$$x = \delta_L: \quad c_A = 0 \quad c_B = c_{B,\delta} \quad (59)$$

Po zavedení bezrozměrných proměnných

- bezrozměrná délková souřadnice:  $X = x/\delta_L$
- relativní koncentrace složky A:  $[A] = c_A/c_{A,0}$
- relativní koncentrace složky B:  $[B] = c_B/c_{B,\delta}$
- Hattovo kritérium:  $Ha = \delta_L \sqrt{\frac{k_2 c_{B,\delta}}{D_A}}$
- reakční faktor okamžité reakce  $E_2^\infty$  definovaný rovnicí (41)

mohou být rovnice (56) a (57) převedeny do bezrozměrného tvaru

$$\frac{d^2[A]}{dX^2} - Ha^2[A][B] = 0 \quad (60)$$

$$\frac{d^2[B]}{dX^2} - \frac{Ha^2}{E_2^\infty - 1}[A][B] = 0 \quad (61)$$

Transformované okrajové podmínky pro rovnice (60) a (61) jsou

$$X = 0: \quad [A] = 1 \quad \frac{d[B]}{dX} = 0 \quad (62)$$

$$X = 1: \quad [A] = 0 \quad [B] = 1 \quad (63)$$

Z definice reakčního faktoru a bezrozměrných proměnných lze odvodit vztah mezi reakčním faktorem a bezrozměrným gradientem koncentrace složky A na fázovém rozhraní

$$E_2 = \frac{-D_A \frac{dc_A}{dx} \Big|_{x=0}}{\frac{D_A}{\delta_L} (c_{A,0} - 0)} = \frac{-\frac{D_A}{\delta_L} c_{A,0} \frac{d[A]}{dX} \Big|_{X=0}}{\frac{D_A}{\delta_L} c_{A,0}} = -\frac{d[A]}{dX} \Big|_{X=0} \quad (64)$$

Rovnici (64) je možné využít pro stanovení hodnoty reakčního faktoru při známém koncentračním profilu složky A, případně pro formulaci alternativní okrajové podmínky při numerickém řešení rovnic (60) a (61).

Na rozdíl od případu okamžité reakce a rychlé reakce s nadbytkem reaktivní složky není analytické řešení případu obecné rychlé reakce, popsaného rovnicemi (56) a (57), resp. (60) a (61), s okrajovými podmínkami (58) a (59), resp. (62) a (63), dostupné. Studium absorpce s chemickou reakcí, založeném na numerickém řešení bilančních rovnic, se mezi prvními zabývali Perry a Pigford [64], Brian a kol. [65] a Pearson [66]. Z důvodu značného praktického

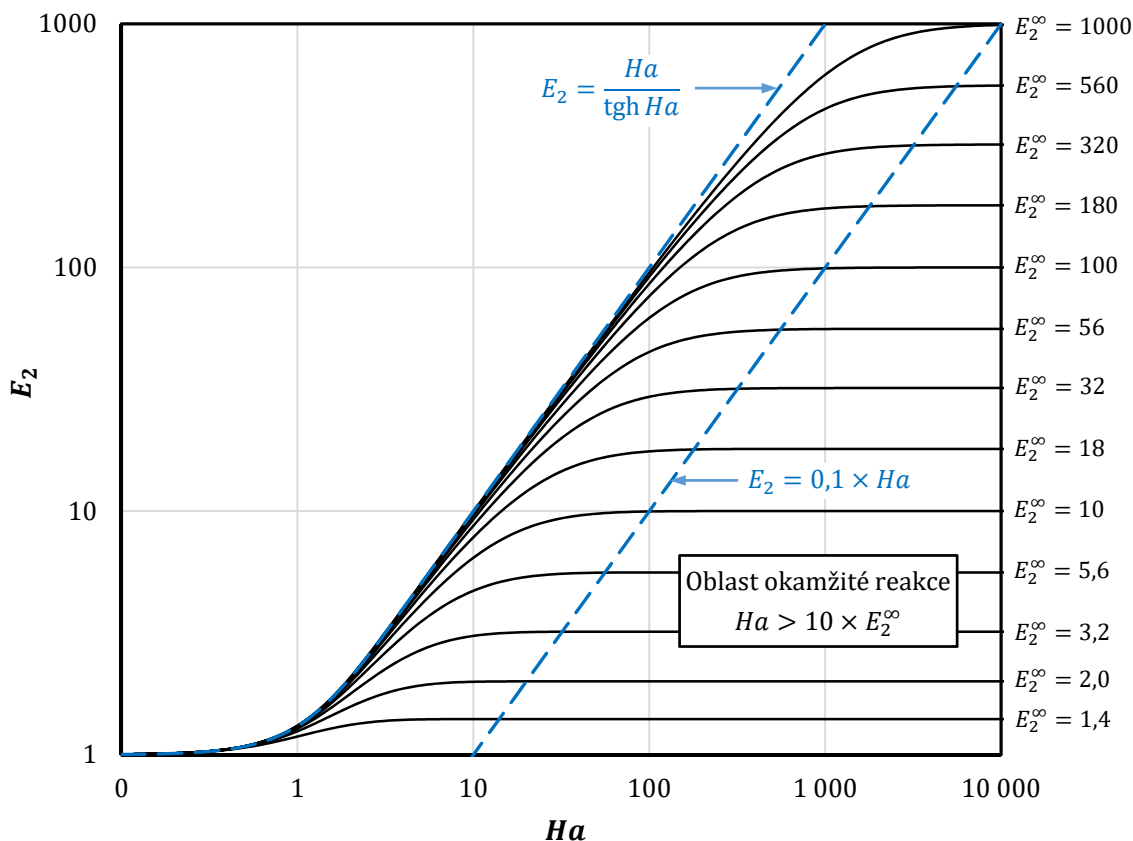
významu absorpce doprovázené rychlou nevratnou reakcí druhého řádu byla řešení tohoto problému v minulosti věnována značná pozornost, přičemž byla odvozena celá řada přibližných řešení pro reakční faktor, který je definován jako poměr rychlosti absorpce s chemickou reakcí a rychlosti absorpce bez chemické reakce. Přehled publikovaných přibližných řešení je uveden v Tab. 2.4.

**Tab. 2.4:** Přehled publikovaných přibližných řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu

<b>Autor</b> <b>(Rok publikace)</b>  <b>Výraz pro reakční faktor</b>	<b>Tvar</b>  <b>Oblast platnosti</b>	<b>Model</b>
van Krevelen a Hoftijzer [67] (1948)  $E_2 = \frac{\gamma}{\operatorname{tgh} \gamma}, \quad \text{kde } \gamma = Ha \sqrt{\frac{E_2^\infty - E_2}{E_2^\infty - 1}}$	implicitní  bez omezení	filmová teorie
Hikita a Asai [68] (1964)  $E_2 = \left( \gamma + \frac{\pi}{8\gamma} \right) \operatorname{erf} \left( \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2} \exp \left( -\frac{4\gamma^2}{\pi} \right),$  kde $\gamma = Ha \sqrt{\frac{E_2^\infty - E_2}{E_2^\infty - 1}}$	implicitní  bez omezení	penetrační teorie
Porter [69] (1966)  $E_2 = 1 + (E_2^\infty - 1) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{Ha - 1}{E_2^\infty - 1} \right) \right]$	explicitní  $Ha > 2$	neuvedeno
Yeramian a kol. [70] (1970)  $E_2 = -\frac{E_1^2}{2(E_2^\infty - 1)} + \sqrt{\frac{E_1^4}{4(E_2^\infty - 1)^2} + \frac{E_2^\infty E_1^2}{E_2^\infty - 1}}$	explicitní  bez omezení	podle použitého výrazu pro $E_1$
de Santiago a Farina [71] (1970)  $E_2 = -\frac{Ha^2}{2(E_2^\infty - 1)} + \sqrt{\frac{Ha^4}{4(E_2^\infty - 1)^2} + \frac{Ha^2}{E_2^\infty - 1} + Ha^2}$	explicitní  $E_2 > 3$	filmová teorie

Kishinevskii a kol. [72] (1971) $E_2 = 1 + \frac{Ha}{\alpha} [1 - \exp(-0,65 Ha\sqrt{\alpha})],$ $\text{kde } \alpha = \frac{Ha}{E_2^\infty - 1} + \exp\left(\frac{0,68}{Ha} - \frac{0,45 Ha}{E_2^\infty - 1}\right)$	explicitní  bez omezení	neuvedeno
DeCoursey [73] (1974) $E_2 = -\frac{Ha^2}{2(E_2^\infty - 1)} + \sqrt{\frac{Ha^4}{4(E_2^\infty - 1)^2} + \frac{E_2^\infty Ha^2}{E_2^\infty - 1} + 1}$	explicitní  bez omezení	teorie obnovování povrchu
Baldi a Sicardi [74] (1975) $E_2 = 1 + (E_2^\infty - 1) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\sqrt{1 + Ha^2} - 1}{E_2^\infty - 1}\right) \right]$	explicitní  bez omezení	neuvedeno
Wellek a kol. [75] (1978) $\left(\frac{1}{E_2 - 1}\right)^{1,35} = \left(\frac{1}{E_2^\infty - 1}\right)^{1,35} + \left(\frac{1}{E_1 - 1}\right)^{1,35}$	explicitní  bez omezení	filmová teorie
Karlsson a Bjerle [76] (1980) $E_2 = \frac{[Ha^{-3/2} + (E_2^\infty)^{-3/2}]^{-2/3}}{\text{tgh}[Ha^{-3/2} + (E_2^\infty)^{-3/2}]^{-2/3}}$	explicitní  $E_2^\infty > 2$	filmová teorie
Last a Stichlmair [77] (2002) $E_2 = \left[ \frac{1 - 1/E_2^\infty}{Ha^{3/2}} + \frac{1}{(E_2^\infty)^{3/2}} \right]^{-2/3}$	explicitní  $Ha > 2$	neuvedeno

Všechna přibližná řešení uvedená v Tab. 2.4 jsou ve tvaru  $E_2 = f(E_2, Ha, E_2^\infty)$  (implicitní tvar řešení), resp.  $E_2 = f(Ha, E_2^\infty)$  (explicitní tvar řešení), tj. jako funkce Hattova kritéria  $Ha = \delta_L \sqrt{\frac{k_2 c_{B,\delta}}{D_A}}$  a reakčního faktoru okamžité reakce druhého řádu  $E_2^\infty$  definovaného výrazem (41). Závislost  $E_2 = f(Ha, E_2^\infty)$  je často prezentována graficky – viz Obr. 2.6, ze kterého je také patrné asymptotické chování této závislosti, tj.  $E_2 \rightarrow E_1$  pro  $Ha < 0,1 \times E_2^\infty$  a  $E_2 \rightarrow E_2^\infty$  pro  $Ha > 10 \times E_2^\infty$ .



**Obr. 2.6:** Reakční faktor nevratné reakce druhého řádu

Přibližná řešení lze rozdělit do dvou skupin. První skupinu představují analytické výrazy odvozené na základě zjednodušujících předpokladů (linearizace koncentračních profilů, předpoklad vysokých hodnot veličin  $Ha$ ,  $E_2$ ,  $E_2^\infty$  apod.) a jejich modifikace. Do této skupiny lze zařadit přibližná řešení autorů van Krevelen a Hoftijzer [67], Hikita a Asai [68], Yeramian a kol. [70], de Santiago a Farina [71] a DeCoursey [73]. Druhou skupinu představují empirické tvary přibližných řešení, jejichž odvození je založeno na aproximaci závislosti  $E_2 = f(Ha, E_2^\infty)$  vhodným empirickým modelem, často založeném na využití asymptotického chování závislosti  $E_2 = f(Ha, E_2^\infty)$  pro nízké a vysoké hodnoty Hattova kritéria. Do této skupiny lze zařadit přibližná řešení autorů Porter [69], Kishinevskii a kol. [72], Baldi a Sicardi [74], Wellek a kol. [75], Karlsson a Bjerle [76] a Last a Stichlmair [77]. Výrazy pro reakční faktor z této skupiny většinou obsahují empirické konstanty získané regresí s využitím hodnot numerického řešení modelu absorpce s chemickou reakcí (Wellek), hodnot získaných z jiného přibližného řešení (Karlsson a Bjerle, Last a Stichlmair), případně experimentálních hodnot (Kishinevskii a kol.).



Lze snadno ukázat, že přibližná řešení autorů van Krevelen a Hoftijzer pro filmovou teorii, Hikita a Asai pro penetrační teorii a DeCoursey pro teorii obnovování povrchu formálně odpovídají příslušným výrazům pro reakční faktor rychlé reakce pseudoprvního řádu pro daný model transportu hmoty – rovnice (53)–(55) – ve kterých bylo Hattovo kritérium  $Ha$  nahrazeno výrazem  $Ha \sqrt{\frac{E_2^\infty - E_2}{E_2^\infty - 1}}$ . Všechny tři výrazy pro reakční faktor rychlé reakce pseudoprvního řádu vykazují pro vysoké hodnoty Hattova kritéria identické asymptotické chování:  $E_1 = Ha$ . Pokud je v této rovnosti Hattovo kritérium  $Ha$  nahrazeno výrazem  $Ha \sqrt{\frac{E_2^\infty - E_2}{E_2^\infty - 1}}$ , lze po úpravě odvodit rovnici odpovídající přibližnému řešení autorů de Santiago a Farina. Stejného výsledku lze dosáhnout zanedbáním jmenovatele ve výrazu pro reakční faktor podle autorů van Krevelen a Hoftijzer. Vzhledem k učiněným předpokladům je použitelnost tohoto přibližného řešení omezena na oblast vyšších hodnot reakčního faktoru.

De Santiago a Farina [71] publikovali výsledky numerického řešení rovnic (60) a (61) s okrajovými podmínkami (62) a (63) pro 54 kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ . Z celkového počtu 54 kombinací obou parametrů však 25 kombinací leží v oblasti limitních případů rychlé nevrtné reakce druhého řádu – reakce pseudoprvního řádu pro  $Ha < 0,1 \times E_2^\infty$  a okamžitá reakce druhého řádu pro  $Ha > 10 \times E_2^\infty$  – pro které je analytické řešení k dispozici. Hodnoty reakčního faktoru získané numerickým řešením později použili Wellek a kol. [75] pro porovnání s výsledky vlastního přibližného řešení i ostatních přibližných řešení, která byla do té doby známá.

Odhad přesnosti přibližných řešení v původních zdrojích byl přitom často založen pouze na porovnání s výsledky přibližného řešení autorů van Krevelen a Hoftijzer [67], které bylo publikováno jako první. To se přitom týká i některých prací, které byly publikovány po představení numerického řešení autory de Santiago a Farina a provedení prvního souhrnného porovnání autory Wellek a kol. Takový odhad přesnosti však může být zavádějící, protože údaje o odchylce vlastního přibližného řešení autorů van Krevelen a Hoftijzer od přesného řešení se v literatuře poněkud liší – běžně se uvádí v rozmezí 3–12 % [63, 75, 77].

### 2.2.3.7 Vratné reakce

Řada chemických reakcí má charakter vratných reakcí, které mohou probíhat v obou směrech. Podrobný popis jednotlivých typů vratných reakcí překračuje rámec této práce, a proto budou ve stručnosti diskutovány pouze dva jednoduché případy vratné reakce, a to typ  $A \rightleftharpoons P$  a typ  $A + B \rightleftharpoons P$ . Přehled formulací rovnovážné konstanty, bilančních rovnic, okrajových

podmínek a výrazu pro reakční faktor okamžité reakce pro oba typy vratné reakce podle představ filmové teorie je uveden v Tab. 2.5.

**Tab. 2.5:** Formulace problému absorpce doprovázené vratnou reakcí

Typ reakce		$A \rightleftharpoons P$	$A + B \rightleftharpoons P$
Formulace rovnovážné konstanty		$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{P,rov}}{c_{A,rov}}$	$K_c = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{c_{P,rov}}{c_{A,rov} c_{B,rov}}$
Formulace bilančních rovnic		$D_A \frac{d^2 c_A}{dx^2} - k_1 \left( c_A - \frac{c_P}{K_c} \right) = 0$ $D_P \frac{d^2 c_P}{dx^2} + k_1 \left( c_A - \frac{c_P}{K_c} \right) = 0$	$D_A \frac{d^2 c_A}{dx^2} - k_2 \left( c_A c_B - \frac{c_P}{K_c} \right) = 0$ $D_B \frac{d^2 c_B}{dx^2} - k_2 \left( c_A c_B - \frac{c_P}{K_c} \right) = 0$ $D_P \frac{d^2 c_P}{dx^2} + k_2 \left( c_A c_B - \frac{c_P}{K_c} \right) = 0$
Formulace okrajových podmínek	$x = 0$	$c_A = c_{A,0}, \frac{dc_P}{dx} = 0$	$c_A = c_{A,0}, \frac{dc_B}{dx} = 0, \frac{dc_P}{dx} = 0$
	$x = \delta_L$	$c_A = c_{A,\delta}, c_P = c_{P,\delta}$	$c_A = c_{A,\delta}, c_B = c_{B,\delta}, c_P = c_{P,\delta}$
Výraz pro reakční faktor okamžité reakce [78]		$E_{1,vrat}^\infty = 1 + \frac{D_P}{D_A} K_c$	$E_{2,vrat}^\infty = 1 + \frac{D_B c_{B,\delta}}{D_A \left( c_{A,0} + \frac{D_B/D_P}{K_c} \right)}$

Analytické řešení problému pro případ reakce konečné rychlosti je dostupné pouze pro nejjednodušší typ reakce  $A \rightleftharpoons P$ . Toto řešení prezentovali Huang a Kuo [79] ve formě relativně složitého, avšak explicitního matematického výrazu pro reakční faktor. Pro reakci typu  $A + B \rightleftharpoons P$  není analytické řešení problému k dispozici. Přibližným řešením problému absorpce doprovázené vratnou reakcí druhého řádu se dříve zabývali Onda a kol. [80], DeCoursey [81] a DeCoursey a Thring [82]. Hogendoorn a kol. [83] prokázali, že pro výpočet reakčního faktoru vratné reakce druhého řádu  $E_{2,vrat}$  lze využít některého z přibližných řešení pro reakční faktor nevratné reakce (viz Tab. 2.4), ve kterém se výraz pro reakční faktor okamžité nevratné reakce  $E_2^\infty$  nahradí výrazem pro reakční faktor okamžité vratné reakce  $E_{2,vrat}^\infty$  (viz Tab. 2.5 pro reakci typu  $A + B \rightleftharpoons P$ ).

Gaspar a Fosbøl [84, 85] nedávno publikovali přibližné řešení pro reakční faktor pro absorpci doprovázenou obecnou vratnou reakcí  $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_P P + \nu_Q Q$  ( $m + n$ )-tého řádu ( $m$  a  $n$  jsou dílčí řády reakce vzhledem ke složce A, resp. B) za předpokladu rychlé chemické reakce, charakterizovaného ustavením rovnováhy v jádru kapaliny. Pro reakci  $A + B \rightleftharpoons P$

s okrajovými podmínkami podle Tab. 2.5 je možné reakční faktor získat řešením soustavy rovnic

$$E_{2,\text{vrat}} = 1 + (E_2^\infty - 1) \frac{1 - y_B^i}{1 - y_A^b} \quad (65)$$

$$E_{2,\text{vrat}} = Ha \sqrt{y_B^i} \frac{1 - y_A^*}{1 - y_A^b} \quad (66)$$

pro neznámé  $E_{2,\text{vrat}}$  a  $y_B^i$ , kde  $y_B^i = c_{B,0}/c_{B,\delta}$ ,  $y_A^b = c_{A,\delta}/c_{A,0}$  a  $y_A^*$  je relativní koncentrace složky A, která by byla v rovnováze se složením kapaliny na levém okraji filmu ( $x = 0$ ).

## 2.2.4 Dialýza s chemickou reakcí

### 2.2.4.1 Princip a aplikace

Dialýza představuje proces, který je charakteristický nízkou intenzitou toku složek membránou. Tato skutečnost nepříznivě ovlivňuje požadavky na velikost zařízení a představuje hlavní nevýhodu tohoto procesu. Intenzita toku složky dialyzační membránou závisí v souladu s rovnicemi (1) a (8) na následujících parametrech:

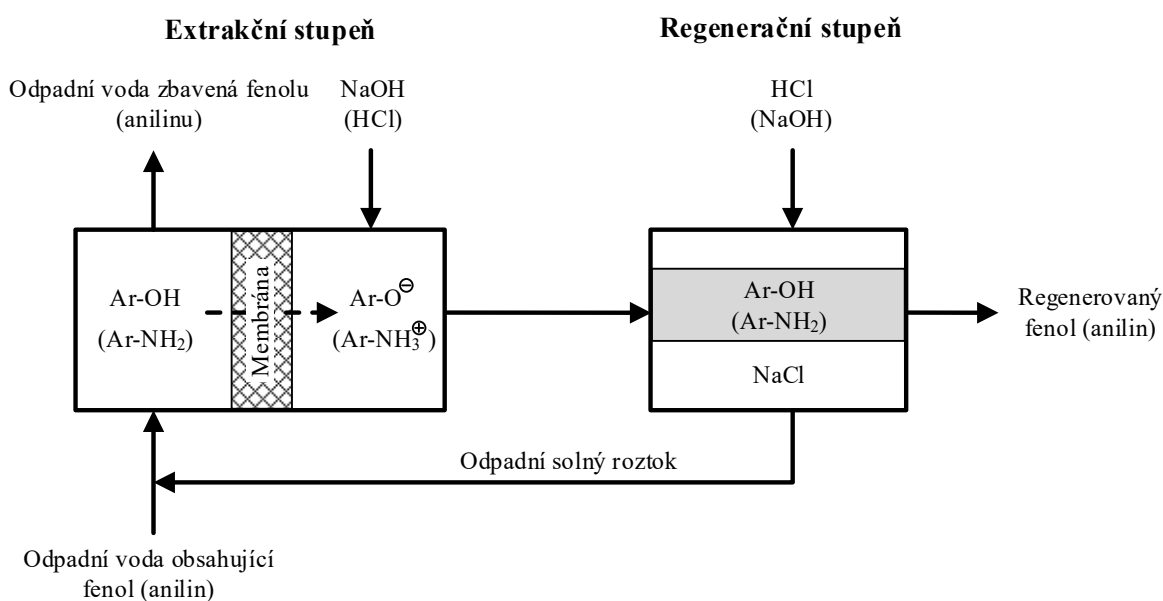
- materiál membrány – rozpustnost ( $\Psi_i$ ) a difuzivita složky ( $D_{iM}$ ),
- tloušťka membrány ( $\delta_M$ ),
- vliv kapalných filmů na obou stranách membrány ( $k_L^I, k_L^{II}$ ),
- hnací síla transportu ( $\frac{dc_{iM}}{dx}$ , resp.  $c_i^I - c_i^{II}$ ).

Rozpustnost a difuzivita složky v membráně závisejí na vlastnostech použitého materiálu membrány, významná je také jejich teplotní závislost – difuzní koeficient s rostoucí teplotou zpravidla roste. Praktické využití této skutečnosti je však omezeno teplotní stabilitou materiálu membrány i zpracovávané suroviny. Tloušťka membrány závisí na metodě přípravy a je rozhodující pro mechanickou stabilitu membrány. Koeficienty přestupu hmoty v kapalných filmech je možné ovlivnit volbou hydrodynamických poměrů (geometrie a rychlost proudění v případě průtočného uspořádání, resp. intenzita míchání roztoků v případě vsádkového uspořádání). Hnací sílu transportu je možné v případě průtočného uspořádání ovlivnit volbou vzájemné orientace toků kapalných proudů na obou stranách membrány. Poslední dva parametry – vliv kapalných filmů a hnací síla – mohou být také ovlivněny přítomností reaktivní

složky ve stripovacím roztoku, se kterou transportovaná látka reaguje. Chemická reakce může probíhat jak v samotné membráně, tak ve stripovacím roztoku.

Praktickým příkladem dialýzy s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku je dialýza vodného roztoku fenolu využívající neporézní hydrofobní membránu a stripovací vodný roztok obsahující hydroxid sodný. Ve stripovacím roztoku dochází k velmi rychlé reakci fenolu a hydroxidu za vzniku fenolátu. Permeabilita neporézní hydrofobní membrány pro fenolát je velmi nízká, a proto dochází k jeho zadržování ve stripovacím roztoku. Parametry procesu lze úpravou pH nastavit tak, aby se fenol v nástřiku nacházel prakticky výhradně ve své nedisociované formě, ve které prochází membránou, zatímco ve stripovacím roztoku byl přítomen prakticky výhradně v disociované formě jako fenolát. V takovém případě je koncentrace volného fenolu ve stripovacím roztoku prakticky zanedbatelná, čímž je zajištěno udržování hnací síly procesu (rozdíl koncentrací volného fenolu na obou stranách membrány) na maximální možné hodnotě.

První pokusy s odstraňováním fenolu a anilinu z odpadních vod pomocí dialýzy s použitím stripovacích roztoků obsahujících hydroxid sodný a kyselinu sírovou publikovali Klein a kol. [86, 87] v 70. letech 20. století. Na uvedeném principu je založen koncept membránové technologie regenerace aromatických uhlovodíků z odpadních vod, tzv. technologie MARS (angl. *Membrane aromatic recovery system*), který představil vědecký kolektiv z Imperial College (Londýn) [88, 89]. Tato technologie umožňuje odstraňovat z odpadních vod aromatické uhlovodíky, obsahující funkční skupiny, které vykazují acidobazické vlastnosti – fenoly, aromatické aminy apod. Technologie MARS představuje dvoustupňový proces – viz Obr. 2.7.



**Obr. 2.7:** Technologické schéma procesu MARS

V prvním stupni dochází k dialýze aromatického uhlovodíku (např. fenolu nebo anilinu) v nedisociované formě neporézní hydrofobní membránou do vodného roztoku odpovídajícího činidla (např. hydroxidu sodného nebo kyseliny chlorovodíkové), kde dojde k zakoncentrování produktu reakce (fenolátu sodného nebo anilinium-chloridu). Ve druhém stupni dojde k vytěsnění aromatického uhlovodíku přidavkem odpovídající kyseliny nebo zásady (kyselina chlorovodíková, resp. hydroxid sodný). Tato neutralizace je doprovázena vznikem dvou nemísitelných kapalných fází – organické, tvořené regenerovaným aromatickým uhlovodíkem, a vodné, obsahující rozpuštěnou anorganickou sůl (chlorid sodný). Odpadní vodná fáze, obsahující zbytkový podíl aromatického uhlovodíku, se přidává k odpadní vodě, která vstupuje do prvního stupně. Účinnost odstranění fenolu z odpadní vody přesahuje 94 % a koncentrace fenolu v organické fázi je 86,5 % [88]. V případě anilinu přesahuje účinnost odstranění 90 % a čistota získaného anilinu je 96,5 % [89].

Fenol a anilin představují základní sloučeniny, které lze odstraňovat z odpadních vod technologií MARS. Tato technologie je také vhodná pro odstraňování celé řady sloučenin, obsahujících ve své struktuře funkční skupiny, vykazující acidobazické vlastnosti. Dosud bylo v laboratorním měřítku úspěšně testováno několik desítek takových látek, zejména substituované fenoly včetně vícesytných, aniliny a alifatické aminy [88, 89]. Technologie MARS byla úspěšně převedena z laboratorního měřítko přes čtvrtprovoz a poloprovoz až do průmyslového měřítko [90–92].

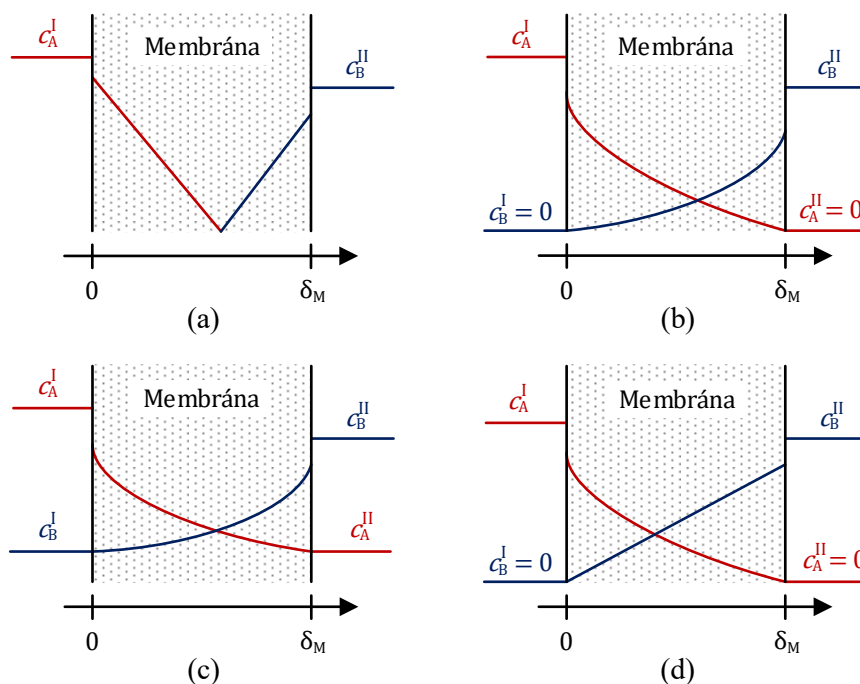
Neutralizační dialýza představuje variantu difuzní dialýzy látek kyselé nebo zásadité povahy s použitím iontově výměnných membrán, při které se jako stripovací činidlo použije roztok odpovídající zásady nebo kyseliny, se kterou látka transportovaná membránou reaguje. Protože k transportu látek dochází prostřednictvím jednotlivých iontů, je exaktní matematický popis transportu v tomto typu membrán poměrně složitý. Vliv přídatku zásady nebo kyseliny do stripovacího roztoku však zcela odpovídá představám transportního procesu doprovázeného chemickou reakcí v jeho základním rysu – dochází ke zvýšení intenzity toku transportované látky ve srovnání s prostou difuzní dialýzou, kdy se jako stripovací činidlo použije voda. V literatuře byly popsány experimenty s neutralizační dialýzou pro následující vodné systémy:

- fenol – NaOH [93, 95],
- kyselina octová – NaOH [93, 94],
- kyselina šťavelová – NaOH [94, 97],
- kyselina propionová – NaOH [94],
- kyselina mléčná – NaOH [94],

- kyselina citronová – NaOH [94],
- glycin – HCl/NaOH [96].

### 2.2.4.2 Reakce probíhající v membráně

Pro dialýzu s chemickou reakcí probíhající v membráně je možné uvažovat modelový případ, kdy na nástřikové straně je přítomen roztok obsahující transportovanou složku A a na stripovací straně membrány je přítomen stripovací roztok obsahující reaktivní složku B. Transport složky A membránou z roztoku na nástřikové straně membrány do stripovacího roztoku je v membráně doprovázen nevratnou reakcí druhého řádu  $A + \nu_B B \rightarrow \nu_P P$  složky A se složkou B, transportovanou v opačném směru. Přehled koncentračních profilů pro jednotlivé reakční režimy je prezentován na Obr. 2.8.



**Obr. 2.8:** Koncentrační profily složek A a B při dialýze s nevratnou reakcí druhého řádu v membráně: (a) okamžitá reakce, (b) rychlá reakce, (c) reakce obecné rychlosti, (d) rychlá reakce s lineárním koncentračním profilem složky B

Tento problém je možné popsat formálně stejnými rovnicemi, jako v případě absorpce s chemickou reakcí

$$D_{AM} \frac{d^2 c_{AM}}{dx^2} - k_2 c_{AM} c_{BM} = 0 \quad (67)$$

$$D_{BM} \frac{d^2 c_{BM}}{dx^2} - v_B k_2 c_{AM} c_{BM} = 0 \quad (68)$$

Formulace okrajových podmínek rovnic (67) a (68), které popisují transport membránou doprovázený chemickou reakcí, je však odlišná od formulace okrajových podmínek v případě absorpce s chemickou reakcí. V případě reakce obecné rychlosti (Obr. 2.8c) je možné uvažovat následující okrajové podmínky:

$$x = 0: \quad c_{AM} = \Psi_A^I c_A^I \quad c_{BM} = \Psi_B^I c_B^I \quad (69)$$

$$x = \delta_M: \quad c_{AM} = \Psi_A^{II} c_A^{II} \quad c_{BM} = \Psi_B^{II} c_B^{II} \quad (70)$$

Uvedené okrajové podmínky předpokládají obecnou (nenulovou) koncentraci složky A ve stripovacím roztoku a složky B v nástříku. Tyto koncentrace lze však často zanedbat a považovat je za nulové. Tento zjednodušující předpoklad je oprávněný zejména u rychlých reakcí (Obr. 2.8b). Okrajové podmínky pak budou

$$x = 0: \quad c_{AM} = \Psi_A^I c_A^I \quad c_{BM} = 0 \quad (71)$$

$$x = \delta_M: \quad c_{AM} = 0 \quad c_{BM} = \Psi_B^{II} c_B^{II} \quad (72)$$

Hlavní rozdíl ve formulaci okrajových podmínek pro absorpci s chemickou reakcí a dialýzu s chemickou reakcí probíhající v membráně spočívá ve formulaci okrajové podmínky pro složku B na fázovém rozhraní plyn–kapalina, resp. levém okraji membrány. V případě absorpce s chemickou reakcí je použita okrajová podmínka 2. druhu podle Tab. 2.3, která vyjadřuje netěkavost složky B (složka neprochází přes fázové rozhraní plyn–kapalina). V případě dialýzy s chemickou reakcí probíhající v membráně je použita okrajová podmínka 1. druhu podle Tab. 2.3, která vyjadřuje koncentraci složky B na levém okraji membrány.

Nagy [3] prezentoval kvazi-analytické řešení soustavy rovnic (67) a (68), které popisují transport membránou doprovázený nevratnou reakcí druhého řádu obecné rychlosti (Obr. 2.8c), s okrajovými podmínkami typu (69) a (70). Podstatou tohoto řešení je rozdělení membrány na  $N$  podvrstev (řádově se jedná o stovky). Řešení rovnic (67) a (68) se provádí samostatně pro složku A i B za předpokladu konstantní koncentrace druhého z reaktantů v každé podvrstvě, tedy za uvažování reakce pseudoprvního řádu. Definice okrajových podmínek na okrajích každé podvrstvy vychází z rovnosti koncentrací a intenzit molárních toků na rozhraní každé sousední dvojice podvrstev (podmínky 1. a 4. druhu podle Tab. 2.3). Protože koncentrační profily obou složek nejsou na začátku výpočtu známy, je třeba provést počáteční odhad koncentračního profilu jedné ze složek (zpravidla složky B) a následně opakovaně provádět

opravné výpočty koncentračních profilů složek A a B přes všechny podvrstvy až do dosažení požadované přesnosti. Tento iterativní způsob řešení nepředstavuje žádnou významnou výhodu ve srovnání s klasickým numerickým řešením soustavy diferenciálních rovnic pomocí diferenční metody pro okrajové úlohy.

Případ okamžité reakce probíhající v membráně (Obr. 2.8a) je formálně totožný s případem okamžité reakce v kapalném filmu u absorpce s chemickou reakcí, který je popsán v odst. 2.2.3.4. Chemická reakce probíhá v místě reakční roviny, ke které je složka A transportována z nástřikové strany membrány a složka B ze stripovací strany membrány. Stejně jako v případě absorpce s okamžitou reakcí v kapalném filmu je možné odvodit výraz pro reakční faktor okamžité nevratné reakce druhého řádu probíhající v membráně, který je formálně totožný s výrazem (41)

$$E_{2M}^{\infty} = 1 + \frac{D_{BM} \Psi_B^{II} c_B^{II}}{v_B D_{AM} \Psi_A^I c_A^I} \quad (73)$$

Podobně jako v případě analogického modelu absorpce s chemickou reakcí lze počet proměnných v rovnicích (67) a (68) snížit zavedením bezrozměrných proměnných

- bezrozměrná délková souřadnice:  $X = x/\delta_M$
- relativní koncentrace složky A v membráně:  $[A_M] = \frac{c_{AM}}{\Psi_A^I c_A^I}$
- relativní koncentrace složky B v membráně:  $[B_M] = \frac{c_{BM}}{\Psi_B^{II} c_B^{II}}$
- Hattovo kritérium pro reakci probíhající v membráně:  $Ha_M = \delta_M \sqrt{\frac{k_2 \Psi_B^{II} c_B^{II}}{D_{AM}}}$
- reakční faktor okamžité reakce  $E_{2M}^{\infty}$  pro reakci probíhající v membráně definovaný rovnicí (73)

Po převedení do bezrozměrného tvaru nabydou rovnice (67) a (68) tvar

$$\frac{d^2[A_M]}{dX^2} - Ha_M^2 [A_M][B_M] = 0 \quad (74)$$

$$\frac{d^2[B_M]}{dX^2} - \frac{Ha_M^2}{E_{2M}^{\infty} - 1} [A_M][B_M] = 0 \quad (75)$$



Rovnice (74) a (75) jsou formálně totožné s rovnicemi (60) a (61), které popisují absorpci doprovázenou rychlou nevratnou reakcí druhého řádu v kapalném filmu. Transformované okrajové podmínky rovnic (74) a (75) za předpokladu nulové koncentrace složky A ve stripovacím roztoku a složky B v nástřiku jsou

$$X = 0: \quad [A_M] = 1 \quad [B_M] = 0 \quad (76)$$

$$X = 1: \quad [A_M] = 0 \quad [B_M] = 1 \quad (77)$$

Případ rychlé reakce s lineárním koncentračním profilem složky B v membráně (Obr. 2.8d) představuje další limitní případ dialýzy s rychlou chemickou reakcí, který je analogický případu rychlé reakce pseudoprvního řádu s nadbytkem reaktivní složky u absorpce s chemickou reakcí. Tento případ by mohl nastat, pokud by byl difuzní koeficient složky B výrazně větší než difuzní koeficient složky A. Rovnici lineárního koncentračního profilu složky B v membráně lze získat integrací rovnice (68) při zanedbání reakčního členu s použitím okrajových podmínek (69) a (70) pro složku B

$$c_{BM} = \Psi_B^{\text{II}} c_B^{\text{II}} \frac{x}{\delta_M} \quad (78)$$

Lineární koncentrační profil složky B (78) odpovídá maximální možné koncentraci složky B v každém místě membrány, které lze dosáhnout při dodržení okrajových podmínek (69) a (70) pro složku B. Po dosazení rovnice koncentračního profilu složky B (78) do bilanční rovnice složky A v membráně (67) a použití zavedených bezrozměrných proměnných lze získat bilanční rovnici složky A v bezrozměrném tvaru

$$\frac{d^2[A_M]}{dX^2} - Ha_M^2[A_M]X = 0 \quad (79)$$

Okrajové podmínky rovnice (79) jsou

$$X = 0: \quad [A_M] = 1 \quad (80)$$

$$X = 1: \quad [A_M] = 0 \quad (81)$$

Analytické řešení rovnice (79) s okrajovými podmínkami (80) a (81), které je prezentováno v následujícím textu a završeno odvozením výrazu (101) pro reakční faktor  $E_{1M}^{\infty}$ , představuje vlastní postup vypracovaný autorem disertační práce, který byl publikován v článku [98].

Rovnice (79) představuje homogenní lineární diferenciální rovnici s nekonstantním koeficientem  $Ha_M^2 X$ , který je lineární funkcí nezávisle proměnné  $X$ . Tento typ úloh je možné

řešit převedením na Airyho rovnici pomocí substituce  $\xi = Ha_M^{2/3} X$  [99], po jejímž zavedení lze rovnici (79) transformovat na tvar

$$\frac{d^2[A_M]}{d\xi^2} - [A_M]\xi = 0 \quad (82)$$

Transformované okrajové podmínky rovnice (82) jsou

$$\xi = 0: \quad [A_M] = 1 \quad (83)$$

$$\xi = Ha_M^{2/3}: \quad [A_M] = 0 \quad (84)$$

Rovnice (82) odpovídá svým tvarem Airyho rovnici. Struktura obecného řešení této rovnice je formálně stejná jako u lineárních diferenciálních rovnic s konstantními koeficienty. Existují dvě lineárně nezávislá řešení problému a obecné řešení pak představuje jejich lineární kombinaci [99, 100]

$$[A_M](\xi) = C_1 Ai(\xi) + C_2 Bi(\xi) \quad (85)$$

Funkce  $Ai(\xi)$  a  $Bi(\xi)$  v rovnici (85), které představují lineárně nezávislá řešení problému, se nazývají Airyho funkce prvního a druhého typu. Tyto funkce však neexistují v exaktním tvaru a lze je vyjádřit pouze pomocí Besselových funkcí nebo pomocí integrální reprezentace

$$Ai(\xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos\left(\frac{1}{3}t^3 + \xi t\right) dt \quad (86)$$

$$Bi(\xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \exp\left(-\frac{1}{3}t^3 + \xi t\right) + \sin\left(\frac{1}{3}t^3 + \xi t\right) \right] dt \quad (87)$$

Výrazy (86) a (87) nejsou pro praktické výpočty vhodné. Pro vysoké hodnoty nezávisle proměnné  $\xi$  však přecházejí Airyho funkce na asymptotické tvary

$$Ai(\xi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \xi^{-1/4} \exp\left(-\frac{2}{3}\xi^{3/2}\right) \quad (88)$$

$$Bi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \xi^{-1/4} \exp\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2}\right) \quad (89)$$

Stanovení integračních konstant  $C_1$  a  $C_2$  v rovnici (85) bude tedy provedeno za předpokladu vysokých hodnot nezávisle proměnné  $\xi$ . Vzhledem k substituci  $\xi = Ha_M^{2/3} X$  je tento předpoklad

v bodě  $X = 1$  (pravý okraj membrány) totožný s předpokladem vysokých hodnot Hattova kritéria  $Ha_M$ .

Hodnoty Airyho funkcí v nulovém bodě jsou známy [100]

$$Ai(0) = \frac{1}{3^{2/3}\Gamma(2/3)} \quad Bi(0) = \frac{1}{3^{1/6}\Gamma(2/3)} \quad (90)$$

Dosazením výrazů (90) do obecného řešení (85) pro  $\xi = 0$  podle okrajové podmínky (83) lze získat rovnici

$$C_1 + \sqrt{3} C_2 = 3^{2/3}\Gamma(2/3) \quad (91)$$

Dosazením výrazů (88) a (89) do obecného řešení (85) pro  $\xi = Ha_M^{2/3}$  za předpokladu vysokých hodnot parametru  $Ha_M$  podle okrajové podmínky (84) lze získat rovnici

$$\frac{1}{2}C_1 \exp\left(-\frac{2}{3}Ha_M\right) + C_2 \exp\left(\frac{2}{3}Ha_M\right) = 0 \quad (92)$$

Rovnice (91) a (92) představují soustavu dvou lineárních rovnic pro dvě neznámé integrační konstanty  $C_1$  a  $C_2$ . Řešením této soustavy pomocí Cramerova pravidla lze oba koeficienty stanovit jako

$$C_1 = \frac{3^{2/3}\Gamma(2/3)}{1 - \frac{\sqrt{3}}{2} \exp\left(-\frac{4}{3}Ha_M\right)} \quad C_2 = \frac{3^{1/6}\Gamma(2/3)}{1 - \frac{2}{3}\sqrt{3} \exp\left(\frac{4}{3}Ha_M\right)} \quad (93)$$

Za předpokladu vysokých hodnot Hattova kritéria  $Ha_M$ , za kterého bylo stanovení integračních konstant  $C_1$  a  $C_2$  provedeno, lze výrazy (93) zjednodušit

$$C_1 = 3^{2/3}\Gamma(2/3) \quad C_2 = 0 \quad (94)$$

Rovnice (85) spolu s výrazy pro integrační konstanty (94) představuje analytické řešení pro koncentrační profil složky B při dialýze doprovázené rychlou reakcí s lineárním koncentračním profilem složky B v membráně. Derivace rovnice (85) poskytne

$$\frac{d[A_M]}{d\xi} = C_1 \frac{d Ai(\xi)}{d\xi} + C_2 \frac{d Bi(\xi)}{d\xi} \quad (95)$$

Pro  $\xi = 0$  nabývá derivace hodnoty

$$\left. \frac{d[A_M]}{d\xi} \right|_{\xi=0} = C_1 \left. \frac{d Ai(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=0} + C_2 \left. \frac{d Bi(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=0} \quad (96)$$

Hodnoty derivací Airyho funkcí v nulovém bodě jsou známy [100]

$$\left. \frac{d \text{Ai}(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=0} = -\frac{1}{3^{1/3}\Gamma(1/3)} \quad \left. \frac{d \text{Bi}(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=0} = \frac{3^{1/6}}{\Gamma(1/3)} \quad (97)$$

Dosazením výrazů pro hodnoty derivací Airyho funkcí (97) a hodnot integračních konstant (94) do výrazu pro derivaci (96) lze získat výraz

$$\left. \frac{d[A_M]}{d\xi} \right|_{\xi=0} = -3^{1/3} \frac{\Gamma(2/3)}{\Gamma(1/3)} \quad (98)$$

Na základě vyjádření derivace (98) je možné vyjádřit intenzitu molárního toku složky A na levé straně membrány

$$\begin{aligned} J_{AM} &= -D_{AM} \left. \frac{dc_{AM}}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{D_{AM}}{\delta_M} \Psi_A^I c_A^I Ha_M^{2/3} \left. \frac{d[A_M]}{d\xi} \right|_{\xi=0} = \\ &= 3^{1/3} \frac{D_{AM}}{\delta_M} \Psi_A^I c_A^I Ha_M^{2/3} \frac{\Gamma(2/3)}{\Gamma(1/3)} = E_{1M}^\infty \frac{D_{AM}}{\delta_M} \Psi_A^I c_A^I \end{aligned} \quad (99)$$

Z rovnice (99) vyplývá výraz pro reakční faktor rychlé reakce pro dialýzu doprovázenou rychlou chemickou reakcí s lineárním koncentračním profilem složky B v membráně

$$E_{1M}^\infty = 3^{1/3} Ha_M^{2/3} \frac{\Gamma(2/3)}{\Gamma(1/3)} \quad (100)$$

Po vyčíslení hodnot Gama funkce lze výraz (100) zapsat jako

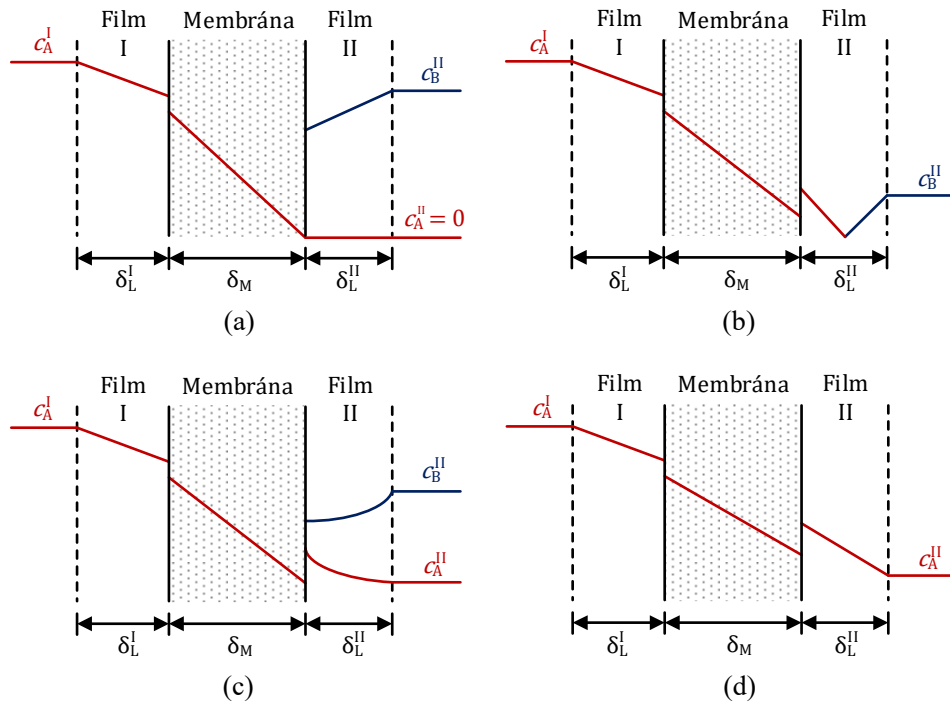
$$E_{1M}^\infty = 0,729 \times Ha_M^{2/3} \quad (101)$$

přičemž aproximace výrazu  $3^{1/3} \frac{\Gamma(2/3)}{\Gamma(1/3)}$  konstantou 0,729 je spojena s chybou menší než  $2 \times 10^{-3} \%$ . Výraz (101) je platný pouze pro vysoké hodnoty Hattova kritéria  $Ha_M$ . Pro klesající hodnoty  $Ha_M$  lze očekávat, že závislost  $E_{1M} = f(Ha_M)$  se bude blížit hodnotě 1.

### 2.2.4.3 Reakce probíhající ve stripovacím roztoku

Významný případ představuje situace, kdy reaktivní složka membránou neprochází a je spolu s produktem reakce zadržována ve stripovacím roztoku. Vlivem chemické reakce dochází k udržování koncentrace transportované látky ve stripovacím roztoku na nízké hodnotě

a současně k ovlivnění koncentračního profilu transportované složky v kapalném filmu na stripovací straně membrány. Přehled koncentračních profilů pro jednotlivé reakční režimy, které odpovídají nevratné reakci druhého řádu, je prezentován na Obr. 2.9.



**Obr. 2.9:** Koncentrační profily složek A a B při dialýze s nevratnou reakcí druhého řádu ve stripovacím roztoku: (a) okamžitá reakce na rozhraní stripovací roztok–membrána, (b) okamžitá reakce v kapalném filmu, (c) reakce obecné rychlosti, (d) velmi pomalá reakce nebo nepřítomnost složky B ve stripovacím roztoku

Limitní případ představuje okamžitá reakce, ke které v závislosti na koncentračních poměrech obou reagujících látek dochází buď na rozhraní stripovací roztok–membrána (Obr. 2.9a), nebo v kapalném filmu (Obr. 2.9b). V případě okamžité reakce probíhající na rozhraní stripovací roztok–membrána je koncentrace složky A ve stripovacím roztoku udržována na nulové hodnotě, což má za následek maximalizaci hnací síly transportu, a současně dochází k úplné eliminaci vlivu kapalného filmu na stripovací straně membrány, který působí jako odpor proti transportu složky. Pro intenzitu molárního toku složky  $J_i^\infty$  pro případ okamžité reakce na rozhraní stripovací roztok–membrána lze odvodit výraz

$$J_i^\infty = \frac{c_i^I}{\frac{1}{k_L^I} + \frac{\delta_M}{\Psi_i D_{iM}}} = \frac{c_i^I}{\frac{1}{k_L^I} + \frac{1}{P_i}} = K_i^\infty c_i^I \quad (102)$$

Rovnici (102) lze využít pro popis transportu složky membránou v kontinuálním protiproudém dialyzéru, v jehož stripovacím roztoku (komora II) probíhá okamžitá nevratná reakce transportované složky s reaktivní složkou, a to za podmínky, že vstupní koncentrace reaktivní složky B je dostatečná k tomu, aby okamžitá reakce probíhala na rozhraní stripovací roztok–membrána podél celé výšky dialyzéru. V takovém případě lze na základě látkové bilance (17) transportované složky v nástřikové komoře kontinuálního protiproudého dialyzéru, jehož bilanční schéma je znázorněno na Obr. 2.3, s využitím vyjádření intenzity molárního toku složky membránou (102) a definice derivace získat bilanční diferenciální rovnici

$$\frac{dc_i^I}{dz} = -\frac{K_i^\infty A}{\dot{V}^I z_T} c_i^I \quad (103)$$

Okrajové podmínky rovnice (103) jsou

$$z = 0: \quad c_i^I = c_{i,vst}^I \quad (104)$$

$$z = z_T: \quad c_i^I = c_{i,vyst}^I \quad (105)$$

Integrací rovnice (103) s okrajovými podmínkami (104) a (105) lze získat rovnici

$$c_{i,vyst}^I = c_{i,vst}^I \exp\left(-\frac{K_i^\infty A}{\dot{V}^I}\right) \quad (106)$$

Vložením rovnice (106) do definice účinku dialyzéru (27) lze účinek dialyzéru v případě okamžité nevratné reakce probíhající ve stripovacím roztoku s nadbytkem reaktivní složky vyjádřit jako

$$\varepsilon^\infty = 1 - e^{-N_t^\infty} \quad (107)$$

kde bezrozměrná veličina  $N_t^\infty = K_i^\infty A / \dot{V}^I$  představuje počet převodových jednotek pro případ okamžité nevratné reakce probíhající na rozhraní stripovací roztok–membrána.

Z porovnání rovnic (31) a (107) vyplývá, že účinek dialyzéru, v jehož stripovacím roztoku probíhá okamžitá nevratná reakce transportované složky s nadbytkem reaktivní složky, je formálně shodný s účinkem dialyzéru s velmi vysokým poměrem objemového průtoku stripovacího roztoku a nástřiku, v jehož komoře chemická reakce neprobíhá.

## 3 ROZBOR PROBLÉMU A STANOVENÍ CÍLŮ PRÁCE

### 3.1 Absorpce s rychlou nevratnou reakcí druhého řádu

Absorpce doprovázená rychlou nevratnou reakcí druhého řádu  $A + \nu_B B \rightarrow \nu_P P$  představuje proces, který je v průmyslové praxi velmi významný. Matematický model tohoto problému představují diferenciální rovnice (56) a (57) s okrajovými podmínkami (58) a (59). Analytické řešení tohoto problému není dostupné. Rovnice (56) a (57) je možné převést do bezrozměrného tvaru (60) a (61) s odpovídajícími okrajovými podmínkami (62) a (63). Bezrozměrné rovnice (60) a (61) obsahují dva parametry (bezrozměrná kritéria) – Hattovo kritérium  $Ha$  a reakční faktor okamžité reakce  $E_2^\infty$ .

Vliv chemické reakce na rychlost absorpce se při praktických výpočtech často kvantifikuje pomocí reakčního faktoru, který vyjadřuje poměr mezi rychlostí absorpce s chemickou reakcí a rychlostí absorpce bez chemické reakce. Pro reakční faktor absorpce s nevratnou reakcí druhého řádu  $E_2$  byla publikována celá řada přibližných řešení ve tvaru  $E_2 = f(E_2, Ha, E_2^\infty)$  (implicitní tvar řešení), resp.  $E_2 = f(Ha, E_2^\infty)$  (explicitní tvar řešení), jejichž přehled je uveden v Tab. 2.4. Rešerše dostupných pramenů odhalila, že porovnání výsledků jednotlivých přibližných řešení pro reakční faktor s přesnými výsledky numerického řešení daného problému na dostatečně rozsáhlém souboru dat nebyla dosud věnována odpovídající pozornost. Všeobecně přijímané údaje o přesnosti jednotlivých přibližných řešení pro reakční faktor vycházejí buď z porovnání výsledků přibližných řešení s výsledky numerického řešení, které prezentovali de Santiago a Farina [71] v roce 1970 pro 54 kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ , z nichž 25 kombinací odpovídá limitním případům (okamžitá reakce a reakce pseudoprvního řádu), nebo z porovnání s výsledky přibližného řešení autorů van Krevelen a Hoftijzer [67], přičemž údaje o přesnosti tohoto přibližného řešení se v literatuře různí.

Prvním cílem práce je porovnání výsledků přibližných řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu  $E_2$  uvedených v Tab. 2.4 s výsledky přesného numerického řešení problému popsáno rovnicemi (60) a (61) s okrajovými podmínkami (62) a (63) pro dostatečně velký počet kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ , pokrývajících zejména oblast mezi jednotlivými limitními případy (okamžitá reakce a reakce pseudoprvního řádu).

### 3.2 Transport membránou s nevratnou reakcí druhého řádu

Dalším předmětem zájmu této disertační práce je modelový případ transportu složky membránou (dialýzy) doprovázený chemickou reakcí, při kterém je na jedné straně membrány přítomen nástřík obsahující transportovanou složku (A) a na druhé straně je přítomen stripovací roztok obsahující reaktivní složku (B), přičemž obě látky membránou procházejí za současné nevratné reakce druhého řádu  $A + \nu_B B \rightarrow \nu_P P$  probíhající v membráně. Tento druh reaktivního transportu je popsán diferenciálními rovnicemi (67) a (68), které jsou formálně shodné s rovnicemi (56) a (57), popisujícími absorpci doprovázenou chemickou reakcí v kapalném filmu. Okrajové podmínky obou problémů se však liší ve formulaci okrajové podmínky pro složku B na fázovém rozhraní plyn–kapalina, resp. levém okraji membrány.

Analytické řešení tohoto problému není dostupné. Na rozdíl od případu absorpce s nevratnou reakcí druhého řádu byla tomuto matematickému problému v literatuře věnována pouze malá pozornost. Nagy [3] prezentoval kvazi-analytické řešení soustavy rovnic (67) a (68) s okrajovými podmínkami (69) a (70), které je podrobněji popsáno v odst. 2.2.4.2. Tento přístup však nepřináší žádnou významnou výhodu ve srovnání s klasickým numerickým řešením daného problému. Dalším cílem této práce je proto provedení numerické analýzy problému dialýzy doprovázené rychlou nevratnou reakcí druhého řádu probíhající v membráně, který je popsán rovnicemi (74) a (75) v bezrozměrném tvaru s okrajovými podmínkami (76) a (77). Základem této analýzy je numerické řešení uvedeného problému, které bude využito k vyšetření průběhu závislosti reakčního faktoru  $E_{2M}$  na parametrech modelu  $Ha_M$  a  $E_{2M}^\infty$ , identifikace oblastí limitních případů této závislosti, odvození přibližného analytického řešení problému a vyhodnocení přesnosti tohoto analytického řešení na základě porovnání s výsledky numerického řešení modelu.

Za limitní případy dialýzy doprovázené rychlou nevratnou reakcí druhého řádu lze považovat dialýzu s okamžitou reakcí v membráně a dialýzu s lineárním koncentračním profilem složky B v membráně. Příklad okamžité reakce v membráně je formálně totožný s případem absorpce doprovázené okamžitou reakcí v kapalném filmu a pro tento případ byl odvozen výraz pro reakční faktor  $E_{2M}^\infty$  (73). Příklad dialýzy s lineárním koncentračním profilem složky B představuje druhý z limitních případů. Pro tento případ byl v odst. 2.2.4.2 odvozen výraz pro reakční faktor  $E_{1M}^\infty$  (101), který je však platný pouze pro vysoké hodnoty Hattova kritéria  $Ha_M$ . Součástí numerické analýzy problému dialýzy doprovázené chemickou reakcí proto musí být také vyšetření průběhu závislosti  $E_{1M} = f(Ha_M)$  a odvození přibližného výrazu pro reakční faktor  $E_{1M}$  pro celý rozsah hodnot parametru  $Ha_M$  na základě numerického řešení



rovnice (79) s okrajovými podmínkami (80) a (81). Přibližný výraz pro reakční faktor  $E_{1M}$  pak bude možné využít při odvození přibližného analytického řešení problému dialýzy s rychlou nevratnou reakcí druhého řádu, tedy pro nalezení vhodné funkce aproximující závislost  $E_{2M} = f(Ha_M, E_{2M}^\infty)$ .

### 3.3 Modelování kontinuálního protiproudého dialyzéru s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku

Chemická reakce doprovázející dialýzu nemusí probíhat pouze v membráně. Důležitým případem je chemická reakce probíhající ve stripovacím roztoku. V tomto případě stripovací roztok obsahuje reaktivní složku, která reaguje se složkou transportovanou membránou, sama však membránou neprochází. Třetím cílem práce je sestavení matematického modelu dialýzy s chemickou reakcí probíhající ve stripovacím roztoku. Pro studium tohoto procesu bylo vybráno kontinuální protiproudé uspořádání s nevratnou i vratnou reakcí druhého řádu  $A + B \rightleftharpoons P (+ Q)$ . Matematický model bude následně využit pro numerickou analýzu vlivu následujících parametrů na účinek dialyzéru:

- poměr objemových průtoků nástřiku a stripovacího roztoku (průtokový poměr  $Z$ ),
- vstupní koncentrace reaktivní složky ve stripovacím roztoku ( $c_{B,vst}^{\text{II}}$ ),
- rychlostní konstanta chemické reakce ( $k_2$ ),
- rovnovážná konstanta chemické reakce ( $K_c$ ).

Pro exaktní popis transportu hmoty v kapalném filmu na stripovací straně membrány, který je doprovázen chemickou reakcí, je možné použití bilančních rovnic typu (36) spolu s odpovídajícími okrajovými podmínkami pro každou ze složek, která se účastní chemické reakce. Alternativní přístup k exaktnímu modelování transportu hmoty v kapalném filmu je založen na využití konceptu reakčního faktoru, který může významně snížit složitost celého modelu. Numerická analýza problému bude proto zahrnovat porovnání výsledků získaných numerickým řešením exaktního matematického modelu kontinuálního protiproudého dialyzéru s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku a zjednodušeného modelu založeného na využití konceptu reakčního faktoru.

## 4 PRAKTICKÁ ČÁST

### 4.1 Modelování absorpce s rychlou nevratnou reakcí druhého řádu

#### 4.1.1 Formulace problému a sestavení matematického modelu

Absorpci složky A plynné směsi přes fázové rozhraní do roztoku absorbentu obsahujícího reaktivní složku B, se kterou složka A reaguje rychlou nevratnou reakcí druhého řádu  $A + \nu_B B \rightarrow \nu_P P$  probíhající kompletně v kapalném filmu, je možné popsat diferenciálními rovnicemi v bezrozměrném tvaru

$$\frac{d^2[A]}{dX^2} - Ha^2[A][B] = 0 \quad (60)$$

$$\frac{d^2[B]}{dX^2} - \frac{Ha^2}{E_2^\infty - 1}[A][B] = 0 \quad (61)$$

kteřé představují látkovou bilanci složek A a B v kapalném filmu. Odvození bezrozměrných rovnic bylo popsáno v odst. 2.2.3.6. Odpovídající okrajové podmínky diferenciálních rovnic (60) a (61) jsou

$$X = 0: \quad [A] = 1 \quad \frac{d[B]}{dX} = 0 \quad (62)$$

$$X = 1: \quad [A] = 0 \quad [B] = 1 \quad (63)$$

Bezrozměrné veličiny  $Ha$  a  $E_2^\infty$  představují parametry modelu. Hattovo kritérium  $Ha = \delta_L \sqrt{\frac{k_2 c_{B,0}}{D_A}}$  charakterizuje rychlost probíhající chemické reakce a reakční faktor okamžité nevratné reakce druhého řádu  $E_2^\infty = 1 + \frac{D_B c_{B,0}}{\nu_B D_A c_{A,0}}$  představuje limitní hodnotu reakčního faktoru, která odpovídá nekonečně vysoké hodnotě rychlostní konstanty.

Protože analytické řešení tohoto problému není dostupné, je k řešení nutné použít metody numerické matematiky. Diferenciální rovnice (60) a (61) s okrajovými podmínkami (62) a (63) představují okrajovou úlohu pro obyčejné diferenciální rovnice. Tento typ úloh se nejčastěji řeší s využitím diferenční metody nebo metody střelby, která spočívá v převedení okrajové úlohy na úlohu počáteční. Pro numerické řešení popsaného modelu absorpce s rychlou nevratnou reakcí druhého řádu byl zvolen postup navržený autory de Santiago a Farina [71],

který je prezentován a dále rozpracován v následujícím textu. Diferenční metoda je pak použita pro řešení analogického modelu dialýzy s chemickou reakcí v odst. 4.2.2.

Úprava a sečtení rovnic (60) a (61) vede na rovnici

$$\frac{d^2[B]}{dX^2} - \frac{1}{E_2^\infty - 1} \frac{d^2[A]}{dX^2} = 0 \quad (108)$$

Integrací rovnice (108) s použitím okrajových podmínek

$$X = 0: \quad \frac{d[A]}{dX} = -E_2 \quad \frac{d[B]}{dX} = 0 \quad (109)$$

$$X = 1: \quad [A] = 0 \quad [B] = 1 \quad (110)$$

lze získat výraz pro bezrozměrnou relativní koncentraci složky B

$$[B] = \frac{[A]}{E_2^\infty - 1} - \frac{E_2}{E_2^\infty - 1} (1 - X) + 1 \quad (111)$$

Dosazením výrazu (111) do rovnice (60) lze získat diferenciální rovnici

$$\frac{d^2[A]}{dX^2} = Ha^2[A] \left\{ \frac{[A]}{E_2^\infty - 1} - \frac{E_2}{E_2^\infty - 1} (1 - X) + 1 \right\} \quad (112)$$

Pro rovnici (112) zůstávají v platnosti okrajové podmínky

$$X = 0: \quad [A] = 1 \quad (113)$$

$$X = 1: \quad [A] = 0 \quad (114)$$

#### 4.1.2 Numerické řešení matematického modelu

Cílem numerického řešení modelu popsaného v odst. 4.1.1 je nalezení hodnoty reakčního faktoru  $E_2$  pro zadané parametry  $Ha$  a  $E_2^\infty$ . Pro tento účel je výhodné využití rovnice (112), pro kterou platí okrajové podmínky (113) a (114). Uvedený problém představuje okrajovou úlohu pro obyčejnou diferenciální rovnici druhého řádu. Tento druh úloh je možné řešit metodou střelby, která spočívá v převedení okrajové úlohy na počáteční úlohu. Toho lze dosáhnout náhradou okrajových podmínek (113) a (114) podmínkami

$$X = 0: \quad [A] = 1 \quad \frac{d[A]}{dX} = -E_2 \quad (115)$$

Protože hodnota reakčního faktoru  $E_2$  v jedné z počátečních podmínek (115) i ve vlastní rovnici (112) není známa, je nutné nalézt její hodnotu iteračně. Hledání takové hodnoty reakčního

faktoru  $E_2$ , pro kterou bude při řešení diferenciální rovnice (112) s počátečními podmínkami (115) zároveň splněna také okrajová podmínka (114), představuje hledání řešení nelineární rovnice  $f(E_2) = 0$ . Každou hodnotu  $f(E_2)$  lze přitom stanovit vyřešením diferenciální rovnice (112) s počátečními podmínkami (115).

Před vlastním numerickým řešením je třeba diferenciální rovnici druhého řádu (112) upravit na soustavu dvou rovnic řádu prvního. Toho lze dosáhnout zavedením substituce  $y_1 = [A]$  a  $y_2 = \frac{d[A]}{dX}$ . Pak lze psát

$$\frac{dy_1}{dX} = y_2 \quad (116)$$

$$\frac{dy_2}{dX} = Ha^2 y_1 \left[ \frac{y_1}{E_2^\infty - 1} - \frac{E_2}{E_2^\infty - 1} (1 - X) + 1 \right] = f(X, y_1) \quad (117)$$

Počáteční podmínky rovnic (116) a (117) jsou

$$X = 0: \quad y_1 = 1 \quad y_2 = -E_2 \quad (118)$$

Numerické řešení soustavy diferenciálních rovnic prvního řádu (116) a (117) s počátečními podmínkami (118) se provede pomocí Rungovy–Kuttovy metody 4. řádu, kterou lze pro danou soustavu zapsat jako [101]

$$y_{1,n+1} = y_{1,n} + hy_{2,n} + \frac{1}{6}h(M_0 + M_1 + M_2) \quad (119)$$

$$y_{2,n+1} = y_{2,n} + \frac{1}{6}(M_0 + 2M_1 + 2M_2 + M_3) \quad (120)$$

kde koeficienty  $M_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) jsou určeny předpisem

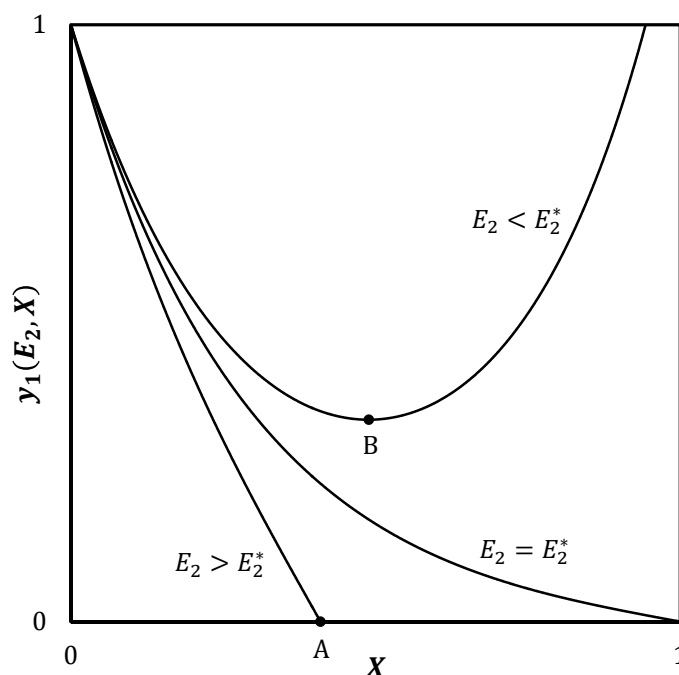
$$M_0 = hf(X_n, y_{1,n}) \quad (121)$$

$$M_1 = hf\left(X_n + \frac{1}{2}h, y_{1,n} + \frac{1}{2}hy_{2,n}\right) \quad (122)$$

$$M_2 = hf\left(X_n + \frac{1}{2}h, y_{1,n} + \frac{1}{2}hy_{2,n} + \frac{1}{4}hM_0\right) \quad (123)$$

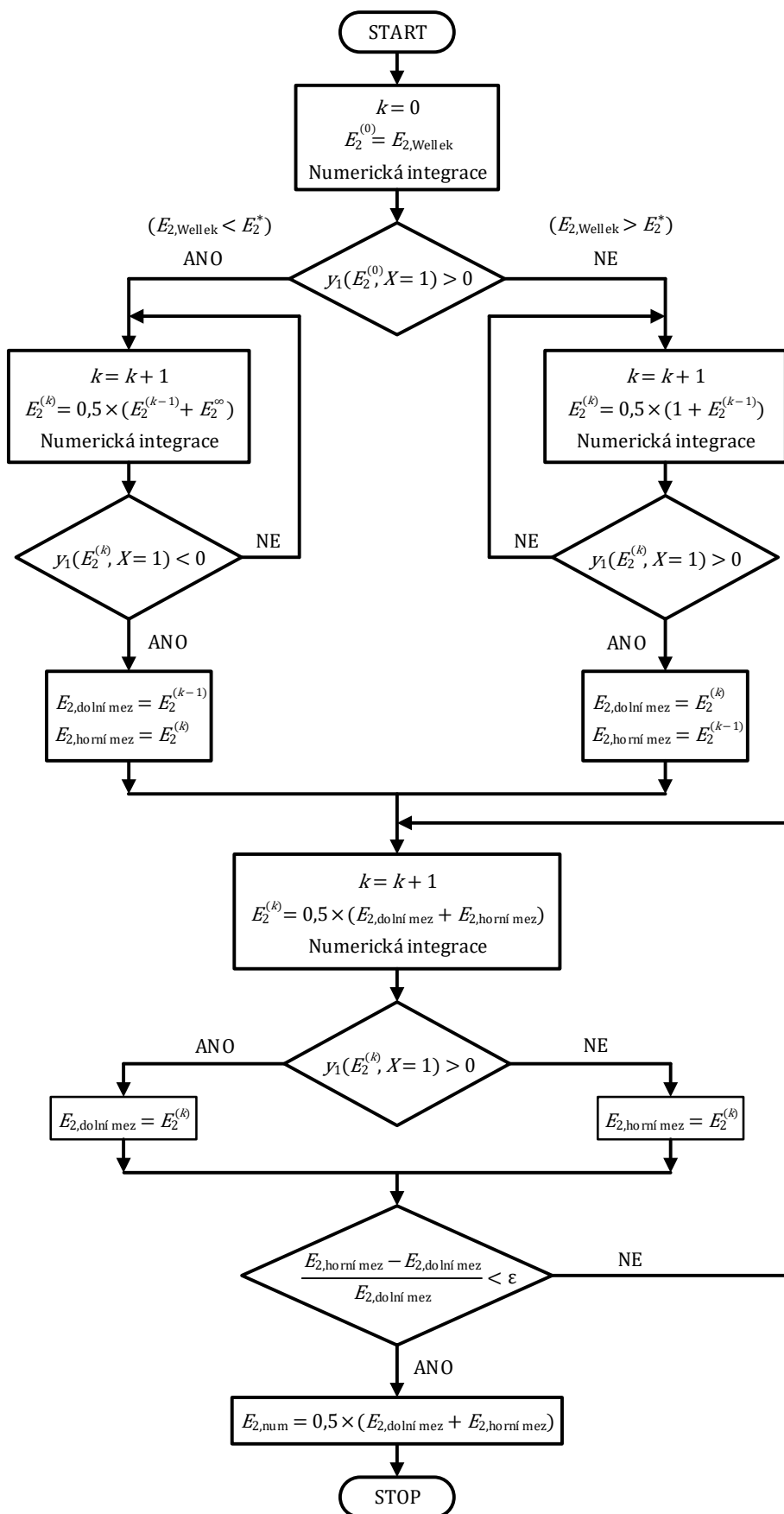
$$M_3 = hf\left(X_n + h, y_{1,n} + hy_{2,n} + \frac{1}{2}hM_1\right) \quad (124)$$

Numerickým řešením rovnic (116) a (117) na intervalu od  $X = 0$  do  $X = 1$  lze získat hodnotu funkce  $f(E_2) \equiv y_1(E_2, X = 1)$ . Vyřešení celého modelu tak nyní spočívá v nalezení takové hodnoty reakčního faktoru  $E_2$ , pro kterou bude platit  $f(E_2) \equiv y_1(E_2, X = 1) = 0$ , což odpovídá okrajové podmínce (114). Pro tento účel je nutné využít některou z metod numerického řešení nelineárních rovnic. Průběh funkce  $y_1(E_2, X)$  na intervalu od  $X = 0$  do  $X = 1$  pro různé hodnoty  $E_2$  je znázorněn na Obr. 4.1.



**Obr. 4.1:** Metoda střílení (body A, B – kritéria pro přerušení výpočtu koncentračního profilu)

Pro řešení úlohy  $f(E_2) \equiv y_1(E_2, X = 1) = 0$  byla zvolena metoda půlení intervalu (bisekce), která je založena na postupném zmenšování intervalu ( $E_{2,\text{dolní mez}}$ ,  $E_{2,\text{horní mez}}$ ), ve kterém se nachází hledané řešení  $E_2^*$ . Pro krajní body tohoto intervalu musí platit  $f(E_{2,\text{dolní mez}}) \equiv y_1(E_{2,\text{dolní mez}}, X = 1) > 0$  a  $f(E_{2,\text{horní mez}}) \equiv y_1(E_{2,\text{horní mez}}, X = 1) < 0$ . Metoda půlení intervalu představuje velmi jednoduchou metodu řešení nelineárních rovnic, jejíž konvergence je vždy zaručena. Rovněž poskytuje velmi snadný odhad přesnosti získaného řešení na základě šířky intervalu ( $E_{2,\text{dolní mez}}$ ,  $E_{2,\text{horní mez}}$ ) v okamžiku ukončení výpočtu. Určitou nevýhodou této metody představuje nutnost nalezení dvou startovacích hodnot  $E_{2,\text{dolní mez}}$  a  $E_{2,\text{horní mez}}$ . Pro řešení úlohy byl vypracován spolehlivý algoritmus, který zahrnuje jak nalezení startovacích hodnot, tak výpočet vlastního reakčního faktoru s požadovanou přesností. Tento algoritmus je znázorněn na Obr. 4.2.



Obr. 4.2: Algoritmus výpočtu reakčního faktoru metodou půlení intervalu

Rychlost konvergence metody půlení intervalu je v porovnání s ostatními numerickými metodami řešení nelineárních rovnic nízká. Pro optimalizaci algoritmu vedoucího k nalezení hodnoty reakčního faktoru  $E_2$  metodou půlení intervalu s požadovanou přesností je možné využít průběhu funkce  $y_1(E_2, X)$  na intervalu od  $X = 0$  do  $X = 1$  pro různé hodnoty  $E_2$  – viz Obr. 4.1. Z průběhu funkce  $y_1(E_2, X)$  je zřejmé, že pro  $E_2 < E_2^*$  může dojít k výskytu minima dané funkce na intervalu od  $X = 0$  do  $X = 1$  (bod B na Obr. 4.1). V takovém případě není účelné ve výpočtu hodnoty  $y_1(E_2, X = 1)$  Rungovou–Kuttovou metodou pokračovat, protože pro danou hodnotu  $E_2$  zjevně platí  $f(E_2) \equiv y_1(E_2, X = 1) > 0$ , a tedy  $E_2 < E_2^*$ . Současně je zřejmé, že pro  $E_2 > E_2^*$  dojde vždy k dosažení nulové hodnoty funkce  $y_1(E_2, X)$  na intervalu od  $X = 0$  do  $X = 1$  ještě před dosažením souřadnice  $X = 1$  (bod A na Obr. 4.1). Jakmile k této situaci dojde, není účelné ve výpočtu hodnoty  $y_1(E_2, X = 1)$  Rungovou–Kuttovou metodou pokračovat, protože pro danou hodnotu  $E_2$  zjevně platí  $f(E_2) \equiv y_1(E_2, X = 1) < 0$ , a tedy  $E_2 > E_2^*$ .

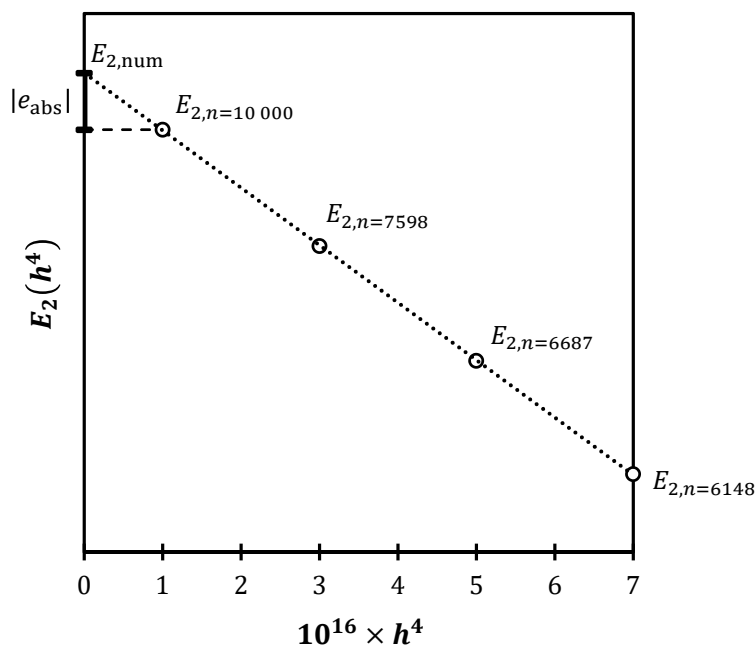
Přesnost hodnoty reakčního faktoru  $E_2$  získané pomocí popsaného algoritmu závisí na předepsané přesnosti metody půlení intervalu (relativní odchylka horní meze od dolní meze je kritériem pro ukončení výpočtu) a celkové chybě Rungovy–Kuttovy metody, která je výslednicí zaokrouhlovací chyby a globální chyby aproximace a závisí na použité délce integračního kroku. Při výpočtu reakčního faktoru podle algoritmu na Obr. 4.2 byla zvolena požadovaná přesnost hodnoty reakčního faktoru  $\varepsilon = 1 \times 10^{-15}$ . Při takto přísném kritériu pro ukončení výpočtu je možné předpokládat, že výsledná chyba takto získaného řešení závisí především na chybě Rungovy–Kuttovy metody, použité pro numerickou integraci diferenciálních rovnic (116) a (117).

Pro zpřesnění výsledků numerického řešení, získaných pomocí Rungovy–Kuttovy metody, a odhad chyby takto získaného řešení byl odvozen postup založený na principu Richardsonovy extrapolace. Pro ověření využitelnosti tohoto postupu byly hodnoty reakčního faktoru získané pro různé délky integračního kroku  $h = 1/n$  (pro  $n$  od 1000 do 10 000) vyneseny do grafu proti  $h^p$  ( $p = 1, 2, 3, 4, 5$ ). Bylo zjištěno, že pro  $p = 4$  mohou být hodnoty reakčního faktoru získané pro různé délky integračního kroku proloženy přímkou. Toto zjištění odpovídá skutečnosti, že použitá Rungova–Kuttova metoda je metodou 4. řádu, jejíž celková chyba je závislá na čtvrté mocnině délky integračního kroku  $h$ .

Poté byly vypočítány hodnoty reakčního faktoru pro  $n = 6148$  ( $h^4 \doteq 7 \times 10^{-16}$ ),  $n = 6687$  ( $h^4 \doteq 5 \times 10^{-16}$ ),  $n = 7598$  ( $h^4 \doteq 3 \times 10^{-16}$ ) a  $n = 10\,000$  ( $h^4 \doteq 1 \times 10^{-16}$ ). Výsledná hodnota reakčního faktoru  $E_{2,\text{num}}$  byla získána extrapolací lineární závislosti  $E_2(h^4)$  k nulové délce

integračního kroku – viz Obr. 4.3. Odhad celkové absolutní chyby  $|e_{\text{abs}}|$  takto určené hodnoty reakčního faktoru je založen na rozdílu mezi extrapolovanou hodnotou  $E_{2,\text{num}}$  a hodnotou získanou pro nejmenší délku integračního kroku  $E_{2,n=10\,000}$ . Odhad relativní chyby

numerického řešení pak lze vyjádřit jako  $\frac{|e_{\text{abs}}|}{E_{2,\text{num}}} \times 100 \% = \frac{|E_{2,\text{num}} - E_{2,n=10\,000}|}{E_{2,\text{num}}} \times 100 \%$ .



**Obr. 4.3:** Richardsonova extrapolace

Praktické provedení všech numerických výpočtů zahrnovalo tvorbu jednoúčelového počítačového programu. Algoritmus numerického řešení popsaného modelu byl zapsán v programovacím jazyku Object Pascal a zkompileován v integrovaném grafickém vývojovém prostředí překladače Borland Delphi Professional verze 6.0.

Vlastní výpočet hodnot reakčního faktoru  $E_2$  byl proveden nejprve pro 54 kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ , které prezentovali de Santiago a Farina v roce 1970. Poté následoval výpočet hodnot reakčního faktoru  $E_2$  pro 12 753 kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ , a to pro 64 hodnot parametru  $E_2^\infty$  od 1,1 do 1000, které byly voleny tak, aby byly rovnoměrně umístěny podél uvedeného intervalu v logaritmickém měřítku. Rozmezí hodnot parametrů  $Ha$  pro jednotlivé hodnoty parametru  $E_2^\infty$  bylo voleno s ohledem na to, aby zbytečně mnoho kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$  neodpovídalo oblasti limitního řešení – okamžité reakce, která je charakterizována podmínkou  $Ha > 10 \times E_2^\infty$ . Hodnoty parametru  $Ha$  tak byly voleny jako  $Ha = 10^n$  pro  $n$  od  $-1$  do dosažení horního limitu  $Ha$  s délkou kroku 0,02 v  $n$ , přičemž horní



limit činil  $n \times E_2^\infty$ , kde  $n = 10$  pro  $E_2^\infty$  od 0,1 do 2,  $n = 20$  pro  $E_2^\infty$  od 2 do 10 a  $n = 50$  pro  $E_2^\infty$  od 10 do 1000 (pro nižší hodnoty parametru  $E_2^\infty$  je dosaženo limitního řešení  $E_2 \rightarrow E_2^\infty$  rychleji).

Odhad relativní chyby vlastního numerického řešení na základě postupu založeného na principu Richardsonovy extrapolace činí méně než  $1 \times 10^{-7} \%$  pro všechny studované kombinace parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ , což odpovídá nejméně osmi platným číslicím u získaných hodnot reakčního faktoru  $E_2$ .

## 4.2 Modelování transportu membránou s nevratnou reakcí druhého řádu

### 4.2.1 Formulace problému a sestavení matematického modelu

Transport složky A membránou z nástřiku do stripovacího roztoku, který je doprovázen rychlou nevratnou reakcí druhého řádu  $A + \nu_B B \rightarrow \nu_P P$  se složkou B obsaženou ve stripovacím roztoku a transportovanou membránou v opačném směru, je možné popsat diferenciálními rovnicemi v bezrozměrném tvaru

$$\frac{d^2[A_M]}{dX^2} - Ha_M^2 [A_M][B_M] = 0 \quad (74)$$

$$\frac{d^2[B_M]}{dX^2} - \frac{Ha_M^2}{E_{2M}^\infty - 1} [A_M][B_M] = 0 \quad (75)$$

kteřé představují látkovou bilanci složek A a B v membráně. Odvození bezrozměrných rovnic bylo popsáno v odst. 2.2.4.2. Za předpokladu rychlé reakce lze koncentraci složky A ve stripovacím roztoku a koncentraci složky B v nástřiku považovat za zanedbatelnou. Odpovídající okrajové podmínky diferenciálních rovnic (74) a (75) pak jsou

$$X = 0: \quad [A_M] = 1 \quad [B_M] = 0 \quad (76)$$

$$X = 1: \quad [A_M] = 0 \quad [B_M] = 1 \quad (77)$$

Za jeden z limitních případů uvedeného modelu lze považovat dialýzu s lineárním koncentračním profilem složky B v membráně. V takovém případě lze rovnici koncentračního profilu složky B zapsat jako  $[B_M] = X$  a po dosazení do rovnice (74) tak získat bilanční rovnici složky A v bezrozměrném tvaru

$$\frac{d^2[A_M]}{dX^2} - Ha_M^2 [A_M]X = 0 \quad (79)$$

Okrajové podmínky diferenciální rovnice (79) jsou

$$X = 0: \quad [A_M] = 1 \quad (80)$$

$$X = 1: \quad [A_M] = 0 \quad (81)$$

Diferenciální rovnice (74) a (75) s okrajovými podmínkami (76) a (77) a diferenciální rovnice (79) s okrajovými podmínkami (80) a (81) představují okrajové úlohy, jejichž analytické řešení není dostupné, s výjimkou limitních případů popsaných v odst. 2.2.4.2. Pro numerické řešení těchto rovnic lze stejně jako v případě analogického problému absorpce s chemickou reakcí použít metodu střelby nebo diferenční metodu. Pro účely porovnání obou metod byla v případě absorpce s chemickou reakcí zvolena metoda střelby, zatímco v případě dialýzy s chemickou reakcí byla zvolena diferenční metoda.

## 4.2.2 Numerické řešení matematického modelu

### 4.2.2.1 Diferenční metoda pro okrajovou úlohu

Řešení diferenciálních rovnic nebo jejich soustav pomocí diferenční metody pro okrajovou úlohu spočívá ve vytvoření sítě uzlových bodů na řešeném intervalu nezávisle proměnné (zde bezrozměrná prostorová souřadnice  $X$  na intervalu  $\langle 0, 1 \rangle$ ), na jehož okrajích jsou zadány okrajové podmínky. V každém z těchto bodů se derivace vyjádří pomocí vhodných diferenčních náhrad. Tento postup vede na soustavu algebraických rovnic, jejíž řešení poskytne hodnoty závisle proměnné (zde bezrozměrná koncentrace) v jednotlivých uzlových bodech.

Pro řešení diferenciálních rovnic pomocí diferenční metody se zpravidla využívá ekvidistantní síť uzlových bodů. Taková síť však není vhodná pro případy charakterizované výskytem rychlých změn závisle proměnné na části řešeného intervalu nezávisle proměnné, k němuž může v případě transportu membránou doprovázenou chemickou reakcí dojít. Řešený interval  $\langle 0, 1 \rangle$  byl proto rozdělen na dva podintervaly a každý z podintervalů byl dále rozdělen pomocí  $N_M$  uzlových bodů na  $(N_M - 1)$  ekvidistantních úseků. Pravý hraniční uzlový bod prvního podintervalu je totožný s levým hraničním uzlovým bodem druhého podintervalu. Volba hranice obou podintervalů je diskutována v odst. 4.2.2.2 a 4.2.2.3. Celkový počet uzlových bodů, pomocí kterých byl rozdělen řešený interval  $\langle 0, 1 \rangle$ , tedy činí  $(2N_M - 1)$ .

V jednotlivých vnitřních uzlových bodech každého podintervalu se druhá derivace aproximuje pomocí tříbodové centrální diferenční náhrady pro ekvidistantní síť uzlů

$$f''(x) \approx \frac{f(x-h) - 2f(x) + f(x+h)}{h^2} \quad (125)$$

Pro uzlový bod  $i = N_M$ , který tvoří hranici obou podintervalů, byl odvozen vzorec pro tříbodovou centrální diferenciální náhradu druhé derivace pro neekvidistantní dělení

$$f''(x) \approx \frac{h_1[f(x+h_2) - f(x)] + h_2[f(x-h_1) - f(x)]}{0,5 \times (h_1 h_2^2 + h_1^2 h_2)} \quad (126)$$

Hodnoty v krajních uzlových bodech jsou pak určeny okrajovými podmínkami (76) a (77), resp. (80) a (81).

#### 4.2.2.2 Transport membránou s lineárním koncentračním profilem složky B v membráně

Pro vysoké hodnoty parametru  $Ha_M$  dochází k výskytu velkých koncentračních gradientů u levé strany membrány. Řešený interval  $\langle 0, 1 \rangle$  byl proto rozdělen na dva podintervaly  $\langle 0, X' \rangle$  a  $\langle X', 1 \rangle$ , kde  $X' = 0,5$  pro  $Ha_M < 5$  a  $X' = \frac{1}{0,729 \times Ha_M^{2/3}}$  pro  $Ha_M \geq 5$ . Délky kroku  $h_{M1}$  a  $h_{M2}$  v každém z podintervalů jsou pak

$$h_{M1} = \frac{X'}{N_M - 1} \quad h_{M2} = \frac{1 - X'}{N_M - 1} \quad (127)$$

Diskretizace rovnice (79) v jednotlivých uzlových bodech podle postupu popsaného v odst. 4.2.2.1 vede na soustavu algebraických rovnic

$i = 1$ :

$$[A_M]_1 = 1 \quad (128)$$

$i = 2, 3, \dots, (N_M - 1)$ :

$$\frac{[A_M]_{i-1} - 2[A_M]_i + [A_M]_{i+1}}{h_{M1}^2} - Ha_M^2 [A_M]_i X_i = 0 \quad (129)$$

$i = N_M$ :

$$\frac{h_{M1}([A_M]_{N_M+1} - [A_M]_{N_M}) + h_{M2}([A_M]_{N_M-1} - [A_M]_{N_M})}{0,5 \times (h_{M1} h_{M2}^2 + h_{M1}^2 h_{M2})} - \quad (130)$$

$$-Ha_M^2 [A_M]_{N_M} X_{N_M} = 0$$

$i = (N_M + 1), (N_M + 2), \dots, (2N_M - 2)$ :

$$\frac{[A_M]_{i-1} - 2[A_M]_i + [A_M]_{i+1}}{h_{M2}^2} - Ha_M^2 [A_M]_i X_i = 0 \quad (131)$$

$i = 2N_M - 1$ :

$$[A_M]_{2N_M-1} = 0 \quad (132)$$

Soustavu rovnic (128)–(132) lze dále upravit na tvar, ze kterého je zřejmý tridiagonální charakter matice soustavy

$i = 1$ :

$$[A_M]_1 = 1 \quad (133)$$

$i = 2, 3, \dots, (N_M - 1)$ :

$$\frac{[A_M]_{i-1}}{h_{M1}^2} - \left( \frac{2}{h_{M1}^2} + Ha_M^2 X_i \right) [A_M]_i + \frac{[A_M]_{i+1}}{h_{M1}^2} = 0 \quad (134)$$

$i = N_M$ :

$$\begin{aligned} \frac{2}{h_{M1} h_{M2} + h_{M1}^2} [A_M]_{N_M-1} - \left[ \frac{2 \times (h_{M1} + h_{M2})}{h_{M1} h_{M2}^2 + h_{M1}^2 h_{M2}} + Ha_M^2 X_{N_M} \right] \times [A_M]_{N_M} + \\ + \frac{2}{h_{M2}^2 + h_{M1} h_{M2}} [A_M]_{N_M+1} = 0 \end{aligned} \quad (135)$$

$i = (N_M + 1), (N_M + 2), \dots, (2N_M - 2)$ :

$$\frac{[A_M]_{i-1}}{h_{M2}^2} - \left( \frac{2}{h_{M2}^2} + Ha_M^2 X_i \right) [A_M]_i + \frac{[A_M]_{i+1}}{h_{M2}^2} = 0 \quad (136)$$

$i = 2N_M - 1$ :

$$[A_M]_{2N_M-1} = 0 \quad (137)$$

Soustava rovnic (133)–(137) představuje soustavu lineárních rovnic s tridiagonální maticí soustavy. Tento typ úloh lze efektivně řešit pomocí Thomasova algoritmu, který je založen na principu Gaussovy eliminace modifikované pro soustavu s tridiagonální maticí [102].

### 4.2.2.3 Transport membránou s obecným koncentračním profilem složky B v membráně

V případě okamžité nebo velmi rychlé reakce dochází k výskytu velkých koncentračních gradientů u levé strany membrány při vysoké hodnotě parametru  $E_{2M}^\infty$ . Lze ukázat, že bezrozměrná vzdálenost  $X^*$  reakční roviny okamžité reakce od levé strany membrány je rovna reciproké hodnotě parametru  $E_{2M}^\infty$ . S rostoucí hodnotou parametru  $E_{2M}^\infty$  se tak reakční rovina posunuje k levé straně membrány. Z tohoto důvodu byl řešený interval  $\langle 0, 1 \rangle$  bezrozměrné prostorové souřadnice  $X$  rozdělen na dva podintervaly  $\langle 0, X^* \rangle$  a  $\langle X^*, 1 \rangle$ . Délky kroku  $h_{M1}$  a  $h_{M2}$  v každém z podintervalů jsou pak

$$h_{M1} = \frac{X^*}{N_M - 1} = \frac{1}{E_{2M}^\infty (N_M - 1)} \quad h_{M2} = \frac{1 - X^*}{N_M - 1} = \frac{E_{2M}^\infty - 1}{E_{2M}^\infty (N_M - 1)} \quad (138)$$

Diskretizace rovnic (74) a (75) v jednotlivých uzlových bodech podle postupu popsaného v odst. 4.2.2.1 vede na soustavu algebraických rovnic

$i = 1$ :

$$[A_M]_1 = 1 \quad (139)$$

$$[B_M]_1 = 0 \quad (140)$$

$i = 2, 3, \dots, (N_M - 1)$ :

$$\frac{[A_M]_{i-1} - 2[A_M]_i + [A_M]_{i+1}}{h_{M1}^2} - Ha_M^2 [A_M]_i [B_M]_i = 0 \quad (141)$$

$$\frac{[B_M]_{i-1} - 2[B_M]_i + [B_M]_{i+1}}{h_{M1}^2} - \frac{Ha_M^2}{E_{2M}^\infty - 1} [A_M]_i [B_M]_i = 0 \quad (142)$$

$i = N_M$ :

$$\frac{h_{M1}([A_M]_{N_M+1} - [A_M]_{N_M}) + h_{M2}([A_M]_{N_M-1} - [A_M]_{N_M})}{0,5 \times (h_{M1}h_{M2}^2 + h_{M1}^2h_{M2})} - Ha_M^2 [A_M]_{N_M} [B_M]_{N_M} = 0 \quad (143)$$

$$\frac{h_{M1}([B_M]_{N_M+1} - [B_M]_{N_M}) + h_{M2}([B_M]_{N_M-1} - [B_M]_{N_M})}{0,5 \times (h_{M1}h_{M2}^2 + h_{M1}^2h_{M2})} - \frac{Ha_M^2}{E_{2M}^\infty - 1} [A_M]_{N_M} [B_M]_{N_M} = 0 \quad (144)$$

$i = (N_M + 1), (N_M + 2), \dots, (2N_M - 2)$ :

$$\frac{[A_M]_{i-1} - 2[A_M]_i + [A_M]_{i+1}}{h_{M2}^2} - Ha_M^2 [A_M]_i [B_M]_i = 0 \quad (145)$$

$$\frac{[B_M]_{i-1} - 2[B_M]_i + [B_M]_{i+1}}{h_{M2}^2} - \frac{Ha_M^2}{E_{2M}^\infty - 1} [A_M]_i [B_M]_i = 0 \quad (146)$$

$i = 2N_M - 1$ :

$$[A_M]_{2N_M-1} = 0 \quad (147)$$

$$[B_M]_{2N_M-1} = 1 \quad (148)$$

Soustavu rovnic (139)–(148) lze považovat za dvě samostatné soustavy rovnic pro složku A a B. Tuto soustavu lze dále upravit na tvar, ze kterého je zřejmý tridiagonální charakter matice obou soustav rovnic

$i = 1$ :

$$[A_M]_1 = 1 \quad (149)$$

$$[B_M]_1 = 0 \quad (150)$$

$i = 2, 3, \dots, (N_M - 1)$ :

$$\frac{[A_M]_{i-1}}{h_{M1}^2} - \left( \frac{2}{h_{M1}^2} + Ha_M^2 [B_M]_i \right) [A_M]_i + \frac{[A_M]_{i+1}}{h_{M1}^2} = 0 \quad (151)$$

$$\frac{[B_M]_{i-1}}{h_{M1}^2} - \left( \frac{2}{h_{M1}^2} + \frac{Ha_M^2}{E_{2M}^\infty - 1} [A_M]_i \right) [B_M]_i + \frac{[B_M]_{i+1}}{h_{M1}^2} = 0 \quad (152)$$

$i = N_M$ :

$$\begin{aligned} \frac{2}{h_{M1}h_{M2} + h_{M1}^2} [A_M]_{N_M-1} - \left[ \frac{2 \times (h_{M1} + h_{M2})}{h_{M1}h_{M2}^2 + h_{M1}^2h_{M2}} + Ha_M^2 [B_M]_{N_M} \right] \times \\ \times [A_M]_{N_M} + \frac{2}{h_{M2}^2 + h_{M1}h_{M2}} [A_M]_{N_M+1} = 0 \end{aligned} \quad (153)$$

$$\begin{aligned} \frac{2}{h_{M1}h_{M2} + h_{M1}^2} [B_M]_{N_M-1} - \left[ \frac{2 \times (h_{M1} + h_{M2})}{h_{M1}h_{M2}^2 + h_{M1}^2h_{M2}} + \frac{Ha_M^2}{E_{2M}^\infty - 1} [A_M]_{N_M} \right] \times \\ \times [B_M]_{N_M} + \frac{2}{h_{M2}^2 + h_{M1}h_{M2}} [B_M]_{N_M+1} = 0 \end{aligned} \quad (154)$$

$i = (N_M + 1), (N_M + 2), \dots, (2N_M - 2)$ :

$$\frac{[A_M]_{i-1}}{h_{M2}^2} - \left( \frac{2}{h_{M2}^2} + Ha_M^2 [B_M]_i \right) [A_M]_i + \frac{[A_M]_{i+1}}{h_{M2}^2} = 0 \quad (155)$$

$$\frac{[B_M]_{i-1}}{h_{M2}^2} - \left( \frac{2}{h_{M2}^2} + \frac{Ha_M^2}{E_{2M}^\infty - 1} [A_M]_i \right) [B_M]_i + \frac{[B_M]_{i+1}}{h_{M2}^2} = 0 \quad (156)$$

$i = 2N_M - 1$ :

$$[A_M]_{2N_M-1} = 0 \quad (157)$$

$$[B_M]_{2N_M-1} = 1 \quad (158)$$

V uvedené soustavě rovnic se vyskytují rovnice (151)–(156), které obsahují nelineární členy v podobě součinu bezrozměrných koncentrací složek A a B. Pro řešení této soustavy byl navržen následující algoritmus:

1. počáteční odhad koncentračního profilu složky B (např. lineární koncentrační profil  $[B_M] = X$ );
2. výpočet koncentračního profilu složky A na základě řešení soustavy rovnic (149), (151), (153), (155) a (157) pomocí Thomasova algoritmu;
3. výpočet opraveného koncentračního profilu složky B na základě řešení rovnic (150), (152), (154), (156) a (158) pomocí Thomasova algoritmu;
4. opakování kroků č. 2 a 3, dokud nebude dosaženo maximální relativní změny relativní koncentrace  $[B_M]_i$  ( $i = 2, 3, \dots, (2N_M - 2)$ ) ve všech vnitřních uzlových bodech ve dvou po sobě jdoucích iteracích menší než  $1 \times 10^{-16}$  %.

#### 4.2.2.4 Stanovení reakčního faktoru

Výsledkem numerického řešení rovnic v odst. 4.2.2.2 a 4.2.2.3 jsou koncentrační profily složek A a B v membráně. Protože platí  $E_{1M/2M} = -\frac{d[A_M]}{dx} \Big|_{x=0}$  (viz analogické odvození (64)), lze reakční faktor stanovit s využitím tříbodové dopředné diferenční náhrady první derivace pro ekvidistantní síť uzlů

$$E_{1M/2M} \approx \frac{3[A_M]_1 - 4[A_M]_2 + [A_M]_3}{2h_{M1}} \quad (159)$$

Protože jsou všechny diferenční náhrady použité při numerickém řešení modelu a stanovení reakčního faktoru spojeny s chybou stejného řádu, tj.  $\mathcal{O}(h^2)$ , je možné využít pro zpřesnění hodnoty reakčního faktoru získané numerickým řešením a odhad chyby takto získané hodnoty postup založený na principu Richardsonovy extrapolace. Pro ověření využitelnosti tohoto postupu byly hodnoty reakčního faktoru získané pro  $N_M = 1001, 2001$  a  $4001$  (tj. pro 1000, 2000 a 4000 ekvidistantních úseků v každém podintervalu) vyneseny do grafu proti druhé mocnině délky kroku  $h_{M1}$ . Bylo ověřeno, že hodnoty reakčního faktoru mohou být proloženy přímkou, přičemž hodnoty koeficientu determinace  $R^2$  se blížily hodnotě jedna. Výsledná hodnota reakčního faktoru  $E_{1M,num}$ , resp.  $E_{2M,num}$ , byla získána pomocí Richardsonovy extrapolace metodou polovičního kroku pro eliminaci chyby řádu  $\mathcal{O}(h^2)$

$$E_{1M/2M,num} = \frac{4E_{1M/2M,N_M=4001} - E_{1M/2M,N_M=2001}}{3} \quad (160)$$

V závislosti na hodnotě koeficientu determinace  $R^2$  byl odhad celkové absolutní chyby  $|e_{abs}|$  takto určené hodnoty reakčního faktoru založen na rozdílu mezi extrapolovanou hodnotou  $E_{1M,num}$ , resp.  $E_{2M,num}$ , a hodnotou získanou pro délku integračního kroku odpovídající  $N_M = 4001$  (pro  $R^2 \geq 0,999$ ), resp.  $N_M = 2001$  (pro  $R^2 < 0,999$ ). Odhad relativní chyby numerického řešení pak lze vyjádřit jako  $\frac{|E_{1M/2M,num} - E_{1M/2M,N_M=4001}|}{E_{1M/2M,num}} \times 100 \%$  (pro  $R^2 \geq 0,999$ ), resp.  $\frac{|E_{1M/2M,num} - E_{1M/2M,N_M=2001}|}{E_{1M/2M,num}} \times 100 \%$  (pro  $R^2 < 0,999$ ).

Praktické provedení všech numerických výpočtů zahrnovalo tvorbu jednoúčelového počítačového programu. Algoritmus numerického řešení popsaného modelu byl zapsán v programovacím jazyku Object Pascal a zkompileován v integrovaném grafickém vývojovém prostředí překladače Borland Delphi Professional verze 6.0.

Vlastní výpočet hodnot reakčního faktoru  $E_{1M}$  byl proveden pro 501 hodnot parametru  $Ha_M$ , které byly voleny jako  $Ha_M = 10^n$  pro  $n$  od  $-1$  do  $4$  s délkou kroku  $0,01$  v  $n$ . Vlastní výpočet hodnot reakčního faktoru  $E_{2M}$  byl proveden pro 16 243 kombinací parametrů  $Ha_M$  a  $E_{2M}^\infty$ , a to pro 64 hodnot parametru  $E_{2M}^\infty$  od  $1,1$  do  $1000$ , které byly voleny tak, aby byly rovnoměrně umístěny podél uvedeného intervalu v logaritmickém měřítku. Hodnoty parametru  $Ha_M$  byly voleny jako  $Ha_M = 10^n$  pro  $n$  od  $-1$  do dosažení horního limitu parametru  $Ha_M$  s délkou kroku  $0,02$  v  $n$ , přičemž horní limit činil  $80 \times (E_{2M}^\infty)^{3/2}$ . Horní limit odpovídá přibližně desetinásobku hodnoty parametru  $Ha_M$ , při které je dosaženo limitního řešení  $E_{2M} \rightarrow E_{2M}^\infty$  (viz odst. 5.2.1).



Odhad maximální relativní chyby vlastního numerického řešení pro reakční faktor  $E_{1M}$  na základě postupu založeného na principu Richardsonovy extrapolace činí  $6,3 \times 10^{-4} \%$  pro  $Ha_M \leq 1000$  a  $4,4 \times 10^{-2} \%$  pro  $Ha_M \leq 10\,000$ . Odhad maximální relativní chyby pro reakční faktor  $E_{2M}$  činí  $3,6 \times 10^{-4} \%$  pro  $E_{2M}^\infty \leq 100$  a  $9,6 \times 10^{-2} \%$  pro  $E_{2M}^\infty \leq 1000$ .

### 4.3 Modelování kontinuálního protiproudého dialyzéru s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku

#### 4.3.1 Formulace problému a sestavení matematického modelu

##### 4.3.1.1 Exaktní matematický model

Navržený matematický model, který byl odvozen a publikován autorem disertační práce v článku [103], uvažuje kontinuální protiproudý dialyzér s identickými komorami obdélníkového průřezu, ve kterém probíhá transport složky A membránou z nástřiku (komora I) do stripovacího roztoku (komora II). Ve stripovacím roztoku je přítomna reaktivní složka B, se kterou transportovaná složka A vstupuje do vratné nebo nevratné reakce druhého řádu  $A + B \rightleftharpoons P (+ Q)$ . V případě vratné reakce je uvažována zpětná reakce prvního řádu. Model je použitelný i pro případ zpětné reakce pseudoprvního řádu, kdy reakcí vznikají dva produkty P a Q, z nichž druhý je identický s rozpouštědlem, a je tedy v roztoku přítomen ve značném nadbytku. Typickým příkladem takové reakce je neutralizace ve vodném roztoku. Vratná reakce je charakterizována hodnotou rovnovážné konstanty

$$K_c = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{c_{P,rov}}{c_{A,rov} c_{B,rov}} \quad (161)$$

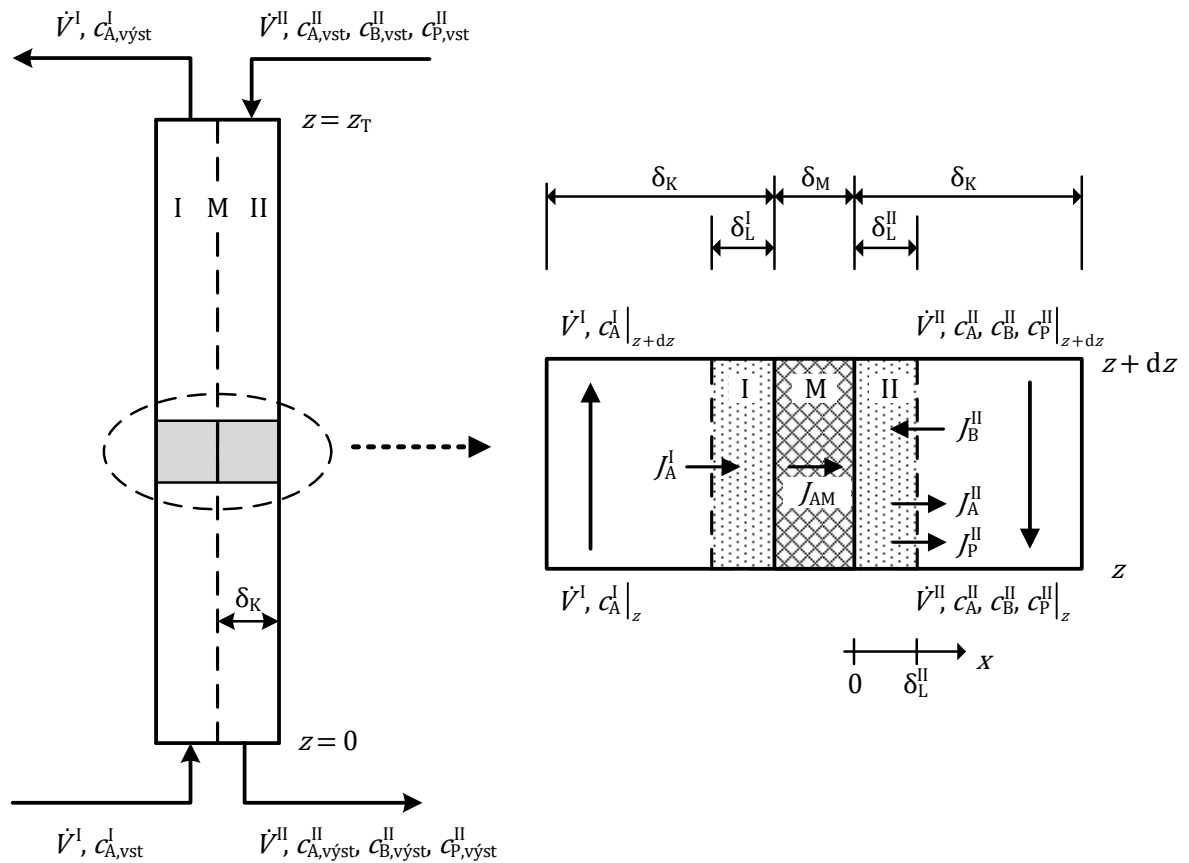
kde  $k_2$  je rychlostní konstanta reakce druhého řádu probíhající v přímém směru,  $k_{-1}$  je rychlostní konstanta zpětné reakce (pseudo-)prvního řádu a  $c_{i,rov}$  ( $i = A, B, P$ ) je rovnovážná koncentrace složky.

Při odvození modelu byly dále učiněny následující předpoklady:

- Reaktivní složka B ani produkt reakce P membránou neprocházejí.
- Stripovací roztok přiváděný do dialyzéru neobsahuje složku A ani produkt P.
- V obou komorách dialyzéru je tok kapaliny pístový (Palatý a Žáková [34] prokázali, že odchylky od pístového toku v laboratorním kontinuálním dialyzéru s komorami obdélníkového průřezu jsou malé).

- Objemový průtok kapalných proudů v obou komorách dialyzéru je konstantní a tok rozpouštědla membránou je zanedbatelný.
- Difuzní koeficienty složek v membráně a kapalných filmech jsou konstantní.
- Rozdělovací koeficienty složky A mezi roztokem a membránou na obou okrajích membrány jsou konstantní.

Bilanční schéma kontinuálního protiproudého dialyzéru, v jehož stripovacím roztoku probíhá reakce složky A transportované membránou s reaktivní složkou B přítomnou ve stripovacím roztoku, je prezentováno na Obr. 4.4.



**Obr. 4.4:** Bilanční schéma kontinuálního protiproudého dialyzéru s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku

Celkový průřez komory  $S$  lze rozdělit na oblast stagnantního kapalného filmu o tloušťce  $\delta_L^j$ , zasahující průřez  $S \times (\delta_L^j / \delta_K) = (A / z_T) \times \delta_L^j$ , a oblast hlavního proudu kapaliny o tloušťce  $(\delta_K - \delta_L^j)$ , zasahující průřez  $S \times (1 - \delta_L^j / \delta_K) = S \times (1 - (A / S z_T) \times \delta_L^j)$  ( $j = I, II$ ), kde  $A$  je plocha membrány,  $z_T$  je výška komory a  $\delta_K$  je tloušťka komory.

Za ustáleného stavu lze bilance látkového množství složek A (složka transportovaná membránou), B (reaktivní složka) a P (produkt reakce) v diferenciálním objemu hlavního proudu kapaliny v obou komorách dialyzéru formulovat jako

*složka A, komora I*

$$(\dot{V}^I c_A^I)|_z = (\dot{V}^I c_A^I)|_{z+dz} + J_A^I \frac{A}{z_T} dz \quad (162)$$

*složka A, komora II*

$$\begin{aligned} (\dot{V}^{II} c_A^{II})|_{z+dz} + J_A^{II} \frac{A}{z_T} dz + k_{-1} c_P^{II} S \left(1 - \frac{A}{S z_T} \delta_L^{II}\right) dz = \\ = (\dot{V}^{II} c_A^{II})|_z + k_2 c_A^{II} c_B^{II} S \left(1 - \frac{A}{S z_T} \delta_L^{II}\right) dz \end{aligned} \quad (163)$$

*složka B, komora II*

$$\begin{aligned} (\dot{V}^{II} c_B^{II})|_{z+dz} + k_{-1} c_P^{II} S \left(1 - \frac{A}{S z_T} \delta_L^{II}\right) dz = \\ = (\dot{V}^{II} c_B^{II})|_z + J_B^{II} \frac{A}{z_T} dz + k_2 c_A^{II} c_B^{II} S \left(1 - \frac{A}{S z_T} \delta_L^{II}\right) dz \end{aligned} \quad (164)$$

*složka P, komora II*

$$\begin{aligned} (\dot{V}^{II} c_P^{II})|_{z+dz} + J_P^{II} \frac{A}{z_T} dz + k_2 c_A^{II} c_B^{II} S \left(1 - \frac{A}{S z_T} \delta_L^{II}\right) dz = \\ = (\dot{V}^{II} c_P^{II})|_z + k_{-1} c_P^{II} S \left(1 - \frac{A}{S z_T} \delta_L^{II}\right) dz \end{aligned} \quad (165)$$

kde  $\dot{V}^j$  je objemový průtok kapalného proudu příslušnou komorou dialyzéru,  $c_i^j$  je látková koncentrace a  $J_i^j$  je intenzita molárního toku složky na rozhraní hlavního proudu kapaliny a stagnantního kapalného filmu ( $i = A, B, P; j = I, II$ ).

S využitím definice derivace lze úpravou rovnic (162)–(165) získat diferenciální rovnice

$$\frac{dc_A^I}{dz} = -J_A^I \frac{A}{\dot{V}^I z_T} = f_1(c_A^I, c_A^{II}, c_B^{II}, c_P^{II}) \quad (166)$$

$$\frac{dc_A^{II}}{dz} = -J_A^{II} \frac{A}{\dot{V}^{II} z_T} + \frac{k_2 S}{\dot{V}^{II}} \left(c_A^{II} c_B^{II} - \frac{c_P^{II}}{K_c}\right) \left(1 - \frac{A}{S z_T} \delta_L^{II}\right) = f_2(c_A^I, c_A^{II}, c_B^{II}, c_P^{II}) \quad (167)$$

$$\frac{dc_B^{II}}{dz} = J_B^{II} \frac{A}{\dot{V}^{II} z_T} + \frac{k_2 S}{\dot{V}^{II}} \left( c_A^{II} c_B^{II} - \frac{c_P^{II}}{K_c} \right) \left( 1 - \frac{A}{S z_T} \delta_L^{II} \right) = f_3(c_A^I, c_A^{II}, c_B^{II}, c_P^{II}) \quad (168)$$

$$\frac{dc_P^{II}}{dz} = -J_P^{II} \frac{A}{\dot{V}^{II} z_T} - \frac{k_2 S}{\dot{V}^{II}} \left( c_A^{II} c_B^{II} - \frac{c_P^{II}}{K_c} \right) \left( 1 - \frac{A}{S z_T} \delta_L^{II} \right) = f_4(c_A^I, c_A^{II}, c_B^{II}, c_P^{II}) \quad (169)$$

Okrajové podmínky rovnic (166)–(169) jsou

$$z = 0: \quad c_A^I = c_{A,vst}^I \quad (170)$$

$$z = z_T: \quad c_A^{II} = 0 \quad c_B^{II} = c_{B,vst}^{II} \quad c_P^{II} = 0 \quad (171)$$

Hodnoty intenzity molárního toku složek  $J_A^I$ ,  $J_A^{II}$ ,  $J_B^{II}$  a  $J_P^{II}$  v rovnicích (166)–(169) je možné získat současným řešením transportu složek v membráně a obou kapalných filmech ve směru kolmém na membránu.

Transport složky A kapalným filmem v komoře I a membránou lze popsat rovnicemi

$$J_A^I = k_L^I (c_A^I - c_{A,r}^I) \quad (172)$$

$$J_{AM} = \frac{D_{AM}}{\delta_M} (c_{AM}^I - c_{AM}^{II}) \quad (173)$$

Transport složek A, B a P v kapalném filmu v komoře II, který je doprovázen vratnou chemickou reakcí  $A + B \rightleftharpoons P$ , je za ustáleného stavu popsán bilančními rovnicemi

$$D_A^{II} \frac{d^2 c_A^f}{dx^2} - k_2 \left( c_A^f c_B^f - \frac{c_P^f}{K_c} \right) = 0 \quad (174)$$

$$D_B^{II} \frac{d^2 c_B^f}{dx^2} - k_2 \left( c_A^f c_B^f - \frac{c_P^f}{K_c} \right) = 0 \quad (175)$$

$$D_P^{II} \frac{d^2 c_P^f}{dx^2} + k_2 \left( c_A^f c_B^f - \frac{c_P^f}{K_c} \right) = 0 \quad (176)$$

s okrajovými podmínkami

$$x = 0: \quad c_A^f = c_{A,r}^{II} \quad \frac{dc_B^f}{dx} = 0 \quad \frac{dc_P^f}{dx} = 0 \quad (177)$$

$$x = \delta_L^{II}: \quad c_A^f = c_A^{II} \quad c_B^f = c_B^{II} \quad c_P^f = c_P^{II} \quad (178)$$

Soustavu rovnic (172)–(178) je nutné doplnit o výrazy popisující rovnováhu mezi roztokem a membránou

$$c_{AM}^j = \Psi_A^j c_{A,r}^j \quad (j = I, II) \quad (179)$$

Hodnotu koeficientu přestupu hmoty v kapalném filmu  $k_L^I$  v rovnici (172) a hodnotu tloušťky kapalného filmu  $\delta_L^{II}$  v rovnicích (167)–(169) a (178) je možné stanovit s využitím kriteriální rovnice (34), která je popsána v odst. 2.1.6.

Za ustáleného stavu musí platit podmínka rovnosti intenzit molárního toku složky A v kapalném filmu v komoře I, v membráně, i na rozhraní membrána–kapalina v kapalném filmu v komoře II

$$J_A^I = J_{AM} = -D_A^{II} \left. \frac{dc_A^f}{dx} \right|_{x=0} \quad (180)$$

Numerickým řešením soustavy rovnic (172)–(180) je možné získat koncentrační profil složky A v membráně a kapalných filmech v obou komorách a koncentrační profily složek B a P v kapalném filmu v komoře II. Na základě vypočítaných koncentračních profilů je pak možné stanovit intenzity molárního toku složek  $J_A^I$ ,  $J_A^{II}$ ,  $J_B^{II}$  a  $J_P^{II}$  jako

$$J_A^I = \frac{\Psi_A^I c_A^I - \Psi_A^{II} c_{A,r}^{II}}{\frac{\Psi_A^I}{k_L^I} + \frac{\delta_M}{D_{AM}}} \quad (181)$$

$$J_A^{II} = -D_A^{II} \left. \frac{dc_A^f}{dx} \right|_{x=\delta_L^{II}} \quad (182)$$

$$J_B^{II} = D_B^{II} \left. \frac{dc_B^f}{dx} \right|_{x=\delta_L^{II}} \quad (183)$$

$$J_P^{II} = -D_P^{II} \left. \frac{dc_P^f}{dx} \right|_{x=\delta_L^{II}} \quad (184)$$

Prezentovaný model byl odvozen pro vratnou reakci typu  $A + B \rightleftharpoons P$ . Pro nevratnou reakci druhého řádu  $A + B \rightarrow P$  dojde k následujícímu zjednodušení modelu:

- vypuštění bilančních rovnic (169) a (176) pro složku P (produkt reakce),
- vypuštění členu  $\frac{c_P^{II}}{K_C}$ , resp.  $\frac{c_P^f}{K_C}$ , z rovnic (167) a (168), resp. (174) a (175).

Látkovou koncentraci složky P ve výstupním proudu dialyzéru i v hlavním proudu kapaliny v libovolné výšce dialyzéru lze snadno stanovit na základě látkové bilance složky B.

#### 4.3.1.2 Zjednodušený matematický model založený na využití konceptu reakčního faktoru

Matematický model kontinuálního protiproudého dialyzéru s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku navržený v odst. 4.3.1.1 předpokládá současné řešení transportu všech složek doprovázeného chemickou reakcí jak ve směru proudění kapaliny v obou komorách dialyzéru, tak ve směru difuzního transportu složek v membráně a obou kapalných filmech, který je kolmý na membránu a směr proudění kapaliny. Transport složek v každém z obou směrů je přitom popsán několika diferenciálními rovnicemi, které je nutné řešit současně pomocí vhodné numerické metody založené na diskretizaci těchto diferenciálních rovnic na řešeném intervalu v daném směru.

Složitost celého modelu může být významně snížena s využitím konceptu reakčního faktoru, který vyjadřuje poměr rychlosti transportu hmoty doprovázeného chemickou reakcí a rychlosti transportu hmoty bez chemické reakce. Při využití tohoto konceptu pak odpadá nutnost exaktního řešení transportu složek v kapalném filmu na stripovací straně membrány. Rovnici (180), která vyjadřuje rovnost intenzit molárního toku složky A za ustáleného stavu, je pak možné s využitím definice reakčního faktoru  $E_2$  a rovnic (172), (173) a (179) zapsat jako

$$J_A = k_L^I (c_A^I - c_{A,r}^I) = \frac{D_{AM}}{\delta_M} (\Psi_A^I c_{A,r}^I - \Psi_A^{II} c_{A,r}^{II}) = E_2 k_L^{II} (c_{A,r}^{II} - c_A^{II}) \quad (185)$$

Se zavedením reakčního faktoru tak již není nutné řešit transport složek v kapalném filmu na stripovací straně membrány a zároveň dojde ke zjednodušení rovnic (166)–(169):

$$\frac{dc_A^I}{dz} = -J_A \frac{A}{\dot{V}^I z_T} = f_1^*(c_A^I, c_A^{II}, c_B^{II}, c_P^{II}) \quad (186)$$

$$\frac{dc_A^{II}}{dz} = -J_A \frac{A}{\dot{V}^{II} z_T} + \frac{k_2 S}{\dot{V}^{II}} \left( c_A^{II} c_B^{II} - \frac{c_P^{II}}{K_C} \right) = f_2^*(c_A^I, c_A^{II}, c_B^{II}, c_P^{II}) \quad (187)$$

$$\frac{dc_B^{II}}{dz} = \frac{k_2 S}{\dot{V}^{II}} \left( c_A^{II} c_B^{II} - \frac{c_P^{II}}{K_C} \right) = f_3^*(c_A^I, c_A^{II}, c_B^{II}, c_P^{II}) \quad (188)$$

$$\frac{dc_P^{II}}{dz} = -\frac{k_2 S}{\dot{V}^{II}} \left( c_A^{II} c_B^{II} - \frac{c_P^{II}}{K_C} \right) = f_4^*(c_A^I, c_A^{II}, c_B^{II}, c_P^{II}) \quad (189)$$

Pro soustavu rovnic (186)–(189) zůstávají v platnosti okrajové podmínky (170) a (171). Stejně jako v případě exaktního matematického modelu formulovaného v odst. 4.3.1.1 dojde v případě nevratné reakce  $A + B \rightarrow P$  k dalšímu zjednodušení modelu, a to k vypuštění bilanční rovnice (189) pro složku P a členu  $\frac{c_P^{\text{II}}}{K_c}$  z rovnic (187) a (188).

Pro stanovení hodnoty reakčního faktoru  $E_2$  v rovnici (185) je možné využít některého z přibližných řešení pro reakční faktor, která byla popsána v odst. 2.2.3.6 (nevratné reakce) a odst. 2.2.3.7 (vratné reakce). Je však třeba mít na zřeteli, že všechna přibližná řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu uvedená v Tab. 2.4 byla odvozena za předpokladu rychlé reakce, která je charakterizována zanedbatelnou koncentrací transportované složky v jádru kapaliny ( $c_A^{\text{II}} = 0$ ). Tento předpoklad však pro pomalé reakce nebo nízké koncentrace reaktivní složky ve stripovacím roztoku nemusí být splněn.

## 4.3.2 Numerické řešení matematického modelu

### 4.3.2.1 Exaktní matematický model

Základem matematického modelu kontinuálního protiproudého dialyzéru s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku je soustava čtyř diferenciálních rovnic (166)–(169) s okrajovými podmínkami (170) a (171), které jsou zadány na obou okrajích řešeného intervalu  $\langle 0, z_T \rangle$  (okrajích dialyzéru) – jedna podmínka pro  $z = 0$  a tři podmínky pro  $z = z_T$ . Pro řešení této úlohy byl využit postup založený na metodě střelby. Okrajová podmínka (170) byla nahrazena podmínkou

$$z = z_T: \quad c_A^{\text{I}} = c_{A,\text{výst}}^{\text{I}} \quad (190)$$

čímž došlo k převedení okrajové úlohy na počáteční úlohu pro soustavu diferenciálních rovnic. Vyřešení celé úlohy nyní spočívá v nalezení takové hodnoty  $c_{A,\text{výst}}^{\text{I}}$  v podmínce (190), pro kterou dojde při řešení soustavy diferenciálních rovnic (166)–(169) s počátečními podmínkami (171) a (190) zároveň ke splnění okrajové podmínky (170). Tento problém tak odpovídá úloze hledání kořene nelineární rovnice, pro kterou lze využít metodu půlení intervalu. Počáteční startovací hodnoty lze snadno stanovit jako  $(c_{A,\text{výst}}^{\text{I}})_{\text{horní mez}} = c_{A,\text{vst}}^{\text{I}} \times (1 - \varepsilon)$  s hodnotou účinku dialyzéru  $\varepsilon$  vypočítanou podle rovnice (29) a  $(c_{A,\text{výst}}^{\text{I}})_{\text{dolní mez}} = c_{A,\text{vst}}^{\text{I}} \times (1 - \varepsilon^\infty)$  s hodnotou účinku dialyzéru  $\varepsilon^\infty$  vypočítanou podle rovnice (107).

Numerická integrace soustavy diferenciálních rovnic prvního řádu (166)–(169) s počátečními podmínkami (171) a (190) se provede pomocí Rungovy–Kuttovy metody 4. řádu, kterou lze pro danou soustavu zapsat jako

$$c_{A,n+1}^I = c_{A,n}^I + \frac{1}{6}(L_0 + 2L_1 + 2L_2 + L_3) \quad (191)$$

$$c_{A,n+1}^{II} = c_{A,n}^{II} + \frac{1}{6}(M_0 + 2M_1 + 2M_2 + M_3) \quad (192)$$

$$c_{B,n+1}^{II} = c_{B,n}^{II} + \frac{1}{6}(N_0 + 2N_1 + 2N_2 + N_3) \quad (193)$$

$$c_{P,n+1}^{II} = c_{P,n}^{II} + \frac{1}{6}(P_0 + 2P_1 + 2P_2 + P_3) \quad (194)$$

kde koeficienty  $L_i$ ,  $M_i$ ,  $N_i$  a  $P_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) jsou určeny předpisem

$$L_0 = -hf_1(c_{A,n}^I, c_{A,n}^{II}, c_{B,n}^{II}, c_{P,n}^{II}) \quad (195)$$

$$M_0 = -hf_2(c_{A,n}^I, c_{A,n}^{II}, c_{B,n}^{II}, c_{P,n}^{II}) \quad (196)$$

$$N_0 = -hf_3(c_{A,n}^I, c_{A,n}^{II}, c_{B,n}^{II}, c_{P,n}^{II}) \quad (197)$$

$$P_0 = -hf_4(c_{A,n}^I, c_{A,n}^{II}, c_{B,n}^{II}, c_{P,n}^{II}) \quad (198)$$

$$L_1 = -hf_1\left(c_{A,n}^I + \frac{1}{2}L_0, c_{A,n}^{II} + \frac{1}{2}M_0, c_{B,n}^{II} + \frac{1}{2}N_0, c_{P,n}^{II} + \frac{1}{2}P_0\right) \quad (199)$$

$$M_1 = -hf_2\left(c_{A,n}^I + \frac{1}{2}L_0, c_{A,n}^{II} + \frac{1}{2}M_0, c_{B,n}^{II} + \frac{1}{2}N_0, c_{P,n}^{II} + \frac{1}{2}P_0\right) \quad (200)$$

$$N_1 = -hf_3\left(c_{A,n}^I + \frac{1}{2}L_0, c_{A,n}^{II} + \frac{1}{2}M_0, c_{B,n}^{II} + \frac{1}{2}N_0, c_{P,n}^{II} + \frac{1}{2}P_0\right) \quad (201)$$

$$P_1 = -hf_4\left(c_{A,n}^I + \frac{1}{2}L_0, c_{A,n}^{II} + \frac{1}{2}M_0, c_{B,n}^{II} + \frac{1}{2}N_0, c_{P,n}^{II} + \frac{1}{2}P_0\right) \quad (202)$$

$$L_2 = -hf_1\left(c_{A,n}^I + \frac{1}{2}L_1, c_{A,n}^{II} + \frac{1}{2}M_1, c_{B,n}^{II} + \frac{1}{2}N_1, c_{P,n}^{II} + \frac{1}{2}P_1\right) \quad (203)$$

$$M_2 = -hf_2\left(c_{A,n}^I + \frac{1}{2}L_1, c_{A,n}^{II} + \frac{1}{2}M_1, c_{B,n}^{II} + \frac{1}{2}N_1, c_{P,n}^{II} + \frac{1}{2}P_1\right) \quad (204)$$



$$N_2 = -hf_3 \left( c_{A,n}^I + \frac{1}{2}L_1, c_{A,n}^{II} + \frac{1}{2}M_1, c_{B,n}^{II} + \frac{1}{2}N_1, c_{P,n}^{II} + \frac{1}{2}P_1 \right) \quad (205)$$

$$P_2 = -hf_4 \left( c_{A,n}^I + \frac{1}{2}L_1, c_{A,n}^{II} + \frac{1}{2}M_1, c_{B,n}^{II} + \frac{1}{2}N_1, c_{P,n}^{II} + \frac{1}{2}P_1 \right) \quad (206)$$

$$L_3 = -hf_1 \left( c_{A,n}^I + L_2, c_{A,n}^{II} + M_2, c_{B,n}^{II} + N_2, c_{P,n}^{II} + P_2 \right) \quad (207)$$

$$M_3 = -hf_2 \left( c_{A,n}^I + L_2, c_{A,n}^{II} + M_2, c_{B,n}^{II} + N_2, c_{P,n}^{II} + P_2 \right) \quad (208)$$

$$N_3 = -hf_3 \left( c_{A,n}^I + L_2, c_{A,n}^{II} + M_2, c_{B,n}^{II} + N_2, c_{P,n}^{II} + P_2 \right) \quad (209)$$

$$P_3 = -hf_4 \left( c_{A,n}^I + L_2, c_{A,n}^{II} + M_2, c_{B,n}^{II} + N_2, c_{P,n}^{II} + P_2 \right) \quad (210)$$

Záporná znaménka pravých stran výrazů (195)–(210) odrážejí skutečnost, že integrace rovnic (166)–(169) je prováděna ve směru klesající nezávisle proměnné  $z$ , tj. od  $z = z_T$  do  $z = 0$ . Při každém vyčíslení čtveřice koeficientů  $L_i$ ,  $M_i$ ,  $N_i$  a  $P_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) je nutné stanovit hodnoty intenzity molárního toku složek  $J_A^I$ ,  $J_A^{II}$ ,  $J_B^{II}$  a  $J_P^{II}$  pomocí rovnic (181)–(184) na základě koncentračních profilů složek, získaných numerickým řešením soustavy rovnic (172)–(180). Tento problém představuje okrajovou úlohu pro soustavu tří diferenciálních rovnic 2. řádu (174)–(176), přičemž zbylé rovnice (172), (173) a (177)–(180) tvoří systém okrajových podmínek.

Pro numerické řešení této úlohy byla použita diferenční metoda, jejíž princip je popsán v odst. 4.2.2.1. Řešený interval  $\langle 0, \delta_L^{II} \rangle$ , odpovídající tloušťce kapalného filmu, byl rozdělen pomocí  $N_L$  uzlových bodů na ekvidistantních  $(N_L - 1)$  úseků. Délka kroku je pak  $h_L = \frac{\delta_L^{II}}{(N_L - 1)}$ . Diskretizace rovnic (174)–(176) s použitím systému okrajových podmínek (172), (173) a (177)–(180) vede na soustavu algebraických rovnic

$i = 1$ :

$$\frac{\Psi_A^I c_A^I - \Psi_A^{II} c_{A,1}^f}{\frac{\delta_M}{D_{AM}} + \frac{\Psi_A^I}{k_L^I}} = -\frac{D_A^{II}}{2h_L} (-3c_{A,1}^f + 4c_{A,2}^f - c_{A,3}^f) \quad (211)$$

$$\frac{1}{2h_L} (3c_{B,1}^f - 4c_{B,2}^f + c_{B,3}^f) = 0 \quad (212)$$

$$\frac{1}{2h_L}(3c_{P,1}^f - 4c_{P,2}^f + c_{P,3}^f) = 0 \quad (213)$$

$i = 2, 3, \dots, (N_L - 1)$ :

$$\frac{D_A^{\text{II}}}{h_L^2}(c_{A,i-1}^f - 2c_{A,i}^f + c_{A,i+1}^f) - k_2 \left( c_{A,i}^f c_{B,i}^f - \frac{c_{P,i}^f}{K_c} \right) = 0 \quad (214)$$

$$\frac{D_B^{\text{II}}}{h_L^2}(c_{B,i-1}^f - 2c_{B,i}^f + c_{B,i+1}^f) - k_2 \left( c_{A,i}^f c_{B,i}^f - \frac{c_{P,i}^f}{K_c} \right) = 0 \quad (215)$$

$$\frac{D_P^{\text{II}}}{h_L^2}(c_{P,i-1}^f - 2c_{P,i}^f + c_{P,i+1}^f) + k_2 \left( c_{A,i}^f c_{B,i}^f - \frac{c_{P,i}^f}{K_c} \right) = 0 \quad (216)$$

$i = N_L$ :

$$c_{A,N_L}^f = c_A^{\text{II}} \quad (217)$$

$$c_{B,N_L}^f = c_B^{\text{II}} \quad (218)$$

$$c_{P,N_L}^f = c_P^{\text{II}} \quad (219)$$

Soustavu rovnic (211)–(219) lze dále upravit na tvar, který je vhodný pro numerické řešení

$i = 1$ :

$$\left( \frac{D_A^{\text{II}}}{h_L^2} + \frac{1}{h_L} \frac{\Psi_A^{\text{II}}}{\frac{\Psi_A^{\text{I}}}{k_L^{\text{I}}} + \frac{\delta_M}{D_{\text{AM}}}} \right) c_{A,1}^f - \frac{k_2}{2K_c} \frac{\frac{D_P^{\text{II}}}{h_L^2}}{\frac{D_P^{\text{II}}}{h_L^2} - \frac{k_2}{2K_c}} c_{P,1}^f -$$

$$- \left( \frac{D_A^{\text{II}}}{h_L^2} - \frac{1}{2} k_2 c_{B,2}^f - \frac{k_2^2}{4K_c} \frac{c_{B,2}^f}{\frac{D_P^{\text{II}}}{h_L^2} - \frac{k_2}{2K_c}} \right) c_{A,2}^f = \frac{1}{h_L} \frac{c_A^{\text{I}}}{\frac{1}{k_L^{\text{I}}} + \frac{\delta_M}{\Psi_A^{\text{I}} D_{\text{AM}}}} \quad (220)$$

$$\frac{D_B^{\text{II}}}{h_L^2} c_{B,1}^f - \left( \frac{D_B^{\text{II}}}{h_L^2} - \frac{1}{2} k_2 c_{A,2}^f \right) c_{B,2}^f = \frac{k_2}{2K_c} c_{P,2}^f \quad (221)$$

$$\frac{D_P^{\text{II}}}{h_L^2} c_{P,1}^f - \frac{1}{2} k_2 c_{B,2}^f c_{A,2}^f - \left( \frac{D_P^{\text{II}}}{h_L^2} - \frac{k_2}{2K_c} \right) c_{P,2}^f = 0 \quad (222)$$

$i = 2, 3, \dots, (N_L - 1)$ :

$$\frac{D_A^{\text{II}}}{h_L^2} c_{A,i-1}^f - \left( \frac{2D_A^{\text{II}}}{h_L^2} + k_2 c_{B,i}^f \right) c_{A,i}^f + \frac{k_2}{K_c} c_{P,i}^f + \frac{D_A^{\text{II}}}{h_L^2} c_{A,i+1}^f = 0 \quad (223)$$

$$\frac{D_B^{\text{II}}}{h_L^2} c_{B,i-1}^f - \left( \frac{2D_B^{\text{II}}}{h_L^2} + k_2 c_{A,i}^f \right) c_{B,i}^f + \frac{D_B^{\text{II}}}{h_L^2} c_{B,i+1}^f = -\frac{k_2}{K_c} c_{P,i}^f \quad (224)$$

$$\frac{D_P^{\text{II}}}{h_L^2} c_{P,i-1}^f + k_2 c_{B,i}^f c_{A,i}^f - \left( \frac{2D_P^{\text{II}}}{h_L^2} + \frac{k_2}{K_c} \right) c_{P,i}^f + \frac{D_P^{\text{II}}}{h_L^2} c_{P,i+1}^f = 0 \quad (225)$$

$i = N_L$ :

$$c_{A,N_L}^f = c_A^{\text{II}} \quad (226)$$

$$c_{B,N_L}^f = c_B^{\text{II}} \quad (227)$$

$$c_{P,N_L}^f = c_P^{\text{II}} \quad (228)$$

V uvedené soustavě rovnic se vyskytují rovnice, které obsahují nelineární členy v podobě součinu bezrozměrných koncentrací složek A a B, avšak nelineární členy v podobě součinu bezrozměrných koncentrací složek A a P se v soustavě nevyskytují. Z tohoto důvodu je výhodné uvažovat daný systém jako dvě samostatné soustavy rovnic – jedna pro složky A a P a druhá pro složku B. Lze ukázat, že matice soustavy rovnic pro složku B je tridiagonální, zatímco matice soustavy rovnic pro složky A a P je pentadiagonální, přičemž neznámé  $c_{A,i}^f$  a  $c_{P,i}^f$  jsou uspořádány ve vektoru neznámých jako  $(c_{A,1}^f, c_{P,1}^f, \dots, c_{A,i}^f, c_{P,i}^f, \dots, c_{A,N_L}^f, c_{P,N_L}^f)$ . Pro řešení celé soustavy byl navržen následující algoritmus:

1. počáteční odhad koncentračního profilu složky B – např.  $c_{B,i}^f = c_B^{II}$  ( $i = 1, 2, \dots, N_L$ ) pro  $z = z_T$ , dále je výhodné využít koncentrační profil z předchozího elementárního kroku Rungovy–Kuttovy metody;
2. výpočet koncentračních profilů složek A a P řešením rovnic (220), (222), (223), (225), (226) a (228) pomocí algoritmu PDMA (angl. *pentadiagonal matrix algorithm*), tj. Gaussovy eliminace modifikované pro soustavu s pentadiagonální maticí [104];
3. výpočet opraveného koncentračního profilu složky B řešením rovnic (221), (224) a (227) pomocí Thomasova algoritmu;
4. opakování kroků č. 2 a 3 dokud nebude dosaženo maximální relativní změny koncentrace  $c_{B,i}^f$  ( $i = 2, 3, \dots, (N_L - 1)$ ) ve dvou po sobě jdoucích iteracích menší než  $1 \times 10^{-10}$  %.

Výsledkem řešení soustavy rovnic (220)–(228) pomocí popsaného algoritmu jsou koncentrační profily složek A, B a P v kapalném filmu v komoře II. Hodnoty intenzity molárního toku složek  $J_A^I$ ,  $J_A^{II}$ ,  $J_B^{II}$  a  $J_P^{II}$  je pak možné stanovit v souladu s rovnicemi (181)–(184) buď přímo ( $J_A^I$ ), nebo s využitím příslušné tříbodové dopředné diferencní náhrady první derivace pro ekvidistantní síť uzlů ( $J_A^{II}$ ,  $J_B^{II}$ ,  $J_P^{II}$ )

$$J_A^{II} \approx -\frac{D_A^{II}}{2h_L} (c_{A,N_L-2}^f - 4c_{A,N_L-1}^f + 3c_{A,N_L}^f) \quad (229)$$

$$J_B^{II} \approx \frac{D_B^{II}}{2h_L} (c_{B,N_L-2}^f - 4c_{B,N_L-1}^f + 3c_{B,N_L}^f) \quad (230)$$

$$J_P^{II} \approx -\frac{D_P^{II}}{2h_L} (c_{P,N_L-2}^f - 4c_{P,N_L-1}^f + 3c_{P,N_L}^f) \quad (231)$$

#### 4.3.2.2 Zjednodušený matematický model založený na využití konceptu reakčního faktoru

Alternativou k exaktnímu modelování transportu hmoty v kapalném filmu na stripovací straně membrány je využití konceptu reakčního faktoru. Intenzitu molárního toku složky A z komory I do komory II je možné stanovit na základě rovnice (185), kterou je dále možné upravit na tvar

$$J_A = \frac{\Psi_A^I c_A^I - \Psi_A^{II} c_{A,r}^{II}}{\frac{\Psi_A^I}{k_L^I} + \frac{\delta_M}{D_{AM}}} = E_2 k_L^{II} (c_{A,r}^{II} - c_A^{II}) \quad (232)$$

Hodnotu reakčního faktoru  $E_2$  v rovnici (232) je možné stanovit na základě vhodného přibližného řešení pro reakční faktor. V případě nevratné reakce druhého řádu  $A + B \rightarrow P$  bylo zvoleno přibližné řešení autorů Wellek a kol. [75]

$$\left(\frac{1}{E_2 - 1}\right)^{1,35} = \left(\frac{1}{E_2^\infty - 1}\right)^{1,35} + \left(\frac{1}{E_1 - 1}\right)^{1,35} \quad (233)$$

Výrazy pro reakční faktor okamžité nevratné reakce druhého řádu  $E_2^\infty$ , reakční faktor reakce pseudoprvního řádu  $E_1$  a Hattovo kritérium  $Ha$  je možné pro daný případ zapsat jako

$$E_2^\infty = 1 + \frac{D_B^{\text{II}} c_B^{\text{II}}}{D_A^{\text{II}} c_{A,r}^{\text{II}}} \quad E_1 = \frac{Ha}{\text{tgh } Ha} \quad Ha = \delta_L^{\text{II}} \sqrt{\frac{k_2 c_B^{\text{II}}}{D_A^{\text{II}}}} \quad (234)$$

V případě vratné reakce druhého řádu  $A + B \rightleftharpoons P$  bylo pro stanovení hodnoty reakčního faktoru  $E_{2,\text{vrat}}$  zvoleno stejné přibližné řešení (233) jako pro nevratnou reakci druhého řádu  $A + B \rightarrow P$ , ve kterém byl výraz pro reakční faktor okamžité nevratné reakce  $E_2^\infty$  nahrazen výrazem pro reakční faktor okamžité vratné reakce  $E_{2,\text{vrat}}^\infty$ , který lze pro daný případ zapsat jako [79]

$$E_{2,\text{vrat}}^\infty = 1 + \frac{D_B^{\text{II}} c_B^{\text{II}}}{D_A^{\text{II}} \left( c_{A,r}^{\text{II}} + \frac{D_B^{\text{II}} / D_P^{\text{II}}}{K_c} \right)} \quad (235)$$

Využitelnost tohoto postupu pro výpočet reakčního faktoru vratné reakce druhého řádu prokázali dříve Hogendoorn a kol. [83]. Hodnotu koncentrace složky A v kapalném filmu na rozhraní membrána–stripovací roztok  $c_{A,r}^{\text{II}}$ , která se vyskytuje ve výrazu (234) pro  $E_2^\infty$ , resp. výrazu (235) pro  $E_{2,\text{vrat}}^\infty$ , je nutné nalézt iteračně tak, aby byla splněna rovnost obou výrazů pro intenzitu molárního toku  $J_A$  podle rovnice (232).

#### 4.3.2.3 Specifikace vstupních proměnných a výpočet účinku dialyzéru

S použitím vypracovaného matematického modelu kontinuálního protiproudého dialyzéru byl studován vliv chemické reakce probíhající ve stripovacím roztoku na účinek dialyzéru  $\varepsilon$ , který je definován výrazem (27). Přehled vstupních parametrů a proměnných, které byly použity při numerickém řešení daného modelu, je uveden v Tab. 4.1.

**Tab. 4.1:** Přehled vstupních parametrů a proměnných použitých při numerickém řešení modelu

Proměnná	Hodnota nebo rozsah hodnot	Jednotka
$A$	$3,31 \times 10^{-2}$	$\text{m}^2$
$S$	$3,96 \times 10^{-5}$	$\text{m}^2$
$z_T$	0,92	m
$h$	$1 \times 10^{-4}$	m
$\delta_M$	$165 \times 10^{-6}$	m
$N_L$	1000	–
$c_{A,vst}^I$	$1 \times 10^{-3} - 1$	$\text{kmol m}^{-3}$
$c_{A,vst}^{II}$	0	$\text{kmol m}^{-3}$
$c_{B,vst}^{II}$	0 – 2	$\text{kmol m}^{-3}$
$c_{P,vst}^{II}$	0	$\text{kmol m}^{-3}$
$D_A^I$	$1 \times 10^{-9}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_k^{II} (k = A, B, P)$	$1 \times 10^{-9}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{AM}$	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-9}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\Psi_A^j (j = I, II)$	1	–
$\mu$	$1 \times 10^{-3}$	Pa s
$\rho$	1000	$\text{kg m}^{-3}$
$\dot{V}^I$	$5 \times 10^{-9} - 30 \times 10^{-9}$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$\dot{V}^{II}$	$5 \times 10^{-9} - 30 \times 10^{-9}$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$k_2$	$1 \times 10^{-4} - 10$	$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$K_c$	0,1 – 1000	$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$
$C$	1	–

Geometrická charakteristika dialyzéru a příslušný rozsah hodnot objemového průtoku kapalných proudů v jeho komorách odpovídá laboratornímu kontinuálnímu dialyzéru s komorami obdélníkového průřezu, který použili Palatý a kol. v řadě prací [34–46]. Fyzikální vlastnosti kapalných proudů odpovídají přibližně vlastnostem čisté vody při pokojové teplotě, od kterých se fyzikální vlastnosti zředěných vodných roztoků příliš neliší. Rozsah hodnot rychlostní konstanty reakce druhého řádu  $k_2$  a koncentrační rovnovážné konstanty  $K_c$

představuje rozsah, při kterém se vliv chemické reakce na účinek dialyzéru významněji projeví. Hodnoty ostatních parametrů představují typické hodnoty pro kontinuální difuzní dialýzu.

Praktické provedení všech numerických výpočtů zahrnovalo tvorbu jednoúčelového počítačového programu. Algoritmus numerického řešení popsaného modelu byl zapsán v programovacím jazyku Object Pascal a zkompileován v integrovaném grafickém vývojovém prostředí překladače Borland Delphi Professional verze 6.0.

Po dokončení každého výpočtu účinku dialyzéru  $\varepsilon$  pro příslušnou sadu vstupních proměnných byla provedena kontrolní látková bilance složek na základě jejich koncentrací ve vstupních a výstupních proudech dialyzéru a byla stanovena relativní reziduální odchylka  $\Delta_1$ , která byla pro případ nevratné reakce formulována jako

$$\Delta_1 = \frac{\dot{V}^I(c_{A,vst}^I - c_{A,výst}^I) - \dot{V}^{II}(c_{B,vst}^{II} + c_{A,výst}^{II} - c_{B,výst}^{II})}{\dot{V}^I c_{A,vst}^I} \times 100 \% \quad (236)$$

V případě vratné reakce bylo stanovení relativní reziduální odchylky  $\Delta_1$  pomocí výrazu (236) následováno ještě stanovením alternativní reziduální odchylky  $\Delta_2$  podle výrazu

$$\Delta_2 = \frac{\dot{V}^I(c_{A,vst}^I - c_{A,výst}^I) + \dot{V}^{II}(c_{B,vst}^{II} - c_{A,výst}^{II} - c_{B,výst}^{II} - 2c_{P,výst}^{II})}{\dot{V}^I c_{A,vst}^I} \times 100 \% \quad (237)$$

Rovnici (237) by bylo možné použít také pro provedení kontrolní látkové bilance složek v případě nevratné reakce za předpokladu, že hodnota koncentrace složky P ve výstupním proudu dialyzéru nebyla získána na základě jednoduché látkové bilance složky B (v takovém případě bude  $\Delta_2 = 0$ ), ale řešením kompletního matematického modelu včetně rovnic (169) a (176). Při všech provedených výpočtech byla zjištěná hodnota reziduálních odchylek  $\Delta_1$  a  $\Delta_2$  menší než  $1 \times 10^{-3} \%$ .

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 5.1 Modelování absorpce s rychlou nevratnou reakcí druhého řádu

V Tab. 5.1 jsou uvedeny hodnoty reakčního faktoru  $E_2$  získané vlastním numerickým řešením modelu popsaného v odd. 4.1 pro 54 kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ , které prezentovali de Santiago a Farina v roce 1970 [71], spolu s hodnotami publikovanými v původním článku a jejich porovnáním. Modrým textem jsou označeny kombinace parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ , které leží v oblasti limitních případů rychlé nevratné reakce druhého řádu – reakce pseudoprvního řádu ( $Ha < 0,1 \times E_2^\infty$ ) a okamžitá reakce druhého řádu ( $Ha > 10 \times E_2^\infty$ ). Z porovnání hodnot získaných vlastním numerickým řešením a původních hodnot je zřejmé, že pro většinu kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$  se obě hodnoty liší pouze nepatrně – pro 39 kombinací se liší o méně než 0,01 %, pro 7 kombinací se liší o 0,01–0,1 %, a pro 8 kombinací se liší o 0,1–0,7 %. Kombinace vykazující vyšší relativní odchylku jsou zcela náhodné, takže se lze domnívat, že jsou pouze důsledkem ukončení výpočtu dříve publikovaných hodnot reakčního faktoru před dosažením požadované přesnosti řešení (6 platných číslic).

I přes zjištěnou dobrou shodu dříve publikovaných hodnot reakčního faktoru s hodnotami získanými vlastním numerickým řešením je zřejmé, že počet těchto hodnot je poměrně malý pro podrobné vyhodnocení přesnosti dostupných přibližných řešení pro reakční faktor. Z tohoto důvodu byl proveden výpočet hodnot reakčního faktoru pro 12 753 kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ . Pro každou z těchto kombinací byla stanovena relativní odchylka hodnoty příslušného přibližného řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu, jejichž přehled je uveden v Tab. 2.4 v odst. 2.2.3.6, od hodnoty numerického řešení jako  $\frac{E_{2,\text{přibl}} - E_{2,\text{num}}}{E_{2,\text{num}}} \times 100 \%$ .

Souhrnné vyhodnocení přesnosti jednotlivých přibližných řešení je uvedeno v Tab. 5.2, kde jsou uvedeny maximální zjištěné relativní odchylky jednotlivých přibližných řešení. Podrobné grafické vyhodnocení přesnosti jednotlivých přibližných řešení je prezentováno na Obr. A.1–A.11 v Příloze A, ve kterých jsou znázorněny relativní odchylky pro jednotlivé kombinace parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ . Z Tab. 5.2 je zřejmé, že všechna přibližná řešení aproximují hodnoty reakčního faktoru s chybou menší než 10 % (kombinace parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$  mimo oblast platnosti podle Tab. 2.4 byly z vyhodnocení vyloučeny).



**Tab. 5.1:** Revize hodnot reakčního faktoru podle autorů de Santiago a Farina [71]

<i>Ha</i>	$E_2^\infty$					
	3	11	21	41	101	1001
1	<b>1,27674</b>	<b>1,30508</b>	<b>1,30901</b>	<b>1,31101</b>	<b>1,31222</b>	<b>1,31295</b>
	1,27601	1,30512	1,30848	1,31074	1,31211	1,31294
	(-0,06 %)	(0,00 %)	(-0,04 %)	(-0,02 %)	(-0,01 %)	(0,00 %)
4	<b>2,40397</b>	<b>3,50392</b>	<b>3,73715</b>	<b>3,86565</b>	<b>3,94682</b>	<b>3,99703</b>
	2,40390	3,50930	3,73715	3,86565	3,94681	3,99709
	(0,00 %)	(0,15 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)
7	<b>2,77972</b>	<b>5,33909</b>	<b>6,07902</b>	<b>6,51507</b>	<b>6,79996</b>	<b>6,97964</b>
	2,77972	5,33908	6,05167	6,51506	6,79996	6,97963
	(0,00 %)	(0,00 %)	(-0,45 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)
10	<b>2,90570</b>	<b>6,68500</b>	<b>8,08578</b>	<b>8,97125</b>	<b>9,57055</b>	<b>9,95596</b>
	2,90570	6,68499	8,08578	8,95100	9,56214	9,95493
	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(-0,23 %)	(-0,09 %)	(-0,01 %)
40	<b>2,99978</b>	<b>10,4373</b>	<b>17,3774</b>	<b>25,2383</b>	<b>33,0201</b>	<b>39,2313</b>
	2,99979	10,4372	17,2711	25,2382	33,0201	39,2313
	(0,00 %)	(0,00 %)	(-0,61 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)
70	<b>3,00000</b>	<b>10,8460</b>	<b>19,5741</b>	<b>32,5242</b>	<b>50,0476</b>	<b>67,6337</b>
	2,99999	10,8460	19,5740	32,4198	50,0477	67,6277
	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(-0,32 %)	(0,00 %)	(-0,01 %)
100	<b>3,00000</b>	<b>10,9437</b>	<b>20,2991</b>	<b>35,9778</b>	<b>62,3232</b>	<b>95,1832</b>
	3,00000	10,8815	20,2990	35,9778	62,3232	95,1832
	(0,00 %)	(-0,57 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)
400	<b>3,00000</b>	<b>11,0000</b>	<b>20,9854</b>	<b>40,6896</b>	<b>95,4608</b>	<b>328,150</b>
	3,00000	10,9999	20,9854	40,5880	95,3210	328,099
	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(-0,25 %)	(-0,15 %)	(-0,02 %)
1000	<b>3,00000</b>	<b>11,0000</b>	<b>20,9999</b>	<b>40,9788</b>	<b>100,126</b>	<b>618,556</b>
	3,00000	10,9999	20,9999	40,9783	100,127	618,480
	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(0,00 %)	(-0,01 %)

**hodnoty získané vlastním numerickým řešením**

původní hodnoty publikované autory de Santiago a Farina

(relativní odchylka publikovaných hodnot od vlastního numerického řešení)

hodnoty ležící v oblasti limitních případů rychlé nevratné reakce druhého řádu

**Tab. 5.2:** Vyhodnocení přesnosti přibližných řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu

Autor (Rok publikace)	Maximální zjištěná relativní odchylka (%)		Grafické vyhodnocení
	Záporná	Kladná	
van Krevelen a Hoftijzer (1948)	-2,8	-	Obr. A.1
Hikita a Asai (1964)	-1,9	+6,3	Obr. A.2
Porter (1966)	-3,6	+6,3	Obr. A.3
Yeramian a kol. (1970)	-6,6	-	Obr. A.4
de Santiago a Farina (1970)	-2,7	-	Obr. A.5
Kishinevskii a kol. (1971)	-2,0	+8,7	Obr. A.6
DeCoursey (1974)	-1,8	+8,8	Obr. A.7
Baldi a Sicardi (1975)	-	+9,6	Obr. A.8
Wellek a kol. (1978)	-5,6	+4,1	Obr. A.9
Karlsson a Bjerle (1980)	-8,2	+5,0	Obr. A.10
Last a Stichlmair (2002)	-4,8	+5,4	Obr. A.11

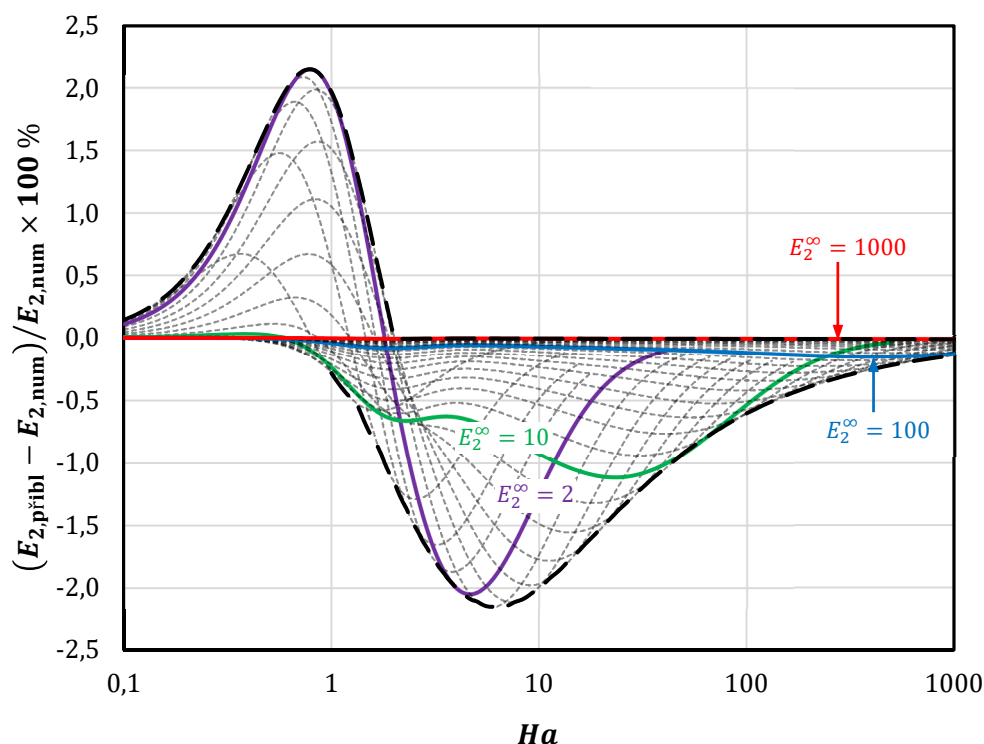
Přibližné řešení pro reakční faktor autorů van Krevelen a Hoftijzer [67] vykazuje relativní odchylku od numerického řešení menší než 3 % pro všechny kombinace parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ . Toto zjištění je v souladu s dříve publikovanými závěry autorů de Santiago a Farina [71] a Wellek a kol. [75]. Relativní odchylka významně klesá s rostoucí hodnotou parametru  $E_2^\infty$ . Pro  $E_2^\infty > 13$  je relativní odchylka vždy menší než 1 % pro všechny hodnoty parametru  $Ha$ . Jak vyplývá z Tab. 5.2, přibližné řešení autorů van Krevelen a Hoftijzer představuje nejpresnější z dosud publikovaných přibližných řešení, které je navíc použitelné pro všechny kombinace parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ . Nevýhodou tohoto přibližného řešení je jeho implicitní povaha. Výpočet reakčního faktoru na základě přibližného řešení autorů van Krevelen a Hoftijzer je diskutován v Příloze B.

Maximální zjištěná relativní odchylka přibližného řešení autora DeCoursey [73], které bylo odvozeno pro teorii obnovování povrchu, od numerického řešení, získaného za předpokladu platnosti filmové teorie, činí 8,8 %. Z Obr. A.7 je patrné, že horní obalová křivka, reprezentující maximální zjištěnou relativní odchylku přibližného řešení od numerického řešení pro danou hodnotu parametru  $Ha$ , je prakticky totožná s relativní odchylkou výrazu (55) pro reakční faktor nevratné reakce (pseudo-)prvního řádu pro teorii obnovování povrchu od analogického výrazu (53) pro filmovou teorii – viz Obr. 2.5b. Na základě této skutečnosti lze předpokládat, že maximum horní obalové křivky při  $Ha \doteq 1,5$  souvisí s rozdíly mezi oběma teoriemi.

Byla zkoumána možnost modifikace přibližného řešení autora DeCoursey zavedením korekčního koeficientu  $F = f\left(\frac{E_{1,\text{film}}}{E_{1,\text{obn}}}\right) = f\left(\frac{Ha}{\sqrt{1+Ha^2} \operatorname{tgh} Ha}\right)$  s cílem minimalizace maximální relativní odchylky takto modifikovaného přibližného řešení od numerického řešení pro filmovou teorii. Testováním velkého množství empirických tvarů korekčního koeficientu byl autorem disertační práce nalezen a publikován [105] výraz

$$F = 1 + \{1 - \exp[-0,4 \times (E_2^\infty - 1)]\} \times \left( \frac{Ha}{\sqrt{1 + Ha^2} \operatorname{tgh} Ha} - 1 \right) \quad (238)$$

Vynásobením výrazu pro reakční faktor podle autora DeCoursey (viz Tab. 2.4) korekčním koeficientem (238) vznikne modifikované přibližné řešení. Relativní odchylka reakčního faktoru získaného podle tohoto modifikovaného řešení od výsledků numerického řešení pro všechny studované kombinace parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$  je prezentována na Obr. 5.1, ze kterého vyplývá maximální zjištěná relativní odchylka 2,2 %. Kombinace přibližného řešení autora DeCoursey a korekčního koeficientu (238) tak představuje nejpřesnější přibližné řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu, které bylo dosud pro filmovou teorii odvozeno.

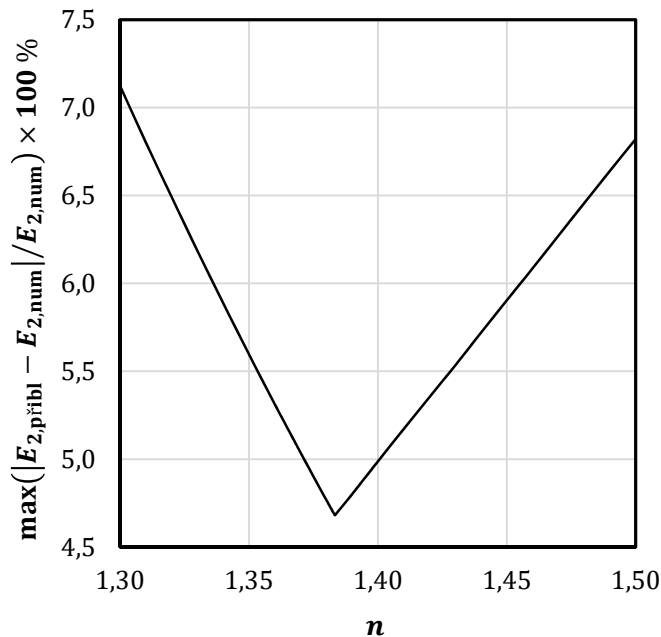


**Obr. 5.1:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [73] (DeCoursey, 1974) modifikovaného s využitím korekčního faktoru (238) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu

Přibližné řešení autorů Wellek a kol. [75], založené na asymptotickém chování závislosti  $E_2 = f(Ha, E_2^\infty)$  pro nízké a vysoké hodnoty Hattova kritéria, bylo odvozeno ve tvaru

$$\left(\frac{1}{E_2 - 1}\right)^n = \left(\frac{1}{E_2^\infty - 1}\right)^n + \left(\frac{1}{E_1 - 1}\right)^n \quad (239)$$

Hodnotu konstanty  $n = 1,35$  stanovili autoři na základě vyhodnocení odchylky rovnice (239) od hodnot numerického řešení modelu absorpce s chemickou reakcí, které publikovali de Santiago a Farina [71] pro 54 kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ . Závislost maximální relativní odchylky výrazu (239) od výsledků vlastního numerického řešení modelu pro 12 753 kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$  na hodnotě konstanty  $n$  je prezentována na Obr. 5.2. Pro hodnotu konstanty  $n = 1,383$  činí maximální relativní odchylka 4,7 %, což představuje snížení maximální relativní odchylky o 0,9 % ve srovnání s původním řešením autorů Wellek a kol.



**Obr. 5.2:** Závislost maximální relativní odchylky výrazu (239) od výsledků numerického řešení na hodnotě parametru  $n$

## 5.2 Modelování transportu membránou s nevratnou reakcí druhého řádu

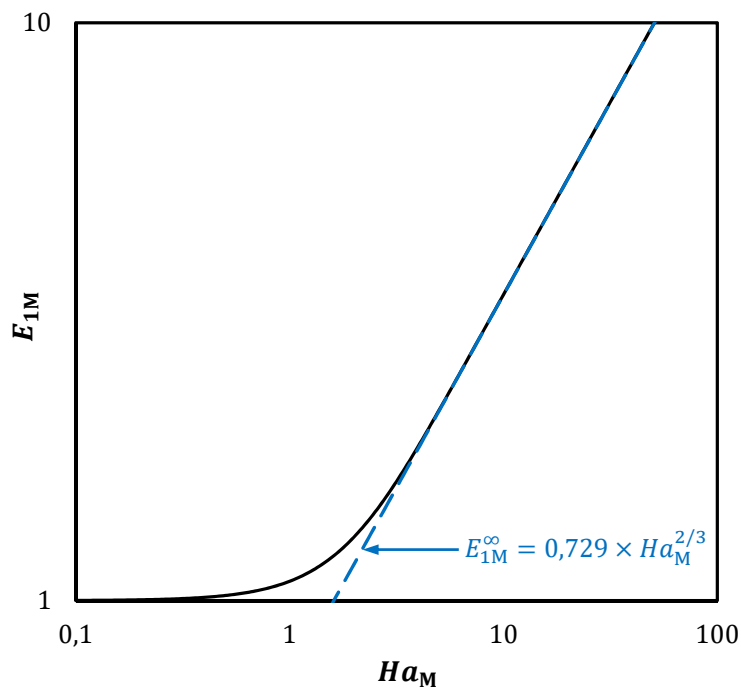
### 5.2.1 Transport membránou s lineárním koncentračním profilem složky B

Výsledky numerického řešení modelu dialýzy s nevratnou reakcí druhého řádu probíhající v membráně s lineárním koncentračním profilem složky B jsou prezentovány graficky na

Obr. 5.3 jako závislost reakčního faktoru  $E_{1M}$  na Hattově kritériu  $Ha_M$ . Z Obr. 5.3 je patrná platnost výrazu

$$E_{1M}^\infty = 0,729 \times Ha_M^{2/3} \quad (101)$$

odvozeného v odst. 2.2.4.2 pro vyšší hodnoty Hattova kritéria. Pro  $Ha_M > 4$  je relativní odchylka výrazu (101) od výsledků numerického řešení menší než 1 %, pro  $Ha_M > 6$  je to již méně než 0,1 %. S klesajícími hodnotami  $Ha_M$  se pak závislost  $E_{1M} = f(Ha_M)$  asymptoticky přibližuje hodnotě 1.



**Obr. 5.3:** Reakční faktor nevratné reakce druhého řádu s lineárním koncentračním profilem složky B v membráně

Pro odvození přibližného řešení pro reakční faktor  $E_{1M}$ , platného pro všechny hodnoty nezávisle proměnné  $Ha_M$ , lze využít uvedeného asymptotického chování závislosti  $E_{1M} = f(Ha_M)$  pro vysoké a nízké hodnoty  $Ha_M$ . Toto chování je možné aproximovat výrazem

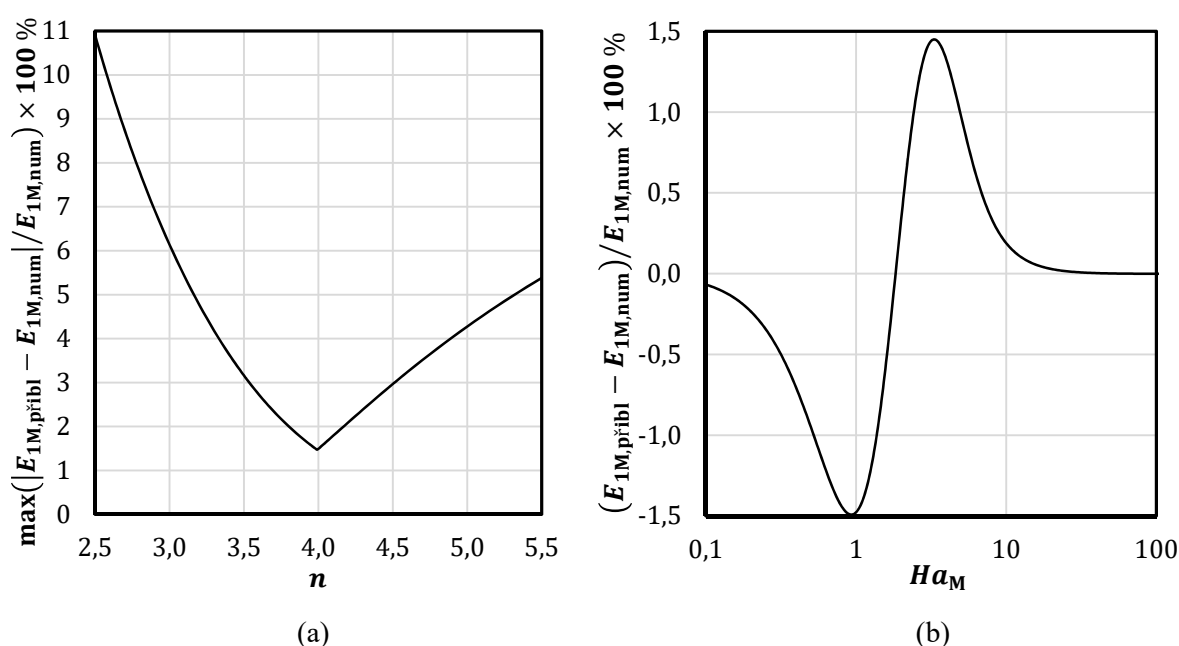
$$E_{1M} = [1 + (E_{1M}^\infty)^n]^{1/n} = [1 + (0,729 \times Ha_M^{2/3})^n]^{1/n} \quad (240)$$

který je analogický výrazu (55) pro reakční faktor  $E_1$  nevratné reakce (pseudo-)prvního řádu, odvozenému pro teorii obnovování povrchu. Hodnotu empirické konstanty  $n$  v rovnici (240) je možné stanovit na základě minimalizace maximální chyby rovnice na množině hodnot

reakčního faktoru  $E_{1M}$ , které byly získány numerickým řešením modelu. Závislost maximální relativní odchylky výrazu (240) od výsledků numerického řešení na hodnotě empirické konstanty  $n$  je prezentována na Obr. 5.4a. Nejmenší relativní odchylka byla zjištěna pro  $n = 3,99$  (1,47 %). Pro  $n = 4,00$  činí relativní odchylka 1,49 % a rovnice (240) pak přechází na tvar

$$E_{1M} = \sqrt[4]{1 + 0,282 \times Ha_M^{8/3}} \quad (241)$$

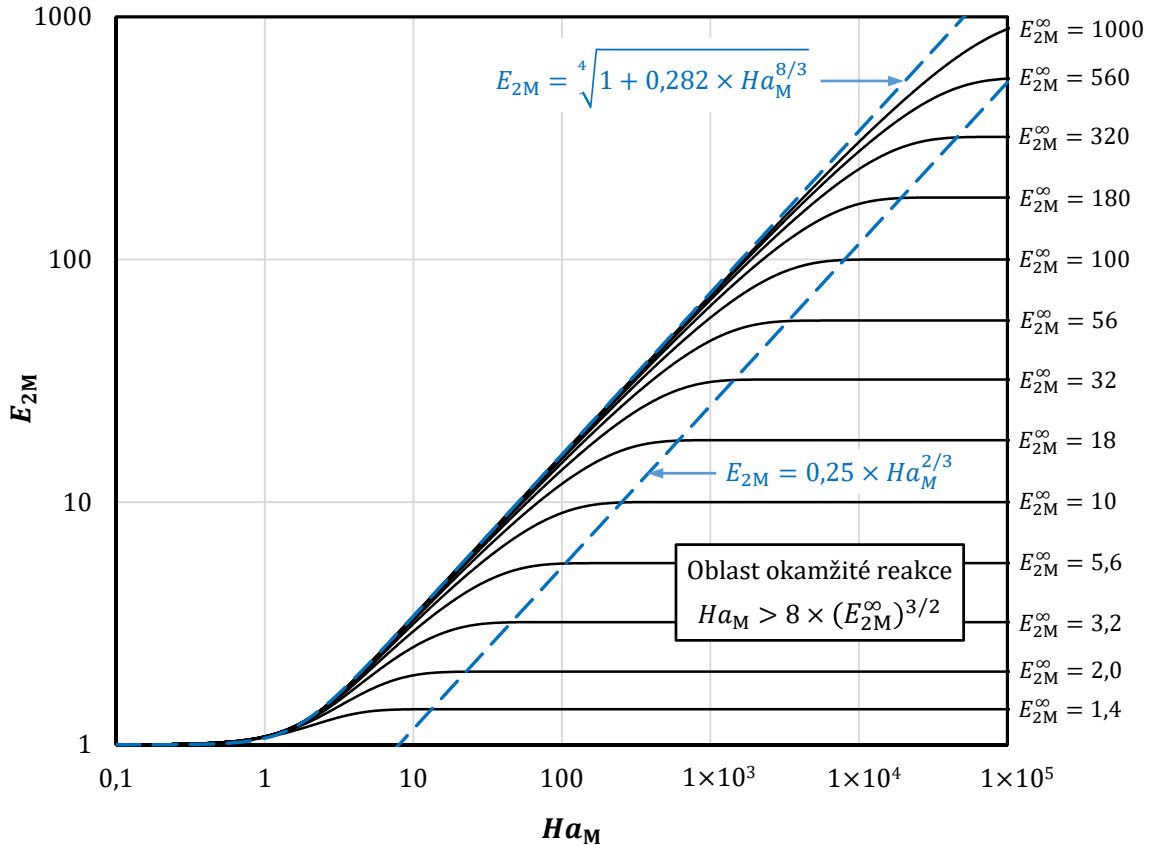
Průběh relativní odchylky výrazu (241) od výsledků numerického řešení pro celý rozsah hodnot Hattova kritéria  $Ha_M$  je prezentován na Obr. 5.4b.



**Obr. 5.4:** Odvození přibližného řešení pro reakční faktor  $E_{1M}$ : (a) závislost maximální relativní odchylky výrazu (240) od výsledků numerického řešení na hodnotě empirické konstanty  $n$ , (b) relativní odchylka reakčního faktoru  $E_{1M}$  podle výrazu (241) od výsledků numerického řešení

### 5.2.2 Transport membránou s obecným koncentračním profilem složky B

Výsledky numerického řešení modelu dialýzy s nevratnou reakcí druhého řádu probíhající v membráně s obecným koncentračním profilem složky B jsou prezentovány graficky na Obr. 5.5 jako závislost reakčního faktoru  $E_{2M}$  na parametrech  $Ha_M$  a  $E_{2M}^\infty$ . Z Obr. 5.5 je patrné asymptotické chování závislosti  $E_{2M} = f(Ha_M, E_{2M}^\infty)$  pro vysoké a nízké hodnoty Hattova kritéria. Pro  $Ha_M > 8 \times (E_{2M}^\infty)^{3/2}$  je relativní odchylka reakčního faktoru  $E_{2M}$  od reakčního faktoru pro okamžitou reakci  $E_{2M}^\infty$  vždy menší než 1 %.



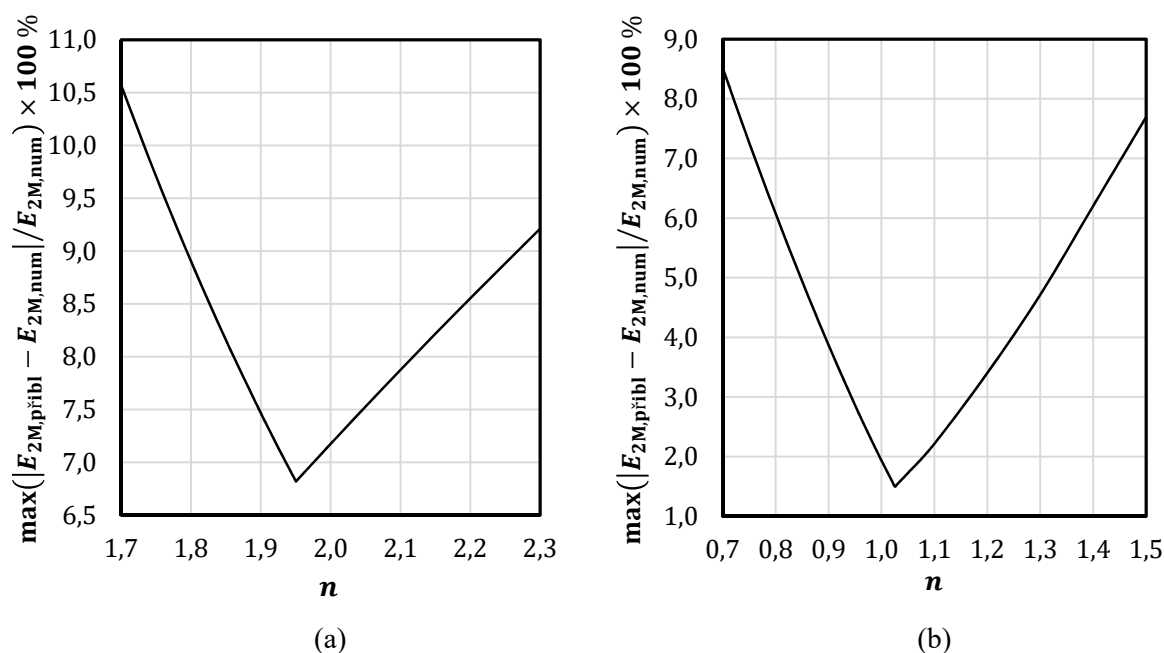
**Obr. 5.5:** Reakční faktor nevratné reakce druhého řádu probíhající v membráně

Při odvození přibližných řešení pro reakční faktor  $E_{2M}$ , platných pro všechny kombinace parametrů  $Ha_M$  a  $E_{2M}^{\infty}$ , byla využita analogie s existujícími přibližnými řešeními pro reakční faktor  $E_2$  nevratné reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu. První navrhané přibližné řešení je založeno na využití asymptotického chování závislosti  $E_{2M} = f(Ha_M, E_{2M}^{\infty})$  pro nízké a vysoké hodnoty Hattova kritéria. Tvar tohoto přibližného řešení vychází z přibližného řešení autorů Welke a kol. [75] pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu

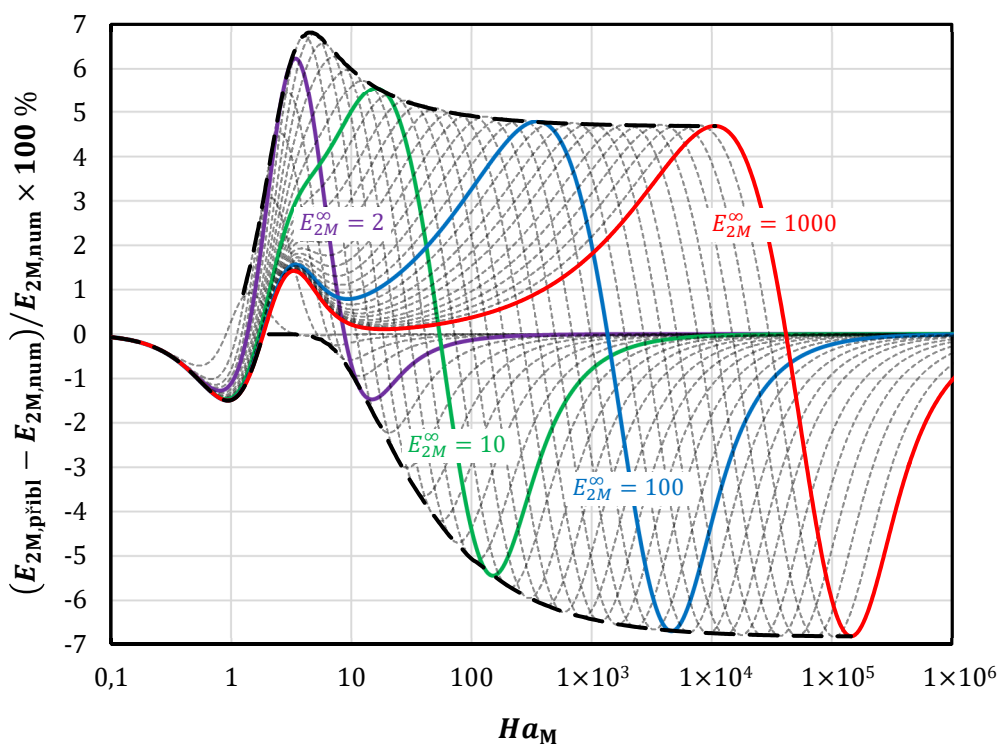
$$\left(\frac{1}{E_{2M} - 1}\right)^n = \left(\frac{1}{E_{2M}^{\infty} - 1}\right)^n + \left(\frac{1}{E_{1M} - 1}\right)^n \quad (242)$$

Hodnotu empirické konstanty  $n$  v rovnici (242) je možné stanovit na základě minimalizace maximální chyby rovnice na množině hodnot reakčního faktoru  $E_{2M}$ , které byly získány numerickým řešením modelu. Závislost maximální relativní odchylky výrazu (242) od výsledků numerického řešení na hodnotě empirické konstanty  $n$  je prezentována na Obr. 5.6a. Nejmenší relativní odchylka byla zjištěna pro  $n = 1,95$  (6,8 %). Podrobné grafické vyhodnocení přesnosti přibližného řešení (242) pro  $n = 1,95$  je prezentováno na Obr. 5.7, na kterém jsou

znázorněny relativní odchylky od výsledků numerického řešení pro jednotlivé kombinace parametrů  $Ha_M$  a  $E_{2M}^\infty$ .



**Obr. 5.6:** Odvození přibližného řešení pro reakční faktor  $E_{2M}$  – závislost maximální relativní odchylky přibližného řešení od výsledků numerického řešení na hodnotě empirické konstanty  $n$ : (a) rovnice (242), (b) rovnice (243)



**Obr. 5.7:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě výrazu (242) pro  $n = 1,95$  od výsledků numerického řešení pro nevratnou reakci druhého řádu probíhající v membráně



Na základě zjištěné maximální odchylky (6,8 %) je možné konstatovat, že přesnost prvního navrhovaného přibližného řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu probíhající v membráně je zcela srovnatelná s přesností přibližných řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu – viz Tab. 5.2.

Druhé navrhované přibližné řešení je založeno na analogii s přibližným řešením pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu autorů van Krevelen a Hoftijzer [67] (filmová teorie), Hikita a Asai [68] (penetrační teorie) a DeCoursey [73] (teorie obnovování povrchu) – viz Tab. 2.4. Tato přibližná řešení formálně odpovídají příslušným výrazům pro reakční faktor rychlé reakce pseudoprvního řádu pro daný model transportu hmoty (rovnice (53)–(55)), ve kterých bylo Hattovo kritérium  $Ha$  nahrazeno výrazem  $Ha \sqrt{\frac{E_2^\infty - E_2}{E_2^\infty - 1}}$ . Na základě této analogie a rovnice (241) byl navržen tvar přibližného řešení jako

$$E_{2M} = \sqrt[4]{1 + 0,282 \times Ha_M^{8/3} \left( \frac{E_{2M}^\infty - E_{2M}}{E_{2M}^\infty - 1} \right)^n} \quad (243)$$

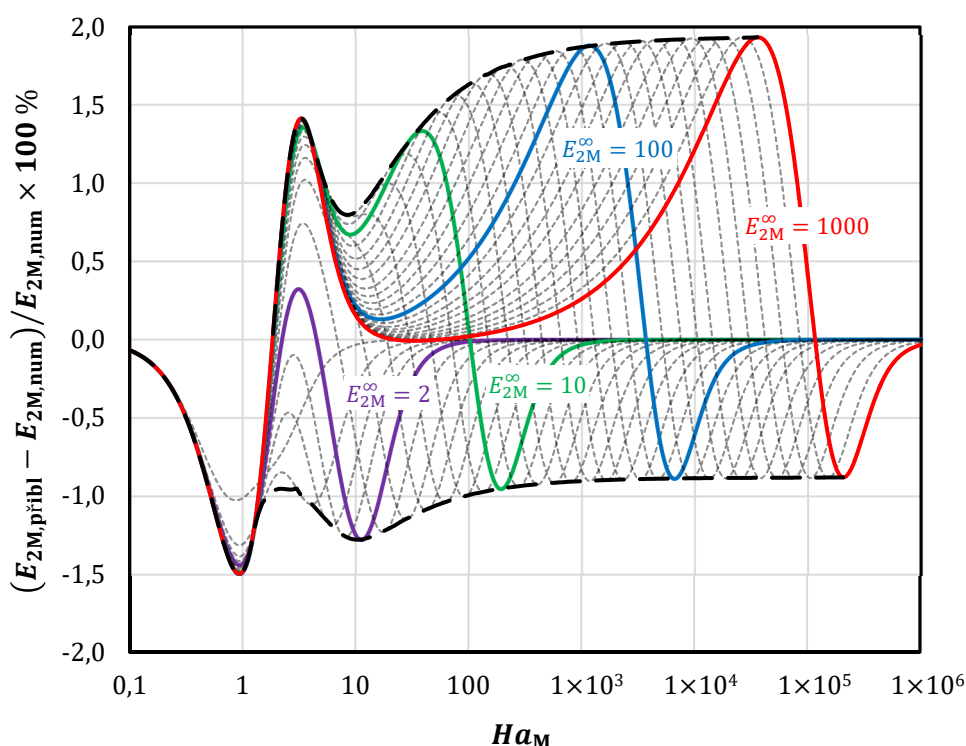
Stejně jako v případě prvního navrženého přibližného řešení je hodnotu empirické konstanty  $n$  v rovnici (243) možné stanovit na základě minimalizace maximální chyby rovnice na množině hodnot reakčního faktoru  $E_{2M}$ , které byly získány numerickým řešením. Závislost maximální relativní odchylky výrazu (243) od výsledků numerického řešení na hodnotě empirické konstanty  $n$  je prezentována na Obr. 5.6b. Nejmenší relativní odchylka byla zjištěna pro  $n = 1,025$  (1,5 %). Pro  $n = 1,000$  činí relativní odchylka 1,9 % a rovnice (243) pak přechází na kvartickou rovnici

$$E_{2M}^4 + \frac{0,282 \times Ha_M^{8/3}}{E_{2M}^\infty - 1} E_{2M} - \left( 1 + \frac{0,282 \times Ha_M^{8/3}}{E_{2M}^\infty - 1} E_{2M}^\infty \right) = 0 \quad (244)$$

Podle Descartova pravidla znamének má obecná polynomická rovnice  $f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n = 0$  nejvýše tolik kladných kořenů, kolik je v posloupnosti  $a_0, a_1, \dots, a_n$  znaménkových změn (nulové členy posloupnosti se nepočítají) [106]. Vzhledem k tomu, že v rovnici (244) je právě jedna znaménková změna, lze usuzovat na to, že tato rovnice má právě jeden reálný kladný kořen  $E_{2M}$ . Tento kořen, nacházející se v intervalu  $\langle 1, E_{2M}^\infty \rangle$ , je hledaným řešením rovnice (244).

Podrobné grafické vyhodnocení přesnosti přibližného řešení (244) je prezentováno na Obr. 5.8, na kterém jsou znázorněny relativní odchylky od výsledků numerického řešení pro

jednotlivé kombinace parametrů  $Ha_M$  a  $E_{2M}^\infty$ . Na základě zjištěné maximální odchylky (1,9 %) je možné konstatovat, že přesnost druhého navrhovaného přibližného řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu probíhající v membráně je srovnatelná s přesností modifikovaného přibližného řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu (2,2 %), odvozeného v odd. 5.1, které představuje nejpřesnější přibližné řešení daného problému, které bylo dosud prezentováno. V porovnání s prvním navrhovaným přibližným řešením (242), které je explicitní povahy, může určitou nevýhodu přibližného řešení (244) představovat nutnost řešení kvartické rovnice. Výpočet reakčního faktoru na základě přibližného řešení ve tvaru kvartické rovnice (244) je diskutován v Příloze C.



**Obr. 5.8:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě výrazu (244) od výsledků numerického řešení pro nevratnou reakci druhého řádu probíhající v membráně

### 5.3 Porovnání metody střelby a diferenční metody pro řešení okrajové úlohy pro soustavu obyčejných diferenciálních rovnic

Model absorpce s chemickou reakcí v kapalném filmu i model dialýzy s chemickou reakcí v membráně vycházejí ze stejné formulace diferenciálních rovnic (60) a (61), resp. (74) a (75), liší se však ve formulaci jedné z okrajových podmínek. Oba modely tak představují okrajovou úlohu pro soustavu obyčejných diferenciálních rovnic. Tento druh problému se nejčastěji řeší

numericky s využitím metody střelby nebo diferenční metody. Z důvodu porovnání obou metod byl model absorpce s chemickou reakcí řešen s využitím metody střelby a model dialýzy s chemickou reakcí s využitím diferenční metody.

Na základě provedených numerických výpočtů lze konstatovat, že metoda střelby představuje efektivní metodu pro výpočet reakčního faktoru. Optimalizací algoritmu výpočtu prezentovaného v odst. 4.1.2 (např. přerušení výpočtu dané iterace při splnění příslušného kritéria) lze dosáhnout významné úspory výpočetního času. Z odhadu relativní chyby vlastního numerického řešení na základě postupu založeného na principu Richardsonovy extrapolace pro obě metody také vyplývá, že metoda střelby poskytuje výsledky s menší odhadovanou relativní chybou ( $<1 \times 10^{-7}$  %) než diferenční metoda ( $3,6 \times 10^{-4}$  % pro  $E_2^\infty \leq 100$ , resp.  $9,6 \times 10^{-2}$  pro  $E_2^\infty \leq 1000$ ) při srovnatelné jemnosti dělení řešeného intervalu (pro nejjemnější dělení 10 000 elementárních úseků v případě metody střelby, resp. 8000 elementárních úseků rozdělených mezi dva podintervaly v případě diferenční metody). Zvýšená přesnost metody střelby odpovídá skutečnosti, že použitá Rungova–Kuttova metoda je 4. řádu, zatímco diferenční náhrady derivací, na kterých je založena diferenční metoda, jsou pouze 2. řádu.

Metoda střelby však není příliš vhodná pro výpočet koncentračních profilů složek v kapalném filmu, přestože výsledkem řešení modelu pomocí této metody by měl být také koncentrační profil složky A (viz proměnná  $y_1$  v rovnicích (116) a (117)). Důvodem je značná citlivost metody, která se projevuje silnou závislostí funkční hodnoty  $f(E_2) \equiv y_1(E_2, X = 1)$  na hodnotě reakčního faktoru  $E_2$  použité v okrajové podmínce (115), resp. (118). Zvláště při vysokých hodnotách parametru  $E_2^\infty$  dochází při numerickém řešení problému k situaci, při které je funkční hodnota  $f(E_2) \equiv y_1(E_2, X = 1)$  značně rozdílná od nulové hodnoty, ačkoli hodnota reakčního faktoru již byla stanovena s přesností na velký počet platných číslic. Tato vlastnost je výhodná pro výpočet hodnoty reakčního faktoru s vysokou přesností, avšak činí metodu nevhodnou pro výpočet koncentračních profilů.

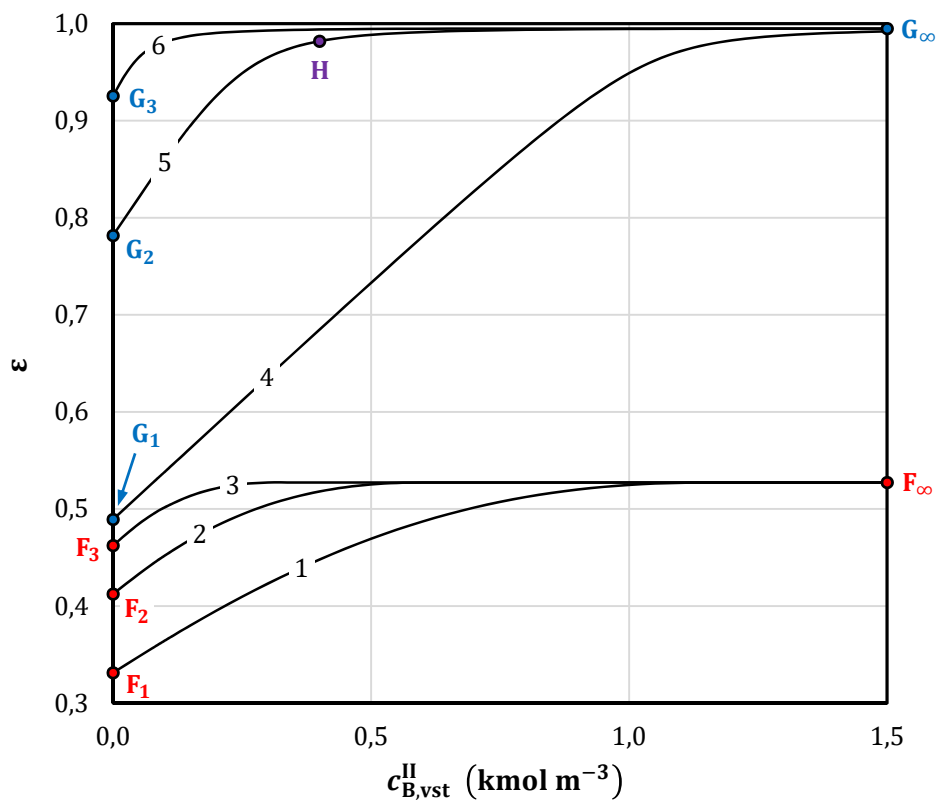
Naproti tomu použití diferenční metody pro numerické řešení problému vede primárně k získání koncentračních profilů složek, které se účastní chemické reakce. Na základě vypočítaných koncentračních profilů lze následně s využitím příslušné diferenční formule stanovit také koncentrační gradienty složek, intenzity molárního toku složek na okrajích rovinné vrstvy (kapalný film, membrána), případně reakční faktor.

Z uvedeného srovnání vyplývá, že výběr vhodné numerické metody je podmíněn požadovaným cílem výpočtu.

## 5.4 Modelování kontinuálního protiproudého dialyzéru s chemickou reakcí ve stripovacím roztoku

### 5.4.1 Okamžitá nevratná reakce

Na Obr. 5.9 je demonstrován vliv vstupní koncentrace reaktivní složky B ve stripovacím roztoku na účinek dialyzéru pro případ okamžité nevratné reakce. Parametrem křivek jsou kombinace průtokového poměru ( $Z = 0,5; 1; 2$ ) a difuzního koeficientu složky A v membráně ( $D_{AM} = 4 \times 10^{-11}; 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

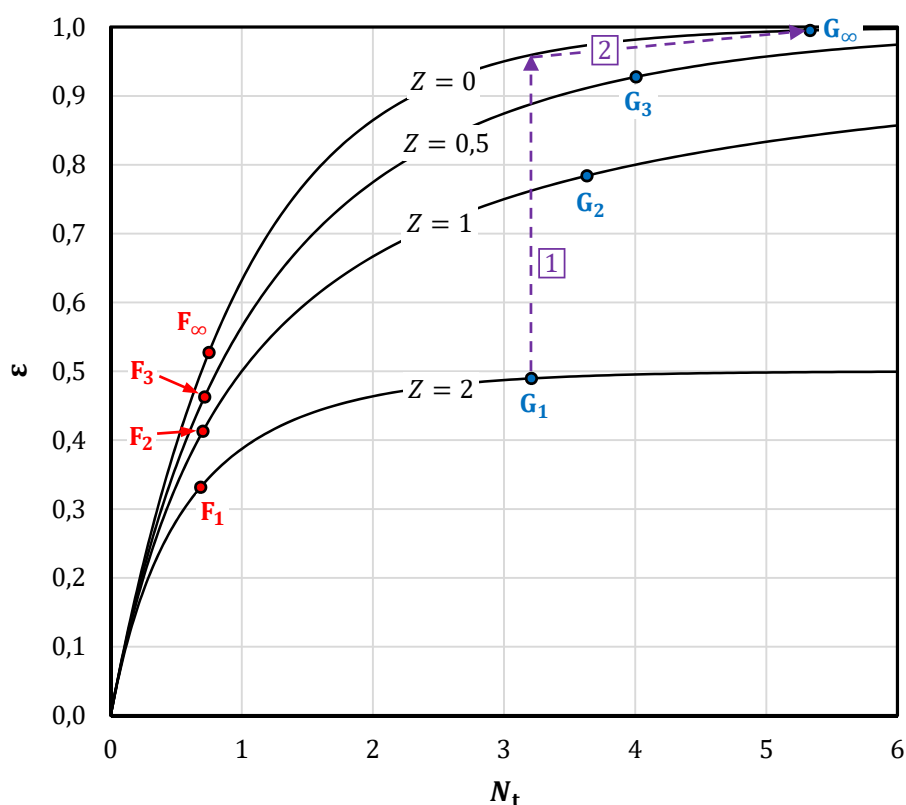


**Obr. 5.9:** Závislost účinku dialyzéru na vstupní koncentraci reaktivní složky B ve stripovacím roztoku v případě okamžité reakce:  $c_{A,vst}^I = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ ,  $\dot{V}^I = 10 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{AM} (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) / \dot{V}^{II} (\text{m}^3 \text{ s}^{-1})$ : (1)  $4 \times 10^{-11} / 5 \times 10^{-9}$  ( $Z = 2$ ), (2)  $4 \times 10^{-11} / 10 \times 10^{-9}$  ( $Z = 1$ ), (3)  $4 \times 10^{-11} / 20 \times 10^{-9}$  ( $Z = 0,5$ ), (4)  $5 \times 10^{-10} / 5 \times 10^{-9}$  ( $Z = 2$ ), (5)  $5 \times 10^{-10} / 10 \times 10^{-9}$  ( $Z = 1$ ), (6)  $5 \times 10^{-10} / 20 \times 10^{-9}$  ( $Z = 0,5$ )

Body  $F_i$  a  $G_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) na Obr. 5.9 odpovídají případu, kdy přiváděný stripovací roztok neobsahuje reaktivní složku B. V takovém případě není dialýza doprovázena chemickou reakcí a účinek dialyzéru může být stanoven s využitím rovnic (29), resp. (30). Body  $F_\infty$  a  $G_\infty$  odpovídají případu okamžité nevratné reakce s nadbytkem reaktivní složky B ve stripovacím

roztoku. Vstupní koncentrace reaktivní složky B ve stripovacím roztoku je v takových případech dostatečně vysoká, aby okamžitá reakce probíhala na rozhraní stripovací roztok–membrána (viz koncentrační profil podle Obr. 2.9a) podél celé výšky dialyzéru. Tento případ představuje maximální možné zvýšení účinku dialyzéru vlivem chemické reakce ve stripovacím roztoku a účinek dialyzéru pak odpovídá rovnici (107).

Závislost účinku dialyzéru na bezrozměrných veličinách  $N_t = K_i A / \dot{V}^I$  (počet převodových jednotek) a  $Z = \dot{V}^I / \dot{V}^{II}$  (průtokový poměr) je často prezentována graficky. Na Obr. 5.10 je znázorněna závislost účinku dialyzéru pro kontinuální protiproudé uspořádání na počtu převodových jednotek  $N_t$  pro několik hodnot průtokového poměru  $Z$  jako parametru. Do grafické závislosti  $\varepsilon = f(N_t, Z)$  na Obr. 5.10 jsou také vyznačeny body  $F_i$  a  $G_i$  ( $i = 1, 2, 3, \infty$ ), které odpovídají bodům vyznačeným na Obr. 5.9.



**Obr. 5.10:** Účinek dialyzéru pro kontinuální protiproudé uspořádání

Maximálního možného zvýšení účinku dialyzéru vlivem okamžité reakce ve stripovacím roztoku, kterému odpovídají body  $F_\infty$  a  $G_\infty$ , je dosaženo ovlivněním dvou parametrů procesu:

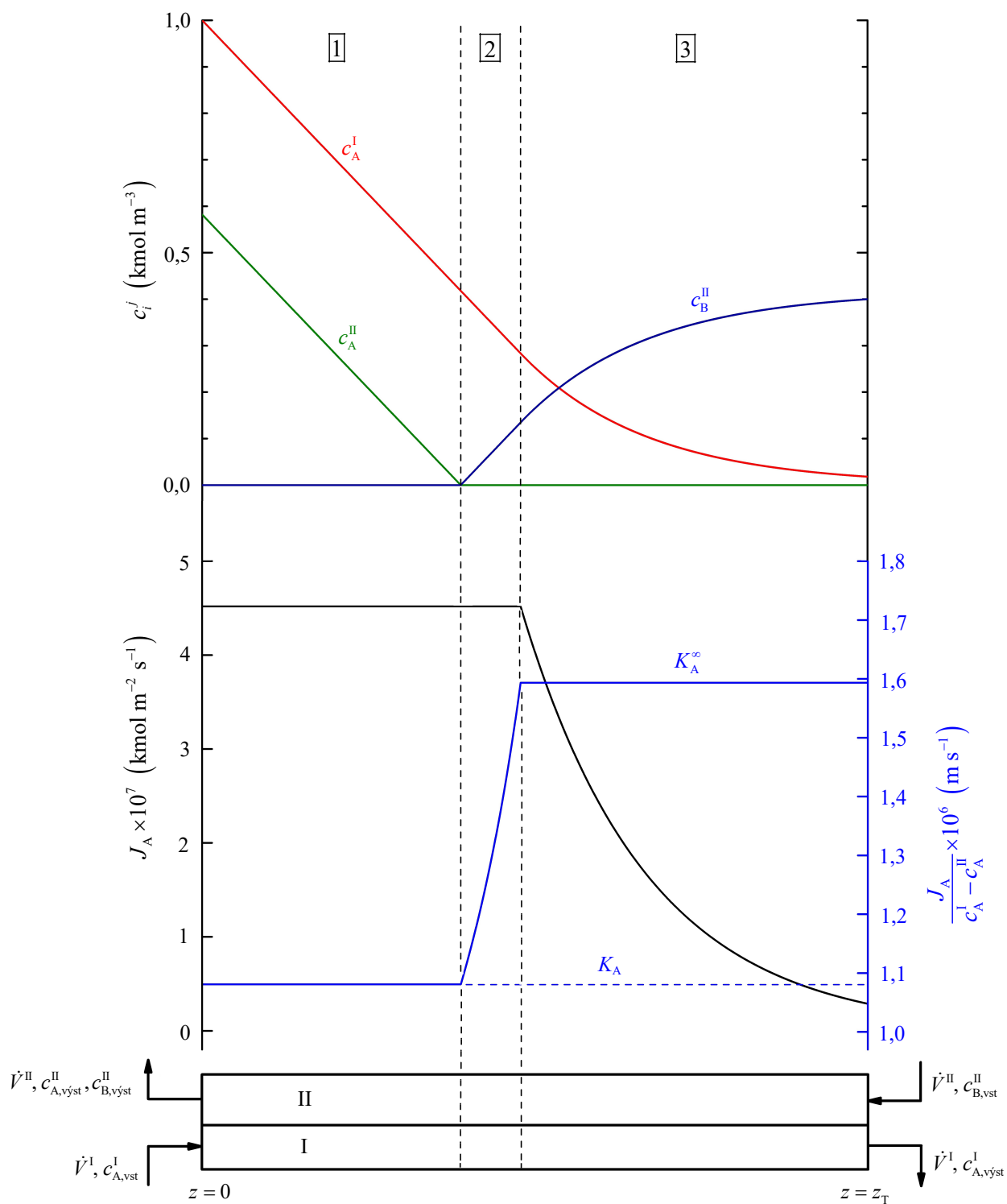
1. maximalizace hnací síly transportu udržováním koncentrace transportované složky na stripovací straně membrány na nulové hodnotě,

2. eliminace odporu proti transportu hmoty, soustředěném v kapalném filmu na stripovací straně membrány.

Ovlivnění prvního parametru se projeví jako posun příslušného bodu umístěného na křivce  $\varepsilon = f(N_t, Z)$  ve vertikálním směru na křivku  $\varepsilon = f(N_t, Z = 0)$ . Ovlivnění druhého parametru se projeví jako následné posunutí bodu po křivce  $\varepsilon = f(N_t, Z = 0)$  ze souřadnice  $N_t$  na souřadnici  $N_t^\infty$ . Na Obr. 5.10 je tento princip prezentován pro bod  $G_1$ .

Z uvedeného principu a Obr. 5.10 je zřejmé, že pro nízké hodnoty parametru  $N_t$  ( $N_t < 1$ ) je hodnota účinku dialyzéru obecně nízká a vliv chemické reakce ve stripovacím roztoku na zvýšení hodnoty účinku dialyzéru není příliš významný. Z definice počtu převodových jednotek  $N_t = K_i A / \dot{V}^I$  vyplývá, že nízká hodnota tohoto parametru souvisí s nedostatečnou plochou membrány  $A$  pro danou hodnotu úhrnného dialyzačního koeficientu  $K_i$  a daný objemový průtok nástřiku  $\dot{V}^I$ . Přestože zvýšený objemový průtok nástřiku vede zpravidla k určitému zvýšení hodnoty úhrnného dialyzačního koeficientu  $K_i$  vlivem snížení odporu proti transportu hmoty v kapalném filmu na nástřikové straně membrány, je tento efekt méně významný než nepřímá úměra mezi hodnotou parametru  $N_t$  a objemového průtoku nástřiku  $\dot{V}^I$ , související s dobou zdržení roztoku v komoře dialyzéru. S rostoucí hodnotou parametru  $N_t$  se pro hodnoty průtokového poměru  $Z \leq 1$  hodnota účinku dialyzéru asymptoticky blíží hodnotě 1 i bez přítomnosti chemické reakce ve stripovacím roztoku. Z uvedených skutečností vyplývá, že k významnému zvýšení hodnoty účinku dialyzéru může dojít zejména pro hodnoty parametru  $N_t$ , které nejsou příliš nízké ani příliš vysoké, a současně spíše pro vyšší hodnoty průtokového poměru  $Z$ .

Na Obr. 5.11 jsou prezentovány koncentrační profily složek A a B v obou komorách a intenzita objemového toku složky A z komory I do komory II podél výšky dialyzéru pro okamžitou nevratnou reakci  $A + B \rightarrow P$  ve stripovacím roztoku za situace, kdy je tok látkového množství reaktivní složky B v přiváděném stripovacím roztoku menší než tok látkového množství složky A v přiváděném nástřiku. Danému příkladu odpovídá bod H na Obr. 5.9. Z Obr. 5.11 je patrné, že v takovém případě může dojít v komoře II v určité vzdálenosti od vstupu stripovacího roztoku do dialyzéru k úplnému vyčerpání složky B. Po vyčerpání reaktivní složky se dialýza ve zbývající části dialyzéru řídí stejnými zákonitostmi jako v případě dialýzy v protiproudém uspořádání bez chemické reakce. Podél výšky dialyzéru tak dochází k výskytu oblastí (úseků), které jsou charakterizovány koncentračními profily podle Obr. 2.9a,b,d, tedy oblasti okamžité reakce na rozhraní stripovací roztok–membrána, oblasti okamžité reakce v kapalném filmu a oblasti bez přítomnosti chemické reakce.

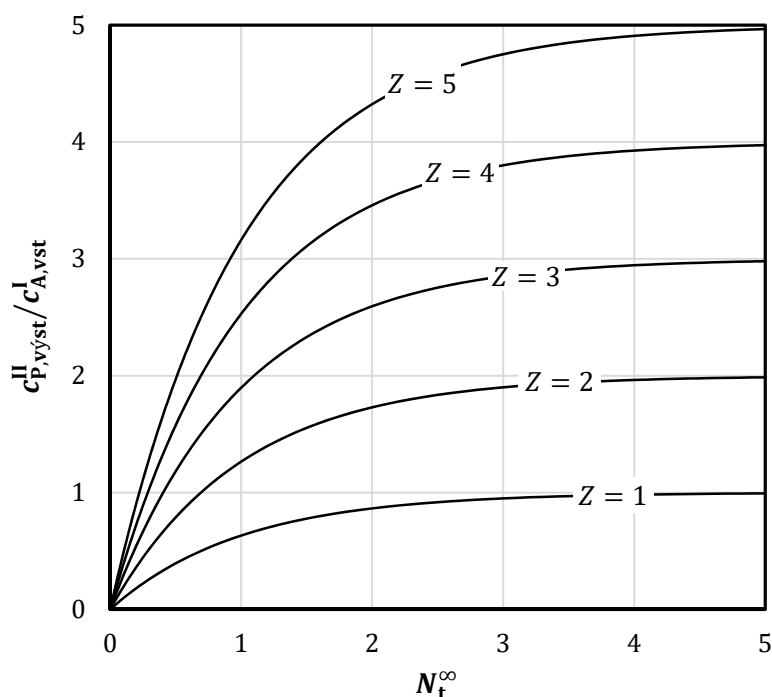


**Obr. 5.11:** Koncentrační profily složek A a B podél výšky dialyzéru pro okamžitou nevratnou reakci:  $c_{A,vst}^I = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ ,  $c_{B,vst}^{II} = 0,4 \text{ kmol m}^{-3}$ ,  $D_{AM} = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^I = \dot{V}^{II} = 10 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $Z = 1$ ); oblasti: [1] Bez chemické reakce, [2] Okamžitá reakce v kapalném filmu, [3] Okamžitá reakce na rozhraní stripovací roztok–membrána

Látkovou koncentraci reakčního produktu P ve výstupním proudu dialyzéru lze snadno stanovit na základě látkové bilance složky B. Vzhledem k předpokladu, že stripovací roztok vstupující do dialyzéru neobsahuje produkt P, odpovídá tok látkového množství složky P ve výstupním proudu úbytku látkového množství složky B ve stripovacím roztoku vlivem probíhající okamžité chemické reakce. V případě nadbytku složky B ve stripovacím roztoku je tok látkového množství složky P ve výstupním proudu shodný také s tokem složky A z komory I do komory II a roven  $\dot{V}^I(c_{A,vst}^I - c_{A,výst}^I) = \dot{V}^I \varepsilon^\infty c_{A,vst}^I$ . Látková koncentrace složky P ve výstupním proudu bude tedy

$$c_{P,výst}^{II} = \frac{\dot{V}^I}{\dot{V}^{II}} \varepsilon^\infty c_{A,vst}^I = Z \varepsilon^\infty c_{A,vst}^I \quad (245)$$

Jak je zřejmé z rovnice (245), pro hodnotu průtokového poměru  $Z > 1$  (objemový průtok stripovacího roztoku je menší než objemový průtok nástřiku) může látková koncentrace složky P ve výstupním proudu stripovacího roztoku překročit hodnotu látkové koncentrace složky A v nástřiku. Pokud se účinek dialyzéru blíží jednotkové hodnotě, je poměr koncentrací složky P ve výstupním proudu stripovacího roztoku a složky A v nástřiku roven průtokovému poměru  $Z$ .



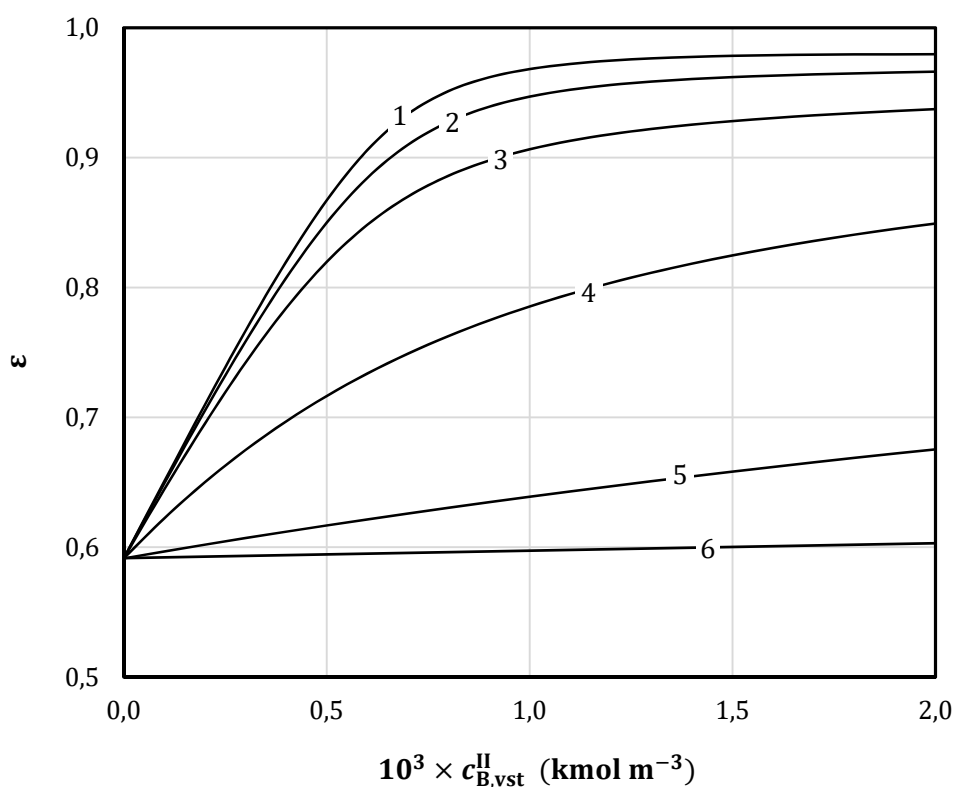
**Obr. 5.12:** Závislost látkové koncentrace reakčního produktu P ve výstupním proudu dialyzéru na počtu převodových jednotek v případě nadbytku složky B ve stripovacím roztoku pro okamžitou nevratnou reakci



Na Obr. 5.12 je prezentována závislost látkové koncentrace reakčního produktu P ve výstupním proudu dialyzéru na počtu převodových jednotek v případě nadbytku složky B ve stripovacím roztoku pro několik hodnot průtokového poměru  $Z$  jako parametru. Jednotlivé křivky byly získány výpočtem z rovnice (245), přičemž hodnoty účinku dialyzéru  $\varepsilon^\infty$  byly stanoveny s použitím rovnice (107). Popsané skutečnosti je možné prakticky využít při zakoncentrování produktu reakce ve stripovacím roztoku.

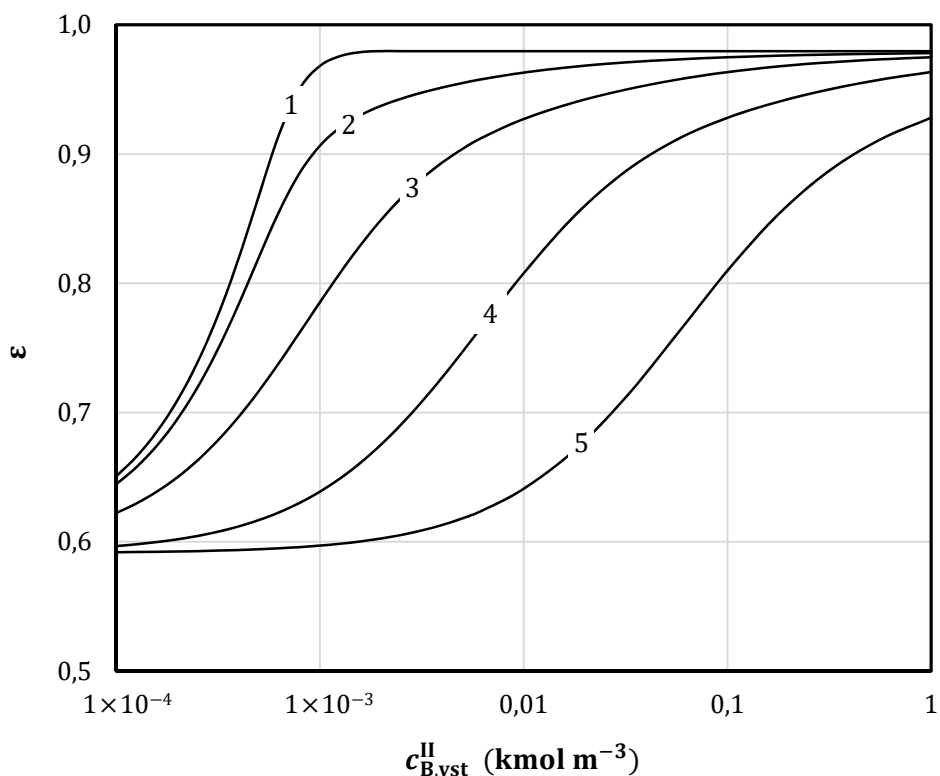
### 5.4.2 Reakce konečné rychlosti

Na Obr. 5.13 je demonstrován vliv vstupní koncentrace reaktivní složky B ve stripovacím roztoku na účinek dialyzéru pro případ nevratné reakce druhého řádu. Parametrem křivek jsou hodnoty rychlostní konstanty reakce  $k_2$ . Z Obr. 5.13 vyplývá, že účinek dialyzéru roste s rostoucí hodnotou rychlostní konstanty.



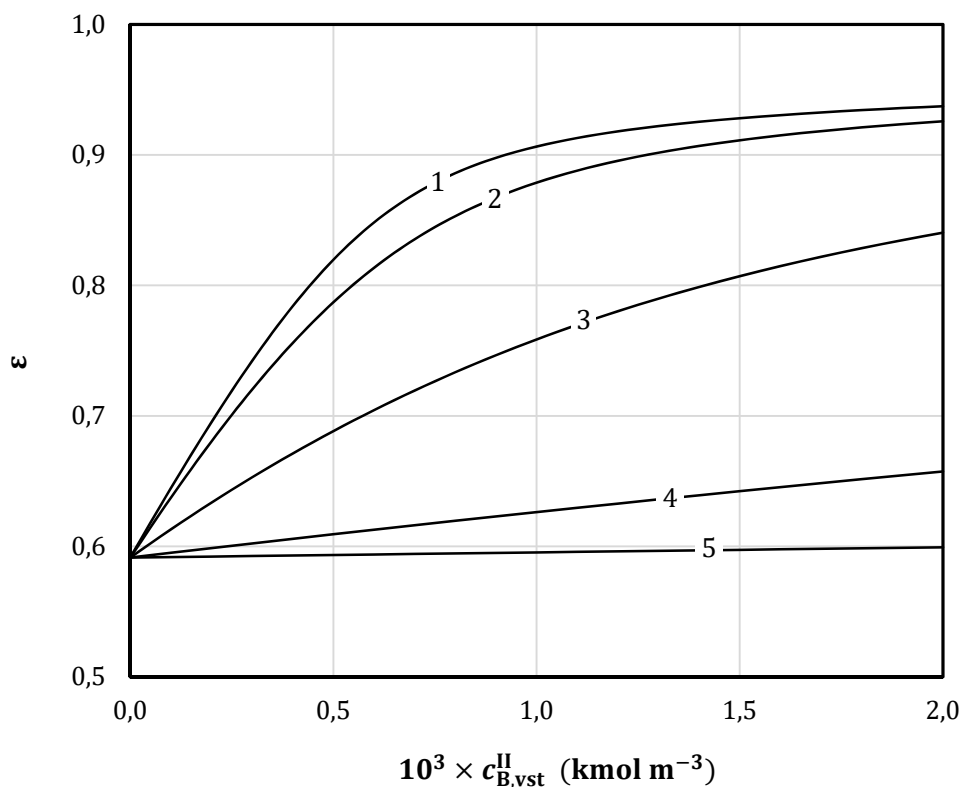
**Obr. 5.13:** Závislost účinku dialyzéru na vstupní koncentraci reaktivní složky B ve stripovacím roztoku v případě nevratné reakce:  $c_{A,vst}^I = 1 \times 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3}$ ,  $D_{AM} = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^I = 15 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^{II} = 10 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $Z = 1,5$ ),  $k_2$  ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ): (1) okamžitá reakce ( $k_2 \rightarrow \infty$ ), (2) 100, (3) 10, (4) 1, (5) 0,1, (6) 0,01

V případě pomalých chemických reakcí, charakterizovaných nízkými hodnotami rychlostní konstanty, může být rychlost chemické reakce zvýšena velkým přebytkem reaktivní složky B ve stripovacím roztoku. V takovém případě dojde k převedení reakce druhého řádu  $A + B \rightarrow P$ , charakterizované hodnotou rychlostní konstanty  $k_2$ , na reakci pseudoprvního řádu  $A \rightarrow P$ , charakterizované hodnotou rychlostní konstanty  $k'_1 = k_2 c_B^{\text{II}}$ . Vliv nadbytku reaktivní složky na účinek dialyzéru pro různé hodnoty rychlostní konstanty je demonstrován na Obr. 5.14.



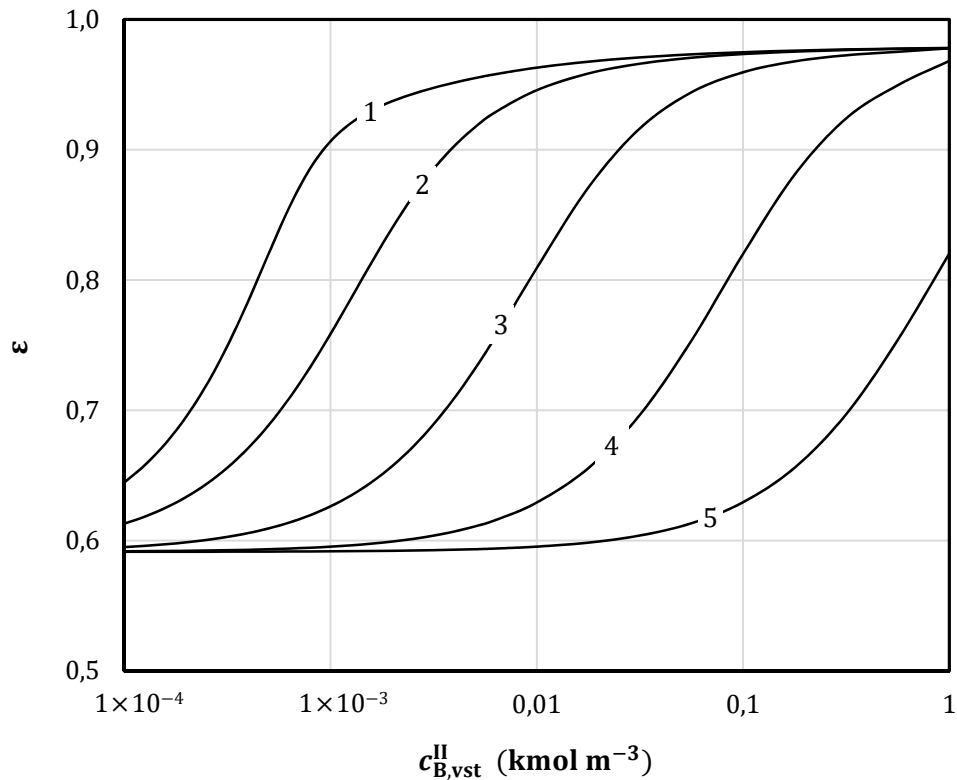
**Obr. 5.14:** Vliv nadbytku reaktivní složky B na účinek dialyzéru v případě nevratné reakce:  $c_{A,vst}^{\text{I}} = 1 \times 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3}$ ,  $D_{AM} = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^{\text{I}} = 15 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^{\text{II}} = 10 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $Z = 1,5$ ),  $k_2$  ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ): (1) okamžitá reakce ( $k_2 \rightarrow \infty$ ), (2) 10, (3) 1, (4) 0,1, (5) 0,01

Na Obr. 5.15 je demonstrován vliv vstupní koncentrace reaktivní složky B ve stripovacím roztoku na účinek dialyzéru pro případ rychlé vratné reakce druhého řádu. Parametrem křivek jsou hodnoty rovnovážné konstanty  $K_c$ . Jelikož s rostoucí hodnotou rovnovážné konstanty dochází k potlačení vlivu zpětné reakce, účinek dialyzéru roste. Vliv hodnoty rovnovážné konstanty  $K_c$  na účinek dialyzéru v případě rychlé vratné reakce je tedy podobný vlivu hodnoty rychlostní konstanty  $k_2$  v případě nevratné reakce.



**Obr. 5.15:** Závislost účinku dialyzéru na vstupní koncentraci reaktivní složky B ve stripovacím roztoku v případě vratné reakce:  $c_{A,vst}^I = 1 \times 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3}$ ,  $D_{AM} = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^I = 15 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^{II} = 10 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $Z = 1,5$ ),  $k_2 = 10 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $K_c$  ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ ): (1) nevratná reakce ( $K_c \rightarrow \infty$ ), (2) 10 000, (3) 1000, (4) 100, (5) 10

V případě nízkých hodnot rovnovážné konstanty  $K_c$  dochází k silnému vlivu zpětné reakce a výsledný efekt chemické reakce na zvýšení účinku dialyzéru je pouze malý. Chemickou rovnováhu je možné posunout ve prospěch produktů reakce použitím velkého přebytku reaktivní složky B ve stripovacím roztoku. Vliv nadbytku reaktivní složky na účinek dialyzéru pro různé hodnoty rovnovážné konstanty je demonstrován na Obr. 5.16.

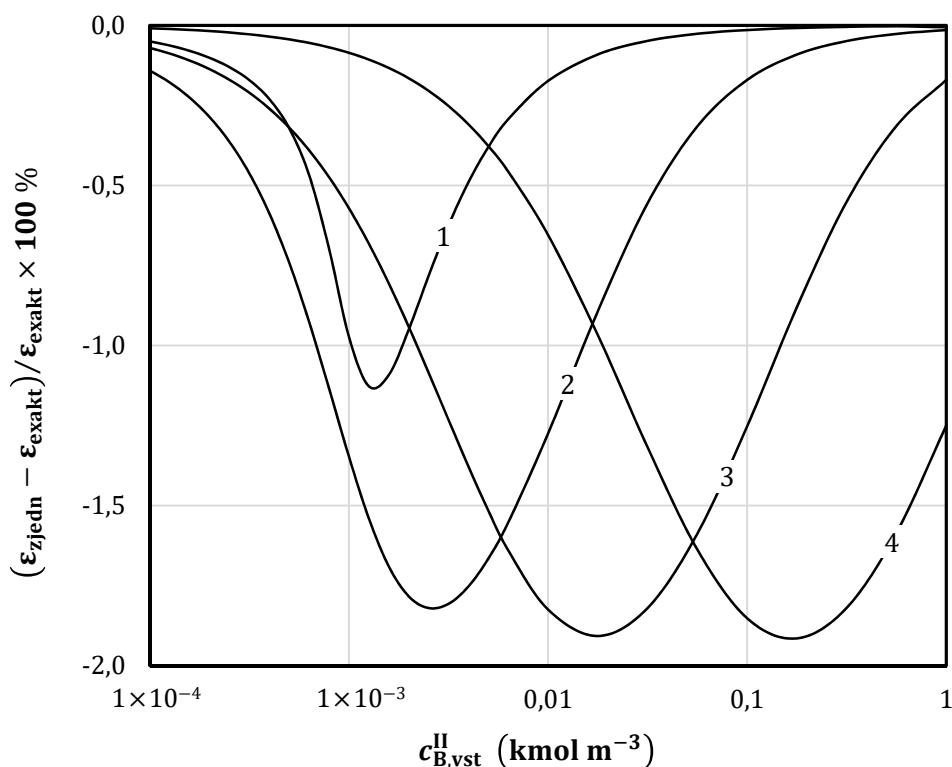


**Obr. 5.16:** Vliv nadbytku reaktivní složky B na účinek dialyzéru v případě vratné reakce:  $c_{A,vst}^I = 1 \times 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3}$ ,  $D_{AM} = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^I = 15 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^{II} = 10 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $Z = 1,5$ ),  $k_2 = 10 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $K_c$  ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ ): (1) nevratná reakce ( $K_c \rightarrow \infty$ ), (2) 1000, (3) 100, (4) 10, (5) 1

Optimální vstupní koncentrace reaktivní složky B a průtok stripovacího roztoku závisí na požadovaném cíli separace a způsobu následného zpracování stripovacího roztoku opouštějícího dialyzér. Ačkoli může být účinek dialyzéru významně zvýšen použitím velkého nadbytku reaktivní složky ve stripovacím roztoku, přináší tento postup nevýhodu spojenou se zvýšenou spotřebou této složky a současně s velkou zbytkovou koncentrací této složky ve stripovacím roztoku opouštějícím dialyzér. Tato skutečnost může mít za následek nutnost následné úpravy vystupujícího stripovacího roztoku, např. neutralizaci. Pokud je cílem separace získání složky transportované membránou, může být výhodné vedení dialýzy při vysokých hodnotách průtokového poměru  $Z$  (poměr objemového průtoku nástřiku a stripovacího roztoku). V takových případech je objem vystupujícího stripovacího roztoku zpracovaný za jednotku času menší než objem nástřiku a koncentrace produktu ve vystupujícím stripovacím roztoku může být vyšší než koncentrace složky transportované membránou ve vstupním nástřiku. Jak bylo ukázáno v odst. 5.4.1, tento poměr koncentrací se může limitně blížit až hodnotě průtokového poměru  $Z$ .

### 5.4.3 Modelování založené na využití konceptu reakčního faktoru

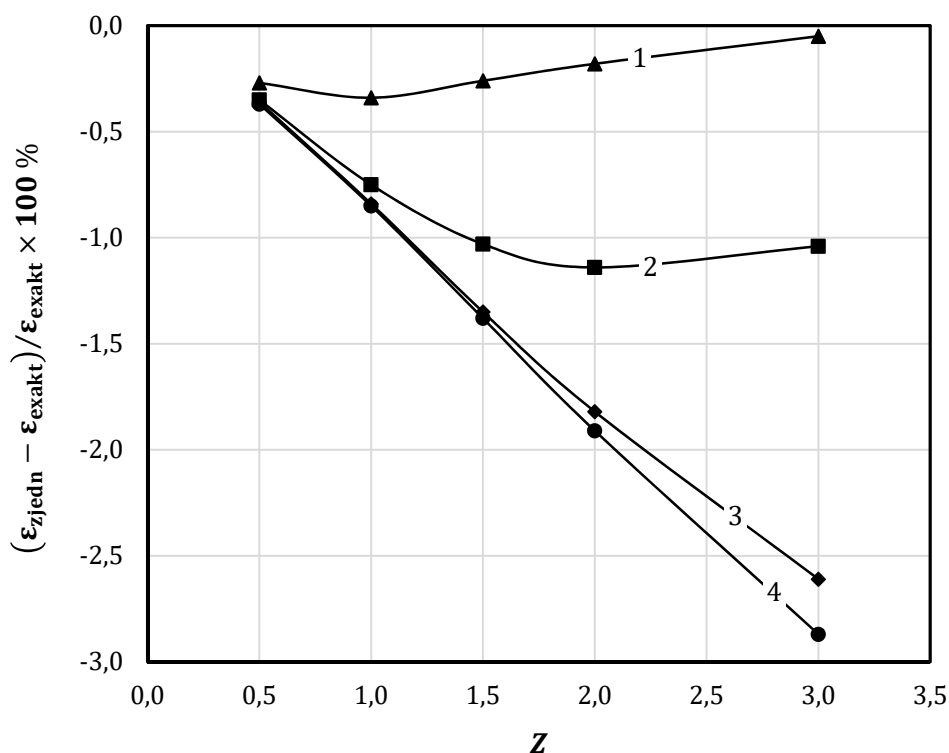
Výsledky prezentované v odst. 5.4.2 byly získány na základě numerického řešení exaktního matematického modelu kontinuálního dialyzéru. Pro vyhodnocení přesnosti zjednodušeného modelu založeného na využití konceptu reakčního faktoru byl proveden výpočet účinku dialyzéru na základě numerického řešení exaktního i zjednodušeného modelu a pro každou kombinaci vstupních proměnných modelu byla stanovena relativní odchylka výsledku jako  $\frac{\varepsilon_{zjedn} - \varepsilon_{exakt}}{\varepsilon_{exakt}} \times 100 \%$ . Typický průběh relativní odchylky s rostoucí vstupní koncentrací reaktivní složky B ve stripovacím roztoku pro případ nevratné reakce druhého řádu je demonstrován na Obr. 5.17. Parametrem křivek jsou hodnoty rychlostní konstanty reakce  $k_2$ .



**Obr. 5.17:** Relativní odchylka účinku dialyzéru získaného na základě zjednodušeného modelu od výsledků získaných na základě exaktního matematického modelu v případě nevratné reakce:  $c_{A,vst}^I = 1 \times 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3}$ ,  $D_{AM} = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^I = 15 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^{II} = 7,5 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $Z = 2$ ),  $k_2$  ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ): (1) 10, (2) 1, (3) 0,1, (4) 0,01

Z Obr. 5.17 je patrná existence maximální (záporné) odchylky mezi oblastí nízkých a vysokých vstupních koncentrací reaktivní složky. Vedle obecného zjednodušení modelu, které spočívá v zanedbání exaktního modelování reaktivního transportu složek v kapalném filmu na stripovací straně membrány, představuje významný zdroj odchylek výsledků řešení obou

modelů také skutečnost, že všechna přibližná řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu byla odvozena za předpokladu zanedbatelné koncentrace transportované složky v jádru kapaliny ( $c_A^{\text{II}} = 0$ ). Tento předpoklad je lépe splněn pro vyšší koncentrace reaktivní složky ve stripovacím roztoku a rychlé reakce. Naopak pro nízké koncentrace reaktivní složky dojde k vyčerpání složky v krátké vzdálenosti od vstupu stripovacího roztoku do dialyzéru (rychlé reakce) nebo probíhající chemická reakce nemá významný vliv na transport složky (pomalé reakce). V obou případech je vliv chemické reakce na účinek dialyzéru malý a řešení obou modelů (exaktního i zjednodušeného) poskytne hodnoty účinku dialyzéru, které se budou limitně blížit případu kontinuálního protiproudého dialyzéru bez chemické reakce ve stripovacím roztoku. Maximální relativní odchylky, které odpovídají lokálním minimům na křivkách na Obr. 5.17, byly vyneseny do grafu na Obr. 5.18 pro různé hodnoty průtokového poměru  $Z$  a rychlostní konstanty  $k_2$ .

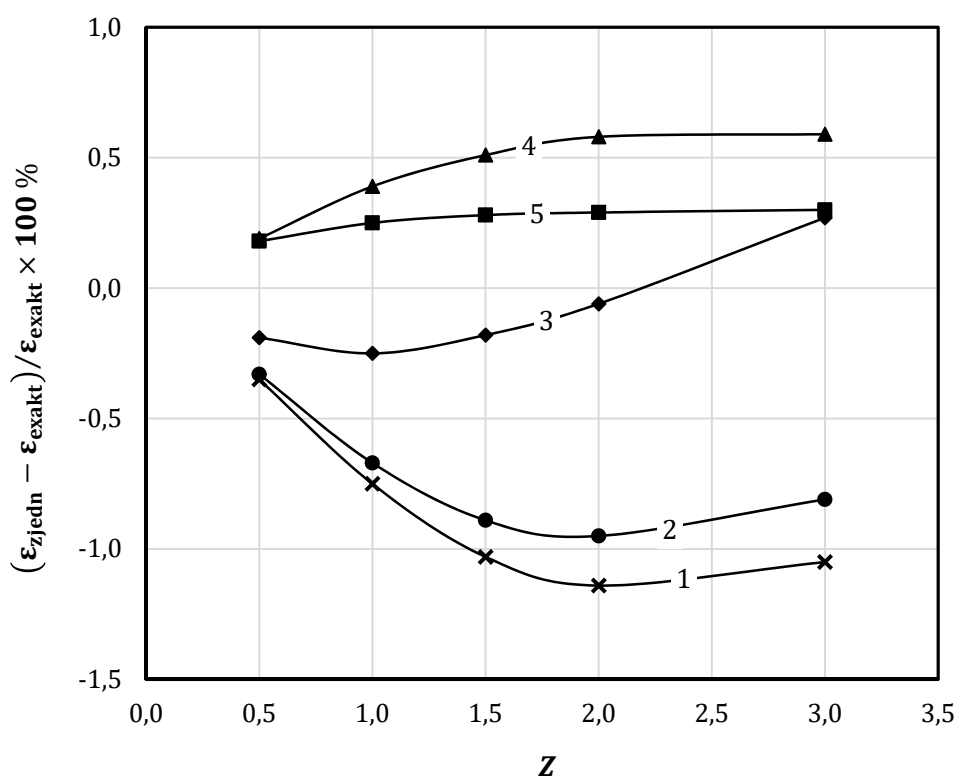


**Obr. 5.18:** Maximální relativní odchylka účinku dialyzéru získaného na základě zjednodušeného modelu od výsledků získaných na základě exaktního matematického modelu v případě nevratné reakce:  $c_{A,vst}^1 = 1 \times 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3}$ ,  $D_{AM} = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^I = 15 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^{\text{II}} = (5 \times 10^{-9} - 30 \times 10^{-9}) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $Z = 0,5-3$ ),  $k_2$  ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ): (1) 100, (2) 10, (3) 1, (4) 0,1

Z Obr. 5.18 je zřejmé, že maximální relativní odchylky výsledků obou modelů jsou pro rychlé reakce nízké. K růstu maximální relativní odchylky dochází při nízkých hodnotách rychlostní

konstanty  $k_2$  a vyšších hodnotách průtokového poměru  $Z$ . V případě pomalých reakcí nebývá splněn předpoklad zanedbatelné koncentrace transportované složky ve stripovacím roztoku. Vyšší hodnoty průtokového poměru jsou navíc charakterizovány malým objemovým průtokem stripovacího roztoku ( $\dot{V}^{\text{II}} < \dot{V}^{\text{I}}$ ), a tedy i zvýšením tloušťky kapalného filmu na stripovací straně membrány. S růstem tloušťky kapalného filmu se pak zanedbání exaktního modelování reaktivního transportu složek v kapalném filmu projeví v odchylce výsledků obou modelů.

Vyhodnocení maximálních relativních odchylek exaktního a zjednodušeného modelu kontinuálního protiproudého dialyzéru bylo provedeno i pro případ vratné reakce ve stripovacím roztoku. Grafické vyhodnocení je prezentováno na Obr. 5.19, kde jsou znázorněny maximální relativní odchylky pro různé hodnoty průtokového poměru  $Z$  a rovnovážné konstanty  $K_c$ . Křivka «1» na Obr. 5.19 odpovídá křivce «2» na Obr. 5.18. Lze konstatovat, že zjištěné maximální relativní odchylky exaktního a zjednodušeného modelu jsou v případě vratné reakce probíhající ve stripovacím roztoku obecně menší než v případě nevratné reakce.



**Obr. 5.19:** Maximální relativní odchylka účinku dialyzéru získaného na základě zjednodušeného modelu od výsledků získaných na základě exaktního matematického modelu v případě vratné reakce:  $c_{A,vst}^I = 1 \times 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3}$ ,  $D_{AM} = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^{\text{I}} = 15 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{V}^{\text{II}} = (5 \times 10^{-9} - 30 \times 10^{-9}) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $Z = 0,5-3$ ),  $k_2 = 10 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $K_c (\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1})$ : (1) nevratná reakce ( $K_c \rightarrow \infty$ ), (2) 10 000, (3) 1000, (4) 100, (5) 10

Hlavní výhodou zjednodušeného matematického modelu kontinuálního protiproudého dialyzéru založeného na využití konceptu reakčního faktoru je jeho relativní jednoduchost, která se projeví zásadním zvýšením rychlosti prováděných výpočtů. Použití zjednodušeného modelu je vhodné především v případě rychlých reakcí, při kterých jsou zjednodušující předpoklady lépe splněny a odchylky od výsledků získaných na základě řešení exaktního matematického modelu jsou tedy malé.



## 6 ZÁVĚR

Disertační práce je zaměřena na matematické modelování a numerickou analýzu dialýzy doprovázené chemickou reakcí a využití konceptu reakčního faktoru pro kvantifikaci vlivu chemické reakce na rychlost transportu složky.

První část práce se zabývá studiem analogického problému absorpce doprovázené rychlou nevratnou reakcí druhého řádu, která probíhá kompletně v kapalném filmu. Analytické řešení tohoto klasického problému není dostupné, avšak pro reakční faktor rychlé nevratné reakce druhého řádu byla publikována celá řada přibližných řešení ve tvaru  $E_2 = f(E_2, Ha, E_2^\infty)$  (implicitní tvar řešení), resp.  $E_2 = f(Ha, E_2^\infty)$  (explicitní tvar řešení). Formulace bezrozměrných parametrů  $Ha$  (Hattovo kritérium) a  $E_2^\infty$  (reakční faktor okamžité nevratné reakce druhého řádu) vyplývá z odvození bezrozměrných bilančních rovnic daného problému (60) a (61). Přestože problému absorpce doprovázené rychlou nevratnou reakcí druhého řádu byla v minulosti věnována značná pozornost, rešerše literárních pramenů ukázala, že vyhodnocení přesnosti jednotlivých přibližných řešení na základě porovnání s výsledky přesného numerického řešení na dostatečně rozsáhlé množině hodnot reakčního faktoru dosud chybělo. Toto vyhodnocení je součástí předkládané práce a bylo provedeno na základě vlastního numerického řešení problému pro 12 753 kombinací parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$  za předpokladu platnosti filmové teorie s použitím vypracovaného efektivního algoritmu založeného na metodě střelby.

Souhrnné vyhodnocení přesnosti jednotlivých přibližných řešení je uvedeno v Tab. 5.2, ze které je také zřejmé, že všechna studovaná přibližná řešení pro reakční faktor rychlé nevratné reakce druhého řádu vykazují maximální relativní odchylku od přesného numerického řešení menší než 10 %. Podrobné grafické vyhodnocení přesnosti jednotlivých přibližných řešení pro jednotlivé kombinace parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$  je pak prezentováno na Obr. A.1–A.11 v Příloze A. Za nejpřesnější řešení, které je platné pro všechny kombinace parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ , je možné považovat řešení autorů van Krevelen a Hoftijzer [67] s maximální zjištěnou relativní odchylkou 2,8 %. Dále byla navržena modifikace přibližného řešení autora DeCoursey [73] odvozeného pro teorii obnovování povrchu zavedením korekčního faktoru (238). Maximální zjištěná relativní odchylka modifikovaného řešení od přesného numerického řešení činí 2,2 %. Toto modifikované řešení, které je platné pro všechny kombinace parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ , tak představuje nejpřesnější přibližné řešení pro reakční faktor rychlé nevratné reakce druhého řádu, které bylo dosud pro filmovou teorii odvozeno.

Druhá část práce se zabývá studiem problému dialýzy, která je doprovázena rychlou nevratnou reakcí druhého řádu transportované složky v membráně s reaktivní složkou, která je přítomna ve stripovacím roztoku a je transportována membránou v opačném směru. Tento problém je popsán bezrozměrnými bilančními rovnicemi (74) a (75), které jsou formálně identické s rovnicemi (60) a (61), popisujícími klasický problém absorpce doprovázené chemickou reakcí v kapalném filmu. Oba problémy se však liší ve formulaci okrajové podmínky pro reaktivní složku na levém okraji rovinné vrstvy (kapalný film, membrána).

Pozornost je nejprve věnována případu transportu složky s lineárním koncentračním profilem reaktivní složky v membráně, který představuje jeden z limitních případů dialýzy s chemickou reakcí v membráně. Pro tento případ bylo odvozeno přibližné řešení pro reakční faktor ve tvaru

$$E_{1M} = \sqrt[4]{1 + 0,282 \times Ha_M^{8/3}} \quad (241)$$

Maximální zjištěná relativní odchylka přibližného řešení (241) od přesného numerického řešení problému činí 1,49 %.

Problém dialýzy s obecným koncentračním profilem reaktivní složky v membráně byl studován na základě numerického řešení problému pro 16 243 kombinací parametrů  $Ha_M$  a  $E_{2M}^\infty$ . Z grafické reprezentace závislosti  $E_{2M} = f(Ha_M, E_{2M}^\infty)$  na Obr. 5.5 je patrné její asymptotické chování v oblastech, které odpovídají limitním případům tohoto problému, tedy  $E_{2M} \rightarrow E_{1M}$  pro nízké hodnoty Hattova kritéria  $Ha_M$  (oblast s lineárním koncentračním profilem reaktivní složky v membráně) a  $E_{2M} \rightarrow E_{2M}^\infty$  pro  $Ha_M > 8 \times (E_{2M}^\infty)^{3/2}$  (oblast okamžité reakce).

Pro případ dialýzy s obecným koncentračním profilem reaktivní složky byla odvozena dvě přibližná řešení pro reakční faktor, vycházející z analogie problému dialýzy s chemickou reakcí v membráně a problému absorpce s chemickou reakcí v kapalném filmu, pro který je k dispozici řada přibližných řešení pro reakční faktor, a z formulace přibližného řešení pro reakční faktor v případě dialýzy s lineárním koncentračním profilem reaktivní složky v membráně (241). První navrhované přibližné řešení lze zapsat jako

$$\left(\frac{1}{E_{2M} - 1}\right)^{1,95} = \left(\frac{1}{E_{2M}^\infty - 1}\right)^{1,95} + \left(\frac{1}{E_{1M} - 1}\right)^{1,95} \quad (246)$$

Přibližné řešení (246) odpovídá tvaru přibližného řešení autorů Wellek a kol. [75] pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu. Hodnota exponentu

v rovnici (246) byla stanovena minimalizací maximální odchylky rovnice na množině hodnot reakčního faktoru, které byly získány numerickým řešením modelu. Zjištěná maximální odchylka přibližného řešení (246) od výsledků přesného numerického řešení činí 6,8 %.

Druhé navrhované přibližné řešení vychází z analogie s přibližným řešením pro reakční faktor autorů van Krevelen a Hoftijzer [67], Hikita a Asai [68] a DeCoursey [73] a lze je zapsat ve tvaru kvartické rovnice

$$E_{2M}^4 + \frac{0,282 \times Ha_M^{8/3}}{E_{2M}^\infty - 1} E_{2M} - \left( 1 + \frac{0,282 \times Ha_M^{8/3}}{E_{2M}^\infty - 1} E_{2M}^\infty \right) = 0 \quad (244)$$

Zjištěná maximální odchylka přibližného řešení (244) od výsledků přesného numerického řešení činí 1,9 %.

Třetí část práce se zabývá matematickým modelováním kontinuálního protiproudého dialyzéru, v jehož stripovacím roztoku probíhá nevratná nebo vratná reakce druhého řádu. S využitím sestaveného matematického modelu byl studován vliv chemické reakce na účinek dialyzéru. Maximálního možného zvýšení účinku dialyzéru je možné dosáhnout v případě okamžité nevratné reakce a nadbytku reaktivní složky ve stripovacím roztoku, a to vlivem maximalizace hnací síly transportu a eliminace odporu proti transportu hmoty v kapalném filmu na stripovací straně membrány. Nejvýznamnějšího zvýšení účinku dialyzéru lze dosáhnout zejména pro vyšší hodnoty průtokového poměru  $Z$ . Pro  $Z > 1$  může navíc v závislosti na počtu převodových jednotek dialyzéru dojít až k  $Z$ -násobnému zakoncentrování reakčního produktu  $P$  vzhledem ke vstupní koncentraci výchozí transportované složky v nástřiku. Této skutečnosti může být prakticky využito při odstraňování složek ze zředěných roztoků a jejich získávání ze stripovacího roztoku. Bylo však také zjištěno, že přítomnost chemické reakce ve stripovacím roztoku nemůže kompenzovat nedostatečnou plochu membrány pro dané provozní podmínky.

Zvýšení účinku dialyzéru může být limitováno malou hodnotou rychlostní konstanty (pomalé reakce) nebo rovnovážné konstanty (vratné reakce). Tento vliv může být částečně potlačen použitím nadbytku reaktivní složky ve stripovacím roztoku.

Na základě zjednodušení exaktního matematického modelu kontinuálního protiproudého dialyzéru s využitím konceptu reakčního faktoru pro kvantifikaci vlivu chemické reakce na rychlost transportu složky v kapalném filmu na stripovací straně membrány byl odvozen zjednodušený model dialyzéru. Toto zjednodušení vedlo k významné redukci numerického schématu a zásadnímu zvýšení rychlosti prováděných numerických výpočtů. Použití zjednodušeného modelu je vhodné především v případě rychlých reakcí, při kterých jsou odchylky od výsledků získaných na základě řešení exaktního matematického modelu malé.

## LITERATURA

- [1] MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Second Edition. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. ISBN 0-7923-4247-X.
- [2] URAGAMI, T. *Science and Technology of Separation Membranes*. Chichester: Wiley, 2017. ISBN 978-1-118-93254-4.
- [3] NAGY, E. *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer*. Second Edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. ISBN 978-0-12-813722-2.
- [4] BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. Third Edition. Chichester: Wiley, 2012. ISBN 978-0-470-74372-0.
- [5] SATA, T. *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004. ISBN 0-85404-590-2.
- [6] LUO, J., WU, C., XU, T., WU, Y. Diffusion dialysis – concept, principle and applications. *J. Membr. Sci.* 2011, **366**, 1–16. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.10.028.
- [7] SCHLOSSER, Š., KERTÉSZ, R., MARTÁK, J. Recovery and separation of organic acids by membrane-based solvent extraction and pertraction: An overview with a case study on recovery of MPCA. *Sep. Purif. Technol.* 2005, **41**, 237–266. DOI: 10.1016/j.seppur.2004.07.019.
- [8] KLAASSEN, R., FERON, P., JANSEN, A. Membrane contactor applications. *Desalination*. 2008, **224**, 81–87. DOI: 10.1016/j.desal.2007.02.083.
- [9] PABBY, A. K., SASTRE, A. M. State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes. *J. Membr. Sci.* 2013, **430**, 263–303. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.11.060.
- [10] RIEDL, W. Membrangestützte Flüssig/Flüssig-Extraktion – Wo stehen wir heute? *Chem. Ing. Tech.* 2019, **91**, 1544–1553. DOI: 10.1002/cite.201900070.
- [11] GRAHAM, T. Liquid diffusion applied to analysis. *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1861, **151**, 183–224. DOI: 10.1098/rstl.1861.0011.

- [12] KESSLER, S. B., KLEIN, E. Dialysis. In: HO, W. S. W., SIRKAR, K. K. *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. S. 161–215. ISBN 0-442-23747-2.
- [13] LOPOT, F. Princip umělé ledviny: dialyzátor. *Stěžeň*. 2012, **3**, 16–22. ISSN 1210-0153.
- [14] MOONEN, H., NIEFIND, H. J. Alcohol reduction in beer by means of dialysis. *Desalination*. 1982, **41**, 327–335. DOI: 10.1016/S0011-9164(00)88733-0.
- [15] BRÁNYIK, T., SILVA, D. P., BASZCZYŃSKI, M., LEHNERT, R., ALMEIDA E SILVA, J. B. A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. *J. Food Eng.* 2012, **108**, 493–506. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.09.020.
- [16] MANGINDAAN, D., KHOIRUDDIN, K., WENTEN, I. G. Beverage dealcoholization processes: Past, present, and future. *Trends Food Sci. Technol.* 2018, **71**, 36–45. DOI: 10.1016/j.tifs.2017.10.018.
- [17] BROOKES, P. R., LIVINGSTON, A. G. Aqueous-aqueous extraction of organic pollutants through tubular silicone rubber membranes. *J. Membr. Sci.* 1995, **104**, 119–137. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00020-D.
- [18] WIJMANS, J. G., BAKER, R. W. The solution-diffusion model: a review. *J. Membr. Sci.* 1995, **107**, 1–21. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00102-I.
- [19] NAGY, E. Nonlinear, coupled mass transfer through a dense membrane. *Desalination*. 2004, **163**, 345–354. DOI: 10.1016/S0011-9164(04)90207-X.
- [20] PALATÝ, Z., BENDO VÁ, H. Transport of nitric acid through anion-exchange membrane in the presence of sodium nitrate. *J. Membr. Sci.* 2011, **372**, 277–284. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.02.006.
- [21] HWANG, S.-T. Nonequilibrium thermodynamics of membrane transport. *AIChE J.* 2004, **50**, 862–870. DOI: 10.1002/aic.10082.
- [22] KRISHNA, R., WESSELINGH, J. A. The Maxwell–Stefan approach to mass transfer. *Chem. Eng. Sci.* 1997, **52**, 861–911. DOI: 10.1016/S0009-2509(96)00458-7.
- [23] IZÁK, P., BARTOVSKÁ, L., FRIESS, K., ŠÍPEK, M., UCHYTIL, P. Description of binary liquid mixtures transport through non-porous membrane by modified M–S equations. *J. Membr. Sci.* 2003, **214**, 293–309. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00580-X.

- [24] YEH, H. M., CHEN, Y. K. Membrane extraction through cross-flow rectangular modules. *J. Membr. Sci.* 2000, **170**, 235–242. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00366-X.
- [25] YEH, H. M., HSIEH, M. J. Analysis of membrane dialysis through rectangular mass exchangers. *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.* 2003, **34**, 381–386.
- [26] YEH, H. M., CHANG, Y. H. Mass transfer for dialysis through parallel-flow double-pass rectangular membrane modules. *J. Membr. Sci.* 2005, **260**, 1–9. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.03.003.
- [27] YEH, H. M. Numerical analysis of mass transfer in double-pass parallel-plate dialyzers with external recycle. *Comput. Chem. Eng.* 2009, **33**, 815–821. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2008.12.006.
- [28] YEH, H. M., CHENG, T. W., CHEN, K. H. Dialysis in parallel-flow rectangular membrane modules with external reflux for improved performance. *Membr. Water Treat.* 2010, **1**, 159–169. DOI: 10.12989/mwt.2010.1.2.159.
- [29] YEH, H. M. Numerical analysis of mass transfer in countercurrently parallel-flow rectangular dialyzer with internal recycle for improved performance. *Tamkang J. Sci. Eng.* 2011, **14**, 351–358.
- [30] YEH, H. M., HSU, C. W. Analysis of mass transfer in parallel-flow dialyzer with internal recycle for improved performance. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2013, **73**, 129–134. DOI: 10.1016/j.cep.2013.09.002.
- [31] PALATÝ, Z. Dialýza a její modifikace. In: *Membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. S. 265–278. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [32] MICHAELS, A. S. Operating parameters and performance criteria for hemodialyzers and other membrane-separation devices. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.* 1966, **12**, 387–392.
- [33] YEH, H. M., HO, C. D., CHIANG, C. S., CHEN, C. H. Modified correction-factor analysis for mass transfer in double-pass rectangular membrane modules. *Can. J. Chem. Eng.* 2013, **91**, 499–505. DOI: 10.1002/cjce.21655.

- [34] PALATÝ, Z., ŽÁKOVÁ, A. Modelling the flow of liquid in continuous dialyzer. *J. Membr. Sci.* 1998, **139**, 67–74. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00244-5.
- [35] PALATÝ, Z., BENDO VÁ, H. Modeling and numerical analysis of counter-current dialyzer at steady state. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2010, **49**, 29–34. DOI: 10.1016/j.cep.2009.11.001.
- [36] PALATÝ, Z., ŽÁKOVÁ, A., PETŘÍK, P. A simple treatment of mass transfer data in continuous dialyzer. *Chem. Eng. Process.* 2006, **45**, 806–811. DOI: 10.1016/j.cep.2006.03.009.
- [37] PALATÝ, Z., ŽÁKOVÁ, A., PRCHAL, P. Continuous dialysis of carboxylic acids. Permeability of Neosepta-AMH membrane. *Desalination.* 2007, **216**, 345–355. DOI: 10.1016/j.desal.2006.09.029.
- [38] PALATÝ, Z., ŽÁKOVÁ, A., STOČEK, P., BENDO VÁ, H. Continuous dialysis of citric acid: Solubility and diffusivity in Neosepta-AMH membrane. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2008, **22**, 169–177.
- [39] PALATÝ, Z., STOČEK, P., BENDO VÁ, H., PRCHAL, P. Continuous dialysis of carboxylic acids: Solubility and diffusivity in Neosepta-AMH membranes. *Desalination.* 2009, **243**, 65–73. DOI: 10.1016/j.desal.2008.04.015.
- [40] BENDO VÁ, H., PALATÝ, Z., ŽÁKOVÁ, A. Continuous dialysis of inorganic acids: permeability of Neosepta-AFN membrane. *Desalination.* 2009, **240**, 333–340. DOI: 10.1016/j.desal.2007.10.096.
- [41] PALATÝ, Z., BENDO VÁ, H. Determination of diffusivity from steady-state mass transfer measurements in a continuous dialyzer under conditions of non-zero solution flux through a membrane. *Chem. Eng. Technol.* 2009, **32**, 1909–1915. DOI: 10.1002/ceat.200900186.
- [42] PALATÝ, Z., BENDO VÁ, H. Continuous dialysis of sulphuric acid and magnesium sulphate. *Sep. Purif. Technol.* 2011, **76**, 400–406. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.11.011.
- [43] PALATÝ, Z., BENDO VÁ, H. Continuous dialysis of sulphuric acid in the presence of zinc sulphate. *Chem. Pap.* 2011, **65**, 233–241. DOI: 10.2478/s11696-011-0007-4.

- [44] BENDO VÁ, H., PALATÝ, Z. Continuous separation of an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CuSO<sub>4</sub> mixture by diffusion dialysis. *Chem. Eng. Technol.* 2011, **34**, 217–224. DOI: 10.1002/ceat.201000381.
- [45] PALATÝ, Z., BENDO VÁ, H. Continuous dialysis of sulphuric acid and sodium sulphate mixture. *J. Membr. Sci.* 2016, **497**, 36–46. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.07.017.
- [46] PALATÝ, Z., BENDO VÁ, H. Continuous dialysis of mixture of inorganic acids. *Sep. Purif. Technol.* 2017, **172**, 277–284. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.08.020.
- [47] SCHMIDT-TRAUB, H., GÓRAK, A. Integrated Reaction and Separation Operations: Modelling and Experimental Validation. Berlin: Springer, 2006. ISBN 978-3540-30148-6.
- [48] NEKOVÁŘ, P. *Difúzní procesy*. Praha: VŠCHT, 1988.
- [49] MANSOURIZADEH, A., ISMAIL, A. F. Hollow fiber gas–liquid membrane contactors for acid gas capture: A review. *J. Hazard. Mater.* 2009, **171**, 38–53. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.026.
- [50] HOFF, K. A., SVENDSEN, H. F. Membrane contactors for CO<sub>2</sub> absorption – Application, modeling and mass transfer effects. *Chem. Eng. Sci.* 2014, **116**, 331–341. DOI: 10.1016/j.ces.2014.05.001.
- [51] ZHAO, S., FERON, P. H. M., DENG, L. FAVRE, E., CHABANON, E., YAN, S., HOU, J., CHEN, V., QI, H. Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments. *J. Membr. Sci.* 2016, **511**, 180–206. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.03.051.
- [52] HUANG, H., YANG, S. T., RAMEY, D. E. A hollow-fiber membrane extraction process for recovery and separation of lactic acid from aqueous solution. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2004, **114**, 671–688. DOI: 10.1385/ABAB:114:1-3:671.
- [53] DE SITTER, K., GARCIA-GONZALES, L., MATASSA, C., BERTIN, L., DE WEVER, H. The use of membrane based reactive extraction for the recovery of carboxylic acids from thin stillage. *Sep. Purif. Technol.* 2018, **206**, 177–185. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.06.001.



- [54] CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. Second edition. Oxford: Clarendon Press, 1975. ISBN 0-19-853344-6.
- [55] DANCKWERTS, P. V. *Gas-Liquid Reactions*. New York: McGraw-Hill, 1970. ISBN 007015287X.
- [56] YILDIRIM, Ö., KISS, A. A., HÜSER, N., LESSMANN, K., KENIG, E. Y. Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities. *Chem. Eng. J.* 2012, **213**, 371–391. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.121.
- [57] CUSSLER, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Third Edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. ISBN 978-0-521-87121-1.
- [58] GLASSCOCK, D. A., ROCHELLE, G. T. Numerical simulation of theories for gas absorption with chemical reaction. *AIChE J.* 1989, **35**, 1271–1281. DOI: 10.1002/aic.690350806.
- [59] WHITMAN, W. G. A preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption. *Chem. Metal. Eng.* 1923, **29**, 146–148.
- [60] HIGBIE, R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 1935, **31**, 365–389.
- [61] DANCKWERTS, P. V. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Eng. Chem.* 1951, **43**, 1460–1467. DOI: 10.1021/ie50498a055.
- [62] LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. Third Edition. New York: Wiley, 1999. ISBN 0-471-25424-X.
- [63] FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B., DE WILDE, J. *Chemical Reactor Analysis and Design*. Third Edition. Hoboken: Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-56541-4.
- [64] PERRY, R. H., PIGFORD, R. L. Kinetics of gas-liquid reactions. Simultaneous absorption and chemical reaction. *Ind. Eng. Chem.* 1953, **45**, 1247–1253. DOI: 10.1021/ie50522a031.
- [65] BRIAN, P. L. T., HURLEY, J. F., HASSELTINE, E. H. Penetration theory for gas absorption accompanied by a second order chemical reaction. *AIChE J.* 1961, **7**, 226–231. DOI: 10.1002/aic.690070212.

- [66] PEARSON, J. R. A. Diffusion of one substance into a semi-infinite medium containing another with second-order reaction. *Appl. Sci. Res.* 1963, **11**, 321–340. DOI: 10.1007/BF03184618.
- [67] VAN KREVELEN, D. W., HOFTIJZER, P. J. Kinetics of gas–liquid reactions – Part I. General theory. *Rec. Trav. Chim.* 1948, **67**, 563–586. DOI: 10.1002/recl.19480670708.
- [68] HIKITA, H., ASAI, S. Gas absorption with ( $m, n$ )-th order irreversible chemical reaction. *Int. J. Chem. Eng.* 1964, **4**, 332–340.
- [69] PORTER, K. E. The effect of contact-time distribution on gas absorption with chemical reaction. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1966, **44**, T25–T36.
- [70] YERAMIAN, A. A., GOTTIFREDI, J. C., RONCO, J. J. Mass transfer with homogeneous second order irreversible reaction. A note on an explicit expression for the reaction factor. *Chem. Eng. Sci.* 1970, **25**, 1622–1625. DOI: 10.1016/0009-2509(70)85087-4.
- [71] DE SANTIAGO, M., FARINA, I. H. Mass transfer with second order reaction. Numerical solution. *Chem. Eng. Sci.* 1970, **25**, 744–747. DOI: 10.1016/0009-2509(70)85106-5.
- [72] KISHINEVSKII, M. K., KORMENKO, T. S., POPA, T. M. Kinetics of gas absorption. *Theor. Found. Chem. Eng.* 1971, **4**, 641.
- [73] DECOURSEY, W. J. Absorption with chemical reaction: development of a new relation for the Danckwerts model. *Chem. Eng. Sci.* 1974, **29**, 1867–1872. DOI: 10.1016/0009-2509(74)85003-7.
- [74] BALDI, G., SICARDI, S. A model for mass transfer with and without chemical reaction in packed towers. *Chem. Eng. Sci.* 1975, **30**, 617–624. DOI: 10.1016/0009-2509(75)80034-0.
- [75] WELLEK, R. M., BRUNSON, R. J., LAW, F. H. Enhancement factors for gas-absorption with second-order irreversible chemical reaction. *Can. J. Chem. Eng.* 1978, **56**, 181–186. DOI: 10.1002/cjce.5450560205.
- [76] KARLSSON, H. T., BJERLE, L. A general explicit enhancement factor for irreversible gas–liquid reactions with gas-side resistance. *Chem. Eng. Sci.* 1980, **35**, 1005–1007. DOI: 10.1016/0009-2509(80)85090-1.

- [77] LAST, W., STICHLMAIR, J. Determination of mass transfer parameters by means of chemical absorption. *Chem. Eng. Technol.* 2002, **25**, 385–391. DOI: 10.1002/1521-4125(200204)25:4<385::AID-CEAT385>3.0.CO;2-L.
- [78] OLANDER, D. R. Simultaneous mass transfer and equilibrium chemical reaction. *AIChE J.* 1960, **6**, 233–239. DOI: 10.1002/aic.690060214.
- [79] HUANG, C.-J., KUO, C.-H. Mathematical models for mass transfer accompanied by reversible chemical reaction. *AIChE J.* 1965, **11**, 901–910. DOI: 10.1002/aic.690110529.
- [80] ONDA, K., SADA, E., KOBAYASHI, T., FUJINE, M. Gas absorption accompanied by complex chemical reactions – I Reversible chemical reactions. *Chem. Eng. Sci.* 1970, **25**, 753–760. DOI: 10.1016/0009-2509(70)85110-7.
- [81] DECOURSEY, W. J. Enhancement factors for gas absorption with reversible reaction. *Chem. Eng. Sci.* 1982, **37**, 1483–1489. DOI: 10.1016/0009-2509(82)80005-5.
- [82] DECOURSEY, W. J., THRING, R. W. Effects of unequal diffusivities on enhancement factors for reversible and irreversible reaction. *Chem. Eng. Sci.* 1989, **44**, 1715–1721. DOI: 10.1016/0009-2509(89)80013-2.
- [83] HOGENDOORN, J. A., VAS BHAT, R. D., KUIPERS, J. A. M., VAN SWAAIJ, W. P. M., VERSTEEG, G. F. Approximation for the enhancement factor applicable to reversible reactions of finite rate in chemically loaded solutions. *Chem. Eng. Sci.* 1997, **52**, 4547–4559. DOI: 10.1016/S0009-2509(97)00298-4.
- [84] GASPAR, J., FOSBØL, P. L. A general enhancement factor model for absorption and desorption systems: A CO<sub>2</sub> capture case-study. *Chem. Eng. Sci.* 2015, **138**, 203–215. DOI: 10.1016/j.ces.2015.08.023.
- [85] GASPAR, J., FOSBØL, P. L. Practical enhancement factor model based on GM for multiple parallel reactions: Piperazine (PZ) CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Eng. Sci.* 2017, **158**, 257–266. DOI: 10.1016/j.ces.2016.10.033.
- [86] KLEIN, E., SMITH, J. K., WENDT, R. P., DESAI, S. V. Solute separations from water by dialysis. I. The separation of aniline. *Separ. Sci.* 1972, **7-3**, 285–292. DOI: 10.1080/00372367208058989

- [87] KLEIN, E., SMITH, J. K., WEAVER, R. E. C., WENDT, R. P., DESAI, S. V. Solute separations from water by dialysis. II. The separation of phenol by downstream conjugation. *Separ. Sci.* 1973, **8-5**, 585–592. DOI: 10.1080/00372367308057048.
- [88] HAN, S., FERREIRA, F. C., LIVINGSTON, A. Membrane aromatic recovery system (MARS) – a new membrane process for the recovery of phenols from wastewaters. *J. Membr. Sci.* 2001, **188**, 219–233. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00377-5.
- [89] FERREIRA, F. C., HAN, S., LIVINGSTON, A. G. Recovery of aniline from aqueous solution using the membrane aromatic recovery system (MARS). *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, **41**, 2766–2774. DOI: 10.1021/ie010746l.
- [90] FERREIRA, F. C., HAN, S., BOAM, A., ZHANG, S., LIVINGSTON, A. G. Membrane aromatic recovery system (MARS): lab bench to industrial pilot scale. *Desalination.* 2002, **148**, 267–273. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00709-9
- [91] FERREIRA, F. C., PEEVA, L., BOAM, A., ZHANG, S., LIVINGSTON, A. Pilot scale application of the Membrane Aromatic Recovery System (MARS) for recovery of phenol from resin production condensates. *J. Membr. Sci.* 2005, **257**, 120–133. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.08.038.
- [92] DASTGIR, M. G., PEEVA, L. G., LIVINGSTON, A. G. The performance of composite supported polymeric liquid membranes in the Membrane Aromatic Recovery System (MARS). *Chem. Eng. Sci.* 2005, **60**, 7034–7044. DOI: 10.1016/j.ces.2005.06.015.
- [93] TANABE, H., OKOCHI, H., IGAWA, M. Separation of weak acids and bases by neutralization dialysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, **34**, 2450–2454. DOI: 10.1021/ie00046a028.
- [94] ZHELEZNOV, A., WINDMÖLLER, D., KÖRNER, S., BÖDDEKER, K. W. Dialytic transport of carboxylic acids through an anion exchange membrane. *J. Membr. Sci.* 1998, **139**, 137–143. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00271-8.
- [95] KOJIMA, T., NISHIJIMA, K., MATSUKATA, M. Removal and recovery of phenol from FCC effluent. *J. Membr. Sci.* 1995, **102**, 43–47. DOI: 10.1016/0376-7388(94)00242-Q.
- [96] WANG, G., TANABE, H., IGAWA, M. Transport of glycine by neutralization dialysis. *J. Membr. Sci.* 1995, **106**, 207–211. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00094-S.

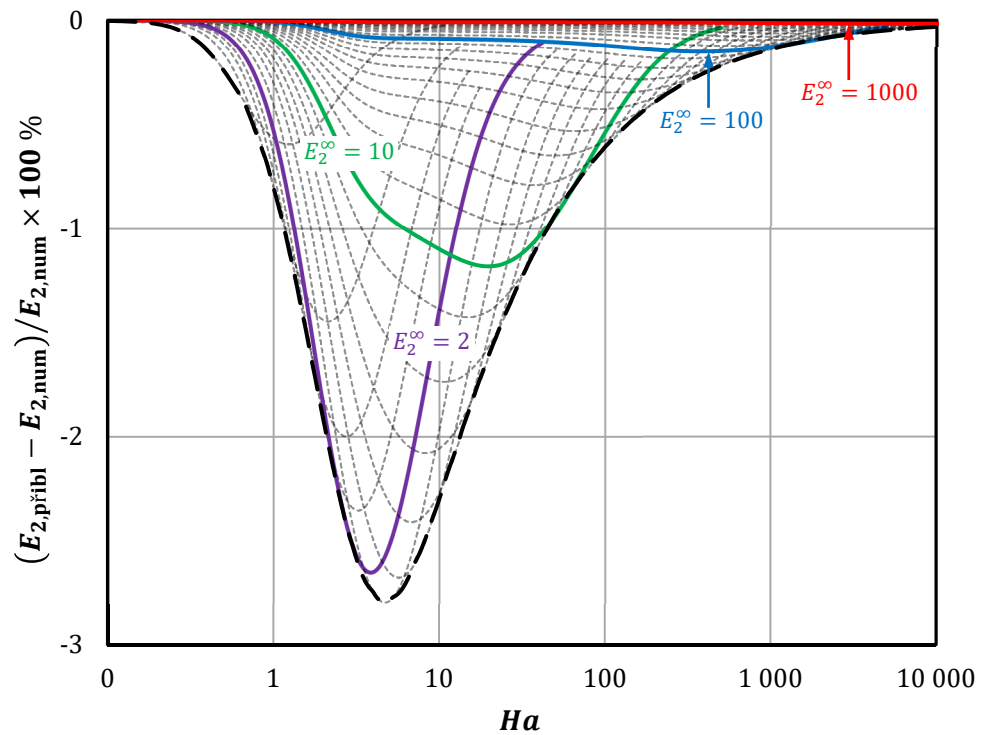
- [97] BENDO VÁ, H., PALATÝ, Z. Neutralization dialysis of oxalic acid. In: MARKOŠ, J., ed. *Proceedings of the 42nd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering*. Tatranské Matliare: Slovak Society of Chemical Engineering, 2016, s. 191–195. ISBN 978-80-89597-35-2.
- [98] ŠTĚPÁNEK, V., PALATÝ, Z., BENDO VÁ, H. Numerical analysis of dialysis with chemical reaction at steady state. Irreversible second-order reaction. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2015, **95**, 362–371. DOI: 10.1016/j.cep.2015.07.015.
- [99] POLYANIN, A. D., ZAITSEV, V. F. *Handbook of Ordinary Differential Equations: Exact Solutions, Methods, and Problems*. Third Edition. Boca Raton: Chapman & Hall/CRC, 2018. ISBN 978-1-4665-6937-9.
- [100] VALLÉE, O., SOARES, M. *Airy Functions and Applications to Physics*. London: Imperial College Press, 2004. ISBN 1-86094-478-7.
- [101] GREENSPAN, D. *Numerical Solution of Ordinary Differential Equations for Classical, Relativistic and Nano Systems*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. ISBN 978-3-527-40610-4.
- [102] RICE, R. G., DO, D. D. *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*. Second Edition. Hoboken: Wiley, 2012. ISBN 978-1-118-02472-9.
- [103] ŠTĚPÁNEK, V., PALATÝ, Z., BENDO VÁ, H. Modeling and numerical analysis of counter-current dialyzer with chemical reaction in stripping solution. *Chem. Eng. Sci.* 2020, **221**, 115641. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115641.
- [104] MAZUMDER, S. *Numerical Methods for Partial Differential Equations: Finite Difference and Finite Volume Methods*. London: Academic Press, 2016. ISBN 978-0-12-849894-1.
- [105] ŠTĚPÁNEK, V., PALATÝ, Z., BENDO VÁ, H. A critical comparison of approximate solutions for enhancement factor for irreversible second-order reaction. *Chem. Eng. Sci.* 2018, **191**, 410–419. DOI: 10.1016/j.ces.2018.07.003.
- [106] RÁDE, L., WESTERGRENN, B. *Mathematics Handbook for Science and Engineering*. Fifth Edition. Berlin: Springer, 2004. ISBN 978-3-642-05936-0.
- [107] POLYANIN, A. D., MANZHIROV, A. V. *Handbook of Mathematics for Engineers and Scientists*. Boca Raton: Chapman & Hall/CRC, 2007. ISBN 978-1-58488-502-3.

## PŘÍLOHY

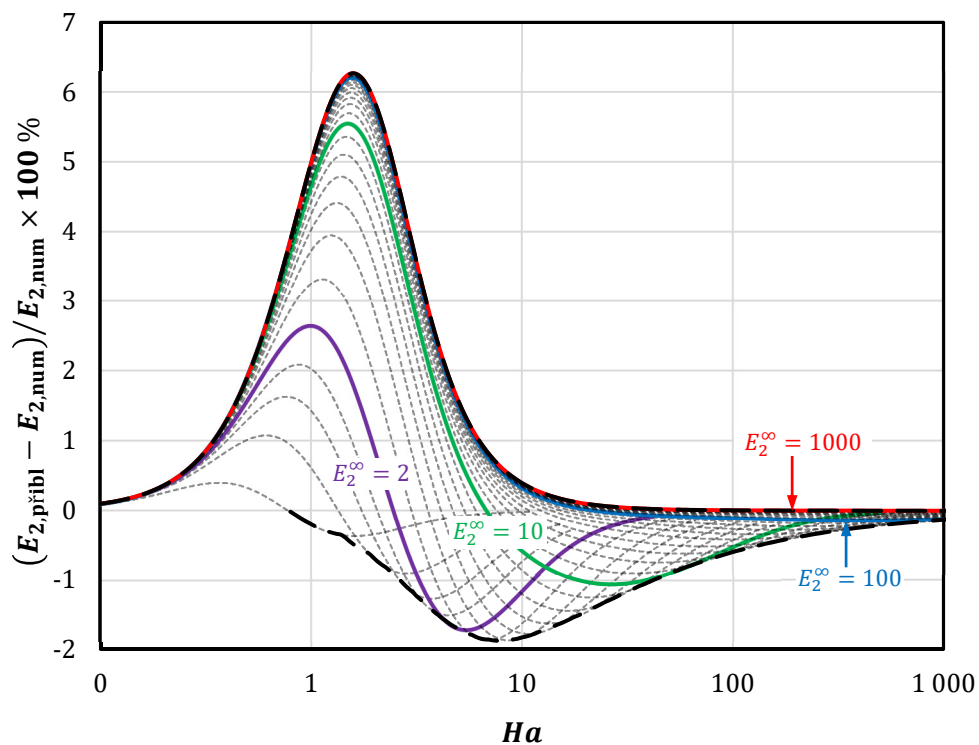
<b>Příloha A</b> – Grafické vyhodnocení přesnosti přibližných řešení pro reakční faktor rychlé nevratné reakce druhého řádu .....	135
<b>Příloha B</b> – Výpočet reakčního faktoru rychlé nevratné reakce druhého řádu na základě přibližného řešení autorů van Krevelen a Hoftijzer [67] .....	141
<b>Příloha C</b> – Výpočet reakčního faktoru nevratné reakce druhého řádu probíhající v membráně na základě přibližného řešení ve tvaru kvartické rovnice (244).....	144

## PŘÍLOHA A

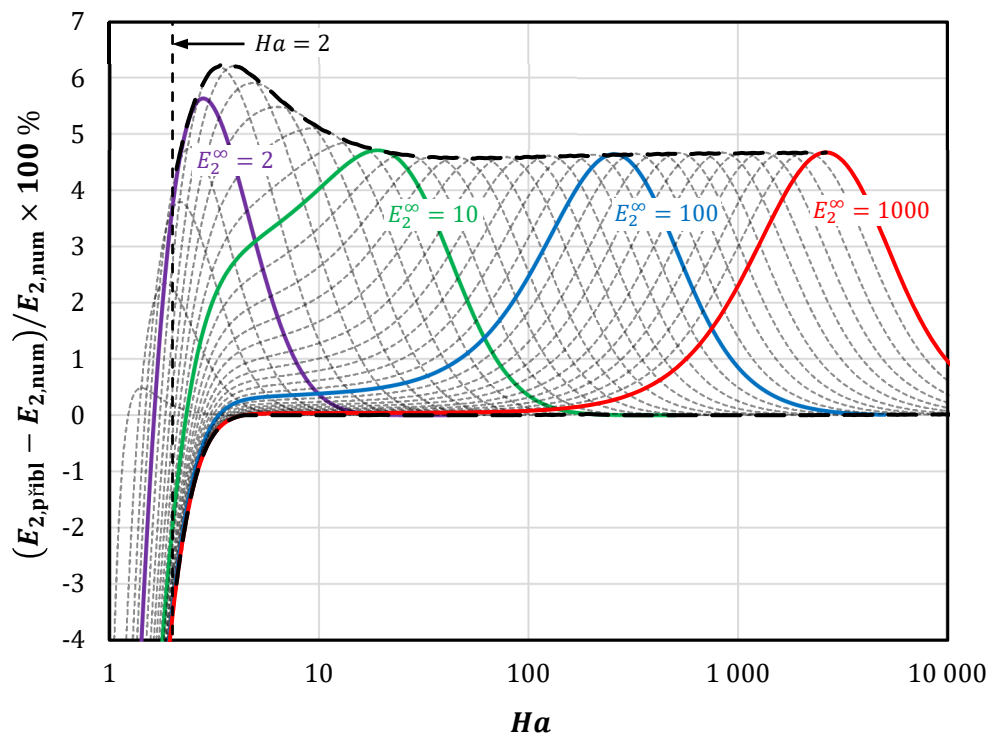
### Grafické vyhodnocení přesnosti přibližných řešení pro reakční faktor rychlé nevratné reakce druhého řádu



**Obr. A.1:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [67] (van Krevelen a Hoftijzer, 1948) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu

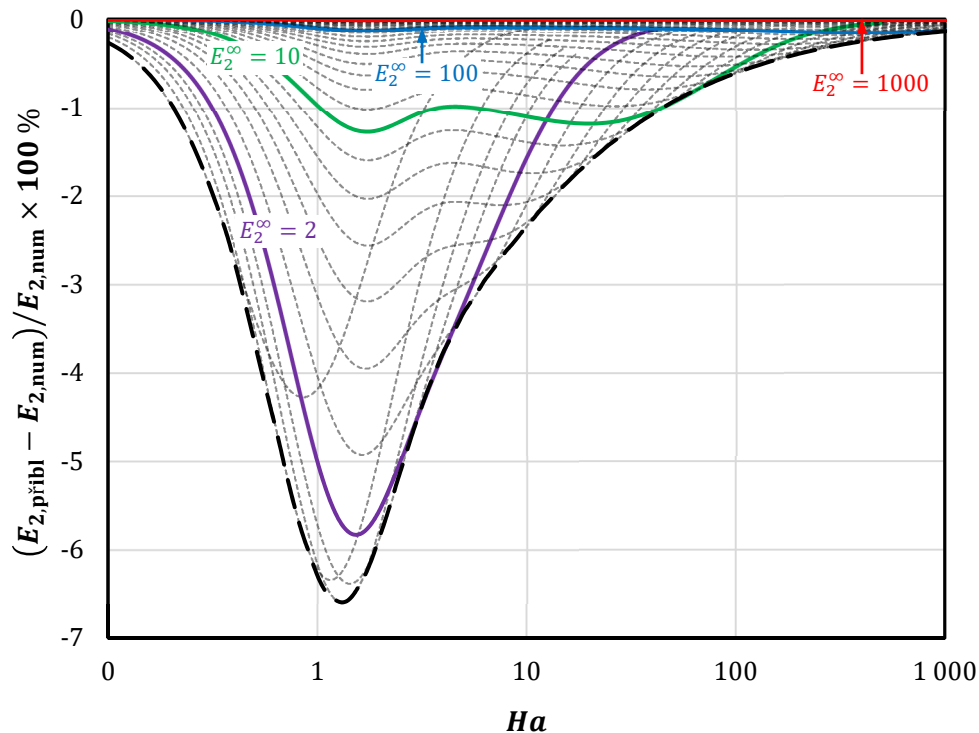


**Obr. A.2:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [68] (Hikita a Asai, 1964) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu

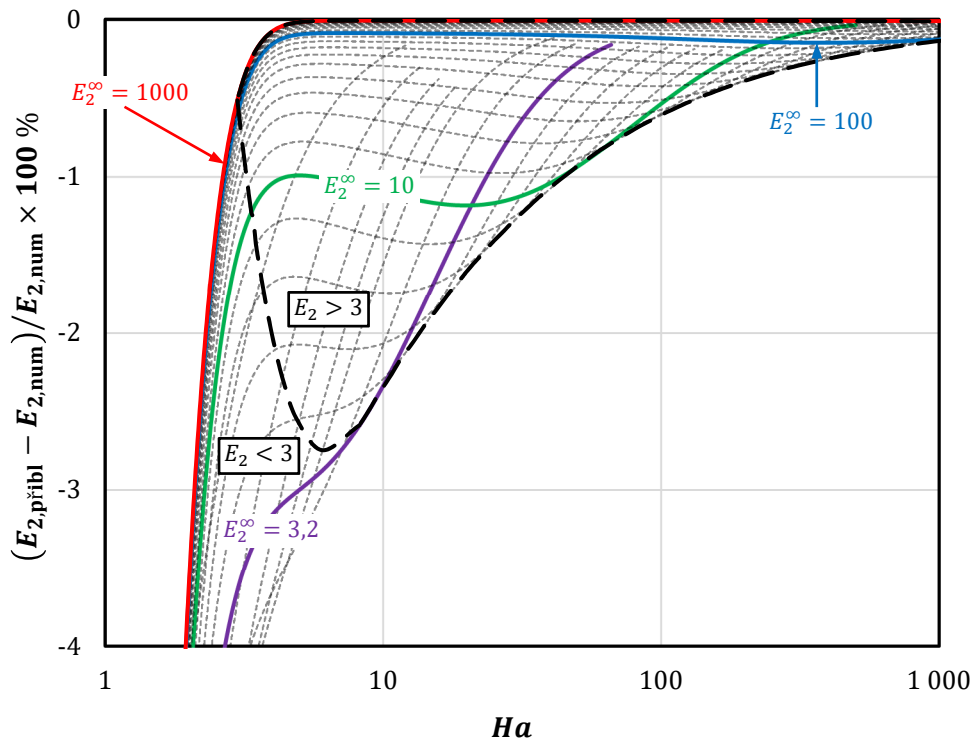


**Obr. A.3:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [69] (Porter, 1966) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu

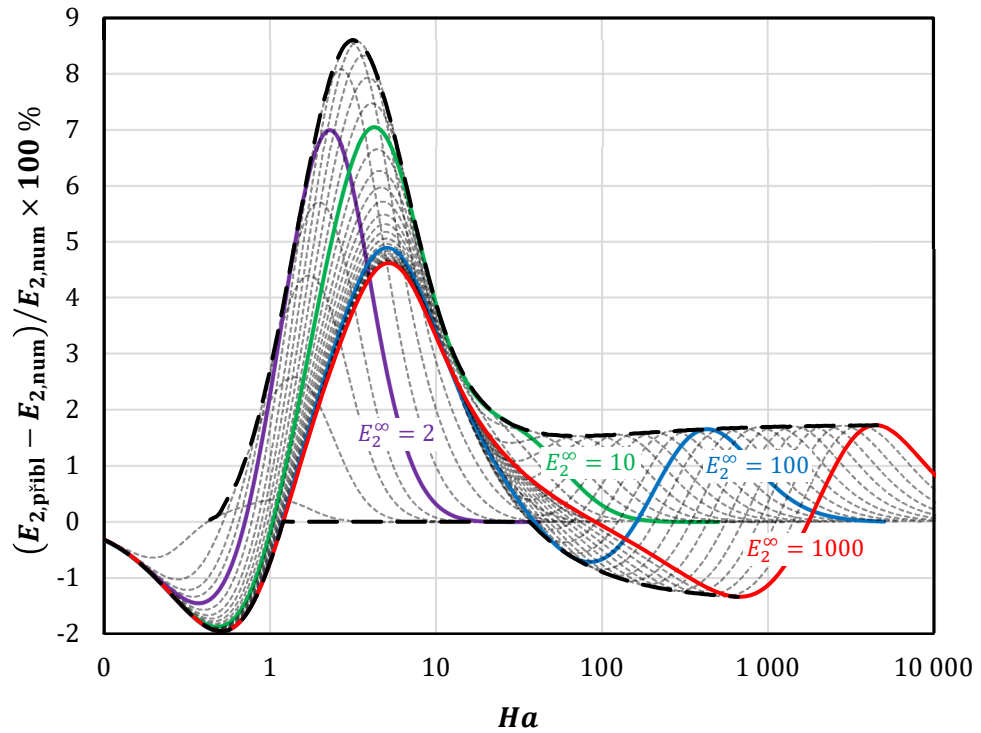




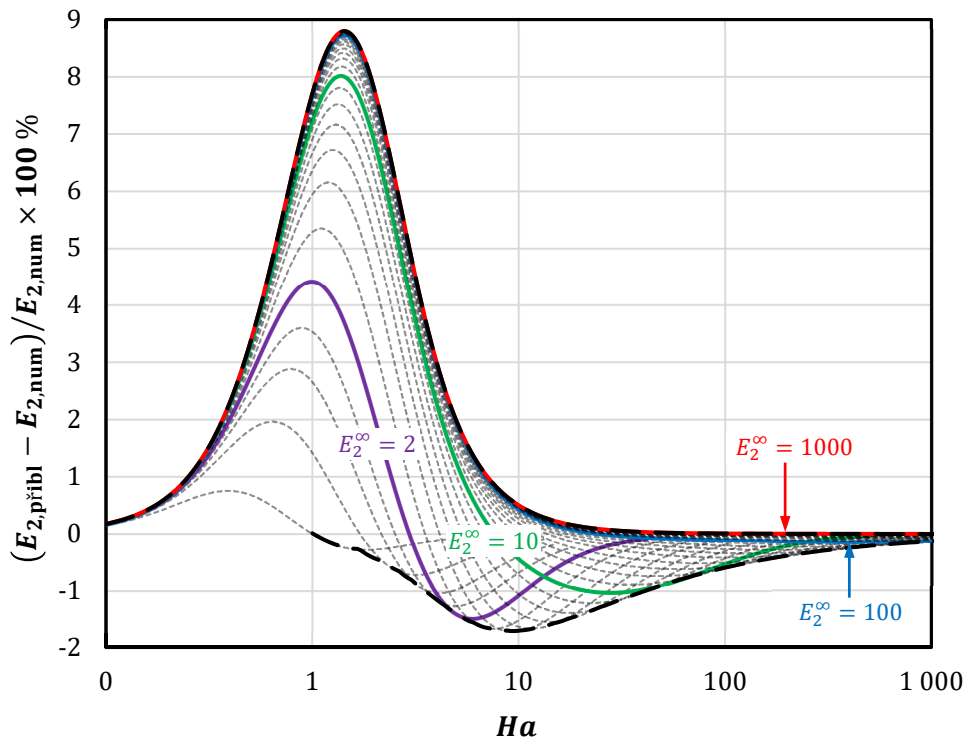
**Obr. A.4:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [70] (Yeramian a kol., 1970) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu



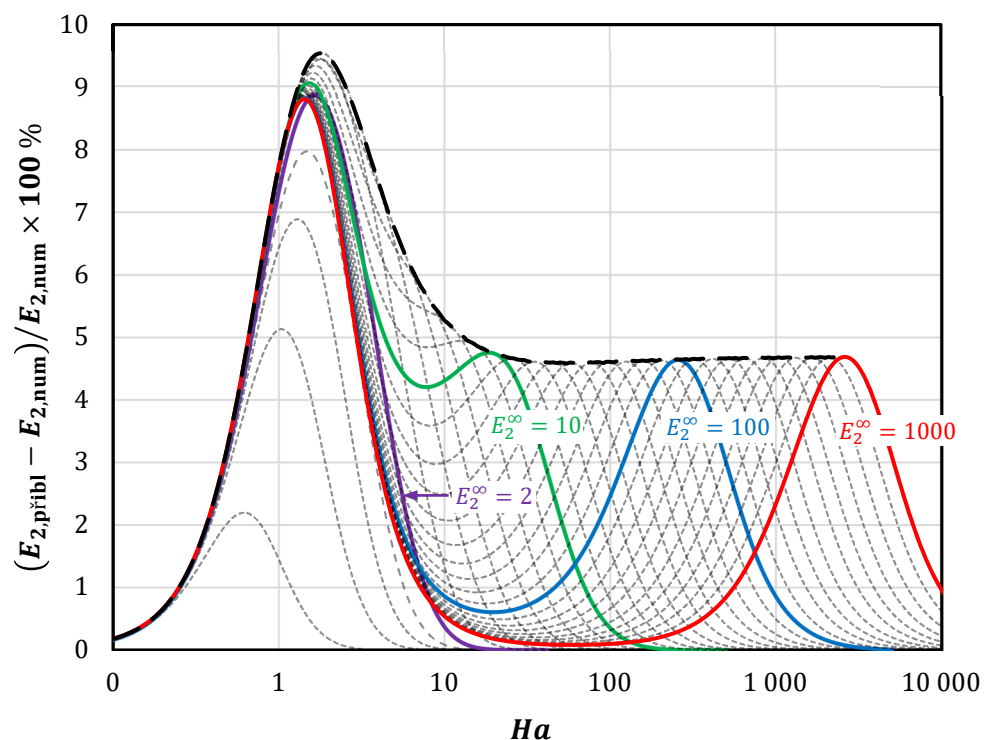
**Obr. A.5:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [71] (de Santiago a Farina, 1970) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu



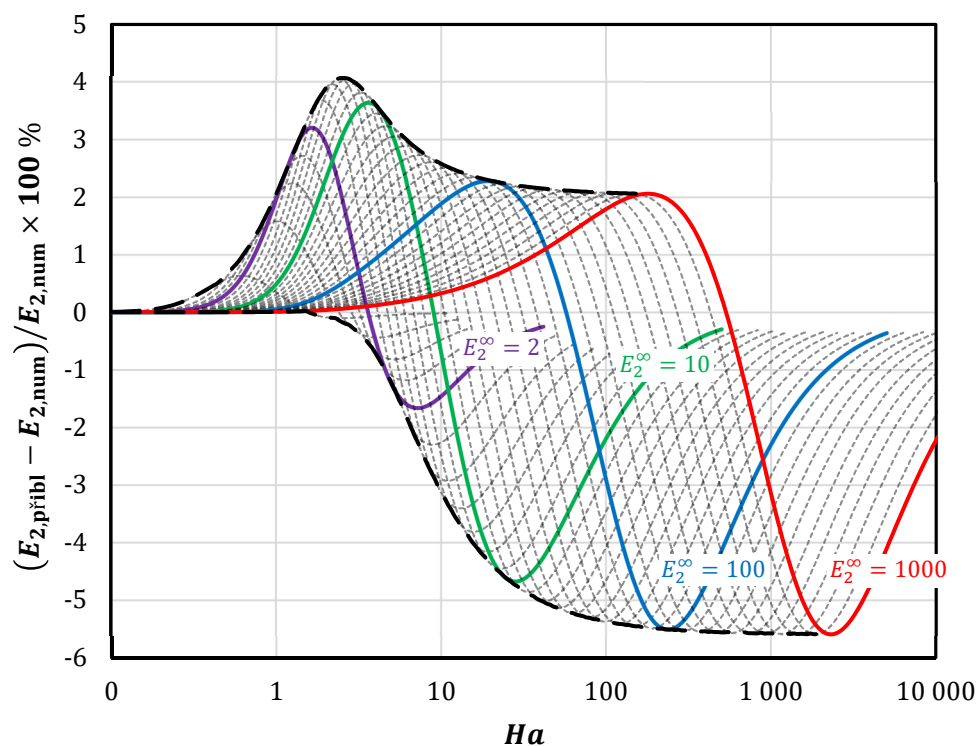
**Obr. A.6:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [72] (Kishinevskii a kol., 1971) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu



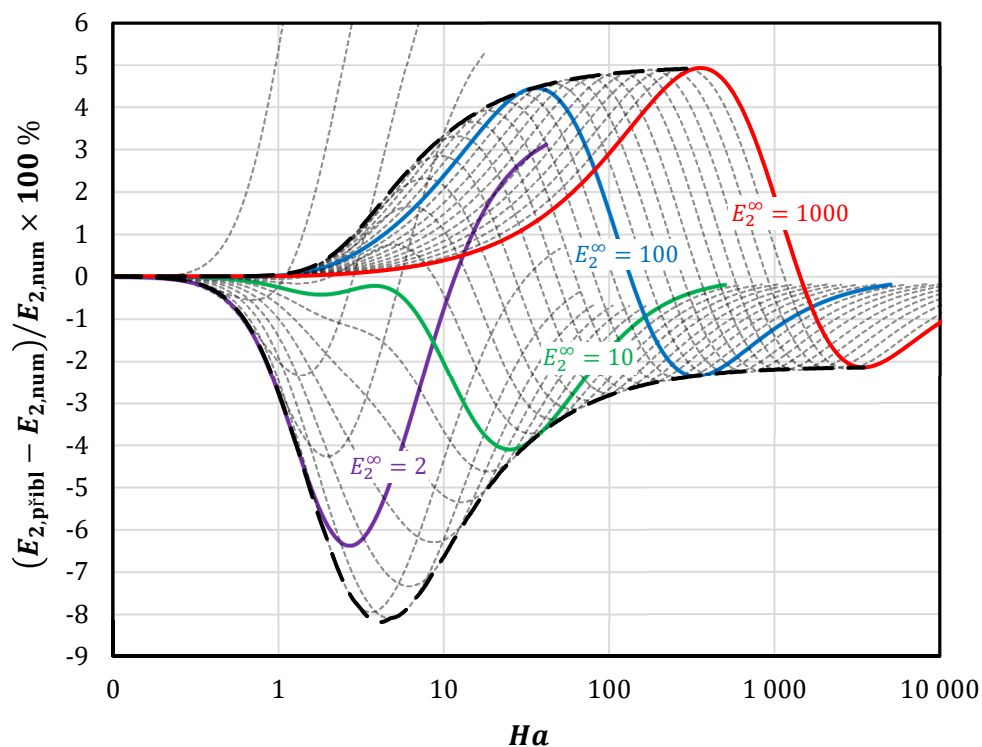
**Obr. A.7:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [73] (DeCoursey, 1974) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu



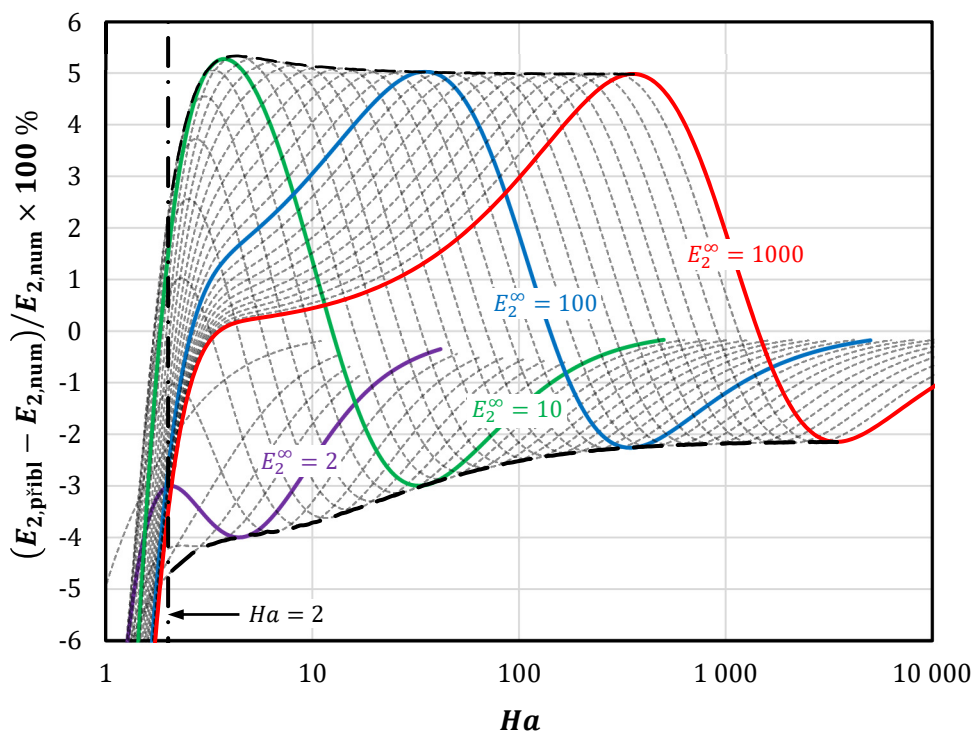
**Obr. A.8:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [74] (Baldi a Sicardi, 1975) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu



**Obr. A.9:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [75] (Wellek a kol., 1978) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu



**Obr. A.10:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [76] (Karlsson a Bjerle, 1980) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu



**Obr. A.11:** Relativní odchylka reakčního faktoru získaného na základě přibližného řešení podle [77] (Last a Stichelmaier, 2002) od výsledků numerického řešení pro rychlou nevratnou reakci druhého řádu

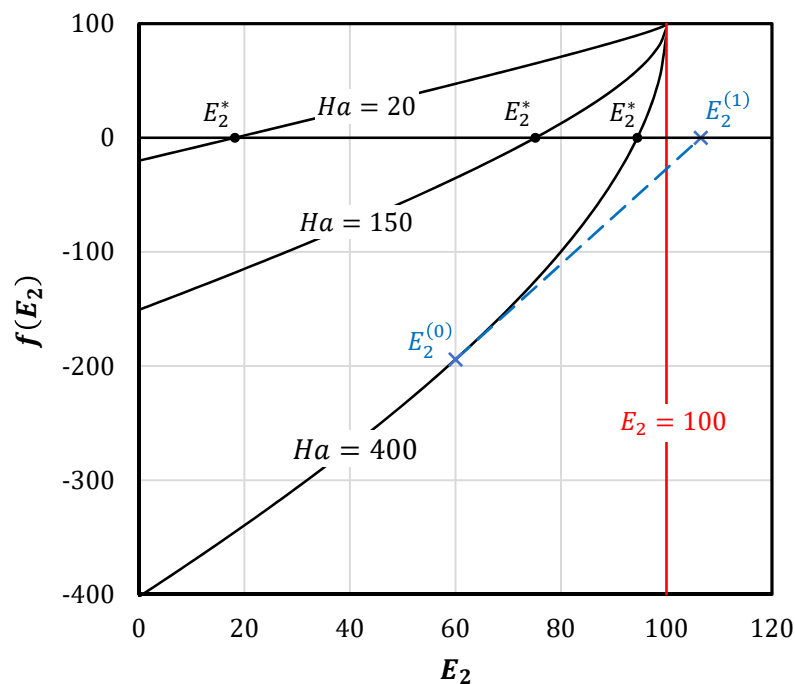
## PŘÍLOHA B

### Výpočet reakčního faktoru rychlé nevratné reakce druhého řádu na základě přibližného řešení autorů van Krevelen a Hoftijzer [67]

Přibližné řešení pro reakční faktor rychlé nevratné reakce druhého řádu probíhající v kapalném filmu, které publikovali van Krevelen a Hoftijzer [67] (viz Tab. 2.4), představuje nejpřesnější z dosud publikovaných přibližných řešení. Nevýhodou tohoto přibližného řešení je jeho implicitní povaha. Přibližné řešení lze zapsat ve formě obecné nelineární rovnice

$$f(E_2) = E_2 - \frac{\gamma}{\operatorname{tgh} \gamma} = 0, \quad \text{kde} \quad \gamma = Ha \sqrt{\frac{E_2^\infty - E_2}{E_2^\infty - 1}} \quad (\text{B.1})$$

Závislost funkce  $f(E_2)$  na  $E_2$  pro  $E_2^\infty = 100$  a tři hodnoty Hattova kritéria ( $Ha = 20, 150, 400$ ) je znázorněna na Obr. B.1.



**Obr. B.1:** Závislost funkce  $f(E_2)$  na  $E_2$  pro  $E_2^\infty = 100$

Z Obr. B.1 je zřejmé, že funkce  $f(E_2)$  je na intervalu  $(1, E_2^\infty)$  monotónní a s právě jedním kořenem, který představuje řešení rovnice (B.1). Pro nalezení řešení rovnice (B.1) je tak možné použít např. metodu půlení intervalu (bisekce) nebo metodu sečen, které mají zaručenou konvergenci při poskytnutí dvou startovacích hodnot  $E_{2,\text{dolní mez}}$  a  $E_{2,\text{horní mez}}$ , pro které mají

funkční hodnoty  $f(E_{2,\text{dolní mez}})$  a  $f(E_{2,\text{horní mez}})$  různá znaménka, a současně platí  $1 \leq E_{2,\text{dolní mez}} < E_2^* < E_{2,\text{horní mez}} < E_2^\infty$ .

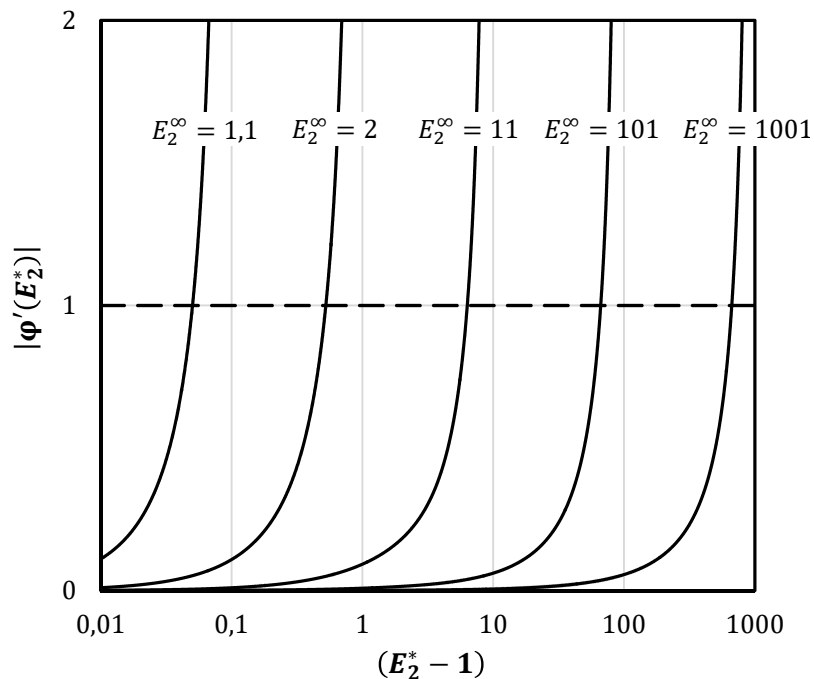
Výchozí tvar přibližného řešení autorů van Krevelen a Hoftijzer lze zapsat jako  $E_2 = \varphi(E_2)$ . Tento tvar je vhodný pro řešení dané nelineární rovnice metodou prosté iterace, přičemž předpis pro výpočet neznámé  $E_2$  pomocí této metody lze zapsat jako

$$E_2^{(k+1)} = \frac{\gamma^{(k)}}{\operatorname{tgh} \gamma^{(k)}} = \varphi(E_2^{(k)}) \quad , \quad \text{kde} \quad \gamma^{(k)} = Ha \sqrt{\frac{E_2^\infty - E_2^{(k)}}{E_2^\infty - 1}} \quad (\text{B.2})$$

Konvergence iteračního schématu (B.2) v okolí hledaného řešení  $E_2^*$  je však zajištěna pouze při splnění konvergenčního kritéria

$$|\varphi'(E_2^*)| < 1 \quad (\text{B.3})$$

Pro ověření konvergence iteračního schématu (B.2) pro výpočet reakčního faktoru s využitím konvergenčního kritéria (B.3) byly absolutní hodnoty derivace funkce  $\varphi(E_2)$  v bodě  $E_2^*$  (vlastní řešení rovnice (B.1) pro příslušnou kombinaci parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ ) znázorněny graficky na Obr. B.2 pro několik hodnot parametru  $E_2^\infty$ .



**Obr. B.2:** Vyhodnocení splnění konvergenčního kritéria pro funkci  $\varphi(E_2)$

Jak vyplývá z Obr. B.2, konvergenční kritérium je splněno pouze pro nízké hodnoty reakčního faktoru  $E_2^*$ , které odpovídají nízkým hodnotám Hattova kritéria  $Ha$ . Pro vyšší hodnoty Hattova kritéria pak iterační schéma (B.2) vykazuje divergentní chování a nelze jej použít k výpočtu reakčního faktoru.

Pro spolehlivý a rychle konvergující výpočet reakčního faktoru na základě numerického řešení rovnice (B.1) byl odvozen postup založený na Newtonově metodě tečen, který lze vyjádřit pomocí iteračního schématu

$$E_2^{(k+1)} = E_2^{(k)} - \lambda \frac{E_2^{(k)} - \gamma^{(k)} \operatorname{cotgh} \gamma^{(k)}}{1 + \frac{Ha^2}{2(E_2^\infty - 1)} \times \left(1 + \frac{\operatorname{cotgh} \gamma^{(k)}}{\gamma^{(k)}} - \operatorname{cotgh}^2 \gamma^{(k)}\right)} \quad (\text{B.4})$$

$$\text{kde } \gamma^{(k)} = Ha \sqrt{\frac{E_2^\infty - E_2^{(k)}}{E_2^\infty - 1}}$$

Analýza konvergence iteračního schématu (B.4) prokázala splnění konvergenčního kritéria (B.3) pro všechny hodnoty  $E_2^*$ , které jsou řešením rovnice (B.1) pro libovolnou kombinaci parametrů  $Ha$  a  $E_2^\infty$ . Konvergence iteračního schématu (B.4) je však zaručena pouze pro určité okolí hledaného řešení  $E_2^*$ . V případě poskytnutí počátečního odhadu  $E_2^{(0)}$ , který se nachází ve větší vzdálenosti od hledaného řešení  $E_2^*$ , může dojít k divergenci metody. Tato situace je ilustrována na Obr. B.1 pro  $Ha = 400$  a  $E_2^\infty = 100$ . Této kombinaci parametrů odpovídá hledané řešení  $E_2^* \doteq 94,5$ . Při poskytnutí počátečního odhadu  $E_2^{(0)} = 60$  je v první iteraci získána hodnota  $E_2^{(1)} > E_2^\infty$ , což má za následek selhání iteračního výpočtu. Tomuto jevu lze zabránit použitím tlumicího koeficientu (angl. *damping factor*)  $\lambda$ , pro nějž platí  $0 < \lambda < 1$ .

Celý algoritmus je možné zapsat pomocí následujících kroků:

1. počáteční odhad hodnoty reakčního faktoru, nejlépe s využitím vhodného explicitního přibližného řešení pro reakční faktor podle Tab. 2.4 (např. Wellek a kol. [75]);
2. výpočet jednoho kroku iterace s použitím hodnoty tlumicího koeficientu  $\lambda = 1$ ;
3. zopakování výpočtu dané ( $k$ -té) iterace s poloviční hodnotou tlumicího koeficientu, pokud pro výsledek dané iterace nebude splněna podmínka  $E_2^{(k)} < E_2^\infty$ ;
4. opakování kroků č. 2 a 3 až do dosažení výpočtu hodnoty reakčního faktoru s požadovanou přesností numerického řešení.

## PŘÍLOHA C

### Výpočet reakčního faktoru nevratné reakce druhého řádu probíhající v membráně na základě přibližného řešení ve tvaru kvartické rovnice (244)

Přibližné řešení pro reakční faktor nevratné reakce druhého řádu probíhající v membráně s obecným koncentračním profilem složky B bylo odvozeno ve tvaru kvartické rovnice

$$E_{2M}^4 + \frac{0,282 \times Ha_M^{8/3}}{E_{2M}^\infty - 1} E_{2M} - \left( 1 + \frac{0,282 \times Ha_M^{8/3}}{E_{2M}^\infty - 1} E_{2M}^\infty \right) = 0 \quad (244)$$

Kvartická rovnice představuje polynomickou rovnici nejvyššího stupně, která je ještě řešitelná analyticky. Podle Descartova pravidla znamének má obecná polynomická rovnice  $f(x) = a_0x^n + a_1x^{n-1} + \dots + a_{n-1}x + a_n = 0$  nejvýše tolik kladných kořenů, kolik je v posloupnosti  $a_0, a_1, \dots, a_n$  znaménkových změn (nulové členy posloupnosti se nepočítají) [106]. Vzhledem k tomu, že v rovnici (244) je právě jedna znaménková změna, lze usuzovat na to, že tato rovnice má právě jeden reálný kladný kořen  $E_{2M}$ . Tento kořen, nacházející se v intervalu  $\langle 1, E_{2M}^\infty \rangle$ , je hledaným řešením rovnice (244). V následujícím textu je využito matematického aparátu, který byl převzat z příručky [107].

Rovnice (244) odpovídá redukovanému tvaru kvartické rovnice, který lze zapsat jako

$$y^4 + py^2 + qy + r = 0 \quad (C.1)$$

kde

$$p = 0 \quad q = \frac{0,282 \times Ha_M^{8/3}}{E_{2M}^\infty - 1} \quad r = - \left( 1 + \frac{0,282 \times Ha_M^{8/3}}{E_{2M}^\infty - 1} E_{2M}^\infty \right) \quad (C.2)$$

Podle Descartova–Eulerova řešení lze kořeny kvartické rovnice (C.1) stanovit pomocí vzorců

$$y_1 = 0,5 \times (\sqrt{z_1} + \sqrt{z_2} + \sqrt{z_3}) \quad (C.3)$$

$$y_2 = 0,5 \times (\sqrt{z_1} - \sqrt{z_2} - \sqrt{z_3}) \quad (C.4)$$

$$y_3 = 0,5 \times (-\sqrt{z_1} + \sqrt{z_2} - \sqrt{z_3}) \quad (C.5)$$

$$y_4 = 0,5 \times (-\sqrt{z_1} - \sqrt{z_2} + \sqrt{z_3}) \quad (C.6)$$

kde  $z_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) jsou kořeny kubické rovnice (tzv. kubické rezolventy)



$$z^3 + 2pz^2 + (p^2 - 4r)z - q^2 = 0 \quad (\text{C.7})$$

Protože platí  $p = 0$ , je možné rovnici (C.7) zjednodušit

$$z^3 - 4rz - q^2 = 0 \quad (\text{C.8})$$

Rovnice (C.8) odpovídá redukovanému tvaru obecné kubické rovnice

$$z^3 + p^*z + q^* = 0 \quad (\text{C.9})$$

kde

$$p^* = -4r \quad q^* = -q^2 \quad (\text{C.10})$$

Diskriminant rovnice (C.9) je možné stanovit jako

$$\begin{aligned} D &= \left(\frac{p^*}{3}\right)^3 + \left(\frac{q^*}{2}\right)^2 = -\frac{64}{27}r^3 + \frac{1}{4}q^4 = \\ &= \frac{64}{27} \times \left(1 + \frac{0,282 \times Ha_M^{8/3}}{E_{2M}^\infty - 1} E_{2M}^\infty\right)^3 + \frac{1}{4} \times \left(\frac{0,282 \times Ha_M^{8/3}}{E_{2M}^\infty - 1}\right)^4 \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Z výrazu (C.11) je zřejmé, že pro všechny kombinace parametrů  $Ha_M$  ( $Ha_M \geq 0$ ) a  $E_{2M}^\infty$  ( $E_{2M}^\infty > 1$ ) nabývá diskriminant kladných hodnot. Pro  $D > 0$  má rovnice (C.9) jeden reálný a dva komplexně sdružené kořeny a původní kvartická rovnice (C.1) má dva reálné a dva komplexně sdružené kořeny, přičemž podle Descartova pravidla je právě jeden reálný kořen kladný. Na základě Cardanova řešení je možné kořeny  $z_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) kubické rovnice (C.9) stanovit jako

$$z_1 = A + B \quad (\text{C.12})$$

$$z_{2,3} = -\frac{1}{2}(A + B) \pm i\frac{\sqrt{3}}{2}(A - B) \quad (\text{C.13})$$

kde

$$A = \left(-\frac{q^*}{2} + \sqrt{D}\right)^{1/3} = \left(\frac{q^2}{2} + \sqrt{D}\right)^{1/3} \quad (\text{C.14})$$

$$B = \left(-\frac{q^*}{2} - \sqrt{D}\right)^{1/3} = \left(\frac{q^2}{2} - \sqrt{D}\right)^{1/3} \quad (\text{C.15})$$

Je zřejmé, že reálný kořen kubické rovnice (C.9) je reprezentován výrazem (C.12), zatímco oba komplexně sdružené kořeny jsou reprezentovány výrazem (C.13). Podle Ferrariho řešení lze při využití znalosti libovolného kořene kubické rovnice (C.9) – zde bude s výhodou využito reálného kořene  $z_1$  podle (C.12) – stanovit všechny čtyři kořeny původní kvartické rovnice (C.1) řešením dvojice kvadratických rovnic

$$y^2 + \sqrt{z_1}y + \frac{p + z_1}{2} - \frac{q}{2\sqrt{z_1}} = 0 \quad (\text{C.16})$$

$$y^2 - \sqrt{z_1}y + \frac{p + z_1}{2} + \frac{q}{2\sqrt{z_1}} = 0 \quad (\text{C.17})$$

Lze ukázat, že řešením rovnice (C.16) pro libovolnou kombinaci parametrů  $Ha_M$  ( $Ha_M \geq 0$ ) a  $E_{2M}^\infty$  ( $E_{2M}^\infty > 1$ ) je jeden reálný kladný a jeden reálný záporný kořen, zatímco řešením rovnice (C.17) jsou dva komplexně sdružené kořeny. Algoritmus řešení kvartické rovnice lze shrnout do následující posloupnosti kroků:

1. zadání  $Ha_M$  a  $E_{2M}^\infty$ ,
2. výpočet koeficientu lineárního členu kvartické rovnice (244)

$$q = \frac{0,282 \times Ha_M^{8/3}}{E_{2M}^\infty - 1} \quad (\text{C.18})$$

3. výpočet diskriminantu kubické rezolventy (C.8)

$$D = \frac{64}{27} \times (1 + q \times E_{2M}^\infty)^3 + \frac{q^4}{4} \quad (\text{C.19})$$

4. výpočet reálného kořene kubické rezolventy (C.8)

$$z_1 = \left(\frac{q^2}{2} + \sqrt{D}\right)^{1/3} + \left(\frac{q^2}{2} - \sqrt{D}\right)^{1/3} \quad (\text{C.20})$$

5. stanovení reakčního faktoru na základě výpočtu kladného kořene rovnice (C.16)

$$E_{2M} = -\frac{\sqrt{z_1}}{2} + \sqrt{\frac{q}{2\sqrt{z_1}} - \frac{z_1}{4}} \quad (\text{C.21})$$

Alternativou uvedeného analytického řešení může být postup založený na numerickém řešení. Vhodnou metodu představuje Newtonova metoda tečen pro řešení nelineárních rovnic  $f(x) = 0$ , a to s ohledem na snadné stanovení první derivace  $f'(x)$  a rychlou konvergenci pro libovolný počáteční odhad  $E_{2M}^{(0)}$  nacházející se uvnitř intervalu  $(1, E_{2M}^{\infty})$ .