

Norges
teknisk–naturvitenskapelige
universitet
Institutt for kjemisk
prosessteknologi

TKP4120

Prosessteknikk

Vår 2013

Løsningsforslag — Øving 5

- 1 a) Analyserer problemet og finner ut om det er løsbart, jamført tabell 2.3 side 69 i Skogestad (2003).
- **Fødestrøm:** Vi kjenner fødestrømmens sammensetning. Punktet er oppfylt.
 - **Mikser:** Vi trenger ingen flere opplysninger, massebalanser gir alt. Punktet er oppfylt.
 - **Reaktor:** Det er én uavhengig reaksjon i reaktoren, trenger en opplysning for å beregne reaksjonsomfanget. Vi kjenner omsetningsgraden over reaktoren, så punktet er oppfylt.
 - **Separator:** Vi må kunne bestemme fordelingen av hver komponent mellom strømmene \hat{n}_4 og \hat{n}_5 . Vi har «perfekt» separasjon, så dette punktet er oppfylt fra massebalanser.
 - **Avtapp:** Splittfaktoren må bestemmes siden den ikke er gitt. Har ekstra informasjon om andel metan i strøm \hat{n}_2 , så punktet er oppfylt.

Konklusjonen er at problemet er løsbart med den tilgjengelige informasjonen. Prinsippet for videre arbeid er å sette opp massebalanser over alle enhetene (mikser, reaktor, separator og splitt) og løse for de ukjente variablene. Én massebalanse og tre komponentbalanser over hver enhet gir totalt 16 ligninger. Selv om flere ligninger «forsviner» fordi ammoniakk ikke resirkuleres gir dette fortsatt et noe u håndterlig system om man ikke skal bruke verktøy som f.eks MATLAB.

For å forenkle problemstillingen er ofte «trikset» å starte beregningene på et «lurt» sted, det vil si et sted i prosessen hvor vi har mange opplysninger. Velger¹ $\hat{n}_2 = 100 \text{ mol s}^{-1}$ fordi sammensetningen i strøm 2 er lett å beregne.

Observerer at det støkiometriske forholdet mellom hydrogen- og nitrogen-gass i føden er $0,72/0,24 = 3$. I tillegg er forbruksforholdet i reaksjonen $3/1 = 3$. Forholdet mellom hydrogen- og nitrogengass er dermed konstant lik tre gjennom hele prosessen siden all H_2 og N_2 går i \hat{n}_5 , og splitten ikke påvirker sammensetning. Sammensetningen i strøm 2 blir dermed:

¹Forfatterens personlige preferanser tilsier at tall mellom 0 og 1 er «vakkere» enn mellom 0 og 100. Mye av informasjonen er gitt som prosenter, og dermed er det ryddigere å velge 100.

$$n_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_2} = 15,79 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.1a)$$

$$n_{\text{N}_2}^{\hat{n}_2} = \frac{\hat{n}_2 - n_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_2}}{4} = 21,053 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.1b)$$

$$n_{\text{H}_2}^{\hat{n}_2} = 3n_{\text{N}_2}^{\hat{n}_2} = 63,158 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.1c)$$

Over reaktoren blir massebalansen som gitt i ligning (1.2).

$$n_{\text{N}_2}^{\hat{n}_3} = n_{\text{N}_2}^{\hat{n}_2} + \nu_{\text{N}_2} \xi \quad (1.2a)$$

$$n_{\text{H}_2}^{\hat{n}_3} = n_{\text{H}_2}^{\hat{n}_2} + \nu_{\text{H}_2} \xi \quad (1.2b)$$

$$n_{\text{NH}_3}^{\hat{n}_3} = n_{\text{NH}_3}^{\hat{n}_2} + \nu_{\text{NH}_3} \xi \quad (1.2c)$$

$$n_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_3} = n_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_2} + \nu_{\text{CH}_4} \xi \quad (1.2d)$$

Vi har gitt at omsetningsgraden over reaktoren, X , er 25 %. Siden hydrogen og nitrogen fødes i støkiometrisk forhold kan reaksjonsomfanget beregnes fra hvilke som helst av dem. Nitrogen, vi velger deg!

$$\xi = \frac{\text{mengde dannet}}{\text{støkiometrisk faktor}} = \frac{-X n_{\text{N}_2}^{\hat{n}_2}}{\nu_{\text{N}_2}} \quad (1.3)$$

Det negative fortegnet i telleren kommer fra at nitrogen forbrukes i reaksjonen. Her er $X = 0,25$, $n_{\text{N}_2}^{\hat{n}_2} = 21,053 \text{ mol s}^{-1}$ og $\nu_{\text{N}_2} = -1$, og dermed beregnes $\xi = 5,2633 \text{ mol s}^{-1}$. Innsatt i ligning (1.2) gir dette molar strømningsrate for komponentene i strøm 3:

$$n_{\text{N}_2}^{\hat{n}_3} = 15,79 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.4a)$$

$$n_{\text{H}_2}^{\hat{n}_3} = 47,37 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.4b)$$

$$n_{\text{NH}_3}^{\hat{n}_3} = 10,53 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.4c)$$

$$n_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_3} = 15,79 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.4d)$$

Siden separatoren er ideell er det ikke særlig hokus-pokus å sette opp massebalansene over denne enheten:

$$n_{\text{N}_2}^{\hat{n}_5} = n_{\text{N}_2}^{\hat{n}_3} = 15,79 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.5a)$$

$$n_{\text{H}_2}^{\hat{n}_5} = n_{\text{H}_2}^{\hat{n}_3} = 47,37 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.5b)$$

$$n_{\text{NH}_3}^{\hat{n}_4} = n_{\text{NH}_3}^{\hat{n}_3} = 10,53 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.5c)$$

$$n_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_5} = n_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_3} = 15,79 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.5d)$$

«Avtapp» innebærer å splitte strøm 5 for å unngå at inertforbindelsen akkumulerer i systemet. Sammensetningen i strøm 5, 6 og 7 er lik:

$$x_{N_2}^{\hat{n}_5} = x_{N_2}^{\hat{n}_6} = x_{N_2}^{\hat{n}_7} = \frac{n_{N_2}^{\hat{n}_5}}{\hat{n}_5} = 0,20 \quad (1.6a)$$

$$x_{H_2}^{\hat{n}_5} = x_{H_2}^{\hat{n}_6} = x_{H_2}^{\hat{n}_7} = \frac{n_{H_2}^{\hat{n}_5}}{\hat{n}_5} = 0,60 \quad (1.6b)$$

$$x_{CH_4}^{\hat{n}_5} = x_{CH_4}^{\hat{n}_6} = x_{CH_4}^{\hat{n}_7} = \frac{n_{CH_4}^{\hat{n}_5}}{\hat{n}_5} = 0,20 \quad (1.6c)$$

Ved beregninger med massebalansen over mikserenheten gir komponentbalansen for nitrogen og hydrogen samme resultat siden de er i støkiometrisk forhold i alle strømmen. Setter opp balanse over metan og nitrogen:

$$\hat{n}_1 x_{CH_4}^{\hat{n}_1} + \hat{n}_7 x_{CH_4}^{\hat{n}_7} = \hat{n}_2 x_{CH_4}^{\hat{n}_2} \quad (1.7a)$$

$$\hat{n}_1 x_{N_2}^{\hat{n}_1} + \hat{n}_7 x_{N_2}^{\hat{n}_7} = \hat{n}_2 x_{N_2}^{\hat{n}_2} \quad (1.7b)$$

Løser ligning (1.7a) med hensyn på \hat{n}_1 og substituerer inn i ligning (1.7b). Finner at

$$\hat{n}_1 = 26,315 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.8a)$$

$$\hat{n}_{N_2}^{\hat{n}_1} = \hat{n}_1 x_{N_2}^{\hat{n}_1} = 6,32 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.8b)$$

$$\hat{n}_{H_2}^{\hat{n}_1} = \hat{n}_1 x_{H_2}^{\hat{n}_1} = 18,95 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.8c)$$

$$\hat{n}_{CH_4}^{\hat{n}_1} = \hat{n}_1 x_{CH_4}^{\hat{n}_1} = 1,05 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.8d)$$

$$\hat{n}_{N_2}^{\hat{n}_7} = \hat{n}_7 x_{N_2}^{\hat{n}_7} = 14,74 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.8e)$$

$$\hat{n}_{H_2}^{\hat{n}_7} = \hat{n}_7 x_{H_2}^{\hat{n}_7} = 44,21 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.8f)$$

$$\hat{n}_{CH_4}^{\hat{n}_7} = \hat{n}_7 x_{CH_4}^{\hat{n}_7} = 14,74 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.8g)$$

$$(1.8h)$$

Massebalansene over splitten til avtapp kan nå beregnes:

$$\hat{n}_{N_2}^{\hat{n}_6} = \hat{n}_{N_2}^{\hat{n}_5} - \hat{n}_{N_2}^{\hat{n}_7} = 1,05 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.9a)$$

$$\hat{n}_{H_2}^{\hat{n}_6} = \hat{n}_{H_2}^{\hat{n}_5} - \hat{n}_{H_2}^{\hat{n}_7} = 3,16 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.9b)$$

$$\hat{n}_{CH_4}^{\hat{n}_6} = \hat{n}_{CH_4}^{\hat{n}_5} - \hat{n}_{CH_4}^{\hat{n}_7} = 1,05 \text{ mol s}^{-1} \quad (1.9c)$$

Splittfaktoren er dermed gitt $S = \hat{n}_7/\hat{n}_5 = 0,933$.

Oppsummerer strømmenes sammensetning og skalerer slik at $\hat{n}_1 = 100 \text{ mol s}^{-1}$. Skaleringsfaktoren blir $f = 100/\hat{n}_1 = 3,800$. Oppsummeringen er gitt i tabell 1.

Tabell 1: Sammensetningen til strømmene i amoniakkprosessen. Alle størrelser i mol s^{-1}

Komponent	\hat{n}_1	\hat{n}_2	\hat{n}_3	\hat{n}_4	\hat{n}_5	\hat{n}_6	\hat{n}_7
N_2	24	80	60	0	60	4	56
H_2	72	240	180	0	180	12	168
CH_4	4	60	60	0	60	4	56
NH_3	0	0	40	40	0	0	0
Totalt:	100	380	340	40	300	20	280

- b) Systemet er løst i MATLAB ved bruk av ett enkelt hovedskript, gitt i Appendix A. En kort forklaring følger. *Legg merke til at det er ikke nødvendig at du forstår matrisenotasjon for å løse denne oppgaven!* Det holder å sette opp «vanlige» balanseligninger for alle enhetene.

Det er mye informasjon i kommentert format (grønn skrift, bak parentesene). Dette er for å orientere leseren om forfatteren, formålet med koden, når koden er skrevet og de forskjellige kjente og ukjente variablene. **set known variables**-seksjonen setter de kjente størrelsene, og definerer en total flowrate for strøm 1, **ftot1**. Mengden H_2 , N_2 , NH_3 og CH_4 i strøm 1 beregnes også.

for-løkka som spenner over linjene 85-97 regner ut sammensetningen i strøm 2 fra en verdi for S gitt i **S_values**. Mer spesifikt beregnes **xc2** ($x_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_2}$) og lagres i vektoren **xc2_values** som ble deklartert på linje 82. Vil du plote flere punkter i grafen din er det **S_values**-vektoren du må utvide. Uttrykkene for **fn2**, **fh2**, **fc2** og **fa2** er gitt i ligning (1.10). Uttrykkene finnes ved å betrakte prosessfiguren, gitt i figur 1, og «oversette» blokkrepresentasjonen til ligninger. Enhetene i prosessen er fremhevet med grå rektangler. Over hver enhet settes det opp balanseligninger. Fordelingen av strømmene fra separatoren er kjent fra opplysningene i oppgaveteksten.

Ligningene kan finnes på to måter:

- 1) «Som vanlig», det vil si, individuelle balanseligninger over enhetene for alle komponenter og strømmer. Fra disse kan man bestemme et uttrykk for $x_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_2} = f(S)$ (molfraksjonen av CH_4 gitt som en funksjon av splittfaktoren S).
- 2) På vektorform. Informasjonen i strømmer og for enheter føres i vektorer og matriser for å begrense antall ligninger.

Alternativ 1 resulterer i svært mange ligninger, men fremgangsmåten er som i tidligere øvinger. For denne øvingen benyttes matrisenotasjon. *Ligningene er ført eksplisitt² på vektorform.*

²Eksplisitt: $y = f(x)$. Implisitt: $f(x, y) = 0$. Uttrykkene er ekvivalente. MATLAB-funksjoner som **fsolve** krever ofte ligninger på implisitt form.

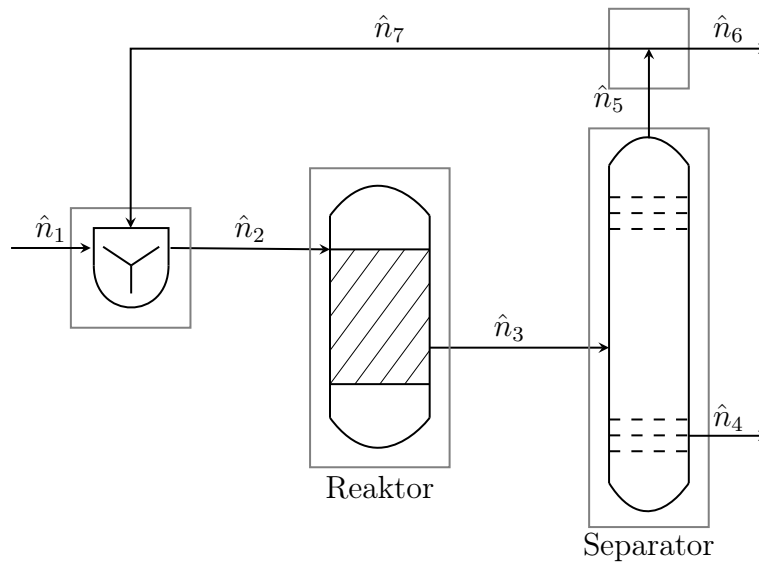


Figure 1: Forenklet flytskjema for ammoniakkprosessen.

$$\text{Føde: } \hat{\mathbf{n}}_1 = \hat{n}_1 \mathbf{x}_1 \quad (1.10a)$$

$$\text{Miks: } \hat{\mathbf{n}}_2 = \hat{\mathbf{n}}_1 + \hat{\mathbf{n}}_7 \quad (1.10b)$$

$$\text{Reaktor: } \hat{\mathbf{n}}_3 = (\mathbb{I} + \mathbb{N}x_{\text{N}_2} \mathbf{e}_1^T) \hat{\mathbf{n}}_2 \quad (1.10c)$$

$$\text{Separator: } \hat{\mathbf{n}}_4 = \mathbb{T} \hat{\mathbf{n}}_3 \quad (1.10d)$$

$$\text{Separator: } \hat{\mathbf{n}}_5 = (\mathbb{I} - \mathbb{T}) \hat{\mathbf{n}}_3 \quad (1.10e)$$

$$\text{Avtapp: } \hat{\mathbf{n}}_6 = (\mathbb{I} - \mathbb{S}) \hat{\mathbf{n}}_5 \quad (1.10f)$$

$$\text{Avtapp: } \hat{\mathbf{n}}_7 = \mathbb{S} \hat{\mathbf{n}}_5 \quad (1.10g)$$

Her er $\hat{\mathbf{n}}_i = [\hat{n}_{\text{N}_2}^i \ \dots \ \hat{n}_{\text{NH}_3}^i]^T, i \in [1, \dots, 7]$ en vektor for strøm i , $\mathbf{x}_i = [x_{\text{N}_2}^i \ \dots \ x_{\text{NH}_3}^i]^T$ er en vektor med molfraksjonene til komponentene i strøm i , $\mathbb{N} = [\nu_{\text{N}_2} \ \dots \ \nu_{\text{NH}_3}]^T$ er reaksjonsstøkiometrisk matrise (her: vektor fordi det kun er én reaksjon), \mathbb{I} er identitetsmatrisen, \mathbf{e}_1 er enhetsvektoren $\mathbf{e}_1 = [1 \ 0 \ \dots \ 0]^T$, \mathbb{T} er separatorsplitten (gitt i ligning (1.11)) og \mathbb{S} er avtapp-splitten (samme dimensjoner som \mathbb{T}). I ligning (1.10c) kan man ved første øyekast forvente at produktet $\mathbb{N}x_{\text{N}_2} \mathbf{e}_1^T$ ikke lar seg regne ut fordi \mathbb{N} er en kolonnevektor og \mathbf{e}_1^T er en radvektor (skissér!). Uttrykket beskriver dog et *ytrepunkt*, med en matrise som resultat. Dermed kan \mathbb{I} og ytrepunktet summeres ved vanlig matriseaddisjon.

$$\mathbb{T} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

I det vedlagte MATLAB-scriptet har matrisenotasjonen blitt sløyfet, og hver enkelt verdi har blitt regnet ut hver for seg. Dette er gjort for å fokusere på prosessen, ikke matematikken. Det er ikke nødvendigvis trivielt å se at ligning (1.10) er ekvivalent med utregningene i scriptet. For å komme frem til ligningene i scriptet har systemet i ligning (1.10) blitt tilbakesubstituert på følgende måte:

$$\hat{\mathbf{n}}_7 = \mathbf{S}\hat{\mathbf{n}}_5 \quad (1.12a)$$

$$= \mathbf{S}(\mathbf{T}\hat{\mathbf{n}}_3) \quad (1.12b)$$

$$= \mathbf{S}\mathbf{T}(\mathbf{I} + \mathbf{N}x_{\text{N}_2}\mathbf{e}_1^T)\hat{\mathbf{n}}_2 \quad (1.12c)$$

$$0 = \hat{\mathbf{n}}_2 - \mathbf{S}\mathbf{T}(\mathbf{I} + \mathbf{N}x_{\text{N}_2}\mathbf{e}_1^T)\hat{\mathbf{n}}_2 - \hat{\mathbf{n}}_1 \quad (1.12d)$$

$$\hat{\mathbf{n}}_2 = \hat{\mathbf{n}}_1 (\mathbf{I} - \mathbf{S}\mathbf{T}(\mathbf{I} + \mathbf{N}x_{\text{N}_2}\mathbf{e}_1^T))^{-1} \quad (1.12e)$$

hvor det i overgangen fra ligning (1.12c) til (1.12d) har blitt substituert for generell massebalanse over mikseren, ligning (1.10b). Innsatt verdier gir uttrykkene brukt i `for`-løkka i linje 85-97 i MATLAB-scriptet.

- c) i) Når $S \rightarrow 1$ oppnås full resirkulasjon, og inertgassen vil akkumulere slik at $x_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_2} \rightarrow 1$.
- ii) En grafisk fremstilling av $x_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_2} = f(S)$ er vist i figur 2 (`S_values` har her 50 punkter mellom $S = 0.01$ og $S = 0.99$). Vektoren er generert ved `S_values = linspace(0.01,0.99,50);`. For å finne riktig verdi for S tas det utgangspunkt i den oppgitte verdien til $x_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_2}$ og leser av figuren. Det er ikke forventet at nøyaktig verdi skal avleses.

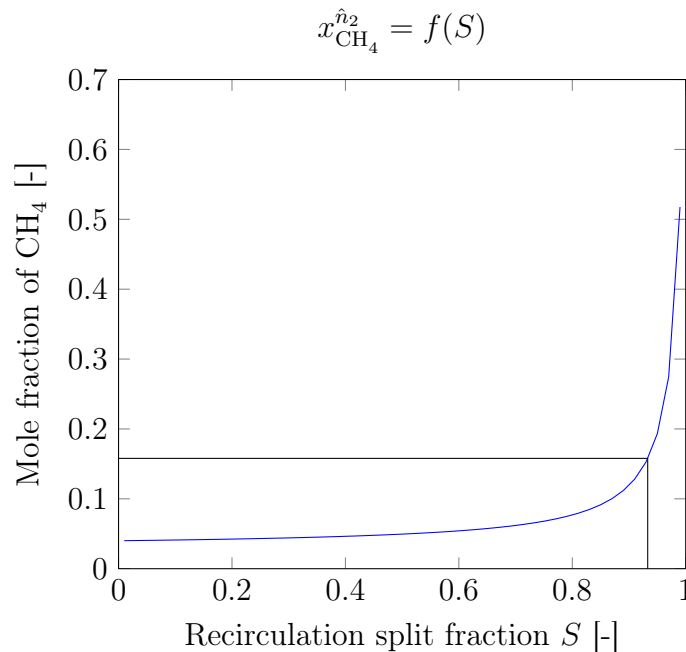
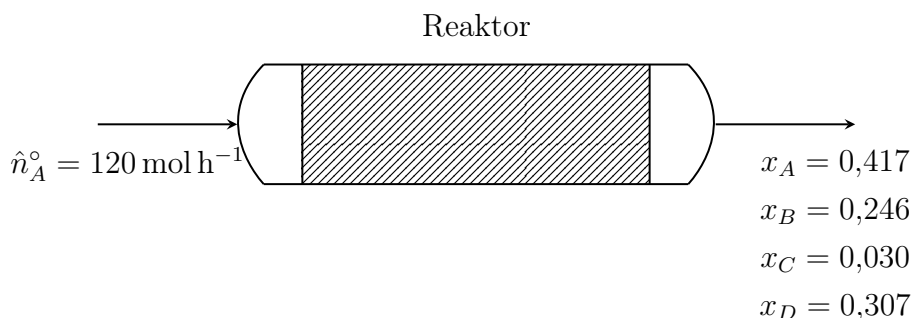
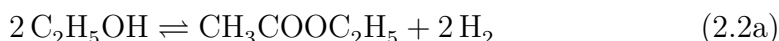
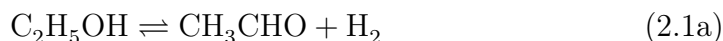


Figure 2: Grafisk representasjon av $x_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_2} = f(S)$.

iii) Det analytiske uttrykket for $\hat{n}_2 = \hat{n}_2(S)$ er gitt i ligning (1.12d).

2 En forenklet fremstilling av prosessen er gitt i figur 3. For å forenkle notasjonen er reaksjonene omskrevet i henhold til ligningene (2.1) og (2.2).



Figur 3: Forenklet flytskjema for dehydrogenering av etanol til acetaldehyd.

a) Reaksjonsbalansene over reaktoren er gitt i ligning (2.3).

$$\hat{n}_A = \hat{n}_A^o + \xi_1 \nu_A^{(1)} + \xi_2 \nu_A^{(2)} = \hat{n}_A^o - \xi_1 - 2\xi_2 \quad (2.3a)$$

$$\hat{n}_B = \hat{n}_B^o + \xi_1 \nu_B^{(1)} + \xi_2 \nu_B^{(2)} = \hat{n}_B^o + \xi_1 \quad (2.3b)$$

$$\hat{n}_C = \hat{n}_C^o + \xi_1 \nu_C^{(1)} + \xi_2 \nu_C^{(2)} = \hat{n}_C^o + \xi_2 \quad (2.3c)$$

$$\hat{n}_D = \hat{n}_D^o + \xi_1 \nu_D^{(1)} + \xi_2 \nu_D^{(2)} = \hat{n}_D^o + \xi_1 + 2\xi_2 \quad (2.3d)$$

Her er $\nu_i^{(j)}$ støkiometrisk koeffisient for komponent i i reaksjon j , mens ξ_j er reaksjonsomfang for reaksjon j . Total strømningsrate for $\hat{n} = \hat{n}_A^o + \xi_1 + \xi_2 \text{ mol h}^{-1}$. Fra informasjon om gassammensetningen i \hat{n} kan reaksjonsomfangene beregnes:

$$x_A = \frac{\hat{n}_A^\circ - \xi_1 - 2\xi_2}{\hat{n}_A^\circ + \xi_1 + \xi_2} \quad (2.4a)$$

$$x_B = \frac{\xi_1}{\hat{n}_A^\circ + \xi_1 + \xi_2} \quad (2.4b)$$

$$x_C = \frac{\xi_2}{\hat{n}_A^\circ + \xi_1 + \xi_2} \quad (2.4c)$$

$$x_D = \frac{\xi_1 + \xi_2}{\hat{n}_A^\circ + \xi_1 + \xi_2} \quad (2.4d)$$

For å løse systemet for ξ_1 og ξ_2 kan man ta utgangspunkt i f.eks x_B og x_C . Det observeres³ at de former et lineært ligningssystem. Formulerer det på matriseform:

$$\begin{bmatrix} (x_B - 1) & x_B \\ x_C & (x_C - 1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\hat{n}_A^\circ x_B \\ -\hat{n}_A^\circ x_C \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Setter inn verdier for x_B , x_C og \hat{n}_A° , og finner⁴ $\xi_1 = 40,8 \text{ mol h}^{-1}$ og $\xi_2 = 5,0 \text{ mol h}^{-1}$. Innsatt for ξ_1 og ξ_2 i ligning (2.3) finner man

$$\hat{n}_A = 69,2 \text{ mol h}^{-1} \quad (2.6a)$$

$$\hat{n}_B = 40,8 \text{ mol h}^{-1} \quad (2.6b)$$

$$\hat{n}_C = 5,0 \text{ mol h}^{-1} \quad (2.6c)$$

$$\hat{n}_D = 50,8 \text{ mol h}^{-1} \quad (2.6d)$$

$$\hat{n} = 165,8 \text{ mol h}^{-1} \quad (2.6e)$$

- b) Selektiviteten, ϕ , er fraksjonen av omsatt reaktant, vanligvis den begrensede, som danner ønsket produkt. ϕ kan beregnes fra ligning (2.7).

$$\phi = \frac{\nu_A^{(1)} \xi_1}{\nu_A^{(1)} \xi_1 + \nu_A^{(2)} \xi_2} \quad (2.7)$$

Setter inn verdier for ν og ξ og finner $\phi = 0,803$. Observerer at $0 \leq \phi \leq 1$, så svaret *kan* være korrekt. Siden selektiviteten er et mål på hvor mye produkt som produseres vil $\phi \rightarrow 1$ bety at bireaksjonen er nær inaktiv, mens hovedreaksjonen står for omsetningen av reaktant til produkt.

³I motsetning til hva Institutt for matematikk ville påstått er det riktignok ikke *lett* å se dette før systemet er skrevet på matriseform.

⁴Tips: bytt om på radene og divider begge radene på henholdsvis x_C og x_B for å få pivotelementer lik 1.

- c) Beregner reaksjonskvotienten, Q , basert på sammensetningen ved utløpet av reaktoren. Sammenligner denne med tallverdien for k_2 .

Antar at gassblandingen ved utløpet av reaktoren kan beskrives ved ideell gasslov.

$$Q = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{|\nu_A|}} \quad (2.8)$$

For ideelle gasser er $a_i = p_i/p^\ominus = x_i p_{\text{tot}}/p^\ominus$ hvor p_{tot} er totaltrykket og $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ er referansetrykket. Setter inn for ν_i , substituerer aktiviteter med partialtrykk og får

$$Q = \frac{p_D p_C^2}{p_A^2} \cdot \frac{p_{\text{tot}}}{p^\ominus} = \frac{x_D x_C^2}{x_A^2} \quad (2.9)$$

Insatt for molfraksjoner gir $Q = 0.016$. Ser at $Q < k_2$, og det er dermed dannet mindre C og D enn likevektsbegrensningen. Sammensetningen i \hat{n} er ikke i strid med likevekt.

- 3] Denne oppgaven bygger på oppgave 2. Mye av oppgaveforståelsen fra oppgave 2 kan således «resirkuleres».

Forenkler notasjonen:



- a) Molbalanser for reaksjonene er gitt i ligning (3.2)

$$\hat{n}_A = \hat{n}_A^\circ - \xi_1 - \xi_2 \quad (3.2a)$$

$$\hat{n}_B = \hat{n}_B^\circ + \xi_1 \quad (3.2b)$$

$$\hat{n}_C = \hat{n}_C^\circ + \xi_2 \quad (3.2c)$$

$$\hat{n}_D = \hat{n}_D^\circ + \xi_1 + 2\xi_2 \quad (3.2d)$$

$$\hat{n}_{\text{tot}} = \hat{n}_{\text{tot}}^\circ + \xi_1 + \xi_2 \quad (3.2e)$$

- b) Det generelle likevektsuttrykket ved gitt trykk og temperatur er gitt i ligning (3.3).

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (3.3)$$

hvor a_i er aktiviteten til komponent i , og ν_i er støkiometrisk koeffisient for komponent i . Substituerer for i i ligning (3.3) for å bestemme likevektsuttrykkene, gitt i ligning (3.4).

$$K_1 = \frac{a_B a_D}{a_A} \quad (3.4a)$$

$$K_2 = \frac{a_C a_D^2}{a_A^2} \quad (3.4b)$$

Substituerer inn $a_i = x_i p / p^\ominus$ for aktiviteten, $x_i = \hat{n}_i / \hat{n}_{\text{tot}}$ for molfraksjonen og molbalansene (ligning (3.2)) for \hat{n}_i , hvilket gir uttrykkene:

$$K_1 = \frac{(\hat{n}_B^\circ + \xi_1)(\hat{n}_D^\circ + \xi_1 + 2\xi_2)}{(\hat{n}_{\text{tot}}^\circ + \xi_1 + \xi_2)(\hat{n}_A^\circ - \xi_1 - 2\xi_2)} \frac{p}{p^\ominus} \quad (3.5a)$$

$$K_2 = \frac{(\hat{n}_C^\circ + \xi_2)(\hat{n}_D^\circ + \xi_1 + 2\xi_2)^2}{(\hat{n}_{\text{tot}}^\circ + \xi_1 + \xi_2)(\hat{n}_A^\circ - \xi_1 - 2\xi_2)^2} \frac{p}{p^\ominus} \quad (3.5b)$$

- c) MATLAB-script for å løse oppgaven er gitt i Appendiks B. Prinsippielt sett er scriptet tredelt:

- (a) Deklarering av variable.
- (b) En funksjon, her kalt `residual`, som tar en vektor $\mathbf{x} = [\xi_1 \ \xi_2]$ som argument og returnerer et implisitt uttrykk for likevektsuttrykkene. I koden gitt i appendikset er det benyttet en «anonym funksjon» som ikke trenger å være i en egen `.m`-fil. Løsning med egen funksjonsfil (`.m`-fil) er beskrevet under.
- (c) «Gjetting» av løsning (`x0`) og kalling av `fsolve` med den anonyme funksjonen og `x0` som argumenter.

Legg merke til at punkt 2. kan også løses ved å lage en ekstern funksjon i en egen `.m`-fil, slik vist i forelesning. Funksjonen vil da kalles fra `fsolve` på følgende måte: `x = fsolve(@extFun,x0)`. Et eksempel på en slik ekstern funksjon er gitt i listing 1. Legg merke til at parameterne til funksjonen (`k1`, `k2`, `nA0`, ...) må gjøres globale⁵ både i hovedscriptet og funksjonsfila. Funksjonen *kan* ta flere argumenter, men `fsolve` (og flere andre iterative MATLAB-funksjoner) kan ikke ta flere parametre som argumenter. `fsolve` er i seg selv en funksjon som aksepterer argumenter på følgende form: `x = fsolve(fun,X0,options)`. Prøver du f.eks å utføre kallet `x = fsolve(@extFun,x0,k1,k2)` tolker MATLAB det som at `k1` er et «struct» (struktur) med dine foretrukne alternativer for løsningen. Kort oppsummert: det blir bare krøll. En måte å omgå dette på er beskrevet i MATLABs dokumentasjon under «Passing extra parameters». Løsningen innebærer bruk av anonyme funksjoner.

Ved «gjetting» av løsning analyseres hvilke mulige verdier ξ_1 og ξ_2 kan ha. Maksimumsverdien til reaksjonsomfanget er gitt ved mengden reaktant tilført reaktoren, og minimumsverdien er gitt ved ingen reaksjon. Det antas at $\xi_1 \geq \xi_2$ (reaksjon 1 dominerer).

```

1 %% header
2 % purpose: calculate residual
3 % author : camilla.berge.vik@ntnu.no
4 % date   : 04.02.2013
5 %
6 function res = residual(x)
```

⁵Det er god programmeringsrutine å begrense bruk av globale variable.

```
7 global k1 k2 nA0 nB0 nC0 nD0 ntot0 p
8     res = [-k1 + p*                                ...
9            (nB0 + x(1) ) *                          ...
10            (nD0 + x(1) + 2*x(2)) *                  ...
11            (nA0 - x(1) - 2*x(2)) ^ -1 *             ...
12            (ntot0 + x(1) + x(2)) ^ -1              ...
13            ;
14            -k2 + p*                                ...
15            (nC0 + x(2) ) *                          ...
16            (nD0 + x(1) + 2*x(2)) ^ 2 *              ...
17            (nA0 - x(1) - 2*x(2)) ^ -2 *            ...
18            (ntot0 + x(1) + x(2)) ^ -1              ...
19            ];
20 end
```

Listing 1: En MATLAB-funksjon lagret som ekstern `.m`-fil.

A MATLAB-script: ammonia_process.m

```
1 %% header
2 % purpose      :   calculate flows for the ammonia process without
3 %               :   recirculation as given in exercise 5,
4 %               :   TKP 4120 PROSESSTEKNIKK, IKP NTNU
5 % author       :   Camilla Berge Vik camilla.berge.vik@ntnu.no
6 % date         :   02 Jan 2013 started (CBV)
7 %               :   14 Jan 2013 revised according to comments
8 %               :   by THW (CBV)
9 %
10 %% clear memory
11 clear all
12 %
13 %% declare global variables
14 global fn1 fh1 fa1 fc1 vn vh va vc XN2 xc2_given
15 %
16 %% set known variables
17 % name          value          description          unit
18 xn1             = 0.24; % mole fraction of N2, stream 1      [-]
19 xh1             = 0.72; % mole fraction of H2, stream 1      [-]
20 xa1             = 0;    % mole fraction of NH3, stream 1      [-]
21 xc1             = 0.04; % mole fraction of CH4, stream 1      [-]
22 ftot1          = 100; % flowrate, stream 1                    [mol/s]
23 vn             = -1;   % stoichiometric coefficient for nitrogen [-]
24 vh             = -3;   % stoichiometric coefficient for nitrogen [-]
25 va             = 2;    % stoichiometric coefficient for ammonia [-]
26 vc             = 0;    % stoichiometric coefficient for methane [-]
27 XN2            = 0.25; % conversion in terms of N2            [-]
28 xc2_given      = 0.1579; % mole fraction of CH4, stream 2     [-]
29 %
30 fn1 = ftot1*xn1; % flow of N2, stream 1                        [mol/s]
31 fh1 = ftot1*xh1; % flow of H2, stream 1                        [mol/s]
32 fa1 = ftot1*xa1; % flow of NH3, stream 1                      [mol/s]
33 fc1 = ftot1*xc1; % flow of CH4, stream 1                      [mol/s]
34 %
35 S_values = [0.2 0.4 0.6 0.8 0.95]; % recirculation factor    [-]
36 %
37 %% list unknown variables
38 %name    type          description          unit
39 % fn2     scalar       flow of N2, stream 2      [mol/s]
40 % fh2     scalar       flow of H2, stream 2      [mol/s]
41 % fa2     scalar       flow of NH3, stream 2      [mol/s]
42 % fc2     scalar       flow of CH4, stream 2      [mol/s]
43 %
44 % fn3     scalar       flow of N2, stream 3      [mol/s]
45 % fh3     scalar       flow of H2, stream 3      [mol/s]
46 % fa3     scalar       flow of NH3, stream 3      [mol/s]
47 % fc3     scalar       flow of CH4, stream 3      [mol/s]
48 %
49 % fn4     scalar       flow of N2, stream 4      [mol/s]
50 % fh4     scalar       flow of H2, stream 4      [mol/s]
51 % fa4     scalar       flow of NH3, stream 4      [mol/s]
52 % fc4     scalar       flow of CH4, stream 4      [mol/s]
```

```

53 %
54 % fn5    scalar          flow of  N2, stream 5          [mol/s]
55 % fh5    scalar          flow of  H2, stream 5          [mol/s]
56 % fa5    scalar          flow of  NH3, stream 5         [mol/s]
57 % fc5    scalar          flow of  CH4, stream 5         [mol/s]
58 %
59 % fn6    scalar          flow of  N2, stream 6          [mol/s]
60 % fh6    scalar          flow of  H2, stream 6          [mol/s]
61 % fa6    scalar          flow of  NH3, stream 6         [mol/s]
62 % fc6    scalar          flow of  CH4, stream 6         [mol/s]
63 %
64 % fn7    scalar          flow of  N2, stream 7          [mol/s]
65 % fh7    scalar          flow of  H2, stream 7          [mol/s]
66 % fa7    scalar          flow of  NH3, stream 7         [mol/s]
67 % fc7    scalar          flow of  CH4, stream 7         [mol/s]
68 %
69 % F1     vector(4,1)      flow vector for stream 1      [mol/s]
70 % F2     vector(4,1)      flow vector for stream 2      [mol/s]
71 % F3     vector(4,1)      flow vector for stream 3      [mol/s]
72 % F4     vector(4,1)      flow vector for stream 4      [mol/s]
73 % F5     vector(4,1)      flow vector for stream 5      [mol/s]
74 % F6     vector(4,1)      flow vector for stream 6      [mol/s]
75 % F7     vector(4,1)      flow vector for stream 7      [mol/s]
76 %
77 % F       matrix(4,7)     flow matrix for all streams   [mol/s]
78 %
79 % xch2_values vector(5,1) mole fractions of CH4, str. 2 [-]
80 %
81 %% make storage for mole fractions of CH4
82 xc2_values = zeros(length(S_values),1);
83 %
84 %% calculate mole fraction of CH4 for different values of S
85 for i = 1:length(S_values)
86     %
87     S = S_values(i);                                     % S
88     %
89     fn2 = fn1 / (1 - S*(1 + vn*XN2));
90     fh2 = (fh1 + S*vh*XN2*fn2) / (1-S);
91     fc2 = fc1 / (1 - S);
92     fa2 = 0;
93     xc2 = fc2 / sum(fn2 + fh2 + fc2 + fa2); % mole fraction CH4
94     %
95     xc2_values(i) = xc2;
96     %
97 end
98 %
99 %% calculate the rest of the streams
100 % stream 3
101 fn3 = fn2 + vn*XN2*fn2;
102 fh3 = fh2 + vh*XN2*fn2;
103 fa3 = fa2 + va*XN2*fn2;
104 fc3 = fc2 + vc*XN2*fn2;
105 % stream 4
106 fn4 = 0;
107 fh4 = 0;
108 fa4 = fa3;

```

```
109 fc4 = 0;
110 % stream 5
111 fn5 = fn3;
112 fh5 = fh3;
113 fa5 = 0;
114 fc5 = fc3;
115 % stream 6
116 fn6 = (1-S)*fn5;
117 fh6 = (1-S)*fh5;
118 fa6 = (1-S)*fa5;
119 fc6 = (1-S)*fc5;
120 % stream 7
121 fn7 = S*fn5;
122 fh7 = S*fh5;
123 fa7 = S*fa5;
124 fc7 = S*fc5;
125 %
126 %% assemble flow vectors
127 F1 = [fn1; fh1; fa1; fc1]; % stream 1
128 F2 = [fn2; fh2; fa2; fc2]; % stream 2
129 F3 = [fn3; fh3; fa3; fc3]; % stream 3
130 F4 = [fn4; fh4; fa4; fc4]; % stream 4
131 F5 = [fn5; fh5; fa5; fc5]; % stream 5
132 F6 = [fn6; fh6; fa6; fc6]; % stream 6
133 F7 = [fn7; fh7; fa7; fc7]; % stream 7
134 %
135 %% print streams to screen
136 F = [F1 F2 F3 F4 F5 F6 F7] % all streams
137 %
138 %% plot the results
139 figure(1)
140 plot(S_values,xc2_values)
141 xlabel('Recirculation fraction S [-]')
142 ylabel('Mole fraction of CH4 [-]')
143 legend('Mole fraction of CH4 as a function of S')
```

Matlab/released14Jan13/ammonia_process/without_recirculation/ammonia_process.m

B MATLAB-script: coupled_equilibria.m

```
1 %% header
2 % purpose: solve a coupled equilibrium expression
3 % author : camilla.berge.vik@ntnu.no
4 % date   : 04.02.2013
5 %
6 %% clear memory
7 clear all % Clear all variables from memory
8 close all % Close all open windows (figures, etc)
9 clc % Clear workspace
10 %
11 %% variables
```

```
12 % name          type          description
13 % x             vector        unknown variable that we want to solve for
14 % x0            vector        initial guess for x0 (for fsolve)
15 k1 = 10; % scalar    reaction constant, rx 1
16 k2 = 2; % scalar    reaction constant, rx 2
17 nA0 = 10; % scalar   init. number of moles, comp. A
18 nB0 = 0; % scalar   init. number of moles, comp. B
19 nC0 = 0; % scalar   init. number of moles, comp. C
20 nD0 = 0; % scalar   init. number of moles, comp. D
21 ntot0 = nA0; % scalar init. number of moles, total
22 p = 1; % scalar     pressure
23 %
24 %% calculations
25 % (none)
26 %%
27 % name  variable      expression
28 solveMe = @(x) [-k1 + p*          ... % Anonymous function
29                (nB0 + x(1) ) *    ... % producing matrix
30                (nD0 + x(1) + 2*x(2)) * ... % containing the
31                (nA0 - x(1) - 2*x(2))^-1 * ... % explicit
32                (ntot0 + x(1) + x(2))^-1 ... % equilibirum
33                ;                  ... % expressions. Used
34                -k2 + p*          ... % by fsolve to find
35                (nC0 + x(2) ) *    ... % the x-vector that
36                (nD0 + x(1) + 2*x(2))^2 * ... % yields the
37                (nA0 - x(1) - 2*x(2))^-2 * ... % expression equal
38                (ntot0 + x(1) + x(2))^-1 ... % to zero.
39                ];
40 %% make initial guess
41 x0 = [0.5,0.2];
42 %
43 %% call fsolve
44 x = fsolve(solveMe,x0)
45 %
```

Matlab/coupled_equilibria/coupled_equilibria.m