



- 1 a) Innfører reaksjonsomfanget, $\xi_i, i = [1, 2]$.

$\hat{\mathbf{n}}_j = [\hat{n}_{\text{CO}}^j \quad \hat{n}_{\text{CO}_2}^j \quad \hat{n}_{\text{H}_2}^j \quad \hat{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^j \quad \hat{n}_{\text{H}_2\text{O}}^j \quad \hat{n}_{\text{CH}_4}^j]^T$ for strøm j . Komponentbalansen over reaktoren blir da:

$$\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{n}}_o + \sum_i \nu_i \xi_i \quad (1)$$

hvor ν_i er vektorene med støkiometriske koeffisienter og ξ_i er reaksjonsomfanget, begge for reaksjonene i . Utskrevet gir ligning (1) følgende uttrykk:

$$\hat{n}_{\text{CO}} = \hat{n}_{\text{CO}}^o - \xi_1 + \xi_2 \quad (2a)$$

$$\hat{n}_{\text{CO}_2} = \hat{n}_{\text{CO}_2}^o - 2\xi_2 \quad (2b)$$

$$\hat{n}_{\text{H}_2} = \hat{n}_{\text{H}_2}^o - 2\xi_1 - \xi_2 \quad (2c)$$

$$\hat{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \hat{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^o + \xi_1 \quad (2d)$$

$$\hat{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \hat{n}_{\text{H}_2\text{O}}^o + \xi_2 \quad (2e)$$

$$\hat{n}_{\text{CH}_4} = \hat{n}_{\text{CH}_4}^o \quad (2f)$$

- b) Oppgaveteksten opplyser at 70 % av tilført CO og CO₂ omsettes til CH₃OH. Siden kun reaksjon 1 danner metanol betyr dette at $\xi_1 = \hat{n}_o(x_{\text{CO}}^{\hat{n}_o} + x_{\text{CO}_2}^{\hat{n}_o})0,70 = 490 \text{ mol s}^{-1}$. Det dannes også 40 mol s⁻¹ vann. Siden reaksjon 2 er eneste reaksjon som produserer vann betyr det at $\xi_2 = 40 \text{ mol s}^{-1}$. Innsatt i ligning (2) oppnås utstrømmen:

$$\hat{\mathbf{n}} = [110 \quad 100 \quad 4230 \quad 490 \quad 40 \quad 1050]^T \quad (3)$$

med en total molstrøm på $\hat{\mathbf{n}}^T \mathbf{e} = 6020 \text{ mol s}^{-1}$, hvor \mathbf{e} er en enhetsvektor som oppfyller $\dim \mathbf{e} = \dim \hat{\mathbf{n}}$ (det vil si, de er like lange).

- c) Energibalansen for reaktoren er gitt i ligning (4).

$$\hat{H}_{\hat{\mathbf{n}}} - \hat{H}_{\hat{\mathbf{n}}_o} = \hat{Q} \quad (4)$$

Data fra SI nødvendig for å evaluere energibalansen er gitt i tabell 1. Det antas at varmekapasitene er konstante over det aktuelle temperaturintervallet.

Tabell 1: Data hentet fra SI Chemical Data.

| Komponent | M [g mol ⁻¹] | c_p^\ominus [J mol ⁻¹ K ⁻¹] | $\Delta_f h^\ominus$ [kJ mol ⁻¹] | $\Delta_f g^\ominus$ [kJ mol ⁻¹] |
|-----------------------|----------------------------|--|--|--|
| CH ₄ (g) | 16 | 36 | -75 | -51 |
| CH ₃ OH(g) | 32 | 44 | -201 | -163 |
| H ₂ O(g) | 18 | 34 | -242 | -229 |
| CO(g) | 28 | 29 | -111 | -137 |
| CO ₂ (g) | 44 | 37 | -394 | -394 |
| H ₂ (g) | 2 | 29 | 0 | 0 |

Evaluerer entalpidifferansen direkte ved å betrakte delprosesser, som illustrert i ligning (5), avkjøling av innstrøm, reaksjon og oppvarming av utstrøm.

$$\begin{array}{ccc}
 T_{\hat{n}_o} = 160\text{ }^\circ\text{C} & & T_{\hat{n}} = 270\text{ }^\circ\text{C} \\
 \hat{q}_1 \downarrow \text{i)} & & \hat{q}_2 \uparrow \text{iii)} \\
 T_{\hat{n}_o} = 25\text{ }^\circ\text{C} & \xrightarrow[\text{ii)}]{\Delta_r \hat{H}} & T_{\hat{n}} = 25\text{ }^\circ\text{C}
 \end{array} \quad (5)$$

i) Avkjøling fra 160 °C til 25 °C er gitt i ligning (6).

$$\hat{q}_1 = \int_{T_o}^T \sum_i (\hat{n}_i c_{p,i}) \quad (6)$$

Her er $T_o = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, verdier for $c_{p,i}^\ominus$ er hentet fra tabell 1 og \hat{n}_i° er molstrømmen av komponent i i $\hat{\mathbf{n}}_o$. Innsatt i ligning (6) oppnås $\hat{q}_1 = -28,54\text{ MJ s}^{-1}$.

ii) Reaksjonsvarmen for de to reaksjonene ved 25 °C er gitt i ligning (7).

$$\Delta_r \hat{H} = \sum_i \Delta_r h_i^\ominus \xi_i \quad (7)$$

hvor $\Delta_r \hat{H}$ er reaksjonsvarmen, $\Delta_r h_i^\ominus$ er standard molar reaksjonsentalpi for reaksjon i og ξ_i er reaksjonsomfanget til reaksjon i . Den molare reaksjonsentalpien for reaksjon i beregnes som gitt i ligning (8).

$$\Delta_r h_i^\ominus = \sum_k \nu_k \Delta_f h_k^\ominus \quad (8)$$

Her er ν_k støkiometrisk koeffisient for komponent k i reaksjon i og $\Delta_f h_k^\ominus$ er standard molar dannelsesentalpi for komponent k . Substituert inn i ligning (7) finner man:

$$\Delta_r \hat{H} = \xi_1 \Delta_r h_1^\ominus + \xi_2 \Delta_r h_2^\ominus = -42,46\text{ MJ s}^{-1} \quad (9)$$

- iii) Varmer nødvendig til oppvarming av produktet finnes på tilsvarende måte som i ligning (6), med $T_o = 25\text{ °C}$, $T = 270\text{ °C}$ og molrater som funnet i oppgave b). Varmerbehovet er $\hat{q}_2 = 46,62\text{ kJ s}^{-1}$.

Summen av bidragene \hat{q}_1 , $\Delta_r \hat{H}$ og \hat{q}_2 bestemmer varme- eller kjølebehovet til reaktoren. Summerer og finner

$$\hat{Q} = \hat{q}_1 + \Delta_r \hat{H} + \hat{q}_2 = -24,38\text{ MJ s}^{-1} \quad (10)$$

hvilket betyr at det må fjernes varme tilsvarende \hat{Q} , altså er reaktorens kjølebehov $-24,38\text{ MJ s}^{-1}$.

- d) En produksjonsrate av metanol på 490 mol s^{-1} tilsvarer reaksjonsomfanget ξ_1 som ble funnet i b). Beregner reaksjonsomfanget for reaksjon 2 ved å benytte opplysningen om at $k_2 = 0,016$. «Shift»-reaksjonen gir ikke moltallsendring ($n_{\text{reaktenter}} = n_{\text{produkter}}$), så totalt antall mol i utstrømmen er bevart uansett hvor langt til høyre eller venstre likevekten ligger. Uttrykket for likevekt ved gitt trykk og temperatur er gitt i ligning (11).

$$K = \prod_k a_k^{\nu_k} = \prod_k \left(\frac{p_k}{p^\ominus} \right) \quad (11)$$

Her er K likevektskonstanten for reaksjonen, a_k aktiviteten til komponent k , p_k partialtrykket til komponent k , og p^\ominus et referansetrykk (lik 1 bar). I reaksjon 2 er det som nevnt likt antall mol på hver side av reaksjonen, så likevektsuttrykket reduseres til

$$K = \frac{\hat{n}_{\text{CO}} \hat{n}_{\text{H}_2\text{O}}}{\hat{n}_{\text{CO}_2} \hat{n}_{\text{H}_2}} \quad (12)$$

Antall mol av komponentene er gitt av massebalansen over reaktoren:

$$\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{n}}_o \sum_i \nu_i \xi_i = \hat{\mathbf{n}}_o + \nu_1 \xi_1 + \nu_2 \xi_{eq} \quad (13)$$

hvor ξ_{eq} er reaksjonsomfanget ved likevekt. Innsatt i (12) oppnås uttrykket:

$$K = \frac{(\hat{n}_{\text{CO}}^\circ - \xi_1 + \xi_{eq})(\hat{n}_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + \xi_{eq})}{(\hat{n}_{\text{CO}_2}^\circ - \xi_{eq})(\hat{n}_{\text{H}_2}^\circ - 2\xi_1 - \xi_{eq})} = 0,016 \quad (14)$$

Løser dette uttrykket for det ukjente reaksjonsomfanget og finner $\xi_{eq} = 50,41\text{ mol s}^{-1}$. Produktsammensetningen blir da:

$$\hat{\mathbf{n}} = [120,14 \quad 89,59 \quad 4219,59 \quad 490 \quad 50,41 \quad 1050]^T \quad (15)$$

hvilket summerer til $\hat{\mathbf{n}} = 6020\text{ mol s}^{-1}$, som stemmer overens med at «shift»-reaksjonen fortærer like mange mol komponenter som den produserer.

- e) For å beregne likevektskonstanten til reaksjon 1 benyttes uttrykket for K gitt i ligning (16).

$$\ln K(T) \triangleq \left(-\frac{\Delta_{rx}g^\ominus(T)}{RT} \right) \quad (16)$$

Her er $\Delta_{rx}g^\ominus$ standard gibbs energi på molar form ved gitt T og p , R er gasskonstanten og T er temperaturen ved likevekt. For å bestemme $\Delta_{rx}g^\ominus(T = 543 \text{ K})$ ($270^\circ\text{C} = 543 \text{ K}$) må $\Delta_{rx}h^\ominus$, $\Delta_{rx}s^\ominus$ og $\Delta_{rx}g^\ominus$ ved $T_o = 298 \text{ K}$ bestemmes:

$$\Delta_{rx}h^\ominus(T_o) \triangleq \sum_k \nu_k \Delta_f h_k^\ominus(T_o) = -90 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (17a)$$

$$\Delta_{rx}g^\ominus(T_o) \triangleq \sum_k \nu_k \Delta_f g_k^\ominus(T_o) = -26 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (17b)$$

$$\Delta_{rx}s^\ominus(T_o) \triangleq \frac{\Delta_{rx}h^\ominus(T_o) - \Delta_{rx}g^\ominus(T_o)}{T_o} = -214,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (17c)$$

$$\Delta_{rx}c_p^\ominus(T_o) \triangleq \sum_i \nu_i c_{p,i}^\ominus(T_o) = -43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (17d)$$

hvor $\Delta_f h_k^\ominus$ og $\Delta_f g_k^\ominus$ er henholdsvis molar entalpi og molar Gibbs energi for komponent k ved T_o , ν_k er støkiometrisk koeffisient for komponent k og $c_{p,k}^\ominus$ er molar varmekapasitet for komponent k ved T_o . Entalpi, entropi og Gibbs energi ved $T = 543 \text{ K}$ kan beregnes som gitt i ligning (18). Det antas at varmekapasitet, entalpi, entropi og Gibbs fri energi for alle komponenter i reaksjonen er konstant på temperaturintervallet.

$$\Delta_{rx}h^\ominus(T) = \Delta_{rx}h^\ominus(T_o) + \int_{T_o}^T \Delta_{rx}c_p^\ominus(\tau_o) dT = -100,5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (18a)$$

$$\Delta_{rx}s^\ominus(T) = \Delta_{rx}s^\ominus(T_o) + \int_{T_o}^T \frac{\Delta_{rx}c_p^\ominus(\tau_o)}{T} dT = -240,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (18b)$$

$$\Delta_{rx}g^\ominus(T) = \Delta_{rx}h^\ominus(T) - \int_{T_o}^T \Delta_{rx}s^\ominus(T) dT = 30,2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (18c)$$

Verdier funnet i ligning (18) innsatt i ligning (16) gir verdi for likevektskonstanten $K = 0,00124$. Til sammenligning kan reaksjonskvotienten, gitt i ligning (19), beregnes.

$$Q = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\hat{n}}}{p_{\text{tot}}^2 x_{\text{CO}}^{\hat{n}} x_{\text{H}_2}^{\hat{n}}} = 0,00102 \quad (19)$$

Observerer at $Q < K$, hvilket betyr at det produseres litt mindre metanol enn om reaksjonen er ved likevekt. Forskjellen på Q og K er ikke stor, så reaksjonen er svært nær likevekt.