



Norges  
teknisk–naturvitenskapelige  
universitet  
Institutt for kjemisk  
prosessteknologi

TKP4120  
Prosessteknikk  
Vår 2013

Løsningsforslag —  
Øving 7

- 1 a) Sammensetningen på produktet kan beregnes fordi vi kjenner sammensetningen inn på reaktoren og omsetningsgraden av CO. Velger basis for strøm 1 lik  $\hat{n}_1 = 1 \text{ mol s}^{-1}$ . Sammensetningen til strøm 1 blir da lik fraksjonene gitt i oppgaveteksten. Total omsetningsgrad for karbonmonoksid er  $x_{\text{CO}} = 0,20$ . Dermed er:

$$\hat{n}_{\text{CO}}^{\hat{n}_5} = \hat{n}_{\text{CO}}^{\hat{n}_1} (1 - x_{\text{CO}}) \quad (1)$$

hvilket gir  $\hat{n}_{\text{CO}}^{\hat{n}_5} = 0,20 \text{ mol s}^{-1}$ . Observerer at  $0,05 \text{ mol s}^{-1}$  er omsatt, hvilket vil si at reaksjonsomfanget er gitt,  $\xi = 0,05 \text{ mol s}^{-1}$ . Resten av komponentene i  $\hat{n}_5$  er dermed gitt fra:

$$\hat{n}_{\text{H}_2}^{\hat{n}_5} = \hat{n}_{\text{H}_2}^{\hat{n}_1} + \nu_{\text{H}_2} \xi = 0,45 \text{ mol s}^{-1} \quad (2a)$$

$$\hat{n}_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_5} = \hat{n}_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_1} + \nu_{\text{CH}_4} \xi = 0,15 \text{ mol s}^{-1} \quad (2b)$$

$$\hat{n}_{\text{N}_2}^{\hat{n}_5} = \hat{n}_{\text{N}_2}^{\hat{n}_1} + \nu_{\text{N}_2} \xi = 0,05 \text{ mol s}^{-1} \quad (2c)$$

$$\hat{n}_{\text{MeOH}}^{\hat{n}_5} = \hat{n}_{\text{MeOH}}^{\hat{n}_1} + \nu_{\text{MeOH}} \xi = 0,05 \text{ mol s}^{-1} \quad (2d)$$

hvor  $\nu_i$  er støkiometrisk koeffisient for komponent  $i$ .

- b) Benytter formelen:

$$c_p(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (3)$$

og substituerer inn for koeffisientene  $A, B, C$  og  $D$ . Resulterende varmekapasiteter er gitt i tabell 1.

**Tabell 1:** Beregnede varmekapasiteter for CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> og CH<sub>3</sub>OH ved 298 K og 550 K.

Komp.	$c_p(T = 298 \text{ K})$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$c_p(T = 550 \text{ K})$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
CO	29,17	30,11
H <sub>2</sub>	28,87	29,90
CH <sub>4</sub>	35,55	49,66
N <sub>2</sub>	29,18	29,85
CH <sub>3</sub> OH	43,82	63,23

Uttrykket for midlere varmekapasitet for strøm  $j$  i temperaturintervallet  $[298, T_j]$  er gitt i ligning (4).

$$\bar{c}_p^j = \frac{1}{T_j - T_o} \sum_i x_{ij} \int_{T_o}^{T_j} c_{p,i}(T) dT \quad (4)$$

hvor  $x_{ij}$  er molfraksjonen til komponent  $i$  i strøm  $j$ . Varmekapasiteten er en temperaturavhengig funksjon, og integralet av varmekapasiteten vil i dette tilfellet bli som gitt i ligning (5).

$$\int_{T_o}^{T_j} c_p dT = A(T_j - T_o) + B \frac{(T_j^2 - T_o^2)}{2} + C \frac{(T_j^3 - T_o^3)}{3} + D \frac{(T_j^4 - T_o^4)}{4} \quad (5)$$

$T_o = 298 \text{ K}$  og  $T_j$  er henholdsvis 500 K og 550 K. Ved litt regning finner man  $\bar{c}_p^{\hat{n}_3} = 31,01 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$  og  $\bar{c}_p^{\hat{n}_5} = 32,85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$ .

- c) Som diskutert i forelesningene er ikke entalpi en absolutt størrelse, det vil si, vi evaluerer kun entalpidifferanser. To metoder benyttes.
- (a) Man velger et felles referansepunkt for alle strømmene. Entalpien for hver strøm bli uavhengig av de andre.
  - (b) Man evaluerer entalpiforskjellen mellom inn- og utstrømmene direkte,  $\hat{H}_{\text{ut}} - \hat{H}_{\text{inn}}$ , ved å betrakte entalpiendringen i en tenkt prosess hvor man går fra inn- til utstrøm. I tilfeller med kjemisk reaksjon får man da et ledd med reaksjonsentalpien.

Tar utgangspunkt i metode 2. Energibalansen er gitt i ligning (6). I overgangen fra ligning (6a) til (6b) er det benyttet at volumarbeidet,  $(pV)_{\text{inn}}$  og  $(pV)_{\text{ut}}$ , er en del av  $W$ -leddet. Siden  $\hat{H}_i = \hat{U}_i + (p\hat{V})_i$  kan entalpien innføres, og akselarbeidet står igjen. Mye annet arbeid er neglisjert, og

en grundigere utledning kan finnes i Skogestad (2003) side 92.

$$\underbrace{\hat{U}_f - \hat{U}_o}_{\Delta \hat{U}} = \hat{U}_{\text{inn}} - \hat{U}_{\text{ut}} + \hat{Q} + W \quad (6a)$$

$$\Delta \hat{U} = \hat{H}_{\text{inn}} - \hat{H}_{\text{ut}} + \hat{Q} + W_s \quad (6b)$$

Her er  $\Delta \hat{U} \triangleq \hat{U}_f - \hat{U}_o = dU/dt$ ,  $\hat{Q}$  er varme tilført og  $W_s$  er akselarbeidet utført på systemet.

For en stasjonær prosess er  $dU/dt = 0$ ; det er ingen endring i indre energi over tid. Reaktoren antas adiabatisk, og det antas at det ikke utføres noe akselarbeid. Dermed er (på spesifikk form)  $\hat{Q} = W_s = 0$  og energibalansen reduseres til  $\hat{H}_{\text{ut}} - \hat{H}_{\text{inn}} \triangleq \Delta \hat{H} = 0$ . Energibalansen over reaktoren blir  $\hat{H}_{\hat{n}_3} + \hat{H}_{\hat{n}_4} - \hat{H}_{\hat{n}_5} = 0$ . Deler opp reaksjonen i flere tenkte delprosesser, illustrert i ligning (7), hvor  $\hat{n}_3$  først avkjøles til 298 K, for deretter å blandes med  $\hat{n}_4$  (som allerede er ved 298 K) før blandingen reagerer og danner  $\hat{n}_5$  ved 298 K. Til slutt varmes  $\hat{n}_5$  opp til den endelige temperaturen, 550 K.

$$\begin{array}{ccccc} T_{\hat{n}_3} = 500 \text{ K} & \hat{n}_3 & & \hat{n}_5 & T_{\hat{n}_5} = 550 \text{ K} \\ & \downarrow \hat{Q}_1 & & \uparrow \hat{Q}_2 & \\ T_o = 298 \text{ K} & \hat{n}_3 + \hat{n}_4 & \xrightarrow{\Delta_{rx} \hat{H}} & \hat{n}_5 & T_o = 298 \text{ K} \end{array} \quad (7)$$

Hvor  $\hat{Q}_1$  og  $\hat{Q}_2$  er varme «avgitt» og «absorbert» ved avkjøling og oppvarming. Splittfaktoren,  $\alpha$ , mellom  $\hat{n}_2$  og  $\hat{n}_4$  er ikke kjent, men sluttemperaturen  $T_{\hat{n}_5}$  er kjent. Siden summen av alle entalpibidragene over reaktoren skal være lik null (gitt fra entalpibalansen) blir dermed:

$$\hat{Q}_1 + \Delta_{rx} \hat{H} + \hat{Q}_2 = 0 \quad (8a)$$

$$\alpha \hat{n}_1 c_p^{\hat{n}_3} (T_o - T_{\hat{n}_3}) + \xi \Delta_{rx} h + \hat{n}_5 c_p^{\hat{n}_5} (T_{\hat{n}_5} - T_o) = 0 \quad (8b)$$

hvor  $\Delta_{rx} h$  er molar reaksjonsentalpi. Løst for splittfaktoren finner man  $\alpha = 0,466$ .

- d) For å bestemme temperaturen på  $\hat{n}_6$  kan man betrakte en energibalanse over hele prosessen:  $\Delta \hat{H} = \hat{H}_6 - \hat{H}_1$ . Entalpibidragene til en tenkt prosess hvor  $\hat{n}_1$  reagerer direkte til  $\hat{n}_6$ , for så at  $\hat{n}_6$  varmes opp til utgangstemperatur er gitt i ligning (9).

$$\text{Del 1: } \Delta_{rx} \hat{H} = \xi \Delta_{rx} h \quad (9a)$$

$$\text{Del 2: } \hat{n}_6 c_p^{\hat{n}_6} (T_{\hat{n}_6} - T_o) \quad (9b)$$

Summen av bidragene må bli null. Summerer og løser for temperaturen i strøm 6, og finner  $T_{\hat{n}_6} = 455 \text{ K}$ .

**Kommentar:** Oppgaven kan også løses ved å benytte metoden med absolute entalpier:

$$\hat{H}_j = \sum_i \hat{n}_i^j \left( \Delta_f h_i^\ominus + \int_{T_o}^T c_{p,i} dT \right) \quad (10)$$

Dermed fås:

$$\hat{H}_3 = \alpha \hat{n}_3 \left( x_{\text{CO}}^{\hat{n}_3} \Delta_f h_{\text{CO}}^\ominus + x_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_3} \Delta_f h_{\text{CH}_4}^\ominus + c_p^{\hat{n}_3} (T_{\hat{n}_3} - T_o) \right) \quad (11a)$$

$$\hat{H}_4 = (1 - \alpha) \hat{n}_4 \left( x_{\text{CO}}^{\hat{n}_4} \Delta_f h_{\text{CO}}^\ominus + x_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_4} \Delta_f h_{\text{CH}_4}^\ominus \right) \quad (11b)$$

$$\hat{H}_5 = (1 - \alpha) \hat{n}_5 \left( x_{\text{CO}}^{\hat{n}_5} \Delta_f h_{\text{CO}}^\ominus + x_{\text{CH}_4}^{\hat{n}_5} \Delta_f h_{\text{CH}_4}^\ominus + x_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\hat{n}_5} \Delta_f h_{\text{CH}_3\text{OH}}^\ominus + c_p^{\hat{n}_5} (T_{\hat{n}_5} - T_o) \right) \quad (11c)$$

som innsatt i energibalansen over reaktoren,  $\hat{H}_3 + \hat{H}_4 = \hat{H}_5$ , og løst for splittfaktor gir  $\alpha = 0,466$ .  $\hat{H}_1$  og  $\hat{H}_6$  kan beregnes på tilsvarende måte og løses for  $T_6$ .