

1] Prosessen er illustrert i figur 1

a) Betrakter tankens yttervegger som systemgrense. Arbeidet er gitt fra:

$$W = - \int p_{\text{ext}} dV = 0 \quad (1)$$

Arbeidet, W , er lik null fordi endringen i systemets volum (tankens volum) er null.

b) Indre energi er definert¹ som $dU \triangleq \delta Q + \delta W$. Integrerer opp endringene i U , Q (tilført varme) og W (utført arbeid):

$$\int_{U_0}^{U_f} dU = \int_{Q_0}^{Q_f} \delta Q + \int_{W_0}^{W_f} \delta W \quad (2a)$$

$$\int_{U_0}^U dU = \int_0^{30} \delta Q + \int_0^0 \delta W \quad (2b)$$

$$U - U_0 = 30 + 0 \quad (2c)$$

$$\Delta U = \underline{30 \text{ kJ}} \quad (2d)$$

Legg merke til at det er *endringen* i indre energi, varme og arbeid vi er på jakt etter. Vi kunne godt definert et nullpunkt (U_0, Q_0, W_0) annet enn null, og fått samme resultat. Dette kommer av at den endelige verdien er summen av startverdien og endringen, f.eks $\Delta Q = Q_f - Q_0$, hvor $\Delta Q = 30 \text{ kJ}$

c) Entalpi er definert som $H \triangleq U + pV$. Differensierer uttrykket:

$$dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp \quad (3)$$

Systemet endrer ikke volum siden tankens volum er konstant. Dermed er $dV = 0$. Volumet V vil være summen av volumet av gass og væske: $V = V_l + V_g$. Antar at all væske fordampes, slik at systemets volum er satt av trykket og temperaturen. Antar gassen kan beskrives med ideell

¹Tegnet « δ » betyr at dette ikke er et totalt differensial av U .

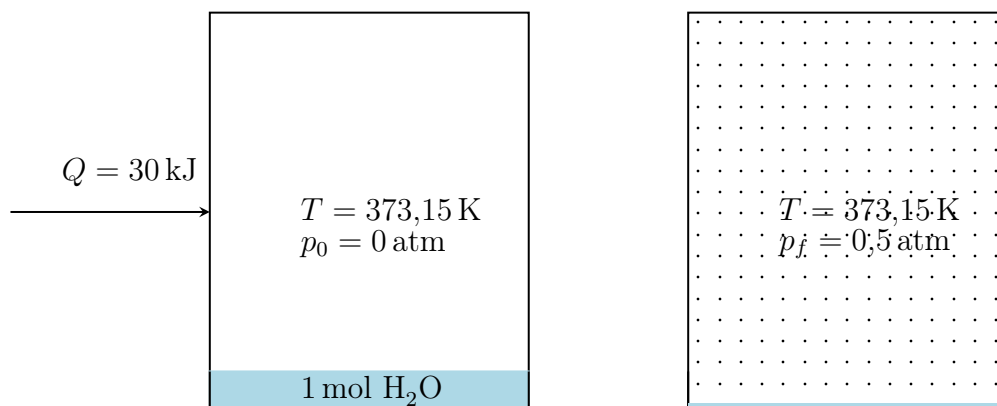
gasslov og integrerer opp ligning (3).

$$\int_{H_0}^{H_f} dH = \int_{U_0}^{U_f} dU + \int_{p_0}^{p_f} V_g dp \quad (4a)$$

$$\Delta H = \Delta U + V_g p_f \quad (4b)$$

$$= \Delta U + nRT \quad (4c)$$

$$= 30 \text{ kJ} + 1 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 373,15 \text{ K} = \underline{33 \text{ kJ}} \quad (4d)$$



Figur 1: Illustrasjon av en ekspansjonsprosess i en evakuert beholder.

- 2 a) Ved kompresjon av gass i en sylinder må varme fjernes for å holde temperaturen konstant. Indre energi for en ideell gass er kun avhengig av temperaturen: $\Delta U = C_V \Delta T$, så $\Delta U = 0$ for en isoterm prosess (for den termodynamisk nysgjerrige leser følger en utledning av denne sammenhengen til slutt i løsningsforslaget). Der med blir termodynamikkens første lov (integrert opp, uttrykket stemmer fortsatt overens med uttrykket i oppgave 1):

$$\Delta U = Q + W \quad (5a)$$

$$0 = Q + W \quad (5b)$$

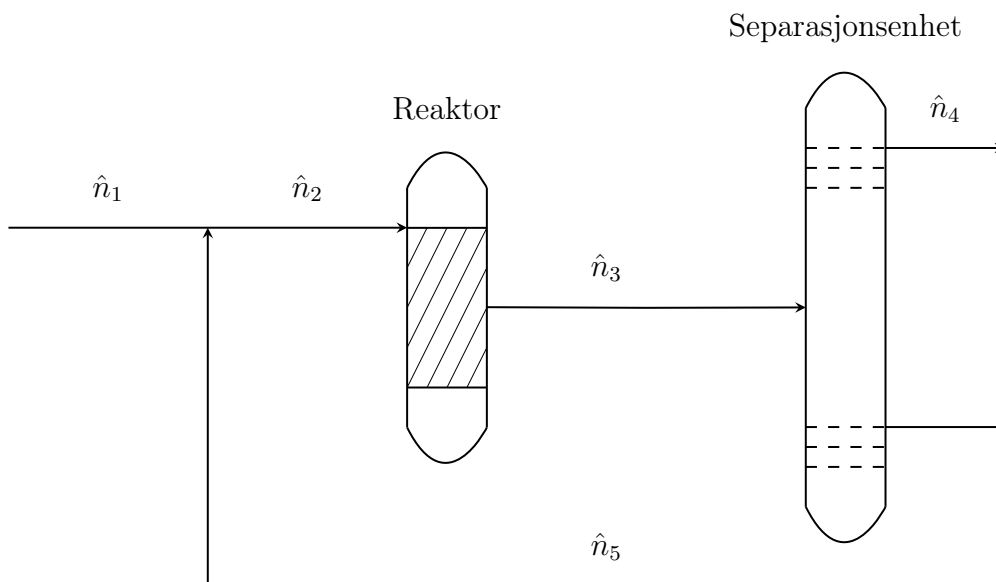
$$Q = -W \quad (5c)$$

Siden vi foretar en kompresjon må omgivelsene utføre et arbeid på systemet, og følgelig er $W > 0$. Dermed er $Q < 0$.

- b) Ved adiabatisk kompresjon foregår det ingen varmeutveksling mellom omgivelser og systemet: $Q = 0$. Termodynamikkens 1. lov blir dermed $\Delta U = 0 + W$. Siden $W > 0$ og $U = C_v \Delta T$ må $\Delta T \propto W > 0$.
- c) Tar utgangspunktet i definisjonen av entalpi: $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$. Ved isobar kompresjon må temperaturen synke for at trykket skal holdes konstant når volumet avtar. Siden indre energi i en ideell gass kun er en temperaturfunksjon er $\Delta U < 0$. Siden trykket er konstant og volumet reduseres er $\Delta(pV) = p(V_f - V_0) < 0$. Derfor er også $\Delta H < 0$.

- 3 Denne oppgaven følger eksempel 3.2 på side 76 i Skogestad (2003). Setter man basis i eksempelet til $\hat{n}_1 = 1 \text{ mol s}^{-1}$ får man nøyaktig samme fremgangsmåte som beskrevet under.

En skjematisk fremstilling av prosessen er gitt i figur 2.



Figur 2: Skjematisk fremstilling av prosess for dehydrogenering av propan med resirkulasjon.

Total omsetningsgrad for prosessen er $X_p = 0.95$. Omsetningen av C_3H_8 må tilsvare differansen mellom antall mol C_3H_8 som kommer inn med \hat{n}_1 og antall mol som går ut med \hat{n}_4 :

$$X_p \hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_1} = \hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_1} - \hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_4} \quad (6)$$

Løser for C_3H_8 i utstrømmen: $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_4} = 0,05$. Komponentbalansen for prosessen blir

$$\text{ut} = \text{inn} + \text{dannet} \quad (7a)$$

$$\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_4} = \hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_1} + \nu_{\text{C}_3\text{H}_8} \xi \quad (7b)$$

hvor $\nu_{\text{C}_3\text{H}_8}$ er den støkiometriske koeffisienten for C_3H_8 og ξ er reaksjonsomfanget. Reaksjonen er



hvilket gir $\nu_{\text{C}_3\text{H}_8} = -1$ (det går med ett mol propan for hver konvertering). Løser ligning (7b) for reaksjonsomfanget og finner $\xi = 1 - 0,05 = 0,95$. Over prosessen blir derfor balansen som gitt i tabell 1.

Tabell 1: Reaksjonsbalanse over prosessen.

Forbindelse	før rx.	etter rx.
C_3H_8	1	$1 - \xi$
H_2	0	$+\xi$
C_3H_6	0	$+\xi$
Totalt	1	$1 + \xi$

Dermed er sammensetningen til produktstrømmen, \hat{n}_4 , gitt:

$$x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_4} = \frac{1 - \xi}{1 + \xi} = 0,0256 \quad (9a)$$

$$x_{\text{H}_2}^{\hat{n}_4} = \frac{\xi}{1 + \xi} = 0,487 \quad (9b)$$

$$x_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\hat{n}_4} = \frac{\xi}{1 + \xi} = 0,487 \quad (9c)$$

Over separatoren har vi følgende massebalanse:

$$\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_3} = \hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_4} + \hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_5} \quad (10)$$

Ut i fra separasjonsspesifikasjonene vet vi at det kun er 1 % C_3H_8 i \hat{n}_3 som går ut med \hat{n}_4 : $\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_4} = 0,01\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_3}$. Tilsvarende vet vi mengden C_3H_6 i \hat{n}_5 er $\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\hat{n}_5} = 0,05\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\hat{n}_4}$. Dermed er molstrømmene gitt:

$$\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_3} = \frac{(1 - \xi)}{0,01} = 5 \quad (11a)$$

$$\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_5} = \hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_3} - \hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_4} = 4,95 \quad (11b)$$

$$\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\hat{n}_5} = 0,05\xi = 0,0475 \quad (11c)$$

$$\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\hat{n}_3} = \hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\hat{n}_4} + x_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\hat{n}_5} = 0,9975 \quad (11d)$$

Oppsummerer molstrømmene i tabell 2.

Tabell 2: Molstrømmer i dehydrogeneringsprosessen. Alle tall i mol s^{-1}

Komponent	\hat{n}_1	\hat{n}_2	\hat{n}_3	\hat{n}_4	\hat{n}_5
C_3H_8	1	5,95	5	0,05	4,95
C_3H_6	0	0,475	0,9975	0,95	0,0475
H_2	0	0	0,95	0,95	0
Totalt	1	5,9975	6,9475	1,95	4,9975

Resirkuleringsforholdet blir $R = \hat{n}_5/\hat{n}_1 = 4,9975$ og reaktorens omsetningsgrad er $X_R = (\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_2} - \hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_3})/\hat{n}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\hat{n}_2} = 0,160$.

Kommentarer:

1. Det resirkuleres nesten fem ganger mengden av frisk føde.
2. Selv om omsetningsgraden til reaktoren kun er 16 % medfører resirkulasjon av ureagert propan en total omsetningsgrad på 95 %.

Ekstra: $U^{\text{ig}} = U^{\text{ig}}(T)$

Den følgende utledningen finnes i pensum for «TKP4175 Termodynamiske metoder» som foreleses våren i 3. årskurs ved MTKJ. *Dette er ikke pensum i dette emnet!*

Ønsker å vise at indre energi for en ideell gass er en temperaturfunksjon

Antar konstant sammensetning slik at uttrykket for indre energi uttrykt ved sine kanoniske (naturlige) variable er: $U_n = U_n(S, V)$ hvor U_n er indre energi ved konstant n , S er entropi og V er volum². Det totale differensialet til U_n er

$$dU_n = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS_n + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV_n \quad (12a)$$

$$= TdS - pdV \quad (12b)$$

Entropi ved konstant n uttrykt i sine kanoniske variable er: $S_n = S_n(V, T)$. Det totale differensialet for S_n er

$$dS_n = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n} dV_n + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n} dT_n \quad (13a)$$

$$= - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n} dV_n + \frac{C_v}{T} dT_n \quad (13b)$$

hvor Maxwell-relasjonen utledet fra $\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} \implies \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ er benyttet i overgangen fra ligning (13a) til (13b). Substituerer ligning (13b) inn i ligning (12b) og innfører ideell gasslov for $\partial p / \partial T$:

$$dU_n = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n} dV_n - pdV_n \quad (14a)$$

$$= C_v dT + T \left(\frac{R}{V} \right) dV_n - pdV_n \quad (14b)$$

$$= C_v dT + \underbrace{\frac{RT}{V} dV_n}_{pdV_n} - pdV_n \quad (14c)$$

$$= C_v dT \quad (14d)$$

og dermed er indre energi kun en funksjon av T for en ideell gass.

²Leses: indre energi ved konstant sammensetning er en funksjon av entropi og volum